Synthese und Untersuchung von chiralen Dotierstoffen für cholesterische Effektfarbstoffe

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Matthias Paul

aus Hamburg

Hamburg 2000

Gutachter: PD Dr. V. Vill
 Gutachter: Prof. Dr. J. Thiem
 Tag der letzten mündlichen Prüfung: 07.01.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis April 1999 am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn PD Dr. V. Vill und Herrn Prof. Dr. J. Thiem danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die stets wertvolle Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitende Worte über Flüssigkristalle	
1.1 Das Phänomen der Flüssigkristallinität	1
1.2 Einteilung von Flüssigkristallinen Phasen	2
1.3 Chiralität in Flüssigkristallen	6
1.4 Technische Anwendungsgebiete von Flüssigkristallen	13
1.5 Untersuchungsmethoden für Flüssigkristalle	17
1.6 Literatur	23
2. Aufgabenstellung und Zielsetzung	25
3. Synthese von chiralen Tetraoxadecalinen aus D-Ribose	
3.1 Einleitung	27
3.2 Synthese von Dithioacetalen	28
3.3 Synthese der Reaktionspartner	29
3.4 Synthese der Tetraoxadecalinsysteme	31
3.5 Eigenschaften der dargestellten Tetraoxadecaline	35
3.6 Experimenteller Teil	37
3.7 Literatur	51
4. Chirale Dotierstoffe auf der Basis von 1,4:3,6-Dianhydrohexiten	
4.1 Einleitung	52
4.2 Darstellung der 1,4:3,6-Dianhydrohexite	52
4.3 Darstellung der Reaktionspartner	54
4.4 Umsetzung der Reaktionspartner mit 1,4:3,6-Dianhydrohexiten	58
4.5 Eigenschaften der dargestellten 1,4:3,6-Dianhydrohexite	70
4.6 Experimenteller Teil	76
4.7 Literartur	102
5. Chirale Dotierstoffe auf Basis von Erythrol- und Threitol-Derivaten	
5.1 Einleitung	103
5.2 Darstellung chiraler Grundgerüste aus L-Weinsäure	104
5.3 Darstellung chiraler Grundgerüste durch den Abbau von Hexosen	106
5.4 Veresterung der dargestellten chiralen Grundgerüste	108
5.5 Eigenschaften der dargestellten Tetrol-Derivate	109
5.6 Experimenteller Teil	112
5.7 Literatur	129
6. Chirale Dotierstoffe auf Grundgerüsten mit Lactonstruktur	
6.1 Einleitung	130
6.2 Darstellung der Grundgerüste	130
6.3 Umsetzung der dargestellten Grundgerüste	132
6.4 Experimenteller Teil	134
6.5 Literatur	137
7. Zusammenfassung	138
8. Sicherheitshinweise	143

Abkürzungsverzeichnis

5CB	4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
Bn	Benzyl
BOP-Cl	N,N'-Bis-(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphinchlorid
Bz	Benzoyl
DC	dünnschichtchromatographisch
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCHU	Dicyclohexylurea
DEAD	Dietylazodicarbonsäure
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimetyhlformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	differential thermo-analysis
EE	Ethylacetat
HTP	helical twisting power
Im ₂ CO	N,N'-Carbonyldiimidazol
LC	flüssigkristallin (liquid crystalline)
LCD	Flüssigkristallanzeige (<i>liquid crystalline display</i>)
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
MBBA	4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin
MeOH	Methanol
MOM	Methoxymethyl
NIV	p-(n-Butyl)-p'-methoxyazoxybenzol
NMR	nuclear magnetic resonance
PAA	p-Azoxyanisol
РСН	Phenylcyclohexyl
PDC	Pyridiniumdichromat
PE	Petrolether
TFAA	trifluoroacetic acid anhydride
THF	Tetrahydrofuran
TN	twisted nematic
TOF	time of flight
TsOH	4-Toluolsulfonsäure
UV	ultraviolett

Für Sara und Alexander

".... y si el niño llora menguará la luna para hacerle una cuna."

Kapitel 1

Einleitende Worte über Flüssigkristalle

1.1 Das Phänomen der Flüssigkristallinität

Es ist schwierig sich vorzustellen, wie eine Welt ohne Flüssigkristalle aussehen würde. Das Leben auf der Erde, in der Form wie wir es kennen, hätte sich wahrscheinlich ohne flüssigkristalline (LC) Systeme nicht bilden können. Diese flüssigen, organisierten Systeme sind reichlich in biologischen Systemen vertreten. Zellmembranen, welche die Ordnung, Struktur und Unterteilung liefern, sind LC-Matrizen von Lipiden. Das flüssigkristalline Verhalten von Myelin (ein lipidartiges Material, welches die Nerven umgibt) wurde schon 1854 von Virchow¹ bemerkt.

Die technischen Anwendungen von Flüssigkristallen im alltäglichen Leben sind jedoch wesentlich bekannter. Denke man nur an einen Laptop-Computer: wie würde er wohl ohne seinen flachen LC-Bildschirm aussehen?

Man merkt also schon, daß Flüssigkristalle in der uns umgebenden Welt allgegenwärtig sind. Aber was sind sie? Der Name selbst klingt verwirrend und widersprüchlich. Ein Kristall ist hoch geordnet und fest. Eine Flüssigkeit ist flüssig, isotrop, und hat keine Ordnung. Forscher des ausklingenden 19. Jahrhunderts beobachteten einen "4. Aggregatzustand", einen Zustand zwischen dem kristallinen und dem flüssigen Zustand, daher der Name Flüssigkristall. LC-Materialien sind flüssig, viskos und haben ein trübes Aussehen. Wie im kristallinen Zustand, gibt es eine Orientierungsordnung der Moleküle, ausgelöst durch kurze zwischenmolekulare Wechselwirkungen; das Fehlen von Positionsordnung in drei Dimensionen verursacht den flüssigen Charakter der Substanz.



Abbildung 1 Cholesterylbenzoat

Der österreichische Botaniker Reinitzer² beschrieb 1888 als erster am Beispiel des Cholesterylbenzoats das Phänomen der Flüssigkristallinität:

"...Die Substanz zeigt zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145.5°C schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178.5°C plötzlich völlig klar. Läßt man sie nun auskühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farberscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Farberscheinung auf und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weissen, krystallinischen Masse."

Er schickte eine Probe dem Physiker Lehmann³, einem Experten der mikroskopischen Untersuchung von Kristallen, mit der Bitte, ihm bei der Lösung dieser merkwürdigen Erscheinung zu helfen. Dieser erkannte den neuen Zustand, und prägte den neuen Begriff der "fliessenden Kristalle".

Das Potential dieser Verbindungen wurde lange Zeit nicht erkannt. Anfang des 20. Jahrhunderts erforschte Vorländer⁴ die Beziehung zwischen Molekülform und dem auftreten einer flüssigkristallinen Phase. In den 20igern erkannte man auch das einzigartige Verhalten dieser Verbindungen, sich in elektrischen und magnetischen Feldern auszurichten. Es brauchte jedoch noch weitere 40 Jahre bis das erste Flüssigkristalldisplay⁵ gebaut wurde. Diese Erfindung löste einen wahren Boom aus, der sich durch eine Zunahme an Publikationen und Patenten niederschlug. Neue LC-Materialien wurden hergestellt, neue Eigenschaften entdeckt und neue Anwendungsgebiete⁶⁻⁸ erschlossen. Fotokopierer, ferroelektrische LC-Displays⁹ und cholesterische Farbpigmente sind nur eine kleine Auswahl an Anwendungsmöglichkeiten.

1.2 Einteilung von Flüssigkristallinen Phasen

Heute sind über 80000 flüssigkristalline Verbindungen^{10,11} aus den verschiedensten Bereichen der Chemie bekannt. Diese Vielfalt an Verbindungen spiegelt sich auch in den verwendeten Begriffen und Einteilungen wieder. Ausgehend von der chemischen Struktur eines Moleküls, kann diese als *kalamitische* (stäbchenförmige) und *diskotische* (scheibenförmige), *amphiphile* und *monophile*, *polymere* und *monomere* Verbindung eingestuft werden. Eine weitere

Einteilung beruht darauf, ob die Substanz in reiner Form die Ausbildung einer temperaturabhängigen Mesophase zeigt (*thermotrope* Flüssigkristalle), oder ob die Mesophase erst durch die Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels induziert wird (*lyotrope* Flüssigkristalle)¹². Sowohl die lyotropen als auch die thermotropen Verbindungen zeigen eine Vielzahl unterschiedlichster Phasen. Im weiteren Verlauf wird hier nur auf die thermotropen Flüssigkristalle näher eingegangen.



Abbildung 2 Schematische Darstellung von Strukturelementen flüssigkristalliner Materialien

Moleküle, die eine thermotrope flüssigkristalline Phase aufweisen, bestehen normalerweise aus einer anisotropen steifen Hälfte, dem mesogenen Kern, an dessen Ende sich flexible Alkylketten oder polare Endgruppen befinden¹³. Diese mesogene Gruppe kann kalamitisch (stäbchenförmig) oder diskotisch (scheibenförmig)¹⁴ sein.

Die Anisotropie des Moleküls ist eine entscheidene Eigenschaft bei der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen. Hierdurch enthält man einen entscheidenen Packungsvorteil. Dieses kann man mit der Anordnung von Streichhölzern in ihrer Schachtel, oder von Münzen in einem Portemonnaie vergleichen - sie werden sich immer nahezu parallel anordnen. Das Gleiche passiert auch bei stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen. Wie man sich solche Moleküle vorzustellen hat, sieht man in Abb. 2. Wenn man eine Verbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht sie normalerweise in den isotropen flüssigen Zustand über. Hierbei gehen alle vorherigen Informationen über Positions- und Direktionsordnung des kristallinen Zustandes verloren, und die Moleküle orientieren sich vollkommen zufällig im Raum an. Im Falle der kalamitischen und diskotischen Verbindungen ist der durchschnittliche Abstand zwischen den Molekülen kurz im Vergleich zu ihrer Länge. Die Bewegung der Moleküle ist dadurch eingeschränkt, weshalb sie einen Teil ihrer Orientierungsordnung beibehalten, und sich parallel ausrichten. Dieses nennt man dann nematische Phase (vom griechischen nema = Garn, Faden), N oder N_D (Abb. 3). Eine weitreichende Positionsordnung ist nicht gegeben, da die Moleküle aneinander vorbei gleiten können. Nematische Phasen bilden sich bevorzugt bei Molekülen aus, die eine kurze Alkylkette oder eine polare Endgruppe tragen.



Abbildung 3 Schematische Darstellung einiger flüssigkristalliner Phasen

Eine Verlängerung der Alkylketten führt im allgemeinen zu einer Separation der starren Einheiten und den flexiblen Alkylketten. Bei kalamitischen Molekülen führt dieses zu einer Anordnung in Schichten, den smektischen Phasen (vom griechischen smegma = Seife). Zur Unterscheidung der smektischen Phasen werden diese zusätzlich mit einem Buchstaben als Index versehen, in der Reihenfolge ihrer Entdeckung. In der smektischen Phase A (S_A) zeigen die Molekülachsen nahezu parallel zur Schichtnormalen, die senkrecht auf der Schichtfläche steht. Die Verteilung innerhalb der Schicht ist statistisch. Sind die Moleküle um einen Winkel θ zur Schichtnormalen gekippt, so bezeichnet man dieses als smektische C



Abbildung 4 Strukturformeln und Übergangstemperaturen einiger ausgewählter Flüssigkristalle. Die Buchstaben geben die gebildete Phase und die Nummer die Temperatur (°C) des Phasenüberganges an. K 22 N 35 I bedeutet, daß der kristalline Zustand (K) bei 22°C in die nematische Phase (N) übergeht und bei 35°C isotrop (I) wird.

Phase (S_C). Sowohl in der S_A - als auch in der S_C -Phase gibt es keine Positionsordnung innerhalb der Schichten. Dadurch ergibt sich eine gewisse Fluidität innerhalb der Schichten, aber auch zwischen denselben. Andere smektische Phasen weisen innerhalb der Schichten eine höhere Ordnung auf. In der smektischen B Phase findet man eine hexagonale Anordnung der Moleküle, wobei auch hier die Molekülachsen nahezu parallel zur Schichtnormalen zeigen. Ob eine Verbindung flüssigkristalline Eigenschaften zeigt, und welche diese sind, hängt nicht allein von der Molekülform ab. Die chemische Natur der starren Einheit und seiner Substituenten haben großen Einfluß auf die Phasen und die Übergangstemperaturen. Viele Verbindungen weisen nicht nur eine, sondern mehrere Phasen auf. Man bezeichnet dieses auch als Polymorphismus¹⁵. Bei niedrigeren Temperaturen bilden sich hauptsächlich höhergeordnete Phasen aus (smektische Phasen), die bei höheren Temperaturen sich in weniger geordnete Phasen (nematische Phase) umwandeln.

Bei Verbindungen mit einem diskotischen Kern, der längere Alkylketten trägt, tritt eine Stapelung in Kolumnen auf. Diese Kolumnen können eine nematische Phase bilden (N_C), oder sich zu hexagonal (D_h) oder rechteckig (D_r) angeordneten kolumnaren Mesophasen führen. Thermotrope Mesophasen können beim Aufheizen und Abkühlen (enantiotrop), oder nur beim Abkühlen (monotrop) auftreten.

<u>1.3 Chiralität in Flüssigkristallen</u>

Das Konzept der Chiralität hat eine einzigartige Stellung in der Geschichte der Flüssigkristalle. Durch die Reduktion der Symmetrie, bedingt durch die Chiralität, entstehen eine große Anzahl neuer flüssigkristalliner Phasen, Eigenschaften und Anwendungen. In diesem Abschnitt wird die Struktur der chiralen Mesophasen erklärt, und daran anschließend Möglichkeiten diese in die Molekülstruktur zu integrieren.

1.3.1 Chirale Mesophasen

Die Anwesenheit einer chiralen, nicht racemischen Verbindung in einer nematischen Phase bewirkt eine kontinuierliche Änderung des Direktors ñ in der Probe. Die stäbchenförmigen Moleküle ordnen sich in einer Art und Weise an, daß sie eine helicale Makrostruktur senkrecht zu ihrer Längsachse ausbilden. Diese Art der Anordnung wird chirale nematische oder auch cholesterische Phase genannt. Der Ursprung der Chiralität kann in einer chiralen, flüssigkristallinen Verbindung oder in einem chiralen Dotierstoff, der in kleineren Mengen zu einem nematischen Flüssigkristall zugegeben wird, liegen. Die ausgebildete Makrostruktur ist optisch aktiv, weshalb sich einige besondere Eigenschaften ergeben. Neben der extrem hohen optischen Rotation und dem zirkularen Dichroismus¹⁶ ist die Selektivreflexion von Licht die auffälligste Eigenschaft. Dabei ist die Wellenlänge des zirkularpolarisierten, reflektierten Lichtes proportional zu der Ganghöhe der Helix. Eine Veränderung der Ganghöhe durch thermische, magnetische oder elektrische Einflüsse spiegelt sich in einer Änderung der optischen Eigenschaften¹⁷ wieder.



Abbildung 5 Schematische Darstellung chiraler flüssigkristalliner Phasen

Die S_{C} -Phase chiraler Moleküle bildet eine helicale Makrostruktur aus, ähnlich der cholesterischen Phase. Die helicale Struktur tritt durch die schichtweise Rotation des Kippwinkels θ um die Schichtnormale auf. Aufgrund der helicalen Anordnung ist die Gesamtpolarisation in dieser Phase null. In den 70ern wurde, zuerst theoretisch¹⁸, dann praktisch¹⁹, gezeigt, daß die S_{c*}-Phase ferroelektrische und antiferroelektrische Eigenschaften aufweist. Aufbauend hierauf wurden schnellschaltende, bistabile Anzeigen gebaut.

Sowohl die cholesterische als auch die S_{C^*} -Phase lassen sich über relativ große Temperaturbereiche beobachten. Detaillierte Untersuchungen über die optischen Veränderungen am Klärpunkt (Übergang Mesophase zu isotroper Phase) offenbarten die Gegenwart einer einzigartigen chiralen Mesophase. Diese blauen Phasen²⁰, von denen es drei Modifikationen gibt (BP-I, II, III), gehören zu den kubischen Phasen. Sowohl die Struktur von BP-I, als auch von BP-II, gelten als aufgeklärt (s. Abb. 6). Hierbei handelt es sich um besonders angeordnete double twist-Zylinder. Aus dieser Anordnung resultiert eine geordnete Defektstruktur. Über die Struktur von BP-III ist weniger bekannt und konnte noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Eine weitere neue Mesophase ist eine chirale S_A-Phase, die twist grain boundary A phase (TGB_A-Phase)²¹. Die Struktur der Phase wird aus kleinen Blöcken, die eine SA-Struktur aufweisen, aufgebaut (s. Abb 5). Diese Blöcke sind gegeneinander um einen kleinen Winkel verdreht. Auf diese Weise bildet sich eine helicale Struktur.



Abbildung 6 Modelle für BP-I und BP-II. (a) Schematische Darstellung eines Double-Twist-Zylinders. Der Direktor wird über mehrere Radii durch helicale Linien angezeigt. (b) Anordnung von Double-Twist-Zylindern (links) und Disklinationslinien (rechts) für die BP-I-Einheitszelle. (c) BP-II-Einheitszelle

1.3.2 Chirale Mesogene und chirale Dotierstoffe

Die chirale nematische Phase wird meistens cholesterische Phase genannt, da die ersten Verbindungen, die diese Phase aufwiesen, Cholesterylverbindungen waren. Die meisten literaturbekannten chiralen Mesogene²² bestehen aus einem steifen Kern, an dem eine flexible, chirale Seitenkette befestigt ist. Hierbei kann die Kette durch eine Alkylgruppe oder ein Halogen verzweigt sein. Die chiralen Eigenschaften werden stark von der Position des

chiralen Zentrums und der Art des Substituenten bestimmt. Wenn sich das chirale Zentrum nahe am steifen Kern befindet oder es ein großer Substituent ist, ist die beobachtete Ganghöhe klein. Dieses wird durch die stark eingeschränkte Rotation des Asymmetriezentrums erklärt, aber auch andere Faktoren wie die Elektronegativität oder der Substituent spielen eine Rolle. Für andere Systeme mit z.B. steifen, chiralen, zentralen Kern gibt es derzeit keine Vorhersagemöglichkeiten.



Abbildung 7 Molekulare Struktur und Phasenübergangstemperaturen einiger ausgewählter chiraler Flüssigkristalle

Die Vorhersagemöglichkeit bei chiralen Dotierstoffen ist auf einige Substanzklassen²³ (u.a. chirale Binaphthyle oder Biphenyle) eingeschränkt. Auch die Vorhersage mittels *Molecular Modelling*^{24,25} steckt noch in den Kinderschuhen. Gewöhnlich ist eine strukturelle Ähnlichkeit

zwischen LC-Material und chiralem Dotierstoff von Vorteil. Bis jetzt ist aber noch nicht klar, wie die Induktion vonstatten geht.

Die meisten Theorien zum Verständnis des molekularen Verdrillungsvermögens sind von Physikochemikern entwickelt worden. Bei diesen Betrachtungen stehen die Dipol-Dipol- oder Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen und deren Energieminimierung im Vordergrund. So basiert die molekularstatistische Theorie von Goosens^{26,27} auf der Berechnung der Dispersionsenergie zweier Moleküle, die sich in zwei quasi-nematischen Schichten einer cholesterischen Struktur befinden. Dabei verursacht die asymmetrische Elektronenverteilung des Dotierstoffes die Ausbildung der Helixstruktur. Die räumliche Struktur des Dotierstoffes wird hierbei vollkommen vernachlässigt.



Abbildung 8 Schematische Darstellung eines chiralen Dotierstoffes

Zieht man die Molekülstruktur als dominante Größe in den Vordergrund²⁸, so muß diese gewisse Strukturmerkmale aufweisen. Da ein Dotierstoff die Helix einer cholesterischen Phase induziert, sollte er selbst den Aufbau eines Helixausschnittes besitzen.

Für Substanzen mit diesem Strukturmerkmal gilt für das Verdrillungsvermögen β in erster Näherung :

$$\beta \approx \frac{\alpha}{d}$$

 α ist der Winkel zwischen den beiden Mesogenen und d der Abstand zwischen den beiden Mesogenen. Der Winkel α kann dabei nur einen Wert von -90° bis $+90^{\circ}$ einnehmen und gibt somit an, ob ein Dotierstoff eine Links- oder Rechtsverdrillung induziert. Ein Winkel von 120° wird als 30° interpretiert. Der Abstand d kann jeden beliebigen Wert außer null besitzen. Die obige Formel suggeriert, daß man bei einem Winkel von 90° und einem Abstand von beinahe null das beste Verdrillungsvermögen erhält. Dieses stimmt jedoch nicht, da man hierbei die molekulare Auflösung außer acht gelassen hat (s. Abb. 9). Für einen konstanten Winkel wird die Kurve wie in folgender Abbildung aussehen.



Abbildung 9 Schematische Darstellung über den realen und theoretischen Verlauf des Verdrillungsvermögens in Abhängigkeit der Distanz der mesogenen Flügelgruppen, bei konstantem Winkel.

Das Verdrillungsvermögen hängt nicht ausschließlich von Winkel und Abstände der Mesogenen zueinander ab. Es müssen auch der Einfluß der Wirtsphase und die Art der mesogenen Flügelgruppe des Dotierstoffes berücksichtigt werden. Diese Parameter fließen als Ordnungsgrade S in obige Formel ein.

$$\beta \approx \frac{\alpha}{d} \bullet \frac{S^2(Gast)}{S^2(Wirt)}$$

Der Ordnungsgrad S kann Werte zwischen null und eins annehmen, wobei S=1 das Vorhanden sein einer perfekten Ordnung, und S=0 das Vorhanden sein keiner Ordnung bedeutet. Ein nematischer Flüssigkristall hat üblicherweise Werte zwischen 0.3 und 0.7 .

Bei einer vorgegebenen Wirtsphase besitzt man folgende Möglichkeiten um das Verdrillungsvermögen zu verbessern:

- Vergrößerung des Winkels α
- Optimierung des Abstandes d
- ♦ Vergrößerung des S²(Gast)-Wertes

Die Vergrößerung des Winkel α läßt sich auf zwei Weisen erreichen:

- Wechsel des chiralen Grundgerüstes
- Modifikation der chemischen Anbindung (z.B. Ester, Carbonat, Urethan, Ether)

Die Vergrößerung des S^2 (Gast)-Wertes kann durch folgende Punkte realisiert werden:

- Verlängerung der mesogenen Flügelgruppe
- Erhöhung der Steifigkeit der mesogenen Flügelgruppe
- Flüssigkristallines Verhalten des Dotierstoffes

Die Optimierung des Abstandes d läßt sich nur durch den Wechsel des chiralen Grundgerüstes erreichen.

1.4 Technische Anwendungsgebiete von Flüssigkristallen

1.4.1 Flüssigkristalle in der Displaytechnik

Die wohl bekannteste technische Anwendung von Flüssigkristallen ist ihr Einsatz in der Displaytechnik. Flüssigkristallanzeigen (LCD) werden seit den Siebzigern kommerziell angeboten. Der Schritt dorthin begann jedoch in den Laboratorien der Radio Cooperation of America. Dort war man 1966/67 in der Lage ein LCD vorzuweisen, welches jedoch erst bei 80°C arbeitete. Doch schon ein Jahr später konnte G. Heilmeier ein LCD vorstellen, welches bei Raumtemperatur arbeitete. Dieser Fortschritt war nur möglich, da in den chemischen Laboratorien neue Strukturen erarbeitet worden sind.

Zu Beginn gehörten die in der Displaytechnik verwendeten Flüssigkristalle der Klasse der Schiffschen Basen (z.B. MBBA (s. Abb. 4)) an. Ihre Hydrolyseanfälligkeit beeinflußte nach einiger Zeit aber stark ihre flüssigkristallinen Eigenschaften. Als nächstes kamen die strukturell verwandten Azoxybenzenderivate (z.B. PAA) zur Anwendung, die jedoch den Nachteil besitzen, daß sie eine Gelbfärbung aufweisen. Ein erster Durchbruch stellte 1973 die von G.W. Gray vorgestellten Cyanobiphenyle (CB's) dar. Den wirklichen Durchbruch brachten jedoch die chemisch verwandten Phenylcyclohexane (PCH's). In den heute fabrizierten Displays finden Mischungen von mindestens zehn Komponenten ihren Einsatz. Diese Mischungen weisen den benötigten Temperaturbereich auf, sind chemisch und photochemisch stabil und besitzen die richtigen Eigenschaften physikalischen (Brechungsindex, Viskosität, positive dielektrische Anisotropie, etc.).



Abbildung 10 Prinzip einer optischen twisted-nematic (TN) Zelle

Die ersten LCD's basierten auf der dynamic-light-scattering-Technologie. Durch die Zugabe eines Leitsalzes zum Nematen konnte das Display geschaltet werden. Kurz darauf wurde die twisted-nematic-cell-Technologie (TN-cell) entwickelt. Der Aufbau gestaltet sich wie folgt: der nematische Flüssigkristall liegt eingebettet zwischen zwei parallelen Glasplatten, die beide mit einer transparenten Elektrode beschichtet sind. Zur Gewährleistung einer parallelen Ausrichtung des nematischen Direktors werden die Glasplatten mit einer vororientierten Polyimidschicht versehen. Zusätzlich werden noch zwei Linearpolarisierer angebracht. Im nichtgeschalteten Zustand, folgt das polarisierte Licht der verdrehten Struktur des flüssigkristallinen Materials und verläßt die Zelle auf der anderen Seite um 90° gedreht. Die Zelle erscheint durchsichtig. Beim Anlegen einer Spannung richten sich die Moleküle entlang des elektrischen Feldes, senkrecht zur Glasplattenoberfläche aus. Das einfallende Licht wird jetzt nicht mehr um 90° gedreht und kann deshalb den zweiten Polarisator nicht mehr passieren. Die Zelle erscheint schwarz.

1.4.2 Cholesteren als Farbstoffe

Brillante, schillernde Farben auf den Körpern und Flügeln²⁹ vieler Vögel, Schmetterlinge und Käfern³⁰ findet man überall in der Natur. Diese brillianten Farben werden auch als metallische Farben bezeichnet wegen der Sättigung oder Reinheit ihrer Farbe. Es war schon früh bekannt, daß diese Farben durch physikalische Effekte wie Interferenz oder Beugung verursacht werden, anders als die Farben, die normalerweise durch die Anwesenheit eines Chromophors verursacht werden, der Licht absorbiert oder emittiert. Bekannte Beispiele dieser physikalischen Farben sind Schmetterlingsflügel, Kolibrifedern, Käferschalen, Edelsteine (Opale), usw.

Die Gründe für die schillernden Farbeffekte bei den Insekten liegt in der supramolekularen Struktur ihrer Schale. Hierbei wechseln sich Schichten aus Chitin und Luft ab^{31, 32}. Bedingt durch die unterschiedlichen Brechungsindixes treten Interferenzeffekte auf. Bei manchen Käfern sind die Chitinfasern in dem Panzer so angeordnet, daß sie eine helicale Überstruktur ausbilden. So eine helicale Überstruktur findet man auch in cholesterischen Flüssigkristallen. Diese ändert kontinuierlich den Brechungsindex, woraus auch hier Interferenzeffekte resultieren.

Trifft nun Licht auf einen orientierten cholesterischen Film, so wird selektiv Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert.



Abbildung 11 Schematische Darstellung einer cholesterischen Helix mit eingezeichneten Gitterebenen

Zur Beschreibung der resultierenden Wellenlänge λ dient das Wulf-Braggsche Gesetz, wobei d der Abstand der aufeinander folgenden Ebenen, n der durchschnittliche Brechungsindex und θ der Einfallswinkel des Lichtes ist.

$\lambda = n \bullet 2d \bullet \sin \theta$

Aus obiger Grafik kann man erkennen, daß der Abstand der Ebenen d der halben Ganghöhe p der Helix entspricht. Daraus resultiert, das die Wellenlänge abhängig von der Ganghöhe p der Helix der cholesterischen Phase, dem durchschnittlichen Brechungsindex n und dem Beobachtungswinkel θ ist.

$\lambda_{90^\circ} = \mathbf{n} \bullet \mathbf{p}$

Die Folgerung aus dieser Formel ist, daß die beobachtete Farbe eine Blickwinkelabhängigkeit aufweist. Ein zusätzlicher Effekt ist, daß das reflektierte Licht zirkularpolarisiert ist. Unpolarisiertes monochromatisches Licht kann als eine Kombination von rechts- und linkshändig zirkularpolarisiertem, monochromatischem Licht verstanden werden. Bei Eintritt in den cholesterischen Flüssigkristall wird nur die Komponente reflektiert, welche die gleiche Händigkeit der Helix des Flüssigkristalls aufweist, da nur sie mit der Helix wechselwirken kann. Licht mit entgegengesetzter Händigkeit passiert die Schicht unbehelligt.



Abbildung 12 Reflexionseigenschaften eines linksdrehenden Cholesteren. Die Wellenlänge des reflektierten Lichtes wird durch die Ganghöhe des Cholesteren, die Polarisationsrichtung durch die Richtung der Verdrillung des Cholesteren bestimmt.

Bekannt geworden sind cholesterische Flüssigkristalle in mikroverkapselter Form u.a. als thermochrome Materialien. Die Thermochromie dieser Materialien resultiert aus der Temperaturabhängigkeit³³ der Helixganghöhe und des Brechungsindex. Das Anwendungsgebiet solcher Materialien liegt in der Darstellung günstiger Thermometer oder in der Medizin, wo thermochrome Folien das Aufspüren von überhitztem Gewebe (z.B. bei Tumoren) erleichtern. Neben diesem Anwendungsgebiet werden cholesterische Flüssigkristalle auch in pigmentärer Form³⁴ eingesetzt. Neuerdings ist es einigen Firmen (BASF AG, Wacker Chemie) gelungen, UV-härtbare, cholesterische Mischungen³⁵ als Druckfarben und Lacke einzusetzen. Hierzu werden ein chiraler Gast und ein nematisches Wirtssystem miteinander vermischt. Anders als bei den thermochromen Materialien wird die cholesterische Helix in einem stabilen Polymernetzwerk "eingefroren" und die Farbe wird somit unempfindlich gegenüber Temperatureinflüssen. Durch die Veränderung der

Konzentration des chiralen Gasts im nematischen Wirtssystem läßt sich praktisch jede Farbe des Spektrums einstellen.

Die Anwendung solcher Druckfarben ist für mehrere Gebiete interessant. So ist der Einsatz bei der Herstellung fälschungssicherer Dokumente, zur Abbildung von 3D-Bildern³⁶ oder Herstellung von Breitband-Zirkularpolarisatoren³⁷ schon in naher Zukunft abzusehen.

Auf die Anwendung zur Darstellung von 3D-Bildern soll näher eingegangen werden. Im Gegensatz zu traditionellen Pigmenten oder Farben arbeiten die neuen Druckfarben nach einem Reflexionsmechanismus. Zur Darstellung eines 3D-Bildes werden drei Farben (rot, blau, grün) in beiden Polarisationszuständen (rechts- und linksdrehend) benötigt (in der Praxis hat sich gezeigt, daß auch weiß in beiden Polarisationszuständen benötigt wird). Die reinen Druckfarben sind nahezu farblos, weshalb sie auf eine lichtabsorbierende oder nichtreflektierende Oberfläche aufgebracht werden. Dieses kann z.B. ein schwarzes Blatt Papier sein. Wenn dieses geschehen ist, werden alle anderen Farben von dem schwarzen Papier absorbiert, und nur die Reflexionsfarbe der Druckmischung kann beobachtet werden. Betrachtet man nun dieses Bild mit einem rechts- oder linkshändig polarisiertem Polarisator, wird man nur die Farben sehen, die die gleiche Phase wie der Polarisator besitzen. Für ein 3D-Bild werden das rechte und linke Bild auf der gleichen Fläche, aber mit unterschiedlich polarisierender Farbe aufgebracht. Um dieses 3D-Bild wahrnehmen zu können muß eine Brille mit den beiden unterschiedlichen Polarisatoren getragen werden. So sieht jedes Auge ein differierendes Bild, woraus das Gehirn die Räumlichkeit interpretiert.

1.5 Untersuchungsmethoden für Flüssigkristalle

1.5.1 Allgemeine Untersuchungsmethoden

Das am häufigsten benutze Instrument zur Aufklärung des Phasenverhaltens flüssigkristalliner Substanzen stellt das mit einem Heiztisch ausgestattete Polarisationmikroskop dar.

Für die Präparation wird eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz auf einen Objektträger aufgetragen und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Nach dem Schmelzen der Probe bildet sich, bedingt durch die wirkenden Kapillarkräfte, ein dünner Film aus. Die sich ausbildenden typischen Texturen der Probe können unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden.

Bei einem Polarisationsmikroskop wird das einfallende Licht linear polarisiert. Schickt man das polarisierte Licht durch eine isotrope Probe, durchquert das Licht diese unbeeinflußt. Das durchgehende Licht wird am Analysator, welcher um 90° gegen den Polarisator verdreht ist, vollständig absorbiert. Die Probe erscheint schwarz. Der Brechungsindex eines anisotropen Materials (z.B. ein Kristall oder ein Flüssigkristall) hingegen ist richtungsabhängig. Dadurch wird die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes verändert und kann den Analysator passieren. Die Anordnung innerhalb der Probe verursacht das Auftreten charakteristischer Texturen. Über diese charakteristischen Texturen ist eine relativ sichere Phasenbestimmung möglich. Eine nematische Phase kann in einer Schlierentextur auftreten, wohingegen eine Fächertextur auf eine smektische A-Phase hindeuten kann. Doch auch ölige Streifen oder Malteserkreuze können Anzeichen auf diese sein. Die cholesterische Phase kann in einer Vielzahl von Texturen auftreten. Diese hängen von der Art des Flüssigkristalls und der Ganghöhe der Helix ab. Zusätzlich werden die ausgebildeten Texturen auch von äußeren Faktoren stark beeinflußt. Hierzu zählen u.a., ob die Probe ab- oder unabgedeckt ist, die Glasoberfläche behandelt ist, oder das Einwirken mechanischer, elektrischer oder magnetischer Kräfte. Die Schlierentextur einer nematischen Phase kann nur auftreten, wenn die Moleküle homogen ausgerichtet sind, z.B. wenn die Moleküle parallel zur Glasoberfläche liegen. Ist die Glasfläche jedoch mit einem Tensid behandelt worden, richten sich die Moleküle rechtwinkelig zu dieser aus. In diesem Fall liegt die optische Achse der Moleküle parallel zu der des durchtretenden Lichtes. Aus diesem Grund wird das Licht von der Probe nicht beeinflußt und am Analysator absorbiert. Diese homeotrope Textur besitzt ein schwarzes Erscheinungsbild. Diese Art von Textur kann auch bei der smektischen A-Phase auftreten.

Gewöhnlich sind die Texturen, die nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase erhalten werden, besser definiert als die, die beim Aufschmelzen auftreten. In manchen Fällen ist es schwierig zu erkennen, ob sich eine Probe im flüssigkristallinen oder kristallinen Zustand befindet. Die Viskosität einer Probe hängt von der Organisation innerhalb der Phase ab. Nematische Phasen besitzen eine niedrige Viskosität, wohingegen smektische, kolumnare und die meisten cholesterischen Phasen hoch viskos sind. In manchen Fällen ist es nötig das Deckgläschen der Probe zu bewegen, damit man erkennt, daß die Probe nicht kristallin ist. Die Textur eines Flüssigkristalls verformt sich, wohingegen der kristalline Film zerbricht. Ein weiterer wichtiger Hinweis ist die Art der Ausbildung der Mesophase. So kann sowohl die cholesterische Phase als auch die smektische A-Phase eine Fächertextur aufweisen. Beim Abkühlen bildet sich die cholesterische Fächertextur jedoch aus Tröpfen und die smektische Fächertextur aus Batonettes. Mischungsstudien (oder Kontaktpräparationen) geben weitere Informationen für die Einstufung eines Flüssigkristalls. Hierbei wird die Mischbarkeit einer bekannten flüssigkristallinen Verbindung mit einer unbekannten flüssigkristallinen Verbindung untersucht. Wenn sich die beiden Verbindungen vermischen und eine ungestörte Textur ausbilden, besitzen sie die gleiche Mesophase. Sollten sich die beiden Substanzen nicht mischen, bedeutet dieses nicht, daß sie nicht die gleiche Mesophase aufweisen. Für Kontaktpräparationen sollten die zu untersuchenden Substanzen chemisch vergleichbare Strukturen aufweisen, z.B. sind amphilphile Verbindungen im allgemeinen nicht kompatibel mit nicht-amphiphilen Verbindungen, obwohl beide eine smektische A-Phase aufweisen können.

Andere Untersuchungsmethoden stellen die Röntgenstreuung, als auch die kalorimetrischen Methoden (DSC, DTA) dar.

