

**Synthese und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen**  
**von**  
**Chiralen Flüssigkristallen und Dotierstoffen aus Glycalen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Gunnar Gesekus**  
aus Hamburg

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Thiem
2. Gutachter: PD Dr. V. Vill

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis November 2001 im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Ich danke Herrn PD Dr. V. Vill und Herrn Prof. Dr. J. Thiem herzlich für das interessante Thema und die stete wertvolle Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Flüssigkristallforschung - Bedeutung und Ursprung.....	1
1.2	Klassifikation der Flüssigkristalle .....	2
1.3	Chirale Flüssigkristalle .....	6
1.4	Induziert cholesterische Phasen und chirale Dotierstoffe .....	8
1.5	Modelle der Induktion cholesterischer Phasen.....	10
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	15
3	Neue Dotierstoffe mit Monosaccharidbausteinen als Chiralitätsträger.....	16
3.1	Synthese der Vorstufen der mesogenen Seitenketten.....	18
3.2	Bicyclen als zentraler Molekülbaustein: Trioxadecaline .....	19
3.3	Sechsgliedrige Cyclen als zentraler Molekülbaustein.....	25
3.3.1	Dotierstoffe aus Glycalen der Pentosereihe .....	26
3.3.2	1,5-Anhydro-2,3-dideoxy-hexitole als Dotierstoffe .....	39
3.3.3	Synthese und Eigenschaften von 3,6-disubstituierten D-Glucalderivaten .....	46
4	Darstellung und Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle aus Glycalen .....	51
4.1	3,8-disubstituierte Trioxadecalinderivate .....	51
4.1.1	Darstellung der C-Arylglycoside .....	52
4.1.2	Synthese und Eigenschaften der 3,8-disubstituierten Trioxadecalinderivate .....	58
4.2	2,5-disubstituierte Tetrahydropyraninderivate .....	66
4.2.1	Synthese der C-Arylglycoside.....	66
4.2.2	Eigenschaften der Pentopyranosylderivate .....	76
5	Computersimulationen zur Korrelation des Torsionswinkels mit der HTP .....	82
5.1	Allgemeine Rahmenbedingungen.....	83
5.2	Konformationen der Dotierstoffe in der cholesterischen Phase .....	85
5.3	Zusammenfassende Bewertung der Simulationsergebnisse .....	104
6	Zusammenfassung .....	108
7	Experimenteller Teil .....	113
8	Literatur .....	192
9	Anhang.....	199

## Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

Ac	Acetyl
BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	Bortrifluoridetherat
BP	blaue Phase
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Ch	cholesterisch
C <sub>7</sub> -Cy-Ph-COO	4-( <i>trans</i> -4'-Heptylcyclohexyl)-benzoyloxy
C <sub>7</sub> O-Ph-Ph-COO	4'-Heptyloxy-biphenyl-4-carbonyloxy
C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph	4-(4'-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl
C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph-COO	4-(4'-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
HOAB	n-Heptyloxyazoxybenzol
HTP	Helical Twisting Power
I	Isotropiepunkt [°C]
(Im) <sub>2</sub> CO	<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol
K	kristalliner Schmelzpunkt [°C]
MeO-Ph	4-Methoxyphenyl
MeO-Ph-COO	4-Methoxybenzoyloxy
N IV	4-n-Butyl-4'-methoxy-azoxybenzol („Nemat IV“)
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
Ph	Phenyl
PP	4-Pyrrolidiny-pyridin
S	smektisch
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TGB <sub>A</sub>	Twisted Grain Boundary A
THF	Tetrahydrofuran
TMSOTf	Trimethylsilyltrifluormethansulfonat
ZnCl <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O	Zinkchloridetherat
bs	broad singlet

## 1 Einleitung

### 1.1 Flüssigkristallforschung - Bedeutung und Ursprung

So exotisch und scheinbar widersprüchlich der Begriff „Flüssigkristall“ auch erscheinen mag, so ubiquitär ist das Vorkommen der Flüssigkristalle und so essentiell sind deren Eigenschaften für das Leben, wie es auf der Erde existiert. Flüssigkristalle sind in einzigartiger Weise dazu geeignet, komplexe Molekülanordnungen hervorzubringen, in denen Beweglichkeit und Ordnung vereint sind. Daher zählen Flüssigkristalle in Form von Membranen zu den elementaren Strukturen in biologischen Systemen<sup>1,2,3,4</sup> und wurden als solche auch schon früh erkannt.

Das Phänomen der Flüssigkristallinität stellt heute ein großes interdisziplinäres Forschungsgebiet dar, das intensiv im Hinblick auf physikalische, chemische und biologische Fragestellungen untersucht wird. Für eine detaillierte Darstellung muß hier auf die Lehrbuchliteratur<sup>5,6,7,8,9,10</sup> verwiesen werden. Im Folgenden wird deshalb nur kurz auf die Geschichte der Flüssigkristalle eingegangen. Auf dieser Basis werden dann die für diese Arbeit relevanten Aspekte der Flüssigkristalle erläutert.

Bereits 1854 wurde von R. Virchow<sup>11</sup> das flüssigkristalline Verhalten von Myelin (ein die Nerven umgebendes Material) beschrieben. P. Planer<sup>12</sup> stellte 1861 Schmelzanomalien bei Cholesteryl-derivaten fest. Es war jedoch die richtungsweisende Arbeit von F. Reinitzer und O. Lehmann<sup>13</sup>, in der 1888 genaue Untersuchungen der Phasenumwandlungen des Cholesterylbenzoats vorgenommen wurden, wobei dessen Flüssigkristallinität als weiterer möglicher Phasenzustand der Materie erkannt wurde. Die hierauf einsetzende systematische Untersuchung ist neben dem Namen O. Lehmann z.B. mit D. Vorländer und G. Friedel verknüpft, aber auch L. Gattermann, E. Hückel sowie die Nobelpreisträger für Physik M. F. Laue und P. L-V. de Broglie können in diesem Zusammenhang genannt werden<sup>9</sup>.

Flüssigkristalle sind heute aus dem alltäglichen Leben kaum wegzudenken. Trotz umfangreicher Grundlagenforschung blieben die Flüssigkristalle zunächst ein Forschungsgebiet von rein akademischem Interesse ohne Perspektive auf eine technische Anwendung. Doch dies änderte sich mit der Entwicklung von 4-Methoxybenzyliden-4'-n-butylanilin, der ersten bei Raumtemperatur flüssigkristallinen Substanz, durch H. Kelker<sup>14</sup> im Jahre 1969. Nun war die Entwicklung von elektrooptischen Anzeigen, den LC-Displays, möglich, deren weiterentwickelte Nachfolger heute in fast jeder technischen Einrichtung zu finden sind<sup>15</sup>. Der Anwendungsbereich der Flüssigkristalle liegt neben dem Hauptgebiet der Displaytechnik (TN-, STN-, ferroelektrische und cholesterische Displays) auch im Polymerbereich. Hier liegt der Schwerpunkt auf flüssigkristallinen Haupt- und Seitenkettenpolymeren mit neuen Materialeigenschaften<sup>16</sup>. Daneben wurden mit cholesterischen Farbpigmenten und -filmen für Farb- und Lackanwendungen (Effektfarbstoffe)<sup>17</sup> zusätzliche neue Anwendungsbereiche gefunden.

Ein weiteres Feld für die Anwendung von Flüssigkristallen liegt in der Analytik<sup>18</sup>, wo sich Flüssigkristalle als Sensor für Chiralität oder als Lösungsmittel bei spektroskopischen Methoden einsetzen lassen.

## 1.2 Klassifikation der Flüssigkristalle

Gegen Ende des zwanzigsten Jahrhunderts beläuft sich die Zahl aller bekannten flüssigkristallinen Verbindungen auf ungefähr 80000<sup>19</sup>. Die chemische Struktur flüssigkristalliner Verbindungen ist überaus vielfältig, dennoch besitzen sie alle dieselben typischen Eigenschaften, die diese Verbindungen als flüssigkristallin charakterisieren. Flüssigkristalle können einen Zustand mittlerer Ordnung, der auch als Mesophase (griechisch mesos, „mitten, zwischen“) bezeichnet wird, einnehmen. Dieser liegt zwischen dem Ordnungszustand eines dreidimensional vollgeordneten Kristalls und dem einer strukturell ungeordneten Flüssigkeit. Mesophasen besitzen daher sowohl Eigenschaften des kristallinen Zustandes (z.B. Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften) als auch typische Eigenschaften von Flüssigkeiten (Viskosität, Formunbeständigkeit).

Es gibt eine Fülle von Klassifizierungskriterien für flüssigkristalline Verbindungen in Abhängigkeit von deren Molekülstruktur. So kann z.B. eine Einteilung nach Monomeren, Oligomeren und Polymeren, nach amphiphilen und monophilen Verbindungen oder Organometallverbindungen und rein organischen Verbindungen erfolgen. Eine nützliche und fundamentale Klassifikation stellt die Einteilung in thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle dar.

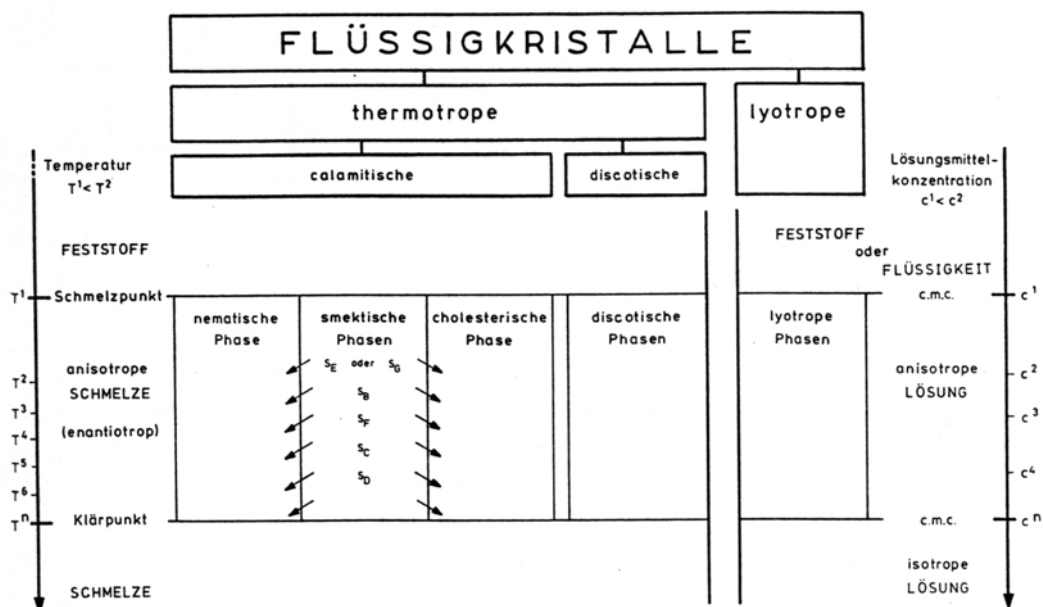


Abbildung 1<sup>20</sup>: Klassifizierung und mögliche Phasenübergänge flüssiger Kristalle.



Thermotrope Mesophasen entstehen durch Selbstorganisation reiner Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und können durch die Eigenschaften der Molekülstruktur, insbesondere der Form, erklärt werden. Lyotrope Mesophasen werden nur dann gebildet, wenn unter Zusatz eines Lösungsmittels in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration eine Aggregation der Moleküle erfolgt (Abbildung 1). Amphiphile Stoffe mit polarer Kopfgruppe und unpolarem Rest (z.B. Seifen) bilden in geeigneten Lösungsmitteln Molekülaggregate, welche die Rolle der Phasenbausteine übernehmen.

In Abbildung 2 sind Beispiele für thermotrope calamitische (stäbchenförmige), und diskotische (scheibenförmige) Flüssigkristalle sowie eines lyotropen Flüssigkristalls gegeben. Monomere calamitische thermotrope Flüssigkristalle stellen mit ca. 80% den Hauptteil aller bekannten Flüssigkristalle<sup>21</sup>. Da im Rahmen dieser Dissertation nur Mesophasen von thermotrop-flüssigkristallinen Verbindungen untersucht werden, beschränken sich die weiteren Erläuterungen auf diesen Flüssigkristalltyp.

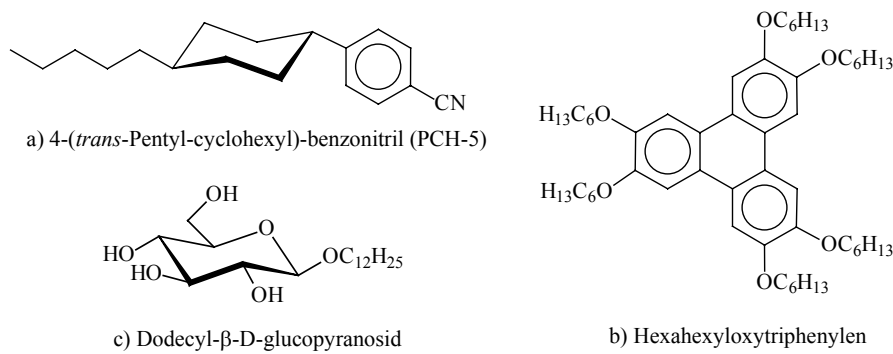


Abbildung 2: Beispiele einer a) thermotropen calamitischen und b) thermotropen diskotischen sowie c) einer lyotropen flüssigkristallinen Verbindung.

Der thermische Existenzbereich einer Mesophase ist eingegrenzt durch den Festpunkt der kristallinen Phase und den Klärpunkt, bei dem die Mesophase in eine isotrope Flüssigkeit übergeht. Während im Kristall eine feste dreidimensionale Positions- und Orientierungsfernordnung der Moleküle vorliegt, sind diese in der isotropen Flüssigkeit völlig regellos angeordnet und frei beweglich. Schmilzt ein thermotroper Flüssigkristall und geht dabei in einen flüssigkristallinen Zustand über, so verlieren die Moleküle ihre Positionsfernordnung, ein Teil der Orientierungsfernordnung bleibt jedoch erhalten.

Es gibt eine Anzahl unterschiedlicher flüssigkristalliner Phasen, die sich durch die Anordnung der Moleküle unterscheiden. Eine Substanz kann durchaus auch temperaturabhängig mehrere Mesophasen ausbilden. Hier seien nur die wichtigsten Phasen abgebildet und kurz erläutert.

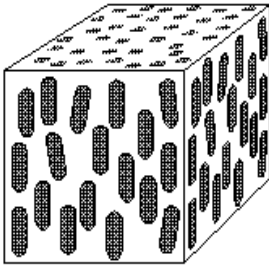
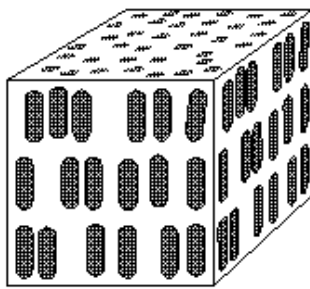


Abbildung 3:  
Nematische Phase.

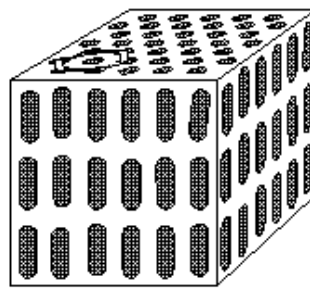
Der einfachste flüssigkristalline Ordnungszustand, die **nematische Phase**, zeichnet sich durch eine eindimensionale Orientierungsfernordnung aus, in der die Längsachsen der Moleküle parallel in die gleiche Richtung weisen.

Sind die Moleküle zusätzlich in Schichten angeordnet, so werden die Mesophasen als smektische Phasen bezeichnet (Abbildung 4). In der **S<sub>A</sub>-Phase** stehen die Längsachsen der Moleküle senkrecht zur Schichtfläche.

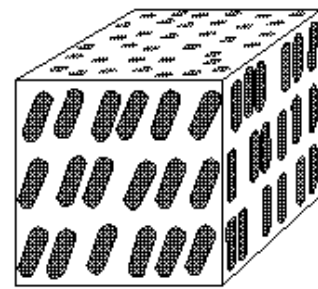
Sind die Moleküle innerhalb der Schichten um einen bestimmten Winkel geneigt, so wird der vorliegende Ordnungszustand als **S<sub>C</sub>-Phase** bezeichnet. Innerhalb der Schichten besitzen beide Phasen keine weitere Ordnung, jede Schicht kann als zweidimensionale Flüssigkeit aufgefaßt werden. In der **S<sub>B</sub>-Phase** hingegen weisen die Moleküle innerhalb der Schichten eine hexagonale Anordnung auf.



smektisch A



smektisch B

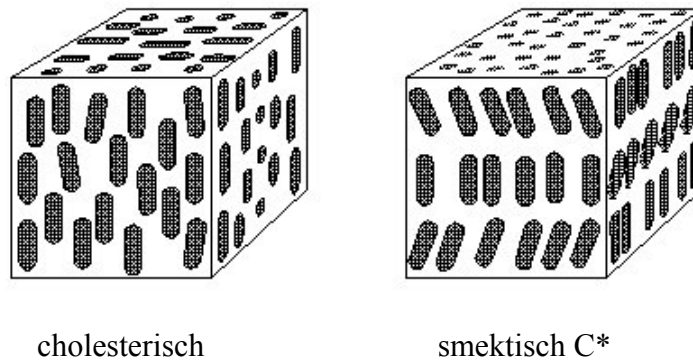


smektisch C

Abbildung 4: Smektische Phasen.

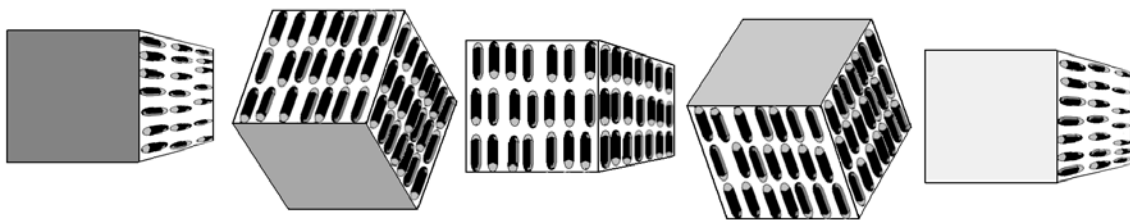
Chirale thermotrope Flüssigkristalle übertragen ihre molekulare Chiralität auf die Mesophasen. So kann es zur Ausbildung von chiralen Mesophasen kommen, deren Chiralität sich in der Ausbildung einer helicalen Überstruktur zeigt (Abbildung 5).

Die **cholesterische Phase** kann als Sonderfall der nematischen Phase betrachtet werden. Durch die Chiralität der Moleküle wird eine Verdrillung der Phase induziert, wobei sich eine Helix senkrecht zu den ausgerichteten Moleküllängsachsen bildet. Auch die **S<sub>C</sub>\*-Phase** wird nur von chiralen anisotropen Fluiden ausgebildet. Es handelt sich hierbei um eine Sonderform der **S<sub>C</sub>-Phase**. Der Neigungswinkel der Moleküle ist von Schicht zu Schicht um einen bestimmten Betrag versetzt, so daß sich entlang der Schichtnormalen eine Helix ausbildet.



*Abbildung 5: Chirale Mesophasen.*

Eine weitere chirale Phase stellt die **TGB<sub>A</sub>-Phase** (twist grain boundary A) dar. Sie tritt gelegentlich am Phasenübergang von cholesterisch zu S<sub>A</sub> auf. Hier ist die Schichtanordnung der S<sub>A</sub>-Phase bei gleichzeitiger Ausbildung der cholesterischen Helix senkrecht zur Molekül-längsachse vorhanden. Dies zeigt sich durch die Ausbildung smektischer Pakete, die an ihren Bruchkanten um einen bestimmten Winkel gegeneinander versetzt sind (Abbildung 6).



*Abbildung 6: TGB<sub>A</sub>-Phase.*

Abschließend seien noch die ebenfalls chiralen blauen Phasen BP1, BP2 und blue fog erwähnt. Sie treten in einem kleinen Temperaturbereich zwischen dem Klärpunkt und der cholesterischen Phase auf, wobei häufig eine blaue Farberscheinung zu beobachten ist. Es handelt sich um kubische Phasen, die eine helikale Verdrillung in alle drei Raumrichtungen aufweisen. Die Farbe entsteht durch die Selektivreflektion sichtbaren Lichtes.

In neuerer Zeit konzentriert sich die Flüssigkristallforschung zunehmend auf das Gebiet der chiralen Mesophasen. Daher wird im Folgenden auf die Möglichkeiten, chirale Mesophasen zu erzeugen eingegangen.

### 1.3 Chirale Flüssigkristalle

Eine der häufigsten Vorgehensweisen, Chiralität in flüssigkristalline Strukturen einzubringen, besteht in der Verwendung achiraler rigider mesogener Zentralstrukturen, die chirale flexible Seitenketten tragen. Hierbei handelt es sich in der Regel um verzweigte Alkylketten oder Alkylhalogenide. Darüber hinaus werden chirale mesogene Zentralsegmente, z.B. Biphenyl-derivate, verwendet. Einige Beispiele sind in Abbildung 7 gezeigt.

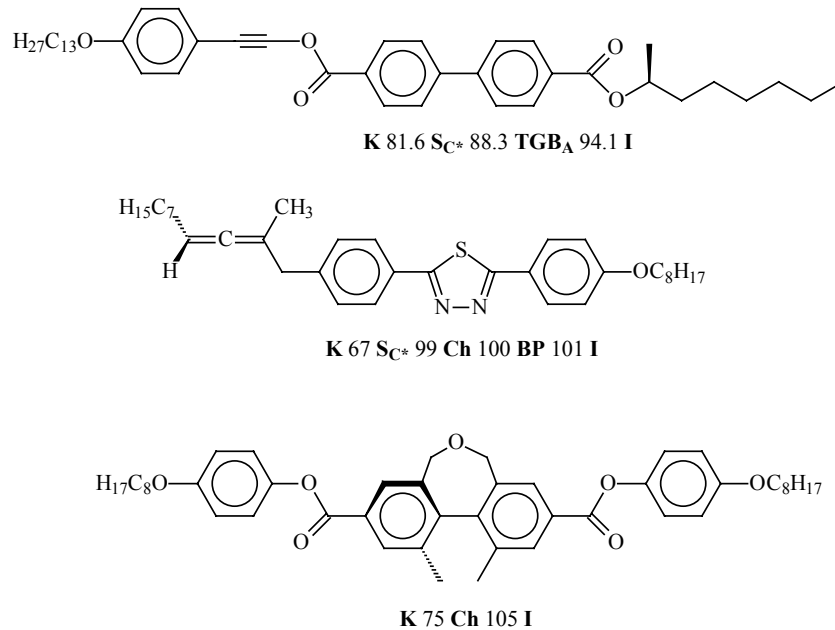


Abbildung 7: Struktur und Phasenübergangszustände ausgewählter chiraler Flüssigkristalle.

Als Nachteil ist hier die aufwendige Enantiomertrennung bei der Synthese der chiralen Molekülbausteine zu nennen. Darüber hinaus muß im Falle der chiralen Seitenketten eine Störung der Mesogenität durch die Substituenten in Kauf genommen werden, die die kalamitische Molekülform nachteilig verändern.

In diesem Zusammenhang können die frühen Anfänge der Flüssigkristallforschung den Weg weisen. So führten, wie bereits erwähnt, F. Reinitzer und O. Lehmann<sup>13</sup> die ersten systematischen Untersuchungen der Flüssigkristallinität an einem einfachen Derivat des chiralen Naturstoffs Cholesterin, dem Cholesterylbenzoat durch, dem die cholesterische Phase ihren Namen verdankt. Es scheint also vorteilhaft, den „Chiral Pool“ für geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese chiraler Flüssigkristalle zu nutzen. Hier bieten sich Kohlenhydrate als preiswerte Chiralitätsressource an. Zu ihren Vorteilen zählen vor allem die große Vielfalt leicht verfügbarer Kohlenhydrate sowie deren einfache Modifizierbarkeit.

Bereits E. Fischer<sup>22</sup> berichtete vom „Doppelten Schmelzpunkt“ langkettiger  $\beta$ -*n*-Alkylglycoside; das flüssigkristalline Verhalten dieser Verbindungen ist auf die Mikrophasenseparation der Molekülteile dieser amphiphilen Verbindungen zurückzuführen.

Jedoch erst Anfang der 80er Jahre wurden von G. A. Jeffrey<sup>23</sup> die Kohlenhydrate für die Darstellung mesogener Verbindungen systematisch untersucht. Seitdem wurde u.a. auch von J. Goodby, P. Köll, H. A. van Doren, R. Miethchen oder V. W. Dahlhoff über Synthesen langkettig alkylierter Kohlenhydrate berichtet, bei denen es sich aber fast ausschließlich um amphiphile Verbindungen handelt, die in der Regel nur achirale  $S_A$ -Phasen aufweisen.

Die ersten monophilen thermotropen flüssigkristallinen Kohlenhydratderivate, die chirale Mesophasen ausbildeten, sind auf die Arbeiten von V. Vill *et al.*<sup>24</sup> zurückzuführen. Die Synthese von Trioxadecalinderivaten<sup>25</sup> aus Glucose und Tetrahydropyranderivaten<sup>26</sup> aus Xylose ermöglichte die Ausbildung aller vorgestellten chiralen Mesophasen durch Monosaccharidderivate mit z. T. ungewöhnlichem Phasenverhalten.

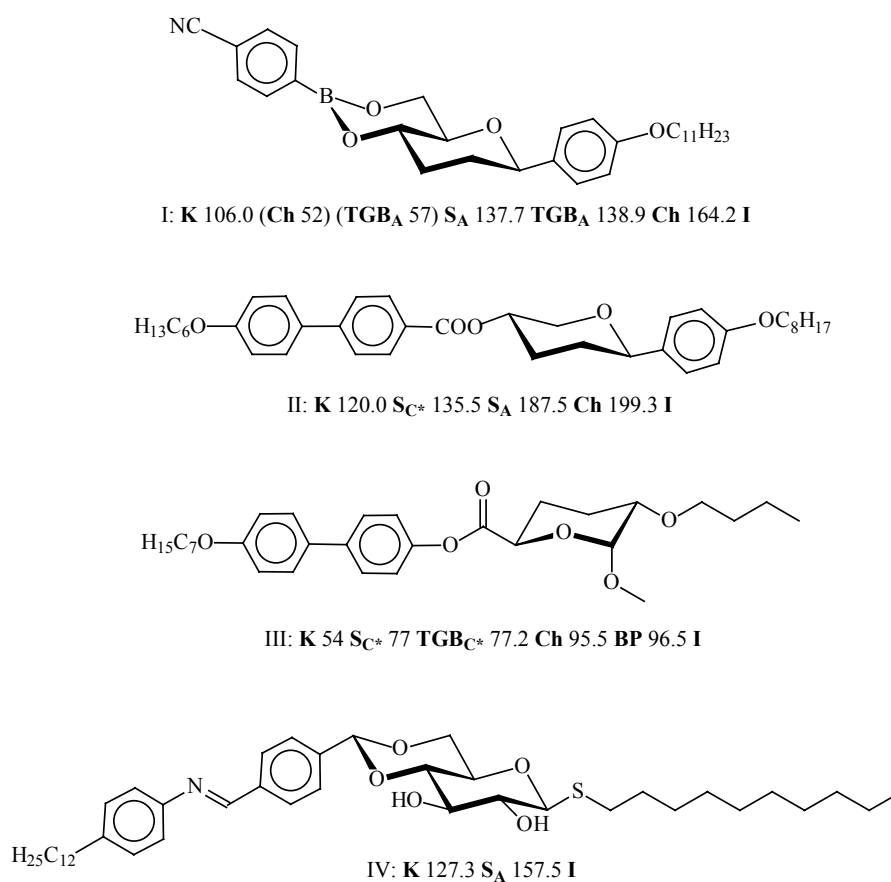


Abbildung 8: Chirale Flüssigkristalle aus Monosacchariden; I<sup>25</sup>, II<sup>26c</sup>, III<sup>27</sup>, IV<sup>28</sup>.

Vergleichbare Ansätze zur Synthese monophiler chiraler Flüssigkristalle aus Monosacchariden sind in der Literatur nur spärlich vorhanden. So haben z.B. H. N. C. Wong *et al.*<sup>27</sup> Dideoxyglucuronsäure als Ausgangsverbindung für chirale Flüssigkristalle eingesetzt, die chirale Mesophasen zeigen (Abbildung 8, Nr. III). H. A. Van Doren *et al.*<sup>28</sup> beschreiben den Einsatz von Monosacchariden ohne Desoxyfunktion als vorteilhaft.

Die dargestellten 4,6-acetalisierten *O*- und *S*-Glycoside bilden jedoch in der Mehrzahl der Fälle nur smektische Phasen aus, wie sie von amphiphilen Verbindungen zu erwarten sind; nur selten werden chirale, vornehmlich cholesterische Phasen, beobachtet. R. Miethchen<sup>29</sup> berichtet von thermotropen flüssigkristallinen Glycosylfluoriden. Abbildung 8 zeigt einige Beispielverbindungen chiraler Flüssigkristalle aus Kohlenhydraten.

Die beschriebenen chiralen Phasen sind nicht nur an chiralen monophilen Flüssigkristallen zu beobachten, sondern können auch durch Zugabe kleiner Mengen eines chiralen Dotierstoffes, der nicht notwendigerweise flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen muß, in einer flüssigkristallinen Wirtsphase induziert werden (Induktion der cholesterischen Phase<sup>30</sup>, von blauen Phasen<sup>31</sup> und der S<sub>C\*</sub>-Phase<sup>32</sup> sowie der TGB<sub>A</sub>-Phase<sup>33</sup>). Derzeit besteht ein großes Interesse an der Erforschung und Nutzung induziert cholesterischer Phasen.

#### 1.4 Induziert cholesterische Phasen und chirale Dotierstoffe

Wenn ein chirales Gastmolekül in einer nematischen Mesophase gelöst wird, so wird die molekulare Chiralität auf das Lösungsmittel übertragen, was sich in der Ausbildung einer makroskopischen helicalen Überstruktur, der cholesterischen Phase, äußert. Die cholesterische Phase ist charakterisiert durch ihre Händigkeit und die (temperaturabhängige) Helixganghöhe, den Pitch *p*. Gleiche Mengen der beiden Enantiomere mit gleicher Enantiomerenreinheit induzieren Helices gleicher Ganghöhe, aber unterschiedlicher Händigkeit<sup>34</sup>. Das Verdrillungsvermögen eines gegebenen Dotierstoffes in verschiedenen Nematiten ist unterschiedlich, wobei mit zunehmender struktureller Ähnlichkeit von Dotierstoff und Wirtsphase die Verdrillung zunimmt. Ebenso zeigen verschiedene chirale Dotierstoffe ein unterschiedliches Vermögen, die nematische Phase zu verdrillen. Diese Helical Twisting Power (Abk. HTP, Formelzeichen  $\beta$ ) eines chiralen Dotierstoffes hat ihren Ursprung in der Wechselwirkung der Gastmoleküle mit den Molekülen der Wirtsphase und kann definiert werden als:

$$\beta_i = 100 \cdot (p \cdot c)^{-1}; \quad i = M \text{ mit } c \text{ in mol/mol oder } i = G \text{ mit } c \text{ in Gew.-%} \quad (\text{Formel 1})$$

Die cholesterische Phase zeichnet sich durch ungewöhnliche optische Eigenschaften aus. So besitzt sie eine hohe optische Rotation und einen ausgeprägten Circular dichroismus, der durch Selektivreflektion von circular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Das an cholesterischen Phasen reflektierte Licht weist eine, in engen Grenzen der Ganghöhe der Helix proportionale, Wellenlänge auf und ist im Schraubungssinn der Phase polarisiert, während der entgegengesetzt circular polarisierte Lichtanteil durchgelassen wird.

Es können je nach Blickwinkel unterschiedliche Farben beobachtet werden, die von dem Pitch und damit von der HTP des chiralen Dotierstoffes abhängen. Durch Änderung der Konzentration eines gegebenen chiralen Dotierstoffes ist es möglich, die Ganghöhe und damit den Wellenlängenbereich des selektiv-reflektierten Lichts einer cholesterischen Phase zu variieren<sup>35</sup>.

Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische industrielle Anwendung interessante Möglichkeiten. So führt der Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester zu polymerisierbaren Dotierstoffen, die in einer nematischen Matrix aus Acrylsäureestern eine cholesterische Phase induzieren. Nach Photovernetzung kann so ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden. Diese farbigen Polymere zeigen eine besondere Farbbrillanz. Aufgrund der der cholesterischen Phase eigenen Winkelabhängigkeit des reflektierten Lichts werden diese Polymere als Filme oder Pigmente für Effektfarbstoffe eingesetzt. Aber auch die selektive Reflexion von Strahlung im IR-Bereich zur Wärmeisolierung oder die Reflexion von UV-Strahlung z.B. für die Anwendung in Sunblockern auf der Basis von cholesterischen Polymeren stellen interessante Anwendungsgebiete dar.

Bereits D. Vorländer<sup>36</sup> führte Experimente durch, bei denen er durch Zugabe chiraler Substanzen zu nematischen Mesophasen die Ausbildung cholesterischer Phasen herbeiführte. Dieses Phänomen wurde zuerst systematisch an selbst flüssigkristallinen Cholesteryl-derivaten als Dotierstoff untersucht<sup>30b</sup>. Später begann die Erforschung der Induktion cholesterischer Phasen auch durch Zusatz selbst nicht flüssigkristalliner, chiraler Verbindungen<sup>34</sup> zu nematischen Flüssigkristallen. Typische nicht flüssigkristalline Dotierstoffe mit hohem Verdrillungsvermögen sind Binaphthole<sup>37</sup> und 2,2'-disubstituierte oder verbrückte 1,1'-Biphenyle<sup>38</sup>. Während in diesen Fällen jedoch wieder aufwendige Enantiomerentrennungen bei der Synthese vorgenommen werden müssen, zeigen die von V. Vill *et al.*<sup>17,31b</sup> untersuchten Kohlenhydratderivate eine ähnlich hohe HTP bei einfacher Verfügbarkeit und Modifizierbarkeit (Abbildung 9).

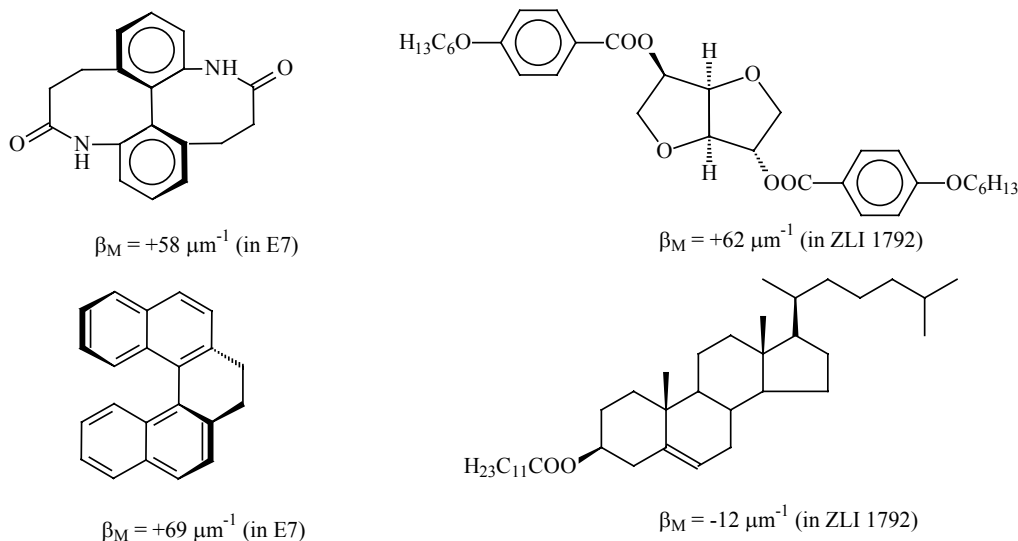


Abbildung 9: Ausgewählte Dotierstoffe.

Lange Zeit bestand weitgehende Unklarheit über den Zusammenhang von Stärke und Vorzeichen der HTP und der Molekülstruktur der Dotierstoffe. Im letzten Abschnitt der Einleitung erfolgt daher eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Modelle, die zur Beschreibung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Dotierstoffe entwickelt wurden.

### 1.5 Modelle der Induktion cholesterischer Phasen

Modelle zum molekularen Ursprung der HTP in thermotropen Nematoden lassen sich nach Gottarelli *et al.*<sup>39</sup> im Wesentlichen auf zwei Klassen begrenzen:

Klasse I: Die parallele Ausrichtung der nematischen Wirtsmoleküle wird durch verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen der chiralen Dotierstoffe mit den angrenzenden Wirtsmolekülen verhindert<sup>39,40</sup>.

Klasse II: Die chiralen Dotierstoffe induzieren in den umgebenden nematischen Wirtsmolekülen eine bevorzugte chirale nicht-planare Konformation; diese induzieren wiederum bevorzugt dieselbe chirale Konformation in ihren Nachbarmolekülen usw.<sup>37,41</sup>.

Die bezüglich ihrer HTP untersuchten Dotierstoffe weisen eine große strukturelle Vielfalt auf, und auch wenn für eine gegebene Molekülform ein Vorschlag zum Induktionsmechanismus gemacht werden kann, so fällt es doch schwer, allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten bezüglich Stärke und Vorzeichen der HTP für eine größere Anzahl unterschiedlicher Dotierstoffe zu finden<sup>42</sup>. Zweckdienlich ist hier eine Einteilung häufiger Strukturformen von Dotierstoffen in verschiedene Molekültypen mit dem Versuch einer Zuordnung der unterschiedlichen Verdrillermodele:

Typ 1: 'kugelförmige' oder konformationslabile kleine Moleküle nichtmesogener Struktur

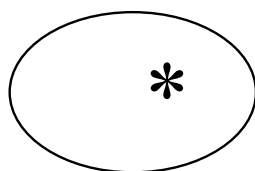


Abbildung 10:  
Molekülschema 1

Chirale Moleküle dieser Strukturmerkmale ohne mesogene Eigenschaften besitzen generell eine niedrige HTP. Hierzu zählen aliphatische Verbindungen wie 2-Octanol oder 2-Brompropionsäurebutylester, Terpendervative (z.B. Verbenon und Menthol) aber auch aromatische Verbindungen (z.B. 1-Phenylethanol). Sie zeigen keine besondere Eignung, sich in die Ordnung einer flüssigkristallinen Matrix einzufügen; die Induktion einer bevorzugten Konformation der umgebenden Wirtsmoleküle nach Modellklasse II ist daher kaum zu erwarten. Die Verdrillung der Phase ist die Folge einer Störung der Positionsnahordnung durch die Formanisotropie des gelösten Stoffes.



Typ 2: calamitische Moleküle mit einer rigiden mesogenen Zentraleinheit



meso-

Abbildung 11: Molekülschema 2

Moleküle dieser Form können das Chiralitätszentrum im mesogenen Ringsystem oder in der mesogenen Seitenkette tragen. Im letzteren Fall existieren zwei

unterschiedliche Vorstellungen des Chiralitätstransfers; beide beziehen sich zwar auf cholesterisch-flüssigkristalline Einkomponentensysteme, sind an dieser Stelle aber dennoch aufgeführt:

- Für bestimmte flüssigkristalline Moleküle mit zwei weit auseinanderliegenden Chiralitätszentren in den beiden Seitenketten läßt sich deren Einfluß auf die Verdrillung durch lineare Addition der Einzelbeiträge erfassen, die jedes Chiralitätszentrum zur Verdrillung der Phase beisteuert<sup>43</sup>.
- Für Flüssigkristalle mit nur einer chiralen Seitenkette kann nach G. W. Gray und D. G. McDonnell<sup>44</sup> die Händigkeit der cholesterischen Helix mit der Molekülstruktur korreliert werden. Die Ursache der Helixinversion (zur Erläuterung des Phänomens der Helixinversion siehe Seite 62) einer solchen Verbindung wurde durch die Einnahme unterschiedlicher, temperaturabhängig bevorzugter Konformationen der flexiblen Seitenkette erklärt, die unterschiedliche Verdrillungsvermögen besitzen.

Einen klassischen Verbindungstyp mit dem mesogenen Ringsystem als Chiralitätsträger stellen die Cholesterinderivate dar (Abbildung 9, Seite 9; weitere Beispielverbindungen sind die Oxadecalinderivate von V. Vill *et al.* oder H. A. van Doren *et al.*, Abbildung 8, Seite 7). Hier gibt es Vorstellungen sowohl für einen statischen als auch einen dynamischen Induktionsmechanismus, wobei beide dem Chiralitätstransfer nach Modellklasse I folgen:

- H. Baessler und M. Labes<sup>45</sup> haben den Einfluß von Steroidderivaten auf kompensierte nematische Mesophasen untersucht. Demnach definiert das Steroidringsystem eine Molekülfläche (und mit der Alkylkette an C-17 eine Molekülachse). Der Torsionswinkel der Seitenkette an C-3 als zweite Achse relativ zur Molekülfläche gibt dem Molekül einen Schraubensinn. Für Fettsäureester an C-3 wird eine linkshändige Schraubung des Moleküls gefunden. Die Ausrichtung der Wirtsmoleküle an den Molekülachsen führt somit zu einer linkshändigen Verdrillung der Wirtsphase. Halogensubstituenten an C-3 ergeben eine Rechtsschraubung des Moleküls und eine rechtshändige induzierte cholesterische Phase.
- Der dynamische Ansatz von V. Vill<sup>24a</sup> nimmt die Ausrichtung des mesogenen Ringsystems im Direktorfeld des nematischen Wirts an. Die Molekülrotation um die Längsachse übt aufgrund der nicht colinearen Seitenketten ein Drehmoment auf die Nachbarmoleküle aus, was

eine Verdrillung induziert. Ein ähnlicher dynamischer Induktionsmechanismus wurde bereits von P. N. Keating<sup>46</sup> formuliert.

Die Verbindung von statischem und dynamischem Modell gelingt über die intermolekularen Wechselwirkungen. Deren asymmetrische dynamische Wirkung beruht nämlich auf der asymmetrischen Struktur der Dotierstoffmoleküle, wie sie im statischen Modell beschrieben wird<sup>45</sup>.

Typ 3: nichtkalamitische Moleküle mit ausgedehnter chiraler Oberfläche

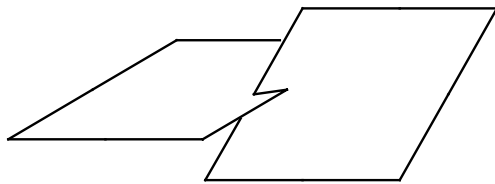


Abbildung 12: Molekülschema 3

Verbindungen dieses Typs weisen eine Dissymmetrie des gesamten Molekülgerüsts auf, wobei die Art des Chiralitätselements variieren kann (Chiralitätsachse, -ebene). Die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dieser Molekülform der Dotierstoffe und der Helizität der cholesterischen Phase durch G. Gottarelli

*et al.*<sup>37,38</sup> wurde vor allem an verbrückten Biphenyl- sowie Binaphthylderivaten (siehe Abbildung 9, Seite 9) durchgeführt. In diesen Fällen konnte eine Übereinstimmung der molekularen Helizität mit der Helizität der cholesterischen Phase sowohl für transoid- als auch cisoid-substituierte Biaryle gefunden werden. G. Gottarelli *et al.* favorisieren ein Verdrillermodell der Klasse II, wie es in Abbildung 13 B dargestellt ist; eine Abschätzung der HTP-Stärke ist nicht möglich.

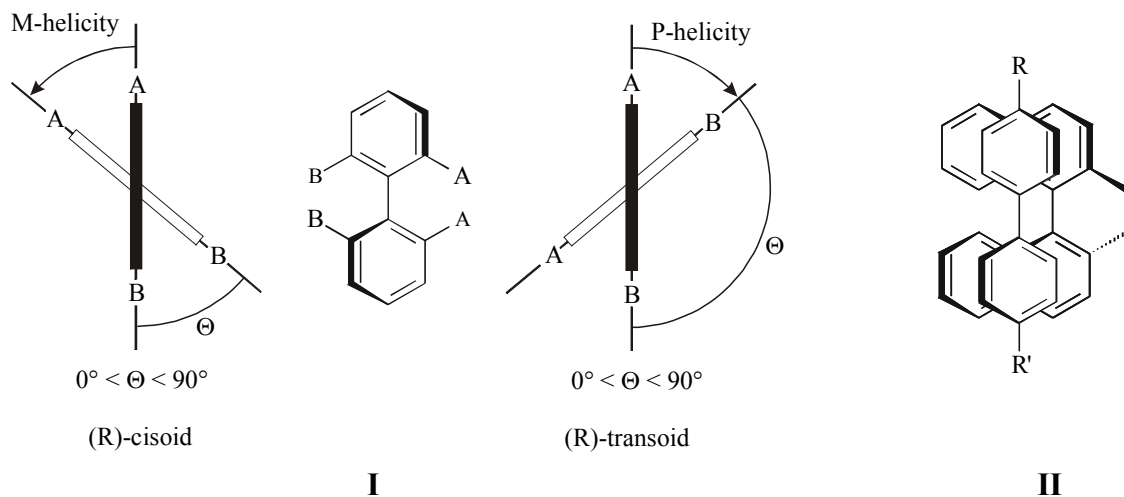


Abbildung 13: **I** demonstriert die molekulare Helizität von Biarylderivaten als Dotierstoffe; **II** zeigt die Modellvorstellung der Induktion einer chiralen nichtplanaren Konformationen der Wirtsmoleküle (hier ein Biphenyl), durch den Dotierstoff (ein Binaphthylderivat) im Hintergrund.

Typ 4: nichtkalamitische Moleküle mit zwei mesogenen Flügelgruppen und chiralem Kern

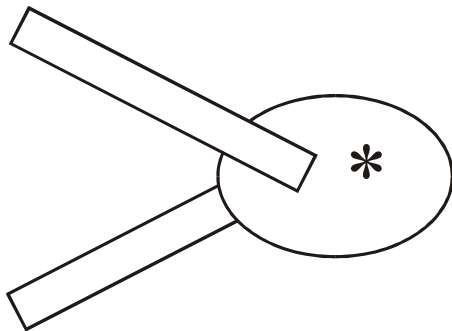


Abbildung 14:  
Molekülschema 4

Verbindungen mit einer Molekülform, wie sie in Abbildung 14 schematisch wiedergegeben ist, sind durch den Torsionswinkel zwischen den beiden mesogenen Flügelgruppen charakterisiert, dessen Ursache der chirale Zentralbaustein des Moleküls ist. Beispiel hierfür sind die Ester der 1,4:3,6-Dianhydro-D-hexitole<sup>17,31b</sup> (Abbildung 9, Seite 9), aber auch Derivate chiraler 1,2-Diole<sup>31b</sup> können diesem Bauprinzip zugeordnet werden. Es wird davon ausgegangen, daß es zu einer Ausrichtung

des Direktors der nematischen Phase an den beiden mesogenen Flügelgruppen kommt. Die resultierende Verdrillung der Wirtsphase erfolgt dann im Sinne der Dotierstoffe der Klasse I (Abbildung 15). Der chirale Zentralbaustein wird dabei vernachlässigt, da davon ausgegangen wird, daß er keine Neigung hat, eine besondere Orientierung einzunehmen. Gemäß diesem Induktionsmechanismus von V. Vill<sup>24a</sup> ist erstmals neben der Begründung des Vorzeichens der Verdrillung auch die Abschätzung der Größe der HTP nach folgender Beziehung möglich:

$$\beta_M = \Theta \cdot S_F^3 / (2 \cdot \pi \cdot d \cdot S^2) \quad (\text{Formel 2})$$

mit  $\Theta$  = Torsionswinkel,  $S$  = Ordnungsgrad der Phase (statistischer Mittelwert der Winkelabweichung der Längsachsen von der Vorzugsrichtung),  $S_F$  = molekularer Ordnungsgrad der Flügelgruppen,  $d$  = Abstand der Flügelgruppen.

Über den Quotienten aus  $\Theta$  und  $d$  ergibt sich die Elementarverdrillung der Dotierstoffmoleküle.

Der Ordnungsgrad  $S$  kann für nematische Phasen in Abhängigkeit von Molekülform und Temperatur Werte von 0.3-0.8 annehmen; einer idealen Ausrichtung aller Längsachsen entspräche der Wert 1.

Der molekulare Ordnungsgrad der Flügelgruppen  $S_F$  bezieht sich auf die Parallelorientierung der Wirtsphasenmoleküle an den mesogenen Flügelgruppen. Unterschiedliche Strukturen der Flügelgruppen bedingen eine unterschiedlich starke Orientierung der Wirtsmoleküle. Hiermit wird dem häufig beobachteten Phänomen Rechnung getragen, daß zunehmende chemische Ähnlichkeit von Dotierstoff und Wirtsmolekülen in einer Erhöhung der HTP resultieren.

Winkel  $|\Theta| > 90^\circ$  können nicht realisiert werden, da in diesem Fall der Direktor dem kleineren Winkel  $180^\circ - |\Theta|$  folgt, der eine geringere Verdrillung besitzt und somit eine geringere Störung der nematischen Phase darstellt.

Es resultiert eine Vorzeichenumkehr der induzierten Verdrillung. Unter Verwendung der Vorzeichendefinition von W. Klyne und V. Prelog<sup>47</sup> für Torsionswinkel (positiv = im Uhrzeigersinn), die mit der Vorzeichendefinition der HTP übereinstimmt, ergeben sich für den wirkenden Torsionswinkel die in Tabelle 1 gezeigten Zusammenhänge.

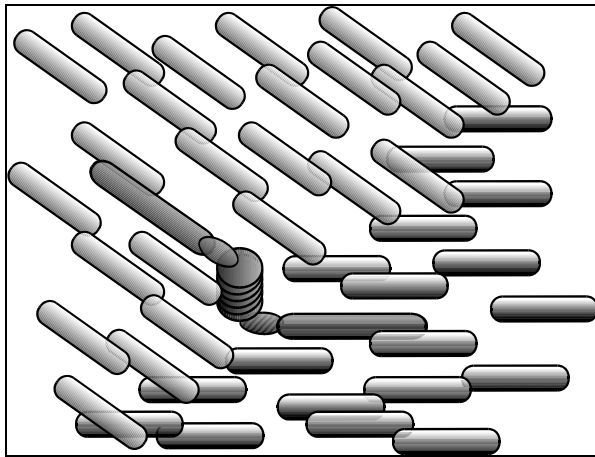


Abbildung 15: schematische Darstellung der Ausrichtung flüssigkristalliner Moleküle am Dotierstoff (hell: oben, dunkel: unten).

Molekülwinkel $\Theta$	wirkender Winkel $\Theta_{\text{eff}}$
$-180^\circ < \Theta < -90^\circ$	$\Theta_{\text{eff}} = \Theta + 180^\circ,$ $\Theta_{\text{eff}} > 0^\circ$
$-90^\circ < \Theta < 0^\circ$	$\Theta_{\text{eff}} = \Theta, \Theta_{\text{eff}} < 0^\circ$
$0^\circ < \Theta < 90^\circ$	$\Theta_{\text{eff}} = \Theta, \Theta_{\text{eff}} > 0^\circ$
$90^\circ < \Theta < 180^\circ$	$\Theta_{\text{eff}} = \Theta - 180^\circ,$ $\Theta_{\text{eff}} < 0^\circ$

Tabelle 1: Übertragung des Molekülwinkels  $\Theta$  in den wirkenden Winkel  $\Theta_{\text{eff}}$ .

Durch die temperaturabhängige Konzentration verschiedener Konformere mit Torsionswinkeln unterschiedlicher Vorzeichen und daraus resultierenden HTPs unterschiedlicher Vorzeichen (z.B. bei chiralen 2,3-Butandiolesteren) können mit diesem Modell sogar temperaturabhängige Helixinversionsphänomene erklärt werden. Dies unterstreicht die besondere Leistungsfähigkeit des Torsionswinkelmodells. Darüber hinaus bietet das Torsionswinkelmodell einen Ansatz für die gezielte Synthese neuer hochverdrillender Dotierstoffe und bildet erstmals eine Basis mit vielfältigen Perspektiven zur tiefergehenden Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff und Wirtsphase.

Ein Beweis des Torsionswinkelmodells durch systematische Studien steht indessen noch aus.

## 2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die erwähnten neuen technische Anwendungen wie farbige cholesterische Polymere oder cholesterische Polymerfilme als selektive Reflektoren auch im UV- und IR-Spektrum benötigen einfache und kostengünstig zu synthetisierende chirale Dotierstoffe, die sich durch leichte und hohe Variabilität auszeichnen. In diesem Zusammenhang besteht insbesondere an linksverdrillenden Dotierstoffen möglichst hoher HTP ein besonderes Interesse; die Kombination von links- und rechtscirkular polarisiertes Licht reflektierenden Folien ermöglicht die vollständige selektive Herausfilterung von Licht eines sehr engen Wellenlängenbereiches. Während hoch rechtsverdrillende, preiswerte Dotierstoffe auf Kohlenhydratbasis schon zur Verfügung stehen und industriell zur Darstellung cholesterischer Polymere eingesetzt werden, sind vergleichbare linksverdrillende Verbindungen nicht bekannt.

Auf die besondere Eignung der Kohlenhydrate zur Synthese von chiralen Flüssigkristallen und Dotierstoffen wurde schon in der Einleitung hingewiesen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, unter Verwendung von Monosacchariden einen Weg zu linksverdrillenden Dotierstoffen mit hoher HTP zu eröffnen.

Die gezielte Synthese chiraler Dotierstoffe zur Induktion cholesterischer Phasen steht an ihrem Anfang, und es wird erst begonnen, die Möglichkeiten des Chiral Pool in diesem Sinne auszuloten. Im Einklang mit dieser Entwicklung bedarf auch die Induktion der cholesterischen Phase weiterer Aufklärung durch systematische Untersuchungen. Ebenfalls liegt der Zusammenhang zwischen der Höhe der HTP von Dotierstoffen und deren flüssigkristallinen Eigenschaften derzeit noch weitgehend im Unklaren. Eine weitere wichtige Aufgabe dieser Arbeit muß daher die Synthese unterschiedlicher Dotierstoffe und Flüssigkristalle sein, um deren Eigenschaften im Hinblick auf die genannten Problemstellungen zu untersuchen.

Die große Anzahl von möglichen Kohlenhydratverbindungen als chirale Ausgangsstoffe wird auf die in Abbildung 16 gezeigten Glycale<sup>48</sup> beschränkt. Diese 1,2-ungesättigten Monosaccharide sind häufig kommerziell erhältlich oder in kurzen Synthesesequenzen darstellbar und chemisch leicht zu modifizieren. Die Diastereomerenpaare zeigen signifikante Unterschiede im räumlichen Aufbau. Da nur wenige Stereozentren vorhanden sind, sollte es möglich sein, unterschiedliche Eigenschaften der zu synthetisierenden Moleküle direkt mit den Unterschieden im Aufbau der Diastereomeren zu korrelieren. Hierzu erfolgt die Synthese und Untersuchung von Dotierstoffen, die dem Torsionswinkelmodell entsprechen.

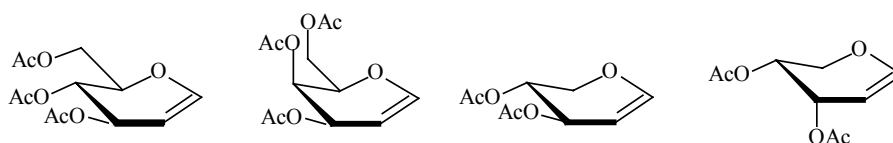


Abbildung 16: Acetylierte Glycale als Ausgangsverbindungen für Dotierstoffsynthesen.

### 3 Neue Dotierstoffe mit Monosaccharidbausteinen als Chiralitätsträger

Für eine systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Dotierstoffen im Hinblick auf den Induktionsmechanismus einer cholesterischen Phase in einem nematischen Wirtsmedium ist es zweckmäßig, auf die Vergleichbarkeit einiger wichtiger Parameter zu achten:

- Die strukturelle Ähnlichkeit der chiralen Zentralsegmente.

Der Einsatz von den in Abbildung 16 gezeigten Glycalen als Substrate bietet eine ideale Möglichkeit zur effizienten Darstellung di- bzw. trifunktionalisierbarer chiraler Zentralbausteine für Dotierstoffe nach dem in der Einleitung vorgestellten Molekülschema 4. Nach Deacetylierung können durch Standardreaktionen wie Veresterung, Veretherung oder Acetalisierung der Hydroxyfunktionen in einfacher Weise zwei mesogene Flügelgruppen hinzugefügt werden. Die unterschiedliche räumliche Ausrichtung der Substituenten der Diastereomere (axial / äquatorial) ermöglicht die Synthese konfigurationsisomerer Dotierstoffe, die sich nur im Torsionswinkel der Flügelgruppen unterscheiden. Eine weitere Variationsmöglichkeit ist durch die Doppelbindung gegeben. Hier kann durch Hydrierung eine Veränderung der Torsionswinkel erreicht werden; durch Lewis-Säure-katalysierte Allylumlagerung<sup>49</sup>, die Ferrier-Reaktion, ist ein zusätzlicher Zugang zu modifizierten chiralen Zentralbausteinen gegeben (Abbildung 17). Die so zugänglichen Dotierstoffe weisen bei unterschiedlichen Torsionswinkeln eine große chemische und strukturelle Ähnlichkeit auf, die einen einfachen, direkten Vergleich der Verbindungen bezüglich ihrer Eigenschaften ermöglichen sollte.

- Die mesogenen Flügelgruppen der Verbindungen müssen einander entsprechen.

Ein Vergleich unterschiedlicher Verbindungen ist nur bei gleichen mesogenen Flügelgruppen sinnvoll, wenn der Zusammenhang HTP/Torsionswinkel untersucht werden soll. Ansonsten beeinflusst der unterschiedliche molekulare Ordnungsgrad der Flügelgruppen die HTP. Daher wurde der Aufbau der Dotierstoffe für diese Untersuchungsreihen jeweils mit zwei unterschiedlichen mesogenen Flügelgruppen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Strukturelemente 4-Methoxyphenyl und 4-(4'-Octyloxy-benzoyloxy)-phenyl ausgewählt, die über Spacer wie Esterfunktionen, Methylenoxyacylgruppen (-CH<sub>2</sub>-OOC-) oder direkt an einem Chiralitätszentrum des Zentralbausteins angebunden sind.

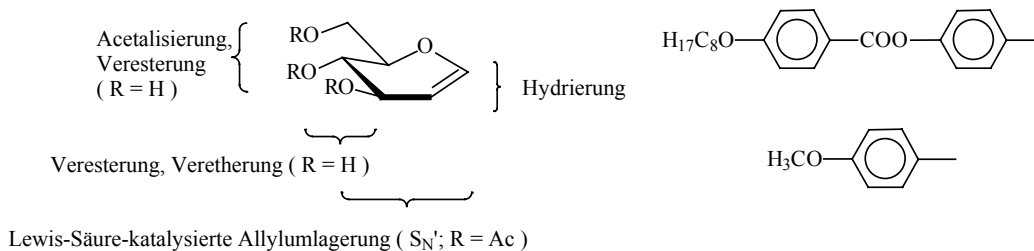


Abbildung 17: Variation der Glycolsubstrate am Beispiel des D-Glucals, rechts sind die für den Aufbau des Dotierstoffes gewählten Strukturelemente der Flügelgruppen dargestellt.

- Die Bestimmung der HTP muß standardisiert sein.

Die Angabe der HTP erfolgt als  $\beta_G \cdot 100\%$ . Da die HTP auch von dem nematischen Wirt abhängt, wurde deren Bestimmung immer in ZLI 1840 durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine kommerzielle nematische Mischung unterschiedlicher Benzoesäureester der Firma E. Merck.

Darüber hinaus wurden die synthetisierten Dotierstoffe einer Kontaktpräparation<sup>50</sup> mit dem nematischen Wirt N IV (4-*n*-Butyl-4'-methoxy-azoxybenzol) unterzogen. Hierbei wird die Kontaktmischung über den Klärpunkt hinaus erhitzt, um die beim Abkühlen durchlaufenen Phasen, die abhängig vom Konzentrationsgradienten in der Lösung auftreten und charakteristisch für den betrachteten Dotierstoff sind, zu beobachten.

- Die Torsionswinkel der Flügelgruppen in den Dotierstoffen müssen bestimmbar sein.

Eine Bestimmung der Winkel zwischen den benachbarten Protonen, die geminal zu den Flügelgruppen liegen, über die Kopplungskonstanten im  $^1\text{H-NMR}$  ist nicht ausreichend. Dieses Vorgehen würde nur die indirekte Bestimmung der Torsionswinkel von an den chiralen Kohlenstoffatomen des Zentralsegments lokalisierten Atomen, der Flügelgruppenansätze, zulassen. Die Flügelgruppen nehmen jedoch energetisch bevorzugte Konformationen ein, die nicht diesen Torsionswinkeln entsprechen müssen.

Auch chiroptische Methoden ermöglichen keine Aussagen ausreichender Genauigkeit über die Größe von  $\Theta$ . Da keine spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der Konformation eines Moleküls in cholesterischen Phasen existieren, bietet sich hier das Molecular Modeling zur Simulation von Konfiguration und Konformation der Dotierstoffe zumindest in der Gasphase an. Die so zugänglichen Werte für die Torsionswinkel können als Basis zur Einschätzung der HTP-Meßwerte dienen. Eine detaillierte Darlegung dieser Problematik erfolgt in Kapitel 5.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß in dieser Arbeit die Vorzeichendefinition für Torsionswinkel von W. Klyne und V. Prelog<sup>47</sup> (positiv = im Uhrzeigersinn) und nicht die gegenteilige mathematische Vorzeichendefinition für Winkel verwendet wird. Dies vereinfacht zum einen die Betrachtung der Torsionswinkel  $\Theta$  im Zusammenhang mit der HTP

(Vorzeichendefinition: positiv = Helizität im Uhrzeigersinn) und stimmt darüber hinaus mit der Vorzeichengebung der Torsionswinkel des verwendeten Molekülkalkulationsprogramms WinMOPAC überein.

### 3.1 Synthese der Vorstufen der mesogenen Seitenketten

Die Reaktionspartner der chiralen Zentralbausteine, deren Synthese aus den peracetylierten Glycalen in den folgenden Kapiteln beschrieben wird, sind u.a. Derivate der Benzoesäure und Benzaldehyddimethylacetale, die zum Teil noch weitere Benzoesäureester und Alkylethergruppen enthalten. Das Strukturelement 4-Methoxyphenyl kann als Ether oder Ester über die kommerziell erhältliche 4-Methoxybenzoesäure bzw. dem Säurechlorid oder 4-Methoxybenzylchlorid als Flügelgruppe in den Dotierstoff eingebaut werden. Die Synthese des entsprechenden Dimethylacetals der Aldehyde zur Synthese von Trioxadecalinderivaten erfolgt durch sauer katalysierte Reaktion des Aldehyds mit Trimethylorthoformiat. Die als zweiker-nige Flügelgruppe verwendete 4-(4'-Octyloxy-benzoyloxy)-phenylgruppe, die ebenfalls als Carbonsäure oder -säurechlorid bzw. als Dimethylacetal zum Aufbau der Dotierstoffe eingesetzt wird, wird über klassische Reaktionswege dargestellt.

Zunächst erfolgt die basenkatalysierte Darstellung der 4-Octyloxybenzoesäure (**1**) aus Octylbromid und 4-Hydroxybenzoesäure im Sinne einer  $S_N2$ -Reaktion. Die Veresterung von **1** und 4-Hydroxybenzaldehyd mit DCC und 4-Pyrrolidinyl-pyridin (PP) als Katalysator zum 4-(4'-Octyloxy-benzoyloxy)-benzaldehyd (**2**) gelingt in guten Ausbeuten; anschließend erfolgt die glatte Oxidation zur 4-(4'-Octyloxy-benzoyloxy)-benzoesäure (**3**) mit Kaliumpermanganat unter Phasentransferkatalyse. Das 4-(4'-Octyloxy-benzoyloxy)-benzaldehyddimethylacetal (**4**) kann aus **2** wie bereits beschrieben erhalten werden. Abbildung 18 gibt eine Übersicht.

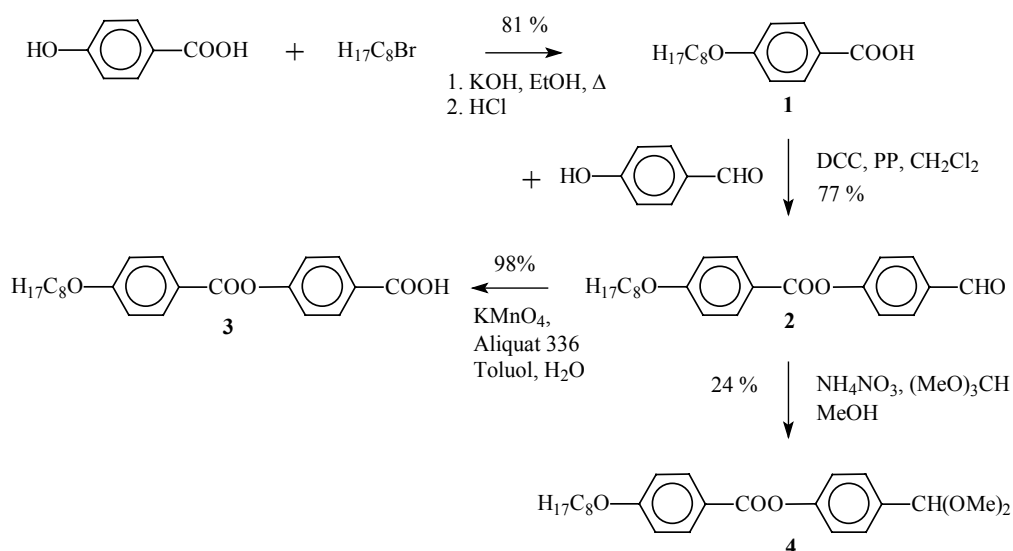


Abbildung 18: Synthese der Vorstufen der zweikernigen mesogenen Flügelgruppen.



### 3.2 Bicyclen als zentraler Molekülbaustein: Trioxadecaline

Die ersten hochverdrillenden Dotierstoffe auf Monosaccharidbasis sind die bereits erwähnten Ester der 1,4:3,6-Dianhydro-D-hexitole<sup>17,31b</sup>. Ihr Aufbau läßt sich auf zwei anellierte Tetrahydrofuranringe zurückführen, von denen jeder eine mesogene Flügelgruppe trägt. Ein prinzipiell ähnlicher Aufbau findet sich bei den Trioxadecalinderivaten wieder (Abbildung 8, Seite 7). Deren chirales Zentralsegment besteht aus zwei anellierten sechsgliedrigen Ringen mit je einer mesogenen Flügelgruppe.

Bisherige Untersuchungen beschränken sich auf Trioxadecaline mit den Flügelgruppen in 3- und 8-Position (zur Numerierung siehe Abbildung 19), wodurch die Verbindungen eine kalamitische Struktur erhalten. Die von H.-W. Tunger *et al.*<sup>51</sup> synthetisierten flüssigkristallinen C-glycosidischen Verbindungen zeigen nur ein geringes Verdrillungsvermögen. H.-J. Altenbach *et al.*<sup>52</sup> beschreiben Dotierstoffe, die nichtflüssigkristalline O-Alkylglycoside darstellen. H. A. Van Doren *et al.*<sup>53</sup> beschreiben die Synthese flüssigkristalliner O-arylglycosidischer Trioxadecaline mit hohen  $\beta_G$ -Werten von ca.  $60 \mu\text{m}^{-1}$ . Diese Verbindungen entsprechen ebenfalls eher dem Molekültyp 2 der kalamitischen chiralen Dotierstoffe (siehe Einleitung, Kapitel 1.5).

Im Folgenden hingegen werden nichtkalamitische Trioxadecalinderivate untersucht, deren Struktur eindeutig dem Molekültyp 4 entspricht und die daher durch das Torsionswinkelmodell beschreibbar sein sollten. Die mesogenen Flügelgruppen befinden sich an 3- und 10-Position des Decalingerüsts und werden durch Bildung eines cyclischen Acetals (wodurch auch der Aufbau des Decalingerüsts erfolgt) einerseits und Funktionalisierung der Hydroxygruppe an C-10 andererseits in das Molekül eingebaut. Dieser schrittweise Aufbau ermöglicht prinzipiell den einfachen Zugang zu Dotierstoffen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern. Hier wurde jedoch eine Beschränkung auf die Synthese von Dotierstoffen mit je zwei Flügelgruppen gleicher Struktur vorgenommen, lediglich die chemische Anbindung variiert.

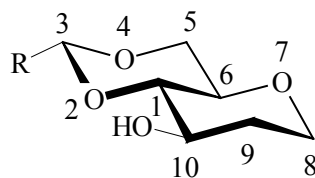


Abbildung 19:  
IUPAC-Nomenklatur der Decaline

An dieser Stelle sei auf einen Nomenklaturwechsel der Verbindungen hingewiesen. Bei den Pyranderivaten, als welche die Glycale und die aus ihnen abgeleiteten Verbindungen nach IUPAC aufzufassen sind, wird hier die Kohlenhydratnomenklatur verwendet. Nach dem Ringschluß zum Decalingerüst würde die Benennung weiterer analoger Verbindungen, die im Rahmen

dieser Arbeit synthetisiert wurden (Kapitel 4) zu unübersichtlich. Deshalb erfolgt die Benennung der anellierten aliphatischen Ringsysteme generell nach der IUPAC-Nomenklatur für Bicyclen gemäß Abbildung 19, auch wenn die geänderte Numerierung zunächst ungewohnt erscheinen kann.

### Synthese der Trioxadecaline

Abbildung 20 zeigt den synthetischen Zugang zu den Trioxadecalinderivaten.

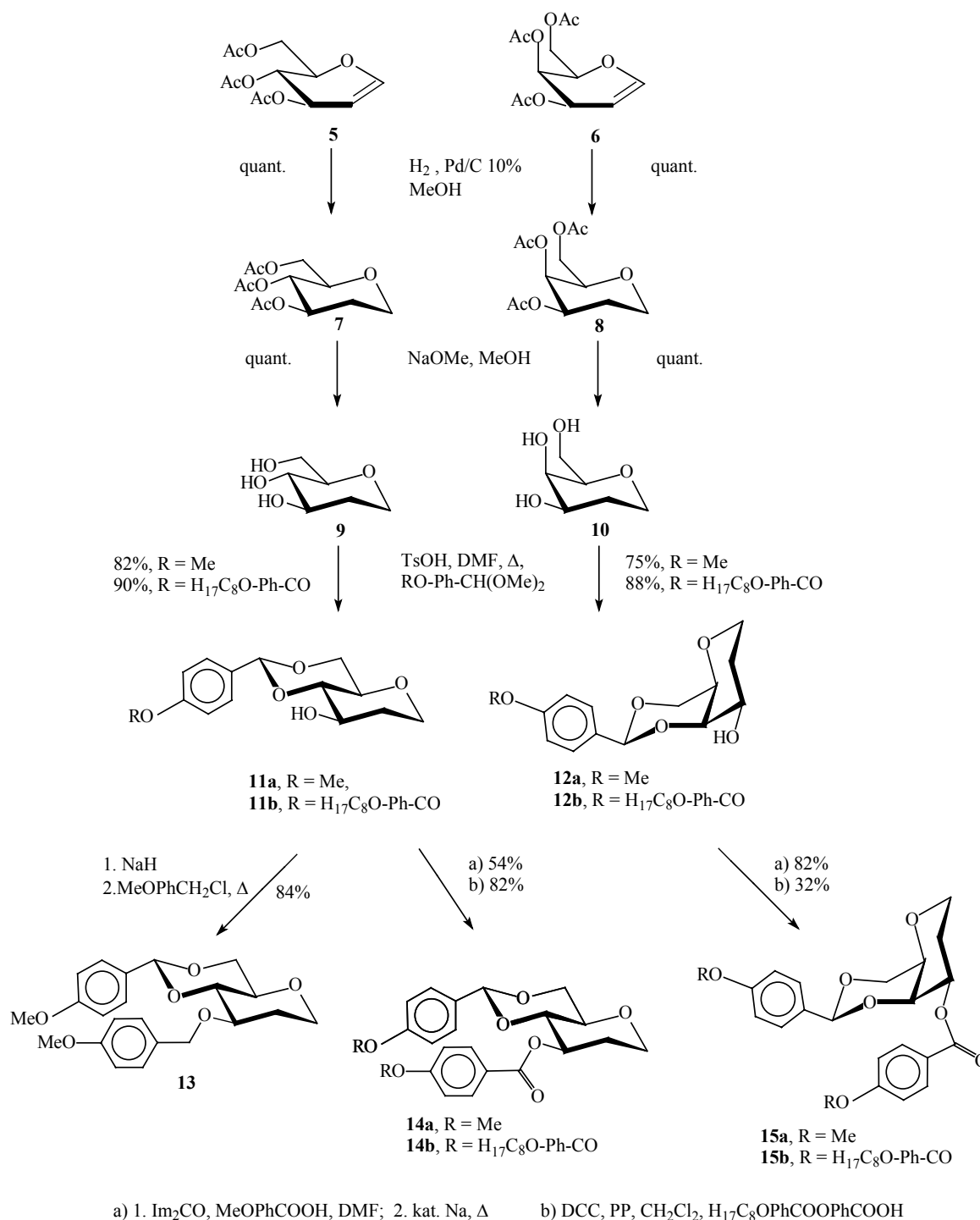


Abbildung 20: Synthese 3,10-disubstituierter Trioxadecaline.

Ausgehend von 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal<sup>48</sup> (**5**) und 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-galactal<sup>54</sup> (**6**) werden nach heterogener Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohle und basischer Deacetylierung

mit Natriummethanolat/Methanol problemlos die diastereomeren Schlüsselverbindungen 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-*arabino*-hexitol<sup>54</sup> (**9**) und 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-*lyxo*-hexitol<sup>55</sup> (**10**) erhalten (Abbildung 20). Diese trifunktionalisierbaren Verbindungen können nach der Methode von Evans<sup>56</sup> mit aromatischen Aldehyddimethylacetalen in DMF unter Toluolsulfonsäurekatalyse zu den Trioxadecalinsystemen umgesetzt werden. Es entstehen bevorzugt die cyclischen sechsgliedrigen 4,6-Acetale, wobei der aromatische Ring eine äquatoriale Position einnimmt. Bei dieser eleganten Umacetalisierungsreaktion wird vorteilhaft in einem Rotationsverdampfer bei 29-33 mbar und einer Temperatur von 60-67 °C durch Entfernen des freiwerdenden Methanols das Reaktionsgleichgewicht zu den Produkten hin verschoben. Der quantitative Umsatz ist nach 2-6 Stunden erreicht, und nach Abdestillieren des DMF kann das Rohprodukt direkt aus mit wenig Triethylamin versetztem Ethanol problemlos umkristallisiert werden.

Als letzter Syntheseschritt erfolgt die Derivatisierung der Hydroxyfunktion an C-10. Die Veretherung mit 4-Methoxybenzylbromid zu **13** wurde basisch mit Natriumhydrid in THF durchgeführt. Die Synthese der 4-Methoxybenzoesäureester **14a** und **15a** erfolgte nach der Carbonyldiimidazolmethode von H. A. Staab *et al.*<sup>57</sup>. Die Aktivierung der Carbonsäure erfolgt durch das Überführen in ihr Imidazolid, welches bereits durch Rühren der Carbonsäure mit *N,N*-Carbonyldiimidazol ggf. unter gelindem Erwärmen gelingt. Hierbei wird neben CO<sub>2</sub> auch Imidazol freigesetzt, das durch Hinzufügen katalytischer Mengen Natrium basisches Natrium-Imidazolid bildet. Nach Zugabe des Alkohols kommt es so unter Erwärmen zur basenkatalysierten Esterbildung in THF. Da die Verbindungen mit den kurzen einkernigen Flügelgruppen sirupös sind (**13**), nur sehr langsam kristallisieren (**14a**) oder glasartig erstarren (**15a**), erfolgte ihre Reinigung säulenchromatographisch.

Die Veresterung von **11b** und **12b** mit **3** zur Anbindung der zweikernigen mesogenen Flügelgruppen gelingt nicht nach der Im<sub>2</sub>CO-Methode, da die Benzoessäurephenylestergruppe unter den basischen Reaktionsbedingungen geöffnet wird und so ein komplexes Produktgemisch entsteht. Eine erfolgreiche Veresterung gelingt jedoch nach der DCC-Methode unter Verwendung eines Überschusses an DCC und dem hochwirksamen Katalysator 4-Pyrrolidinyloxy-pyridin<sup>58,59</sup>. Nach nahezu vollständigem Umsatz (nur Spuren der Edukte können in der dünn-schichtchromatographischen Kontrolle detektiert werden) wird das Nebenprodukt Dicyclohexylharnstoff abfiltriert, und nach Einengen kann direkt aus Ethanol (gegebenenfalls unter Zusatz von wenig Toluol) umkristallisiert werden.

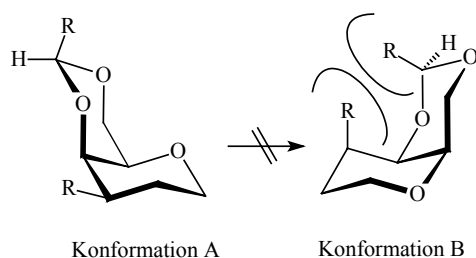
Die vorgestellte Synthesesequenz zeichnet sich durch eine kurze Reaktionsfolge unkomplizierter Syntheseschritte mit hohen Ausbeuten und einfacher Aufreinigung aus, bei der im Falle kristalliner Endprodukte auf eine Säulenchromatographie verzichtet werden kann.

### ***Konformationen und Eigenschaften der 3,10-disubstituierten Trioxadecaline***

Neben der Konfiguration ist insbesondere die bevorzugte Konformation, in der das chirale Zentralsegment vorliegt, ausschlaggebend für den Torsionswinkel der mesogenen Flügelgruppen. Daher muß zunächst eine Konformationsbestimmung der Zentralsegmente der Dotierstoffe erfolgen. Dies ist über die Kopplungskonstanten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum möglich.

Die *trans*-Decalinderivate **13**, **14a** und **14b** können aufgrund der starren bisäquatorialen Anellierung der Sechsringheterocyclen nur in einer Konformation vorkommen, in welcher die anellierte Ringe längsgestreckt auf einer Ebene liegen.

*Cis*-Decaline können in zwei Konformationen vorkommen. Durch Inversion beider Ringe der Konformation A mit beiden Substituenten in äquatorialer Lage entstände so das in Abbildung 21 gezeigte Konformer B mit den beiden Substituenten in axialer Position.



*Abbildung 21: Konformere der cis-Decalinderivate. Zur besseren Darstellung wurde die invertierte Konformation B gegenüber A um  $120^\circ$  nach rechts gedreht. So ist die gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten deutlich zu erkennen.*

Aus Gründen der sterischen Hinderung der beiden voluminösen Substituenten, die als Konformationsanker wirken, ist eine solche Konformation kaum zu erwarten. Eine Stabilisierung wäre nur durch die Einnahme einer energetisch ebenfalls sehr ungünstigen Boots- oder Twistkonformation der einzelnen Sessel denkbar. Die Vermeidung derartiger Konformationen läßt sich im  $^1\text{H-NMR}$  eindeutig an der für axial-axiale Kopplungen typischen großen Kopplungskonstante von H-9<sub>ax</sub> und H-10 belegen ( $J_{9\text{ax},10} = 12.2 \text{ Hz}$ ). Bei einem Umklappen des Ringes würde H-10 die äquatoriale Lage einnehmen und es wäre somit eine kleine äquatorial-axiale Kopplungskonstante zu erwarten. Die Bevorzugung von Konformation A stimmt mit literaturbekannten Beobachtungen bei der Synthese des 4,6-Benzylidenderivats der Galactose überein<sup>60</sup>.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über relevante Eigenschaften der Trioxadecalinderivate:

Nr.	Phasenverhalten	HTP	Kontakt mit N IV
<b>13</b>	sirupös	$-15 \mu\text{m}^{-1}$	--- ---
<b>14a</b>	gehemmte Kristallisation	$-15 \mu\text{m}^{-1}$	blaue Phase; Selektivreflektion
<b>14b</b>	<b>K 180.2 I</b>	$-58 \mu\text{m}^{-1}$	breite blaue Phase; Selektivreflektion
<b>15a</b>	glasartig	n. b.*	blaue Phase; Selektivreflektion
<b>15b</b>	<b>K 98.2 I</b>	$+44 \mu\text{m}^{-1}$	breite blaue Phase; Selektivreflektion

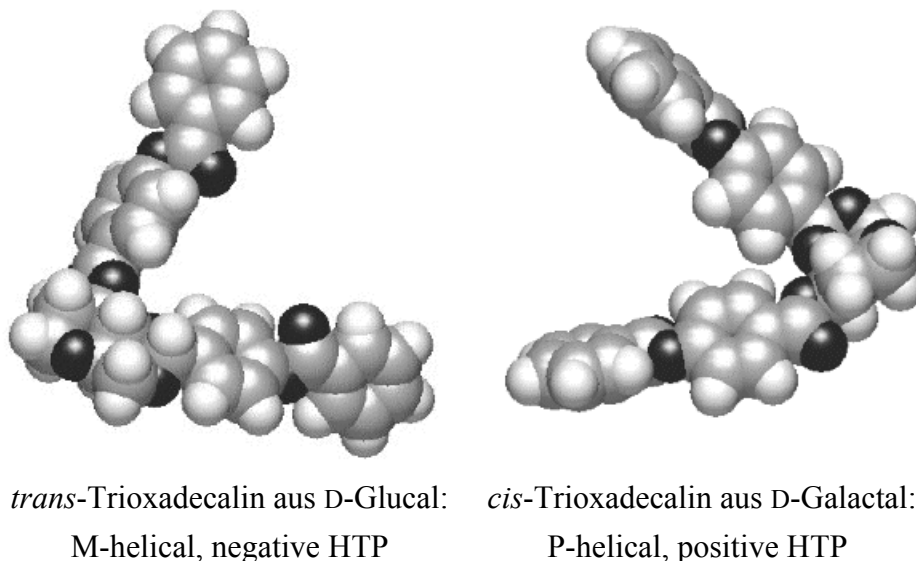
Tabelle 2: Eigenschaften der 3,10-disubstituierten Trioxadecaline.

\*n.b.: nicht bestimmt.

Ein starker Effekt auf die HTP wird beim Wechsel der mesogenen Strukturelemente von MeO-Ph- zu  $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O-Ph-COO-Ph-}$  beobachtet. Die Verlängerung der mesogenen Flügelgruppen bewirkt eine Vervielfachung(!) der HTP. Ursache ist die Erhöhung des molekularen Ordnungsgrads  $S_F$  der Flügelgruppen. Verbindung **14b** mit einem  $\beta_G$ -Wert von  $-58 \mu\text{m}^{-1}$  eröffnet somit einen neuen, einfachen Zugang zu chiralen Dotierstoffen mit sehr hohem Verdrillungsvermögen negativen Vorzeichens. Diese neue Leitstruktur ist für industrielle Anwendungen daher hochinteressant. Sie kann als wesentlicher Bestandteil in neuartigen UV-Filtern für kosmetische und pharmazeutische Produkte Verwendung finden<sup>61</sup>.

Das Diastereomer **15b** zeigt mit  $+44 \mu\text{m}^{-1}$  ebenfalls eine sehr hohe HTP. Der Vergleich der Molekülstruktur von **14b** mit **15b** verdeutlicht in beeindruckender Weise den Einfluß der relativen Lage der mesogenen Flügelgruppen zueinander auf das Vorzeichen der HTP. Betrachtet man beide Moleküle jeweils als Teil einer Schraube mit dem chiralen Molekülsegment als Zentrum, so wird sofort im Falle von **14b** eine M-Helizität (Linksschraubung, negatives Vorzeichen) deutlich.

Die Flügelgruppen von **15b** hingegen zeigen eine P-Helizität (Rechtsschraubung, positives Vorzeichen). Dies wird in Abbildung 22 anhand der Kalottendarstellung der Computersimulation nach dem semiempirischen Verfahren AM1 von **14b** und **15b** sichtbar (aus Gründen der Rechenkapazität sind diese und alle nachfolgenden Simulationen ohne Alkylketten durchgeführt worden. Diese Vereinfachung hat keinen entscheidenden Einfluß auf die Molekülgeometrie). Eine M-Helizität des Moleküls korreliert mit einer HTP negativen Vorzeichens und bewirkt eine M-helicale cholesterische Phase, der P-helicale Dotierstoff induziert eine P-helicale cholesterische Phase mit positiver HTP:



*Abbildung 22: Kalottenmodelle der berechneten Trioxadecaline. Im linken Bild befindet sich die Flügelgruppe an C-3 im Vordergrund, auf dem rechten die Flügelgruppe an C-10.*

Im Vergleich von Verbindung **13** mit **14a** zeigt sich, daß die Variation des Spacers von  $-\text{CH}_2\text{O}-$  zu  $-\text{COO}-$  keinen wesentlichen Einfluß auf Höhe oder Vorzeichen der HTP besitzt.

Während die Substanzen **14a** und **15a** im Kontakt mit N IV Selektivreflektion aufweisen, kann im Polarisationsmikroskop für die Verbindung **13** mit dem flexibleren  $-\text{CH}_2\text{O}-$ Spacer die Induktion einer cholesterischen Phase ohne Selektivreflektion beobachtet werden. Die Substanz **15b** zeigt im Kontakt mit N IV eine besonders stark ausgeprägte blaue Phase sowie Selektivreflektion. Auch bei Verbindung **14b** können eine blaue Phase sowie Selektivreflektion beobachtet werden. Das Auftreten einer blauen Phase weist auf eine sehr hohe Verdrehung der Phase mit einem Pitch  $< 200 \text{ nm}$  hin<sup>24a</sup>.

Gegenüber dem Schmelzpunkt von **14b** (180.2 °C) ist der Schmelzpunkt von Verbindung **15b** mit 98.2 °C auffällig niedrig. **15b** besitzt darüber hinaus eine sehr gute Löslichkeit in der nematischen Wirtsphase.

### 3.3 Sechsgliedrige Cyclen als zentraler Molekülbaustein

Bisher gab es keine systematische Untersuchung des Verdrillungsvermögens von Pyranosederivaten. Lediglich die HTP-Werte der schwach verdrillenden Verbindungen *n*-Decyl-2,3,4-tetra-*O*-lauroyl- $\beta$ -D-glucopyranosid ( $\beta_M \sim +5 \mu\text{m}^{-1}$ ) und peracetylierter Glucose ( $\alpha$ -Anomer:  $\beta_M \sim +1 \mu\text{m}^{-1}$ ,  $\beta$ -Anomer:  $\beta_M \sim -0.7 \mu\text{m}^{-1}$ ) wurden bestimmt<sup>31b</sup>.

Eine weitere Untersuchung erfolgte an einem chiralen Y-Mesogen von V. Vill *et al*<sup>62</sup>. Die Ausbildung flüssigkristalliner Eigenschaften ist nicht nur auf klassische, stäbchenförmige Moleküle beschränkt; so sind Flüssigkristalle mit drei aromatischen Ringen in der Hauptkette und einer aromatischen Seitenkette am inneren Ring als Y-Mesogene bekannt. Die Seitenkette richtet sich in der Mesophase meist in Richtung der starren Hauptkette aus.

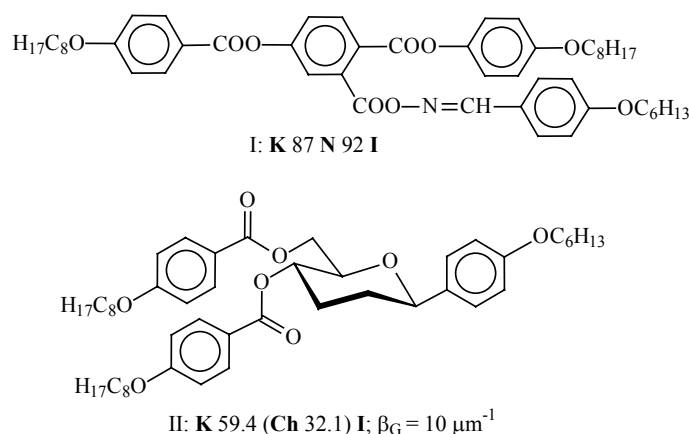


Abbildung 23: Achirales Y-Mesogen (I) und chirales Y-Mesogen mit lateraler Substitution am aliphatischen chiralen inneren Ring (II).

Die intensive Studie dieses Phänomens ist vor allem mit dem Namen W. Weißflog<sup>63</sup> verbunden, der zahlreiche achirale Y-Mesogene mit unterschiedlichen Verzweigungspositionen synthetisierte und untersuchte (Abbildung 23, Verbindung I). In Abhängigkeit von Form und Größe der Moleküle werden unterschiedliche Mesophasen ausgebildet. Die Verbindung II aus Abbildung 23 ist ein derartiger monophiler Flüssigkristall untypischer Struktur mit einem aliphatischen chiralen zentralen Ring, der sich aus einem Glucosederivat ableitet. Die Verbindung besitzt eine moderate HTP von  $\beta_G = +10 \mu\text{m}^{-1}$ .

Auch die HTP von Molekülen mit mehr als zwei mesogenen Flügelgruppen kann unter dem Aspekt des Torsionswinkelmodells betrachtet werden. Mit der Annahme, daß jeweils zwei Flügelgruppen mit einem Torsionswinkel eine bestimmte HTP bewirken, sollte die HTP des Moleküls die Summe der einzelnen HTP's darstellen. Eine mögliche gegenseitige Beeinflussung dieser eng beieinanderliegenden Störungszentren, welche die Deformation der nematischen Phase herbeiführen<sup>24a</sup>, bleibt hierbei unberücksichtigt.

Für das gezeigte chirale Y-Mesogen sind somit drei unterschiedliche Torsionswinkel zu berücksichtigen ( $\theta_{1,4}$ ,  $\theta_{1,5}$ ,  $\theta_{4,5}$ ).

Aus dem Aufbau des chiralen Y-Mesogens in Abbildung 23 lassen sich Strukturen für Verbindungen mit monocyclischem Kernsegment und zwei mesogenen Flügelgruppen ableiten, die Gegenstand dieses Kapitels sind. Ein besonders einfacher Zugang ist, ausgehend von den Glycalen **5** und **6**, zu den 4,6-Diolen gegeben, bei denen der aromatische Substituent an der anomeren Position durch Wasserstoff ersetzt ist. Die beiden Flügelgruppen sind in diesem Fall an benachbarten Chiralitätszentren des Ringsystems lokalisiert, wobei die Verknüpfung über die unterschiedlichen Spacer -OOC- bzw. -CH<sub>2</sub>-OOC- erfolgt. Ein ähnliches Substitutionsmuster von Dotierstoffen mit vicinalen Flügelgruppen ist unmittelbar aus den Glycalen der Pentopyranosereihe möglich und wird im folgenden vorgestellt.

### 3.3.1 Dotierstoffe aus Glycalen der Pentosereihe

Auf dem Gebiet der Flüssigkristalle wurde 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal<sup>64</sup> (**17**) bisher als Edukt zur Synthese 1,4-*trans*-disubstituierter Di- und Tetrahydropyranerivate verwendet<sup>24c,26</sup>. Es gibt keine literaturbekannten Arbeiten, die die Darstellung von Flüssigkristallen oder chiralen Dotierstoffen aus 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal (**17**) oder 3,4-Di-*O*-acetyl-D-arabinal<sup>65</sup> (**23**) ohne weitere strukturelle Veränderung des Ringsegments beschreiben.

#### *Synthese der Dotierstoffe*

Abbildung 24 gibt eine Übersicht der an 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal (**17**) und 3,4-Di-*O*-acetyl-D-arabinal (**23**) analog durchgeführten Synthesesequenzen. Die Darstellung der Glycale **17** und **23** erfolgt nach einer Variante<sup>66</sup> der klassischen Darstellungsmethode von E. Fischer und K. Zach<sup>48,67</sup> ausgehend von den Monosacchariden in einer dreistufigen Synthese: nach der Peracetylierung in Essigsäureanhydrid/Natriumacetat zu **16** und **22** gelangt man nach Bromierung am anomeren Zentrum zur den  $\alpha$ -Acetobrompentosen, die durch anschließende reduktive Eliminierung in einer Eintopfreaktion zu den Glycalen umgesetzt werden (Abbildung 24). Die sirupösen Rohprodukte müssen einer säulenchromatischen Reinigung unterworfen werden (in neuerer Zeit sind jedoch zahlreiche Synthesemethoden für Glycale mit exzellenten Ausbeuten entwickelt worden, bei denen oft auf eine aufwendige Reinigung des Rohproduktes verzichtet werden kann<sup>68</sup>).



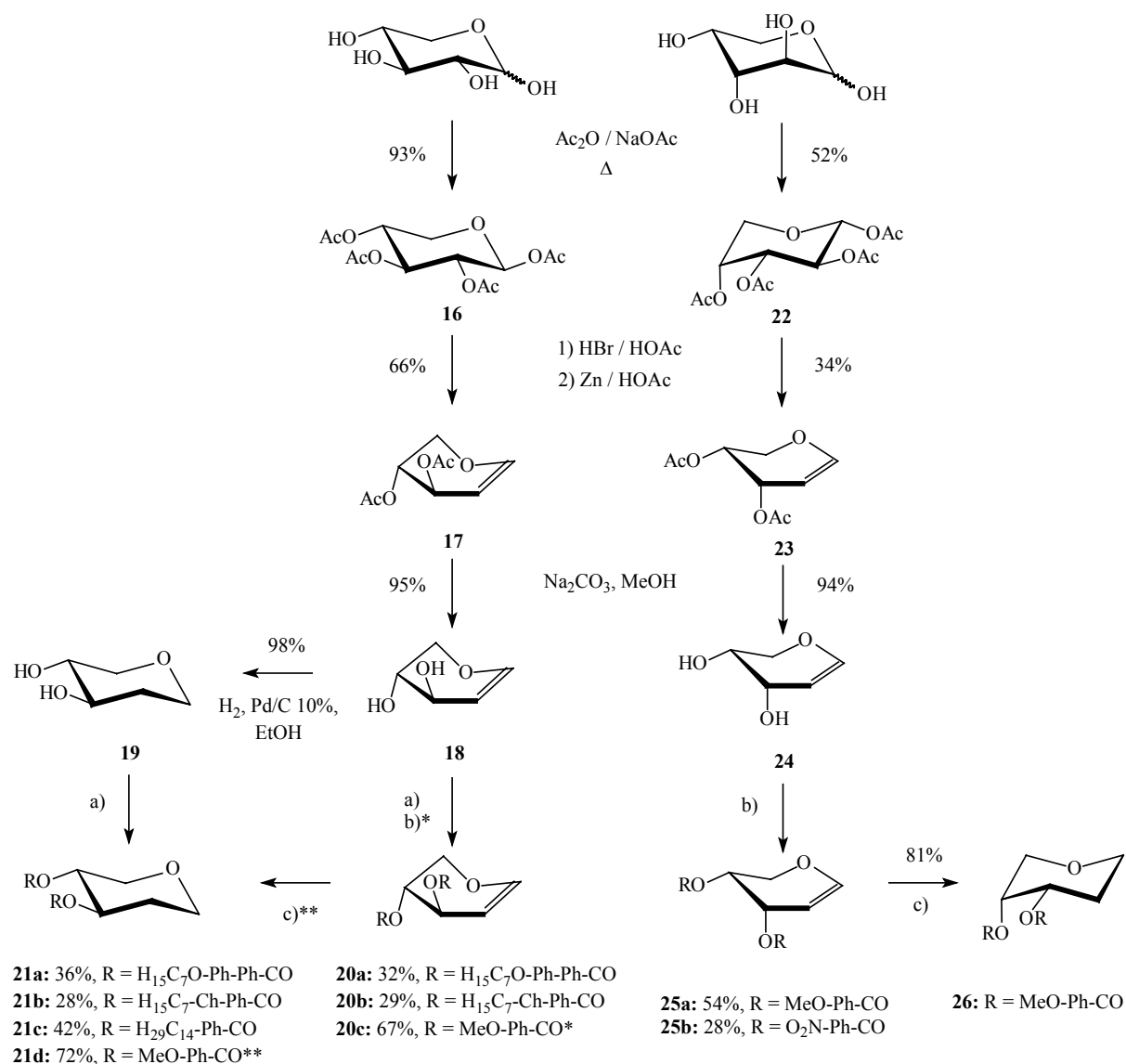


Abbildung 24: Chirale Dotierstoffe mit Zentralsegment aus Glycalderivaten der Pentosereihe.

