

brücktes **2** mit dem stärkeren ^{13}C -Tiefeldshift weist den ausgeprägteren carbenoiden Charakter auf. Da die in THF gemessene Verschiebung von **2** bei $\delta = 50.0$ liegt^[16d], sollte die Struktur des gelösten THF-Solvats von **2** weitgehend der von $2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und der von **2** \cdot 3 py entsprechen. Vergleiche dieser Art lassen also auch Aussagen über die Struktur von Carbenoiden in Lösung zu.

Experimentelles

Herstellung der Einkristalle von **2** \cdot 3 py. Zu einem Lösungsmittelgemisch aus 1.70 mL THF, 0.80 mL *tert*-Butylmethylether, 0.50 mL Diethylether und 0.50 mL Pyridin (489 mg, 6.18 mmol) wurden 0.25 mL Dichlormethan **1** in THF (0.031 M, 0.775 mmol) gegeben. Nach Abkühlung der Lösung auf -78°C bis -90°C wurde **1** innerhalb von 30 min unter ständigem Schütteln mit 0.49 mL *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.60 M, 0.78 mmol) zu **2** deprotoniert. Bei -98°C bis -100°C entstanden nach 16 h für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle von **2** \cdot 3 py.

Eingegangen am 16. Februar 1996 [Z 8829]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Carbenoide · Strukturaufklärung

- [1] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1032–1033; siehe auch A. Maercker, *ibid.* **1993**, *105*, 1072–1074 bzw. **1993**, *32*, 1023.
- [2] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393–1394.
- [3] Übersichtsartikel: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1–10; b) G. Köbrich, *ibid.* **1967**, *79*, 15–27 bzw. **1967**, *6*, 41–52; c) G. Köbrich, *ibid.* **1972**, *84*, 557–570 bzw. **1972**, *11*, 473–485; d) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78; e) E. V. Dehmloew in *Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl)*, Erweiterungs- und Folgeband zur 4. Aufl., Bd. E19b, Teilbd. 2 (Hrsg.: M. Regitz), Thieme, Stuttgart **1989**, S. 1505ff.
- [4] D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics* **1983**, *2*, 1529–1535, Lit. [17]. Wir konnten die von diesen Autoren gefundene thermische Labilität von **2** bestätigen. Sie steht im Gegensatz zu Berichten in Lit. [5].
- [5] G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1782–1792; siehe auch G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5723–5728.
- [6] a) E. Hahn, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung; b) M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806–1813.
- [7] Kristallographische Daten für **2** \cdot 3 py ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{LiN}_3$): $M_r = 328.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1271.3(1)$, $b = 1072.8(5)$, $c = 1273.1(1)$ pm, $\beta = 91.81(1)^\circ$, $V = 1735.5(8) \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.256 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 3.331 \text{ mm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, max. 12 s pro Reflex, bei $T = 150(2) \text{ K}$. 2604 Reflexe wurden gemessen ($4 < \theta < 55^\circ$), davon waren 2185 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.053$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL) und an F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-93) verfeinert, die Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, die H-Atome (außer H1) auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. H1 wurde lokalisiert und isotrop verfeinert. Parameter des vom Programm berechneten Gewichtsschemas: 0.1150, 2.3053; wR_2 (R_1 für 1949 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$): 0.2051 (0.0740), $GOF = 1.033$; insgesamt 204 verfeinerte Parameter. Die Daten wurden mit dem Programm DIFABS korrigiert (R -Werte ohne DIFABS-Korrektur: 0.2283, 0.0834). Relativ hohe Temperaturfaktoren der Atome C9 und C10 sowie „zu kurze“ Bindungslängen C8–C9 und C9–C10 deuten auf eine Fehlordnung in dem betreffenden Ring hin, die nicht aufgelöst wurde [13]. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer DEC-3000-300X durchgeführt [8–12].
- [8] Siemens SHELXTL (VMS) Vers. 5.04, Siemens-Analytical-X-Ray-Instruments Inc., Madison **1995**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen **1993**.
- [10] A. L. Spek, Platon 94, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht **1994**.
- [11] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg **1988**.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-45“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] a) Cambridge Structural Database, Update October **1995**, Mittelwert aus 386 Strukturen; Bedingungen bei der Suche: 1. keine Fehlordnung, 2. R -Faktor

