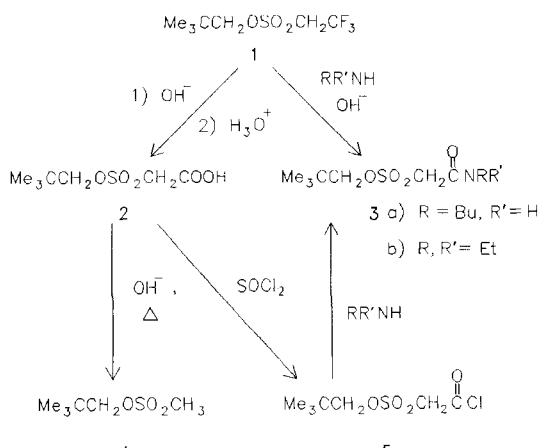
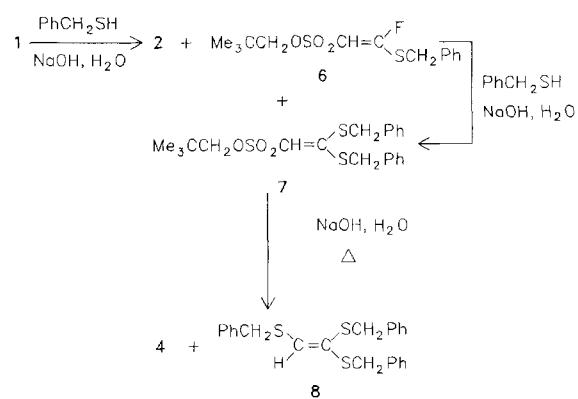


[8] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92.
 [9] Eine alternative Synthese des Selenazols 6: E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Ewert, W. Haase, P. Meier, W. Pilz, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1910–1916.
 [10] J. Pernet, 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.



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



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

gigkeit vom Mengenverhältnis der Edukte. Bei äquivalenten Mengen entstanden **2**, die stereoisomeren Fluormonosulfide (*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_{H-F} zugeordnet. Die Bildung von **8** kann leicht durch die Reaktion von **7** mit PhCH₂S⁻, welches zusammen mit **4** entsteht, erklärt werden. Vermutlich läuft die Reaktion über **9**, das aus **7** und PhCH₂S⁻ gebildet wird und das dann ein Alkylsulfit-Ion abspaltet. In einem getrennten Experiment erhielten wir **8** in guter Ausbeute aus **7** und PhCH₂SH in Gegenwart von Natronlauge. Die Identität von **8** wurde durch Synthese aus Trichlorethylen und PhCH₂S⁻ 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-

Reaktionen von Neopentyl-2,2,2-trifluorethan-sulfonat (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 $-\text{SO}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{Lg}$ (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 Phenylmethanthsol in Gegenwart von NaOH variierte die Produktzusammensetzung in Abhän-

[*] 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.

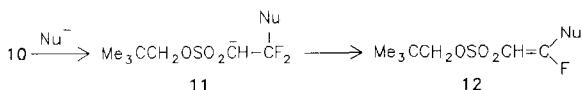
Tabelle 1. Charakterisierung der neuen Verbindungen.

