

Amphiphile und Mesogene Kohlenhydrate. 10 [1]

Mesophasenwechsel bei amphiphilen Tetradecyl-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosiden durch Acylkettenvariation

Ralf Miethchen und Franziska Faltin

Rostock, Fachbereich Chemie, Organische Chemie, Universität

Eingegangen am 17. Februar bzw. 2. Juni 1998

Amphiphilic and Mesogenic Carbohydrates. 10. Change of the Type of the Mesophase by Variation of the Acyl Chain of Amphiphilic Tetradecyl (*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosides

Abstract. The homologous amphiphilic tetradecyl-2-(*N*-alkanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosides **5a–f** were synthesized from the 2-(*N*-alkanoylamino)-2-desoxy-D-glucopyranosides **1a–f** via the glucosyl chlorides **2a–f**, the glucosyl isothiuronium chlorides **3a–f**, and the acetylated thioglycosides **4a–f**. On heating the amphiphiles **5a–f** form diffe-

rent types of liquid crystalline phases in dependence of the length of the acyl chain, *i.e.* **5a** and **5b** form *smectic* phases, **5d–f** form *columnar* mesophases. Polarisation microscopy, DSC-measurements and contact preparations were used to characterise the liquid crystalline phases.

Kohlenhydrat-Mesogene mit nur einer lipophilen Kette im Molekül bilden unter thermotropen Bedingungen in der Regel *smektische* supramolekulare Strukturen aus, während amphiphile Kohlenhydrate mit zwei *geminal* oder *vicinal* zueinander angeordneten Ketten *columnare* Mesophasen bilden (vgl. Übersichtsartikel [2] und dort zitierte Literatur). Stabilität und Breite einer supramolekularen Phase werden u. a. durch die Länge der lipophilen Kette, durch die Position ihrer Verknüpfung mit dem Kohlenhydratbaustein, durch die Konformation des Kohlenhydratbausteins sowie durch den Typ der H-Brücken-Donatoren bzw. -Akzeptoren (*O*-*S*- oder *N*-Funktionen oder andere Heteroatome) und deren räumliche Anordnung am Kohlenhydratbaustein beeinflusst [2, 3]. So resultiert bei regiovariabler Anbindung von Alkylketten an einen Kohlenhydratbaustein eine unterschiedliche Packung der polaren Kopfgruppen, was unterschiedlich effektive Wasserstoffbrückenbindungen in der hydrophilen Region zur Folge hat; siehe z.B. Thermotropie regioisomerer Mono-*O*-alkyl-D-glucosen [4].

Homologe 2-Acylamino-2-desoxy-D-glucopyranosen mit einer langkettigen *N*-Acylgruppe zeigen überraschenderweise kein mesogenes Verhalten [5, 6], während *N*-Acyl- β -D-glucopyranosylamine erwartungsgemäß *smektische* Mesophasen ausbilden [5]; weitere Beispiele flüssig-kristalliner Kohlenhydratderivate mit einer Amidfunktion im Molekül werden in [5, 7–11] beschrieben.

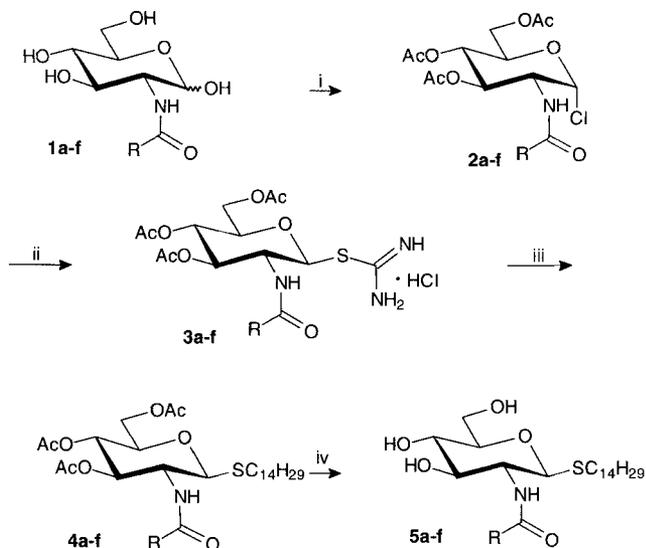
In dieser Arbeit wird das thermotrope Verhalten von amphiphilen Tetradecyl-2-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosiden beschrieben. Durch systematische Verlängerung der *N*-Acylgruppe soll gezeigt werden, daß innerhalb einer homologen Reihe ein Mesophasenwechsel von *smektisch* nach *columnar* eintritt, wenn eine zweite lipophile Kette *vicinal* zur ersten aufgebaut wird. Thioglycoside wurden den *O*-Glycosiden vorgezogen, weil ein Vergleich der thermischen Daten von mesogenen Alkyl- α -D-glucopyranosiden und Alkyl-1-thio- α -D-glucopyranosiden [2] sowie von Alkyl-2-fluor-2-desoxy- α -D-glucopyranosiden und Alkyl-2-fluor-2-desoxy-1-thio- α -D-glucopyranosiden [12, 13]

