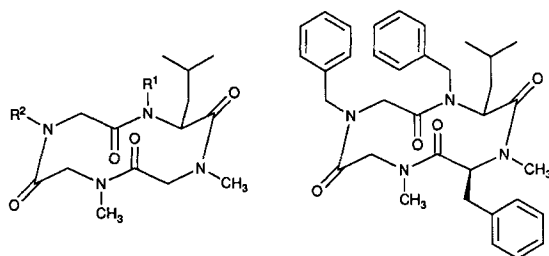


werden ( $\rightarrow 12d$ ). Bei optimierter Versuchsführung konnten wir aus der Reaktion des *cyclo*-Tetrapeptids **11a** sogar in 80% Ausbeute als Hauptprodukt die dreifach benzylierte Verbindung **11c** isolieren<sup>[8]</sup>. Der Wasserstoff  $H_{si}$  des dem



**12b** ( $R^1 = H, R^2 = CH_2Ph$ )

**12c** ( $R^1 = CH_2Ph, R^2 = CH_2Ph$ )

**12d**

Valin benachbarten Sarkosins ist dabei durch eine Benzylgruppe ersetzt worden (es gibt insgesamt sieben  $\alpha$ -Carbonyl-Wasserstoffatome im Vorläufer **11b**!).

#### Arbeitsvorschrift

**12b**: 138 mg (0.45 mmol) *cyclo*-(Leucyl-sarkosyl-sarkosyl-glycin) **12a** wurden in 5 mL THF mit 0.25 mL (1.6 mmol) Benzylbromid versetzt und auf  $-100^\circ C$  abgekühlt. Anschließend wurden 0.70 g (1.1 mmol) P4-Base in 2 mL THF tropfenweise so zur Reaktionsmischung gegeben, daß die exotherme Reaktion unter Kontrolle blieb. Nach 3 h Rühren bei  $-78^\circ C$  wurde aufgetaut, eingengt und das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie ( $SiO_2/5\%$  MeOH in Diethylether) gereinigt. Man erhielt 100 mg (46%) **12b** als farbloses Pulver.  $F_p = 206.5-207.5^\circ C$ ;  $[x]_D^{25} +18.1$  ( $c = 0.98$  in MeOH);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $25^\circ C$ , TMS):  $\delta = 0.91$  (d,  $^3J(H,H) = 7$  Hz, 3H;  $CH_3$ ), 1.00 (d,  $^3J(H,H) = 7$  Hz, 3H;  $CH_3$ ), 1.40–1.75 (m, 2H;  $CH_2$ -Leu), 1.78–1.90 (m, 1H;  $CH$ -Leu), 3.00 (s, 3H;  $CH_3$ -N), 3.11 (s, 3H;  $CH_3$ -N), 3.15 (d,  $^3J(H,H) = 18$  Hz, 1H;  $H$ -Gly), 3.30 (d,  $^3J(H,H) = 14$  Hz, 1H;  $H$ -Sar<sub>2</sub>), 3.65 (d,  $^3J(H,H) = 14$  Hz, 1H;  $H$ -Ph(Gly)), 3.72 (d,  $^3J(H,H) = 18$  Hz, 1H;  $H$ -Sar<sub>1</sub>), 4.06 (d,  $^3J(H,H) = 18$  Hz, 1H;  $H$ -Gly), 4.32 (dxd,  $^3J(H,H) = 25$  Hz, 2H;  $CH_2$ -Ph(Leu)), 4.57 (d,  $^3J(H,H) = 18$  Hz, 1H;  $H$ -Sar<sub>1</sub>), 5.27 (d,  $^3J(H,H) = 14$  Hz, 1H;  $H$ -Sar<sub>2</sub>), 5.52 (t,  $^3J(H,H) = 6$  Hz, 1H;  $CH$ -Leu), 7.2–7.6 (m, 10H; aromatische H).