- $\leq 10\%$, 3. Temperatur unterhalb -53°C ; b) im gasförmigen Zustand wurde bei **1** ein C–Cl-Abstand von 177.2 pm gemessen, R. J. Myers, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1420–1427; c) eine $\text{MP2}(\text{fc})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$ -Rechnung ergab bei **1** einen C–Cl-Abstand von 176.9 pm.
- [15] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963–4966; c) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.; e) B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 99–104; f) B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, *161*, 388–392; g) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmel, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273; h) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, *126*, 1873–1885.
- [16] a) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785; b) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *ibid.* **1979**, *91*, 844–845 bzw. **1979**, *18*, 784; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337.
- [17] G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1161–1163.
- [18] Alle gezeigten Strukturen wurden auf $\text{MP2}(\text{fc})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})$ -Niveau mit dem Programm GAUSSIAN92 [19] bzw. TurboMole [20–25] optimiert. Die unsolvatisierte Verbindung wurden dabei vollständig, die solvatisierte unter Annahme von lokaler C_3 -Symmetrie für die drei Wassermoleküle mit der C–Li-Bindung als Drehachse optimiert. Die chemischen Verschiebungen wurden mit dem DIGLO-Programm [26–28] unter Verwendung der IGLO-II-Basis [29] mit zusätzlichen diffusen Funktionen [30] (II + sp) berechnet.
- [19] Gaussian92/DFT M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, **1993**, Pittsburgh, PA.
- [20] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [21] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
- [22] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theoret. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455–470.
- [23] H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058–1064.
- [24] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [25] H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4919–4928.
- [26] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200.
- [27] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933.
- [28] W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1989**, *202*, 11–61.
- [29] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [30] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

Bildung von enantiomerenreinen Flüssigkristallen aus axial-chiralen Biphenylen

Guy Solladié*, Philippe Hugelé, Richard Bartsch und Antoine Skoulios

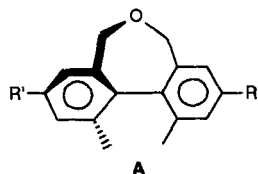
Viele Flüssigkristalle bestehen aus chiralen, optisch aktiven Verbindungen. In cholesterischen Flüssigkristallen, die durch Zusatz einer chiralen, enantiomerenreinen Verbindung zu einer nematischen Phase erhalten werden, liegen schraubenähnliche Strukturen mit großer Ganghöhe vor. Diese Flüssigkristalle sind hervorragend für Displays geeignet, wie von Schadt und Helfrich^[1] gezeigt wurde. Es ist auch bekannt, daß ferro-

[*] Prof. Dr. G. Solladié, P. Hugelé, Dr. R. Bartsch
Université Louis Pasteur, ECPM
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88616531
E-mail: Solladie@chimie.u-strasbg.fr
Dr. A. Skoulios
GMO, IPCMS, Strasbourg (Frankreich)

elektrische Eigenschaften von smektischen Flüssigkristallen nur mit chiralen mesogenen Molekülen festgestellt werden^[2].

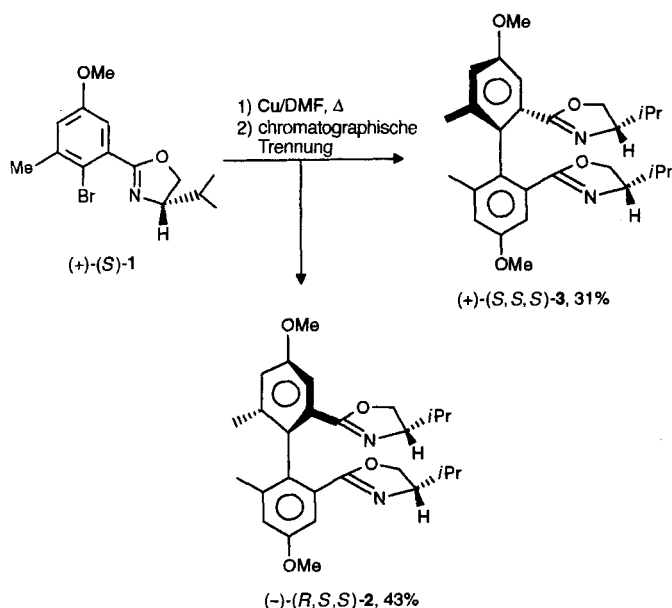
In *ortho*-Position unsubstituierte Biphenyle sind als nematische Phasen vielfach angewendet worden; chiral werden diese mesogenen Verbindungen erst durch den Einbau eines asymmetrischen Kohlenstoffzentrums in einer Seitenkette^[2]. Während racemische 2,2',6,6'-Tetrachlorbiphenyle nicht mesogen sind, können enantiomerenreine axial-chirale tetra-*ortho*-substituierte Biphenyle cholesterische Flüssigkristalle bilden.

