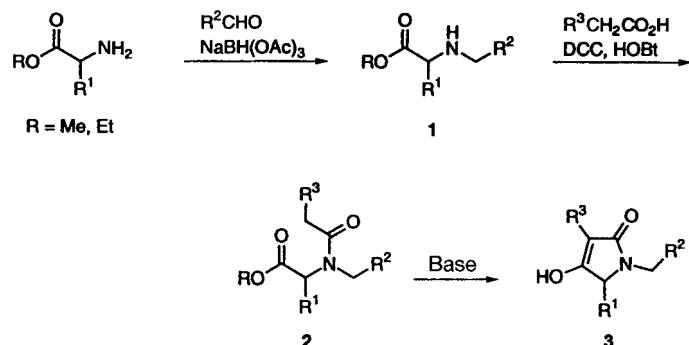


- [4] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, 1997.
- [5] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446.
- [6] a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039; c) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858; d) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [7] a) C. D. Mistele, H. H. Thorp, J. M. DeSimone, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 61, 953; b) zur Verwendung von scCO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium für andere Polymerisationsreaktionen siehe: J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, J. R. Combes, *Science* **1994**, 265, 356.
- [8] R. R. Schrock in *Ring-Opening Polymerization* (Hrsg.: D. J. Brunelle), Hanser, München, 1993, S. 129.
- [9] a) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3942; b) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792; c) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7005; d) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8746.
- [10] a) K. Ziegler, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Vol. 4/II, S. 72ff; b) Die exaktere Beschreibung durch die effektive Molarität berücksichtigt die Cyclisierungsneigung des Substrats: L. Mandolini, *Adv. Phys. Chem.* **1986**, 22, 1.
- [11] Für eine mathematische Behandlung der speziellen Solvenseffekte in überkritischen Fluiden siehe: A. A. Clifford, K. Pople, W. J. Gaskill, K. D. Bartle, C. M. Rayner, *Chem. Commun.* **1997**, 595.
- [12] a) Mögliche Auswirkungen negativer Reaktions- oder Aktivierungsvolumina [12b] und spezielle „Käfigeffekte“ [12c] sind in diesen Überlegungen nicht berücksichtigt; b) C. D. Hubbard, R. van Eldik in *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions* (Hrsg.: R. van Eldik, C. D. Hubbard), Wiley, New York, 1996, S. 53ff; c) J. M. Tanko, N. K. Suleman, B. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11958, zit. Lit.
- [13] a) Y. Naya, M. Kotake, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1645; b) J. Garner, P. Buil, R. Robertet, D. Joulain, R. Tabacchi, *Perfum. Flavor.* **1978**, 3, 3.
- [14] a) S.-H. Kim, W. J. Zuercher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1073; b) S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10801; c) Für ein verwandtes Beispiel siehe: A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020.
- [15] a) G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn*, Springer, Berlin, 1990. b) K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 11, VCH, Weinheim, 5. Aufl., 1988, S. 141.
- [16] K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 702.
- [17] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9856.
- [18] a) Isolierung: A. B. Attygalle, K. D. McCormick, C. L. Blanksespoor, T. Einer, J. Meinwald, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5204; b) Eine Synthese von Epilachnen und verwandten Azamacroliden durch RCM von N-geschützten Amin-Derivaten in Lösung ist in Lit. [9b] beschrieben.
- [19] Bei der Durchführung der RCM in Hochdruckreaktoren mit Sichtfenstern beobachtet man, daß die Hauptmenge der Komplexe 1 ungelöst vorliegt. Komplex 2 löst sich hingegen mit intensiver Färbung merklich in der Reaktionsmischung.

schung,<sup>[1]</sup> aber Anwendungen<sup>[2]</sup> etwa auf den Gebieten der molekularen Erkennung, der Katalyse und den Materialwissenschaften werden sicher zunehmend Bedeutung erlangen. Es ist mittlerweile klar, daß, wenn überhaupt, nur wenige organische Reaktionen mit der Synthese einer Verbindungsbibliothek vereinbar sind. Da aber die meisten Umsetzungen nicht quantitativ sind, besteht die größte Herausforderung in der Abtrennung der Produkte von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen, unerwünschten Nebenprodukten sowie Katalysatoren und anderen Reagentien.