Nach der problemlosen Deacetylierung von **17** und **23** gelingt die Veresterung der ungeschützten Glycale D-Xylal **18** und D-Arabinal **24** sowohl nach der Im<sub>2</sub>CO-Methode als auch mit Säurechloriden in Pyridin. Die Acylierungsversuche dieser vicinalen Dirole mit DCC/PP führen hingegen zu keiner Reaktion. Für die Einführung der zweikernigen Seitenketten mit Biphenyl- oder Cyclohexylphenylgruppen ist generell die Anwendung der Im<sub>2</sub>CO-Methode vorzuziehen, da die Veresterung nach der Säurechloridmethode hier nur langsam und insbesondere bei der Einführung der zweiten Esterfunktion unvollständig verläuft. Bei der Im<sub>2</sub>CO-Methode können nach Beendigung der Reaktion dünnschichtchromatographisch nur Spuren der Edukte und des monosubstituierten Zwischenprodukts detektiert werden.

Allerdings gestaltet sich die Reinigung der Diester nach naßchemischer Aufarbeitung durch Umkristallisation schwierig. Es werden daher nur Ausbeuten von 30-40% erhalten.

Durch Hydrierung der Doppelbindung sind Verbindungen mit einem neuen chiralen Kernsegment zugänglich. Die Synthese der gesättigten Dotierstoffe kann durch heterogen katalysierte Hydrierung der ungesättigten Dotierstoffe (**20c**, **25a**) oder der Diole **18** und **24** mit nachfolgender Veresterung erfolgen. Im Falle der Biphenyl- oder Cyclohexylphenylflügelgruppen ist die Darstellung über die gesättigten Diole von Vorteil, da die Hydrierung der ungesättigten Diester aufgrund von Löslichkeitsproblemen schwierig ist.

Eine effektive und einfache Synthese der ungesättigten Xylal- und Arabinalderivate mit  $H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-COO-$  als mesogener Seitenkette unter Vermeidung einer säulenchromatographischen Reinigung ist mit dem bisher verwendeten Synthesekonzept, die Flügelgruppen vollständig aufzubauen und erst dann mit den chiralen Kernen zu verestern, nur schwer zu realisieren. Die  $Im_2CO$ -Methode führt zur Zersetzung der Phenylbenzoatfunktion der Flügelgruppe (siehe **3.2**: Synthese der Trioxadecaline, Seite 21), während die DCC-Methode zu keiner Veresterung der vicinalen Hydroxyfunktionen führt. Mit der Säurechloridmethode erfolgt zwar eine Produktbildung, jedoch ebenfalls mit der für die Cyclohexylphenyl- und Biphenylester geltenden Einschränkung einer langsamen und unvollständigen Umsetzung. Weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie konnte in diesem Fall das Produkt in akzeptabler Reinheit erhalten werden.

Um die gewünschten Produkte in hoher Reinheit und Ausbeute zu erhalten, ist eine Änderung der Synthesestrategie notwendig. So kann das Reinigungsproblem durch den sukzessiven Aufbau der mesogenen Flügelgruppen mit wiederholter Veresterung umgangen werden. Zunächst wird das Glycol mit einer OH-geschützten 4-Hydroxybenzoesäure verestert; nach der Entschützung der phenolischen Hydroxyfunktionen erfolgt dann deren Veresterung mit einer weiteren Benzoesäure.

Dabei sind einige Anforderungen an die Schutzgruppe (A, Abbildung 25) zu stellen. So muß sie selbst natürlich unter den Bedingungen der Acylierung stabil sein. Die Abspaltung darf keine sauren Bedingungen erfordern, da in diesem Fall eine nukleophile Allylumlagerung<sup>49</sup>

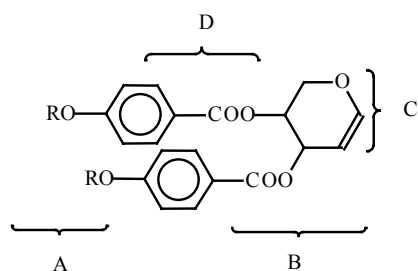


Abbildung 25: Anforderungen an die Schutzgruppe

am Glycol stattfinden könnte (B); daneben sind auch unerwünschte Additions- und Polymerisationsreaktionen an der Enoetherfunktion (C) denkbar<sup>69</sup>. Die Doppelbindung verbietet auch die Verwendung von hydrogenolysierbaren Schutzgruppen (z. B. Benzylether). Die Esterbindung muß unter den Entschützungsbedingungen stabil sein (D). Schließlich muß die Schutzgruppe möglichst einfach aufzubauen und dabei kostengünstig sein.

Zunächst wurde die Methoxycarbonylgruppe auf ihre Eignung als Schutzgruppe untersucht. Schon 1908 wurde von E. Fischer und H.O.L. Fischer<sup>70</sup> die Verwendung der Methylcarbonatgruppe beschrieben, unter anderem erfolgte die selektive Spaltung eines Methylphenylcarbonats mit verdünnter Ammoniak-Lösung in Anwesenheit einer Benzoesäurephenylestergruppe bei der Synthese von Orsellinoyl-*p*-oxybenzoesäure. E. M. Howells<sup>71</sup> berichtet die selektive Spaltung eines Phenylmethylcarbonats mit 1 N NaOH in Methanol neben einer Benzoesäuremethylestergruppe mit einer Ausbeute von 91%, und R. Geiger *et al.*<sup>72</sup> beschreiben die Spaltung eines Phenylalkylcarbonats des Tyrosins unter Erhalt eines Methylesters mit 1 N NaOH in Dioxan. Die Benzoate des Xylals sollten daher unter den genannten Reaktionsbedingungen ebenfalls stabil sein.

Zur Darstellung von 4-(Methoxycarboxyl)-benzoesäure wird das Dinatriumsalz der 4-Hydroxybenzoesäure mit Methylchlorformiat umgesetzt. Nach Ansäuern und Umkristallisation ergibt sich eine nahezu quantitative Ausbeute des Carbonats **27**, welches mit Thionylchlorid (SOCl<sub>2</sub>) zum Carbonsäurechlorid **28** reagiert.

Bei der Umsetzung mit Xylal **18** nach der Säurechloridmethode konnte nach der naßchemischen Aufarbeitung jedoch nur ein komplexes Produktgemisch erhalten werden.

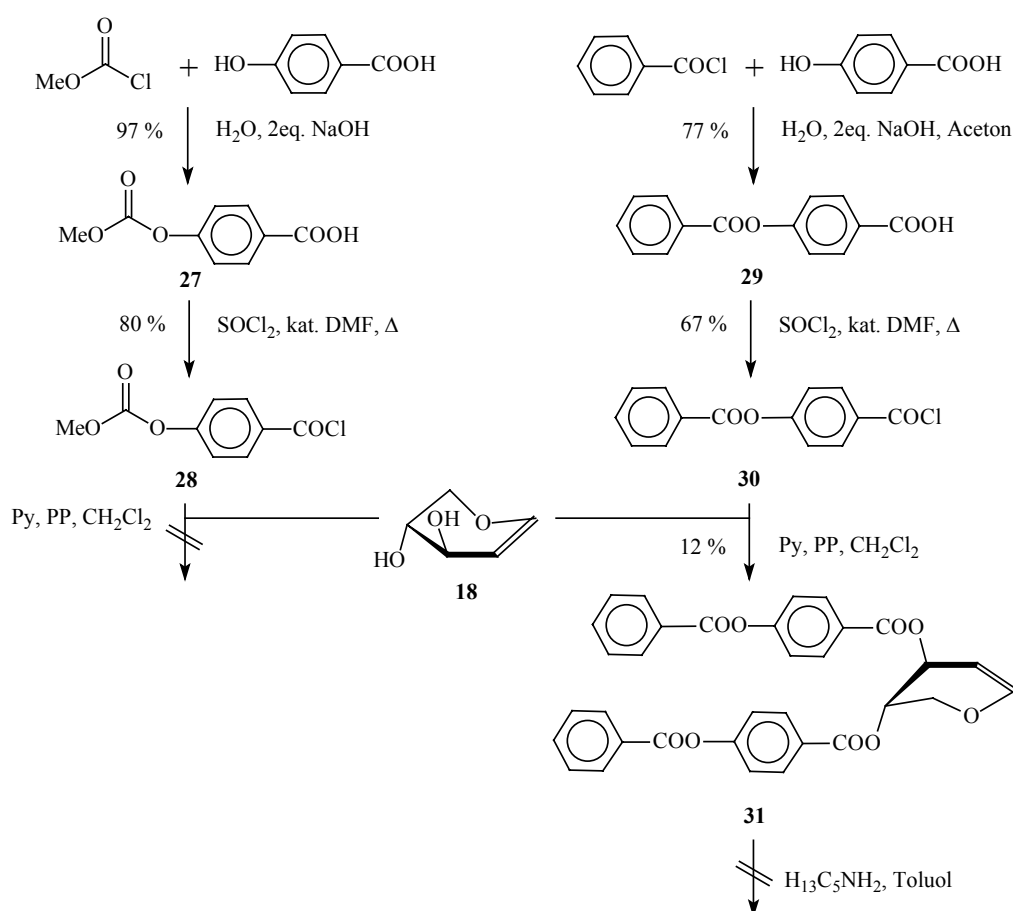


Abbildung 26: Synthese von methylcarbonat- und benzoatgeschützten mesogenen Seitenketten und deren Umsetzung mit D-Xylal.

Aufgrund der offensichtlichen Empfindlichkeit der Carbonatschutzgruppe wurde die Eignung der Benzoylfunktion als Schutzgruppe geprüft. K. H. Bell<sup>73</sup> verwendet n-Butylamin zur selektiven Entschützung eines Arylbenzoats in Anwesenheit eines Benzoessäureallylesters. Die Umsetzung von 4-Benzoyloxybenzoesäurechlorid (**30**) mit **18** ergab nach säulenchromatographischer Reinigung den Diester **31**. Die Entschützung mit n-Pentylamin führte jedoch zu einem untrennbaren Produktgemisch.

Eine erfolgreiche selektive Entschützung hingegen gelingt mit dem Einsatz einer der einfachsten klassischen Schutzgruppen, der Acetylschutzgruppe, wie in Abbildung 27 gezeigt wird.

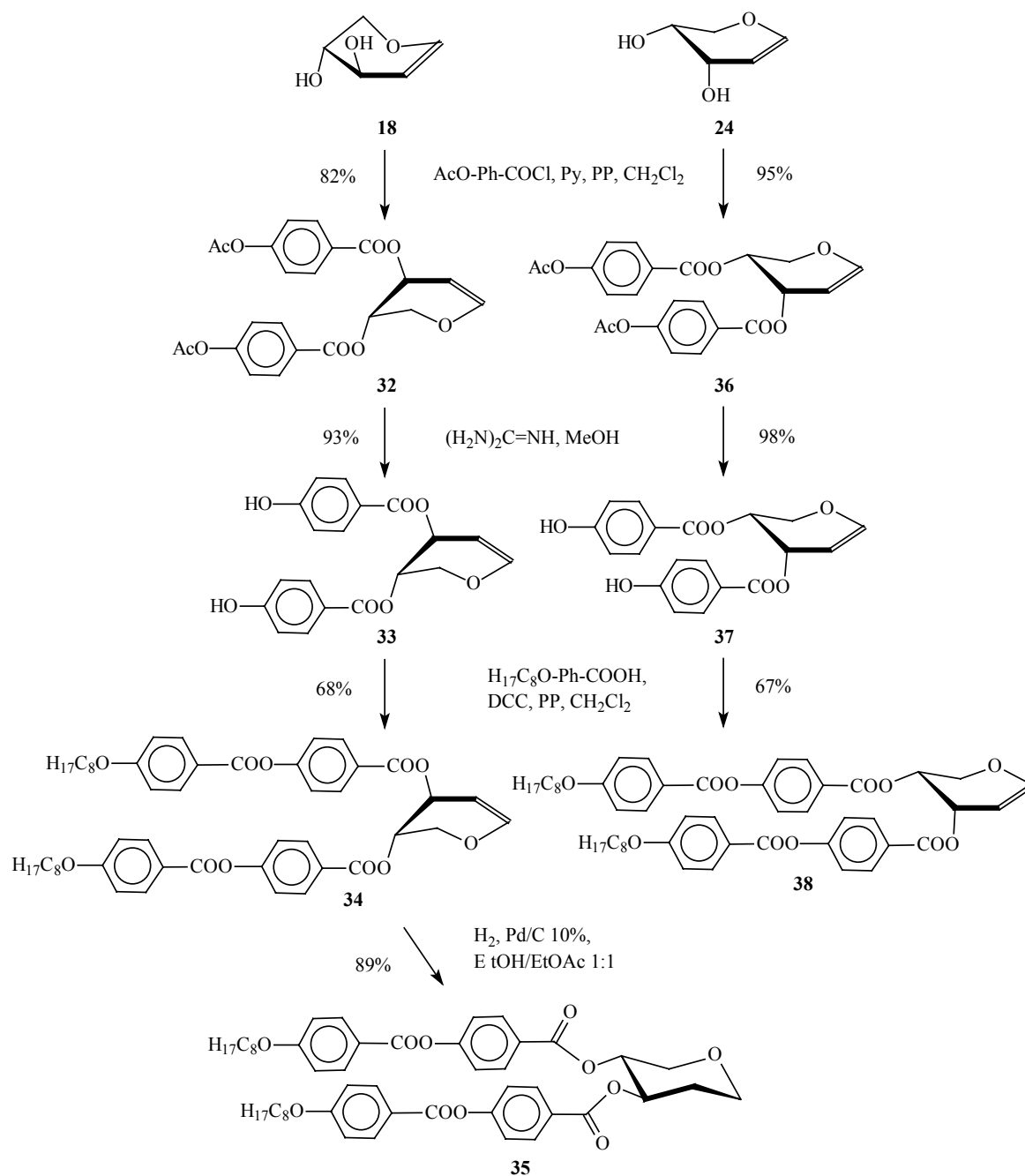


Abbildung 27: Synthese der Xylal- und Arabinalderivate mit  $H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-COO-$  als Flügelgruppen.

Nach der unproblematischen Veresterung von **18** mit 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid kann das Xylalderivat **32** nach Umkristallisation in guter Ausbeute erhalten werden. Die Entschützung gelingt mit einer Variante der effektiven, von N. Kunesch *et al.*<sup>74</sup> beschriebenen selektiven Deacetylierung mit Guanidin. Hierbei werden alkoholische und phenolische Acetate gespalten, während Acetamide, Benzoate und Pivaloate nicht reagieren. Die Entschützung erfolgt unter Bildung von Acetylguanidin, welches den Acetylrest in einer reversiblen Reaktion unter Regeneration des katalytisch wirksamen Guanidins an das Lösungsmittel Methanol abgibt, wobei Essigsäuremethylester gebildet wird<sup>74</sup> (Abbildung 28). Durch Kodestillation des Essigsäuremethylesters mit dem Methanol wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des entschützten Produkts verschoben, das nach wäßriger Aufarbeitung in hoher Reinheit und Ausbeute erhalten wird.

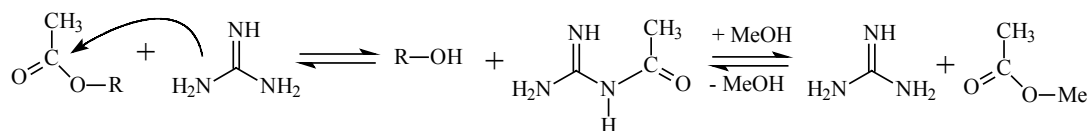


Abbildung 28: Mechanismus der Entschützung mit Guanidin.

Die freien phenolischen Hydroxygruppen können danach problemlos z.B. nach der DCC-Methode verestert werden. Der beschriebene Reaktionsweg gilt auch für Arabinalderivate, wobei **36** und **37** als sirupöse Verbindungen erhalten werden, bei denen jedoch auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet werden kann.

### Konformationen und Eigenschaften der Pentopyranosederivate

In der Reihe der D-Glycane nehmen die Xylalderivate bezüglich ihrer Konformation eine Sonderstellung ein. Abgesehen von Glycalen, die an C-2 einen Substituenten tragen (z.B. -CN, -NO<sub>2</sub>), bevorzugen alle die <sup>4</sup>H<sub>5</sub> (D) - Halbsesselkonformation<sup>75</sup>. Xylal hingegen bevorzugt die <sup>5</sup>H<sub>4</sub> (D) - Halbsesselkonformation, in der die beiden Substituenten an C-3 und C-4 die pseudo-axiale Position einnehmen. Dies wird auf einen 'Allylischen Effekt' zurückgeführt<sup>76</sup>, der die allylische Esterfunktion in die pseudo-axiale Position drängt. Derselbe Effekt wirkt auch auf die allylische Estergruppe der D-Arabinale, jedoch bewirkt er hier eine Bevorzugung der <sup>4</sup>H<sub>5</sub> (D) - Halbsesselkonformation.

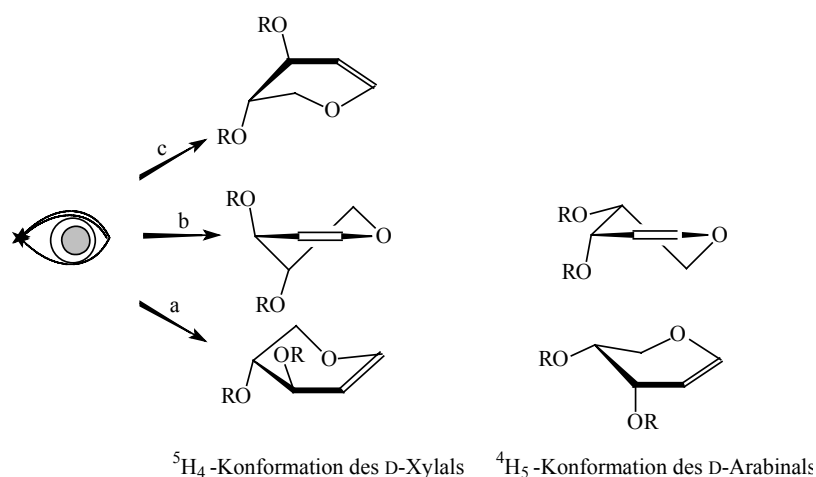


Abbildung 29: Halbsesselkonformationen der Arabinal- und Xylalderivate; a: perspektivische Oberansicht, b: Seitenansicht der Molekülebene, c: perspektivische Ansicht von unten.

Das Vorliegen der dargestellten Ester des Xylals und Arabinals in den beschriebenen Konformationen kann anhand der Kopplungskonstanten im  ${}^1\text{H}$ -NMR bestätigt werden. Die Xylalderivate zeigen nur kleine Kopplungskonstanten beider Protonen an C-5 zum C-4-Proton von  $J_{4,5a} \sim 3$  Hz,  $J_{4,5b} \sim 2$  Hz, was auf eine pseudo-äquatoriale Lage des H-4 und somit auch des H-3 schließen läßt (die Werte variieren je nach Estergruppe um 0.2-1 Hz); im Falle einer pseudo-axialen Lage von H-4 wäre eine große Kopplungskonstante von  $J_{4,5a} \sim 10$  Hz zu erwarten. Im  ${}^1\text{H}$ -NMR werden H-2 und ein Proton an C-5 jeweils als ddd-Signal beobachtet, obwohl beide nur je zwei Protonen als direkte Nachbarn besitzen und somit dd-Signale auftreten sollten. Darüber hinaus sind im  ${}^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum Fernkopplungen zwischen einem H-5 und H-3 sowie H-4 und H-2 vorhanden. Die Interpretation dieser Fernkopplungen als W-Kopplungen führt zu dem Schluß, daß die Protonen an C-3 und C-4 äquatorial vorliegen müssen. Die Kopplungen zwischen H-3 und H-4 sind häufig nicht bestimmbar; im Falle des 4-Methoxybenzoats läßt die kleine Kopplungskonstante  $J_{3,4} = 3.0$  Hz nur den Schluß zu, daß beide Protonen äquatorial stehen, wie es in der  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation der Fall ist.

Für die Arabinalderivate sollte bei Vorliegen der  ${}^4\text{H}_5$ -Konformation eine große Kopplungskonstante der beiden pseudo-axialen Protonen H-4 und H-5 zu erkennen sein. Diese wird auch tatsächlich mit  $J_{4,5b} = 10.0$  Hz beobachtet.

Werden die Glycalderivate hydriert, so entfällt der 'Allylische Effekt' bei den entstehenden 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-pentitolderivaten. Daraus resultiert in beiden Fällen eine Ringinversion zur  ${}^4\text{C}_1$ - bzw.  ${}^1\text{C}_4$ -Sesselkonformation (siehe Abbildung 24, Seite 27). Die Ursache ist in der van der Waals-Abstoßung zwischen den axialen Substituenten und den axialen Protonen zu finden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen chiroptischer Untersuchungen<sup>77</sup> an Acetaten und Benzoaten sowie Konformationsanalysen<sup>78</sup> kann für die 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-*threo*-pentitolderivate (aus Xylal; im Folgenden abkürzend als 3,4-D-*threo*-Pentitolderivate

bezeichnet) aus der großen Kopplungskonstante  $J_{3,4} = 7.6$  Hz (P. Salvadori *et al.*<sup>77a</sup>:  $J_{3,4} = 7.5$  Hz) auf eine bisaxiale Lage von H-3 und H-4 geschlossen werden. Die große Kopplungskonstante  $J_{4,5ax} = 7.6$  Hz bestätigt die axiale Lage von H-4 und damit die Bevorzugung der  ${}^4C_1$ -Konformation mit den Substituenten in äquatorialer Position (Abbildung 30).

Für die Benzoate von 1,5-Anhydro-2-desoxy-L-erythro-pentitol (aus Arabinol) wurde von G. Snatzke *et al.*<sup>77b</sup> anhand chiroptischer Untersuchungen die Bevorzugung des 3eq,4ax-Konformers gefunden. Dies entspricht der  ${}^1C_4$ -Sesselkonformation. Aus der großen Kopplungskonstante des axialen Protons an C-2 mit dem Proton an C-3 ( $J_{2ax,3} = 8.6$  Hz) sowie den kleinen Kopplungskonstanten zwischen den Protonen an C-5 mit dem an C-4 ( $J_{4,5ax} = 5.0$  Hz;  $J_{4,5eq} = 2.5$  Hz) ergibt sich eine axiale Stellung von H-3 und eine äquatoriale Stellung von H-4. Folgerichtig stehen die Substituenten an H-3 äquatorial und an H-4 axial gemäß der  ${}^1C_4$ -Sesselkonformation.

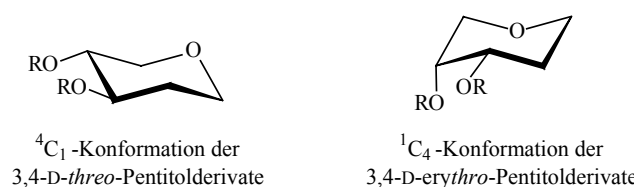


Abbildung 30: Bevorzugte Sesselkonformationen der 3,4-D-threo-Pentitolderivate (aus Xylal) und der 3,4-D-erythro-Pentitolderivate (aus Arabinol).

Bei der Dotierstoffreihe der Pentopyranosederivate ergeben sich sowohl in Hinsicht auf die unterschiedliche Substitution mit Flügelgruppen, in Hinsicht auf die diastereomeren Zentralsegmente als auch im Zusammenhang gesättigte/ungesättigte Verbindung vielfältige Vergleichsmöglichkeiten der Eigenschaften. Im Folgenden werden die wesentlichen Beziehungen vorgestellt.

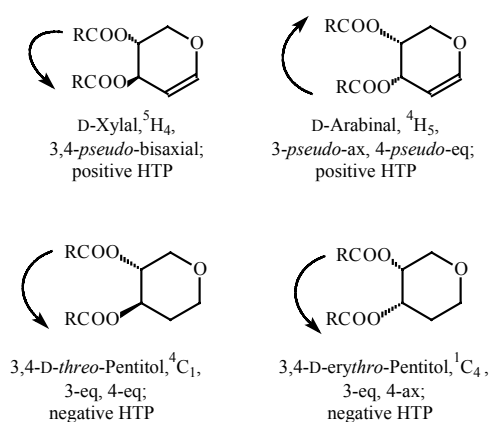


Abbildung 31: Helicität der Pentopyranosederivate; axiale Bindungen sind durch perspektivische Verkürzung dargestellt.

Bei einem Vergleich der HTP ist auffällig, daß die ungesättigten diastereomeren Verbindungen sowohl des Xylals als auch des Arabinols eine positive HTP besitzen, während die diastereomeren gesättigten Verbindungen eine HTP negativen Vorzeichens aufweisen. Darüber hinaus zeigen die ungesättigten Verbindungen in Abhängigkeit von den Seitenketten eine HTP mittlerer Höhe von ca.  $10\text{-}30 \mu\text{m}^{-1}$ , während die gesättigten Verbindungen nur ein kleines Verdrillungsvermögen besitzen. Die Änderung in Vorzeichen und Höhe des

Verdrillungsvermögens geht dabei konform mit der bereits erwähnten Ringinversion, die mit der Hydrierung der Xylal- und Arabinalderivate einhergeht. Die Vorzeichenänderung kann mit Hilfe des Torsionswinkelmodells erklärt werden (quantitative Betrachtungen erfolgen im Kapitel 5). Die Moleküle können, wie schon bei den Decalinen beschrieben, jeweils als Teil einer Schraube mit dem chiralen Molekülsegment als Zentrum betrachtet werden. Die Helizität der Verbindungen ergibt sich dann gemäß den Pfeilen in Abbildung 31, und ihr Vorzeichen korreliert mit dem der beobachteten HTP (Linksschraubung = negatives Vorzeichen). Die einzige Ausnahme stellen die ungesättigten D-Xylalderivate dar. Diese Moleküle mit Linksschraubung besitzen eine M-Helizität. Da beide Substituenten *pseudo*-axial stehen, ist der Betrag ihres Torsionswinkels größer als  $90^\circ$ . Wie bereits erwähnt, können Winkel  $|\theta| > 90^\circ$  nicht realisiert werden, da in diesem Fall der Direktor der flüssigkristallinen Phase dem kleineren Winkel  $180^\circ - |\theta|$  folgt, der eine geringere Verdrillung besitzt und somit eine geringere Störung der nematischen Phase darstellt. Als Folge wird eine Vorzeichenumkehr der induzierten Verdrillung mit der daraus resultierenden positiven HTP beobachtet! Die Verdrillung der induziert-cholesterischen Phase besitzt somit trotz der M-Helizität des Dotierstoffes eine P-Helizität. Hier wird deutlich, daß die Helizität eines Moleküls ein einfacher Anhaltspunkt zur Abschätzung der Vorzeichens der HTP sein kann, exakte Angaben können jedoch nur unter Berücksichtigung der Größe des Torsionswinkels gemacht werden, der der Helizität zugrunde liegt.

Der Einfluß des molekularen Ordnungsgrads  $S_F$  der mesogenen Flügelgruppen auf die HTP wird an den Xylalderivaten **20a**, **20b** und **34** deutlich. Die nematische Wirtsphase ZLI 1840, in der die Messungen der HTP durchgeführt wurden, besteht aus einem Gemisch unterschiedlich substituierter mehrkerniger Benzoessäureester. Da die chemische Ähnlichkeit der mesogenen Seitenketten von **20b** ( $H_{15}C_7$ -Cy-Ph-COO-) über **20a** ( $H_{15}C_7$ O-Ph-Ph-COO-) zu **34** ( $H_{15}C_8$ O-Ph-COO-Ph-COO-) mit der Wirtsphase zunimmt, steigt der molekulare Ordnungsgrad der Seitenketten und somit die HTP der Dotierstoffe. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet<sup>39</sup>.

Die Bedeutung des molekularen Ordnungsgrads  $S_F$  für die HTP wird noch an einem weiteren Beispiel deutlich. Die HTP von **20a** und **21b** wurden auch in einer polymerisierbaren nematischen Wirtsphase vermessen:

Nr.	Seitenkette	$\beta_G$ in ZLI 1840	$\beta_G$ in I
20c	MeO-Ph-COO-	$+30 \mu\text{m}^{-1}$	$+20 \mu\text{m}^{-1}$
21a	$H_{17}C_7$ O-Ph-Ph-COO-	$< -1 \mu\text{m}^{-1}$	$-7 \mu\text{m}^{-1}$

Tabelle 3: Einfluß der Wirtsphase auf die HTP.



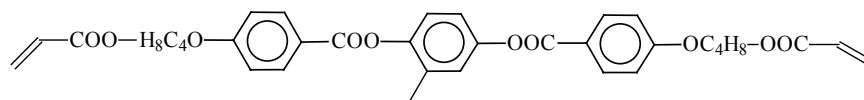


Abbildung 32: nematisches Acrylat I

Während die HTP für **20c** mit der einkernigen Flügelgruppe in **I** gegenüber ZLI 1840 um 30% zurückgeht, steigt die HTP für **21a** in **I** auf das Siebenfache an. Für diesen Effekt muß der molekulare Ordnungsgrad  $S_F$  der Flügelgruppen verantwortlich sein, der sich mit dem Wirtsmedium ändert.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die überproportional hohe HTP des Xylalderivats **20a**, die mit MeO-Ph-COO- eine nur einkernige Seitenkette trägt. Sowohl bei den Arabinalderivaten als auch bei den Decalinen kann ein starker Anstieg der HTP von den Dotierstoffen mit einkernigen Seitenketten zu denen mit zweikernigen Seitenketten beobachtet werden, da der molekulare Ordnungsgrad der einkernigen Verbindungen niedriger liegt als derjenige der zweikernigen Seitenketten. Die Helical Twisting Power von **20a** liegt mit  $+30 \mu\text{m}^{-1}$  jedoch im Bereich der Dotierstoffe aus Xylal mit zweikernigen Seitenketten. Für diesen Sonderfall besteht noch Erklärungsbedarf.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen die relevanten Eigenschaften der Pentopyranosederivate.

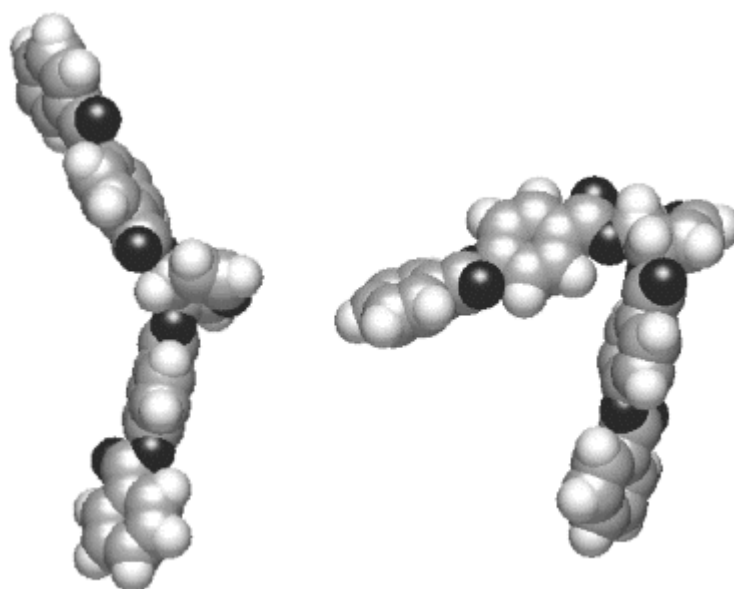
Nr.	Verbindung	Phasenverhalten	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Kontakt mit N IV
<b>25a</b>	(MeO-Ph-COO) <sub>2</sub> -Ara	sirupös	+13	chol. Phase; Selektivreflektion
<b>25b</b>	(O <sub>2</sub> N-Ph-COO) <sub>2</sub> -Ara	<b>K 155.7 I</b>	+9	chol. Phase
<b>38</b>	(H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> O-Ph-COO- Ph-COO) <sub>2</sub> - Ara	<b>K 75.5-75.9 I</b>	+30	breite BP; chol. Phase; Selektivreflektion; gute Löslichkeit
<b>26</b>	(MeO-Ph-COO) <sub>2</sub> -erythro-P.	<b>K 70.6 I</b>	-3	chol. Phase

Tabelle 4: Eigenschaften der Dotierstoffe mit Arabinal (Ara) und 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-erythro-pentitol (erythro-P.) als chiralem Zentralsegment.

Nr.	Verbindung	Phasenverhalten	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Kontakt mit N IV
<b>20a</b>	$(\text{H}_{15}\text{C}_7\text{O-Ph-Ph-COO})_2\text{-Xyl}$	<b>K 155.7-156.6 (Ch 147.0 BP) I</b>	+29	chol. und $S_A$ -Phase
<b>20b</b>	$(\text{H}_{15}\text{C}_7\text{-Cy-Ph-COO})_2\text{-Xyl}$	<b>K 125.4 (Ch &lt;100) I</b>	+26	breite BP; chol. und $S_A$ -Phase; stabilisiert die flüss.krist. Phase
<b>20c</b>	$(\text{MeO-Ph-COO})_2\text{-Xyl}$	<b>K 140.9 I</b>	+30	chol. Phase; stabilisiert die flüss.krist. Phase
<b>31</b>	$(\text{Ph-COO-Ph-COO})_2\text{-Xyl}$	<b>K 139.2 (Ch 127.9) I</b>	n. b.	chol., kristallisiert schnell aus; Selektivreflektion
<b>34</b>	$(\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O-Ph-COO-Ph-COO})_2\text{-Xyl}$	<b>K 120.9 Ch Zers.</b>	+35	chol., stabilisiert die flüss.krist. Phase; Selektivreflektion
<b>21a</b>	$(\text{H}_{15}\text{C}_7\text{O-Ph-Ph-COO})_2\text{-threo-P.}$	<b>K 127.1 I</b>	< -1	chol. und $S_A$ -Phase
<b>21b</b>	$(\text{H}_{15}\text{C}_7\text{-Cy-Ph-COO})_2\text{-threo-P.}$	<b>K 171.3 I</b>	< -1	chol. Phase
<b>21c</b>	$(\text{H}_{29}\text{C}_{14}\text{O-Ph-COO})_2\text{-threo-P.}$	<b>K<sub>1</sub> ~ 20 K<sub>2</sub> 60.9 I</b> schlecht kristallisierend	< -1	chol. Phase
<b>21d</b>	$(\text{MeO-Ph-COO})_2\text{-threo-P.}$	<b>K 132.6 I</b>	-3	chol. Phase
<b>35</b>	$(\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O-Ph-COO-Ph-COO})_2\text{-threo-P.}$	<b>K 123.8 I</b>	n. b.	chol, stabilisiert die flüss.krist. Phase

Tabelle 5: Eigenschaften der Dotierstoffe mit Xylal (Xyl) und 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-threopentitol (threo-P.) als chiraalem Zentralsegment.

Die axiale Lage der mesogenen Flügelgruppen der Xylalderivate hat einen unerwarteten Effekt auf deren Eigenschaften: einige dieser Verbindungen weisen flüssigkristallines Verhalten auf! Die auftretende Flüssigkristallinität kann als Folge einer langgestreckten Molekülform mit dem Xylalring als Störung der Stäbchenform in der Molekülmitte erklärt werden (Abbildung 33). Während die Verbindungen mit nur einem Ring in der mesogenen Seitenkette keine Mesophasen ausbilden, zeigen die Substanzen mit zwei Ringen in der Flügelgruppe in abgestufter Form Flüssigkristallinität. Der Dotierstoff **34** mit C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph-COO- als Flügelgruppen zeigt ab 120.9 °C eine ausgeprägte Flüssigkristallinität mit einer enantiotrop-cholesterischen Phase. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 160 °C erfolgt zunehmend schnellere Zersetzung (**K** 120.9 **Ch** 160 **Zers.**). Bei dem Biphenylderivat **20a** handelt es sich um eine flüssigkristalline Verbindung mit nur monotroper cholesterischer Phase. Verbindung **20b** mit Cyclohexylphenylestergruppen zeigt demgegenüber nur noch bei schnellem Abkühlen eine schwer beobachtbare cholesterische Phase.



*Abbildung 33: Computersimulation der Xylal- und Arabinalderivate mit Ph-COO-Ph-COO- als Seitenketten; die kalamitische Form des Xylalderivats (links) bedingt dessen Flüssigkristallinität.*

Die entsprechenden gesättigten vicinal-bisäquatorialen 3,4-D-*threo*-Pentitolderivate **21a-d** zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Arabinalderivate, auch in ihrer gesättigten Form, zeigen aufgrund ihrer stark gewinkelten Struktur erwartungsgemäß ebenfalls keine Flüssigkristallinität.

Es wurden Mischungskontakte aller Verbindungen mit der nematischen Wirtsphase N IV durchgeführt. Alle Verbindungen induzierten dabei eine cholesterische Phase.

Die Xylalderivate **20b**, **20c**, **34** und **35** stabilisieren außerdem im Kontakt die flüssig-kristalline Phase; dies bedeutet, daß der Klärpunkt der induziert-cholesterischen Phase höher liegt als der der reinen Wirtsphase.

Das gut in N IV lösliche Arabinalderivat **38** zeigt neben der Induktion einer blauen Phase auch Selektivreflektion. Für die Beobachtung von Selektivreflektion gibt es zwei hinreichende Bedingungen: die HTP eines Dotierstoffes ist so hoch, daß er auch bei schlechter Löslichkeit in der Wirtsphase schon in geringer Konzentration eine cholesterische Helix mit einem Pitch im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes induziert, oder der Dotierstoff ist so gut im Nematiten löslich, daß auch bei geringerer HTP der erforderliche Pitch durch hohe Dotierstoffkonzentrationen erreicht wird. Neben **38** zeigen auch die ebenfalls mit zweiker-nigen Flügelgruppen versehenen Substanzen **31** und **34** im Kontakt Selektivreflektion. Als einzige Verbindung mit nur einkernigen Flügelgruppen zeigt das Arabinalderivat **25a** ebenfalls Selektivreflektion im Kontakt. Da die HTP von **25a** mit  $\beta_G = 13 \mu\text{m}^{-1}$  ca. 2.5 mal kleiner ist als die der anderen selektiv-reflektierenden Dotierstoffe, muß es mehr als deren doppelte Konzentration in der Wirtsphase aufweisen. Tatsächlich zeigt dieser bei Raumtemperatur sirupöse Dotierstoff weder die Tendenz, bei höheren Konzentrationen in der Kontaktpräparation auszukristallisieren noch ein Zweiphasensystem zu bilden. Die in Tabelle 4 und 5 nicht aufgeführten Intermediate **32**, **33**, **36** und **37** aus Abbildung 27, Seite 30, mit 4-Acetyloxybenzoyloxy- bzw. 4-Hydroxybenzoyloxy- als Seitenketten zeigen aufgrund ihrer guten Löslichkeit in N IV ebenfalls Selektivreflektion. Die gesättigten Dotierstoffe bewirken aufgrund ihrer sehr niedrigen HTP keine Selektivreflektion.

Zum Ende der Diskussion der Kontaktpräparationen wird noch darauf hingewiesen, daß **20a**, **20b**, und **21a** neben der cholesterischen Phase auch eine  $S_A$ -Phase induzieren. Da diese Eigenschaft nur von den Verbindungen mit Biphenyl- oder 4-Cyclohexylphenylseitenketten gezeigt wird, kann das Auftreten der  $S_A$ -Phase wahrscheinlich der Rigidität dieser Seitenketten zugeschrieben werden.

### **Zusammenfassung**

Abschließend sei ein kurzes Resümee des Kapitels gegeben.

Mit den Pentopyranosederivaten konnte eine Reihe neuer, interessanter, auch flüssig-kristalliner Dotierstoffe in kurzen Sequenzen synthetisiert werden. Bei der Darstellung der Dotierstoffe mit  $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O-Ph-COO-Ph-COO-}$  als Flügelgruppen konnte ein aufwendiges Aufreinigungsproblem unter Verwendung der einfachen, effektiven und preiswerten Acetyl-schutzgruppe synthetisch gelöst werden. Für die vier vorgestellten chiralen Zentralsegmente, die aus zwei Diastereomerenpaaren gebildet werden, gelang im Hinblick auf deren Konfiguration und Konformation die Erklärung des Vorzeichens der HTP mit dem Torsionswinkelmodell von V. Vill.

### 3.3.2 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-hexitole als Dotierstoffe

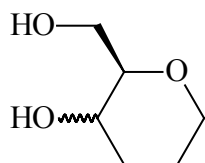


Abbildung 34:  
1,5-Anhydro-2,3-  
dideoxy-hexitole.

Da es sich bei den 1,5-Anhydro-2,3-dideoxy-hexitolen um Strukturen handelt, die nur schwerlich den Aufbau eines calamitisch-mesogenen Systems erlauben, sind sie nur selten in der Flüssigkristallsynthese verwendet worden. So wurden die verbliebenen zwei Hydroxyfunktionen in 4- und 6-Position des 1,5-Anhydro-2,3-dideoxy-D-*erythro*-hexitols durch Acetalisierung zum Aufbau einiger cholesterischer Flüssigkristalle mit endständigem Trioxadecalingerüst verwendet<sup>79</sup>. Darüber hinaus wurden einige verwandte Strukturen mit kleinen Methoxy- oder Cyanosubstituenten in äquatorialer Position an C-1 aus Glucose synthetisiert; die Veresterung mit 4-(*trans*-4-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure oder 4'-Decyloxy-biphenyl-4-carbonsäure führte jedoch zu keilförmigen Verbindungen ohne flüssigkristalline Eigenschaften<sup>24c</sup>.

#### Synthese

Als erster Syntheseschritt wird an peracetyliertem Glucal **5** und Galactal **6** eine Lewis-Säure-katalysierte Allylumlagerung mit Triethylsilan als Hydriddonor durchgeführt<sup>80</sup>. Es handelt sich hierbei um die nach ihrem Entdecker benannte Ferrier-I-Reaktion<sup>49</sup>, die eine geeignete Methode zur Darstellung von 2,3-Dideoxyglycosiden darstellt.

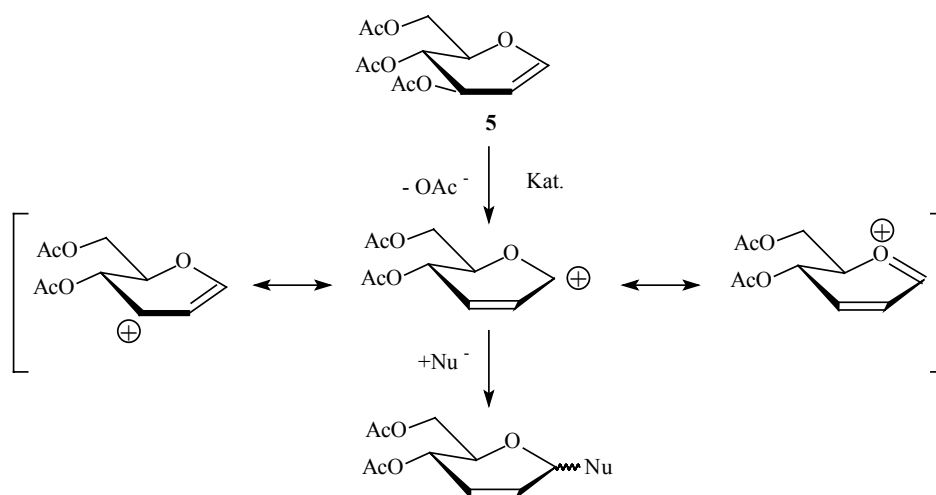


Abbildung 35: Ferrier-Reaktion nach dem  $S_N1'$ -Mechanismus.

Unter der Voraussetzung eines einheitlichen  $S_N1'$ -Reaktionsmechanismus wird von peracetylierten Glycalen unter Lewis-Säure-Katalyse die Acetoxygruppe in 3-Position des Glycals unter Bildung eines resonanzstabilisierten Allylcarboxoniumions abgespalten (Abbildung 35).

Der nachfolgende Angriff eines geeigneten Nucleophils ( $\text{Nu}^-$ ) führt unter Bindungsbildung am anomeren C-Atom mit Allylumlagerung zum 2,3-ungesättigten Glycosid. Alternativ wird ein  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionsmechanismus diskutiert<sup>81</sup>.

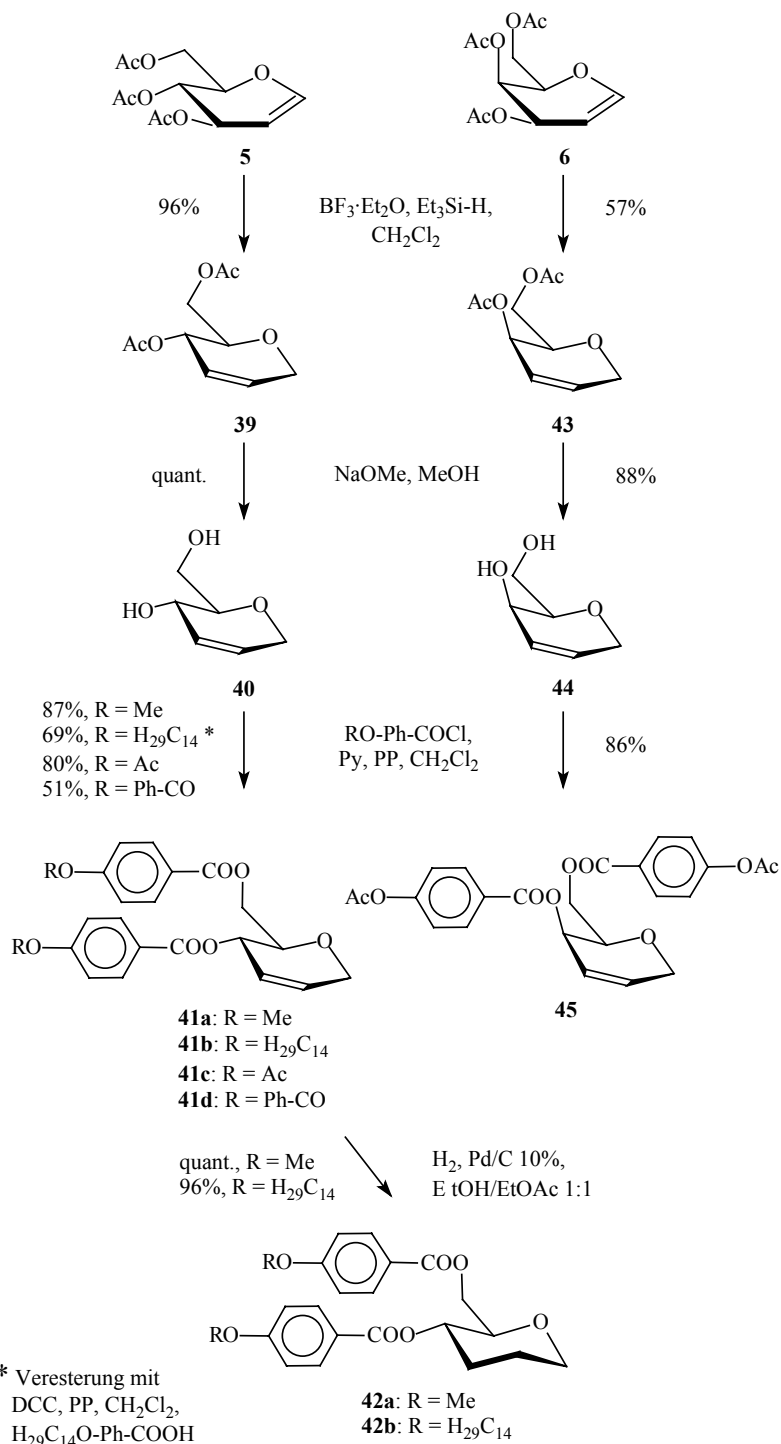


Abbildung 36: Synthese der 4,6-Diole und ihrer Ester.

Die Ferrier-Reaktion mit Triethylsilan ist sowohl an Glucal **5** als auch an Galactal **6** literaturbeschrieben. Die Umsetzung von **5** erfolgt praktisch quantitativ, so daß nach der wäßrigen Aufarbeitung keine weitere Reinigung des in 95%iger Ausbeute isolierten 4,6-Di-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2,3-didesoxy-*D*-*erythro*-hex-2-enitols<sup>79,80</sup> (**39**) notwendig ist. Im Falle von Edukt **6** muß eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt werden. Basische Deacetylierung führt problemlos zu den diastereomeren Schlüsselverbindungen 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-*D*-*erythro*-hex-2-enitol<sup>79,80a,b</sup> (**40**) und 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-*D*-*threo*-hex-2-enitol<sup>80c,82</sup> (**44**) (Abbildung 36). Diese 4,6-Diole können mit Säurechloriden in Pyridin oder nach der DCC-Methode in guten Ausbeuten in ihre Diester überführt werden. Durch anschließende heterogen katalysierte Hydrierung sind die entsprechenden Hexitolester zugänglich.

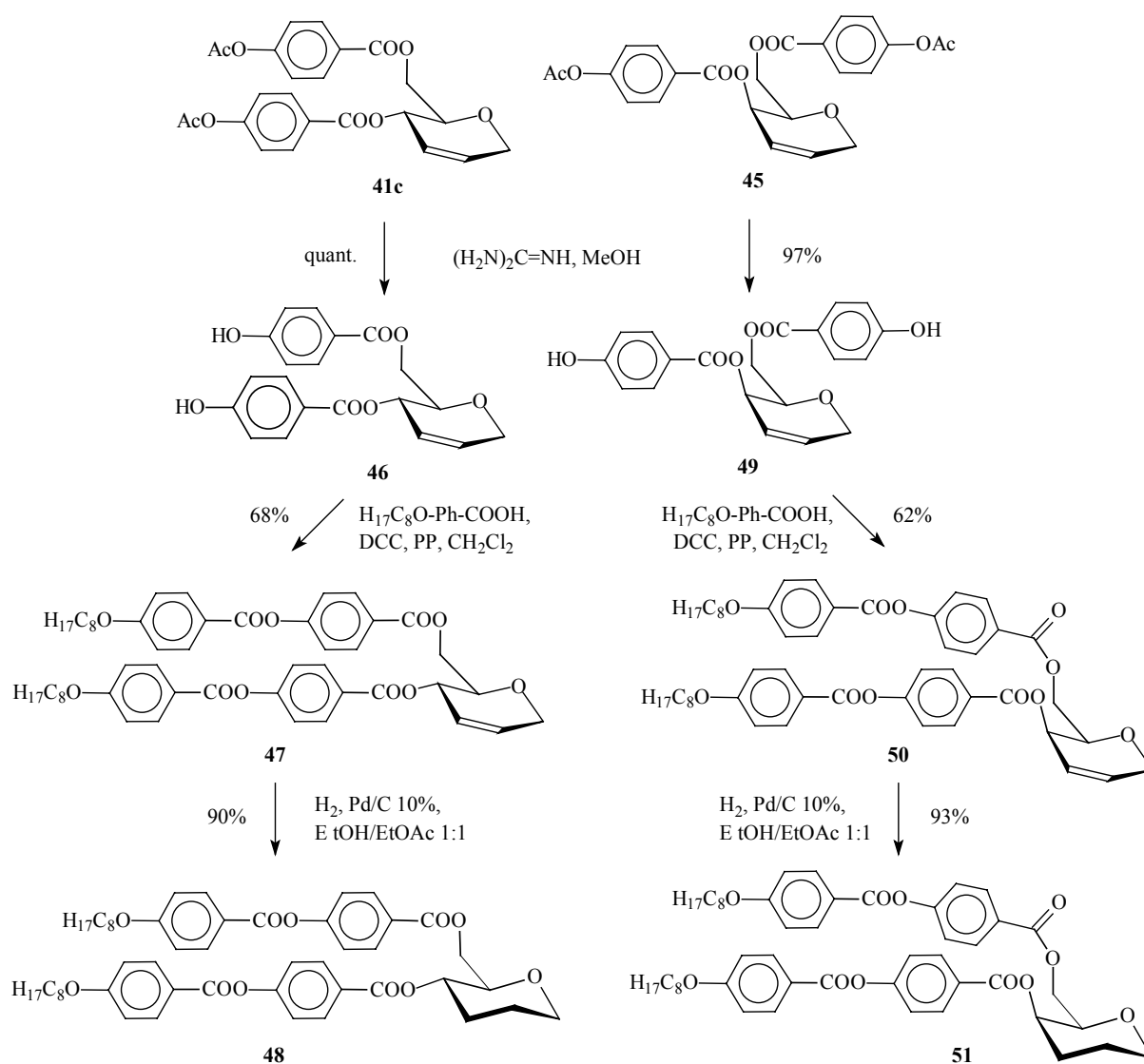


Abbildung 37: Synthese der 4,6-Diolderivate mit  $H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-COO-$  als Flügelgruppen.

Die Synthese der Verbindungen mit  $H_{17}C_8O-Ph-COO-Ph-COO-$  als mesogene Flügelgruppen erfolgte aus den Phenylacetaten **41c** und **45** analog den entsprechenden Xylalderivaten (siehe Abbildung 27, Seite 30). Diese Synthesesequenz (Entschützung mit Guanidin, Veresterung nach der Säurechloridmethode, heterogen katalysierte Hydrierung) ist in Abbildung 37 gezeigt. Auch hier werden gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt.

### Konformationen und Eigenschaften der Hexitolderivate

Die bevorzugte Konformation der 4,6-D-*erythro*-Hexenitolderivate aus Glucal läßt sich aus den Kopplungskonstanten von H-4 und H-5 im  $^1H$ -NMR-Spektrum bestimmen. Im Falle einer pseudo-axialen Lage der beiden vicinal-*trans*-ständigen Protonen wäre eine große Kopplungskonstante zu erwarten, die mit  $J_{4,5} \sim 8.1$  Hz auch gefunden wird; bei einer pseudo-äquatorialen Lage wäre mit einer wesentlich kleineren Kopplung zu rechnen. Demnach liegen die D-*erythro*-Hexenitolderivate in Deuteriochloroform bevorzugt in der  $^0H_5$ -Halbsesselkonformation mit den mesogenen Seitenketten in äquatorialer Lage vor. Allerdings könnte ein Teil der Moleküle auch in der  $^5H_0$ -Konformation vorliegen, auch wenn in diesem Fall eine sterische 1,3-pseudo-axial-axiale Abstoßung zwischen der  $-CH_2OR$ -Gruppe und einem der Protonen an C-1 zu erwarten ist.

Für die Konformationsbestimmung der gesättigten D-*erythro*-Hexitolderivate mit  $^1H$ -NMR

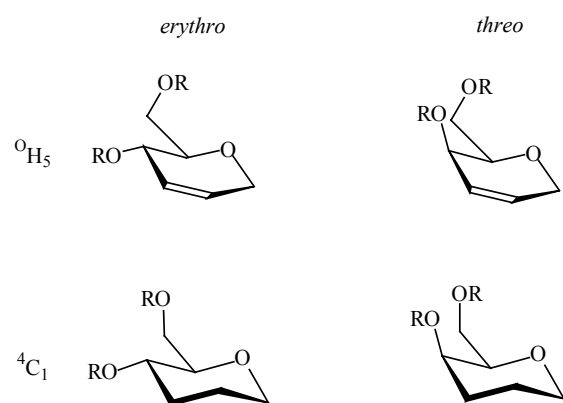


Abbildung 38: Bevorzugte Konformationen der 4,6-D-Hexitole.

gilt dasselbe wie für die ungesättigten Verbindungen. Auch hier wird eine große Kopplungskonstante des axialen Protons H-4 zu H-5 ( $J_{4,5} \sim 10.7$  Hz) und darüber hinaus eine ebenso große Kopplung zum axialen H-3 gefunden. Die Verbindungen liegen dementsprechend vornehmlich in der  $^4C_1$ -Sesselkonformation vor. Literaturbekannte<sup>77a,b,83a,b</sup> chiroptische Untersuchungen stimmen mit dieser Beobachtung überein.

Für die *cis*-konfigurierten 4,6-D-*threo*-Hexenitolderivate aus Galactal kann mit Hilfe der Kopplungskonstanten im  $^1H$ -NMR keine eindeutige Bestimmung der bevorzugten Konformation erfolgen. Sowohl im Falle der  $^0H_5$ - als auch der  $^5H_0$ -Konformation werden nur kleine Kopplungskonstanten auftreten. Aufgrund einer möglichen sterischen 1,3-pseudo-axial-axialen Abstoßung zwischen der  $-CH_2OR$ -Gruppe und einem der Protonen an C-1 im Falle der  $^5H_0$ -Konformation, sollte die Konformation mit axialem Substituenten an H-4 und äquatorialer  $-CH_2OR$ -Gruppe begünstigt sein.



Für das gesättigte 4,6-D-*threo*-Hexitolderivat wird im  $^1\text{H-NMR}$  für H-4 keine große Kopplungskonstante zum axialen H-3 gefunden. H-4 erscheint als ein bs-Signal, was auf die äquatoriale Lage von H-4 hinweist. Daraus ergibt sich das Vorliegen dieser Verbindungen in einer  $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation. Auch diese Beobachtungen decken sich mit den Untersuchungsergebnissen anderer Arbeitsgruppen<sup>77b,83a,b</sup>.

Unabhängig von dem Vorhandensein der Doppelbindung werden für die auf Glucal basierenden *erythro*-Diastereomere und für die *threo*-Diastereomere aus Galactal positive Vorzeichen der HTP gefunden. Die Hexitolderivate sind generell schwach verdrillende Dotierstoffe mit niedrigen HTP-Werten von ca.  $+1 \mu\text{m}^{-1}$  bis ca.  $+9 \mu\text{m}^{-1}$ , dabei weisen die ungesättigten Verbindungen die niedrigeren HTP-Werte nahe  $+1 \mu\text{m}^{-1}$  auf.

Für die 4,6-D-*threo*-Hexitolderivate gelingt die Korrelation des Vorzeichens mit der Helizität der Dotierstoffe (Abbildung 39), wenn der Vorzeichenwechsel der HTP aufgrund eines Torsionswinkels  $|\theta| > 90^\circ$  bedacht wird, wie es bereits bei den ungesättigten Xylalderivaten beschrieben wurde. Die Verbindungen zeigen eine linkshelikale Struktur, und in der in Abbildung 39 gezeigten Computersimulation ist gut erkennbar, daß der Torsionswinkel  $90^\circ$  deutlich überschreitet. Aus diesem Grund wird eine positive HTP bei negativem Vorzeichen beobachtet.

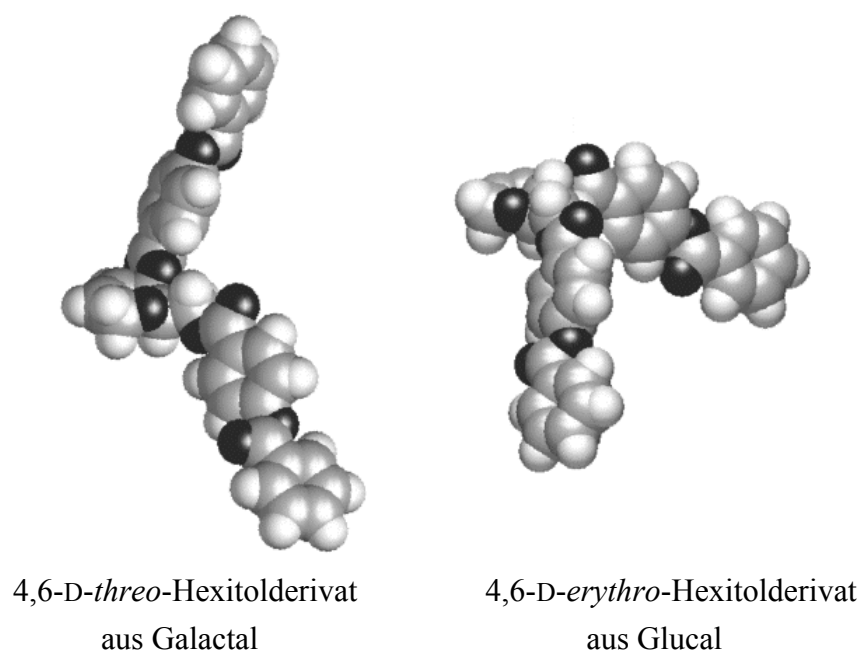


Abbildung 39: Computersimulation der diastereomeren gesättigten Hexitolderivate mit zweikernigen Seitenketten. Die Abbildung zeigt die Sicht auf den Ringsauerstoff des zentralen Ringsegments; im Hintergrund befinden sich die Substituenten an C-4, der Substituent an der  $-\text{CH}_2$ -Gruppe des zentralen Rings (C-6) ragt aus der Bildebene heraus auf den Betrachter zu.

Bei den 4,6-D-*erythro*-Hexitolderivaten liegen beide Flügelgruppen fast in einer Ebene. Daher ist die Helizität der Struktur ohne Messung des Torsionswinkels nur schwer zu bestimmen. Die obigen Feststellungen gelten entsprechend auch für die nicht in Abbildung 39 gezeigten ungesättigten Verbindungen. Einen genauen Überblick über die Eigenschaften ermöglichen die Tabellen 6 und 7.

Nr.	Isomer	Flügelgruppe	Phasenverhalten	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Kontakt mit N IV
<b>41a</b>	<i>erythro</i>	MeO-Ph-COO-	sirupös	$\sim +2$	chol.
<b>41b</b>	<i>erythro</i>	H <sub>29</sub> C <sub>14</sub> -Ph-COO-	<b>K 68.2 I</b>	$\sim +1$	chol.
<b>41d</b>	<i>erythro</i>	Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 133.6 I</b>	n.b.	chol.; schlecht löslich
<b>47</b>	<i>erythro</i>	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 137.2 (Ch 126) I</b>	$\sim +1$	BP; chol.; gut löslich
<b>50</b>	<i>threo</i>	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 90.2-92.0 I</b>	$\sim +1$	BP; chol.; gut löslich

Tabelle 6: Eigenschaften der ungesättigten Hexitolderivate.

Nr.	Isomer	Flügelgruppe	Phasenverhalten	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Kontakt mit N IV
<b>42a</b>	<i>erythro</i>	MeO-Ph-COO-	sirupös	+6	chol.
<b>42b</b>	<i>erythro</i>	H <sub>29</sub> C <sub>14</sub> -Ph-COO-	<b>K 74.2 I</b>	< +1	chol.
<b>48</b>	<i>erythro</i>	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 138.2 (Ch 135) I</b>	+4	BP; chol.; Selektivreflektion
<b>51</b>	<i>threo</i>	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> O-Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 104.7-106.8 I</b>	+9	breite BP; chol.; Selektivreflektion

Tabelle 7: Eigenschaften der gesättigten Hexitolderivate.

In den Tabellen 6 und 7 sind vor allem die flüssigkristallinen Verbindungen **47** und **48** mit den zweikernigen mesogenen Flügelgruppen hervorzuheben, die eine monotrop-cholesterische Mesophase aufweisen. Im Gegensatz zu den flüssigkristallinen Xylalderivaten, die aufgrund ihrer vicinal-axial-axial ständigen Flügelgruppen eine stäbchenähnliche Form

aufweisen, liegen die Seitenketten von **47** und **48** in vicinal-äquatorial-äquatorialer Anordnung vor. Sie ähneln damit stark dem am Anfang des Kapitels **3.3** erwähnten chiralen Y-Mesogen (Verbindung II, Abbildung 23, Seite 25). Der Unterschied zu den hier vorliegenden flüssigkristallinen Verbindungen liegt jedoch in dem endständigen lateral substituierten aliphatischen Heterocyclus.

1993 sind von P. Berdague und J. P. Bayle<sup>84</sup> neuartige mesogene Substanzen mit einem Dreiringsystem als Hauptsegment synthetisiert worden, das einen endständig lateral verzweigten aromatischen Ring besitzt. Abbildung 40 zeigt ein Beispiel hierfür. **47** und **48** können somit als die ersten chiralen Varianten dieses Verbindungstyps aufgefaßt werden, die (auch) wieder vorteilhaft aus Kohlenhydraten darzustellen sind.

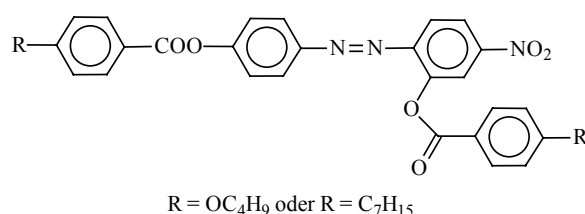


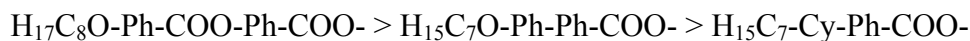
Abbildung 40: Ein Beispiel für endständig lateral substituierte Flüssigkristalle.



R = H<sub>15</sub>C<sub>7</sub>-Cy-Ph-CO, R' = OMe  
R = H<sub>21</sub>C<sub>10</sub>-Ph-Ph-CO, R' = CN

Abbildung 41:  
*β*-D-erythro-  
Hexopyranoside

Allerdings ist die Mesogenität von **47** und **48** nicht sehr stark ausgeprägt, wie anhand der nur monotropen Flüssigkristallinität deutlich wird. Dies ist wohl auch der Grund, warum die sehr ähnlichen, von V. Vill *et al.*<sup>24c</sup> dargestellten *β*-D-erythro-Hexopyranoside keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen (Abbildung 41). Bereits bei den Xylalderivaten (Kapitel **3.3.2**) konnte die stark abnehmende Affinität zu mesogenem Verhalten in folgender Substituentenreihe beobachtet werden:



Für die endständig lateral substituierten Kohlenhydratderivate V. Vill *et al.*<sup>24c</sup> sind die letzteren rigiden mesogenen Seitenketten offenbar schon nicht mehr geeignet, um zur Ausbildung flüssigkristalliner Eigenschaften zu führen. Auch die zweikernige Flügelgruppe Ph-COO-Ph-COO- von **41d**, der nur die Octyloxyseitenkette fehlt, ermöglicht noch nicht die Ausbildung von Mesophasen.

Die *cis*-substituierten Verbindungen **50** und **51** mit H<sub>17</sub>C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph-COO-Seitenketten weisen eine für die Ausbildung von Mesophasen ungünstige Struktur auf und sind deshalb nicht flüssigkristallin.

Ebenso wie die *trans*-substituierten Flüssigkristalle **47** und **48** zeigen auch deren Diastereomere **50** und **51** im Kontakt mit N IV einen deutlichen Chiralitätstransfer. Dies wird durch die Induktion von blauen Phasen sowie cholesterischen Phasen mit Selektivreflektion deutlich.

Bei Kontaktpräparationen mit 4,6-D-Hexitolderivaten, die nur mit einkernigen Flügelgruppen substituiert sind, wird ausschließlich die Induktion von cholesterischen Phasen ohne Selektivreflektion beobachtet.

Die Acetalisierung des 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-D-*erythro*-hexenitols (**40**) mit dem zweikernigen Dimethylacetal **4** führt zu einem monotropen Flüssigkristall (**52**) mit hochverdrillter cholesterischer Phase und blauer Selektivreflektion in reiner Substanz (Phasenumwandlungstemperaturen: K 93.9 (Ch 89.7) I).

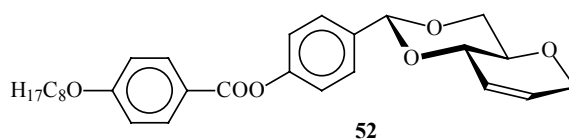


Abbildung 42: Flüssigkristallines 1,5-Anhydro-2,3-dideoxy-D-*erythro*-hex-2-enitolderivat.

### Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte die M-Helizität der *cis*-substituierten Verbindungen aus Galactose wiederum im Einklang mit dem Torsionswinkelmodell mit dem positiven Vorzeichen der HTP korreliert werden. Für die *trans*-substituierten Hexitole gelingt dies wegen der nahezu auf einer Ebene liegenden Seitenketten bei bloßer Betrachtung nicht. Hier können nur die Torsionswinkelmessungen der Computersimulationen für Aufklärung sorgen, die in Kapitel 5 vorgestellt werden. Bemerkenswert sind die flüssigkristallinen Eigenschaften der neuen vicinal-*trans*-substituierten Substanzen, die chirale Analoga zu den endständig lateral-substituierten Flüssigkristallen von P. Berdague und J. P. Bayle<sup>84</sup> darstellen.

### 3.3.3 Synthese und Eigenschaften von 3,6-disubstituierten D-Glucalderivaten

In Kapitel 3.3 wurden an einem auf Glucose basierenden chiralen Y-Mesogen, die für einen Dotierstoff möglichen Substitutionsmuster für Pyranosederivate mit zwei Seitenketten gezeigt. In den vorherigen Kapiteln wurden solche Dotierstoffe mit vicinaler Substitution, also 1,2-Substitution, vorgestellt (die Zählung gibt die relative Stellung der Substituenten zueinander an). Eine Reihe 1,4-disubstituierter Flüssigkristalle sind literaturbekannt und wurden bereits in der Einleitung gezeigt, weitere Verbindungen dieses Typs werden in Kapitel 4 vorgestellt.

1,3-disubstituierte Pyranosederivate mit flüssigkristallinen Eigenschaften sind bisher unbekannt, und an solchen Verbindungen wurden auch noch keine Untersuchungen über Dotierstoffeigenschaften durchgeführt.

Die Synthese 1,3-disubstituierter Hexopyranosederivate aus Glycalen kann mit der Ferrier-Reaktion über die Bildung von *O*-Aryl-<sup>85</sup>, *O*-Benzyl-<sup>49,86</sup> oder *C*-Arylglycosiden<sup>51,85,86b,87</sup> erfolgen. In jedem Falle müßte danach eine Deacetylierung mit anschließender selektiver Benzoylierung der primären Hydroxyfunktion an C-6 durchgeführt werden. Nachteilig bei diesen Synthesen ist das Auftreten von Anomerengemischen und die Bildung von Nebenprodukten bei den Glycosylierungen, was häufig eine säulenchromatographische Reinigung notwendig macht.

Ein direkterer Zugang zu 1,3-disubstituierten Hexopyranosederivaten wird von R. D. Guthrie *et al.*<sup>88</sup> mit der selektiven 3,6-Dibenzoylierung von D-Glucal beschrieben und stellt die Methode der Wahl dar. Die Veresterung gelang ihm nach der Säurechloridmethode in Pyridin, das Produkt wurde nach Umkristallisation in 65%-iger Ausbeute erhalten.

Die Darstellung des 3,6-disubstituierten Glucals mit den H<sub>17</sub>C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph-COO-Seitenketten wird wieder mit dem bewährten schrittweisen Aufbau der Seitenketten mit 4-Acetoxy-benzoesäurechlorid durchgeführt (Abbildung 43).

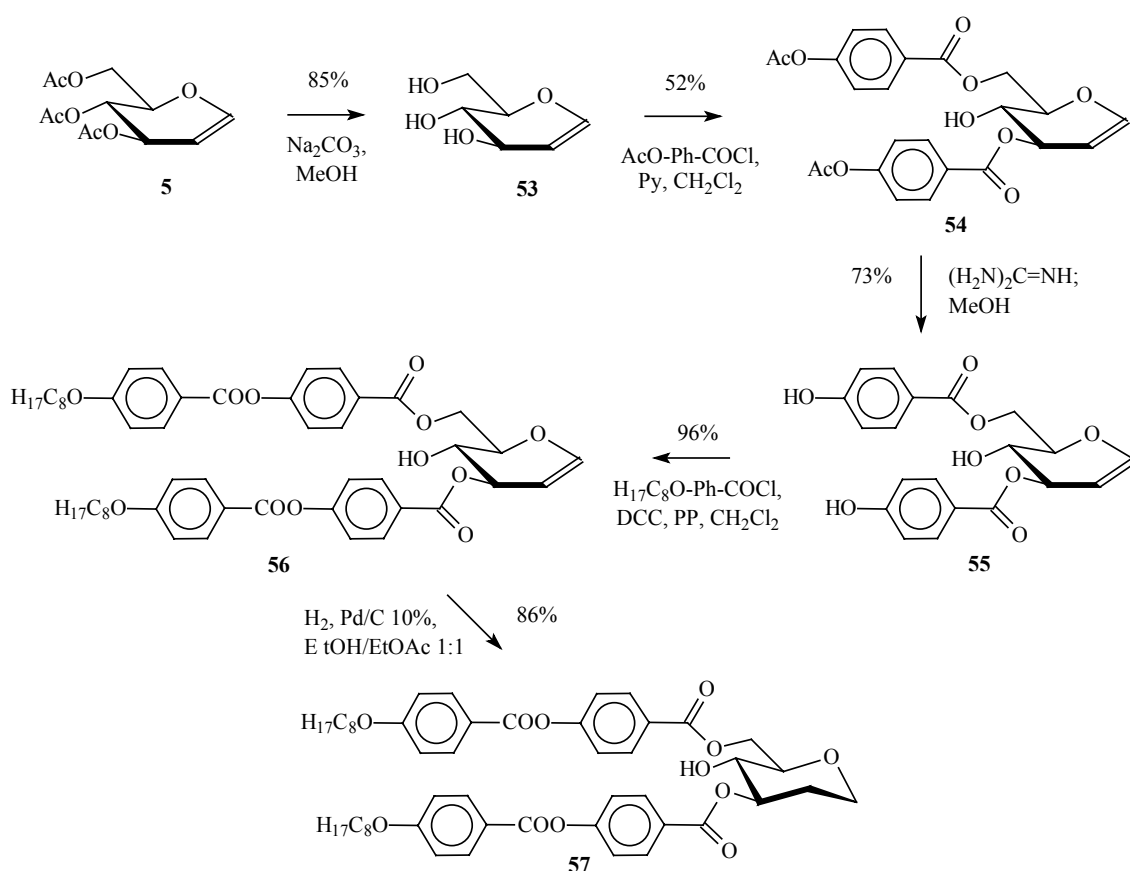


Abbildung 43: Synthese des 3,6-disubstituierten Glucalderivats mit H<sub>17</sub>C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph-COO-Seitenketten.

Da das 4-*O*-Acetyl-benzoylderivat **54** eine nur sehr langsam kristallisierende Substanz ist, kann es leider im Gegensatz zum Benzoylderivat von Guthrie nicht durch Umkristallisation gereinigt werden, sondern es muß eine säulenchromatographische Reinigung erfolgen. Mit 52% wird hier die niedrigste Ausbeute dieser Synthesesequenz erhalten, während alle anderen Syntheseschritte mit durchschnittlich 80% hohe Ausbeuten erbringen.

Für die Konformationsbestimmung gilt das bereits zu Anfang des Kapitels **3.3.2** gesagte: Bis auf einige Ausnahmen bevorzugen alle Glycale die  ${}^4\text{H}_5$  (D)-Konformation. Dies gilt auch für die Benzoate des Glucals, wie man im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an der großen Kopplungskonstante der pseudo-axialen Protonen H-4 und H-5 ( $J_{4,5} \sim 9.7$  Hz) sehen kann.

Die gesättigte Verbindung **57** zeigt große Kopplungskonstanten von H-4 zu H-3 und H-5 von jeweils 9.1 Hz, woraus ebenfalls auf eine axiale Lage dieser Protonen geschlossen werden kann; dementsprechend bevorzugt **57** die  ${}^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation.

Leider konnte im Rahmen dieser Arbeit nur an Verbindung **54** eine Messung der HTP vorgenommen werden. Diese liegt mit  $+11 \mu\text{m}^{-1}$  im Bereich des Arabinolderivats mit MeO-Ph-COO- als Seitenketten. Will man auf der Grundlage der Arabinolderivate eine Einschätzung der HTP für die  $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O}$ -Ph-COO-Ph-COO-substituierte Verbindung **56** wagen, so kann eine zwei- bis dreifache Steigerung der HTP von **54** zu **56** angenommen werden, was einen recht hohen Wert von  $20\text{-}35 \mu\text{m}^{-1}$  bedeuten würde.

Nr.	Flügelgruppe	Phasenverhalten	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Kontakt mit N IV
<b>54</b>	AcO-Ph-COO-	glasartige Substanz	+11	chol. Phase
<b>55</b>	HO-Ph-COO-	<b>K 175.0 I</b>	n.b.	chol. Phase
<b>56</b>	$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O}$ -Ph-COO-Ph-COO-	<b>K 163 I</b>	n.b.	breite BP; chol. Phase; Selektivreflektion
<b>57</b>	$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{O}$ -Ph-COO-Ph-COO-	<b>K (140 S<sub>X</sub>) 149.8 Ch 185.2 I</b>	n.b.	chol. Phase

Tabelle 8: Eigenschaften der 3,6-disubstituierten Glucalderivate.

Auch zur Struktur dieser Verbindungen gibt es analoge achirale Flüssigkristalle. Es handelt sich dabei um die Arylester des Resorcins. Die Synthese einiger dieser „Banana-shaped Molecules“<sup>89</sup> (Abbildung 44) genannten Mesogene erfolgte bereits 1925 von E. Schröter<sup>90</sup> sowie 1932 von D. Vorländer und A. Apel<sup>91</sup>. Jedoch erst ab 1996 wurde erkannt, daß „Banana-shaped Molecules“ eine eigene Unterklasse der Flüssigkristalle darstellen<sup>92</sup>, die neue Mesophasen aufweisen können. Von Interesse sind hierbei einige ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. So kann es z.B. zur Ausbildung von chiralen flüssigkristallinen Phasen kommen (innerhalb derer die Chiralität allerdings racemisch verteilt ist), obwohl die Moleküle selbst achiral sind<sup>93</sup>.

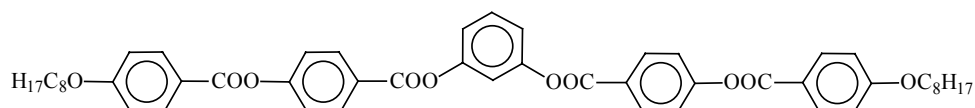


Abbildung 44: Beispiel eines „Banana-shaped Molecules“.

Aufgrund der Ähnlichkeit im Aufbau können auch die 3,6-Glucalderivate als chirale „Banana-shaped Molecules“ betrachtet werden. Verbindung **57** zeigt ein ausgeprägtes flüssigkristallines Verhalten. Neben einer enantiotropen cholesterischen Phase tritt darüber hinaus eine monotrope höhergeordnete Phase auf, bei der es sich um eine B-Phase handelt, wie sie nur von „Banana-shaped Molecules“ ausgebildet wird<sup>94</sup>. Somit stellt **57** das erste mesogene chirale „Banana-shaped Molecule“ mit nichtaromatischem zentralen Ringsegment dar.

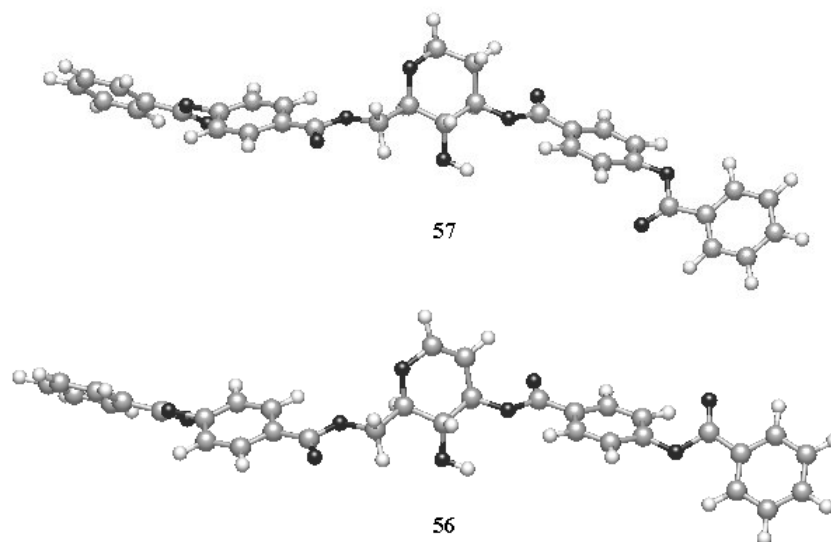


Abbildung 45: Computersimulation von **56** und **57**. Die  $-CH_2$ -Gruppe (C-6) verleiht der Struktur zusätzliche Flexibilität und ermöglicht eine fast kalamitische Molekülstruktur. Der Torsionswinkel zwischen den Seitenketten beträgt  $-160^\circ$  für **56** und  $-147^\circ$  für **57** (zur Bestimmung der Torsionswinkel siehe Kapitel 5).

Die Computersimulationen für die energetisch günstigsten Rotamere von **56** und **57** mit dem *pro-R* (Re) H-6 antiperiplanar zu H-5 sind in Abbildung 45 mit Sicht auf den zentralen Ring wiedergegeben.

**54** zeigt im Kontakt mit N IV eine cholesterische Textur. In den nematischen Wirtsphasen 4-(*n*-Pentyl)-4'-cyano-biphenyl sowie ZLI 1840 ruft **54** ebenfalls eine cholesterische Textur hervor, in diesen Fällen jedoch mit Selektivreflektion. Im Kontakt mit N IV induzieren **56** und **57** blaue Phasen und zeigen ebenfalls Selektivreflektion.



## 4 Darstellung und Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle aus Glycalen

In den vorhergehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, daß die aus Glycalen dargestellten Dotierstoffe zwar für Flüssigkristalle untypische Strukturen besitzen, dennoch aber zum Teil ausgeprägte mesogene Eigenschaften aufweisen. Über die Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle aus Kohlenhydraten, insbesondere aus Glycalen, als Dotierstoffe für induziert-cholesterische Phasen ist hingegen nur wenig bekannt. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurden einige Flüssigkristalle vom Typ der in der Einleitung erwähnten 3,8-disubstituierten Trioxadecaline sowie der 2,5-disubstituierten Tetrahydropyrane (Seite 7, Abbildung 8, Verbindung I und II) dargestellt.

### 4.1 3,8-disubstituierte Trioxadecalinderivate

Die bisher aus Glucal synthetisierten flüssigkristallinen Trioxadecalinderivate<sup>51,95</sup> zeigen häufig ein interessantes, sensibel von den aromatischen Substituenten abhängiges Auftreten zahlreicher chiraler Mesophasen und damit verbundenes ungewöhnliches mesogenes Verhalten. Unter diesem Aspekt ist die Synthese von Vertretern dieser Verbindungsklasse ein sehr lohnenswertes Ziel. Vom synthetischen Standpunkt hingegen erscheint die Darstellung der Trioxadecaline weniger günstig. So muß zur Einführung des Aromaten an der 8-Position des Decalins eine Ferrier-Reaktion des Glucals mit einem aktivierten Aromaten zur Bildung eines  $\beta$ -C-Arylglycosids erfolgen. Neben der Bildung eines Anomerengemisches, das eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung erfordert, werden generell nur Ausbeuten zwischen 15-35% des Anomerengemisches sowie zahlreiche Nebenprodukte erhalten<sup>51</sup>. Darüber hinaus droht die Gefahr der Ringöffnung bei der heterogen katalysierten Hydrierung der Doppelbindung der C-Glycoside, da der Ringsauerstoff in benzylicher Position zum Aromaten steht. Zur Ferrier-Reaktion gibt es in diesem Fall einige Alternativen, wie z.B. unterschiedliche Kupplungsreaktionen mit Pd(II)-Katalysatoren<sup>96a-d</sup>, Pd(0)-katalysierte Substitutionen an Glycosyltributylstannanen mit Arylbromiden<sup>97</sup> oder an Hex-2-enopyranosiden mit Arylmagnesiumderivaten<sup>98</sup>. Des Weiteren bietet sich die Umsetzung von 1-Phenylsulfonen mit Arylmagnesiumderivaten<sup>99</sup>, die Reaktion mit Halogenmagnesiumphenolaten<sup>100</sup>, oder die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion von Phenolen mit Glycalen<sup>101</sup> an. Die Ausbeuten der verschiedenen Methoden sind häufig hoch, dafür muß aber vielfach die Synthese recht aufwendiger Edukte in Kauf genommen werden<sup>96a-c,97,98</sup>. Daneben kommt es aufgrund mangelnder Stereoselektivität zur Bildung von Anomerengemischen<sup>96a-c,99,101</sup>, bzw. das gewünschte  $\beta$ -Anomer entsteht nur als Nebenprodukt<sup>96d,100</sup>. Von den genannten Synthesemethoden ist die Lewis-Säure-katalysierte Reaktion von Phenolen mit Glycalen zur Darstellung der  $\beta$ -C-Arylglycoside von besonderem Interesse, da eine phenolische Hydroxyfunktion in Nachbarschaft zur C-glycosidischen Bindung entsteht, die interessante Substituenteneffekte im Flüssig-

sigkristall zeigen könnte und darüber hinaus weiter funktionalisierbar ist. Daher wurde die Eignung literaturbeschriebener Lewis-Säure-katalysierter Synthesemethoden der C-Arylierung zur Darstellung von phenolischen 2,3-Didesoxy- $\beta$ -C-arylglycosiden untersucht.

#### 4.1.1 Darstellung der C-Arylglycoside

Phenolische C-Arylglycoside stellen eine interessante biologisch aktive Substanzklasse dar, deren zahlreiche natürliche Vertreter z.T. antibiotische und antikarzinogene Eigenschaften besitzen; auch nicht in der Natur vorkommende C-Arylglycoside sind von pharmazeutischem Interesse<sup>102</sup>. Die Anknüpfung eines Kohlenhydratrestes an ein phenolisches System stand daher immer wieder im Interesse zahlreicher Arbeitsgruppen<sup>102a,b,103,104</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde insbesondere in Anlehnung an folgende literaturbekannte Verfahren zur Darstellung von C-Aryl-2-desoxyglycosiden die analoge Synthese von 2,3-Didesoxyglycosiden untersucht:

- K. Toshima *et al.*<sup>103e</sup> beschreiben eine effiziente Darstellung von  $\beta$ -C-Aryl-2-desoxyglycosiden aus ungeschützten Methylglycosiden oder permethylierten 1-OH-freien Monosacchariden und verschiedenen Phenolen mit einem Äquivalent Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat in exzellenten Ausbeuten.
- Eine weitere Lewis-Säure-katalysierte Synthesemethode mit 2-Desoxyglycosylfluoriden und -acetaten als Glycosyldonoren unter Einsatz von gepulvertem Molsieb mit hohem Überschuss an  $\beta$ -konfiguriertem Reaktionsprodukt wurde von K. Suzuki *et al.*<sup>103h,i</sup> erarbeitet.
- Nach K. K. Balasubramanian und N. G. Ramesh<sup>101</sup> können die durch eine thermische Frier-Reaktion leicht zugänglichen 2,3-ungesättigten O-Arylglycoside unter  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Katalyse in hohen Ausbeuten zu Anomerengemischen der ungesättigten C-Glycoside umgelagert werden.
- T. Kometani *et al.*<sup>103d</sup> berichten von der  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -katalysierten Umlagerung von Aryltetrahydropyranylethern in variablen Ausbeuten.

Es wird angenommen, daß diese Synthesemethoden mit einer anomeren O-C-Umlagerung in Analogie zur Fries-Umlagerung verlaufen<sup>103d,f,h,i</sup>. Bei der Umsetzung von Alkylglycosiden<sup>103e,f</sup>, 2-Desoxyglycosylfluoriden und -acetaten<sup>103h,i</sup> mit aktivierten Aromaten wird davon ausgegangen, daß sich unter Lewis-Säure-Katalyse zunächst die O-Arylglycoside *in situ* bilden und dann in einer der Fries-Umlagerung ähnlichen Reaktion zum C-Glycosid weiterreagieren, wobei bevorzugt  $\beta$ -C-Arylglycoside entstehen, die eine phenolische OH-Funktion in 2-Position zur C-C-Bindung aufweisen. Bei der Umsetzung von O-Arylglycosiden wurde ebenfalls die Entstehung der C-Arylglycoside beobachtet<sup>101,103d</sup>.

Bei der Fries-Umlagerung handelt es sich um eine polare Umlagerung von Phenylestern, bei denen es zum (Lewis)-Säure-katalysierten Bindungsbruch der Esterbindung mit anschließender Friedel-Crafts-Acylierung in 2- oder 4-Position zum Sauerstoff kommt.

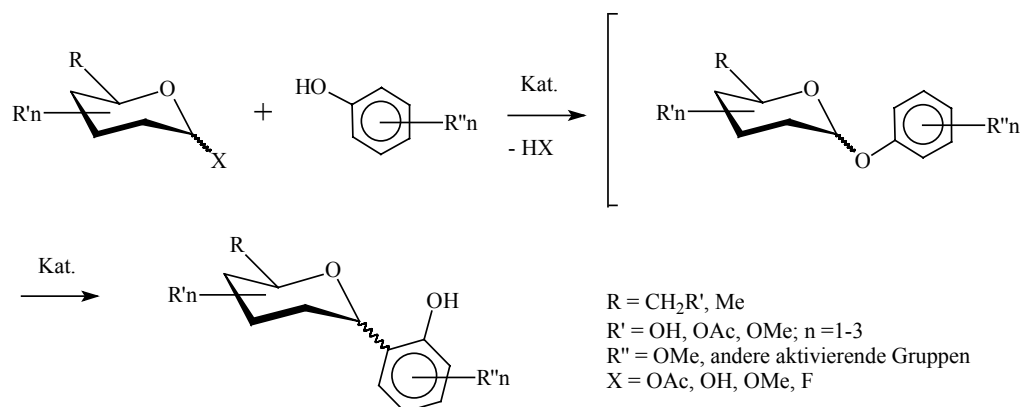


Abbildung 46: Vorgeschlagenes Reaktionsschema mit anomerer O-C-Umlagerung.

Zunächst erfolgte die Synthese der 2,3-Didesoxyglycosyldonoren für die C-Arylierung mit -OMe am anomeren Kohlenstoffatom nach K. Toshima *et al.*<sup>103e</sup> und mit -OAc nach K. Suzuki *et al.*<sup>103h,i</sup> (Abbildung 47).

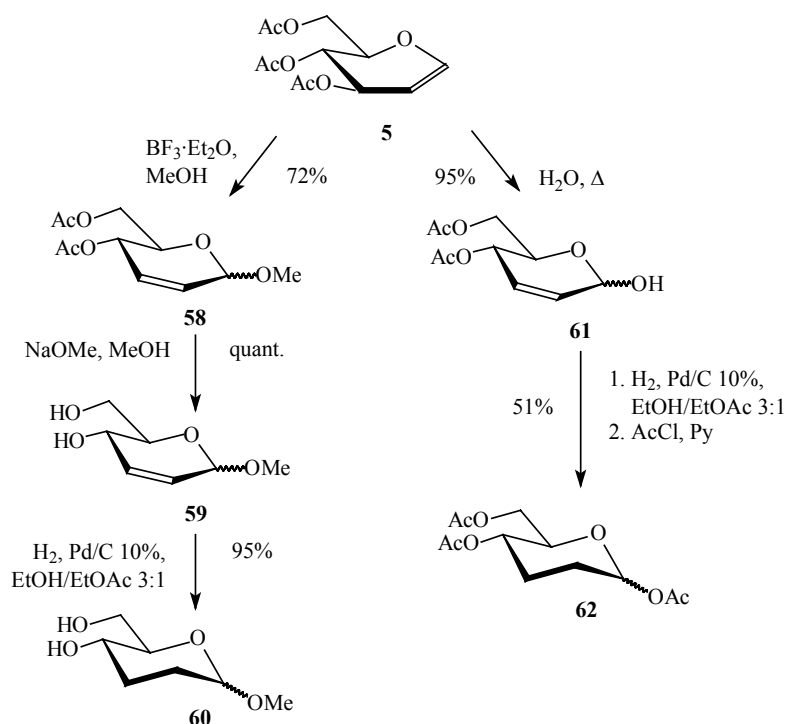


Abbildung 47: Synthese der Glycosyldonoren.

Die Synthese des Glycosyldonors Methyl-2,3-didesoxy-D-erythro-hexopyranosid (**60**) mit einer Methoxygruppe als Abgangsgruppe gelingt problemlos in kurzen Synthesefolgen aus Glucal **5**. Das Anomerengemisch von **60** wurde durch die  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -katalysierte Ferrier-Reaktion mit Methanol<sup>49</sup>, nachfolgender basischer Deacetylierung des ungesättigten Anome-

rengemisches von **58** und Hydrierung des Methyl-2,3-didesoxy-D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**59**) erhalten<sup>105</sup>. Die Bestimmung der Konfiguration am anomeren Zentrum kann NMR-spektroskopisch erfolgen.

Das Hauptprodukt der Ferrier-Reaktion konnte als Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**58 $\alpha$** ) identifiziert werden. Die Daten der Protonen des  $\alpha$ -Anomers aus dem <sup>1</sup>H-NMR des Anomerengemisches von **58** stimmen mit den Literaturdaten<sup>49</sup> überein. Darüber hinaus kann die Bestimmung der anomeren Konfiguration auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Anomerengemisches von **60** erfolgen. Nach der Entschützung von **58** zu **59** und Hydrierung von **59** zu **60** ist das <sup>1</sup>H-NMR-Signal von H-1 nicht zum dd-System aufgelöst, sondern aufgrund der kleinen Kopplungen  $J_{1,2ax}$  und  $J_{1,2eq}$  nur als verbreitertes Singulett erkennbar (H-1: 4.67 ppm, bs) Darüber hinaus wird eine große Kopplung zwischen H-4 und H-5 ( $J_{4,5} = 10.0$  Hz) gefunden, wie sie für diaxiale Kopplungen charakteristisch ist. Dies belegt eindeutig, daß es sich bei dem Hauptteil des Reaktionsproduktes um das  $\alpha$ -Anomer handelt, bei dem aufgrund der äquatorialen Lage von H-1 nur kleine Kopplungskonstanten zu den Nachbarprotonen zu erwarten sind.