Vor einigen Jahren haben wir uns mit der Chiralität in Flüssigkristallen beschäftigt^[3] und über enantiomerenreine 1-Biphenyl-2-cyclohexyldenethanone als erste Beispiele für mesogene Verbindungen mit axial-chiralen Molekülgerüst berichtet^[4]. Dabei war der axial-chirale Biphenylsubstituent für die Bildung von mesomorphen Phasen entscheidend. Später zeigten wir^[5a], daß racemische substituierte *trans*-Stilbenepoxide, in denen die beiden Arylgruppen in einer starren, nicht coplanaren und leicht verzerrten Konformation vorliegen, mesogene Eigenschaften aufweisen. Vor kurzem wurden weitere Beispiele hierzu veröffentlicht^[5b]. Wir berichten hier über neue enantiomerenreine Flüssigkristalle aus Verbindungen vom Typ A und zeigen,

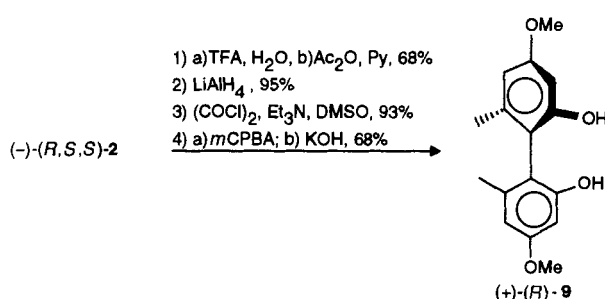


daß axial-chirale Moleküle mit einem starren, verdrehten Biphenylgerüst cholesterische Mesophasen bilden können.

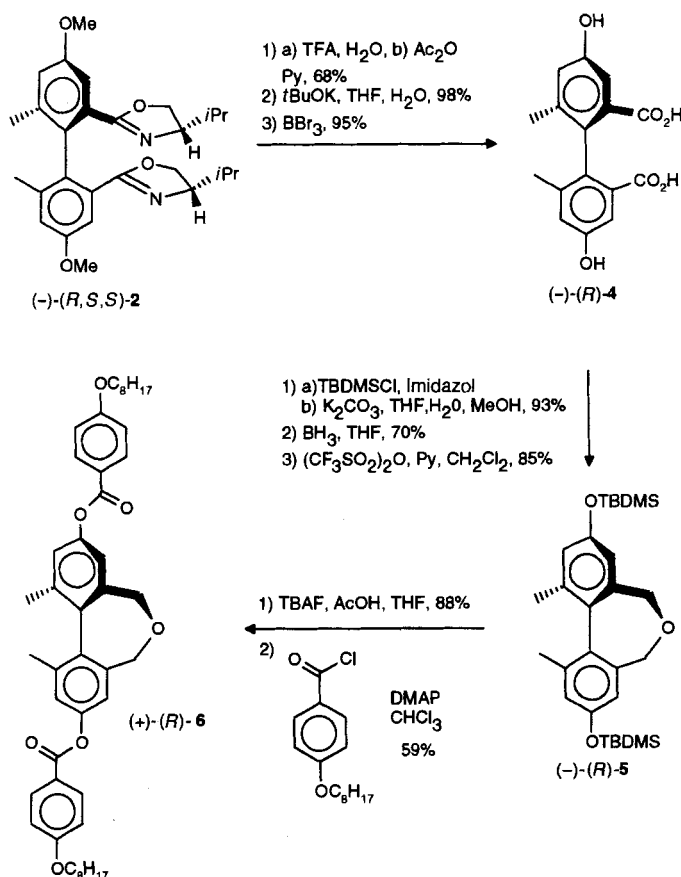
Die Synthese der optisch aktiven Zielverbindungen (+)-(R)-6 und (-)-(R)-8 beginnt mit der Ullmann-Kupplung des chiralen Bromdihydrooxazols (+)-(S)-1 ([α]_D = +47.5 (c = 2 in Ethanol)), die eine Mischung aus den diastereomeren, chromatographisch trennbaren Biphenylen (-)-(R,S,S)-2 und (+)-(S,S,S)-3