Die heutigen Methoden zur Reinigung von Verbindungsbibliotheken beruhen auf der Phasentrennung.<sup>[3]</sup> Bei der Festphasensynthese ist die Verbindung kovalent an ein Harz gebunden, während die Reagentien durch einfache Filtration entfernt werden. Dies ermöglicht den Einsatz der Reagenzien in hohem Überschuß, um die Reaktionen zu beschleunigen und vollständige Umsätze zu erreichen. Allerdings gibt es bei der Festphasensynthese einige Einschränkungen, zu denen die Notwendigkeit der Anpassung der in Lösung optimierten Reaktionsbedingungen zählt. In der letzten Zeit hat die Flüssigphasenmethode zur Synthese von Verbindungsbibliotheken an Popularität gewonnen, begleitet von Verfahren zur Phasentrennung wie der Säure-Basis-Extraktion,<sup>[4]</sup> dem Absang durch harzgebundene Reagenzien<sup>[5]</sup> und fluorogenen Dreiphasen-Verteilungen.<sup>[6]</sup> Hier berichten wir über eine kombinatorische Synthese, bei der ein Ionenaustauscherharz als Reagens und als Mittel zur Reinigung dient.

Wir interessierten uns für eine modulare Synthese von 2,4-Pyrrolidindionen (Tetramssäuren) als Grundbausteine für neuartige biologisch aktive Verbindungen. Ziel war es, diese Heterocyclen über die folgende Sequenz zu erhalten (Schema 1): 1) reduktive Alkylierung<sup>[7]</sup> eines  $\alpha$ -Aminosäureesters, 2) Acylierung des Produktes **1** mit einer substituierten Essigsäure, 3) Dieckmann-Kondensation<sup>[8]</sup> des Amidesters **2** zum 2,4-Pyrrolidindion **3**. Die Endprodukte werden also jeweils aus drei Bausteinen (einer Aminosäure, einem Aldehyd und einer Carbonsäure) zusammengesetzt, wodurch ein hoher Grad an Diversität erreicht werden kann.



Schema 1. Kombinatorische Synthese von 2,4-Pyrrolidindionen. DCC = *N,N'*-Di-cyclohexylcarbodiimid, HOBT = 1-Hydroxybenzotriazolhydrat.

Zunächst führten wir eine Modellstudie durch: *N*-Benzylglycinethylester wurde mit Cyanessigsäure zum Amid **2a** ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = Ph$ ,  $R^3 = CN$ ) gekuppelt.<sup>[9]</sup> Die erwünschte Dieckmann-Kondensation<sup>[10]</sup> mit verschiedenen Basen<sup>[11]</sup> lieferte die Produkte in 70–80 % Ausbeute. Wir stellten fest, daß das Amberlyst-A-26-Harz ( $OH^-$ -Form) die Cyclisierung begünstigt. Die Einfachheit der Handhabung macht dieses Harz zum Reagens der Wahl. Dies ist unseres Wissens der erste Einsatz eines Ionenaustauscherharzes in dieser wichtigen Reaktion.<sup>[12]</sup>

Das Pyrrolidindion bleibt gebunden am Harz, bis es durch Behandlung mit Säure abgelöst wird<sup>[13]</sup> (Schema 2). Da nur die