In Übereinstimmung mit R. Ferrier *et al.*<sup>49</sup> und A. Rosenthal *et al.*<sup>106</sup> wurde das  $\beta$ -Anomer als weiteres Produkt bei der Synthese von **58** gefunden. Die Zuordnung der Protonensignale des  $\beta$ -Anomers gelang aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Anomerengemisches. A. Rosenthal *et al.* geben die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der olefinischen Protonen, der Methoxygruppe und der Acetylschutzgruppen des isoliert dargestellten Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranosids an, welche mit den Werten des im Anomerengemisch von **58** gefundenen  $\beta$ -Anomers übereinstimmen. Aus den Integralen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Anomerengemisches wurde ein Anomerenverhältnis von  $\alpha/\beta = 8:1$  bestimmt. Dieses Anomerenverhältnis wird durch Vergleich des Drehwerts des Anomerengemisches von **58** mit einem in der Literatur<sup>49</sup> genannten Wert bestätigt ( $[\alpha]_D^{20} = +141.8$ ,  $\alpha/\beta = 8:1$ ; Lit.:  $[\alpha]_D^{20} = +140.0$ ,  $\alpha/\beta = 9:1$ ).

Auch für das Anomerengemisch von **60** stimmen die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen des  $\alpha$ -Anomers sowie der Drehwert des Anomerengemisches mit den in der Literatur genannten Daten<sup>105</sup> überein. Das  $\beta$ -Anomer zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für H-1 ( $\delta = 4.42$  ppm) des Kohlenhydratgerüsts die erwartete große Kopplung (8.7 Hz) mit H-2<sub>ax</sub>. Das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmte Anomerenverhältnis beträgt wiederum  $\alpha/\beta = 8:1$ .

Der Glycosyldonor 1,4,6-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*erythro*-hexopyranose<sup>107</sup> (**62**) ist mit der von M. Bergmann *et al.* beschriebenen Methode durch Verkochung von Glucal **5** in demineralisiertem Wasser zum „Pseudoglucal“<sup>54,108</sup> **61** mit nachfolgender Hydrierung der Doppelbindung und Acetylierung der 1-OH-Funktion am anomeren Kohlenstoff zugänglich.

Bei der Synthese von **61** ist die Verwendung eines Braunglaskolbens und/oder eine Verdunkelung des Reaktionsgefäßes z.B. mit Aluminiumfolie notwendig, um eine Ausbeuteverringern durch die photochemisch induzierte Entstehung eines offenkettigen Aldehyds aus **61** zu unterdrücken<sup>109</sup>.

Es wurde ein Anomerengemisch von **62** erhalten, dessen exakte Zuordnung der Protonensignale zu dem jeweiligen Anomer über ein <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektrum erfolgte. Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des H-1 ergibt beim  $\alpha$ -Anomer in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>110</sup> ein breites Singulett ( $\delta = 6.16$  ppm). Das entsprechende Proton des  $\beta$ -Anomers erscheint als Dublett eines Dubletts ( $\delta = 6.77$  ppm) mit einer großen Kopplung (8.6 Hz) zum H-2ax. Aus dem Verhältnis der Integrale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergibt sich ein Anomerenverhältnis von  $\alpha/\beta = 1.25:1$ .

Zur C-Aryl-Glycosylierung ist eine Auftrennung der Anomerengemische von **60** und **62** nicht notwendig. So beschreibt K. Toshima<sup>103e</sup> das ausschließliche Entstehen des  $\beta$ -anomeren C-Glycosylierungsprodukts bei Einsatz beider Anomere des Glycosyldonors mit -OH oder -OMe als Abgangsgruppe. Auch K. Suzuki<sup>103h,i</sup> beobachtete bei der C-Aryl-Glycosylierung sowohl des  $\alpha$ - als auch des  $\beta$ -anomeren 1-O-Acetyldonors sowie beim Einsatz eines Anomerengemisches die ausschließliche oder sehr stark bevorzugte Bildung des  $\beta$ -C-Aryl-Glycosids.

Anfängliche Untersuchungen der C-Aryl-Glycosylierungsreaktion wurden mit für S<sub>E</sub>-Reaktionen stark aktivierten aromatischen Substraten durchgeführt. Dabei handelt es sich um die auch zu diesem Zweck in der Literatur<sup>103</sup> häufig verwendeten Glycosylakzeptoren 1-Naphthol und 3,5-Dimethoxyphenol.

Bei Einsatz äquimolarer Mengen des Katalysators (in diesem Fall TMSOTf) gemäß der Methode von Toshima *et al.*<sup>103e</sup> werden nur Zersetzungsprodukte des Methylglycosidgemisches **60 $\alpha$ /60 $\beta$**  gefunden. Erst bei sehr geringen Konzentrationen des Katalysators kommt es zur  $\beta$ -C-Aryl-Glycosidbildung (Tabelle 9). Die Ausbeute beträgt 32% bei der Reaktion mit 1-Naphthol sowie 21% mit 3,5-Dimethoxyphenol als Glycosylakzeptor. In Übereinstimmung mit K. Toshima *et al.* wird keine Bildung von  $\alpha$ -C-Arylglycosiden beobachtet, es wurden jedoch dünnschichtchromatographisch zahlreiche Zersetzungsprodukte detektiert.

Für die Reaktion mit 1-Naphthol wurden daher zahlreiche weitere Katalysatoren getestet, von denen sich Trifluormethansulfonsäure als der geeignetste erwies. So konnte das gewünschte  $\beta$ -C-Arylglycosid mit rund 50 % in guter Ausbeute erhalten werden.

Die peracetylierten Verbindungen **62 $\alpha$**  und **62 $\beta$**  wurden ebenfalls als Anomerengemisch in Anlehnung an die Reaktionsbedingungen von K. Suzuki *et al.*<sup>103h,i</sup> mit 1-Naphthol umgesetzt. In Abwesenheit von gepulvertem Molekularsieb 4Å sind diese Donoren selbst gegenüber äquimolaren Mengen TMSOTf, verschiedenen Lewis-Säuren und Trifluormethansulfonsäure (F<sub>3</sub>C-SO<sub>3</sub>H) inert.

In Anwesenheit von nicht aktiviertem Molekularsieb 4Å gelingt hingegen die glatte *O*-Glycosylierung von **62α** und **62β** mit 1-Naphthol zum α-Naphthylglycosid **650** in 83% Ausbeute mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfonsäure; ähnliche Ergebnisse wurden mit BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und SnCl<sub>4</sub> beobachtet. Bei Zugabe höherer Katalysatormengen erfolgte statt der gewünschten Umlagerung des *O*-Naphthylglycosids in das *C*-Arylglycosid hauptsächlich Zersetzung, die auch bei Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen nicht vermieden werden konnte. Erst bei Verwendung von aktiviertem Molekularsieb wird das gewünschte 2'- (4,6-Di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-*erythro*-hexopyranosyl)-1'-hydroxy-naphthalin (**65C**) in 38 % Ausbeute gebildet.

Glycosyl-Donor	Glycosyl-akzeptor	Katalysator	Ausbeute	Produkt	Nr.
<b>60</b>	1-Naphthol	F <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> H	51 %		<b>63</b>
<b>60</b>	1-Naphthol	TMSOTf	32 %		<b>63</b>
<b>60</b>	3,5-Dimethoxyphenol	TMSOTf	21 %		<b>64</b>
<b>62</b>	1-Naphthol	F <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> H; MS 4Å, nicht aktiviert	83 %		<b>650</b>
<b>62</b>	1-Naphthol	0 F <sub>3</sub> C-SO <sub>3</sub> H; MS 4Å, aktiviert	38 %		<b>65C</b>

Tabelle 9: *C*-Arylglycosylierungen.

2,3-Dideoxy-β-D-*erythro*-hexopyranosyl)-1'-hydroxy-naphthalin (**63**) liegt in der <sup>4</sup>C<sub>1</sub>(D)-Sesselkonformation vor, wie sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch die großen Kopplungen von H-4 zu H-5 und H-3<sub>ax</sub> zeigt ( $J_{4,5} = 9.1$  Hz,  $J_{4,3eq} = 5.1$  Hz,  $J_{4,3ax} = 11.2$  Hz). Die große Kopplung von H-1 zu H-2<sub>ax</sub> und die kleine Kopplung zu H-2<sub>eq</sub> ( $J_{1,2ax} = 11.2$  Hz,  $J_{1,2eq} = 2.5$  Hz) weisen auf die β-Anomerie des *C*-Glycosids.

Für 1'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-*erythro*-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4',6'-dimethoxybenzol (**64**) können identische Zuordnungen aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums getroffen werden ( $J_{1,2\text{eq}} = 2.5$  Hz,  $J_{1,2\text{ax}} = 11.2$  Hz,  $J_{4,5} = 13.7$  Hz,  $J_{3\text{ax},4} = 11.2$  Hz). **65C** nimmt ebenfalls die  $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Sesselkonformation ein. Die große Kopplungskonstante von H-1 zu H-2ax weist **65C** als  $\beta$ -Anomer aus.

Auch 1'-Naphthyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-hexopyranosid (**65O**) liegt in der  $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Sesselkonformation vor ( $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:  $J_{4,5} = 10.0$  Hz). Für **65O** erscheint das Signal von H-1 nur als Dublett mit einer kleinen Kopplung von 2.5 Hz zu einem der beiden Protonen an C-2. Eine Zuordnung der Kopplung wurde nicht vorgenommen, da die Signale von H-2eq und H-2ax in einem Multipllett bei 2 ppm liegen. Das Fehlen einer großen Kopplung zum H-2ax läßt nur den Schluß auf das Vorliegen des  $\alpha$ -Anomers zu.

Um eine erhöhte Ausbeute der gewünschten *C*-Arylglycoside zu erhalten, wurden als neue Variante in Anlehnung an die von Balasubramanian und Ramesh<sup>101</sup> beschriebene Methode zunächst die *O*-Arylglycoside dargestellt. Diese wurden dann abweichend erst hydriert und anschließend den Bedingungen der *O*-*C*-Umlagerung unterzogen wurden (Abbildung 48).

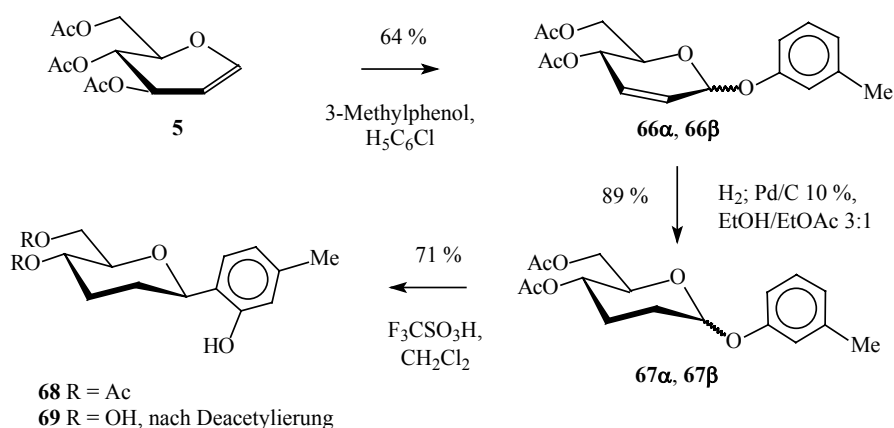


Abbildung 48: *O*-*C*-Umlagerung eines Arylglycosids.

Die Umsetzung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-glucal mit 3-Methylphenol in einer thermischen Ferrier-Reaktion<sup>85</sup> ergibt ein Anomerengemisch des entsprechenden 3'-Methylphenyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*erythro*-hex-2-enopyranosids (**66 $\alpha$** , **66 $\beta$** ). Dessen säulenchromatographische Auftrennung gelingt nur ansatzweise und ergibt neben 8 % des  $\alpha$ -Anomers **66 $\alpha$**  und 20 % des  $\beta$ -Anomers **66 $\beta$**  auch 36 % einer Mischfraktion der Anomere ( $\alpha/\beta = 1:4.5$ ). Eine Bestimmung der Konfiguration gelingt hier aufgrund der Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von C-5 der ungesättigten Verbindung **66 $\alpha$**  ( $\delta$  C-5: 67.76 ppm) relativ zu **66 $\beta$** <sup>98,111</sup> ( $\delta$  C-5: 72.87 ppm).

Nach der Hydrierung kann das Anomerengemisch **67 $\alpha$ /67 $\beta$** , ( $\alpha/\beta = 1:4.5$ ) ohne Auftrennung der Anomere in der nachfolgenden Fries-Umlagerung eingesetzt werden. Es wurde jedoch

eine geringe Menge des ungesättigten Anomerengemisches säulenchromatographisch getrennt, um eine eindeutige Zuordnung der separierten Anomere nach deren Hydrierung vorzunehmen. Der Beleg der Anomerie erfolgt wiederum anhand der Kopplungen  $J_{1,2ax}$  und  $J_{1,2eq}$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Wie bei dem Naphthylglycosid **65** erscheint bei **67 $\alpha$**  das Signal von H-1 nur als Dublett mit einer kleinen Kopplung von 2.5 Hz zu einem der beiden Protonen an C-2; eine Zuordnung der Kopplung wurde auch hier nicht vorgenommen, da die Signale von H-2eq und H-2ax in einem Multipllett bei 2 ppm liegen. Die großen Kopplungen von H-4 zu H-5 ( $J_{4,5} = 10.2$  Hz) und zu H-3ax ( $J_{3ax,4} = 10.2$  Hz) müssen als diaxiale Kopplungen interpretiert werden und zeigen das Vorliegen von **67 $\alpha$**  in der  $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Sesselkonformation.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **67 $\beta$**  belegt mit dem Vorliegen einer kleinen und einer großen Kopplungskonstante von H-1 zu den beiden H-2 die  $\beta$ -Anomerie der Verbindung ( $J_{1,2eq} = 2.5$  Hz,  $J_{1,2ax} = 7.6$  Hz). Die Kopplungskonstanten von H-4 ( $J_{3ax,4} = 9.2$  Hz,  $J_{4,5} = 9.2$  Hz) weisen auch hier auf die Bevorzugung der  $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Sesselkonformation hin, auch wenn ihre Größe die Annahme eines  $^4\text{C}_1(\text{D})$ - $^1\text{C}_4(\text{D})$ -Konformerengleichgewichts nahelegt.

In der Umlagerungsreaktion erwies sich Trifluormethansulfonsäure gegenüber den Katalysatoren TMSOTf,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  als deutlich überlegen. Wichtig für das Gelingen der Reaktion ist die langsame, tropfenweise Zugabe der Trifluormethansulfonsäurelösung in Dichlormethan (1:100) zu der heftig gerührten Reaktionslösung über einen Zeitraum von 12 Stunden, wobei die Reaktionslösung eine blaugrüne Färbung annimmt.

Das gewünschte 1'-(4,6-Di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-*erythro*-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (**68**) kann dann in guter Ausbeute (71%) isoliert werden; die Entstehung des entsprechenden  $\alpha$ -Anomers wurde nicht beobachtet. Die Identifikation des Anomers erfolgt problemlos wieder über die Kopplungskonstanten von H-1 und H-2 ( $J_{1,2eq} = 3.6$  Hz,  $J_{1,2ax} = 10.2$  Hz).

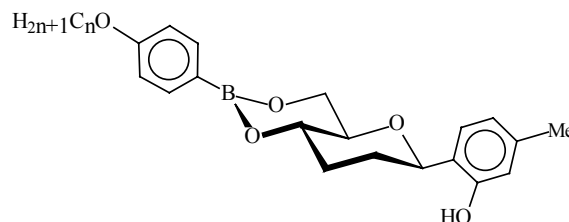
#### 4.1.2 Synthese und Eigenschaften der 3,8-disubstituierten Trioxadecalinderivate

Aus den Verbindungen **63**, **64** und **69** ist durch die Bildung von cyclischen 4,6-Boronsäureestern der Aufbau kalamitischer Trioxadecaline möglich. Die Bildung der Boronsäureester erfolgt dabei spontan, wenn das Diol mit der aromatischen Boronsäure in Toluol zusammengegeben wird<sup>112</sup>. Durch wiederholte Kodestillation mit Toluol wird das entstehende Reaktionswasser im Vakuum azeotrop entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol werden die reinen Boronsäureester in Ausbeuten von 20-70% isoliert. Acetalisierungen nach Evans mit aromatischen Dimethylacetalen hingegen gelangen mit keinem dieser Dirole.



**Eigenschaften der Boronsäureester des 1'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzols (69)**

Diol **69** wurde mit 4-Alkoxyphenylboronsäuren unterschiedlicher Kettenlänge verestert (Tabelle 10). Die so erhaltenen Flüssigkristalle weisen eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften auf.



Nr.	n	Phasenverhalten				
<b>70a</b>	4	<b>K<sub>1</sub></b> 123	<b>K<sub>2</sub></b> 161.7			<b>Ch</b> 186.5 ( <b>BP</b> ) <b>I</b>
<b>70b</b>	6	<b>K<sub>1</sub></b> 130		<b>S<sub>A</sub></b> 131	<b>TGB<sub>A</sub></b> 133	<b>Ch</b> 173.3 ( <b>BP</b> ) <b>I</b>
<b>70c</b>	8	<b>K<sub>1</sub></b> 125.8		<b>S<sub>A</sub></b> 142.0	<b>TGB<sub>A</sub></b> 143.0	<b>Ch</b> 174.9 ( <b>BP</b> ) <b>I</b>
<b>70d</b>	12	<b>K<sub>1</sub></b> 92.1	<b>K<sub>2</sub></b> 103.1	<b>S<sub>A</sub></b> 155.5		<b>Ch</b> 156.7 <b>I</b>

Tabelle 10: Phasenverhalten der Boronsäureester von Verbindung **69**.

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, kommt es beim Aufheizen der Verbindung **70a** mit kurzer Alkoxykette nur zur Ausbildung einer enantiotropen cholesterischen Phase. Bei höheren Kettenlängen (**70b**, **70c**) wird zusätzlich die  $S_A$ -Phase ausgebildet, die durch Entmischung von aliphatischen und aromatischen Molekülteilen in der Mesophase hervorgerufen wird. Darüber hinaus tritt die  $TGB_A$ -Phase auf. Sie wurde erstmals von J. W. Goodby *et al.*<sup>113</sup> an seitenkettenchiralen Biphenylen beobachtet (Abbildung 7, Seite 6). Bemerkenswert an Verbindung **70b** ist das unter dem Polarisationsmikroskop beobachtbare farbenprächtige schillernde Schauspiel beim Übergang von  $S_A$  zu  $TGB_A$ . Mit höheren Kettenlängen erfolgt eine zunehmende Verbreiterung der  $S_A$ -Phase. Bei **70d** mit einer Kettenlänge von  $n=12$  ist keine  $TGB_A$ -Phase mehr zu beobachten.

Eine Gemeinsamkeit der Verbindungen **70a-70d** ist eine blaue Phase mit dem Pitch im Bereich des UV-Lichts ( $<400$  nm), die sich beim Abkühlen aus dem Isotropen durch die charakteristische paramorphe Textur der cholesterischen Phase zu erkennen gibt; diese Textur ist typisch für cholesterische Phasen, die sich beim Abkühlen aus einer blauen Phase entwickeln. Von **70c** und **70d** wurde eine Bestimmung der HTP vorgenommen. In beiden Fällen war ihr Betrag geringer als  $-1 \mu\text{m}^{-1}$ .

Eine Reihe zu **70a-70d** strukturisomerer Verbindungen, deren einziges Unterscheidungsmerkmal in der Lage des Sauerstoffatoms im C-glycosidisch verknüpften Ring besteht (Abbildung 49), wurde bereits von H.-W. Tunger<sup>51</sup> synthetisiert. Diese Verbindungen weisen alle

einen -OMe-Substituenten statt eines -Me-Substituenten auf, somit entfällt die laterale Hydroxyfunktion. Alle Verbindungen dieser Art bilden nur eine cholesterische Phase aus. Die Ursache der TGB<sub>A</sub>-Phase von **70b** und **70c** muß also in dem zusätzlichen lateralen OH-Substituenten begründet sein.

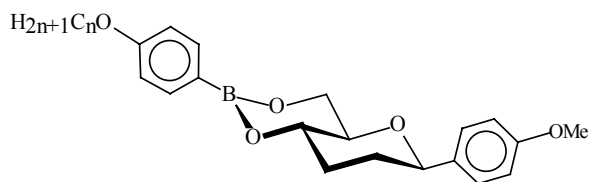


Abbildung 49: Strukturisomere<sup>51</sup> von **70a-70d** mit  $n = 6, 8$  und  $10$ .

Die Lage der Hydroxyfunktion ermöglicht prinzipiell die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung (WBB) zum Ringsauerstoff. Zur Beurteilung, ob tatsächlich eine WBB vorliegt, wurden verschiedene Beobachtungen und Aspekte herangezogen:

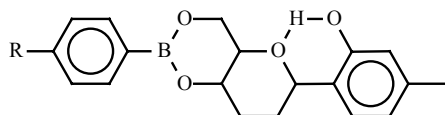
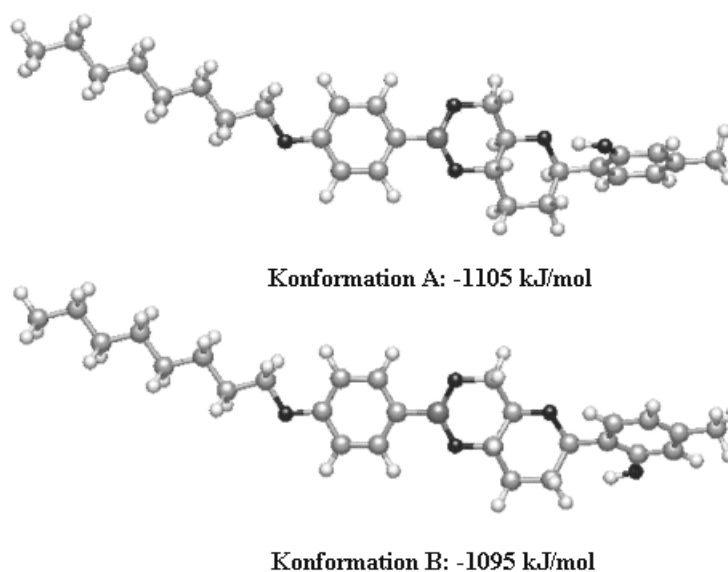


Abbildung 50: Lage des Moleküls bei WBB-Ausbildung.

- Im IR-Spektrum weisen alle Verbindungen (fest in KBr) eine scharfe O-H-Valenzschwingungsbande  $\nu_s$  im Bereich  $3313\text{-}3377\text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser Wert ist typisch für schwache, hauptsächlich elektrostatische O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen<sup>114</sup>. Die Bindungsenergien solcher WBB betragen weniger als 15 kJ/mol.
- Während der Schmelzpunkt von **70a-70d** um ungefähr  $30 - 35\text{ °C}$  höher liegt als bei den Strukturisomeren von H. W. Tunger, zeigen die Klärpunkte im Bereich um  $170\text{ °C}$  keine signifikanten Unterschiede. Dies wäre aber eigentlich zu erwarten, da laterale Substituenten als Störung der kalamitischen Molekülform in der Regel eine Herabsetzung der Mesogenität bewirken<sup>115</sup>. Für phenolische Hydroxyfunktionen wurde ein im Durchschnitt um  $36.5\text{ °C}$  niedrigerer Wert bezüglich der unsubstituierten Verbindung bestimmt<sup>19</sup>. Ein zusätzliches Absinken der Klärpunkte wäre aufgrund des Wechsels von -OMe auf -Me als Substituent zu erwarten. Eine statistische Untersuchung der nematischen Umwandlungstemperaturen mit der Datenbank LiqCryst<sup>21</sup> an 333 Flüssigkristallpaaren, die sich nur in den Substituenten -Me oder OMe unterscheiden, ergibt eine im Mittelwert  $27.4\text{ °C}$  niedrigere Klärtemperatur der Methyl-substituierten Flüssigkristalle mit einer Streuung der Klärtemperatur von  $\pm 17.4\text{ °C}$ . Eine weitere statistische Untersuchung an nematischen Phasen mit der Datenbank LiqCryst konnte zeigen, daß die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von 2-Hydroxyphenyliminen den Klärpunkt um ca.  $47\text{ °C}$  erhöht<sup>19</sup>, wobei dieser Effekt auf die Rotati-

onseinschränkung der Moleküle zurückgeführt wird. Die gefundenen mesogenen Eigenschaften der Verbindungen **70a-70d** lassen sich nur erklären, wenn eine Kompensation der klärpunkt senkenden Faktoren durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung angenommen wird.

- In der Computersimulation (Abbildung 51) besitzt Konformation A, in der ein Abstand des phenolischen Protons zum Ringsauerstoff von 210 pm gemessen wird, gegenüber Konformation B mit einem Abstand von 390 pm eine um  $\Delta H \sim 10$  kJ/mol niedrigere Standardbildungsenthalpie in der Gasphase. Dies kann als Indiz für die Existenz einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung angesehen werden. Der berechnete  $\Delta(\Delta H)$ -Wert von  $\sim 10$  kJ/mol liegt im Bereich einer schwachen WBB.



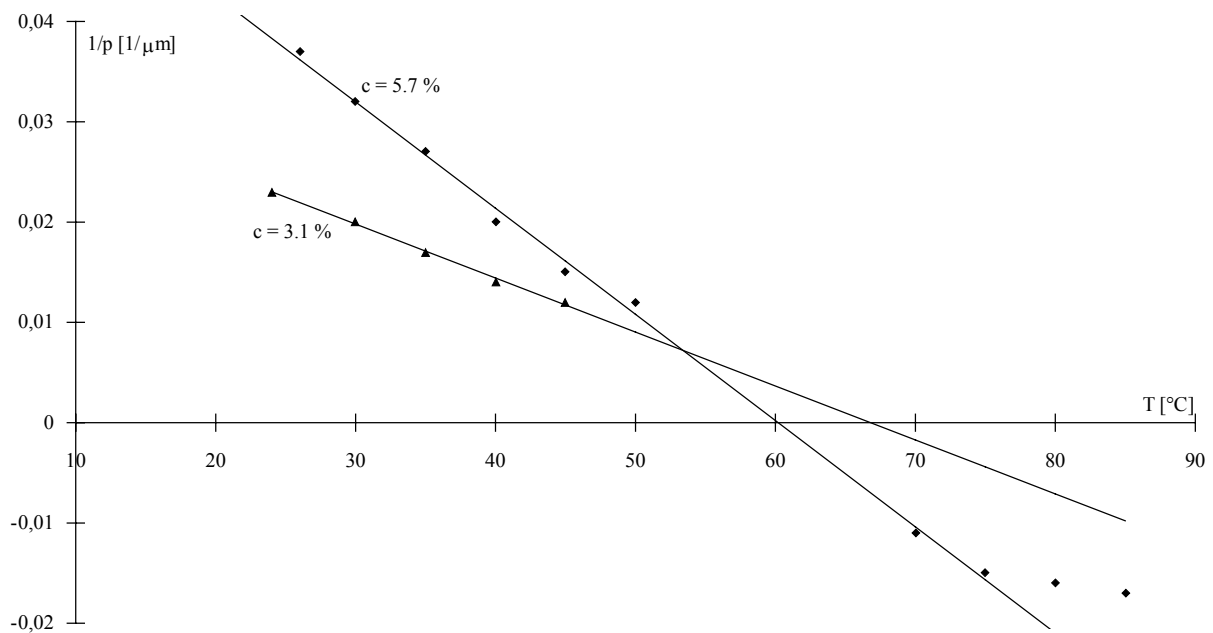
*Abbildung 51: Computersimulation von **70c** bei 25 C° in der Gasphase; Konformation A mit dem phenolischen Proton in Nachbarschaft zum Ringsauerstoff besitzt einen um 10 kJ/mol niedrigeren  $\Delta H$ -Wert als Konformation B, in der das phenolische Proton vom Ringsauerstoff abgewandt liegt.*

Auch wenn der IR-spektroskopische Nachweis einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung in der flüssigkristallinen Phase noch nicht erbracht wurde, weisen die vorliegenden Daten doch auf deren Vorhandensein hin.

Generell können die hier beschriebenen 3,8-disubstituierten Trioxadecalinderivate aufgrund ihrer Struktur dem Dotierstofftyp 2 (kalamitische Moleküle mit einer rigiden mesogenen Zentraleinheit, Seite 11) zugeordnet werden. Werden diese Verbindungen jedoch unter den Aspekten des Torsionswinkelmodells (Typ 4) betrachtet, so stellen die aromatischen Substituenten die Flügelgruppen dar, welche in einem Torsionswinkel  $\Theta$  nahe  $|180^\circ|$  zueinander stehen (Abbildung 51, Konformation A:  $\Theta = -174^\circ$ ). Der auf die nematische Phase wirkende

Torsionswinkel  $\Theta_{\text{eff}}$  (hier:  $\Theta_{\text{eff}} = \Theta + 180$ ) ist dann mit  $+6^\circ$  sehr klein und es sollte somit eine schwache Verdrillung der flüssigkristallinen Phase mit niedriger HTP beobachtet werden, was tatsächlich der Fall ist.

Die Angabe der HTP erfolgt üblicherweise bei  $15^\circ\text{C}$  unter dem Klärpunkt der induziert-cholesterischen Phase. In der Regel ist die HTP unterhalb dieser Temperatur stabil, d.h. die HTP ist weitgehend temperaturunabhängig. Für Mischungen von **70c** in dem Wirtsnematem ZLI 1840 ergab die Untersuchung der Pitchabhängigkeit von der Temperatur jedoch eine empfindliche Temperaturabhängigkeit, wobei es sogar zur Helixinversion kommt. In Diagramm 1 ist die graphische Auftragung der Meßwerte für zwei unterschiedliche Dotierstoffkonzentrationen als reziproker Pitch gegen die Temperatur dargestellt. Unter Helixinversion wird die Zunahme der Helixganghöhe bis zur unendlichen Höhe, was einer unverdrillten nematischen Phase entspricht, und die danach folgende erneute Aufwicklung der Helix mit entgegengesetztem Vorzeichen verstanden. Die Angabe der HTP gilt daher nur bei der Meßtemperatur, bei der sie bestimmt wurde. Im Falle von **70c** beträgt die HTP  $-0.3\ \mu\text{m}^{-1}$  bei  $79^\circ\text{C}$ , während sie bei  $25^\circ\text{C}$  mit  $+0.7\ \mu\text{m}^{-1}$  bestimmt wird.



*Diagramm 1: Auftragung des reziproken Pitches gegen die Temperatur  $T$ . Bei  $c = 3.1\%$  des Flüssigkristalls im Wirtsnematem verhindert die Helixinversion eine Bestimmung des Pitches der cholesterischen Phase oberhalb von  $45^\circ\text{C}$  vollständig. Bei  $c = 5.7\%$  ist der Zusammenhang  $1/p$  zur Temperatur ab  $75^\circ\text{C}$  nicht mehr linear.*

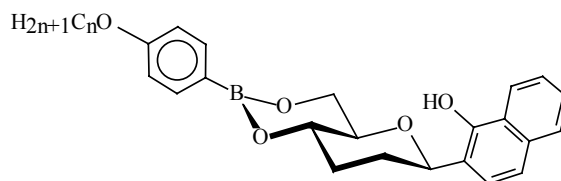
Die Helixinversion von induziert-cholesterischen Phasen wurde schon mit anderen Dotierstoffen beobachtet<sup>24,31,116</sup>. Auch für ein ähnliches Trioxadecalinderivat mit lateralem Fluorsubstituenten wurde ein solches Verhalten berichtet<sup>51</sup>. Für eine temperaturabhängige Helixinversion wird das Vorliegen einer temperaturabhängigen Konformationsänderung des Dotier-

stoffs<sup>24a,117</sup>, oder im Falle der Trioxadecaline die temperaturabhängige Verschiebung von Molekülachsen diskutiert<sup>19,118</sup>.

Bemerkenswert an der vorliegenden Helixinversion ist die aus der graphischen Auftragung zu entnehmende Änderung der Inversionstemperatur ( $1/p = 0$ ,  $p = \infty$ ) von 60 °C auf ca. 67 °C mit der Änderung der Konzentration. Eine auf der Änderung der Konformation der Dotierstoffmoleküle beruhende Helixinversion sollte weitgehend konzentrationsunabhängig sein, solange die Dotierstoffmoleküle nicht bei höheren Konzentrationen miteinander in Wechselwirkung treten. Dieser Effekt, der hier bei niedrigen Konzentrationen auftritt, ist noch zu erklären. Die für eine genaue Untersuchung dieses Phänomens notwendigen weiteren Pitchmessungen bei unterschiedlichen Konzentrationen stehen noch aus.

### *Eigenschaften der Boronsäureester des (2-Hydroxy-naphthyl)- $\beta$ -C-glycosids 63*

Das Diol **63** wurde ebenfalls mit 4-Alkoxyphenylboronsäuren unterschiedlicher Kettenlänge verestert (Tabelle 11):



Nr.	n	Phasenverhalten
<b>71a</b>	1	<b>K</b> 204.7 <b>I</b>
<b>71b</b>	4	<b>K</b> <sub>1</sub> 115 ( <b>Ch</b> 152.7) <b>K</b> <sub>2</sub> 180.5 <b>I</b>
<b>71c</b>	8	<b>K</b> <sub>1</sub> 128.4 <b>S</b> <sub>A</sub> 168 <b>I</b>

Tabelle 11: Phasenverhalten der Boronsäureester von Verbindung **63**.

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, daß für diese Boronsäureester eine bestimmte Kettenlänge erforderlich ist, um flüssigkristalline Eigenschaften zu entwickeln. Während die Methoxykette noch zu kurz ist, zeigt **71b** mit einer Butyloxykette eine monotrope cholesterische Phase. Bei einer Kettenlänge von  $n=8$  kommt es zur Ausbildung einer enantiotropen flüssigkristallinen Phase. Da sowohl die höhere Kettenlänge als auch der Naphthylrest die Entmischung von aliphatischen und aromatischen Molekülteilen fördern, wird statt einer cholesterischen Phase eine  $S_A$ -Phase beobachtet.

Die Verbindungen **71a-c** zeigen offensichtlich eine nicht so stark ausgeprägte Flüssigkristallinität wie die Substanzen der Reihe **70**. Auch das Auftreten weiterer chiraler Phasen wie der  $TGB_A$ -Phase oder blauer Phasen wird nicht beobachtet. Allerdings induzieren **71b** und **71c** im Kontakt mit N IV neben der cholesterischen auch eine blaue Phase.

Für Verbindung **71a** wurde eine niedrige HTP von  $+1 \mu\text{m}^{-1}$  bestimmt. Wie bereits bei Verbindung **70c** geschehen, kann auch in diesem Fall eine Beziehung der HTP zur Molekülstruktur über das Torsionswinkelmodell hergestellt werden. Demnach ist bei einer kleinen, positiven HTP auch ein kleiner, positiver Torsionswinkel zu erwarten. Der Torsionswinkel der aromatischen Substituenten von **71a** wird im wesentlichen durch die Rotation um die C-glycosidische Bindung dominiert. Tabelle 12 zeigt die Computersimulationen der möglichen Rotamere um diese Bindung. Ein viertes Rotamer, dessen phenolische OH-Funktion wie beim Rotamer A oberhalb des Decalingerüsts, aber vom Ringsauerstoff weggedreht ist, stellt in der Computersimulation kein Energieminimum dar und kann daher nicht erfasst werden.

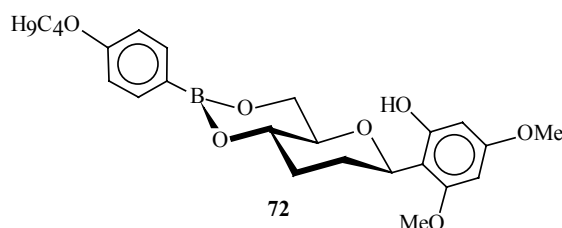
	Rotamer A	Rotamer B	Rotamer C			
Nr.	$\Delta H_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	$\Delta H_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	$\Delta H_f^\circ$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]
<b>71a</b>	-797.97	-166	-787.00	-177	-791.82	+156

Tabelle 12: Die Graphiken zeigen die Lage des 2-Hydroxynaphthylrestes relativ zum Decalingerüst (das nur teilweise dargestellt ist) in den unterschiedlichen Rotameren. Zu den Rotameren sind die jeweiligen  $\Delta H_f^\circ$  und  $\Theta$ -Werte aus den Computersimulationen angegeben.

Das Rotamer A ist um ca. 6 kJ/mol stabiler als die anderen Rotamere. Daher sollte **71a** überwiegend in dieser Konformation vorliegen und somit die entscheidende Bedeutung für den Torsionswinkel zwischen den aromatischen Substituenten besitzen. Mit  $\Theta = -166^\circ$  ergibt sich  $\Theta_{\text{eff}} = +14^\circ$ . Damit entsprechen die Annahmen über den Torsionswinkel auf der Basis des Torsionswinkelmodells sowohl in der Größenordnung als auch mit dem positiven Vorzeichen dem kalkulierten Torsionswinkel  $\Theta_{\text{eff}}$ .

### **Eigenschaften der Boronsäureester des 1'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4',6'-dimethoxybenzols 64**

Die Veresterung des Diols **64** mit 4-Butyloxyphenylboronsäure ergab keine flüssigkristalline Verbindung (Abbildung 52). Offensichtlich stellt die Methoxyfunktion als zweiter lateraler Substituent eine so große Störung der calamitischen Struktur dar, daß keine Mesophasen mehr ausgebildet werden können.



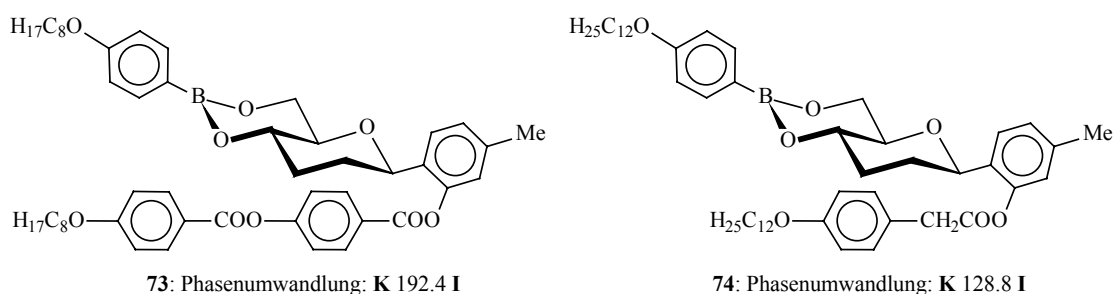
Phasenumwandlung: K 169 I

Abbildung 52: nicht-flüssigkristalliner Boronsäureester (**72**)

### **Einfluß der Veresterung der phenolischen Hydroxyfunktion**

Zur Synthese eines endständig lateral substituierten Y-Mesogens wurde die phenolische Hydroxyfunktion von Verbindung **70c** mit der zweikernigen Carbonsäure **3** nach der DCC-Methode verestert. Das Produkt **73** ist ein kristalliner Feststoff ohne flüssigkristalline Eigenschaften (Abbildung 53).

Verbindung **74** ist das Veresterungsprodukt von **70d** mit 4-Dodecyloxyphenyllessigsäure, bei dem die Flügelgruppe aufgrund der zusätzlichen CH<sub>2</sub>-Gruppe über einen flexibleren Spacer mit dem Decalingerüst verbunden ist.



**73**: Phasenumwandlung: K 192.4 I

**74**: Phasenumwandlung: K 128.8 I

Abbildung 53: nicht-flüssigkristalline endständig lateral substituierte Decalinderivate.

Offenbar ist die starre Anbindung des voluminösen Decalingerüsts an den Aromaten durch die C-C-Bindung auch mit einem flexiblen Spacer in der seitlichen Flügelgruppe sterisch zu ungünstig, um eine Anordnung der Molekülteile zu gestatten, die zur Ausbildung flüssigkristalliner Eigenschaften notwendig ist.

## 4.2 2,5-disubstituierte Tetrahydropyranerivate

So empfindlich die Decalinderivate in Hinsicht auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften schon auf kleine Veränderungen in der Struktur reagieren, so robust erscheinen die 2,5-*trans*-disubstituierten, C-arylierten Tetrahydropyrane (THP). Zwar werden auch hier bei Strukturvariationen unterschiedliche Mesophasen gefunden, wie z.B. S<sub>A</sub> oder S<sub>C</sub>, cholesterische und blaue Phasen<sup>86b</sup>, aber sensible Phänomene wie TGB-Phasen, Helixinversionen oder reentrante Phasen (Mesophasen, die bei kontinuierlicher Temperaturveränderung nach ihrem Verschwinden nochmals wiederkehren) wurden noch nicht beobachtet.

Für die THP-Synthese aus Glycalen der Pentosereihe gelten bezüglich der C-C-Knüpfung dieselben Überlegungen, die schon bei den Decalinen angestellt wurden: die Ferrier-Reaktion führt in bestenfalls moderaten Ausbeuten zu Anomerengemischen und zahlreichen Nebenprodukten. Auch die Alternativen für die C-C-Bindungsbildung entsprechen denen der Decaline, jedoch ist die Einsatzmöglichkeit von Glycalen aus Pentosen als Edukte wesentlich seltener untersucht worden als die des Glucals.

### 4.2.1 Synthese der C-Arylglycoside

Zur Darstellung der Tetrahydropyranerivate wurde die Eignung dreier unterschiedlicher Methoden zur Synthese von  $\beta$ -C-Arylglycosiden überprüft. So wird zuerst von Untersuchungen zur Ferrier-Reaktion berichtet, dann die Übergangsmetallkatalysierte C-Arylierungsmethode von D. Sinou *et al.*<sup>98</sup> vorgestellt und schließlich wird die Eignung der bereits an den Trioxadecalinen durchgeführten O-C-Umlagerungsreaktion mit phenolischen Substraten geprüft.

#### *Untersuchungen zur Ferrier-Reaktion*

Die Nutzung der Ferrier-Reaktion zur Synthese von C-Arylglycosiden wurde zuerst von G. Gryniewicz *et al.*<sup>87a</sup> mit 4-Methoxybenzol durchgeführt (die falsche Identifikation des in 70 %-iger Ausbeute entstandenen Reaktionsprodukts als  $\alpha$ -Anomer wurde von G. Casiraghi *et al.*<sup>119</sup> berichtigt).



Die zunächst berichtete gute Ausbeute dieser Reaktion konnte in weiteren Arbeiten trotz Optimierung der Reaktionsbedingungen mit 15-35 % nicht bestätigt werden<sup>51,86b120</sup>.

Eine günstigere Situation kann bei der Ferrier-Reaktion des Xylals (**17**) gefunden werden. Die niedrige Ausbeute von ca. 20 % ( $\alpha/\beta = 1:1$ )<sup>86b</sup> wurde durch Verwendung eines besser geeigneten Lewis-Säure-Katalysators mit 45 % ( $\alpha/\beta = 1:1$ ) mehr als verdoppelt<sup>121</sup>. Da jedoch nur das  $\beta$ -Anomer zur Synthese kalamitischer Flüssigkristalle verwendet werden soll und die C-Arylglycosylierung von Xylal keine Stereoselektivität aufweist, wurde eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Von der Seite des Aromaten aus betrachtet handelt es sich bei dieser Ferrier-Reaktion um eine elektrophile Substitution am Aromaten ( $S_EAr$ ) im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung. Durch Derivatisierung des Aromaten mit einer Abgangsgruppe, die in einer Ipso-Substitution vom Elektrophil ersetzt wird, kann die Reaktivität des aromatischen Substrats gesteigert und die Reaktion unter mildereren Bedingungen durchgeführt werden. Als Abgangsgruppen werden häufig die Alkylverbindungen der Kohlenstoffhomologen aus der vierten Hauptgruppe verwendet<sup>122</sup>. Da die bei Ipso-Substitutionen oft verwendete Trimethylsilylgruppe bei der Ferrier-Reaktion von **17** mit 4-Methoxyphenyltrimethylsilan keine Verbesserung gegenüber Methoxybenzol bewirkt<sup>121</sup>, wurde die wesentlich reaktivere Tributylzinngruppe eingesetzt. Die Darstellung tributylstannierter Aromaten erfolgt in einer Reaktion, die der Grignardreaktion ähnelt (Abbildung 54), aber auch palladiumkatalysierte Synthesen sind bekannt<sup>123</sup>; die Reinigung kann durch Destillation oder Säulenchromatographie erfolgen.

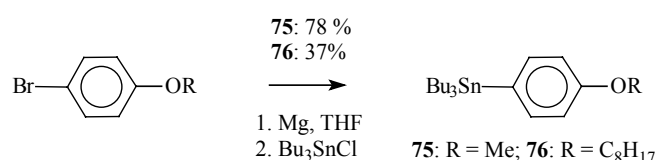


Abbildung 54: Darstellung aromatischer Tributylzinnverbindungen.

In vorangehenden Testansätzen zur Ferrier-Reaktion mit unterschiedlichen Katalysatoren hatte sich gezeigt, daß bei Verwendung einer 2.2 molaren Lösung von Zinkchlorid-Diethyletherat ( $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) in Dichlormethan als Lewis-Säure nur wenige Nebenprodukte entstehen. Die deutlich stärkere Lewis-Säure  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  führt zu ähnlich geringer Zersetzung des Edukts, jedoch kann im Dünnschichtchromatogramm der Verlust der Stereoselektivität unter Bildung eines Anomerengemisches im Verhältnis ca. 1:1 beobachtet werden. Tatsächlich wurde mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  als Lewis-Säure, die in 2-3 Stunden tropfenweise in äquimolarer Menge zugegeben werden muß, nicht nur eine Ausbeute von 74 % des C-Glycosids erhalten, sondern es wurde ausschließlich das  $\beta$ -Anomer gebildet (Abbildung 55).

Da **17** in der stabileren  ${}^5H_4$ - (D)-Konformation vorliegt, kommt es wahrscheinlich nach der C-C-Bindungsbildung zu **75** zu einer Invertierung des Ringes in die stabilere Konformation mit den Substituenten in äquatorialer Lage ( ${}^0H_5$ - (D)-Konformation).

Eine Wiederholung der Reaktion mit 4-Octyloxyphenyltributylzinn **76** ergab eine anomereneine Ausbeute von 43 %; in einer weiteren Mischfraktion von 8 % konnte im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum das  $\alpha$ -Anomer nachgewiesen werden. Die Auswertung der Integrale ergab ein Anomenenverhältnis  $\alpha/\beta = 1:1.8$ , womit sich bezogen auf die Gesamtmenge der C-Glycosylierungsprodukte ein Anomenenverhältnis  $\alpha/\beta \sim 1:18$  errechnen läßt.

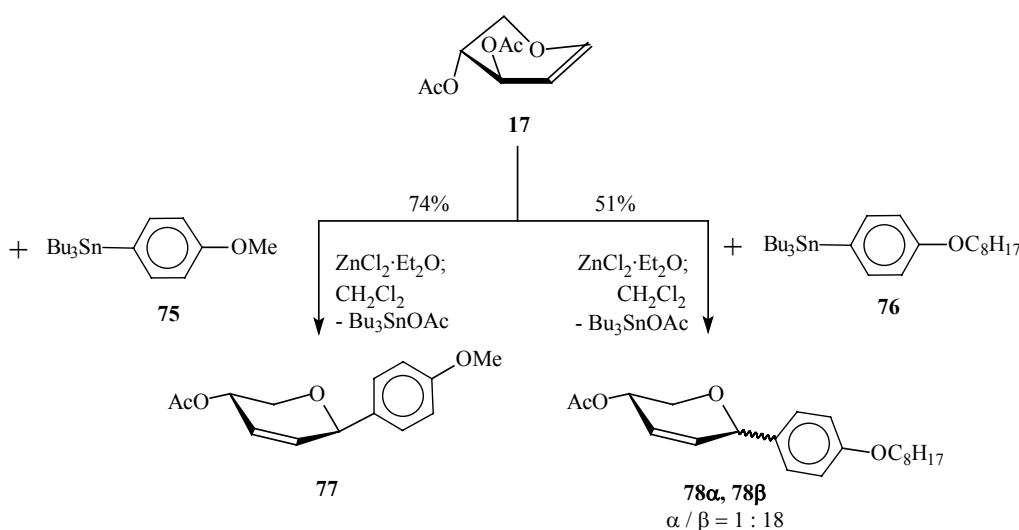


Abbildung 55: Ferrier-Reaktion von **17** mit Aryltributylstannanen.

An dieser Stelle sei nicht verschwiegen, daß die Reaktion in unerwarteter Weise empfindlich von der Qualität der Lewis-Säure abhängig ist. So läuft die Reaktion bei Einsatz älterer Chargen der  $(ZnCl_2 \cdot Et_2O)$ -Lösung wie beschrieben stereoselektiv in hoher Ausbeute ab, während frisch vom Hersteller (E.Merck) erhaltene Lösungen schlechte Ausbeuten ohne Stereoselektivität erbringen; im Falle der Ferrier-Reaktion mit 4- $H_{17}C_8OPh-SnBu_3$  wurden nur 12 % des  $\beta$ -Anomers neben 14 % des  $\alpha$ -Anomers erhalten. Es erscheint naheliegend, hier eine partielle Hydrolyse der älteren Chargen durch Luftfeuchtigkeit anzunehmen, die zu einer geringeren Aktivität des Katalysators führt. In Testansätzen hat sich gezeigt, daß durch Zugabe von Essigsäure zur frischen Katalysatorlösung (Mischungsverhältnis 1:30) die bevorzugte Bildung des  $\beta$ -C-Glycosids bei nur geringen Mengen an  $\alpha$ -C-Glycosid und wenig Nebenprodukten herbeigeführt werden kann.

Die Stereoselektivität der in Abbildung 55 gezeigten Ferrier-Reaktion mit tributylstannylierten Aromaten kann mit einem von S. Danishefsky *et al.*<sup>81</sup> vorgeschlagenen (*anti*-)  $S_N2'$ -Reaktionsmechanismus erklärt werden, wobei hier allerdings ein Angriff des Nucleophils *syn* zur allylischen Acetatgruppe erfolgen muß; gemeinsam ist die axiale Bindungsbildung (Abbildung 56).

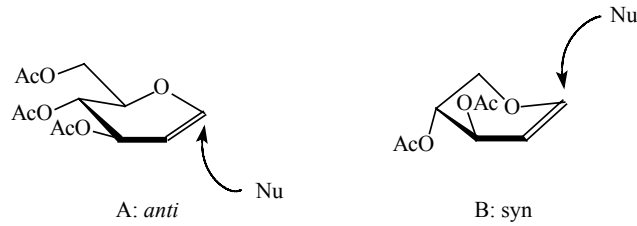


Abbildung 56: Anti-Angriff von Nucleophilen (z.B. Allyltrimethylsilan) auf Glucal im Rahmen eines  $S_N2'$ -Mechanismus nach S. Danishefsky et al.<sup>81</sup> (A) und syn-Angriff auf Xylal (z.B. 4-MeOPh-SnBu<sub>3</sub>, Ethinyltrimethylsilan) mit jeweils axialer Bindungsbildung (B).

Xylal (**17**) und Arabinal (**23**) geben in der Ferrier-Reaktion mit 4-Methoxybenzol jeweils ein 1:1-Anomerengemisch der gleichen C-Glycoside in identischer Ausbeute<sup>86b</sup>. Da beide Glycale sich nur in der Lage der 3-Acetoxygruppe unterscheiden, ist dieses Ergebnis so zu verstehen, daß in beiden Fällen ein  $S_N1'$ -Reaktionsmechanismus vorliegt, der über das identische Allylcarboxoniumion verläuft. Im Gegensatz dazu weist die Ferrier-Reaktion mit tributylstannylierten Aromaten eine recht hohe Stereoselektivität auf, weshalb hier ein  $S_N2'$ -Reaktionsmechanismus diskutiert werden kann.

Die  $\beta$ -anomeren Ferrierprodukte des Xylals wurden anschließend hydriert und deacetyliert:

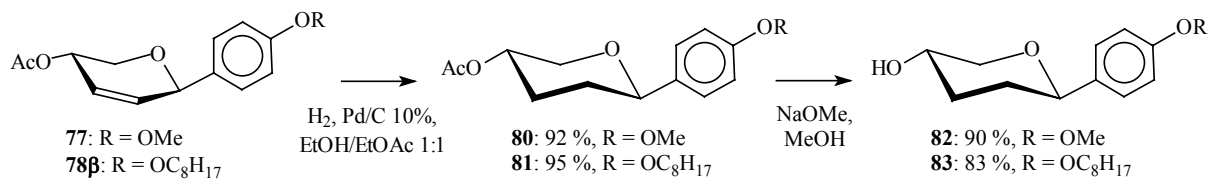


Abbildung 57: Hydrierung und Deacetylierung der  $\beta$ -anomeren Ferrierprodukte des Xylals.

Der Versuch einer Ferrier-Reaktion mit dem Glucal **5** und 4-MeOPh-SnBu<sub>3</sub> (**75**) unter ZnCl<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O-Katalyse ergab keine Umsetzung; offenbar ist ZnCl<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O eine zu milde Lewis-Säure für diese Umsetzung. Der Einsatz von BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O führte (wie beim Xylal) zur Bildung eines 1:1-Anomerengemisches der C-Glycoside in 71 %-iger Ausbeute (Abbildung 58).

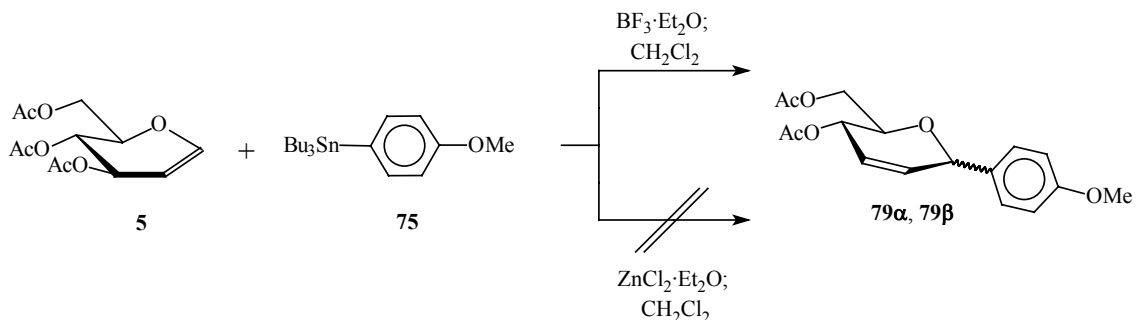


Abbildung 58: Ferrier-Reaktion des Glucals **5** mit 4-MeOPh-SnBu<sub>3</sub>.

Die Konfigurationszuordnung aller Produkte erfolgte aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die für alle beschriebenen Anomere mit den Literaturdaten<sup>51,86b,121</sup> übereinstimmen.

### Übergangsmetallkatalysierte C-Arylglycosylierung mit Grignard-Reagenzien

D. Sinou *et al.*<sup>98</sup> beschreiben eine vollständig regio- und stereoselektive Synthesemethode von  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Arylglycosiden. Dabei handelt es sich um eine übergangsmetallkatalysierte Substitution an allylischen Substraten mit aromatischen Grignardverbindungen unter C-C-Bindungsbildung. Abbildung 59 zeigt den von Sinou vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus am Beispiel eines Glucalderivats.

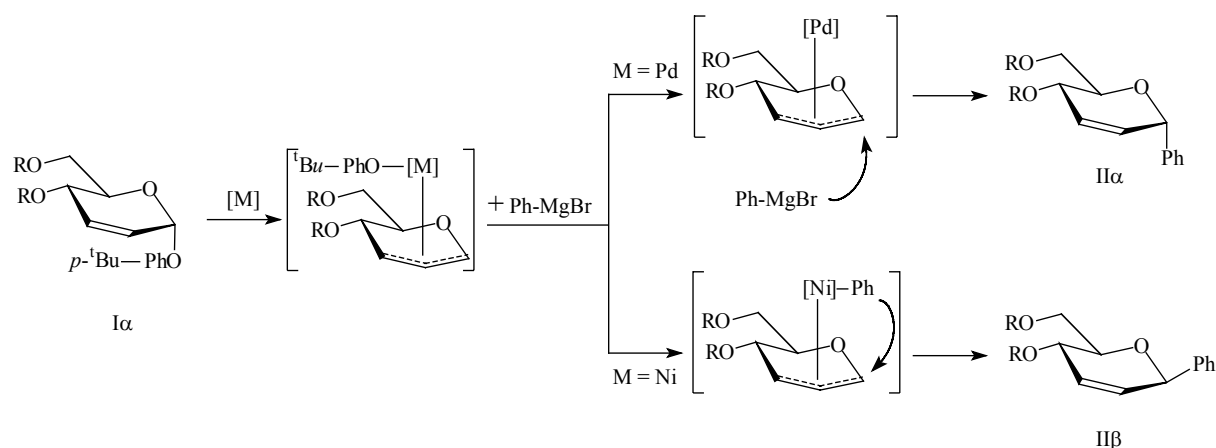


Abbildung 59: Vorschlag eines Reaktionsmechanismus der übergangsmetallkatalysierten C-Arylglycosylierung von Sinou *et al.*<sup>98</sup>. Die Stereoselektivität kann durch die Wahl des Katalysators determiniert werden.

Zunächst addiert sich ein Pd(0)- oder Ni(0)-Komplex oxidativ an das ungesättigte Monosaccharidderivat I $\alpha$ , wobei unter Inversion der Konfiguration ein  $\pi$ -Allylkomplex gebildet wird. Im Falle des Allyl-Nickelintermediats kommt es dann zu einem Metallaustausch mit dem Grignardreagenz unter Bildung eines ( $\pi$ -Allyl)-(Aryl)-Nickelkomplexes, der in einer reduktiven Eliminierung das  $\beta$ -C-Arylglycosid bildet. Die Reaktion verläuft somit insgesamt unter Inversion der Konfiguration. Das Allyl-Palladiumintermediat hingegen führt zur C-C-Knüpfung unter Retention der Konfiguration, weshalb ein direkter Angriff des Grignardreagenzes von der dem Palladium abgewandten Kohlenhydratseite angenommen wird.

Der generelle Vorteil der beschriebenen Methode gegenüber der Ferrier-Reaktion besteht in der Einsatzmöglichkeit von Aromaten, deren Substituenten nur einen schwach aktivierenden Effekt besitzen oder den Aromaten für eine  $S_EAr$ -Reaktion sogar desaktivieren (z.B. -Me, -Cl). Eine wesentliche Limitierung stellt hierbei die Stabilität der Substituenten gegenüber dem Grignardreagenz dar.

Zum erstmaligen Einsatz eines Pentopyranosederivats als Glycosyldonor in der beschriebenen C-C-Verknüpfungsmethode wurde 4'-*tert*-Butylphenyl-4-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-*glycero*-pent-2-eno-pyranosid (**86**) synthetisiert (Abbildung 60).

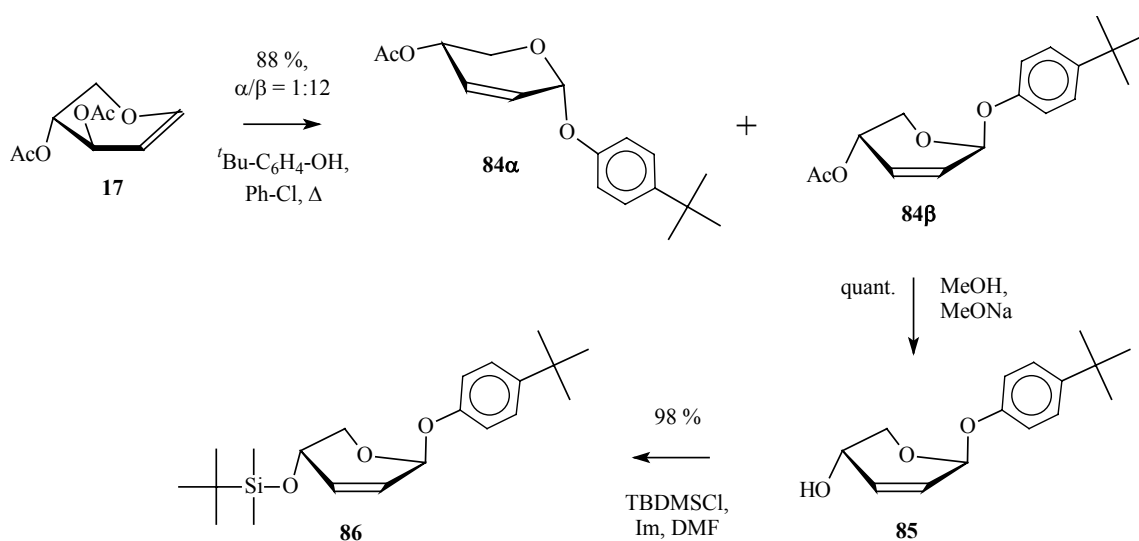
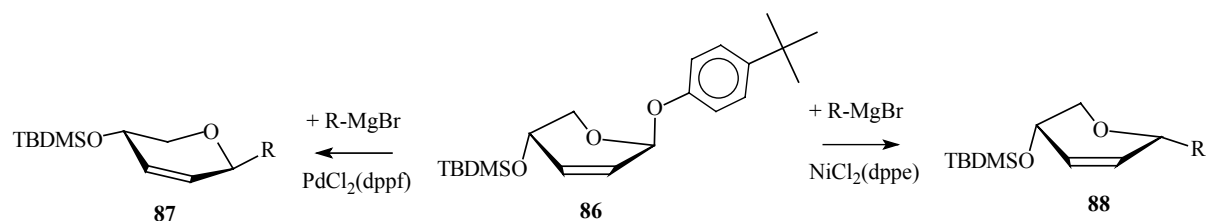


Abbildung 60: Synthese von **86** als Edukt für die C-Arylglycosylierungsmethode nach Sinou<sup>98</sup>.

Die Darstellung von 4'-*tert*-Butylphenyl-4-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-*glycero*-pent-2-eno-pyranosid (**84 $\beta$** ) aus **17** gelingt in guter Ausbeute von 88 %. Das Anomerengemisch ( $\alpha/\beta = 1:12$ ) kann säulenchromatographisch getrennt werden. Alternativ dazu ist eine Umkristallisation (Ausbeute  $\beta = 61$  %) möglich. Für die Hydroxyfunktion an C-4 muß eine Schutzgruppe verwendet werden, die inert gegenüber dem stark basischen Grignardreagenz ist. Daher wird nach basischer Deacetylierung mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid basisch verethert. Die Darstellung von **86** als Schlüsselverbindung für die C-C-Knüpfung mit unterschiedlichen Aromaten gelingt somit unproblematisch über drei Stufen mit 80 %-iger Ausbeute. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die an **86** durchgeführten C-C-Knüpfungen.



Nr.	R	Zeit [Std.]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
<b>87a</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1	25	80
<b>87b</b>	2-Naphthyl-	1	25	67
<b>87c</b>	4-H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1	25	60
<b>88a</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	20	-40	0*
<b>88b</b>	2-Naphthyl-	20	-40	0**

Tabelle 13: Übersicht der C-C-Verknüpfungsreaktionen an **86**. \*Es konnten 70 % des Edukts zurückgewonnen werden. \*\*Nur Zersetzungsprodukte.

Neben der Synthese von 1,4-bisäquatorialen Verbindungen wurde auch die Darstellung von 1,4-*cis*-substituierten Kopplungsprodukten untersucht. Als Katalysatoren wurden PdCl<sub>2</sub>(dppf) und NiCl<sub>2</sub>(dppe) eingesetzt (dppf = 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen, dppe = 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan). Die Konfiguration der Produkte, die am Ende des Kapitels diskutiert wird, entspricht den Erwartungen aufgrund des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Sinou. Die Pd-katalysierten Reaktionen erbringen gute Ergebnisse mit stereoselektiver C-C-Bindungsbildung, in allen Fällen wurde nur die Bildung des erwarteten β-Anomers beobachtet. Während **87a** durch die Ferrier-Reaktion nicht zugänglich ist, wäre für das Naphthalinderivat ein komplexes Produktgemisch evtl. mit Mehrfachsubstitutionen in unterschiedlichen Positionen des Naphthalins zu erwarten, keineswegs aber ein einheitliches Produkt. Hingegen waren die Umsetzungen mit NiCl<sub>2</sub>(dppe) nicht erfolgreich. Diese sind sensibel von der Wahl der jeweils geeigneten Reaktionstemperatur abhängig<sup>124</sup>, da es sonst zu keiner Umsetzung oder zur Zersetzung kommen kann. Eine Optimierung der Reaktionen wurde jedoch nicht durchgeführt. So wurde im Falle von **88a** nur das Edukt in 70 %-iger Ausbeute zurückerhalten. Statt des gewünschten Produktes **88b** konnten nur zahlreiche Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Nach der Desilylierung der Kupplungsprodukte können diese in homogener Phase mit einem Rhodiumkatalysator hydriert werden<sup>125</sup>. Es handelt sich um einen dem Wilkinsonkatalysator verwandten Katalysatortyp, der in Lösung aus dem Diolefin-Komplex [Rh(I)(COD)Cl]<sub>2</sub> durch Zugabe des Liganden dppb (1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan) entsteht. Bei der Reaktion ist äußerst starkes Rühren erforderlich, um einen optimalen Kontakt der Lösung mit der Wasserstoffatmosphäre zu gewährleisten. Es ist daher notwendig, mit einem Magnetrührer auf höchst möglicher Umdrehungszahl zu arbeiten, der in einem Winkel von 45°-90° aufgestellt ist, so daß das teilweise aus der Lösung ragende Magnetrührstäbchen die Lösung stark auf-

wirbelt. Andernfalls ist keine Reaktion zu verzeichnen. Als sicheres Zeichen für das Fortschreiten der Reaktion kann die Farbreaktion angesehen werden, in der die anfangs klare, rötlich-braune Lösung unter Eintrübung eine orange-gelbe Farbe erhält. Unverzichtbar für das Gelingen der Reaktion ist ebenfalls das sorgfältige Entgasen der Lösungsmittel, der Edukte und des Liganden unter Schutzgas im Ultraschallbad.

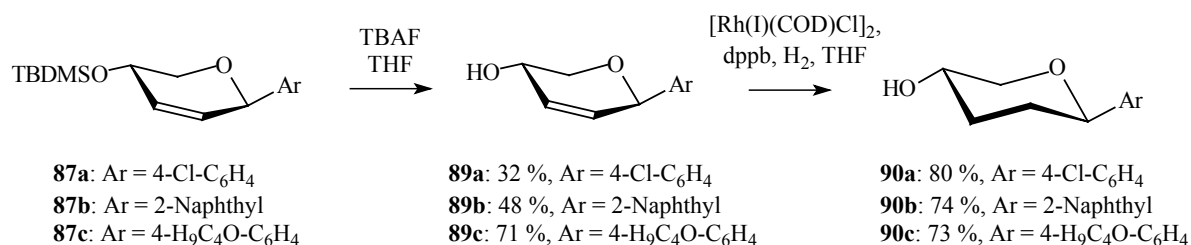


Abbildung 61: Desilylierung und Hydrierung der Kupplungsprodukte.

Die Konfigurationsbestimmung der Kupplungsprodukte wurde über die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der hydrierten Verbindungen durchgeführt. Charakteristisch für die β-C-Glycoside sind die großen bisaxialen Kopplungskonstanten  $J_{1,2ax} \approx 11$  Hz und  $J_{4,5ax} \approx 10-11$  Hz, die eindeutig belegen, daß diese Verbindungen eine <sup>4</sup>C<sub>1</sub>(D)-Sesselkonformation mit den Substituenten in *trans*-diäquatorialer Lage aufweisen.

Die Konfigurationsbestimmung der ungesättigten 4-*tert*-Butylphenylglycoside **84β**, **85** und **86** erfolgte über **91**, dem Hydrierungsprodukt von **85** (Abbildung 62). Diese β-glycosidisch verknüpften Verbindungen zeigen aufgrund des anomeren Effektes eine Ringinversion, wie aus den kleinen Kopplungen  $J_{1,2ax} = 2.5$  Hz,  $J_{1,2eq} = 2.5$  Hz,  $J_{4,5ax} = 2.0$  Hz,  $J_{4,5eq} = 2.5$  Hz zu erkennen ist. Die Substituenten liegen somit 1,4-*trans*-diaxial, der Ring weist eine <sup>1</sup>C<sub>4</sub>(D)-Konformation auf.

Die Konfiguration des ungesättigten 4-*tert*-Butylphenyl-glycosids **84α** wurde durch Hydrierung der Substanz bestätigt. Die Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie die Kopplungskonstanten zeigen jedoch nur geringe Abweichungen von den Spektren entsprechender Glycoside<sup>77b</sup> (z.B. **92α**, siehe Seite 74).

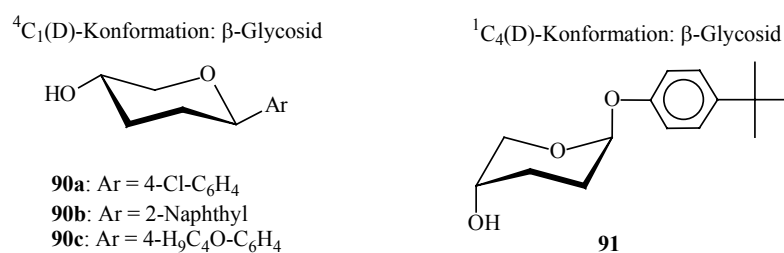


Abbildung 62: Konfigurationen und Konformationen der hydrierten Verbindungen.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich Konfiguration und Konformation bestätigen die Ergebnisse, die bereits von A. Hartwig<sup>77b</sup> an *O*- und *C*-Glycosiden von 2,3-Didesoxy-pentopyranosen gewonnen wurden.

### *O*-*C*-Umlagerungen an Phenylpentopyranosidderivaten

Die schon an Glucal **5** erprobte *C*-Glycosidsynthese durch *O*-*C*-Umlagerung von Arylglycosiden wurde auf das Xylal **17** übertragen (Abbildung 63). Die thermische Ferrier-Reaktion mit 3-Methylphenol ergibt das ungesättigte 3-Methylphenyl-4-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-*D*-glycero-pent-2-eno-pyranosid (**92 $\alpha$** , **92 $\beta$** ). Nach säulenchromatographischer Reinigung können die Anomere getrennt hydriert und der Umlagerung unterzogen werden. In Testansätzen zeigte sich, daß  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und Trifluormethansulfonsäure nur komplexe Produktgemische unter Zersetzung des Eduktes ergeben. Unter weiteren getesteten Lewis-Säuren erwies sich TMSOTf als am besten geeignet, die Umlagerungsreaktion zu katalysieren.

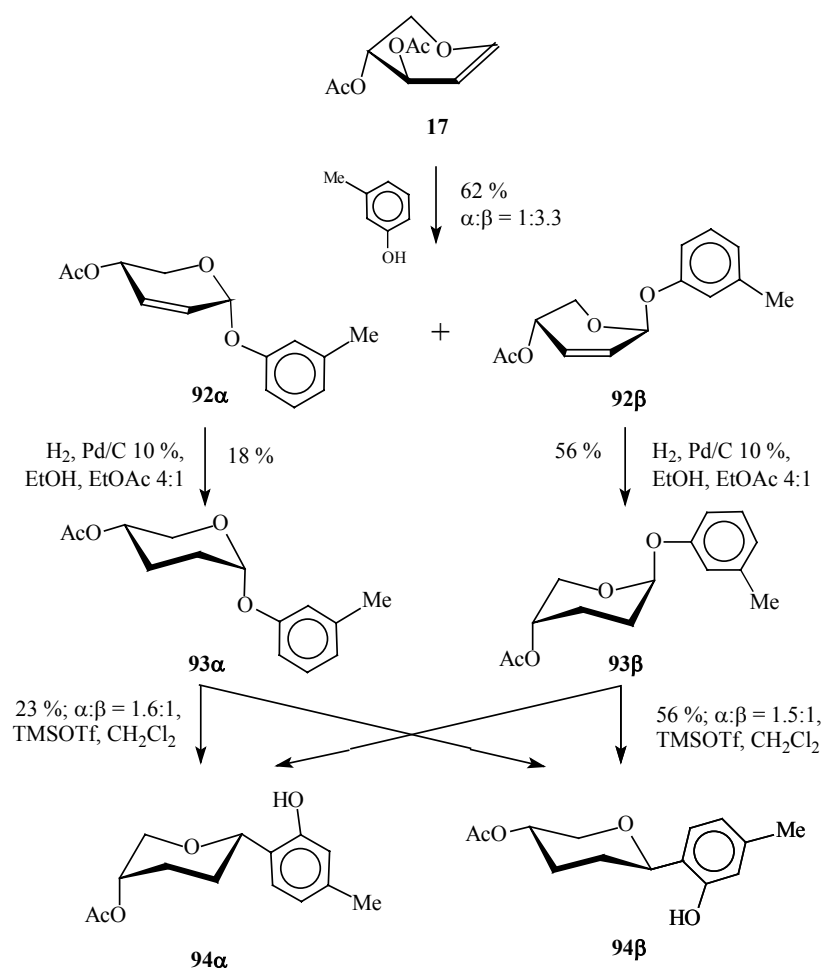


Abbildung 63: *C*-Arylglycosylierungen durch *O*-*C*-Umlagerung an Pentopyranosidderivaten.



Bei der getrennten Umsetzung der anomerereinen *O*-Arylglycoside **93 $\alpha$**  und **93 $\beta$**  wurde jeweils die Bildung der anomeren *C*-Glycoside **94 $\alpha$**  und **94 $\beta$**  im Verhältnis  $\alpha/\beta \sim 3:2$  beobachtet. Dieses Ergebnis ist überraschend, da bei der Umlagerung der Hex-2-eno-pyranoside (übereinstimmend mit der Literatur, in der hauptsächlich die bevorzugte Bildung der  $\beta$ -konfigurierten *C*-Arylglycoside bei der Umlagerung beschrieben wird) nur die Entstehung der  $\beta$ -anomeren Reaktionsprodukte stattfindet.

Das gefundene Anomerenverhältnis erweist sich als unabhängig von der Konfiguration des Eduktes. Allerdings wurde bei der Verwendung des  $\alpha$ -konfigurierten *O*-Arylglycosids eine starke Abnahme der Gesamtausbeute festgestellt.

Aufgrund dieses Mangels an Stereoselektivität wurde die Umlagerungsreaktion an dem ungesättigten Glycosid **92 $\beta$**  untersucht. Gemäß der von K. K. Balasubramanian *et al.*<sup>101</sup> an Hex-2-eno-pyranosiden vorgenommenen Umlagerungsreaktionen ist hier eine paritätische Entstehung der Anomere zu erwarten. Für **92 $\beta$**  wurde jedoch das Entstehen nur des  $\alpha$ -anomeren Umlagerungsprodukts **95** in 41% Ausbeute beobachtet. Unter mehreren getesteten Katalysatoren war in diesem Fall  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  am effektivsten (Abbildung 64).

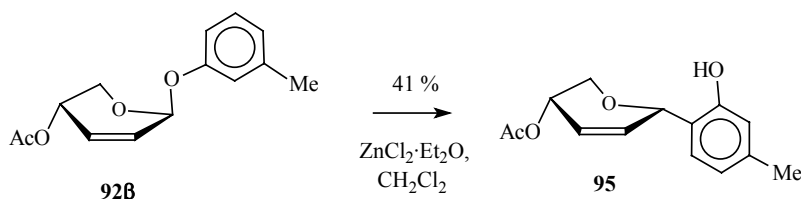


Abbildung 64: *C*-Arylglycosylierung durch *O*-*C*-Umlagerung an **92 $\beta$** .

Die Bestimmung der Konfigurationen erfolgt an den hydrierten Verbindungen der Pentopyranosederivate. Wieder zwingt bei den *O*-Arylglycosiden der anomere Effekt den Substituenten an C-1 in die axiale Position, was im Falle der  $\beta$ -Anomeren zur Inversion des Sechsrings in die  ${}^1\text{C}_4(\text{D})$ -Konformation führt. Das H-4 der  $\beta$ -anomeren Verbindung **93 $\beta$**  zeigt daher die typischen kleinen Kopplungskonstanten zu den Protonen an C-5 ( $J_{4,5\text{ax}} = 2.3$  Hz,  $J_{4,5\text{eq}} = 2.3$  Hz). H-1 hingegen gibt als Signal nur noch ein breites Singulett, dessen sehr kleine Kopplungen zu den Protonen an C-2 nicht aufgelöst sind. Bei dem  $\alpha$ -Anomer **93 $\alpha$** , das bevorzugt in der  ${}^4\text{C}_1(\text{D})$ -Konformation vorliegt, kann eine große Kopplung des axialen H-4 zum axialen H-5 beobachtet werden, H-1 weist nur kleine Kopplungen zu den Protonen in 2-Position auf ( $J_{4,5\text{ax}} = 8.0$  Hz,  $J_{4,5\text{eq}} = 4.8$  Hz,  $J_{1,2\text{ax}} = 2.6$  Hz,  $J_{1,2\text{eq}} = 2.6$  Hz).

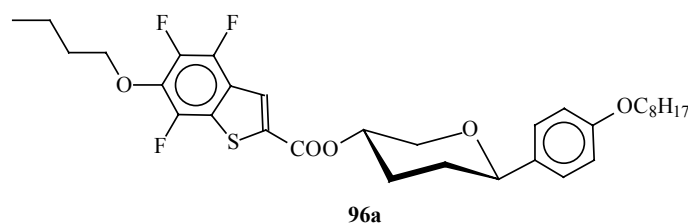
Im Falle der *C*-Glycoside nehmen die *C*-verknüpften Substituenten aufgrund des sterischen Effektes die äquatoriale Position ein. Im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das Proton an C-1 daher immer eine typische große Kopplung zum axialen H-2.

Das  $\alpha$ -C-Glycosid **94 $\alpha$**  liegt dementsprechend in einer  ${}^1C_4$ -Konformation vor, es können nur kleine Kopplungskonstanten von H-4 zu den Protonen an C-5 beobachtet werden ( $J_{4,5ax} = 2.4$  Hz,  $J_{4,5eq} = 1.2$  Hz). Das  $\beta$ -C-Glycosid **94 $\beta$**  hingegen zeigt eine große Kopplung des axialen H-4 zum axialen H-5 ( $J_{4,5ax} = 10.4$  Hz) und liegt in der  ${}^4C_1$ -Konformation vor. Das  ${}^1H$ -NMR-Spektrum des Hydrierungsprodukts des ungesättigten C-Glycosids **95** ist identisch mit Verbindung **94 $\alpha$** , womit **95** also als  $\alpha$ -Anomer identifiziert wird.

Die intensive Untersuchung der O-C-Umlagerung an Pentopyranosederivaten hat gezeigt, daß es bevorzugt zur Bildung des  $\alpha$ -C-Glycosids kommt. Da das  $\beta$ -anomere Umlagerungsprodukt nur in geringerem Umfang gebildet wird, erscheint diese Methode nur bedingt für die Synthese kalamitischer Flüssigkristalle geeignet, und weitere Versuche zur Optimierung dieser Reaktion wurden nicht unternommen.

#### 4.2.2 Eigenschaften der Pentopyranosylderivate

Im vorhergehenden Kapitel wurden die C-Glycoside **82** und **83** sowie **90a-c** dargestellt, die aufgrund der durchgeführten Entschützungen in der 4-Position eine freie Hydroxyfunktion aufweisen. Durch Williamson-Ethersynthese oder Veresterung nach der bequemen und milden DCC-Methode können in guten Ausbeuten stäbchenförmige Moleküle dargestellt werden, die interessante flüssigkristalline Eigenschaften zeigen.

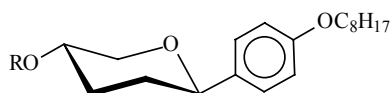


**K** 80.0 **S<sub>A</sub>** 126.0 **Ch** 136.0 **BP** 138.0 **I**

Abbildung 65: Flüssigkristall mit breiter enantiotroper Blauer Phase.

**96a**<sup>126</sup> ist ein Acylierungsprodukt von **83**. Es zeigt eine mit 2 °C recht breite enantiotrope BP, was bei solchen aromatischen Pentopyranosylderivaten bisher nicht beobachtet wurde.

Tabelle 14 zeigt weitere flüssigkristalline Ester von **83**:

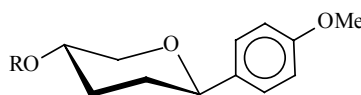


Nr.	R	Phasenverhalten
<b>96b</b>	4-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 90.9 ( <b>S<sub>A</sub></b> 71.6 <b>TGB<sub>A</sub></b> 75.2) <b>Ch</b> 158.1 ( <b>BP</b> ) <b>I</b>
<b>96c</b>	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 93.6 <b>Ch</b> 139.7 <b>I</b>
<b>96d</b>	4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 69.5 <b>Ch</b> 137.3 ( <b>BP</b> ) <b>I</b>

Tabelle 14: flüssigkristalline Ester der Verbindung **83** ( $R = H$ ).

Von besonderem Interesse ist der 4-Cyanobenzoessäureester **96b**, da er als erstes aryliertes Pentopyranosylderivat eine (monotrope) TGB<sub>A</sub>-Phase ausbildet. Bei der entsprechenden Nitroverbindung **96c** hingegen kann einzig eine cholesterische Phase beobachtet werden. **96b** und **96d** zeigen zusätzlich eine monotrope Blaue Phase.

Die calamitischen Verbindungen aus **82** mit Methoxysubstituent am C-C-verknüpften Aromaten sind in Tabelle 15 gezeigt:



Nr.	R	Phasenverhalten
<b>97a</b>	4-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 152.8 <b>Ch</b> 190.8 <b>I</b>
<b>97b</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 117.8 <b>Ch</b> 175.2 <b>I</b>
<b>97c</b>	4-(H <sub>2</sub> C=CH-COO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 45 <b>Ch</b> Zers.
<b>97d</b>	4-(H <sub>2</sub> C=CH-COO-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -O)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 102.8 <b>Ch</b> 127.8 ( <b>BP(UV)</b> ) <b>I</b>
<b>97e</b>	4-(H <sub>2</sub> C=CH-COO-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -OCOO)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-	<b>K</b> 76 <b>Ch</b> Zers.
<b>97f</b>	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> -	sirupös
<b>97g</b>	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub> -	<b>K</b> ~5 <b>I</b>
<b>97h</b>	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -CO-	<b>K</b> 46 ( <b>Ch</b> -12) <b>I</b>

Tabelle 15: Mesogene Ester und Ether der Verbindung **82** ( $R = H$ ).

**97a** zeigt im Gegensatz zu der analogen Verbindung **96b**, die ebenfalls einen Cyano-substituenten trägt, keine monotrope TGB<sub>A</sub>-Phase. Auch blaue Phasen sind bei den Verbindungen der **97er**-Reihe nicht vorhanden. Einzige Ausnahme bildet **97d**. Beim Abkühlen bildet sich die cholesterische Phase mit einer Textur aus, die typisch für cholesterische Phasen ist, die sich aus einer Blauen Phase entwickeln. Da keine blaue Farberscheinung beobachtet wird (die bei manchen Verbindungen auch mit der Selektivreflektion anderer Farben erscheinen kann) könnte hier eine Blaue Phase mit Bragg'scher Selektivreflektion im UV-Bereich vorliegen.

**97c- 97e** sind Flüssigkristalle, die unterschiedliche, mit Acrylatfunktionen polymerisierbare Seitenketten tragen. Während **97c** die Acrylatfunktion direkt am Aromaten trägt, wurde der Abstand bei den Verbindungen **97d** und **97e** über eine C-4-Kette vergrößert, welche als Ether oder Carbonat mit dem Flüssigkristall verbunden ist. **97c** bildet schon bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 45 °C eine cholesterische Phase aus, die in Reinsubstanz eine rot-grüne Selektivreflektion aufweist.

Von **97d** und **97e** wurde die HTP bestimmt. Beide Verbindungen weisen mit  $\beta_G = -3 \mu\text{m}^{-1}$  und  $\beta_G = -4 \mu\text{m}^{-1}$  sehr niedrige Werte auf. Wie die 3,8-disubstituierten Decalinderivate **70c** und **70d** werden auch die flüssigkristallinen Pentopyranosylderivate dem Dotierstofftyp 2 zugeordnet. Ein Interpretationsversuch der HTP nach dem Torsionswinkelmodell (Typ 4) ist im folgenden gegeben. Aufgrund der 1,4-Substitution des chiralen sechsgliedrigen Cyclus ist das Molekül nahezu linear. Da die Bindungslänge einer C-O-Bindung geringer ist als die einer vergleichbaren C-C-Bindung, kommt es zu einer leichten Verzerrung des Ringes. Die äußert sich darin, daß der Betrag des Torsionswinkels  $|\Theta|$  zwischen den Substituenten geringer ist als 180°. Da die Lage des C-C-verknüpften aromatischen Substituenten zum chiralen Kernsegment weitgehend invariant ist, wird  $\Theta$  vor allem von der Anbindung des zweiten Substituenten durch die flexible Estergruppe beeinflusst. Die Betrachtung der C-O-Bindung des Ringkohlenstoffs C-4 mit dem Sauerstoff des Esters führt sofort zu den drei möglichen energetisch günstigen, gestaffelten Konformeren. Die Computersimulation in Abbildung 66 zeigt ein lokales Energieminimum von **97d**, das ein solches Konformer darstellt. Die Messung von  $\Theta$  ergibt hier einen Wert von +176°. Eine Simulation der verbleibenden gestaffelten Konformere (es wurde die Ausgangssituation der Berechnung nur durch Drehung um besagte C-O-Bindung variiert) ergibt, daß  $\Theta$  zwischen +166° und +176° schwankt. Aufgrund der Bedingung, daß der die Verdrillung bewirkende Torsionswinkel  $\Theta_{\text{eff}}$  unter Vorzeichenumkehr nicht größer sein kann als 90°, ergibt sich mit  $\Theta_{\text{eff}} = \Theta - 180^\circ$  ein kleiner Wert von -4° bis -14°. Dieser korreliert im Sinne des Torsionswinkelmodells mit der beobachteten HTP sowohl im Vorzeichen als auch in der Größenordnung.

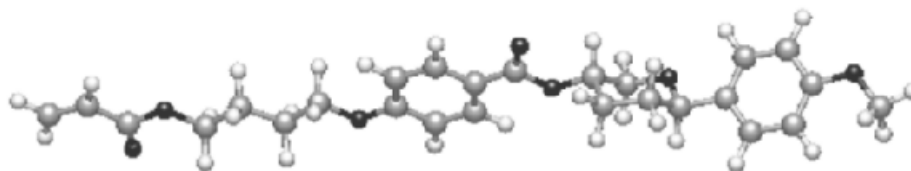


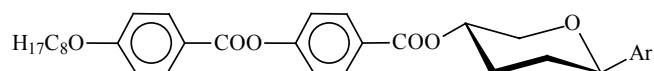
Abbildung 66: Computersimulation von **97d**.

Anders als bei den 3,8-Trioxadecalinen wurden keine Helixinversionsphänomene bei der Messung der HTP beobachtet. Der Pitch der induziert-cholesterischen Phase zeigt keine ungewöhnliche Abhängigkeit von der Temperatur.

Neben den dreikernigen Strukturen wurden auch die zweikernigen Strukturen **97f- 97h** synthetisiert. Die Ether **97f** und **97g** sind bei Raumtemperatur zähflüssig und zeigen auch bei

starkem Abkühlen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Der Buttersäureester **97h** hingegen bildet bei  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine monotrope cholesterische Phase.

In Tabelle 16 sind Eigenschaften der Substanzen wiedergegeben, die aus den kalamitischen Alkoholen der Reihe **90a-90c** synthetisiert wurden.



Nr.	Ar	Phasenverhalten
<b>98a</b>	Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>K</b> <sub>1</sub> 112.5 <b>K</b> <sub>2</sub> 116.8 <b>S</b> <sub>A</sub> 187.4 <b>TGB</b> <sub>A</sub> 187.5 <b>Ch</b> 223 <b>I</b>
<b>98b</b>	Naphthyl-	<b>K</b> 134.1 <b>Ch</b> 229.1 <b>I</b>
<b>98c</b>	H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<b>K</b> 100.7 <b>TGB</b> <sub>A</sub> 116-119 <b>Ch</b> 231.5 <b>I</b>

Tabelle 16: flüssigkristalline Ester der Alkohole **90a-90c**.

Die Verbindungen **98a-98c** besitzen als Acylrest einheitlich den mesogenen Baustein H<sub>17</sub>C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph-COO-. Die Variation der Molekülstruktur erfolgt hier am C-glycosidischen Arylrest.

Besonders auffällig ist das Phasenverhalten von Verbindung **98a**. Hier kann beim Übergang von der S<sub>A</sub>- zur cholesterischen Phase erstmals auch eine enantiotrope TGB<sub>A</sub>-Phase an einem 2,5-*trans*-disubstituierten, C-arylierten THP-Derivat beobachtet werden. **98b** zeigt einzig eine breite cholesterische Phase.

Das Phasenverhalten von **98c** ist anhand seiner Texturen nur schwer zu interpretieren. Nach dem Schmelzen entwickelt sich eine zellartige Textur, deren fadenartiger Aufbau an eine TGB<sub>A</sub>-Phase erinnert. Darüber hinaus sind auch vielfarbige Bereiche vorhanden, wie sie an einer TGB<sub>A</sub>-Phase beobachtet werden können. Über einen Bereich von ca. 116-119 °C scheint eine unauffällige Phasenumwandlung stattzufinden. Diese äußert sich im vermehrten Verlagern oder Verschwinden der Fäden, die die Zellstruktur aufbauen. Gleichzeitig werden zunehmend mehr flächige Bereiche homöotrop und die vielfarbigen Bereiche verblassen allmählich. Dieser Vorgang scheint auch von einer Abnahme der Viskosität begleitet zu sein.

Die Beobachtungen können wie folgt interpretiert werden: nach dem Schmelzen der Probe wird ohne vorheriges Erscheinen einer S<sub>A</sub>-Phase direkt eine TGB<sub>A</sub>-Phase ausgebildet. Diese ist über einen Bereich von 16 °C stabil und wandelt sich dann in eine cholesterische Phase ähnlicher Textur um. Gestützt wird diese Interpretation durch eine Kontaktuntersuchung von **98c** mit HOAB (*n*-Heptyloxyazoxybenzol) als Wirtsphase, die sowohl eine nematische als auch eine S<sub>C</sub>-Phase ausbildet. Hier werden abkühlend aus der Schmelze zwei Phasen beobachtet, die eine praktisch identische Textur mit farbigen Flächen und cholesterischen Linien aufweisen.

Die eine Textur kann der reinen Substanz **98c** zugeordnet werden, die nur durch einen diffusen homöotropen Saum von der zweiten Phase ähnlicher Textur getrennt ist. Während die erste Phase jedoch eine hohe Viskosität zu besitzen scheint, zeichnet sich die zweite durch gut beobachtbare, niedrigviskose Fließbewegungen aus. Dieses Phänomen wird dahingehend interpretiert, daß die erste Phase eine TGB<sub>A</sub>-Phase darstellt, die abkühlend eine der cholesterischen ähnliche Textur ausbildet, während die zweite niedrigviskose Phase eine cholesterische Mischung von **98c** mit HOAB darstellt. Für eine abschließende Beurteilung des Phasenverhaltens von **98c** stehen weitere Untersuchungen noch aus.

Es sei noch erwähnt, daß bei der Umkristallisation von 28 mg **98c** aus einer Mischung von EtOH (4 ml) / Toluol (7 Tropfen) oder aus Methanol (15 ml) die Bildung eines Gels beobachtet werden kann.

Als letzte Verbindung sei in diesem Kapitel ein aus dem mesogenen Alkohol **83** synthetisiertes „Banana-shaped Molecule“ (**99**) vorgestellt. Die Darstellung erfolgt problemlos durch Veresterung von **83** mit Isophthalsäure nach der DCC-Methode. **99** zeigt keine flüssigkristalline Eigenschaften, sondern weist eine scharfe Umwandlung fest-flüssig bei 152 °C auf.

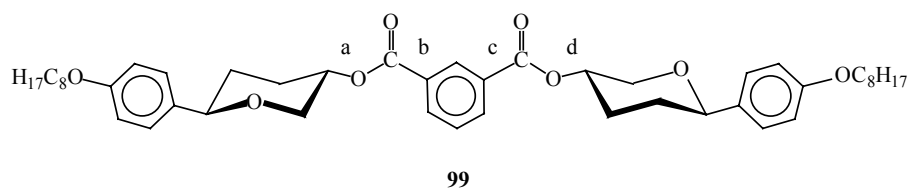


Abbildung 67: „Banana-shaped Molecule“ **99**.

Die Struktur ermöglicht jedoch eine interessante Diskussion des Konzeptes, das hinter dem Torsionswinkelmodell steht: ist zur Erreichung einer hohen HTP mit gewinkelten Strukturen ein chirales Zentralsegment notwendig, daß einen großen Torsionswinkel zwischen zwei achiralen mesogenen Seitenketten bewirkt? Das Bauprinzip von **99** ist demgegenüber geradezu invers: ein achirales Zentralsegment trägt an zwei Estergruppen zwei chirale mesogene Seitenketten, wobei der Winkel zwischen den Esterfunktionen 120° beträgt.

Die HTP von **99** liegt mit  $\beta = -7 \mu\text{m}^{-1}$  recht niedrig, ist aber ca. doppelt so hoch ist wie die HTP der linearen Flüssigkristalle **97d** und **97e**. Da **99** doppelt so viele chirale Sechsringe ausweist wie **97d** und **97e**, kann **99** eher als zwei lineare Flüssigkristalle, die an einem Ende miteinander verwachsen sind, denn als eine gewinkelte Verdrillerstruktur interpretiert werden. Es kann also jeder chiralen mesogenen Kette unabhängig eine HTP von ca.  $3\text{-}4 \mu\text{m}^{-1}$  zugeordnet werden, was in der Größenordnung der HTP entspricht, die man für die getrennten linearen Dreiringverbindungen erwarten würde.

Die Bestimmung des Torsionswinkels zwischen den chiralen mesogenen Seitenketten anhand von semiempirischen Computersimulationen ist für **99** schwerlich zu realisieren. Die Drehung um die Bindungen a und d ergibt für jede Seitenkette drei gestaffelte Konformere, die bereits für die lineare Verbindung **97d** als Energieminima diskutiert wurden. Je nach Konformer wird

eine betrachtete Seitenkette in unterschiedlichem Maße aus der Ebene des aromatischen Ringes herausragen. Die Carboxylfunktionen liegen bevorzugt in der Ebene des aromatischen Ringes. Mit dieser Beschränkung gibt es bei Drehung um die Bindungen b und c nochmals vier unterschiedliche Konformere zu berücksichtigen. Die Rotation um diese Bindungen beeinflusst ebenfalls, ob und in welchem Ausmaß die Abweichung aus der Ebene oberhalb oder unterhalb des aromatischen Ringes liegt. Somit kann von 36 unterschiedlichen Konformationen mit unterschiedlichen Torsionswinkeln  $\Theta$  dieser Verbindung ausgegangen werden, aus denen sich der wirkende Torsionswinkel  $\Theta_{\text{eff}}$  zusammensetzt.

