

- [8] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92.
 [9] Eine alternative Synthese des Selenazols **6**: E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Ewert, W. Haase, P. Meier, W. Pilz, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1910–1916.
 [10] J. Pomet, B. Randrianoelina, L. Migniac, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 1–13.
 [11] E. D. Bergmann, D. Herrman, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4013–4015.
 [12] R. Gleiter, S. Rittinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 357–363.
 [13] a) W. Rothe, *Pharmazie* **1950**, *5*, 190; b) I. Hagedorn, H. Tönjes, *ibid.* **1956**, *11*, 409–410; **1957**, *12*, 567–580; c) H. Achenbach, H. Strittmatter, W. Kohl, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3061–3066.
 [14] a) J. W. Zwikker, R. W. Stephany, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 19–23; b) R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 45–47.

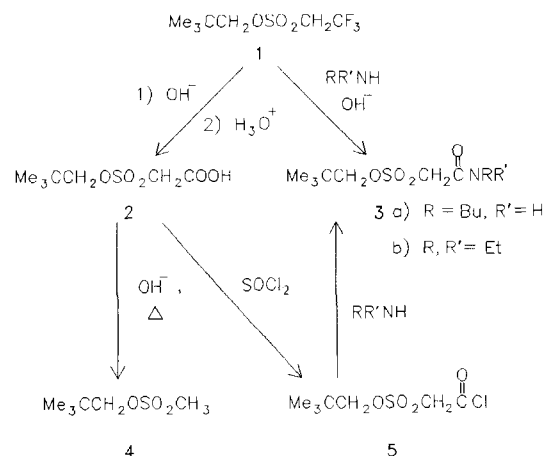
Reaktionen von Neopentyl-2,2,2-trifluorethansulfonat (Neopentyltresylat) mit Nucleophilen: Modellstudie zur Kupplung von Nucleophilen mit Tresylagarose**

James F. King* und Manjinder Singh Gill

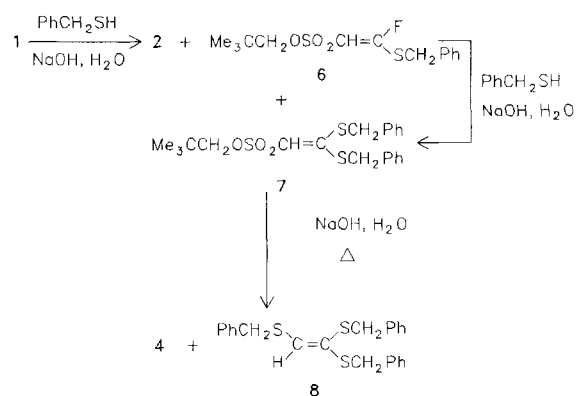
Nach einer 1994 veröffentlichten Arbeit von Jennissen und Mitarbeitern^[1] ist der bislang als gültig erachtete Mechanismus der Reaktion von 2,2,2-Trifluorethansulfonylagarose (Tresylagarose) mit Nucleophilen wie Hydroxid, Thiolat und primären Aminen zu revidieren. Auch wenn die Autoren zeigen konnten, daß hier keine einfache S_N2-Reaktion am Kohlenstoff vorliegt, halten wir die revidierten Strukturen der Kupplungsprodukte – eine Alkylschwefelsäure, ein Dialkylthiosulfat und ein Dialkylsulfamat – für nicht richtig und ihre Entstehung durch keinen der gängigen Reaktionsmechanismen für erklärbar. Viel wahrscheinlicher erscheint uns, daß sich die Nucleophile nach Art einer β -Eliminierung/Michael-Addition anlagern, wie das Stirling^[2] bei Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{SO}_2\text{-CH-C-Lg}$ (Lg = Abgangsgruppe) festgestellt hatte. Ähnliche Umsetzungen z.B. von Tresylfluorid zu Sulfoessigsäure und verwandten Verbindungen^[3] sowie von einem Tresylat zu einem Mesylat sind beschrieben worden^[4]. Wir stellen nun Versuche mit Neopentyltresylat **1** vor, einer Modellverbindung, die wir wählten, um 1) Probleme bei der Strukturbestimmung von Polymeren zu umgehen, um 2) zu zeigen, daß eine S_N2-Reaktion am primären C-Atom unwahrscheinlich ist^[5] und um 3) die Kupplungsreaktionen von Tresylagarose mit Aminen und Thiolen besser verstehen zu können.