## Ionenaustauscherharze für die kombinatorische Synthese: 2,4-Pyrrolidindione via Dieckmann-Kondensation\*\*

Bheemashankar A. Kulkarni und Arasu Ganesan\*

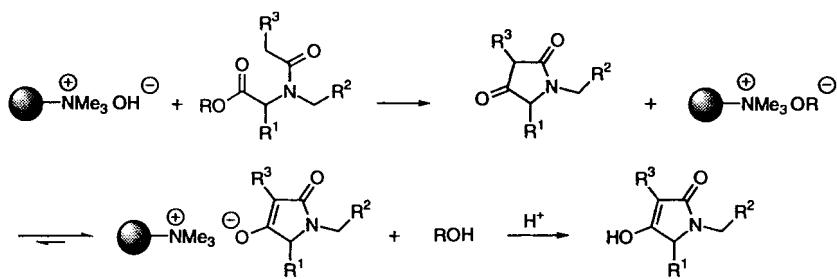
V. R. Mamdapur zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kombinatorische organische Synthese birgt ein gewaltiges Potential in Bereichen, die vom „High-Throughput-Screening“ von Verbindungen hinsichtlich einer gewünschten Eigenschaft profitieren. Bislang lag der Schwerpunkt auf der Wirkstofffor-

[\*] Dr. A. Ganesan, Dr. B. A. Kulkarni

Institute of Molecular and Cell Biology, National University of Singapore  
15 Lower Kent Ridge Road, 119076 (Singapur)  
Telefax: Int. + 779-1117  
E-mail: mcbgane@nus.sg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom National Science and Technology Board, Singapur, gefördert.



Schema 2. Katalyse der Dieckmann-Kondensation und Reinigung der Reaktionsprodukte mit einem quartären Ammoniumharz (OH<sup>-</sup>-Form).

cyclisierte Verbindung an das Harz gebunden ist, können andere Komponenten durch Waschen entfernt werden. Diese Methode ist ein neues Beispiel für die Reinigung von Verbindungsbibliotheken in Lösung. Bisher wurden Ionenaustauscherharze in der kombinatorischen Synthese vornehmlich als Aktivator<sup>[14]</sup> oder als Ablangreagens verwendet.<sup>[15, 16]</sup> In dieser Hinsicht entspricht unsere positive Selektion des gewünschten Produktes Armstrongs<sup>[17]</sup> „Festphasenabsang“ (solid-phase resin capture).

Die Ionenaustauscher-Methode ist auf eine Vielzahl von Dieckmann-Substraten anwendbar (Tabelle 1), wobei allerdings eine ausreichend stark elektronenziehende Gruppe (R<sup>3</sup>) benötigt wird; mit R<sup>3</sup> = Ph tritt unter den von uns hier üblicher-

Tabelle 1. Ausbeuten und Reinheiten einiger ausgewählter Produkte der Dieckmann-Kondensation in Gegenwart des quartären Ammoniumharzes Amberlyst A-26[a].

Amid	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Produkt	Ausb. [%]	Reinheit [%]
2a	H	Ph	CN	3a	72	92
2b	H	Ph	o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3b	73	89
2c	H	Ph	P(O)(OEt) <sub>2</sub>	3c	86	87
2d	H	Ph	SPh	3d	87	71 [b]
2e	iPr	Ph	CN	3e	80	94
2f	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	Ph	CN	3f	79	83
2g	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	CN	3g	77	85
2h	CH <sub>2</sub> Ph	p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	3h	75	86
2i	CH <sub>2</sub> Ph	p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	3i	70	92
2j	CH <sub>2</sub> Ph	p-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CN	3j	71	88

[a] Die Ausbeuten gelten für die Rohprodukte und sind unkorrigiert in bezug auf möglicherweise vorliegende Hydrate. Alle Verbindungen wurden vollständig durch NMR und MS charakterisiert. Die Reinheit wurde durch HPLC (UV-Detektion bei 254 nm) bestimmt. [b] Das Produkt ist durch die durch Hydrolyse des Esters freigesetzte Carbonsäure verunreinigt (17%).

weise verwendeten Bedingungen keine Reaktion ein. Bei langerem Röhren mit dem Harz wird der Ester zur freien Carbonsäure (2, R = H) hydrolysiert. Bei 2d (R<sup>3</sup> = SPh) ist die Hydrolyse des Esters eine nicht in unerheblichem Ausmaß ablaufende Nebenreaktion.