gezeigt hat, daß die Thioderivate stabilere Mesophasen ausbilden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die homologen Tetradecyl-2-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranoside **5a–f** wurden entsprechend Schema 1 synthetisiert.



a: R=CH₃; b: R=n-C₅H₁₁; c: R=n-C₇H₁₅; d: R=n-C₉H₁₉; e: R=n-C₁₁H₂₇; f: R=n-C₁₃H₂₇

i: AcCl; ii: S=C(NH₂)₂ (Aceton)

iii: n-C₁₄H₂₉Br/TBABr/K₂CO₃/NaHSO₃ (Wasser, Aceton);

iv: NaOMe/MeOH

Die homologen Acylaminoderivate **1a–f** wurden durch *N*-Acylierung des kommerziell verfügbaren Hydrochlorids der 2-Amino-2-desoxy-D-glucopyranose mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden oder -anhydriden in Gegenwart einer Base nach bekannten Synthesevorschriften [6, 14] präpariert. Für die Synthese der Glucosylchloride **2a–f** und der Glucosyl-isothiuroniumsalze **3a–f** wurden die für das 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-(*N*-acetyl-amino)-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (**2a**) [15, 16] bzw. für das 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-(*N*-acetyl-amino)-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl-isothiuroniumchlorid (**3a**) [15] in der Literatur beschriebenen Methoden in modifizierter Form angewandt. So erhält man die Glucosylchloride **2a–f** durch Behandeln der 2-(*N*-Acylamino)-2-desoxy-D-glucopyranosen **1a–f** mit überschüssigem Acetylchlorid (Nebenprodukte: 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-(*N*-acetyl-amino)-2-desoxy-D-glucopyranosen). Die Verbindungen **2a–f** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (Ausbeuten 25–56%) in siedendem Aceton mit Thioharnstoff zu den Isothi-

uroniumsalzen **3a–f** umgesetzt, die so rein anfielen, daß sie direkt zu den Tetradecyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosiden **4a–f** weiterverarbeitet werden konnten. Letzteres erfolgte nach einem modifizierten Eintopfverfahren von Chipowski *et al.* [17] in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators (Tetrabutylammoniumbromid) durch kontrollierte *in situ*-Hydrolyse der Isothiuroniumsalze **3a–f** gefolgt von der *S*-Alkylierung durch 1-Brom-tetradecan. Die Thioglucoside **4a–f** fielen nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Chloroform/Alkohol Gemischen in sehr reiner Form an. Sie wurden unter Zemplén-Bedingungen [18] zu den amphiphilen Tetradecyl-2-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosiden **5a–f** desacetyliert, die bereits aus der methanolischen Reaktionslösung auskristallisierten. Die Verbindungen lösen sich in siedendem THF, Essigsäureethylester oder Methanol; beim Abkühlen kristallisieren **5a–c** aus, während **5d–f** in THF oder Essigester Gele bilden. Das Decyllderivat **5d** bildet ein besonders stabiles Gel. Die Mikroanalysen und DSC-Thermogramme von **5d–f** deuten darauf hin, daß diese Homologen im Unterschied zu **5a–c** Wasser anlagern, das erst beim Aufheizen der Proben abgegeben wird.