Die Reaktionen von **1** und Folgereaktionen der Produkte sind in den Schemata 1 und 2 zusammengefaßt; Strukturzuordnungen erfolgten durch ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (siehe Tabelle 1). Struktur **2** für das Produkt der Reaktion von **1** mit Hydroxid folgt aus dessen Decarboxylierung zu Neopentylmesylat **4**. Die Umsetzung von **2** zum Säurechlorid **5** und dessen Reaktion mit Butylamin und Diethylamin liefert dieselben Amide **3a** bzw. **3b**, wie sie auch aus **1** mit den genannten Aminen entstehen.

Bei der Reaktion von **1** mit Phenylmethanthiol in Gegenwart von NaOH variierte die Produktzusammensetzung in Abhän-



Schema 1. Reaktionen von Neopentyltresylat **1** mit Aminen und Hydroxid sowie weitere Umsetzungen.



Schema 2. Reaktionen von **1** mit Phenylmethanthiol und Hydroxid sowie weitere Umsetzungen.

gigkeit vom Mengenverhältnis der Edukte. Bei äquivalenten Mengen entstanden **2**, die stereoisomeren Fluoromonsulfide (*E*)-**6** und (*Z*)-**6** sowie das Ketendithioacetal **7** im Verhältnis 3:3:1:3. Mit drei Äquivalenten Thiol bestand das Produkt hauptsächlich aus **7** (80 % Ausbeute). Die Struktur von **7** folgt aus seiner Bildungsweise, den Spektren und der langsamen Umwandlung mit NaOH in heißem wäßrigen Dioxan zu Neopentylmesylat **4**; wahrscheinlich läuft diese Reaktion über **2**, das unter diesen Bedingungen leicht **4** bildet. Die Struktur von **6** ergibt sich klar aus den Spektren und der leichten Weiterreaktion mit dem Thiolat zu **7**; die *trans*-Anordnung von H und F in (*E*)-**6** wurde dem Isomer mit der größeren Kopplungskonstante $J_{\text{H-F}}$ zugeordnet. Die Bildung von **8** kann leicht durch die Reaktion von **7** mit PhCH_2S^- , welches zusammen mit **4** entsteht, erklärt werden. Vermutlich läuft die Reaktion über **9**, das aus **7** und PhCH_2S^- gebildet wird und das dann ein Alkylsulfonit-Ion abspalzt.

In einem getrennten Experiment erhielten wir **8** in guter Ausbeute aus **7** und PhCH_2SH in Gegenwart von Natronlauge. Die Identität von **8** wurde durch Synthese aus Trichlorethylen und PhCH_2S^- nach einer Literaturvorschrift^[8] bestätigt.

Die Bildung der Verbindungen **2**, **3**, **6** und **7** kann nun leicht dadurch erklärt werden, daß man als ersten Schritt der Umsetzung einen E1cB-Prozeß annimmt, der **10** liefert (Schema 3). Dieses reagiert nach Art einer Michael-Addition zu **11**, das un-

[*] Prof. J. F. King, M. S. Gill
 Department of Chemistry
 University of Western Ontario
 London, Ontario N6A 5B7 (Kanada)
 Telefax: Int. + 519/661 3022

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.