1.5.2 Untersuchungmethoden für die HTP-Bestimmung

Ein Teilaspekt der Arbeit bestand in der Aufgabe, das Verdrillungsvermögen β eines Dotierstoffes, ausgedrückt als HTP-Wert (*helical twisting power*), und die Händigkeit der induzierten Helix zu bestimmen.. Der HTP-Wert gibt an welche Ganghöhe der Helix man bei einer bestimmten Konzentration des Dotierstoffes in einem definierten Wirtsystem erhält. Um eine Selektivreflexion im sichtbaren Bereich des Lichtes zu erhalten, muß die Ganghöhe der Helix einen Wert zwischen 350 - 700 nm aufweisen.

Zur Ermittlung des HTP-Wertes ist es nötig, für mindestens zwei Mischungen unterschiedlicher, bekannter Konzentration die Ganghöhe der induzierten Helix zu bestimmen. Die Bestimmung der Ganghöhe kann auf zwei verschiedene Methoden erfolgen:

Bestimmung des Selektivreflexionsmaximums²²:

Bei dieser Methode wird das Reflexionsspektrum der Mischung aufgenommen. Durch die Bestimmung der Wellenlänge des Selektivreflexionsmaximums λ_0 kann direkt auf die Ganghöhe p der Helix geschlossen werden. Hierbei findet das Braggsche Gesetz (2dsin θ =n λ , wobei d = 1/2*p) seine Anwendung. Eine Besonderheit des reflektierten Lichtes ist, daß es zirkularpolarisiert ist. Diese Eigenschaft ermöglicht es, auf einfachste Weise die Händigkeit der Helix zu bestimmen. Nur Licht, welches die gleiche Händigkeit der Helix aufweist, kann mit dem Gitter in Wechselwirkung treten, und damit reflektiert werden. Diese Methode kann jedoch nur dann angewendet werden, wenn die zu messenden Ganghöhen klein, d.h im Bereich des sichtbaren Lichtes, sind. Bestimmung durch die Grandjean-Cano-Methode^{38, 39}:

Bei dieser Methode wird die Mischung zwischen eine planparallele Glasplatte und eine plankonvexe Linse gebracht. Bei der Betrachtung mit einem Polarisationsmikroskop erscheinen konzentrische Ringe, die Grandjean-Cano-Linien, welche den Orten gleicher Schichtdicke folgen. Der Abstand zweier Ringe entspricht der halben Ganghöhe der Helix. Durch die Beschichtung der Linsenoberfläche mit Polyvinylalkohol und anschließendem Reiben mit einem Zellstofftuch erreicht man eine definierte Orientierung in Reibrichtung an der Grenzfläche. Durch diese erzwungene Randorientierung bilden sich ungestörte Helices nur dort aus, wo die Schichtdicke einem Ganzzahligen der halben Ganghöhe entspricht (Fall a). Zwischen diesen ungestörten Helices liegen Gebiete, in denen die Helices liegen eine gestreckte und eine um 180° starker verdrillte, gestauchte Helix nebeneinander vor. Dort stoßen Moleküle aneinander, deren Orientierung um 90° verdreht sind.



 Abbildung 13
 Schematische Darstellung der Helices im Keilspalt

 a ungestört
 • Moleküllängsachsen senkrecht zur Zeichenebene

 b gestreckt
 - Moleküllängsachsen in Zeichenebene

 c gestaucht
 x Disklination

Es ergeben sich Punktdisklinationen, die aufgrund der Geometrie des Präparates als konzentrische Kreise zu beobachten sind. Ab einer Helixlänge p treten mehrere Punkte innerhalb einer Berührungsfläche bc auf, an denen die Moleküle unter einem Winkel von nahezu 90° zueinander stehen. Dieses führt zu einer Verbreiterung der Grandjean-Cano-Linien. Durch eine geeignete Wahl der Linse kann dieser Effekt jedoch vernachlässigbar klein

gehalten werden. Zur Bestimmung der Helixganghöhe wird der Abstand zweier benachbarter Grandjean-Cano-Linien gemessen. Bei bekannten Linsenkrümmungsradius R, und der Differenz der Radiusquadrate zweier benachbarter Grandjean-Cano-Linien Δr^2 , kann nach der folgenden Beziehung die Ganghöhe p errechnet werden.

$$p = \frac{\Delta r^2}{R}$$

Zur Bestimmung des Drehsinns der Helix wurde die Messung mit monochromatischem Licht durchgeführt und die auftretenden Interferenz-Linien beim Verdrehen des Analysators beobachtet. Wurde der Analysator zu größeren Winkeln verdreht, z.B. von 90° nach 180°, so



Abbildung 14 Schematische Darstellung der Meßanordnung nach Kuball⁴⁰

wandern beim Vorliegen einer L-Helix die Interferenzringe nach außen⁴¹. Der Vorteil dieser Meßanordnung ist es, daß die Probe während der Messung unberührt bleibt. Für die

Präparation wird ein kleiner Tropfen der homogenen Mischung auf eine orientierte Glasplatte gegeben, die orientierte Linse aufgesetzt, zentriert und der Heiztisch geschlossen. Durch die federnd gelagerten Heizplatten des Heiztisches wird für einen konstanten Linsenandruck gesorgt und die Reproduziertbarkeit der Präparation gewährleistet.

Unter dem Polarisationsmikroskop können die Grandjean-Cano-Linien beobachtet werden. Mittels einer Digitalkamera und einer Videokarte kann das erhaltene Bild digitalisiert und rechnergestützt ausgewertet werden. Vier konzentrische Kreise, wobei der innerste den Bezugspunkt darstellt, werden mit den aufgenommenen konzentrischen Kreisen des Computerbildes zur Deckung gebracht. Der Abstand der äußeren Ringe berechnet sich nach oben aufgeführter Formel. Aus dem vorher eingegebenen Linsenradius wird dann die Helixganghöhe berechnet. Um einen zuverlässigeren Wert zu erhalten, wird bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und eine anschließende Regression durchgeführt.

Die Vorteile dieser Meßanordnung sind

- sehr geringe Temperaturgradienten innerhalb der Probe
- sehr gute Temperaturkonstanz während der Messung
- schnelle Temperierung der Probe
- ♦ großer Meßbereich
- Minimisierung der Auswertungsfehler durch Rechnervorgaben

Es ergeben sich folgende Nachteile

- Präparationsschwierigkeiten durch die Linsen
- geringes Beobachtungsfeld durch die Geometrie der Heizplatten

1.6 Literatur

- ¹ R. Virchow, *Virchows Arch.* **1854**, *6*, 571-585.
- ² F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421-441.
- ³ O. Lehmann, Z. Phys. Chem. **1889**, 4, 462-472.
- ⁴ D. Vorländer, Z. Phys. Chem. 1923, 105, 211-254.
- ⁵ J.I. Pankove (Editor), *Topics in Applied Physics 40: Display Devices*, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- ⁶ H. Falk, P. Laggner, *Oesterr. Chem. Z.* **1988**, *89*, 251-258.
- ⁷ J.S. Patel, Annu. Rev. Mater. Sci. **1993**, 23, 269-294.
- ⁸ V. Vill, Adv. Mater. **1994**, 6, 527-528.
- ⁹ S.T. Lagerwall, N.A. Clark, J. Dijon, J.F. Clerc, *Ferroelectrics* **1989**, *94*, 3-62.
- ¹⁰ V. Vill, *Landolt-Börnstein, New Series*, Volume IV/7a bis IV/7f, **1992-1995**.
- ¹¹ V. Vill, LiqCryst Liquid Crystal Database, Fujitsu Kyushu Systems Ltd., Fukuoka
- (Japan) 1999; LCI Publisher, Hamburg 1999.
- ¹² C. Tschierske, Prog. Polym. Sci. 1996, 21, 775-852.
- ¹³ D. Demus, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 75-110.
- ¹⁴ S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3-14.
- ¹⁵ H. Sackmann, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *21*, 239-273.
- ¹⁶ E.W. Meijer, B.L. Feringa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1993, 235, 169-180.
- ¹⁷ H. de Vries, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 219-226.
- ¹⁸ R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. Phys. (Paris), Lett. 1975, 36, L69-L71.
- ¹⁹ N.A. Clark, S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 1980, 36, 899-907.
- ²⁰ P.P. Crooker, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 751-775.
- ²¹ J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pidnak, J.S. Patel, *Nature* **1989**, *337*, 449-452.

²² G. Solladié, R.G. Zimmermann, Angew. Chem. 1984, 96, 335-349; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1984, 23, 348-361.

²³ H.J. Deußen, P.V. Shibaev, R. Vinokur, T. Bjørnholm, K. Schaumburg, K. Bechgaard, V.P. Shibaev, Liq. Cryst. 1996, 21, 327-340.

 ²⁴ D.J. Tildesley, *Faraday Discuss* 1995, *100*, C29-C45.
 ²⁵ a) R. Memmer, H.G. Kuball, A. Schönhofer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993, *97*, 1193-1199; b) R. Memmer, H.G. Kuball, A. Schönhofer, Liq. Cryst. 1995, 19, 749-753; c) M. Schumacher, E. Demikhov, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993, 97, 1199-1205; d) R.A. Pelcovits, Liq. Cryst. 1996, 21, 361-364.

- ²⁶ W.J.A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *12*, 237-244.
- ²⁷ H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. 1974, 78, 869-874.
- ²⁸ V. Vill, *Dissertation*, Universität Münster, **1990**.
- ²⁹ M. Srinivasarao, L. Padilla, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997, 479, 117-128.
- ³⁰ A.C. Neville, S. Caveney, *Biol. Rev.* **1969**, *44*, 531-562.
- ³¹ M.F. Land, J. Exp. Biol. 1966, 45, 83-99.
- ³² A.F. Huxley, J. Exp. Biol. 1968, 48, 227-234.
- ³³ P.N. Keating, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1969, 8, 315-326.
- ³⁴ a) S.M. Faris, U.S. Patent 5.364.557 (1994); Chem. Abstr. 1995, 122, P58460d, b) S.M. Faris, U.S. Patent 5.457.554 (1995)

- ³⁵ F. Meyer, *Farbe&Lacke* **1998**, *104*, 28-31.
- ³⁶ L. Cardillo, D. Swift, J. Merrit, J. Imaging Sci. Technol. **1998**, 42, 300-306.
- ³⁷ V.L. Aristov, S.P. Kurchatkin, M.V. Mitrokhin, V.P. Sevostyanov, Mol. Cryst. Liq. Cryst.
- Sci. Technol. Section C 1998, 9, 123-130.
- ³⁸ M.F. Grandjean, Compt. Rend. 1921, 172, 71-74.
- ³⁹ R. Cano, Bull. Soc. Fr. Mineralog. Cristallogr. 1968, 91, 20-27.
- ⁴⁰ T. Blümel, *Diplomarbeit*, Paderborn **1980**.
 ⁴¹ P.R. Gerber, Referat 10. Freiburger Arbeitstagung "Flüssigkristalle" **1980**.

Kapitel 2

Aufgabenstellung und Zielsetzung

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Polymerisierbare cholesterische Flüssigkristalle haben zukunftsorientierte technische Anwendungen wie z.B. als Breitband-Polarisatoren oder Effektfarbstoffe. Für eine großtechnische Produktion braucht man jedoch neben einer sehr preisgünstigen nematischen Komponente auch einen im Preis erschwinglichen chiralen Dotierstoff, der die cholesterische Phase induziert. Doch neben dem Preis hängt der industrielle Einsatz chiraler Dotierstoffe auch von weiteren Faktoren ab. Beim Einsatz eines chiralen Dotierstoffes sollte dieser folgende Eigenschaften aufweisen :

- kompatibel zur nematischen Komponente
- hohes Verdrillungsvermögen (HTP > $20 \,\mu m^{-1}$)
- bifunktionell
- basierend auf dem "chiral pool"
- einfache Synthese
- beide Drehsinne möglich

Kohlenhydrate stellen einen in großen Mengen preisgünstig verfügbaren Rohstoff dar und besitzen bereits eine in hohem Maße natürlich definierte Chiralität. Mittels einfacher Synthesewege ist eine große Anzahl an funktionellen Derivaten zugänglich. Weinsäure stellt, neben den Kohlenhydraten, eine der wichtigsten Ausgangssubstanzen zur Darstellung chiraler Grundgerüste dar. Vorangehende Arbeiten haben gezeigt, daß Dianhydrohexitderivate konfigurationsabhängig gute Dotierstoffeigenschaften in cholesterischen und ferroelektrischen Mischungen zeigen; desgleichen Dihydroxytetrahydrofuranderivate, die gute Dotierstoffeigenschaften in ferroelektrischen Mischungen aufweisen.



Abbildung 1 Chirale Grundgerüste bekannter Dotierstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden, ausgehend von Kohlenhydraten und Weinsäure, eine Anzahl verschiedenster chiraler Grundgerüste mittels einfacher und effizienter Synthesen dargestellt. Anschließend wird versucht, die so erhaltenen Grundgerüste mit unterschiedlichen Mesogenen zu verknüpfen. Die resultierenden Dotierstoffe werden daraufhin auf ihr molekulares Verdrillungsvermögen untersucht.

Ausgehend von diesen Untersuchungen und unter Berücksichtigung des vorgestellten Modells zur Abschätzung des Verdrillungsvermögens sollen die Möglichkeiten und Grenzen dieses Modelles bestimmt werden.

Kapitel 3

Synthese von chiralen Tetraoxadecalinen aus D-Ribose

3.1 Einleitung

Bedingt durch die fehlerhafte Deutung, daß die vollständige Hydrierung aromatischer Systeme zum Verlust bzw. zu einer starken Einschränkung des mesomorphen Existensbereiches führe¹⁻³, wurde in früheren Zeiten der Einbau solcher Strukturelemente vermieden. Daß der Einsatz dieser Strukturelemente für das flüssigkristalline Verhalten von Vorteil sein kann⁴⁻⁷, wurde in den 70iger Jahren z.B. beim Einbau *trans*-1,4-disubstituierter Cyclohexanbausteine bei den Phenylcyclohexanen (PCH`s) deutlich. Angeregt durch diese Erkenntnis wurden neuartige Nematogene auch mit anderen, gesättigten carbocyclischen Bauelementen synthetisiert. Bauelemente dieser Art können u.a. 1,3-Dioxan- oder 1,3-Dithianstrukturen⁸⁻¹⁰ enthalten. Auch *trans*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Systeme, welche zwei anellierte 1,3-Dioxaneinheiten enthalten, wurden synthetisiert¹¹. Sie können durch die einfache Kondensation von meso-Erythrit und Benzaldehyden gewonnen werden. Sie sind selbst flüssigkristallin, doch fehlt ihnen durch ihren symmetrischen Aufbau die Chiralität.



Abbildung 1 Mögliche Ansatzpunkte zur Darstellung eines chiralen trans-1,3,5,7-Tetraoxadecalinsytems

Der Einbau von Chiralität in dieses System kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Ein Weg besteht in der Substitution eines Sauerstoffatoms des Ringsystems gegen eine Methylengruppe. Ein einfacher, praktikabler Ansatz geht über die Synthese von 2,3-Didesoxy-C-arylglycosiden. Über diesen Grundbaustein erschließt sich eine große Anzahl möglicher chiraler Flüssigkristalle¹². Ein anderer Weg besteht in einer lateralen Substitution des *trans*-Tetraoxadecalingerüstes. Für die Synthese bietet sich hier u.a. der Einsatz von Diethylthioacetal-D-ribose¹³ oder –arabinose¹⁴ an.
3.2 Synthese von Dithioacetalen

In der Kohlenhydratchemie stellen Dithioacetale in erster Linie Ausgangsverbindungen für die Synthese acyclischer Monosaccharid-Derivate dar. Sie sind unter den meisten Reaktionsbedingungen stabil und weisen sowohl eine hohe Säure- als auch Basenstabilität auf. Behandelt man ein Monosaccharid mit einem Mercaptan in konzentrierter Salzsäure¹⁵, so tritt bereits nach kurzer Zeit in der Kälte eine heftige Reaktion ein. Im Gegensatz zu einer Umsetzung mit Alkoholen stellt man bei Mercaptanen ein Überwiegen des Dithioacetals gegenüber dem Thioglykosid fest. Dieser Unterschied ist durch die sehr verschiedenen Eigenschaften des Schwefelatoms im Vergleich zum Sauerstoffatom erklärbar. Die Reaktion ist kinetisch kontrolliert und führt wegen der stärkeren Nukleophilie des Schwefelatoms im Vergleich zum Sauerstoffatom.



Abbildung 2 Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Dithioacetalen am Beispiel von D-Ribose

Im Gegensatz zu den meisten Mercaptalaldosen, die gut aus wäßriger Lösung auskristallisieren, löst sich Diethylthioacetal-D-ribose sehr gut in Wasser¹⁶. Ursprünglich isolierte man leicht lösliche Mercaptale aus dem stark sauren Reaktionsgemisch, indem man die Salzsäure mit Blei- oder Silbercarbonat ausfällte, und die zurückbleibende Mercaptal-Lösung einengte. Aufgrund der schlechten Filtriertbarkeit der Niederschläge war die Aufarbeitung umständlich und zeitaufwendig. Mit dem Einsatz von Anionenaustauschern gestaltet sich die Entfernung der Chlorid-Ionen wesentlich komfortabler. Hierzu wird der mit Wasser verdünnte Reaktionsansatz durch eine mit aktiviertem Anionenaustauscher gefüllten

Säule filtriert. Während die Salzsäure quantitativ zurückgehalten wird, passiert das lösliche Mercaptal die Säule. Es wird direkt durch das Eindampfen des Filtrates gewonnen. Das bei der Reaktion als Nebenprodukt auftretende S-Ethyl-D-ribosid kann durch einmalige Umkristallisation vollständig entfernt werden.

3.3 Synthese der Reaktionspartner

Die Reaktionspartner der Zuckerkomponente auf dem Weg zu den Tetraoxadecalinen sind aromatische Aldehyde und Arylboronsäuren. Sie werden alle über klassische Reaktionswege dargestellt.



Abbildung 3 Synthese von p-Alkoxyphenylboronsäuren und p-Alkoxybenzaldehyden

Das wohl wichtigste Verfahren für die Darstellung unsymmetrischer Ether stellt die Williamsonsche Ethersynthese¹⁷ dar. Hierbei wird ein Phenolat bzw. Alkoholat mit einem Alkylhalogenid umgesetzt. Bei der klassischen Variante wird ein Alkohol mit Natrium oder Kalium zum entsprechenden Alkalialkoholat umgesetzt, das dann mit einem Alkylhalogenid unter S_N 2-Bedingungen zum unsymmetrischen Ether abreagiert. Phenole lassen sich aufgrund der höheren Acidität schon mit Alkalihydroxiden oder Kaliumcarbonat in Aceton¹⁸ in das entsprechende Phenolat überführen. Eine wichtige Konkurrenzreaktion bei Phenoxiden ist die

C-Alkylierung, welche bei geeignetem Lösungsmittel die Hauptreaktion darstellt. Im Laufe der Zeit hat sich eine Reihe verschiedenartiger Varianten herausgebildet. So werden Alkalimetallamide als Basen, oder Alkyltosylate als Alkylierungsmittel eingesetzt. Die hier aufgeführte Modifikation der Williamsonschen Ethersynthese stellt eine fest-flüssig-Phasentransferkatalyse ohne Lösungsmittel^{19,20} dar. Zuerst läßt man das Phenol und feingemörsertes Kaliumhydroxid im festen Zustand in Gegenwart des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 (Trioctylmethylammoniumchlorid) miteinander reagieren. Nach Zugabe des Alkylhalogenids und mehrstündigem Sieden wird die flüssige Phase abgetrennt und destillativ aufgereinigt. Die Zugabe von Aliquat 336, ein Tetraalkylammoniumsalz, bewirkt eine Beschleunigung der Reaktion. Das sich bildende Tetraalkylammoniumphenolat ist eine weichere und damit reaktivere Spezies als das Anfangs gebildete Kaliumphenolat. Weiterhin besitzt es eine größere Löslichkeit in der organischen Phase, die aus dem Alkylierungsreagens und dem gebildeten Produkt besteht.



Abbildung 4 Schematische Darstellung einer fest-flüssig phasentransferkatalysierten Veretherung

Die Darstellung von aromatischen Boronsäuren ist auf zwei Wegen möglich; entweder durch die Grignardreaktion eines bromierten Aromaten²¹ und Umsetzung mit Tributylborat in Tetrahydrofuran²² oder durch die Reaktion des Arylbromids mit n-Butyllithium bei –70°C in Tetrahydrofuran und anschließender Zugabe von Trimethylborat²³. Nach der Behandlung mit wäßriger Säure kann die freie Boronsäure oder ihr cyclisches Trimer erhalten werden. Die Reaktion mit n-Butyllithium ist aufgrund der vereinfachten Aufarbeitung und der sauberen Produkte vorzuziehen.

3.4 Synthese der Tetraoxadecalinsysteme

D-Ribosediethyldithioacetal stellt mit vier Hydroxygruppen ein relativ einfaches Kohlenhydratderivat dar. Die vollständige Umsetzung mit aromatischen Aldehyden bzw. Boronsäuren kann theoretisch zu einem Gemisch von drei Strukturisomeren führen. Bei der Umsetzung mit Aldehyden können zusätzlich Enantiomeren- bzw. Diastereomerengemische entstehen, bedingt durch die Bildung zweier neuer Stereozentren.



Abbildung 5 Mögliche Strukturisomere bei der Umsetzung von D-Ribosediethyldithioacetal mit aromatischen Aldehyden bzw. Boronsäuren (X = CH, B)

3.4.1 Umsetzung mit aromatischen Aldehyden

Bei der Umsetzung mit aromatischen Aldehyden werden im allgemeinen keine komplexen Reaktionsgemische beobachtet. Dieses liegt an verschiedenen Faktoren. Meist sind die Reaktionsbedingungen so geartet, daß das thermodynamisch stabilste Produkt gebildet wird. Unter diesen Umständen gibt es eine Anzahl von Regeln^{24,25}, die die sterischen Faktoren des Substrates und des Aldehyds berücksichtigen. So liefern Aldehyde in der Regel 6-gliedrige 1,3-Dioxan-Ringe, da diese thermodynamisch stabiler sind als 5-gliedrige 1,3-Dioxolan-Ringe²⁶. Für die Umsetzung von Polyhydroxyalkoholen mit Aldehyden gelten folgende Regeln:

- Eine sekundäre Hydroxygruppe in β-Position mit *cis*-Konformation begünstigt die Acetalbildung (βC-Ring)
- Eine sekundäre Hydroxygruppe in γ-Position mit *trans*-Konformation begünstigt die Acetalbildung (γT-Ring)
- Eine primäre und eine sekundäre Hydroxygruppe in β-Position begünstigen die Acetalbildung (β-Ring)
- Ein β C-Ring ist stabiler als ein β -Ring
- Ein α -Ring kann ausgebildet werden, wenn ein β -Ring unzulässig ist

Je nach Ringweite und sterischer Anordnung der acetalbildenden Hydroxygruppen werden die Acetalringe als β C-, β -, α -, α T-, β T- oder γ T-Ringe bezeichnet. Es konnte gezeigt werden, daß diese Regeln auch für Benzylidenaldosemercaptale^{27,28} Gültigkeit besitzen. Demnach sitzen bei Dibenzyliden-D-ribose-mercaptalen²⁹ die beiden Benzylidengruppen in 2,4- (β C-Ring) und 3,5-Stellung (β -Ring). Da die Phenylgruppe unter thermodynamischer Kontrolle stets die äquatoriale Lage einnimmt, entsteht nur ein Diastereomer.

Benzylidenacetale und deren Derivate stellen eine weit verbreitete Schutzgruppe für 1,2- und 1,3-Diole in der organischen Chemie dar³⁰. Im Rahmen dieser Arbeit wurden p-Alkoxybenzaldehyde mit D-Ribosediethyldithioacetal unter den gängigen Bedingungen umgesetzt (z.B. ZnCl₂/PhCHO, HCl/PhCHO, Ionenaustauscher (H⁺-Form)/PhCHO). Bedingt durch die problematische Aufarbeitung und/oder Kristallisationsprobleme, hervorgerufen durch das p-Alkoxybenzaldehyd, erwiesen sich diese Varianten als nicht praktikabel. Bei einem von Peters³¹ beschriebenen Verfahren werden die Reaktionspartner in DMF in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure und Trimethylorthoformiat von am Rotationsverdampfer umgesetzt. Bei 60°C Wassertemperatur und einem angelegten Druck von 20-25 mbar destilliert bei der Reaktion freiwerdendes Methanol unter Verschiebung des



Abbildung 6 Darstellung von 2,4;3,5-Di-O-p-alkoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetalen

Reaktionsgleichgewichtes ab. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf eiskalte Kaliumcarbonat-Lösung gegeben. Das Produkt wird als weißer Niederschlag erhalten. Sämtliche dargestellten Tetraoxadecalinderivate sind wegen ihrer Bisacetalstruktur und der p-Alkoxysubstitution des Aromaten sehr empfindlich gegen saure Hydrolyse; selbst gegenüber Deuterochloroform.

Ein weiterer wertvoller Baustein zur Synthese chiraler Dotierstoffe stellt das Monobenzyliden-D-ribosemercaptal dar. Durch die Anwendung der vorherigen Regeln, und mit der Information, daß β C-Ringe stabiler als β -Ringe sind, ergibt sich die Struktur der zu erhaltenden Verbindung als 2,4-O-p-Alkoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal. Auch sie ist über die vorhin genannte Acetalisierungsmethode einfach darzustellen.



Abbildung 7 Darstellung von 2,4-O-p-Alkoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal

3.4.2 Umsetzung mit aromatischen Boronsäuren

Im aromatischen Aldehyden Umsetzung Gegensatz zu ist über die von Polyhydroxyverbindungen mit aromatischen Boronsäuren nur wenig bekannt. Generell sind Boronsäuren in der Lage Ringgrößen von fünf bis neun auszubilden, wobei die höheren Ringgrößen eher selten vorkommen. Über die Stabiltät von 6- und 5-Ringsytemen gibt es keine einheitlichen Daten³². Im allgemeinen wird angenommen, daß 6-Ringsysteme, bedingt durch Bindungsabstände und -winkel, stabiler sind als 5-Ringsysteme. Diese Daten wurden durch neuere Untersuchungen³³ an D-Threitol, mittels ¹H, ¹¹B, ¹³C-NMR sowie Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt. Dabei wurde festgestellt, daß als einziges Produkt D-Threitol-1,3:2,4-bis(arylboronat) auftritt. Theoretische Berechnungen mittels des Kraftfeldes MM3 konnten keinen vernünftigen Grund aufzeigen, weshalb ausschließlich das 1,3:2,4-Produkt gebildet wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Bis(p-alkoxyphenylboronate) aus D-Ribosediethyldithioacetal scheinen die vorangegangenen Untersuchungen jedoch zu bestätigen. Sowohl die vorgegebene R-Konfiguration der 2-,3- und 4-Position als auch die gemessenen Kopplungskonstanten ${}^{3}J_{2,3}$, ${}^{3}J_{3,4}$ und ${}^{3}J_{4,5b}$ deuten auf einen Winkel zwischen den

einzelnen Kopplungspartnern von ca. 180° hin. Bemerkenswert ist auch die Anordnung der um 90° verdrehten Seitenkette zum Ringsystem (s. Abb 8).



Abbildung 8 3D-Model von D-Ribosediethyldithioacetal-2,4:3,5-bis(p-alkoxyphenylboronat) mit Angabe der gefundenen ¹H, ¹H-Kopplungskonstanten (zur besseren Übersicht wurden die *para*-Alkoxygruppen nicht mit eingezeichnet)

So schwierig wie sich die Strukturermittlung der Boronsäureester gestaltet, so einfach ist ihre Synthese. Die Bildung der Boronsäureester erfolgt meist spontan, wenn die Tetrolverbindung und die Boronsäure in einem geeigneten Lösungsmittel zusammengegeben werden. Zur Forcierung der Reaktion werden die Reaktionspartner in warmen Toluol gelöst und dieses, zur azeotropen Entfernung des entstehenden Reaktionswassers, mehrfach unter vermindertem Druck abdestilliert. Die anschließende Umkristallisation liefert den reinen Boronsäureester.



Abbildung 9 Umsetzung von D-Ribosediethyldithioacetal zu den entsprechenden Boronsäureestern

Die Umsetzung von 2,4-O-p-Alkoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal mit p-Alkoxyboronsäuren auf die oben beschriebene Weise liefert den gemischten 2,4-p-Alkoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal-3,5-p-alkoxyphenylboronsäureester. Dieser Reaktionsschritt besticht durch seine Einfachheit in Durchführung und Aufarbeitung. Der besondere Vorteil dieser Reaktionsstrategie ist, daß erst im letzten Reaktionsschritt das endgültige Substitutionsmuster des fertigen Produktes bestimmt wird. Somit ist auch eine Substitution mit unterschiedlichen Substituenten an den jeweiligen Aromaten denkbar.



Abbildung 10 Darstellung eines gemischten 2,4-Benzyliden-3,5-boronsäuresters

3.5 Eigenschaften der dargestellten Tetraoxadecaline

In reiner Substanz bildet keine der dargestellten Tetraoxadecalinverbindungen eine flüssigkristalline Phase aus, obwohl diese eine stäbchenförmige Molekülstruktur aufweisen. Diese Beobachtung kann durch die starke Raumausfüllung der Diethyldithioacetalgruppe erklärt werden. Durch ihre vermutlich antiparallele Anordnung zum starren Hauptgerüst verursacht sie eine zusätzliche Störung.

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)
<u>11</u>	103.7
<u>12</u>	100.2
<u>13</u>	107.0
<u>17</u>	163.4
<u>18</u>	148.5
<u>19</u>	132.7
<u>20</u>	125.2
<u>21</u>	107.1
22	99.4

Tabelle 1 Schmelzpunkte der dargestellten trans-1,3,5,7-Tetraoxadecaline

Die Tetraoxadecalinverbindungen <u>17</u> – <u>22</u>, welche ein bzw. zwei Boronsäureestergruppen enthalten, haben eine große Tendenz zur Kristallisation. Im Gegensatz dazu lassen sich die Dibenzylidene <u>11</u> – <u>13</u> besser unterkühlen. Bei der Betrachtung der Schmelzpunkte (Tab. 1) Bei Kontaktpräparation mit p-(n-Butyl)-p'-methoxyazoxybenzol (NIV) induzieren alle dargestellten Tetraoxadecalinverbindungen eine cholesterische Phase. Bei allen Verbindungen ist eine Fingerprint-Textur (große Ganghöhe) sowie eine Fächer-Textur (kleine Ganghöhe) zu beobachten. Die Verbindungen <u>11</u> – <u>13</u>, welche eine Dibenzylidenstruktur aufweisen, haben das Auftreten einer Helixinversion (Übergang einer rechtsdrehenden zu einer linksdrehenden Helix) gemeinsam. Dabei verschiebt sich das Auftreten der Inversion bei Verbindungen mit größerer Kettenlänge zu kleineren Konzentrationen. Eine genauere Untersuchung scheiterte am guten Kristallisationsverhalten der Verbindungen. Bedingt durch das Eingangs erwähnte gute Kristallisationsverhalten von <u>17</u> – <u>22</u> ist es schwierig, im Kontakt höhere Konzentrationen zu erreichen. Die Kristallisation setzt vor der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ein und erschwert deshalb die genauere Untersuchung der auftretenden Texturen.

Zur Untersuchung des Verdrillungsvermögens wurden beispielhaft für die einzelnen Grundgerüste die Verbindungen <u>13</u>, <u>19</u> und <u>22</u> vermessen. Dazu wurde eine bestimmte Menge (1-4 Gew.%) der jeweiligen Verbindung in der kommerziell erhältlichen nematischen Flüssigkristallmischung ZLI1840 (Merck) unter Erhitzen gelöst und anschließend nach der Grandjean-Cano-Methode vermessen.

Verbindung	HTP (μm^{-1}) in ZLI180
<u>13</u>	0.2
<u>19</u>	3.0
22	1.3

Tabelle 2 HTP-Werte ausgewählter trans-1,3,5,7-Tetraoxadecaline

Aus der Tabelle 2 ist eindeutig ersichtlich, daß sich das Verdrillungsvermögen linear mit der Anzahl der eingebauten Boronsäureester erhöht. Die Löslichkeit verhält sich gegenläufig. Die Klärpunkte der Mischungen sind gegenüber ZLI1840 erniedrigt, d.h. daß der Dotierstoff als Verunreinigung erkannt wird. Keine der hier untersuchten Verbindungen ist in der Lage einen Helixganghöhe zu induzieren, die im Bereich des sichtbaren Lichtes liegt.

<u>3.6 Experimenteller Teil</u>

Allgemeine Angaben

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch (DC) auf Kieselgel-Fertigfolien (Merck, GF 254) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption und/oder Besprühen mit 15% iger ethanolischer Schwefelsäure und nachfolgender Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen wurden durch Flash-Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck, 230-400 mesh, Korngröße 0.04 - 0.063 mm) durchgeführt.

NMR-Spektren wurden im Servicebetrieb mit einem Bruker WM400 (400 MHz bei ¹H, 100.6 MHz bei ¹³C) oder einem Bruker DRX500 (500 MHz bei ¹H, 125.7 MHz bei ¹³C) Spektrometer aufgenommen. Interner Standard war Tetrametylsilan ($\delta = 0$ ppm). Die Auswertung der Spektren erfolgte nach 1. Ordnung. Eine Zuordnung der Signale (Angaben in ppm) wurde, wenn erforderlich, mit Hilfe von ¹H, ¹H- bzw. ¹H, ¹³C-COSY-Experimenten vorgenommen. MALDI-TOF-Spektren wurden mit einem Bruker-Saxonia BIFLEX III-Spektrometer (337nm N₂-Laser, 45% Leistung) aufgenommen. Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) verwendet. Die Optischen Drehungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 oder 243 in 10 cm Küvetten bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) bestimmt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte und der flüssigkristallinen Phasen erfolgte an einem Olympus BH-Polarisationsmikroskop, ausgerüstet mit einem Mettler-Heiztisch FP 82. Die Phasenzuordnung geschah aufgrund charakteristischer Strukturen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1: Veresterung nach der DCC-Methode

Eine Lösung der Carbonsäure (1 mmol), N,N⁴-Dicyclohexylcarbodiimid (1.1 mmol), des Alkohols (1.1 mmol) und des Katalysator (4-DMAP bzw. 4-Pyrrolidinopyridin) (0.1 mmol) in Dichlormethan (5 ml) wird bis zur vollständigen Umsetzung bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete N,N⁴-Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert.

AAV 2: Veresterung nach der Carbonyldiimidazol-Methode

Variante A:

Eine Suspension von Carbonyldiimidazol (1.1 mmol) in einer Lösung aus der Carbonsäure (1 mmol) in THF (5 ml) wird für 2 h bei 45°C gerührt. Diese Mischung versetzt man mit dem Alkohol (1 mmol) und erhitzt für weitere 2-10 h auf 66°C. Anschließend wird die Lösung im Vakkum eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch bzw. durch Umkristallisation gereinigt.

Variante B:

Eine Suspension von Carbonyldiimidazol (1.1 mmol) in einer Lösung aus der Carbonsäure (1 mmol) in THF (5 ml) wird für 2 h bei 45°C gerührt. Diese Mischung versetzt man mit dem Alkohol (1 mmol) und einer Natriumimidazol-Lösung (50 µmol entspricht 0.25 ml einer 0.2 M-Lsg.) und erhitzt für weitere 2-4 h auf 66°C. Anschließend wird die Lösung im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch bzw. durch Umkristallisation gereinigt.

AAV 3: Veresterung nach der BOP-Cl-Methode

Eine Suspension von BOP-Cl (5 mmol) in einer Lösung aus der Carbonsäure (5 mmol), 4-DMAP (10 mmol) und des Alkohols in Dichlormethan (10 ml) wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung Natriumhydrogenmit carbonatlösung versetzt und die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

AAV 4: Synthese von p-Alkoxyphenylboronsäuren

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird bei –70°C zu einer Lösung von p-Alkoxyphenylbromid (25 mmol) in abs. THF (100 ml) n-Butyllithium (25 mmol) zugetropft, ohne daß die Temperatur –65°C übersteigt. Nach 2 h Rühren bei –70°C wird bei dieser Temperatur eine Lösung von Trimethylborat (50 mmol) in THF (30 ml) langsam zugetropft, die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird mit 2N Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit 2N Natronlauge extrahiert, die wäßrige Phase erneut mit Salzsäure angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mit Vakuum eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird aus Wasser/Ethanol umkristallisiert.

AAV 5: Lösungsmittelfreie, phasentransferkatalysierte Williamson-Ether-Synthese

Eine Mischung aus gepulvertem Natriumhydroxid (80 mmol), p-substituiertem Phenol (60 mmol) und Aliquat 336 (2 mol%) wird 10 min bei Raumtemperatur innig vermischt. Zu dieser Mischung werden das 1-Bromalkan (63 mmol) gegeben und für 15 h auf 85°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dreimal in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird destillativ gereinigt.