Eingegangen am 18. Juli 1992 [Z 5472]

CAS-Registry-Nummern:

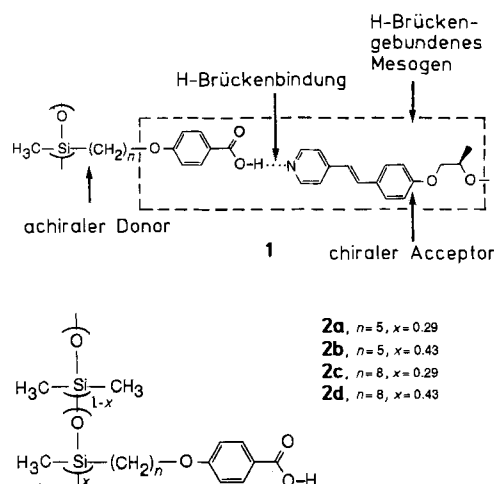
**2**, 111324-04-0; **3a**, 82537-91-5; **3b**, 144002-63-1; **3c**, 144002-75-5; **4a**, 144002-55-1; **4b**, 144002-64-2; **5a**, 144002-56-2; **5b**, 144002-65-3; **6a**, 144002-57-3; **6b**, 144002-66-4; **7a**, 144002-58-4; **7b**, 144002-67-5; **8a**, 64263-99-6; **8b**, 144002-68-4; **9a**, 144002-59-5; **9b**, 144002-69-7; **10a**, 144002-60-8; **10b**, 144002-70-0; **11a**, 144002-61-9; **11b**, 144002-71-1; **11c**, 144002-73-3; **12a**, 144002-62-0; **12b**, 144002-76-6; **12c**, 144002-72-2; **12d**, 144002-74-4; Benzylbromid, 100-39-0; Allylbromid, 106-95-6.

- [1] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; b) D. Seebach, H. Bossler, H. Gründler, S.-i. Shoda, R. Wenger, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 197–224; c) S. A. Miller, S. L. Griffiths, D. Seebach, *ibid.* **1992**, im Druck.
- [2] a) D. Seebach, A. Thaler, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 857–867; b) A. Thaler, D. Seebach, F. Cardinaux, *ibid.* **1991**, *74*, 617–627 und 628–643.
- [3] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214.
- [4] Über die Abspaltung eines an ein Amid gebundenen Allylrestes siehe: T. Fukuyama, A. Laird, C. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4709–4712.
- [5] F. Weygand, W. Steglich, J. Bjarnason, R. Akhtar, N. Khan, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3483–3487.
- [6] S. Abdalla, E. Beyer, *Chromatographia* **1987**, *23*, 83.
- [7] Von der Verbindung **12c** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden, welche die in der Zeichnung wiedergegebene Konformation des peptidischen zwölfgliedrigen Rings bestätigt. Sie wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.
- [8] Auch bei den linearen Peptiden entstehen C-benzylierte Produkte in kleinen Mengen, die jedoch wegen ihres höheren  $R_f$ -Wertes chromatographisch abgetrennt werden können. Beim Tetrapeptid **8a** isolierten wir als Hauptprodukt ein heptabenzyliertes Derivat, dessen Struktur wir noch nicht bestimmen konnten. Auf Grund des Abbaus und der im Text erwähnten GC-Analyse wissen wir, daß die Alanineinheit in **8b** nicht epimerisiert ist.

## Induktion von Ferroelektrizität in Polymersystemen durch Wasserstoffbrückenbindungen\*\*

Von Uday Kumar, Jean M. J. Fréchet\*, Takashi Kato, Seiji Ujiie und Kazuyoshi Imura

Seit der Entdeckung, daß oberflächenstabilisierte ferroelektrische Flüssigkristalle im Nanosekundenbereich geschaltet werden können<sup>[1]</sup>, ist diese Klasse von Flüssigkristallen in den Vordergrund der Aufmerksamkeit gerückt. Vor einigen Jahren ist es gelungen, Ferroelektrizität auch in polymeren Flüssigkristallen zu induzieren, indem ein niedermolekulares chirales Mesogen über einen flexiblen Polymethylen-Spacer an eine Polymerhauptkette gebunden wurde<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben hier einen neuen Weg zu ferroelektrischen Flüssigkristallen, der die thermodynamisch günstige Selbstorganisation<sup>[3]</sup> eines passenden Wasserstoffbrückenbindungsdonors mit einem Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor nutzt. Das Konzept der Induktion von Ferroelektrizität durch Wasserstoffbrücken wurde mit Aggregaten wie **1** realisiert. **1** besteht aus einem der Polysiloxane **2a–2d** mit *p*-Alkoxybenzoesäure-Seitengruppen, das mit einem optisch aktiven (*S*)-( $-$ )-*trans*-4-(2-Methoxypropyloxy)-4'-stilbazol **3** komplexiert wurde.