Die Selektivität dieser Methode zur Reinigung der harzgebundenen Produkte ermöglichte es uns, den Gesamtprozeß (1 → 3) mit minimalem Reinigungsauwand durchzuführen. So wurde das Rohprodukt 2g aus L-Phenylalaninmethylester durch reduktive Alkylierung und Acylierung hergestellt und durch lediglich eine wäßrige Waschoperation gereinigt. Die anschließende Cyclisierung lieferte 3g in 64% Gesamtausbeute, die damit ähnlich hoch ist wie die von 68% bei Verwendung der chromatographisch gereinigten Zwischenstufen. Gegenwärtig übertragen wir diese Methode auf die Herstellung von 2,4-Pyrrolidindion-Bibliotheken durch parallele Synthese von Einzelverbindungen.

## Experimentelles

2g: Zu einer Lösung von L-N-Benzylphenylalaninmethylester[18] (330 mg, 1.23 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) wurden Cyanessigsäure (125 mg, 1.47 mmol) und 1-Hydroxybenzotriazolhydrat (HOBr) (199 mg, 1.47 mmol) gegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und dann langsam N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC; 355 mg, 1.72 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 6 h gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde gewaschen (Wasser, gesättigte NaHCO<sub>3</sub>- und gesättigte Kochsalzlösung), getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeeignet. Nach Reinigung durch Flash-Chromatographie (Silicagel, Hexan → Essigsäure-ethylester/Hexan, 2/3) erhielt man das Amid (380 mg), das nach Umkristallisation als weißer Feststoff anfiel (360 mg, 87% Ausbeute); Schmp. 90–92 °C; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2258, 1733, 1645 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.23–

3.42 (m, 4H), 3.70 (s, 3H), 3.88 (d,  $J$  = 17.1 Hz, 1H), 4.34 (d,  $J$  = 17.0 Hz, 1H), 4.45 (dd,  $J$  = 5.6, 9.9 Hz, 1H), 7.09–7.16 (m, 5H), 7.25–7.32 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.62, 34.99, 52.45, 53.01, 62.11, 113.44, 126.97, 127.07, 128.25, 128.88, 129.05, 129.16, 134.63, 137.17, 162.74, 169.89;  $[\alpha]_D^{25} = -132.4$  ( $c$  = 0.5 in CHCl<sub>3</sub>); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C 71.41, H 5.99, N 8.32; gef.: C 71.22, H 6.11, N 8.23.

3g: Zu einer gerührten Lösung von 2g (330 mg, 0.98 mmol) in MeOH (10 mL) wurde Amberlyst-A-26-Harz[19] (450 mg, OH<sup>-</sup>-Form) gegeben. Nach 16 h wurde das Harz abfiltriert und gewaschen (MeOH, 3 ×). Das Harz wurde anschließend 30 min mit MeOH (10 mL) und Trifluoressigsäure (TFA) (0.4 mL) gerührt, abfiltriert und gewaschen (MeOH, 3 ×). Einengen des Filtrats gab das 2,4-Pyrrolidindionhydrat (241 mg), das nach dem Umkristallisieren (MeOH, Aceton/Hexan) als weißer Feststoff anfiel (215 mg, 68% Ausbeute); Schmp. 234–237 °C; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2214, 1678 (br.), 1595 (br.) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.94 (dd,  $J$  = 4.5, 14.2 Hz, 1H), 3.15 (dd,  $J$  = 4.4, 14.2 Hz, 1H), 3.89 (t,  $J$  = 4.4 Hz, 1H), 4.00 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 4.86 (d,  $J$  = 15.3 Hz, 1H), 7.09–7.22 (m, 5H), 7.25–7.31 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 34.12, 43.08, 60.95, 77.14, 115.01, 126.56, 127.12, 127.63, 128.00, 128.47, 129.36, 135.54, 137.58, 168.74, 185.63;  $[\alpha]_D^{25} = -127.3$  ( $c$  = 0.15 in MeOH); HR-MS:  $m/z$  (ber./gef.): 304.1212/304.1234 [ $M^+$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C 70.79, H 5.62, N 8.68; gef.: C 70.64, H 5.49, N 8.55.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z 10456]