AAV 6: Umsetzung von p-Alkoxyphenylboronsäuren mit 1,3-Diolen (bzw. 1,2,3,4-Tetrolen)

Das Diol (1 mmol) wird mit p-Alkoxyphenylboronsäure in 10 ml Toluol aufgenommen. Im Vakuum wird am Rotationsverdampfer das entstehende Wasser mit Toluol azeotrop abdestilliert; der Vorgang wird dreimal wiederholt. Der kristalline Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

AAV 7: Umsetzung von p-Alkoxybenzaldehyden mit 1,2,3,4-Tetrolen

Zu einer Lösung des Tetrols (1 mmol) in DMF (1 ml) werden p-Alkoxybenzaldehyde (2 mmol), konz. Schwefelsäure (30 μ l) und Trimethylorthoformiat (3 mmol) gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 1 ½ h bei 60°C und anschließend bei 20 mbar für 2 h bei 20°C gerührt. Danach wird er in eiskalte Kaluimcarbonatlösung (10 ml, 150 mg K₂CO₃) gegeben. Der erhaltene kristalline Niederschlag wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Spezielle Synthesevorschriften

D-Ribosediethyldithioacetal 1



2.05 g feingemörserte D-Ribose (13.6 mmol) werden in 2 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 5°C gekühlt. Nach Zugabe von 2.1 ml Ethanthiol (40 mmol) wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und man läßt das Gemisch 30 min reagieren. Die Lösung wird mit 20 ml Wasser versetzt und säulenchromatographisch an einem Anionenaustauscher neutralisiert (Laufmittel : Wasser, Gegenion : OH, Säulenhöhe : 25 cm). Nach Abtrennung des Wasser wird das Rohprodukt erhalten, welches nicht weiter aufgearbeitet wird. Wird reineres Produkt benötigt, kann aus Benzol umkristallisiert werden. Ausbeute: 2.82 g (81%)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 4.01 (d, 1H, H-1), 3.70 (mc, 3H, H-2, H-3, H-4), 3.53 (dd, 1H, H-5a), 3.42 (dd, 1H, H-5b), 2.47 (mc, 4H, SCH₂CH₃), 1.01 (t, 6H, SCH₂CH₃).

 ${}^{3}J_{H1, H2} = 1.7, \, {}^{3}J_{4,5a} = 2.9, \, {}^{3}J_{4,5b} = 7.1, \, {}^{2}J_{5a,5b} = 11.7 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 73.60 (C-2), 72.80 (C-4), 71.80 (C-3), 61.63 (C-5), 53.42 (C-1), 25.57 (SCH₂CH₃), 25.29 (SCH₂CH₃), 13.66 (SCH₂CH₃), 13.55 (SCH₂CH₃).

4-Butoxybenzaldehyd 2



Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 8.0 g 4-Hydroxybenzaldehyd (66 mmol) und 7.6 ml 1-Brombutan (70 mmol) nach destillativer Aufreinigung 7.6 g <u>2</u>. Ausbeute: 7.6 g (65%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.83$ (s, 1H, CHO), 7.81 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.95 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 1.76 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₂H₅), 1.49 (mc, 2H, OC₂H₅CH₂CH₃), 0.98 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.3, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 5.0, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.6$ Hz.

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 190.79 (CHO), 164.27 (C_{Ar}-4), 131.98 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 129.72 (C_{Ar}-1), 114.81 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.10 (OCH₂), 30.85, 19.26 (CH₂), 13.96 (CH₃).

4-Hexoxybenzaldehyd 3

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Flüssigkeit

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 8.0 g 4-Hydroxybenzaldehyd (66 mmol) und 9.8 ml 1-Bromhexan (70 mmol) nach destillativer Aufreinigung 9.9 g <u>3</u>. Ausbeute: 9.9 g (73%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.87$ (s, 1H, CHO), 7.82 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 2H, OCH₂C₄H₉), 1.47 (mc, 2H, OC₂H₅CH₂C₃H₇), 1.34 (mc, 4H, 2xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 9.1, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.79 (CHO), 164.28 (C_{Ar}-4), 131.98 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 129.76 (C_{Ar}-1), 114.76 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.44 (OCH₂), 31.53, 29.03, 25.64, 22.58 (CH₂), 14.02 (CH₃).

4-Octoxybenzaldehyd 4



C₁₅H₂₂O₂ (234.3) Flüssigkeit

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 8.0 g 4-Hydroxybenzaldehyd (66 mmol) und 12.2 ml 1-Bromoctan (70 mmol) nach destillativer Aufreinigung 10.5 g <u>4</u>. Ausbeute: 10.5 g (68%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.84$ (s, 1H, CHO), 7.83 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OCH₂C₇H₁₅), 1.85-1.22 (m, 12H, 6xCH₂), 0.97 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.7, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 190.79 (CHO), 164.28 (C_{Ar}-4), 131.98 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 129.76 (C_{Ar}-1), 114.76 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.12 (OCH₂), 32.35, 29.88, 29.80, 29.75, 26.55, 23.22 (CH₂), 14.50 (CH₃).

1-Brom-4-butoxybenzol 5

C₄H₉O-Br

C₁₀H₁₃BrO (229.1) Flüssigkeit

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 10.3 g 4-Bromphenol (60 mmol) und 6.8 ml 1-Brombutan (63 mmol) nach destillativer Aufreinigung 10.3 g <u>5</u>. Ausbeute: 10.3 g (75%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.34$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.75 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 3.90 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 1.74 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₂H₅), 1.47 (mc, 2H, OC₂H₅CH₂CH₃), 0.96 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.8, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 5.3, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 158.25$ (C_{Ar}-4), 132.16 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 116.28 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 112.65 (C_{Ar}-1), 67.91 (OCH₂), 31.35, 19.34 (CH₂), 13.96 (CH₃).

1-Brom-4-hexoxybenzol 6

C₁₂H₁₇BrO (257.2) Flüssigkeit

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 10.3 g 4-Bromphenol (60 mmol) und 8.8 ml 1-Bromhexan (63 mmol) nach destillativer Aufreinigung 12.5 g <u>6</u>. Ausbeute: 12.5 g (81%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.72 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 3.94 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 1.79 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.48 (mc, 2H, OC₂H₅CH₂C₃H₇), 1.32 (mc, 4H, 2xCH₂), 0.94 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.9, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 5.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.27 (C_{Ar}-4), 132.05 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 116.34 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 112.69 (C_{Ar}-1), 68.16 (OCH₂), 31.72, 28.91, 25.26, 22.73 (CH₂), 13.87 (CH₃).

1-Brom-4-octoxybenzol 7

$$C_8H_{17}O$$
 Br $C_{14}H_{21}BrO (285.2)$
Flüssigkeit

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 10.3 g 4-Bromphenol (60 mmol) und 11.0 ml 1-Bromoctan (63 mmol) nach destillativer Aufreinigung 14.4 g <u>7</u>. Ausbeute: 14.4 g (84%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.73 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 3.93 (t, 2H, OCH₂C₇H₁₅), 1.85-1.22 (m, 12H, 6xCH₂), 0.98 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.6, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.1, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.32 (C_{Ar}-4), 131.87 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 116.26 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 112.47 (C_{Ar}-1), 68.08 (OCH₂), 32.35, 29.88, 29.80, 29.75, 26.57, 23.22 (CH₂), 14.51 (CH₃).

4-Butoxyphenylboronsäure 8

 $C_{10}H_{15}BO_3 (194.0)$ Feststoff

Die Darstellung erfolgt nach AAV4. Man erhält aus 5.73 g 1-Brom-4-butoxybenzol (<u>5</u>) (25 mmol) nach Umkristallisation aus Wasser/Ethanol 3.95 g <u>8</u>. Ausbeute: 3.95 g (81%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.15$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.06 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 1.85-1.46 (m, 6H, 2xCH₂, B(OH₂), 1.01 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.6, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 7.1, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 162.82 (C_{Ar}-4), 137.48 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.02 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 67.57 (OCH₂), 31.30, 19.28 (CH₂), 13.88 (CH₃).

4-Hexoxyphenylboronsäure 9

$$C_6H_{13}O$$
 $-B(OH)_2$ $C_{12}H_{19}BO_3$ (222.1)
Feststoff

Die Darstellung erfolgt nach AAV4. Man erhält aus 6.43 g 1-Brom-4-hexoxybenzol (**6**) (25 mmol) nach Umkristallisation aus Wasser /Ethanol 4.28 g **9**. Ausbeute: 4.28 g (77%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 1.85-1.22 (m, 10H, 4xCH₂, B(O**H**)₂), 0.89 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.6, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.9, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.77$ (C_{Ar}-4), 137.46 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.98 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 67.86 (OCH₂), 31.63, 29.28, 25.75, 22.63 (CH₂), 14.06 (CH₃).

4-Octoxyphenylboronsäure 10

$$C_8H_{17}O$$
 $B(OH)_2$ $C_{14}H_{23}BO_3$ (250.2)
Feststoff

Die Darstellung erfolgt nach AAV4. Man erhält aus 7.13 g 1-Brom-4-octoxybenzol (**7**) (25 mmol) nach Umkristallisation aus Wasser /Ethanol 5.19 g **10**. Ausbeute: 5.19 g (83%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OC**H**₂C₇H₁₅), 1.84-1.22 (m, 14H, 6xCH₂, B(O**H**)₂), 0.93 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.8, {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.86$ (C_{Ar}-4), 137.32 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.07 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 67.56 (OCH₂), 32.27, 29.93, 29.84, 29.75, 26.59, 23.27 (CH₂), 14.08 (CH₃).

2,4:3,5-Di-O-p-butoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal 11



Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 428 mg 4-Butoxybenzaldehyd (<u>2</u>) (2.4 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 98 mg <u>11</u>. Ausbeute: 98 mg (14%)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.58$ (d, 4H, 2xH_{Ar}-2, 2xH_{Ar}-6), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.87 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.54 (s, 1H, OCHO), 5.49 (s, 1H, OCHO), 4.57 (dd, 1H, H-2), 4.42 (dd, 1H, H-3), 4.41 (d, 1H, H-1), 4.27 (dd, 1H, H-5a), 3.80 (ddd, 1H, H-4), 3.72 (dd, 1H, H-5b), 3.60 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 3.59 (t, 2H, OCH₂C₃H₇), 2.89-2.69 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.55 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₂H₅), 1.29 (mc, 4H, OC₂H₄CH₂CH₃), 1.14 (t, 3H, SCH₂CH₃), 1.10 (t, 3H, SCH₂CH₃), 0.87 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 7.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.4, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 1.9, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 8.6, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.7, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 9.7 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 158.87$ (2x C_{Ar} -4), 129.14, 128.93 (C_{Ar} -2, C_{Ar} -6), 113.01, 112.98 (C_{Ar} -3, C_{Ar} -5), 101.18, 100.66 (OCHO), 83.39 (C-2), 74.50 (C-3), 71.63 (C-4), 67.58 (C-5), 66.20 (OCH₂), 66.16 (OCH₂), 50.52 (C-1), 30.14 (OCH₂CH₂C₂H₅), 24.06, 23.97 (SCH₂CH₃), 18.07 (OC₂H₂CH₂CH₃), 13.42, 13.29 (SCH₂CH₃), 12.54 (OC₃H₆CH₃).

2,4:3,5-Di-O-p-hexoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal <u>12</u>



Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 495 mg 4-Hexoxybenzaldehyd (<u>3</u>) (2.4 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 174 mg <u>12</u>. Ausbeute: 174 mg (23%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.67$ (d, 4H, 2xH_{Ar}-2, 2xH_{Ar}-6), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.64 (s, 1H, OCHO), 5.59 (s, 1H, OCHO), 4.55 (dd, 1H, H-2), 4.49 (dd, 1H, H-3), 4.48 (d, 1H, H-1), 4.34 (dd, 1H, H-5a), 3.90 (ddd, 1H, H-4), 3.82 (dd, 1H, H-5b), 3.70 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 3.69 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 2.96-2.76 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.72-1.15 (m, 22H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.97 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 7.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.4, \ {}^{3}J_{H-1, H-2} = 1.9, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 8.6, \ {}^{3}J_{H-4, H-5a} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, H-5b} = 9.7, \ {}^{2}J_{H-5a, H-5b} = 9.7 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.84 (2xC_{Ar}-4), 126.70, 126.62 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.01, 112.98 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 101.17, 100.65 (OCHO), 83.38 (C-2), 74.50 (C-3), 71.62 (C-4), 67.58 (C-5), 66.55 (OCH₂), 66.51 (OCH₂), 50.51 (C-1), 30.48, 28.16, 24.64 (CH₂), 24.06, 23.97 (SCH₂CH₃), 21.55 (CH₂), 13.42, 13.29 (SCH₂CH₃), 12.83 (CH₃).

2,4:3,5-Di-O-p-octoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal 13



 $C_{39}H_{60}O_6S_2$ (689.0) MALDI-TOF (m/z) = 711 [MNa⁺] $[\alpha]_D^{20} = -44.2$ (c = 0.25, CHCl₃) Feststoff K 107.0 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 562 mg 4-Octoxybenzaldehyd (<u>4</u>) (2.4 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 231 mg <u>13</u>. Ausbeute: 231 mg (28%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.67$ (d, 4H, 2xH_{Ar}-2, 2xH_{Ar}-6), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.64 (s, 1H, OCHO), 5.59 (s, 1H, OCHO), 4.55 (dd, 1H, H-2), 4.49 (dd, 1H, H-3), 4.48 (d, 1H, H-1), 4.34 (dd, 1H, H-5a), 3.89 (ddd, 1H, H-4), 3.82 (dd, 1H, H-5b), 3.70 (t, 2H, OCH₂C₇H₁₅), 3.69 (t, 2H, OCH₂C₇H₁₅), 2.96-2.76 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.72-1.15 (m, 30H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.97 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 7.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.4, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 1.9, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 8.6, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.7, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 9.7 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 160.41 (2xC_{Ar}-4), 128.27, 128.18 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.57, 114.53 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 102.73, 102.20 (OCHO), 84.95 (C-2), 76.05 (C-3), 73.18 (C-4), 69.14 (C-5), 68.12 (OCH₂), 68.09 (OCH₂), 52.07 (C-1), 32.35, 29.88, 29.80, 29.75, 26.55 (CH₂), 25.61, 25.52 (SCH₂CH₃), 23.22 (CH₂), 14.98, 14.85 (SCH₂CH₃), 14.50 (CH₃).

2,4-O-p-Butoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal 14



Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 214 mg 4-Butoxybenzaldehyd (<u>2</u>) (1.2 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 310 mg <u>14</u>. Ausbeute: 310 mg (62%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.58$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 6.91 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.47 (s, 1H, OCHO), 4.42 (d, 1H, H-1), 4.23 (dd, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-2), 3.78 (mc, 2H, H-5), 3.62 (t, 2H, OC $H_2C_3H_7$), 3.56 (ddd, 1H, H-4), 2.89-2.70 (m, 4H, SC H_2 CH₃), 1.57 (mc, 2H, OCH₂C H_2 C₂H₅), 1.32 (mc, 2H, OC₂H₄C H_2 CH₃), 1.17 (t, 3H, SCH₂C H_3), 1.12 (t, 3H, SCH₂C H_3), 0.89 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.9, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 2.3, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.7, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.67 (C_{Ar}-4), 125.70 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 112.99 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 99.84 (OCHO), 84.67 (C-2), 78.96 (C-3), 66.39 (OCH₂), 64.50 (C-4), 61.88 (C-5), 51.26 (C-1), 30.64 (OCH₂CH₂C₂H₅), 24.08, 23.96 (SCH₂CH₃), 17.85 (OC₂H₂CH₂CH₃), 13.37 (2xSCH₂CH₃), 12.77 (OC₃H₆CH₃).

2,4-O-p-Hexoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal 15



Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 248 mg 4-Hexoxybenzaldehyd (<u>3</u>) (1.2 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 315 mg <u>15</u>. Ausbeute: 315 mg (59%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.61$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 6.94 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.45 (s, 1H, OCHO), 4.43 (d, 1H, H-1), 4.27 (dd, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-2), 3.77 (mc, 2H, H-5), 3.67 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 3.56 (ddd, 1H, H-4), 2.92-2.70 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.70-1.16 (m, 14H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.94 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 7.2, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.5, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 2.5, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 8.6, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 4.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.76 (C_{Ar}-4), 125.66 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 112.99 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 99.76 (OCHO), 84.61 (C-2), 79.02 (C-3), 66.55 (OCH₂), 64.52 (C-4), 61.98 (C-5), 51.32 (C-1), 30.49, 28.13, 24.64 (CH₂), 24.10, 23.94 (SCH₂CH₃), 21.55 (CH₂), 13.31 (2xSCH₂CH₃), 12.82 (CH₃).

2,4-O-p-Octoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal 16



Die Darstellung erfolgt nach AAV7. Man erhält aus 305 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (1.2 mmol) und 281 mg 4-Octoxybenzaldehyd (<u>4</u>) (1.2 mmol) nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol 363 mg <u>16</u>. Ausbeute: 363 mg (64%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.65$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 6.98 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.51 (s, 1H, OCHO), 4.43 (d, 1H, H-1), 4.30 (dd, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-2), 3.77 (mc, 2H, H-5), 3.70 (t, 2H, OC $H_2C_7H_{15}$), 3.55 (ddd, 1H, H-4), 2.92-2.70 (m, 4H, SC H_2 CH₃), 1.72-1.13 (m, 18H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.94 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.3, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.6, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.5, \ {}^{3}J_{H-1, H-2} = 2.3, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 9.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 3.9, \ {}^{3}J_{H-4, H-5b} = 3.9$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.76 (C_{Ar}-4), 125.66 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.00 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 99.74 (OCHO), 84.54 (C-2), 79.02 (C-3), 66.88 (OCH₂), 64.52 (C-4), 62.02 (C-5), 51.32 (C-1), 32.34, 29.89, 29.80, 29.75, 26.53 (CH₂), 25.31, 25.16 (SCH₂CH₃), 23.19 (CH₂), 13.96 (2xSCH₂CH₃), 13.62 (CH₃).

D-Ribosediethyldithioacetal-2,4:3,5-bis-p-butoxyphenylboronsäureester 17



 $C_{29}H_{42}B_2O_6S_2$ (572.4) MALDI-TOF (m/z) = 595 [MNa⁺] $[\alpha]_D^{20} = -38.4$ (c = 0.31, CHCl₃) Feststoff K 163.4 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 205 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (0.8 mmol) und 350 mg p-Butoxyphenylboronsäure (<u>8</u>) (1.8 mmol) nach Umkristallisation aus Ethylacetat 365 mg <u>17</u>. Ausbeute: 365 mg (80%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.74$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.69 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.86 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.49 (dd, 1H, H-2), 4.45 (dd, 1H, H-5a), 4.37 (d, 1H, H-1), 4.30 (dd, 1H, H-3), 4.20 (ddd, 1H, H-4), 4.06 (dd, 1H, H-5b), 3.98 (mc, 4H, OCH₂C₃H₇), 2.97-2.75 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.78 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₂H₅), 1.50 (mc, 4H, OC₂H₅CH₂CH₃), 1.39 (t, 3H, SCH₂CH₃), 1.27 (t, 3H, SCH₂CH₃), 0.98 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 2.0, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 8.8, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 4.4, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.6, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 9.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.86, 161.79 (C_{Ar}-4), 136.04, 135.81 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.84, 113.80 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 80.59 (C-2), 70.62 (C-3), 68.25 (C-4), 67.48 (OCH₂), 67.45 (OCH₂), 65.54 (C-5), 52.46 (C-1), 30.83 (OCH₂*C*H₂C₂H₅), 25.46, 25.38 (S*C*H₂CH₃), 18.04 (OC₂H₂*C*H₂CH₃), 14.69, 14.57 (SCH₂*C*H₃), 13.85 (OC₃H₆*C*H₃).

D-Ribosediethyldithioacetal-2,4:3,5-bis-p-hexoxyphenylboronsäureester 18



Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 205 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (0.8 mmol) und 400 mg p-Hexoxyphenylboronsäure (<u>9</u>) (1.8 mmol) nach Umkristallisation aus Ethylacetat 412 mg <u>18</u>. Ausbeute: 412 mg (82%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.73$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.71 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.88 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.87 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.51 (dd, 1H, H-2), 4.45 (dd, 1H, H-5a), 4.37 (d, 1H, H-1), 4.30 (dd, 1H, H-3), 4.19 (ddd, 1H, H-4), 3.98 (mc, 5H, OC**H**₂C₅H₁₁, H-5b), 2.97-2.70 (m, 4H, SC**H**₂CH₃), 1.85-1.20 (m, 22H, CH₂, SCH₂C**H**₃), 0.92 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.0, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.6, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 1.4, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 9.6, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 9.8, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 5.2, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.8, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 10.2 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.88, 161.83 (C_{Ar}-4), 136.09, 135.83 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.87, 113.84 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 80.64 (C-2), 70.65 (C-3), 68.30 (C-4), 67.83 (OCH₂), 67.80 (OCH₂), 65.54 (C-5), 52.46 (C-1), 31.59, 29.19, 25.72 (CH₂), 25.51, 25.40 (SCH₂CH₃), 22.61 (CH₂), 14.72, 14.61 (SCH₂CH₃), 14.03 (CH₃).

D-Ribosediethyldithioacetal-2,4:3,5-bis-p-octoxyphenylboronsäureester 19



Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 205 mg D-Ribosediethyldithioacetal (<u>1</u>) (0.8 mmol) und 450 mg p-Octoxyphenylboronsäure (<u>10</u>) (1.8 mmol) nach Umkristallisation aus Ethylacetat 455 mg <u>19</u>. Ausbeute: 455 mg (83%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.74$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.70 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.87 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.53 (dd, 1H, H-2), 4.44 (dd, 1H, H-5a), 4.37 (d, 1H, H-1), 4.29 (dd, 1H, H-3), 4.19 (ddd, 1H, H-4), 3.98 (mc, 5H, OC**H**₂C₇H₁₅, H-5b), 2.98-2.72 (m, 4H, SC**H**₂CH₃), 1.85-1.20 (m, 30H, CH₂, SCH₂C**H**₃), 0.93 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.8, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 1.9, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 9.4, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 9.8, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 5.0, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.8, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 10.2 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.87, 161.82 (C_{Ar}-4), 136.10, 135.83 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 113.86, 113.83 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 80.63 (C-2), 70.65 (C-3), 68.30 (C-4), 67.81 (OCH₂), 67.80 (OCH₂), 65.54 (C-5), 52.48 (C-1), 32.29, 29.88, 29.79, 29.73, 26.61 (CH₂), 25.50, 25.43 (SCH₂CH₃), 23.20 (CH₂), 14.72, 14.65 (SCH₂CH₃), 14.03 (CH₃).

2,4-O-p-Butoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal-3,5-p-butoxyphenylboronsäureester 20



Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 100 mg 2,4-O-p-Butoxybenzyliden-Dribosediethyldithioacetal (<u>14</u>) (0.31 mmol) und 90 mg p-Butoxyphenylboronsäure (<u>8</u>) (0.46 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 130 mg <u>20</u>.

Ausbeute: 130 mg (73%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.56 (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.01 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 6.87 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.44 (s, 1H, OCHO), 4.65 (d, 1H, H-1), 4.51 (dd, 1H, H-3), 4.24 (dd, 1H, H-2), 4.04 (dd, 1H, H-5a), 3.78 (dd, 1H, H-5b), 3.66 (t, 3H, OCH₂C₃H₇), 3.59 (t, 3H, OCH₂C₃H₇), 3.39 (ddd, 1H, H-4), 2.91-2.70 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.72 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₂H₅), 1.45 (mc, 4H, OC₂H₅CH₂CH₃), 1.24 (t, 3H, SCH₂CH₃), 1.17 (t, 3H, SCH₂CH₃), 0.87 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.8, \ {}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-2, \ H-3} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 9.4, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5a} = 4.8, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5b} = 9.8, \ {}^{2}J_{H-5a, \ H-5b} = 10.2 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 162.66, 160.46 (C_{Ar}-4), 136.64, 128.16 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.55, 114.50 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 101.98 (OCHO), 86.29 (C-2), 74.66 (C-4), 69.35 (C-3), 67.86 (OCH₂), 67.77 (OCH₂), 64.43 (C-5), 52.04 (C-1), 31.03 (OCH₂CH₂C₂H₅), 25.74, 25.66 (SCH₂CH₃), 18.13 (OC₂H₂CH₂CH₃), 14.96, 14.87 (SCH₂CH₃), 14.40 (OC₃H₆CH₃).

2,4-O-p-Hexoxybenzyliden-D-ribosediethyldithioacetal-3,5-p-hexoxyphenylboronsäureester 21



Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 100 mg 2,4-O-p-Hexoxybenzyliden-Dribosediethyldithioacetal (<u>15</u>) (0.28 mmol) und 93 mg p-Hexoxyphenylboronsäure (<u>9</u>) (0.42 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 134 mg <u>21</u>.

Ausbeute: 134 mg (76%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.55 (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.01 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 6.86 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.44 (s, 1H, OCHO), 4.65 (d, 1H, H-1), 4.51 (dd, 1H, H-3), 4.24 (dd, 1H, H-2), 4.05 (dd, 1H, H-5a), 3.77 (dd, 1H, H-5b), 3.66 (t, 3H, OC $H_2C_5H_{11}$), 3.58 (t, 3H, OC $H_2C_5H_{11}$), 3.40 (ddd, 1H, H-4), 2.90-2.70 (m, 4H, SC H_2 CH₃), 1.63-1.13 (m, 22H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.87 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.3, \ {}^{3}J_{H-1, H-2} = 1.7, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 9.2, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 9.4, \ {}^{3}J_{H-4, H-5a} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5b} = 10.2, \ {}^{2}J_{H-5a, H-5b} = 1$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 162.67, 160.46 (C_{Ar}-4), 136.67, 128.19 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.54, 114.49 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 102.04 (OCHO), 86.29 (C-2), 74.66 (C-4), 69.35 (C-3), 68.06 (OCH₂), 67.90 (OCH₂), 64.43 (C-5), 52.04 (C-1), 32.07, 32.05, 29.70, 29.64, 26.22, 26.20 (CH₂), 25.74, 25.66 (SCH₂CH₃), 23.12 (CH₂), 14.96, 14.88 (SCH₂CH₃), 14.40 (CH₃).

$2,4-O-p-Octoxy benzy liden-D-ribosediethyl dithioacetal-3,5-p-octoxy phenylborons \" aureester \underline{22}$



 $C_{38}H_{59}BO_6S_2$ (686.8) MALDI-TOF (m/z) = 709 [MNa⁺] [α]²⁰_D = -65.3 (c = 0.23, CHCl₃) Feststoff K 99.4 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 100 mg 2,4-O-p-Octoxybenzyliden-Dribosediethyldithioacetal (<u>16</u>) (0.26 mmol) und 99 mg p-Octoxyphenylboronsäure (<u>10</u>) (0.4 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 145 mg <u>22</u>. Ausbeute: 145 mg (81%)

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.15$ (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.61 (d, 2H, H_{Ar} -2, H_{Ar} -6), 7.08 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 6.89 (d, 2H, H_{Ar} -3, H_{Ar} -5), 5.49 (s, 1H, OCHO), 4.70 (d, 1H, H-1), 4.58 (dd, 1H, H-3), 4.31 (dd, 1H, H-2), 4.08 (dd, 1H, H-5a), 3.85 (dd, 1H, H-5b), 3.69 (t, 3H, OCH₂C₇H₁₅), 3.65 (t, 3H, OCH₂C₇H₁₅), 3.48 (ddd, 1H, H-4), 2.90-2.70 (m, 4H, SCH₂CH₃), 1.73-1.13 (m, 30H, CH₂, SCH₂CH₃), 0.87 (t, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 6.6, \ {}^{3}J_{H-1, H-2} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 9.6, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 9.8, \ {}^{3}J_{H-4, H-5a} = 5.3, \ {}^{3}J_{H-4, H-5b} = 10.2, \ {}^{2}J_{H-5a, H-5b} = 10.2 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 162.67, 160.47 (C_{Ar}-4), 136.66, 128.20 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.55, 114.49 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 102.04 (OCHO), 86.29 (C-2), 74.67 (C-4), 69.36 (C-3), 68.09 (OCH₂), 67.93 (OCH₂), 64.43 (C-5), 52.05 (C-1), 32.35, 29.89, 29.81, 29.77, 29.74, 26.57, 26.55 (CH₂), 25.74, 25.66 (SCH₂CH₃), 23.22 (CH₂), 14.96, 14.88 (SCH₂CH₃), 14.51 (CH₃).

3.7 Literatur

- ¹ C. Destrade, N.H. Tinh, H. Gasparoux, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980, 59, 273-288.
- ² M.J.S. Dewar, R.S. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1582-1586.
- ³ H.-J. Deutscher, H.-M. Vorbrodt, H. Zaschke, Z. Chem. 1981, 21, 9-19.
- ⁴ H.-J. Deutscher, F. Kuschel, S. König, H. Kresse, D. Pfeiffer, A. Wiegeleben, J. Wulf, D. Demus, Z. Chem. 1977, 17, 64-65.
- ⁵ H.-J. Deutscher, B. Laaser, W. Dolling, H. Schubert, J. Prakt. Chem. **1978**, 320, 191-205.
- ⁶ R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, Angew. Chem. 1977, 89, 103-103; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1977, 16, 100-100.
- ⁷ L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, D. Erdmann, *Phys. Lett.* **1977**, 60A, 421-423.
- ⁸ D. Demus, H. Zaschke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981, 63, 129-144.
- ⁹ Y. Haramoto, A. Nobe, H. Kamogawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984, 57, 1966-1969.
- ¹⁰ Y. Haramoto, H. Kamogawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1985**, 58, 1821-1824.
- ¹¹ B. Kohne, K. Praefke, R.S. Omar, F. Frolow, Z. Naturforsch. 1986, 41b, 736-750.
- ¹² H.-W. Tunger, *Dissertation*, Hamburg 1995.
- ¹³ H. Zinner, Chem. Ber. 1950, 86, 275-277.
- ¹⁴ H. Zinner, H. Brandner, G. Rembarz, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 800-813.
- ¹⁵ E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 673-679.
- ¹⁶ H. Zinner, Chem Ber. **1953**, 86, 495-496.
- ¹⁷ W. Williamson, *Liebigs Ann. Chem.* **1851**, 77, 37-49.
- ¹⁸ H. Feuer, J. Hooz, *The Chemistry of the Ether Linkage* (Hrsg. S. Patai), Wiley, New York, **1967**, 445-498.
- ¹⁹ A. Loupy, J. Sansoulet, F. Vaziri-Zand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1987, 1027-1035.
- ²⁰ A. Loupy, J. Sansoulet, E. Diez-Barra, J.R. Carillo, *Synth. Comm.* **1991**, *21*, 1465-1471.
- ²¹ J.R. Leebrick, H.E. Ramsden, J. Org. Chem. **1958**, 23, 935-936.
- ²² R.L. Letsinger, S.B. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 3009-3012.
- ²³ V. Percec, G. Johannson, J. Mater. Chem. **1993**, *3*, 83-96.
- ²⁴ R.M. Hann, C.S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **1944**, 66, 1909-1912.
- ²⁵ S.A. Barker, E.J. Bourne, Adv. Carbohydr. Chem. 1952, 7, 137-207.
- ²⁶ D.M. Clode, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 491-513.
- ²⁷ T.B. Grindley, S. Kusuma, T.S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2388-2396.
- ²⁸ T.B. Grindley, S. Kusuma, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2397-2403.
- ²⁹ H. Zinner, E. Wittenburg, Chem. Ber. **1961**, 94, 1298-1303.
- ³⁰ T.B. Grindley, V. Gulasekharam, *Carbohydr. Res.* 1979, 74, 7-30.
- ³¹ U. Peters, W. Bankova, P. Welzel, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3803-3816.
- ³² R.J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chem* 1978, *35*, 31-80.
 ³³ T. Ishi-i, K. Nakashima, S. Shinkai, K. Araki, *Tetrahedron* 1998, *54*, 8679-8686.

Kapitel 4

Chirale Dotierstoffe auf der Basis von 1,4:3,6-Dianhydrohexiten

4.1 Einleitung

Die Idee erstmals Zuckerderivate als chirale Dotierstoffe einzusetzen kam 1988^{1,2} auf. Schon damals erkannte man das große Potential von 1,4:3,6-Dianhydrohexiten und begann mit ersten Untersuchungen. Auch in der jüngsten Patentliteratur³⁻⁷ über flüssigkristalline Farbstoffe tauchen fast immer 1,4:3,6-Dianhydrohexite als beanspruchtes chirales Grundgerüst auf.

Die beiden bekanntesten, kommerziell erhältlichen 1,4:3,6-Dianhydrohexite sind das 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (Isosorbid) und das 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (Isomannid). Diese nehmen, neben weiteren "Zuckerdiolen"⁸, auch im Rahmen der nachwachsenden Rohstoffe in der Polymerchemie⁹, eine immer wichtigere Rolle ein.

4.2 Darstellung der 1,4:3,6-Dianhydrohexite

Die großtechnische Synthese von 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit wird seit Anfang der sechziger Jahre hervorragend beherrscht. Als Ausgangsstoff dient das industriell bedeutendste Polysaccharid: Stärke.



Abbildung 1 Großtechnische Darstellung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit

1 Mrd. Tonnen der jährlich produzierten Biomasse ist Stärke¹⁰. Dabei werden nur ca. 2% (20 Mio. Tonnen: 76% Mais-, 15% Kartoffel-, 4% Tapioka-, 3% Weizen- und 0.3% Reisstärke)¹¹ aus der Pflanzenmasse gewonnen und in gereinigter Form industriell weiterverarbeitet. Die jährlich genutzte Stärke (6.2 Mio. Tonnen) in Westeuropa teilt sich in

53% im Lebensmittelbereich und 47% im Non-food-Bereich (Klebstoffsektor, Hilfsmittel zur Papierherstellung, Packmaterialien und biotechnologische Prozeße) auf. Die Stärke wird durch enzymatische Hydrolyse zu D-Glucose umgesetzt. Anschließende katalytische Hydrierung führt zum D-Sorbit, das durch die abschließende säurekatalysierte Dehydratisierung über das 1,4-Anhydro-D-sorbit zum 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit¹² überführt wird.

Analog des Syntheseweges der 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit-Darstellung dienen die Mannane – Poly(β -(1 \rightarrow 4)-D-mannosen) – als Ausgangssubstanzen der großtechnischen Herstellung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit. Enzymatische Hydrolyse liefert im ersten Syntheseschritt D-Mannose. Diese wird durch Hydrogenolyse in das D-Mannit überführt, aus dem durch anschließende säurekatalysierte Dehydratisierung, die über das 1,4-Anhydro-D-mannit führt, das 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit gewonnen wird.



Abbildung 2 Großtechnische Darstellung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit

Die Darstellung des 1,4:3,6-Dianhydro-L-idits wurde 1945 zum erstenmal publiziert¹³. Ausgehend von D-Glucose wird über eine siebenstufige Synthese zunächst L-Idose, dann durch Reduktion L-Idit gewonnen. Die abschließende säurekatalysierte Dehydratisierung liefert das 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit. Erst 1984 gelang es mittels einer dreistufigen Synthese^{14,15} das 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit in die gewünschte L-Ido-Konfiguration zu überführen. Im ersten Schritt erfolgt hierbei eine selektive Acetylierung der exo-ständigen Hydroxygruppe. Bei der sich anschließenden MITSUNOBU¹⁶-Reaktion mit Benzoesäure wird die Konfiguration der endo-ständigen Hydroxygruppe des Monoesters umgekehrt. Durch diesen Schritt erhält man einen L-ido-konfigurierten Diester, der im folgenden Schritt zum 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit entschützt wird. Als limitierender Schritt erweist sich die geringe Ausbeute (28%) des Monoacetylierungschrittes. Die Konfigurationsumkehr mittels der MITSUNOBU-Reaktion wurde auch bei der folgenden, zweistufigen Reaktion¹⁷ eingesetzt. Ausgehend von 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit wird dieses mit Benzoesäure in das L-ido-konfgurierte Dibenzoat (<u>23</u>) überführt, um anschließend zum 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit (<u>24</u>) debenzoyliert zu werden.



Abbildung 3 Darstellung von 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit im Labormaßstab

4.3 Darstellung der Reaktionspartner

Wie eingangs erwähnt, sollten die unterschiedliche Art der Anbindung an das chirale Grundgerüst als auch die geometrische Form des mesogenen Liganden einen Einfluß auf das Verdrillungsvermögen β des Dotierstoffes haben. Aus diesem Grund sollten neben den verschiedenartigen Substanzklassen (aromatische Carbonsäuren, Amine bzw. Isocyanate und Phenole bzw. Chlorformiate) auch eine Reihe ähnlicher chemischer Strukturen innerhalb einer Substanzklasse dargestellt werden. Die Umsetzung der im vorherigen Kapitel beschriebenen aromatischen Aldehyden und Boronsäuren ist für die hier beschriebenen Grundgerüste meist nicht geeignet.