Die Strukturen der beschriebenen Verbindungen werden durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten gestützt. So wurden für die glycosidischen Protonen der Glucosylchloride **2a–f** Dubletts mit kleinen Kopplungskonstanten von $J_{1,2} \approx 3,6–3,9$ Hz ($\delta = 6,15–6,19$ ppm) gefunden, was die α -Konfiguration am anomeren Zentrum bestätigt. Auch die charakteristische Signallage des jeweiligen anomeren Kohlenstoffatoms ($\delta = 93,6–94,1$ ppm) stützt diese Aussage. Die β -anomere Konfiguration der *S*-Glucoside **4a–f** ergibt sich aus der großen Kopplungskonstante $J_{1,2} \approx 10,1–10,4$ Hz für das Dublett ihres anomeren Protons ($\delta = 4,55–4,56$ ppm). Dies wird auch durch die charakteristischen chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale der anomeren Kohlenstoffatome ($\delta = 84,5–84,6$ ppm) bestätigt.

Thermisches Verhalten

Die thermischen Daten der Verbindungen **5a–f**, bestimmt mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle Homologen bilden thermotrope Mesophasen. DSC-Messungen ergaben Polymorphie vor dem Schmelzen der Verbindungen. Da sich die Schmelz- und Klärtemperaturen in den DSC-Thermogrammen der Verbindungen **5a–e** überlagerten, werden in Tab. 1 nur die DSC-Daten für Verbindung **5f** angegeben. Ein langsames Aufheizen der Proben als 10 K/Min war nicht möglich, weil dann nicht näher untersuchte chemische Reaktionen in der Mesophase beobachtet wurden.

Die Texturmerkmale des Tetradecyl-2-acetamido-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosids **5a** sprechen für einen *smektischen* Mesophasentyp der Verbindung. Da für ein ähnlich strukturiertes O-Glucosid, Decyl-2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (Fp. 93 °C, Kl. 186 °C [19, 20], der *smektische* Phasentyp detektiert wurde, sollte ein Analogieschluß für **5a** erlaubt sein (vgl. aber auch Zitat [21]). Um den erwarteten Wechsel des Mesophasentyps innerhalb der homologen Reihe von **5a–f** zu detektieren, wurden die einzelnen Homologen paarweise der Kontaktmethode (Mischbarkeitstest von Mesophasen) unterworfen, d.h. zwei Derivate mit sich überlappenden Mesophasenbereichen wurden auf einem Objektträger nebeneinander geschmolzen [22]. Da die Mesophase des *N*-Dodecanoyl-Derivates **5e** mit den flüssig-kristallinen Bereichen der Homologen **5b–d** und **5f** überlappt (Tab. 1), wurde diese Verbindung bei allen Kontaktpräparationen verwendet.

Tab. 1 Thermische Eigenschaften der Tetradecyl-2-(*N*-acylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranoside (**5a–f**)^{a)}

Verb.	Fp. (°C)	Klp. (°C)	Phasenbreite/K
5a	202–203	203–204	≤ 1.0
5b	192–193	193–194	≤ 1.0
5c	192–193	193–194	≤ 1.0
5d	181–182	188–189	» 8
5e	189–190	197–198	» 8
5f	173–174 (172.9 ^b)	191–192 (188.2 ^b)	» 18 (» 15.3 ^b)

^{a)} **5a**, **5b**: smektische Phase, **5d–5e**: columnare Phase;

^{b)} DSC-Daten

Das Kontaktpräparat **5e/5b** ergab eine Nichtmischbarkeit beider Phasen (Abb. 1), d.h. **5e** und **5b** repräsentieren nicht den gleichen Phasentyp. In der Kontaktzone des Paares **5e/5c** ist eine schwarze Trennlinie nicht mehr durchgehend erkennbar (Abb. 2). Dies könnte darauf hindeuten, daß innerhalb dieser Zone mischbare und nicht mischbare Bereiche existieren. Über den Mesophasentyp von Verbindung **5c** kann keine Aussage getroffen werden. Der Kontaktbereich der Paare **5e/5d** (Abb. 3) und **5e/5f** zeigt eine einheitliche Textur, so daß den Verbindungen **5d** und **5f**, wie erwartet, der gleiche Mesophasentyp zuzuordnen ist wie **5e** (Tab. 1). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Mesogene **5d–f** mit anderen *vicinal* disubstituierten Monosaccharid-Mesogenen, die *columnare* Phasen ausbilden (vgl. [2] und dort zitierte Literatur), dürfte auch für **5d–f** ein *columnarer* Mesophasentyp sehr wahrscheinlich sein.