Die Komplexe sollten lineare Strukturen wie **1** mit einem großen Länge-zu-Breite-Verhältnis haben und daher über einen weiten Temperaturbereich chirale smektische ( $S_C$ )-Phasen bilden. Wie bei den niedermolekularen Flüssigkristallen sollte der starke terminal-laterale Dipol (die Methoxygruppe) und der polarisierbare Kern bei **1** die Bildung von gekippten („tilted“) smektischen Phasen unterstützen<sup>[4]</sup>. Darüber hinaus reduziert die Nähe von chiralem Zentrum und linearem Stilbazolgerüst die Bewegungsfreiheit des Mesogens, was für hohe Werte der spontanen Polarisation günstig ist<sup>[5]</sup>.

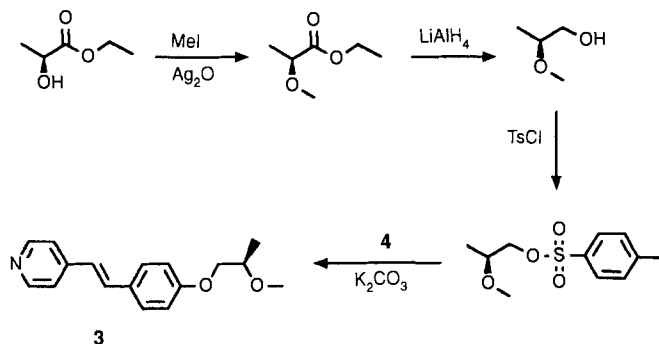
[\*] Prof. Dr. J. M. J. Fréchet, Dr. U. Kumar  
Department of Chemistry, Baker Laboratory  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853 (USA)

Dr. T. Kato  
Institute of Industrial Science, University of Tokyo  
Minato-Ku, Tokio 106 (Japan)

S. Ujiie, Prof. K. Imura  
Department of Chemistry, Science University of Tokyo  
Shinjuku-ku, Tokio 162 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der IBM Corporation (Materials and Processing Science Program), dem Cornell University Material Science Center (NSF DMR-8818558) und S. C. Johnson and Sons gefördert.

Die mesogenen Polysiloxane **2a–2d** mit *p*-Alkoxybenzoesäure-Seitenketten wurden wie beschrieben hergestellt<sup>[6]</sup>. Die mittleren Molmassen der Polymere **2a–2d** wurden gel-permeationschromatographisch mit einem viskosimetrischen Detektor mit universeller Kalibrierung bestimmt ( $\bar{M}_n = 7000–12000$ ). Das Stilbazol **3** wurde aus (*S*-(–)-Ethyllactat synthetisiert (Schema 1)<sup>[7]</sup>.



Schema 1. Synthese von *trans*-4-(2-Methoxypropyloxy)-4'-stilbazol **3** aus (*S*-(–)-Ethyllactat. TsCl: *p*-Toluolsulfonylchlorid; **4**: *trans*-4-Hydroxy-4'-stilbazol.

Die thermischen Eigenschaften von äquimolaren Mischungen aus Polymer **2a–2d** und Stilbazol **3** sind in Tabelle 1 angegeben. Wenn nicht anders vermerkt, sind alle Übergangstemperaturen durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) an getemperten Proben gemessen worden, während die verschiedenen Flüssigkristallphasen durch DSC, Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugungsexperimente zugeordnet wurden. Die Übergangstemperaturen hängen von der jeweiligen thermischen Vorgeschichte ab. In der folgenden Diskussion werden äquimolare Komplexe mit [a/b] bezeichnet, wobei **a** und **b** für Polysiloxan bzw. Stilbazol stehen. Die Temperaturen für den Übergang von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase übersteigen bei den Komplexen [2a/3], [2b/3], [2c/3] und [2d/3] sowohl die Klärtemperaturen der entsprechenden nichtkomplexierten Polymere **2a–2d** sowie den Schmelzpunkt von **3**. Dies ist eine Folge der Bildung von ausgedehnten wasserstoffbrückengebundenen Aggregaten wie **1**, die die smektische Phase stabilisieren. Die Klärtemperatur von [2c/3] ist niedriger als die von [2d/3], was auf die geringere Konzentration von wasserstoffbrück-

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [a] äquimolarer Mischungen aus den Polysiloxanen **2a–2d** und dem optisch aktiven Stilbazol **3**.