- [5] Kürzlich stellten wir fest, daß eine sperrige Gruppe nicht nötig ist, um eine S_N2 -Reaktion am Kohlenstoff zu verhindern. Ethyl-, Isobutyl- und Octyltresylat gaben Reaktionen, wie sie in den Schemata 1 und 2 gezeigt sind. Echte S_N2 -Reaktionen am C-Atom eines primären Tresylats mit relativ schwach basischen Nucleophilen wie Azid oder Thioharnstoff sind bekannt [6].
- [6] J. F. King, S. M. Loosmore, M. Aslam, J. D. Lock, M. J. McGarrity, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7108–7122.
- [7] R. K. Crossland, W. E. Wells, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4217–4219.
- [8] W. E. Truce, R. Kassinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1916–1919.
- [9] Weitere wahrscheinliche Verbindungen bei der Thiolatreaktion sind a) $ROSO_2CH=CF(SBu)$, ein Analogon von 6, das den Restfluorgehalt des Produkts erklären würde, b) $ROSO_2CH_2C(SBu)_3$. Ein solcher Trithioorthoester wurde als Nebenprodukt der Reaktion von Isobutyltresylat gefunden und als Hauptprodukt (53 % gegenüber 41 % des Ketendithioacetals) bei der Reaktion von Ethyltresylat mit drei Äquivalenten $PhCH_2S^-$ (siehe Lit. [5]); im 1H -NMR-Spektrum des Produkts der letzten Reaktion sind auch die Signale von $EtSCH_2Ph$ (ca. 6 %) zu erkennen. Prof. H. P. Jennissen hat uns freundlicherweise ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum gezeigt, das er von *N*-Butyl- und *S*-Butylagarose erhalten hatte. Das Spektrum von *N*-Butylagarose legt eine Amidstruktur, $ROSO_2CH_2CONHBu$, nahe, zusätzlich war eine kleine Menge der Säure $ROSO_2CH_2COOH$ vorhanden. Das Spektrum von *S*-Butylagarose zeigte weniger gut aufgelöste Signale, was auf ein komplexes Produktgemisch hinwies. Unter Berücksichtigung aller vorhandenen Informationen sind wahrscheinlich folgende Verbindungen vorhanden: $ROSO_2CH_2COOH$, ferner $ROSO_2CH=CF(SBu)$, $ROSO_2CH=C(SBu)_2$ und $ROSO_2CH_2C(SBu)_3$ (teilweise oder alle drei) sowie wohl auch der Thioether $RSBu$.

Mesogene Eigenschaften amphiphiler Flüssigkristalle mit ungewöhnlicher Kopfgruppentopologie**

Frank Hildebrandt, Jörg Andreas Schröter, Carsten Tschierske*, Reinhard Festag, Ralf Kleppinger und Joachim Heinz Wendorff

Flüssigkristalline Phasen können sowohl bei formanisotropen als auch bei amphiphilen Molekülen beobachtet werden. Formanisotrope, d. h. stäbchenförmige (calamitische) oder auch scheibenförmige (discotische) Moleküle ordnen sich aufgrund ihrer molekularen Formanisotropie bevorzugt parallel zueinander und können dadurch in bestimmten Temperaturbereichen thermotrop flüssigkristalline Phasen mit smektischer bzw. columnarer Struktur bilden. Dagegen beruht die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle auf der Separation zueinander inkompatibler (z. B. hydrophiler und hydrophober) Molekülteile. Dadurch werden formanisotrope Aggregate gebildet, welche die Basis für lamellare, columnare und kubische lyotrope und thermotrope Mesophasen bilden. Durch Kombination dieser zwei Strukturprinzipien mesogener Moleküle sollte es möglich sein, neue flüssigkristalline Materialien zu erhalten.