Beschreibung der Versuche

Säulenchromatographie (Normaldruck): Kieselgel 60 (63–200 μ m); Dünnschichtchromatographie: Aluminiumfolie Kieselgel 60, F₂₅₄ von Merck; ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie:



Abb. 1 Kontaktpräparat zwischen dem columnaren *N*-Dodecanoyl Derivat **5e** und der *N*-Hexanoylverbindung **5b**

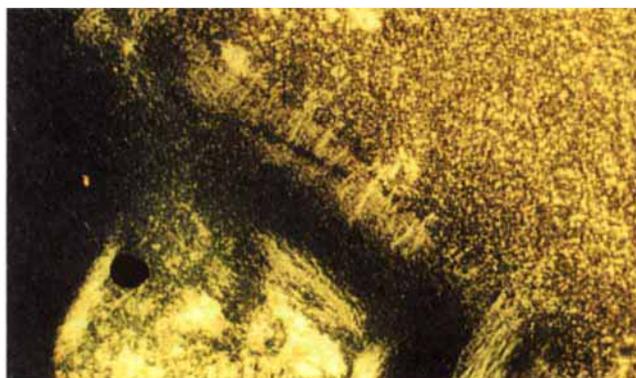


Abb. 2 Kontaktpräparat zwischen dem columnaren *N*-Dodecanoyl Derivat **5e** und der *N*-Octanoylverbindung **5c**

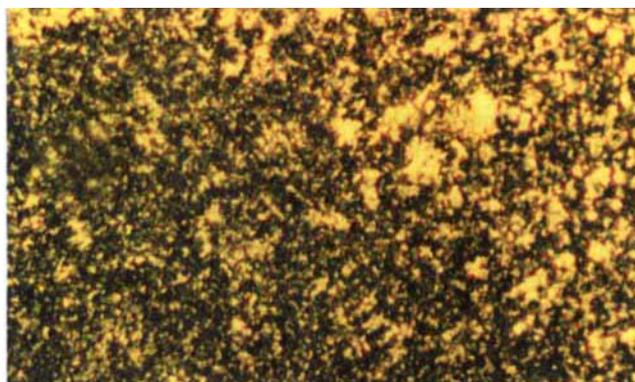


Abb. 3 Kontaktpräparat zwischen dem columnaren *N*-Dodecanoyl Derivat **5e** und der *N*-Decanoylverbindung **5d**

Bruker AC 250- bzw. ARX 300-Geräte; Elementaranalysen: Leco-932. Schmelz- und Klärpunkte: Polarisationsmikroskop LEITZ Laborlux 12 Pol mit Mettler Heiztisch FP 82; DSC-Messungen: Perkin-Elmer DSC-2. Chemikalien: 2-Amino-2-desoxy-D-glucose Hydrochlorid (Fluka); 1-Brom-tetradecan (Merck).

nen Arbeitsvorschrift B beschrieben, in Aceton (85 ml) mit Thioharnstoff (5,2 g, 69 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt **3b** (3,14 g, 6,3 mmol) wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese von **4b** verwendet (allgemeine Arbeitsvorschrift C; 1-Bromtetradecan 1,6 g, 5,7 mmol; K₂CO₃ 0,73 g, 6,8 mmol; NaHSO₃ 1,2 g, 11,5 mmol). Man erhält nach der säulenchromatographischen Reinigung (*R_f* = 0,3, Chloroform/Propanol 40:1 v/v) 1,55 g (19%) **4b**; *Fp.* 132–133 °C (Chloroform/Propanol); $[\alpha]_D^{23} = -29,1^\circ$ (*c* = 0,82, Chloroform); ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **4b** [23].

C₃₂H₅₇O₈NS Ber.: C 62,41 H 9,33 N 2,27 S 5,21
(615,9) Gef.: C 62,25 H 9,32 N 2,47 S 5,21.

Tetradecyl-2-(N-hexanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (5b)

Verbindung **4b** (1,4 g, 2,3 mmol) wurde desacetyliert (allgemeine Arbeitsvorschrift D) und das Rohprodukt **5b** aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0,54 g (48%); *Fp.* 193,6 °C; Klp. 193,9 °C (Aceton).

C₂₆H₅₁O₅NS Ber.: C 63,76 H 10,50 N 2,86 S 6,55
(489,8) Gef.: C 63,59 H 10,45 N 2,85 S 6,55.

