

**FLÜSSIGKRISTALLE AUF KOHLENHYDRATBASIS - II<sup>1)</sup>**  
**MESOGENE 1-C-n-ALKYL-2,5-ANHYDRO-1-DESOXY-L-IDITOLE**

Peter Köll\* und Michael Oelting  
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

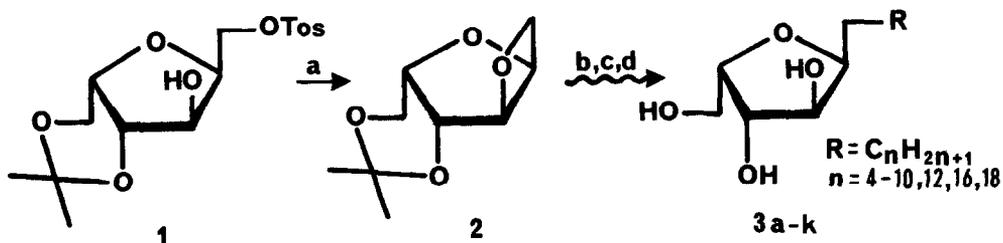
**Abstract:** Title compounds ("C-glycosides of pentofuranoses") with an alkyl chain longer than four carbon atoms constitute a new class of carbohydrate derived thermotropic liquid crystals.

Durch Verknüpfung eines ungeschützten Zuckers mit einer Alkylkette geeigneter Länge werden Amphiphile erhalten, deren mögliche thermotrope mesogene Eigenschaften allerdings bisher wenig untersucht wurden. So muß sich die von Jeffrey in jüngster Zeit gegebene Übersicht von Flüssigkristallen auf Kohlenhydratbasis im wesentlichen auf O- und S-n-Alkylglykoside beschränken<sup>2)</sup>. Mit n-Alkylglucuronaten<sup>3)</sup> und N-Alkylgluconamiden<sup>4)</sup> wurden dann 1985 weitere Typen derartiger Substanzen vorgestellt.

Die Breite des bisher unausgeschöpften Potentials auf diesem Gebiet konnte kürzlich aber insbesondere Dahlhoff mit der Beschreibung ganzer homologer Reihen von flüssigkristallinen 1-O-n-Alkylderivaten von Zuckeralkoholen aufzeigen<sup>5)</sup>. Diese Ergebnisse fanden Ergänzung in unseren eigenen Untersuchungen über mesogene 1-O-n-Alkylderivate von 2,5-Anhydrohexitolen mit D-gluco- und L-ido-Konfiguration, die ab einer Alkylkettenlänge von C<sub>6</sub> aufwärts bei den sechzehn von uns beschriebenen Vertretern flüssigkristalline Phasen von zum Teil unter Raumtemperatur bis über 210°C aufwiesen<sup>1)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird nun wiederum ein ganz neuer Typ von Kohlenhydratflüssigkristallen vorgestellt, nämlich solchen, bei denen die Bindung des hydrophilen Zuckerteils an den hydrophoben Alkylrest nicht über ein Heteroatom, sondern durch direkte C-C-Verknüpfung erfolgt. Dies sollte deutliche Vorzüge dieser Substanzen gegenüber den bisher genannten Typen bzgl. chemischer und thermischer Stabilität bieten.

Ausgehend vom bekannten 2,5-Anhydro-1-O-tosyl-L-idoitol<sup>6)</sup> läßt sich durch Umsetzung mit Aceton das Isopropylidenderivat 1 gewinnen<sup>7)</sup> (vergl. Schema 1). Cyclisierung zum 1,3:2,5-Dianhydrid 2 gelingt in glatter Reaktion durch Behandlung mit Natriummethanolat in Methanol<sup>8)</sup>. Das Oxetan 2 läßt sich dann mit Lithiumacetyliden unter BF<sub>3</sub>-Katalyse<sup>9)</sup> regioselektiv zu den 1-C-n-Alkyl-1-desoxy-2,5-anhydro-L-idoitolen öffnen. Abspaltung der Schutzgruppe durch saure Hydrolyse und nachfolgende katalytische Hydrierung der C-C-Dreifachbindung liefert die Zielverbindungen 3b-k. 3a konnte durch direkte Umsetzung von 2 mit n-Butyllithium und nachfolgende Entfernung der Isopropylidengruppe erhalten werden. Elementaranalysen und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.



Schema 1. (a) NaOMe in MeOH, 24 h, RT; (b)  $\text{HC}\equiv\text{C-R}'$ ; n-BuLi (15% in Hexan),  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 2.5 h; (c) Dioxan/0,1 n HCl 1:1, 20 h, RT; (d) Pd/C (15%), Essigester, 3,5 bar  $\text{H}_2$ , 12 h, RT.

Tabelle 1. Schmelz- und Klärpunkte ( $^\circ\text{C}$ ) dargestellter Mesogene

Subst.	R	Schmp.	Klp.	Subst.	R	Schmp.	Klp.
<u>3a</u>	$\text{C}_4\text{H}_9$	85	ident. m. Schmp.	<u>3f</u>	$\text{C}_9\text{H}_{19}$	89	134
<u>b</u>	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	84	88	<u>g</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	84	138
<u>c</u>	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	78	99	<u>h</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	91	146
<u>d</u>	$\text{C}_7\text{H}_{15}$	86	111	<u>i</u>	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	96	139
<u>e</u>	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	81	125	<u>k</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	99	135

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, zeigen alle dargestellten Verbindungen des Typs 3, abgesehen von 3a, oberhalb des Schmelzpunktes eine anisotrope Phase, die erst am deutlich höheren Klärpunkt in die isotrope Schmelze übergeht. Aufgrund der unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Doppelbrechungsmuster nehmen wir an, daß in allen Fällen smektische Phasen ausgebildet werden<sup>10</sup>). Auch bei den anderen bisher beschriebenen amphiphilen flüssigkristallinen Kohlenhydraten werden smektische Phasen vermutet<sup>11</sup>).

#### Literatur und Fußnoten

- 1) I. Mitteilung: P. Köll und M. Oelting, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2) G.A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **110**, 221 (1984).
- 3) S. Bhattacharjee, G.A. Jeffrey und J.W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 245 (1985).
- 4) D. Baeyens-Volant, P. Cuvelier, R. Fornasier, E. Szalai und C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **128**, 277 (1985); B. Pfannemüller, *Abstr.*
- 5) VCI-Symposium Cellulose u. Stärke, Bayreuth 14./15.11.1985.
- 6) W.V. Dahlhoff, *Abstr. III. Europ. Symposium on Carbohydrates*, Grenoble, 16.-20.9.1985, Seite 96.
- 7) L. Vargha, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 1377 (1935); J. Defaye und V. Ratovelomanana, *Carbohydr. Res.*, **17**, 57 (1971).
- 8) Schmp. von 1;  $90-91^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 8,2$  ( $c = 0,1, \text{CHCl}_3$ ); vergl. auch J. Defaye, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **25**, 221 (1970).
- 9) Physik. Eigenschaften von 2: Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = 15,1$  ( $c = 2,2, \text{CHCl}_3$ ).
- 10) M. Yamaguchi, Y. Nobayashi, I. Hirao, *Tetrahedron* **40**, 4261 (1984).
- 11) G.W. Gray, J.W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow und London, 1984.
- 12) G.A. Jeffrey, S. Bhattacharjee, *Carbohydr. Res.*, **115**, 53 (1983).

(Received in Germany 6 March 1986)