Verb. bzw. Komplex	$T_g$ [°C]	$T_{K \rightarrow S}$ [°C]	$T_{soft}$ [°C]	$T_{S \rightarrow I}$ [°C]	$\Delta H_{S \rightarrow I}$ [J g <sup>-1</sup> ]
<b>2a</b>	31	–	95	108	12
<b>2b</b>	58	–	125	134	16
<b>2c</b>	–7	–	81	111	8
<b>2d</b>	10	–	79	133	24
[2a/3]	–	85	–	154	14
[2c/3] [b]	–	88	–	151	8
[2b/3] [c]	–	90	–	162	15
[2d/3]	–	91	–	170	11

[a]  $T_g$ : Glasübergangstemperatur;  $T_{K \rightarrow S}$ : Temperatur des Übergangs kristallin  $\rightarrow$  smektisch;  $T_{soft}$ : Erweichungspunkt, Temperatur, bei der die Probe unter einem optischen Mikroskop Fluidität und Doppelbrechung zeigt;  $T_{S \rightarrow I}$ : Temperatur des Übergangs smektisch  $\rightarrow$  isotrop;  $\Delta H_{S \rightarrow I}$ : Enthalpie des Übergangs smektisch  $\rightarrow$  isotrop im Polymer; der Schmelzpunkt des Stilbazols **3** liegt bei 111 °C. [b] Ein Übergang fest  $\rightarrow$  fest bei 79 °C überlappt mit dem Übergang K  $\rightarrow$  S. [c] Ein Übergang fest  $\rightarrow$  fest bei 80 °C überlappt mit dem Übergang K  $\rightarrow$  S.

engebundenen mesogenen Strukturen im erstgenannten Komplex zurückzuführen ist. Keiner dieser Komplexe hat einen Glasumwandlungspunkt. Die relativ hohe „Isotropisierungsenthalpie“ befindet sich in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die starken H-Brücken beim Übergang vom smektischen zum isotropen Zustand zerstört werden müssen. Abbildung 1 zeigt das DSC-Thermogramm einer getemperten [2b/3]-Probe. Während des Aufheizens finden zwei überlappende endotherme Vorgänge bei 80 und 90 °C statt, die fest  $\rightarrow$  fest- und kristallin  $\rightarrow$  smektisch (K  $\rightarrow$  S)-Übergängen entsprechen; ein Übergang smektisch  $\rightarrow$  isotrop (S  $\rightarrow$  I) findet bei 162 °C statt (Abb. 1 a). Beim Abkühlen wird der Übergang isotrop  $\rightarrow$  smektisch (I  $\rightarrow$  S) bei 145 °C beobachtet, die beiden anderen Vorgänge bei 75 und 63 °C (Abb. 1 b).

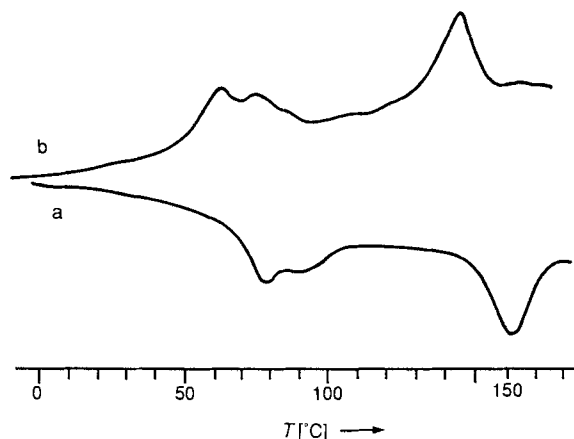


Abb. 1. DSC-Thermogramm des äquimolaren getemperten Komplexes [2b/3]. Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit 15 K min<sup>-1</sup>. a: Heizen; b: Abkühlen. Sinkender Kurvenverlauf deutet endothermes Verhalten an.

Das IR-Spektrum des Polymers **2b** weist eine starke und breite Bande sowie zwei OH-Absorptionen mittlerer Intensität bei 2960 bzw. 2675 und 2560 cm<sup>-1</sup> auf. Bei den Komplexen, z.B. [2b/3], belegen zwei intensive Absorptionen bei 2500 und 1930 cm<sup>-1</sup> das Vorliegen einer starken H-Brücke zwischen der COOH-Gruppe des Polysiloxans **2b** und dem Pyridyl-N-Atom des Stilbazols **3**<sup>[3, 8]</sup>. Der nicht-ionische Charakter dieser Komplexe ist NMR-spektroskopisch bestätigt worden<sup>[6]</sup>.