Aufgrund des Rechenaufwands wurde auf die Simulation dieser Konformationen verzichtet. Trotzdem kann an dieser Stelle schon festgestellt werden, daß eine Winkelung zweier chiraler mesogener Molekülteile nicht ausreicht, um ohne weiteres eine hohe HTP zu bewirken.

### ***Zusammenfassung***

Abschließend zu den Untersuchungen an chiralen kalamitischen Flüssigkristallen sei eine zusammenfassende Bewertung der wichtigsten Ergebnisse vorgenommen. Wie sich schon bei den 3,8-Trioxadecalinderivaten abzeichnete, besitzen solche Verbindungen niedrige HTP-Werte. Es konnte gezeigt werden, daß die Abhängigkeit der HTP von der Molekülstruktur mit dem Torsionswinkelmodell konform geht; die niedrigen HTP-Werte können prinzipiell mit den kleinen  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werten erklärt werden. Dieses bedeutsame Ergebnis kann als Indiz für die generelle Anwendbarkeit dieses Modells gewertet werden.

Während die 3,8-Trioxadecalinderivate in Reinsubstanz z.T. recht empfindlich auf Strukturänderungen reagieren, zeigen die Pentopyranosidderivate diesbezüglich ein robusteres Verhalten. Ebenso neigen die Trioxadecaline in cholesterischen Mischungen eher zu ungewöhnlichen Effekten wie der beschriebenen Helixinversion, während mit Pentopyranosidderivaten ein solches Verhalten nicht zu beobachten ist. Trotzdem konnte durch geeignete Substitution erstmals das Auftreten der TGB<sub>A</sub>-Phase an THP-Derivaten beobachtet werden.

## 5 Computersimulationen zur Korrelation des Torsionswinkels mit der HTP

In Kapitel 1.5 erfolgte eine systematische Einteilung von Dotierstoffstrukturen zu den zwei grundlegenden Modellen des molekularen Ursprungs von induziert cholesterischen Phasen. Für die sehr unterschiedlichen Dotierstoffe existieren hierbei jeweils Modellvorstellungen über den Übertragungsmechanismus der molekularen Chiralität. Allen Modellen gemeinsam ist jedoch, daß sie bestenfalls die Vorhersage des Vorzeichens der Verdrillung zulassen. Die einzige Ausnahme stellt das Torsionswinkelmodell dar, das die physikalische Herleitung der HTP aus den Struktureigenschaften der Dotierstoffe ermöglicht. Unter Kenntnis von Konformation und Konfiguration eines Dotierstoffs kann somit eine quantitative Aussage über dessen Verdrillungsvermögen gemacht werden. Dem Torsionswinkelmodell folgend hängt die Eigenschaft eines chiralen Dotierstoffs, in einem nematischen Flüssigkristall eine cholesterische Helix zu induzieren, direkt von der Struktur, insbesondere von dem Torsionswinkel  $\Theta$  der beiden mesogenen Seitenketten, ab. Zwar konnten in ersten Untersuchungen<sup>24a</sup> zahlreiche Phänomene, die bei der Induktion cholesterischer Phasen auftreten, auf der Basis des Torsionswinkelmodells erklärt werden, und mit Hilfe konformativer Betrachtungen konnte eine erfolgreiche Abschätzung der HTP-Größenordnungen einiger Dotierstoffe erfolgen. Eine systematische Untersuchung der HTP als Funktion des Torsionswinkels anhand von analogen Dotierstoffen steht indessen noch aus. Im Rahmen dieser Arbeit eröffnet sich erstmals die Möglichkeit, das Torsionswinkelmodell in diesem Sinne zu überprüfen. Während in den vorhergehenden Kapiteln jeweils die HTP der einzelnen Dotierstoffe im Hinblick auf das Torsionswinkelmodell diskutiert wurde, wird im Folgenden untersucht werden, ob die gefundenen HTP-Meßwerte und die Torsionswinkel einiger analoger Dotierstoffe in einem Zusammenhang stehen, der durch das Torsionswinkelmodell beschrieben werden kann.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln demonstriert, bietet sich zur Bestimmung der Torsionswinkel die Nutzung von Molecular-Modelling-Programmen an. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der Einsatz sowohl semiempirischer Berechnungsmethoden zur Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen<sup>127</sup> in der Flüssigkristallforschung durchaus nicht ungewöhnlich ist. Zur Simulation wurden die Dotierstoffe gewählt, deren Flügelgruppen die Strukturelemente C<sub>8</sub>O-Ph-COO-Ph- und MeO-Ph- aufweisen. Auf diese Weise werden zwei Datensätze von vergleichbaren Dotierstoffen erhalten, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit allgemeine Aussagen zu deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermöglichen sollten.



## 5.1 Allgemeine Rahmenbedingungen

Das Ergebnis einer physikalischen Herleitung der induzierten Verdrillung einer nematischen Phase ist in Formel 2 (Seite 13) ausgedrückt.

Werden der Abstand  $d$  und die Ordnungsgrade  $S_F$  und  $S$  als konstant angesehen, so vereinfacht sich Formel 2 zu einer linearen Funktion:

$$\beta_M = \Theta \cdot K \quad K = S_F^3 / (2 \cdot \pi \cdot d \cdot S^2) \quad (\text{Formel 3})$$

Tatsächlich gibt es Überlegungen, nach denen auch der molekulare Ordnungsgrad  $S_F$  eine Funktion des Torsionswinkels  $\Theta$  darstellt<sup>128</sup>; so sollte mit zunehmendem  $\Theta$  die Fähigkeit, entgegen dem Direktor der flüssigkristallinen Phase eine immer stärkere, störende Verdrillung zu bewirken, abnehmen. Dieser Effekt sollte jedoch erst bei hohen Torsionswinkeln merklich zum Tragen kommen.

Die Variabilität des Abstands  $d$  der Flügelgruppen, die eine Folge der unterschiedlichen Strukturen der Dotierstoffe darstellt, wird hier vernachlässigt. Da derzeit kein Verfahren zur Bestimmung von  $S_F$  besteht, können keine Kontrollen durch Berechnung der HTP nach Formel 2 und deren Vergleich mit den experimentellen Werten erfolgen.

Die Simulation der molekularen Geometrie der Dotierstoffe wurde mit dem WinMOPAC V2.0 Molecular Orbital Program<sup>129</sup> unter Verwendung des semiempirischen Berechnungsverfahrens AM1, daß von M. J. S. Dewar *et al.*<sup>130</sup> eingeführt wurde, durchgeführt. AM1 zeichnet sich durch eine geringe Fehlerrate bei der Berechnung von Molekülgeometrien sowie der Standardbildungsenthalpien und durch erfolgreiche Anwendung auf zahlreiche chemische Problemstellungen aus<sup>131</sup>. Die Simulationen erfolgten nach der EF-Optimierungsprozedur<sup>132</sup>, der Gradient Norm-Wert der Energie-Gradienten aller abgeschlossenen Optimierungen lag jeweils unter 0.05 kcal/mol. Eine Renumerierung cyclischer Molekülteile wurde nicht vorgenommen. Die Geometrie-Optimierung liefert nur lokale Energieminima der Molekülkonformationen, deren Standardbildungsenthalpien diejenige des globalen Energieminimums übersteigen. Alle Berechnungen wurden an einem Personal-Computer mit Pentium-Prozessor durchgeführt.

Bei der Simulation der Verbindungen, die  $C_8O$ -Ph-COO-Ph-Substituenten als mesogene Seitenketten besitzen, wurde die Octyloxykette unberücksichtigt gelassen, da ansonsten zu lange Berechnungszeiten erforderlich wären. Das Fehlen der Alkylketten sollte keinen allzu großen Einfluß auf die Konformation des Moleküls am chiralen Kernbaustein ausüben, da es von diesem weit entfernt ist.

Nach der Computersimulation erfolgte die Bestimmung der Torsionswinkel wie folgt:

- 1) Der Torsionswinkel wird durch die Auswahl von vier C-Atomen definiert, die drei miteinander verbundene Achsen ergeben. Es handelt sich hierbei um die mesogenen Seitenketten, die mit zwei chiralen C-Atomen des Zentralsegments verbunden sind, welche die dritte Achse bilden.
- 2) Als erstes C-Atom wird das am weitesten vom chiralen Zentralbaustein gelegene aromatische C-4 einer mesogenen Seitenkette ausgewählt. Anschließend folgen das Chiralitätszentrum, an dem die mesogene Seitenkette befestigt ist, das Chiralitätszentrum, an dem die zweite mesogene Seitenkette lokalisiert ist, und zum Schluß das am weitesten vom chiralen Zentralbaustein gelegene aromatische C-4 der zweiten mesogenen Seitenkette.

Zur Erleichterung des Verständnisses erscheint es an dieser Stelle günstig, nochmals in komprimierter Form den Zusammenhang von Torsionswinkel, Schraubung des Dotierstoffs und dem Drehsinn der cholesterischen Helix zu verdeutlichen:

Den in dieser Arbeit synthetisierten Dotierstoffen kann eine Helizität zugeordnet werden, wenn man den chiralen Molekülteil als Zentrum einer Schraube betrachtet; die Händigkeit der Schraubung ergibt sich dann aus der Lage der mesogenen Substituenten zueinander (Abbildung 68 und 69).

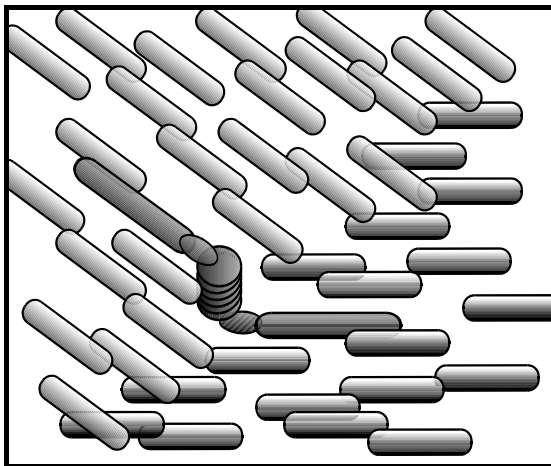


Abbildung. 68: Schema der Ausrichtung flüssigkristalliner Moleküle am Dotierstoff (hell: oben, dunkel: unten).

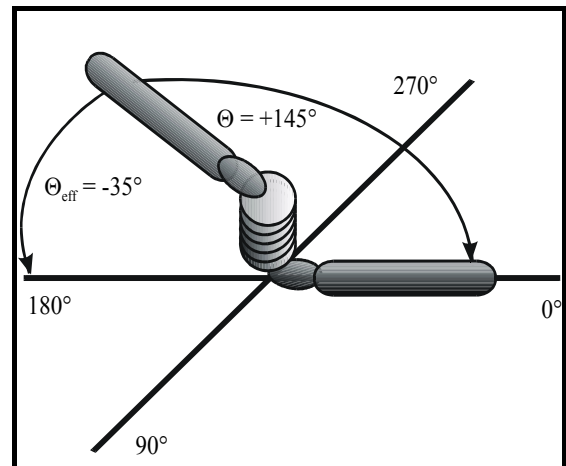


Abbildung. 69: Der schematisierte rechts-händige Dotierstoff besitzt einen negativen effektiven Torsionswinkel.

Um die Händigkeit der vom Dotierstoff induzierten Helix der cholesterischen Phase mit der Händigkeit des Verdrillers und dessen Torsionswinkel  $\Theta$  in Beziehung setzen zu können, müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden. So kann der Dotierstoff keine Torsion  $> |90^\circ|$  bewirken; ist der Torsionswinkel  $\Theta$  des Dotierstoffs  $> |90^\circ|$ , so resultiert die Verdrillung als Differenz zu  $180^\circ$ . Dabei kommt es zu einer Vorzeichenumkehr; obwohl der Dotierstoff also z.B. rechtshändig erscheint und so eine P-Helizität (positives Vorzeichen) besitzt, induziert

der effektive Torsionswinkel  $\Theta_{\text{eff}}$  eine linkshändige M-helicale (negatives Vorzeichen) cholesterische Phase.

## 5.2 Konformationen der Dotierstoffe in der cholesterischen Phase

Grundlage der gewählten Molekülkonformationen zur Computersimulation der Dotierstoffe bilden deren  $^1\text{H-NMR}$ -Daten. Die Konformationen der Dotierstoffe müssen aber detailliert untersucht werden. Jede Konformation eines Dotierstoffs ist durch einen eigenen Torsionswinkel gekennzeichnet. Diese Torsionswinkel können sich erheblich voneinander unterscheiden. Folgende Konformationsänderungen der Dotierstoffe sind zu berücksichtigen:

- Pentosederivate: Die Dotierstoffe, deren chirales Kernsegment aus einem sechsgliedrigen Ring besteht, können eine drastische Konformationsänderung durch das Umklappen des Ringes, eine Inversion, erfahren.
- Hexitole, Hexenitole: Entsprechend der Dotierstoffe, deren Synthese auf Xylal oder Arabinal basiert, ist auch bei diesen Verbindungen, die aus Glucal und Galactal synthetisiert wurden, mit der Möglichkeit von Ringinversionen zu rechnen. Darüber hinaus können hier mehrere Rotamere um die C-5-C-6-Bindung vorliegen mit dem *pro-R* H-6, *pro-S* H-6 oder der 6-*O*-Benzoyl-Bindung antiperiplanar zum H-5.
- Decalinderivate: Das Zentralgerüst der *trans*-Decaline ist konformationsstabil. Bei den *cis*-Decalinen ist aufgrund der als Konformationsanker wirkenden Substituenten ebenfalls mit keiner Ringinversion zu rechnen.

Um entscheiden zu können, wie der Einfluß der einzelnen Konformere auf die Verdrillung der flüssigkristallinen Phase zu bewerten ist, sind weitere Überlegungen notwendig.

### *Der „Microscopic Matrix Effect“*

Die flüssigkristalline Phase kann als Lösungsmittel aufgefaßt werden, in dem der Dotierstoff solvatisiert wird. Selbstverständlich kann eine flüssigkristalline Phase als Lösungsmittel für einen Dotierstoff nicht ohne weiteres mit einer ungeordneten  $\text{CDCl}_3$ -Lösung oder der Gasphase gleichgesetzt werden. Die flüssigkristalline Phase übt einen sterischen Einfluß auf den Dotierstoff aus, ebenso wie dieser seine molekulare Chiralität (und Helizität) auf die makroskopische Erscheinung der flüssigkristallinen Phase überträgt.

Das Vorliegen einer Verbindung in einer energetisch ungünstigen Konformation in Abhängigkeit des Phasenzustands ist ein sehr bekanntes Phänomen. Für den kristallinen Zustand sei hier nur ein Beispiel kurz genannt: die planare Anordnung der Ringe des Biphenyls entgegen der sterischen Abstoßung der *ortho*-ständigen Wasserstoffpaare. Aber auch für flüssigkristalline Phasen ist dieses Verhalten wohl dokumentiert. Ein Beispiel hierfür bilden die bereits erwähnten Y-Mesogene (Kapitel 3.3), die aus einem starren Molekülhauptsegment bestehen,

an welchem über einen flexiblen Spacer eine mesogene Seitenkette angebunden ist. In der Mesophase richtet sich diese meist in Richtung der starren Hauptkette aus; eine solche Konformation ist sicher weder bevorzugt in einem organischen isotropen Lösungsmittel anzutreffen noch in der Gasphase als stabiles Energieminimum zu erwarten.

Wenn ein nicht flüssigkristallines Molekül in einer Mesophase gelöst wird, so verursacht es eine lokale Störung der Molekülorientierung der Mesogene und somit eine Störung der flüssigkristallinen Ordnung. Die Neigung der flüssigkristallinen Phase, einen Zustand minimaler Energie ungestört beizubehalten ist Ursache einer Kraft, die einen sterischen Zwang auf die Konformation des gelösten Moleküls ausübt und eine Anisotropie in dessen Orientierung induziert<sup>133</sup>. Dieser „Microscopic Matrix Effect“ wird durch die Positionsnahordnung bestimmt und ist mit der Rigidität der molekularen Packung der Mesophase verknüpft; die hochgeordneten smektischen Phasen üben dementsprechend einen sehr starken Einfluß auf die Konformation gelöster Moleküle aus<sup>134</sup>. In smektischen und nematischen Phasen resultiert dies in der Einnahme einer möglichst stäbchenförmigen Konformation. Für einen chiralen Dotierstoff in einer induziert-cholesterischen Phase manifestiert sich dieser Effekt folgerichtig in der Minimierung des Torsionswinkels durch Konformationsänderung.

Da der „Microscopic Matrix Effect“ eine phaseninduzierte  $\Theta$ -Minimierung des Dotierstoffes bewirkt, wird das Konformer mit dem kleinsten Torsionswinkel energetisch besonders günstig sein und bevorzugt in der flüssigkristallinen Phase vorliegen. Konformere mit großen Torsionswinkeln hingegen werden von der flüssigkristallinen Phase diskriminiert werden. Dementsprechend sollten sie einen geringeren Einfluß auf die Verdrillung der flüssigkristallinen Phase haben. In diesem Zusammenhang ist noch ein weiterer Faktor zu berücksichtigen. So werden die Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  der Konformere in der Regel unterschiedlich sein. Es muß also die Wirkung des „Microscopic Matrix Effect“ in Hinsicht auf die energetische Stabilität der Konformere betrachtet werden. Unter Umständen kann mehr als eine Konformation eines Dotierstoffes wesentlichen Einfluß auf die Verdrillung haben. Aus diesem Grund ist es notwendig, für jeden chiralen Kern der Dotierstoffe eine Konformationsanalyse durchzuführen.

### ***Konformationsanalyse***

Die Konformationsanalyse der Dotierstoffe erfolgte mit Hilfe von Computersimulation der Dotierstoffe. Auf der Grundlage der unterschiedlichen kalkulierten Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  der Konformere wurde eine Einschätzung vorgenommen, welchen Einfluß die jeweiligen Konformere auf den effektiven Torsionswinkel ausüben. Wenn möglich wurden die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, die Aussagen über ähnliche Verbindungen treffen, vergleichend hinzugezogen.

Für den Fall, daß zwei Konformere einen merklichen Einfluß auf  $\Theta_{\text{eff}}$  ausüben, sollte sich die Verdrillung in der induzierten cholesterischen Phase aus der Summe der  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werte beider Konformationen ergeben. Der resultierende Torsionswinkel  $\Theta_{\text{res}}$  stellt die gewichtete Summe der  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werte beider Konformationen dar. Diese konformative  $\Theta$ -Korrektur ermöglicht die Berechnung von  $\Theta_{\text{res}}$ , der auf die induzierte cholesterische Phase wirkt gemäß:

$$[\text{Konf. 1}] \cdot \Theta_{\text{eff} 1} + [\text{Konf. 2}] \cdot \Theta_{\text{eff} 2} = \Theta_{\text{res}} \quad (\text{Formel 4})$$

Aus den Simulationen der konkurrierenden Konformationen [Konf. 1] und [Konf. 2] wird für jede Konformation auch ein Wert der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  erhalten. Wird die Differenz der Standardbildungsenthalpien näherungsweise mit der freien Enthalpiedifferenz  $\Delta G^0$  gleichgesetzt, so kann eine Gleichgewichtskonstante K der beiden Konformationen über

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{und} \quad [\text{Konf. 1}] / [\text{Konf. 2}] = K = e^{\Delta G^0 / -RT} \quad (\text{Formel 5})$$

berechnet werden und die relativen Anteile der beiden Konformationen im Gleichgewicht können abgeleitet werden aus:

$$(1 - [\text{Konf. 2}]) / [\text{Konf. 2}] = K, \quad [\text{Konf. 2}] = 1 / (K+1) \quad (\text{Formel 6})$$

Werden mehr als nur zwei Konformere zu den Betrachtungen herangezogen, so kann dieser Fall analog den obigen Ausführungen behandelt werden. Die Summe aller relativen Anteile der Konformere ist eins:

$$\sum_{i=1}^n [\text{Konf.}]_i = 1 \quad (\text{Formel 7})$$

Unter Berücksichtigung der Formel 5 für die Gleichgewichtskonstanten der Konformeregleichgewichte wird ein System linearer Gleichungen erhalten, das durch Anwendung des Substitutionsverfahrens einfach lösbar ist.

Die Tabellen 17-24 der folgenden Seiten geben eine Übersicht über die berechneten Rotameren, ihre  $\Delta H_f^0$ -Werte sowie die Torsionswinkel  $\Theta$  der mesogenen Seitenketten.

### Konformationsanalyse der Hexitol- und Hexenitolderivate

Die energetisch stabilsten Rotamere in Tabelle 17 wurden mit literaturbekannten Konformationsanalysen analoger benzoylgeschützter Verbindungen verglichen. Die Ergebnisse der AM1-Berechnungen in Tabelle 17 stimmen mit denen chiroptischer Untersuchungen der Literatur überein. G. Snatzke *et al.*<sup>76b</sup> beschreiben für die Benzoate der *cis*- und *trans*-substituierten Strukturen eine <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation.

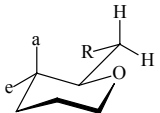
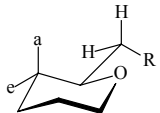
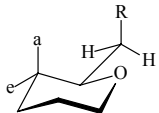
R <sup>1</sup> = Ph-COO-Ph-COO-							
R <sup>2</sup> = MeO-Ph-COO-		Rotamer A		Rotamer B		Rotamer C	
Nr.	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]
<b>42a</b>	e = R <sup>2</sup> , a = H R = R <sup>2</sup>	*-----	-----	-1011.33	+15	-1008.15	+100
<b>48</b>	e = R <sup>1</sup> , a = H R = R <sup>1</sup>	-----	-----	-1037.08	-5	-1034.02	+110
<b>51</b>	e = H, a = R <sup>1</sup> R = R <sup>1</sup>	-1032.06	-107	-1033.56	-117	-1017.74	+15

Tabelle 17: Computersimulation der Rotamere<sup>1</sup>.

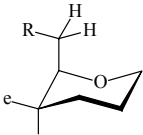
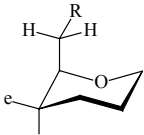
R <sup>1</sup> = Ph-COO-Ph-COO-					
R <sup>2</sup> = MeO-Ph-COO-		Rotamer A		Rotamer B	
Nr.	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]
<b>42a</b>	e = H, a = R <sup>2</sup> R = R <sup>2</sup>	-1009.78	+105	-1007.35	+114
<b>48</b>	e = H, a = R <sup>1</sup> R = R <sup>1</sup>	-1035.61	+97	-1034.40	+113
<b>51</b>	e = R <sup>1</sup> , a = H R = R <sup>1</sup>	-1033.10	-17	-1037.62	-15

Tabelle 18: Simulierte Rotamere der invertierten Sesselkonformationen.

<sup>1</sup>Die gestrichelten Linien zeigen an, daß das Rotamer aus sterischen Gründen nicht existiert oder kein Energie-minimum darstellt und somit durch die Simulation nicht erfaßt werden konnte. Diese Kennzeichnung gilt ebenfalls für alle nachfolgenden Tabellen.

Für das *trans*-substituierte 4,6-Dibenzoat, dessen Konfiguration den Verbindungen **42a** und **48** entspricht, berichten G. Snatzke *et al.* einen positiven Torsionswinkel, und favorisieren die Ableitung der Rotamer-B-Konfiguration aus den chiroptischen Untersuchungen. Die Simulation des Rotamers B von Verbindung **48** mit den zweikernigen Substituenten ergibt bei einer Torsionswinkelmessung für die Benzoyloxygruppen, die unmittelbar mit dem chiralen Zentralsegment verbunden sind, einen Torsionswinkel von ca.  $+15^\circ$ , was den Verhältnissen im MeO-Ph-COO- substituierten **42** entspricht. Der in Tabelle 17 aufgeführte negative Torsionswinkel von  $-5^\circ$  für **48** stellt also eine Folge der Verlängerung der mesogenen Seitenketten um je eine weitere *O*-Benzoylgruppe dar. Die C-Rotamere sowie die Rotamere B und C der invertierten Ringform liegen aufgrund ihrer höheren Standardbildungsenthalpie nur in geringer Konzentration vor. Die  $\Theta$ -Werte dieser Rotamere liegen im Bereich von  $110^\circ$  und ergeben somit sehr hohe  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werte um  $-70^\circ$ . Aufgrund des „Microscopic Matrix Effect“ werden diese Rotamere in der cholesterischen Phase daher zugunsten der B-Rotamere von **42** und **48** diskriminiert werden. Da die C-Rotamere der invertierten Ringform eine sterisch besonders ungünstige Lage mit der mesogenen Seitenkette parallel zur Ringebene einnehmen müssen, kommt ihnen bei der Konformationsanalyse keine Bedeutung zu. Auf eine Simulation dieser Konformere wurde daher verzichtet.

Für ein *cis*-substituiertes 4,6-Dibenzoat, das in seiner Konfiguration **51** entspricht, finden G. Snatzke *et al.* einen negativen Torsionswinkel. Dieser Verbindung ordnen sie die Konformation von Rotamer A aus Tabelle 17 zu. Die Simulation der Rotamere A und B zeigt für **51** negative Torsionswinkel mit einander ähnlich großen Werten von  $-107^\circ$  und  $-117^\circ$ . Rotamer C zeigt einen positiven Torsionswinkel und stimmt somit mit den experimentellen Daten von G. Snatzke *et al.* nicht überein. Aufgrund des hohen  $\Delta H_f^0$  wird es nur in sehr geringer Konzentration vorliegen. Die Rotamere B und C der invertierten Ringform von **51** weisen hingegen kleine negative Torsionswinkel auf und entsprechen damit ebenfalls dem von G. Snatzke *et al.* für das Dibenzoat experimentell bestimmten negativen Torsionswinkel. Während **51** jedoch in Lösung in der  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation vorliegt, wird in der Computersimulation für die Gasphase eine Begünstigung der invertierten Sesselkonformation gefunden (Tabelle 18). Hier stellt das B-Rotamer die energetisch stabilste Konformation dar. Aufgrund seines kleinen Torsionswinkels sollte es vom „Microscopic Matrix Effect“ begünstigt werden. Legt man die Ergebnisse der Gasphasensimulation zugrunde, so sollte diese invertierte Ringkonformation in der cholesterischen Phase einen deutlichen Effekt auf die Verdrillung der Phase ausüben.

Bei den ungesättigten Verbindungen in Tabelle 19 und 20 spiegelt sich der bei den gesättigten Dotierstoffen beobachtete Trend sowohl für Vorzeichen und Größe der Torsionswinkel als auch bei der energetischen Stabilität der Rotamere wieder.

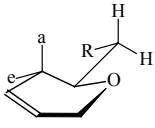
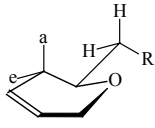
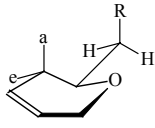
R <sup>1</sup> = Ph-COO-Ph-COO-							
R <sup>2</sup> = MeO-Ph-COO-		Rotamer A		Rotamer B		Rotamer C	
Nr.	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]
<b>41a</b>	e = R <sup>2</sup> , a = H R = R <sup>2</sup>	-----	-----	-883.26	+24	-880.40	+109
<b>47</b>	e = R <sup>1</sup> , a = H R = R <sup>1</sup>	-----	-----	-909.34	+6	-906.28	+118
<b>50</b>	e = H, a = R <sup>1</sup> R = R <sup>1</sup>	-----	-----	-904.06	-114	-890.62	+38

Tabelle 19: Vergleich geometrieoptimierter Rotamere der Hexenitolderivate.

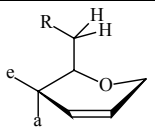
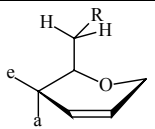
R <sup>1</sup> = Ph-COO-Ph-COO-					
R <sup>2</sup> = MeO-Ph-COO-		Rotamer A		Rotamer B	
Nr.	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [°]
<b>41a</b>	e = H, a = R <sup>2</sup> R = R <sup>2</sup>	-883.55	+94	-880.79	+102
<b>47</b>	e = H, a = R <sup>1</sup> R = R <sup>1</sup>	-908.92	+85	-906.58	+76
<b>50</b>	e = R <sup>1</sup> , a = H R = R <sup>1</sup>	-----	-----	-906.33	-23

Tabelle 20: Simulierte Rotamere der invertierten Halbsesselkonformationen.

In Tabelle 19 sind die B-Rotamere am stabilsten, die C-Rotamere hingegen konformativ weniger günstig, was besonders für die *cis*-Verbindungen **50** mit dem axialen Substituenten zutrifft. Für alle betrachteten Dotierstoffe ist das A-Rotamer wegen der unmittelbaren Nähe der Substituenten sterisch diskriminiert (auch bei der vicinalen *cis*-Verbindung **50**) und kann bei AM1-Berechnungen nicht als lokales Energieminimum erfaßt werden. Für die C-Rotamere der invertierten Ringe gelten die bereits für die entsprechenden gesättigten Konformere getroffenen Aussagen.

In Tabelle 20 sind die A-Rotamere der invertierten Ringe von **41a** und **47** energetisch besonders günstig. Ein Vergleich der Standardbildungsenthalpien der Rotamere der invertierten Formen mit denen aus Tabelle 20 zeigt, das die jeweiligen Konformere sich energetisch nur



geringfügig unterscheiden. Aufgrund des „Microscopic Matrix Effect“ werden jedoch die B-Rotamere aus Tabelle 19 in der flüssigkristallinen Phase begünstigt werden, während die verbleibenden Rotamere aufgrund ihrer hohen  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werte diskriminiert werden.

Für die 1,2-*cis*-substituierte Verbindung **50** ergibt die Simulation eine Begünstigung der invertierten Konformation (Rotamer B) in der Gasphase. Es ist daher anzunehmen, dass diese Konformation mit dem kleinen  $\Theta_{\text{eff}} = -23^\circ$  bevorzugt in der flüssigkristallinen Phase vorliegen wird.

### Konformationsanalyse der Glycale

Zuerst werden die Konformere des 3,6-disubstituierten Glucals untersucht:

Nr.	Rotamer A		Rotamer B		Rotamer C	
	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]
<b>54</b>	-----	-----	-1390.11	-151	-1386.85	+26

Tabelle 21: Vergleich der Rotamere.

Nr.	Rotamer A		Rotamer B	
	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]
<b>54</b>	-1386.72	-46	-1381.50	+18

Tabelle 22: Vergleich geometrieoptimierter Rotamerer der invertierten Halbsesselkonformation von **54**.

Auch für **54** (Tabelle 21) ist Rotamer B nach den AM1-Berechnungen am stabilsten. Mit  $\Theta = -151^\circ$  folgt ein kleiner Wert für  $\Theta_{\text{eff}} = +29^\circ$ . Beide Rotamere induzieren also in ähnlicher Stärke eine Verdrillung gleichen Vorzeichens, denn für Rotamer C mit einem Torsionswinkel von  $+26^\circ$  gilt  $\Theta = \Theta_{\text{eff}}$ . Rotamer C stellt allerdings mit dem Acylrest an C-6 synperiplanar zu

H-5 eine sterisch ungünstige Konformation dar. Ähnlich ungünstig sind die simulierten Rotamere der invertierten Ringform mit allen Substituenten in axialer Position (Tabelle 22).

Nr.	Konformation1: ${}^5H_4$			Konformation2: ${}^4H_5$		
	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	Konfig.	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]
<b>20c</b>	3: e = H, a = R <sup>1</sup> 4: e = H, a = R <sup>1</sup>	-855.54	-134	3: e = R <sup>1</sup> , a = H 4: e = R <sup>1</sup> , a = H	-858.64	-73
<b>25a</b>	3: e = R <sup>1</sup> , a = H 4: e = H, a = R <sup>1</sup>	-846.54	-42	3: e = H, a = R <sup>1</sup> 4: e = R <sup>1</sup> , a = H	-851.48	+48
<b>34</b>	3: e = H, a = R <sup>2</sup> 4: e = H, a = R <sup>2</sup>	-881.25	-138	3: e = R <sup>2</sup> , a = H 4: e = R <sup>2</sup> , a = H	-883.59	-80
<b>38</b>	3: e = R <sup>1</sup> , a = H 4: e = H, a = R <sup>1</sup>	-872.50	-44	e = H, a = R <sup>2</sup> R = R <sup>2</sup>	-877.18	+47

Tabelle 23: Simulierte Halbsessel-Strukturen der Pentenitolderivate.

Für die Xylalderivate **20c** und **34** aus Tabelle 23 ergeben die Simulationen der Halbsesselkonformationen eine Begünstigung der  ${}^4H_5$ -Konformation mit äquatorialen Substituenten. Wie A. A. Chalmers und R. H. Hall<sup>74</sup> anhand  ${}^1H$ -NMR-spektroskopischer Konformationsanalyse an Glycalen zeigen konnten, nehmen alle Xylale in Lösung die  ${}^5H_4$ -Konformation an. Ursache hierfür ist der allylische Effekt, der von R. J. Ferrier und G. H. Sankey<sup>74</sup> mit ca. -3.4 kJ/mol bestimmt wurde. Die Bevorzugung der  ${}^4H_5$ -Konformation in der Gasphase ist darauf zurückzuführen, daß der allylische Effekt mit AM1-Berechnungen nicht oder nicht in adäquater Weise zu simulieren ist. So ergab die Simulation der an C-3 monosubstituierten Verbindung nur eine Stabilisierung von -1.3 kJ/mol für die  ${}^5H_4$ -Konformation mit axialem Substituenten.

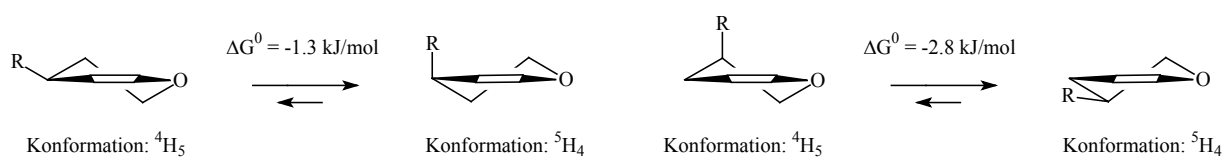


Abbildung 70: Vergleich der Simulationen von an C-3 bzw. C-4 monosubstituierten Pentenitolen mit R = MeO-Ph-COO-.

Demgegenüber scheint die Stabilisierung der  ${}^5H_4$ -Konformation einer Simulation der an C-4 monosubstituierten Verbindung in Abbildung 70 mit -2.8 kJ/mol zu hoch. A. A. Chalmers und R. H. Hall<sup>74</sup> verwenden für die Abschätzung bevorzugter Konformationen ein Inkrementensystem, das die  $\Delta G^0$ -Werte für die unterschiedlichen Wechselwirkungen in 1,2-ungesättigten Pyranosederivaten angibt. Dieses einfache System beschreibt erfolgreich die experimentell bestimmten Vorzugskonformationen der Glycale sowie von 2,3-ungesättigten Pyra-

nosederivaten. Demnach sollte die  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation der an C-4 monosubstituierten Verbindung durch 1,2-*quasi*-bisequatoriale Wechselwirkung der benachbarten Protonen mit dem Substituenten an C-4 gegenüber der  ${}^4\text{H}_5$ -Konformation in Lösung um ca.  $-0.8$  kJ/mol destabilisiert sein.

Auch wenn die Simulationen hier die Relationen der Standardbildungsenthalpien nicht befriedigend wiedergeben, so können aus ihnen trotzdem wertvolle Daten über die Torsionswinkel der mesogenen Seitenketten gewonnen werden. Unter der Voraussetzung, dass die stabileren Konformationen einen axialen Substituenten an C-3 aufweisen, sollten die Xylalderivate bevorzugt die  ${}^5\text{H}_4$ -Konformation in der cholesterischen Phase aufweisen. Da der Betrag von  $\Theta$  in diesem Fall größer als  $90^\circ$  ist, resultiert  $\Theta_{\text{eff}} = +46^\circ$  für **20c** und  $\Theta_{\text{eff}} = +42^\circ$  **34**. Für die  ${}^4\text{H}_5$ -Konformationen gilt  $\Theta = \Theta_{\text{eff}}$ , weshalb deren  $\Theta$ -Beträge mit  $-72^\circ$  bzw.  $-80^\circ$  höher sind und daher in der cholesterischen Phase diskriminiert werden.

Für die unterschiedlichen Konformere der Arabinalderivate sind die Beträge der Torsionswinkel nahezu gleich groß, aufgrund des allylischen Effektes werden jedoch die  ${}^4\text{H}_5$ -Konformationen in der cholesterischen Phase dominieren.

### Konformationsanalyse der Pentitolderivate

Als letzte Dotierstoffe werden die gesättigten Pentitolderivate einer Konformationsanalyse unterzogen.

Nr.	Konformation1: ${}^4\text{C}_1$			Konformation2: ${}^1\text{C}_4$		
	Konfig.	$\Delta\text{H}_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]	Konfig.	$\Delta\text{H}_f^0$ [kJ/mol]	$\Theta$ [ $^\circ$ ]
<b>21d</b>	3: e = R, a = H 4: e = R, a = H	-986.46	-63	3: e = H, a = R 4: e = H, a = R	-978.80	-153
<b>26</b>	3: a = R, e = H 4: a = H, e = R	-978.84	+53	3: a = H, e = R 4: a = R, e = H	-977.79	-55

Tabelle 24: Simulierte Sesselkonformationen der Pentitolderivate.

In Lösung liegen Verbindungen wie der 3,4-*cis*-substituierte Diester **26** in der  ${}^1\text{C}_4$ -Konformation vor<sup>76a,b</sup>. **26** unterscheidet sich in der Stabilität der möglichen  ${}^1\text{C}_4$ - und  ${}^4\text{C}_1$ -Sesselkonformationen nur aufgrund der  $\beta$ -Stellung des C-3-Substituenten zum Ringsauerstoff, dessen axiale Position aufgrund fehlender sterischer Abstoßung mit einem zweiten axialen Wasserstoff bevorzugt ist.

Die Beträge der Torsionswinkel dieser Konformationen sind praktisch identisch, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass in der cholesterischen Phase eine der Sesselkonformationen aufgrund des „Microscopic Matrix Effect“ stark begünstigt wird. Zur Abschätzung von  $\Theta_{\text{res}}$  wird die konformative  $\Theta$ -Korrektur auf die Konformere von **26** angewendet (Tabelle 30). Es resultiert ein kleiner Torsionswinkel, der im Sinne des Torsionswinkelmodells gut mit der kleinen HTP von **26** korreliert. Allerdings wird hier nach der  $\Theta$ -Korrektur ein positiver Torsionswinkel erhalten, dessen Vorzeichen nicht mit dem der gemessenen HTP übereinstimmt. Diese Abweichung ist auf die Ungenauigkeit der AM1-Berechnungen und die Anwendung einer Simulation in der Gasphase auf ein Molekül in der flüssigkristallinen Phase zurückzuführen, denn schon eine geringe Abweichung der Standardbildungsenthalpien oder der Torsionswinkel kann das Vorzeichen von  $\Theta_{\text{res}} = +10^\circ$  verändern.

Die Simulation des 3,4-*trans*-substituierten Diesters **21d** ergibt in Übereinstimmung mit chiroptischen Untersuchungen<sup>82a</sup> ein Vorliegen der Verbindung in der  ${}^4C_1$ -Konformation, wobei ein negativer Torsionswinkel für das Dibenzoat bestimmt wurde<sup>82b</sup>. Für die simulierten Konformationen ergibt das Gleichgewicht eq/eq zu ax/ax in der Gasphase einen  $\Delta G^\circ$ -Wert von -7.7 kJ/mol, was einer Gleichgewichtskonstante  $K \sim 22$  entspricht. **21d** liegt demnach in der Gasphase zu ca. 95 % in der  ${}^4C_1$ -Konformation vor. Der Betrag des effektiven Torsionswinkels der  ${}^1C_4$ -Konformation ist mit  $\Theta_{\text{eff}} = 180^\circ - \Theta = +27^\circ$  nur etwa halb so groß wie der Betrag des effektiven Torsionswinkels der stabileren  ${}^1C_4$ -Konformation. Eine Einschätzung, ob die  ${}^4C_1$ -Konformation mit der stark niedrigeren Standardbildungsenthalpie oder die  ${}^1C_4$ -Konformation, die durch den „Microscopic Matrix Effect“ begünstigt sein sollte, den entscheidenden Einfluß auf die Verdrillung der flüssigkristallinen Phase ausübt, ist ohne weiteres nicht zu treffen. Im Hinblick auf die kleine HTP von  $-4 \mu\text{m}^{-1}$  kann jedoch vermutet werden, daß beide Sesselkonformationen in der cholesterischen Phase in einem Verhältnis vorliegen, das zu einem sehr kleinen  $\Theta_{\text{res}}$  führt.

### ***Korrelation der simulierten Konformere mit der HTP***

Tabelle 25 und 26 geben die Torsionswinkel und die zugehörigen HTP-Werte für alle vergleichbaren Dotierstoffe mit identischen Seitenketten wieder. In den Diagrammen 2 und 3 erfolgt die Auftragung der Torsionswinkel von Dotierstoffen mit gleichen mesogenen Seitenketten als Funktion der HTP. In welcher Konformation die Dotierstoffe bevorzugt in Lösung vorliegen, wurde bereits anhand der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten diskutiert. Diese Konformere sollen hier zunächst die Grundlage der weiteren Betrachtungen bilden und sind in den Tabellen 25 und 26 graphisch dargestellt. Für die Hexitol- und Hexenitolderivate wird dabei vereinfachend angenommen, daß sie als jeweils das Rotamer vorliegen, welches bei den Simulationen die niedrigste Standardbildungsenthalpie aufweist. Zur besseren Übersicht werden die Verbin-

dungen mit Kurzbezeichnungen versehen. Die Struktur der Verbindungen ist dabei direkt aus der Bezeichnung ersichtlich und in den Tabellen mit aufgeführt.

Die Beschreibung des Verhaltens eines Dotierstoffs, der in unterschiedlichen Konformeren vorliegen kann, in der flüssigkristallinen Phase ist besonders kompliziert. Außer durch die Differenz ihrer Standardbildungsenthalpien wird das Verhältnis der Konformere durch den „Microscopic Matrix Effect“ der flüssigkristallinen Phase beeinflusst. Die durch Simulation erhaltenen Standardbildungsenthalpien stellen dabei nur Näherungswerte dar. Über die Stärke des „Microscopic Matrix Effect“ sind keine experimentellen Daten verfügbar. Schließlich muß bedacht werden, daß die Simulationen der Moleküle in der Gasphase erfolgen. Es ist daher nicht zu erwarten, daß die durchgeführten Untersuchungen präzise Werte zum Ergebnis haben, die die realen Verhältnisse exakt wiedergeben. Ein idealer linearer Zusammenhang von HTP und Torsionswinkel sollte am ehesten an Dotierstoffen mit rigider Konformation beobachtet werden, bei denen die genannten Komplikationen nicht auftreten oder vernachlässigbar sind. Da bei einem Torsionswinkel von  $0^\circ$  auch keine Verdrillung der flüssigkristallinen Phase erfolgen kann, muß ein idealer linearer Verlauf durch den Nullpunkt gehen. In den Diagrammen 1 und 2 ist der ideale Verlauf unter Zuhilfenahme der Dotierstoffe mit den rigiden Decalingerüsten als chirale Kerne eingetragen.

Das Verhältnis von HTP zu  $\Theta_{\text{eff}}$  ist für die Dotierstoffe mit folgenden chiralen Kernen, die in mehreren Konformationen vorliegen können, angenähert durch den idealen Verlauf zu beschreiben: Xylal- (xyl-bz<sup>2</sup>, xyl-bz2) Arabinal- (ara-bz, ara-bz2) und Glucalderivate (3,6-gluc-bz) sowie die *trans*-konfigurierten Hexenitol- (gluc-bz, gluc-bz2) und Hexitolderivate (gluc-hyd-bz, gluc-hyd-bz2). Alle diese Dotierstoffe weisen zwei wichtige Gemeinsamkeiten auf:

- Die simulierte Konformation, die den experimentellen <sup>1</sup>H-NMR-Daten entspricht, stellt gemäß der Konformationsanalyse das energetisch günstigste Konformer dar (einzige Ausnahme: **41a** = gluc-bz, hier zeigt eine weitere simulierte Konformation ein praktisch gleich großes  $\Delta H_f^0$ ).
- Der den <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechenden simulierte Konformation kann jeweils der kleinste mögliche Betrag aller  $\Theta_{\text{eff}}$ -Werte zugeordnet werden, der bei der Simulation aller unterschiedlichen Konformationen gefunden wird.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Überlegung, das ein energetisch besonders stabiles Konformer auch in einer cholesterischen Phase vermehrt anzutreffen ist; wenn dieses Konformer noch aufgrund eines möglichst kleinen Torsionswinkel durch den „Microscopic Matrix Effect“ bevorzugt wird, so sollte es in der cholesterischen Phase die Verdrillung dominieren.

---

<sup>2</sup> Xyl-bz stellt eine Ausnahme dar; es handelt sich um den einzigen untersuchten Dotierstoff, dessen HTP in Bezug auf den Torsionswinkel viel zu groß erscheint, wenn man den idealen Verlauf als Bewertungskriterium heranzieht. Dieses Phänomen bedarf weiterer Untersuchungen.

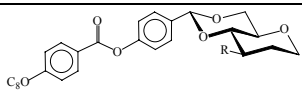
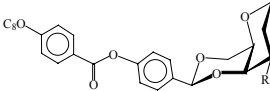
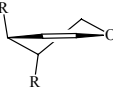
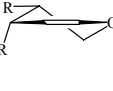
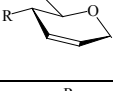
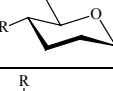
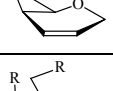
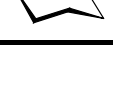
Verbindung	Kurzname	Strukturformel	$\Theta$ [°]	$\Theta_{\text{eff}}$ [°]	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]
14b	<i>trans</i> -deka-bz2		-57	-57	-58
15b	<i>cis</i> -deka-bz2		+41	+41	+44
34	xyl-bz2		-138	+42	+35
38	ara-bz2		+47	+47	+30
47	gluc-bz2		+6	+6	+1
48	gluc-hyd-bz2		-5	-5	+4
50	gal-bz2		-114	+66	+1
51	gal-hyd-bz2		-117	+63	+9

Tabelle 25: Vergleich der Dotierstoffsimulationen mit den HTP-Werten; mesogene Seitenketten mit  $R = \text{Ph-COO-Ph-COO-}$ .

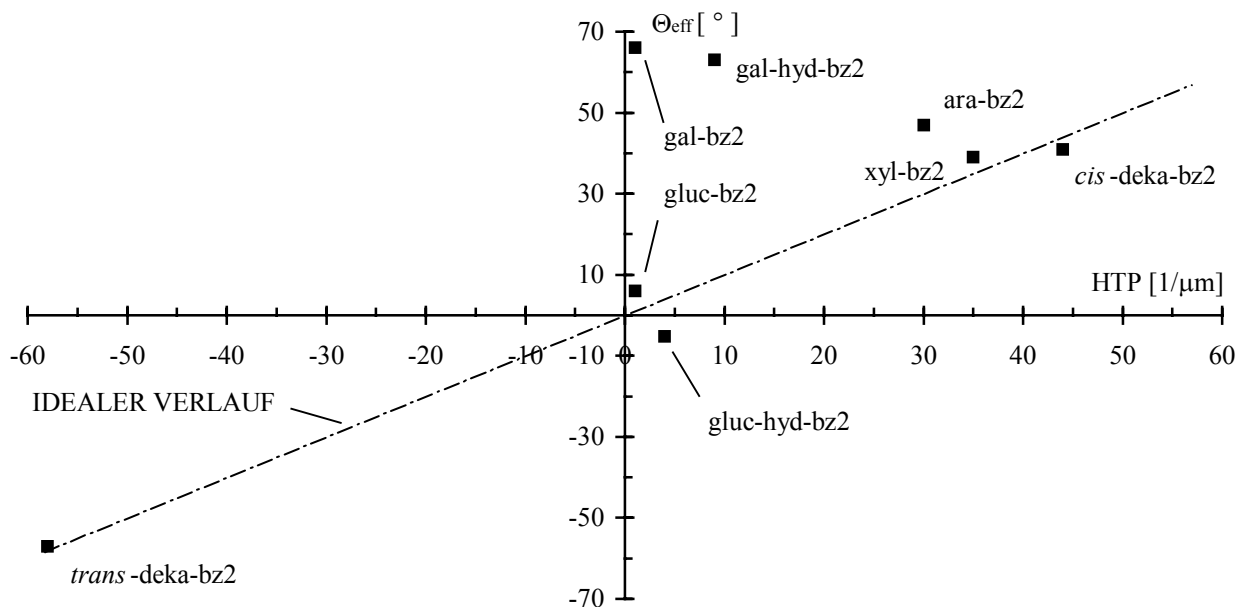


Diagramm 2: Abhängigkeit der HTP vom  $\Theta_{\text{eff}}$  der simulierten Dotierstoffstrukturen mit  $R = \text{Ph-COO-Ph-COO-}$  als mesogene Seitenketten. Der ideale Verlauf des Verhältnisses HTP zu  $\Theta_{\text{eff}}$  ist durch die gestrichelte Linie skizziert.

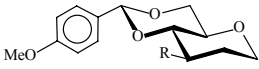
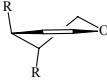

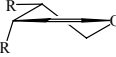
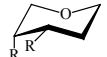



Verbindung	Kurzname	Dotierstoff	$\Theta$ [°]	$\Theta_{\text{eff}}$ [°]	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]
<b>10</b>	<i>trans</i> -deka-bz		-54	-54	-15
<b>20c</b>	xyl-bz		-134	+46	+30
<b>21d</b>	xyl-hyd-bz		-63	-63	-3
<b>25a</b>	ara-bz		+48	+48	+13
<b>26</b>	ara-hyd-bz		-55	-55	-3
<b>41a</b>	gluc-bz		+24	+24	+2
<b>42a</b>	gluc-hyd-bz		+15	+15	+6
<b>54*</b>	3,6-gluc-bz*		-151	+29	+11

Tabelle 26: Vergleich der Dotierstoffsimulationen mit den HTP-Werten; mesogene Seitenketten mit  $R = \text{MeO-Ph-COO-}$ . \* 3,6-gluc-bz ist statt mit MeO mit AcO substituiert.

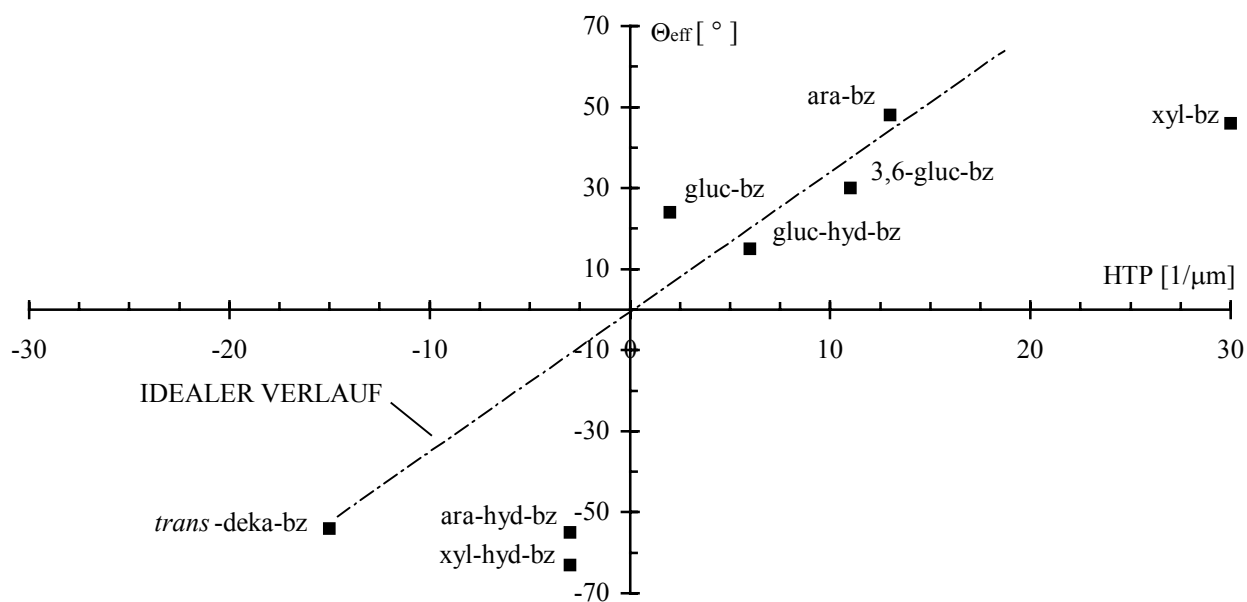


Diagramm 3: Abhängigkeit der HTP vom  $\Theta_{\text{eff}}$  der simulierten Dotierstoffstrukturen mit  $\text{MeO-Ph-COO-}$  als mesogene Seitenketten.

Für Dotierstoffe mit folgenden chiralen Kernen treffen diese Überlegungen nicht zu: *cis*-konfigurierte Hexenitol- (gal-bz2) und Hexitolderivate (gal-hyd-bz2) sowie die gesättigten Pentitolderivate (ara-hyd-bz, xyl-hyd-bz).

Die auf den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten basierenden Konformationen der 1,2-*cis*-substituierten Hexitol- und Hexenitol- und Pentitolderivate weisen sehr große  $|\Theta_{\text{eff}}|$  bei sehr kleinen Meßwerten für die HTP auf. Die Computersimulationen zeigen, daß für jeden dieser Dotierstoffe eine Konformation mit einem kleineren Betrag von  $\Theta_{\text{eff}}$  existiert. Es ist davon auszugehen, daß die Konformationen mit großen  $|\Theta_{\text{eff}}|$  in der cholesterischen Phase zugunsten der Konformationen mit dem kleineren Betrag von  $\Theta_{\text{eff}}$  diskriminiert werden, auch wenn diese Konformationen eine höhere Standardbildungsenthalpie aufweisen können. Dementsprechend sollte ein Gleichgewicht mehrerer Konformationen dieser Dotierstoffe vorliegen können, die einen wesentlichen Beitrag zur Verdrillung der cholesterischen Phase leisten. Die effektiven Torsionswinkel dieser Konformationen können gegenteilige Vorzeichen aufweisen und sich somit ihre Beiträge zur Verdrillung zumindest partiell gegenseitig neutralisieren. Einen Sonderfall stellt das 1,2-*cis*-konfigurierte Pentitolderivat **26** dar. Hier liegt ein Gleichgewicht zweier Konformere vor, die allerdings einen nahezu identischen  $|\Theta_{\text{eff}}|$  mit gegenteiligen Vorzeichen aufweisen.

Für die Bestimmung von Konformationsgleichgewichten in cholesterischen Phasen existieren keine analytischen Methoden. Die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Konformere auf die cholesterische Phase ist daher auf die Ergebnisse der Computersimulationen begrenzt. Im folgenden wird für alle Dotierstoffe, die unterschiedliche Konformationen einnehmen können, eine konformative  $\Theta$ -Korrektur durchgeführt. Für die Hexitol- und Hexenitolderivate sowie für das 3,6-disubstituierte Glucalderivat wird dabei ein Gleichgewicht zwischen allen simulierten Konformeren angenommen.

Die konformative  $\Theta$ -Korrektur wird am Beispiel von Verbindung **54** detailliert dargestellt. Aus den vier durch Simulationen erhaltenen Konformeren können Konformerengleichgewichte formuliert und deren Differenz der freien Enthalpien sowie die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten berechnet werden (Tabelle 27):

$$\begin{aligned} K_1 &= [\text{Rot. C}]/[\text{Rot B}] \\ K_2 &= [\text{inv. Rot. B}]/[\text{Rot. B}] \\ K_3 &= [\text{inv. Rot. A}]/[\text{inv. Rot B}] \end{aligned} \quad (\text{Formel 8-10})$$

mit Rot. = Rotamer; inv. steht für invertierte Ringform.

Die Gesamtmenge der Konformere ist die Summe der relativen Anteile aller Konformere in der Gasphase:

$$1 = [\text{Rot. B}] + [\text{Rot. C}] + [\text{inv. Rot. A}] + [\text{inv. Rot. B}] \quad (\text{Formel 11})$$



54 (3,6-gluc-bz)	Konformerengleichgewicht		
	Rot. C / Rot B	inv. Rot. B / Rot B	inv. Rot. A / inv. Rot B
$\Delta G^0$ [kJ/mol]	3.26	8.61	-5.22
K	0.27	0.03	8.22

Tabelle 27: Konformerengleichgewichte des Dotierstoffs **54** und die daraus ableitbaren Gleichgewichtskonstanten.

Lösung des Gleichungssystems der Formeln 8-11 durch Substitution ergibt die Einzelwerte der relativen Anteile aller Konformere. Multiplikation dieser Werte mit dem jeweiligen  $\Theta_{\text{eff}}$  der Konformation führt zum relativen Anteil  $\Theta_{\text{rel}}$  des betrachteten Konformers an der Gesamtsumme des auf die flüssigkristalline Phase wirkenden Torsionswinkel  $\Theta_{\text{res}}$ . (Tabelle 28). Die Summe aller  $\Theta_{\text{rel}}$  ergibt den resultierenden Torsionswinkel  $\Theta_{\text{res}}$ , der die meßbare Verdrillung der flüssigkristallinen Phase bewirkt. Im Fall von **54** ergibt sich ein Wert  $\Theta_{\text{res}} = +16^\circ$ .

Konformer	Rot B	Rot C	inv. Rot A	inv. Rot B
Konf. X/ $\Sigma_{\text{Konf.}}$	0.64	0.17	0.16	0.02
$\Theta_{\text{eff}}$	+29°	+26°	-46°	+18°
$\Theta_{\text{rel}}$	+19°	+5°	-8°	+0.4°

Tabelle 28: Relative Anteile der Konformere (Konf. X/ $\Sigma_{\text{Konf.}}$ ) von **54** und deren effektive Torsionswinkel.

In Tabelle 29 sind für die 4,6-disubstituierten Hexitol- und Hexenitolderivate die relativen Anteile der Konformere in der Gasphase bei 25 °C angegeben, der jeweilige effektive Torsionswinkel des Konformers, sowie  $\Theta_{\text{res}}$  und die gemessene HTP.

Nr.	41a	42a	47	48	50	51
Name	gluc-bz	gluc-hyd-bz	gluc-bz2	gluc-hyd-bz2	gal-bz2	gal-hyd-bz2
[Rot. A]; $\Theta_{\text{eff}}$	----	----	----	----	----	0.07; +73°
[Rot. B]; $\Theta_{\text{eff}}$	0.36; +24°	0.50; +15°	0.41; +6°	0.46; -5°	0.28; +66°	0.13; +63°
[Rot. C]; $\Theta_{\text{eff}}$	0.11; -71°	0.14; -80°	0.12; -62°	0.13; -70°	<0.01; +38°	----
[inv. Rot. A]; $\Theta_{\text{eff}}$	0.40; -86°	0.26; -75°	0.34; +85°	0.25; -83°	----	0.11; -17°
[inv. Rot. B]; $\Theta_{\text{eff}}$	0.13; -78°	0.10; -66°	0.13; +76°	0.16; -67°	0.71; -23°	0.68; -15°
[inv. Rot. C]; $\Theta_{\text{eff}}$	----	----	----	----	----	----
$\Theta_{\text{res}}$	-44°	-30°	+35°	-43°	+2°	+1°
HTP	+2 $\mu\text{m}^{-1}$	+6 $\mu\text{m}^{-1}$	+1 $\mu\text{m}^{-1}$	+4 $\mu\text{m}^{-1}$	+1 $\mu\text{m}^{-1}$	+9 $\mu\text{m}^{-1}$

Tabelle 29:  $\Theta_{\text{res}}$  ergibt sich als Summe alle Produkte aus den relativen (dimensionslosen) Anteilen der Konformere und ihrer  $\Theta_{\text{eff}}$ . Zum Vergleich: die gemessene HTP der Dotierstoffe.

Tabelle 30 und 31 zeigen die für die konformative  $\Theta$ -Korrektur (Formel 4 - Formel 6) benötigten Daten aus den Simulationen der Pentenitol- u. Pentitolderivate und das so zugängliche  $\Theta_{\text{res}}$ .

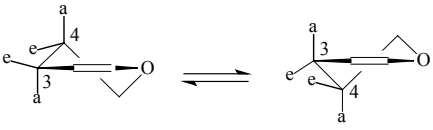
		$R^1 = \text{Ph-COO-Ph-COO-}$ $R^2 = \text{MeO-Ph-COO-}$								
Konformation 1: ${}^4\text{H}_5$ Konformation 2: ${}^5\text{H}_4$										
Nr.	Name	Konf.1, Konf.2	$\Delta H_f^0$ 1, $\Delta H_f^0$ 2 [kJ/mol]	$\Delta G_f^0$ [kJ/mol]	K	%Konf.1, %Konf.2	$\Theta_{\text{Konf.1}}$ , $\Theta_{\text{Konf.2}}$ [ $^\circ$ ]	$\Theta_{\text{eff.1}}$ , $\Theta_{\text{eff.2}}$ [ $^\circ$ ]	$\Theta_{\text{res}}$ [ $^\circ$ ]	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]
34	xyl-bz2	3: a = H, e = $R^1$ 4: a = H, e = $R^1$	-883.59	-2.34	2.58	72.04	-80	-80	-46	+35
		3: a = $R^1$ , e = H 4: a = $R^1$ , e = H	-881.25			27.96	-138	+42		
38	ara-bz2	3: a = $R^1$ , e = H 4: a = H, e = $R^1$	-877.18	-4.69	6.64	86.91	+47	+47	+35	+30
		3: a = H, e = $R^1$ 4: a = $R^1$ , e = H	-872.50			13.09	-44	-44		
20c	xyl-bz	3: a = H, e = $R^2$ 4: a = H, e = $R^2$	-858.64	-3.10	3.49	77.74	-73	-73	-47	+30
		3: a = $R^2$ , e = H 4: a = $R^2$ , e = H	-855.54			22.26	-134	+46		
25a	ara-bz	3: a = $R^2$ , e = H 4: a = H, e = $R^2$	-851.48	-4.94	7.34	88.02	+48	+48	+38	+13
		3: a = H, e = $R^2$ 4: a = $R^2$ , e = H	-846.54			11.98	-42	-42		

Tabelle 30: Daten für die konformative  $\Theta$ -Korrektur von simulierten Halbsesselkonformationen der Pentenitolderivate.

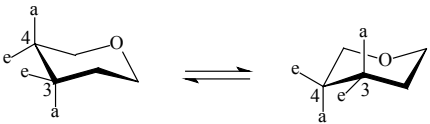
		R = MeO-Ph-COO-								
Nr.	Name	Konf.1, Konf.2	$\Delta H_f^0$ 1, $\Delta H_f^0$ 2 [kJ/mol]	$\Delta G_f^0$ [kJ/mol]	K	%Konf.1, %Konf.2	$\Theta_{\text{Konf.1}}$ , $\Theta_{\text{Konf.2}}$ [°]	$\Theta_{\text{eff.1}}$ , $\Theta_{\text{eff.2}}$ [°]	$\Theta_{\text{res}}$ [°]	HTP [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]
<b>21d</b>	xyl-hyd- bz	3: a = H, e = R 4: a = H, e = R	-986.46	-7.66	22.03	95.66	-63	-63	-59	-3
		3: a = R, e = H 4: a = R, e = H	-978.80			4.34	-153	+27		
<b>26</b>	ara-hyd- bz	3: a = R, e = H 4: a = H, e = R	-978.84	-1.05	1.53	60.41	+53	+53	+10	-3
		3: a = H, e = R 4: a = R, e = H	-977.79			39.59	-55	-55		

Tabelle 31: Daten für die konformative  $\Theta$ -Korrektur von simulierten Sesselkonformationen der Pentitolderivate.

Die Diagramme 4 und 5 zeigen, wie sich die Werte der Torsionswinkel durch die Berücksichtigung der unterschiedlichen Konformationen der Zentralsegmente verändern. Während die dreieckigen Markierungen die Werte der Dotierstoffe vor der konformativen  $\Theta$ -Korrektur wiedergeben, wie sie auch in Diagramm 2 und 3 enthalten sind, werden die korrigierten Werte durch Rhomben repräsentiert. Die beiden Werte, die zu einem Dotierstoff gehören, sind hierbei durch vertikale Linien miteinander verbunden.

Es ist auffällig, daß sich insbesondere bei den 1,2-*cis*-disubstituierten Dotierstoffen gal-bz2 (**50**), gal-hyd-bz2 (**51**) und ara-hyd-bz (**26**) eine deutliche Veränderung des auf die flüssigkristalline Phase wirkenden Torsionswinkels hin zu kleinen Werten ergibt. Diese Beobachtung geht konform mit der Annahme, daß für diese Verbindungen nicht nur die Konformation, die auf der Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren basiert, entscheidend für die Verdrillung der flüssigkristalline Phase ist. Wie in Tabelle 29 erkennbar ist, heben sich die effektiven Torsionswinkel der einzelnen simulierten Konformere von gal-bz2 und gal-hyd-bz2 tatsächlich wie angenommen nahezu auf. Die resultierenden sehr kleinen Torsionswinkel dieser Dotierstoffe entsprechen sowohl in der Größenordnung als auch im Vorzeichen recht gut den Erwartungen, die aufgrund des Torsionswinkelmodells für die kleinen gemessenen HTP-Werte gemacht werden können. Für die 1,2-*trans*-disubstituierten Hexitol- und Hexenitolderivate ergeben sich hingegen durch die konformative  $\Theta$ -Korrektur stark erhöhte Beträge der Torsionswinkel.

Auch dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen aufgrund des Torsionswinkelmodells. Durch den „Microscopic Matrix Effect“ dominieren die auf Basis der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten diskutierten Konformationen mit den niedrigen kalkulierten Standardbildungsenthalpien und kleinen Torsionswinkeln die Verdrillung der flüssigkristallinen Phase. Jede andere mögliche Konformation ist aufgrund ihres höheren  $\Delta H_f^0$ -Wertes und des größeren Torsionswinkels benachteiligt.

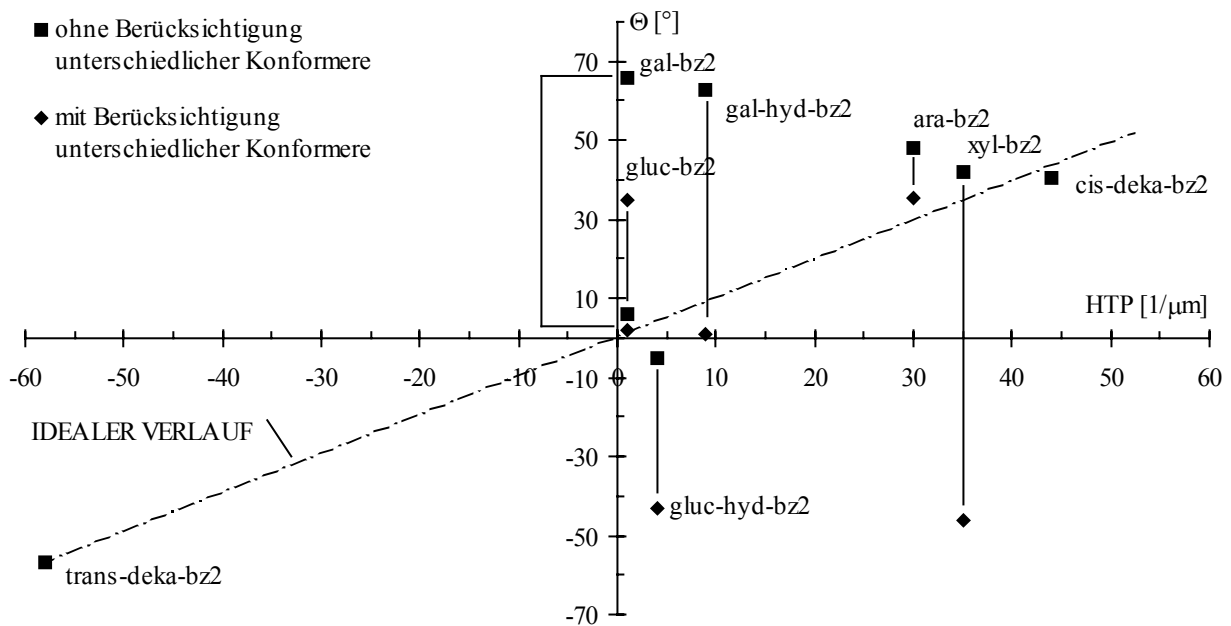


Diagramm 4: Abhängigkeit der HTP vom berechneten  $\Theta_{res}$  der simulierten Dotierstoffe mit  $\text{Ph-COO-Ph-COO}$ -Substituenten als mesogene Seitenketten.

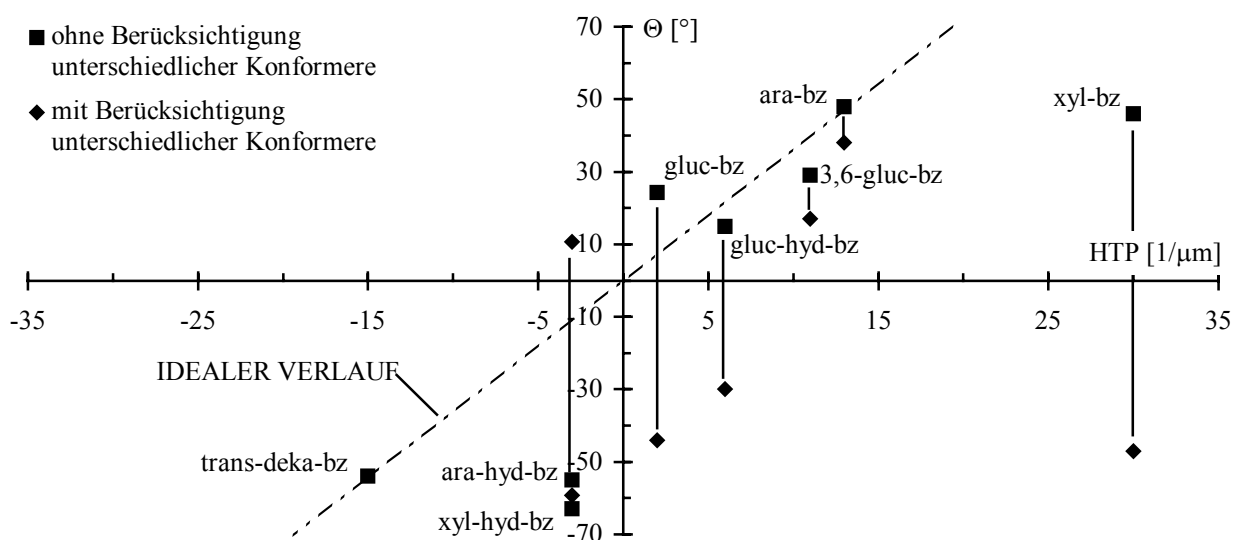


Diagramm 5: Abhängigkeit der HTP vom berechneten  $\Theta_{res}$  der simulierten Dotierstoffe mit  $\text{MeO-Ph-COO}$ -Substituenten als mesogene Seitenketten.

Die konformative  $\Theta$ -Korrektur ergibt ebenfalls für ara-hyd-bz einen Betrag des resultierenden Torsionswinkels, der deutlich kleiner ist als der Betrag von  $\Theta_{\text{eff}}$ . Auch wenn jetzt ebenso wie bei gluc-hyd-bz2 ein unterschiedliches Vorzeichen von  $\Theta_{\text{res}}$  und der HTP gefunden wird, so ist diese Vorzeichenungleichheit dennoch nicht als genereller Widerspruch zum Torsionswinkelmodell zu werten, sondern liegt eher in der Ungenauigkeit der Computersimulationen begründet.

Der Mangel der AM1-Methode, den allylischen Effekt zu simulieren, limitiert die Aussagefähigkeit der  $\Theta$ -Korrektur für die Glycalderivate. Für alle Glycale nimmt der Zahlenwert von  $\Theta_{\text{res}}$  relativ zu  $\Theta_{\text{eff}}$  ab, bei den Xylalderivaten werden dadurch negative Werte erhalten. Für alle Glycale mit Ausnahme von ara-bz-2 (**38**) führt der beobachtete Trend zu einer Verschlechterung bezüglich des idealen Verlaufs.

Für den Dotierstoff xyl-hyd-bz zeigt die  $\Theta$ -Korrektur keine wesentliche Veränderung in Betrag und Vorzeichen des Torsionswinkels. Die Werte stehen nicht im Einklang mit dem angenommenen idealen Verlauf, da für xyl-hyd-bz auch bei Anwendung der  $\Theta$ -Korrektur sehr große Torsionswinkel erhalten werden, die Verbindung jedoch nur eine kleine HTP aufweist.

Die konformative  $\Theta$ -Korrektur kann offensichtlich nur bedingt zur Simulation der Dotierstoffe in cholesterischen Phasen herangezogen werden. Für konformationslabile Dotierstoffe, bei denen davon ausgegangen werden muß, daß mehr als eine Konformation maßgeblich an der Verdrillung der flüssigkristallinen Phase beteiligt ist, sollte die Berücksichtigung mehrerer Konformationen durch die konformative  $\Theta$ -Korrektur in Hinsicht auf das Torsionswinkelmodell immer eine Annäherung des berechneten Torsionswinkel  $\Theta_{\text{res}}$  an den idealen Verlauf zur Folge haben. Für Verbindungen, bei denen nur eine Konformation die Verdrillung bestimmt, muß dementsprechend die Berücksichtigung mehrerer Konformationen zu einer Abweichung des  $\Theta_{\text{res}}$  von dem idealen Verlauf führen. Tatsächlich wurde nur bei dem Dotierstoff ara-bz2 ein Abweichen von dieser Regel beobachtet. Einen generellen Widerspruch stellt dieser Fall jedoch nicht da. Das AM1-Verfahren kann den allylischen Effekt, der die Konformation dieses Arabinalderivats fixiert, nicht angemessen simulieren. Dies ist ein Grund für die relativ große Abweichung dieser auf  $^1\text{H-NMR}$ -Daten basierenden Konformation von dem idealen Verlauf und verhindert gleichzeitig eine Bewertung der  $\Theta$ -Korrektur. Auch der Dotierstoff xyl-hyd-bz folgt der beschriebenen Regel. So ist für das *trans*-konfigurierte Pentitolderivat xyl-hyd-bz (**21d**) die simulierte Konformation mit dem größeren  $|\Theta_{\text{eff}}|$  auch diejenige mit der niedrigeren Standardbildungsenthalpie. Die invertierte Sesselkonformation, deren effektiver Torsionswinkel nur knapp halb so groß ist wie  $\Theta_{\text{eff}}$  der auf den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten basierende Konformation kommt in der Gasphase nur zu ca. 5 % vor. Folgt man den Überlegungen, die für das Torsionswinkelmodell angestellt wurden, so sollte der „Microscopic Matrix Effect“ die Konformation mit dem kleineren Torsionswinkel begünstigen.

Dieser Effekt der flüssigkristallinen Phase ist aber in einer Gasphasensimulation natürlich nicht vorhanden. Daher führt die Korrektur in diesem Fall zu keinem Ergebnis für  $\Theta_{\text{res}}$ , das mit dem idealen Verlauf korreliert; dennoch zeigt die konformative  $\Theta$ -Korrektur auch hier eine Annäherung des berechneten Torsionswinkel  $\Theta_{\text{res}}$  an den idealen Verlauf, wenn auch nur geringfügig.

### 5.3 Zusammenfassende Bewertung der Simulationsergebnisse

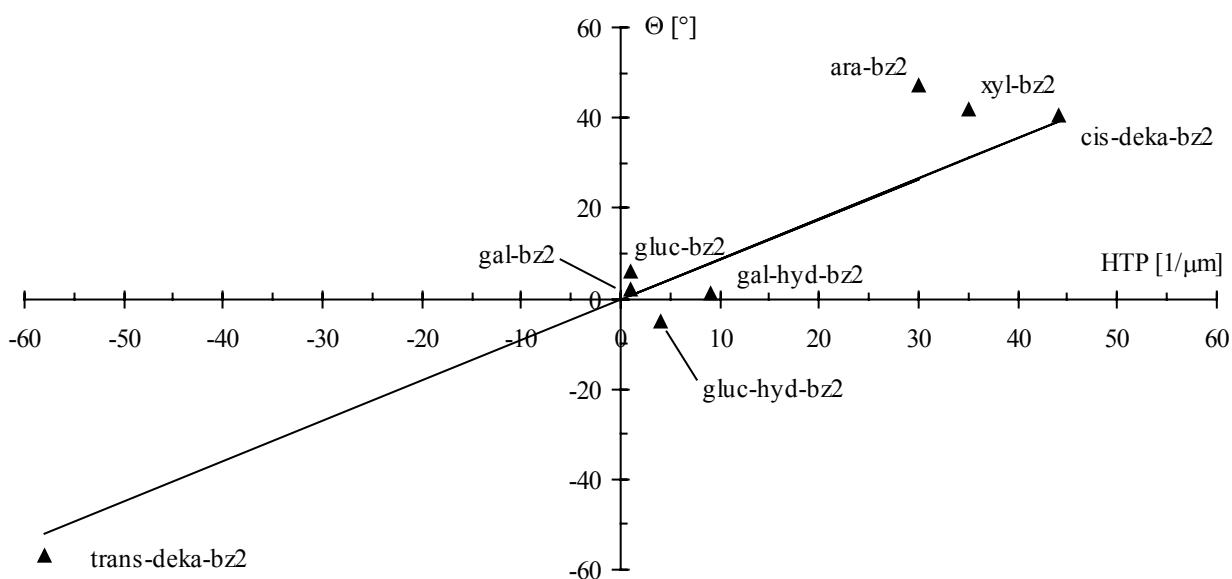
Die Simulationen der Dotierstoffe lassen sich in verschiedene Fälle unterteilen:

- a) Die auf Grundlage der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten gewählten Ausgangskonformationen der simulierten Dotierstoffe zeigen eine gute Übereinstimmung der  $\Theta_{\text{eff}}$  mit dem Torsionswinkelmodell, wenn sie aufgrund ihrer rigiden Struktur nur in einer Konformation vorkommen können.
- b) Die auf den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten basierenden Konformationen stellen die stabilste Konformation mit dem kleinsten Torsionswinkel dar. Hier wird ebenfalls eine gute Übereinstimmung beobachtet. (Als Ursache für die Dominanz nur einer Konformation in der flüssigkristallinen Phase ist der „Microscopic Matrix Effect“ zu nennen.)
- c) Alle Konformationen besitzen ähnlich große Torsionswinkel. Durch die konformative  $\Theta$ -Korrektur kann das Konformationsgleichgewicht in der flüssigkristallinen Phase berücksichtigt werden, das hier einen entscheidenden Einfluß auf  $\Theta_{\text{res}}$  hat. Der „Microscopic Matrix Effect“ kann hier vernachlässigt werden.
- d) Die auf Grundlage der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten gewählten Konformationen sind nicht mit den stabilsten Konformationen mit dem kleinsten Torsionswinkel identisch. Hier erfolgt eine Berücksichtigung aller Konformationen durch die konformative  $\Theta$ -Korrektur, wodurch diese konformationslabilen Dotierstoffe erfolgreich mit dem Torsionswinkelmodell korreliert werden.
- e) Die  $^1\text{H-NMR}$ -basierende Konformation ist in der Simulation zwar die energetisch günstigste Konformation, besitzt aber nicht den kleinsten Torsionswinkel. Diese Verbindungen zeigen auch bei Anwendung der konformativen  $\Theta$ -Korrektur keine Übereinstimmung mit dem Torsionswinkelmodell.

In den drei letzten Fällen wird vorausgesetzt, daß die für die Gasphase gefundenen Konformationsgleichgewichte auch in der flüssigkristallinen Phase gelten. Bezüglich der auf den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten basierenden Konformationen wird dabei durch die Korrektur der Torsionswinkel eine bessere Korrelation mit dem Torsionswinkelmodell beobachtet. Das Ergebnis ist jedoch generell davon abhängig, wie groß die Ähnlichkeit des simulierten Konformationsgleichgewichts in der Gasphase mit dem experimentell unbestimmbaren Konformationsgleichgewicht in der flüssigkristallinen Phase ist. Da die Computersimulationen der Konformere in der Gasphase für 25 °C prinzipiell bereits nur Näherungen darstellen, die betrach-

teten Dotierstoffe jedoch gelöst in einer flüssigkristallinen Phase bei 80 – 100 °C vorliegen, in der darüber hinaus noch ein gerichteter Effekt auf die Konformationsgleichgewichte wirkt, wird die Qualität der  $\Theta$ -Korrektur von Fall zu Fall stark schwanken. Die Qualität der  $\Theta$ -Korrektur sollte dabei um so besser sein, je ähnlicher die Beträge der  $\Theta_{\text{eff}}$  der einzelnen Konformere einander sind, denn bei gleichen  $|\Theta_{\text{eff}}|$  der unterschiedlichen Konformere sollte der „Microscopic Matrix Effect nicht zu bemerken sein. Die Qualität der  $\Theta$ -Korrektur hängt dann nur noch von der Güte der Computersimulationen ab.

In den Diagrammen 6 und 7 werden die Werte der erfolgreich der konformativen  $\Theta$ -Korrektur unterworfenen Dotierstoffe zusammen mit denen, auf die die  $\Theta$ -Korrektur nicht angewendet werden kann oder im Falle der Trioxadecaline auch nicht angewendet werden muß, in einem Diagramm gemeinsam aufgeführt. Die Linearregression nach der „Methode der kleinsten Quadrate“ ergibt die eingetragene Regressionsgerade. Es ist besonders auffällig, daß die Regressionsgerade eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aufgrund des Torsionswinkelmodells angenommenen idealen Verlauf zeigt und auch nahezu durch den Nullpunkt verläuft.



*Diagramm 6: Linearregression der Datenpaare nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt die eingetragene Regressionsgerade, die praktisch völlig mit dem idealen Verlauf aus den vorhergehenden Diagrammen übereinstimmt.*

Die Regressionsgerade in dem Diagramm 7 der Dotierstoffe mit MeO-Ph-COO-Substituenten ist gegenüber dem idealen Verlauf verschoben und schneidet auch nicht den Nullpunkt. Die Abweichung läßt sich vor allem auf die Datenpaare der Dotierstoffe xyl-bz und xyl-hyd-bz zurückführen. Bei den Dotierstoffen mit den einkernigen Seitenketten muß beachtet werden, daß sie den Grundannahmen des Torsionswinkelmodells nicht in idealer Weise entsprechen. So erfüllt die kurze 4-Methoxybenzoylseitenkette nur bedingt die Anforderung der Mesogenität. Darüber hinaus hat das chirale Zentralsegment eine ähnliche Größe wie die Seitenkette

selbst. Die vereinfachende Annahme, es besäße keine orientierende Wirkung auf den Flüssigkristall, muß daher nicht mehr in vollem Ausmaß zutreffen. Sieht man jedoch von den Verbindungen xyl-hyd-bz und xyl-bz ab, so zeigt sich für die verbleibenden Dotierstoffe in Diagramm 7 ein prinzipiell ähnlicher Verlauf wie in Diagramm 6 für die Dotierstoffe mit zweikernigen Seitenketten.

3,6-gluc-bz (**54**) ist der einzige Dotierstoff, bei dem die MeO-Gruppe durch eine AcO-Funktion ersetzt ist. Die Verbindung wurde dennoch in die Linearregression mit aufgenommen. Es kann in Diagramm 7 für diese Verbindung keine signifikante Abweichung von der Linearregression beobachtet werden.

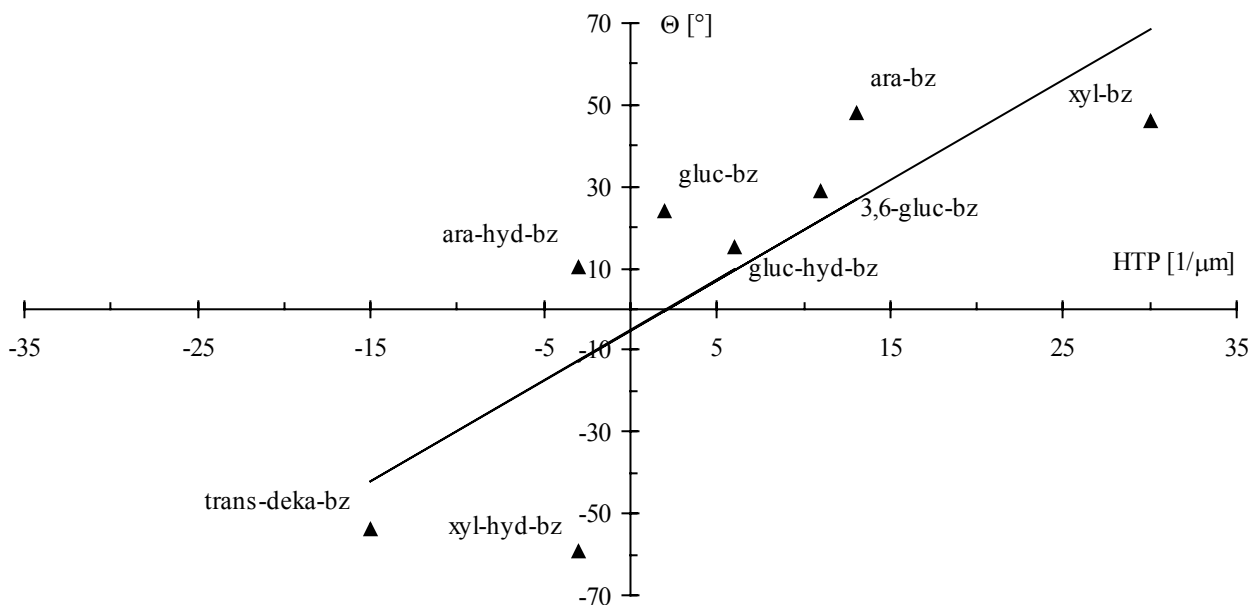


Diagramm 7: Eintragung der Ausgleichsgerade.

Das Torsionswinkelmodell und das vorgestellte Verfahren, Informationen über die Dotierstoffe in der flüssigkristallinen Phase aus Computersimulationen in der Gasphase zu übertragen, weist eine Reihe von Vereinfachungen und Limitierungen auf:

- a) Dem Torsionswinkelmodell liegt ein idealisiertes Bild der Dotierstoffe zugrunde. So wird der chirale Kern vereinfachend als kugelförmiges Gebilde betrachtet, daß keine Tendenz zeigt, auf die flüssigkristalline Phase eine dirigierende Wirkung auszuüben. Diese Betrachtung erscheint auch für den isolierten chiralen Kern durchaus plausibel. Wird jedoch die gesamte Struktur der jeweiligen Dotierstoffe betrachtet, so fällt auf, daß die chiralen Kerne häufig eine annähernd lineare Verlängerung der mesogenen Seitenketten darstellen. In diesem Sinne können die Dotierstoffe als siamesische Zwillinge zweier mesogener Strukturen aufgefaßt werden, die an einem Ende miteinander verbunden sind. Somit kann durchaus ein dirigierender Effekt der chiralen Zentralsegment angenommen werden. An mesogenen Seitenketten, die einen Cyclohexylring als Strukturelement aufweisen, wird ein deutlich dirigierender Effekt auf die flüssigkristalline Phase beobachtet, wie es z.B. bei Verbindung



**20b** der Fall ist. Da die vorgestellten chiralen Kerne häufig strukturell analog zu Cyclohexylringen sind, muß auch ihnen eine Wirkung auf die flüssigkristalline Phase eingeräumt werden.

- b) Neben den Torsionswinkeln sind weitere wichtige Parameter des Torsionswinkelmodells experimentell noch nicht bestimmbar (siehe Formel 3, Seite 83). Eine Kontrolle der hier vorgestellten Torsionswinkel mit Werten, die aufgrund des Modells zu berechnen sind, kann daher nicht durchgeführt werden.
- c) Bei der Simulation der Dotierstoffe mit zweikernigen Seitenketten blieben die Alkoxyketten unberücksichtigt.
- d) Die durch Simulation gewonnenen Standardbildungsenthalpien der Dotierstoffe besitzen nicht die Aussagekraft von experimentellen Daten, beziehen sich auf Konformationen in der Gasphase und geben die Verhältnisse in der Mesophase sicherlich nur bedingt wieder.
- e) Der „Microscopic Matrix Effect“ der flüssigkristallinen Phase übt einen starken Einfluß die Konformationen der Dotierstoffe und damit auf das  $\Theta$ /HTP-Verhältnis aus, ist jedoch quantitativ bisher noch nicht experimentell bestimmbar oder zu simulieren.
- f) Bei den Simulationen konnten nur lokale Energieminima erfaßt werden, was vor allem bei den konformationslabilen Dotierstoffen zu Ungenauigkeiten führt; hier bleibt zu prüfen, ob dynamisches Molecular Modelling die Ergebnisse verbessern kann.

Aufgrund der genannten Vereinfachungen und Limitierungen sind die beschriebenen Verfahren offensichtlich nicht als exakte Methode zur Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Dotierstoffen für cholesterische Phasen anzusehen. Es konnte jedoch für eine Reihe von Dotierstoffen eine erfolgreiche Abschätzung ihrer Wirkung vorgenommen werden. Aufgrund des halbquantitativen Charakters der Untersuchungen ist eine detaillierte Betrachtung von Fehlergrenzen nicht angezeigt. Eine Abweichung des Torsionswinkels eines Dotierstoffs um ca.  $\pm 10^\circ$  vom angenommen idealen Verlauf oder der Regressionsgerade ist als gutes Ergebnis einzuschätzen.

Die Werte der Linearregressionen bestätigen die Leistungsfähigkeit des Torsionswinkelmodells und dessen in dieser Arbeit dargelegten Ergänzungen. Bereits hier kann die Aussage getroffen werden, daß das Modell sehr gut den Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und HTP für konformationsstabile Dotierstoffe belegt. In dieser Arbeit wurde erstmals der Einfluß des „Microscopic Matrix Effect“ der induziert-cholesterischen Phase auf die Konformation des Dotierstoffs berücksichtigt. Durch die konformative  $\Theta$ -Korrektur lassen sich in der Mehrzahl der vorliegenden Fälle auch die Dotierstoffe, deren chirales Zentralsegment in mehreren Konformationen vorliegt, unter den vorgestellten Bedingungen durch das Modell beschreiben. Somit wird für diese Dotierstoffe erstmals ein allgemeiner und quantifizierbarer Zusammenhang sowohl des Vorzeichens als auch der Stärke der HTP mit der Molekülstruktur auf der Basis des Torsionswinkelmodells hergestellt.

## 6 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Synthese von chiralen Dotierstoffen zur Erzeugung induziert-cholesterischer Phasen sowie von chiralen Flüssigkristallen mit der Zielsetzung, deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen insbesondere im Hinblick auf die Helical Twisting Power zu untersuchen.

Die Synthese der Verbindungen wurde auf die Verwendung weniger Glycale als chirale Edukte begrenzt. In wenigen Syntheseschritten wurden in hohen Ausbeuten strukturell ähnliche Dotierstoffe dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. An dieser Stelle seien nur einige ausgewählte Verbindungen genannt.

**14b** ist ein 3,10-disubstituiertes Trioxadecalinderivat. Mit einer sehr hohen HTP von  $-58 \mu\text{m}^{-1}$  stellt es als linksverdrillender Dotierstoff mit einer rigiden neuen Molekülstruktur eine ungewöhnliche und seltene Verbindung dar. An Dotierstoffen dieser Art besteht ein großes industrielles Interesse zur Synthese von UV-Filtern für kosmetische Anwendungen.

Verbindung **34** ist ein Xylalderivat, dessen lange mesogenen Seitenketten vicinal-diaxial angeordnet sind. Diese stabile Konformation besitzt eine stark kalamitische Form, die dem Dotierstoff mit einer mittleren HTP von  $+35 \mu\text{m}^{-1}$  eine überraschend ausgeprägte Flüssigkristallinität verleiht.

Auch das 3,6-disubstituierte Glucalderivat **57** zeigt als erstes chirales „Banana-shaped Molecule“ aus Kohlenhydraten ausgeprägte Flüssigkristallinität. Neben einer enantiotropen cholesterischen Phase besitzt es eine monotrope B-Phase, wie sie nur von „Banana-shaped Molecules“ ausgebildet wird.

Ebenfalls Flüssigkristallinität weisen die Dotierstoffe **47** und **48** auf, die in ihrer Struktur einem endständig-lateral verzweigtem Y-Mesogen entsprechen. Mit dem chiralen nichtaromatischen Ring an der Verzweigungsposition stellen **47** und **48** die ersten chiralen Flüssigkristalle dieses Verbindungstyps dar.

An zwei Dotierstoffreihen, die sich durch die Substitution mit denselben entweder einkernigen oder zweikernigen mesogenen Seitenketten auszeichnen, konnte erfolgreich das Verhältnis von HTP und Dotierstoffstruktur unter Anwendung des Torsionswinkelmodells von V. Vill beschrieben werden. Die Computersimulation dieser Dotierstoffe mit dem WinMOPAC V2.0 Molecular Orbital Program unter Verwendung des semiempirischen Berechnungsverfahrens AM1 ermöglichte die Bestimmung der Torsionswinkel  $\Theta$  zwischen den Seitenketten. Erstmals wurde dabei die Induktion cholesterischer Phasen unter Berücksichtigung des auf die Dotierstoffe wirkenden „Microscopic Matrix Effect“ untersucht. Für konformativ labile Dotierstoffe wurde eine differenzierte Betrachtung der gemessenen HTP in Abhängigkeit von den simulierten Torsionswinkeln und Standardbildungsenthalpien der jeweiligen Konformere durchgeführt.

So konnte die HTP dieser konformativ labilen Dotierstoffe durch Entwicklung einer konformativen  $\Theta$ -Korrektur unter Berücksichtigung des „Microscopic Matrix Effect“ bis auf eine Ausnahme im Sinne des Torsionswinkelmodells erklärt werden.

Erstmals erfolgte die Darstellung einer neuen Variante von kalamitischen flüssigkristallinen 3,8-disubstituierten Boratrioxadecalinderivaten; insbesondere Verbindung **70c** zeigt in induziert-cholesterischen Mischungen eine temperaturabhängige Helixinversion. Die Synthese dieser Verbindungen basiert auf systematischen Untersuchungen der Lewis-Säure-katalysierten O-C-Umlagerungsreaktion von *O*-Arylglycosiden, die hier erstmals an gesättigten 2,3-Didesoxyglycosiden durchgeführt wurde und in guten Ausbeuten zu *C*-Arylglycosiden mit inside-lateraler Hydroxyfunktion am Aromaten führt.

Zur Synthese von flüssigkristallinen Tetrahydropyranen wurden drei Reaktionen zur Darstellung von *C*-Arylglycosiden aus 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal untersucht. Während die oben erwähnte O-C-Umlagerungsreaktion hier bevorzugt zu Anomerengemischen oder der Bildung von  $\alpha$ -Glycosiden führt, konnte die von D. Sinou *et al.* beschriebene Pd-katalysierte C-C-Verknüpfungsmethode erfolgreich zur selektiven Bildung der gewünschten  $\beta$ -*C*-Glycoside angewendet werden. Darüber hinaus konnte die problematische Lewis-Säure-katalysierte Ferrier-Reaktion mit aktivierten Aromaten so variiert werden, daß mit Tributylphenylstannanen als Reaktanden in guten Ausbeuten ausschließlich oder bevorzugt  $\beta$ -*C*-Arylglycoside erhalten werden können.