4.3.1 Aromatische Carbonsäuren

Die als Bausteine eingesetzten Carbonsäuren sind die 4-Hexoxybenzoesäure ($\underline{25}$), die 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure ($\underline{28}$), und die 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure ($\underline{29}$).



Abbildung 4 Eingesetzte mesogene Carbonsäuren

Die Synthese der 4-Hexoxybenzoesäure sowie der 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure erfolgt über eine klassische Williamsonsche Ethersynthese¹⁸. Hierzu werden in einem heißen Ethanol/Wasser-Gemisch die entsprechende phenolische Carbonsäure unter Zugabe von zwei Äquivalenten Kaliumhydroxid gelöst und mit 1.2 Äquivalenten 1-Bromhexan versetzt. Nach mehrstündigem Sieden wird der entstandene Ester verseift und das entsprechende Kaliumsalz isoliert. Dieses wird im Fall der 4-Hexoxybenzoesäure in kochendem Wasser gelöst und angesäuert. Die ausgefallene 4-Hexoxybenzoesäure wird einmal aus Aceton umkristalisiert. Bei der 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure¹⁹ wird der erhaltene Rückstand zur Aufreinigung aus konzentrierter Essigsäure umkristallisiert. Zur Darstellung der 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure existieren zwei sinnvolle Zugangswege (s. Abb. 5).



Abbildung 5 Verschiedene Darstellungswege für 4-Hexoxybenzoyl-4´-oxybenzoesäure

Der erste Syntheseweg besteht in der Veresterung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 4-Hexoxybenzoesäure und anschließender Oxidation, der zweite in der direkten Umsetzung von 4-Hydroxybezoesäure mit 4-Hexoxybenzoesäure. Obwohl der direkte Weg über 4-Hydroxybenzoesäure der bessere zu sein scheint, ergeben sich bei der praktischen Umsetzung Probleme mit der Bildung von Anhydriden. Diese sind so stabil, daß sie sich auch bei mehrstündigem Sieden in einem Wasser/Dioxan-Gemisch nicht zersetzen. Die gleiche Reaktion unter den Bedingungen der Säurechloridveresterung in Pyridin²⁰, wie auch die Umsetzung des Säurechlorids mit dem Di-Natriumsalz der 4-Hydroxybenzoesäure in wäßrigem Aceton²¹ stellten keine zufriedenstellende Lösung dieses Problems dar. Die Veresterung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 4-Hexoxybenzoesäure in der Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP) ergeben in guter Ausbeute den Aldehyd. Dieser kann ohne Probleme durch Natriumchlorit²² bzw. Kaliumpermanganat in einem inerten Lösungsmittel zur Säure aufoxidiert werden.

4.3.2 aromatische Amine

Die als Bausteine eingesetzten aromatischen Amine sind 4-Hexoxyanilin ($\underline{36}$), 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyanilin ($\underline{38}$) und 4-Amino-4'-hexoxy-biphenyl ($\underline{43}$).



Abbildung 6 Eingesetzte aromatische Amine

Die Synthese, sowohl von 4-Hexoxyanilin als auch 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyanilin, gehen beide von 4-Nitrophenol aus. Zur Darstellung von 1-Hexoxy-4-nitrobenzol wird 4-Nitrophenol mit 1-Bromhexan über die lösungsmittelfreie Veretherung^{23,24} (s. Kapitel 3) umgesetzt, wohingegen 1-Nitro-(4'-hexoxybenzoyl)-4-oxybenzol über eine DCC-Versterung

von 4-Nitrophenol mit 4-Hexoxybenzoesäure dargestellt wird. Anschließende Hydrierung in Gegenwart von Pd/C bei 100bar ergibt quantitativ das entsprechende Amin.



Abbildung 7 Darstellung von 4-Amino-4'-hexoxy-biphenyl

Die Darstellung von 4-Amino-4'-hexoxy-biphenyl beinhaltet eine fünfstufige Synthese, ausgehend von 4-Hydroxybiphenyl (s. Abb. 7). Die Hydroxyfunktion wird mit Benzoylsäurechlorid geschützt, das Biphenylgerüst in 4'-Position nitriert und anschließend die Hydroxyfunktion wieder deblockiert. Das isolierte Kaliumsalz wird mit 1-Bromhexan umgesetzt, und der erhaltene Ether in Gegenwart von Pd/C bei 100bar hydriert.

4.3.3 Darstellung der Phenole

Die als Bausteine eingesetzten Phenole sind 4-Hexoxyphenol (<u>**31**</u>), 4-Hexoxybenzoyl-4'oxyphenol (<u>**33**</u>) und 4-Hexoxy-4'-hydroxybiphenyl (<u>**34**</u>).



Abbildung 8 Eingesetzte Phenole

Die Synthese, sowohl von 4-Hexoxyphenol als auch 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyphenol, gehen beide von 4-Benzyloxyphenol aus. Zur Darstellung von 1-Benzyloxy-4-hexoxybenzol wird 4-Benzyloxyphenol mit 1-Bromhexan über die lösungsmittelfreie Veretherung umgesetzt, wohingegen 1-Benzyloxy-4-(4'-hexoxybenzoyloxy)benzol über eine DCC-Versterung von 4-Benzyloxychinon mit 4-Hexoxybenzoesäure dargestellt wird. Anschließende Hydrierung in Gegenwart von Pd/C bei 90bar ergibt quantitativ das entsprechende Phenol. Da der entsprechende Monobenzylether von 4,4'-Dihydroxybiphenyl nicht kommerziell zur Verfügung steht, geschieht die Darstellung von 4-Hexoxy-4'-hydroxybiphenyl mittels Veretherung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl mit 1-Bromhexan. Aus dem gewonnen Gemisch wird das 4-Hexoxy-4'-hydroxybiphenyl isoliert.

4.4 Umsetzung der Reaktionspartner mit 1,4:3,6-Dianhydrohexiten

Die im vorherigen Kapitel dargestellten Reaktionspartner sind für sich nicht reaktiv genug, um eine Bindung mit einem Alkohol einzugehen. Erst wenn eine entsprechende Aktivierung der Reaktionspartner stattgefunden hat, kann eine erfolgreiche Verknüpfung beider erfolgen. Hierbei werden Carbonsäuren zu Estern, Phenole zu Carbonaten und Amine zu Carbamaten umgesetzt.



Abbildung 9 Umsetzungsarten der gewonnenen Reaktionspartner

4.4.1 Umsetzung zu Estern

Veresterungen stellen eine der häufigsten Reaktionen in der Organischen Chemie dar. Aus diesem Grunde ist es auch nicht verwunderlich, daß eine große Menge verschiedenster Methoden für diese Reaktion im Einsatz sind. Vor allem auf dem Gebiet der Peptidchemie wurden in neuester Zeit eine Reihe neuer, hocheffizienter Aktivatoren eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Verfahren angewendet, die im folgenden vorgestellt werden sollen.



Abbildung 10 Reaktionsschema des Mechanismus der DCC/DMAP-Methode

Eine weitverbreitete Methode zur Darstellung von Estern stellt die Umsetzung einer Carbonsäure und eines Alkohols mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) dar²⁵ (s. Abb. 10). Als Produkte entstehen neben dem Ester der schwerlösliche Dicyclohexylharnstoff (DCHU). Bei der Reaktion bildet sich im ersten Schritt das Carbonsäureanhydrid, welches im weiteren Verlauf durch die Gegenwart von Carboxylat- sowie ein Acylpyridinium-Ion disproportioniert. DMAP in ein Das Acylpyridinium-Ion, stellt dabei die reaktive Spezies dar. Diese reagiert mit dem Alkohol zum Ester, wobei DMAP und die eingesetzte Carbonsäure wieder freigesetzt werden. Die freigewordene Carbonsäure kann in Gegenwart von DCC wieder zum Carbonsäureanhydrid abreagieren. Neben DMAP werden auch andere Katalysatoren eingesetzt, wobei sich 4-Pyrrolidinopyridin als der aktivste Katalysator herausstellte. Es wird berichtet, daß er gegenüber der unkatalysierten Reaktion diese um den Faktor 1000 beschleunigt. Bei den durchgeführten Versuchen konnte auch beobachtet werden, daß bei manchen Reaktionen erst beim Wechsel zu 4-Pyrrolidinopyridin ein merklicher Umsatz zu beobachten war. Eine weitere Methode stellt die Umsetzung einer Carbonsäure mit einem Alkohol in Gegenwart einer äquimolaren Menge N,N'-Carbonyldiimidazol zum gewünschten Ester dar²⁶⁻²⁸ (s. Abb. 11). Bei der Umsetzung bildet sich erst unter Freisetzung von Kohlendioxid, das Carbonsäureimidazolid. Diese Reaktion der Carbonsäure mit dem Carbonyldiimidazol findet



Abbildung 11 Schematische Darstellung der Veresterung über die Azolid-Methode

meist bei Raumtemperatur statt. Nach Zugabe des entsprechenden Alkohols zerfällt das energiereiche Carbonsäureimidazolid beim Erhitzen der Lösung und es entsteht der gewünschte Ester. Durch die Zugabe von katalytischen Mengen Natrium bzw. Natriumimidazol zur Alkoholkomponente wird die Reaktion drastisch beschleunigt, so daß sie auch bei Raumtemperatur abläuft. Der katalytische Effekt kommt dadurch zustande, daß das gebildete Alkoholat als stark nukleophiles Agens mit dem Imidazolid sehr schnell unter der Bildung des Esters reagiert.

Die dritte in dieser Arbeit eingesetzte Veresterungsmethode verwendet Bis(2-oxo-3oxazolidinyl)phosphinchlorid (BOP-Cl) als Aktivierungsreagenz²⁹ (s. Abb. 12). Bei dieser Variante wird die Carbonsäure im ersten Schritt mit einem tertiären Amin zu einem Ammoniumcarboxylat umgesetzt. Das Carboxylat reagiert mit BOP-Cl unter nukleophiler Substitution des Chloratoms. Der anschließende nukleophile Angriff des Alkohols an die aktivierte Carbonylfunktion ergibt am Ende den Ester und die freie Phosphinsäure.



Abbildung 12 Schematische Darstellung der Veresterung über die BOP-Cl-Methode

Die anzuwendende Methode richtet sich nach dem sich stellenden Syntheseproblem.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch veresterte 1,4:3,6-Dianhydrohexitderivate dargestellt. Da bereits eine Reihe symmetrisch veresterter 1,4:3,6-Dianhydrohexitderivate synthetisiert und vermessen wurden, wurde von jedem der drei Grundgerüste nur ein symmetrischer Ester dargestellt. Die dabei eingesetzte Carbonsäure war die 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure. Bei der Umsetzung unter DCC/DMAP-Bedingungen in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnte jedoch nicht das gewünschte

Produkt isoliert werden. Statt dessen wurde das entsprechende N-Acylharnstoffderivat gefunden. Aus diesem Grunde kam die basenkatalysierte Azolid-Variante zur Anwendung. Unter diesen Bedingungen konnte innerhalb einer Stunde die vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet werden (s. Abb. 13).



Abbildung 13 Darstellung symmetrischer Biphenylester mit 1,4:3,6-Dianhydrohexiten

Im Gegensatz zu den symmetrischen Estern der 1,4:3,6-Dianhydrohexite findet man unsymmetrische Ester nur spärlich in der Literatur beschrieben. Während sowohl 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit als auch 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit eine C₂-Achse aufweisen, ist diese beim 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit nicht vorhanden. Aus diesem Grund sind die beiden Hydroxygruppen von 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit sowohl elektronisch als auch sterisch unterschiedlich. Bedingt durch diese Tatsache resultieren beim Einsatz von drei unterschiedlichen Carbonsäuren beim 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit sechs und beim 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit ebenso wie beim 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit drei mögliche Kombinationen, welche alle synthetisiert worden sind (s. Tab. 1-3).
Verbindung	Nummer	1. Veresterung	2. Veresterung
	<u>50</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>51</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C
	<u>52</u>	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>53</u>	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ³ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>54</u>	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>55</u>	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
$R^{1}: C_{6}H_{13}O-Ph-CO$ $R^{2}: C_{6}H_{13}O-Ph-COO$ $R^{3}: C_{6}H_{13}O-Ph-Ph-OOO$	D-Ph-CO CO	·	

 Tabelle 1
 Auflistung der dargestellten unsymmetrischen Diester aus 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit und ihrer

 Synthesebedingungen

Bei der Synthese der 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitmonoester³⁰ (s. Tab. 1) erwies sich die DCC/DMAP-Methode als ungemein erfolgreich. Durch sie ist es möglich, eine regioselektive Veresterung der sterisch weniger gehinderten und weniger reaktiven 2-exo-Hydroxygruppe³¹ zu erreichen. Die reaktivere 5-endo-Position³² wird kaum acyliert, da das Acylierungsreagenz

an diese sterisch gehinderte Seite sehr viel schlechter angreifen kann. Da der entsprechende 4-Hexoxy-biphenyl-4'-carbonsäureester nicht auf diese Methode darzustellen war, mußte die in diesem Fall unselektive Carbonyldiimidazol-Methode angewandt werden. Die chromatographische Trennung des 2-exo-Produktes von dem 5-endo- bzw. 2,5-Produkt läßt sich sehr gut bewerkstelligen.

Beim zweiten Veresterungsschritt werden in der Regel die gleichen Methoden bei den gleichen Säuren eingesetzt (s. Tab. 1). Allein bei der Einführung der 4-Hexoxy-biphenyl-4'- carbonsäure in Anwesenheit eines Bibenzoats mußte auf die BOP-Cl-Methode zurückgegriffen werden, da bei der Umsetzung mit Carbonyldiimidazol eine Zersetzung des Edukts auftritt. Vermutlich wird die Esterbindung zwischen den beiden Aromaten gespalten.

Verbindung	Nummer	1. Veresterung	2. Veresterung
	<u>58</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>59</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C
	<u>60</u>	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
R^1 : C_6H_{13} O-Ph-CO			
$R^2 : C_6H_{13}O$ -Ph-COO-Ph-CO			
R^3 : C ₆ H ₁₃ O-Ph-Ph-CO			

 Tabelle 2
 Auflistung der dargestellten unsymmetrischen Diester aus 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit und ihrer

 Synthesebedingungen

Auch bei der Umsetzung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (s. Tab. 2) kann das bei 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit erarbeitete Syntheseschema ohne Probleme angewandt werden. Dasselbe gilt auch für 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit (s. Tab. 3).

Verbindung	Nummer	1. Veresterung	2. Veresterung
$R^{2}Q$ \downarrow 0 OR^{1}	<u>63</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
	<u>64</u>	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C
	<u>65</u>	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT
$R^1: C_6H_{13}O-Ph-CO$			
R^2 : C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-CO			
R^3 : C ₆ H ₁₃ O-Ph-Ph-CO			

Tabelle 3 Auflistung der dargestellten unsymmetrischen Diester aus 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit und ihrerSynthesebedingungen

4.4.2 Darstellung der Carbamate

Neben der großen Bedeutung der Polyurethane in der Polymerchemie haben Carbamate auch Anwendung im Pflanzenschutz, in der Medizin und in der Identifizierung von Alkoholen. Eine der häufigsten Methoden Carbamate darzustellen ist die Umsetzung eines Isocyanats mit einem Alkohol bzw. Phenol (s. Abb. 14). Obwohl diese Methode so häufig eingesetzt wird, sind die genauen Details der Reaktion noch immer nicht aufgeklärt.



Abbildung 14 Allgemeine Darstellung eines Carbamates

Die Herstellung des entsprechenden Isocyanats wird im allgemeinen durch die Umsetzung eines primären Amins mit Phosgen bzw. Diphosgen erreicht. Bei der Umsetzung eines primären Amins mit Phosgen entsteht zuerst das Chlorformamid, welches beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Isocyanat abreagiert. Ein sicherer und besser handhabbarer Ersatzstoff stellt Trichlormethylchlorformiat (Diphosgen) dar. Durch poröse Materialien (z.B. Aktivkohle), Eisen(III)-Ionen oder starkes Erhitzen wird Diphosgen jedoch in zwei Teile Phosgen zersetzt. In der Abwesenheit dieser Bedingungen läuft ein anderer Reaktionsmechanismus ab.



Abbildung 15 Allgemeine Darstellung eines Isocyanats

Eine andere Methode zur Darstellung von Carbamaten besteht in der Umsetzung von Carbonyldiimidazol mit einem primären Amin³³. Setzt man ein primäres Amin im Molverhältnis 1:1 mit Carbonyldiimidazol um, so erhält man das primäre Imidazol-N-carbonsäureamid. Diese haben die interessante Eigenschaft, daß sie schon bei Raumtemperatur in Lösung zum Isocyanat und Imidazol dissoziieren³⁴ (s. Abb. 16). Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen konnte die sehr charakteristische Isocyanatbande bei 2250 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Bei Zugabe einer Alkoholkomponente erhält man den entsprechenden Carbaminsäureester. Auch die Umsetzung mit Aminen zu Harnstoffderivaten ist möglich. Bei nicht vollständig umgesetzten Reaktionsansätzen stellt dieses eine nicht zu vernachlässigende Nebenreaktion dar. Diese kann jedoch durch niedrige Temperaturen und die zusätzliche Zugabe von Imidazol stark eingeschränkt bzw. unterdrückt werden.



Abbildung 16 Dissoziation eines Imidazol-N-carbonsäureamids zu einem Isocyanat und Imidazol

Über die Synthese symmetrischer Carbaminsäureester, welche 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit, 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit und 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit als Alkoholkomponente einsetzten, ist nur wenig bekannt. Bei vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises³⁵ werden 1,4:3,6-Dianhydrohexite über eine fünfstufige Synthese zu den entsprechenden Isocyanten umgesetzt. Dabei ergibt nur die Umsetzung mit 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit gute Ausbeuten. Bei der sich anschließenden Reaktion mit z.B. α, ω -Diolen werden verschiedenste Biopolymere erhalten.

Zu Beginn dieser Arbeit sollten die drei eingesetzten 1,4:3,6-Dianhydrohexite mit 4'-Hexoxybiphenyl-4-isocyanat, welches aus dem entsprechenden Amin und Diphosgen dargestellt wurde, umgesetzt werden. Hierbei zeigte sich jedoch, daß trotz unterschiedlichster Reaktionsbedingungen³⁶ (s. Tab. 4) bei keinem der drei Grundgerüste eine Umsetzung eintrat. Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen sowie der Derivatisierung mit Ethanol konnte jedoch eindeutig die Anwesenheit von 4'-Hexoxy-biphenyl-4-isocyanat nachgewiesen werden.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer
Dichlormethan	40	7 d
Aceton	56	5 d
Tetrahydrofuran	66	5 d
Toluol	111	3 d

Tabelle 4 Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von 4'-Hexoxy-biphenyl-4-isocyanat mit1,4:3,6-Dianhydrohexiten

Aus diesem Grunde kam für die weiteren Versuche die Carbonyldiimidazol-Methode zu Anwendung. Dabei wurden jeweils 4-Hexoxyanilin bzw. 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyanilin mit 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit bzw. -D-mannit umgesetzt. Obgleich die Reaktionsbedingungen bei allen Ansätzen identisch waren, konnten nur die Produkte der 1,4:3,6-Dianhydro-Dmannit-Reihe als gewünschter Carbaminsäureester identifiziert werden. Die Produkte der 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit-Reihe waren stark mit den entsprechenden Harnstoffderivaten verunreinigt, welche sich nicht vom eigentlichen Produkt abtrennen ließen (s. Abb. 17).

Anhand der gewonnen Daten der 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit-Reihe wurde schnell deutlich, daß Carbaminsäureester aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte und der sehr geringen Löslichkeit im Wirt, absolut untauglich für weitere Untersuchungen waren.



Abbildung 17 Umsetzung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit und -D-mannit unter Im₂CO-Bedingungen

4.4.3 Darstellung der Carbonate

Das Hauptanwendungsgebiet der organischen Carbonate liegt in der Polymerchemie. Die industriell dargestellten Polycarbonate (meist mit Bisphenol A als Diolkomponente) zeichnen sich durch gute Dimensionsstabilität, gute Isolierfähigkeit und Schlagfestigkeit aus. Neben der Anwendung im Kunststoffsektor stellen organische Carbonate auch wichtige Komponenten als Schutzgruppe für Alkohole bzw. Phenole dar.

Eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung von Carbonaten besteht in der Umsetzung eines Chlorameisensäureesters mit einem Alkohol bzw. Phenol in Gegenwart einer Base. Der Reaktionsmechanismus ist analog dem bei der Umsetzung eines Säurechlorids mit einem Alkohol bzw. Phenol.



Abbildung 18 Allgemeine Darstellung eines Carbonats

Die Herstellung des entsprechenden Chlorameisensäureesters erfolgt durch die Umsetzung eines Alkohols bzw. Phenols mit Phosgen bzw. Diphosgen. Die direkte Umsetzung mit Phosgen erzeugt ohne Zwischenstufen den Chlorameisensäureester. Die Umsetzung mit Diphosgen hingegen führt zuerst zur Bildung des Trichlormethylcarbonats, welches durch den Angriff eines Nukleophils, unter Freisetzung von Phosgen, in den Chlorameisensäureester zerfällt. Da das freigewordene Phosgen mit einem weiteren Molekül des entsprechenden Alkohols bzw. Phenols abreagieren kann, werden nur ½ Teile Diphosgen für eine vollständige Umsetzung benötigt.



Abbildung 19 Darstellung eines Chlorameisensäureesters mittels Diphosgen

Eine eher selten angewandte Methode zur Darstellung von gemischten Carbonaten besteht in der Umsetzung von Carbonyldiimidazol mit einem Alkohol bzw. Phenol³³. Mit nur einem Mol Alkohol bzw. Phenol entstehen aus Carbonyldiimidazol Imidazol-N-carbonsäureester. Über diese Verbindung lassen sich unsymmetrische Carbonate darstellen. Für eine erfolgreiche Durchführung ist es jedoch notwendig die Reaktion in stark konzentrierter Lösung bzw. in Schmelze ablaufen zu lassen.



Abbildung 20 Darstellung gemischter Carbonate über die Carbonyldiimidazol-Methode

Zu Beginn der Arbeiten wurde aus 4-Hexoxy-4'-hydroxybiphenyl mittels Diphosgen das entsprechende Chlorformiat erzeugt. Die Umsetzung von 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit, -mannit und –idit mit dem Chlorformiat in Pyridin ergaben als Hauptprodukt jedoch nicht die gewünschten zweifachsubstituierten, unsymmetrsischen Carbonate sondern das symmetrische Carbonat des 4-Hexoxy-4'-hydroxybiphenyls, welches eine flüssigkristalline Verbindung darstellt.



Abbildung 21 Umsetzung von 1,4:3,6-Dianhydrohexiten mit 4'-Hexoxy-biphenyl-4-chlorformiat

Aus diesem Grunde kam für die weiteren Versuche die Carbonyldiimidazol-Methode zur Anwendung. Bedingt durch den Bedarf eines Linksverdrillers wurden jeweils 4-Hexoxyphenol bzw. 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyphenol mit 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit in Schmelze umgesetzt. Bei dem Ansatz mit 4-Hexoxyphenol trat die Schmelze bei ca. 70°C auf und das gewünschte Produkt konnte in 5% Ausbeute isoliert werden. Bei der Umsetzung mit 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxyphenol mußte auf ca. 160°C erhitzt werden. Statt des gewünschten konnte ein anderes Produkt isoliert werden, welches aufgrund seiner flüssigkristallinen Eigenschaften als Bis(p-Hexoxybenzoyl)hydrochinon identifiziert werden konnte. Eine erfolgreiche Umsetzung gelang in einer stark konzentrierten THF-Lösung, wobei die Ausbeute 11% betrug. Aufgrund der aufgetretenen Schwierigkeiten wurden keine weiteren Carbonate der 1,4:3,6-Dianhydrohexit-Reihe dargestellt.

4.5 Eigenschaften der dargestellten 1,4:3,6-Dianhydrohexite

Die anfangs dargestellten Biphenylester 44 - 46 sind in reiner Substanz nicht flüssigkristallin. Bedingt durch die beiden Biphenylstruktureinheiten weisen sie ein gutes Kristallisationsverhalten sowie einen hohen Schmelzpunkt auf. Im Kontakt mit NIV induzieren alle Substanzen eine cholesterische Phase. Dabei kann bei niedrigen Konzentrationen eine Fingerprint-Textur und bei höheren Konzentrationen eine Fächer-Textur beobachtet werden. Die Verbindungen mit dem 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit- (44) bzw. -mannit-Grundgerüst (45) induzieren bei noch höheren Konzentrationen eine Blaue Phase.

Zur Untersuchung des Verdrillungsvermögens wurden die drei symmetrischen Biphenylester 44, 45 und 46 in der kommerziell erhältlichen nematischen Flüssigkristallmischung ZLI1840 (Merck) unter Erhitzen gelöst und anschließend nach der Grandjean-Cano-Methode vermessen.

Verbindung	HTP (μ m ⁻¹) in ZLI180	Drehsinn
<u>44</u>	84.5	rechts
<u>45</u>	25.0	links
<u>46</u>	14.2	rechts

Tabelle 5 HTP-Werte der symmetrischen Biphenylester auf 1,4:3,6-Dianhydrohexit-Basis

Die erhaltenen Ergebnisse (s. Tab. 5) stehen in Einklang mit vorangegangenen Arbeiten^{1,2}, welche 1,4:3,6-Dianhydrohexite als chirales Grundgerüst benutzen. Demnach induzieren Verbindungen, die die D-Sorbit- bzw. L-Idit-Konfiguration aufweisen eine rechtsgängige Helix, und Verbindungen mit D-Mannit-Konfiguration eine linksgängige Helix. Man weiß von Cholesterylverbindungen, daß diese ein starkes Verdrillungsvermögen (rechtshändig) besitzen (Cholesteryllaureat¹: 12 μ m⁻¹; Cholesterylcetyloxybenzoat¹: 10 μ m⁻¹). Verglichen mit den gemessenen Werte für <u>44</u>, <u>45</u> und <u>46</u> kann man erkennen, daß vor allem die D-Sorbit- und die D-Mannit-Konfiguration außergewöhnlich hohe Werte besitzen.

Verbindung	HTP (μ m ⁻¹) in ZLI180	Drehsinn
<u>53</u>	79.2	rechts
<u>50</u>	69.5	rechts
<u>55</u>	63.9	rechts
<u>54</u>	61.2	rechts
<u>51</u>	52.1	rechts
<u>52</u>	45.8	rechts

Tabelle 6 HTP-Werte der unsymmetrischen Ester auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit-Basis

Von den unsymmetrisch substituierten 1,4:3,6-Dianhydrohexiten wird als erstes die D-Sorbit-Reihe diskutiert. Wie schon <u>44</u>, so sind auch die unsymmetrischen Verbindungen nicht flüssigkristallin. Im Kontakt mit NIV induzieren sie eine cholesterische sowie eine Blaue Phase. Zur Untersuchung des Verdrillungsvermögens wurde die Grandjean-Cano-Methode angewandt. Ebenso wie <u>44</u> induzieren auch die Verbindungen <u>50</u> – <u>55</u> eine rechtsgängige Helix. Auffällig auch hier das hohe Verdrillungsvermögen. Betrachtet man Abbildung 22, so erkennt man deutlich den großen Winkel zwischen den beiden Flügelgruppen, was auf ein gutes Verdrillungsvermögen hindeutet. Es ist jedoch zu beachten, daß Paare mit dem gleichen Substitutionsmuster unterschiedliche HTP-Werte besitzen, obwohl diese nach dem in der Einleitung beschriebenen Modell das gleiche Verdrillungsvermögen besitzen sollten. Demnach spielen neben dem sterischen noch andere Faktoren eine Rolle. Einen möglichen zusätzlichen Einfluß könnte der Dipol des Dotierstoffes besitzen. Hierauf baut sich das Modell von Gossens auf.



Abbildung 22 3D-Modell von 2,5-Di-O-benzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit

In der D-Mannit-Reihe ist eine Eigenschaft sehr interessant: die Verbindungen $\underline{58} - \underline{60}$ sind zwar nicht flüssigkristallin, jedoch sind sie in der Kristallisation stark gehemmt. Dieses ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß die Möglichkeit besteht aus 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit einen chiralen Flüssigkristall zu synthetisieren. Im Kontakt mit NIV treten, wie bei $\underline{45}$, cholesterische und Blaue Phase auf. Zur Untersuchung des Verdrillungsvermögens wurde die Grandjean-Cano-Methode angewandt.

Verbindung	HTP (μm^{-1}) in ZLI180	Drehsinn
<u>59</u>	21.0	links
<u>58</u>	16.7	links
<u>60</u>	15.9	links

Tabelle 7 HTP-Werte der unsymmetrischen Ester auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit-Basis

Daß die Induktion einer linksgängigen Helix ein besonderes Merkmal der 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannite ist, wird durch die erhaltenen Meßergebnisse (s. Tab. 7) weiter untermauert. Auch hier sind die HTP-Werte wieder außergewöhnlich hoch. Verblüffend ist der niedrige Wert von <u>60</u>, da diese Verbindung, nach dem vorgestellten Model, den größten HTP-Wert besitzen sollte. Betrachtet man jedoch die räumliche Anordnung der mesogenen Flügelgruppen (s. Abb. 23) wird deutlich, daß für längere Flügelgruppen die sterische Anordnung ungünstiger ist. Aus diesem Grund könnte ein solches System seine Konformation ändern und damit sein Verdrillungsvermögen.



Abbildung 23 3D-Modell von 2,5-Di-O-benzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit

Auch die Verbindungen <u>63</u> - <u>65</u> der L-Idit-Reihe sind in reiner Substanz nicht flüssigkristallin. Im Kontakt mit NIV ist die Induktion einer cholesterischen Phase kaum zu beobachten. Lediglich das Auftreten einer mehr oder minderstarken Fingerprint-Textur ist zu bemerken. Betrachtet man jedoch Abbildung 24, so erkennt man die fast gestreckte Konformation der L-Idit-Reihe.



Abbildung 24 3D-Modell von 2,5-Di-O-benzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit

Bei diesem Grundgerüst macht sich der Einfluß der unsymmetrischen Substitution am deutlichsten bemerkbar. Lediglich bei <u>65</u> konnte ein Verdrillungsvermögen bestimmt werden.

Verbindung	HTP (μm^{-1}) in ZLI180	Drehsinn
<u>65</u>	6.1	rechts
<u>64</u>		
<u>63</u>		

Tabelle 8 HTP-Werte der unsymmetrischen Ester auf 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit-Basis

Trotz der beiden großen Seitengruppen ist das Verdrillungsvermögen des symmetrischen Esters <u>46</u> um Faktor 2 größer. Auch dieses ist ein Hinweis, daß neben dem sterischen noch andere Faktoren das Verdrillungsvermögen beeinflussen. Durch das gewählte Substitutionsmuster scheint das Verdrillingsvermögen bei <u>63</u> und <u>64</u> nahe Null zu liegen.

Die Eigenschaften des Urethans <u>66</u> konnten, bedingt durch seine schlechte Löslichkeit in NIV und ZLI 1840, nicht bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu weisen die beiden symmetrischen Carbonaten <u>67</u> und <u>68</u> der D-Mannit-Reihe interessantere Eigenschaften auf. <u>68</u> bildet in reiner Form eine cholesterische Phase aus. Dieses ist, meines Wissens nach, das erste Mal, daß eine Verbindung basierend auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit flüssigkristalline Eigenschaften aufweist. Im Kontakt mit NIV wird eine cholesterische Phase induziert und bei höherer Konzentration eine Blaue Phase. Bemerkenswerterweise liegt der Klärpunkt der Blauen Phase über dem Klärpunkt von NIV, d.h. <u>68</u> hat einen stabilisierenden Einfluß auf die flüssigkristalline Phase. Dieser stabilisierende Effekt konnte auch in der Mischung mit ZLI1840 beobachtet werden.

Verbindung	HTP (μm^{-1}) in ZLI180	Drehsinn
<u>68</u>	17.8	links

Tabelle 9 HTP-Wert des symmetrischen, flüssigkristallinen Carbonats auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit-Basis

Der Drehsinn ist links und das Verdrillungsvermögen ist sehr hoch. Daß es nicht ganz so hoch ausfällt wie von <u>45</u> kann durch das zusätzliche Sauerstoffatom der Carbonat-Funktion erklärt werden, welches dem Molekül zusätzliche Flexibilität verleiht.

4.6 Experimenteller Teil

Generelle Anmerkungen wie der Allgemeine Teil und die Allgemeinen Arbeitsvorschriften sind in Kapitel 3 zu finden.

2,5-Di-O-benzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 23



Zu einer Lösung von 41.8 g Benzoesäure (0.34 mol) und 59.6 g Diethylazodicarbonsäure (0.34 mol) in 500 ml abs. THF wird über 3 h eine Lösung von 25.0 g 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (0.17 mol) und 91.0 g Triphenylphosphin (0.35 mol) in 500 ml abs. THF gegeben. Nach 18 h wird der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird anschließend in 800 ml Ethylacetat aufgenommen und erneut eingeengt. Dieses wird solange wiederholt bis Kristallisation einsetzt. Man nimmt den breiigen Rückstand in 1 l Essigester auf und läßt ihn über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit eiskaltem Essigester gewaschen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 3:1). Ausbeute: 25.1 g (42%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.04$ (dd, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.58 (dd, 2H, H_{Ar}-4), 7.45 (dd, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.51 (dd, 2H, H-2, H-5), 4.88 (s, 2H, H-3, H-4), 4.14 (dd, 2H, H-1a, H-6a), 4.11 (dd, 2H, H-1b, H-6b).

 ${}^{3}J_{Ar-2, Ar-3} = 8.3, \ {}^{4}J_{Ar-2, Ar-4} = 1.3, \ {}^{3}J_{Ar-3, Ar-4} = 7.3, \ {}^{3}J_{H-1a, 2} = 3.6, \ {}^{3}J_{H-1b, 2} = 1.5, \ {}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 10.7 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.53 (COO), 133.44 (C_{Ar}-4), 129.81 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 129.57 (C_{Ar}-1), 128.56 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 85.66 (C-3, C-4), 78.01 (C-2, C-5), 72.78 (C-1, C-6).

1,4:3,6-Dianhydro-L-idit 24



25.1 g 2,5-Di-O-benzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit (<u>23</u>) (71 mmol) werden in 320 ml Methanol suspendiert und 54 mg Natriummethanolat versetzt. Nach 24 h bei 50°C wird die Lösung mit Amberlite IR 120 (H⁺-Form) neutralisiert. Anschließend wird die Lösung filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 5.0 g (48%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.49 (bs, 4H, H-3, H-4, OH), 4.20 (dd, 2H, H-2, H-5), 3.74 (mc, 4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b).

 ${}^{3}J_{H-1a, H-2} = 2.2, {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 2.2$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 87.40 (C-3, C-4), 76.10 (C-2, C-5), 74.52 (C-1, C-6).

4-Hexoxybenzoesäure 25



Zu einer siedenden Lösung aus 22.44 g Kaliumhydroxid (0.40 mol) in 300 ml Ethanol und 50 ml Wasser werden 27.62 g 4-Hydroxybenzoesäure (0.20 mol) gegeben. Zu dieser Lösung tropft man 31 ml 1-Bromhexan (0.22 mol) und erhitzt 12 h unter Rückfluß. Nach Zugabe einer ethanolischen Lösung von 11.22 g Kaliumhydroxid (0.20 mol) wird für weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt. Der Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit 6N Salzsäure auf pH 2-3 eingestellt. Der bei der anschließenden Filtration erhaltene Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 32.7 g (74%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.06$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.93 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.02 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 2H, OCH₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

$${}^{3}J_{Ar} = 8.8, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$$
 Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.87 (COO), 163.72 (C_{Ar}-4), 132.35 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.39 (C_{Ar}-1), 114.22 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.31 (OCH₂), 31.55, 29.07, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

4-Hexoxybenzoesäurechlorid 26



Eine Lösung von 22.23 g 4-Hexoxybenzoesäure ($\underline{25}$) (0.10 mol) in 61 ml Thionylchlorid (0.84 mol) wird mit 1 ml Dimethylformamid versetzt. Es wird bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nachdem für 10 min auf 40°C erwärmt wurde, wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 15.4 g (64%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.05$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.94 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.03 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.84 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.55-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.10 (COO), 164.10 (C_{Ar}-4), 133.02 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 124.16 (C_{Ar}-1), 113.89 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 67.68 (OCH₂), 30.52, 27.97, 24.62, 21.59 (CH₂), 13.02 (CH₃).