Tetradecyl-2-(N-octanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranoside (5c)

3,4,6-Tri-O-acetyl-2-(N-octanoylamino)-2-desoxy-α-D-glucopyranosylchlorid (2c)

15,0 g, (49 mmol) **1c** und 22 ml Acetylchlorid wurden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung von **2c** erfolgte säulenchromatographisch (*R_f* = 0,22, Toluol/Ethylacetat 4:1 v/v). Ausb. 5,5 g (25,0%), Sirup.

2c: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6,19 (d, 1H, *J*_{1,2} ≈ 3,7 Hz, 1-H), 5,72 (d, 1H, *J*_{NH,2} ≈ 8,6 Hz, NH), 5,32 (dd, 1H, *J*_{2,3} ≈ 10,5 Hz, *J*_{3,4} ≈ 9,5 Hz, 3-H), 5,21 (dd, 1H, *J*_{4,5} ≈ 9,6 Hz, 4-H), 4,54 (ddd, 1H, *J*_{2,1} ≈ 3,7 Hz, *J*_{2,3} ≈ 10,5 Hz, *J*_{2, NH} ≈ 8,6 Hz, 2-H), 4,33–4,23 (m, 2H, 6-H, 6'-H), 4,17–4,09 (m, 1H, 5-H), 2,21–2,13 (br, 2H, CH₂), 2,10 (s, 3H, CH₃), 2,06 (s, 3H, CH₃), 2,04 (s, 3H, CH₃), 1,65–1,54 (br, 2H, CH₂), 1,33–1,25 (br, 4H, 2CH₂), 0,92–0,85 (br, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 173,2 (NHC=O), 171,4, 170,5, 169,1 (3 C=O), 93,7 (C-1), 70,9 (C-2), 70,1, 67,0 (C-3, C-4), 61,2 (C-6), 53,4 (C-5), 36,5, 31,6, 29,0, 28,8, 25,5, 22,5 (6CH₂), 20,6, 20,5, 20,5 (3CH₃), 14,0 (CH₃).

Tetradecyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-(N-octanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (4c)

Verbindung **2c** (8,0 g, 18 mmol) wurde, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift B beschrieben, in Aceton (110 ml) mit Thioharnstoff (6,7 g, 89 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt **3c** (4,07 g, 7,7 mmol) wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese von **4c** verwendet (allgemeine Arbeitsvorschrift C; 1-Bromtetradecan 1,9 g, 7,0 mmol; K₂CO₃ 0,89 g, 8,3 mmol; NaHSO₃ 1,47 g, 14,1 mmol). Man erhält nach der säulenchromatographischen Reinigung (*R_f* = 0,3, Chloroform/Propanol 70:1 v/v) 2,6 g, (23%) **4c**; *Fp.* 129,4–131 °C (Chloroform/Propanol); $[\alpha]_D^{23} = -32,5^\circ$ (*c* = 1,12, Chloroform).

4c: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 5,46 (d, 1H, *J*_{2,NH} ≈ 9,2 Hz, NH), 5,16 (dd, 1H, *J*_{2,3} ≈ 9,6 Hz, *J*_{3,4} ≈ 9,6 Hz, 3-H), 5,05 (dd, 1H, *J*_{4,5} ≈ 9,5 Hz, 4-H), 4,55 (d, 1H, *J*_{1,2} ≈ 10,4 Hz, 1-H), 4,21 (dd, 1H, *J*_{5,6} ≈ 5,0 Hz, *J*_{6,6'} ≈ 12,4 Hz, 6-H), 4,10

(dd, 1H, *J*_{5,6'} ≈ 2,5 Hz, 6'-H), 4,12–4,00 (m, 1H, 2-H), 3,66 (ddd, 1H, *J*_{5,4} ≈ 9,5 Hz, *J*_{5,6} ≈ 5,0 Hz, *J*_{5,6'} ≈ 2,5 Hz, 5-H), 2,69–2,62 (br, 2H, CH₂), 2,14–2,07 (br, 2H, CH₂), 2,05 (s, 3H, CH₃), 1,99 (s, 6H, 2CH₃), 1,62–1,52 (br, 4H, 2CH₂), 1,25–1,22 (br, 30H, 15CH₂), 0,89–0,82 (br, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 173,0 (NHC=O), 171,0, 170,6, 169,3 (3C=O), 84,6 (C-1), 75,9 (C-2), 73,9, 68,5 (C-3, C-4), 62,4 (C-6), 53,1 (C-5), 36,8, 31,8, 31,6 (3CH₂), 30,0–28,9 (13CH₂), 25,5, 22,6, 22,6 (3CH₂), 20,7, 20,6, 20,6 (3CH₃), 14,1, 14,0 (2CH₃).