1 [a]: Schmp. 32–33 °C; IR (CHCl ₃) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1387 (s), 1369 (s), 1326 (s), 1274 (s), 1258 (s), 1183 (vs), 1138 (s), 1091 (s), 956 (vs), 887 (m); ¹ H-NMR (300.1 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, TMS): δ = 1.00 (s, 9 H), 3.89 (q, J = 8.8 Hz, 2 H), 4.00 (s, 2 H); ¹³ C-NMR (75.46 MHz): δ = 25.6, 31.6, 52.1 (q, J = 33 Hz), 81.0, 121.1 (q, J = 277.5 Hz)
2: IR (rein) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2964 (s), 1734 (vs), 1363 (s), 1177 (s), 969 (s); ¹ H-NMR: δ = 0.99 (s, 9 H), 4.01 (s, 2 H), 4.17 (s, 2 H), 8.53 (br s, 1 H); ¹³ C-NMR: δ = 25.9, 31.9, 54.1, 81.3, 166.2; HRMS (EI): ber. für C ₇ H ₁₄ O ₃ S ($M + H$) 211.0640, gef. 211.0635
3a: Schmp. 48–50 °C; IR (in Substanz) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2961 (s), 1662 (vs), 1557 (m), 1365 (s), 1176 (s), 961 (s), 848 (w); ¹ H-NMR: δ = 0.91 (t, 3 H), 0.97 (s, 9 H), 1.28–1.41 (m, 2 H), 1.46–1.56 (m, 2 H), 3.29 (q, 2 H), 3.93 (s, 2 H), 3.97 (s, 2 H), 6.51 (brs, 1 H); ¹³ C-NMR: δ = 13.6, 19.9, 25.9, 31.2, 31.9, 39.9, 55.5, 81.0, 160.1; HRMS (EI): ber. für C ₁₁ H ₂₃ NO ₄ S 265.1348, gef. 265.1347
3b: IR (in Substanz) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1652 (vs), 1457 (m), 1364 (s), 1174 (s), 966 (s), 845 (w); ¹ H-NMR: δ = 0.95 (s, 9 H), 1.13 (t, 3 H), 1.87 (t, 3 H), 3.34–3.46 (m, 4 H), 4.00 (s, 2 H), 4.13 (s, 2 H); ¹³ C-NMR: δ = 12.6, 14.2, 25.9, 31.8, 40.9, 43.1, 53.7, 81.5, 160.0; HRMS (EI): ber. C ₁₁ H ₂₃ NO ₄ S 265.1348, gef. 265.1342
5: ¹ H-NMR: δ = 0.98 (s, 9 H), 4.01 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H); ¹³ C-NMR: δ = 25.9, 31.9, 63.0, 81.8, 162.6
(E)-6: Schmp. 38–39 °C; IR (CHCl ₃) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1602 (s), 1367 (s), 1271 (w), 1170 (vs), 964 (s), 859 (m); ¹ H-NMR: δ = 0.91 (s, 9 H), 3.66 (s, 2 H), 4.09 (s, 2 H), 5.81 (d, J = 28.6 Hz, 1 H), 7.25–7.37 (m, 5 H); ¹³ C-NMR: δ = 26.0, 31.6, 35.7, 79.9, 105.2 (d, J = 12.6 Hz), 128.3, 128.7, 129.0, 134.6, 167.2 (d, J = 316.5 Hz); HRMS (EI): ber. für C ₁₄ H ₁₉ FO ₃ S ₂ 318.0760, gef. 318.0767
(Z)-6: IR (CHCl ₃) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1587 (vs), 1366 (s), 1168 (vs), 965 (s), 836 (w); ¹ H-NMR: δ = 0.91 (s, 9 H), 3.66 (s, 2 H), 4.15 (s, 2 H), 6.76 (d, J = 16.5 Hz, 1 H), 7.26–7.36 (m, 5 H); ¹³ C-NMR: δ = 26.0, 31.6, 34.6, 79.8, 105.9 (d, J = 31.7 Hz), 128.0, 128.8, 128.9, 135.5, 170.8 (d, J = 319.4 Hz); berechnete genaue Molmasse für C ₁₄ H ₁₉ FO ₃ S ₂ 318.0760, gef. 318.0764
7: Schmp. 104–104.5 °C; IR (CHCl ₃) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1495 (w), 1352 (s), 1157 (vs), 967 (s), 852 (m); ¹ H-NMR: δ = 0.91 (s, 9 H), 3.57 (s, 2 H), 4.06 (s, 2 H), 4.27 (s, 2 H), 6.02 (s, 1 H), 7.25–7.37 (m, 10 H); ¹³ C-NMR: δ = 26.1, 31.5, 37.5, 38.9, 79.3, 113.7, 127.8, 128.1, 128.6, 128.8, 128.9, 129.2, 133.6, 135.4, 156.8; HRMS (EI): ber. für C ₂₁ H ₂₆ O ₃ S ₃ 422.1044, gef. 422.1043
8: IR (in Substanz) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1601 (m), 1494 (s), 1452 (s); ¹ H-NMR: δ = 3.77 (s, 2 H), 3.8 (s, 2 H), 4.02 (s, 2 H), 6.44 (s, 1 H), 7.2–7.32 (m, 15 H); ¹³ C-NMR: δ = 37.5, 38.1, 38.7, 123.7, 126.9, 127.0, 127.2, 128.3, 128.4, 128.6, 128.7, 128.9, 129.0, 137.4, 137.8, 138.1, 138.3; HRMS (EI): ber. für C ₂₃ H ₂₂ S ₃ 394.0884, gef. 394.0880.