Die spontane Polarisierung wurde mit der Sawyer-Tower-Methode<sup>[9]</sup> aus den Hystereseschleifen (Abb. 2) ermittelt. Die Ferroelektrizität konnte gemessen werden, weil diese Komplexe nicht-ionisch sind. Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der spontanen Polarisierung  $P_s$  und der Temperatur bei [2d/3] (a) und [2b/3] (b). Daß  $P_s$  mit steigender Temperatur bei [2d/3] sinkt, ist eine Eigenheit der mei-

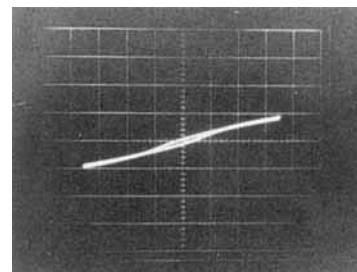


Abb. 2. Hystereseschleife von [2d/3] bei 110.2 °C und 20 Hz.  $P_s = 3.2$  nC cm<sup>-2</sup>. Linienabstände: vertikale Achse: 21.2 nC cm<sup>-2</sup>; horizontale Achse: 2.2 kV m<sup>-1</sup>.

sten chiralen smektischen Materialien<sup>[2b, d, 10]</sup>. Dies ist eine Folge der Abnahme der dipolaren Ordnung mit steigender Temperatur aufgrund von verstärkter Rotation um die Molekülachse. Das Anwachsen der  $P_s$ -Werte des Komplexes **[2b/3]** mit steigender Temperatur ist ungewöhnlich, obwohl ein ähnliches Phänomen kürzlich bei einem Polyacrylat beobachtet worden ist<sup>[2e]</sup>. Der beträchtliche Unterschied zwischen den  $P_s$ -Werten von **[2d/3]** und **[2b/3]** ist wahrscheinlich eine Folge der Tatsache, daß die Rotation des wasserstoffbrückegebundenen Mesogens um seine Molekülachse in **[2b/3]** durch die Nähe des Mesogens zur Polymerhauptkette stärker gehindert ist.

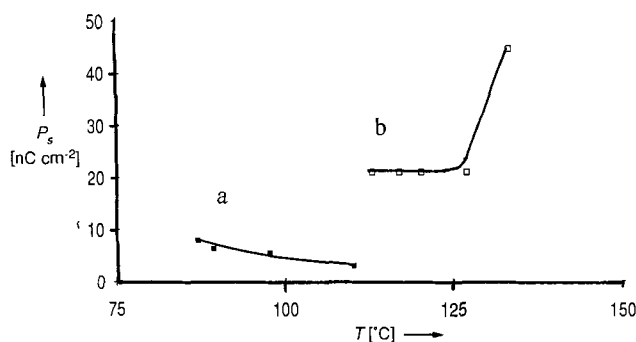


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation für einige äquimolare Komplexe aus Polysiloxan **2** und optisch aktivem Stilbazol **3**. a: **[2d/3]**; b: **[2b/3]**.

Die Daten der Röntgenbeugungsanalyse der getemperten nicht-orientierten Proben sind in Tabelle 2 aufgeführt. Ein intensiver Ring (manchmal gemeinsam mit Reflexen zweiter Ordnung) deutet, zusammen mit der spontanen Polarisierung, auf eine smektische C-Phase aus zwei sich überlappenden wasserstoffbrückegebundenen Einheiten wie **1** hin. Ob-

Tabelle 2. Röntgenbeugungsuntersuchungen [a] an äquimolaren Mischungen aus den Polysiloxanen **2a–2d** und dem optisch aktiven Stilbazol **3**.