4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzaldehyd 27



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 1.34 g 4-Hydroxybenzaldehyd (11 mmol) und 2.22 g 4-Hexoxybenzoesäure (**25**) (10 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 2.28 g <u>27</u>. Ausbeute: 2.28 g (70%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.02$ (s, 1H, CHO), 8.15 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.97 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.39 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.05 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.83 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, \; {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure 28



C₂₀H₂₂O₅ (342.4) Feststoff K 164.6 N 234.8 I

Variante A: Veresterung über das Säurechlorid

Zu einer Lösung von 6.90 g 4-Hydroxybenzoesäure (50 mmol) in 100 ml 1N Natronlauge wurde bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 11.1 ml 4-Hexoxybenzoesäurechlorid (**26**) (50 mmol) in 50 ml Aceton gegeben. Die milchig-trübe Lösung wurde mit 6N Salzsäure auf pH 2-3 eingestellt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde in 1,4-Dioxan gelöst und für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeengt und der erhaltene Rückstand aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 3.08 g (18%)

Variante B: Oxidation mittels Natriumhypochlorit

Zu einer Lösung von 16.32 g 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzaldehyd (<u>27</u>) (50 mmol) in 250 ml Dichlormethan und 3.2 ml Essigsäure (55 mmol) werden bei 0°C 9.95 g Natriumchlorit (110 mmol) in 0.5 g Portionen zugegeben. Nach 4 h wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit 200 ml warmen Wasser extrahiert und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 8.69 g (51%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.20$ (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 8.18 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.34 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.05 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.83 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

$${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, \; {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.92 (COOH), 164.34, 163.83 (C_{Ar}-4, COO), 155.55 (C_{Ar}-4'), 132.43 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 131. 89 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 126.62 (C_{Ar}-1'), 122.01(C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 120.96 (C_{Ar}-1), 114.28 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.40 (OCH₂), 31.70, 29.47, 26.08, 23.01 (CH₂), 14.45 (CH₃).

4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure 29



Zu einer siedenden Lösung aus 1.12 g Kaliumhydroxid (20 mmol) in 300 ml Ethanol und 30 ml Wasser werden 2.14 g 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure (10 mmol) gegeben. Zu dieser Lösung tropft man 1.7 ml 1-Bromhexan (12 mmol) und erhitzt 12 h unter Rückfluß. Nach Zugabe einer 10% igen Lösung von 1.12 g Kaliumhydroxid in 70% igen Ethanol wird für weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Carbonsäuresalz wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 2.47 g (83%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+DMSO-d₆ [9:1]): δ = 8.08 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.57 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 4.01 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃+DMSO-d₆ [9:1]): δ = 168.34 (COOH), 159.30 (C_{Ar}-4'), 144.84 (C_{Ar}-1), 132.11 (C_{Ar}-1'), 130.23 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.97 (C_{Ar}-4), 128.20 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 126.22 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.89 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 68.06 (OCH₂), 31.49, 29.14, 25.63, 22.52 (CH₂), 14.01 (CH₃).

1-Benzyloxy-4-hexoxybenzol 30



Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 40.0 g 4-Benzyloxyphenol (0.20 mol) und 28.0 ml 1-Bromhexan (0.20 mol) nach Umkristallisation aus Ethanol 46.5 g <u>30</u>. Ausbeute: 46.5 g (82%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 (mc, 4H, H_{Bn}-2, H_{Bn}-3, H_{Bn}-5, H_{Bn}-6), 7.31 (mc, 1H, H_{Bn}-4), 6.90 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.82 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.01 (s, 2H, CH₂Ph), 3.90 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.75 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.49-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.2, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, \; {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.56 (C_{Ar}-4), 152.87 (C_{Ar}-1), 137.38 (C_{Bn}-1), 128.54 (C_{Bn}-3, C_{Bn}-5), 127.85 (C_{Bn}-4), 127.48 (C_{Bn}-2, C_{Bn}-6), 115.84 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.42 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 70.74 (OCH₂Ph), 68.65 (OCH₂), 31.62, 29.37, 25.75, 22.62 (CH₂), 14.04 (CH₃).

4-Hexoxyphenol 31

Eine Lösung von 5.0 g 1-Benzyloxy-4-hexoxybenzol (<u>30</u>) (17.6 mmol) und 400 mg Palladium auf Aktivkohle in 80 ml einer Mischung aus Dichlormethan/Methanol (1:1) läßt man in einer Wasserstoffatmosphäre (90 bar) für 1 h reagieren. Der Ansatz wird über Celite filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Ausbeute: 3.2 g (94%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.79$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.75 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 3.89 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.75 (mc, 2H, OCH₂C₄H₉), 1.49-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.2, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, \; {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.56 (C_{Ar}-4), 149.35 (C_{Ar}-1), 116.01 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.66 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.79 (OCH₂), 31.62, 29.36, 25.74, 22.62 (CH₂), 14.04 (CH₃).

1-Benzyloxy-4-(4´-hexoxybenzoyloxy)benzol 32



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 22.0 g 4-Benzyloxyphenol (0.11 mol) und 22.2 g 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (0.10 mol) nach Umkristallisation aus Ethanol 35.2 g <u>32</u>. Ausbeute: 35.2 g (79%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.47-7.30 (m, 5H, OCH₂C₆H₅), 7.11 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5), 7.00 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.07 (s, 2H, OCH₂C₆H₅), 4.04 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 2H, OCH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6$, ${}^{3}J_{OCH2} = 6.6$, ${}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.29, 163.49 (C_{Ar}-4, COO), 156.43 (C_{Ar}-1), 144.79 (C_{Ar}-4), 136.92 (C_{Bn}-1), 132.22 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 128.61 (C_{Bn}-3, C_{Bn}-5), 128.01 (C_{Bn}-4), 127.49 (C_{Bn}-2, C_{Bn}-6), 122.58 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 121.67 (C_{Ar}-1'), 115.52 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.28 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 70.49 (O*C*H₂C₆H₅), 68.33 (OCH₂), 31.55, 29.08, 25.67, 22.59 (CH₂), 14.01 (CH₃).

4-Hexoxybenzoyl-4´-oxyphenol 33



C₁₉H₂₂O₄ (314.4) Feststoff K 115.3 (N 90.6) I Eine Lösung von 5.0 g 1-Benzyloxy-4-(4'-hexoxybenzoyloxy)benzol (<u>32</u>) (12.4 mmol) und 400 mg Palladium auf Aktivkohle in 80 ml einer Mischung aus Dichlormethan/Methanol (1:1) läßt man in einer Wasserstoffatmosphäre (90 bar) für 1 h reagieren. Der Ansatz wird über Celite filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 3.8 g (97%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.01 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.78 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 5.39 (bs, 1H, OH), 4.04 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.84 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.55-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.93 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.79, 163.58 (C_{Ar}-4, COO), 153.43 (C_{Ar}-1'), 144.37 (C_{Ar}-4'), 132.27 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 122.59 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.48 (C_{Ar}-1), 116.13 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 114.30 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.34 (OCH₂), 31.53, 29.05, 25.64, 22.56 (CH₂), 14.00 (CH₃).

4-Hexoxy-4´-hydroxybiphenyl 34





Zu einer Lösung von 20.0 g 4, 4'-Dihydroxybiphenyl (0.11 mol) und 6.6 g Kaliumhydroxid (0.12 mol) in 200 ml Methanol werden bei 65°C über einen Zeitraum von 1 h 16.6 ml 1-Bromhexan (0.12 mol) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Ethanol und 60 ml Wasser wird der Ansatz für weitere 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert, der Rückstand in 220 ml 10%-iger Natronlauge aufgenommen, kurz erhitzt und wiederum filtriert. Der erhaltene Rückstand wird in einer Lösung aus 8 g (0.2 mol) NaOH und 205 ml Wasser aufgenommen und für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird wiederum filtriert. Das erhaltene Filtrat wird in 420 ml Wasser aufgenommen und die erhaltene Suspension bei 70°C mit 16.7 ml konz. HCl angesäuert. Die Lösung wird über Nacht zur Kristallisation stehengelassen und anschließend filtriert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.42 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.94 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.87 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 4.82 (bs, 1H, OH), 3.98 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.80 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 158.29 (C_{Ar}-4), 154.54 (C_{Ar}-4'), 133.81 (C_{Ar}-1'), 133.21 (C_{Ar}-1), 127.92 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.66 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.57 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 114.78 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.14 (OCH₂), 31.59, 29.27, 25.72, 22.60 (CH₂), 14.01 (CH₃).

1-Hexoxy-4-nitrobenzol 35

C₁₂H₁₇NO₃ (223.3) Feststoff K 24.6 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV5. Man erhält aus 27.8 g 4-Nitrophenol (0.20 mol) und 28.0 ml 1-Bromhexan (0.20 mol) nach destillativer Aufreinigung 21.0 g <u>35</u>. Ausbeute: 21.0 g (47%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.16$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.04 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.83 (mc, 2H, OCH₂C₄H₉), 1.55-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.32 (C_{Ar}-4), 141.32 (C_{Ar}-1), 125.89 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.43 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.95 (OCH₂), 31.52, 29.26, 25.61, 22.59 (CH₂), 14.01 (CH₃).

4-Hexoxyanilin 36

$$C_6H_{13}O$$
 \longrightarrow NH_2 NH_2 $C_{18}H_{19}NO (193.3)$
Feststoff K 48.6 I

Zu einer Lösung von 21.0 g 1-Hexoxy-4-nitrobenzol (35) (93 mmol) und 0.1 g Palladium auf Aktivkohle in 250 ml Ethanol werden bei 50°C 9 ml Hydrazinhydrat über ½ h zugegeben. Nach vollendeter Zugabe werden nochmals 0.1 g Katalysator zugegeben und die Lösung für 1 h unter Rückfluß gehalten. Die erkaltete Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird destillativ gereinigt.

Ausbeute: 15.0 g (83%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.74$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.63 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 3.88 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 3.30 (bs, 2H, NH₂), 1.73 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.48-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.38 (C_{Ar}-4), 139.80 (C_{Ar}-1), 116.43 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.70 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.75 (OCH₂), 31.64, 29.42, 25.75, 22.62 (CH₂), 14.04 (CH₃).

1-Nitro-(4'-hexoxybenzoyl)-4-oxybenzol 37



C₁₉H₂₁NO₅ (343.4) Feststoff K 65.0 (N 55.7) I Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 6.96 g 4-Nitrophenol (50 mmol) und 10.00 g 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (45 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 8.81 g <u>37</u>. Ausbeute: 8.81 g (57%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.31$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 8.13 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 7.40 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 4.06 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.83 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.55-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.10, 163.97 (C_{Ar}-4', COO), 156.00 (C_{Ar}-4), 145.29 (C_{Ar}-1), 132.53 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 125.23 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 122.68 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 120.44 (C_{Ar}-1'), 114.55 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 68.47 (OCH₂), 31.55, 29.05, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

4-Hexoxybenzoyl-4´-oxyanilin 38



Eine Lösung von 3.4 g 1-Nitro-(4'-hexoxybenzoyl)-4-oxy-benzol (**37**) (10 mmol) und 400 mg Palladium auf Aktivkohle in 80 ml einer Mischung aus Dichlormethan/Methanol (5:1) läßt man in einer Wasserstoffatmosphäre (90 bar) für 1 h reagieren. Der Ansatz wird über Celite filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Ausbeute: 2.9 g (93%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.95 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.70 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 4.03 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.54-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.93 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.53 (COO), 163.40 (C_{Ar}-4), 144.02 (C_{Ar}-1'), 143.29 (C_{Ar}-4'), 132.17 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 122.37 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.87 (C_{Ar}-1), 115.74 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 114.24 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.32 (OCH₂), 31.56, 29.08, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

4-(Benzoyloxy)biphenyl 39



Zu einer Lösung von 30.0 g 4-Hydroxybiphenyl (0.18 mol) und 31.9 ml Triethylamin (0.23 mol) in 360 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C über einen Zeitraum von 3 h 22.5 ml Benzoylchlorid (0.2 mol) zugetropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 24 h wird die Lösung filtriert und der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird jeweils einmal mit Wasser und mit heißem Methanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird aus n-Butanol umkristallisiert. Ausbeute: 46.7 g (95%)

4-Benzoyloxy-4´-nitro-biphenyl 40

Zu einer Lösung von 46.7 g 4-(Benzoyloxy)biphenyl (**<u>39</u>**) (0.17 mol) in 373 ml Essigsäure werden bei 85°C über einen Zeitraum von 4 h 112 ml rauchende Salpetersäure langsam zugetropft. Dabei wird darauf geachtet, daß die Temperatur der Lösung zwischen 85-90 °C gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung für weitere 30 Minuten gerührt, und anschließend heiß über einen Büchnertrichter filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser und Methanol gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute: 16.4 g (30%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.31$ (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 8.23 (mc, 2H, H_{Bz}-2, H_{Bz}-6), 7.74 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.69 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.67 (mc, 1H, H_{Bz}-4), 7.54 (mc, 2H, H_{Bz}-3, H_{Bz}-5), 7.37 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.04 (COO), 151.65 (C_{Ar}-4), 147.17 (C_{Ar}-1'), 146.73 (C_{Ar}-4'), 136.51 (C_{Ar}-1), 133.83 (C_{Bz}-4), 130.23 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 129.25 (C_{Bz}-1), 128.66 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 128.57 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 127.78 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 124.17 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 122.53 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5).

Kalium-4´-nitrobiphenyl-4-hydroxylat 41



C₁₈H₂₁NO₃ (299.4)

Feststoff K 66.3 I

Zu einer Lösung von 16.4 g 4-Benzoyloxy-4'-nitrobiphenyl (<u>40</u>) (51.4 mmol) in 100 ml Ethanol wird unter Rückfluß portionsweise eine 30%-ige Kaliumhydroxidlösung gegeben. Die Reaktionslösung wird weitere 60 min unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur 24 h bei -30°C aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig Tetrahydrofuran gewaschen. Ausbeute: 13.0 g (100%)

4-Hexoxy-4´-nitrobiphenyl <u>42</u>



Zu einer Lösung von 13.0 g Kalium-4'-nitrobiphenyl-4-hydroxylat (<u>41</u>) (51.4 mmol) in 80 ml Ethanol werden bei 79°C über einen Zeitraum von 2 h 7.45 ml 1-Bromhexan (53 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wird für 4 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 12.0 g (78%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.26$ (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 7.69 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.57 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.00 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 4.02 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.07 (C_{Ar}-4), 147.28 (C_{Ar}-1'), 146.51 (C_{Ar}-4'), 130.80 (C_{Ar}-1), 128.51 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 127.00 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 124.12 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 115.14 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 68.22 (OCH₂), 31.56, 29.16, 25.69, 22.58 (CH₂), 13.99 (CH₃).

4-Amino-4'-hexoxy-biphenyl 43

	C ₁₈ H ₂₃ NO (269.4)
$C_6H_{13}O \longrightarrow NH_2$	Feststoff
	K 88.5 I

Eine Lösung von 5.0g 4-Hexoxy-4'-nitrobiphenyl (<u>42</u>) (16.7 mmol) und 400 mg Palladium auf Aktivkohle in 80 ml einer Mischung aus Dichlormethan/Methanol (5:1) läßt man in einer Wasserstoffatmosphäre (100 bar) für 1 h reagieren. Der Ansatz wird über Celite filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Ausbeute: 4.47 g (99%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.35 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.92 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.73 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 3.97 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.79 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.29 (m, 6H, 3xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.8, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 158.01 (C_{Ar}-4'), 146.27 (C_{Ar}-4), 133.64 (C_{Ar}-1'), 132.53 (C_{Ar}-1), 127.57 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 127.35 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 115.43 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 114.70 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 68.09 (OCH₂), 31.60, 29.28, 25.73, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

2,5-Di-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 44



Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 123 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (0.84 mmol) und 500 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (1.67 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70:Ethylacetat 6:1) 390 mg **44**. Ausbeute: 390 mg (66%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 8.05 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.64 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.55 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.52 (d, 1H, H-2), 5.45 (ddd, 1H, H-5), 5.09 (dd, 1H, H-4), 4.71 (d, 1H, H-3), 4.17 (dd, 1H, H-1a), 4.13 (dd, 1H, H-1b), 4.11 (dd, 1H, H-6a), 4.06 (dd, 1H, H-6b), 4.01 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 4.00 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (mc, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{H-1a, H-2} = 2.8, {}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 10.7, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.8, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.1, {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.1, {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 9.8, {}^{3}J_{Ar} = 8.9, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.92, 165.57 (2xCOO), 159.56 (C_{Ar}-4'), 145.81 (C_{Ar}-1), 131.98 (C_{Ar}-1'), 130.32 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 130.28 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.34 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.49 (C_{Ar}-4), 127.45 (C_{Ar}-4), 126.53 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 126.48 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.98 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 86.29 (C-3), 81.24 (C-4), 78.49 (C-2), 74.51 (C-5), 73.63, 70.80 (C-1, C-6), 68.20 (OCH₂), 31.61, 29.24, 25.74, 22.63 (CH₂), 14.04 (CH₃).

2,5-Di-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit 45



Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 123 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (0.84 mmol) und 500 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (1.67 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 6:1) 302 mg **45**. Ausbeute: 302 mg (41%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.14$ (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.64 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.56 (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.99 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.37 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.91 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.17 (dd, 2H, H-1a, H-6a), 4.05 (dd, 2H, H-1b, H-6b), 4.01 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (mc, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.6, \ {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 6.6, \ {}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.95 (COO), 159.52 (C_{Ar}-4'), 146.01 (C_{Ar}-1), 132.07 (C_{Ar}-1'), 130.37 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.33 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.46 (C_{Ar}-4), 126.50 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.97 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 80.77 (C-3, C-4), 74.16 (C-2, C-5), 70.81 (C-1, C-6), 68.16 (OCH₂), 31.58, 29.22, 25.71, 22.60 (CH₂), 14.02 (CH₃).

2,5-Di-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 46



Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 123 mg 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit (<u>24</u>) (0.84 mmol) und 500 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (1.67 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 6:1) 404 mg <u>46</u>. Ausbeute: 404 mg (68%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.07$ (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.62 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.55 (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.53 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.90 (s, 2H, H-3, H-4), 4.14 (mc, 4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b), 4.01 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 1.81 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (mc, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.46 (COO), 159.58 (C_{Ar}-4'), 145.86 (C_{Ar}-1), 131.96 (C_{Ar}-1'), 130.29 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.34 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.40 (C_{Ar}-4), 126.50 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.99 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 85.65 (C-3, C-4), 78.02 (C-2, C-5), 72.75 (C-1, C-6), 68.17 (OCH₂), 31.57, 29.20, 25.59, 22.59 (CH₂), 14.00 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 47



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 730 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (5.0 mmol) und 1.222 g 4-Hexoxybenzoesäure (**25**) (5.5 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Toluol : Ethylacetat 3:2) 893 mg **47**. Ausbeute: 893 mg (51%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.93 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.47 (d, 1H, H-2), 4.74 (dd, 1H, H-4), 4.63 (d, 1H, H-3), 4.38 (ddd, 1H, H-5), 4.20 (d, 1H, H-1a), 4.13 (dd, 1H, H-1b), 4.05 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.97 (dd, 1H, H-6a), 3.64 (dd, 1H, H-6b), 2.60 (bs, 1H, OH), 1.83 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 10.2, \ {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 3.4, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.8, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.5, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 6.0, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 6.0, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 9.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.18, 163.81 (COO, C_{Ar}-4), 132.23 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.87 (C_{Ar}-1), 114.60 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 86.23 (C-3), 82.47 (C-4), 78.95 (C-2), 74.19 (C-1), 74.01 (C-6), 72.80 (C-5), 68.71 (OCH₂), 31.95, 29.46, 26.06, 22.99 (CH₂), 14.43 (CH₃).

2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 48



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 730 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (5.0 mmol) und 1.881 g 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure (**28**) (5.5 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Toluol : Ethylacetat 3:2) 1.114 g **48**. Ausbeute: 1.114 g (47%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.10 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.31 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.49 (d, 1H, H-2), 4.73 (dd, 1H, H-4), 4.64 (d, 1H, H-3), 4.36 (ddd, 1H, H-5), 4.20 (d, 1H, H-1a), 4.13 (dd, 1H, H-1b), 4.05 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 3.94 (dd, 1H, H-6a), 3.63 (dd, 1H, H-6b), 2.60 (bs, 1H, OH), 1.82 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 10.7, {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 3.5, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.6, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.3, {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 6.0, {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 6.0, {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 9.5, {}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.22, 164.71, 164.23 (2xCOO, C_{Ar}-4), 155.64 (C_{Ar}-4'), 132.79 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 131.75 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.16 (C_{Ar}-1'), 122.39 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.31 (C_{Ar}-1), 114.81 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 86.13 (C-3), 82.48 (C-4), 79.34 (C-2), 74.04 (C-1, C-6), 72.76 (C-5), 68.70 (OCH₂), 31.92, 29.43, 26.04, 22.96 (CH₂), 14.40 (CH₃).

2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 49



Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 730 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (5.0 mmol) und 1.492 g 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (5.0 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Toluol : Ethylacetat 3:2) 362 mg **49**. Ausbeute: 362 mg (17%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.06$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.63 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.50 (d, 1H, H-2), 4.74 (dd, 1H, H-4), 4.66 (d, 1H, H-3), 4.36 (ddd, 1H, H-5), 4.21 (d, 1H, H-1a), 4.13 (dd, 1H, H-1b), 4.01 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.95 (dd, 1H, H-6a), 3.63 (dd, 1H, H-6b),

1.81 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 10.9, \, {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 3.4, \, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.6, \, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.4, \, {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 6.0, \, {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 6.1, \, {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 9.6, \, {}^{3}J_{Ar} = 8.6, \, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, \, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.50 (COO), 159.58 (C_{Ar}-4'), 145.86 (C_{Ar}-1), 131.92 (C_{Ar}-1'), 130.29 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.34 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.36 (C_{Ar}-4), 126.50 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.99 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 85.78 (C-3), 82.10 (C-4), 78.81 (C-2), 73.73, 73.62 (C-1, C-6), 72.40 (C-5), 68.17 (OCH₂), 31.59, 29.22, 25.73, 22.62 (CH₂), 14.04 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4-(p-hexoxybenzyoloxy)benzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 50



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 230 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit ($\underline{47}$) (0.66 mmol) und 240 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure ($\underline{28}$) (0.70 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 205 mg $\underline{50}$. Ausbeute: 205 mg (46%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.16$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.14 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.96 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.90 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.47 (d, 1H, H-2), 5.43 (ddd, 1H, H-5), 5.06 (dd, 1H, H-4), 4.68 (d, 1H, H-3), 4.15-3.97 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOCH₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.83 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃), 0.91 (t, 3H, CH₃).

$${}^{3}J_{H-1, H-2} = 2.8, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.9, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.4, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9 \ Hz.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.37$, 165.27, 164.35, 163.80, 163.36 (3xCOO, C_{Ar}-4', C_{Ar}-4''), 155.15 (C_{Ar}-4), 132.40, 131.82, 131.404 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.89 (C_{Ar}-1), 121.98 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 121.53, 121.00 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1''), 114.40, 114.17 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 86.30 (C-3), 81.12 (C-4), 78.13 (C-2), 74.66 (C-5), 73.63, 70.67 (C-1, C-6), 68.39, 68.28 (OCH₂), 31.54, 29.05, 25.65, 22.58 (CH₂), 14.01 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4'-hexoxybiphenylcarbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 51



Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 175 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit ($\underline{47}$) (0.50 mmol) und 170 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure ($\underline{29}$) (0.57 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 164 mg $\underline{51}$. Ausbeute: 164 mg (52%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.11$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.95 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.63 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.47 (d, 1H, H-2), 5.43 (ddd, 1H, H-5), 5.06 (dd, 1H, H-4), 4.67 (d, 1H, H-3), 4.15-3.94 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOCH₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.79 (mc, 4H, 2xOCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.28 (m, 12H, 6xCH₂), 0.90 (mc, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{H-1, \ H-2} = 3.0, \ {}^{3}J_{H-3, \ H-4} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, \ H-5} = 5.4, \ {}^{3}J_{H-5, \ H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, \ H-6b} = 5.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.91, 165.37, 163.35 (2xCOO, C_{Ar}-4''), 159.51 (C_{Ar}-4'), 145.69 (C_{Ar}-1), 132.05 (C_{Ar}-1'), 131.79 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 130.30 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.33 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.47 (C_{Ar}-4), 126.51 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.53 (C_{Ar}-1''), 114.95 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 114.15 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 86.26 (C-3), 81.16 (C-4), 78.17 (C-2), 74.48 (C-5), 73.62, 70.70 (C-1, C-6), 68.27, 68.15 (OCH₂), 31.57, 31.52, 29.21, 29.03, 25.71, 25.62, 22.59, 22.55 (CH₂), 14.01, 13.99 (CH₃).

2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-5-O-(p-hexoxybenzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 52



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 313 mg 2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1,4:3,6dianhydro-D-sorbit (<u>48</u>) (0.67 mmol) und 150 mg 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (0.67 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 221 mg <u>52</u>. Ausbeute: 221 mg (49%) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.08 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 8.01 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.28 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.91 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.48 (d, 1H, H-2), 5.39 (ddd, 1H, H-5), 5.04 (dd, 1H, H-4), 4.67 (d, 1H, H-3), 4.15-3.94 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOCH₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.79 (mc, 4H, 2xOCH₂CH₂C₄H₉), 1.50-1.28 (m, 12H, 6xCH₂), 0.90 (mc, 6H, 2xCH₃).

$${}^{3}J_{H-1, H-2} = 2.6, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.4, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9 \ Hz.$$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.71$, 164.89, 164.30, 163.80, 163.20 (3xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 155.20 (C_{Ar}-4'), 132.38, 131.82, 131.34 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.83 (C_{Ar}-1'), 121.95 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.56, 120.94 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 114.39, 114.18 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 86.13 (C-3), 81.24 (C-4), 78.62 (C-2), 74.16 (C-5), 73.49, 70.78 (C-1, C-6), 68.37, 68.26 (OCH₂), 31.52, 29.04, 25.63, 22.56 (CH₂), 13.99 (CH₃).

2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-5-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 53



Die Darstellung erfolgt nach AVV3. Man erhält aus 150 mg 2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1,4:3,6dianhydro-D-sorbit (**48**) (0.32 mmol) und 100 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (0.34 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 151 mg <u>53</u>. Ausbeute: 151 mg (63%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 8.12 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.10 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.64 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.57 (d, 2H, H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''), 7.30 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), [6.99 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 5.51 (d, 1H, H-2), 5.45 (ddd, 1H, H-5), 5.09 (dd, 1H, H-4), 4.70 (d, 1H, H-3), 4.17-3.98 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOCH₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.82 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (mc, 6H, CH₃).

$${}^{3}J_{H-1, H-2} = 2.7, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 5.1, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.1, {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.6, {}^{3}J_{Ar} = 8.9 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.92, 164.92, 164.12, 163.82 (3xCOO, C_{Ar}-4'), 159.53 (C_{Ar}-4'''), 155.22 (C_{Ar}-4), 145.73 (C_{Ar}-1''), 132.40 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 132.07 (C_{Ar}-1'''), 131.38 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 130.32 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 128.36 (C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 127.46 (C_{Ar}-4''), 126.84 (C_{Ar}-1), 126.53 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 121.99 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 120.96 (C_{Ar}-1'), 114.97, 114.41(C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 86.20 (C-3), 81.23 (C-4), 78.59 (C-2), 74.45 (C-5), 73.53, 70.83 (C-1, C-6), 68.38, 68.16 (OCH₂), 31.59, 31.54, 29.22, 29.04, 25.72, 25.65, 22.61, 22.58 (CH₂), 14.03 (CH₃).

2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-5-O-(p-hexoxybenzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 54



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 60 mg 2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6dianhydro-D-sorbit (<u>49</u>) (0.14 mmol) und 31 mg 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (0.14 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 42 mg <u>54</u>. Ausbeute: 42 mg (47%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.05$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 8.03 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.92 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.50 (d, 1H, H-2), 5.41 (ddd, 1H, H-5), 5.07 (dd, 1H, H-4), 4.70 (d, 1H, H-3), 4.18-3.97 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOCH₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.80 (mc, 4H, 2xOCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.90 (mc, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{H-1, H-2} = 2.5, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.2, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.7 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.75, 165.58, 163.32 (2xCOO, C_{Ar}-4''), 159.54 (C_{Ar}-4'), 145.79 (C_{Ar}-1), 131.97 (C_{Ar}-1'), 131.85 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 130.28 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.35 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.43 (C_{Ar}-4), 126.47 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.57 (C_{Ar}-1''), 114.96 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 114.19 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 86.20 (C-3), 81.25 (C-4), 78.47 (C-2), 74.21 (C-5), 73.58, 70.76 (C-1, C-6), 68.26, 68.16 (OCH₂), 31.58, 31.54, 29.21, 29.06, 25.72, 25.66, 22.60, 22.58 (CH₂), 14.02 (CH₃).

2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-5-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-sorbit 55



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 60 mg 2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6dianhydro-D-sorbit (<u>49</u>) (0.14 mmol) und 48 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure (<u>28</u>) (0.14 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 37 mg <u>55</u>. Ausbeute: 37 mg (35%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.17$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.14 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 8.05 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 7.63 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), [6.99 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5''), 5.52 (d, 1H, H-2), 5.44 (ddd, 1H, H-5), 5.09 (dd, 1H, H-4),

4.71 (d, 1H, H-3), 4.17-3.98 (m, 8H, H-1a, H-1b, 2xOC*H*₂C₅H₁₁, H-6a, H-6b), 1.82 (mc, 4H, OCH₂C*H*₂C₄H₉), 1.53-1.29 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (mc, 6H, CH₃).

$${}^{3}J_{H-1, H-2} = 3.1, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 4.7, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.8, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 5.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.9 \ Hz.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.57$, 165.27, 164.49, 163.81 (3xCOO, C_{Ar}-4'), 159.56 (C_{Ar}-4'''), 155.16 (C_{Ar}-4), 145.82 (C_{Ar}-1''), 132.41 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 131.97 (C_{Ar}-1'''), 131.41 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 130.30 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 128.35 (C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 127.41 (C_{Ar}-4''), 126.88 (C_{Ar}-1), 126.49 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 121.99 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 120.99 (C_{Ar}-1'), 114.97, 114.41(C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 86.26 (C-3), 81.16 (C-4), 78.38 (C-2), 74.64 (C-5), 73.58, 70.74 (C-1, C-6), 68.38, 68.16 (OCH₂), 31.59, 31.54, 29.21, 29.05, 25.72, 25.65, 22.61, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit 56



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 725 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (5.0 mmol) und 1.000 g 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (4.5 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 1:1) 883 mg <u>56</u>. Ausbeute: 883 mg (56%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.01$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.90 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.37 (ddd, 1H, H-2), 4.82 (dd, 1H, H-3), 4.53 (dd, 1H, H-4), 4.32 (ddd, 1H, H-5), 4.20 (dd, 1H, H-1a), 4.02 (dd, 1H, H-1b), 4.01 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.97 (dd, 1H, H-6a), 3.61 (dd, 1H, H-6b), 2.64 (bs, 1H, OH), 1.80 (mc, 2H, OCH₂C**H**₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.7, \ {}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.1, \ {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 6.1, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.7, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 6.3, \ {}^{3}J_{H-5, H-$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.09, 163.71 (COO, C_{Ar}-4), 132.28 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.85 (C_{Ar}-1), 114.57 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 82.01 (C-4), 81.22 (C-3), 74.59 (C-2), 74.36 (C-6), 72.65 (C-5), 71.58 (C-1), 68.65 (OCH₂), 31.92, 29.43, 26.03, 22.96 (CH₂), 14.39 (CH₃).

2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit 57



Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 270 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (1.85 mmol) und 500 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (1.68 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 1:1) 354 mg <u>57</u>. Ausbeute: 354 mg (50%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.68 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.59 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.00 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.42 (ddd, 1H, H-2), 4.87 (dd, 1H, H-3), 4.58 (dd, 1H, H-4), 4.35 (ddd, 1H, H-5), 4.24 (dd, 1H, H-1a), 4.05 (dd, 1H, H-1b), 4.04 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 4.01 (dd, 1H, H-6a), 3.67 (dd, 1H, H-6b), 2.71 (bs, 1H, OH), 1.85 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.5, \ {}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.0, \ {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 6.0, \ {}^{3}J_{H-2, H-3} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.7, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 6.3, \ {}^{3}J_{H-5, H-$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.32 (COO), 159.94 (C_{Ar}-4'), 146.16 (C_{Ar}-1), 132.47 (C_{Ar}-1'), 130.77 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.76 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.78 (C_{Ar}-4), 126. 93 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.38 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 82.07 (C-4), 81.23 (C-3), 74.90 (C-2), 74.38 (C-6), 72.68 (C-5), 71.65 (C-1), 68.58 (OCH₂), 32.01, 29.64, 26.14, 23.03 (CH₂), 14.46 (CH₃).

$2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1, 4:3, 6-dianhydro-D-mannit\ \underline{58}$



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 210 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit ($\underline{56}$) (0.6 mmol) und 240 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure ($\underline{28}$) (0.7 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 153 mg $\underline{58}$. Ausbeute: 153 mg (38%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.16$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.13 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 8.02 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.31 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.91 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.33 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.87 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.14 (dd, 2H, H-1a, H-6a), 4.07-3.95 (m, 6H, H-1b, H-6b, 2xOCH₂C₅H₁₁), 1.80 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.30 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.5, \, {}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.3, \, {}^{3}J_{Ar} = 8.6, \, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1 Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.75$, 165.28, 164.33, 163.80, 163.30 (3xCOO, C_{Ar}-4', C_{Ar}-4''), 155.13 (C_{Ar}-4), 132.38, 131.89, 131.44 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.86 (C_{Ar}-1), 121.93 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 121.52, 120.99 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1''), 114.39, 114.16 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 80.78, 80.69 (C-3, C-4), 74.33, 73.85 (C-2, C-5), 70.76 (C-1, C-6), 68.37, 68.25 (2xOCH₂), 31.52, 29.04, 25.63, 22.56 (CH₂), 13.99 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit 59



Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 175 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit (**56**) (0.50 mmol) und 170 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (0.57 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 173 mg **59**. Ausbeute: 173 mg (55%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 8.03 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.63 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.55 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.91 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.33 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.88 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.19-3.95 (m, 8H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b, 2xOC**H**₂C₅H₁₁), 1.80 (mc, 4H, 2xOCH₂C**H**₂C₄H₉), 1.52-1.28 (m, 12H, 6xCH₂), 0.90 (mc, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.34, 166.14 (2xCOO), 163.70 (C_{Ar}-4'), 159.91 (C_{Ar}-4'), 146.09 (C_{Ar}-1), 132.47 (C_{Ar}-1'), 132.30 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 130.76 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.72 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.86 (C_{Ar}-4), 126.89 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.95 (C_{Ar}-1''), 115.35, 114.56 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 81.18, 81.16 (C-3, C-4), 74.58, 74.29 (C-2, C-5), 71.19, 71.16 (C-1, C-6), 68.64, 68.55 (OCH₂), 31.96, 31.92, 29.60, 29.44, 26.11, 26.03, 22.99, 22.96 (CH₂), 14.41, 14.39 (CH₃).

2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-5-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit 60



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 302 mg 2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6dianhydro-D-mannit (**57**) (0.71 mmol) und 250 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure (**28**) (0.73 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 202 mg <u>60</u>. Ausbeute: 202 mg (38%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.18$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.14 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 8.13 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 7.64 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.56 (d, 2H, H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.99 (d, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5'), 5.36 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.91 (mc, 2H, H-3, H-4), [4.17 (dd, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5'), 5.36 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.91 (mc, 2H, H-3, H-4), [4.17 (dd, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.36 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.91 (mc, 2H, H-3, H-4), [4.17 (dd, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''')], 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.36 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.91 (mc, 2H, H-3, H-4), [4.17 (dd, 2H, H_{Ar}-3'')], 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5'')], 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5'')], 5.36 (mc, 2H, H-2, H-5)], 6.99 (mc, 2H, H-3, H-4), [4.17 (dd, 2H, H_{Ar}-3'')], 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3'')], 7.88 (d, 2H, H_{Ar}-3'')], 7.8

1H), 4.16 (dd,1H), H-1a, H-6a], 4.08-3.98 (m, 6H, H-1b, H-6b, 2xOC*H*₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 4H, OCH₂C*H*₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.6, {}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.2, {}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1 Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.96, 165.30, 164.36, 163.81 (3xCOO, C_{Ar}-4'), 159.52 (C_{Ar}-4'''), 155.16 (C_{Ar}-4), 145.73 (C_{Ar}-1''), 132.41 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 132.09 (C_{Ar}-1'''), 131.47 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 130.39 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 128.36 (C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 127.43 (C_{Ar}-4''), 126.86 (C_{Ar}-1), 126.52 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 121.98 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 121.00 (C_{Ar}-1'), 114.97, 114.41(C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 80.77, 80.73 (C-3, C-4), 74.31, 74.13 (C-2, C-5), 70.80, 70.78 (C-1, C-6), 68.40, 68.17 (OCH₂), 31.58, 31.54, 29.22, 29.06, 25.73, 25.66, 22.61, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 61



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 725 mg 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit (<u>24</u>) (5.0 mmol) und 1.000 g 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (4.5 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 1:1) 836 mg <u>61</u>. Ausbeute: 836 mg (53%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.92 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.44 (mc, 1H, H-2), 4.85 (d, 1H, H-3), 4.69 (d, 1H, H-4), 4.42 (mc, 1H, H-5), 4.06 (mc, 4H, H-1a, H-1b, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.93 (mc, 2H, H-6a, H-6b), 1.83 (mc, 2H, OCH₂C**H**₂C₄H₉), 1.54-1.28 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 3.2 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.72 (COO), 163.77 (C_{Ar}-4), 132.21 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.96 (C_{Ar}-1), 114.58 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 88.23 (C-4), 85.64 (C-3), 78.25 (C-2), 76.52 (C-5), 75.15 (C-6), 73.08 (C-1), 68.70 (OCH₂), 31.96, 29.47, 26.06, 23.00 (CH₂), 14.44 (CH₃).