[a] Hergestellt nach der allgemeinen Vorschrift in Lit. [7].



10



11

12

Schema 3. Primäre Eliminierungs/Additionssequenz der Reaktionen von 1.

ter Eliminierung 12 gibt. Wiederholung dieser Sequenz und (oder) Hydrolyse führt zu den Produkten.

Obwohl eine Ausdehnung unserer in flüssiger Phase mit Neopentyltresylat erhaltenen Ergebnisse auf Festphasenreaktionen nur mit Vorbehalt möglich ist, halten wir dennoch die von Jennissen und Mitarbeitern^[1] angegebenen Produktstrukturen für extrem unwahrscheinlich. Nach unserer Meinung führt die Reaktion von Tresylagarose mit NaOH zu ROSO₂CH₂COOH, mit BuNH₂ zu ROSO₂CH₂CONHBu, und mit BuSH zu einem Gemisch von etwa gleichen Mengen ROSO₂CH=C(SBu)₂ und ROSO₂CH₂COOH^[19]. Mit diesen Modellexperimenten lassen sich die Reaktionen von Tresylagarose besser verstehen und der Nutzen solcher Reaktionen für chromatographische Anwendungen besser einschätzen.

Experimentelles

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionsprodukte zumindest ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tabelle 1).

1 → 2: Ein Gemisch aus 1 (112 mg, 0.48 mmol), 1 M NaOH (2 mL) und Dioxan (1 mL) wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt; Aufarbeitung gab 2 als weißen Festkörper (90 mg, 90%).

2 → 4: Ein Gemisch aus 2 (12.2 mg, 0.06 mmol), 1 M NaOH (0.3 mL) und Dioxan (0.5 mL) wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen extrahierte man mit 1 mL CDCl₃. Im ¹H-NMR-Spektrum waren die Signale von 4 zu sehen. Vergleich der integrierten Signale mit denen von zugesetztem Toluol (7 μ L) ergab für 4 eine Ausbeute von 60%. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine klare Flüssigkeit zurück, deren ¹H-NMR-Spektrum die Signale von 4 und einer Spur von nicht umgesetztem 2 zeigte.

1 → 3: Eine Lösung von 1 (255 mg, 1.09 mmol) in Dioxan (0.8 mL) wurde zu einer gerührten Lösung von 1 M NaOH (2 mL) und Butylamin (0.1 mL, 1.0 mmol) bei 0 °C gegeben, 1 h gerührt und aufgearbeitet. Das ¹H-NMR-Spektrum des entstandenen Öls zeigte die Signale von 1 und 3a. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) an Kieselgel mit EtOAc/Petrolether (Kp. 30–40 °C) (1:2) als Laufmittel erhielt man 3a als weißen Festkörper (80 mg, 28%). Nach Umkristallisieren aus Ether/Petrolether betrug der Schmelzpunkt von 3a 48–50 °C. In analoger Reaktion entstand aus 1 und Diethylamin (90 μ L, 0.29 mmol) in Gegenwart von 1 M NaOH (0.72 mL) in Dioxan (0.7 mL) nach 40 min ein Produkt, das nach ¹H-NMR-Spektrum aus 3b und Spuren von 2 bestand. Letzteres konnte mit NaOH (pH 12–13) ausgewaschen werden, wodurch man 60 mg 3b (80% Ausbeute) erhielt.