C₃₄H₆₁O₈NS Ber.: C 63,41 H 9,55 N 2,18 S 4,97
(643,9) Gef.: C 63,25 H 9,38 N 2,39 S 5,05.

Tetradecyl-2-(N-octanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (5c)

Verbindung **4c** (2,4 g, 3,7 mmol) wurde desacetyliert (allgemeine Arbeitsvorschrift D) und das Rohprodukt **5c** aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 1,2 g (64%); *Fp.* 192,9 °C; Klp. 193,7 °C (Ethylacetat).

C₂₈H₅₅O₅NS Ber.: C 64,95 H 10,71 N 2,70 S 6,19
(517,8) Gef.: C 64,82 H 10,63 N 2,71 S 6,05.

Tetradecyl-2-(N-decanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranoside (5d)

3,4,6-Tri-O-acetyl-2-(N-decanoylamino)-2-desoxy-α-D-glucopyranosylchlorid (2d)

10,0 g (40 mmol) **1d** und 17,5 ml Acetylchlorid wurden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung von **2d** erfolgt säulenchromatographisch (*R_f* = 0,32, Toluol/Ethylacetat 3:1 v/v). Ausb. 7,72 g (41%); *Fp.* 75–76 °C (Diethylether/Heptan); ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2d** [23].

C₂₂H₃₆O₈NCl Ber.: C 55,28 H 7,59 N 2,93
(478,0) Gef.: C 55,72 H 7,44 N 2,92.

Tetradecyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-(N-decanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (4d)

Verbindung **2d** (7,0 g, 14,6 mmol) wurde, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift B beschrieben, in Aceton (88 ml) mit Thioharnstoff (5,4 g, 72,0 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt **3d** (2,6 g, 4,7 mmol) wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese von **4d** verwendet (allgemeine Arbeitsvorschrift C; 1-Bromtetradecan 1,2 g, 4,2 mmol; K₂CO₃ 0,54 g, 5,04 mmol; NaHSO₃ 0,89 g, 8,5 mmol). Man erhält nach der säulenchromatographischen Reinigung (*R_f* = 0,28, Chloroform/Propanol 40:1 v/v) 1,84 g, (19%) **4d**; *Fp.* 127–131 °C (Chloroform/Propanol); $[\alpha]_D^{23} = -23,5^\circ$ (*c* = 0,82, Chloroform); ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **4d** [23].

C₃₆H₆₅O₈NS Ber.: C 64,35 H 9,75 N 2,08 S 4,77
(672,0) Gef.: C 64,25 H 9,70 N 2,22 S 4,63.

Tetradecyl-2-(N-decanoylamino)-2-desoxy-1-thio-β-D-glucopyranosid (5d)

Verbindung **4d** (1,6 g, 2,4 mmol) wurde desacetyliert (allgemeine Arbeitsvorschrift D) und das Rohprodukt **5d** aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 0,67 g (53%); *Fp.* 181,8 °C; Klp. 189,8 °C (Ethylacetat).

C₃₀H₅₉O₅NS Ber.: C 66,01 H 10,89 N 2,57 S 5,87
(545,9) Gef.: C 64,07 H 10,68 N 2,72 S 5,80

(berechnet für **5d** · H₂O: C 63,84 H 10,82 N 2,48 S 5,69).

Tetradecyl-2-(*N*-dodecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranoside (5e)

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-(*N*-dodecanoylamino)-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (2e)

16,0 g (44 mmol) **1e** und 20 ml Acetylchlorid wurden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung von **2e** erfolgte säulenchromatographisch ($R_f = 0,3$, Toluol/Ethylacetat 3:1 v/v). Ausb. 11,5 g (51,7%); *Fp.* 74,2 °C (Diethylether/Heptan); ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2e** [23].

C₂₄H₄₀O₈NCl Ber.: C 56,97 H 7,97 N 2,77
(506,03) Gef.: C 58,02 H 8,10 N 2,69.

Tetradecyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-(*N*-dodecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (4e)

Verbindung **2e** (11,0 g, 22,0 mmol) wurde, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift B beschrieben, in Aceton (132 ml) mit Thioharnstoff (8,1 g, 104,0 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt **3e** (5,1 g, 8,7 mmol) wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese von **4e** verwendet (allgemeine Arbeitsvorschrift C; 1-Bromtetradecan 2,2 g, 7,9 mmol; K₂CO₃ 1,0 g, 9,4 mmol; NaHSO₃ 1,6 g, 15,8 mmol). Man erhält nach der säulenchromatographischen Reinigung ($R_f = 0,3$, Chloroform/Propanol 70:1 v/v) 2,5 g, (17%) **4e**, *Fp.* 127,8–130,0 °C (Chloroform/Propanol); [α]_D²³ = –25,0° ($c = 0,94$, Chloroform); ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **4e** [23].

C₃₈H₆₉O₈NS Ber.: C 65,20 H 9,94 N 2,00 S 4,58
(700,0) Gef.: C 65,18 H 9,87 N 2,08 S 4,55.

Tetradecyl-2-(*N*-dodecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (5e)

Verbindung **4e** (2,4 g, 3,4 mmol) wurde desacetyliert (allgemeine Arbeitsvorschrift D) und das Rohprodukt **5e** aus THF umkristallisiert. Ausb. 1,25 g (64%); *Fp.* 189,6 °C; *Klp.* 198,2 °C (THF).

C₃₂H₆₃O₅NS Ber.: C 66,97 H 11,06 N 2,44 S 5,59
(573,9) Gef.: C 66,28 H 10,81 N 2,52 S 5,71.

(berechnet für **5e** · 1/2H₂O: C 65,88 H 10,98 N 2,40 S 5,50).

Tetradecyl-2-(*N*-tetradecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranoside (5f)

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-(*N*-tetradecanoylamino)-2-desoxy- α -D-glucopyranosylchlorid (2f)

20,0 g (49 mmol) **1b** und 23 ml Acetylchlorid wurden, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift A beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reinigung von **2f** erfolgte säulenchromatographisch ($R_f = 0,28$, Toluol/Ethylacetat 4:1 v/v). Ausb. 14,6 g (56,0%); *Fp.* 74,4 °C (Diethylether/Heptan). ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2f** [23].

Tetradecyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-(*N*-tetradecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (4f)

Verbindung **2f** (14,0 g, 26,0 mmol) wurde, wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift B beschrieben, in Aceton (160 ml) mit Thioharnstoff (9,7 g, 129,0 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt **3f** (5,4 g, 8,8 mmol) wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese von **4f** verwendet (allgemeine Arbeitsvorschrift C; 1-Bromtetradecan 2,2 g, 7,9 mmol; K₂CO₃ 1,0 g, 9,4 mmol; NaHSO₃ 1,7 g, 16,1 mmol). Man erhält nach der

säulenchromatographischen Reinigung ($R_f = 0,28$, Chloroform/Propanol 70:1 v/v) 3,5 g, (17%) **4f**; *Fp.* 128,3–132,9 °C (Chloroform/Propanol); [α]_D²³ = –22,4° ($c = 0,98$, Chloroform). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 5,42 (d, 1H, $J_{2,NH} \approx 9,5$ Hz, NH), 5,16 (dd, 1H, $J_{2,3} \approx 9,6$ Hz, $J_{3,4} \approx 9,6$ Hz, 3-H), 5,05 (dd, 1H, $J_{4,5} \approx 9,6$ Hz, 4-H), 4,55 (d, 1H, $J_{1,2} \approx 10,4$ Hz, 1-H), 4,22 (dd, 1H, $J_{5,6} \approx 5,2$ Hz, $J_{6,6'} \approx 12,3$ Hz, 6-H), 4,11 (dd, 1H, $J_{5,6'} \approx 2,5$ Hz, 6'-H), 4,12–4,00 (m, 1H, 2-H), 3,66 (ddd, 1H, 5-H), 2,69–2,62 (br, 2H, CH₂), 2,14–2,07 (br, 2H, CH₂), 2,05 (s, 3H, CH₃), 1,99 (s, 6H, 2CH₃), 1,63–1,49 (br, 4H, 2CH₂), 1,26–1,23 (br, 42H, 21CH₂), 0,89–0,82 (br, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 173,0 (NHC=O), 171,0, 170,6, 169,3 (3 C=O), 84,6 (C-1), 76,0 (C-2), 73,9, 68,5 (C-3, C-4), 62,4 (C-6), 53,2 (C-5), 36,8, 31,9, 31,7 (3 CH₂), 30,1–28,8 (19CH₂), 25,6, 22,6, 22,6 (3CH₂), 20,7, 20,6, 20,6 (3CH₃), 14,1, 14,0 (2CH₃).