2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 62



 $C_{25}H_{30}O_6$ (426.5) [α]²⁰_D = +49.3 (c = 1.07, CHCl₃) Feststoff K 135.4 I Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 270 mg 1,4:3,6-Dianhydro-L-idit (<u>24</u>) (1.85 mmol) und 500 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (1.68 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 1:1) 315 mg <u>62</u>. Ausbeute: 315 mg (44%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.05$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.55 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.45 (mc, 1H, H-2), 4.85 (d, 1H, H-3), 4.68 (d, 1H, H-4), 4.42 (mc, 1H, H-5), 4.06 (mc, 2H, H-1a, H-1b), 4.00 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 3.93 (mc, 2H, H-6a, H-6b), 1.81 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 3.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.92 (COO), 159.97 (C_{Ar}-4'), 146.22 (C_{Ar}-1), 132.38 (C_{Ar}-1'), 130.70 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.77 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.85 (C_{Ar}-4), 126. 91 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.39 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 88.26 (C-4), 85.61 (C-3), 78.52 (C-2), 76.53 (C-5), 75.19 (C-6), 73.04 (C-1), 68.58 (OCH₂), 32.01, 29.63, 26.14, 23.04 (CH₂), 14.47 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 63



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 240 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit (<u>**61**</u>) (0.68 mmol) und 257 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure (<u>**28**</u>) (0.75 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 202 mg <u>**63**</u>. Ausbeute: 202 mg (44%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.11 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.97 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.30 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.49 (d, 2H, H-2, H-5), 4.86 (s, 2H, H-3, H-4), 4.15 (mc, 4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b), 4.04 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 4.00 (t, 2H, OC**H**₂C₅H₁₁), 1.80 (mc, 4H, 2xOCH₂C₄H₉), 1.53-1.28 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (mc, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.25$, 164.79, 164.29, 163.81, 163.38 (3xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4, '), 155.22 (C_{Ar}-4'), 132.38, 131.81, 131.36 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.79 (C_{Ar}-1'), 121.98 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.47, 120.93 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 114.39, 114.17 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 85.66, 85.54 (C-3, C-4), 78.17, 77.70 (C-2, C-5), 72.80, 72.62 (C-1, C-6), 68.37, 68.28 (OCH₂), 31.52, 29.02, 25.62, 22.55 (CH₂), 13.99 (CH₃).

2-O-p-Hexoxybenzoyl-5-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 64



Die Darstellung erfolgt nach AVV2. Man erhält aus 175 mg 2-O-p-Hexoxybenzoyl-1,4:3,6-dianhydro-L-idit (<u>61</u>) (0.50 mmol) und 170 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (0.57 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 205 mg <u>64</u>. Ausbeute: 205 mg (65%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.06$ (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.97 (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.54 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.89 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.48 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.86 (s, 2H, H-3, H-4), 4.11 (mc, 4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b), 3.99 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 1.79 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.28 (m, 12H, 3xCH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6$, ${}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$, ${}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.45, 165.26 (2xCOO), 163.37 (C_{Ar}-4''), 159.56 (C_{Ar}-4'), 145.83 (C_{Ar}-1), 131.94 (C_{Ar}-1'), 131.81 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 130.27 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.33 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 127.39 (C_{Ar}-4), 126.48 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 121.49 (C_{Ar}-1''), 114.97 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 114.17 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 85.66, 85.59 (C-3, C-4), 78.01, 77.73 (C-2, C-5), 72.78, 72.70 (C-6, C-1), 68.28, 68.15 (2xOCH₂), 31.57, 31.52, 29.20, 29.03, 25.70, 25.62, 22.59, 22.55 (CH₂), 14.01, 13.98 (CH₃).

2-O-(4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-5-O-(4'-hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-L-idit 65



Die Darstellung erfolgt nach AVV1. Man erhält aus 196 mg 2-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-1,4:3,6dianhydro-L-idit (<u>62</u>) (0.46 mmol) und 160 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)benzoesäure (<u>28</u>) (0.47 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 4:1) 169 mg <u>65</u>. Ausbeute: 169 mg (49%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, 2H, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''), 8.10 (d, 2H, H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''), 8.06 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.62 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.54 (d, 2H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.30 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 5.51 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.89 (s, 2H, H-3, H-4), 4.13 (mc, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 5.51 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.89 (s, 2H, H-3, H-4), 4.13 (mc, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.96 (d, 2H, H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 5.51 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.89 (s, 2H, H-3, H-4), 4.13 (mc, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 6.97 (d, 2H, H_{Ar}-5''),
4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b), 4.04 (t, 4H, $OCH_2C_5H_{11}$), 3.99 (t, 4H, $OCH_2C_5H_{11}$), 1.80 (mc, 4H, $OCH_2C_4H_9$), 1.52-1.28 (m, 12H, 3xCH₂), 0.91 (mc, 6H, 2xCH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.45, 164.80, 164.29, 163.81 (3xCOO, C_{Ar}-4''), 159.56 (C_{Ar}-4'), 155.24 (C_{Ar}-4''), 145.85 (C_{Ar}-1), 132.38 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 131.94 (C_{Ar}-1'), 131.37 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 130.28 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.33 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.37 (C_{Ar}-4), 126.78 (C_{Ar}-1''), 126.49 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.99 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 120.93 (C_{Ar}-1''), 114.97, 114.40 (C_A-3', C_A-5', C_A-3''', C_A-5'''), 85.64, 85.59 (C-3, C-4), 78.17, 77.98 (C-2, C-5), 72.75, 72.67 (C-6, C-1), 68.37, 68.15 (2xOCH₂), 31.57, 31.52, 29.20, 29.03, 25.70, 25.63, 22.59, 22.56 (CH₂), 14.01 (CH₃).

2,5-Di-O-(4-Hexoxyphenylcarbamoyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit (66)



Zu einer Lösung von 240 mg Imidazol (3.5 mmol) und 336 mg Carbonyldiimidazol (2.1 mmol) in 10 ml THF werden bei 0°C portionsweise 400 mg 4-Hexoxyanilin (<u>36</u>) (2.1 mmol) gegeben. Man läßt 3h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend tropft man eine Lösung von 150 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (1 mmol) in 10 ml THF dazu, und erhitzt für 24h unter Rückfluß. Der Ansatz wird unter vermindertem Druck eingeengt, für 2h mit 20 ml Wasser gerührt und filtriert. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 450 mg (38%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.68 (bs, 2H, NHCOO), 7.35 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.85 (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.03 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.67 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.01 (mc, 2H, H-1a, H-6a), 3.98 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 3.73 (mc, 2H, H-1b, H-6b), 1.67 (mc, 4H, OCH₂C₄H₉), 1.45-1.25 (m, 12H, 6xCH₂), 0.87 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1$, ${}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$, ${}^{3}J_{OCH2} = 6.6$ Hz.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 154.65, 153.27 (C_{Ar}-4, NHCOO), 131.74 (C_{Ar}-1), 120.18 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 114.91 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 80.64 (C-3, C-4), 74.08 (C-2, C-5), 70.10 (C-1, C-6), 67.94 (OCH₂), 31.37, 29.07, 25.55, 22.42 (CH₂), 14.26 (CH₃).

2,5-Di-O-(4-hexoxyphenoxycarbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit (67)



486 mg Carbonyldiimidazol (3 mmol) werden mit 582 mg 4-Hexoxyphenol (<u>31</u>) (3mmol) bei 80°C verschmolzen. Nach 1h werden 219 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (1.5 mmol) zu dieser Schmelze gegeben und weitere 2h bei 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 9:1).

Ausbeute: 45 mg (5%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.87 (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.12 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.81 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.16 (dd, 2H, H-1a, H-6a), 4.02 (dd,2H, H-1b, H-6b), 3.94 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 1.77 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.50-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{2}J_{H-1a, H-1b} = 9.6, \ {}^{3}J_{H-1a, H-2} = 6.2, \ {}^{3}J_{H-1b, H-2} = 6.6, \ {}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.13$ (C_{Ar}-4), 153.52 (OCOO), 144.50 (C_{Ar}-1), 121.68 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.08 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 80.38 (C-3, C-4), 76.90 (C-2, C-5), 70.39 (C-1, C-6), 68.47 (OCH₂), 31.58, 29.21, 25.70, 22.60 (CH₂), 14.03 (CH₃).

2,5-Di-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)phenoxycarbonyl)-1,4:3,6-dianhydro-D-mannit (68)



Zu einer Lösung von 324 mg Carbonyldiimidazol (2 mmol) in 10 ml THF werden über einen Zeitraum von 1h 628 mg 4-(p-Hexoxybenzoyloxy)phenol (<u>33</u>) (2mmol) gegeben. Anschließend wird die Lösung für 2h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe 146 mg 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit (1.0 mmol) wird die Lösung für weitere 24h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 1:1). Ausbeute: 88 mg (11%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), [7.27 (d, 4H), 7.23 (d, 4H), H_{Ar}-2, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-6], 6.97 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.16 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.84 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.18 (dd, 2H, H-1a, H-6a), 4.05 (mc,6H, H-1b, H-6b, OC**H**₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 4H, OCH₂C**H**₂C₄H₉), 1.52-1.34 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 6H, CH₃).

 $^{2}J_{H\text{-}1a,\,H\text{-}1b}=9.6,\,^{3}J_{H\text{-}1a,\,H\text{-}2}=6.2,\,^{3}J_{Ar}=8.9,\,^{3}J_{CH2CH3}=7.1~Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.75$, 163.67 (COO, C_{Ar}-4'), 152.99 (OCOO), 148.78, 148.37 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-4), 132.32 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 122.80, 122.83 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-6), 121.27 (C_{Ar}-1'), 114.36 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 80.42 (C-3, C-4), 77.04 (C-2, C-5), 70.42 (C-1, C-6), 68.37 (OCH₂), 31.55, 29.07, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

4.7 Literatur

- ¹ V. Vill, F. Fischer, J. Thiem, Z. Naturforsch. **1988**, 43a, 1119-1125.
- ² V. Vill, F. Fischer, J. Thiem, Z. Naturforsch. 1989, 44a, 675-679.
- ³ K.H. Etzbach, P. Delavier, K. Siemensmeier, G. Wagenblast, L. Laupichler, V. Vill, DE 4342280 (1995); Chem. Abstr. 1995, 123, P83352y.
- ⁴ E. Dietz, A. Schönfeld, DE 19620746A (1997); Chem. Abstr. 1998, 128, P55685u.
- ⁵ E. Dietz, A. Schönfeld, DE 19612973A (1997); Chem. Abstr. 1997, 127, P319636e.
- ⁶ E. Hanelt, C. Schlierlinger, F. H. Kreuzer, DE 19619460A (**1997**); *Chem. Abstr.* **1998**, *128*, P55684t.
- ⁷ O. Parri, P. Nolan, L. Farrand, A. May, WO 9800428 (**1998**); Chem. Abstr. **1998**, 128, P134449v.
- ⁸ H.R. Kricheldorf, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 599-631. ⁹ S.K. Dirlikov, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *433*, 176-194.
- ¹⁰ H. Uhlig, Enzyme arbeiten für uns-Technische Enzyme und ihre Anwendung, Carl Hanser Verlag, Münschen, 1991.
- ¹¹ F.W. Lichtenthaler, A. Boettcher, Nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH, Weinheim, 1993, 151-168.
- ¹² J. Feldmann, H. Koebernick, K. Richter, H.U. Woelk, DE 3230349 (1984); Chem. Abstr. 1984, 101, P7594j.
- ¹³ H.G. Fletcher, R.M. Goepp, J. Am. Chem. Soc. **1945**, 67, 1042-1043.
- ¹⁴ J. Thiem, H. Lüders, *Polym. Bull.* **1984**, *11*, 365-369.
- ¹⁵ J. Thiem, H. Lüders, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 2775-2785.
- ¹⁶ O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.
- ¹⁷ J. Thiem, F. Bachmann, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2163-2182.
- ¹⁸ W. Williamson, *Liebigs Ann. Chem.* **1851**, 77, 37-49.
- ¹⁹ G.W. Gray, J.B. Hartley, B. Jones, J. Chem. Soc. 1955, 77, 1412-1420.
- ²⁰ W.R. Young, I. Haller, D.C. Green, J. Org. Chem. **1972**, 37, 3707-3712.
- ²¹ E. Fischer, K. Hoesch, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *391*, 347-372.
- ²² J.P. Bayle, F. Perez, J. Coutieu, Bull. Soc. Chim. Fr. 1990, 127, 565-567.
- ²³ A. Loupy, J. Sansoulet, F. Vaziri-Zand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1987, 1027-1035.
- ²⁴ A. Loupy, J. Sansoulet, E. Diez-Barra, J.R. Carillo, Synth. Comm. **1991**, 21, 1465-1471.
- ²⁵ A. Hassner, V. Alexinan, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4475-4478.
- ²⁶ H.A. Staab, Angew. Chem. **1959**, 71, 194-195.
- ²⁷ H.A. Staab, W. Rohr, A. Mannschreck, Angew. Chem. 1961, 73, 143-143.
- ²⁸ H.A. Staab, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1284-1297.
- ²⁹ J. Diago-Meseguer, A.L. Palomo-Coll, Synthesis **1980**, 547-551.
- ³⁰ Z. Cekovic, Z. Tokic, Synthesis **1989**, 610-612.
- ³¹ S.A. Abbas, A.H. Haines, *Carbohydr. Res.* **1975**, *39*, 358.
- ³² J.C. Goodwin, J.E. Hodge, D. Weosleder, Carbohydr. Res. 1980, 79, 133.
- ³³ H.A. Staab, Angew. Chem. **1962**, 74, 407-423.
- ³⁴ H.A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 609, 83.
- ³⁵ M. Ruppenstein, *Dissertation* **1995**, Hamburg.
- ³⁶ M.J. van Gelderen, *Rec. trav. chim.* **1932**, *51*, 969-975.

Kapitel 5

Chirale Dotierstoffe auf Basis von Erythrol- und Threitol-Derivaten

5.1 Einleitung

Threitol und Erythrol stellen die einfachsten vierwertigen Alkohole dar. Aufgrund ihres Aufbaues besitzen sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, die jedoch strukturell gleichartig sind. Dementsprechend existieren drei isomere Tetrite: das D-Threitol (2R,3R), das L-Threitol (2S,3S) und die nicht spaltbare meso-Form, das Erythrol, welches als einziges Tetrit in der Natur vorkommt.



Abbildung 1 Darstellung verschiedener Threite aus Weinsäure

Chemisch lassen sie sich leicht durch die Reduktion von Threose bzw. Erythrose herstellen. Eine elegantere Methode zur Darstellung der drei Tetrite stellt jedoch die Reduktion von Weinsäure dar. Analog zu den Tetriten existieren auch hier drei isomere Weinsäuren : D-Weinsäure (2S,3S), L-Weinsäure (2R, 3R) und die nicht spaltbare *meso*-Weinsäure. Sowohl die "natürliche" L-Weinsäure als auch das "unnatürliche" D-Enantiomer kommen in der Natur vor. Dabei beschränkt sich das Vorkommen der D-Form auf einen zentralafrikanischen Strauch Namens *Bauhinia*, wohin gegen die L-Form in vielen Früchten, frei oder als Salz, zu finden ist. Ein natürliches Vorkommen der Mesoweinsäure ist nicht bekannt. Sie läßt sich jedoch u.a. durch die Oxidation von Maleinsäure mit Permanganat erzeugen.

Aufgrund der natürlichen Verfügbarkeit sowie der hohen Funktionalität stellen L- und D-Weinsäure sowie deren Ester eine der gebräuchlichsten Ausgangsstoffe zur Darstellung chiraler Synthesebausteine sowie als chirales Hilfsmittel in enantioselektiven Reaktionen dar.

5.2 Darstellung chiraler Grundgerüste aus L-Weinsäure

Die Umsetzung von Weinsäure in andere Synthesebausteine wurde in der Literatur¹⁻³ sehr ausführlich behandelt und besteht in der Unterscheidung der Funktionalitäten, Inversion, Deoxygenierung, Verzweigung sowie Kettenverlängerung bzw. –verkürzung. Der erste dieser Schritte besteht meistens in der Modifikation einer oder beider Hydroxygruppen. Neben den üblichen Schutzgruppen (AcO, BnO, MeO) hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Methoxymethylethern (MOM-Ethern)⁴ bei Weinsäure einen großen synthetischen Wert besitzt. Ausgehend von L-Weinsäurediethylester kommt man über eine simple zweistufige Synthesesequenz in den Besitz eines sehr wandlungsfähigen Bausteins (s. Abb 2). Dazu wird L-Weinsäurediethylester in Gegenwart von Dimethoxymethan und Phosphorpentoxid vollständig methoxymethyliert. Der erhaltene DiMOM-Ether wird mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, wobei als Produkt 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol erhalten wird. Diese Verbindung stellt eine Zwischenstufe in der Synthese des Antibiotikums Aminomycin⁵ und des Geissman Lactons⁶ dar.



Abbildung 2 Darstellung von 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol aus L-Weinsäurediethylester

Bei der Umsetzung des gewonnenen 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitols mit Tosylchlorid in einer Mischung aus Pyridin und Dichlormethan untergeht diese eine deoxygenierende Cyclisierung zu 3S,4S-O-Bis(methoxymethyl)-tetrahydrofuran. Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn unter MITSUNOBU-Bedingungen⁷ umgesetzt wird. Das nach der Entschützung vorliegende 3S,4S-Dihydroxy-tetrahydrofuran ist ein Baustein, der zur Synthese weiterer chiraler Dotierstoffe eingesetzt wird. Daneben ist es ein wichtiger Baustein zur Darstellung von Liganden für die asymmetrische Synthese^{8,9}.

Die Behandlung von 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol mit saurem Ionenaustauscher in Dichlormethan führt glatt zur Bildung von 1,3:2,4-Di-O-methylen-L-threitol¹⁰. Dieser selektive Bicyclisierungsprozeß ist bedingt durch die threo-Konfiguration sowie die kinetisch bevorzugte Bildung von Sechs- gegenüber Fünf-Ringen bei Transacetalisierungen. Die Durchführung einer Monocyclisierung ist nur indirekt möglich. Unter bestimmten

Bedingungen (TFAA/AcOH) ist die partielle Acetolyse von 1,3:2,4-Di-O-methylen-L-threitol zu 1,3-O-Methylen-L-threitol, dem zweiten chiralen Grundgerüst, möglich¹¹.



Abbildung 3 Darstellung zweier chiraler Grundgerüste aus 2,3-Bis-O-(methoxymetyhl)-L-threitol

Bei dem dritten chiralen Grundgerüst handelt es sich um (3S,4S)-1-Phenyl-3,4dihydroxypyrrolidin. Dieses läßt sich direkt aus L-Weinsäure gewinnen. Bei der Umsetzung von L-Weinsäure mit Anilin erhält man Phenylammoniumtartrat. Beim Erhitzen in Substanz¹² oder mittels eines Wasserschleppers¹³ (Xylen) cyclisiert das Salz unter Wasserabgabe zu (3R,4R)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion. Läßt man das gewonnene Produkt mit einem Gemisch aus Natriumborhydrid und Iod reagieren, welches in situ Diboran freisetzt, wird die Imid-Funktion reduziert und man erhält (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin. Verwendet man statt L-Weinsäure 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol bietet es sich an, zuerst die primären Hydroxygruppen in das entsprechende Iodid zu überführen. Als besonders effektives Reagens hat sich hierbei ein Gemisch aus Iod, Imidazol und Triphenylphosphin in Dichlormethan¹⁴ erwiesen. Dieses Reagens vermag die Iodierung bei Raumtemperatur und unter fast neutralen Bedingungen zu vollziehen. Bei Verwendung von Toluol anstelle des Dichlormethans erhält man zwei Phasen, und die Reaktionstemperatur muss auf 70-100°C gesteigert werden¹⁵⁻¹⁷. Das gewonnene (2S,3S)-2,3-Bis(methoxymethoxy)-1,4-diiodobutan wird mit Anilin in Anwesenheit von Kaliumcarbonat cyclisiert und anschließend mit salzsaurem Methanol zu (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin entschützt.



Abbildung 4 Darstellung von (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin

5.3 Darstellung chiraler Grundgerüste durch den Abbau von Hexosen

Neben der Weinsäure stellen auch 4,6-O-Benzyliden-geschützte Hexosen eine einfache Möglichkeit dar. schnell bifunktionellen Tetriten Durch die zu zu gelangen. D-Glucose¹⁸ bzw. Toluolsulfonsäurekatalysierte Umsetzung von **D**-Galactose mit Benzaldehyddimethylacetal in DMF erhält man in guten bis sehr guten Ausbeuten die entsprechenden 4,6-O-Benzylidenacetale. Dabei bildet sich selektiv nur ein Diastereomer, da die Phenylgruppe unter thermodynamischer Kontrolle stets die äquatoriale Lage einnimmt. Eine Umsetzung mit Periodat führt zu einer Verkürzung des Zuckergerüstes auf vier Kohlenstoffatome. Dabei entsteht aus 4,6-O-Benzyliden-D-glucose die 2,4-Benzyliden-Derythrose¹⁹⁻²³ und aus 4,6-O-Benzyliden-D-galactose die 2,4-Benzyliden-D-threose²⁴. In beiden Fällen liegen die genannten Produkte, immer im Gleichgewicht mit ihren Dimeren^{25,26} vor.



Abbildung 5 Dimer von 2,4-O-Benzyliden-D-erythrose (li.) und 2,4-O-Benzyliden-D-threose (re.)

Bei dem Dimeren handelt es sich um ein Hemiacetal, welches statt einer symmetrischen Achtringstruktur eine unsymmetrische Sechringstruktur aufweist. Die Bildung des Dimers kann durch einen Zwei-Phasen-Reaktionsansatz (z.B. H₂O/CH₂Cl₂) und eine kurze Reaktionzeit minimiert werden. Die so gewonnenen derivatisierten Tetrosen werden ohne weitere Aufreinigung mit Natriumborhydrid in Ethanol reduziert²⁷. Auf diesem Wege konnte über eine einfache Reaktionsabfolge zwei wertvolle Grundgerüste in guter Ausbeute synthetisiert werden.



Abbildung 6 Synthese von 2,4-O-Benzyliden-D-erythritol (li.) und 2,4-O-Benzyliden-D-threitol (re.)

5.4 Veresterung der dargestellten chiralen Grundgerüste

Die Umsetzung der fünf dargestellten Grundgerüste erfolgt mit den in Kapitel 4 hergestellten aromatischen Carbonsäuren. Die dort vorgestellten Veresterungsmethoden kommen auch hier zur Anwendung.

Verbindung	Veresterung	Verbindung	Veresterung	
	R ¹ OH, Im ₂ CO THF, 60°C		R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
	R ² OH, Im ₂ CO THF, 60°C		R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
86 OR ³	R ³ OH, Im ₂ CO THF, 60°C		R ³ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
Ph-N, OR ¹ 87 OR ¹	R ¹ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT		R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
Ph-N, OR ² <u>88</u> OR ²	R ² OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	$\begin{array}{c} Ph \longrightarrow O \\ \hline O \\ 97 \\ O \\ $	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
Ph-N, OR ³ <u>89</u> OR ³	R ³ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT		R ³ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
	R ¹ OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	<u>91</u>	R ² OH, DCC/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT	
	R ³ OH, BOP-Cl/DMAP CH ₂ Cl ₂ , RT			
$R^1: C_6H_{13}O-Ph-CO$				
R^2 : C ₆ H ₁₃ O-Ph-COO-Ph-CO				
$R^{\sim}: C_6H_{13}O-Ph-Ph-CO$				

Tabelle 1 Übersicht der dargestellten Threitol- und Erythrol-Derivate

Bei den sechsgliedrigen Ringsystemen hat sich durchgehend die DCC/DMAP-Methode bewährt. Nur bei der Einführung der 4'-Hexoxybiphenylcarbonsäure mußte, bedingt durch das in Kapitel 4 erwähnte Problem, auf die BOP-Cl-Methode zurückgegriffen werden. Im Gegensatz zu den Sechsringsystemen war die DCC/DMAP-Methode bei den beiden Fünfring-Systemen nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurde beim chiralen Tetrahydrofuran mit Carbonyldiimidazol verestert. Dabei trat bei der Umsetzung von (S,S)-3,4-Dihydroxytetrahydrofuran mit 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure eine Besonderheit auf; statt des erwarteten symmetrischen Diesters wurde ein unsymmetrischer Diester isoliert. (3S,4S)-3-O-p-Hexoxybenzoyl-4-O-(4-(p-hexoxybenzoyl-Dabei handelt es sich um oxy)benzoyl)-tetrahydrofuran (85). Wahrscheinlich wurde eine Carboxygruppe durch das anwesende Imidazol gespalten, und die dabei freiwerdende 4-Hexoxybenzoesäure mit der freien Hydroxygruppe verestert. Das tatsächlich die unsymmetrische Verbindung vorliegt, konnte durch ein Massenspektrum verifiziert werden. Aufgrund der bei Fünfringen auftretenden Schwierigkeiten wurde (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin mit der BOP-Cl-Methode umgesetzt.

5.5 Eigenschaften der dargestellten Tetrol-Derivate

Die einzelnen Verbindungen <u>84</u> - <u>86</u> der synthetisierten chiralen Tetrahydrofuranester verhalten sich sehr unterschiedlich. Während <u>84</u> in flüssiger Form vorliegt sind <u>85</u> und <u>86</u> fest. Das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase ist nur bei der unsymmetrisch substituierten Verbindung <u>85</u> zu beobachten. Dabei handelt es sich um eine monotrope S_A -Phase. Die Ausbildung dieser Phase ist sehr ungewöhnlich und deutet auf eine gestreckte Molekülkonformation hin. Diese kann dann eingenommen werden, wenn die beiden Sauerstoffatome in 3- und 4-Position des Tetrahydrofuranringes einen Diederwinkel von etwa 180° aufweisen. Im Kontakt mit NIV induzieren alle Verbindungen eine cholesterische Phase, die sich bei höheren Konzentrationen in eine blaue Phase umwandelt.

Bei den chiralen 1-Phenyl-pyrrolidinen <u>87</u> - <u>89</u> handelt es sich um nicht-flüssigkristalline Feststoffe. Das Fehlen der flüssigkristallinen Phase kann durch den Phenylring am Stickstoffatom des Pyrrolidinsystems erklärt werden. Bei ähnlicher Konformation wie bei <u>85</u> sticht dieser senkrecht aus der stäbchenformigen Anordnung heraus und verhindert damit die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase. Im Kontakt mit NIV wird eine cholesterische Phase induziert. Das Auftreten einer blauen Phase kann nicht beobachtet werden. Die 1,3-Dioxane mit *cis*-ständigen Substituenten an 4- und 5-Position (<u>90</u> - <u>92</u>, <u>96</u> - <u>98</u>) verhalten sich sehr ähnlich. Auch sie sind nicht-flüssigkristalline Feststoffe. Die starre Sesselkonformation des Dioxan-Ringes und die *cis*-Konfiguration verursachen, daß immer eine Position axial und die andere äquatorial steht. Diese Konformation steht nicht im Einklang mit dem stäbchenförmigen Aussehen eines kalamitischen Flüssigkristalls. Im Kontakt mit NIV induzieren alle Verbindungen eine cholesterische Phase.

Verändert man an den Positionen 4 und 5 die Konfiguration zu *trans* erhält man die Verbindungen <u>93</u> - <u>95</u>. Durch die Änderung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration befinden sich die Substituenten in 4- und 5-Position beide in äquatorialer Position. Dieses entspricht eher der stäbchenförmigen Gestalt eines kalamitischen Flüssigkristalls. Aus diesem Grunde tritt bei den Verbindungen <u>94</u> und <u>95</u> eine enantiotope S_A -Phase auf. Alle Verbindungen induzieren im Kontakt mit NIV eine cholesterische Phase.

Verbindung	HTP (μ m ⁻¹) in ZLI180	Drehsinn
<u>86</u>	30.0	links
<u>88</u>	5.5	links
<u>91</u>	13.2	links
<u>97</u>	11.1	rechts
<u>94</u>	5.2	rechts

Tabelle 2 HTP-Werte der symmetrischen Diester auf Tetrolbasis

Zur Untersuchung des Verdrillungsvermögens wurde jeweils eine Substanz stellvertretend für das entsprechende Grundgerüst vermessen. Die einzelnen Proben wurden in ZLI1840 gelöst und die HTP-Werte nach der Grandjean-Cano-Methode bestimmt. Sehr augenfällig ist, daß die aus L-Weinsäure dargestellten Verbindungen **86**, **88** und **91** alle eine linksgängige Helix induzieren. Hierbei besitzt **86** mit einem Wert von 30 µm⁻¹ einen noch höheren Wert als Verbindungen, die auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit basieren. Verbindung **88** besitzt trotz seiner strukturellen Verwandschaft zu **86** einen wesentlich geringeren Wert. Wahrscheinlich bildet die N-Phenylgruppe eine dritte Molekülachse, welche als zusätzliche Störung interpretiert werden kann. **91** besitzt wiederum einen fast zweieinhalbfach so hohen Wert wie **88**. Dieser Wert resultiert aus der geringeren Störung die das Ringsystem verursacht. Der höhere Abstand der beiden Flügelgruppen bewirkt jedoch, daß das Verdrillungsvermögen um Faktor zwei kleiner ist als von **86**.

Im Gegensatz zu <u>88</u> wirkt die zusätzliche Phenylgruppe von <u>94</u> bzw. <u>97</u> nicht als Störung, sondern wird als Bestandteil der Flügelgruppe an 4-Position des 1,3-Dioxangerüstes interpretiert. Sowohl bei <u>94</u> als auch bei <u>97</u> liegen die Phenylgruppe in 2- sowie die Flügelgruppe in 4-Position aufgrund ihrer *cis*-Ständigkeit in bis-äquatorialer Stellung vor. Der Unterschied im Verdrillungsvermögen wird durch die Flügelgruppe in 5-Position hervorgerufen. Die axiale Stellung dieser Position bei <u>97</u> erzeugt einen größeren Winkel, als die äquatoriale Stellung bei <u>94</u>. Damit wird auch verständlich, weshalb <u>97</u> und <u>91</u> fast identische Verdrillungsvermögen, jedoch unterschiedliche Vorzeichen besitzen.

5.6 Experimenteller Teil

Generelle Anmerkungen wie der Allgemeine Teil und die Allgemeinen Arbeitsvorschriften sind in Kapitel 3 zu finden.

2, 3-O-Bis(methoxymethyl)-L-weinsäurediethylester 69

 $C_{12}H_{22}O_8 (294.3)$ $[\alpha]_D^{p_0} = +142.7 (c = 1.57, MeOH)$ Sirup

14.2 g Phosphorpentoxid (0.1 mol) werden vorsichtig zu einer Lösung aus 22.1 ml Dimethoxymethan (0.25 mol) und 20 ml abs. Dichlormethan gegeben. Zu dieser Suspension gibt man eine Lösung aus 5.16 g L-Weinsäurediethylester (25 mmol) in 30 ml abs. Dichlormethan. Nach 5 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur gibt man weitere 3.6 g Phosphorpentoxid (25 mmol) zur Reaktionslösung. Nach 15 min wird die Reaktion durch die Zugabe von 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung abgebrochen. Die Wasser-Phase wird dreimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natruimchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert, und die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute : 7.35 g (100%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.81$ (d, 2H, OC H_A H_BO), 4.70 (s, 2H, H-2, H-3), 4.68 (d, 2H, OCH_A H_B O), 4.25 (mc, 4H, CO₂C H_2 CH₃), 3.36 (s, 6H, OC H_3), 1.32 (t, 6H, CO₂CH₂C H_3).

 ${}^{2}J_{HA, HB} = 7.1, {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 96.96$ (OCH₂O), 76.12 (C-2, C-3), 61.93 (CO₂CH₂CH₃), 56.68 (OCH₃), 14.56 (CO₂CH₂CH₃).

2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol 70



Zu einer Lösung von 2.85 g Lithiumaluminiumhydrid (75 mmol) in 150 ml abs. Tetrahydrofuran wird bei 0 °C langsam eine Lösung von 7.35 g 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-weinsäurediethylester (**69**) (25 mmol) in 75 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man die Reaktionslösung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 3 ½ h, wenn das gesamte Startmaterial umgesetzt ist, wird die Reaktion abgebrochen. Dieses geschieht durch die Zugabe einer Mischung aus 75 g Celite mit 75 g Natriumsulfatdecahydrat gefolgt von 7.5 ml 10%iger Natronlauge. Der Rückstand wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und der Filterkuchen dreimal mit 100 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute : 4.84 g (92%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 4.77 (d, 2H, OC H_A H_BO), 4.71 (d, 2H, OCH_A H_B O), 3.75 (mc, 6H, H-1, H-2, H-3, H-4), 3.44 (s, 6H, OC H_3), 2.91 (s, 2H, OH).

 $^{2}J_{HA, HB} = 6.9$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 97.83 (OCH₂O), 80.72 (C-2, C-3), 62.31 (C-1, C-4), 56.38 (OCH₃).

(3S,4S)-3,4-Bis(methoxymethoxy)tetrahydrofuran 71

$$C_{8}H_{16}O_{5} (192.2)$$

$$[\alpha]_{D}^{20} = -23.0 (c = 0.2, CHCl_{3})$$

$$\ddot{O}l$$

Variante A: Nach MITSUNOBU

Zu einer Lösung von 1.2 g 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol ($\underline{70}$) (5.7 mmol) und 1.8 g Triphenylphosphin (6.8 mmol) in abs. Benzol werden 1.06 ml Azodicarbonsäureethylester (6.8 mmol) über eine halbe Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 24 h wird der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit einer Hexan-Diethylether-Mischung (1:1) behandelt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der kristalline Rückstand wird abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel:: Dichlormethan : Methanol 98:2). Ausbeute : 0.8 g (73%)

Variante B: Umsetzung mit Tosylchlorid

Zu einer Lösung von 1.2 g 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol (<u>70</u>) (5.7 mmol) in 20 ml Dichlormethan werden 20 ml Pyridin und 3.5 g Tosylchlorid (18 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit 10 ml Toluol versetzt, um anhaftende Spuren von Pyridin zu entfernen. Das erhaltene Gemisch wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan : Methanol 98:2).

Ausbeute : 1.0 g (91%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 4.72 (d, 2H, OCH_AH_BO), 4.68 (d, 2H, OCH_AH_BO), 4.30 - 4.15 (m, 2H, H-3, H-4), 4.00 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 3.80 (d, 2H, H-2b, H-5b), 3.38 (s, 6H, OCH₃).

 ${}^{3}J_{HA, HB} = 6.6, {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 10.0, {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 4.0$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : $\delta = 95.70$ (OCH₂O), 80.90 (C-3,C-4), 71.91 (C-2, C-5), 55.58 (OCH₃).

(3S,4S)-3,4-Dihydroxytetrahydrofuran 72



Eine Lösung von 500 mg (S,S)-3,4-Bis(methoxy)tetrahydrofuran ($\underline{71}$) (2.6 mmol) in 15 ml Methanol wird in Gegenwart von 70 mg Amberlite IR-120 (H⁺-Form) für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird

die Reaktionslösung mit 45 ml Dichlormethan verdünnt, filtriert, unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform : Methanol 95:5). Ausbeute: 256 mg (96%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : $\delta = 4.25$ (m, 2H, H-3, H-4), 4.08 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 3.74 (d, 2H, H-2b, H-5b).

 ${}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 10.0, {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 77.79 (C-3, C-4), 64.18 (C-2, C-5).

1,3:2,4-Di-O-methylen-L-threitol 73



Eine Lösung von 1.05 g 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol (70) (5 mmol) in abs. Dichlormethan wird für 24 h in der Gegenwart von 300 mg Amberlite IR-120(H⁺-Form) unter Rückfluß erhitzt. Anschliessend wird die Lösung filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Ausbeute : 657 mg (90%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 5.19 (d, 2H, OCH_AH_BO), 4.77 (d, 2H, OCH_AH_BO), 4.16 (d, 2H, H-1a, H-4a), 3.82 (dd, 2H, H-1b, H-4b), 3.61 (bs, 2H, H-2, H-3).

 ${}^{2}J_{HA HB} = 6.3$, ${}^{2}J_{H-1a H-1b} = 12.6$, ${}^{3}J_{H-1b 2} = 1.3$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : $\delta = 93.71$ (OCH₂O), 70.51 (C-2, C-3), 69.96 (C-1, C-4).