liefert. Dies ist die erste Enantiomerenentrennung einer Biphenylverbindung über diastereomere Oxazolderivate. Die absolute Konfiguration der Biphenyleinheit wurde durch chemische Korrelation zwischen (-)-(R,S,S)-2 und dem bekannten Phenol (+)-(R)-9^[6] bestimmt (Py = Pyridin, DMSO = Dimethylsulfoxid, mCPBA = *m*-Chlorperbenzoesäure). Der Vergleich des optischen Drehwerts der aus (-)-(R,S,S)-2 erhaltenen Verbindung (+)-(R)-9 ([α]_D = +44.4 (c = 0.6 in EtOH)) mit dem Literaturwert (+44.7) bestätigt die hohe Enantiomerenreinheit unserer Probe.



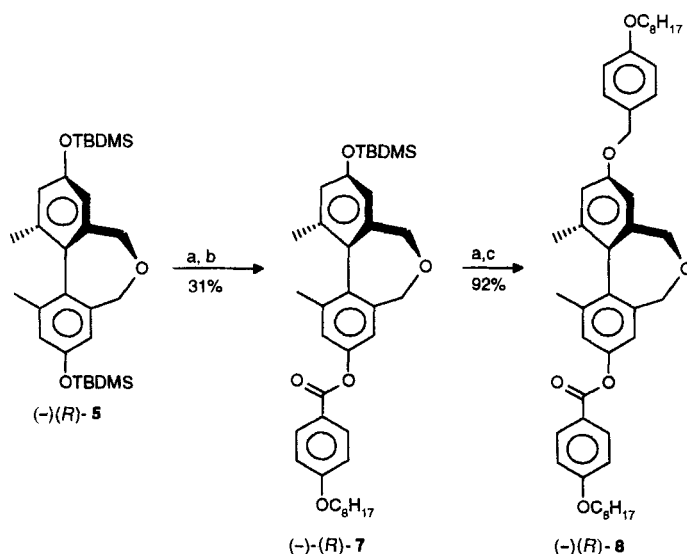
Das Oxepin (-)-(R)-5 wurde in wenigen Stufen aus (-)-(R,S,S)-2 erhalten: Öffnung der Dihydrooxazolringe mit Trifluoressigsäure (TFA) unter Bildung der entsprechenden Aminoester, Acetylierung der Aminogruppen, Verseifung der Ester mit *t*BuOK und Hydrolyse der Methoxygruppen mit BBr₃ lieferten die Disäure (-)-(R)-4 (Schmp. 228 °C; [α]_D = -20 (c = 2 in Ethanol)). Nach dem Schützen der Hydroxyfunktionen der Phenolreste durch *tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Gruppen wurden die Carboxygruppen mit BH₃·THF reduziert. Die Cyclisierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid lieferte das Oxepin (-)-(R)-5. Durch Entfernen der Silylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und Veresterung mit 4-(Octyloxy)benzoylchlorid wurde die mesogene chirale Zielverbindung (+)-(R)-6 erhalten (DMAP = 4-(Dimethylamino)-



pyridin). Deren Enantiomerenreinheit wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit Tris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]praseodym bestimmt.