Formanisotrope Strukturelemente wurden bereits in die hydrophoben Molekülteile amphiphiler und bolaamphiphiler Moleküle eingebaut^[1]. Bei den Strukturen der Typen A und B (Abb. 1) wird die Ausbildung geordneter Strukturen sowohl durch die Separation inkompatibler Molekülteile als auch durch die Formanisotropie der Einzelmoleküle begünstigt. Bei amphi-

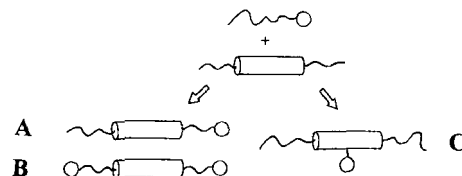


Abb. 1. Bauprinzipien calamitischer Amphiphile mit flüssigkristallinen Eigenschaften. A: klassische Amphiphile; B: Bolaamphiphile; C: faciale Amphiphile.

philen Polyhydroxyverbindungen führt dies zu einer bedeutenden Stabilisierung der flüssigkristallinen Phasen^[2, 3]. Es stellte sich nun die Frage, wie sich die Verknüpfung einer hydrophilen Gruppe mit einem hydrophoben calamitischen Grundgerüst in lateraler Position (Struktur C) auf deren molekulare Selbstorganisation auswirkt. Hier sollten die beiden Triebkräfte der Selbstorganisation zu flüssigkristallinen Phasen orthogonal zueinander gerichtet sein; d. h. die parallele Orientierung der calamitischen Einheiten wird durch die Tendenz der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile, sich in getrennten Domänen zu organisieren, gestört. Umgekehrt wird die Separation der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile durch die Parallelausrichtung der stäbchenförmigen Moleküle erschwert.

Um dies zu überprüfen, synthetisierten wir neue amphiphile Verbindungen, in denen eine starre 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyleinheit lateral mit verschiedenen hydrophilen Gruppen verknüpft wurde.

Das Etherderivat 3 mit einer 4,5-Dihydroxy-2-oxapentylgruppe (Abb. 2)^[4] ist die erste Verbindung, die diese Molekül-

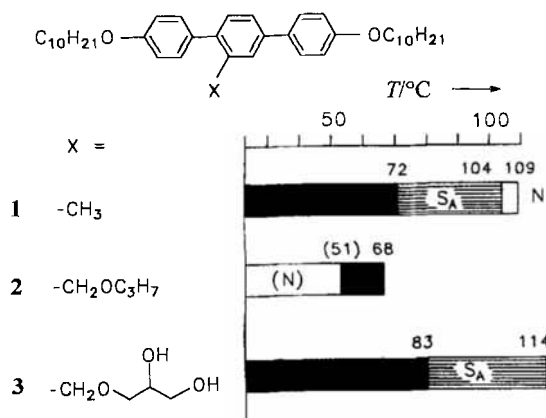


Abb. 2. Der Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von 2'-substituierten 4,4'-Didecyloxyterphenylderivaten. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind als Balken dargestellt, die schwarzen Flächen kennzeichnen den kristallinen Zustand, und die schraffierten oder weißen Flächen kennzeichnen flüssigkristalline Phasen (S_A bzw. N). Wenn die flüssigkristalline Phase unterhalb des Schmelzpunktes dargestellt ist, handelt es sich um metastabile (monotrope) Mesophasen, die nur beim Abkühlen aus der isotropen Phase beobachtet werden können. Die Zahlen über den Balken geben die polarisationsmikroskopisch bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen an. Werte in Klammern kennzeichnen monotrope Phasenumwandlungstemperaturen. Abkürzungen: N = nematische Mesophase, S_A = smektische A-Phase. Im Falle von 1 tritt bei 70 °C eine monotrope smektische C-Phase auf.

struktur repräsentiert (analytische Daten dieser und weiterer Verbindungen siehe Tabelle 1). Polarisationmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß es sich um eine flüssigkristalline Verbindung handelt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze kann bei 114 °C die Ausbildung einer „Focal-conic“-Fächertextur mit pseudoisotropen Bereichen beobachtet werden, die auf eine S_A -Phase schließen läßt. Die Kristallisation erfolgt bei 36 °C. In

[*] Prof. Dr. C. Tschierske, F. Hildebrandt, J. A. Schröter
Institut für Organische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, D-66015 Halle
Telefax: Int. + 345/551182

R. Festag, Dr. R. Kleppinger, Prof. Dr. J. H. Wendorff
Fachbereich Physikalische Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.