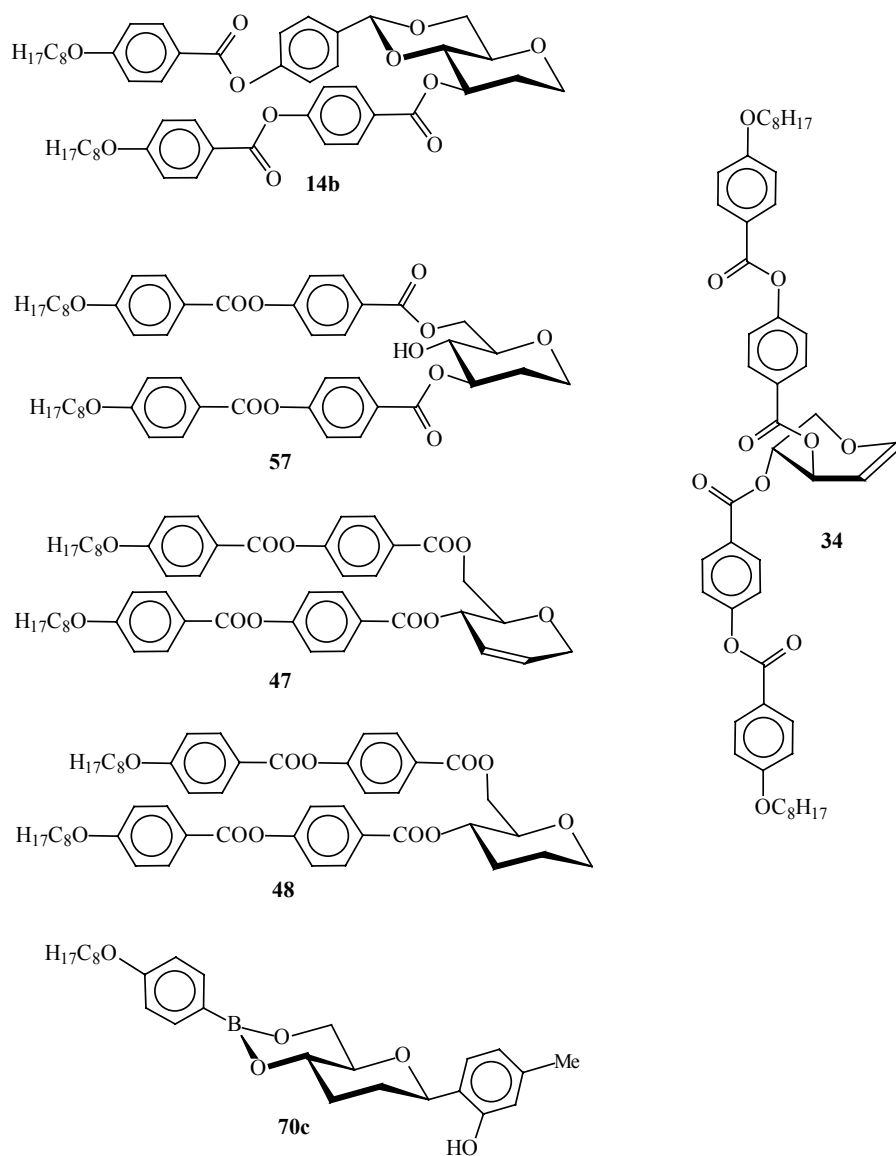


Abbildung 71: In der Zusammenfassung erwähnte Verbindungen.

## 6 Summary

This work deals with the synthesis of chiral dopants for induced cholesteric mesophases being targeted for the investigation of their structure-property relationship, in particular of the Helical Twisting Power.

The syntheses were based on just a few glycals as starting materials. First, structurally comparable dopants were prepared and examined. Some selected compounds are presented next:

**14b** is a 3,10-disubstituted trioxadecalin derivative with a very high HTP of  $-58 \mu\text{m}^{-1}$  inducing a left-handed cholesteric mesophase in a nematic host. Compounds with high negative HTPs are very rare, therefore they are quite interesting for industrial production of selective optical filters.

Compound **34** is a xylal derivative bearing long mesogenic sidechains with a vicinal-diaxial arrangement. This stable conformation possesses a highly calamitic shape. Consequently, this dopant, having a moderate HTP of  $+35 \mu\text{m}^{-1}$ , exhibits an astonishing strong enantiotropic cholesteric mesophase.

The 3,6-disubstituted glucal derivative **57** exhibits an unusual mesogenic behaviour. Beside a cholesteric phase it shows a monotropic B-phase. This kind of mesophase is typical for so called ‘banana shaped molecules’. Therefore, **57** is the first ‘banana shaped molecule’ with a non-aromatic and chiral core derived from a monosaccharide derivative.

Furthermore, dopants **47** and **48** show liquid crystalline behavior, too. Their uncommon shape is related to terminal-lateral branched Y-shaped mesogens. The branch-chain is located at the non-aromatic ring. Therefore, these compounds represent the first chiral liquid crystals of this type.

The relation of HTP and dopant structure was quantified by using two series of dopants following the rules of the torsion-angle model by V. Vill. They are substituted with mesogenic sidechains containing one or two aromatic rings, respectively. The torsion-angle  $\Theta$  of the side chains was determined using computer simulations carried out by the semiempirical AM1-method for geometry optimization incorporated to the WinMOPAC V2.0 Molecular Orbital Program. Konformationally labile dopants were investigated and integrated by developing a conformational  $\Theta$ -correction considering the „Microscopic Matrix Effect“ with only one exception.

A new version of calamitic liquid crystalline 3,8-disubstituted boratrioxadecalin derivatives was prepared. Compound **70c** exhibits a temperature dependent helix inversion in induced cholesteric phases, which also depends on the dopant concentration already at low concentrations of 3 - 6 %.

The synthesis of those compounds is based on investigations of the Lewis-acid catalysed O-C-rearrangement of *O*-aryl glycosides. This reaction was applied to saturated 2,3-dideoxy glycosides for the first time. The desired  $\beta$ -*C*-aryl glycosides containing an inside-lateral hydroxy function attached to the aromatic ring were obtained stereoselectively in good yields.

Three different methods of *C*-aryl glycosylation were investigated to improve the synthesis of liquid crystalline tetrahydropyranes using 3,4-di-*O*-acetyl-D-xylal as starting material. While the above mentioned O-C-rearrangement led to anomeric mixtures or  $\alpha$ -*C*-glycosides, the Pd-catalysed C-C-coupling described by D. Sinou *et al.* yielded the  $\beta$ -*C*-glycosides stereoselectively. A Ferrier reaction with activated aromatics was improved using tributylphenyltin compounds as reactants. This way mainly or even exclusively the  $\beta$ -anomeric *C*-aryl glycosides were obtained in good yields.

## 7 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolien (Merck, Kieselgel 60, F<sub>254</sub>) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption sowie Ansprühen mit einer 10 %igen ethanolschen Schwefelsäure und anschließender Wärmebehandlung.

Säulenchromatographische Trennungen erfolgten mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (230-400 mesh, Korngröße 0.040-0.063 mm, Merck) mit den jeweils angegebenen destillierten Laufmitteln. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter der entsprechenden Qualitätsbezeichnung von der Firma Fluka bezogen oder nach gängigen Methoden getrocknet und über frisch aktiviertem Molekularsieb aufbewahrt.

### *Angaben zur Analytik*

*Optische Drehungen:* Perkin-Elmer-Polarimeter PE 243 oder 341 bei der Natrium-D-Linie (589 nm), 10-cm-Küvettenlänge, Konzentrationsangabe  $[c]=[g/100\text{ ml}]$ .

*Elementaranalysen:* Mikroanalytische Abteilung im Institut für Organische Chemie.

*NMR-Spektroskopie:* Bruker-AMX 200, Bruker-AMX 400 oder DRX 500 im Automationsbetrieb; Auswertung nach 1. Ordnung. Als interner Standard wurde TMS genutzt, oder auf die charakteristischen Lösungsmittelsignale geeicht.

*Infrarot-Spektroskopie:* Perkin-Elmer-FTIR-Spektrometer der Serie 1-720 X, Aufnahme als Film in Substanz auf Natriumchloridplättchen oder als Preßling in KBr.

*Massenspektroskopie:* HR-FAB mit VG Analytical Manchester UK 70-250S Massenspektrometer (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol; Eichsubstanz: Polyethylenglycol; multi channel analysis method).

*Phasenumwandlungen (unkorrigiert):* Olympus BH-Polarisationsmikroskop mit Mettler FP 82 Heiztisch; flüssigkristalline Phasenzuordnung aufgrund charakteristischer Texturen.

*HTP-Messungen:* Linsen-Variante der Grandjean-Cano-Methode, 0,5-6 % in ZLI 1840; Angabe der HTP: 15 °C unter Klärpunkt. Die Bestimmung der HTP-Vorzeichen erfolgte anhand von Kontaktmischungen mit cholesterischen Mesophasen bekannten Vorzeichens durch Beobachtung der nematischen Kompensationslinie. Die HTP-Messungen wurden in den Laboren der BASF AG durchgeführt.

NMR-Daten von Diastereomeregemischen werden separat angegeben, wenn die Spektren eine separate Auswertung ermöglichen.

### **Allgemeine Arbeitsvorschriften AAV**

#### **AAV-1: Veresterung nach der DCC-Methode**

Eine Lösung des Alkohols oder Phenols (1.0 eq.), der Carbonsäure ( $\geq 1.1$  eq.), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimids (ca. 1.1 - 1.7 eq.) und katalytischen Mengen 4-Pyrrolidinopyridins (ca. 0.01 eq.) wird in wasserfreiem Dichlormethan bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Der gebildete *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wie beschrieben gereinigt.

#### **AAV-2: Heterogen katalysierte Hydrierungen**

Zu je 10 mmol des Olefins in dem angegebenen Lösungsmittel werden 5 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %-ig) gegeben und es wird unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

#### **AAV-3: Basische Deacetylierung mit Natriummethanolat**

Je 1 mmol des Esters wird in 5 ml absolutem Methanol gelöst und mit einer katalytischen Menge Natriummethanolat bis zur basischen Reaktion versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120 H<sup>+</sup>-Form) neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

#### **AAV-4: Acetalisierung von 1,3-Diolen**

Das 1,3-Diol wird mit 1.2 Äquivalenten des Aldehyddimethylacetals in *N,N*-Dimethylformamid mit katalytischen Mengen 4-Toluolsulfonsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer bei 60-65 °C und 30 mbar Unterdruck ca. 5 h bewegt. Bei zu langsam fortschreitender Reaktion ist die Menge an 4-Toluolsulfonsäure ggf. zu erhöhen. Die Reaktionslösung wird mit Triethylamin neutralisiert und das DMF im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation mit den jeweils angegebenen Lösungsmitteln.

#### **AAV-5: Veresterung nach der Imidazolidmethode**

Lösung 1: Pro Äquivalent zu veresternder Hydroxyfunktion werden zunächst ein Äquivalent *N,N'*-Carbonyldiimidazol und ein Äquivalent der Carbonsäure in 2-5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid unter Stickstoffatmosphäre unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung leicht erwärmt. Je nach Carbonsäure ist die Reaktion nach 5-120 Minuten beendet. Dann wird bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung 2 von 1 mmol des Alkohols in 2 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid mit einer katalytischen Menge Natrium versetzt. Nach vollständiger Auflösung des Natriums wird diese Lösung unter Stickstoffatmosphäre zu der anfänglich hergestellten Lösung 1 des Carbonsäureimidazolid getropft und ggf. je nach Reaktionsgeschwindigkeit auf 40 °C bis maximal 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wie jeweils angegeben gereinigt.



**AAV-6: Basische Deacetylierung mit Natriumcarbonat**

Je 1 g des Esters wird je 10 ml absolutem Methanol gelöst und mit 1 g Natriumcarbonat versetzt. Nach 3-12 h Rühren bei Raumtemperatur wird unter Verwendung von Celite das Natriumcarbonat abfiltriert, die Lösung mit saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120 H<sup>+</sup>-Form) neutralisiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**AAV-7: Veresterung von Alkoholen und Phenolen mit Carbonsäurechloriden**

Eine katalytische Menge 4-Pyrrolidinopyridin (ca. 0.01 eq.) und 1 Äquivalent des Alkohols oder Phenols werden unter Stickstoffatmosphäre in eine wasserfreie Lösung aus Dichlormethan und Pyridin 1:1 (je 2 ml Lösung pro 1 mmol des Alkohols oder Phenols) gegeben. Unter Rühren werden 1.05 Äquivalente des Carbonsäurechlorids pro Hydroxyfunktion (gelöst in möglichst wenig wasserfreiem Dichlormethan) langsam zu dem Ansatz zugetropft. Nach Reaktionsende wird der Reaktionsansatz mit Dichlormethan verdünnt und mit 2 M Salzsäurelösung neutralisiert sowie einmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird wie jeweils angegeben gereinigt.

**AAV-8: Selektive Entschützung von Phenylacetaten mit Guanidiniumhydrochlorid**

1 mmol Guanidiniumhydrochlorid wird in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 0.9 Äquivalenten Natriummethanolat fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird zu einer Lösung von 1 mmol des Phenylacetats in 50 ml Methanol gegeben und der entstehende Essigsäuremethylester bei 40 °C und 270 mbar am Rotationsverdampfer zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung kann nach zwei Methoden erfolgen:

1. Der im Vakuum zur Trockne eingeeengte Reaktionsansatz wird mit je 50 ml 1 M Salzsäure und Dichlormethan versetzt und so lange gerührt, bis keine ungelösten Rückstände mehr vorhanden sind. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.
2. Der im Vakuum zur Trockne eingeeengte Reaktionsansatz wird in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst, mit 1 M Salzsäure angesäuert und unter Rühren langsam in 100 ml destilliertes Wasser gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, in Dichlormethan gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**AAV-9: Umsetzung von Arylboronsäuren mit 1,3-Diolen**

Je 1 mmol Diol werden mit 1.2 Äquivalenten Arylboronsäure in 30 ml Toluol aufgenommen. Im Vakuum wird bei 40 °C am Rotationsverdampfer das entstehende Wasser mit Toluol azeotrop abdestilliert; der Vorgang wird dreimal wiederholt. Das Rohprodukt wird wie jeweils angegeben gereinigt.

**AAV-10: Selektive homogen-übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplung**

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 5 mmol Magnesiumspänen in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren und Rückfluß 5 mmol des jeweiligen Arylhalogenids zugetropft. Die erkaltete Lösung des Grignardreagenzes wird zu einer Lösung aus 0.1 mmol Bis-(acetonitril)-palladium(II)-chlorid, 0.1 mmol 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen und 1 mmol *tert*-Butylphenyl-pent-2-enopyranosid in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Nach Reaktionsende wird

mit Diethylether verdünnt, die organische Phase einmal mit destilliertem Wasser extrahiert, die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird wie jeweils angegeben gereinigt.

#### **AAV-11: Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid**

Ein Äquivalent der TBDMS-geschützten Verbindung wird mit einem 0.85 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Reaktionsende wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Reaktionsansatz in Diethylether aufgenommen, dreimal mit gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird wie jeweils angegeben gereinigt.

#### **AAV-12: Homogen katalysierte Hydrierungen**

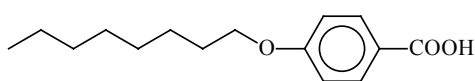
Unter Stickstoffatmosphäre werden zu je 1.0 mmol des Olefins in 5 ml absolutiertem und unter Ultraschallbehandlung entgastem Methanol 0.3 mmol  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$  und 0.6 mmol 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) zugegeben. Dann wird bei Normaldruck unter Wasserstoffatmosphäre für 48 h die Lösung durch Rühren intensiv aufgewirbelt. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsansatz wie angegeben gereinigt.

#### **AAV-13: Williamsonsche Ethersynthese**

Unter Stickstoffatmosphäre wird der jeweilige Alkohol mit einem Überschuß an Natriumhydrid und einem Überschuß der jeweiligen primären halogenorganischen Verbindung in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel gerührt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Ansatz in wasserfreiem Diethylether aufgenommen, filtriert, der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen und zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

**Arbeitsvorschriften****4-Octyloxybenzoesäure (1)**

17.64 g (128 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure und 14.32 g (255 mmol) Kaliumhydroxid werden in 30 ml destilliertem Wasser gelöst und in 260 ml Ethanol gegeben. Nach der Zugabe von 33.0 g (29.7 ml, 0.17 mol) 1-Bromooctan wird die Lösung unter Rühren 24 h zum Sieden erhitzt. Danach werden nochmals 14.32 g (255 mmol) Kaliumhydroxid hinzugegeben und weitere zwei Stunden unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsansatzes wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt, der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und mit 2 M Salzsäurelösung stark angesäuert. Der Rückstand wird mit Chloroform extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und aus Aceton umkristallisiert.



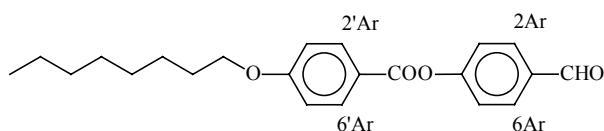
$C_{15}H_{22}O_3$  (250.34)  
farblose Kristallnadeln

Ausbeute: 26.1 g (104 mmol, 81 %); **K** 101 **S<sub>A</sub>** 107 **N** 146 **I**, Lit.<sup>135</sup>: **K** 101 **S<sub>A</sub>** 108 **N** 147 **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.65 (bs, 1H, COOH), 8.05 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.93 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.02 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.81 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.46 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.40-1.27 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 2H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar}=J_{5Ar,6Ar}=8.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=6.9$  Hz.

**4-(4'-Octyloxybenzoyloxy)-benzaldehyd (2)**

Darstellung nach AAV-1: 21.00 g (84 mmol) **1**, 10.30 g (84 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 450 ml wasserfreies Dichlormethan, 1.7 eq (29.40 g, 142 mmol) DCC. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol, danach aus Methanol.



$C_{22}H_{26}O_4$  (354.45)  
farblose Kristalle

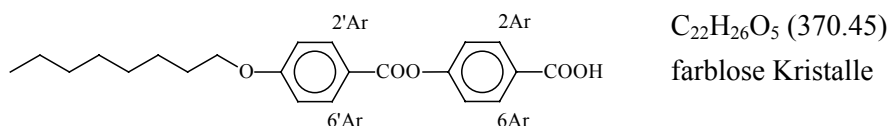
Ausbeute: 22.89 g (65 mmol, 77 %); **K** 56.7-57.9 **N** 67.4 **I**, Lit.<sup>136</sup>: **K** 59 **N** 68 **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.02 (bs, 1H, CHO), 8.14 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.97 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.40 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.98 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 4.05 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.82 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.30 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 2H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar}=J_{5Ar,6Ar}=8.6$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}=8.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=6.9$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.65 (CHO), 164.87, 164.23 (COO, C-4'Ar), 154.88 (C-4Ar), 135.32 (C-1Ar), 132.06, 132.84 (C-2Ar, C-6Ar, C-2'Ar, C-6'Ar), 121.43 (C-1'Ar), 122.27 (C-3Ar, C-5Ar), 121.43 (C-1'Ar), 114.84 (C-3'Ar, C-5'Ar), 68.81 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.24, 29.75, 29.64, 29.51, 26.41, 23.08 (6x CH<sub>2</sub>), 14.53 (Me) ppm.

**4-(4'-Octyloxybenzoyloxy)-benzoesäure (3)**

16.50 g (47 mmol) **2** werden in 60 ml Toluol gelöst und mit 100 ml destilliertem Wasser, 1.6 ml Methyltridecylammoniumchlorid (Aliquat 336) und 7.09 g (45 mmol) Kaliumpermanganat versetzt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden zu dem Ansatz 200 ml destilliertes Wasser und 100 ml Ethylacetat hinzugegeben und ausgefallener Braunstein durch Zugabe von wäßriger Hydrogensulfidlösung gelöst. Nach mehrmaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit insgesamt 500 ml Ethylacetat wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

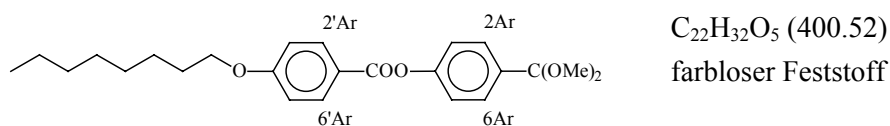


Ausbeute: 16.95 g (46 mmol, 98 %); **K** 140.2 **S<sub>C</sub>** 166.7 **N** 220 **I**, Lit.<sup>136</sup>: **K** 139 **S<sub>C</sub>** 164 **N** 221 **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 8.15 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.34 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.98 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 4.05 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 1.83 (mc, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 1.42-1.24 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 2H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar}=J_{5Ar,6Ar}=8.8$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}=8.8$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=5.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=6.9$  Hz.

**4-(4'-Octyloxybenzoyloxy)-benzaldehyddimethylacetal (4)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 7.70 g (22 mmol) **2**, 100 mg (1.2 mmol) Ammoniumnitrat und 2.4 ml (2.33 g, 22 mmol) Trimethylorthoformiat in 200 ml Methanol suspendiert. Nach 56 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit Piperidin alkalisiert und es werden zu dem Ansatz je 200 ml destilliertes Wasser und Diethylether gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals zunächst aus Ethanol, dann aus Methanol umkristallisiert.



Ausbeute: 2.13 g (5.3 mmol, 24 %); **K** 57.0 **S<sub>A</sub>** 25.0 **I**, Lit.<sup>78</sup>: **K** 58.2 **S<sub>A</sub>** 23.8 **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>): δ = 8.26 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.51 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.16 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.75 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.29 (s, 1H CH(OMe)<sub>2</sub>), 3.52 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.10 (s, 6H, 2x OMe), 1.56 (mc, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.34-1.18 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar}=J_{5Ar,6Ar}=8.7$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}=8.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=6.4$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=7.1$  Hz.

**3,4,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-arabino-hexitol (7)**

Darstellung nach AAV-2: 10.0 g (37 mmol) 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal (**5**), Lösungsmittel: 140 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 40 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$C_{12}H_{18}O_7$  (274.27)  
farblose viskose Flüssigkeit

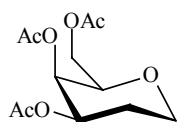
Ausbeute: 10.1 g (37 mmol, quantitativ);  $[\alpha]_D^{20} = +29.7$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>137</sup>:  $[\alpha]_D^{25} = +34.5$  (Ethanol)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.04\text{-}4.94$  (m, 2H, H-3, H-4), 4.24 (dd, 1H, H-6a), 4.10 (dd, 1H, H-6b), 4.04 (ddd, 1H, H-1eq), 3.56-3.48 (m, 2H, H-1ax, H-5), 2.13-2.07 (m, 4H, H-2eq, OAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 2.03 (s, 3H, OAc), 1.83 (mc, 1H, H-2ax) ppm;  $J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 12.0$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{ax}} = 5.0$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{eq}} = 1.5$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 5.0$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 2.0$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.4$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.82$ , 170.46, 169.85 (3x COO), 76.59, 72.39, 69.32, (C-3, C-4, C-5), 62.77, 65.49 (C-1, C-6), 31.04 (C-2), 21.00, 20.80, 20.74 (3x Me) ppm.

### 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (8)

Darstellung nach AAV-2: 9.00 g (33.0 mmol) 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-galactal (6), Lösungsmittel: 140 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 35 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (274.27)

farblose viskose Flüssigkeit

Ausbeute: 9.01 g (32.9 mmol, 99 %);  $[\alpha]_D^{20} = +50.4$  ( $c = 0.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>138</sup>:  $[\alpha]_D^{25} = +43.7$  ( $c = 0.75$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (mc, 1H, H-4), 4.99 (ddd, 1H, H-3), 4.12 (ddd, 1H, H-1eq), 4.09 (d, 2H, H-6a, H-6b), 3.75 (td, 1H, H-5), 3.58 (ddd, 1H, H-1ax), 2.15 (s, 3H, OAc), 2.10 (mc, 1H, H-2eq), 2.06 (s, 3H, OAc), 2.01 (s, 3H, OAc), 1.72 (mc, 1H, H-2ax) ppm;  $J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 12.2$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 12.2$ ,  $J_{3,4} = 12.2$ ,  $J_{4,5} = 1.0$ ,  $J_{5,6\text{a}/6\text{b}} = 6.1$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.63$ , 170.34, 170.18 (3x COO), 74.93, 69.67, 66.88 (C-3, C-4, C-5), 65.93, 62.77 (C-1, C-6), 26.38 (C-2), 20.90, 20.78, 20.75 (3x Me) ppm.

### 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-arabino-hexitol (9)

Darstellung nach AAV-3: 9.50 g (34.6 mmol) 7 in 150 ml wasserfreiem Methanol.



$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$  (148.16)

gelblicher Feststoff

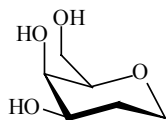
Ausbeute: 5.13 g (34.6 mmol, quantitativ);  $[\alpha]_D^{20} = +9.7$  ( $c = 0.6$ , MeOH), Lit.<sup>139</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +14$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); Schmp.: 79.5 - 82.2 °C, Lit.<sup>138</sup>: 79 - 80 °C, Lit.<sup>53</sup>: 86 - 87 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.98$  (ddd, 1H, H-1eq), 3.89 (dd, 1H, H-6a), 3.70 (dd, 1H, H-6b), 3.66 (mc, 1H, H-3), 3.53 (ddd, 1H, H-1ax), 3.33-2.24 (m, 2H, H-4, H-5), 2.01 (mc, 1H, H-2eq), 1.64 (dddd, 1H, H-2ax) ppm;  $J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 12.5$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 12.5$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{ax}} = 5.1$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{2\text{eq},2\text{ax}} = 12.5$ ,  $J_{2\text{ax},3} = 12.5$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 2.0$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 5.6$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.70$  (C-5), 72.46, 71.80 (C-3, C-4), 65.80 (C-1), 61.45 (C-6), 33.36 (C-2) ppm.

**1,5-Anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hexitol (10)**

Darstellung nach AAV-3: 4.16 g (15.2 mmol) **8** in 70 ml wasserfreiem Methanol.



C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (148.16)

farblose Kristalle

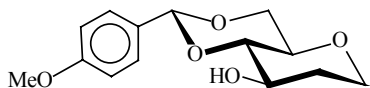
Ausbeute: 2.24 g (15.1 mmol, 99 %);  $[\alpha]_D^{20} = +39.5$  (c = 0.4, MeOH), Lit.<sup>140</sup>:  $[\alpha]_D^{25} = +42.9$  (c = 1.0, H<sub>2</sub>O); Schmp.: 127.2 °C, Lit.<sup>54</sup>: 128 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 4.13$  (ddd, 1H, H-1eq), 3.99-3.93 (m, 2H, H-3, H-4), 3.86 (dd, 1H, H-6a), 3.80 (dd, 1H, H-6b), 3.67-3.59 (m, 2H, H-1ax, H-5), 1.97 (dddd, 1H, H-2ax), 1.84 (mc, 1H, H-2eq) ppm;  $J_{1eq,1ax} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2ax} = 11.7$ ,  $J_{1eq,2ax} = 5.1$ ,  $J_{1eq,2eq} = 1.5$ ,  $J_{2eq,2ax} = 12.7$ ,  $J_{2ax,3} = 11.7$ ,  $J_{5,6a} = 7.9$ ,  $J_{5,6b} = 4.4$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 79.45$ , 69.17, 68.36 (C-3, C-4, C-5), 66.11, 62.32 (C-1, C-6), 28.22 (C-2) ppm.

**(1S,3R,6R,10R)-3-(4'-Methoxyphenyl)-10-hydroxy-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (11a)**

Darstellung nach AAV-4: 1.00 g (6.8 mmol) **9** und 1.40 g (7.7 mmol) 4-Methoxybenzaldehyddimethylacetal in 20 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Die Umkristallisation des Rohprodukts erfolgt durch Lösen in siedendem Aceton und nachfolgender Zugabe von wenig Petrol-ether (50/70).



C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266.30)

Ber.: C 63.15 H 6.81

Gef.: C 63.01 H 6.82

farblose Kristalle

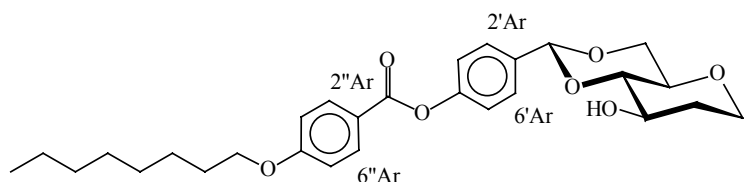
Ausbeute: 1.49 g (5.6 mmol, 82 %);  $[\alpha]_D^{20} = -32.3$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>141</sup>:  $[\alpha]_D^{23} = -34$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 114.7 °C, Lit.<sup>141</sup>: 113.5-115 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.53$  (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.83 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.31 (s, 1H, H-3), 4.19 (dd, 1H, H-5eq), 3.60-3.49 (m, 3H, H-5ax, H-1, H-8eq), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.26 (mc, 1H, H-10), 3.12 (ddd, 1H, H-6), 3.00 (ddd, 1H, H-8ax), 1.68-1.54 (m, 2H, H-9eq, H-9ax) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{5eq,6} = 5.1$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{5ax,6} = 9.7$ ,  $J_{1,6} = 9.7$ ,  $J_{8ax,8eq} = 12.0$ ,  $J_{8ax,9ax} = 12.0$ ,  $J_{8ax,9eq} = 4.0$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 160.91$  (C-4'Ar), 131.27 (C-1'Ar), 128.46 (C-2'Ar, C-6'Ar), 114.04 (C-3'Ar, C-5'Ar), 102.44 (C-3), 84.73 (C-6), 71.83, 69.98 (C-1, C-10), 69.40, 66.35 (C-5, C-8), 55.05 (OMe), 34.14 (C-9) ppm.

**(1*S*,3*R*,6*R*,10*R*)-3-(4'-(4''-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl)-10-hydroxy-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (11b)**

Darstellung nach AAV-4: 0.89 g (6.0 mmol) **9** und 2.88 g (7.2 mmol) **4** in 30 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Das Rohprodukt wird zweimal aus 50 ml Methanol umkristallisiert und mit 30 ml Petrolether (50/70) gewaschen.



$C_{28}H_{36}O_7$  (484.59)  
Ber.: C 69.40 H 7.49  
Gef.: C 69.15 H 7.44  
farblose Kristalle

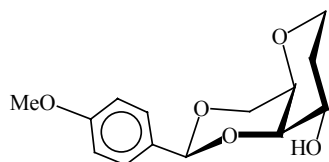
Ausbeute: 2.61 g (5.4 mmol, 90 %); Schmp.: 138.8 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -21.0$  (c = 0.4,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.21$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.48 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.14 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.71 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.20 (s, 1H, H-3), 4.13 (dd, 1H, H-5eq), 3.55-3.43 (m, 5H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5ax, H-10, H-8eq), 3.19 (dd, 1H, H-1), 3.06 (ddd, 1H, H-6), 2.98 (ddd, 1H, H-8ax), 2.25 (s, 1H, OH), 1.65-1.53 (m, 2H, H-9eq, H-9ax), 1.53-1.45 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.31-1.10 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{5eq,6} = 4.6$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{1,6} = 10.2$ ,  $J_{1,10} = 10.2$ ,  $J_{5ax,6} = 10.2$ ,  $J_{8ax,8eq} = 11.2$ ,  $J_{8ax,9ax} = 11.2$ ,  $J_{8ax,9eq} = 4.0$ ,  $J_{Me,-CH_2} = 7.1$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 164.95$ , 164.14 (COO, C-4''Ar), 152.44 (C-4'Ar), 136.14 (C-1'Ar), 132.94 (C-2''Ar, C-6''Ar), 128.29 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.62 (C-1''Ar), 122.30 (C-3'Ar, C-5'Ar), 114.92 (C-3''Ar, C-5''Ar), 101.83 (C-3), 84.75, 71.76, 69.91 (C-1, C-6, C-10), 69.36, 68.46, 66.40 (C-5, C-8,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 34.17, 32.43, 29.94, 29.87, 29.64, 26.53, 23.31 (C-9, 6x CH<sub>2</sub>), 14.60 (Me) ppm.

**(1*R*,3*R*,6*R*,10*R*)-3-(4'-Methoxyphenyl)-10-hydroxy-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (12a)**

Darstellung nach AAV-4: 250 mg (1.7 mmol) **10** und 360 mg (2.0 mmol) 4-Methoxybenzaldehyddimethylacetal in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Die Umkristallisation des Rohprodukts erfolgt durch Lösen in siedendem, mit wenigen Tropfen Triethylamin versetztem Aceton und nachfolgender Zugabe von wenig Petrolether (50/70).



$C_{14}H_{18}O_5$  (266.30)  
Ber.: C 63.15 H 6.81  
Gef.: C 63.01 H 6.82  
farblose Kristalle

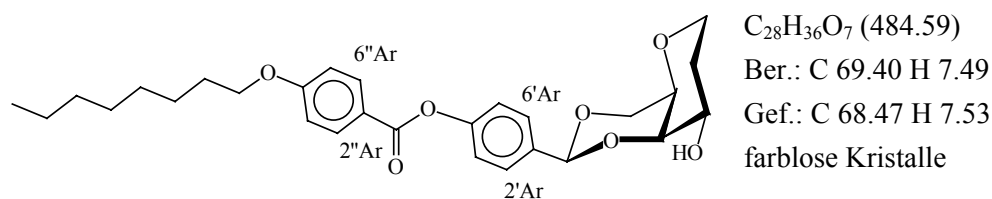
Ausbeute: 337 mg (1.27 mmol, 75 %); Schmp.: 122.9 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +40.9$  (c = 0.5,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (500 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 7.30$  (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.77 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.43 (s, 1H, H-3), 3.95 (dd, 1H, H-5a), 3.94 (mc, 1H, H-1), 3.89 (dd, 1H, H-5b) 3.82 (ddd, H-1, H-8eq), 3.67 (s, 3H, OMe), 3.60 (mc, 1H, H-10), 3.32 (ddd, 1H, H-8ax), 3.17 (bs, 1H, H-6), 1.80 (dddd, 1H, H-9ax), 1.47 (mc, 1H, H-9eq) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{5a,6} = 1.6$ ,  $J_{5a,5b} = 12.3$ ,  $J_{5b,6} = 1.6$ ,  $J_{8ax,8eq} = 11.7$ ,  $J_{8ax,9ax} = 11.7$ ,  $J_{8ax,9eq} = 1.9$ ,  $J_{8eq,9ax} = 4.7$ ,  $J_{8eq,9eq} = 1.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 160.90$  (C-4'Ar), 131.91 (C-1'Ar), 128.51 (C-2'Ar, C-6'Ar), 114.08 (C-3'Ar, C-5'Ar), 101.68 (C-3), 75.86, 70.54, 69.18 (C-1, C-6, C-10), 70.45, 65.87 (C-5, C-8), 55.06 (OMe), 30.94 (C-9) ppm.

**(1R,3R,6R,10R)-3-(4'-(4''-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl)-10-hydroxy-2,4,7-trioxabicyclo[4.4.0]decan (12b)**

Darstellung nach AAV-4: 0.389 g (2.6 mmol) **10** und 1.160 g (2.9 mmol) **4** in 8 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Das Rohprodukt wird zweimal aus mit wenigen Tropfen Triethylamin versetztem Aceton umkristallisiert.



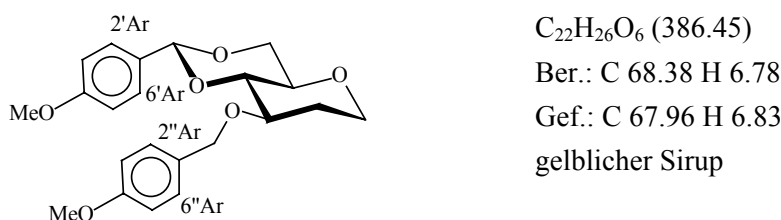
Ausbeute: 1.124 g (2.3 mmol, 88 %); Schmp.: 123.3 °C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +24.8$  ( $c = 0.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.22$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.54 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.15 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.73 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.23 (s, 1H, H-3), 4.16 (dd, 1H, H-5a), 3.75 (ddd, 1H, H-8eq), 3.52-3.46 (m, 3H,  $\alpha\text{-CH}_2$ , H-1), 3.37-3.27 (m, 2H, H-10, H-5b), 2.91 (ddd, 1H, H-8ax), 2.47 (mc, 1H, H-6), 2.09 (d, 1H, OH), 1.82 (dddd, 1H, H-9ax), 1.58-1.49 (m, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.29-1.16 (m, 11H, H-9eq, 5x  $\text{CH}_2$ ), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}}=J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{5a,6}=1.5$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$ ,  $J_{8ax,8eq}=12.2$ ,  $J_{8ax,9ax}=12.2$ ,  $J_{8ax,9eq}=2.0$ ,  $J_{8eq,9eq}=1.5$ ,  $J_{8eq,9ax}=4.6$ ,  $J_{9ax,9eq}=12.2$ ,  $J_{9ax,10ax}=12.2$ ,  $J_{\text{Me},\text{CH}_2}=6.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 164.91$ , 164.08 (COO, C-4''Ar), 152.44 (C-4'Ar), 136.72 (C-1'Ar), 132.93 (C-2''Ar, C-6''Ar), 128.31 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.67 (C-1''Ar), 122.34 (C-3'Ar, C-5'Ar), 114.88 (C-3''Ar, C-5''Ar), 101.13 (C-3), 75.90 (C-6), 70.43, 69.17 (C-1, C-10), 68.43 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 70.48, 65.88 (C-5, C-8), 32.43, 30.88, 29.94, 29.88, 29.64, 26.53, 23.32 (C-9, 6x  $\text{CH}_2$ ), 14.61 (Me) ppm.

**(1S,3R,6R,10R)-3-(4'-Methoxyphenyl)-10-(4''-methoxybenzyloxy)-2,4,7-trioxabicyclo[4.4.0]decan (13)**

Darstellung nach AAV-4: 266 mg (1.00 mmol) **11a** und 0.36 ml (416 mg, 7.66 mmol) 4-Methoxybenzylchlorid, 200 mg (8.33 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Reaktionsende nach 1.5 h. Das zähflüssige Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 6:1).





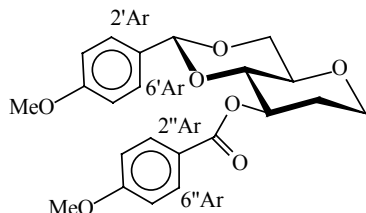
Ausbeute: 324 mg (0.84 mmol, 84 %);  $[\alpha]_D^{20} = -41.4$  ( $c = 0.4$ , MeOH)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 7.61$  (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.33 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.86-6.80 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.31 (s, 1H, H-3), 4.83 (d, 1H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ha), 4.68 (d, 1H, Ar-CH<sub>2</sub>-Hb), 4.23 (dd, 1H, H-5eq), 3.62-3.46 (m, 4H, H-5ax, H-1, H-8eq, H-10), 3.29 (s, 3H, OMe), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.19 (ddd, 1H, H-6), 2.97 (ddd, 1H, H-8ax), 1.74-1.58 (m, 2H, H-9eq, H-9ax) ppm;  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}}=J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{\text{Ha},\text{Hb}} = 11.7$ ,  $J_{5\text{eq},6} = 5.1$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}} = 10.2$ ,  $J_{5\text{ax},6} = 9.7$ ,  $J_{1,6} = 9.7$ ,  $J_{8\text{ax},8\text{eq}} = 12.2$ ,  $J_{8\text{ax},9\text{ax}} = 12.2$ ,  $J_{8\text{ax},9\text{eq}} = 3.0$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 160.73$ , 159.98 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.99, 131.54 (C-1'Ar, C-1''Ar), 129.72 (C-2'Ar, C-6'Ar), 128.24 (C-2''Ar, C-6''Ar), 114.33, 114.04 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 102.02 (C-3), 84.89, 75.97, 72.31 (C-1, C-6, C-10), 72.58 (Ph-CH<sub>2</sub>), 69.50, 66.51 (C-5, C-8), 55.03 (2x OMe), 33.21 (C-9) ppm.

**(1S,3R,6R,10R)-3-(4'-Methoxyphenyl)-10-(4''-methoxybenzoyloxy)-2,4,7-trioxabicyclo[4.4.0]decan (14a)**

Darstellung nach AAV-5: Lösung 1: 182 mg (1.2 mmol) 4-Methoxybenzoesäure, 194 mg (1.2 mmol) *N,N'*-Carbonyldimidazol in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Lösung 2: 266 mg (1.0 mmol) **11a** in 2 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Der Reaktionsansatz aus beiden Lösungen wird 4 Tage bei 80 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1).



$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$  (400.43)

Ber.: C 65.99 H 6.04

Gef.: C 64.55 H 5.94

farblose Kristalle

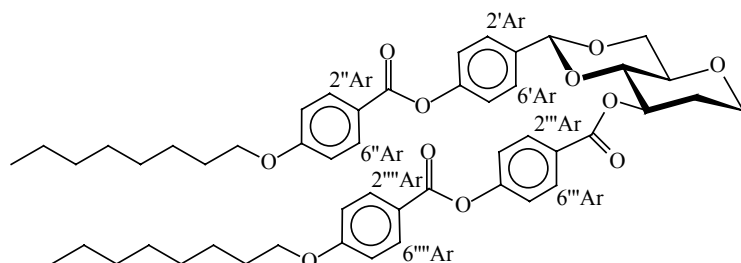
Ausbeute: 218 mg (0.54 mmol, 54 %);  $[\alpha]_D^{20} = -164.6$  ( $c = 0.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 76.6 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.22$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.54 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.69 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.62 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.48 (ddd, 1H, H-10), 5.44 (s, 1H, H-3), 4.25 (dd, 1H, H-5eq), 3.71 (dd, 1H, H-1), 3.57 (dd, 1H, H-5ax), 3.50 (ddd, 1H, H-8eq), 3.26 (ddd, 1H, H-6), 3.20 (s, 3H, OMe), 3.11 (s, 3H, OMe), 3.01 (ddd, 1H, H-8ax), 1.96 (mc, 1H, H-9eq), 1.65 (mc, 1H, H-9ax) ppm;  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}}=J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{10,9\text{ax}} = 10.7$ ,  $J_{10,1} = 9.4$ ,  $J_{10,9\text{eq}} = 5.1$ ,  $J_{5\text{eq},6} = 5.1$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}} = 10.2$ ,  $J_{5\text{ax},6} = 10.2$ ,  $J_{1,6} = 10.2$ ,  $J_{8\text{ax},8\text{eq}} = 12.7$ ,  $J_{8\text{ax},9\text{ax}} = 12.7$ ,  $J_{8\text{ax},9\text{eq}} = 2.5$ ,  $J_{8\text{eq},9\text{ax}} = 5.5$ ,  $J_{8\text{eq},9\text{eq}} = 1.0$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 166.00$  (COO), 164.03 (C-4''Ar), 160.70 (C-4'Ar), 132.34 (C-2''Ar, C-6''Ar), 131.03 (C-1'Ar), 128.24 (C-2'Ar, C-6'Ar), 123.65 (C-1''Ar), 114.22, 114.03 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 102.19 (C-3), 81.42, 72.48, 72.01 (C-1, C-6, C-10), 69.39, 66.04 (C-5, C-8), 55.06, 54.95 (2x OMe), 32.46 (C-9) ppm.

**(1*S*,3*R*,6*R*,10*R*)-3-(4'-(4''-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl)-10-(4'''-(4''''-octyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy)-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (14b)**

Darstellung nach AAV-1: 700 mg (1.44 mmol) **11b**, 535 mg (1.44 mmol) **3**, 500 mg (2.42 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan. Reinigung: Umkristallisation aus 125 ml Ethanol.



$C_{50}H_{60}O_{11}$  (837.02)

Ber.: C 71.75 H 7.23

Gef.: C 71.81 H 7.29

farblose Kristalle

Ausbeute: 994 mg (1.19 mmol, 82 %); Schmp.: 180.2 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -124.2$  (c = 0.6,  $CHCl_3$ )

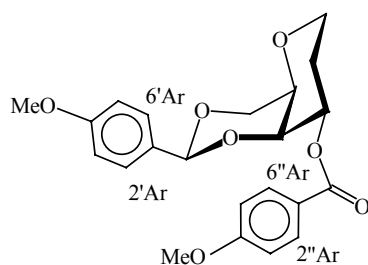
$^1H$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.18$ -8.12 (m, 6H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.52 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.06-7.00 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.73-6.66 (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 5.39 (ddd, 1H, H-10), 5.33 (s, 1H, H-3), 4.14 (dd, 1H, H-5eq), 3.62 (dd, 1H, H-1), 3.55-3.43 (m, 6H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5ax, H-8eq), 3.19 (ddd, 1H, H-6), 2.98 (dd, 1H, H-8ax), 1.92 (mc, 1H, H-9eq), 1.59 (mc, 1H, H-9ax), 1.55-1.46 (mc, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.31-1.10 (m, 20H, 10x CH<sub>2</sub>), 0.83 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,10} = 10.2$ ,  $J_{9ax,10} = 10.2$ ,  $J_{9eq,10} = 5.1$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{5ax,6} = 9.7$ ,  $J_{5eq,6} = 5.1$ ,  $J_{1,6} = 9.7$ ,  $J_{8ax,8eq} = 11.2$ ,  $J_{8ax,9ax} = 11.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.8$ ,  $J_{CH_2,-Me} = 7.1$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 164.97$ , 164.27, 164.00 (3x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.72 (C-4'''Ar), 152.44 (C-4'Ar), 135.83 (C-1'Ar), 132.98, 132.89, 131.80 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar), 128.08 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.65, 122.24 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar, C-1''Ar, C-1''''Ar), 114.95, 114.82 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 101.66 (C-3), 81.25, 72.38 (C-1, C-6, C-10), 69.36, 66.00 (C-5, C-8), 68.49 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.43, 32.31, 29.94, 29.88, 29.63, 26.53, 23.32 (C-9, 12x CH<sub>2</sub>), 14.61 (2x Me) ppm.

**(1*R*,3*R*,6*R*,10*R*)-3-(4'-Methoxyphenyl)-(4''-methoxybenzoyloxy)-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (15a)**

Darstellung nach AAV-5: Lösung 1: 91 mg (0.6 mmol) 4-Methoxybenzoesäure, 97 mg (0.6 mmol) *N,N'*-Carbonyldimidazol in 2.5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid.

Lösung 2: 133 mg (0.5 mmol) **12a** in 1 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Der Reaktionsansatz wird 4 Tage bei 80 °C gerührt, eingengt, in destilliertem Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.



C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (400.43)  
 Ber.: C 65.99 H 6.04  
 Gef.: C 65.62 H 6.05  
 farblose Kristalle

Ausbeute: 165 mg (0.41 mmol, 82 %); Schmp.: 51.3 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +147.6$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

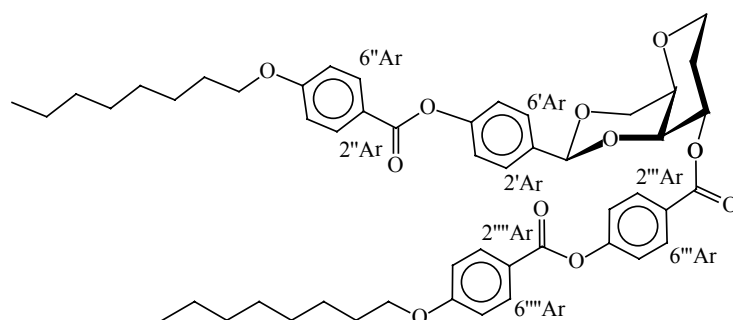
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.13$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.52 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.65, 6.46 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.22 (s, 1H, H-3), 4.95 (ddd, 1H, H-10), 3.97 (d, 1H, H-5a), 3.87 (d, 1H, H-1), 3.78 (dd, 1H, H-8eq), 3.27 (dd, 1H, H-5b), 3.08 (s, 3H, OMe), 3.02-2.89 (m, 4H, OMe, H-8ax), 2.46 (bs, 1H, H-6), 2.31 (dddd, 1H, H-9ax) 1.31 (mc, 1H, H-9eq) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{10,9ax} = 12.2$ ,  $J_{10,1} = 4.1$ ,  $J_{10,9eq} = 4.1$ ,  $J_{5b,6} = 1.0$ ,  $J_{5a,5b} = 12.2$ ,  $J_{8ax,8eq} = 11.2$ ,  $J_{8ax,9ax} = 12.2$ ,  $J_{8eq,9ax} = 4.6$ ,  $J_{9eq,9ax} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 166.07$  (COO), 164.13 (C-4''Ar), 160.71 (C-4'Ar), 132.47 (C-2''Ar, C-6''Ar), 132.48 (C-1'Ar), 128.37 (C-2'Ar, C-6'Ar), 123.54 (C-1''Ar), 114.30, 114.03 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 101.24 (C-3), 73.91, 72.03, 70.42 (C-1, C-6, C-10), 70.36, 65.80 (C-5, C-8), 55.06, 54.98 (2x OMe), 26.88 (C-9) ppm.

**(1R,3R,6R,10R)-3-(4'-(4''-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl)-10-(4''''-(4''''-octyloxy-benzoyloxy)-benzoyloxy)-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]decan (15b)**

Darstellung nach AAV-1: 300 mg (0.62 mmol) **12b**, 230 mg (0.62 mmol) **3**, 200 mg (0.97 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, lösen in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol, dann aus Methanol.



C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>O<sub>11</sub> (837.02)  
 Ber.: C 71.75 H 7.23  
 Gef.: C 71.14 H 7.28  
 farblose Kristalle

Ausbeute.: 197 mg (0.20 mmol, 32 %); Schmp.: 98.2 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +108.0$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

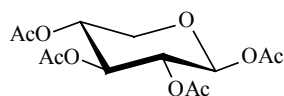
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.09$ , 8.06, 8.03 (3x d, 3x 2H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.51 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.01-6.99 (m, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.89 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.61-6.56 (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 5.16 (s, 1H, H-3), 4.88 (ddd, 1H, H-10), 3.95 (dd, 1H, H-5a), 3.83 (d, 1H, H-1), 3.68 (ddd, 1H, H-8eq), 3.38-3.33 (m, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.24 (dd, 1H, H-5b), 2.94 (ddd, 1H, H-8ax), 2.45 (bs, 1H, H-6), 2.27 (dddd, 1H, H-9ax), 1.45-1.35 (m, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.27 (mc, 1H, H-9eq), 1.23-1.06 (m, 20H, 10x CH<sub>2</sub>), 0.80-0.74 (m, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar} = J_{5'''Ar,6'''Ar} =$

8.7,  $J_{2''''Ar,3''''Ar}=J_{5''''Ar,6''''Ar}=8.7$ ,  $J_{1,10}=4.6$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$ ,  $J_{5a,6}=1.0$ ,  $J_{5b,6}=1.6$ ,  $J_{8ax,8eq}=11.7$ ,  $J_{8ax,9ax}=12.2$ ,  $J_{8ax,9eq}=1.0$ ,  $J_{8eq,9eq}=1.0$ ,  $J_{8eq,9ax}=4.6$ ,  $J_{9ax,9eq}=12.2$ ,  $J_{9ax,10}=12.2$ ,  $J_{9eq,10}=3.5$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 165.67$ ,  $164.81$ ,  $164.25$ ,  $163.99$  (3x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar),  $155.84$  (C-4''''Ar),  $152.44$  (C-4'Ar),  $136.84$  (C-1'Ar, ),  $132.96$ ,  $132.89$ ,  $131.94$  (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar),  $128.17$  (C-2'Ar, C-6'Ar),  $122.73$ ,  $122.22$  (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar, C-1''Ar, C-1''''Ar),  $114.93$ ,  $114.82$  (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar),  $100.69$  (C-3),  $73.80$ ,  $72.38$ ,  $70.40$  (C-1, C-6, C-10),  $70.27$ ,  $65.77$  (C-5, C-8),  $68.49$ ,  $68.40$  (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $32.43$ ,  $29.93$ ,  $29.87$ ,  $29.62$ ,  $26.73$ ,  $26.53$ ,  $23.31$  (C-9, 12x  $\text{CH}_2$ ),  $14.60$  (2x Me) ppm.

### 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose<sup>142</sup> (16)

Zu einer gerührten Suspension aus 43 g Natriumacetat in 236 ml Essigsäureanhydrid werden 50.0 g (0.33 mol) D-Xylose portionsweise bei 115 °C nach dem Entfernen der Wärmezufuhr so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 118 °C steigt. Danach wird zwei Stunden bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz auf 1 Liter Eiswasser gegossen, mit 500 ml Dichlormethan versetzt und 12 Stunden gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit 250 ml Wasser nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird mit Aktivkohle versetzt, nach viertelstündigem Rühren die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.



$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (318.28)  
farblose Kristalle

Ausbeute: 98 g (0.31 mol, 93 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20.5$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>143</sup>:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 127 °C, Lit.<sup>144</sup>: 127-128 °C

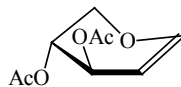
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.72$  (d, 1H, H-1),  $5.21$  (dd, 1H, H-3),  $5.04$  (dd, 1H, H-2),  $4.98$  (ddd, 1H, H-4),  $4.15$  (dd, 1H, H-5eq),  $3.53$  (dd, 1H, H-5ax),  $2.04$ - $2.07$  (4x s, 4x 3H, 4x OAc) ppm;  $J_{1,2}=6.8$ ,  $J_{2,3}=8.1$ ,  $J_{3,4}=8.1$ ,  $J_{4,5ax}=8.7$ ,  $J_{4,5eq}=5.1$ ,  $J_{5ax,5eq}=12.1$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.82$ ,  $169.31$ ,  $169.03$  (4x COO),  $92.10$  (C-1),  $71.06$ ,  $69.56$ ,  $68.37$  (C-2, C-3, C-4),  $62.85$  (C-5),  $20.81$ ,  $20.72$ ,  $20.67$ ,  $20.60$  (4x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-acetyl-D-xylal (17)

56.00 g (0.176 mol) **16** werden in 15 ml Essigsäureanhydrid und 15 ml Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise 100 ml Bromwasserstoff/Eisessig (33 %-ig) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 h rühren. Die rohe Acetobromxylose-Lösung wird bei 0 °C zu einer Reduktionsmischung aus 47.48 g Natriumacetat-Trihydrat, 300 ml Aceton, 80 ml destilliertem Wasser, 80 ml Essigsäure und 250 g aktiviertem Zinkpulver im Laufe von 1.5 h zugetropft. Dabei darf die Temperatur 10 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 0 °C und dann noch weitere 1.25 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man vom Zink abfiltriert hat, wird der Filtrückstand mit einem Essigsäure/Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Danach wird die Lösung einmal mit Eiswasser und dreimal mit kaltem Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lö-

sungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt flashchromatographisch über eine Kieselgelfiltration (Petrolether (50/70)/Diethylether, 3:1).



C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (200.19)

farbloser Feststoff

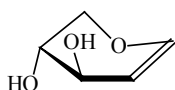
Ausbeute: 23.47 g (0.117 mol, 66 %);  $[\alpha]_D^{20} = -316.7$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>145</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -303$  (c = 2.3, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 37-39 °C, Lit.<sup>63</sup>: 38-40 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.63$  (d, 1H, H-1), 4.98 (mc, 3H, H-2, H-3, H-4), 4.23 (mc, 1H, H-5a), 4.02 (dd, 1H, H-5b), 2.10, 2.08 (s, 2x 3H, 2x OAc) ppm;  $J_{1,2} = 5.6$ ,  $J_{4,5b} = 3.6$ ,  $J_{5a,5b} = 11.6$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.26$ , 168.71 (2x COO), 147.44 (C-1), 96.91 (C-2), 66.23 (C-4), 62.72 (C-3), 62.51 (C-5), 20.17, 19.97 (2x Me) ppm.

### D-Xylal (18)

Darstellung nach AAV-6: 4.00 g **17** (20 mmol) und 4.00 g wasserfreies Natriumcarbonat in 50 ml Methanol.



C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (116.12)

gelblicher Feststoff

Ausbeute: 2.23 g (19 mmol, 95 %);  $[\alpha]_D^{20} = -249.8$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>146</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -259$  (c = 1.0, H<sub>2</sub>O); Schmp.: 46.0-49.1 °C, Lit.<sup>63a</sup>: 49-50 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 6.60$  (d, 1H, H-1), 4.96 (ddd, 1H, H-2), 4.10-4.01 (m, 2H, H-5a, H-5b), 3.99 (mc, 1H, H-3), 3.82 (mc, 1H, H-4) ppm;  $J_{1,2} = 6.6$ ,  $J_{2,3} = 4.6$ ,  $J_{2,4} = 1.5$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 147.54$  (C-1), 102.74 (C-2), 70.22, 66.07 (C-3, C-4), 67.31 (C-5) ppm.

### 1,5-Anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (19)

Darstellung nach AAV-2: 1.00 g (8.6 mmol) **18**, Lösungsmittel: 25 ml Ethanol, 10 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (118.13)

gelblicher Feststoff

Ausbeute: 0.99 g (8.4 mmol, 98 %);  $[\alpha]_D^{20} = -27.9$  (c = 0.7, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>147</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -29.6$  (c = 2.5, H<sub>2</sub>O); Schmp.: 66.9 °C, Lit.<sup>63a</sup>: 67-68 °C

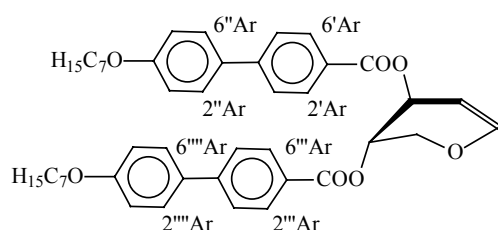
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.97$  (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 3.92 (mc, 1H, H-1<sub>eq</sub>), 3.56 (ddd, 1H, H-3), 3.48 (ddd, 1H, H-4), 3.40 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.11 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 1.96 (dddd, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.62 (dddd, 1H, H-2<sub>ax</sub>) ppm;  $J_{1ax,1eq} = 11.7$ ,  $J_{1eq,2ax} = 5.0$ ,  $J_{1eq,2eq} = 2.5$ ,  $J_{1ax,2ax} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2eq} = 2.5$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.2$ ,  $J_{2eq,3} = 5.0$ ,  $J_{2ax,3} = 8.6$ ,  $J_{3,4} = 13.2$ ,  $J_{4,5ax} = 9.1$ ,  $J_{4,5eq} = 4.5$ ,  $J_{5ax,5eq} = 11.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 73.20, 72.30$  (C-3, C-4),  $70.20, 66.27$  (C-1, C-5),  $33.11$  (C-2) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4''-heptyloxybiphenyl-4'-carbonyl)-*D*-xylal (**20a**)

Darstellung nach AAV-5. Zu Lösung 1 mit 686 mg (2.10 mmol) 4''-Heptyloxybiphenyl-4'-carbonsäure und 341 mg (2.10 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 122 mg (1.05 mmol) **18** in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 70 °C.

Reinigung: Das eingegangte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.



$\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_7$  (704.91)

Ber.: C 76.68 H 7.44

Gef.: C 76.49 H 7.41

farbloser Feststoff

Ausbeute: 240 mg (0.34 mmol, 32 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -286.0$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ );

**K 155.7-156.6 (Ch 147.0 BP) I**

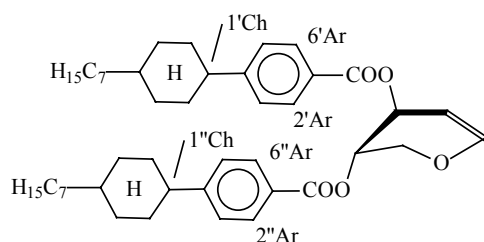
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08$  (d, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar),  $7.63$  (d, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar),  $7.58$ - $7.53$  (m, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar),  $7.00$ - $6.96$  (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar),  $6.72$  (d, 1H, H-1),  $5.43$  (mc, 1H, H-3),  $5.41$  (mc, 1H, H-4),  $5.17$  (ddd, 1H, H-2),  $4.43$  (ddd, 1H, H-5b),  $4.25$  (dd, 1H, H-5a),  $4.00$  (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>),  $1.86$ - $1.77$  (m, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>),  $1.43$ - $1.51$  (m, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>),  $1.39$ - $1.27$  (m, 12H, 6x CH<sub>2</sub>),  $0.9$  (t, 6H, 2x Me);  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}} = J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.4$ ,  $J_{2'''\text{Ar},3'''\text{Ar}} = J_{5'''\text{Ar},6'''\text{Ar}} = 8.4$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{3,5b} = 1.8$ ,  $J_{4,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5b} = 2.8$ ,  $J_{5a,5b} = 12.2$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2} = 6.6$ ,  $J_{\text{Me},\text{-CH}_2} = 6.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.80$  (2x COO),  $159.65$  (C-4''Ar, C-4'''Ar),  $148.54$  (C-1),  $146.07$ ,  $132.49$ ,  $130.83$ ,  $130.65$ ,  $128.76$ ,  $127.88$ ,  $126.92$  (18x C-Ar),  $115.40$  (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar),  $98.03$  (C-2),  $68.59$  (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>),  $68.02$  (C-3),  $64.48$  (C-5),  $64.40$  (C-4),  $32.21$ ,  $29.68$ ,  $29.48$ ,  $26.43$ ,  $23.03$  (10x CH<sub>2</sub>)  $14.50$  (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-(*trans*-4''-heptylcyclohexyl)-benzoyl)-*D*-xylal (**20b**)

Darstellung nach AAV-5. Zu Lösung 1 mit 630 mg (2.08 mmol) 4'-(*trans*-4''-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure und 340 mg (2.10 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 123 mg (1.06 mmol) **18** in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 65 °C.

Reinigung: Das eingegangte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.


 $C_{45}H_{64}O_5$  (685.00)

Ber.: C 78.90 H 9.42

Gef.: C 78.95 H 9.51

farbloser Feststoff

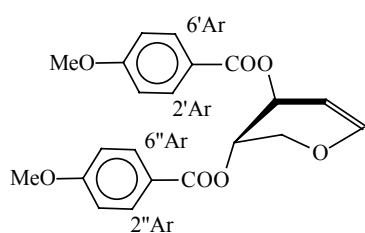
Ausbeute: 210 mg (0.31 mmol, 29 %);  $[\alpha]_D^{20} = -218.9$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ); **K** 125.4 (**Ch** <100) **I**

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.95$  (d, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.27 (d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.68 (d, 1H, H-1), 5.37 (mc, 1H, H-3), 5.33 (mc, 1H, H-4), 5.13 (ddd, 1H, H-2), 4.38 (ddd, 1H, H-5a), 4.20 (dd, 1H, H-5b), 2.52 (tt, 2H, H-1'Cy, H-1''Cy), 1.92-1.84 (m, 8H, H-2<sub>eq</sub>'Cy, H-3<sub>eq</sub>'Cy, H-5<sub>eq</sub>'Cy, H-6<sub>eq</sub>'Cy, H-2<sub>eq</sub>''Cy, H-3<sub>eq</sub>''Cy, H-5<sub>eq</sub>''Cy, H-6<sub>eq</sub>''Cy), 1.50-1.40 (m, 4H, H-2<sub>ax</sub>''Cy, H-6<sub>ax</sub>''Cy), 1.35-1.20 (m, 26H, 12x  $CH_2$ , H-4'Cy, H-4''Cy), 1.10-1.00 (m, 4H, H-3<sub>ax</sub>'Cy, H-5<sub>ax</sub>'Cy, H-3<sub>ax</sub>''Cy, H-5<sub>ax</sub>''Cy), 0.88 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.1$ ,  $J_{1,2} = 6.6$ ,  $J_{2,3} = 4.5$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{4,5b} = 3.0$ ,  $J_{5a,5b} = 12.2$ ,  $J_{4,5a} = 1.5$ ,  $J_{1Cy,6axCy} = 12.0$ ,  $J_{1Cy,2axCy} = 12.0$ ,  $J_{1Cy,6eqCy} = 2.9$ ,  $J_{1Cy,2eqCy} = 2.9$ ,  $J_{CH_3,CH_2} = 7.1$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.47$  (2x COO), 153.76 (C-4'Ar, C-4''Ar), 148.17 (C-1), 130.02, 129.83 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 127.07 (C-1'Ar, C-1''Ar), 126.99, 126.97 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 97.65 (C-2), 67.46 (C-3), 63.91 (C-5), 63.91 (C-4), 44.81 (C-1'Cy, C-1''Cy), 37.25 (C-4'Cy, C-4''Cy), 37.28, 34.05, 33.44, 30.94, 29.95, 29.39, 26.98, 22.72 (20x  $CH_2$ ), 14.14 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-methoxybenzoyl)-D-xylal (20c)

Darstellung nach AAV-7 mit 118 mg (1.02 mmol) **18** in 2 ml Lösung aus Dichlormethan und Pyridin 1:1 und 182 mg (1.07 mmol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 3:1).


 $C_{21}H_{20}O_7$  (384.39)

Ber.: C 65.62 H 5.24

Gef.: C 65.65 H 5.27

farbloser Feststoff

Ausbeute: 260 mg (0.68 mmol, 67 %);  $[\alpha]_D^{20} = -372.0$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 140.9 °C

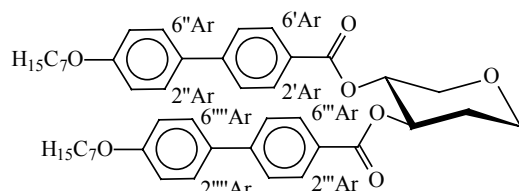
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.99$  (d, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.92 (d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.69 (d, 1H, H-1), 5.37 (mc, 1H, H-3), 5.33 (mc, 1H, H-4), 5.13 (ddd, 1H, H-2), 4.38 (ddd, 1H, H-5a), 4.20 (dd, 1H, H-5b), 3.86 (s, 6H, 2xMe) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.6$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,2} = 6.3$ ,  $J_{2,3} = 4.8$ ,  $J_{2,4} = 1.5$ ,  $J_{3,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5a} = 3.0$ ,  $J_{4,5b} = 1.7$ ,  $J_{5a,5b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.54$  (C-4'Ar, C-4''Ar), 164.15, 164.00 (2x COO), 148.54 (C-1), 132.38, 132.17 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.69, 122.32 (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.12, 114.09 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 98.16 (C-2), 67.82 (C-3), 64.42 (C-5), 64.22 (C-4), 55.87 (2x OMe) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-heptyloxybiphenyl-4''-carbonyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (21a)

Darstellung nach AAV-5. Zu Lösung 1 mit 700 mg (2.14 mmol) 4''-Heptyloxybiphenyl-4'-carbonsäure und 347 mg (2.14 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 126 mg (1.07 mmol) **19** in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 70 °C.

Reinigung: Das eingeeengte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.



C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>O<sub>7</sub> (706.92)

Ber.: C 76.46 H 7.70

Gef.: C 75.99 H 7.64

farbloser Feststoff

Ausbeute: 270 mg (0.38 mmol, 36 %);  $[\alpha]_D^{20} = -240.0$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 127.1 °C

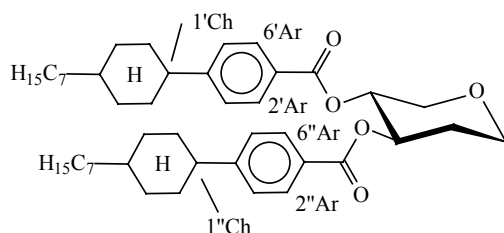
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.06, 8.04 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.60, 7.58 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 7.53, 7.52 (2x d, 2x 2H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 6.97, 6.96 (2x d, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 5.41 (mc, 1H, H-3), 5.29 (mc, 1H, H-4), 4.24 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 4.02-3.96 (m, 5H, 2x α-CH<sub>2</sub>, H-1<sub>eq</sub>), 3.69 (mc, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.61 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 2.37 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.97 (mc, 1H, H-2<sub>ax</sub>), 1.85-1.75 (m, 4H, 2x β-CH<sub>2</sub>), 1.51-1.42 (m, 4H, 2x γ-CH<sub>2</sub>), 1.39-1.26 (m, 12H, 6x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 6H, 2x Me) ppm; J<sub>2'Ar,3'Ar</sub>=J<sub>5'Ar,6'Ar</sub>=8.6, J<sub>2''Ar,3''Ar</sub>=J<sub>5''Ar,6''Ar</sub>=8.6, J<sub>2'''Ar,3'''Ar</sub>=J<sub>5'''Ar,6'''Ar</sub>=8.6, J<sub>2''''Ar,3''''Ar</sub>=J<sub>5''''Ar,6''''Ar</sub>=8.6, J<sub>4,5eq</sub>=4.0, J<sub>4,5ax</sub>=8.1, J<sub>5eq,5ax</sub>=11.7, J<sub>CH3,CH2</sub>=7.1 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.08 (2x COO), 159.89 (C-4''Ar, C-4'''Ar), 146.23, 132.05, 130.30, 130.23, 128.32, 128.13, 126.50, 126.92 (18x C-Ar), 114.96 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 71.28, 70.28 (C-3, C-4), 68.57 (2x CH<sub>2</sub>), 67.98 65.66 (C-1, C-5), 32.20, 30.55, 29.67, 29.47, 26.42, 23.02 (10x CH<sub>2</sub>, C-2) 14.49 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-(*trans*-4''-heptylcyclohexyl)-benzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (21b)

Darstellung nach AAV-5: Zu Lösung 1 mit 625 mg (2.07 mmol) 4'-(*trans*-4''-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure und 335 mg (2.07 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 40 °C) wird Lösung 2 mit 122 mg (1.03 mmol) **19** in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 50 °C.

Reinigung: Das eingeeengte Rohprodukt wird mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Aceton umkristallisiert.



C<sub>45</sub>H<sub>66</sub>O<sub>5</sub> (687.02)

Ber.: C 78.67 H 9.68

Gef.: C 78.82 H 9.92

farbloser Feststoff

Ausbeute: 201 mg (0.29 mmol, 28 %);  $[\alpha]_D^{20} = -90.0$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 171.3 °C



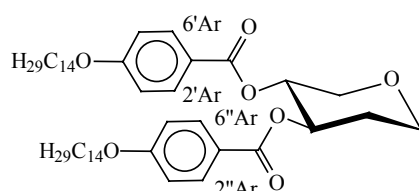
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.94\text{--}7.90$  (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.26-7.20 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.35 (ddd, 1H, H-3), 5.23 (ddd, 1H, H-4), 4.18 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 3.99 (mc, 1H, H-1<sub>eq</sub>), 3.66 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.57 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 2.52 (tt, 2H, H-1'Cy, H-1''Cy), 2.33 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.93-1.84 (m, 9H, H-2<sub>ax</sub>, H-2'<sub>eq</sub>Cy, H-3'<sub>eq</sub>Cy, H-5'<sub>eq</sub>Cy, H-6'<sub>eq</sub>Cy, H-2''<sub>eq</sub>Cy, H-3''<sub>eq</sub>Cy, H-5''<sub>eq</sub>Cy, H-6''<sub>eq</sub>Cy), 1.50-1.40 (m, 4H, H-2'<sub>ax</sub>Cy, H-6'<sub>ax</sub>Cy, H-2''<sub>ax</sub>Cy, H-6''<sub>ax</sub>Cy), 1.35-1.20 (m, 26H, 12x  $\text{CH}_2$ , H-4'Cy, H-4''Cy), 1.10-1.00 (m, 4H, H-3'<sub>ax</sub>Cy, H-5'<sub>ax</sub>Cy, H-3''<sub>ax</sub>Cy, H-5''<sub>ax</sub>Cy), 0.88 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 11.7$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 9.3$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 3.0$ ,  $J_{2\text{ax},3} = 8.1$ ,  $J_{2\text{eq},3} = 4.5$ ,  $J_{3,4} = 7.6$ ,  $J_{4,5\text{ax}} = 7.6$ ,  $J_{4,5\text{eq}} = 4.0$ ,  $J_{5\text{eq},5\text{ax}} = 11.7$ ,  $J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.1$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.77$  (2x COO), 153.77, 153.74 (C-4'Ar, C-4''Ar), 129.91, 129.84 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 127.23, 127.16, 126.94 (C-1'Ar, C-1''Ar, C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 70.61, 69.65 (C-3, C-4), 67.46, 65.18 (C-1, C-5), 44.79 (C-1'Cy, C-1''Cy), 37.25 (C-4'Cy, C-4''Cy), 37.36, 34.09, 34.02, 33.43, 31.93, 30.06, 29.95, 29.38, 26.97, 22.71 (C-2, 20x  $\text{CH}_2$ ), 14.13 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-tetradecyloxy-benzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (21c)

Darstellung nach AAV-5. Zu Lösung 1 mit 685 mg (2.05 mmol) 4-Tetradecyloxybenzoesäure und 330 mg (2.04 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 3 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (Reaktionstemperatur: 25 °C) wird Lösung 2 mit 120 mg (1.02 mmol) **19** in 2 ml *N,N*-Dimethylformamid zugetropft, Reaktionstemperatur 50 °C.

Reinigung: Nach dem Einengen wird das Rohprodukt mit destilliertem Wasser versetzt, filtriert, der Rückstand einmal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.



$\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_7$  (751.10)

Ber.: C 75.16 H 9.93

Gef.: C 75.22 H 10.01

farbloser Feststoff

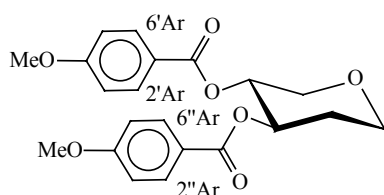
Ausbeute: 320 mg (0.43 mmol, 42 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -110.0$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $\mathbf{K}_1 \sim 20$   $\mathbf{K}_2$  60.9 I

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.95$ , 7.94 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.87, 6.86 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.33 (ddd, 1H, H-3), 5.20 (ddd, 1H, H-4), 4.19 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 4.01-3.95 (m, 5H, 2x  $\alpha\text{-CH}_2$ , H-1<sub>eq</sub>), 3.66 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.58 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 2.32 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.92 (mc, 1H, H-2<sub>ax</sub>), 1.82-1.73 (m, 4H, 2x  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.39-1.48 (m, 4H, 2x  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.33-1.22 (m, 40H, 20x- $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}} = J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}} = J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{1\text{eq},1\text{ax}} = 11.7$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 3.0$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 9.1$ ,  $J_{2\text{ax},3} = 8.1$ ,  $J_{2\text{eq},3} = 4.5$ ,  $J_{3,4} = 8.1$ ,  $J_{4,5\text{ax}} = 7.6$ ,  $J_{4,5\text{eq}} = 4.0$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}} = 11.7$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.1$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.45$  (2x COO), 163.22 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.81, 131.73 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 121.94, 121.69, (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.15, 114.13 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 70.49, 69.58 (C-3, C-4), 68.25 (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 67.60, 65.19 (C-1, C-5), 31.93, 30.09, 29.69, 29.67, 29.66, 29.59, 29.55, 29.36, 29.09, 25.98, 22.70 (C-2, 24x  $\text{CH}_2$ ) 14.12 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-methoxybenzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (21d)

Darstellung nach AAV-2: 124 mg (0.32 mmol) **20c**, Lösungsmittel: 5 ml Methanol, 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$C_{21}H_{22}O_7$  (386.40)  
Ber.: C 65.28 H 5.74  
Gef.: C 64.96 H 5.85  
farbloser Feststoff

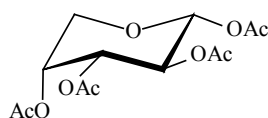
Ausbeute: 90 mg (0.23 mmol, 72 %);  $[\alpha]_D^{20} = -174.3$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 132.6 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.96, 7.95$  (2x d, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.88, 6.87 (2x d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.34 (ddd, 1H, H-3), 5.21 (ddd, 1H, H-4), 4.19 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 3.99 (ddd, 1H, H-1<sub>eq</sub>), 3.84 (s, 3H, OMe), 3.83 (s, 3H, OMe), 3.66 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.58 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 2.32 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.92 (dddd, 1H, H-2<sub>ax</sub>) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.6$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{1eq,1ax} = 11.7$ ,  $J_{1eq,2ax} = 4.6$ ,  $J_{1eq,2eq} = 4.6$ ,  $J_{1ax,2ax} = 9.3$ ,  $J_{1ax,2eq} = 3.0$ ,  $J_{2ax,2eq} = 13.2$ ,  $J_{2ax,3} = 9.1$ ,  $J_{2eq,3} = 4.5$ ,  $J_{3,4} = 7.4$ ,  $J_{4,5ax} = 7.4$ ,  $J_{4,5eq} = 4.0$ ,  $J_{5ax,5eq} = 11.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.86, 165.79$  (2x COO), 164.01 (C-4'Ar, C-4''Ar), 132.24, 132.16 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.63, 122.40, (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.09, 114.08 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 70.97, 70.04 (C-3, C-4), 67.99, 65.60 (C-1, C-5), 55.84 (2x OMe), 30.51 (C-2) ppm.

### 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-arabinopyranose (22)

Zu einer gerührten Suspension aus 43 g Natriumacetat in 236 ml Essigsäureanhydrid werden 50.00 g (0.33 mol) D-Arabinose portionsweise bei 115 °C nach dem Entfernen der Wärmezufuhr so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 118 °C steigt. Danach wird zwei Stunden bei 115 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktionsansatz auf einen Liter Eiswasser gegossen, mit 500 ml Dichlormethan versetzt und 12 Stunden gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit 250 ml Wasser nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Reinigung: mehrfache Umkristallisation aus Ethanol.



$C_{13}H_{18}O_9$  (318.28)  
farblose Kristalle

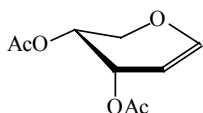
Ausbeute: 55.03 g (0.17 mol, 52 %);  $[\alpha]_D^{20} = -43.1$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ), Lit.<sup>144</sup>:  $[\alpha]_D^{22} = -43.8$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ) Schmp.: 94.7 °C, Lit.<sup>144</sup>: 96-97 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.67$  (d, 1H, H-1), 5.32-5.27 (m, 2H, H-2, H-4), 5.11 (dd, 1H, H-3), 4.05 (dd, 1H, H-5a), 3.78 (dd, 1H, H-5b), 2.14, 2.12, 2.06, 2.04 (4x s, 4x 3H, 4x OAc) ppm;  $J_{1,2} = 7.1$ ,  $J_{2,3} = 9.1$ ,  $J_{3,4} = 3.6$ ,  $J_{4,5a} = 3.4$ ,  $J_{4,5b} = 2.0$ ,  $J_{5a,5b} = 13.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.14, 169.91, 169.34, 169.06$  (4x COO), 92.15 (C-1), 69.89, 68.10, 67.14 (C-2, C-3, C-4), 63.85 (C-5), 20.87, 20.81, 20.68, 20.63 (4x Me) ppm.

### 3,4-Di-*O*-acetyl-D-arabinal<sup>64a</sup> (**23**)

55.00 g (0.173 mol) **22** werden in 15 ml Essigsäureanhydrid und 15 ml Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0 °C gibt man tropfenweise 100 ml Bromwasserstoff/Eisessig (33 %-ig) hinzu und läßt bei Raumtemperatur 2 h rühren. Die rohe Acetobromarabinose-Lösung wird bei 0 °C zu einer Reduktionsmischung aus 47.48 g Natriumacetat-Trihydrat, 300 ml Aceton, 80 ml destilliertem Wasser, 80 ml Essigsäure und 250 g aktiviertem Zinkpulver im Laufe von 1.5 h zugetropft. Dabei darf die Temperatur 10 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 0 °C und dann noch weitere 1.25 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man vom Zink abfiltriert hat, wird der Filtrerrückstand mit einem Essigsäure/Wasser-Gemisch (1:1) gewaschen. Danach wird die Lösung einmal mit Eiswasser und dreimal mit kaltem Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt flashchromatographisch über eine Säulenfiltration (Petrolether (50/70)/Diethylether, 3:1).



$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  (200.19)

viskoser Sirup

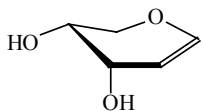
Ausbeute: 11.58 g (58 mmol, 34 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +265.2$  ( $c = 1.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), Lit.<sup>145</sup>:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +262$  ( $c = 0.9$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.51$  (d, 1H, H-1), 5.45 (ddd, 1H, H-3), 5.19 (ddd, 1H, H-4), 4.85 (dd, 1H, H-2), 4.06-3.96 (m, 2H, H-5a, H-5b), 2.08, 2.07 (2x s, 2x 3H, 2x OAc) ppm;  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$ ,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{3,5a} = 1.0$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 9.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.44, 169.83$  (2x COO), 147.80 (C-1), 97.52 (C-2), 65.98, 62.87 (C-3, C-4), 62.88 (C-5), 21.04, 20.77 (2x Me) ppm.

### D-Arabinal (**24**)

Darstellung nach AAV-3: 5.70 g (28.5 mmol) **23** in 55 ml wasserfreiem Methanol.



$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (116.12)

farblose Kristalle

Ausbeute: 3.10 g (26.7 mmol, 94 %)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +238.7$  ( $c = 0.5$ , MeOH), Lit.<sup>64b</sup>:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +181.2$  ( $\text{CHCl}_3$ ), Schmp.: 80.7 °C, Lit.<sup>148</sup>: 80-81 °C

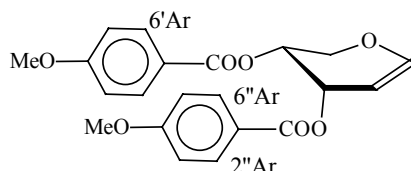
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 6.38$  (d, 1H, H-1), 4.81 (ddd, 1H, H-2), 4.07 (mc, 1H, H-3), 3.86-3.72 (m, 3H, H-4, H-5a, H-5b) ppm;  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 147.41$  (C-1), 102.81 (C-2), 67.99, 63.60 (C-3, C-4), 66.30 (C-5) ppm.

**3,4-Di-O-(4'-methoxybenzoyl)-D-arabinal (25a)**

Darstellung nach AAV-7 mit 3.00 g (25.8 mmol) **24** in 30 ml wasserfreiem Pyridin und 10.30 g (60.4 mmol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).



$C_{21}H_{20}O_7$  (384.39)

Ber.: C 65.62 H 5.24

Gef.: C 65.71 H 5.30

farbloser Sirup

Ausbeute: 5.33 g (13.9 mmol, 54 %);  $[\alpha]_D^{20} = +281.1$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ )

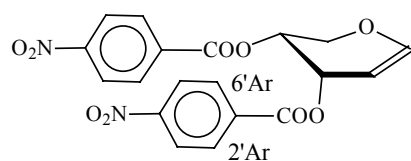
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.00$ - $7.85$  (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.92-6.81 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.60 (d, 1H, H-1), 5.76 (dd, 1H, H-3), 5.49 (ddd, 1H, H-4), 5.05 (dd, 1H, H-2), 4.25 (dd, 1H, H-5a), 4.20 (dd, 1H, H-5b), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.83 (s, 3H, OMe) ppm;  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$ ,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 10.2$ ,  $J_{5a,5b} = 10.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.10$ , 163.60, 163.47 (C-4'Ar, C-4''Ar, 2x COO), 147.91 (C-1), 131.86, 131.71 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.52, 121.86 (C-1'Ar, C-1''Ar), 113.64 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 97.92 (C-2), 66.54, 63.36 (C-3, C-4), 63.13 (C-5), 55.44 (2x OMe) ppm.

**3,4-Di-O-(4'-nitrobenzoyl)-D-arabinal (25b)**

Darstellung nach AAV-7 mit 1.00 g (8.6 mmol) **24** in 10 ml wasserfreiem Pyridin und 3.50 g (18.9 mmol) 4-Nitrobenzoesäurechlorid in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung unter Zugabe von Petrolether (50/70) umkristallisiert und danach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan).



$C_{19}H_{14}O_9N_2$  (414.33)

Ber.: C 55.08 H 3.41 N 6.76

Gef.: C 54.92 H 3.20 N 6.65

gelbe Kristalle

Ausbeute: 1.00 g (2.4 mmol, 28 %);  $[\alpha]_D^{20} = +156.6$  ( $c = 0.4$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 155.7 °C

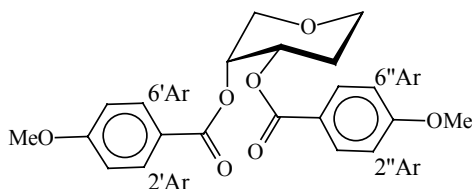
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.28$ , 8.24, 8.16, 8.09 (4x d, 4x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.68 (d, 1H, H-1), 5.88 (mc, 1H, H-3), 5.62 (ddd, 1H, H-4), 5.05 (dd, 1H, H-2), 4.31 (ddd, 1H, H-5a), 4.26 (dd, 1H, H-5b) ppm;  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$ ,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 8.1$ ,  $J_{5a,5b} = 10.8$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 164.10$ , 163.54 (2x COO), 150.84, 150.79 (C-4'Ar, C-4''Ar), 148.63 (C-1), 135.11, 134.58 (C-1'Ar, C-1''Ar), 130.81, 130.69 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar),

123.72, 123.68 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 96.95 (C-2), 67.82, 64.42 (C-3, C-4), 62.96 (C-5) ppm.

### 3,4-Di-*O*-(4'-methoxybenzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-erythro-pentitol (**26**)

Darstellung nach AAV-2: 101 mg (0.26 mmol) **25a**, Lösungsmittel: 32 ml Ethanol/Ethylacetat, 1:3; 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (386.40)

Ber.: C 65.28 H 5.74

Gef.: C 64.21 H 5.75

farblose Kristalle

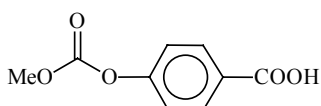
Ausbeute: 80 mg (0.21 mmol, 81%),  $[\alpha]_D^{20} = -87.5$  (c = 0.2, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 70.6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01-7.91 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.92-6.85 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.45 (ddd, 1H, H-3), 5.38 (ddd, 1H, H-4), 4.09 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 4.03 (ddd, 1H, H-1<sub>eq</sub>), 3.85, 3.86 (2x s, 6H, 2x OMe), 3.83 (mc, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 3.72 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 2.25 (dddd, 1H, H-2<sub>ax</sub>), 2.05 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>) ppm;  $J_{1ax,1eq} = 12.2$ ,  $J_{1ax,2ax} = 8.6$ ,  $J_{1ax,2eq} = 4.6$ ,  $J_{1eq,2ax} = 4.1$ ,  $J_{2ax,2eq} = 12.7$ ,  $J_{2ax,3} = 8.6$ ,  $J_{2eq,3} = 3.6$ ,  $J_{3,4} = 2.5$ ,  $J_{4,5ax} = 5.1$ ,  $J_{4,5eq} = 2.5$ ,  $J_{5ax,5eq} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.04 (2x COO), 163.56 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.85, 131.73 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.41, (C-1'Ar, C-1''Ar), 113.68 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 69.05, 68.52 (C-3, C-4), 67.47 64.98 (C-1, C-5), 55.45 (2x OMe), 28.62 (C-2) ppm.

### 4-(Methoxycarboxyl)-benzoesäure (**27**)

33.02 g (0.35 mol) Methylchlorformiat werden unter starkem Rühren in 30 Minuten zu einer gekühlten Lösung von 43.45 g (0.32 mol) 4-Hydroxybenzoesäure und 27.60 g (0.69 mol) Natriumhydroxid in 550 ml destilliertem Wasser zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wird mit 1 M Salzsäure angesäuert. Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Aceton/Wasser umkristallisiert.



C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (196.16)

farblose Kristalle

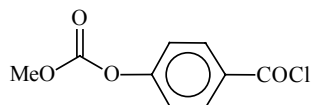
Ausbeute: 59.83 g (0.31 mol, 97 %); Schmp.: 177.3 °C, Lit.<sup>69a,b</sup>: 179 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.2 (s, 1H, COOH); 8.15 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.25 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 3.90 (s, 3H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.6$  Hz.

### 4-(Methoxycarboxyl)-benzoesäurechlorid (**28**)

10.00 g (51 mmol) **27** und ein Tropfen *N,N*-Dimethylformamid werden in 10 ml Thionylchlorid unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Das überschüssige Thionylchlorid wird destillativ unter vermindertem Druck weitestgehend entfernt und der verbliebene

Rückstand zur vollständigen Entfernung zweimal mit Petrolether (50/70) codestilliert. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation im Vakuum.



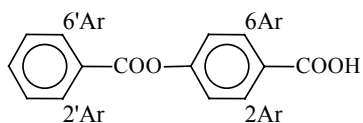
$C_9H_7O_4Cl$  (214.61)  
farblose Kristallnadeln

Ausbeute: 8.75 g (41 mmol, 80 %); Schmp.: 80.4 °C, Lit.<sup>69a,b</sup>: 82-83 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.71 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.88 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 3.37 (s, 3H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.6$  Hz.

#### 4-(Benzoyloxy)-benzoesäure (29)

17.3 ml (20.90 g, 149 mmol) Benzoylchlorid werden unter starkem Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 20.00 g (145 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure und 12.00 g (300 mmol) Natriumhydroxid in 300 ml destilliertem Wasser und 30 ml Aceton über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit 750 ml destilliertem Wasser verdünnt. Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol/Ethanol/Ethylacetat (450 ml + 225 ml + 300 ml) umkristallisiert.



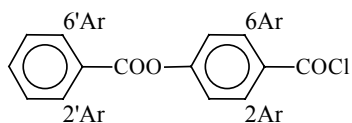
$C_{14}H_{10}O_4$  (242.23)  
farblose Kristalle

Ausbeute: 27.01 g (112 mmol, 77 %); Schmp.: 222.6 °C, Lit.<sup>149</sup>: 220-222 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.24-8.18 (m, 4H, H-2Ar, H-6Ar, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.67 (mc, 1H, H-4'Ar) 7.36 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 7.54 (dd, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.6$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar} = 7.6$ ,  $J_{3'Ar,4'Ar} = 7.6$ ,  $J_{4'Ar,5'Ar} = 7.6$ ,  $J_{5'Ar,6'Ar} = 7.6$  Hz.

#### 4-(Benzoyloxy)-benzoesäurechlorid (30)

10.00 g (41.3 mmol) **29** und ein Tropfen *N,N*-Dimethylformamid werden in 40 ml Thionylchlorid unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter vermindertem Druck destillativ weitestgehend entfernt und vom verbliebenen Rückstand zur vollständigen Entfernung zweimal mit Petrolether (50/70) im Vakuum codestilliert. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 150 ml Petrolether (50/70)/Ethylacetat 2:1, das Kristallisat wird mit 4 ml Petrolether (50/70) gewaschen.



$C_{14}H_9O_3Cl$  (260.68)  
farblose Kristalle

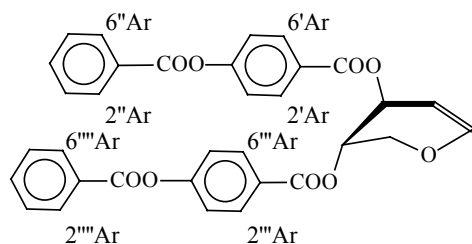
Ausbeute: 7.23 g (27.7 mmol, 67 %); Schmp.: 134.0 °C, Lit.<sup>150</sup>: 133-134 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.12$  (dd, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.79 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.17 (tt, 1H, H-4'Ar) 7.08 (mc, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.83 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar) ppm;  $J_{2\text{Ar},3\text{Ar}}=J_{5\text{Ar},6\text{Ar}}=8.6$ ,  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}}=7.6$ ,  $J_{3'\text{Ar},4'\text{Ar}}=7.6$ ,  $J_{4'\text{Ar},5'\text{Ar}}=7.6$ ,  $J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}=7.6$ ,  $J_{2\text{Ar},4'\text{Ar}}=1.5$ ,  $J_{4'\text{Ar},6'\text{Ar}}=1.5$  Hz.

### 3,4-Di-O-(4'-benzyloxy-benzoyl)-D-xylal (31)

Darstellung nach AAV-7 mit 594 mg (5.12 mmol) **18** in 5 ml wasserfreiem Pyridin und 2.998 g (11.50 mmol) **30** in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform).



$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_9$  (564.55)

Ber.: C 70.21 H 4.28

Gef.: C 70.26 H 4.28

farblose Kristalle

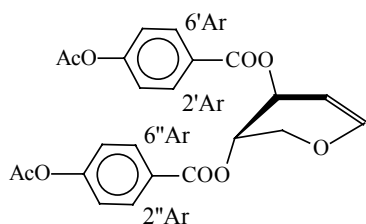
Ausbeute: 333 mg (0.59 mmol, 12 %); **K** 139.2 (**Ch** 127.9) **I**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -285.0$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.23$ -8.19 (m, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 8.15 (d, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.67 (mc, 2H, H-4''Ar, H-4''''Ar), 7.53 (mc, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 7.33 (d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.73 (d, 1H, H-1), 5.43 (mc, 1H, H-3), 5.36 (mc, 1H, H-4), 5.16 (ddd, 1H, H-2), 4.43 (ddd, 1H, H-5a), 4.23 (dd, 1H, H-5b) ppm;  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}}=J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{2'''\text{Ar},3'''\text{Ar}}=J_{5'''\text{Ar},6'''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{1,2}=6.1$ ,  $J_{2,3}=5.1$ ,  $J_{2,4}=1.5$ ,  $J_{3,5a}=1.5$ ,  $J_{4,5a}=3.0$ ,  $J_{4,5b}=1.5$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.65$ , 164.60, 164.57 (4x COO), 155.05, 154.91 (C-4'Ar, C-4''Ar), 148.44 (C-1), 133.92 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.60, 131.39, 130.28 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar), 129.08 (C-1'Ar, C-1''Ar), 128.69 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar), 127.43, 127.05 (C-1'Ar, C-1''Ar), 121.93, 121.90 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar), 97.38 (C-2), 67.71 (C-3), 64.17 (C-4), 63.87 (C-5) ppm.

### 3,4-Di-O-(4-acetyloxy-benzoyl)-D-xylal (32)

Darstellung nach AAV-7 mit 3.00 g (25.8 mmol) **18** in 130 ml Dichlormethan und 40 ml wasserfreiem Pyridin sowie 11.10 g (55.9 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 320 ml Ethanol/Toluol (7 : 1) umkristallisiert.