Die zweite mesogene Verbindung, (-)-(R)-8, wurde durch Entschützen nur einer Phenolgruppe von (-)-(R)-5, Vereste-

rung mit 4-(Octyloxy)benzoylchlorid, Abspaltung der verbliebenen Silylschutzgruppe in (–)-(*R*)-**7** (Schmp. 76 °C; $[\alpha]_D = -14.8$ ($c = 2$ in Aceton)) mit TBAF und Veretherung mit 4-(Octyloxy)benzyljodid erhalten (Schema 1). Die Konfigurationsstabilität von **6** und **8** ist bemerkenswert groß: Unterhalb von 110 °C wurde durch dynamische NMR-Messungen keine Racemisierung festgestellt (keine Koaleszenz der AB-Signalsätze für die OCH₃-Protonen).



Schema 1. a) TBAF, AcOH, THF; b) 4-C₈H₁₇OC₆H₄COCl, DMAP; c) 4-C₈H₁₇OC₆H₄CH₂I.

Das flüssigkristalline Verhalten der Verbindungen **6** und **8** wurde durch Differentialthermoanalyse, durch Beobachtung unter dem Polarisationsmikroskop und durch Röntgenbeugung untersucht. Beide Verbindungen bilden wie erwartet cholesterische Phasen, die durch den flüssigen Zustand, eine feine Schlierentextur bzw. das Vorliegen eines breiten Rings für eine cybotaktische Struktur statt scharfer Kleinwinkel-Bragg-Reflexe gekennzeichnet sind. Die Phasenumwandlung ist bei **6** enantiotrop (k 75 ch 105 i) und bei **8** monotrop (k (ch 60) 78 i; k = kristallin, ch = cholesterisch, i = isotrop). In beiden Fällen ist die Kristallisation beim Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur sehr langsam und erst nach mehreren Tagen abgeschlossen.

Molecular-Modeling-Rechnungen (MOPAC, CAChe von Oxford Molecular) ergaben für den Diederwinkel zwischen den beiden aromatischen Biphenylringen im Oxepin **6** einen Wert von 56°, der mit dem entsprechenden, UV-analytisch bestimmten Wert von 57° für 1,11-Dimethyl-5,7-dihydrodibenz[*c,e*]oxepin^[7] gut übereinstimmt.

Damit wurde erstmals gezeigt, daß ein starres, nichtplanares und enantiomerenreines Biphenylderivat Flüssigkristalle bilden und die axial-chirale Biphenyleinheit eine cholesterische Mesophase induzieren kann. Dies steht in krassm Widerspruch zu den Ergebnissen von Untersuchungen mit racemischen acyclischen 2,2',6,6'-substituierten Biphenylen^[8], deren Diederwinkel etwa 90° betragen, und einem nichtracemischen Oxepin^[9], das 6 sehr ähnelt und in den *ortho*-Positionen statt der zwei Methylsubstituenten zwei Nitrosubstituenten aufweist (Diederwinkel 58°); diese Verbindungen sind nicht mesogen. Derzeit untersuchen wir weitere Biphenyl-Oxepine, die möglicherweise smektische Phasen bilden.

Experimentelles

2 und 3: Eine Mischung aus **1** (5 g, 16 mmol) und frisch aktiviertem Kupfer (5 g) in 30 mL frisch destilliertem DMF wird unter Rückfluß 3 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit CH_2Cl_2 verdünnt und mehrmals mit wäßrigem Ammoniak extrahiert, um das Kupfer vollständig zu entfernen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene, gelbliche Öl wird flash-chromatographisch gereinigt (400 g Kieselgel (0.040–0.063 mm), desaktiviert mit 20 mL Et_3N ; Laufmittel Ether/Hexan 20/80; Fließgeschwindigkeit 40 mL min^{-1}). Man erhält 1.6 g (43%) (–)-(R,S,S)-**2** (R_f = 0.22) und 1.1 g (31%) (+)-(S,S,S)-**3** (R_f = 0.32).

(-)-(*R,S,S*)-**2**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.14 (d, *J* = 3 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 3 Hz, 2H), 4.05–3.6 (m, 6H), 3.84 (s, 6H), 1.54 (oct., *J* = 7 Hz, 2H), 0.74 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 0.70 (d, *J* = 7 Hz, 6H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 164.2, 158.1, 139.4, 132.1, 129.3, 118.0, 110.9, 72.5, 70.0, 55.4, 32.6, 20.6, 18.7, 18.1; [α]_D²⁰ = -119.5 (*c* = 1.4 in Ethanol).