C₄₀H₇₃O₈NS Ber.: C 65,98 H 10,11 N 1,92 S 4,39
(727,5) Gef.: C 66,11 H 10,02 N 1,92 S 4,35.

Tetradecyl-2-(*N*-tetradecanoylamino)-2-desoxy-1-thio- β -D-glucopyranosid (5f)

Verbindung **4f** (3,3 g, 4,5 mmol) wurde desacetyliert (allgemeine Arbeitsvorschrift D) und das Rohprodukt **5f** aus THF umkristallisiert. Ausb. 1,02 g (38%); *Fp.* 173,6 °C; *Klp.* 192,0 °C (THF).

C₃₄H₆₇O₈NS Ber.: C 67,84 H 11,22 N 2,33 S 5,33
(602,0) Gef.: C 66,85 H 10,94 N 2,33 S 5,36

(berechnet für **5f** · 1/2H₂O: C 66,78 H 11,13 N 2,29 S 5,25).

Literatur

- [1] Teil 9.: C. Zur, A. O. Miller, R. Miethchen, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 695
- [2] H. Prade, R. Miethchen, V. Vill, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 427
- [3] L. F. Tietze, K. Böge, V. Vill, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1065
- [4] R. Miethchen, J. Holz, H. Prade, A. Liptak, *Tetrahedron* **1992**, 48, 3061
- [5] D. F. Ewing, J. W. Goodby, J. A. Haley, S. M. Kelly, P. Letellier, G. MacKenzie, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 759
- [6] Y. Inouye, K. Onodera, S. Kitaoka, S. Hirano, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4722
- [7] B. Pfannemüller, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* **1985**, 37, 227
- [8] B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 357
- [9] D. Baeyens-Volant, P. Cuvelier, R. Fornasier, E. Szalai, C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 128, 277
- [10] D. Baeyens-Volant, R. Fornasier, E. Szalai, C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 135, 93
- [11] U. Jeschke, C. Vogel, V. Vill, H. Fischer, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2073
- [12] R. Miethchen, H. Prade, *Chem. Lett.* **1994**, 1, 19
- [13] R. Miethchen, H. Kowalek, A. Niemann, S. Diele, Chr. Schick, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 279
- [14] M. G. Vafina, N. V. Molodtsov, *Carbohydr. Res.* **1976**, 47, 188
- [15] D. Horton, M. L. Wolfrom, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1794
- [16] M. J. Bamford, J. C. Pichel, W. Husman, B. Patel, R. Storer, N. G. Weir, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1995**, 1, 1181
- [17] S. Chipowski, Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* **1973**, 31, 339
- [18] G. Zemplén, A. Gerecs, I. Hadácsy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, 69, 1827

- [19] G. A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 221.
- [20] P. Letellier, D. F. Ewing, J. W. Goodby, J. Haley, S. M. Kelly, G. MacKenzie, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 609
- [21] P. Stangier, V. Vill, S. Rhode, U. Jeschke, J. Thiem, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 589
- [22] Bei gleichem Mesophasentyp kommt es in der Kontaktzone der Schmelze zur Ausbildung einer einheitlichen Textur. Ausnahmen könnten im Einzelfall dann auftreten, wenn die Komponenten nicht der gleichen homologen Reihe angehören. Bei unterschiedlichen Phasentypen ist in der Kontaktzone eine diskontinuierliche Änderung der Textur entlang einer Trennlinie zu beobachten. Bei den hier untersuchten Kontaktpräparaten kann davon ausgegangen werden, daß eine diskontinuierliche Änderung der Textur das Vorliegen unterschiedlicher Mesophasentypen signalisiert, denn die Verbindungen **5a–f** sind Glieder einer homologen Reihe.
- [23] Die NMR-Daten der Verbindung stimmen in engen Grenzen mit denen der homologen *N*-Octylverbindung überein.

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. R. Miethchen
Universität Rostock, Fachbereich Chemie
Buchbinderstrasse 9
D-18051 Rostock
FAX: +49 (0)381 498 1819
e-mail: ralf.miethchen@chemie.uni-rostock.de