$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_9$  (440.41)

Ber.: C 62.73 H 4.58

Gef.: C 62.48 H 4.50

farblose Kristalle

Ausbeute: 9.34 g (21.2 mmol, 82 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -310.1$  ( $c = 0.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 145.6 °C

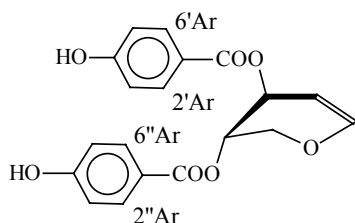
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08$  (d, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.18 (d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.70 (d, 1H, H-1), 5.39 (mc, 1H, H-3), 5.35 (mc, 1H, H-4), 5.13

(ddd, 1H, H-2), 4.39 (ddd, 1H, H-5a), 4.20 (dd, 1H, H-5b), 2.32 (s, 6H, 2x OAc) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}=8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}=8.7$ ,  $J_{1,2}=6.1$ ,  $J_{2,3}=5.1$ ,  $J_{2,4}=1.5$ ,  $J_{3,5a}=1.5$ ,  $J_{4,5a}=3.0$ ,  $J_{4,5b}=1.5$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 169.12$  (2x MeCOO), 164.96 (2x ArCOO), 155.10, 154.95 (C-4'Ar, C-4''Ar), 148.78 (C-1), 131.89, 131.68 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 127.75, 127.35 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.12, 122.09 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 97.73 (C-2), 68.06 (C-3), 64.54 (C-4), 64.22 (C-5), 21.52 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-xylal (33)

Darstellung nach AAV-8 mit 5.00 g (11.3 mmol) **32** in 250 ml wasserfreiem Methanol sowie 2.10 g (22.0 mmol) Guanidiniumhydrochlorid und 1.07 g (19.8 mmol) Natriummethanolat in 100 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 1.



$C_{19}H_{16}O_7$  (356.33)

Ber.: C 64.04 H 4.53

Gef.: C 63.67 H 4.54

farblose Kristalle

Ausbeute: 3.75 g (10.5 mmol, 93 %);  $[\alpha]_D^{20} = -363.8$  ( $c = 0.5$ , MeOH), Schmp.: 161.2 °C

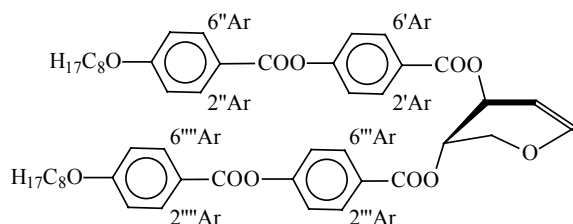
$^1H$ -NMR (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 9.13$  (bs, 2H, 2x OH), 7.82, 7.78 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.83- 6.78 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.64 (d, 1H, H-1), 5.20-5.16 (m, 2H, H-3, H-4), 4.98 (ddd, 1H, H-2), 4.27 (ddd, 1H, H-5a), 4.13 (d, 1H, H-5b) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}=8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}=8.7$ ,  $J_{1,2}=6.1$ ,  $J_{2,3}=4.6$ ,  $J_{2,4}=2.0$ ,  $J_{3,5a}=2.0$ ,  $J_{4,5a}=2.5$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 165.96$ , (2x COO), 163.3 (C-4'Ar, C-4''Ar), 149.45 (C-1), 133.16, 132.09 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.47, 122.21 (C-1'Ar, C-1''Ar), 116.60, 116.50 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 98.85 (C-2), 68.66 (C-3), 65.12 (C-5), 64.81 (C-4) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzyloxy)-benzoyl)-D-xylal (34)

Darstellung nach AAV-1 mit 400 mg (1.12 mmol) **33**, 609 mg (2.95 mmol) DCC und 626 mg (2.50 mmol) 4-Octyloxybenzoesäure in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird aus 70 ml Isopropanol umkristallisiert.



$C_{49}H_{56}O_{11}$  (820.98)

Ber.: C 71.69 H 6.88

Gef.: C 71.37 H 6.96

farblose Kristalle

Ausbeute: 625 mg (0.76 mmol, 68 %);  $[\alpha]_D^{20} = -223.8$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ); **K** 120.9 **Ch** Zers.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.14$ -8.09 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.29 (d, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.96 (d, 4H,

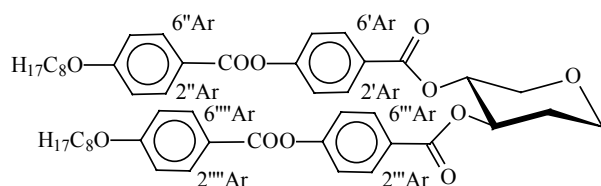


H-3''Ar, H-5''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 6.71 (d, 1H, H-1), 5.40 (mc, 1H, H-3), 5.36 (mc, 1H, H-4), 5.14 (ddd, 1H, H-2), 4.41 (ddd, 1H, H-5a), 4.21 (dd, 1H, H-5b), 4.03 (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.80 (mc, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.46 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.22 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}=8.7$ ,  $J_{2''''Ar,3''''Ar}=J_{5''''Ar,6''''Ar}=8.7$ ,  $J_{2''''Ar,3''''Ar}=J_{5''''Ar,6''''Ar}=8.7$ ,  $J_{2''''''Ar,3''''''Ar}=J_{5''''''Ar,6''''''Ar}=8.7$ ,  $J_{1,2}=6.1$ ,  $J_{2,3}=5.1$ ,  $J_{2,4}=1.5$ ,  $J_{3,5a}=1.5$ ,  $J_{4,5a}=3.0$ ,  $J_{4,5b}=1.7$ ,  $J_{5a,5b}=12.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=6.8$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=7.1$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 163.74, 163.38, 162.85$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 154.31, 154.26 (C-4'Ar, C-4''Ar), 147.45 (C-1), 131.45, 130.56, 130.36 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 126.26, 125.87 (C-1'Ar, C-1''Ar), 121.03, 120.99 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 120.06 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 113.46 (C-3'Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 96.46 (C-2), 67.44 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 66.74 (C-3), 63.20 (C-4), 62.93 (C-5), 30.85, 28.37, 28.26, 28.14, 25.03, 21.70 (12x CH<sub>2</sub>), 13.14 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-threo-pentitol (35)

Darstellung nach AAV-2: 150 mg (0.18 mmol) **34**, Lösungsmittel: 30 ml Ethanol/Ethylacetat, 1:3; 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %). Das Rohprodukt wird aus 40 ml Ethanol umkristallisiert.



C<sub>49</sub>H<sub>58</sub>O<sub>11</sub> (823.00)

Ber.: C 71.51 H 7.10

Gef.: C 71.25 H 7.21

farblose Kristalle

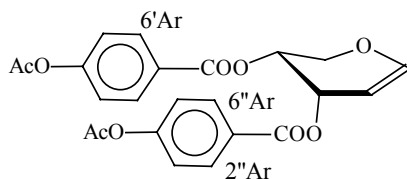
Ausbeute: 129 mg (0.16 mmol, 89 %); Schmp.: 123.8 °C;  $[\alpha]_D^{20} = -144.1$ , (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.14-8.07$  (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2''''''Ar, H-6''''''Ar), 7.29-7.25 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.97 (d, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 5.40 (ddd, 1H, H-3), 5.27 (ddd, 1H, H-4), 4.22 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 4.07-3.99 (m, 5H, H-1<sub>eq</sub>, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.68 (mc, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.60 (dd, 1H, H-5<sub>ax</sub>), 2.35 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.97 (mc, 1H, H-2<sub>ax</sub>), 1.86-1.78 (m, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.52-1.43 (m, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.37-1.25 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}=8.7$ ,  $J_{2''''Ar,3''''Ar}=J_{5''''Ar,6''''Ar}=8.7$ ,  $J_{2''''''Ar,3''''''Ar}=J_{5''''''Ar,6''''''Ar}=8.7$ ,  $J_{2ax,3}=9.2$ ,  $J_{2eq,3}=4.7$ ,  $J_{3,4}=7.6$ ,  $J_{4,5ax}=7.6$ ,  $J_{4,5eq}=4.1$ ,  $J_{5ax,5eq}=11.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2}=6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3}=6.6$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.03, 164.96, 163.79$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.15 (C-4'Ar, C-4''Ar), 132.40, 131.40, 131.33 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 126.13, 125.97 (C-1'Ar, C-1''Ar), 121.95 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 121.02 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 114.40 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 71.03, 69.99 (C-3, C-4), 68.39 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 67.50 65.13 (C-1, C-5), 31.81, 30.44, 29.33, 29.23, 29.10, 25.99, 22.66 (C-2, 12x CH<sub>2</sub>), 14.10 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-acetoxybenzoyl)-D-arabinal (36)

Darstellung nach AAV-7 mit 400 mg (3.44 mmol) **24** in 20 ml Dichlormethan und 7 ml wasserfreiem Pyridin sowie 1.50 g (7.55 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid in 1.5 ml wasserfreiem Dichlormethan.



$C_{23}H_{20}O_9$  (440.41)

Ber.: C 62.73 H 4.58

Gef.: C 62.72 H 4.53

farbloser Sirup

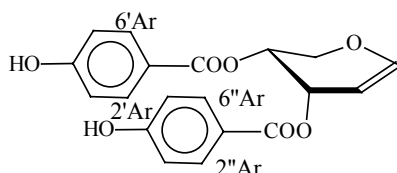
Ausbeute: 1.436 g (3.26 mmol, 95 %);  $[\alpha]_D^{20} = +146.7$  (c = 0.5,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.88, 7.80$  (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.00-6.95 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.46 (d, 1H, H-1), 5.64 (mc, 1H, H-3), 5.38 (ddd, 1H, H-4), 4.89 (dd, 1H, H-2), 4.10 (ddd, 1H, H-5a), 4.05 (dd, 1H, H-5b), 2.17, 2.15 (2x s, 2x 3H, 2x OAc) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 4.9$ ,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{3,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 10.7$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 170.53, 170.45$  (2x Me-COO), 166.86, 166.31 (Ar-COO), 156.36, 156.22 (C-4'Ar, C-4''Ar), 149.88 (C-1), 133.10, 132.96 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 129.28, 128.64 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.44 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 99.30 (C-2), 68.56 (C-3), 65.51 (C-4), 64.75 (C-5), 22.89 (2x Me) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-arabinal (37)

Darstellung nach AAV-8 mit 1.200 g (2.72 mmol) **36** in 160 ml wasserfreiem Methanol sowie 0.242 g (2.53 mmol) Guanidiniumhydrochlorid und 0.131 g (2.42 mmol) Natriummethanolat in 20 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 1.



$C_{19}H_{16}O_7$  (356.33)

Ber.: C 64.04 H 4.53

Gef.: C 63.51 H 4.52

farbloser Sirup

Ausbeute: 950 mg (2.67 mmol, 98 %);  $[\alpha]_D^{20} = +108.6$  (c = 0.7,  $CHCl_3$ )

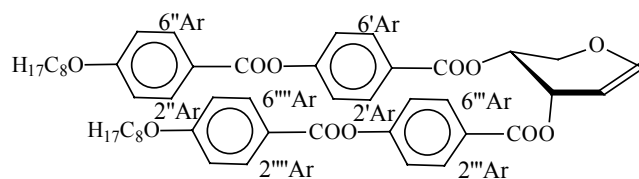
$^1H$ -NMR (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 9.08, 9.07$  (2x s, 2H, 2x OH), 7.76-7.68 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.76, 6.71 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.56 (d, 1H, H-1), 5.62 (mc, 1H, H-3), 5.31 (ddd, 1H, H-4), 4.91 (dd, 1H, H-2), 4.17 (ddd, 1H, H-5a), 4.09 (dd, 1H, H-5b) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{3,2} = 4.8$ ,  $J_{3,4} = 3.6$ ,  $J_{4,5a} = 3.6$ ,  $J_{4,5b} = 9.7$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 166.54, 165.94$  (2x Ar-COO), 163.32, 163.18 (C-4'Ar, C-4''Ar), 149.04 (C-1), 133.09, 132.99 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.77, 122.25 (C-1'Ar, C-1''Ar), 116.46, 116.44 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 99.31 (C-2), 67.65 (C-3), 64.41 (C-5), 64.37 (C-4) ppm.

### 3,4-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-arabinal (38)

Darstellung nach AAV-1 mit 0.788 g (2.21 mmol) **37**, 1.240 g (6.01 mmol) DCC und 1.127 g (4.50 mmol) 4-Octyloxybenzoesäure in 80 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird aus 40 ml Isopropanol umkristallisiert.



$C_{49}H_{56}O_{11}$  (820.98)

Ber.: C 71.69 H 6.88

Gef.: C 71.42 H 6.97

farblose Kristalle

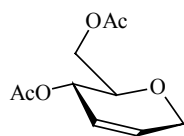
Ausbeute: 1.227 g (1.49 mmol, 67 %);  $[\alpha]_D^{20} = +138.5$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 75.5-75.9 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.12$ -7.97 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.26, 7.21 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.97-6.91 (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.61 (d, 1H, H-1), 5.80 (dd, 1H, H-3), 5.53 (ddd, 1H, H-4), 5.05 (dd, 1H, H-2), 4.26 (dd, 1H, H-5a), 4.20 (dd, 1H, H-5b) 4.02 (t, 4H, 2x  $\alpha$ - $CH_2$ ), 1.80 (mc, 4H, 2x  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.45 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ - $CH_2$ ), 1.37-1.21 (m, 16H, 8x  $CH_2$ ), 0.87 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{2,3} = 5.1$ ,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 10.0$ ,  $J_{5a,5b} = 10.0$ ,  $J_{\alpha-CH_2, \beta-CH_2} = 7.2$ ,  $J_{CH_2, CH_3} = 6.9$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.27$ , 164.71, 164.27, 163.78 (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.18, 155.04 (C-4'Ar, C-4'''Ar), 148.16 (C-1), 132.40, 131.39, 131.24 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar), 127.39, 126.76 (C-1'Ar, C-1'''Ar), 121.96, (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 121.04 (C-1''Ar, C-1''''Ar), 114.39 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar), 97.64 (C-2), 68.39 (2x  $\alpha$ - $CH_2$ ), 66.86, 63.77 (C-3, C-4), 63.05 (C-5), 31.81, 29.32, 29.22, 29.09, 25.99, 22.66 (12x  $CH_2$ ), 14.10 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol<sup>79a,b</sup> (39)

13.00 g (47.8 mmol) **5** und 9.69 g (83.0 mmol) Triethylsilan werden in 120 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Innerhalb von fünf Minuten werden 13.24 g (93 mmol) Bortrifluoridetherat unter Rühren hinzugegeben. Nach drei Stunden wird der Reaktionsansatz mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.



$C_{10}H_{14}O_5$  (214.22)

farbloser Sirup

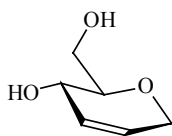
Ausbeute: 9.85 g (46.0 mmol, 96 %);  $[\alpha]_D^{20} = +103.8$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ), Lit.<sup>79b</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +85$  ( $c = 1.0$ ,  $CH_2Cl_2$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.95$  (dddd, 1H, H-3), 5.78 (dddd, 1H, H-2), 5.26 (dddd, 1H, H-4), 4.24-4.15 (m, 4H, H-1a, H-1b, H-6a, H-6b) 3.73 (ddd, 1H, H-5), 2.11, 2.08 (2x s, 2x 3H, 2x Me) ppm;  $J_{1a,2} = 2.5$ ,  $J_{1a,3} = 2.5$ ,  $J_{1b,2} = 2.5$ ,  $J_{1b,3} = 2.5$ ,  $J_{1a,4} = 2.5$ ,  $J_{1b,4} = 2.5$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 2.5$ ,  $J_{3,4} = 2.5$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.0$ ,  $J_{5,6b} = 5.8$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.29, 170.72$  (2x COO), 129.87, 124.64 (C-2, C-3), 74.24, 65.68 (C-5, C-4), 65.50, 63.67 (C-1, C-6), 21.43, 21.22 (2x Me) ppm.

### 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enitol (40)

Darstellung nach AAV-3: 9.85 g (46.0 mmol) **39** in 200 ml wasserfreiem Methanol.



$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  (130.14)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 5.93 g (45.6 mmol, 99 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37.2$  ( $c = 0.9$ , MeOH), Lit.<sup>94,151</sup>:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30.2$  ( $c = 9.6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

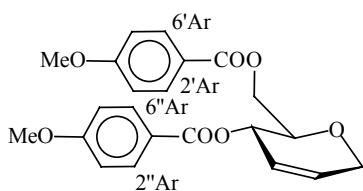
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5.85, 5.78$  (2x dddd, 2x 1H, H-2, H-3), 4.13-4.01 (m, 2H, H-1a, H-1b), 3.98 (dddd, 1H, H-4), 3.77 (dd, 1H, H-6a), 3.57 (dd, 1H, H-6b), 3.35 (ddd, 1H, H-5) ppm;  $J_{1a,2} = 2.0$ ,  $J_{1a,3} = 2.0$ ,  $J_{1a,4} = 2.0$ ,  $J_{1b,2} = 2.0$ ,  $J_{1b,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 2.0$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 2.5$ ,  $J_{5,6b} = 7.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.1$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 128.49, 127.45$  (C-2, C-3), 79.39 (C-5), 65.14 (C-1), 63.09 (C-4), 61.51 (C-6) ppm.

### 4,6-Di-O-(4'-methoxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol (41a)

Darstellung nach AAV-7 mit 480 mg (3.69 mmol) **40** in 30 ml wasserfreiem Pyridin und 10.30 g (60.4 mmol) 4-Methoxybenzoesäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1).



$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (398.41)

farbloser Sirup

Ausbeute: 1.28 g (3.21 mmol, 87 %)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +137.1$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

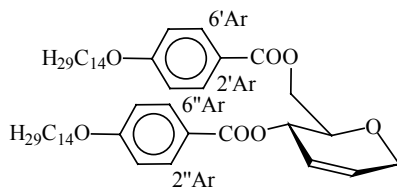
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.00$ -7.96 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91-6.84 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.00, 5.92 (2x dddd, 2x 1H, H-2, H-3), 5.59 (dddd, 1H, H-4), 4.56 (dd, 1H, H-6a), 4.42 (dd, 1H, H-6b), 4.34-3.24 (m, 2H, H-1a, H-1b), 4.04 (ddd, 1H, H-5), 3.85, 3.84 (2x s, 2x 3H, 2x OMe) ppm;  $J_{1a,2} = 2.0$ ,  $J_{1a,3} = 2.0$ ,  $J_{1a,4} = 2.0$ ,  $J_{1b,2} = 2.0$ ,  $J_{1b,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 2.0$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.1$ ,  $J_{5,6b} = 6.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.15, 165.64$  (2x COO), 163.62, 163.43 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.82 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 129.54, 124.67 (C-2, C-3), 122.37, 122.21 (C-1'Ar, C-1''Ar), 113.67, 113.56 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 74.09 (C-5), 66.07 (C-4), 65.21 (C-1), 63.20 (C-6), 55.45, 55.40 (2x OMe) ppm.

**4,6-Di-*O*-(4'-tetradecyloxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol (41b)**

Darstellung nach AAV-1 mit 190 mg (1.46 mmol) **40**, 1.222 g (3.65 mmol) Tetradecyloxybenzoesäure und 650 mg (3.15 mmol) DCC.

Das Rohprodukt wird zweimal aus je 25 ml Ethanol umkristallisiert.



$C_{48}H_{74}O_7$  (763.12)

Ber.: C 75.55 H 9.77

Gef.: C 75.50 H 9.88

farbloser Feststoff

Ausbeute: 767 mg (1.01 mmol, 69 %);  $[\alpha]_D^{20} = +53.8$  (c = 0.5,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 68.2 °C

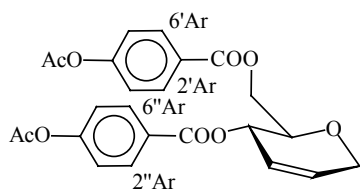
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.99$ -7.94 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.90-6.83 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.00, 5.92 (2x mc, 2x 1H, H-2, H-3), 5.59 (mc, 1H, H-4), 4.56 (dd, 1H, H-6a), 4.41 (dd, 1H, H-6b), 4.32-3.28 (m, 2H, H-1a, H-1b), 4.04 (ddd, 1H, H-5), 4.02-3.96 (m, 4H, 2x  $\alpha$ - $CH_2$ ), 1.83-1.75 (m, 4H, 2x  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.50-1.40 (m, 4H, 2x  $\gamma$ - $CH_2$ ), 1.39-1.20 (m, 40H, 20x  $CH_2$ ), 0.88 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{4,5} = 8.0$ ,  $J_{5,6a} = 3.0$ ,  $J_{5,6b} = 6.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 6.6$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 166.22$ , 165.70 (2x COO), 163.25, 163.07 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.80 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 129.51, 124.70 (C-2, C-3), 122.04, 121.91 (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.15, 114.04 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 74.15 (C-5), 68.28, 68.22 (2x  $\alpha$ - $CH_2$ ), 65.99 (C-4), 65.20 (C-1), 63.87 (C-6), 31.94, 29.69, 29.67, 29.60, 29.57, 29.38, 29.12, 26.00, 22.70 (24x  $CH_2$ ), 14.12 (2x Me) ppm.

**4,6-Di-*O*-(4'-acetyloxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol (41c)**

Darstellung nach AAV-7 mit 240 mg (1.84 mmol) **40** in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan und 10 ml wasserfreiem Pyridin sowie 837 mg (4.21 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid in wenig wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Aceton, 4:1).



$C_{24}H_{22}O_9$  (454.43)

farbloser Sirup

Ausbeute: 674 mg (1.48 mmol, 80 %)

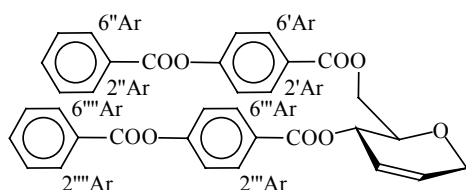
$[\alpha]_D^{20} = +103.7$  (c = 0.5,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.00$ -7.96 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.09, 7.05 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.95, 5.83 (2x dddd, 2x 1H, H-2, H-3), 5.55 (mc, 1H, H-4), 4.50 (dd, 1H, H-6a), 4.38 (dd, 1H, H-6b), 4.27-4.18 (m, 2H, H-1a, H-1b), 3.97 (ddd, 1H, H-5), 2.25, 2.24 (2x s, 2x 3H, 2x OAc) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1a,2} = 2.0$ ,  $J_{1a,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,2} = 2.0$ ,  $J_{1b,3} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 2.0$ ,  $J_{4,5} = 8.2$ ,  $J_{5,6a} = 3.2$ ,  $J_{5,6b} = 6.2$ ,  $J_{6a,6b} = 12.0$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.20$  (2x  $\text{MeCOO}$ ) 165.96, 165.51 (2x  $\text{ArCOO}$ ), 155.00, 154.82 (C-4'Ar, C-4''Ar), 131.75 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 130.23, 124.70 (C-2, C-3), 127.77, 127.68 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.14, 121.99 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 74.33 (C-5), 66.85 (C-4), 65.63 (C-1), 64.57 (C-6), 21.57 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-benzyloxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enitol (41d)

Darstellung nach AAV-7 mit 250 mg (1.92 mmol) **40**. in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan und 20 ml wasserfreiem Pyridin sowie 1.060 g (4.07 mmol) 4-Benzoyloxybenzoesäurechlorid in wenig wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 20 ml Ethanol sowie aus 25 ml Methanol umkristallisiert.



$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_9$  (578.58)

Ber.: C 70.58 H 4.53

Gef.: C 69.99 H 4.53

farblose Kristalle

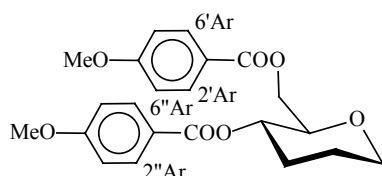
Ausbeute: 559 mg (0.97 mmol, 51 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +106.3$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 133.6 °C

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.20$ -8.15 (m, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 8.12, 8.10 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.67-7.62 (m, 2H, H-4''Ar, H-4'''Ar), 7.53, 7.47 (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 7.30, 7.26 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.04, 5.93 (2x mc, 2x 1H, H-2, H-3), 5.66 (mc, 1H, H-4), 4.60 (dd, 1H, H-6a), 4.50 (dd, 1H, H-6b), 4.34-4.30 (m, 2H, H-1a, H-1b), 4.08 (ddd, 1H, H-5) ppm;  $J_{2'\text{Ar},3'\text{Ar}} = J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}} = J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.6$ ,  $J_{5,6b} = 6.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.02$  164.97 (4x COO) 155.35, 155.27 (C-4'Ar, C-4''Ar), 134.28, 134.23, 131.81, 130.67, 130.21, 129.06, 127.75, 124.76, 122.32, 122.17 (22x Ar, C-2, C-3), 74.23 (C-5), 67.13 (C-4), 65.68 (C-1), 64.77 (C-6) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-methoxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hexitol (42a)

Darstellung nach AAV-2: 450 mg (1.13 mmol) **41a**, Lösungsmittel: 12 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$  (400.43)

Ber.: C 65.99 H 6.04

Gef.: C 65.70 H 6.06

farbloser Sirup

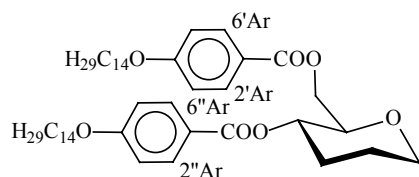
Ausbeute: 452 mg (1.13 mmol, 100 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +90.1$  ( $c = 0.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.91$ , 7.89 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91-6.84 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 4.94 (ddd, 1H, H-4), 4.50 (dd, 1H, H-6a), 4.24 (dd, 1H, H-6b), 3.96 (mc, 1H, H-1eq), 3.77 (s, 6H, 2x OMe), 3.72 (ddd, 1H, H-5), 3.41 (ddd, 1H, H-1ax) 2.32 (mc, 1H, H-3eq), 1.85-1.48 (mc, 3H, H-2ax, H-2eq, H-3ax) ppm;  $J_{1ax,1eq} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2ax} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2eq} = 2.6$ ,  $J_{3ax,4} = 10.7$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 10.7$ ,  $J_{5,6a} = 2.6$ ,  $J_{5,6b} = 5.9$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.58, 165.62$  (2x COO), 163.90, 163.73 (C-4'Ar, C-4''Ar), 132.18, 132.09 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.85, 122.77 (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.03, 113.90 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 78.21, 69.38 (C-4, C-5), 68.32, 64.64 (C-1, C-6), 55.82, 55.77 (2x OMe), 29.82, 25.37 (C-2, C-3) ppm.

#### 4,6-Di-O-(4'-tetradecyloxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hexitol (42b)

Darstellung nach AAV-2: 350 mg (0.46 mmol) **41b**, Lösungsmittel: 10 ml Ethylacetat/Ethanol (3:1), 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{O}_7$  (763.12)

Ber.: C 75.35 H 10.01

Gef.: C 75.51 H 10.08

farbloser Feststoff

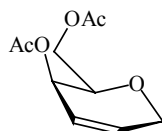
Ausbeute: 336 mg (0.44 mmol, 96 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +50.7$  (c = 0.6,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 74.2 °C

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98$ -7.93 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.88-6.84 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.00 (ddd, 1H, H-4), 4.57 (dd, 1H, H-6a), 4.31 (dd, 1H, H-6b), 4.05-3.96 (m, 5H, 2x  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ , H-1eq), 3.78 (ddd, 1H, H-5), 3.48 (ddd, 1H, H-1ax) 2.39 (mc, 1H, H-3eq), 1.86 (dddd, 1H, H-2ax), 1.82 (mc, 4H, 2x  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.54 (m, 2H, H-2eq, H-3ax) 1.49-1.41 (m, 4H, 2x  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 1.39-1.22 (m, 40H, 20x  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (t, 6H, 2x Me), ppm;  $J_{1\text{ax},1\text{eq}} = 12.0$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 12.0$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 1.9$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{ax}} = 3.8$ ,  $J_{2\text{ax},2\text{eq}} = 12.6$ ,  $J_{2\text{ax},3\text{ax}} = 12.6$ ,  $J_{2\text{ax},3\text{eq}} = 3.8$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 10.1$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 4.7$ ,  $J_{4,5} = 10.1$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 2.5$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 5.8$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.0$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 6.9$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.68, 163.53, 163.37$  (2x COO, C-4'Ar, C-4''Ar), 132.16, 132.06 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.46 (C-1'Ar, C-1''Ar), 114.51, 114.37 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 78.25, 69.32 (C-4, C-5), 68.64, 68.31, 64.61 (C-1, C-6, 2x  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 32.31, 30.04, 29.98, 29.94, 29.88, 29.74, 29.49, 26.37, 25.37, 23.07 (C-2, C-3, 24x  $\text{CH}_2$ ), 14.49 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-threo-hex-2-enitol<sup>79c,152</sup> (43)

3.603 g (13.23 mmol) **6** und 2.60 ml (16.3 mmol) Triethylsilan werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Innerhalb von fünf Minuten werden 3.42 ml (27.2 mmol) Bortrifluoridetherat unter Rühren hinzugegeben. Nach drei Stunden wird der Reaktionsansatz mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 1:1).



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (214.22)

farbloser Sirup

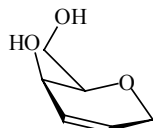
Ausbeute: 1.628 g (7.60 mmol, 57 %)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -193.4$  (c = 0.5,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.38$  (ddd, 1H, H-2), 6.29 (dddd, 1H, H-3), 5.38 (ddd, 1H, H-4), 4.61 (ddd, 1H, H-1a), 4.55-4.44 (m, 3H, H-1b, H-6a, H-6b) 4.61 (ddd, 1H, H-5), 2.36, (s, 6H, 2x OAc) ppm;  $J_{1a,1b} = 17.3$ ,  $J_{1a,2} = 3.6$ ,  $J_{1a,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,2} = 1.5$ ,  $J_{1b,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{4,5} = 2.0$ ,  $J_{5,6a} = 7.4$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$  Hz.

#### 1,5-Anhydro-2,3-dideoxy-D-threo-hex-2-enitol<sup>152</sup> (44)

Darstellung nach AAV-3: 1.00 g (4.67 mmol) **43** in 100 ml wasserfreiem Methanol.



$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  (130.14)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 0.535 g (4.11 mmol, 88 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -124.6$  ( $c = 1.0$ , MeOH), Lit.<sup>81</sup>:  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -130.6$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

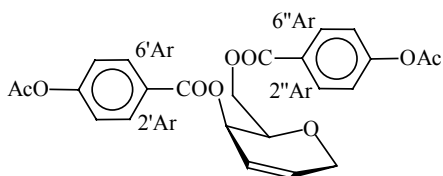
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.96$  (mc, 2H, H-2, H-3), 4.23 (mc, 1H, H-1a), 4.11 (mc, 1H, H-1b), 3.87 (mc, 1H, H-4), 3.72 (mc, 2H, H-6a, H-6b), 3.51 (ddd, 1H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 131.60$ , 127.73 (C-2, C-3), 80.54, 63.60 (C-4, C-5), 67.28, 63.60 (C-1, C-6) ppm.

#### 4,6-Di-O-(4'-acetyloxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-threo-hex-2-enitol (45)

Darstellung nach AAV-7 mit 410 mg (3.15 mmol) **44** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan und 10 ml wasserfreiem Pyridin sowie 1.290 g (6.50 mmol) 4-Acetyloxybenzoesäurechlorid in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1).



$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_9$  (454.43)

Ber.: C 63.43 H 4.88

Gef.: C 62.94 H 4.92

farblose Kristalle

Ausbeute: 1.229 g (2.70 mmol, 86 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -226.4$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 97.2 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10$ , 8.05 (2x d, 2x 2H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.17, 7.15 (2x d, 2x 2H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.19-6.11 (m, 2H, H-2, H-3), 5.43 (mc, 1H, H-4), 4.61 (dd, 1H, H-6a), 4.47 (dd, 1H, H-6b), 4.40 (dd, 1H, H-1a), 4.27 (d, 1H, H-1b), 4.12 (ddd, 1H, H-5), 2.32 (s, 6H, 2x OAc) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}} = J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{2'''\text{Ar},3'''\text{Ar}} = J_{5'''\text{Ar},6'''\text{Ar}} = 8.7$ ,  $J_{1a,1b} = 17.2$ ,  $J_{1a,2} = 2.1$ ,  $J_{4,5} = 2.6$ ,  $J_{5,6a} = 7.1$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

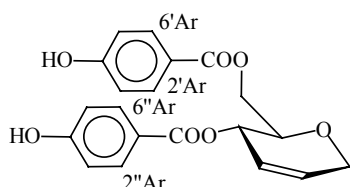
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.60$  (2x  $\text{MeCOO}$ ) 164.29, 164.04 (2x  $\text{ArCOO}$ ), 153.36, 153.27 (C-4''Ar, C-4'''Ar), 131.51 (C-3), 130.20, 130.15 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar), 126.17, 126.14



(C-1'Ar, C-1''Ar), 120.89 (C-2), 120.52, 120.44 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 72.74 (C-5), 64.59 (C-1), 63.84 (C-4), 62.60 (C-6), 19.95 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol (46)

Darstellung nach AAV-8 mit 520 mg (1.14 mmol) **41c** in 100 ml wasserfreiem Methanol sowie 0.100 g (1.05 mmol) Guanidiniumhydrochlorid und 0.050 g (0.93 mmol) Natriummethanolat in 15 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 1.



C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (370.36)

zäher gelblicher Sirup

Ausbeute: 418 mg (1.13 mmol, 99 %)

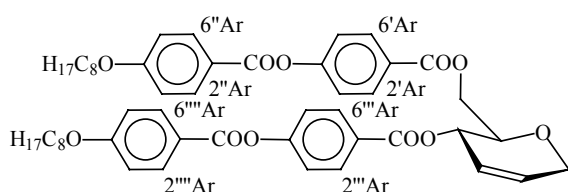
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +109.8 (c = 0.3, MeOH)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.09 (bs, 2H, OH), 7.78, 7.75 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.78, 6.75 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.96, 5.77 (2x dddd, 2x 1H, H-2, H-3), 5.42 (dddd, 1H, H-4), 4.38 (dd, 1H, H-6a), 4.27 (dd, 1H, H-6b), 4.21-4.07 (m, 2H, H-1a, H-1b), 3.90 (ddd, 1H, H-5) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1a,2} = 2.0$ ,  $J_{1a,3} = 2.0$ ,  $J_{1a,4} = 2.0$ ,  $J_{1b,2} = 2.0$ ,  $J_{1b,3} = 2.0$ ,  $J_{1b,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 2.0$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.0$ ,  $J_{5,6b} = 5.9$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 166.75, 166.48 (2x COO), 163.34, 163.16 (C-4'Ar, C-4''Ar), 133.08, 132.97 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 131.36, 125.68 (C-2, C-3), 122.64, 122.53 (C-1'Ar, C-1''Ar), 116.50, 116.43 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 75.45 (C-5), 67.01 (C-4), 66.18 (C-1), 64.82 (C-6) ppm.

#### 4,6-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enitol (47)

Darstellung nach AAV-1 mit 350 mg (0.95 mmol) **46**, 476 mg (1.90 mmol) Octyloxybenzoesäure und 600 mg (2.91 mmol) DCC. Das Rohprodukt wird aus 320 ml Ethanol/Toluol (8:1) umkristallisiert.



C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>O<sub>11</sub> (835.01)

Ber.: C 71.92 H 7.00

Gef.: C 71.85 H 7.10

farblose Kristalle

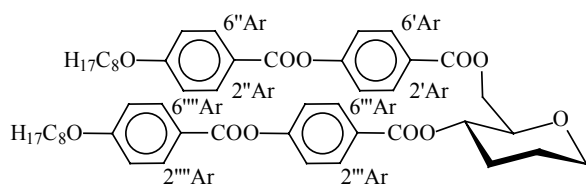
Ausbeute: 542 mg (0.65 mmol, 68 %); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +75.5 (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>); **K** 137.2 (**Ch** 126.2) **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.13-8.07 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.30-7.23 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.96-6.93 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.04, 5.93 (2x mc, 2x 1H, H-2, H-3), 5.59 (dddd, 1H, H-4), 4.60 (dd, 1H, H-6a), 4.49 (dd, 1H, H-6b), 4.32-4.26 (m, 2H, H-1a, H-1b), 4.08 (mc, 1H, H-5), 4.04 (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.82 (mc, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.45 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.40-1.24 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{1a,4} = 2.0$ ,  $J_{1b,4} = 2.0$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 2.0$ ,  $J_{4,5} = 8.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.5$ ,  $J_{5,6b} = 6.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2, \beta-CH_2} = 6.8$ ,  $J_{CH_2, CH_3} = 7.1$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.10, 165.24, 164.75, 164.30$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.14, 154.95 (C-4'Ar, C-4''''Ar), 132.38, 131.34 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 129.79, 124.38 (C-2, C-3), 127.19 (C-1'Ar, C-1''Ar), 121.96, 121.82 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 121.13 (C-1''Ar, C-1''''Ar), 114.37 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 73.91, 66.65 (C-5, C-4), 68.39 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) 65.25, 63.74 (C-1, C-6), 31.82, 29.34, 29.23, 29.11, 26.00, 22.66 (12x CH<sub>2</sub>), 14.10 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-(4''-octyloxybenzyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-erythro-hexitol (48)

Darstellung nach AAV-2: 250 mg (0.30 mmol) **47**, Lösungsmittel: 40 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %).



$\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_{11}$  (837.02)

Ber.: C 71.75 H 7.23

Gef.: C 71.65 H 7.37

farblose Kristalle

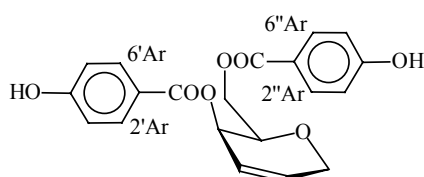
Ausbeute: 228 mg (0.27 mmol, 90 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51.5$  ( $c = 0.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **K** 138.2 (**Ch** 135) **I**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.06$ -8.00 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2''''''Ar, H-6''''''Ar), 7.22-7.16 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.90-6.86 (m, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 4.99 (ddd, 1H, H-4), 4.54 (dd, 1H, H-6a), 4.33 (dd, 1H, H-6b), 4.01-3.94 (m, 5H, H-1eq, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.75 (ddd, 1H, H-5), 3.43 (ddd, 1H, H-1ax) 3.34 (mc, 1H, H-3eq), 1.82-1.68 (m, 6H, H-2ax, H-2eq, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.55 (mc, 1H, H-3ax) 1.41 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.35-1.14 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.83 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{1\text{ax},1\text{eq}} = 11.2$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 11.2$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 10.2$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 9.1$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 3.0$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 5.6$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.2$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 6.8$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.13, 164.99, 164.75, 164.15$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.49, 155.29 (C-4'Ar, C-4''''Ar), 132.79, 131.75, 131.67 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 127.73 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.37, 122.21 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 121.34 (C-1''Ar, C-1''''Ar), 114.77 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 78.01, 70.00 (C-4, C-5), 68.79 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 68.41 64.14 (C-1, C-6), 32.22, 29.75, 29.64, 29.52, 26.41, 25.31, 23.07 (C-2, C-3, 12x CH<sub>2</sub>), 14.52 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-hydroxybenzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-threo-hex-2-enitol (49)

Darstellung nach AAV-8 mit 978 mg (2.15 mmol) **45** in 100 ml wasserfreiem Methanol sowie 202 mg (2.11 mmol) Guanidiniumhydrochlorid und 105 mg (1.94 mmol) Natriummethanolat in 25 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 1.



$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$  (370.36)

zäher gelblicher Sirup

Ausbeute: 769 mg (2.08 mmol, 97 %)

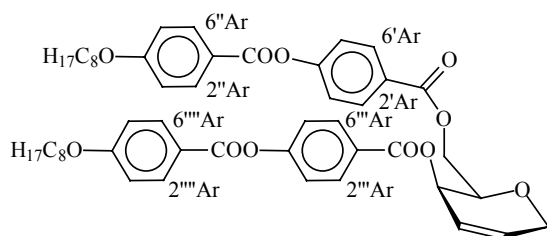
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -218.8$  ( $c = 0.6$ , MeOH)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.26, 9.23 (2x bs, 2x 1H, 2x OH), 8.00, 7.95 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.00, 6.97 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.33 (ddd, 1H, H-2), 6.18 (dddd, 1H, H-3), 5.47 (ddd, 1H, H-4), 4.59 (dd, 1H, H-6a), 4.49 (dd, 1H, H-6b), 4.42 (ddd, 1H, H-1a), 4.33 (dddd, 1H, H-1b), 4.24 (ddd, 1H, H-5) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}= 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}= 8.7$ ,  $J_{1a,1b}= 17.3$ ,  $J_{1a,2}= 3.3$ ,  $J_{1a,3}= 1.8$ ,  $J_{1b,2}= 1.8$ ,  $J_{1b,3}= 1.8$ ,  $J_{1b,4}= 1.8$ ,  $J_{2,3}= 10.4$ ,  $J_{3,4}= 5.3$ ,  $J_{4,5}= 2.2$ ,  $J_{5,6a}= 7.1$ ,  $J_{5,6b}= 5.1$ ,  $J_{6a,6b}= 11.4$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 166.71, 166.53 (2x COO, C-4'Ar, C-4''Ar), 134.16 (C-3), 132.99, 132.97 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 123.45 (C-2), 122.59 (C-1'Ar, C-1''Ar), 116.55, 116.43 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 75.31 (C-5), 66.64, 65.83, 64.48 (C-1, C-4, C-6) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2,3-didesoxy-D-*threo*-hex-2-enitol (50)

Darstellung nach AAV-1 mit 668 mg (1.80 mmol) **49**, 928 mg (3.71 mmol) Octyloxybenzoesäure und 1.030 g (4.99 mmol) DCC. Das Rohprodukt wird aus 120 ml Isopropanol umkristallisiert.



$\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$  (835.01)

Ber.: C 71.92 H 7.00

Gef.: C 71.40 H 7.12

farblose Kristalle

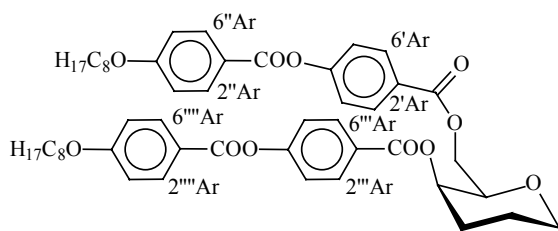
Ausbeute: 937 mg (1.12 mmol, 62 %);  $[\alpha]_D^{20} = -159.8$  ( $c = 0.6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 90.2-92.0 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.17-8.08 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.31-7.26 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.97 (d, 4H, H-3'''Ar, H-5'''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 6.18-6.16 (m, 2H, H-2, H-3), 5.45 (mc, 1H, H-4), 4.64 (dd, 1H, H-6a), 4.52 (dd, 1H, H-6b), 4.42 (d, 1H, H-1a), 4.29 (d, 1H, H-1b), 4.15 (ddd, 1H, H-5), 4.04 (t, 4H, 2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 1.87-1.78 (m, 4H, 2x  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.47 (mc, 4H, 2x  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.40-1.24 (m, 16H, 8x  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar}=J_{5'Ar,6'Ar}= 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar}=J_{5''Ar,6''Ar}= 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar}=J_{5'''Ar,6'''Ar}= 8.7$ ,  $J_{2''''Ar,3''''Ar}=J_{5''''Ar,6''''Ar}= 8.7$ ,  $J_{1a,1b}= 16.3$ ,  $J_{4,5}= 2.1$ ,  $J_{5,6a}= 7.1$ ,  $J_{5,6b}= 5.1$ ,  $J_{6a,6b}= 11.7$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2}= 6.4$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}= 6.9$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.00, 165.74, 164.71, 164.14 (4x COO, C-4'Ar, C-4''Ar, C-4'''Ar, C-4''''Ar), 155.47 (C-4'Ar, C-4''Ar), 133.05 (C-3), 132.77, 131.78, 131.73 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar), 127.56 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.33, 122.25, 121.45 (C-2, C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar, C-1'Ar, C-1''Ar), 114.77 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 74.37 (C-5), 68.77 (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 66.19 (C-1), 65.44 (C-4), 64.22 (C-6), 32.18, 29.70, 29.60, 29.48, 26.37, 23.04 (12x  $\text{CH}_2$ ), 14.47 (2x Me) ppm.

#### 4,6-Di-*O*-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2,3-dideoxy-D-*threo*-hexitol (51)

Darstellung nach AAV-2: 450 mg (0.54 mmol) **50**, Lösungsmittel: 80 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %). Reinigung: Umkristallisation aus 42 ml Ethanol/Toluol (20:1).



$C_{50}H_{60}O_{11}$  (837.02)

Ber.: C 71.75 H 7.23

Gef.: C 71.40 H 7.39

farblose Kristalle

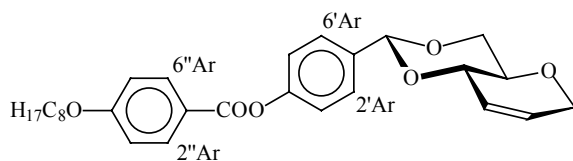
Ausbeute: 415 mg (0.50 mmol, 93 %);  $[\alpha]_D^{20} = -68.3$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 104.7.-106.8 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.19, 8.13, 8.12, 8.09$  (4x d, 4x 2H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2'''''Ar, H-6'''''Ar), 7.31, 7.27 (2x d, 2x 2H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.97 (d, 4H, H-3''Ar, H-5''Ar, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 5.31 (bs, 1H, H-4), 4.52 (dd, 1H, H-6a), 4.38 (dd, 1H, H-6b), 4.15 (mc, 1H, H-1eq), 4.04 (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.96 (ddd, 1H, H-5), 3.62 (ddd, 1H, H-1ax) 2.23 (mc, 1H, H-3eq), 2.05 (mc, 1H, H-2ax), 1.92-1.78 (m, 5H, H-3ax, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.56-1.43 (m, 5H, H-2eq, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.41-1.24 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar} = J_{5'''Ar,6'''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''''Ar,3''''Ar} = J_{5''''Ar,6''''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''''Ar,3'''''Ar} = J_{5'''''Ar,6'''''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1ax,1eq} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2ax} = 11.7$ ,  $J_{1ax,2eq} = 1.0$ ,  $J_{5,6a} = 7.1$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 6.9$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 166.02, 165.52, 164.75, 164.15$  (4x COO, C-4''Ar, C-4'''Ar), 155.45, 155.33 (C-4''Ar, C-4'''Ar), 132.79, 132.77, 131.73 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2'''''Ar, C-6'''''Ar), 127.88, 127.62 (C-1''Ar, C-1'''Ar), 122.37, 122.22 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar), 121.47 (C-1''''Ar, C-1'''''Ar), 114.77 (C-3''''Ar, C-5''''Ar, C-3'''''Ar, C-5'''''Ar), 76.42 (C-5), 68.77 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 68.57 (C-1), 68.20 (C-4), 64.76 (C-6), 32.18, 29.71, 29.60, 29.48, 28.17, 26.37, 23.03, 21.21 (C-2, C-3, 12x CH<sub>2</sub>), 14.47 (2x Me) ppm.

**(1S,3R,6R)-3-(4'-(4''-Octyloxybenzoyloxy)-phenyl)-2,4,7-trioxa-bicyclo[4.4.0]dec-9-en (52)**

Darstellung nach AAV-4: 106 mg (0.81 mmol) **40** und 300 mg (0.75 mmol) **4** in 5 ml wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid. Das Rohprodukt wird zweimal aus je 25 ml Methanol umkristallisiert.



$C_{28}H_{34}O_6$  (466.58)

farblose Kristalle

Ausbeute: 222 mg (0.48 mmol, 64 %); **K** (Ch 89.7) 93.9 **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +49.6$  ( $c = 0.1$ , Benzol)

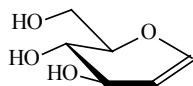
$^1H$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.22$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.56 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.14 (mc, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.72 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.86, 5.19 (2x mc, 2x 1H, H-9, H-10), 5.28 (s, 1H, H-3), 4.18 (dd, 1H, H-5eq), 3.97 (mc, 1H, H-1), 3.82 (ddd, 2H, H-8a, H-8b), 3.54 (dd, 1H, H-5ax), 3.48 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.42 (ddd, 1H, H-6), 1.52 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.30-1.14 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar} = J_{5'''Ar,6'''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,8a/b} = 2.5$ ,  $J_{5eq,6} = 4.6$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{1,6} = 8.1$ ,  $J_{5ax,6} = 10.2$ ,  $J_{8a/b,9} = 2.5$ ,  $J_{8a/b,10} = 2.5$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{Me,-CH_2} = 7.1$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 164.10$  (COO, C-4''Ar), 152.37 (C-4''Ar), 136.13 (C-1''Ar), 132.91 (C-2''Ar, C-6''Ar), 128.96, 126.86 (C-9, C-10), 128.29 (C-2''Ar, C-6''Ar), 122.42 (C-1''Ar),

122.18 (C-3'Ar, C-5'Ar), 114.88 (C-3''Ar, C-5''Ar), 101.82 (C-3), 75.90, 71.03 (C-1, C-6), 69.94, 68.44, 66.56 (C-5, C-8,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.43, 29.93, 29.87, 29.64, 26.53, 23.31 (6x CH<sub>2</sub>), 14.58 (Me) ppm.

### D-Glucal<sup>153</sup> (53)

Darstellung nach AAV-6: 10.00 g (36.7 mmol) **5** in 200 ml wasserfreiem Methanol.



C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.14)

brauner, viskoser Sirup

Ausbeute: 4.56 g (31.2 mmol, 85 %);  $[\alpha]_D^{20} = -11.7$  (c = 0.8, MeOH), Lit.<sup>63a</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -7.4$  (c = 10, H<sub>2</sub>O)

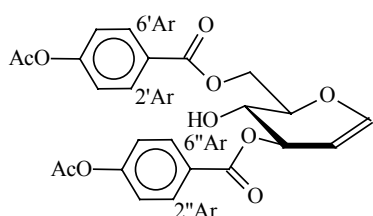
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 6.37$  (dd, 1H, H-1), 4.70 (dd, 1H, H-2), 4.14 (ddd, 1H, H-3), 3.90 (dd, 1H, H-6a), 3.81 (dd, 1H, H-6b), 3.74 (ddd, 1H, H-5), 3.59 (dd, 1H, H-4) ppm;  $J_{1,2} = 5.1$ ,  $J_{1,3} = 1.5$ ,  $J_{2,3} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 7.1$ ,  $J_{4,5} = 9.7$ ,  $J_{5,6a} = 2.5$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta = 144.13$  (C-1), 103.23 (C-2), 78.55 (C-5), 69.23, 68.70 (C-3, C-4), 60.47 (C-6) ppm.

### 3,6-Di-O-(4'-acetyloxybenzoyl)-D-glucal (54)

Darstellung nach AAV-7 mit 2.21 g (15.1 mmol) **53** in 22 ml wasserfreiem Pyridin und 6.16 g (31 mmol) 4-Acetoxybenzoylchlorid in 20 ml Dichlormethan ohne 4-Pyrrolidinopyridin.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1).



C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (470.43)

Ber.: C 61.28 H 4.71

Gef.: C 60.80 H 4.67

farbloser Feststoff

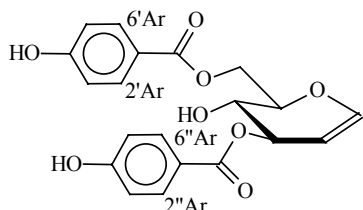
Ausbeute: 3.70 g (7.87 mmol, 52 %);  $[\alpha]_D^{20} = -16.8$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 88.9 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.09, 8.06$  (d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.16, 7.15 (d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.49 (d, 1H, H-1), 5.55 (ddd, 1H, H-3), 4.84 (dd, 1H, H-2), 4.81 (dd, 1H, H-6a), 4.63 (dd, 1H, H-6b), 4.17 (ddd, 1H, H-5), 4.01 (dd, 1H, H-4), 2.30 (s, 6H, 2x OAc) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{2,3} = 2.6$ ,  $J_{3,4} = 6.6$ ,  $J_{4,5} = 9.7$ ,  $J_{5,6a} = 5.1$ ,  $J_{5,6b} = 2.6$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.14$  (2x MeC(=O)O), 166.29, 166.04 (2x ArC(=O)O), 155.00 (C-4'Ar, C-4''Ar), 146.75 (C-1), 131.89, 131.87 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 128.39, 128.20 (C-1'Ar, C-1''Ar), 122.12 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 99.62 (C-2), 77.05, 73.96 (C-5, C-4), 67.78 (C-3), 63.30 (C-6), 21.30 (2x Me) ppm.

**3,6-Di-O-(4'-hydroxybenzoyl)-D-glucal (55)**

Darstellung nach AAV-8 mit 1.60 g (3.40 mmol) **54** in 150 ml wasserfreiem Methanol sowie 325 mg (3.40 mmol) Guanidiniumhydrochlorid und 160 mg (2.96 mmol) Natriummethanolat in 50 ml wasserfreiem Methanol. Aufarbeitung: Methode 2.



$C_{20}H_{18}O_8$  (386.36)

Ber.: C 62.18 H 4.70

Gef.: C 61.80 H 4.83

farbloser Feststoff

Ausbeute: 963 mg (2.49 mmol, 73 %);  $[\alpha]_D^{20} = -54.2$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 176.8 °C

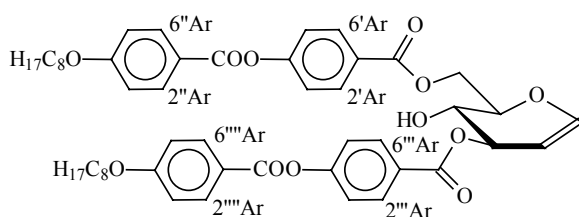
$^1H$ -NMR (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 9.09$  (s, 2H, 2x OH), 7.81, 7.79 (d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.79, 6.81 (d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.40 (d, 1H, H-1) 5.39 (ddd, 1H, H-3), 4.99 (d, 1H, 4-OH), 4.74 (dd, 1H, H-2), 4.54 (dd, 1H, H-6a), 4.50 (dd, 1H, H-6b), 4.17 (ddd, 1H, H-5), 4.08 (mc, 1H, H-4) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.6$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{2,3} = 2.5$ ,  $J_{3,4} = 6.7$ ,  $J_{4-OH,4} = 5.1$ ,  $J_{4,5} = 8.2$ ,  $J_{5,6a} = 3.0$ ,  $J_{5,6b} = 4.6$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 167.04$ , 166.84 (2x COO), 163.18 (C-4'Ar, C-4''Ar), 146.84 (C-1), 133.04, 133.00 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar), 122.88, 122.70 (C-1'Ar, C-1''Ar), 116.49, 116.41 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 101.06 (C-2), 77.98, 73.34 (C-4, C-5), 67.71 (C-3), 63.85 (C-6) ppm.

**3,6-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyl)-D-glucal (56)**

Darstellung nach AAV-7 mit 424 mg (1.10 mmol) **55** in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan und 5 ml wasserfreiem Pyridin sowie 680 mg (0.60 ml, 2.53 mmol) 4-Octyloxybenzoylchlorid.

Das Rohprodukt wird aus 110 ml Ethanol/Toluol (10:1) umkristallisiert.



$C_{50}H_{58}O_{12}$  (851.01)

Ber.: C 70.57 H 6.87

Gef.: C 70.87 H 6.99

farbloser Feststoff

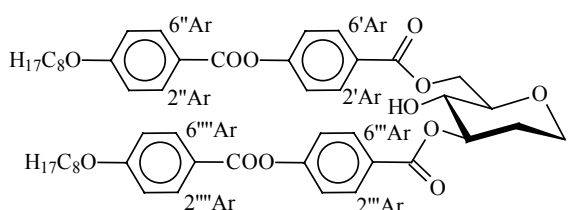
Ausbeute: 901 mg (1.06 mmol, 96 %);  $[\alpha]_D^{20} = +6.5$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 163 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.18$ -8.11 (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2'''''Ar, H-6'''''Ar), 7.33-7.29 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.98 (d, 4H, H-3'''Ar, H-5'''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 6.54 (dd, 1H, H-1) 5.61 (ddd, 1H, H-3), 4.90 (dd, 1H, H-2), 4.86 (dd, 1H, H-6a), 4.69 (dd, 1H, H-6b), 4.23 (ddd, 1H, H-5), 4.08 (mc, 1H, H-4), 4.05 (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.78 (d, 1H, 4-OH), 1.83 (mc, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.19 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 6.1$ ,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{2,3} = 1.5$ ,  $J_{3,4} = 6.6$ ,  $J_{4-OH,4} = 2.5$ ,  $J_{4,5} = 9.7$ ,  $J_{5,6a} = 4.6$ ,  $J_{5,6b} = 2.5$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 6.6$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.58, 165.79, 163.88, 163.34$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 154.85 (C-4'Ar, C-4''''Ar), 145.94 (C-1), 131.99, 131.09 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 127.58, 127.39 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 121.55 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 120.57 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 113.99 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 98.87 (C-2), 76.85, 73.18 (C-5, C-4), 67.97 (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 67.01 (C-3), 62.53 (C-6), 31.38, 28.90, 28.80, 28.67, 25.57, 22.24 (12x  $\text{CH}_2$ ), 13.67 (2x Me) ppm.

### 3,6-Di-O-(4'-(4''-octyloxybenzyloxy)-benzoyl)-1,5-anhydro-2-desoxy-D-arabino-hexitol (57)

Darstellung nach AAV-2: 250 mg (0.29 mmol) **56**, Lösungsmittel: 40 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1), 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %). Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Toluol (10:1) umkristallisiert.



$\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{O}_{12}$  (853.02)

Ber.: C 70.40 H 7.09

Gef.: C 70.74 H 7.22

farbloser Feststoff

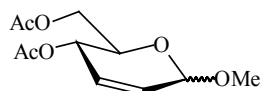
Ausbeute: 212 mg (0.25 mmol, 86 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +39.4$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **K** (140 **S<sub>X</sub>**) 149.8 **Ch** 185.2 **I**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 8.13\text{-}8.05$  (m, 8H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6'', H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2''''''Ar, H-6''''''Ar), 7.26-7.22 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.93-6.89 (m, 4H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.07 (ddd, 1H, H-3), 4.73 (dd, 1H, H-6a), 4.53 (dd, 1H, H-6b), 4.02 (mc, 1H, H-1<sub>eq</sub>), 3.98 (t, 4H, 2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.62 (dd, 1H, H-4), 3.55 (ddd, 1H, H-1<sub>ax</sub>), 3.51 (ddd, 1H, H-5), 3.06 (bs, 1H, 4-OH), 2.14 (mc, 1H, H-2<sub>eq</sub>), 1.84 (dddd, 1H, H-2<sub>ax</sub>), 1.75 (mc, 4H, 2x  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.40 (mc, 4H, 2x  $\gamma\text{-CH}_2$ ), 1.34-1.20 (m, 16H, 8x  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{1\text{ax},1\text{eq}} = 101.7$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{ax}} = 11.7$ ,  $J_{1\text{ax},2\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{1\text{eq},2\text{ax}} = 4.6$ ,  $J_{2\text{ax},2\text{eq}} = 11.7$ ,  $J_{2\text{ax},3} = 11.7$ ,  $J_{2\text{eq},3} = 5.1$ ,  $J_{3,4} = 9.1$ ,  $J_{4,5} = 9.1$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 4.3$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 2.0$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.2$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2} = 6.6$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.2$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.83, 166.61, 164.73, 164.19$  (4x COO, C-4''Ar, C-4''''Ar), 155.49 (C-4'Ar, C-4''''Ar), 132.79, 131.94, 131.80 (C-2'Ar, C-6'Ar, C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar, C-2''''''Ar, C-6''''''Ar), 127.56 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 122.31 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 121.40 (C-1'Ar, C-1''''Ar), 114.79 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 79.55, 76.32 (C-5, C-4), 70.37 (C-3), 68.78 (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 65.99, 64.60 (C-1, C-6), 32.18, 31.49, 29.70, 29.60, 29.47, 26.37, 23.03 (C-2, 12x  $\text{CH}_2$ ), 14.47 (2x Me) ppm.

### Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha,\beta$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (58 $\alpha$ , 58 $\beta$ )

Zu einer gerührten Lösung von 10.00 g (36.73 mmol) **5** in 50 ml Dichlormethan wird eine Lösung von Bortrifluorid-Diethyletherat in Methanol und Dichlormethan (17.5 ml, 1:1:8) tropfenweise innerhalb von 40 Minuten zugegeben. Nach weiteren 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird festes Natriumcarbonat zugegeben und nach weiteren 15 Minuten filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und das sirupöse Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Aceton, 5:1). Das Produkt wird als Anomerengemisch ( $\alpha/\beta = 8:1$ ) erhalten.



$C_{11}H_{16}O_6$  (244.25)  
 Ber.: C 54.09 H 6.60  
 Gef.: C 53.83 H 6.65  
 farbloser Feststoff

Ausbeute: 6.48 g (26.5 mmol, 72 %), Lit.<sup>48</sup>: 93%

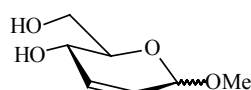
**58α:**  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.89 (dd, 1H, H-2), 5.85 (dd, 1H, H-3), 5.31 (dd, 1H, H-4), 4.93 (d, 1H, H-1), 4.26 (dd, 1H, H-6a), 4.19 (dd, 1H, H-6b), 4.08 (ddd, 1H, H-5), 3.45 (s, 3H, OMe), 2.09, 2.07 (2x s, 2x 3H, OAc) ppm;  $J_{1,2}$  = 1.7,  $J_{2,3}$  = 10.7,  $J_{3,4}$  = 1.6,  $J_{4,5}$  = 9.8,  $J_{5,6a}$  = 5.2,  $J_{5,6b}$  = 2.6,  $J_{6a,6b}$  = 12.2 Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  = 168.62 (COO), 168.27 (COO), 127.92, 126.89 (C-2, C-3) 94.30 (C-1), 66.20, 64.29 (C-5, C-4), 61.72 (C-6), 54.16 (Me), 18.97, 18.85 (2x  $H_3C$ -COO) ppm.

**58β:**  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.98 (ddd, 1H, H-3), 5.93 (mc, 1H, H-2), 5.19 (mc, 1H, H-4), 5.04 (ddd, 1H, H-1), 4.27-4.23 (m, 2H, H-6a, H-6b), 4.04 (mc, 1H, H-5), 3.47 (s, 3H, Me), 2.09 (s, 3H,  $H_3C$ -COO), 2.08 (s, 3H,  $H_3C$ -COO) ppm;  $J_{1,2}$  = 1.5,  $J_{1,3}$  = 1.5,  $J_{1,4}$  = 1.5,  $J_{2,3}$  = 10.2,  $J_{3,4}$  = 3.6 Hz.

#### Methyl-2,3-dideoxy- $\alpha,\beta$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (**59α**, **59β**)

Darstellung nach AAV-6: 4.70 g (19.2 mol) des Anomerengemisches von **58α** und **58β** in 100 ml wasserfreiem Methanol. Das Produkt wird als Anomerengemisch ( $\alpha/\beta$  = 8:1) erhalten.



$C_7H_{12}O_4$  (160.17)  
 farbloser Sirup

Ausbeute: 3.08 g (19.2 mmol, 100%) Lit.<sup>48</sup>: 99%

**59α**, **59β:**  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.03 (ddd, 1H, H-3 $\beta$ ), 5.96 (d, 1H, H-2 $\alpha$ ), 5.78 (mc, 1H, H-2 $\beta$ ), 5.75 (ddd, 1H, H-3 $\alpha$ ), 5.08 (ddd, 1H, H-1 $\beta$ ), 4.88 (mc, 1H, H-1 $\alpha$ ), 4.22 (mc, 1H, H-4 $\alpha$ ), 3.90-3.80 (m, 4H, H-6 $\alpha\alpha$ , H-6 $\beta\alpha$ , H-6 $\alpha\beta$ , H-6 $\beta\beta$ ), 3.70 (ddd, 1H, H-5 $\alpha$ ), 3.49 (s, 3H, Me $\beta$ ), 3.45 (s, 3H, Me $\alpha$ ), 2.35-2.10 (m, 2H, 2x OH $\alpha$ ) ppm;  $\alpha$ :  $J_{1,3}$  = 2.5,  $J_{2,3}$  = 10.2,  $J_{3,4}$  = 2.5,  $J_{4,5}$  = 9.2,  $J_{5,6a}$  = 4.2,  $J_{5,6b}$  = 4.6;  $\beta$ :  $J_{1,2}$  = 1.7,  $J_{1,3}$  = 1.7,  $J_{1,4}$  = 1.7,  $J_{2,3}$  = 10.2,  $J_{3,4}$  = 3.1 Hz.

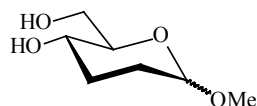
Die Signale von H-4 $\beta$  und H-5 $\beta$  liegen unter den entsprechenden NMR-Signalen von **59α** und werden von diesen vollständig verdeckt.

**59α:**  $^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  = 133.93, 126.53 (C-2, C-3) 95.93 (C-1), 71.90, 65.21 (C-5, C-4), 63.58 (C-6), 55.72 (Me) ppm.

#### Methyl-2,3-dideoxy- $\alpha,\beta$ -D-erythro-hexopyranosid<sup>48</sup> (**60α**, **60β**)

Darstellung nach AAV-2: 3.00 g (18.7 mmol) des Anomerengemisches von **59α** und **59β**, Lösungsmittel: 60 ml Ethylacetat/Ethanol (1:3), 15 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %). Das Rohprodukt wird als Anomerengemisch ( $\alpha/\beta$  = 8:1) erhalten und ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet.





$C_7H_{14}O_4$  (162.19)  
gelblicher Sirup

Ausbeute: 2.87 g (17.7 mmol, 95 %), Lit.<sup>104</sup>: 99%

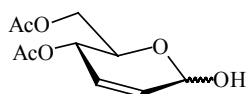
**60 $\alpha$** :  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.67 (bs, 1H, H-1), 3.83 (dd, 1H, H-6a), 3.80 (dd, 1H, H-6b), 3.62 (ddd, 1H, H-4), 3.54 (ddd, 1H, H-5), 3.35 (s, 3H, Me), 1.94-1.67 (m, 4H, H-3ax, H-3eq, H-2ax, H-2eq) ppm;  $J_{3ax,4}$  = 10.2,  $J_{3eq,4}$  = 4.6,  $J_{4,5}$  = 10.0,  $J_{5,6a}$  = 4.1,  $J_{5,6b}$  = 3.6,  $J_{6a,6b}$  = 12.0 Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = (C-2, C-3) 96.93 (C-1), 72.24, 66.89 (C-4, C-5), 62.98 (C-6), 54.12 (Me), 28.76, 26.79 (C-2, C-3) ppm.

**60 $\beta$** :  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.42 (dd, 1H, H-1), 3.90-3.77 (m, 2H, H-6a, H-6b), 3.76 (mc, 1H, H-4), 3.49 (s, 3H, Me), 3.30 (ddd, 1H, H-5), 2.08 (mc, 1H, H-3eq), 1.90-1.69 (m, 1H, H-2ax), 1.56-1.50 (m, 2H, H-2eq, H-3ax) ppm;  $J_{1,2ax}$  = 8.7,  $J_{1,2eq}$  = 2.0,  $J_{4,5}$  = 8.6,  $J_{5,6a}$  = 4.6,  $J_{5,6b}$  = 4.6 Hz.

#### 4,6-Di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-eno-pyranose (**61**)<sup>53,107,108</sup>

8.40 g (30.9 mmol) **5** werden zu 160 ml siedendem, destilliertem Wasser in einem Braunglaskolben unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird nach einer Stunde in einem Eisbad auf Raumtemperatur gekühlt, fünfmal mit insgesamt 400 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet.



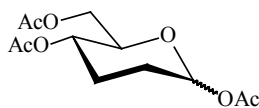
$C_{10}H_{14}O_6$  (230.22)  
gelblicher Sirup

Ausbeute: 6.76 g (29.4 mmol, 95 %)

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.90 (m, 2H, H-2, H-3), 5.45 (mc, 1H, H-1), 5.30 (mc, 1H, H-4), 4.28-4.16 (m, 3H, H-5, H-6a, H-6b), 2.11 (s, 3H, OAc), 2.10 (s, 3H, OAc) ppm.

#### 1,4,6-Tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha,\beta$ -D-erythro-hexopyranosid<sup>106,109</sup> (**62 $\alpha$** , **62 $\beta$** )

Acetylierung nach AAV-7 ohne 4-Pyrrolidinopyridin mit 4.60 g (20.0 mmol) **61** und 1.48 ml (20.7 mmol) Acetylchlorid bei 0 °C. Das sirupöse Acetylierungsprodukt wird nach Aufarbeitung ohne weitere Aufreinigung eingesetzt für eine Hydrierung nach AAV-2. Aufarbeitung: Nach Entfernen des (Lösungsmittels 40 ml Ethylacetat/Ethanol (1:3)) wird der Reaktionsansatz säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1) und das Produkt als untrennbares Anomerengemisch ( $\alpha/\beta$  = 1.25:1) erhalten.



$C_{12}H_{18}O_7$  (274.27)

Ber.: C 52.55 H 6.61

Gef.: C 52.40 H 6.81

farbloser Sirup

Ausbeute: 2.81 g (10.2 mmol, 51 %)

**62 $\alpha$** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.16 (mc, 1H, H-1), 4.80 (ddd, 1H, H-4), 4.26 (dd, 1H, H-6a), 4.10 (dd, 1H, H-6b), 4.00 (ddd, 1H, H-5), 2.12 (s, 3H, OAc), 2.09 (mc, 1H, H-3ax), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.06 (s, 3H, OAc), 1.98-1.78 (m, 3H, H-2ax, H-2eq, H-3eq) ppm;  $J_{3ax,4} = 10.7$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 10.2$ ,  $J_{5,6a} = 5.1$ ,  $J_{5,6b} = 2.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.92 (COO), 169.89 (COO), 169.27 (COO), 90.88 (C-1), 70.82 (C-5), 67.08 (C-4), 62.76 (C-6), 27.65 (C-2), 23.63 (C-3), 21.11, 21.04, 20.81 (3x Me) ppm.

**62 $\beta$** :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.77 (dd, 1H, H-1), 4.74 (ddd, 1H, H-4), 4.26 (dd, 1H, H-6a), 4.15 (dd, 1H, H-6b), 3.81 (ddd, 1H, H-5), 2.27 (mc, 1H, H-3eq), 2.11 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.06 (s, 3H, OAc), 1.97 (mc, 1H, H-2eq), 1.75 (mc, 1H, H-2ax), 1.63 (mc, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 8.6$ ,  $J_{1,2eq} = 2.6$ ,  $J_{3ax,4} = 10.7$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 10.7$ ,  $J_{5,6a} = 5.1$ ,  $J_{5,6b} = 3.0$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

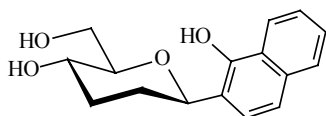
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.92 (COO), 170.06 (COO), 169.31 (COO), 93.38 (C-1), 75.56 (C-5), 66.70 (C-4), 62.98 (C-6), 27.75 (C-2), 25.75 (C-3), 21.18, 21.04, 20.81 (3x Me) ppm.

### 2'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-1'-hydroxy-naphthalin (**63**)

Die Darstellung von **63** kann nach zwei Varianten erfolgen:

a) Zu einer intensiv gerührten Lösung von 1.00 g (6.94 mmol) 1-Naphthol und 0.50 g (3.08 mmol) des Anomerengemisches von **60 $\alpha$**  und **60 $\beta$**  in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan wird ein Tropfen Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Nach zwei und vier Stunden wird jeweils ein weiterer Tropfen des Katalysators zugegeben und nach sechs Stunden erfolgt der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.3 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:2).

b) Zu einer intensiv gerührten Lösung von 89 mg (0.62 mmol) 1-Naphthol und 50 mg (0.31 mmol) des Anomerengemisches von **60 $\alpha$**  und **60 $\beta$**  in 7 ml wasserfreiem Dichlormethan werden innerhalb von 48 Stunden tropfenweise 0.35 ml einer TMSOTf-Lösung in Dichlormethan (0.25 Vol-%) zugegeben. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von 0.3 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:2).



$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (274.32)

Ber.: C 70.06 H 6.61

Gef.: C 69.30 H 6.63

gelblicher Feststoff

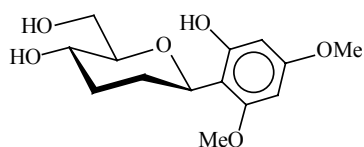
Ausbeute: Variante a) 429 mg (1.56 mmol, 51 %), Variante b) 27 mg (0.10 mmol, 32 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60.4$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 138.7 °C

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 8.93 (s, 1H, Ar-OH), 8.09 (mc, 1H, H-8Ar), 7.65 (mc, 1H, H-5Ar), 7.35-7.28 (m, 2H, H-6Ar, H-7Ar), 7.23-7.10 (2x d, 2x 1H, H-3Ar, H-4Ar), 4.74 (dd, 1H, H-1), 4.00 (d, 1H, OH-4), 3.90 (dd, 1H, OH-6), 3.82 (ddd, 1H, H-6a), 3.73 (ddd, 1H, H-6b), 3.58 (dddd, 1H, H-4), 3.34 (ddd, 1H, H-5), 2.07 (dddd, 1H, H-3eq), 1.90 (mc, 1H, H-2eq), 1.72 (dddd, 1H, H-2ax), 1.60 (dddd, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{3Ar,4Ar} = 8.4$ ,  $J_{1,2eq} = 2.5$ ,  $J_{1,2ax} = 11.2$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.2$ ,  $J_{2ax,3ax} = 11.2$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.1$ ,  $J_{2ax,3eq} = 3.6$ ,  $J_{3eq,3ax} = 11.7$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3ax,4} = 11.2$ ,  $J_{OH-4,4} = 5.1$ ,  $J_{4,5} = 9.1$ ,  $J_{5,6a} = 3.0$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.2$ ,  $J_{6a,OH-6} = 5.1$ ,  $J_{6b,OH-6} = 5.1$ , Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 151.96$  (C-1Ar), 135.29 (C-4aAr), 128.54, 127.24 (C-3Ar, C-5Ar), 126.84 (C-8aAr), 126.07 (C-6Ar, C-7Ar), 123.29 (C-8Ar), 120.88 (C-2Ar), 120.07 (C-4Ar), 84.96, 81.08 (C-1, C-5), 66.86 (C-4), 62.97 (C-6), 33.96, 32.87 (C-2, C-3) ppm.

### 1'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4',6'-dimethoxybenzol (64)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 1.54 g (10.0 mmol) 3,5-Dimethoxyphenol und 0.81 g (4.99 mmol) des Anomerengemisches von **60 $\alpha$**  und **60 $\beta$**  in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan werden tropfenweise 15 ml einer TMSOTf-Lösung in Dichlormethan (0.01 M) zugegeben. Nach zwölf Stunden erfolgt der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 1 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:1).



$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (284.31)

Ber.: C 59.14 H 7.09

Gef.: C 58.94 H 7.22

farbloser Feststoff

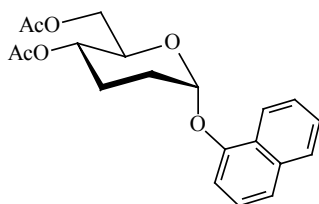
Ausbeute: 293 mg (1.03 mmol, 21 %);  $[\alpha]_D^{20} = +107.1$  ( $c = 0.5$ , MeOH); Schmp.: 124.6 °C

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.30$  (s, 1H, HO-Ar), 6.07 (d, 1H, H-5Ar), 6.01 (d, 1H, H-3Ar), 4.99 (dd, 1H, H-1), 3.93 (dd, 1H, H-6a), 3.90 (dd, 1H, H-6b), 3.78-3.38 (m, 7H, H-4, 2x OMe), 3.44 (ddd, 1H, H-5), 2.18 (mc, 1H, H-3eq), 1.91 (mc, 1H, H-2eq), 1.82 (dddd, 1H, H-3ax), 1.67 (dddd, 1H, H-2ax) ppm;  $J_{\text{Ar}} = 2.0$ ,  $J_{1,2\text{eq}} = 2.5$ ,  $J_{1,2\text{ax}} = 11.2$ ,  $J_{2\text{ax},2\text{eq}} = 11.2$ ,  $J_{2\text{ax},3\text{ax}} = 11.2$ ,  $J_{2\text{ax},3\text{eq}} = 4.1$ ,  $J_{2\text{eq},3\text{ax}} = 3.6$ ,  $J_{3\text{ax},3\text{eq}} = 12.7$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 11.2$ ,  $J_{4,5} = 13.7$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 4.6$ ,  $J_{5,6\text{b}} = 4.6$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 11.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 161.03$ , 157.69, 157.28 (C-2Ar, C-4Ar, C-6Ar), 107.22 (C-1Ar), 94.50, 90.25 (C-3Ar, C-5Ar), 83.93 (C-1), 75.45 (C-4), 65.42 (C-5), 61.39 (C-6), 54.95, 54.50 (2x OMe), 32.64, 30.46 (C-2, C-3) ppm.

### 1'-Naphthyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-erythro-hexopyranosid (65O)

Zu einer intensiv gerührten Mischung von 1.0 g getrocknetem Molekularsiebpulver 4Å, 520 mg (3.61 mmol) 1-Naphthol und 0.50 g (1.82 mmol) des Anomerengemisches von **62 $\alpha$**  und **62 $\beta$**  in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan werden zwei Tropfen Trifluormethansulfonsäure gegeben. Nach 1.5 Stunden erfolgt der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 0.3 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:1).



$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (358.39)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 540 mg (1.51 mmol, 83 %)

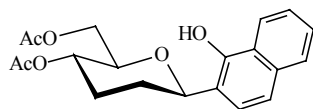
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10$  (mc, 1H, H-8Ar), 7.67 (mc, 1H, H-5Ar), 7.36-7.33 (m, 3H, H-4Ar, H-6Ar, H-7Ar), 7.22 (dd, 1H, H-3Ar), 7.07 (d, 1H, H-2Ar), 5.60 (mc, 1H, H-1), 4.74 (ddd, 1H,

H-4), 4.13 (dd, 1H, H-6a), 3.86 (dd, 1H, H-6b), 3.89 (ddd, 1H, H-5), 2.11-2.07 (m, 3H, H-2eq, H-3eq, H-3ax), 1.98 (m, 1H, H-2ax), 1.90 (s, 3H, OAc), 1.86 (s, 3H, OAc) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = 7.9$ ,  $J_{3Ar,4Ar} = 7.9$ ,  $J_{3eq,4} = 6.0$ ,  $J_{3ax,4} = 8.0$ ,  $J_{4,5} = 10.0$ ,  $J_{5,6a} = 5.0$ ,  $J_{5,6b} = 2.0$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 171.21$  (COO), 170.50 (COO), 152.29 (C-1Ar), 134.96 (C-4aAr), 128.11, 126.77, 126.32, 126.16, 125.86 (C-3Ar, C-5Ar, C-6Ar, C-7Ar, C-8aAr), 122.10, 121.99 (C-4Ar, C-8Ar), 108.77 (C-2Ar), 95.25 (C-1), 70.08 (C-5), 67.83 (C-4), 63.15 (C-6), 29.54, 24.59 (C-2, C-3), 21.50 (Me), 21.18 (Me) ppm.

### 2'-(4,6-Di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-1'-hydroxy-naphthalin (65C)

Zu einer intensiv gerührten Mischung von 0.25 g getrocknetem feinpulvrigen Molekularsieb, 258 mg (1.79 mmol) 1-Naphthol und 250 mg (0.91 mmol) des Anomerengemisches von **62 $\alpha$**  und **62 $\beta$**  in 25 ml wasserfreiem Dichlormethan wird ein Tropfen Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Nach 30 Minuten erfolgt der Abbruch der Reaktion durch Zugabe von 1.5 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 3.5:1).



$C_{20}H_{22}O_6$  (358.39)

gelblicher Feststoff

Ausbeute: 125 mg (0.35 mmol, 38 %);  $[\alpha]_D^{20} = +36.3$  ( $c = 0.3$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 112.4 °C

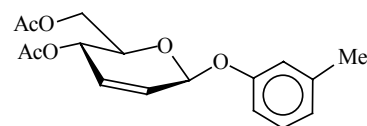
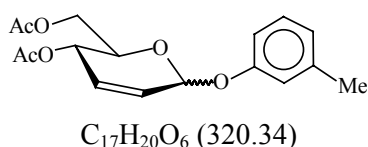
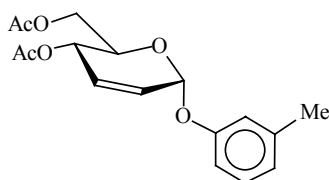
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.55$  (s, 1H, OH), 8.29 (dd, 1H, H-8Ar), 7.75 (dd, 1H, H-5Ar), 7.47 (dd, 2H, H-6Ar, H-7Ar), 7.34 (d, 1H, H-4Ar), 7.05 (d, 1H, H-3Ar), 4.91 (ddd, 1H, H-4), 4.84 (dd, 1H, H-1), 4.34 (dd, 1H, H-6a), 4.27 (dd, 1H, H-6b), 3.86 (ddd, 1H, H-5), 2.40 (dddd, 1H, H-3eq), 2.18 (s, 3H, OAc), 2.11, 2.06 (2x mc, 2H, H-2eq, H-2ax), 2.09 (s, 3H, OAc), 1.74 (dddd, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{3Ar,4Ar} = 8.1$ ,  $J_{5Ar,6Ar} = 6.1$ ,  $J_{5Ar,7Ar} = 3.6$ ,  $J_{6Ar,8Ar} = 3.6$ ,  $J_{7Ar,8Ar} = 6.1$ ,  $J_{1,2eq} = 3.6$ ,  $J_{1,2ax} = 10.7$ ,  $J_{2eq,3ax} = 5.1$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.7$ ,  $J_{2ax,3ax} = 12.2$ ,  $J_{2ax,3eq} = 3.7$ ,  $J_{3eq,3ax} = 12.7$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3ax,4} = 10.4$ ,  $J_{4,5} = 10.4$ ,  $J_{5,6a} = 4.6$ ,  $J_{5,6b} = 2.5$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 170.65$  (2x COO), 135.39, 128.61, 127.41, 126.26, 125.94, 123.23, 120.56, 120.50 (Ar), 80.67, 79.19 (C-1, C-5), 68.61 (C-4), 64.10 (C-6), 32.28, 30.42 (C-2, C-3), 21.38, 21.06 (2x Me) ppm.

### 3'-Methylphenyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (66 $\alpha$ ) und

### 3'-Methylphenyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (66 $\beta$ )

Eine Lösung von 7.13 g (26.2 mmol) **5** und 20.3 g (187.7 mmol) 3-Methylphenol in 90 ml Chlorbenzol wird 12 Stunden bei 130 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Dichlormethan verdünnt und mit Natriumhydroxidlösung (1 M) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit destilliertem Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das sirupöse Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).

**66α:**

1.71 g (5.34 mmol, 20 %)

gelblicher Feststoff

Ber.: C 63.74 H 6.29

Gef.: C 63.56 H 6.38

 $[\alpha]_D^{20} = +156.6$ (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

Schmp.: 62.1 °C

**66α/66β-Gemisch:**

2.99 g (9.33 mmol, 35.5 %)

Ber.: C 63.74 H 6.29

Gef.: C 63.90 H 6.61

gelblicher Sirup

 $\alpha/\beta = 1:4.5$ **66β:**

700 mg (2.19 mmol, 8.4 %)

Ber.: C 63.74 H 6.29

Gef.: C 63.90 H 6.48

gelblicher Sirup

 $[\alpha]_D^{20} = +54.9$ (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>)

**66α:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.17$  (dd, 1H, H-5Ar), 6.92 (s, 1H, H-2Ar), 6.91 (d, 1H, H-4Ar), 6.85 (d, 1H, H-6Ar), 6.04-5.97 (m, 2H, H-3, H-2), 5.68 (mc, 1H, H-1), 5.38 (dd, 1H, H-4), 4.30 (dd, 1H, H-6a), 4.25 (ddd, 1H, H-5), 4.13 (dd, 1H, H-6b), 2.34 (s, 3H, Me), 2.10 (s, 3H, OAc), 1.97 (s, 3H, OAc) ppm;  $J_{4Ar,5Ar} = 7.6$ ,  $J_{5Ar,6Ar} = 7.6$ ,  $J_{3,4} = 1.3$ ,  $J_{4,5} = 10.2$ ,  $J_{5,6a} = 5.6$ ,  $J_{5,6b} = 2.3$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

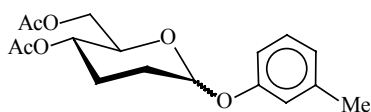
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.75$  (COO), 170.28 (COO), 157.13, 139.58, 130.00 (Ar), 129.22 (C-2), 127.20 (C-3), 123.32, 117.79, 114.03 (Ar), 92.10 (C-1), 67.76 (C-5), 65.07 (C-4), 62.70 (C-6), 21.49 (Me-Ar), 20.98 (Me), 20.68 (Me) ppm.

**66β:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.16$  (dd, 1H, H-5Ar), 6.90 (s, 1H, H-2Ar), 6.88 (d, 1H, H-4Ar), 6.83 (d, 1H, H-6Ar), 6.14-6.12 (m, 2H, H-3, H-2), 5.78 (mc, 1H, H-1), 5.16 (mc, 1H, H-4), 4.31 (dd, 1H, H-6a), 4.28-4.19 (m, 2H, H-5, H-6b), 2.33 (s, 3H, Me), 2.11 (s, 3H, OAc), 1.88 (s, 3H, OAc) ppm;  $J_{4Ar,5Ar} = 7.6$ ,  $J_{5Ar,6Ar} = 7.6$ ,  $J_{5,6a} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.61$  (COO), 170.31 (COO), 156.87, 139.54, 129.63 (Ar), 129.21 (C-2), 125.41 (C-3), 123.02, 117.03, 113.31 (Ar), 91.78 (C-1), 72.87 (C-5), 63.58 (C-4), 63.39 (C-6), 21.50 (Me-Ar), 20.10 (Me), 20.49 (Me) ppm.

**3'-Methylphenyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-erythro-hexopyranosid (67α) und****3'-Methylphenyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosid (67β)**

Darstellung nach AAV-2: 2.99 g (9.33 mmol) des **66α/66β**-Anomerengemisches ( $\alpha/\beta = 1:4.5$ ), Lösungsmittel: 60 ml Ethylacetat/Ethanol (1:3), 15 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %). Das Rohprodukt wird als Anomerengemisch ( $\alpha/\beta = 4.5:1$ ) erhalten und ohne Reinigung für die nächste Umsetzung verwendet, für die Analytik wurde jedoch eine kleine Menge des Anomerengemisches säulenchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 8:1).

 $C_{17}H_{22}O_6$  (322.36)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 2.68 g (8.31 mmol, 89 %)

**67α:** Ber.: C 63.34 H 6.88, Gef.: C 62.80 H 7.02; gelblicher Sirup;  $[\alpha]_D^{20} = +104.4$  (c = 0.4, CHCl<sub>3</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.16$  (dd, 1H, H-5Ar), 6.91 (s, 1H, H-2Ar), 6.89 (d, 1H, H-4Ar), 6.83 (d, 1H, H-6Ar), 5.55 (mc, 1H, H-1), 4.82 (ddd, 1H, H-4), 4.26 (dd, 1H, H-6a), 4.05-3.99 (m, 2H, H-5, H-6b), 2.33 (s, 3H, Me), 2.05 (s, 3H, -OAc), 2.00 (s, 3H, OAc), 2.13-1.99 (m, 4H, H-2eq, H-2ax, H-3eq, H-3ax) ppm;  $J_{4\text{Ar},5\text{Ar}} = 7.6$ ,  $J_{5\text{Ar},6\text{Ar}} = 7.6$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 4.6$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 10.2$ ,  $J_{4,5} = 10.2$ ,  $J_{5,6\text{a}} = 5.6$ ,  $J_{6\text{a},6\text{b}} = 12.2$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.81$  (COO), 170.06 (COO), 156.55, 139.51, 129.18, 122.90, 117.31, 113.49 (Ar), 94.71 (C-1), 69.35, 67.52 (C-4, C-5), 62.86 (C-6), 28.93, 23.83 (C-2, C-3), 21.49 (Me-Ar), 21.07 (Me), 20.73 (Me) ppm.

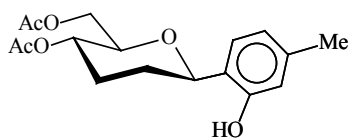
**67 $\beta$** : Ber.: C 63.34 H 6.88, Gef.: C 63.54 H 7.25; gelblicher Sirup;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -52.7$  ( $c = 0.3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.15$  (dd, 1H, H-5Ar), 6.90-6.83 (m, 3H, H-2Ar, H-4Ar, H-6Ar), 5.21 (dd, 1H, H-1), 4.79 (ddd, 1H, H-4), 4.21 (d, 2H, 2x H-6), 3.86 (dt, 1H, H-5), 2.34 (mc, 1H, H-3eq), 2.33 (s, 3H, Me), 2.12 (mc, 1H, H-2eq), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 1.93 (mc, 1H, H-2ax), 1.66 (mc, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{4\text{Ar},5\text{Ar}} = 7.6$ ,  $J_{5\text{Ar},6\text{Ar}} = 7.6$ ,  $J_{1,2\text{eq}} = 2.5$ ,  $J_{1,2\text{ax}} = 7.6$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 4.6$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 9.2$ ,  $J_{4,5} = 9.2$ ,  $J_{5,6} = 5.6$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.80$  (COO), 170.06 (COO), 156.97, 139.44, 129.14, 123.06, 117.15, 113.31 (Ar), 98.44 (C-1), 74.75, 67.29 (C-4, C-5), 63.52 (C-6), 28.61, 25.57 (C-2, C-3), 21.53 (Me-Ar), 21.10 (Me), 20.73 (Me) ppm.

#### 1'-(4,6-Di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-erythro-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (68)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 2.00 g (6.20 mmol) des Anomerengemisches **67 $\alpha$ /67 $\beta$**  in 160 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Stickstoffatmosphäre über 12 Stunden verteilt tropfenweise 0.5 ml einer TMSOTf-Lösung (1 Vol-% in Dichlormethan) vorsichtig zugegeben. Das Fortschreiten der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, der Reaktionsabbruch nach vollständigem Umsatz des Edukts erfolgt durch Zugabe von 0.3 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:1).



$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (322.36)  
gelblicher Sirup

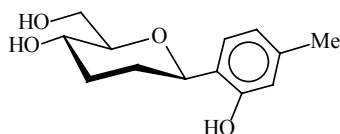
Ausbeute: 1.42 g (4.41 mmol, 71 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +49.2$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); FABHRMS  $[\text{m/z}]$  322.1403 (322.1416 ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.67$  (s, 1H, OH), 6.87, 6.66 (2x d, 2x 1H, H-5Ar, H-6Ar), 6.72 (s, 1H, H-3Ar), 4.82 (ddd, 1H, H-4), 4.65 (dd, 1H, H-1), 4.23 (d, 2H, 2x H-6), 3.78 (dt, 1H, H-5), 2.36 (dddd, 1H, H-3eq), 2.28 (s, 3H, Me), 2.12 (s, 3H, OAc), 2.08 (s, 3H, OAc), 2.07-1.96 (m, 2H, H-2eq, H-2ax), 1.68 (mc, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{5\text{Ar},6\text{Ar}} = 7.5$ ,  $J_{1,2\text{eq}} = 3.6$ ,  $J_{1,2\text{ax}} = 10.2$ ,  $J_{2\text{ax},3\text{eq}} = 3.6$ ,  $J_{2\text{eq},3\text{eq}} = 3.6$ ,  $J_{3\text{eq},3\text{ax}} = 12.2$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 10.7$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 10.7$ ,  $J_{5,6} = 3.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.81$  (COO), 169.88 (COO), 155.25 (C-2Ar), 139.58, 126.29, 121.95, 120.69, 118.14 (5x Ar), 80.42 (C-1), 76.70 (C-5), 67.42 (C-4), 62.90 (C-6), 30.44, 29.12 (C-2, C-3), 21.09 (Me-Ar), 21.03 (Me), 20.73 (Me) ppm.

**1'-(2,3-Dideoxy-β-D-erythro-hexopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (69)**

Darstellung nach AAV-3: 1.03 g (3.20 mmol) **68** in 16 ml wasserfreiem Methanol.



$C_{13}H_{18}O_4$  (238.28)

farbloser Sirup

Ausbeute: 670 mg (2.81 mmol, 88 %)

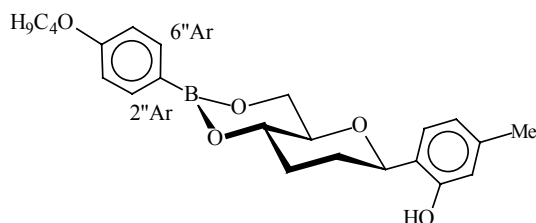
$[\alpha]_D^{20} = +37.1$  (c = 0.3, MeOH)

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 9.20$  (s, 1H, Ar-OH), 7.17 (d, 1H, H-6Ar), 6.68-6.65 (m, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.75 (s, 1H, Alkyl-OH), 4.52 (d, 1H, H-1), 4.40 (s, 1H, Alkyl-OH), 3.72 (dd, 1H, H-6a), 3.52 (mc, 1H, H-4), 3.33 (mc, 1H, H-6b), 3.17 (ddd, 1H, H-5), 2.19 (s, 3H, Me), 1.99 (mc, 1H, H-3eq), 1.86 (mc, 1H, H-2eq), 1.56-1.30 (m, 2H, H-2ax, H-3ax) ppm;  $J_{5Ar,6Ar} = 8.1$ ,  $J_{4,5} = 11.5$ ,  $J_{1,2ax} = 9.2$ ,  $J_{5,6a} = 2.2$ ,  $J_{5,6b} = 4.6$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta = 155.30$  (C-2Ar), 139.59 127.93 126.98, 121.66, 117.33 (5x Ar), 85.08 (C-1), 77.21 (C-5), 67.76 (C-4), 63.86 (C-6), 34.45, 33.25 (C-2, C-3), 21.59 (Me-Ar) ppm.

**(1S,6R,8R)-3-(4''-Butyloxyphenyl)-8-(2'-hydroxy-4'-methylphenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (70a)**

Darstellung nach AAV-9: 120 mg (0.50 mmol) **69** werden mit 112 mg (0.58 mmol) 4-Butyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$C_{23}H_{29}O_5B$  (396.29)

FABHRMS [m/z] 396.2110

(396.2108 ber. für  $C_{23}H_{29}O_5B [M]^+$ )

farblose Kristalle

Ausbeute: 76 mg (0.19 mmol, 38 %);  $K_2$  123  $K_1$  161.7  $Ch$  186.5 (**BP**) **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +35.6$  (c = 0.5,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.73$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91 (d, 1H, H-6'Ar), 6.87 (d, 2H, H-5''Ar, H-3''Ar), 6.71 (s, 1H, H-3'Ar), 6.68 (d, 1H, H-5'Ar), 4.74 (dd, 1H, H-8), 4.27 (dd, 1H, H-5eq), 4.00-3.88 (m, 4H, H-1,  $\alpha$ - $CH_2$ , H-5ax), 3.66 (ddd, 1H, H-6), 2.40 (mc, 1H, H-10eq), 2.29 (s, 3H, Me), 2.10-2.02 (m, 2H, H-9eq, H-10ax), 1.84-1.74 (m, 3H,  $\beta$ - $CH_2$ , H-9ax), 1.49 (mc, 2H,  $\gamma$ - $CH_2$ ), 0.97 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{5'Ar,6'Ar} = 7.6$ ,  $J_{1,6} = 10.2$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.7$ ,  $J_{5ax,6} = 10.2$ ,  $J_{5eq,6} = 5.6$ ,  $J_{8,9eq} = 4.6$ ,  $J_{8,9ax} = 9.2$ ,  $J_{Me,\gamma-CH_2} = 7.1$  Hz.