(+)-(S,S,S,S)-3: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.23 (d, *J* = 3 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 3 Hz, 2H), 4.02–3.66 (m, 6H), 3.85 (s, 6H), 1.90 (s, 6H), 1.64–1.54 (s, *J* = 7 Hz, 2H), 0.82 (d, *J* = 7 Hz, 6H), 0.75 (d, *J* = 7 Hz, 6H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 164.1, 157.9, 138.9, 132.5, 129.2, 118.2, 111.1, 72.4, 70.0, 55.3, 32.8, 20.5, 18.8, 18.2; [α]_D²⁵ = + 29.5 (c = 1 in Ethanol); C,H,N-Analyse: ber. für C₂₂H₁₆O₄N₂: C 72.43, H 7.7, N 6.0; gef. C 72.45, H 7.66, N 5.88.

(-)-(R)-5: Schmp. 96 °C, $[\alpha]_D^{25} = -15$ ($c = 1.9$ in Aceton); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.79$ (d, $J = 2$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J = 2$ Hz, 2H), 4.14 (AB, 4H, $J_{AB} = 11$ Hz, $\Delta\nu = 62$ Hz), 2.14 (s, 6H), 1.01 (s, 18H), 0.24 (d, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.8$, 137.4, 136.5, 131.7, 126.6, 118.1, 67.7, 25.8, 20.0, -4.2; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_3$: C 69.30, H 9.00; gef. C 69.27, H 9.02.

(+)-**(R)-6**: [α]_D = +24 (*c* = 1.6 in Acetone); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 7.21 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 9 Hz, 4H), 4.24 (AB, 4H, *J*_{AB} = 11 Hz, Δ*v* = 67 Hz), 4.05 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 2.27 (s, 6H), 1.84 (m, 4H), 1.56–1.21 (m, 20H), 0.90 (t, 6H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 164.9, 163.6, 150.5, 137.7, 136.5, 135.4, 132.3, 123.5, 121.5, 120.0, 114.6, 68.4, 67.3, 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.7, 20.0, 14.1; C₄₄H₅₆O₇: *C*: 76.4, H 7.77; gef. *C* 76.4, H 7.98.

(-)-(**R**)-**8**: $[\alpha]_D = -9.8$ ($c = 2$ in Acetone); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.15$ (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 3$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 3$ Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.23 (AB, 2H, $J_{AB} = 11$ Hz, $\Delta\nu = 70$ Hz), 4.21 (AB, 2H, $J_{AB} = 11$ Hz, $\Delta\nu = 62$ Hz), 4.05 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.82 (m, 4H), 1.27 (m, 20H), 0.87 (m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.7$, 159.2, 158.6, 150.2, 137.7, 136.6, 136.5, 136.1, 132.4, 130.6, 129.4, 128.8, 123.4, 121.6, 119.9, 116.7, 114.7, 114.4, 112.9, 70.0, 68.4, 68.2, 67.8, 67.5, 31.9, 29.43, 29.35, 29.2, 26.2, 22.8, 20.2, 20.0, 14.2; C, H-Analysis: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{O}_8$: C 78.15, H 8.20; gef. C 78.31, H 8.46.

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z8720]

Stichworte: Biphenyle · Chiralität · Flüssigkristalle

- [1] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127.
- [2] J. W. Goodby, I. Nishiyama, A. J. Stanley, C. J. Booth, W. J. Toyne, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 37.
- [3] G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 348.
- [4] a) G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 64; b) G. Solladié, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4062.
- [5] a) G. Solladié, R. Bartsch, R. G. Zimmermann, G. Gottarelli, *Israel J. Chem.* **1985**, *25*, 51; b) B. F. Bonini, G. Gottarelli, S. Masiero, G. P. Spada, P. Mariani, B. Yang, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 13.
- [6] A. H. Musso, W. Steckelberg, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1510; H. Hess, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 431.
- [7] M. Oki, H. Iwamura, N. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1865.
- [8] D. J. Byron, G. W. Gray, B. M. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3706.
- [9] K. Yang, R. P. Lemieux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *260*, 247.