2 → 5 → 3: Ein Gemisch aus 2 (288 mg, 1.37 mmol) und Thionylchlorid (5 mL) wurde 4.5 h unter Rühren auf 50–55 °C erhitzt. Überschüssiges SOCl₂ wurde dann unter reduziertem Druck entfernt, wobei 5 als hellbrauner Festkörper (228 mg, 73%) zurückblieb. Nun wurde eine Lösung von 5 (100 mg, 0.44 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) tropfenweise bei 0 °C zu Butylamin (0.22 mL, 2.2 mmol) in CH₂Cl₂ gegeben. Nach 3 h erhielt man 81 mg 3a (75% Ausbeute). In analoger Weise gab 5 und Diethylamin 3b (75 mg, 65%).

1 → 2 + 6 + 7: Eine Lösung von 1 (200 mg, 0.85 mmol) in Dioxan (1 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu PhCH₂SH (100 mg, 0.85 mmol) in einer Mischung aus 1 M NaOH (1.9 mL) und Dioxan (0.5 mL) gegeben. Nach 1 h Reaktionszeit lieferte die Aufarbeitung ein Öl (0.30 g); nach dem ¹H-NMR-Spektrum bestand dieses aus 2, (E)-6, (Z)-6 und 7 im Verhältnis 3:3:1:3. Die Säure 2 (50 mg, 28%) wurde durch Waschen des in CH₂Cl₂ gelösten Produkts mit 0.25 M NaOH entfernt. Mit präparativer DC der neutralen Komponenten mit EtOAc/Petrolether (Kp. 35–60 °C) (1:8) als Laufmittel wurde als schneller laufendes Produkt (Z)-6 (17 mg, 6%) eluiert und als langsamer laufendes ein Gemisch aus (E)-6 und 7. Mit CH₂Cl₂/Petrolether (1:2) konnte dieses bei dreimaliger Entwicklung in das schneller laufende (E)-6 (43 mg, 16%) und das langsamer laufendes 7 (75 mg, 21%) getrennt werden.

1 → 7: Eine Lösung von 1 (106 mg, 0.45 mmol) in Dioxan (1 mL) wurde zu PhCH₂SH (160 μ L, 1.36 mmol) in 1 M NaOH (1.14 mL) gegeben. Nach 3–5 min bildete sich ein weißer Niederschlag. Aufarbeitung nach 15 min und Umkristallisieren aus Et₂O gab 7 (154 mg, 80%).

7 → 4 + 8: Eine Mischung aus 7 (36 mg, 0.09 mmol), 6.6 M NaOH (6.5 mL, 43 mmol) und Dioxan (3 mL) gab nach 39 h Rückfluß ein Produkt, das anhand seines ¹H-NMR-Spektrums als Gemisch aus 4, 7 und 8 im Verhältnis 1:4:4 identifiziert wurde.

7 → 8: Ein Lösung von 7 (36 mg, 0.09 mmol) in Dioxan (1 mL) wurde unter N₂ zu einer Lösung von PhCH₂SH (68 μ L, 0.58 mmol) in 6.6 M NaOH (1 mL) gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt; Aufarbeitung ergab ein Öl, das mit DC (Laufmittel: EtOAc/Petrolether, 1:10) getrennt wurde. 8 (25 mg, 74%), ein hellgelbes Öl, erwies sich als identisch mit der Verbindung, die aus Trichlorethen (1.37 g, 10 mmol) und PhCH₂SnA (38 mmol) in wasserfreiem EtOH (15 mL) unter Rückfluß und N₂ bei einer Reaktionszeit von 21 h erhalten wurde [8].

(Z)-6 → 7: Eine Lösung von (Z)-6 (10 mg, 0.03 mmol) in Dioxan (50 μ L) wurde zu einer Mischung von 1 M NaOH (140 μ L) und PhCH₂SH (20 μ L, 0.15 mmol) gegeben. Aufarbeitung nach 15 min ergab 7 (10 mg, 75%), wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigte.