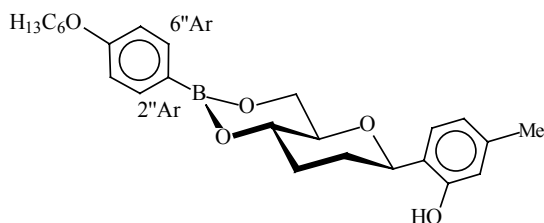
$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 161.64$  (C-4''Ar), 154.67 (C-2'Ar), 139.57 (Ar), 135.80 (C-2''Ar, C-6''Ar), 126.68, 122.06, 120.92, 117.84 (Ar), 113.80 (C-3''Ar, C-5''Ar), 81.18 (C-8), 76.22 (C-6), 71.16 (C-1), 67.47 ( $\alpha$ - $CH_2$ ), 64.29 (C-5), 31.31, 31.24, 30.81, 30.70 (C-9, C-10, 2x  $CH_2$ ), 21.09 (Me-Ar), 13.86 (Me) ppm.

IR (KBr): 3377 (s, Aryl-O...H...O), 3036 (w, v-Aryl-H), 2952 (s, v-CH), 2935 (s, v-CH), 2856 (s, v-CH), 1631 (s, v-Aryl), 1574 (s, v-Aryl), 1511 (s, v-Aryl), 1483 (m), 1466 (s,  $\delta$ - $CH_2$ ), 1416 (s), 1381 (s,  $\delta$ - $CH_2$ ), 1354 (w), 1316 (s), 1291 (s), 1251 (s), 1181 (s), 1158 (m, v-COC), 1130 (s, v-COC), 1111

(m), 1050 (m,  $\nu_{\text{as}}$  C-C), 1018 (m), 991 (m, B-C), 953 (m), 935 (m), 911 (s), 871 (m), 830 (s), 792 (s), 735 (m), 668 (m), 655 (m) 640 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**(1*S*,6*R*,8*R*)-3-(4''-Hexyloxyphenyl)-8-(2'-hydroxy-4'-methylphenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (70b)**

Darstellung nach AAV-9: 54 mg (0.23 mmol) **69** werden mit 60 mg (0.27 mmol) 4-Hexyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{B}$  (424.35)

FABHRMS [m/z] 424.2426

(424.2421 ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{B}$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>)

farblose Kristalle

Ausbeute: 24 mg (0.06 mmol, 26 %); **K** 130 **S<sub>A</sub>** 131 **TGB<sub>A</sub>** 133 **Ch** 173.3 (**BP**) **I**;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +31.9$  (c = 0.5,  $\text{CHCl}_3$ )

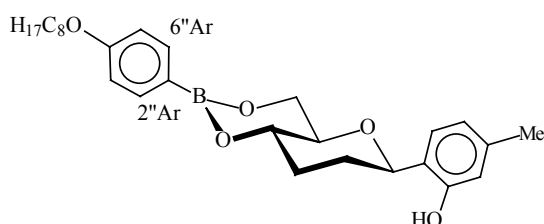
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91 (d, 1H, H-6'Ar), 6.87 (d, 2H, H-5''Ar, H-3''Ar), 6.71 (s, 1H, H-3'Ar), 6.68 (d, 1H, H-5'Ar), 4.74 (dd, 1H, H-8), 4.27 (dd, 1H, H-5eq), 4.00-3.88 (m, 4H, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5ax), 3.66 (ddd, 1H, H-6), 2.40 (mc, 1H, H-10eq), 2.29 (s, 3H, Me), 2.10-2.02 (m, 2H, H-9eq, H-10ax), 1.84-1.74 (m, 3H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, H-9ax), 1.46 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.30 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}= 8.6$ ,  $J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}= 7.6$ ,  $J_{1,6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}}= 10.7$ ,  $J_{5\text{ax},6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{eq},6}= 5.6$ ,  $J_{8,9\text{eq}}= 4.6$ ,  $J_{8,9\text{ax}}= 9.2$ ,  $J_{\text{Me},\gamma\text{-CH}_2}= 7.1$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.63$  (C-4''Ar), 154.67 (C-2''Ar), 139.56 (Ar), 135.79 (C-2''Ar, C-6''Ar), 126.68, 122.05, 120.91, 117.83 (Ar), 113.79 (C-3''Ar, C-5''Ar), 81.17 (C-8), 76.21 (C-6), 71.16 (C-1), 67.80 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.40 (C-5), 31.60, 31.24, 30.70, 29.22, 25.72, 22.61 (C-9, C-10, 4x CH<sub>2</sub>), 21.09 (Me-Ar), 14.03 (Me) ppm.

IR (KBr): 3313 (s, Aryl-O...H...O), 3034 (w,  $\nu$ -Aryl-H), 2954 (s,  $\nu$ -CH), 2871 (s,  $\nu$ -CH), 1630 (s,  $\nu$ -Aryl), 1577 (s,  $\nu$ -Aryl), 1514 (s,  $\nu$ -Aryl), 1460 (m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), 1435 (m), 1418 (s), 1363 (s,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), 1325 (s), 1311 (s), 1293 (s), 1240 (s), 1175 (s), 1160 (s,  $\nu$ -COC), 1146 (s), 1128 (s,  $\nu$ -COC), 1094 (s), 1040 (s,  $\nu_{\text{as}}$  C-C), 1009 (m), 970 (m), 954 (m), 908 (m), 872 (m), 832 (s), 816 (m), 796 (s), 736 (m), 667 (m), 645 (s) 605 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**(1*S*,6*R*,8*R*)-3-(4''-Octyloxyphenyl)-8-(2'-hydroxy-4'-methyl-phenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (70c)**

Darstellung nach AAV-9: 120 mg (0.50 mmol) **69** werden mit 150 mg (0.60 mmol) 4-Octyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{B}$  (452.40)

FABHRMS [m/z] 452.2739

(452.2734 ber. für  $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{B}$  [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>)

farblose Kristalle



Ausbeute: 102 mg (0.22 mmol, 44 %); **K** 125.8 **S<sub>A</sub>** 142.0 **TGB<sub>A</sub>** 143.0 **Ch** 174.9 (**BP**) **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +29.6$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

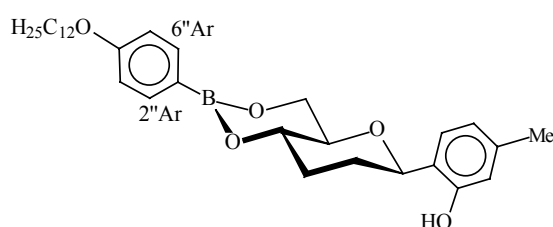
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91 (d, 1H, H-6'Ar), 6.87 (d, 2H, H-5''Ar, H-3''Ar), 6.71 (s, 1H, H-3'Ar), 6.68 (d, 1H, H-5'Ar), 4.74 (dd, 1H, H-8), 4.27 (dd, 1H, H-5eq), 4.00-3.88 (m, 4H, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5ax), 3.66 (ddd, 1H, H-6), 2.40 (mc, 1H, H-10eq), 2.29 (s, 3H, Me), 2.10-2.02 (m, 2H, H-9eq, H-10ax), 1.84-1.74 (m, 3H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, H-9ax), 1.40-1.22 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}= 8.6$ ,  $J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}= 7.6$ ,  $J_{1,6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}}= 10.7$ ,  $J_{5\text{ax},6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{eq},6}= 5.6$ ,  $J_{8,9\text{eq}}= 4.6$ ,  $J_{8,9\text{ax}}= 9.2$ ,  $J_{\text{Me},\text{CH}_2}= 6.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.63$  (C-4''Ar), 154.66 (C-2'Ar), 139.57 (Ar), 135.78 (C-2''Ar, C-6''Ar), 126.68, 122.04, 120.91, 117.83 (Ar), 113.79 (C-3''Ar, C-5''Ar), 81.19 (C-8), 76.21 (C-6), 71.16 (C-1), 67.79 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.40 (C-5), 31.82, 31.23, 30.70, 29.37, 29.25, 29.24, 26.05, 22.66 (C-9, C-10, 6x CH<sub>2</sub>), 21.09 (Me-Ar), 14.10 (Me) ppm.

IR (KBr): 3367 (s, Aryl-O...H...O), 3041 (w,  $\nu$ -Aryl-H), 2926 (s,  $\nu$ -CH), 2855 (s,  $\nu$ -CH), 1631 (s,  $\nu$ -Aryl), 1573 (s,  $\nu$ -Aryl), 1512 (s,  $\nu$ -Aryl), 1480 (m,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), 1459 (m), 1432 (m), 1419 (s), 1383 (s,  $\delta$ -CH<sub>2</sub>), 1328 (s), 1315 (s), 1292 (s), 1250 (s), 1183 (s), 1158 (s,  $\nu$ -COC), 1131 (s), 1114 (s,  $\nu$ -COC), 1082 (s), 1042 (s,  $\nu_{\text{as}}$  C-C), 1021 (m), 993 (m), 955 (m), 911 (s), 873 (m), 847 (m), 831 (m), 790 (s), 736 (m), 669 (m), 657 (m), 641 (s), 608 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**(1S,6R,8R)-3-(4''-Dodecyloxyphenyl)-8-(2'-hydroxy-4'-methylphenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (70d)**

Darstellung nach AAV-9: 132 mg (0.55 mmol) **69** werden mit 203 mg (0.66 mmol) 4-Dodecyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{O}_5\text{B}$  (508.51)

Ber.: C 73.22 H 8.92

Gef.: C 72.98 H 8.84

farblose nadelförmige Kristalle

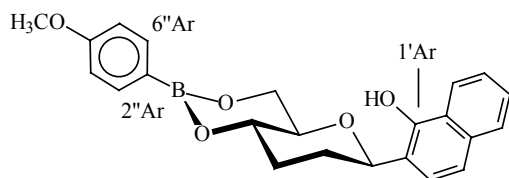
Ausbeute: 204 mg (0.40 mmol, 73 %); **K<sub>1</sub>** 92.1 **K<sub>2</sub>** 103.1 **S<sub>A</sub>** 155.5 **Ch** 156.7 **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +33.3$  ( $c = 0.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.91 (d, 1H, H-6'Ar), 6.87 (d, 2H, H-5''Ar, H-3''Ar), 6.71 (s, 1H, H-3'Ar), 6.68 (d, 1H, H-5'Ar), 4.74 (dd, 1H, H-8), 4.27 (dd, 1H, H-5eq), 4.00-3.88 (m, 4H, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5ax), 3.66 (ddd, 1H, H-6), 2.40 (mc, 1H, H-10eq), 2.29 (s, 3H, Me), 2.11-2.02 (m, 2H, H-9eq, H-10ax), 1.84-1.74 (m, 3H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, H-9ax), 1.40-1.22 (m, 18H, 9x CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}= 8.6$ ,  $J_{5'\text{Ar},6'\text{Ar}}= 7.6$ ,  $J_{1,6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}}= 10.7$ ,  $J_{5\text{ax},6}= 10.2$ ,  $J_{5\text{eq},6}= 5.6$ ,  $J_{8,9\text{eq}}= 4.6$ ,  $J_{8,9\text{ax}}= 9.2$ ,  $J_{\text{Me},\text{CH}_2}= 6.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.63$  (C-4''Ar), 154.66 (C-2'Ar), 139.56 (C-4'Ar), 135.79 (C-2''Ar, C-6''Ar), 126.68, 122.05, 120.92, 117.83 (4x Ar), 113.79 (C-3''Ar, C-5''Ar), 81.18 (C-8), 76.21 (C-6), 71.16 (C-1), 67.79 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.40 (C-5), 31.93, 31.24, 30.70, 29.67, 29.64, 29.60, 29.58, 29.41, 29.36, 29.25, 26.05, 22.70 (C-9, C-10, 10x CH<sub>2</sub>), 21.09 (Me-Ar), 14.12 (Me) ppm.

**(1*S*,6*R*,8*R*)-3-(4''-Methoxyphenyl)-8-(1'-hydroxy-2'-naphthyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (71a)**

Darstellung nach AAV-9: 90 mg (0.33 mmol) **63** werden mit 65 mg (0.43 mmol) 4-Methoxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>B (390.24)

Ber.: C 70.79 H 5.94

Gef.: C 70.74 H 5.98

farblose Kristalle

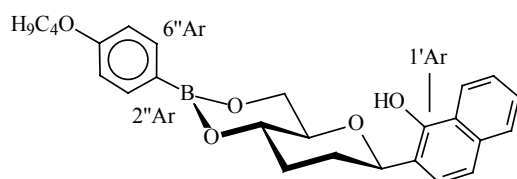
Ausbeute: 80 mg (0.21 mmol, 64 %);  $[\alpha]_D^{20} = +66.7$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 204.7 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.27$ - $8.22$  (m, 2H, H-8'Ar, HO-Ar),  $7.79$ - $7.73$  (m, 3H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-5'Ar),  $7.50$ - $7.45$  (m, 2H, H-6'Ar, H-7'Ar),  $7.36$  (d, 1H, H-4'Ar),  $7.07$  (d, 1H, H-3'Ar),  $6.90$  (dd, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar),  $4.91$  (dd, 1H, H-8),  $4.34$  (dd, 1H, H-5eq),  $4.04$  (dd, 1H, H-5ax),  $3.99$  (ddd, 1H, H-1),  $3.83$  (s, 3H, Me),  $3.74$  (ddd, 1H, H-6),  $2.44$  (dddd, 1H, H-10eq),  $2.20$ - $2.04$  (m, 2H, H-9eq, H-10ax),  $1.83$  (dddd, 1H, H-9ax) ppm;  $J_{3'Ar,4'Ar} = 8.6$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,6} = 9.2$ ,  $J_{1,10ax} = 13.7$ ,  $J_{1,10eq} = 3.6$ ,  $J_{5eq,6} = 5.3$ ,  $J_{5ax,6} = 10.2$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{8,9ax} = 10.7$ ,  $J_{8,9eq} = 3.6$ ,  $J_{9ax,9eq} = 12.2$ ,  $J_{9ax,10ax} = 12.2$ ,  $J_{9ax,10eq} = 5.6$ ,  $J_{9eq,10eq} = 3.6$ ,  $J_{10ax,10eq} = 11.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 162.07$  (C-4''Ar),  $150.47$  (C-1'Ar),  $135.86$  (C-2''Ar, C-6''Ar),  $134.04$ ,  $127.29$ ,  $126.51$ ,  $125.40$ ,  $124.41$ ,  $122.10$ ,  $119.62$ ,  $117.51$  (Ar'),  $113.26$  (C-3''Ar, C-5''Ar),  $82.48$  (C-8),  $76.43$  (C-6),  $71.19$  (C-1),  $64.40$  (C-5),  $55.09$  (OMe),  $31.61$ ,  $30.76$  (C-9, C-10) ppm.

**(1*S*,6*R*,8*R*)-3-(4''-Butyloxyphenyl)-8-(1'-hydroxy-2'-naphthyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (71b)**

Darstellung nach AAV-9: 90 mg (0.33 mmol) **63** werden mit 80 mg (0.41 mmol) 4-Butyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>B (432.33)

Ber.: C 72.23 H 6.76

Gef.: C 71.82 H 6.87

farblose Kristalle

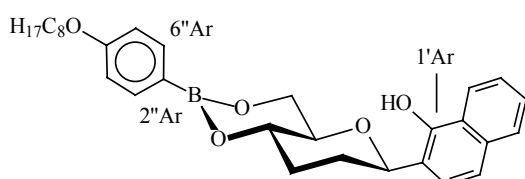
Ausbeute: 18 mg (0.04 mmol, 12 %); **K**<sub>1</sub> 115 (**Ch** 152.7) **K**<sub>2</sub> 180.5 **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +51.1$  ( $c = 1.0$ , CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.27$ - $8.22$  (m, 2H, H-8'Ar, HO-Ar),  $7.79$ - $7.73$  (m, 3H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-5'Ar),  $7.50$ - $7.45$  (m, 2H, H-6'Ar, H-7'Ar),  $7.36$  (d, 1H, H-4'Ar),  $7.07$  (d, 1H, H-3'Ar),  $6.88$  (dd, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar),  $4.92$  (dd, 1H, H-8),  $4.34$  (dd, 1H, H-5eq),  $4.06$ - $3.96$  (m, 4H, H-5ax, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>),  $3.74$  (ddd, 1H, H-6),  $2.44$  (dddd, 1H, H-10eq),  $2.20$ - $2.04$  (m, 2H, H-9eq, H-10ax),  $1.88$ - $1.73$  (m, 3H, H-9ax,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>),  $1.58$ - $1.44$  (m, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>),  $0.97$  (t, 3H, Me) ppm;  $J_{3'Ar,4'Ar} = 8.6$ ,  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,6} = 10.2$ ,  $J_{1,10eq} = 3.5$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{5eq,6} = 5.1$ ,  $J_{5ax,6} = 9.1$ ,  $J_{8,9ax} = 10.2$ ,  $J_{8,9eq} = 3.6$ ,  $J_{9ax,9eq} = 12.2$ ,  $J_{9ax,10ax} = 12.2$ ,  $J_{9ax,10eq} = 3.5$ ,  $J_{9eq,10eq} = 3.5$ ,  $J_{10ax,10eq} = 11.6$ ,  $J_{Me,CH2} = 6.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.64$  (C-4''Ar), 150.45 (C-1'Ar), 135.81 (C-2''Ar, C-6''Ar), 134.94, 127.28, 126.40, 125.39, 124.42, 122.09, 119.61 (Ar'), 113.80 (C-3''Ar, C-5''Ar), 82.47 (C-8), 76.42 (C-6), 71.16 (C-1), 67.47 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.28 (C-5), 31.61, 31.30, 30.75, (C-9, C-10, CH<sub>2</sub>), 19.09 (CH<sub>2</sub>), 13.87 (Me) ppm.

**(1S,6R,8R)-3-(4''-Octyloxyphenyl)-8-(1'-hydroxy-2'-naphthyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (71c)**

Darstellung nach AAV-9: 101 mg (0.37 mmol) **63** werden mit 121 mg (0.48 mmol) 4-Octyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{B}$  (488.43)

Ber.: C 73.77 H 7.64

Gef.: C 73.63 H 7.61

farblose Kristalle

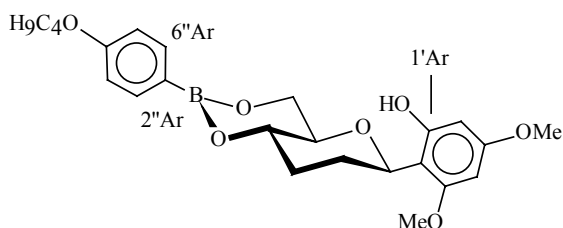
Ausbeute: 115 mg (0.24 mmol, 65 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52.1$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $\mathbf{K}_1$  128.4  $\mathbf{S}_A$  168  $\mathbf{I}$

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.27$ -8.22 (m, 2H, H-8'Ar, HO-Ar), 7.79-7.73 (m, 3H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-5'Ar), 7.50-7.45 (m, 2H, H-6'Ar, H-7'Ar), 7.36 (d, 1H, H-4'Ar), 7.06 (d, 1H, H-3'Ar), 6.88 (dd, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 4.91 (dd, 1H, H-8), 4.33 (dd, 1H, H-5eq), 4.06-3.95 (m, 4H, H-5ax, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.74 (ddd, 1H, H-6), 2.43 (dddd, 1H, H-10eq), 2.20-2.06 (m, 2H, H-9eq, H-10ax), 1.88-1.74 (m, 3H, H-9ax,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.45 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.24 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>) 0.89 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{3'\text{Ar},4'\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}} = J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{1,6} = 8.9$ ,  $J_{1,10\text{eq}} = 4.0$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}} = 10.2$ ,  $J_{5\text{eq},6} = 5.1$ ,  $J_{5\text{ax},6} = 10.2$ ,  $J_{8,9\text{ax}} = 10.7$ ,  $J_{8,9\text{eq}} = 3.6$ ,  $J_{9\text{ax},9\text{eq}} = 12.2$ ,  $J_{9\text{ax},10\text{ax}} = 12.2$ ,  $J_{9\text{ax},10\text{eq}} = 4.1$ ,  $J_{9\text{eq},10\text{eq}} = 4.1$ ,  $J_{10\text{ax},10\text{eq}} = 11.6$ ,  $J_{\text{Me},\text{CH}_2} = 6.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.68$  (C-4''Ar), 150.47 (C-1'Ar), 135.82 (C-2''Ar, C-6''Ar), 134.04, 127.29, 126.51, 125.39, 124.42, 122.10, 119.61, 117.52 (Ar'), 113.82 (C-3''Ar, C-5''Ar), 82.47 (C-8), 76.44 (C-6), 71.17 (C-1), 67.81 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.39 (C-5), 31.83, 31.61, 30.76, 29.38, 29.25, 26.06, 22.67 (C-9, C-10, 6x CH<sub>2</sub>), 14.10 (Me) ppm.

**(1S,6R,8R)-3-(4''-Butyloxyphenyl)-8-(2'-hydroxy-4',6'-dimethoxy-phenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (72)**

Darstellung nach AAV-9: 50 mg (0.18 mmol) **64** werden mit 41 mg (0.22 mmol) 4-Butyloxyphenylboronsäure verestert. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{B}$  (442.32)

Ber.: C 65.17 H 7.06

Gef.: C 64.98 H 7.15

farblose Kristalle

Ausbeute: 51 mg (0.12 mmol, 67 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +91.3$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 169 °C

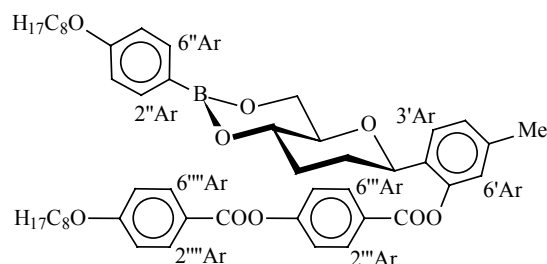
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.73$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.87 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.07 (d, 1H, H-3'Ar), 6.02 (d, 1H, H-5'Ar), 5.12 (dd, 1H, H-8), 4.27 (dd, 1H, H-5eq), 4.05-3.85 (m,

4H, H-1,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5<sub>ax</sub>), 3.76 (s, 3H, -OMe), 3.75 (s, 3H, -OMe), 3.65 (ddd, 1H, H-6), 2.34 (ddd, 1H, H-10<sub>eq</sub>), 2.00 (mc, 1H, H-9<sub>eq</sub>), 1.92 (ddd, 1H, H-9<sub>ax</sub>), 1.82-1.72 (m, 3H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, H-10<sub>ax</sub>), 1.49 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.97(t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{3'\text{Ar},5'\text{Ar}}=2.3$ ,  $J_{1,6}=10.5$ ,  $J_{1,10\text{eq}}=3.5$ ,  $J_{1,10\text{ax}}=10.5$ ,  $J_{5\text{eq},5\text{ax}}=10.5$ ,  $J_{5\text{eq},6}=5.3$ ,  $J_{5\text{ax},6}=10.5$ ,  $J_{8,9\text{ax}}=10.9$ ,  $J_{8,9\text{eq}}=2.5$ ,  $J_{9\text{ax},9\text{eq}}=12.7$ ,  $J_{9\text{eq},10\text{eq}}=3.6$ ,  $J_{9\text{eq},10\text{ax}}=3.6$ ,  $J_{9\text{ax},10\text{eq}}=3.6$ ,  $J_{9\text{ax},10\text{ax}}=12.7$ ,  $J_{10\text{eq},10\text{ax}}=11.7$ ,  $J_{\gamma\text{-CH}_2,\text{-CH}_3}=7.4$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 161.60, 160.87, 157.05$  (C-2''Ar, C-4'Ar, C-6'Ar, C-4''Ar), 135.79 (C-2''Ar, C-6''Ar), 113.78 (C-3''Ar, C-5''Ar), 106.08 (C-1'Ar), 94.43, 90.94 (C-3'Ar, C-5'Ar), 77.33, 77.01 (C-8, C-9), 71.39 (C-1), 67.46 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.38 (C-5), 55.56, 55.32 (2x OMe), 31.31, 30.77, 30.36 (C-9, C-10, CH<sub>2</sub>), 19.25 (CH<sub>2</sub>), 13.86 (Me) ppm.

**(1S,6R,8R)-3-(4''-Octyloxyphenyl)-8-(1'-(4''''-(4''''-octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy)-5'-methyl-2'-phenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (73)**

Darstellung nach AAV-1 mit 130 mg (0.29 mmol) **70c**, 107 mg (0.29 mmol) **3** und 121 mg (0.59 mmol) DCC in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 35 ml Ethanol umkristallisiert.



C<sub>49</sub>H<sub>61</sub>O<sub>9</sub>B (804.83)

Ber.: C 73.13 H 7.64

Gef.: C 72.67 H 7.70

farblose Kristalle

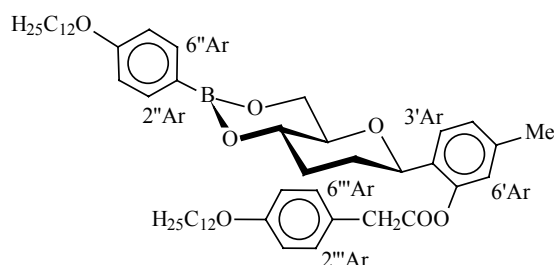
Ausbeute: 126 mg (0.16 mmol, 55 %);  $[\alpha]_D^{20} = +6.3$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 192.4 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.27, 8.14$  (2x d, 2x 2H, H-2''''Ar, H-6''''Ar, H-2''''Ar, H-6''''Ar), 7.68 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.43-7.37 (m, 3H, H-3''''Ar, H-5''''Ar, H-3'Ar), 7.18 (d, 1H, H-4'Ar), 7.00 (bs, 1H, H-6'Ar), 6.97, 6.83 (2x d, 2x 2H, H-5''Ar, H-3''Ar, H-3''''Ar, H-5''''Ar), 4.65 (dd, 1H, H-8), 4.12 (dd, 1H, H-5<sub>eq</sub>), 4.04, 3.95 (2x t, 2x 2H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.84-3.75 (m, 2H, H-1, H-5<sub>ax</sub>), 3.52 (ddd, 1H, H-6), 2.37 (s, 3H, Me), 2.32 (mc, 1H, H-10<sub>eq</sub>), 2.04 (m, 1H, H-9<sub>eq</sub>), 1.96-1.89 (m, 6H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, H-9<sub>ax</sub>, H-10<sub>ax</sub>), 1.52-1.39 (m, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.38-1.21 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.92-0.85 (m, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{2''''\text{Ar},3''''\text{Ar}}=J_{5''''\text{Ar},6''''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{3'\text{Ar},4'\text{Ar}}=7.6$ ,  $J_{1,6}=9.7$ ,  $J_{5\text{ax},5\text{eq}}=10.2$ ,  $J_{5\text{ax},6}=9.7$ ,  $J_{5\text{eq},6}=5.1$ ,  $J_{8,9\text{eq}}=1.5$ ,  $J_{8,9\text{ax}}=11.1$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2}=6.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.44, 164.30, 163.87$  (2x COO, C-4''''Ar), 161.46 (C-4''Ar), 155.55 (C-4''''Ar), 147.70 (C-1'Ar), 139.12 (C-5'Ar), 135.71 (C-2''Ar, C-6''Ar), 132.45, 131.70 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2''''Ar, C-6''''Ar), 130.37, 126.66 (C-1''Ar, C-2'Ar), 127.27, 127.08 (C-3'Ar, C-4'Ar), 123.27 (C-6'Ar), 122.32 (C-3''Ar, C-5''Ar), 120.93 (C-1''''Ar), 114.44, 113.70 (C-3''Ar, C-5''Ar, C-3''''Ar, C-5''''Ar), 76.06, 75.44, 71.39 (C-8, C-6, C-1), 68.41, 67.76 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.68 (C-5), 31.81, 31.74, 31.03, 29.37, 29.33, 29.23, 29.10, 26.05, 25.99, 22.66 (C-9, C-10, 12x CH<sub>2</sub>), 21.07 (Me-Ar), 14.10 (Me) ppm.

**(1*S*,6*R*,8*R*)-3-(4''-Dodecyloxyphenyl)-8-(1'-(4'''dodecyloxy-phenylacetyloxy)-5'-methyl-2'-phenyl)-2,4,7-trioxa-3-bora-bicyclo[4.4.0]decan (74)**

Darstellung nach AAV-1 mit 25 mg (0.05 mmol) **70d**, 16 mg (0.05 mmol) 4-Dodecyloxyphenylessigsäure und 14 mg (0.07 mmol) DCC in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan. Das Rohprodukt wird aus 5 ml Ethanol umkristallisiert.



C<sub>51</sub>H<sub>75</sub>O<sub>7</sub>B (810.97)

Ber.: C 75.54 H 9.32

Gef.: C 75.55 H 9.38

farblose Kristalle

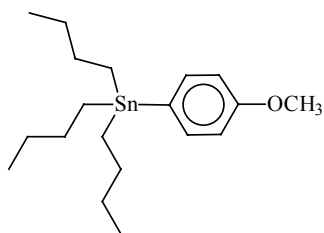
Ausbeute: 25 mg (0.03 mmol, 60 %);  $[\alpha]_D^{20} = +19.2$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 128.8 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.72$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.33 (d, 2H, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.31, 7.04 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-4'Ar), 6.90 (d, 2H, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.87 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.85 (s, 1H, H-6'Ar), 4.15 (dd, 1H, H-8), 4.10 (dd, 1H, H-5eq), 3.97 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>(Ar'')), 3.86-3.76 (m, 5H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>(Ar'''), H-5ax, CH<sub>2</sub>COO), 3.70 (ddd, 1H, H-1), 3.18 (ddd, 1H, H-6), 2.32 (s, 3H, Me), 2.15 (dddd, 1H, H-10eq), 1.83-1.20 (m, 43H, H-9eq, H-9ax, H-10ax, 40x CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar} = J_{5'''Ar,6'''Ar} = 8.7$ ,  $J_{3'Ar,4'Ar} = 7.7$ ,  $J_{1,6} = 10.5$ ,  $J_{1,10eq} = 4.1$ ,  $J_{1,10ax} = 9.2$ ,  $J_{5ax,5eq} = 10.2$ ,  $J_{5ax,6} = 10.5$ ,  $J_{5eq,6} = 5.1$ ,  $J_{8,9eq} = 2.5$ ,  $J_{8,9ax} = 10.7$ ,  $J_{9eq,10eq} = 4.1$ ,  $J_{9ax,10eq} = 4.1$ ,  $J_{10eq,10ax} = 12.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2(Ar'')} = 6.7$ ,  $J_{Me,CH_2} = 6.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.94$  (COO), 161.50 (C-4''Ar), 158.80 (C-4'''Ar), 147.17 (C-1'Ar), 138.85 (C-5'Ar), 135.72 (C-2''Ar, C-6''Ar), 130.39 (C-2'''Ar, C-6'''Ar), 127.25, 126.77, 122.78 (C-3'Ar, C-4'Ar, C-6'Ar), 125.22 (C-1'''Ar, C-2'Ar), 114.88 (C-3'''Ar, C-5'''Ar), 113.69 (C-3''Ar, C-5''Ar), 75.83, 74.09 (C-8, C-6), 71.28 (C-1), 68.17, 67.77 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 64.40 (C-5), 41.02 (Ph-CH<sub>2</sub>), 31.95, 29.68, 29.60, 29.45, 29.36, 29.19, 26.08, 25.94, 22.71 (C-9, C-10, 20x CH<sub>2</sub>), 21.02 (Me-Ar), 14.13 (2x Me).

**Tributyl-(4-methoxyphenyl)-zinn (75)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 2.45 g (0.10 mol) Magnesiumspänen in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren 12.5 ml (18.7 g, 0.10 mol) 1-Brom-4-methoxy-benzol zugetropft. Der Reaktionsansatz wird solange zum Sieden erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist. Zu der siedenden Lösung werden 13.45 ml (16.28 g, 50 mmol) Tributylzinnchlorid gegeben und 8 Stunden bei 140 °C unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird vorsichtig mit Eiswasser versetzt und der sich bildende Niederschlag mit konzentrierter Essigsäure gerade aufgelöst, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether entfernt. Die Reinigung des gelbbraunen, flüssigen Rohprodukts erfolgt über Vakuumdestillation.



$C_{19}H_{34}OSn$  (397.17)

Ber.: C 57.46 H 8.63

Gef.: C 57.96 H 8.64

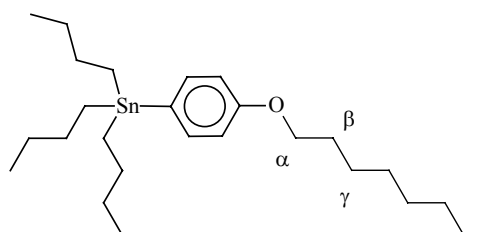
farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 15.49 g (39 mmol, 78 %); Siedep.: 152-153 °C / 0.4 mbar; Lit.<sup>154</sup>: 158-160 °C / 0.7 mbar

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.37 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.90 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 3.79 (s, 3H, OMe), 1.52 (mc, 6H, 3x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.32 (mc, 6H, 3x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.02 (t, 6H, 3x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 9H, 3x Me) ppm;  $J_{1,2}$ = 8.1,  $J_{3,4}$ = 7.4,  $J_{Ar}$ = 8.6 Hz.

### Tributyl-(4-octyloxyphenyl)-zinn (76)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 2.50 g (0.10 mmol) Magnesiumspänen in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Rühren 28.50 ml (0.10 mol) 1-Brom-4-octyloxybenzol zugetropft. Der Reaktionsansatz wird solange zum Sieden erhitzt, bis alles Magnesium gelöst ist. Zu der siedenden Lösung werden 23.35 ml (28.02 g, 87 mmol) Tributylzinnchlorid langsam zugetropft und 12 Stunden bei 140 °C unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird vorsichtig mit Eiswasser versetzt und der sich bildende Niederschlag mit konzentrierter Essigsäure gerade aufgelöst, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des gelbbraunen, flüssigen Rohprodukts erfolgt über Vakuumdestillation.



$C_{26}H_{48}OSn$  (495.36)

farblose Flüssigkeit

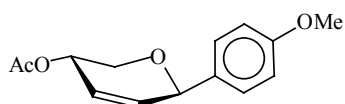
Ausbeute: 15.87 g (32 mmol, 37 %)

Siedep.: 158-160 °C / 0.1 mbar

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.89 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 3.94 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.77 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.53 (mc, 6H, 3x CH<sub>2</sub>), 1.44 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.37-1.26 (m, 14H, 7x CH<sub>2</sub>), 1.02 (mc, 6H, 3x CH<sub>2</sub>-1), 0.88 (t, 12H, 4x Me) ppm;  $J_{Ar}$ = 8.6,  $J_{\alpha-CH_2, \beta-CH_2}$  = 6.6,  $J_{Me, CH_2}$  = 7.1 Hz.

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-methoxybenzol (77)

Zu einer Lösung von 500 mg (2.50 mmol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal (17) und 1.70 ml (2.09 g, 5.04 mmol) 4-Methoxyphenyltributylzinn (75) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2.5 Stunden 1.2 ml (2.54 mmol) Zinkchloridetherat-Lösung (45 %ig in Dichlormethan) hinzugetropft. Nach Ende der Reaktion wird durch Zugabe von Triethylamin die Lewis-Säure neutralisiert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt flashsäulen-chromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).



C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.28)  
 farbloser Sirup

Ausbeute: 458 mg (1.85 mmol, 74 %);  $[\alpha]_D^{20} = +18.7$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>85b</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +17.2$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

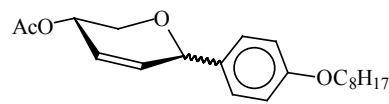
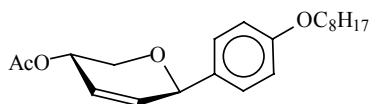
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.88 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.13 (dd, 1H, H-2), 6.03 (ddd, 1H, H-3), 5.24 (mc, 1H, H-4), 5.15 (dd, 1H, H-1), 4.00 (dd, 1H, H-5a), 3.77 (s, 3H, OMe), 3.65 (dd, 1H, H-5b), 2.10 (s, 3H, OAc) ppm; J<sub>Ar</sub> = 8.6, J<sub>1,2</sub> = 2.3, J<sub>1,3</sub> = 2.3, J<sub>2,3</sub> = 10.2, J<sub>3,4</sub> = 3.0, J<sub>4,5a</sub> = 4.6, J<sub>4,5b</sub> = 5.0, J<sub>5a,5b</sub> = 12.2 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.00 (COO), 160.04 (C-4Ar), 133.89 (C-2), 131.53 (C-1), 129.66 (C-2Ar, C-6Ar), 124.73 (C-3), 114.31 (C-3Ar, C-5Ar), 75.01 (C-1), 65.14 (C-4), 64.86 (C-5), 55.74 (OMe), 21.56 (Me) ppm.

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-α-D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (78α) und

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (78β)

Zu einer Lösung von 1.48 g (7.39 mmol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal (**17**) und 7.14 ml (7.08 g, 14.3 mmol) 4-Octyloxyphenyltributylzinn (**76**) in 60 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von drei Stunden 2.4 ml (5.3 mmol) Zinkchloridetherat-Lösung (45 %ig in Dichlormethan) hinzugegeben. Nach Ende der Reaktion wird durch Zugabe von Triethylamin die Lewis-Säure neutralisiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 20:1).



**78β**: C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (346.47)

Ber.: C 72.80 H 8.73

Gef.: C 72.57 H 8.81

gelblicher Feststoff

1.11 g (3.20 mmol, 43 %)

$[\alpha]_D^{20} = +169.9$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

Lit.<sup>85b</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -9.1$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>)

Schmp.: 56.2 °C

**78α/78β**-Gemisch:

208 mg (0.60 mmol, 8 %)

gelblicher Feststoff

α/β = 1:1.8

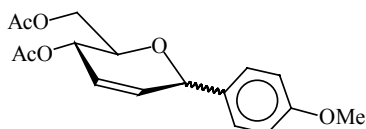
**78β**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.24 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.88 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.13 (dd, 1H, H-2), 6.03 (ddd, 1H, H-3), 5.24 (mc, 1H, H-4), 5.15 (d, 1H, H-1), 4.00 (dd, 1H, H-5a), 3.95 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.67 (dd, 1H, H-5b), 2.10 (s, 3H, OAc), 1.75 (mc, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 1.40-1.30 (m, 8H, 4x-CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, Me) ppm; J<sub>1,2</sub> = 1.0, J<sub>1,3</sub> = 1.0, J<sub>2,3</sub> = 10.7, J<sub>3,4</sub> = 3.0, J<sub>4,5a</sub> = 4.6, J<sub>4,5b</sub> = 5.0, J<sub>5a,5b</sub> = 12.2, J<sub>Ar</sub> = 8.7, J<sub>α-CH<sub>2</sub>,β-CH<sub>2</sub></sub> = 6.6, J<sub>CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub></sub> = 7.1 Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.68$  (COO), 159.23 (C-4Ar), 133.55 (C-2), 130.87 (C-1), 129.21 (C-2Ar, C-6Ar), 124.27 (C-3), 114.49 (C-3Ar, C-5Ar), 74.64 (C-1), 68.09 ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 64.76 (C-4), 64.39 (C-5), 31.82, 29.36, 29.24, 26.04, 22.66, 21.14 (6x  $\text{CH}_2$ ), 14.10 (Me) ppm.

**78 $\alpha$** :  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.88 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.09 (dd, 1H, H-2), 6.04 (ddd, 1H, H-3), 5.10 (ddd, 1H, H-4), 5.00 (d, 1H, H-1), 4.09 (ddd, 1H, H-5a), 3.95 (t, 2H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 3.91 (dd, 1H, H-5b), 2.12 (s, 3H, OAc), 1.77 (mc, 2H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 1.44 (mc, 2H,  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.25 (m, 8H, 4x  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2} = 1.5$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3,4} = 4.0$ ,  $J_{3,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5b} = 3.0$ ,  $J_{5a,5b} = 12.7$ ,  $J_{\text{Ar}} = 8.6$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2, \beta\text{-CH}_2} = 7.1$ ,  $J_{\text{Me, CH}_2} = 7.1$  Hz.

**1'-(4,6-Di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha,\beta$ -D-erythro-pent-2-enopyranosyl)-4'-methoxybenzol**<sup>50,86a</sup>  
(**79 $\alpha$** , **79 $\beta$** )

Zu einer Lösung von 2.42 g (8.89 mmol) **5** und 6.83 g (5.6 ml, 17.2 mmol) 4-Methoxyphenyltributylzinn (**75**) in 70 ml wasserfreiem Dichlormethan werden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 4 Stunden 3 ml (19 mmol) Bortrifluorid-Etherat hinzugegeben. Nach Ende der Reaktion wird durch Zugabe von Triethylamin die Lewis-Säure neutralisiert. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml gesättigter Natriumfluorid-Lösung versetzt und 30 min stark gerührt. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedunstet. Dabei wird eine sirupöse Substanz erhalten, die säulenchromatographisch gereinigt wird (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 20:1). Das Produkt wird als untrennbares Anomerengemisch im Verhältnis  $\alpha/\beta = 1:1$  erhalten.



$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (340.34)

Ber.: C 63.74 H 6.29

Gef.: C 63.58 H 6.37

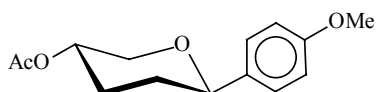
hellgelber Feststoff

Ausbeute: 2.01 g (6.31 mmol, 71 %)

**79 $\alpha$ /79 $\beta$** :  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.29$  (d, 2H, H-2Ar/ $\alpha$ , H-6Ar/ $\alpha$ ), 7.22 (d, 2H, H-2Ar/ $\beta$ , H-6Ar/ $\beta$ ), 6.86 (d, 2H, H-3Ar/ $\alpha$ , H-5Ar/ $\alpha$ ), 6.83 (d, 2H, H-3Ar/ $\beta$ , H-5Ar/ $\beta$ ), 6.10, 5.93 (2x ddd, 2x 1H, H-2/ $\alpha$ , H-3/ $\alpha$ ), 5.93, 5.86 (2x ddd, 2x 1H, H-2/ $\beta$ , H-3/ $\beta$ ), 5.36 (dddd, 1H, H-4/ $\beta$ ), 5.25-5.23 (m, 2H, H-1/ $\alpha$ , H-4/ $\alpha$ ), 5.12 (mc, 1H, H-1/ $\beta$ ), 4.22 (dd, 1H, H-6a/ $\beta$ ), 4.20 (dd, 1H, H-6a/ $\alpha$ ), 4.14 (dd, 1H, H-6b/ $\beta$ ), 4.02 (dd, 1H, H-6b/ $\alpha$ ), 3.88 (ddd, 1H, H-5/ $\beta$ ), 3.80-3.74 (m, 7H, H-5/ $\alpha$ , 2x OMe), 2.07, 2.05, 2.03, 2.02 (4x s, 4x 3H, 2x OAc/ $\alpha$ , 2x OAc/ $\beta$ ) ppm;  $\alpha$ :  $J_{1,4} = 1.5$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{5,6a} = 5.6$ ,  $J_{5,6b} = 3.0$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$ ,  $J_{\text{Ar}} = 8.7$  Hz;  $\beta$ :  $J_{1,4} = 2.1$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{5,6a} = 2.5$ ,  $J_{5,6b} = 6.1$ ,  $J_{6a,6b} = 12.2$ ,  $J_{\text{Ar}} = 8.7$  Hz.

**1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (80)**

Hydrierung nach AAV-2: 458 mg (1.85 mmol) **77**, 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %), Lösungsmittel: 20 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1).



$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (250.30)

farblose Kristalle

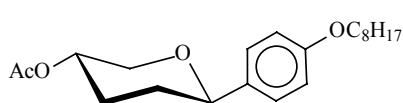


Ausbeute: 426 mg (1.70 mmol, 92 %);  $[\alpha]_D^{20} = +18.7$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>85b</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +19$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 43.7 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.20 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.85 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.80 (ddd, 1H, H-4), 4.20 (dd, 1H, H-1), 4.05 (ddd, 1H, H-5eq), 3.77 (s, 3H, OMe), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.10 (s, 3H, OAc), 2.10-1.50 (m, 4H, H-2ax, H-2eq, H-3ax, H-3eq) ppm;  $J_{1,2ax} = 11.2$ ,  $J_{1,2eq} = 2.5$ ,  $J_{3ax,4} = 15.3$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.5$ ,  $J_{4,5ax} = 10.7$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$ ,  $J_{Ar} = 8.6$  Hz.

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (81)

Hydrierung nach AAV-2: 400 mg (1.15 mmol) **78b**, 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %), Lösungsmittel: 100 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1).



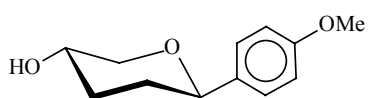
C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (348.48)  
farblose Kristalle

Ausbeute: 381 mg (1.09 mmol, 95 %);  $[\alpha]_D^{20} = -5.0$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>85b</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -5.2$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 67.4 °C, Lit.<sup>85b</sup>: 67 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.87 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.88 (ddd, 1H, H-4), 4.24 (dd, 1H, H-1), 4.14 (ddd, 1H, H-5eq), 3.93 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (dd, 1H, H-5ax), 2.25 (mc, 1H, H-3eq), 2.05 (s, 3H, OAc), 1.95 (mc, 1H, H-2eq), 1.78 (mc, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.30 (m, 12H, 5x -CH<sub>2</sub>, H-2ax, H-3ax,), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.7$ ,  $J_{1,2eq} = 2.0$ ,  $J_{3ax,4} = 15.3$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.5$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 5.0$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 7.1$ ,  $J_{Ar} = 8.6$  Hz.

### 1'-(2,3-Dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol<sup>85b</sup> (82)

Darstellung nach AAV-3: 400 mg (1.60 mmol) **80** in 10 ml wasserfreiem Methanol.



C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208.26)  
Ber.: C 69.21 H 7.74  
Gef.: C 68.90 H 7.79  
farblose Kristalle

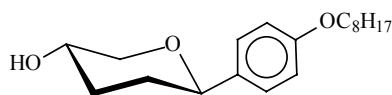
Ausbeute: 313 mg (1.50 mmol, 94 %);  $[\alpha]_D^{20} = +10.3$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>), Lit.<sup>120</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +10.2$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>); Schmp.: 86.5 °C

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.85 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.25 (dd, 1H, H-1), 4.13 (ddd, 1H, H-5eq), 3.82 (mc, 1H, H-4), 3.77 (s, 3H, OMe), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.22 (mc, 1H, H-3eq), 1.94 (dddd, 1H, H-2eq), 1.71 (dddd, 1H, H-3ax), 1.58 (dddd, 1H, H-2ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 11.2$ ,  $J_{1,2eq} = 2.0$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.0$ ,  $J_{2eq,3ax} = 3.6$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.5$ ,  $J_{2ax,3ax} = 11.2$ ,  $J_{2ax,3eq} = 4.1$ ,  $J_{3eq,3ax} = 13.4$ ,  $J_{3eq,4} = 3.5$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.4$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$ ,  $J_{Ar} = 8.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.61 (C-4Ar), 133.71 (C-1Ar), 126.75 (C-2Ar, C-6Ar), 113.31 (C-3Ar, C-5Ar), 78.55 (C-1), 72.70 (C-5), 65.74 (C-4), 54.84 (OMe), 32.87, 31.92 (C-2, C-3) ppm.

**1'-(2,3-Dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol<sup>85b</sup> (83)**

Darstellung nach AAV-3: 381 mg (1.10 mmol) **81** in 5 ml wasserfreiem Methanol.



$C_{19}H_{30}O_3$  (306.45)

Ber.: C 74.47 H 9.87

Gef.: C 74.28 H 9.97

farblose Kristalle

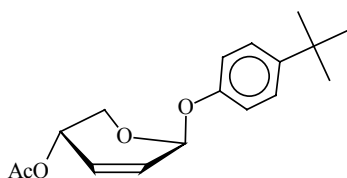
Ausbeute: 278 mg (0.91 mmol, 83 %);  $[\alpha]_D^{20} = +12.0$  ( $c = 0.6$ ,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 97.6 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.25$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.87 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.24 (dd, 1H, H-1), 4.14 (ddd, 1H, H-5eq), 3.93 (t, 2H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 3.83 (mc, 1H, H-4), 3.49 (bs, 1H, OH); 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.20 (mc, 1H, H-3eq), 1.94 (dddd, 1H, H-2eq), 1.84-1.66 (m, 4H, H-2ax, H-3ax,  $\beta$ - $CH_2$ ), 1.45 (mc, 2H,  $\gamma$ - $CH_2$ ) 1.36-1.24 (m, 8H, 4x - $CH_2$ ), 0.88 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2ax} = 11.2$ ,  $J_{1,2eq} = 2.5$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.2$ ,  $J_{2eq,3ax} = 5.6$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.1$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 4.6$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.2$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 7.1$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 158.64$  (C-4Ar), 133.91 (C-1Ar), 127.16 (C-2Ar, C-6Ar), 114.38 (C-3Ar, C-5Ar), 79.05 (C-1), 73.17 (C-5), 68.07 ( $\alpha$ - $CH_2$ ), 66.23 (C-4), 33.36, 32.35, 31.82, 29.28, 29.25, 26.05, 22.66 (C-2, C-3, 6x  $CH_2$ ), 14.10 (Me) ppm.

**4'-tert-Butylphenyl-4-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (84 $\alpha$ ) und****4'-tert-Butylphenyl-4-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (84 $\beta$ )**

Eine Lösung von 2.00 g (9.99 mmol) **17** und 7.50 g (49.9 mmol) 4-tert-Butylphenol in 20 ml Chlorbenzol wird 13 Stunden bei 75-80 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und viermal mit Natriumhydroxidlösung (5 %) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das sirupöse Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Diethylether, 10:1). Das Anomerenverhältnis der O-Glycoside beträgt ca. 11:1.



**84 $\beta$** :  $C_{17}H_{22}O_4$  (290.36)

Ber.: C 70.32 H 7.64

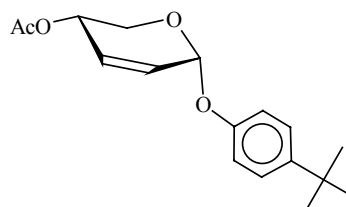
Gef.: C 70.71 H 7.93

farbloser Feststoff

Ausbeute: 2.341 g (8.06 mmol, 81 %)

Schmp.: 89.7 °C

$[\alpha]_D^{20} = +54.6$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ )



**84 $\alpha$** :  $C_{17}H_{22}O_4$  (290.36)

Ber.: C 70.32 H 7.64

Gef.: C 70.43 H 7.98

farbloser Feststoff

Ausbeute: 207 mg (0.71 mmol, 7 %)

Schmp.: 56.6 °C

$[\alpha]_D^{20} = +126.4$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ )

**84 $\alpha$** :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.01 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.07 (ddd, 1H, H-3), 6.01 (ddd, 1H, H-2), 5.68 (mc, 1H, H-1), 5.38 (dddd, 1H, H-4), 3.95 (ddd, 1H, H-5a), 3.87 (dd, 1H, H-5b), 2.09 (s, 3H, OAc), 1.29 (s, 9H, 3x Me) ppm;  $J_{2\text{Ar},3\text{Ar}}=J_{5\text{Ar},6\text{Ar}}= 8.9$ ,  $J_{1,2}= 2.1$ ,  $J_{1,4}= 1.7$ ,  $J_{2,3}= 10.3$ ,  $J_{2,4}= 1.8$ ,  $J_{3,4}= 1.7$ ,  $J_{3,5a}= 1.0$ ,  $J_{4,5b}= 8.9$ ,  $J_{4,5a}= 7.0$ ,  $J_{5a,5b}= 10.9$  Hz.

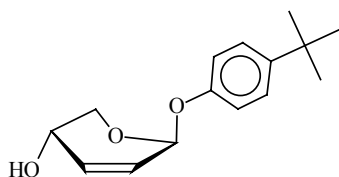
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.42$  (COO), 154.90, 139.61 (C-1Ar, C-4Ar), 130.08, 128.02 (C-2, C-3), 126.29, 116.17 (4x Ar), 92.41 (C-1), 64.79 (C-4), 60.19 (C-5), 34.17 ( $\underline{\text{CMe}}_3$ ), 31.50 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 20.95 (Me) ppm.

**84 $\beta$** :  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.05 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.22 (dd, 1H, H-3), 6.12 (dd, 1H, H-2), 5.74 (d, 1H, H-1), 5.04 (mc, 1H, H-4), 4.29 (ddd, 1H, H-5a), 3.92 (dd, 1H, H-5b), 2.13 (s, 3H, OAc), 1.31 (s, 9H, 3x Me) ppm;  $J_{2\text{Ar},3\text{Ar}}=J_{5\text{Ar},6\text{Ar}}= 8.9$ ,  $J_{1,2}= 2.5$ ,  $J_{2,3}= 10.1$ ,  $J_{3,4}= 4.4$ ,  $J_{4,5b}= 1.0$ ,  $J_{4,5a}= 2.8$ ,  $J_{5a,5b}= 13.2$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.67$  (COO), 154.85, 145.02 (C-1Ar, C-4Ar), 130.07, 125.65 (C-2, C-3), 126.32, 116.05 (4x Ar), 91.46 (C-1), 63.14 (C-4), 61.96 (C-5), 34.17 ( $\underline{\text{CMe}}_3$ ), 31.50 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 21.06 (Me) ppm.

#### 4'-*tert*-Butylphenyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (**85**)

Darstellung nach AAV-3: 3.051 g (10.50 mmol) **84 $\beta$**  in 70 ml wasserfreiem Methanol.



$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (248.32)  
Ber.: C 72.55 H 8.12  
Gef.: C 72.89 H 8.21  
farblose Kristalle

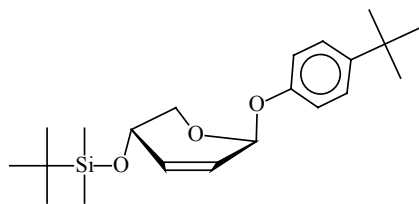
Ausbeute: 2.60 g (10.5 mmol, quant.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7.8$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); Schmp.: 91.4 °C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.02 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.27 (dd, 1H, H-3), 6.02 (dd, 1H, H-2), 5.64 (d, 1H, H-1), 4.21 (dd, 1H, H-5a), 3.98-3.75 (m, 2H, H-4, H-5b), 1.261 (s, 9H, 3x Me) ppm;  $J_{2\text{Ar},3\text{Ar}}=J_{5\text{Ar},6\text{Ar}}= 8.9$ ,  $J_{1,2}= 3.1$ ,  $J_{2,3}= 10.0$ ,  $J_{3,4}= 5.4$ ,  $J_{4,5a}= 2.5$ ,  $J_{5a,5b}= 12.5$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.97$ , 145.08 (C-1Ar, C-4Ar), 129.90, 127.73 (C-2, C-3), 126.40, 116.26 (4x Ar), 91.79 (C-1), 65.14 (C-5), 61.34 (C-4), 34.25 ( $\underline{\text{CMe}}_3$ ), 31.58 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ) ppm.

#### 4'-*tert*-Butylphenyl-4-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (**86**)

Eine Lösung von 1.952 g (7.86 mmol) **85**, 1.568 g (10.40 mmol) TBDMSCl und 1.10 g (16.2 mmol) Imidazol in wasserfreiem Dimethylformamid wird sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit Dichlormethan verdünnt und auf eisgekühlte verdünnte Natronlauge (2.5 %ig) gegossen, die organische Phase abgetrennt und viermal mit destilliertem Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.



$C_{21}H_{34}O_3$  (362.59)  
 Ber.: C 69.56 H 9.45  
 Gef.: C 69.66 H 9.84  
 gelblicher Sirup

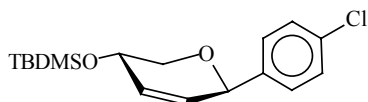
Ausbeute: 2.794 g (7.71 mmol, 98 %);  $[\alpha]_D^{20} = +31.6$  ( $c = 0.5$ ,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.32$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 7.05 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 6.14 (dd, 1H, H-3), 6.00 (dd, 1H, H-2), 5.65 (d, 1H, H-1), 4.20 (dd, 1H, H-5a), 4.05 (mc, 1H, H-4), 3.80 (ddd, 1H, H-5b), 1.22 (s, 9H, Ar-C(Me)<sub>3</sub>), 0.99 (s, 9H, Si-C(Me)<sub>3</sub>) 0.13 (s, 6H, 2x Si-Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.9$ ,  $J_{1,2} = 2.8$ ,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = 4.7$ ,  $J_{3,5b} = 1.3$ ,  $J_{4,5a} = 3.1$ ,  $J_{4,5b} = 1.3$ ,  $J_{5a,5b} = 12.2$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (50 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 156.20$ , 144.82 (C-1Ar, C-4Ar), 130.37, 127.71 (C-2, C-3), 126.79, 116.95 (C-2Ar, C-3Ar, C-5Ar, C-6Ar), 92.61 (C-1), 66.18 (C-5), 62.74 (C-4), 34.41 (Ar-CMe<sub>3</sub>), 31.90 (3x Me), 26.25 (3x Me), 18.53 (Si-CMe<sub>3</sub>), -4.19, -4.39 (2x Si-CH<sub>3</sub>) ppm

### 1'-(4-O-(tert-Butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-chlorbenzol (87a)

Darstellung nach AAV-10: 400 mg (1.10 mmol) **86** und 1.053 g (5.5 mmol) 1-Brom-4-chlorbenzol; die Durchführung der C-C-Kupplung erfolgt bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 10:1).



$C_{17}H_{25}O_2$  (324.92)  
 zähflüssiger Sirup

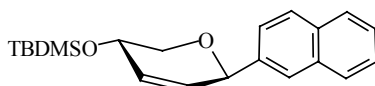
Ausbeute: 285 mg (0.88 mmol, 80 %);  $[\alpha]_D^{20} = +104.3$  ( $c = 0.2$ ,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 7.12$ , 7.01 (2x d, 2x 2H, 4x H-Ar), 5.78 (dddd, 1H, H-3), 5.47 (ddd, 1H, H-2), 4.76 (ddd, 1H, H-1), 4.35 (mc, 1H, H-4), 4.07 (ddd, 1H, H-5a), 3.51 (dd, 1H, H-5b), 0.94 (s, 9H, 3x Me), 0.03 (s, 3H, Si-Me), 0.00 (s, 3H, Si-Me), ppm;  $J_{1,2} = 2.3$ ,  $J_{1,3} = 2.3$ ,  $J_{1,4} = 2.3$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 1.8$ ,  $J_{3,4} = 1.9$ ,  $J_{3,5a} = 1.8$ ,  $J_{4,5a} = 5.6$ ,  $J_{4,5b} = 8.1$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 140.25$ , 134.07 (C-1Ar, C-4Ar), 130.83, 130.60 (C-2, C-3), 129.09, 129.03 (C-2Ar, C-3Ar, C-5Ar, C-6Ar), 76.10 (C-1), 70.32 (C-5), 64.14 (C-4), 26.23 (3x Me), 18.53 (CMe<sub>3</sub>), -4.29 (2x Me) ppm.

### 2'-(4-O-(tert-Butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-naphthalin (87b)

Darstellung nach AAV-10: 400 mg (1.10 mmol) **86** und 1.139 g (5.50 mmol) 2-Bromnaphthalin; die Durchführung der C-C-Kupplung erfolgt bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 60:1).



$C_{21}H_{28}O_2$  (340.54)  
 zähflüssiger Sirup

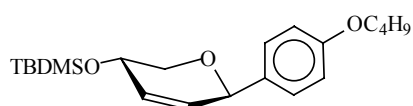
Ausbeute: 252 mg (0.74 mmol, 67 %);  $[\alpha]_D^{20} = +111.5$  (c = 0.2, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.71$ -7.56 (m, 4H, 4x H-Naphthyl), 7.43 (dd, 1H, H-Naphthyl), 7.24-7.17 (m, 2H, H-Naphthyl), 5.82 (dddd, 1H, H-3), 5.66 (ddd, 1H, H-2), 5.05 (ddd, 1H, H-1), 4.40 (mc, 1H, H-4), 4.13 (ddd, 1H, H-5a), 3.59 (dd, 1H, H-5b), 0.90 (s, 9H, 3x Me), 0.03 (s, 3H, Si-Me), 0.00 (s, 3H, Si-Me), ppm;  $J_{1,2} = 2.0$ ,  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 2.0$ ,  $J_{3,4} = 1.9$ ,  $J_{3,5a} = 1.0$ ,  $J_{4,5a} = 5.6$ ,  $J_{4,5b} = 8.6$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 139.23$ , 134.15 133.94, 131.16, 130.72, 128.76, 128.32, 126.71, 126.59, 126.43, 125.91. (Ar, C-2, C-3), 77.09 (C-1), 70.42 (C-5), 64.37 (C-4), 26.27 (3x Me), 18.53 (CMe<sub>3</sub>), -4.29 (2x Si-CH<sub>3</sub>) ppm.

### 1'-(4-O-(tert-Butyldimethylsilyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-butyloxybenzol (87c)

Darstellung nach AAV-10: 400 mg (1.10 mmol) **86** und 1.26 g (5.5 mmol) 1-Brom-4-butyloxybenzol. Die Durchführung der C-C-Kupplung erfolgt bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 35:1).



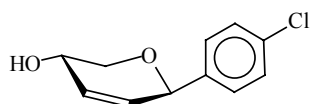
C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (362.59)  
zähflüssiger Sirup

Ausbeute: 238 mg (0.66 mmol, 60 %);  $[\alpha]_D^{20} = +152.9$  (c = 0.2, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7.12$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.67 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 5.69 (dddd, 1H, H-3), 5.53 (ddd, 1H, H-2), 4.81 (ddd, 1H, H-1), 4.26 (mc, 1H, H-4), 3.99 (ddd, 1H, H-5a), 3.48-3.42 (m, 3H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>, H-5b), 1.36 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.17 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.90 (s, 9H, 3x Me), 0.65 (t, 3H, Me), 0.03 (s, 3H, Si-Me), 0.00 (s, 3H, Si-Me) ppm;  $J_{Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,2} = 1.8$ ,  $J_{1,3} = 2.3$ ,  $J_{1,4} = 2.3$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{2,4} = 1.8$ ,  $J_{3,4} = 2.3$ ,  $J_{3,5a} = 1.3$ ,  $J_{4,5a} = 5.6$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

### 1'-(2,3-Dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-chlorbenzol (89a)

Desilylierung nach AAV-11 von 253 mg (0.78 mmol) **87a** mit 204 mg (0.65 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Diethylether, 1:1).



C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> (210.66)  
farbloser Sirup

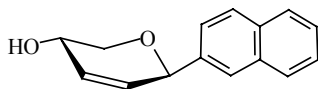
Ausbeute: 52 mg (0.25 mmol, 32 %);  $[\alpha]_D^{20} = +209.1$  (c = 0.2, Benzol)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.33$ , 7.28 (2x d, 2x 2H, 4x H-Ar), 6.10, 5.99 (2x ddd, 2x 1H, H-2, H-3), 5.12 (ddd, 1H, H-1), 4.21 (mc, 1H, H-4), 3.98 (dd, 1H, H-5a), 3.59 (dd, 1H, H-5b) ppm;  $J_{Ar} = 8.6$ ,  $J_{1,2} = 2.2$ ,  $J_{1,3} = 2.2$ ,  $J_{1,4} = 2.2$ ,  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 5.6$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.08$ , 134.02 (C-1Ar, C-4Ar), 130.89, 129.06 (C-2, C-3), 128.92, 128.68 (C-2Ar, C-3Ar, C-5Ar, C-6Ar), 74.54 (C-1), 68.08 (C-5), 62.53 (C-4) ppm.

**2'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-naphthalin (89b)**

Desilylierung nach AAV-11 von 212 mg (0.62 mmol) **87b** mit 163 mg (0.52 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Diethylether, 1:1).



$C_{15}H_{14}O_2$  (226.28)

Ber.: C 79.62 H 6.24

Gef.: C 78.90 H 6.29

farblose Kristalle

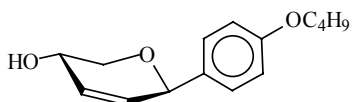
Ausbeute: 68 mg (0.30 mmol, 48 %); Schmp.: 112.5-113 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +253.2$  (c = 0.2, Benzol)

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.88$ -7.80 (m, 3H, 3x H-Naphthyl), 7.77 (s, 1H, H-1Naphthyl), 7.52-7.46 (m, 3H, 3x H-Naphthyl), 6.20-6.11 (m, 2H, H-3, H-2), 5.33 (bs, 1H, H-1), 4.24 (mc, 1H, H-4), 4.03 (dd, 1H, H-5a), 3.65 (mc, 1H, H-5b) ppm;  $J_{4,5a} = 4.1$ ,  $J_{4,5b} = 5.2$ ,  $J_{5a,5b} = 11.4$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 136.81$ , 133.17, 133.12, 131.35, 128.71, 128.40, 128.06, 127.68, 126.69, 126.23, 125.68, (C-Naphthyl, C-2, C-3), 75.25 (C-1), 67.96 (C-5), 62.69 (C-4) ppm.

**1'-(2,3-Dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-4'-butyloxybenzol (89c)**

Desilylierung nach AAV-11 von 199 mg (0.55 mmol) **87c** mit 144 mg (0.46 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Diethylether, 1:1).



$C_{15}H_{20}O_3$  (248.32)

Ber.: C 72.55 H 8.12

Gef.: C 72.12 H 8.13

farblose Kristalle

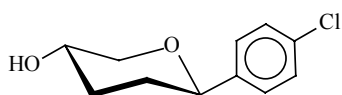
Ausbeute: 98 mg (0.39 mmol, 71 %); Schmp.: 105.0 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +196.1$  (c = 0.7, Benzol)

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.24$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.85 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 5.79, 5.67 (2x ddd, je 1H, H-2, H-3), 4.95 (ddd, 1H, H-1), .394-3.84 (m, 2H, H-4, H-5a), 3.61 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.44 (dd, 1H, H-5b); 1.55 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.33 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.82 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2Ar,3Ar} = J_{5Ar,6Ar} = 8.7$ ,  $J_{1,2} = 2.0$ ,  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,4} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{4,5b} = 5.5$ ,  $J_{5a,5b} = 10.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2, \beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2, Me} = 7.4$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 158.13$  (C-4Ar), 131.21, 130.18 (C-2, C-3), 127.94 (C-2Ar, C-6Ar), 127.71 (C-1Ar), 113.22 (C-3Ar, C-5Ar), 73.92 (C-1), 67.19, 66.18 (C-5,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 61.40 (C-4), 30.20 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 18.11 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 12.55 (Me) ppm.

**1'-(2,3-Didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-chlorbenzol (90a)**

Darstellung nach AAV-12: 31 mg (0.15 mmol) **89a** mit 43 mg (0.10 mmol) Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) und 25 mg (0.05 mmol) (Bis-(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid in 5 ml absoluten und entgasten Methanol unter Einwirkung eines Intensivrührers unter Wasserstoffatmosphäre. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 3:1).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> (212.68)

farblose Kristalle

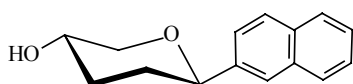
Ausbeute: 26 mg (0.12 mmol, 80 %); Schmp.: 101.3 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +34.1$  (c = 0.1, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.32$ -7.26 (m, 4H, 4x H-Ar), 4.27 (dd, 1H, H-1), 4.15 (ddd, 1H, H-5eq), 3.82 (dddd, 1H, H-4), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.22 (mc, 1H, H-3eq), 1.96 (dddd, 1H, H-2eq), 1.72-1.54 (m, 2H, H-2ax, H-3ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.7$ ,  $J_{1,2eq} = 2.0$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.2$ ,  $J_{2eq,3ax} = 3.1$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.1$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 6.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 140.54$ , 133.18 (C-1Ar, C-4Ar), 128.49, 127.22 (C-2Ar, C-3Ar, C-5Ar, C-6Ar), 78.54 (C-1), 73.06 (C-5), 66.04 (C-4), 33.21, 32.64 (C-2, C-3) ppm.

**2'-(2,3-Dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-naphthalin (90b)**

Darstellung nach AAV-12: 51 mg (0.23 mmol) **89b** mit 47 mg (0.11 mmol) Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) und 27 mg (0.05 mmol) (Bis-(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid in 5 ml absoluten und entgasten Methanol unter Einwirkung eines Intensivrührers unter Wasserstoffatmosphäre. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 3:1).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (228.29)

farblose Kristalle

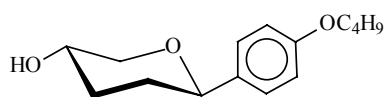
Ausbeute: 39 mg (0.17 mmol, 74 %); Schmp.: 102.7 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +49.9$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.84$ -7.80 (m, 4H, 4x H-Naphthyl), 7.49-7.43 (m, 3H, 3x H-Naphthyl), 4.47 (dd, 1H, H-1), 4.22 (ddd, 1H, H-5eq), 3.89 (dddd, 1H, H-4), 3.37 (dd, 1H, H-5ax), 2.27 (mc, 1H, H-3eq), 2.07 (dddd, 1H, H-2eq), 1.79 (dddd, 1H, H-2ax), 1.65 (dddd, 1H, H-3ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 11.2$ ,  $J_{1,2eq} = 2.2$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.7$ ,  $J_{2eq,3ax} = 4.1$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.2$ ,  $J_{2ax,3ax} = 11.2$ ,  $J_{2ax,3eq} = 3.6$ ,  $J_{3eq,3ax} = 12.0$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 4.6$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 139.44$ , 133.31, 132.93, 128.07, 127.99, 127.64, 126.05, 125.77, 124.45, 124.16, (C-Naphthyl), 79.37 (C-1), 73.18 (C-5), 66.22 (C-4), 33.38, 32.64 (C-2, C-3) ppm.

**1'-(2,3-Dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-butyloxybenzol (90c)**

Darstellung nach AAV-12: 74 mg (0.30 mmol) **89c** mit 64 mg (0.15 mmol) Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) und 37 mg (0.08 mmol) (Bis-(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid in 5 ml absoluten und entgasten Methanol unter Einwirkung eines Intensivrührers unter Wasserstoffatmosphäre. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 2:1).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (250.34)

Ber.: C 71.97 H 8.86

Gef.: C 71.94 H 8.91

farblose Kristalle

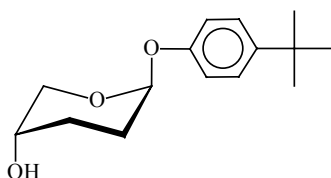
Ausbeute: 54 mg (0.22 mmol, 73 %); Schmp.: 98.0-99.4 °C;  $[\alpha]_D^{20} = +32.5$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (mc, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.86 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.24 (dd, 1H, H-1), 4.13 (ddd, 1H, H-5eq), 3.94 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.83 (dddd, 1H, H-4), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.22 (mc, 1H, H-3eq), 1.94 (dddd, 1H, H-2eq), 1.79-1.67 (m, 3H, β-CH<sub>2</sub>, H-2ax), 1.58 (dddd, 1H, H-3ax), 1.49 (mc, 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 0.96 (t, 3H, Me) ppm; J<sub>2Ar,3Ar</sub>=J<sub>5Ar,6Ar</sub>= 8.7, J<sub>1,2ax</sub>= 11.2, J<sub>1,2eq</sub>= 3.0, J<sub>2eq,2ax</sub>= 13.7, J<sub>2eq,3ax</sub>= 4.1, J<sub>2eq,3eq</sub>= 4.1, J<sub>2ax,3ax</sub>= 10.7, J<sub>3eq,3ax</sub>= 12.2, J<sub>3eq,4</sub>= 4.6, J<sub>3eq,5eq</sub>= 2.0, J<sub>3ax,4</sub>= 10.2, J<sub>4,5ax</sub>= 10.4, J<sub>4,5eq</sub>= 4.6, J<sub>5eq,5ax</sub>= 10.4, J<sub>α-CH<sub>2</sub>,β-CH<sub>2</sub></sub>= 6.6, J<sub>CH<sub>2</sub>,Me</sub>= 7.4 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.63 (C-4Ar), 133.90 (C-1Ar), 127.16 (C-2Ar, C-6Ar), 114.37 (C-3Ar, C-5Ar), 79.04 (C-1), 73.17 (C-5), 67.72 (α-CH<sub>2</sub>), 66.23 (C-4), 33.36, 32.35, 31.33 (C-2, C-3, β-CH<sub>2</sub>), 19.24 (γ-CH<sub>2</sub>), 13.85 (Me) ppm.

#### 4'-tert-Butylphenyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosid (91)

Darstellung nach AAV-12: 208 mg (0.84 mmol) **85β** mit 265 mg (0.60 mmol) Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) und 150 mg (0.30 mmol) (Bis-(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid in 5 ml absoluten und entgasten Methanol und 2 ml absoluten und entgasten Tetrahydrofuran unter Einwirkung eines Intensivrührers unter Wasserstoffatmosphäre. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 4:1).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (250.34)

Ber.: C 71.97 H 8.86

Gef.: C 71.59 H 8.89

farblose Kristalle

Ausbeute: 57 mg (0.23 mmol, 27 %);  $[\alpha]_D^{20} = -123.9$  (c = 0.4, MeOH); Schmp.: 86.7°C

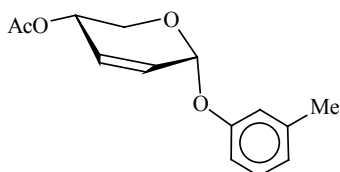
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>): δ = 7.24, 7.15 (2x d, 2x 2H, H-2Ar, H-3Ar, H-5Ar, H-6Ar), 5.28 (dd, 1H, H-1), 3.77 (dd, 1H, H-5ax), 3.32 (mc, 1H, H-4), 3.24 (ddd, 1H, H-5eq), 1.99-1.88 (m, 2H, H-2ax, H-3ax), 1.50, 1.41 (2x mc, 2H, H-2eq, H-3eq), 1.23 (s, 9H, C(Me)<sub>3</sub>) ppm; J<sub>2Ar,3Ar</sub>=J<sub>5Ar,6Ar</sub>= 8.9, J<sub>1,2ax</sub>= 2.5, J<sub>1,2eq</sub>= 2.5, J<sub>3,5eq</sub>= 2.5, J<sub>4,5ax</sub>= 2.0, J<sub>4,5eq</sub>= 2.5, J<sub>5ax,5eq</sub>= 12.2 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>): δ = 155.78, 144.67 (C-1Ar, C-4Ar), 126.79 (C-3Ar, C-5Ar), 116.66 (C-2Ar, C-6Ar), 96.92 (C-1), 65.92 (C-5), 64.83 (C-4), 34.41 (CMe<sub>3</sub>), 31.91 (3x Me), 25.83, 25.54 (C-2, C-3) ppm.

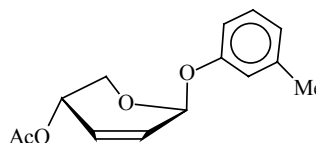


**3'-Methylphenyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (92 $\alpha$ ) und  
3'-Methylphenyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pent-2-eno-pyranosid (92 $\beta$ )**

Eine Lösung von 500 mg (2.50 mmol) **17** in 0.50 ml (0.52 g, 4.8 mmol) 3-Methylphenol wird 3 Stunden bei 120 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 150 ml Diethylether verdünnt und viermal mit Natriumhydroxidlösung (5 %) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das sirupöse Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1). Das Anomerenverhältnis der O-Glycoside beträgt ca. 1:3.



**92 $\alpha$** : C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.28)  
FABHRMS [m/z] 248.1047  
(248.1049 ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>)  
Ausbeute: 90 mg (0.36 mmol, 14 %)  
farbloser Sirup  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +72.1 (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)



**92 $\beta$** : C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.28)  
Ber.: C 67.73 H 6.50  
Gef.: C 67.63 H 6.55  
Ausbeute: 300 mg (1.21 mmol, 48 %)  
gelblicher Sirup  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +101.8 (c = 1.5, CHCl<sub>3</sub>)

**92 $\alpha$** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.18 (dd, 1H, H-5Ar), 6.90 (bs, 1H, H-2Ar), 6.86 (d, 1H, H-4Ar), 6.84 (d, 1H, H-6Ar), 6.08 (dddd, 1H, H-3), 6.00 (ddd, 1H, H-2), 5.63 (mc, 1H, H-1), 5.39 (dddd, 1H, H-4), 3.95 (ddd, 1H, H-5eq), 3.87 (dd, 1H, H-5ax), 2.34 (s, 3H, Me), 2.09 (s, 3H, OAc) ppm; J<sub>4Ar,5Ar</sub> = 7.9, J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.9, J<sub>1,2</sub> = 2.0, J<sub>1,3</sub> = 1.0, J<sub>2,3</sub> = 10.2, J<sub>2,4</sub> = 2.0, J<sub>3,4</sub> = 2.0, J<sub>3,5eq</sub> = 1.0, J<sub>4,5b</sub> = 8.9, J<sub>4,5a</sub> = 6.6, J<sub>5a,5b</sub> = 10.7 Hz.

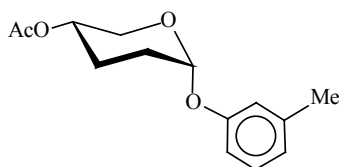
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.90 (COO), 157.55 (C-1Ar), 140.03 (C-3Ar), 130.50, 129.66, 128.40, 123.51, 117.79, 114.07 (C-2, C-3, 4x Ar), 92.70 (C-1), 65.17 (C-4), 60.66 (C-5), 21.92, 21.40 (2xMe) ppm.

**92 $\beta$** : <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.18 (dd, 1H, H-5Ar), 6.93 (mc, 1H, H-2Ar), 6.90 (d, 1H, H-4Ar), 6.84 (d, 1H, H-6Ar), 6.22 (dd, 1H, H-3), 6.17 (dd, 1H, H-2), 5.73 (d, 1H, H-1), 5.03 (dd, 1H, H-4), 4.26 (dd, 1H, H-5a), 3.93 (d, 1H, H-5b), 2.33 (s, 3H, Me), 2.11 (s, 3H, OAc) ppm; J<sub>4Ar,5Ar</sub> = 7.6, J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.6, J<sub>1,2</sub> = 3.0, J<sub>2,3</sub> = 10.2, J<sub>3,4</sub> = 5.1, J<sub>4,5a</sub> = 2.5, J<sub>5a,5b</sub> = 13.2 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.01 (COO), 157.52 (C-1Ar), 140.05 (C-3Ar), 130.42, 129.69, 126.13, 123.46, 117.65, 113.98 (C-2, C-3, 4x Ar), 91.71 (C-1), 63.48 (C-4), 62.42 (C-5), 21.92, 21.50 (2xMe) ppm.

**3'-Methylphenyl-4-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-glycero-pentopyranosid (93 $\alpha$ )**

Hydrierung nach AAV-2: 820 mg (3.30 mmol) **92 $\alpha$** , 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %), Lösungsmittel: 20 ml Ethylacetat/Ethanol (1:4). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:1).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250.30)

FABHRMS [m/z] 250.1211

(250.1205 ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>)

farbloser Sirup

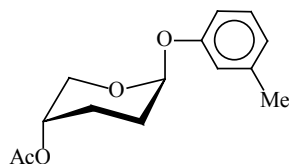
Ausbeute: 145 mg (0.58 mmol, 18 %); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +60.9 (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.17 (dd, 1H, H-5Ar), 6.87 (s, 1H, H-2Ar), 6.84 (d, 1H, H-4Ar), 6.81 (d, 1H, H-6Ar), 5.39 (dd, 1H, H-1), 4.88 (dddd, 1H, H-4), 3.76 (dd, 1H, H-5ax), 3.70 (dd, 1H, H-5eq), 2.33 (s, 3H, Me), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.02-1.85 (m, 4H, H-2ax, H-2eq, H-3ax, H-3eq) ppm; J<sub>4Ar,5Ar</sub> = 7.2, J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.2, J<sub>1,2eq</sub> = 2.6, J<sub>1,2ax</sub> = 2.6, J<sub>3eq,4</sub> = 4.8, J<sub>3ax,4</sub> = 8.0, J<sub>4,5eq</sub> = 4.8, J<sub>4,5ax</sub> = 8.0, J<sub>5eq,5ax</sub> = 11.2 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.40 (OAc), 156.68 (C-1Ar), 139.51 (C-3Ar), 129.18, 122.82, 117.23, 113.42 (4x Ar), 95.00 (C-1), 67.36 (C-4), 62.64 (C-5), 28.29 (C-2), 24.41 (C-3), 21.49 (OAc), 21.14 (Me) ppm.

### 3'-Methylphenyl-4-O-acetyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosid (93β)

Hydrierung nach AAV-2: 270 mg (1.09 mmol) **92β**, 5 mg Palladiumkatalysator (Pd/C 10 %), Lösungsmittel: 5 ml Ethylacetat/Ethanol (1:4). Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 5:1).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250.30)

FABHRMS [m/z] 250.1208

(250.1205 ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup>)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 152 mg (0.61 mmol, 56 %); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -60.0 (c = 0.8, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.17 (dd, 1H, H-5Ar), 6.89 (s, 1H, H-2Ar), 6.84 (d, 1H, H-4Ar), 6.82 (d, 1H, H-6Ar), 5.55 (mc, 1H, H-4), 4.90 (bs, 1H, H-1), 4.00 (dd, 1H, H-5ax), 3.68 (ddd, 1H, H-5eq), 2.32 (s, 3H, Me), 2.12 (s, 3H, OAc), 1.90-1.77 (m, 2H, H-2ax, H-3ax), 2.19-1.25 (m, 2H, H-3eq, H-2eq) ppm; J<sub>4Ar,5Ar</sub> = 7.6, J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.6, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.3, J<sub>4,5eq</sub> = 2.3, J<sub>4,5ax</sub> = 2.3, J<sub>5eq,5ax</sub> = 12.7 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.67 (COO), 156.84 (C-1Ar), 139.53 (C-3Ar), 129.20, 122.69, 117.09, 113.28 (4x Ar), 94.87 (C-1), 67.32 (C-4), 62.29 (C-5), 25.11 (C-2), 22.07 (C-3), 21.50, 21.30 (2xMe) ppm.

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-α-D-glycero-pentopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (94α) und

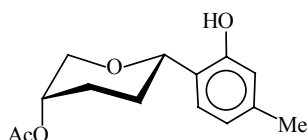
### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (94β)

Die anomeren O-Arylglycoside **93α** und **93β** werden getrennt der Umlagerungsreaktion unterzogen, wobei jeweils **94α** und **94β** als Reaktionsprodukte erhalten werden:

**93α**: 400 mg (1.60 mmol) werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Zum Reaktionsstart werden zwei Tropfen TMSOTf (0.02 M in Dichlormethan) zu der intensiv gerührten Lösung zugege-

ben. Nach 1, 2 und 4 Stunden wird jeweils ein weiterer Tropfen der Katalysatorlösung hinzugegeben. Nach der vollständigen Umsetzung des Eduktes (DC-Reaktionskontrolle) werden 2 ml Triethylamin zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).

**93β**: 80 mg (0.32 mmol) werden in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Zum Reaktionsstart wird ein Tropfen TMSOTf (0.02 M in Dichlormethan) zu der intensiv gerührten Lösung zugegeben. Nach 2 und 4 Stunden wird jeweils ein weiterer Tropfen der Katalysatorlösung hinzugegeben. Nach der vollständigen Umsetzung des Eduktes (DC-Reaktionskontrolle) werden 2 ml Triethylamin zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 7:1).



**94α**: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250.30)

gelblicher Sirup

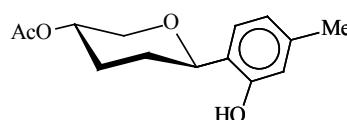
$[\alpha]_D^{20} = -46.7$  (c = 0.8, CHCl<sub>3</sub>)

Edukt **93α**:

Ausbeute: 58 mg (0.23 mmol, 14 %)

Edukt **93β**:

Ausbeute: 28 mg (0.11 mmol, 34 %)



**94β**: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (250.30)

gelblicher Sirup

$[\alpha]_D^{20} = +9.1$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

Edukt **93α**:

Ausbeute: 37 mg (0.15 mmol, 9 %)

Edukt **93β**:

Ausbeute: 18 mg (0.07 mmol, 22 %)

**94α**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.85 (s, 1H, Ar-OH), 6.87 (d, 1H, H-6Ar), 6.72 (s, 1H, H-3Ar), 6.65 (d, 1H, H-5Ar), 4.92 (mc, 1H, H-4), 4.57 (dd, 1H, H-1), 4.18 (ddd, 1H, H-5eq), 3.75 (dd, 1H, H-5ax), 2.30 (s, 3H, Me), 2.14 (s, 3H, OAc), 1.98-1.85 (m, 2H, H-2eq, H-3eq), 1.76-1.63 (m, 2H, H-2ax, H-3ax) ppm; J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.2, J<sub>1,2ax</sub> = 11.6, J<sub>1,2eq</sub> = 2.4, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.0, J<sub>4eq,5ax</sub> = 2.4, J<sub>4eq,5eq</sub> = 1.2, J<sub>5ax,5eq</sub> = 12.0 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.17 (COO), 156.21 (Ar-2), 139.53, 126.54, 122.77, 120.52, 117.83 (5x Ar), 80.63 (C-1), 69.81 (C-5), 66.55 (C-4), 26.94, 26.66 (C-2, C-3), 21.50, 21.30 (2xMe) ppm.

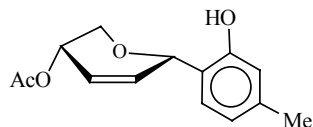
**94β**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.66 (s, 1H, Ar-OH), 6.85 (d, 1H, H-6Ar), 6.72 (s, 1H, H-3Ar), 6.65 (d, 1H, H-5Ar), 4.89 (mc, 1H, H-4), 4.56 (dd, 1H, H-1), 4.22 (ddd, 1H, H-5eq), 3.41 (dd, 1H, H-5ax), 2.28 (s, 3H, Me), 2.07 (s, 3H, OAc), 2.05-1.94 (m, 2H, H-2eq, H-3eq), 1.78-1.64 (m, 2H, H-2ax, H-3ax) ppm; J<sub>5Ar,6Ar</sub> = 7.6, J<sub>1,2ax</sub> = 8.8, J<sub>1,2eq</sub> = 4.0, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.0, J<sub>4,5ax</sub> = 10.4, J<sub>4,5eq</sub> = 4.4, J<sub>5ax,5eq</sub> = 10.4 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.21 (COO), 155.12 (Ar-2), 139.37, 126.60, 121.88, 120.62, 117.88 (5x Ar), 80.42 (C-1), 69.30 (C-5), 67.49 (C-4), 30.29, 28.90 (C-2, C-3), 21.07 (2xMe) ppm.

### 1'-(4-O-Acetyl-2,3-dideoxy-α-D-glycero-pent-2-enopyranosyl)-2'-hydroxy-4'-methylbenzol (**95**)

509 mg (2.05 mmol) **92β** werden in 75 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der intensiv gerührten Lösung wird langsam tropfenweise 0.1 ml Zinkdichloridetherat (2.2 M in Dichlormethan) zugegeben. Nach Entfernen der Kühlung werden weitere 0.1 ml der Katalysatorlösung

tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Triethylamin beendet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 4:1).



$C_{14}H_{16}O_4$  (248.28)

Ber.: C 67.73 H 6.50

Gef.: C 67.61 H 6.54

gelblicher Sirup

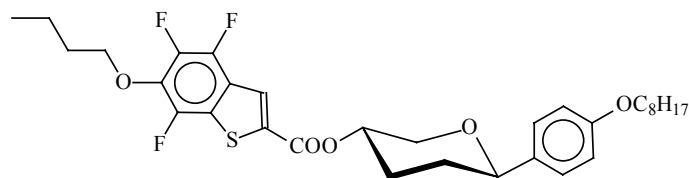
Ausbeute: 208 mg (0.84 mmol, 41 %);  $[\alpha]_D^{20} = -38.3$  ( $c = 0.1$ ,  $CHCl_3$ )

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.28 (s, 1H, OH), 6.93 (d, 1H, H-5Ar), 6.72 (s, 1H, H-3Ar), 6.68 (d, 1H, H-6Ar), 6.08 (ddd, 1H, H-3), 6.02 (dd, 1H, H-2), 5.19 (mc, 1H, H-1), 5.13 (mc, 1H, H-4), 4.20 (ddd, 1H, H-5a), 3.92 (dd, 1H, H-5b), 2.29 (s, 3H, Me), 2.15 (s, 3H, OAc) ppm;  $J_{5Ar,6Ar} = 7.6$ ,  $J_{1,2} = 1.5$ ,  $J_{1,3} = 1.5$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3,4} = 1.5$ ,  $J_{3,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5a} = 1.5$ ,  $J_{4,5b} = 2.0$ ,  $J_{5a,5b} = 12.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 170.54$  (COO), 155.50 (C-2Ar), 140.03 (Ar), 134.77 (C-2), 127.84 (C-5Ar), 122.15 (C-3), 120.88 (C-4Ar), 120.80 (Ar), 117.91 (C-3Ar), 76.87 (C-1), 67.97 (C-5), 63.98 (C-4), 21.18, 21.09 (2xMe) ppm.

#### 1'-(4-(4'',5'',7''-Trifluoro-6''-butyloxybenzo-[b]-thiophen-2''-carboxyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (96a)

Darstellung nach AAV-1: 31 mg (0.10 mmol) **83**, 29 mg (0.10 mmol) 4,5,7-Trifluoro-6-butyloxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure, 2 ml wasserfreies Dichlormethan, 1 eq DCC (21 mg, 0.10 mmol). Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan).



$C_{32}H_{39}F_3O_5S$  (592.72)

Ber.: C 64.85 H 6.63

Gef.: C 64.89 H 6.78

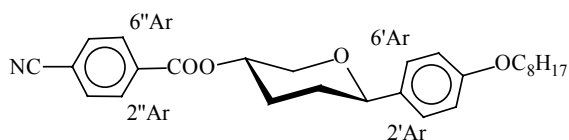
farblose Kristalle

Ausbeute: 41 mg (0.07 mmol, 70 %); **K** 80 **S<sub>A</sub>** 126 **Ch** 136 **Bp** 138 **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +3.2$  ( $c = 0.1$ ,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.09$  (d, 1H, H-2''Ar), 7.28 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.88 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.14 (dddd, 1H, H-4), 4.35 (mc, 1H, H-1), 4.33-4.26 (m, 3H, H-5eq,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>'), 3.95 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>''), 3.57 (dd, 1H, H-5ax), 2.40 (mc, 1H, H-3eq), 2.04 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.73 (m, 6H, H-2ax, H-3ax, 2x CH<sub>2</sub>), 1.45 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.26 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.99 (t, 3H, Me''), 0.89 (t, 3H, Me') ppm;  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.2$ ,  $J_{2'',F-4''} = 3.1$ ,  $J_{Ar'} = 8.6$ ,  $J_{\alpha-CH_2'',\beta-CH_2''} = 6.4$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 6.6$  Hz.

#### 1'-((4''-Cyanobenzoyloxy)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (96b)

Darstellung nach AAV-1: 50 mg (0.16 mmol) **83**, 25 mg (0.17 mmol) 4-Cyanobenzoesäure, 3 ml wasserfreies Dichlormethan, 1 eq DCC (35 mg, 0.17 mmol). Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan).

C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N (435.57)

Ber.: C 74.45 H 7.64 N 3.22

Gef.: C 74.21 H 7.65 N 3.13

farblose Kristalle

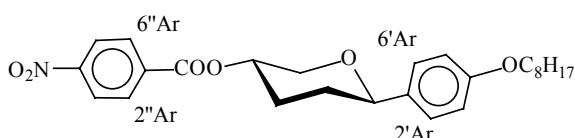
Ausbeute: 40 mg (0.09 mmol, 55 %); **K** 90.9 (**S<sub>A</sub>** 71.6 **TGB<sub>A</sub>** 75.2) **Ch** 158.1 (**Bp**) **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +23.6$  (c = 0.5, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.14 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.75 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.28 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.88 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.16 (dddd, 1H, H-4), 4.35 (dd, 1H, H-1), 4.29 (ddd, 1H, H-5eq), 3.95 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.55 (dd, 1H, H-5ax), 2.38 (mc, 1H, H-3eq), 2.04 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.78 (m, 2H, H-3ax, H-2ax), 1.77 (mc, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.45 (mc, 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 1.34-1.24 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.1$ ,  $J_{1,2eq} = 2.3$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.4$ ,  $J_{3ax,4} = 9.7$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 4.8$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.2$ ,  $J_{Ar''} = 8.6$ ,  $J_{Ar'} = 8.6$ ,  $J_{\alpha-CH_2, \beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2, CH_3} = 7.2$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.17 (COO), 158.78 (C-4'Ar), 133.96, 133.36 (C-1'Ar, C-1''Ar), 132.23, 130.16 (C-2''Ar, C-6'', C-3''Ar, C-5''Ar), 127.15 (C-2'Ar, C-6'Ar), 117.94, 116.53 (CN, C-4''Ar), 114.43 (C-3'Ar, C-5'Ar), 79.28 (C-1), 69.54 (C-4), 69.50, 68.06 (C-5, α-CH<sub>2</sub>), 32.11, 31.82, 29.64, 29.36, 29.26, 29.24, 26.04, 22.66 (C-3, C-2, 6x CH<sub>2</sub>), 14.10 (Me) ppm.

### 1'-((4''-Nitrobenzoyloxy)-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (96c)

Darstellung nach AAV-1: 51 mg (0.17 mmol) **83**, 27 mg (0.16 mmol) 4-Nitrobenzoesäure, 3 ml wasserfreies Dichlormethan, 1 eq DCC (35 mg, 0.17 mmol). Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N (455.55)

Ber.: C 68.55 H 7.30 N 3.07

Gef.: C 68.42 H 7.41 N 2.98

farblose Kristalle

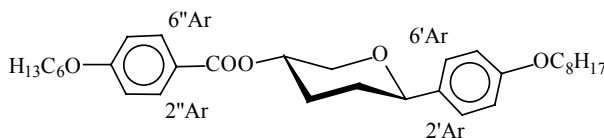
Ausbeute: 46 mg (0.10 mmol, 59 %); **K** 93.6 **Ch** 139.7 (**Bp**) **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +22.5$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.30 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 8.21 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.28 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.88 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.17 (dddd, 1H, H-4), 4.36 (dd, 1H, H-1), 4.30 (ddd, 1H, H-5eq), 3.94 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.57 (dd, 1H, H-5ax), 2.40 (mc, 1H, H-3eq), 2.06 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.78 (m, 2H, H-3ax, H-2ax), 1.77 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 1.34-1.24 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.2$ ,  $J_{1,2eq} = 2.2$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{3eq,5} = 10.4$ ,  $J_{4,5ax} = 10.4$ ,  $J_{4,5eq} = 4.8$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.4$ ,  $J_{Ar''} = 8.6$ ,  $J_{Ar'} = 8.6$ ,  $J_{CH_2, CH_3} = 6.9$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.93 (COO), 158.80 (C-4'Ar), 150.63 (C-4''Ar), 135.55 (C-1''Ar), 133.36 (C-1'Ar), 130.79 (C-2''Ar, C-6''), 127.16 (C-2'Ar, C-6'Ar), 123.60 (C-3''Ar, C-5''Ar), 114.45 (C-3'Ar, C-5'Ar), 79.30 (C-1), 69.72 (C-4), 69.49, 68.08 (C-5, α-CH<sub>2</sub>), 32.10, 31.82, 29.65, 29.37, 29.27, 29.25, 26.05, 22.66 (C-3, C-2, 6x CH<sub>2</sub>), 14.10 (Me) ppm.