(4S,5S)-4-(Hydroxymethyl)-5-hydroxy-1,3-dioxan 74



Zu einer eisgekühlten Lösung von 585 mg 1,3:2,4-Di-O-methylen-L-threitol (73) (4 mmol) in 0.75 ml Trifluoressigsäureanhydrid (8 mmol) werden 0.46 ml Eisessig (8 mmol) gegeben. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der vorsichtigen Zugabe von 2.76 g Kaliumcarbonat (20 mmol) wird die Lösung auf 0°C gekühlt. Die erhaltene Suspension wird für 1 ½ h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und konzentriert. Der Rückstand wird in 5 ml Methanol aufgenommen und mit 1.10 g Kaliumcarbonat versetzt. Nach vollständiger Entschützung wird die Lösung filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan : Methanol 9:1). Ausbeute: 520 mg (97%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.09$ (d, 2H, OCH_AH_BO), 4.73 (d, 2H, OCH_AH_BO), 3.95 (dd, 1H, H-6a), 3.77-3.56 (m, 4H, H-6b,H-4, CH₂OH), 3.49 (bs, 1H, H-5), 3.38 (bs, 2H, 2xOH).

 ${}^{2}J_{HA, HB} = 6.1, \, {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 12.2, \, {}^{3}J_{H-6a, 5} = 2.3$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 93.84 (OCH₂O), 78.93 (C-4), 72.09 (C-6), 65.15 (C-5), 62.58 (CH₂OH).

(3R,4R)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion 75



 $C_{10}H_9NO_4 (207.2)$ [$\alpha_{D}^{P0} = +130.0 (c = 1.5, MeOH)$ Feststoff K 253.2 I

Variante A: über das Phenylammoniumtartrat

Zu einer gesättigten, heißen wäßrigen Lösung von 300 g L-Weinsäure (2 mol) werden, unter stetigem Rühren, langsam 182 ml Anilin (2 mol) getropft. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert. Der Rückstand wird fein gemörsert, luftgetrocknet, und anschließend für 8 h auf 140°C erhitzt. Das erhaltene Produkt wird aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 112 g (27%)

Variante B: mittels Dean-Stark-Apparatur

91 ml Anilin (1 mol) und 150 g L-Weinsäure (1 mol) werden in 800 ml Xylol unter Rühren am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis 36 ml Wasser (2 mol) abgeschieden sind. Kurz vor Ende der Reaktion kristallisiert dabei das Produkt, unter heftigem Aufsieden, aus. Der Kolben darf deshalb nur halb gefüllt sein. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert. Der Rückstand wird mit wenig Aceton gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 138 g (67%)

(2S,3S)-2,3-Bis(methoxymethoxy)-1,4-diiodbutan 76



Zu 50 ml abs. Dichlormethan werden in folgender Reihenfolge gegeben: 4.73 g Triphenylphosphin (18 mmol), 1.22 g Imidazol (18 mmol) und 4.57 g Jod (18 mmol). Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 1.26 g 2,3-O-Bis(methoxymethyl)-L-threitol ($\underline{70}$) (6 mmol) in 10 ml abs. Dichlormethan gegeben. Nach 3 h wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Laufmittel: PE60/70 : Ethylacetat 1:1).

Ausbeute: 2.30 g (89%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : $\delta = 4.81$ (d, 2H, OC H_A H_BO), 4.75 (d, 2H, OCH_A H_B O), 4.03 (mc, 2H, H-2, H-3), 3.49 (s, 6H, OC H_3), 3.39 (mc, 4H, H-1, H-4).

 $^{2}J_{HA, HB} = 6.9$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 98.09 (OCH₂O), 79.16 (C-2, C-3), 56.69 (OCH₃), 4.64 (C-1, C-4).

(3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxypyrrolidin 77



 $C_{10}H_{13}NO_2 (179.2)$ $[\alpha]_D^{p_0} = +43.7 (c = 0.2, CHCl_3)$ Feststoff K 153.8 I

Variante A: Reduktion mit Natriumborhydrid/Jod

Zu einer Lösung von 2.05 g Natriumborhydrid (54 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 2.07 g (3R,4R)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrrolidindion (**75**) (10 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran gegeben. Zu dieser Suspension wird, bei 0°C, eine Lösung von 6.1 g Jod (24 mmol) in 60 ml Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 2 ½ h gegeben. Anschließend wird die Mischung für 6 h unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C abgekühlt und der Überschuß an Natriumborhydrid vorsichtig mit 3N Salzsäure (ca. 10 ml) zersetzt. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird die Lösung mit 3N Natronlauge neutralisiert. Die gebildeten Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase dreimal mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in 30 ml Methanol aufgenommen und mit 2.5 ml 12N Salzsäure versetzt. Zur Entfernung des entstandenen Borsäuretrimethylesters wird solange mit Methanol codestilliert, bis das Destillat nicht mehr mit grüner Flamme brennt. Der Rückstand wird versetzt mit einer Lösung von 0.5 g Kaliumhydroxid in 25 ml Methanol und 25 g Kaliumcarbonat und anschließend zur Trockne eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird kontinuierlich mit Diethylether extrahiert. Das nach dem Einengen erhaltene Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform : Ethanol 9:1). Ausbeute: 1.22 g (68%)

Variante B:

Eine Lösung von 2.15 g (2S,3S)-2,3-Bis(methoxymethoxy)-1,4-diiodbutan (**76**) (5 mmol), 530 mg Natriumcarbonat (5 mmol) und 0.45 ml Anilin (5 mmol) in 1 ml Ethanol wird für 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird filtriert und der Filterkuchen mit vier Portionen Methanol á 10 ml gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird in 25 ml salzsaurem Methanol aufgenommen und für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird vorsichtig mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform : Ethanol 9:1). Ausbeute: 465 mg (52%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.27 (mc, 2H, H_{Ph}-3, H_{Ph}-5), 6.82 (mc, 1H, H_{Ph}-4), 6.69 (mc, 2H, H_{Ph}-2, H_{Ph}-6), 4.37 (s, 2H, H-3, H-4), 3.80 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 3.32 (d, 2H, H-2b, H-5b).

 ${}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 11.6, {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 4.8$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 147.58 (C_{Ph}-1), 129.72 (C_{Ph}-3, C_{Ph}-5), 117.68 (C_{Ph}-4), 112.82 (C_{Ph}-2, C_{Ph}-6), 76.48 (C-3, C-4), 54.52 (C-2, C-5).

4,6-O-Benzyliden-D-glucopyranose 78

Eine Mischung aus 10.0 g D-Glucose (55.5 mmol), 9.1 ml Benzaldehyddimethylacetal (61.0 mmol) und 12 mg p-Toluolsulfonsäure in 40 ml Dimethylformamid werden bei 60°C heftigst gerührt. Zur Entfernung des entstehenden Methanols wird ein konstanter Druck von 140 mbar eingestellt. Nach 30 min hat sich die Glucose komplett gelöst. Die Reaktion wird durch Abkühlen und die Zugabe von 0.3 ml Triethylamin abgebrochen. Der Ansatz wird unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Ethylacetat + 0.1% Triethylamin).

Ausbeute: 10.7 g (72%)

4,6-O-Benzyliden-D-galactopyranose 79



$$C_{13}H_{16}O_6$$
 (268.3)
Feststoff

C13H16O6 (268.3)

Feststoff

Eine Mischung aus 10.0 g D-Galactose (55.5 mmol), 9.1 ml Benzaldehyddimethylacetal (61.0 mmol) und 12 mg p-Toluolsulfonsäure in 40 ml Dimethylformamid werden bei 60°C heftigst gerührt. Zur Entfernung des entstehenden Methanols wird ein konstanter Druck von 140 mbar eingestellt. Nach 25 min hat sich die Galactose komplett gelöst. Die Reaktion wird durch Abkühlen und die Zugabe von 0.3 ml Triethylamin abgebrochen. Der Ansatz wird unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Ethylacetat + 0.1% Triethylamin).

Ausbeute: 7.7g (52%)

2,4-O-Benzyliden-D-erythrose 80



Zu einer Lösung von 12.60 g Natriummetaperiodat (60 mmol) und 2.4 g Natriumhydrogencarbonat (30 mmol) in 200 ml Wasser werden 6.7 g 4,6-O-Benzyliden-D-glucopyranose (**78**) (25 mmol) gegeben. Nach ½ h wird der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mit 200 ml Ethanol versetzt, erneut eingeengt und fünfmal mit je 200 ml warmen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeengt. Das erhaltene Produkt wird sofort weiter eingesetzt.

Ausbeute: 4.89 g (94%)

2,4-O-Benzyliden-D-threose 81



Zu einer Lösung von 12.60 g Natriummetaperiodat (60 mmol) und 2.4 g Natriumhydrogencarbonat (30 mmol) in 200 ml Wasser werden 6.7 g 4,6-O-Benzyliden-D-galactopyranose (**79**) (25 mmol) gegeben. Nach ½ h wird der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mit 200 ml Ethanol versetzt, erneut eingeengt und fünfmal mit je 200 ml warmen Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeengt. Das erhaltene Produkt wird sofort weiter eingesetzt.

Ausbeute: 3.56 g (68%)

2,4-O-Benzyliden-D-erythritol 82



Zu einer Lösung von 4.89 g 2,4-O-Benzyliden-D-erythrose (80) (23.5 mmol) in 100 ml Ethanol wird eine Lösung von 1.00 g Natriumborhydrid (26.4 mmol) in 10 ml Wasser gegeben. Nach 2 h bei Raumtempertatur wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird in 150 ml Ethylacetat aufgenommen, zweimal mit 25 ml 10% iger Natriumsulfatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 4.39 g (89%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 7.51$ (mc, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.38 (mc, 3H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-4, H_{Ar}-5), 5.60 (s, 1H, H-2), 4.22 (dd, 1H, H-6a), 4.07 (dd, 1H, H-6b), 4.02 (ddd, 1H, H-4), 3.92 (dd, 1H, C**H**_AH_BOH), 3.83 (dd, 1H, CH_AH_BOH), 3.68 (ddd, 1H, H-5).

$${}^{3}J_{H-4, H-5} = 1.3, \ {}^{3}J_{H-4, H-A} = 6.7, \ {}^{3}J_{H-4, H-B} = 5.2, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 1.7, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 1.3, \ {}^{2}J_{H-A, H-B} = 11.6, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 12.0 \ Hz.$$

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 137.52 (C_{Ar}-1), 129.24 (C_{Ar}-4), 128.48 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 126.02 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 101.57 (OCHO), 79.60 (C-4), 72.59 (C-6), 64.55 (C-5), 62.89 (*C*H₂OH).

2,4-O-Benzyliden-D-threitol 83



Zu einer Lösung von 3.56 g 2,4-O-Benzyliden-D-threose (**<u>81</u>**) (17.1 mmol) in 75 ml Ethanol wird eine Lösung von 726 mg Natriumborhydrid (19.2 mmol) in 7.5 ml Wasser gegeben. Nach 2 h bei Raumtempertatur wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Ethylacetat aufgenommen, zweimal

mit 10 ml 10% iger Natriumsulfatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 3.06 g (85%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (mc, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.38 (mc, 3H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-4, H_{Ar}-5), 5.60 (s, 1H, H-2), 4.22 (dd, 1H, H-6a), 4.07 (dd, 1H, H-6b), 4.02 (ddd, 1H, H-4), 3.92 (dd, 1H, C**H**_AH_BOH), 3.83 (dd, 1H, CH_A**H**_BOH), 3.68 (ddd, 1H, H-5).

$${}^{3}J_{H-4, H-5} = 1.3, \\ {}^{3}J_{H-4, H-A} = 6.7, \\ {}^{3}J_{H-4, H-B} = 5.2, \\ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 1.7, \\ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 1.3, \\ {}^{2}J_{H-A, H-B} = 11.6, \\ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 12.0 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.52 (C_{Ar}-1), 129.24 (C_{Ar}-4), 128.48 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 126.02 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 101.57 (OCHO), 79.60 (C-4), 72.59 (C-6), 64.55 (C-5), 62.89 (*C*H₂OH).

(3S,4S)-3,4-Di-O-p-hexoxybenzoyl-tetrahydrofuran 84



Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 104 mg (3S,4S)-3,4-Dihydroxytetrahydrofuran (<u>72</u>) (1.0 mmol) und 489 mg p-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (2.2 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 6:1) 108 mg <u>84</u>. Ausbeute: 108 mg (21%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 6.91 (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 5.57 (dd, 2H, H-3, H-4), 4.31 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 4.01 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 3.99 (dd, 2H, H-2b, H-5b), 1.85 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.55-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}3} = 3.8, \ {}^{3}J_{H\text{-}2b, \ H\text{-}3} = 1.5, \ {}^{2}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}2b} = 10.7, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.88 (COO), 163.83 (C_{Ar}-4), 132.28 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.83 (C_{Ar}-1), 114.61 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 78.06 (C-3, C-4), 72.69 (C-2, C-5), 68.70 (OCH₂), 31.96, 29.47, 26.06, 23.00 (CH₂), 14.44 (CH₃).

(3S,4S)-3-O-p-Hexoxybenzoyl-4-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-tetrahydrofuran 85



 $C_{37}H_{44}O_9$ (632.8) MALDI-TOF (m/z) = 655 [MNa⁺] ber.: C 70.23, H 7.01 gef.: C 69.66, H 7.05 [α]^{p0}_D = +142.4 (c = 0.34, CHCl₃) Feststoff K 82.6 (S_A 72.2) I Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 104 mg (3S,4S)-3,4-Dihydroxytetrahydrofuran (<u>72</u>) (1.0 mmol) und 753 mg 4-Hexoxybenzoyl-4´-oxybenzoesäure (<u>28</u>) (2.2 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 6:1) 52 mg <u>85</u>. Ausbeute: 52 mg (8%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.14$ (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.12 (d, 2H, H_{Ar}-2[•], H_{Ar}-6[•]), 7.99 (d, 2H, H_{Ar}-2[•], H_{Ar}-6[•]), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}-3[•], H_{Ar}-5[•]), 6.98 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.92 (d, 2H, H_{Ar}-3[•], H_{Ar}-5[•]), 5.58 (mc, 2H, H-3, H-4), 4.33 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 4.05 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 4.02 (mc, 4H, H-2b, H-5b, OCH₂C₅H₁₁), 1.82 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.52-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 3H, CH₃), 0.91 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.8, \ {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 4.7, \ {}^{3}J_{H-2b, H-3} = 1.9, \ {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 10.7, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.80, 165.36, 164.72, 164.23, 163.86 (3xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 155.68 (C_{Ar}-4'), 132.82 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 132.29 (C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 131.83 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.13 (C_{Ar}-1'), 122.42 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 121.77, 121.37 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 114.82 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 114.63 (C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 78.53, 77.97 (C-3, C-4), 72.68, 72.59 (C-2, C-5), 68.80, 68.72 (OCH₂), 31.95, 29.47, 26.06, 22.98 (CH₂), 14.42 (CH₃).

(3S,4S)-3,4-Di-O-(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-tetrahydrofuran 86



 $C_{42}H_{48}O_7$ (664.9) MALDI-TOF (m/z) = 687 [MNa⁺] ber.: C 75.88, H 7.28 gef.: C 74.63, H 7.32 $[\alpha]_D^{p_0} = +188.4$ (c = 0.34, CHCl₃) Feststoff K 192.3 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV2. Man erhält aus 104 mg (3S,4S)-3,4-Dihydroxytetrahydrofuran (<u>72</u>) (1.0 mmol) und 657 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (2.2 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 6:1) 159 mg <u>86</u>. Ausbeute: 159 mg (24%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.09$ (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.64 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.57 (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 6.99 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.63 (dd, 2H, H-3, H-4), 4.37 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 4.05 (dd, 2H, H-2b, H-5b), 4.01 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 1.85 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.55-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.92 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.5, \ {}^{3}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}3} = 4.5, \ {}^{3}J_{H\text{-}2b, \ H\text{-}3} = 1.5, \ {}^{2}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}2b} = 10.7, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.02 (COO), 159.97 (C_{Ar}-4'), 146.31 (C_{Ar}-1), 132.37 (C_{Ar}-1'), 130.75 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 128.78 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.68 (C_{Ar}-4), 126.94 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 115.39 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 78.31 (C-3, C-4), 72.68 (C-2, C-5), 68.57 (OCH₂), 32.00, 29.63, 26.14, 23.02 (CH₂), 14.46 (CH₃).

(3S,4S)-1-Phenyl-3,4-di-O-(4-hexoxybenzoyl)-pyrrolidin 87



Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 100 mg (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin (<u>77</u>) (0.56 mmol) und 267 mg 4-Hexoxybenzoesäure (<u>25</u>) (1.20 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 178 mg <u>87</u>. Ausbeute: 178 mg (54%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.00$ (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.31 (mc, 2H, H_{Ph}-3, H_{Ph}-5), 6.91 (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.88 (mc, 3H, H_{Ph}-2, H_{Ph}-4, H_{Ph}-6), 5.71 (d, 2H, H-3, H-4), 4.06 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 4.01 (t, 4H, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.68 (d, 2H, H-2b, H-5b), 1.80 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.50-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}3} = 4.4, \ {}^{2}J_{H\text{-}2a, \ H\text{-}2b} = 11.6, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.25 (COO), 163.53 (C_{Ar}-4), 146.11 (C_{Ph}-1), 132.01 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 129.64 (C_{Ph}-3, C_{Ph}-5), 121.14 (C_{Ar}-1), 119.72 (C_{Ph}-4), 114.26 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 114.20 (C_{Ph}-2, C_{Ph}-6), 75.62 (C-3, C-4), 68.30 (OCH₂), 54.37 (C-2, C-5), 31.52, 29.03, 25.63, 22.57 (CH₂), 14.00 (CH₃).

(3S,4S)-1-Phenyl-3,4-di-O-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)-pyrrolidin 88



Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 100 mg (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin (<u>77</u>) (0.56 mmol) und 410 mg 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure (<u>28</u>) (1.20 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 259 mg <u>88</u>. Ausbeute: 259 mg (56%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 8.11 (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.29 (mc, 6H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ph}-3, H_{Ph}-5), 6.97 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.77 (mc, 1H, H_{Ph}-4), 6.66 (mc, 2H, H_{Ph}-2, H_{Ph}-6), 5.75 (d, 2H, H-3, H-4), 4.05 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 4.02 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 3.63 (d, 2H, H-2b, H-5b), 1.83 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, \, {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 4.8, \, {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 11.7, \, {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \text{ Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.93, 164.29, 163.80 (2xCOO, C_{Ar}-4), 155.30 (C_{Ar}-4), 146.91 (C_{Ph}-1), 132.41 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 131.46 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 129.42 (C_{Ph}-3, C_{Ph}-5), 126.66 (C_{Ar}-1), 122.02 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 120.9 (C_{Ar}-1'), 117.06 (C_{Ph}-4), 114.40 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 112.11 (C_{Ph}-2, C_{Ph}-6), 76.08 (C-3, C-4), 68.39 (OCH₂), 52.08 (C-2, C-5), 31.55, 29.05, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.03 (CH₃).

(3S,4S)-1-Phenyl-3,4-di-O-(4'hexoxybiphenyl-4-carbonyl)-pyrrolidin 89



Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 100 mg (3S,4S)-1-Phenyl-3,4-dihydroxy-pyrrolidin (<u>77</u>) (0.56 mmol) und 358 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (1.20 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 203 mg <u>89</u>. Ausbeute: 203 mg (49%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.06$ (d, 4H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 7.62 (d, 4H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.55 (d, 4H, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'), 7.29 (mc, 2H, H_{Ph}-3, H_{Ph}-5), 6.98 (d, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 6.77 (mc, 1H, H_{Ph}-4), 6.66 (mc, 2H, H_{Ph}-2, H_{Ph}-6), 5.75 (d, 2H, H-3, H-4), 4.03 (dd, 2H, H-2a, H-5a), 4.00 (t, 4H, OC**H**₂C₅H₁₁), 3.64 (d, 2H, H-2b, H-5b), 1.81 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.31 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.7, \; {}^{3}J_{H-2a, H-3} = 4.9, \; {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 11.7, \; {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \; Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.60 (COO), 159.56 (C_{Ar}-4'), 146.95 (C_{Ph}-1), 145.88 (C_{Ar}-1), 131.96 (C_{Ar}-1'), 130.36 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 129.41 (C_{Ph}-3, C_{Ph}-5), 128.36 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.28 (C_{Ar}-4), 126.51 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 117.00 (C_{Ph}-4), 114.96 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 112.08 (C_{Ph}-2, C_{Ph}-6), 75.96 (C-3, C-4), 68.16 (OCH₂), 52.18 (C-2, C-5), 31.59, 29.21, 25.72, 22.61 (CH₂), 14.03 (CH₃).

(4S,5S)-4-[(p-Hexoxybenzoyl)oxymetyhl]-5-p-hexoxybenzoyloxy-1,3-dioxan 90



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 100 mg (4S,5S)-4-(Hydroxymethyl)-5-hydroxy-1,3-dioxan ($\underline{74}$) (0.75 mmol) und 336 mg 4-Hexoxybenzoesäure ($\underline{25}$) (1.65 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 264 mg $\underline{90}$. Ausbeute: 264 mg (65%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.08 \text{ (d, 2H)}, 7.94 \text{ (d, 2H)}, \text{H}_{Ar}-2, \text{H}_{Ar}-6, \text{H}_{Ar}-2', \text{H}_{Ar}-6', \text{H}_{Ar}-2''], [6.92 \text{ (d, 2H)}, 6.88 \text{ (d, 2H)}, \text{H}_{Ar}-3, \text{H}_{Ar}-5, \text{H}_{Ar}-3', \text{H}_{Ar}-5'), 5.21 \text{ (d, 1H, H-2a)}, 5.07 \text{ (d, 1H, H-5)}, 4.86 \text{ (d, 1H, H-2b)}, 4.53 \text{ (dd, 1H, CH}_{a}\text{H}_{b}\text{OOC}), 4.29 \text{ (mc, 2H, H-4, H-6a)}, 4.02 \text{ (t, 2H, OCH}_{2}\text{C}_{5}\text{H}_{11}), 3.99 \text{ (t, 2H, OCH}_{2}\text{C}_{5}\text{H}_{11}), 3.96 \text{ (mc, 1H, H-6b)}, 1.79 \text{ (mc, 4H, OCH}_{2}\text{C}_{4}\text{H}_{9}), 1.51-1.29 \text{ (m, 12H, 6xCH}_{2}), 0.92 \text{ (t, 3H, CH}_{3}), 0.91 \text{ (t, 3H, CH}_{3}).$

$${}^{3}J_{Ar} = 8.7, \ {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 6.3, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 7.4, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.4, \ {}^{3}J_{H-5, H-6} = 1.0, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 11.5, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.02, 165.86, 163.41, 163.23 (2xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4'), 132.01, 131.78 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 121.69, 121.63 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1'), 114.23, 114.14 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5', C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 93.61 (C-2), 75.31 (C-4), 69.02 (C-6), 68.29, 68.25 (OCH₂), 66.24 (C-5), 63.23 (*C*H₂OOC), 31.51, 29.07, 25.66, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

$(4S,5S)-4-[(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl) oxymetyhl]-5-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyloxy)-1, 3-dioxan \ \underline{91}-1, 3-dioxan \$



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 100 mg (4S,5S)-4-(Hydroxymethyl)-5-hydroxy-1,3-dioxan (<u>74</u>) (0.75 mmol) und 565 mg 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure (<u>28</u>) (1.65 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 312 mg <u>91</u>. Ausbeute: 312 mg (53%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.21 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 8.11 (d, 2H), 8.07 (d, 2H), H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-6'''], [7.31 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''], 6.96 (mc, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5', H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.22 (d, 1H, H-2a), 5.12 (d, 1H, H-5), 4.88 (d, 1H, H-2b), 4.58 (dd, 1H, CH_aH_bOOC), 4.46 (dd, 1H, CH_aH_bOOC), 4.32 (mc, 2H, H-4, H-6a), 4.03 (t, 4H, OCH₂C₅H₁₁), 3.99 (mc, 1H, H-6b), 1.83 (mc, 4H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.53-1.29 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 6H, CH₃).$

$${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{2}J_{H-2a, H-2b} = 6.1, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 7.1, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-5, H-6} = 1.0, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 11.4, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.49, 165.34, 164.29, 164.26, 163.75 (4xCOO, C_{Ar}-4', C_{Ar}-4'''), 155.27, 155.06 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 132.38, 132.36 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 131.53, 131.32 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.90, 126.85 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 122.02, 121.90 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 121.02, 121.00 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1'''), 114.36 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-5'''), 93.62 (C-2), 75.09 (C-4), 68.89 (C-6), 68.35 (OCH₂), 66.69 (C-5), 63.52 (CH₂OOC), 31.52, 29.03, 25.62, 22.55 (CH₂), 13.99 (CH₃).

(4S,5S)-4-[(4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonyl)oxymetyl]-5-(4'-hexoxybiphenyl-4-carboxy)-1,3-dioxan 92



 $C_{43}H_{50}O_8$ (694.9) MALDI-TOF (m/z) = 717 [MNa⁺] ber.: C 74.33, H 7.25 gef.: C 74.40, H 7.32 [α]²⁰_D = +107.4 (c = 0.35, CHCl₃) Feststoff K 135.5 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 100 mg (4S,5S)-4-(Hydroxymethyl)-5-hydroxy-1,3-dioxan (<u>74</u>) (0.75 mmol) und 492 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (<u>29</u>) (1.65 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 367 mg <u>92</u>. Ausbeute: 367 mg (70%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.18 \text{ (d, 2H)}, 8.04 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''], [7.64 \text{ (d, 2H)}, 7.59 \text{ (d, 2H)}, 7.56 \text{ (d, 2H)}, 7.53 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''], [6.98 \text{ (d, 2H)}, 6.97 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'', H_{Ar}-5'''), 5.24 \text{ (d, 1H, H-2a)}, 5.14 \text{ (d, 1H, H-5)}, 4.89 \text{ (d, 1H, H-2b)}, 4.61 \text{ (dd, 1H, CH}_{a}H_{b}OOC), 4.34 \text{ (mc, 2H, H-4, H-6a)}, 4.01 \text{ (mc, 5H, OCH}_{2}C_{5}H_{11}, H-6b), 1.81 \text{ (mc, 4H, OCH}_{2}CH_{2}C_{4}H_{9}), 1.53-1.28 \text{ (m, 12H, 6xCH}_{2}), 0.91 \text{ (mc, 6H, CH}_{3}).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.6, \ {}^{2}J_{H-2a, \ H-2b} = 6.3, \ {}^{3}J_{H-4, \ Ha} = 7.1, \ {}^{3}J_{H-4, \ Hb} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-5, \ H-6} = 1.0, \ {}^{2}J_{Ha, \ Hb} = 11.7.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.19, 166.07 (2xCOO), 159.54, 159.51 (C_{Ar}-4', C_{Ar}-4'''), 145.86, 145.61 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 132.09, 132.05 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1'''), 130.47, 130.26 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 128.38, 128.33 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 127.56, 127.53 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 126.56, 126.45 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 114.98, 114.96 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 93.65 (C-2), 75.22 (C-4), 68.99 (C-6), 68.17 (OCH₂), 66.54 (C-5), 63.43 (CH₂OOC), 31.59, 29.22, 25.73, 22.61 (CH₂), 14.04 (CH₃).

(2S,4R,5S)-2-Phenyl-4-[(p-hexoxybenzoyl)oxymetyhl]-5-p-hexoxybenzoyloxy-1,3-dioxan 93



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-erythritol (**82**) (1.0 mmol) und 466 mg 4-Hexoxybenzoesäure (**25**) (2.1 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 422 mg **93**. Ausbeute: 422 mg (68%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [7.95 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'], 7.53 (mc, 2H, H_{Bz}-2, H_{Bz}-6), 7.37 (mc, 3H, H_{Bz}-3, H_{Bz}-4, H_{Bz}-5), [6.88 (d, 2H), 6.84 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.64 (s, 1H, OCHO), 5.27 (ddd, 1H, H-5), 4.65 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.60 (dd, 1H, H-6a), 4.47 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.33$

(ddd, 1H, H-4), 4.00 (t, 2H, $OCH_2C_5H_{11}$), 3.98 (t, 2H, $OCH_2C_5H_{11}$), 3.80 (dd, 1H, H-6b), 1.80 (mc, 4H, $OCH_2CH_2C_4H_9$), 1.53-1.28 (m, 12H, 6xCH₂), 0.91 (t, 6H, CH₃).

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 9.6, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 3.1, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 10.2, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 12.2, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 10.6, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.15$, 165.05, 163.42, 163.07 (2xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4'), 137.12 (C_{Bz}-1), 131.86, 131.78 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 129.19 (C_{Bz}-4), 128.34 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 126.22 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 121.96, 121.17 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1'), 114.21, 114.02 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 101.39 (C-2), 77.33 (C-4), 68.29, 68.27 (OCH₂), 68.19 (C-6), 63.80 (C-5), 63.67 (CH₂OOC), 31.55, 29.07, 29.05, 25.64, 22.56 (CH₂), 14.01 (CH₃).

(2S,4R,5S)-2-Phenyl-4-[(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)oxymetyhl]-5-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyloxy)-1,3-dioxan <u>94</u>



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-erythritol (**82**) (1.0 mmol) und 719 mg 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure (**28**) (2.1 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 502 mg **94**. Ausbeute: 502 mg (58%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.08 \text{ (d, 2H)}, 8.07 \text{ (d, 2H)}, 8.06 \text{ (d, 2H)}, 8.04 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''], 7.54 (mc, 2H, H_{Bz}-2, H_{Bz}-6), 7.39 (mc, 3H, H_{Bz}-3, H_{Bz}-4, H_{Bz}-5), [7.27 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''], 6.93 (mc, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5', H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.65 (s, 1H, OCHO), 5.33 (ddd, 1H, H-5), 4.69 (dd, 1H, CH_{A}H_{B}OOC), 4.60 (dd, 1H, H-6a), 4.54 (dd, 1H, CH_{A}H_{B}OOC), 4.36 (ddd, 1H, H-4), 4.03 (t, 4H, OCH_2C_5H_{11}), 3.83 (dd, 1H, H-6b), 1.82 (mc, 4H, OCH_2CH_2C_4H_9), 1.53-1.30 (m, 12H, 6xCH_2), 0.92 (t, 6H, CH_3).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 9.7, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 4.0, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.1, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.2, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 10.0, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 12.1, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 10.6, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.58, 164.60, 164.28, 164.22, 163.76, 163.70 (4xCOO, C_{Ar}-4', C_{Ar}-4''), 155.33, 154.97 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 136.98 (C_{Bz}-1), 132.37, 132.35 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''), C_{Ar}-6''), 131.35, 131.28 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 129.25 (C_{Bz}-4), 128.37 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 127.01, 126.41 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 126.22 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 122.08, 121.85 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 121.11, 120.97 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1'''), 114.35, 114.34 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 101.47 (C-2), 77.13 (C-4), 68.37 (OCH₂), 68.10 (C-6), 64.55 (C-5), 64.19 (*C*H₂OOC), 31.55, 29.06, 25.65, 22.57 (CH₂), 14.00 (CH₃).





Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-erythritol (**82**) (1.0 mmol) und 626 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (2.1 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 476 mg **95**. Ausbeute: 476 mg (62%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.03 \text{ (d, 2H)}, 8.02 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''], [7.57 \text{ (d, 2H)}, 7.52 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6''], 7.54 \text{ (mc, 2H, H}_{Bz}-2, H_{Bz}-6), [7.51 \text{ (d, 2H)}, 7.48 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''], 7.39 \text{ (mc, 3H, H}_{Bz}-3, H_{Bz}-4, H_{Bz}-5), [6.96 \text{ (d, 2H)}, 6.94 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5', H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5''], 5.67 \text{ (s, 1H, OCHO)}, 5.36 \text{ (ddd, 1H, H-5)}, 4.71 \text{ (dd, 1H, C}H_AH_BOOC), 4.62 \text{ (dd, 1H, H-6a)}, 4.57 \text{ (dd, 1H, C}H_AH_BOOC), 4.40 \text{ (ddd, 1H, H-4)}, 4.00 \text{ (t, 2H, OC}H_2C_5H_{11}), 3.99 \text{ (t, 2H, OC}H_2C_5H_{11}), 3.85 \text{ (dd, 1H, H-6b)}, 1.81 \text{ (mc, 4H, OC}H_2CH_2C_4H_9), 1.53-1.30 \text{ (m, 12H, 6x}CH_2), 0.92 \text{ (t, 6H, C}H_3).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 8.9, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 9.7, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 3.7, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.3, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 10.2, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 11.9, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 10.7, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.28, 166.26 (2xCOO), 159.55, 159.42 (C_{Ar}-4', C_{Ar}-4'''), 145.87, 145.37 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 137.05 (C_{Bz}-1), 132.06, 131.87 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1''), 130.32, 130.26 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 129.25 (C_{Bz}-4), 128.37, 128.29 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 128.34 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 127.68, 127.06 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 126.48, 126.31 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 126.23 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 114.95, 114.89 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-5'', C_{Ar}-5'''), 101.45 (C-2), 77.07 (C-4), 68.19, 68.16, 68.13 (OCH₂, C-6), 64.34 (C-5), 64.07 (CH₂OOC), 31.60, 29.24, 25.73, 22.62 (CH₂), 14.04 (CH₃).

(2S,4R,5R)-2-Phenyl-4-[(p-hexoxybenzoyl)oxymetyhl]-5-p-hexoxybenzoyloxy-1,3-dioxan <u>96</u>



 $C_{37}H_{46}O_8$ (618.8) MALDI-TOF (m/z) = 641 [MNa⁺] ber.: C 71.82, H 7.49 gef.: C 71.81, H 7.56 [α]²⁰_D = - 64.2 (c = 0.24, CHCl₃) Feststoff K 102.5 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-threitol (**83**) (1.0 mmol) und 489 mg 4-Hexoxybenzoesäure (**25**) (2.2 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70: Ethylacetat 8:1) 435 mg **96**.

Ausbeute: 435 mg (70%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.08 \text{ (d, 2H)}, 7.95 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6'], 7.57 \text{ (mc, 2H, }H_{Bz}-2, H_{Bz}-6), 7.40 \text{ (mc, 3H, }H_{Bz}-3, H_{Bz}-4, H_{Bz}-5), [6.92 \text{ (d, 2H)}, 6.88 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-3, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5'), 5.70 \text{ (s, 1H, OCHO)}, 5.14 \text{ (ddd, 1H, }H-5), 4.61 \text{ (dd, 1H, }CH_{A}H_{B}OOC), 4.54 \text{ (ddd, 1H, }H-4), 4.48 \text{ (dd, 1H, }H-6a), 4.46 \text{ (dd, 1H, CH}_{A}H_{B}OOC), 4.22 \text{ (dd, 1H, }H-6b), 4.01 \text{ (t, 2H, OCH}_{2}C_{5}H_{11}), 3.99 \text{ (t, 2H, OCH}_{2}C_{5}H_{11}), 1.80 \text{ (mc, 4H, OCH}_{2}CH_{2}C_{4}H_{9}), 1.50-1.30 \text{ (m, 12H, }6xCH_{2}), 0.91 \text{ (t, 6H, CH}_{3}).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 6.6, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 1.5, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 10.7, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 12.9, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.02$, 165.88, 163.36, 163.19 (2xCOO, C_{Ar}-4, C_{Ar}-4'), 137.58 (C_{Bz}-1), 131.98, 131.77 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 129.19 (C_{Bz}-4), 128.36 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 126.23 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 121.73, 121.68 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1'), 114.22, 114.13 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3', C_{Ar}-5'), 101.31 (C-2), 75.79 (C-4), 69.49 (C-6), 68.27, 68.24 (OCH₂), 65.37 (C-5), 63.04 (CH₂OOC), 31.54, 29.06, 25.65, 22.59 (CH₂), 14.02 (CH₃).