(E)-6 → 2 + 7: Eine Mischung aus (E)-6 (14 mg, 0.04 mmol), 1 M NaOH (100 μ L) und Dioxan (50 μ L) wurde 11 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung ergab ein Produkt (12 mg), das nach ¹H-NMR aus (E)-6, 2 und 7 im Verhältnis 1:1:1 bestand.

Eingegangen am 17. Oktober 1994,
veränderte Fassung am 21. April 1995 [Z 7409]

Stichworte: Festphasensynthesen · Kohlenhydrate · Substitutionen · Sulfonsäuren

- [1] A. Demiroglou, C. Bandel-Schlesselmann, H. P. Jennissen, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 120–123.
- [2] C. J. M. Stirling, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 933; A. T. Kader, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3686–3692 und weitere Arbeiten dieser Serie.
- [3] A. F. Eleev, G. A. Sokol'skii, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1978**, 2084–2090; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. (Engl. Transl.)* **1978**, 1837–1842.
- [4] Y. S. Choe, J. A. Katzenellenbogen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 1579–1580.

[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) $\text{ROSO}_2\text{CH}=\text{CF}(\text{SBu})_3$, ein Analogon von **6**, das den Restfluorgehalt des Produkts erklären würde, b) $\text{ROSO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{SBu})_3$. 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 $^1\text{H-NMR}$ -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- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gezeigt, das er von *N*-Butyl- und *S*-Butylagarose erhalten hatte. Das Spektrum von *N*-Butylagarose legt eine Amidstruktur, $\text{ROSO}_2\text{CH}_2\text{CONHBU}$, nahe, zusätzlich war eine kleine Menge der Säure $\text{ROSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 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: $\text{ROSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, ferner $\text{ROSO}_2\text{CH}=\text{CF}(\text{SBu})_3$, $\text{ROSO}_2\text{CH}=\text{C}(\text{SBu})_2$ und $\text{ROSO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{SBu})_3$ (teilweise oder alle drei) sowie wohl auch der Thioether RSBu .

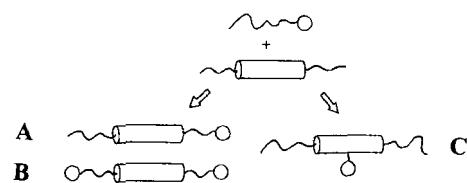


Abb. 1. Bauprinzipien calamitischer Amphiphile mit flüssigkristallinen Eigenschaften. **A:** klassische Amphiphile; **B:** Bolaamphiphile; **C:** faciale Amphiphile.

philen Polyhydroxyverbindungen führt dies zu einer bedeutenden Stabilisierung der flüssigkristallinen Phasen^[2, 3]. Es stellt 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*-terphenyl-einheit 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-

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-

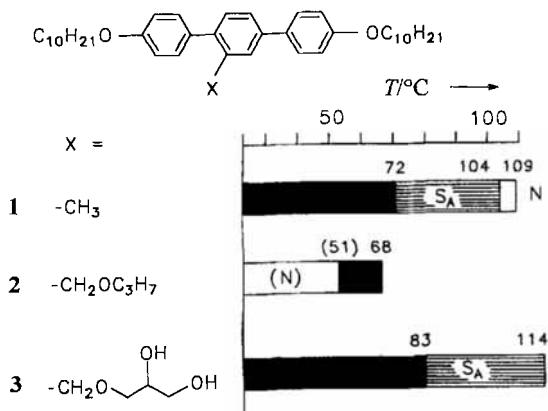


Abb. 2. Der Einfluß lateraler Substituenten auf das Mesophasenverhalten von 2'-substituierten 4,4'-Didecyloxyterphenylderivaten. Die Phasenumwandlungstemperaturen sind als Balken dargestellt, die schwarzen Flächen kennzeichnen den kristallinen Zustand, und die schraffierten oder weißen Flächen kennzeichnen 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. Abkürzung: 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). Polarisationsmikroskopische 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-6015 Halle
Telefax: Int. + 345/5511182

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.