**1'-((4''-Hexyloxybenzoyloxy)-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-octyloxybenzol (96d)**

Darstellung nach AAV-1: 50 mg (0.16 mmol) **83**, 36 mg (0.16 mmol) 4-Hexyloxybenzoesäure, 3 ml wasserfreies Dichlormethan, 1.4 eq DCC (46 mg, 0.16 mmol). Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.

C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> (510.72)

Ber.: C 75.26 H 9.08

Gef.: C 74.91 H 9.20

farblose Kristalle

Ausbeute: 28 mg (0.05 mmol, 31 %); **K** 69.5 **Ch** 137.3 (**BP**) **I**;  $[\alpha]_D^{20} = +21.1$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

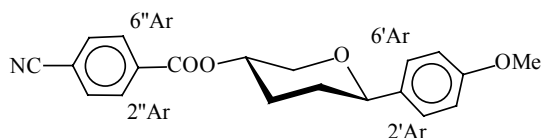
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.98 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.26 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.90 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.88 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), (dddd, 1H, H-4), 4.33 (dd, 1H, H-1), 4.28 (ddd, 1H, H-5eq), 4.01 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, 2H, α-CH<sub>2</sub>'), 3.53 (dd, 1H, H-5ax), 2.37 (mc, 1H, H-3eq), 2.01 (mc, 1H, H-2eq), 1.92-1.72 (m, 6H, H-3ax, H-3ax, β-CH<sub>2</sub>, β-CH<sub>2</sub>'), 1.50-1.40 (m, 4H, γ-CH<sub>2</sub>, γ-CH<sub>2</sub>'), 1.37-1.17 (m, 12H, 6x CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, 3H, Me'), 0.89 (t, 3H, Me) ppm; J<sub>1,2ax</sub> = 10.9, J<sub>1,2eq</sub> = 2.0, J<sub>3eq,4</sub> = 5.1, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.0, J<sub>3ax,4</sub> = 10.2, J<sub>4,5ax</sub> = 10.2, J<sub>4,5eq</sub> = 5.3, J<sub>5eq,5ax</sub> = 10.4, J<sub>Ar''</sub> = 8.6, J<sub>Ar'</sub> = 8.6, J<sub>α-CH<sub>2</sub>,β-CH<sub>2</sub></sub> = 6.6, J<sub>α-CH<sub>2</sub>',β-CH<sub>2</sub>'</sub> = 6.6 J<sub>CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub></sub> = 7.1, J<sub>CH<sub>2</sub>',CH<sub>3</sub>'</sub> = 7.1 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.61, 163.09 (COO, C-4''Ar), 158.71 (C-4'Ar), 133.75 (C-1'Ar), 131.65 (C-2''Ar, C-6''), 127.16 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.29 (C-1''Ar), 114.42, 114.08 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 79.33 (C-1), 69.92 (C-5), 68.25 (C-4), 68.19, 68.08 (2x α-CH<sub>2</sub>), 32.31, 31.83, 31.55, 29.85, 29.38, 29.28, 29.08, 26.05, 25.67, 22.67, 22.59 (C-2, C-3, 10x CH<sub>2</sub>), 14.11 (2x Me) ppm.

**1'-((4''-Cyanobenzoyloxy)-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97a)**

Darstellung nach AAV-1: 113 mg (0.54 mmol) **82**, 71 mg (0.48 mmol) 4-Cyanobenzoensäure, 100 ml wasserfreies Dichlormethan, 1 eq (101 mg, 0.49 mmol) DCC.

Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N (337.38)

farblose Kristalle

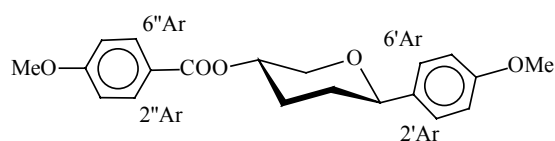
Ausbeute: 40 mg (0.12 mmol, 22 %);  $[\alpha]_D^{20} = +21.6$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>); **K** 152.8 **Ch** 190.8 **I**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.14 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.75 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.30 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.89 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.16 (dddd, 1H, H-4), 4.36 (dd, 1H, H-1), 4.29 (ddd, 1H, H-5eq), 3.81 (s, 3H, OMe), 3.56 (dd, 1H, H-5ax), 2.38 (mc, 1H, H-3eq), 2.05 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.78 (m, 2H, H-3ax, H-2ax) ppm; J<sub>1,2ax</sub> = 10.2, J<sub>1,2eq</sub> = 2.4, J<sub>3eq,4</sub> = 4.6, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.2, J<sub>3ax,4</sub> = 10.4, J<sub>4,5ax</sub> = 10.4, J<sub>4,5eq</sub> = 4.8, J<sub>5eq,5ax</sub> = 10.4, J<sub>Ar''</sub> = 8.8, J<sub>Ar'</sub> = 8.8 Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.18$  (COO), 159.20 (C-4'Ar), 133.96, 133.63 (C-1'Ar, C-1''Ar), 132.23, 130.17 (C-2''Ar, C-6'', C-3''Ar, C-5''Ar), 127.20 (C-2'Ar, C-6'Ar), 117.94, 116.55 (CN, C-4''Ar), 114.84 (C-3'Ar, C-5'Ar), 79.25 (C-1), 69.53 (C-4), 69.51, (C-5), 55.31 (OMe), 32.14, 29.64 (C-3, C-2) ppm.

### 1'-((4''-Methoxybenzoyloxy)-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97b)

Darstellung nach AAV-7: 70 mg (0.34 mmol) **82** in 0.5 ml wasserfreiem Pyridin, 380 mg (0.47 mmol) 4-Methoxy-benzoesäurechlorid in 1 ml wasserfreiem Dichlormethan. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 4:1), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (342.39)

Ber.: C 70.16 H 6.48

Gef.: C 69.69 H 6.48

farblose Kristalle

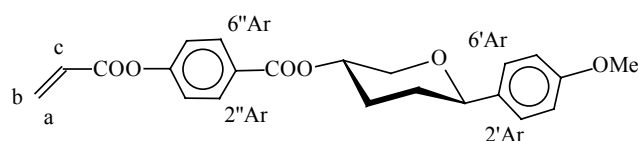
Ausbeute: 90 mg (0.26 mmol, 76 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18.8$  ( $c = 0.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **K** 117.8 **Ch** 175.2 **I**

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.04$  (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 7.35 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.97, 6.93 (2x d, 2x 2H, H-3'Ar, H-5'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 5.16 (dddd, 1H, H-4), 4.39 (dd, 1H, H-1), 4.34 (ddd, 1H, H-5eq), 3.91, 3.85 (2x s, 2x 3H, 2x OMe), 3.58 (dd, 1H, H-5ax), 2.42 (mc, 1H, H-3eq), 2.06 (mc, 1H, H-2eq), 1.96-1.80 (m, 2H, H-3ax, H-2ax) ppm;  $J_{1,2\text{ax}} = 10.1$ ,  $J_{1,2\text{eq}} = 1.8$ ,  $J_{3\text{eq},4} = 5.1$ ,  $J_{3\text{ax},4} = 10.2$ ,  $J_{3\text{eq},5\text{eq}} = 2.0$ ,  $J_{4,5\text{ax}} = 10.2$ ,  $J_{4,5\text{eq}} = 5.1$ ,  $J_{5\text{eq},5\text{ax}} = 10.4$ ,  $J_{\text{Ar}''} = 8.7$ ,  $J_{\text{Ar}'} = 8.7$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.55$ , 163.47 (C-4''Ar, COO), 159.12 (C-4'Ar), 133.98 (C-1'Ar), 131.69 (C-2''Ar, C-6''Ar), 127.22 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.58 (C-1''Ar), 113.80, 113.61 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 79.27 (C-1), 69.90 (C-5), 68.23 (C-4), 55.46, 55.30 (2x OMe), 32.32, 29.83 (C-2, C-3) ppm.

### 1'-((4''-Acryloyloxybenzoyloxy)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97c)

Darstellung nach AAV-1: 101 mg (0.48 mmol) **82**, 100 mg (0.52 mmol) 4-Acryloyloxybenzoesäure, 2 ml wasserfreies Dichlormethan, 1 eq. (100 mg, 0.48 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat, 8:1), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (382.41)

Ber.: C 69.10 H 5.80

Gef.: C 68.87 H 6.34

farblose Kristalle

Ausbeute: 181 mg (0.47 mmol, 98 %);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18.5$  ( $c = 1.9$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); **K** 45 **Ch** Zers. **I**

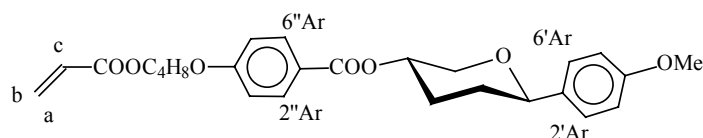
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.12$  (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.33 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 7.26 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.92 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.66 (dd, 1H, H-a), 6.36 (dd, 1H, H-c), 6.09

(dd, 1H, H-b), 5.17 (dddd, 1H, H-4), (dd, 1H, H-1), 4.32 (ddd, 1H, H-5eq), 3.83 (s, 3H, OMe), 3.57 (dd, 1H, H-5ax), 2.45 (mc, 1H, H-3eq), 2.05 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.78 (m, 2H, H-3ax, H-2ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.4$ ,  $J_{1,2eq} = 1.9$ ,  $J_{3eq,4} = 5.2$ ,  $J_{3ax,4} = 10.1$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.8$ ,  $J_{4,5ax} = 10.1$ ,  $J_{4,5eq} = 5.2$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.4$ ,  $J_{a,b} = 1.3$ ,  $J_{a,c} = 17.3$ ,  $J_{b,c} = 10.4$ ,  $J_{Ar''} = 6.9$ ,  $J_{Ar'} = 8.6$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.99$ , 163.89 (2x COO), 159.12, 154.36 (C-4'Ar, C-4''Ar), 133.89 (C-1'Ar), 133.25 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 131.26 (C-2''Ar, C-6''), 127.59 (C-1''Ar, C= $\underline{\text{C}}\text{H}$ -), 127.22 (C-2'Ar, C-6'Ar), 121.60 (C-3''Ar, C-5''Ar), 113.82 (C-3'Ar, C-5'Ar), 79.27 (C-1), 69.76 (C-5), 68.73 (C-4), 55.31 (OMe), 32.27, 29.75 (C-3, C-2) ppm.

### 1'-((4''-(Acryloyloxy-butoxy)-benzoyloxy)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97d)

Darstellung nach AAV-1: 99 mg (0.48 mmol) **82**, 250 mg (0.94 mmol) 4-(Acryloyloxybutoxybenzoesäure, 2 ml wasserfreies Dichlormethan, 2 eq. (200 mg, 0.96 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat, 12:1), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.



$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_7$  (454.52)

Ber.: C 68.71 H 6.65

Gef.: C 68.24 H 6.71

farblose Kristalle

Ausbeute: 99 mg (0.22 mmol, 46 %); **K** 102.8 **Ch** 127.8 (**BP(UV)**) **I**,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.9$  ( $c = 0.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

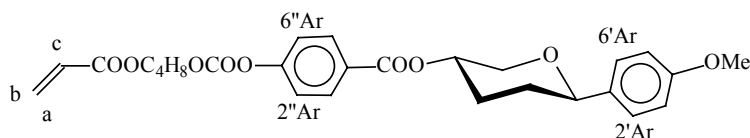
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98$  (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.30 (d, 2H, H-2'Ar, H-6'Ar), 6.91 (d, 2H, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.89 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.41 (dd, 1H, H-a), 6.12 (dd, 1H, H-c), 5.83 (dd, 1H, H-b), 5.11 (dddd, 1H, H-4), 4.34 (dd, 1H, H-1), 4.29 (ddd, 1H, H-5eq), 4.25 (t, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.06 (t, 2H,  $\delta\text{-CH}_2$ ), 3.81 (s, 3H, OMe), 3.54 (dd, 1H, H-5ax), 2.37 (mc, 1H, H-3eq), 2.01 (mc, 1H, H-2eq), 1.94-1.78 (m, 6H,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\gamma\text{-CH}_2$ , H-3ax, H-2ax) ppm;  $J_{1,2ax} = 9.9$ ,  $J_{1,2eq} = 1.6$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{4,5ax} = 10.7$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$ ,  $J_{a,b} = 1.5$ ,  $J_{a,c} = 17.3$ ,  $J_{b,c} = 10.2$ ,  $J_{Ar''} = 8.6$ ,  $J_{Ar'} = 8.6$ ,  $J_{\alpha,\beta} = 6.1$ ,  $J_{\delta,\gamma} = 5.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.99$ , 165.54 (2x COO), 162.81 (C-4''Ar), 159.12 (C-4'Ar), 133.97 (C-1'Ar), 131.69 (C-2''Ar, C-6''), 130.76 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 128.43 (C= $\underline{\text{C}}\text{H}$ -), 127.21 (C-2'Ar, C-6'Ar), 122.53 (C-1''Ar), 114.05, 113.79 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 79.28 (C-1), 69.90 (C-5), 68.22 (C-4), 67.49, 64.07 (2x  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 55.30 (OMe), 32.33, 29.83 (2x  $\text{CH}_2$ , C-2, C-3) ppm.

### 1'-((4''-(Acryloyloxy-butoxycarboxyl)-benzoyloxy)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97e)

Darstellung nach AAV-1: 188 mg (0.90 mmol) **82**, 556 mg (1.80 mmol) 4-(Acryloyloxybutoxycarboxyloxybenzoesäure, 15 ml wasserfreies Dichlormethan, 2 eq. (380 mg, 1.80 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat, 8:1), nachfolgende Umkristallisation aus Ethanol.



C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> (498.53)

Ber.: C 65.05 H 6.07

Gef.: C 64.48 H 5.77

farblose Kristalle

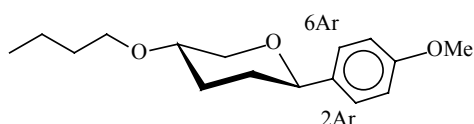
Ausbeute: 114 mg (0.23 mmol, 26 %);  $[\alpha]_D^{20} = +15.9$  (c = 0.7, CHCl<sub>3</sub>); **K 76 Ch Zers.**

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.06 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 7.33-7.25 (m, 4H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-2''Ar, H-6''Ar), 6.89 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 6.42 (dd, 1H, H-a), 6.13 (dd, 1H, H-c), 5.84 (dd, 1H, H-b), 5.14 (mc, 1H, H-4), 4.38-4.26 (m, 4H, H-1, H-5eq, α-CH<sub>2</sub>), 4.23 (t, 2H, δ-CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.54 (dd, 1H, H-5ax), 2.38 (mc, 1H, H-3eq), 2.02 (mc, 1H, H-2eq), 1.90-1.78 (m, 6H, β-CH<sub>2</sub>, γ-CH<sub>2</sub>, H-3ax, H-2ax) ppm; J<sub>4,5ax</sub> = 10.4, J<sub>5eq,5ax</sub> = 10.4, J<sub>a,b</sub> = 1.2, J<sub>a,c</sub> = 17.3, J<sub>b,c</sub> = 10.7, J<sub>Ar''</sub> = 8.6, J<sub>Ar'</sub> = 8.7, J<sub>δ,γ</sub> = 6.1 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 169.17, 164.89 (2x COO), 159.16, 154.36 (C-4'Ar, C-4''Ar), 152.97 (OCOO), 133.86 (C-1'Ar), 131.33 (C-2''Ar, C-6''), 130.86 (H<sub>2</sub>C=), 128.37 (C=C-H-), 127.91 (C-1''Ar), 127.21 (C-2'Ar, C-6'Ar), 120.97 (C-3''Ar, C-5''Ar), 113.82 (C-3'Ar, C-5'Ar), 79.26 (C-1), 69.73 (C-5), 68.77 (C-4), 68.53, 63.80 (2x α-CH<sub>2</sub>), 55.31 (OMe), 32.25, 29.74 (C-3, C-2), 25.33, 25.10 (2x CH<sub>2</sub>) ppm.

#### 1'-(4-Butoxy-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97f)

Darstellung nach AAV-13: 100 mg (0.48 mmol) **82** und 69 mg (0.50 mmol) 1-Brombutan, 100 mg (4.17 mmol) Natriumhydrid in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Reaktionsbedingungen: 48 h bei 70 °C. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol/Ethylacetat, 30:1).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (264.37)

Ber.: C 72.69 H 9.15

Gef.: C 72.44 H 9.27

gelblicher Sirup

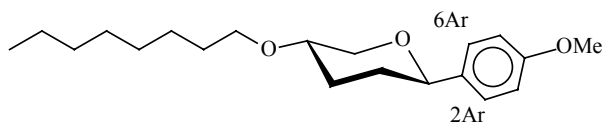
Ausbeute: 53 mg (0.20 mmol, 42 %);  $[\alpha]_D^{20} = +39.6$  (c = 0.3, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.26 (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.86 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), (dd, 1H, H-1), 4.20 (ddd, 1H, H-5eq), 3.79 (s, 3H, OMe), 3.41-3.56 (m, 3H, H-4, α-CH<sub>2</sub>), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.25 (mc, 1H, H-3eq), 1.94 (mc, 1H, H-2eq), 1.68 (dddd, 1H, H-3ax), 1.60-1.48 (m, 3H, β-CH<sub>2</sub>, H-2ax), 1.38 (mc 2H, γ-CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, 3H, Me) ppm; J<sub>1,2ax</sub> = 11.1, J<sub>1,2eq</sub> = 2.0, J<sub>2eq,3ax</sub> = 3.2, J<sub>2ax,3ax</sub> = 13.2, J<sub>3eq,3ax</sub> = 13.7, J<sub>3eq,5eq</sub> = 2.4, J<sub>3ax,4</sub> = 10.1, J<sub>4,5ax</sub> = 10.2, J<sub>4,5eq</sub> = 4.6, J<sub>5eq,5ax</sub> = 10.7, J<sub>Ar</sub> = 8.7, J<sub>CH<sub>2</sub>,Me</sub> = 7.1 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 159.01 (C-4Ar), 134.46 (C-1Ar), 127.15 (C-2Ar, C-6Ar), 113.73 (C-3Ar, C-5Ar), 79.34 (C-1), 73.28 (C-4), 71.27 (C-5), 68.77 (α-CH<sub>2</sub>), 55.28 (OMe), 32.65, 32.25, 30.66, 19.30 (C-3, C-2, 2x CH<sub>2</sub>), 13.91 (Me) ppm.

**1'-(4-Octyloxy-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97g)**

Darstellung nach AAV-13: 63 mg (0.30 mmol) **82** und 2 ml 1-Bromooctan, 25 mg (1.04 mmol) Natriumhydrid in 0.5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Reaktionsbedingungen: 24 h bei 90 °C. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 9:1).



$C_{20}H_{32}O_3$  (320.47)

gelblicher Sirup

Ausbeute: 31 mg (0.10 mmol, 33 %)

$[\alpha]_D^{20} = +24.3$  (c = 0.2,  $CHCl_3$ )

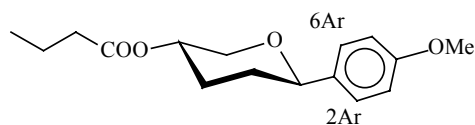
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.26$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.86 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), (dd, 1H, H-1), 4.21 (ddd, 1H, H-5eq), 3.79 (s, 3H, OMe), 3.41-3.56 (m, 3H, H-4,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 3.30 (dd, 1H, H-5ax), 2.25 (mc, 1H, H-3eq), (mc, 1H, H-2eq), 1.68 (dddd, 1H, H-3ax), 1.60-1.48 (m, 3H,  $\beta$ - $CH_2$ , H-2ax), 1.37-1.22 (m, 10H, 5x $CH_2$ ), 0.89 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2ax} = 10.3$ ,  $J_{1,2eq} = 2.0$ ,  $J_{2eq,3ax} = 3.6$ ,  $J_{2ax,3ax} = 11.2$ ,  $J_{3eq,3ax} = 13.7$ ,  $J_{3ax,4} = 11.2$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.6$ ,  $J_{4,5ax} = 10.4$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 11.2$ ,  $J_{Ar} = 8.7$ ,  $J_{CH_2,Me} = 6.9$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 159.01$  (C-4Ar), 134.45 (C-1Ar), 127.15 (C-2Ar, C-6Ar), 113.73 (C-3Ar, C-5Ar), 79.33 (C-1), 73.28 (C-4), 71.28 (C-5), 69.11 ( $\alpha$ - $CH_2$ ), 55.28 (OMe), 32.65, 31.84, 30.67, 30.18, 29.44, 29.28, 26.12, 22.67 (C-3, C-2, 6x  $CH_2$ ), 14.10 (Me) ppm.

**1'-(4-Propylcarboxyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-methoxybenzol (97h)**

Darstellung nach AAV-1: 50 mg (0.24 mmol) **82**, 42 mg (0.48 mmol) Butansäure, 4 ml wasserfreies Dichlormethan, 2 eq. (101 mg, 0.49 mmol) DCC.

Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether (50/70)/Ethylacetat, 4:1).



$C_{16}H_{22}O_4$  (278.35)

Ber.: C 69.04 H 7.97

Gef.: C 69.19 H 8.02

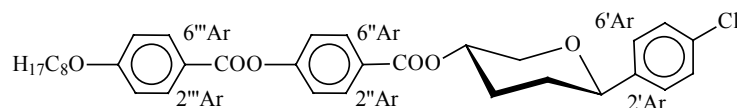
farblose Kristalle

Ausbeute: 57 mg (0.20 mmol, 83 %);  $[\alpha]_D^{20} = +31.7$  (c = 0.3,  $CHCl_3$ ); **K 46 (Ch -12) I**

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.26$  (d, 2H, H-2Ar, H-6Ar), 6.89 (d, 2H, H-3Ar, H-5Ar), 4.90 (dddd, 1H, H-4), 4.28 (dd, 1H, H-1), 4.15 (ddd, 1H, H-5eq), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.39 (dd, 1H, H-5ax), 2.29 (t, 2H,  $\beta$ - $CH_2$ ), 2.25 (mc, 1H, H-3eq), 1.96 (dddd, 1H, H-2eq), 1.78 (dddd, 1H, H-3ax), 1.72-1.60 (m, 3H,  $\gamma$ - $CH_2$ , H-2ax), 0.95 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{1,2ax} = 11.4$ ,  $J_{1,2eq} = 2.5$ ,  $J_{2eq,2ax} = 13.2$ ,  $J_{2eq,3ax} = 3.0$ ,  $J_{2eq,3eq} = 3.0$ ,  $J_{2ax,3ax} = 11.2$ ,  $J_{3eq,3ax} = 13.2$ ,  $J_{3eq,4} = 4.6$ ,  $J_{3ax,4} = 11.2$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{4,5ax} = 10.5$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.5$ ,  $J_{Ar} = 8.7$ ,  $J_{\beta-CH_2,\gamma-CH_2} = 7.6$ ,  $J_{\gamma-CH_2,Me} = 7.4$  Hz.

**1'-(4-(4''-(4'''-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy)-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-4'-chorbenzol (98a)**

Darstellung nach AAV-1: 10 mg (0.05 mmol) **90a**, 19 mg (0.05 mmol) **3**, 0.5 ml wasserfreies Dichlormethan, 1.8 eq. (18 mg, 0.09 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan).



$C_{33}H_{37}ClO_6$  (565.11)

Ber.: C 70.14 H 6.60

Gef.: C 69.58 H 6.64

farblose Kristalle

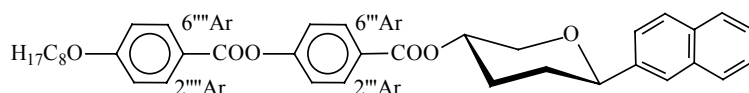
Ausbeute: 6 mg (0.01 mmol, 20 %);  $K_1$  112.5  $K_2$  116.8  $S_A$  187.4  $TGB_A$  187.5  $Ch$  223  $I$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +6.7^\circ$  ( $c = 0.1$ ,  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.14, 8.11$  (2x d, 2x 2H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.33-7.28 (m, 6H, H-2'Ar, H-3'Ar, H-5'Ar, H-6'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.98 (d, 2H, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 5.14 (dddd, 1H, H-4), 4.38 (dd, 1H, H-1), 4.32 (ddd, 1H, H-5eq), 4.05 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.55 (dd, 1H, H-5ax), 2.40 (mc, 1H, H-3eq), 2.04 (mc, 1H, H-2eq), 1.91-1.74 (m, 4H, H-2ax, H-3ax,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.40-1.24 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''Ar,3''Ar} = J_{5''Ar,6''Ar} = 8.7$ ,  $J_{2'''Ar,3'''Ar} = J_{5'''Ar,6'''Ar} = 8.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 6.9$ ,  $J_{1,2ax} = 10.7$ ,  $J_{1,2eq} = 2.5$ ,  $J_{3eq,4} = 4.5$ ,  $J_{3ax,4} = 10.7$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 163.81, 162.11$ , (2x COO, C-4'''Ar), 155.00 (C-4''Ar), 140.27, 133.77 (C-4'Ar, C-1'Ar), 132.40, 131.25 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar), 128.56 (C-3'Ar, C-5'Ar), 127.23 (C-2'Ar, C-6'Ar), 126.76 (C-1'Ar), 121.90 (C-3''Ar, C-5''Ar), 120.44 (C-1'''Ar), 114.10 (C-3'''Ar, C-5'''Ar), 78.79 (C-1), 69.69 (C-5), 68.43 (C-4,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.53, 31.81, 29.63, 29.33, 29.22, 29.09, 25.99, 22.66 (C-3, C-2, 6x CH<sub>2</sub>), 14.11 (Me) ppm.

**2'-(4-(4''-(4'''-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy)-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pentopyranosyl)-naphthalin (98b)**

Darstellung nach AAV-1: 60 mg (0.26 mmol) **82**, 96 mg (0.26 mmol) **3**, 1 ml wasserfreies Dichlormethan, 1.7 eq. (91 mg, 0.44 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Toluol/Ethylacetat, 7:1).



$C_{37}H_{40}O_6$  (580.72)

Ber.: C 76.53 H 6.94

Gef.: C 76.32 H 7.20

farblose Kristallplättchen

Ausbeute: 66 mg (0.11 mmol, 42 %);  $[\alpha]_D^{20} = +18.6$  ( $c = 0.4$ ,  $CHCl_3$ );  $K$  134.1  $Ch$  229.1  $I$

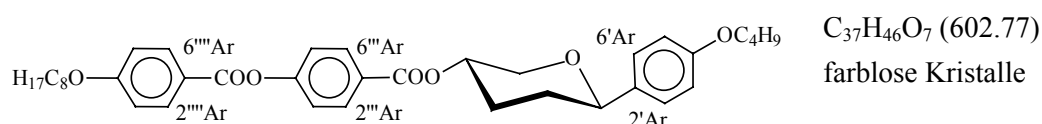
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.16$ -8.12 (m, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.86-7.81 (m, 4H, 4x H-Naphthyl), 7.52-7.44 (m, 3H, 3x H-Naphthyl), 7.31 (d, 2H, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.98 (d, 2H, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 5.21 (dddd, 1H, H-4), 4.58 (dd, 1H, H-1), 4.39 (ddd, 1H, H-5eq), 4.05 (t, 2H,

$\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.63 (dd, 1H, H-5ax), 2.44 (mc, 1H, H-3eq), 2.16 (mc, 1H, H-2eq), 1.99-1.87 (m, 2H, H-2ax, H-3ax), 1.83 (mc, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.48 (mc, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.39-1.25 (m, 8H, 4x CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}=8.8$ ,  $J_{2''' \text{Ar},3''' \text{Ar}}=J_{5''' \text{Ar},6''' \text{Ar}}=8.8$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2}=6.6$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}=6.9$ ,  $J_{1,2\text{ax}}=10.4$ ,  $J_{1,2\text{eq}}=2.1$ ,  $J_{3\text{eq},4}=5.1$ ,  $J_{3\text{ax},4}=10.2$ ,  $J_{3\text{eq},5\text{eq}}=2.2$ ,  $J_{4,5\text{ax}}=10.2$ ,  $J_{4,5\text{eq}}=5.1$ ,  $J_{5\text{eq},5\text{ax}}=10.7$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.11, 164.40, 163.80$  (2x COO, C-4'''Ar), 154.97 (C-4''Ar), 139.16, 133.21, 132.94 (C-2'Ar, C-4a'Ar, C-8a'Ar), 132.40, 131.26 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar), 128.16, 128.02, 127.67, 126.52, 126.10, 125.83, 124.53, 124.09 (C-1'Ar, C-3'Ar, C-4'Ar, C-5'Ar, C-6'Ar, C-7'Ar, C-8'Ar, C-1''Ar), 121.90 (C-3''Ar, C-5''Ar), 120.43 (C-1'''Ar), 114.41 (C-3'''Ar, C-5'''Ar), 79.62 (C-1), 69.79 (C-5), 68.64, 68.40 (C-4,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.52, 31.81, 29.78, 29.33, 29.23, 29.09, 25.98, 22.66 (C-3, C-2, 6x CH<sub>2</sub>), 14.10 (Me) ppm.

### 1'-(4-(4''-(4'''-Octyloxybenzoyloxy)-benzoyloxy)-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl)-4'-butoxybenzol (98c)

Darstellung nach AAV-1: 25 mg (0.10 mmol) **82**, 37 mg (0.10 mmol) **3**, 2 ml wasserfreies Dichlormethan, 1.7 eq. (35 mg, 1.7 mmol) DCC. Reinigung: Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan), anschließende Umkristallisation aus Methanol.



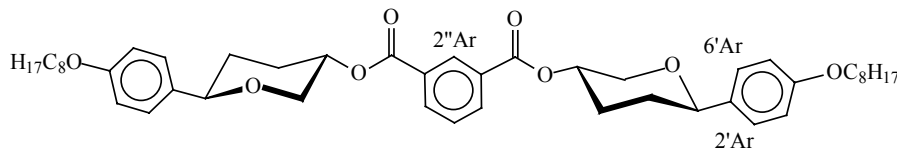
Ausbeute: 24 mg (0.04 mmol, 40 %); **K** 100.7 **TGB<sub>A</sub>** 116-119 **Ch** 231.5 **I**;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.5$  ( $c = 0.3$ , CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.16$ -8.09 (m, 4H, H-2''Ar, H-6''Ar, H-2'''Ar, H-6'''Ar), 7.30, 7.29 (2x d, 2x 2H, H-2'Ar, H-6'Ar, H-3''Ar, H-5''Ar), 6.98 (d, 2H, H-3'''Ar, H-5'''Ar), 6.88 (d, 2H, H-3'Ar, H-5'Ar), 5.15 (dddd, 1H, H-4), 4.35 (dd, 1H, H-1), 4.30 (ddd, 1H, H-5eq), 4.05, 3.96 (2x t, 2x 2H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.56 (dd, 1H, H-5ax), 2.39 (mc, 1H, H-3eq), 2.03 (mc, 1H, H-2eq), 1.93-1.72 (m, 6H, H-2ax, H-3ax, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.53-1.44 (m, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.40-1.25 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.97, 0.90 (2x t, 2x 3H, 2x Me) ppm;  $J_{2''\text{Ar},3''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{2'''\text{Ar},3'''\text{Ar}}=J_{5'''\text{Ar},6'''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{2''\text{Ar},3'''\text{Ar}}=J_{5''\text{Ar},6'''\text{Ar}}=8.7$ ,  $J_{\alpha\text{-CH}_2,\beta\text{-CH}_2}=6.7$ ,  $J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3}=6.9$ ,  $J_{1,2\text{ax}}=11.3$ ,  $J_{1,2\text{eq}}=2.0$ ,  $J_{3\text{eq},4}=5.1$ ,  $J_{3\text{ax},4}=10.2$ ,  $J_{3\text{eq},5\text{eq}}=2.0$ ,  $J_{4,5\text{ax}}=10.2$ ,  $J_{4,5\text{eq}}=5.1$ ,  $J_{5\text{eq},5\text{ax}}=10.5$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 165.11, 164.40, 163.80$  (2x COO, C-4'''Ar), 158.72 (C-4'Ar), 154.94 (C-4''Ar), 133.66 (C-1'Ar), 132.40, 131.24 (C-2''Ar, C-6''Ar, C-2'''Ar, C-6'''Ar), 127.55 (C-1''Ar), 127.18 (C-2'Ar, C-6'Ar), 121.87 (C-3''Ar, C-5''Ar), 120.47 (C-1'''Ar), 114.42, 114.40 (C-3'Ar, C-5'Ar, C-3'''Ar, C-5'''Ar), 79.09 (C-1), 69.77 (C-5), 68.69 (C-4), 68.40, 67.73 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.25, 31.80, 31.33, 29.78, 29.33, 29.23, 29.09, 25.99, 22.66, 19.25 (C-2, C-3, 8x CH<sub>2</sub>), 14.11, 13.86 (2x Me) ppm.

**Benzol-1',3'-dicarbonsäuredi-(4-((4''-octyloxyphenyl)-2,3-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosyl))-ester (99)**

Darstellung nach AAV-1: 173 mg (0.56 mmol) **82**, 47 mg (0.28 mmol) Isophthalsäure, 70 ml wasserfreies Dichlormethan, 203 mg (0.98 mmol) DCC. Reinigung: Umkristallisation aus Ethanol.



$C_{46}H_{62}O_8$  (743.00); Ber.: C 74.36 H 8.41; Gef.: C 74.18 H 8.42; farblose Kristalle; Ausbeute: 138 mg (0.19 mmol, 68 %);  $[\alpha]_D^{20} = +33.3$  (c = 0.1,  $CHCl_3$ ); Schmp.: 152 °C

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.66$  (t, 1H, H-2''Ar), 8.24 (dd, 2H, H-4''Ar, H-6''Ar), 7.55 (t, 1H, H-5''Ar), 7.29 (d, 4H, 2x H-2'Ar, 2x H-6'Ar), 6.88 (d, 4H, 2x H-3'Ar, 2x H-5'Ar), 5.18 (dddd, 2H, 2x H-4), 4.37 (mc, 2H, 2x H-1), 4.31 (ddd, 2H, 2x H-5eq), 3.95 (t, 4H, 2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.58 (dd, 2H, 2x H-5ax), 2.40 (mc, 2H, 2x H-3eq), 2.04 (mc, 2H, 2x H-2eq), 1.91-1.83 (m, 4H, 2x H-3ax, 2x H-2ax), 1.77 (mc, 4H, 2x  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.45 (mc, 4H, 2x  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 1.35-1.24 (m, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 6H, 2x Me) ppm;  $J_{2''Ar,4''Ar} = 1.5$ ,  $J_{2''Ar,6''Ar} = 1.5$ ,  $J_{4''Ar,5''Ar} = 7.6$ ,  $J_{5''Ar,6''Ar} = 7.6$ ,  $J_{2'Ar,3'Ar} = J_{5'Ar,6'Ar} = 8.7$ ,  $J_{3eq,4} = 5.1$ ,  $J_{3ax,4} = 10.2$ ,  $J_{3eq,5eq} = 2.0$ ,  $J_{4,5ax} = 10.2$ ,  $J_{4,5eq} = 5.1$ ,  $J_{5eq,5ax} = 10.7$ ,  $J_{\alpha-CH_2,\beta-CH_2} = 6.6$ ,  $J_{CH_2,Me} = 6.9$  Hz.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 165.00$  (2x COO), 158.76 (2x C-4'Ar), 134.01, 133.56 (2x C-1'Ar, C-4''Ar, C-6''Ar), 131.66, 130.80, 130.66, 128.65 (C-1''Ar, C-2''Ar, C-3''Ar, C-5''Ar), 127.18 (2x C-2'Ar, 2x C-6'Ar), 114.44 (2x C-3'Ar, 2x C-5'Ar), 79.33 (2x C-1), 69.68 (2x C-5), 69.09 (2x C-4), 68.08 (2x  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.24, 31.82, 29.74, 29.37, 29.25, 26.05, 22.66 (2x C-3, 2x C-2, 12x CH<sub>2</sub>), 14.11 (2x Me) ppm.

## 8 Literatur

- <sup>1</sup> O. Lehmann, Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, J. A. Barth, Leipzig, **1906**; Chem. Abstr. **1909**, 3, 208.
- <sup>2</sup> M. J. Vold, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1427-1432.
- <sup>3</sup> W. Groß, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 419-454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 388.
- <sup>4</sup> S. J. Singer und G. L. Nicolson, *Science* **1972**, 175, 720-731.
- <sup>5</sup> H. Keller und R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.
- <sup>6</sup> D. Demus, J. Goodby, G. Gray, H.-W. Spiess und V. Vill (Editors), *Handbook of Liquid Crystals*, 2<sup>nd</sup> Edition, VCH-Verlag, Weinheim, im Druck.
- <sup>7</sup> G. Gray und P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, John Wiley and Sons, New York, **1974**.
- <sup>8</sup> H. Ringsdorf, B. Schlarb und J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117-162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113.
- <sup>9</sup> F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**.
- <sup>10</sup> P. Boullanger, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 187, 275-312.
- <sup>11</sup> R. Virchow, *Virchows Arch.* **1854**, 6, 571-585.
- <sup>12</sup> P. Planer, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 118, 25-27.
- <sup>13</sup> a) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441;  
b) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472.
- <sup>14</sup> H. Kelker und B. Scheurle, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 903-904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 884.
- <sup>15</sup> M. Schadt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1213-1236.
- <sup>16</sup> a) H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 840-848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 816;  
b) A. Sirigu, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 15-36;  
c) E. Chiellini, G. Galli, F. Cioni und E. Dossi, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, 69, 51-64;  
d) E. Chiellini und G. Galli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 254, 17-36;  
e) H. N. Yoon, L. F. Charboneau und G. W. Calundan, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 206-214.
- <sup>17</sup> K. H. Etzbach, P. Delavier, K. Siemensmeyer, G. Wagenblast, L. Laupichler und V. Vill, Ger. Offen. DE-OS 4.342.280 (11.12.1993/14.06.1995); *Chem. Abstr.* **1995**, 123, 83352y.
- <sup>18</sup> P. Eckwald, C. Mandell und P. Solym, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 35, 519-528.
- <sup>19</sup> V. Vill, kumulative Habilitationsschrift, Quantifizierungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen flüssiger Kristalle, Hamburg, **1997**.
- <sup>20</sup> F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag Stuttgart, **1989**, 284.
- <sup>21</sup> *LiqCryst 2.1 Database - Database of Liquid Crystalline Compounds for Personal Computers*, V. Vill, Fujitsu Kyushu System (FQS) Ltd., Fukuoka, Japan, **1996**; LCI Publisher, Hamburg, **1996**.
- <sup>22</sup> E. Fischer und B. Helferich, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 383, 68-91.
- <sup>23</sup> G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 19, 172-173.
- <sup>24</sup> a) V. Vill, *Diplomarbeit*, Universität Münster, Fachbereich Physik, **1986**;  
b) P. Pudlo, J. Thiem, V. Vill, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1129-1135;  
c) V. Vill, F. Bachmann, J. Pelyvas, P. Pudlo und J. Thiem, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 213, 57-65.

- <sup>25</sup> a) V. Vill, H.-W. Tunger, K. Hensen, H. Stegemeyer und K. Diekmann, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 449-452;  
b) V. Vill, H.-W. Tunger und M. von Minden, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 739-745.
- <sup>26</sup> a) K. Siemensmeyer, V. Vill, A. Hartwig, G. Gesekus, (BASF-AG), Ger. Offen. DE-OS 4.408.414 (12.03.94/14.9.95); das Patent ist in den *CA* nicht eingetragen;  
b) P. Delavier, K. Siemensmeyer, V. Vill, A. Hartwig, G. Gesekus und H.-W. Tunger, (BASF-AG) Eur Pat. Appl. EP 630.892 (13.05.94/28.12.94); *Chem. Abstr.* **1995**, 123, 112073;  
c) V. Vill, A. Borwitzky und G. Gesekus, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3319, 105-108.
- <sup>27</sup> W. M. Ho, H. N. C. Wong, L. Navailles, C. Destrade und H. T. Nguyen, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7373-7388.
- <sup>28</sup> E. Smits, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellogg und H. A. van Doren, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 185-200.
- <sup>29</sup> R. Miethchen und C. Zur, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 189-195.
- <sup>30</sup> G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)*, **1922**, 18, 273-277.
- <sup>31</sup> a) G. Heppke, D. Löttsch und F. Östreicher, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41a, 1214-1218;  
b) V. Vill, F. Fischer und J. Thiem, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43a, 1119-1125.
- <sup>32</sup> W. Kuczynski und H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70, 123-126.
- <sup>33</sup> V. Vill, H.-W. Tunger und D. Peters, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 547-552.
- <sup>34</sup> H. Stegemeier und K. J. Mainusch, *Naturwiss.* **1971**, 58, 599-602.
- <sup>35</sup> J. E. Adams und W. E. L. Haas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 16, 33-37.
- <sup>36</sup> D. Vorländer, F. Janecke, *Z. Phys. Chem.* **1913**, 85, 697-700.
- <sup>37</sup> G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladie, G. P. Spada und R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7318-7321.
- <sup>38</sup> G. Gottarelli, G. P. Spada, K. Seno, S. Hagishita und K. Kuriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 1607-1608.
- <sup>39</sup> G. Gottarelli, G. P. Spada, D. Varech und J. Jacques, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 29-35.
- <sup>40</sup> W. H. Pirkle und P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1379-1382.
- <sup>41</sup> G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, B. Samori, A. Forni, G. Solladie und M. Hibert, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1337-1344.
- <sup>42</sup> G. Gottarelli und G. P. Spada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 123, 377-388.
- <sup>43</sup> I. Dierking, F. Giebelmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zschke und W. Kuczynski, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49a, 1081-1086.
- <sup>44</sup> a) G. W. Gray und D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 34, 211-217;  
b) J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 307-318;  
c) A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring und J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 805-810.
- <sup>45</sup> H. Baessler und M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 631-637.
- <sup>46</sup> P. N. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 8, 315-326.
- <sup>47</sup> W. Klyne und V. Prelog, *Experientia* **1960**, 16, 521-568.
- <sup>48</sup> E. Fischer und K. Zach, *Chem. Zentralblatt* **1913 I**, 1968-1969.
- <sup>49</sup> R. J. Ferrier, N. Prasad, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 570-575.
- <sup>50</sup> R. Steinsträßer und L. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 22, 1921-1924.
- <sup>51</sup> H.-W. Tunger, *Dissertation*, Hamburg **1995**.

- <sup>52</sup> a) H.-J. Altenbach, D. Szewczyk und E. Poetsch, *Patent Ger. Offen.* (22.7. '93/15.1 '92) DE 4200819 A1, **1993**; *Chem. Abstr.* **1994**, 120, 121379k;  
b) H. Stegemeyer, R. Meister, H.-J. Altenbach und D. Szewczyk, *Liq Cryst.* **1993**, 14, 1007-1018; *Chem. Abstr.* **1993**, 119, 239167x.
- <sup>53</sup> E. Smits, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellog, H. A. van Doren, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 427-432.
- <sup>54</sup> E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 196-210.
- <sup>55</sup> H. Lohaus und O. Widmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 520, 301-304.
- <sup>56</sup> M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **1972**, 21, 473-475.
- <sup>57</sup> H. A. Staab und A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1275-1297.
- <sup>58</sup> A. Hassner und V. Alexianian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4475-4478.
- <sup>59</sup> E. Haslam, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2409-2433.
- <sup>60</sup> D. M. Clode, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 491-513.
- <sup>61</sup> G. Gesekus, V. Vill, F. Prechtel, F. Meyer, S. Haremza und R. Parker, (BASF-AG) Eur Pat. Appl. EP 00120067.4-2117 (12.10.99/15.09.2000).
- <sup>62</sup> V. Vill, H.-W. Tunger und M. Paul, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2283-2290.
- <sup>63</sup> a) W. Weißflog und D. Demus, *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 275-284;  
b) S. Diele, W. Weißflog, G. Pelzl, H. Manke und D. Demus, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 101-105;  
c) W. Weißflog, D. Demus, S. Diele, P. Nitschke und W. Wedler, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 111-122;  
d) C.T. Imrie und L. Taylor, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 1-10;  
e) G.S. Attard und C.T. Irmie, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 387-390.
- <sup>64</sup> a) M. Gehrke und F. Obst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 1724-1729.  
b) B. Helferich und M. Gindy, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1488-1491.
- <sup>65</sup> a) M. Gehrke und F. X. Aichner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 918-922;  
b) J. Meisenheimer und H. Jung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 1462-1465;  
c) H. G. Fletcher, Jr und C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 3682-3688.
- <sup>66</sup> A. Schütze, *Dissertation*, Hamburg **1995**.
- <sup>67</sup> W. Roth und W. Pigman, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, 2, 405-408.
- <sup>68</sup> a) L. Somsak und I. Nemeth, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, 12, 679-684;  
b) G. Kovacs, J. Gyarmati, L. Somsak und K. Micskei, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1293-1296.
- <sup>69</sup> R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5443-5449.
- <sup>70</sup> a) E. Fischer und H.O.L. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 1138-1148;  
b) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 2875-2891.
- <sup>71</sup> E.M. Howells und G.T. Newbold, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4592-4954.
- <sup>72</sup> R. Geiger, G. Jäger, A. Volk und W. Siedel, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2189-2196.
- <sup>73</sup> K. H. Bell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2263-2264.
- <sup>74</sup> N. Kunesch, C. Miet und J. Poisson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 31, 3569-3572.
- <sup>75</sup> A. A. Chalmers und R. H. Hall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1974**, 728-732.
- <sup>76</sup> R. J. Ferrier und G. H. Sankey, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 2345-2349.
- <sup>77</sup> a) P. Salvadori, C. Bertucci, D. Pini und G. Zullino, *Carbohydr. Res.* **1987**, 167, 9-17;  
b) G. Snatzke, Z. Raza, I. Habus und V. Sunjic, *Carbohydr. Res.* **1988**, 182, 179-196. (Bei der Kennzeichnung der Rotamere der Verbindung 3b dieser Veröffentlichung wurden offensichtlich die Abbildungen von Rotamer A und B vertauscht.)



- <sup>78</sup> a) L. Hough und A. C. Richardson, in S. Coffey (Ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2. Aufl., Vol. 1F, Elsevier, Amsterdam, **1967**, 87-112;  
b) J. Angyal, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 172-182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 157-166.
- <sup>79</sup> V. Vill, M. v. Minden und D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 893-899.
- <sup>80</sup> a) Z. Benko, B. F. Reid, P. S. Mariano und A. L. J. Beckwith, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2066-2072;  
b) G. Gryniewicz, *Carbohydr. Res.* **1984**, *128*, C-9-C-10;  
c) M. Watanabe, K. Hishinuma, Y. und T. Sakakibara, *20<sup>th</sup> International Carbohydrate Symposium*, **B-221**-Poster, Hamburg/Germany, 27.8.-1.9.2000.
- <sup>81</sup> a) S. Danishefsky, S. DeNinno und P. Lartey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2082-2089;  
b) S. Danishefsky und J. F. Kerwin, Jr., *J. Org. Chem.* **1982**, *74*, 3805-3806;  
c) J. Herscovici, K. Muleka, L. Boumaiza und K. Antonakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1995-2009.
- <sup>82</sup> A. Haque, J. Panda und S. Gosh, *Indian J. Chem. Sect. B* **1999**, *38*, 8-9; *Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 31853h.
- <sup>83</sup> a) V. Sunjic, I. Habus und G. Snatzke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 295-304;  
b) R. U. Lemieux und J. C. Martin, *Carbohydr. Res.* **1970**, *13*, 139-161.
- <sup>84</sup> P. Berdague und J. P. Bayle, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 667-674.
- <sup>85</sup> a) M. Brakta, P. Lhoste und D. Sinou, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1890-1896;  
b) R. J. Ferrier, W. G. Overend und A. E. Ryan, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3667-3670.
- <sup>86</sup> a) H. S. EL Khadem und D. Matsuura, *Carbohydr. Res.* **1979**, *75*, 331-334;  
b) A. Hartwig, Dissertation, Hamburg **1994**.
- <sup>87</sup> a) G. Gryniewicz und A. Zamojski, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 1024-1027;  
b) M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545-8599.
- <sup>88</sup> I. D. Blackburne, P. M. Fredericks und R. D. Guthrie, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 381-391.
- <sup>89</sup> G. Pelzl, S. Diele und W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707-724.
- <sup>90</sup> a) E. Schröter, Dissertation, Halle/S. **1925**;  
b) D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *65*, 2831-2835.
- <sup>91</sup> D. Vorländer und A. Apel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 1101-1109.
- <sup>92</sup> a) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa und H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231-1233;  
b) G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Löttsch, S. Rauch und N. K. Sharma, *Freiburger Arbeitstagung Flüssige Kristalle* **1997**, Freiburg, (Poster P70).
- <sup>93</sup> D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova und D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924-1927.
- <sup>94</sup> I. Dierking, persönliche Mitteilung; I. Dierking, G. Gesekus, V. Vill, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>95</sup> H. M. v. Minden, Diplomarbeit, Hamburg **1996**.
- <sup>96</sup> a) R. N. Farr, R. A. Outten, J. C.-Y. Cheng und G. D. Daves, Jr., *Organometallics* **1990**, *9*, 3151-3156;  
b) I. Arai, T. D. Lee, R. Hanna und G. D. Daves, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 742-747;  
c) J. C.-Y. Cheng und G. D. Daves, Jr., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3083-3090;  
d) V. Bellosta, S. Czernecki, D. Avenel, S. El Bahij und H. G. Pandraud, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1364-1368.
- <sup>97</sup> a) E. Dubois, J.-M. Beau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1191-1192;

- b) E. Dubois, J.-M. Beau, *Carbohydr. Res.* **1992**, 228, 103-120;
- c) R. W. Friesen, C. F. Sturino, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2572-2576.
- <sup>98</sup> C. Moineau, V. Bollitt und D. Sinou, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 582-591.
- <sup>99</sup> D. S. Brown, M. Bruno, R. J. Davenport und S. V. Ley, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4293-4308.
- <sup>100</sup> G. Casiraghi, M. Cornia, G. Rassu, L. Zetta, G. G. Fava und M. F. Belicchi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3323-3326.
- <sup>101</sup> N. G. Ramesh und K. K. Balasubramanian, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 3061-3064.
- <sup>102</sup> a) T. Kuribayashi, N. Ohkawa und S. Satoh, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4537-4540;
- b) T. Hosoya, E. Takashiro, T. Matsumoto und K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1004-1015.
- <sup>103</sup> a) T. Kuribayashi, N. Ohkawa und S. Satoh, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4541-4542;
- b) T. Kuribayashi, Y. Mizuno, S. Gohya und S. Satoh, *J. Carbohydr. Chem.* **1999**, 18, 371-382;
- c) J. A. Mahling und R. R. Schmidt, *Synthesis* **1993**, 325-328;
- d) T. Kometami, H. Kondo, und Y. Fujimori, *Synthesis* **1988**, 1005-1007;
- e) K. Toshima, G. Matsuo und M. Nakata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 997-998;
- f) K. Toshima, G. Matsuo und K. Tatsuta, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2175-2178;
- g) K. Toshima, G. Matsuo M. Nakata, T. Ishizuka und M. Kinoshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1641-1642;
- h) T. Matsumoto, T. Hosoya und K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4629-4632;
- i) T. Matsumoto, M. Katsuki, H. Jona und K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6185-6188.
- <sup>104</sup> J. M. Beau und T. Gallagher, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 187, 1-54.
- <sup>105</sup> E. Wiczorek, Diplomarbeit, Hamburg **1994**.
- <sup>106</sup> A. Rosenthal und J. N. C. Whyte, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2245-2249.
- <sup>107</sup> M. Bergmann, W. Breuers, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 470, 51-61.
- <sup>108</sup> a) M. Bergmann, M. Kobel, H. Schotte, E. Rennert und S. Ludewig, *Liebigs Ann. Chem.* **1923**, 434, 99-105;
- b) H. H. Baer, L. Siemsen, J. Defaye und K. Burak, *Carbohydr. Res.* **1984**, 134, 49-61.
- <sup>109</sup> S. Y. K. Tam und B. Fraser-Reid, *Carbohydr. Res.* **1975**, 45, 29-43.
- <sup>110</sup> Y. Jiang und M. Isobe, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2877-2891.
- <sup>111</sup> M. Brakta, R. N. Farr, B. Chaguir, G. Massiot, C. Lavaud, W. R. Anderson Jr., D. Sinou und G. D. Doyle Jr., *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2992-2998.
- <sup>112</sup> R. J. Ferrier, *J. Chem. Soc* **1961**, 2325-2330.
- <sup>113</sup> a) J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak und S. Patel, *Nature* **1989**, 337, 449-452;
- b) J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak und S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8119-8125.
- <sup>114</sup> G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- <sup>115</sup> H.-H. Deutscher, H.-M. Vorbrodts und H. Zaskhe, *Z. Chem.* **1981**, 21, 9-19.
- <sup>116</sup> G. Heppke, D. Löttsch und F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41a, 1214-1218.
- <sup>117</sup> H. G. Kuball, T. Müller, H. Bruening und A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **1995**, A261, 205-216.
- <sup>118</sup> B. Bertini, G. Gesekus, C. Moineau, D. Sinou und V. Vill, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 375-381.

- <sup>119</sup> G. Casiraghi, M. Cornia, L. Colombo, G. Rassu, L. Zetta, G. G. Fava und M. F. Belicchi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5549-5552.
- <sup>120</sup> D. Szewczyk, Dissertation, Paderborn **1991**.
- <sup>121</sup> G. Gesekus, Diplomarbeit, Hamburg **1996**.
- <sup>122</sup> C. Earborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43-57.
- <sup>123</sup> J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- <sup>124</sup> D. Sinou, C. Moineau und B. Bertini, persönliche Mitteilung.
- <sup>125</sup> R. Glaser, S. Geresh und J. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 355-360.
- <sup>126</sup> M. Tashiro, S. Mataka, M. Mukumoto, H. Tsuzuki, V. Vill, G. Gesekus, T. Thiemann und K. Siemensmeyer, DE 19.630.068 (25.7.96), *Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 134811k;
- <sup>127</sup> z.B.: a) M. Kodaka, S. N. Shah, Takenori Tomohiro und N. K. Chudgar, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1219-1223;
- b) M. A. Morsy, G. A. Oweimreen und A. M. Al-Tawfiq, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3684-3691;
- c) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spieß und V. Vill (Editors), *Physical Properties of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**;
- d) Nina Huck, Dissertation, Groningen **1997**.
- <sup>128</sup> V. Vill, persönliche Mitteilung.
- <sup>129</sup> MOPAC97, J. J. P. Stewart and FUJITSU Limited, Makuhari System Laboratory, 1-9-3 Nakase, Mihama-ku, Chib-shi, Chiba 261-8588, Japan.
- <sup>130</sup> M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, und J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- <sup>131</sup> M. J. S. Dewar, E. F. Healy, A. Holder und Y.-C. Yuan, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 541-542.
- <sup>132</sup> J. Baker, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 385-395.
- <sup>133</sup> a) D. E. Martire, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst, G. W. Gray, (Editors); Acad. Press.: London, **1979**;
- b) M. D. Croucher und D. J. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1981**, *77*, 1237-1248;
- c) G. F. Pedulli, C. Zannoni und A. Alberti, *J. Magn. Reson.* **1973**, *10*, 372-379;
- d) B. Samori, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 375-378;
- e) A. Loewenstein und M. Brenman, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 340;
- f) K. S. Chu, N. K. Ailawadi und D. S. Moroi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *38*, 45-52;
- g) M. E. Moseley und A. Loewenstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *90*, 117-144.
- <sup>134</sup> a) R. G. Weiss, R. G. Zimmermann und J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5264-5271;
- b) B. Samori, P. De Maria, A. Lodi, F. Rustichelli und G. Torquati, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 653-656.
- <sup>135</sup> C. Weygand und R. Gabler, *Z. Phys. Chem.* **1940**, *B46*, 270-275.
- <sup>136</sup> S. M. Kelly und R. Buchecker, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 461-466.
- <sup>137</sup> G. R. Gray und R. Barker, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2764-2768.
- <sup>138</sup> R. U. Lemieux und J. C. Martin, *Carbohydr. Res.* **1970**, *13*, 139-161.
- <sup>139</sup> R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4427-4439.
- <sup>140</sup> C. Bertucci, P. Salvadori, G. Zullino, D. Pini, W. C. Johnson, *Carbohydr. Res.* **1986**, *149*, 299-308.
- <sup>141</sup> U. Spohr, M. Bach und R. G. Spiro, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1919-1927.
- <sup>142</sup> C. S. Hudson und J. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1915**, *37*, 2748-2753.

- <sup>143</sup> M. G. Banwell, C. De Savi, D. C. R. Hockless, S. Pallich und K. G. Watson, *Synlett.* **1999**, 885-888.
- <sup>144</sup> P. L. Durette und D. Horton, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2658-2669.
- <sup>145</sup> J. H. P. Pollon, G. Llewellyn und J. M. Williams, *Synthesis* **1989**, *10*, 758-759.
- <sup>146</sup> W. G. Overend, F. Shafizadeh und M. Stacey, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1027-1029.
- <sup>147</sup> J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey und D. H. Whiffen, *Tetrahedron* **1958**, *4*, 351-360.
- <sup>148</sup> P. Karrer, B. Becker, F. Benz, P. Frei, H. Salomon und K. Schöpp, *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 1435-1448.
- <sup>149</sup> D. Vorlaender und A. Gahren, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1966-1968.
- <sup>150</sup> M. Ballauff, D. Wu, P. J. Flory, E. M. Barrall, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 524-530.
- <sup>151</sup> K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, B. E. Marron, S.A. DeFrees und E. A. Couladouros, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3040-3054.
- <sup>152</sup> M. T. Crimmins, B. W. King, W. J. Zuercher und A. L. Choy, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8499-8509.
- <sup>153</sup> M. Bergmann und H. Schotte, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 440-442.
- <sup>154</sup> J. L. Wardell und S. Ahmed, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 395-404.

## 9 Anhang

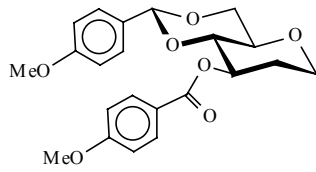
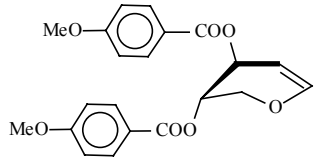
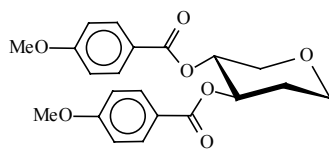
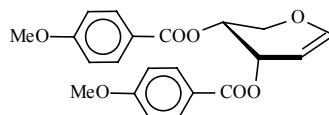
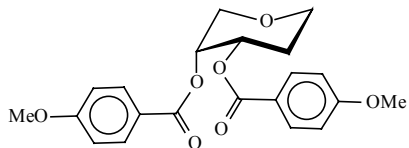
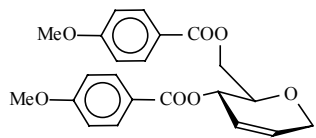
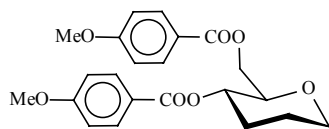
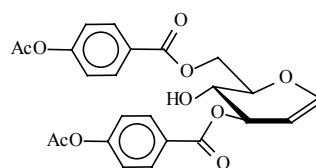
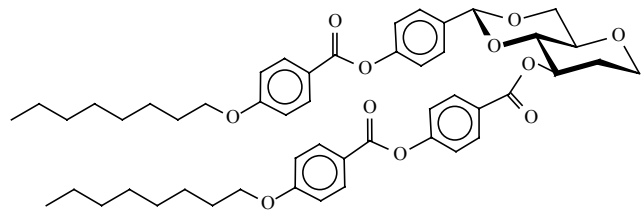
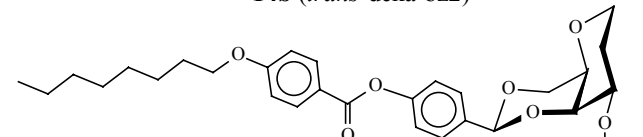
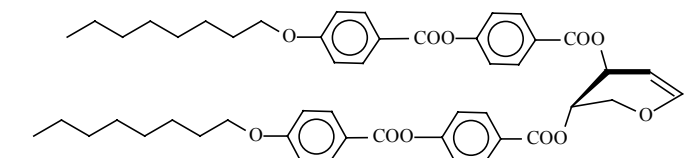
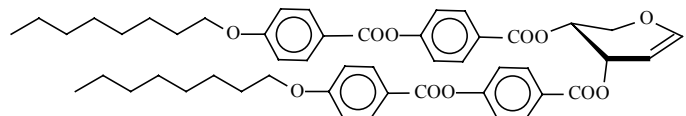
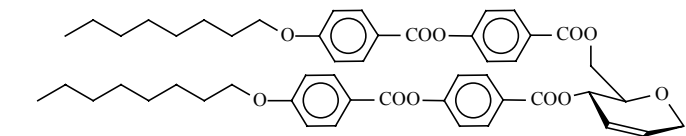
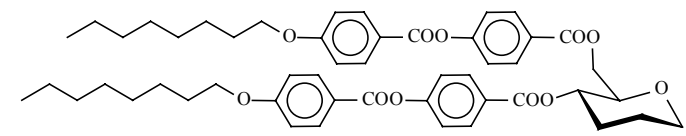
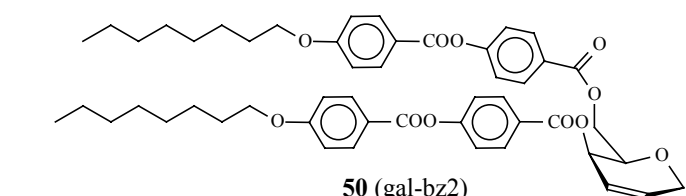
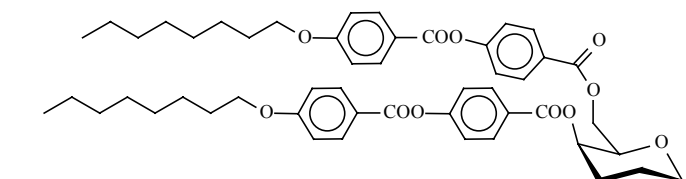
### R- und S-Sätze

Die folgenden Listen enthalten die für die eingesetzten Chemikalien relevanten Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze).

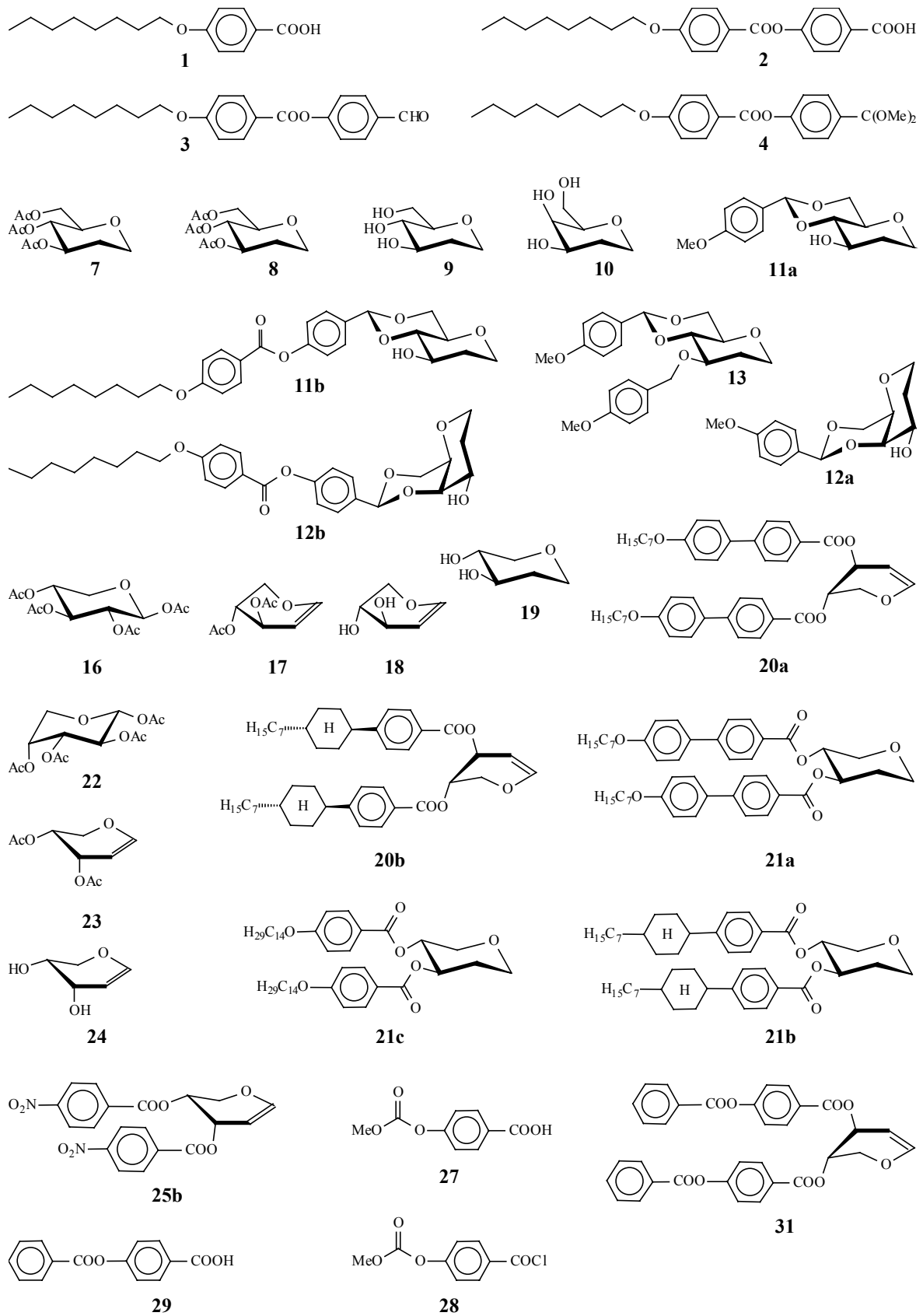
<i>Name</i>	<i>R-Sätze</i>	<i>S-Sätze</i>
Aceton	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	11-23/24/25	16-27-45
Acetylchlorid	11-14-34	9-16-26-45
4-Acetyloxybenzoesäurechlorid	34	26-45
4-Acryloyloxybenzoesäure	36/37/38	26-36
Ammoniumnitrat	8-9	15-16-41
Benzoylchlorid	34	26-45
Bis-(acetonitril)-palladium(II)-chlorid	23/24/25	16-27-36/37-45
Bortrifluorid-Diethyletherat	14/15-34	26-28-36/37/39-45
1-Brombutan	11-36/37/38	16-26-33
1-Brom-4-chlorbenzol	36/37/38	26/37/39
1-Brom-4-methoxy-benzol		23-24/25
1-Bromoctan		23-24/25
2-Bromnaphthalin	22/21/20	22-24/25
Bromwasserstoff 33% in Eisessig	34-37	7/9-23.2-26-36/37/39-45
Butansäure	34	26-36-45
<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan	10-34	26-36/37/39-45
4- <i>tert</i> -Butylphenol	36/37/38-42/43	22-24-26-37-45
<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol	34/20/21/22	26/27/36/37/39
Chlorbenzol	10-20-51/53	24/25-61
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37
4-Cyanobenzoesäure	36/37/38	26-36
(Bis-(1,5-cyclooctadien)-dirhodium(I)-dichlorid	36/37/38	26-36
Dichlormethan	40	23-24/25-36/37
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	22-24-41-43	24-26-37/39-45
Diethylether	12-19-22-66-67	2-9-16-29-33
1,2-Dimethoxyethan	60-61-11-19-20	53-16-24/25-37-45
3,5-Dimethoxyphenol	36/37/38	26-36
4-Dimethylaminopyridin	25-36/38	37-45
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	61-20/21	53.1-45
1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan	36/38	26-36
1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen		22-24/25
1-Dodecanol	38	
Essigsäure, 100 %	10-35	23-26-45
Essigsäureanhydrid	10-34	26-45
Ethanol	11	7-16
Ethylacetat	11-36-66-67	2-16-26-33
D-Galactal	36/37/38	26/36
Guanidiniumhydrochlorid	22/36/38	22
4-Hydroxybenzoesäure	36	26-36
Imidazol	22-34	22-26-36/37/39-45
Isophthalsäure	36	26-36
Isopropanol	11-36-67	7-16-24/25-26
Kaliumbromid	36/37/38	26-36
Kaliumhydroxid	22-35	26-36/37/39-45
Kaliumpermanganat	8-22-50/53	60-61

<i>Name</i>	<i>R-Sätze</i>	<i>S-Sätze</i>
Magnesiumspäne	11-15	7/8-43.6
Methanol	11-23/25	7-16-24-45
4-Methoxybenzoesäurechlorid	34-37	26-36/37/39-45
4-Methoxybenzylchlorid	34-36/37	26-36/37/39-45
4-Methoxyphenyltributylzinn	21-25-36/38-48/23/25-50/53	35-36/37/39-45-60-61
Methylchlorformiat	11-23-36/37/38	9-16-33-45
4-Methoxyphenylboronsäure	22	
3-Methylphenol	34/40	24/25/26
Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336)	22-36/38	26-36
1-Naphthol	21/22-37/38-41	22-26-37/39
Natrium	14/15-34	5.3-8-43.7-45
Natriumacetat		22-24/25
Natriumcarbonat	36	22-26
Natriumfluorid	25-32-36/38	22-36-45
Natriumhydrid	15-34	7/8-26-36/37/39-43.6-45
Natriumhydrogencarbonat		22-24/25
Natriumhydrogensulfit	22-31	25-46
Natriumhydroxidlg, 5%	36/38	26
Natriumhypochloritlösung, 14 %	31-34	26-28.1-36/37/39-45
Natriummethanolat	11-14-34	8-16-26-43.1-45
4-Nitrobenzoesäure	22-36/37/38	26
4-Nitrobenzoesäurechlorid	34	26-36/37/39-45
1-Octanol	36/38	23.2
Palladium auf Aktivkohle 10%	7-36/37/38	17-26-36
Petrolether, 60-70	11-38-51/53-65-67	2-9-16-29-33-61-62
Piperidin	11-23/24-34	16-26-27-45
Pyridin	11-20/21/22	26-28.1
4-Pyrrolidinopyridin	34	26-36/37/39-45
Salzsäure, 37%, rauchend	34/37	26-36/37/39-4
Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat	25-32	24/25-45
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33
Thionylchlorid	14-20/22-29-35	26-36/37/39-45
Toluol	11-20	16-25-29-33
4-Toluolsulfonsäurechlorid	36/37/38	7/8
Tributylzinnchlorid	21-25-36/38-48/23/25-50/53	35-36/37/39-45-60-61
Triethylamin	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester	35	26-36/37/39-45
Trifluormethansulfonsäure	35	26-36/37/39-45
Trimethylorthoformiat	11-36/37/38	16-26
Wasserstoff	12	9-16-33
Zinkchloridetherat-Lösung (45 %ig in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	11-34-40	9-16-23.2-36/37/39-45

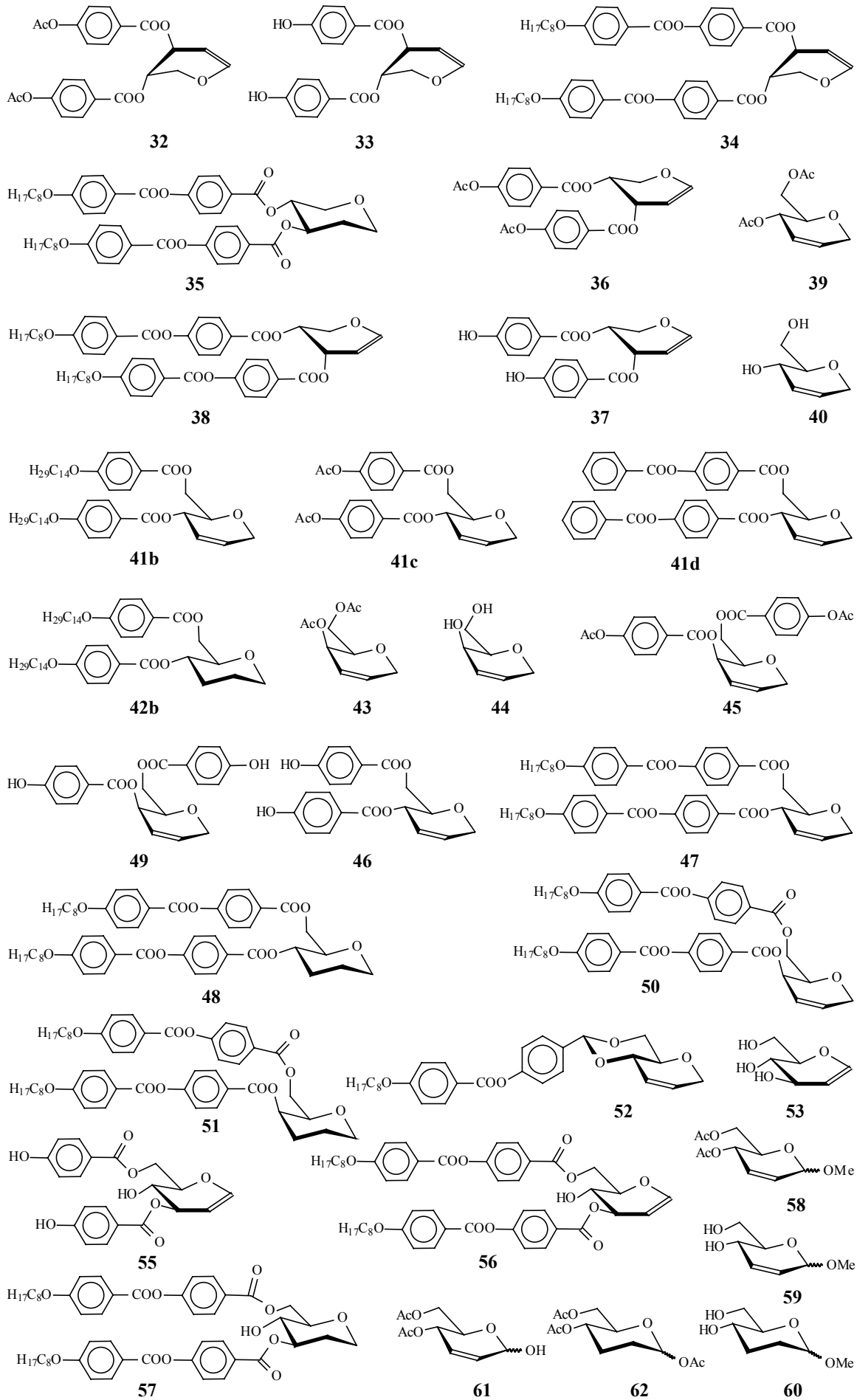
## Übersicht der Dotierstoffe zu Kapitel 5

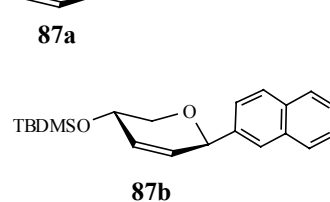
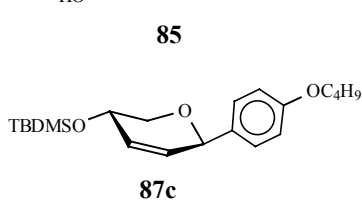
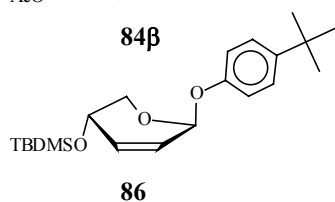
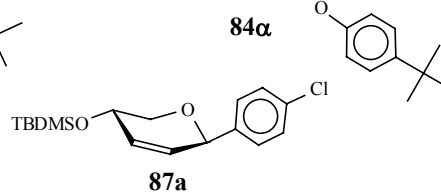
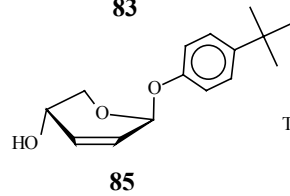
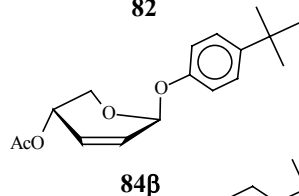
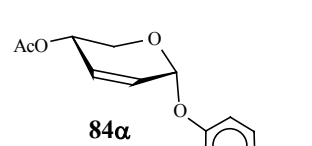
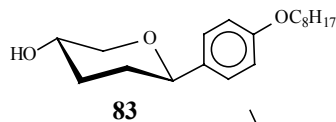
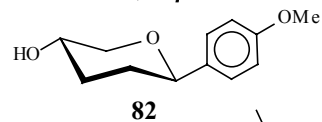
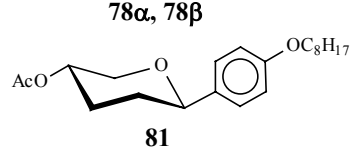
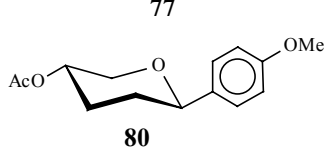
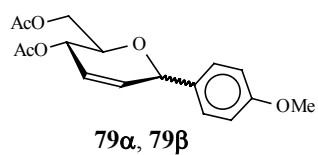
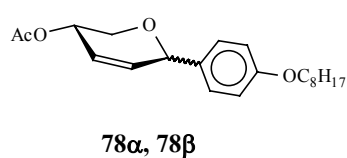
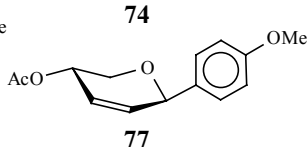
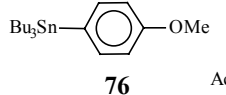
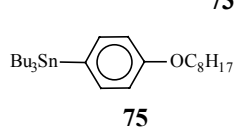
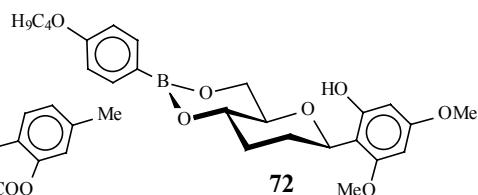
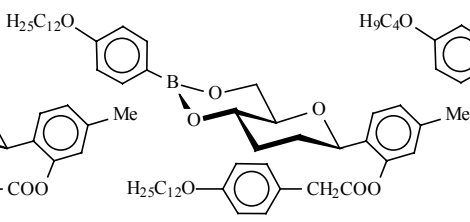
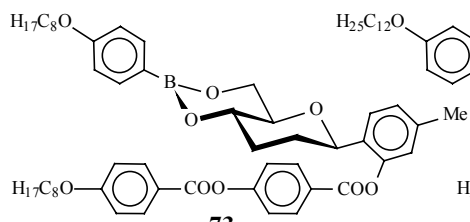
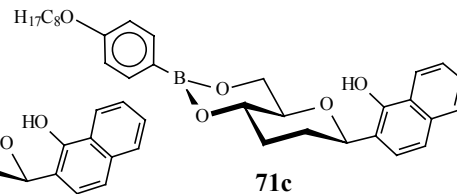
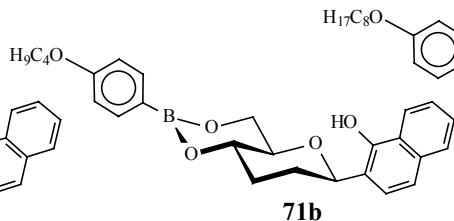
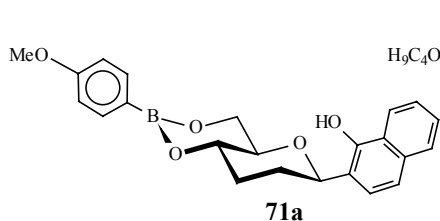
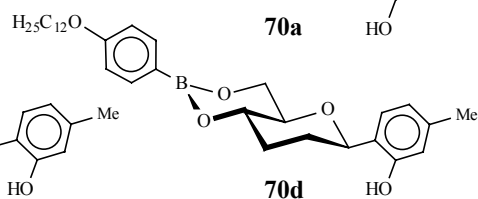
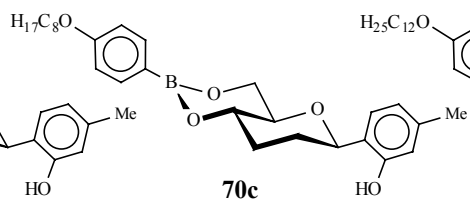
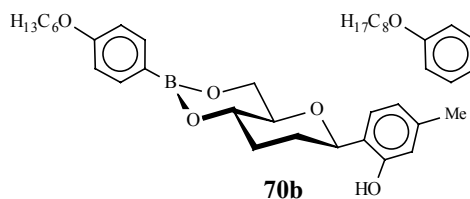
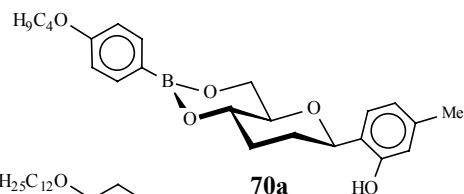
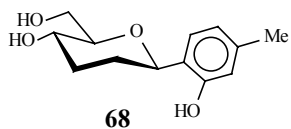
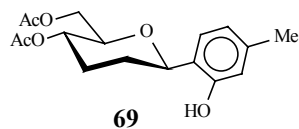
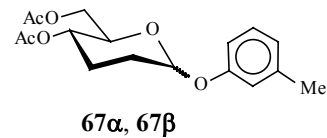
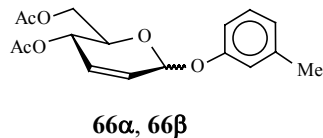
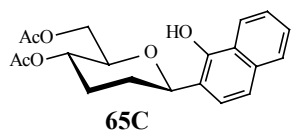
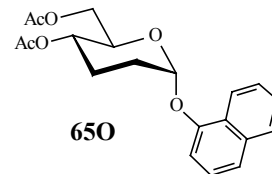
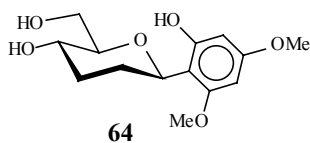
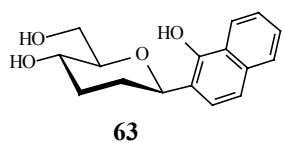
**14a** (*trans*-deka-bz)**20c** (xyl-bz)**21d** (xyl-hyd-bz)**25a** (ara-bz)**26** (ara-hyd-bz)**41a** (gluc-bz)**42a** (gluc-hyd-bz)**54** (3,6-gluc-bz)**14b** (*trans*-deka-bz<sub>2</sub>)**15b** (*cis*-deka-bz<sub>2</sub>)**34** (xyl-bz<sub>2</sub>)**38** (ara-bz<sub>2</sub>)**47** (gluc-bz<sub>2</sub>)**48** (gluc-hyd-bz<sub>2</sub>)**50** (gal-bz<sub>2</sub>)**51** (gal-hyd-bz<sub>2</sub>)

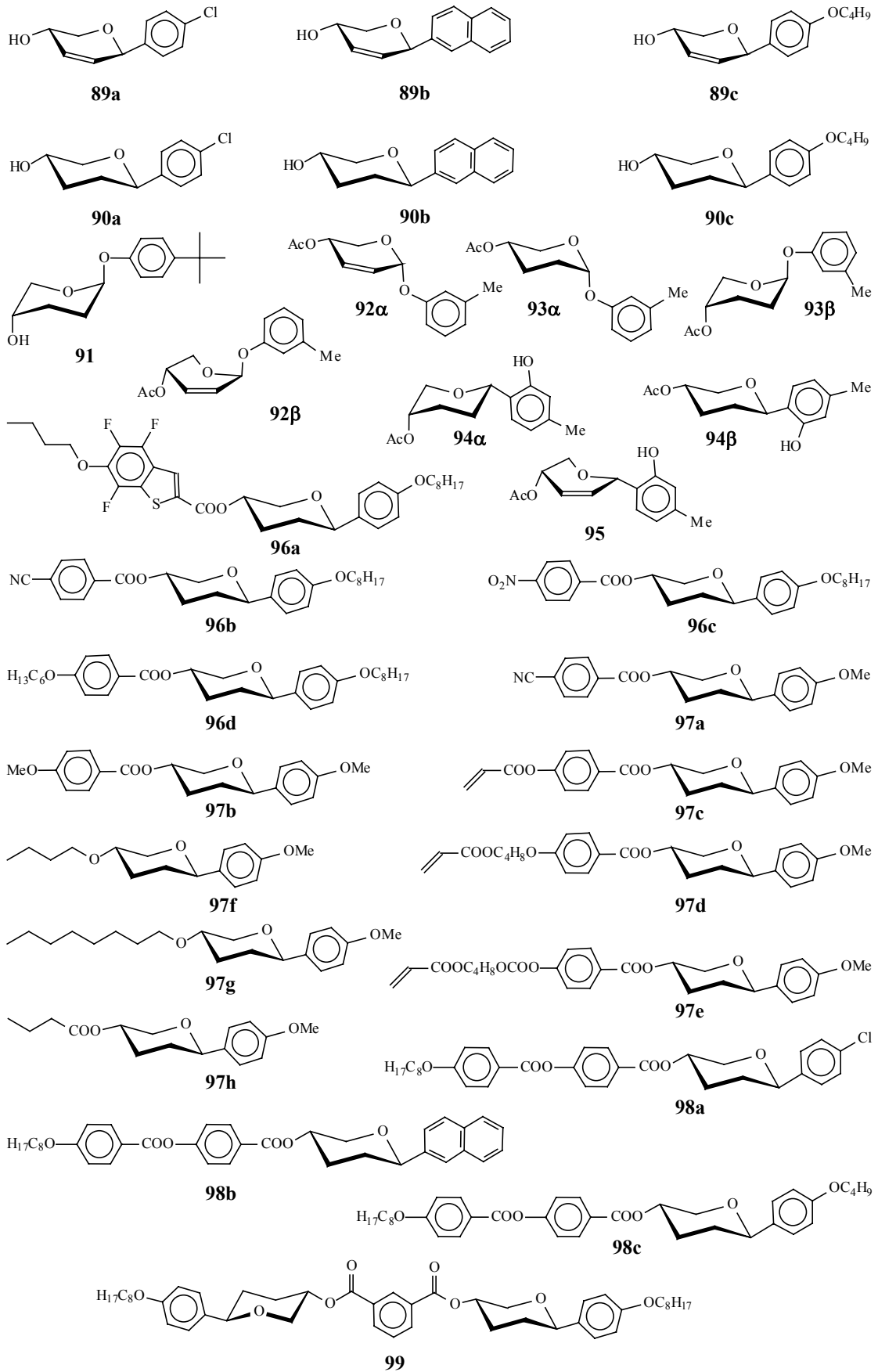
### Übersicht der Strukturen











**Danksagung**

Ich möchte all denen herzlich danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meinen Eltern für ihre immerwährende und geduldige Unterstützung;

Volkmar Vill für seine fachliche und humoristische Betreuung, für die zahlreichen Blicke durchs Polarisationsmikroskop, die die Welt zwischen den Ordnungen erhellten, sowie für seine freundschaftliche Geduld und Toleranz.

den AG-Mitgliedern Matthias Paul, Markus von Minden, Gaja Peters, Götz Milkereit, Sven Gerber, Matthias Wulf und Nicole Heine für all den Spaß und die gute Zusammenarbeit;

Prof. Denis Sinou, Christophe Moineau, Bruno Bertini und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe in Lyon für die freundliche und freundschaftliche Aufnahme während meiner Aufenthalte in Frankreich und für die gute Zusammenarbeit;

Gundel Grasedyck und Ira Wallbaum für die immer freundliche administrative und logistische Unterstützung;

den Damen und Herren der Serviceeinrichtungen der Organischen Chemie für die gute Zusammenarbeit;

Birgit Both, Sven Gerber, Oliver Konrad und Matthias Wulf für die engagierte Bearbeitung ihrer Schwerpunktpraktika;

René Suhr für all die wertvollen fachlichen Gespräche und die Zerstreuung in fröhlich durchzechten Nächten;

Thorsten Heidelberg, Dirk Henkensmeier, Daniel Lazarevic, Lars Kröger und Niko Nagorny für die kritische und sorgfältige Durchsicht des Manuskripts;

Andreas Christian Möller für die gute Laune und speziell für die Überlassung des Cover-Entwurfs;

Kai Lorenzen für die Durchsicht der englischen Zusammenfassung;

Dr. Grassert für fachliche Ratschläge, manchem Mandelkranz sowie für den Grundpraktikumssupport;

allen Mitgliedern des Arbeitskreises Thiem für ihre offene Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft;

all jenen, die mir mit ihrer Freundschaft immer zur Seite standen;

Dr. Meier, Dr. Prechtel, Frau Förster und Herrn Scherrer für die fruchtbare Zusammenarbeit und die freundliche Aufnahme in Ludwigshafen;

der BASF AG und dem Deutschen Akademischen Austausch-Dienst für die finanzielle Unterstützung;

zuletzt aber nicht als Letzte den OCF-Praktikanten, deren Wirken in unserem Labor immer auch eine echte Bereicherung des Laboralltags war: Alexander Blösz, Benjamin Bockisch, Jan Broniecki, Karsten Fehler, Kai Fichtel, Thomas Hackl, Björn Heuer, Lars-Olaf Jessen, Melanie Junge, Mark Matzas, Stefan Müssig, Pascal Pfefferkorn, Malte Pflughoefft, Lars Redecke, Simon Rost, Felix Scheliga, Winrich Scherres, Claudia Schulz, Stefan Steffens, Heiko Hachmann-Thießen, Andreas Timmann, Robert Twele, Christian Waldeyer;

und allen anderen, die hier namentlich unerwähnt blieben!

## Curriculum Vitae

### Persönliche Daten

---

Name **Gunnar Gesekus**  
Geburtsdatum 28.09.1965  
Geburtsort Hamburg

### Beruf / Weiterbildung

---

Mai 2002 **SAP-Consultant:** Implico, Hamburg  
Jan. 2002 **Zertifizierung:** SAP Software Application Consultant MM  
April 2001 - Jan. 2002 **Weiterbildung:** SAP-Consultant; indisoft GmbH, Hamburg

### Akademische Ausbildung

---

Nov. 2001 **Promotion:** Organische Chemie bei Prof. Dr. J. Thiem  
April 1996 - Nov. 2001 **Dissertation:** Organischen Chemie, Universität Hamburg  
**Forschungsprojekt** mit der BASF AG  
**Kooperation:** Université Claude-Bernard, Lyon Frankreich bei Prof. Dr. D. Sinou  
März 1996 **Abschluß:** Diplom-Chemiker  
Okt. 1989 - März 1996 **Studium der Chemie:** Universität Hamburg

### Studienbegleitende Tätigkeiten

---

Jan. 1997 - Juni 2000 **Wissenschaftlicher Angestellter:** Betreuung von studentischen Praktikanten  
**Projektarbeit:** Beiersdorf AG, Hamburg; DMG, Hamburg  
Okt. 1995 - März 1996 **Studentische Hilfskraft,** Universität Hamburg  
März 1990 - Nov. 1993 **Chemielaborant:** Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg

### Berufstätigkeit / Berufsausbildung

---

Jan. 1989 - Nov. 1989 **Chemielaborant:** Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg  
Aug. 1986 - Jan. 1989 **Berufsausbildung:** Chemielaborant bei der BFH, Hamburg

### Schulausbildung

---

Juni 1985 **Abschluß:** Abitur  
Aug. 1976 - Juni 1985 **Gymnasium:** Klosterschule, Hamburg  
Aug. 1972 - Juli 1976 **Grundschule:** Hamburg

**Patente und Publikationen**

- [1] **“Chirale 3,4-Dihydro-2H-pyranverbindungen”**, G. Gesekus, V. Vill, F. Prechtel, F. Meyer, S. Haremza und R. Parker, Anmeldeentwurf beim Deutschen Patent- und Markenamt Nr. AE 20020224 (01.07.02)
- [2] **“Stereospecific synthesis of new trioxadecalin-derived liquid crystals bearing halogen substituents on the phenyl ring”**, B. Bertini, G. Gesekus, C. Moineau, D. Sinou und V. Vill, *Eur. J. Org. Chem.*, 375-381 (2001).
- [3] **“Chiral compounds and their use as chiral dopants in liquid crystal compositions”**, G. Gesekus, V. Vill, F. Prechtel, F. Meyer, S. Haremza und R. Parker, (BASF-AG) Eur Pat. Appl. EP 00120067.4-2117 (12.10.99/15.09.2000).
- [4] **“Synthesis of chiral liquid crystals with a bisubstituted tetrahydropyran ring”**, A. Borwitzky, G. Gesekus, V. Vill, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **3319**, 105-108 (1998).
- [5] **“Chiral smectic liquid crystal compound”**, V. Vill, G. Gesekus, K. Siemensmeyer, Ger. Offen. DE-OS 19.640.618 (1.8.96/2.4.98); *Chem. Abstr.* 128, 288395q.
- [6] **“Liquid-crystal compounds and their use in display and data-storage devices”**, K. Siemensmeyer, T. Thiemann, M. Tashiro, S. Mataka, H. Tsuzuki, S. Mukumoto, V. Vill, G. Gesekus, (BASF), *Ger. Patent Application* DE-OS 19.630.068 (25.7.96/29.1.98); *Intern. Patent* PCT-WO 98/04.544(5.2.98); *Chem. Abstr.* **128**, 134811.
- [7] **“Chiral compounds”**, K. Siemensmeyer, V. Vill, A. Hartwig, G. Gesekus“, (BASF), *Ger. Offen.* DE-OS 4.408.414 (12.3.94/14.9.95).
- [8] **“Chiral dihydropyranyl benzoates and tetrahydropyranyl benzoates as liquid crystal dopants”**, P. Delavier, K. Siemensmeyer, V. Vill, A. Hartwig, G. Gesekus, H.-W. Tunger, (BASF), Eur. Pat. Appl. EP 630.892 (13.5.94/24.11.94); *Chem. Abstr.* **123**, 112073.

***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 31.10.2001

Gunnar Gesekus