Komplex	$T [^{\circ}\text{C}]$	Schichtabstand $d [\text{\AA}]$
<b>[2a/3]</b>	110	45.5 (s) 7.2 (d)
	140	44.1 (s) 7.6 (d)
	145	42.8 (s) 8.0 (d)
<b>[2b/3]</b>	110	40.1 (s) 7.5 (d)
	140	38.4 (s) 7.6 (d)
<b>[2c/3]</b>	120	45.0 (s) 21.9 (w) 7.6 (d)
	130	46.4 (s) 7.6 (d)
	140	49.6 (s) 7.6 (d)
<b>[2d/3]</b>	110	43.7 (s) 21.8 (w) 7.7 (d)
	115	44.1 (s) 22.1 (w) 7.9 (d)
	135	43.2 (s) 21.7 (w) 7.9 (d)
	140	42.8 (s) 21.3 (w) 7.7 (d)
	150	42.1 (s) 21.4 (w) 8.0 (d)
	155	41.6 (s) 21.2 (w) 8.0 (d)

[a] Die Komplexe sind kristallin unterhalb der Temperatur des Übergangs kristallin  $\rightarrow$  smektisch; der diffuse Ring bei etwa 4.5  $\text{\AA}$  ist bei allen Proben vorhanden; (s) scharf; (w) schwach; (d) diffus.

wohl die DSC-Spuren keinen  $S_C \rightarrow S_A$ -Übergang anzeigen, ergeben Untersuchungen mit dem optischen Mikroskop, daß bei höherer Temperatur möglicherweise eine  $S_A$ -Phase vorliegt.

Unser Konzept, die Selbstorganisation zweier komplementärer Verbindungen zu nutzen, bietet Möglichkeiten zur gezielten Herstellung von Materialien mit definierter Mesophasenstabilität, Polarisierung und Viskosität, mit anisotro-

pen dielektrischen Eigenschaften und mit einem bestimmten Brechungsindex und eröffnet damit der Flüssigkristallforschung und -entwicklung neue Perspektiven.

Eingegangen am 18. Mai 1992 [Z 5358]

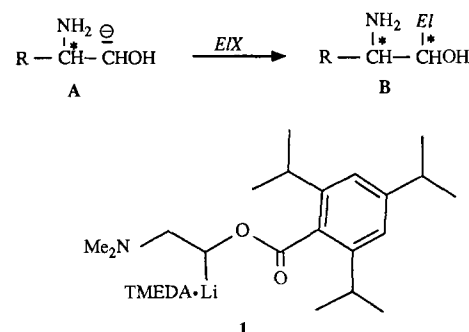
- [1] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- [2] a) V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, N. A. Plate, *Polym. Bull.* **1984**, *12*, 299; b) M. Dumon, H. T. Nguyen, M. Mauzac, C. Destrade, M. F. Achard, H. Gasparoux, *Macromolecules* **1990**, *23*, 355; c) S. Uchida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 93; d) T. Suzuki, T. Okawa, T. Ohnuma, S. Yohata, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 755; e) H. J. Coles, H. F. Gleeson, C. Scherowsky, A. Schliwa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1990**, *7*, 117.
- [3] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533; b) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818; T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1992**, 265.
- [4] G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, **1962**.
- [5] J. W. Goodby, T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 175.
- [6] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, im Druck.
- [7] **3**:  $F_p = 111^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]^{25}_D = -28.8^{\circ}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 8.52, 7.32$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ), 7.48, 7.22, 6.91, 6.85 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.98 ( $\text{OCH}_2$ ), 3.75 ( $\text{CH}$ ), 3.47 ( $\text{OCH}_3$ ), 1.29 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ).
- [8] S. E. Odínkov, A. A. Mashkovsky, V. P. Glazunov, A. V. Iogansen, B.-V. Rassadin, *Spectrochim. Acta A* **1976**, *32*, 1355.
- [9] C. B. Sawyer, C. H. Tower, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 269; b) K. Yoshino, T. Uemoto, Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1977**, *16*, 571.
- [10] S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *152*, 503.

## Stereoselektive Erzeugung von 1-Acyloxy-2-amino-Carbanionen durch Deprotonierung; Synthese von enantio- und diastereomerenreinen $\beta$ -Aminoalkoholen\*\*

Von Jörg Schwerdtfeger und Dieter Hoppe\*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet

Syntheseäquivalente für 2-Amino-1-hydroxy-Carbanionen **A**, welche die stereoselektive elektrophile Substitution zu höher substituierten 2-Aminoalkoholen **B** ermöglichen, sind bislang unbekannt<sup>[1]</sup>. Lediglich das racemische, dipolstabilisierte 2,4,6-Triisopropylbenzoat **1** wurde von Beak et al.<sup>[2]</sup>



[\*] Prof. Dr. D. Hoppe<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. J. Schwerdtfeger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, W-2300 Kiel

[+] Neue Anschrift: Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Pharmaforschungszentrum der Bayer AG, Wuppertal, gefördert.