(2S,4R,5R)-2-Phenyl-4-[(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyl)oxymetyhl]-5-(4-(p-hexoxybenzoyloxy)benzoyloxy)-1,3-dioxan <u>97</u>



Die Darstellung erfolgt nach AAV1. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-threitol (**83**) (1.0 mmol) und 753 mg 4-Hexoxybenzoyl-4'-oxybenzoesäure (**28**) (2.2 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 481 mg <u>97</u>. Ausbeute: 481 mg (56%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.23 \text{ (d, 2H)}, 8.13 \text{ (d, 2H)}, 8.12 \text{ (d, 2H)}, 8.09 \text{ (d, 2H)}, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6'''], 7.58 (mc, 2H, H_{Bz}-2, H_{Bz}-6), 7.41 (mc, 3H, H_{Bz}-3, H_{Bz}-4, H_{Bz}-5), [7.32 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''], 6.97 (mc, 4H, H_{Ar}-3', H_{Ar}-5', H_{Ar}-3'', H_{Ar}-5''), 5.73 (s, 1H, OCHO), 5.20 (ddd, 1H, H-5), 4.66 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.58 (ddd, 1H, H-4), 4.53 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.51 (dd, 1H, H-6a), 4.26 (dd, 1H, H-6b), 4.04 (t, 4H, OCH_2C_5H_{11}), 1.81 (mc, 4H, OCH_2CH_2C_4H_9), 1.53-1.30 (m, 12H, 6xCH_2), 0.92 (t, 6H, CH_3).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 6.2, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 1.5, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 10.7, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 13.2, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.53$, 165.39, 164.32, 164.31, 163.76 (4xCOO, C_{Ar}-4', C_{Ar}-4'''), 155.25, 155.06 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 137.57 (C_{Bz}-1), 132.41, 132.38 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 131.55, 131.35 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6''), 129.26 (C_{Bz}-4), 128.39 (C_{Bz}-3, C_{Bz}-5), 126.98, 126.97 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 126.22 (C_{Bz}-2, C_{Bz}-6), 122.03, 121.93 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 121.02, 121.00 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1'''), 114.38 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 101.39 (C-2), 75.61 (C-4), 69.37 (C-6), 68.36 (OCH₂), 65.87 (C-5), 63.40 (*C*H₂OOC), 31.54, 29.04, 25.64, 22.58 (CH₂), 14.02 (CH₃).





Die Darstellung erfolgt nach AAV3. Man erhält aus 210 mg 2,4-O-Benzyliden-D-threitol (**83**) (1.0 mmol) und 600 mg 4'-Hexoxybiphenyl-4-carbonsäure (**29**) (2.0 mmol) nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 8:1) 426 mg **98**. Ausbeute: 426 mg (55%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = [8.19 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), H_{Ar}-3, H_{Ar}-3, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5, ''], 7.66-7.52 (m, 10H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6, H_{Ar}-2', H_{Ar}-6', H_{Ar}-2'', H_{Ar}-6'', H_{Ar}-2''', H_{Ar}-6''', H_{Bn}-2, H_{Bn}-6), 7.41 (mc, 3H, H_{Bn}-3, H_{Bn}-4, H_{Bn}-5), [6.99 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), H_{Ar}-3', H_{Ar}-5', H_{Ar}-3''', H_{Ar}-5'''), 5.74 (s, 1H, OCHO), 5.22 (ddd, 1H, H-5), 4.68 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.59 (ddd, 1H, H-4), 4.54 (dd, 1H, CH_AH_BOOC), 4.52 (dd, 1H, H-6a), 4.26 (dd, 1H, H-6b), 4.01 (t, 2H, OCH_2C_5H_{11}), 4.00 (t, 2H, OCH_2C_5H_{11}), 1.81 (mc, 4H, OCH_2CH_2C_4H_9), 1.53-1.28 (m, 12H, 6xCH_2), 0.92 (t, 6H, CH_3).$

 ${}^{3}J_{Ar} = 9.1, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-4, Ha} = 6.1, \ {}^{3}J_{H-4, Hb} = 6.1, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 1.5, \ {}^{2}J_{Ha, Hb} = 10.7, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 13.2, \ {}^{3}J_{OCH2} = 6.6 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.20$, 166.09 (2xCOO), 159.49 (C_{Ar}-4', C_{Ar}-4'''), 145.81, 145.58 (C_{Ar}-1, C_{Ar}-1''), 137.66 (C_{Bn}-1), 132.10, 132.05 (C_{Ar}-1', C_{Ar}-1''), 130.47, 130.27 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5, C_{Ar}-3'', C_{Ar}-5''), 129.25 (C_{Bn}-4), 128.39 (C_{Bn}-3, C_{Bn}-5), 128.37, 128.33 (C_{Ar}-2', C_{Ar}-6', C_{Ar}-2''', C_{Ar}-6'''), 127.63, 127.59 (C_{Ar}-4, C_{Ar}-4''), 126.56, 126.47 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2'', C_{Ar}-6'), 126.24 (C_{Bn}-2, C_{Bn}-6), 114.94 (C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3''', C_{Ar}-5'''), 101.38 (C-2), 75.71 (C-4), 69.45 (C-6), 68.15 (OCH₂), 65.68 (C-5), 63.26 (CH₂OOC), 31.58, 29.22, 25.72, 22.61 (CH₂), 14.04 (CH₃).

5.7 Literatur

- ¹ E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, Angew. Chem. **1979**, 91, 1025 1026; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 958 - 960.
- D. Seebach, E. Hungerbühler, Modern Synthetic Methods 1980, Vol. 2, Ed. R. Scheffold, 2 Salle + Sauerländer, Frankfurt/Aarau, 1980, 91 – 173.
- ³ A. Pfenninger, *Synthesis* 1986, 89-116.
 ⁴ H. Dulphy, J.L. Gras, T. Lejon, *Tetrahedron* 1996, 52, 8517-8524.
- ⁵H. Iida, N. Yamazaki, C. Kibayashi, J. Org. Chem. **1986**, 51, 1069-1073.
- ⁶ K. Shishido, Y. Sukegawa, K. Fukumoto, T. Kametani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1987, 993-1004.
- ⁷ O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.
- ⁸ J. Skarzewski, A. Gupta, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1861-1867.
- ⁹ A. Terfort, *Synthesis* **1992**, 951-953.
- ¹⁰ R. Nouguier, J.L. Gras, M. Mchich, *Tetrahedron* **1988**, 44, 2943-2950.
- ¹¹ J.L. Gras, H. Pellissier, R. Nouguier, J. Org. Chem. 1989, 54, 5675-5677.
- ¹² F. Barrow, R.G. Atkinson, J. Chem. Soc. 1939, 638-640.
- ¹³ U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326-3343.
- ¹⁴ G.L. Lange, C. Gottardo, Synthetic Commun. 1990, 20, 1473-1479.
- ¹⁵ P.J. Garegg, B. Samuelson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 978-980.
- ¹⁶ P.J. Garegg, B. Samuelson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1980, 2866-2869.
- ¹⁷ P.J. Garegg, R. Johansson, C. Ortega, B. Samuelson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1982, 681-683.
- ¹⁸ P.L. Barili, G. Berti, G. Catelani, C. Cini, F. D'Andrea, E. Mastrorilli, *Carbohvdr. Res.* 1995, 278, 43-57.
- ¹⁹ J.C. Sowden, J. Am. Chem. Soc. **1949**, 72, 808-811.
- ²⁰ R.R. Schmidt, P. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 481-484.
- ²¹ S.R. Baker, D.W. Clissold, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 991-994.
- ²² P. Zimmermann, R.R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 1988, 663-667.
- ²³ S. Fujita, M. Sugimoto, K. Tomita, Y. Nakahara, T. Ogawa, Agric. Biol. Chem. 1991, 55. 2561-2569.
- ²⁴ E.G. Gros, V. Deulofeu, J. Org. Chem. **1964**, 29, 3647-3654.
- ²⁵ J. Thiem, H.P. Wessel, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2216-2227.
- ²⁶ J. Thiem, H.P. Wessel, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 595-606.
- ²⁷ D.L. MacDonald, H.O.L. Fischer, C.E. Ballou, J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 3720-3722.

Kapitel 6

Chirale Dotierstoffe auf Grundgerüsten mit Lactonstruktur

6.1 Einleitung

Monosaccharide lassen sich leicht zu On- (Oxidation der Aldehydfunktion), Uron- (Oxidation der primären Hydroxygruppe) oder Aldarsäuren (Oxidation der Aldehyd- und primären Hydroxyfunktion) umwandeln. Aufgrund der zusätzlichen Funktionalisierung kann es unter geeigneten Bedingungen spontan zu Lactonbildung¹ kommen. Lactone sind als innere Ester von Hydroxycarbonsäuren aufzufassen. Im Gegensatz zu konfigurativ vergleichbaren Monosacchariden ist bei den meisten Glykonsäurelactonen die fünfgliedrige Ringform die stabilere. Das sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom fügt sich weit besser in einen fünf-(γ -Lacton) als in einen sechsgliedrigen Ring (δ -Lacton) ein. Die ansonsten bei δ -Lactonen auftretende Ringspannung wird durch Ringdeformation abgeschwächt.



Abbildung 1 Darstellung der stabilen Konformation bei 5- und 6-gliedrigen Lactonen

6.2 Darstellung der Grundgerüste



Abbildung 2 Darstellung von D-Mannar- (o.) sowie D-Glucar-1,4:6,3-dilacton (u.)

Die Aldar-1,4:6,3-dilactone stehen in struktureller Analogie zu den 1,4:3,6-Dianhydrohexiten. D-Mannar-1,4:6,3-dilacton kann in einem Reaktionsschritt, direkt aus der Umsetzung von D-Mannitol mit Salpetersäure², erhalten werden. Bei dem D-Glucar-1,4:6,3-dilacton hingegen wird zuerst das gut isolierbare Mono-Kaliumglucarat³ aus Glucose dargestellt. Bei der Umsetzung mit saurem Ionenaustauscher wird die freie D-Glucarsäure erhalten, welche bei 60°C im Vakuum zum Dilacton reagiert⁴.

Ein weiteres gut darstellbares Grundgerüst ist das 2,3-Didesoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5lacton. Dieses ist in zwei Stufen ausgehend von 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal zu erhalten. Bei der Reaktion des Glucals mit Pyridiniumdichromat (PDC) läßt sich sehr einfach 4,6-Di-O-Acetyl-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton^{5,6} erhalten. Die sich anschließende Entfernung der Acetylschutzgruppen erweist sich jedoch als ein nicht triviales Problem. Die üblichen Methoden zur Entschützung (NaOMe/MeOH, LiOH/DME), welche beim Tri-Oacetyl-D-glucal angewandt werden, schlagen fehl. Erst eine titankatalysierte Umesterung⁷ bringt den gewünschten Erfolg.



Abbildung 3 Möglicher Reaktionsmechanismus der titankatalysierten Entschützung

Dabei mußte, statt einer katalytischen Menge, das Tetraisopropyltitanat in zweifachem Überschuß als Coreagens eingesetzt werden. Als Produkte konnten nach 72 h bei 5°C das 1,5-Lacton sowie das 1,4-Lacton in einem Verhältnis von 2:1 erhalten werden. Nach 96 h war das Verhältnis vertauscht, und nach 120 h war nur das 1,4-Lacton nachweisbar. Da zwei Mol an Titanreagens benötigt werden, scheint es wahrscheinlich zu sein, daß diese mit dem Lacton komplexieren.

6.3 Umsetzung der dargestellten Grundgerüste

So einfach sich die Darstellung der Grundgerüste gestaltet, um so komplizierter ist ihre Umsetzung. Die Veresterung von D-Glucar- sowie D-Mannar-1,4:6,3-dilacton war selbst unter den verschiedensten Methoden nicht durchführbar.

Variante	Lösungsmittel	Katalysator
4-Hexoxybenzoesäurechlorid	Pyridin	DMAP
4-Hexoxybenzoesäure/DCC	THF	DMAP
4-Hexoxybenzoesäure/DCC	CH ₃ CN	DMAP
4-Hexoxybenzoesäure/DCC	DMF	DMAP
4-Hexoxybenzoesäure/DCC	CH_2Cl_2	DMAP

Tabelle 1 Auflistung der Veresterungsversuche von D-Glucar- und D- Mannar-1,4:6,3-dilacton

Eine mögliche Erklärung kann in der vorhandenen Ringspannung von cisoiden Estern liegen. Es wurde ermittelt⁸, daß cisoide Ester 3.6 kcal/mol weniger stabil als die entsprechenden transoiden Ester sind. D-Glucar- sowie D-Mannar-1,4:6,3-dilacton wurden mehrfach in der Synthese polymer polyhydroxylierter Nylonderivate^{9,10} eingesetzt. Dabei machte man sich zunutze, daß sich die Ringsysteme in Gegenwart eines Amins von selbst öffneten.
Die Umsetzung von 2,3-Didesoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton mit p-Hexoxyphenylboronsäure verläuft glatt zu dem entsprechenden Boronsäureester.



Abbildung 4 Umsetzung von x zum Boronsäureester

Diese Verbindung stellt selbst keinen Flüssigkristall dar. Im Kontakt mit NIV bildet sich eine kaum zu beobachtene Fingerprint-Textur aus, was auf ein sehr geringes Verdrillungsvermögen hindeutet.

<u>6.4 Experimenteller Teil</u>

Generelle Anmerkungen wie der Allgemeine Teil und die Allgemeinen Arbeitsvorschriften sind in Kapitel 3 zu finden.

4,6-Di-O-acetyl-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton 99

AcO
$$C_{10}H_{12}O_6$$
 (228.2)
AcO $[\alpha]_D^{p_0} = -106.2^{\circ}$ (constrained on the second structure)

5.00 g 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal (18 mmol) werden mit 15.00 g Pyridiniumdichromat (40 mmol) in 70 ml abs. 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Suspension wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether 60/70 : Ethylacetat 2:1). Ausbeute: 3.02 g (72%)

(c = 1.0, EtOH)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.81$ (dd, 1H, H-3), 6.13 (dd, 1H, H-2), 5.55 (ddd, 1H, H-4), 4.67 (ddd, 1H, H-5), 4.35 (dd, 1H, H-6a), 4.27 (dd, 1H, H-6b), 2.15 (s, 3H, CH₃CO), 2.10 (s, 3H, CH₃CO).

 ${}^{3}J_{H-2,\,H-3}=9.9,\,{}^{3}J_{H-3,\,H-4}=3.0,\,{}^{4}J_{H-2,\,H-4}=1.5,\,{}^{3}J_{H-4,\,H-5}=7.6,\,{}^{3}J_{H-5,\,H-6a}=4.6,\,{}^{3}J_{H-5,\,H-6b}=3.5,\,{}^{2}J_{H-6a,\,H-6b}=12.4\,\,Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.44, 169.72 (CH₃COO), 161.14 (C-1), 143.20 (C-3), 122.39 (C-2), 77.33 (C-5), 63.47 (C-4), 62.02 (C-6), 20.72, 20.66 (*C*H₃COO).

2,3-Dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton 100



Zu einer Lösung aus 1.00 g 4,6-Di-O-acetyl-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton (**99**) (4.4 mmol) in 75 ml 2-Propanol werden 2 ml Tetraisopropylorthotitanat (10 mmol) gegeben. Der Ansatz wird 3 d bei 5°C aufbewahrt und anschließend mit 18 ml Wasser versetzt. Es bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag. Nach Zugabe von 20 ml heißem Methanol wird die Lösung über eine dünne Schicht Celite filtriert. Die erhaltene Lösung wird unter vermindertem Druck eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : Toluol : Ethylacetat : 2-Propanol 5:4:1). Wird reineres Produkt benötigt, kann aus Ethylacetat umkristallisiert werden. Ausbeute: 160 mg (25%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 6.92$ (dd, 1H, H-3), 5.90 (dd, 1H, H-2), 5.78 (d, 1H, 4-OH), 5.03 (t, 1H, 6-OH), 4.38 (dddd, 1H, H-4), 4.16 (ddd, 1H, H-5), 3.66 (mc, 2H, H-6a, H-6b).

 ${}^{3}J_{H-2, H-3} = 9.9, \, {}^{3}J_{H-3, H-4} = 2.5, \, {}^{4}J_{H-2, H-4} = 2.0, \, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 9.2, \, {}^{3}J_{H-5, H-6} = 4.6, \, {}^{3}J_{H-5, H-6} = 3.1, \, {}^{3}J_{H-4, OH} = 6.8, \, {}^{3}J_{H-6, OH} = 5.8, \, {}^{3}J_{H-6, OH} = 5.8 \, \, \text{Hz}.$

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 163.61 (C-1), 152.01 (C-3), 119.77 (C-2), 84.26 (C-5), 61.63 (C-4), 60.75 (C-6).

Kaliumhydrogen-D-glucarat 101



Zu einer Lösung von 128 ml konz. Salpetersäure (2.0 mol) werden bei 60°C 0.1 g Natriumnitrit gegeben. Zu dieser Mischung werden innerhalb von 20 min portionsweise 90.0 g D-Glucose (0.5 mol) gegeben, wobei die Temperatur zwischen 55-60°C gehalten wird. Nach 1 h wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, und mit 45% iger Kalilauge vorsichtig auf pH 9 und eine Temperatur von 60-80°C gebracht. Die Lösung wird erneut auf 20°C gekühlt und mit konz. Salpetersäure auf pH 3.4 eingestellt. Anschließend läßt man über Nacht kristallisieren. Die Lösung wird dann filtriert und der Filterkuchen mit kaltem 25% igen Ethanol gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 47.2 g (38%)

D-Glucar-1,4:6,3-dilacton <u>102</u>



Eine wäßrige Lösung von 3.29 g Kaliumhydrogen-D-glucarat (<u>101</u>) (13.2 mmol) wird über eine mit Ionenaustauscher (Dowex 50WX4, H⁺-Form) gefüllte Säule geschickt. Die gesammelte wäßrige Lösung wird unter reduziertem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand cyclisiert bei 100°C/0.25 torr. Ausbeute: 2.15 g (93%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 6.87$ (d, 1H, 2-OH), 6.50 (d, 1H, 5-OH), 5.26 (dd, 1H, H-2), 4.90 (d, 1H, H-3), 4.77 (dd, 1H, H-5), 4.27 (d, 1H, H-4).

$${}^{3}J_{H-2, H-3} = 3.6, \, {}^{3}J_{H-4, H-5} = 5.4, \, {}^{3}J_{H-2, OH} = 6.1, \, {}^{3}J_{H-5, OH} = 7.3 \text{ Hz}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 174.94, 174.71 (C-1, C-6), 79.80, 79.37 (C-3, C-4), 71.20, 69.20 (C-2, C-5).

D-Mannar-1,4:6,3-dilacton 103



Zu einer Lösung von 170 ml konz. Salpetersäure und 40 ml Wasser werden bei 60°C 60.0 g D-Mannitol (0.33 mol) gegeben. Nach etwa 15 min wird die Reaktion stark exotherm und muß mit Sole gekühlt werden. Anschließend wird die Lösung für weitere 4 h bei 60°C und ½ h bei 85°C gehalten. Anschließend wird die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand in 20 ml Ethanol aufgenommen und mit 500 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene Rückstand wird zuerst aus Ethanol : Diethylether (1 : 1) und schließlich aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 8.7 g (15%)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 6.41$ (d, 2H, 2-OH, 5-OH), 5.02 (mc, 2H, H-2, H-5), 4.78 (mc, 2H, H-3, H-4).

 $^{3}J_{H-5, OH} = 7.3$ Hz.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 174.99 (C-1, C-6), 76.63 (C-3, C-4), 69.96 (C-2, C-5).

2,3-Dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton-4,6-p-hexoxyphenylboronsäureester 104



 $C_{18}H_{23}BO_5 (330.2)$ [α]²⁰_D = -16.7 (c = 1.0, CHCl₃) Feststoff K 110.4 I

Die Darstellung erfolgt nach AAV6. Man erhält aus 50 mg 2,3-Dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton (<u>100</u>) (0.35 mmol) und 111 mg 4-Hexoxyphenylboronsäure (<u>9</u>) (0.50 mmol) nach Umkristallisation aus Ethanol 30 mg **104.**

Ausbeute: 30 mg (26%)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.73 (d, 2H, H_{Ar}-2, H_{Ar}-6), 7.13 (dd, 1H, H-2), 6.88 (d, 2H, H_{Ar}-3, H_{Ar}-5), 6.06 (dd, 1H, H-3), 4.79 (ddd, 1H, H-4), 4.45 (ddd, 1H, H-5), 4.39 (dd, 1H, H-6a), 4.17 (dd, 1H, H-6b), 3.98 (t, 2H, OCH₂C₅H₁₁), 1.78 (mc, 2H, OCH₂CH₂C₄H₉), 1.50 - 1.30 (m, 6H, 3xCH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃).

 ${}^{3}J_{H-2, H-3} = 10.1, \ {}^{4}J_{H-2, H-4} = 1.5, \ {}^{3}J_{H-3, H-4} = 2.3, \ {}^{3}J_{H-4, H-5} = 10.2, \ {}^{3}J_{H-5, H-6a} = 5.6, \ {}^{3}J_{H-5, H-6b} = 10.2, \ {}^{2}J_{H-6a, H-6b} = 10.2, \ {}^{3}J_{Ar} = 8.6, \ {}^{3}J_{OCH2CH2} = 6.6, \ {}^{3}J_{CH2CH3} = 7.2 \ Hz.$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.01$ (C_{Ar}-4), 161.59 (C-1), 148.53 (C-2), 135.95 (C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 120.33 (C-3), 113.90 (C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 74.47 (C-5), 67.83 (OCH₂), 67.60 (C-4), 63.66 (C-6), 31.59, 29.19, 25.71, 22.60 (CH₂), 14.03 (CH₃).

6.5 Literatur

- ¹ H.S. Isbell, H.L. Frush, Methods in Carbohydrate Chemistry, *Vol. 2*, R.L. Whistler, M.L. Wolfon, Eds., Academic Press, New York, **1963**, 16-18.
- ² R.P. Linstead, L.N. Owen, R.F. Webb, J. Chem. Soc. 1953, 1225-1231.
- ³ C.L. Mehltretter, Methods in Carbohydrate Chemistry, *Vol. 2*, R.L. Whistler, M.L. Wolfon, Eds., Academic Press, New York, **1963**, 46-48.
- ⁴ K. Hashimoto, S. Wibullucksanakul, M. Matsuura, M. Okada, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1993**, 31, 3141-3149.
- ⁵ P. Jarglis, F.W. Lichtenthaler, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 3781-3784.
- ⁶ B.D. Roth, W.H. Roark, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 1255-1258.
- ⁷ H.B. Ang, E.K. Gan, T.W. Sam, J. Phys. Sc. **1996**, 7, 12-16.
- ⁸ R. Huisgen, H. Ott, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 253-267.
- ⁹ K. Hashimoto, M. Okada, N. Honjou, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, 11, 393-396.
- ¹⁰ K. Hashimoto, S. Wibullucksanakul, M. Okada, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 591-595.

Kapitel 7

Zusammenfassung

7. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Untersuchung verschiedener Modellsubstanzen als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Verbindungen. Versetzt man einen nematischen Flüssigkristall mit einem chiralen Dotierstoff, so induziert dieser eine helicale Makrostruktur: die cholesterische Phase. Eine Besonderheit dieser Makrostruktur ist die, durch Interferenz hervorgerufene, Selektivreflektion zirkularpolarisierten Lichtes, dessen Wellenlänge der Helixganghöhe entspricht. Die Auswahl erfolgsversprechender Grundkörper für die Dotierstoffe basierend auf dem *chiral pool* geschah durch ein Modell von V. Vill, welches unter Berücksichtigung struktureller Parameter (u.a. Diederwinkel, Abstand und Ordnungsgrad) eine qualitative Abschätzung ermöglichte.

Als vielversprechenste Kohlenhydratbausteine kamen die drei Stereoisomere des 1,4:3,6-Dianhydrohexits zum Einsatz. Zur genaueren Abschätzung des Verdrillungsvermögens der einzelnen Grundgerüste wurden die drei symmetrischen Ester **44**, **45** und **46** dargestellt. Wie schon in vorherigen Arbeiten gezeigt wurde, induzieren D-Sorbite und L-Idite eine rechthändige und D-Mannite eine linkshändige Helix. Im Vergleich mit vorherigen Ergebnissen wurde deutlich, daß eine Verlängerung der mesogenen Flügelgruppe zu einer starken Erhöhung des Verdrillungsvermögens führt. Durch die gezielte Umsetzung mit den Carbonsäuren **25**, **28** und **29** konnten die sechs unsymmetrischen Ester der D-Sorbit-(**50** - **55**), drei der D-Mannit- (**58** - **60**) und drei der L-Idit-Reihe (**63** - **65**) dargestellt werden. Besonders aus den Meßwerten der D-Sorbit-Reihe wurde deutlich, daß neben den sterischen Verhältnissen unter anderem auch der Dipol des Dotierstoffes eine Rolle spielt.

Durch die Einführung einer Carbonat-Funktion konnte mit <u>68</u> der erste Flüssigkristall auf 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit-Basis dargestellt werden. Damit ist <u>68</u> in der Lage als Dotierstoff in einer flüssigkristallinen Matrix diese zu stabilisieren. Der Einbau einer Urethan-Funktion verschlechtert die Löslichkeit in der Matrix und erhöht den Schmelzpunkt der Substanz.

Durch den Einsatz von L-Weinsäure waren auf sehr einfachem Wege chirale Ringsysteme (Tetrahydrofuran <u>72</u>, 1,3-Dioxan <u>74</u> und Pyrrolidin <u>77</u>) darstellbar. Durch die Umsetzung mit den Carbonsäuren <u>25</u>, <u>28</u> und <u>29</u> wurden neun Ester dargestellt. Alle dargestellten Verbindungen induzierten eine linkshändige Helix. Besonders auffällig waren die Tetrahydrofuran-Ester <u>85</u> und <u>86</u>. <u>86</u> induzierte mit einem Wert von 30 μ m⁻¹ die stärkste linkshändige Helix dieser Arbeit. Der gemischte Ester <u>85</u> besitzt eine monotrope S_A-Phase.

Die chiralen 1,3-Dioxane <u>82</u> und <u>83</u> lassen sich einfach und in guten Ausbeuten aus der entsprechenden 4,6-O-Benzyliden-D-glucopyranose bzw. -galactopyranose gewinnen. Nach Umsetzung mit den Carbonsäuren <u>25</u>, <u>28</u> und <u>29</u> wurden sechs Ester dargestellt. Alle dargestellten Verbindungen induzierten eine rechtshändige Helix. Die dargestellten Ester <u>94</u> und <u>95</u> der D-Gluco-Reihe besitzen eine S_A-Phase.

Die Umsetzung von S,S-Diethyldithioacetal-D-ribose $\underline{1}$ mit *para*-substituierten Benzaldehyden und Arylboronsäuren liefert eine Reihe von Verbindungen mit chiralem Tetraoxadecalingerüst. Die Bibenzylidenverbindungen $\underline{11}$, $\underline{12}$ und $\underline{13}$ induzieren im Kontakt mit dem Nematen NIV eine cholesterische Phase, die eine Helixinversion durchläuft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden über einfache Synthesen eine Reihe chiraler Dotierstoffe dargestellt. Die durch das Modell von V. Vill ausgewählten Grundkörper zeigten fast durchgängig gute bis sehr gute Eigenschaften. Anhand der untersuchten unsymmetrischen 1,4:3,6-Dianhydrohexite konnte gezeigt werden, daß noch andere Faktoren einen Einfluß auf das Verdrillungsvermögen haben. Hierdurch konnte das Modell grundlegend erweitert werden.



In der Zusammenfassung erwähnte Strukturen

Summary

The aim of this thesis was the synthesis and analysis of different model substances as chiral dopants for liquid crystalline compounds. If a nematic liquid crystal is mixed with a chiral dopant, it induces a helical macrostructure: the cholesteric phase. One characteristic of this macrostructure is its selective reflection of circular-polarized light, which is caused by interference. The wavelength of the reflected light corresponds to the pitch of the helix. The selection of promising core structures for chiral dopants, based on the *chiral pool*, were made by a model by V. Vill. With this model it is possible to make a qualitative valuation, taking several structural parameters (e.g. the dieder angle, the distance and the grade of order) into account.

The most promising carbohydrate-based core structures were the three stereo isomers of 1,4:3,6-dianhydrohexites. For a more exact valuation of the helical twisting power of these core structures the three symmetric diesters <u>44</u>, <u>45</u> and <u>46</u> had been synthesized. As shown by former works, D-sorbite and L-idite induce a right-handed helix while D-mannite induces a left-handed helix. In comparison with these results, it became clear that an elongation of the mesogenic group leads to an increased helical twisting power. The selective conversion of these three core structures with the carboxylic acids <u>25</u>, <u>28</u> and <u>29</u> results to six asymmetric esters of D-sorbite (<u>50</u> – <u>55</u>), three of D-mannite (<u>58</u> – <u>60</u>) and three of L-idite (<u>63</u> – <u>65</u>). It could be deduced that the influence of other parameters, such as the dipole moment, had to been taken into account, as seen clearly in the case of the D-sorbite series.

The introduction of a carbonate group resulted in compound <u>68</u>, the first liquid crystal based on 1,4:3,6-dianhydro-D-mannite. Used as a chiral dopant, it is able to stabilize the liquid crystalline phase. The introduction of a carbamate group deteriorates the solubility and increases the melting point of the substance.

Based on L-tartaric acid, chiral tetrahydrofurane <u>72</u>, 1,3-dioxane <u>74</u> and pyrrolidine <u>77</u> could be synthesized. The esterification with the carboxylic acids <u>25</u>, <u>28</u> and <u>29</u> leads to nine esters, all of which induced a left-handed helix. The most remarkable compounds were <u>86</u>, with a helical twisting power of 30 μ m⁻¹, and <u>85</u>, which shows a monotropic S_A-phase. The chiral 1,3-dioxanes <u>82</u> and <u>83</u> could easily be obtained from 4,6-O-benzylidene-D-glucopyranose or 4,6-O-benzylidene-D-galactopyranose. The esterification with the carboxylic acids <u>25</u>, <u>28</u> and <u>29</u> leads to six symmetric esters, which induced a right-handed helix. The achieved esters <u>94</u> and <u>95</u> from D-Glucose exhibit an enantiotropic S_A-phase. The conversion of S,S-diethyldithioacetale-D-ribose $\underline{1}$ with *para*-substituted benzaldehydes and phenylboronic acids leads to chiral tetraoxadecalines. Bibenzylidene compounds $\underline{11}$, $\underline{12}$ and $\underline{13}$ induced in contact with the nematic compound NIV a cholesteric phase, showing a helix inversion.

During this thesis a number of easily accessible chiral dopants have been synthesized. Nearly all core structures chosen by the model of V. Vill, showed good to excellent properties. Based on the results obtained from the asymmetrically substituted 1,4:3,6-dianhydrohexites, it could be shown that while calculating the helical twisting power additional properties had to been taken into account. Hereby basic extensions of the model could be made.

Kapitel 8

Sicherheitshinweise

8. Sicherheitshinweise

Substanzname	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F	11	9-16-23.2-33
Aliquat 336	Xn	22-36/38	
Anilin	TN	20/21/22-40-	28.6-36/37-45-61
	1, IN	48/23/24/25-50	
Benzaldehyddimethylacetal	Xn	22	
Benzoesäure	Xn	22-36	24
Benzol	F, T	45-11-	53 15
Belizoi		E48/23/24/25	55-45
Benzoylchlorid	С	34	26-45
n-Brombutan	F, Xi	11-36/37/38	16-26-33
4-Bromphenol	Xi	38	
n-Butanol	Xn	10-20	16
n-Butyllithium in n-Hexan	F, C	14/15-17-34-48/20	6.1-26-36/37/39-45
BOP-Cl	С	34	26-36/37/39-45
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
1.2-Dichlorethan	ΕТ	45-11-E22-	53-45
	1, 1	36/37/38	55 +5
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Dicyclohexylcarbodiimid	Т	22-24-41-43	24-26-37/39-45
Diethylazodicarbonsäure	Xn	5-20-36/37/38	26-36
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33
4, 4'-Dihydroxybiphenyl	Xn	21-36/37/38	26-36/37
Dimethoxymethan	F	11	9-16-23.2-24/25
Dimetyhlaminopyridin	Xi	10-36/37/38	26
Dimethylformamid	Т	61-E20/21-36	53-45
Dimethylsulfoxid	Xi	36/38	26
1, 4-Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40	16-36/37
Essigsäure (100%)	С	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethanthiol	F, Xn	11-20	16-25
Ethylacetat	F	11	16-23.2-29-33
n-Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Hydrazinhydrat	Т	45-E23/24/25-34-	53-26-36/37/39-45
		43	
4-Hydroxybiphenyl	Xi	36/37/38	26-36
Imidazol	С	22-34	22-26-36/37/39-45
Jod	Xn	20/21	23.2-25
Kaliumcarbonat	Xn	22-36/37/38	22-26
Kaliumhydroxid	С	35	26-37/39-45
Lithiumaluminiumhydrid	F	15	7/8-24/25-43.6
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
Natriumborhydrid	F, T	15-25-34	14.2-26-36/37/39-
			43.6-45
Natriumchlorit	O, T	8-25-32-41	17-26-36/37/39-45
Natriumhydroxid	С	22-36/37/38	
Natriummetaperiodat	0	8	
Natriummethanolat	F, C	11-14-34	8-16-26-43.6-45

Substanzname	Gefahrensymbole	R-Sätze	S-Sätze
Natriumnitrit	0, T	8-25	45
Natronlauge (2N)	С	35	26-36/37/39-45
4-Nitrophenol	Xn	20/21/22-33	28.1
Petrolether 50/70	F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62
Phosphorpentoxid	С	35	22-26-45
2-Propanol	F	11	7-16
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28.1
Pyridiniumdichromat	O, T^+, N	49-8-43-50/53	53-17-45-60-61
Salpetersäure (rauchend)	0, C	8-35	23.2-26-36-45
Salzsäure (rauchend)	С	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelsäure (konz.)	С	35	26-30-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Tetraisopropylorthotitanat	Xi	10-36	24
Thionylchlorid	С	14-34-37	26-45
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
p-Toluolsulfonsäure	Xi	36/37/38	26-37
Tosylchlorid	С	34	26-36/37/39-45
Trichlormetylchlorformiat	T+	26	7/9-24/25-45
Triethylamin	F, C	11-20/21/22-35	3-16-26-29-
			36/37/39-45
Trifluoressigsäureanhydrid	С	35	23.2-26-28.6-
			36/37/39-45
Trimethylborat	Xn	10-21	23.2-25
Trimethylorthoformiat	F, Xi	11-36/38	9-16
Triphenylphosphin	Xn, N	43-48/20/22-50-53	22-24-37
Wasserstoff	F+	12	9-16-33
Xylol	Xn	10-20/21-38	25

Ohne die entsprechende Unterstützung an vielen Stellen, wäre diese Arbeit nicht das, was sie jetzt ist. Mein besonderer Dank gilt hierbei

- e meinen Eltern, für meine "genetische" Vorbelastung und Ihren stetigen Rückhalt
- eneiner Frau, die all die Höhen und Tiefen während dieser Zeit mit mir hautnah erleben "durfte"
- Gunnar, Markus, Gaja und Volkmar, f
 ür die offenen Ohren, den Spass, die Mitsunobus, den Tee, die Kekse, die Nervennahrung und
 überhaupt....
- Lars und Nico, für die "Normalität", die sie in 318 verbreiten (man fühlt sich fast zu Hause)
- Christian, den habe g´macht wunderbare Swerpunkt in meine Labore
- Jörg und Moriz, für ihre prompte Sofort-Analytik
- Ulja, Jan F. und GG mit Ihren Tips, Tricks, Lebensweisheiten sowie der ein oder anderen Gemeinheit
- Angela f
 ür Ihre herausragenden Englischkenntnisse
- e allen analytischen Abteilungen des Hauses insbesondere der NMR-Abteilung
- ler BASF AG, die diese Arbeit finanziert hat
- Herrn Dr. Meyer, Herrn Dr. Prechtl, Frau Förster und Herrn Scherer, die uns Hamburger mit großer Freundlichkeit in LU aufgenommen haben
- ellen anderen, die jetzt namentlich unerwähnt bleiben

AK Thiem, AG Lindhorst, AG Vill – Vielen Dank

Curriculum Vitae

Matthias Paul, geboren am 22.02.71 in Hamburg Diplom-Chemiker, verheiratet

	Schulischer Werdegang		
08/77 - 07/81	Grundschule Musäusstraße, Hamburg		
08/81 - 06/90	Gymnasium Willhöden, Hamburg		
	Studium		
10/90 - 03/96	Studium der Chemie an der Universität Hamburg		
	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Thiem in der Arbeitsgruppe von PD Dr. V. Vill:		
	 "Synthese und Eigenschaften chiraler diskotischer Zwitter- Moleküle" 		
29.03.96	Abschluß und Verleihung des akademischen Grades Diplom-Chemiker, Gesamtnote "sehr gut"		
	Promotion		
04/96 - 12/99	Promotion bei Prof. Dr. J. Thiem in der Arbeitsgruppe von PD Dr. V. Vill in projektbezogener Zusammenarbeit mit der BASF AG:		
	 "Synthese von chiralen Dotierstoffen f ür cholesterische Effektfarbstoffe" 		
	Studienbegleitende Tätigkeiten		
04/93 - 06/93 10/94 - 11/94	Seminarleiter des AC-Nebenfachpraktikums		
09/97 – 12/97	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 470 "Glycostrukturen in Biosystemen"		

Patente und Veröffentlichungen

Patentanmeldungen:

- US5820783, US5709817
- ◆ EP0714904, DE4442614
- Veröffentlichung:
 - "Use of Glucose as a Trifunctional Building Block for Chiral Liquid Crystals" in J. Mater. Chem. 1995, 5(12), 2283-90.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Weiterhin erkläre ich, daß ich weder an dieser, noch an anderen Hochschulen frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, den 3.1.2000

Matthias Paul