**Stichwörter:** Aminosäuren · Cyclisierungen · Heterocyclen · Ionenaustauscher · Kombinatorische Chemie

- [1] Zwei kürzlich erschienene Übersichtsartikel: a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555–600.
- [2] Eine Übersicht zu diesem Aspekt der kombinatorischen Chemie: C. Gennari, H. P. Nestler, U. Piarulli, B. Salom, *Liebigs Ann.* **1997**, 637–647.
- [3] D. P. Curran, *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, *9*, 75–87.
- [4] S. Cheng, C. M. Tarby, D. D. Comer, J. P. Williams, L. H. Caporale, P. L. Myers, D. L. Boger, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 727–737.
- [5] S. W. Kaldor, M. G. Siegel, J. E. Fritz, B. A. Dressman, P. J. Hahn, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7193–7196.
- [6] A. Studer, S. Hadida, R. Ferrito, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science* **1997**, *275*, 823–826.
- [7] A. K. Szardenings, T. S. Burkoth, G. C. Look, D. A. Campbell, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6720–6722.
- [8] Für einen Übersichtsartikel siehe: B. R. Davies, P. J. Garratt in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 806–829.
- [9] I. P. Piskunova, A. V. Eremeev, A. F. Mishnev, I. A. Vosekalna, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4671–4676.
- [10] 3-Acyltetränsäuren, die in einigen Naturstoffen gefunden wurden, wurden analog hergestellt: B. J. L. Royles, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1981–2001, zit. Lit.
- [11] Lithiumbis(trimethylsilyl)amid und Kalium-tert-butoxid wurden getestet.
- [12] Quartäre Ammoniumharze sind für andere basenkatalysierte Kondensationen, z. B. Aldol-, Henry- und Knoevenagel-Kondensationen, eingesetzt worden.
- [13] Beispielsweise wurden 45 mg 3a mit 100 mg Harz in 10 mL MeOH 14 h gerührt. Das Harz wurde mehrmals ohne Verlust von Substanz gewaschen (10 × 5 mL MeOH), wie dünnenschichtchromatographisch und durch negative FeCl<sub>3</sub>-Reaktionen nachgewiesen wurde. Nach Ansäuern (0.1 mL TFA in 10 mL MeOH), 30 min Röhren, Filtrieren und Waschen (3 × 10 mL MeOH) wurden 42 mg (93%) 3a zurückgewonnen.
- [14] J. J. Parlow, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5257–5260.
- [15] a) D. L. Flynn, J. Z. Crich, R. V. Devraj, S. L. Hockerman, J. J. Parlow, M. S. South, S. Woodard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4874–4881; b) L. M. Gayo,

- M. J. Suto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 513–516; c) M. G. Siegel, P. J. Hahn, B. A. Dressman, J. E. Fritz, J. R. Grunwell, S. W. Kaldor, *ibid.* **1997**, 38, 3357–3360.  
 [16] Kürzlich wurden Amine acyliert, die eine weitere tertiäre Aminogruppe enthalten; die Amide wurden durch Kationenaustausch gereinigt: R. M. Lawrence, S. A. Biller, O. M. Frysztak, M. A. Poss, *Synthesis* **1997**, 553–558. In diesem Fall muß das eingesetzte Amin vollständig umgesetzt werden, weil es ebenfalls am Harz gebunden bleibt.  
 [17] a) T. A. Keating, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2574–2583;  
 b) S. D. Brown, R. W. Armstrong, *ibid.* **1996**, 118, 6331–6332.  
 [18] Dieser Ester wurde durch reduktive Alkylierung von L-Phenylalaninmethylester in 93 % Ausbeute erhalten. Zur Synthese des D-Enantiomers siehe: F. Effenberger, U. Burkard, J. Willfahrt, *Liebigs Ann.* **1986**, 314–333.  
 [19] Dieses Harz wurde von Fluka bezogen (Beladung 4.4 mmol OH<sup>-</sup> pro Gramm Harz); es wurde vor der Verwendung mit wasserfreiem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

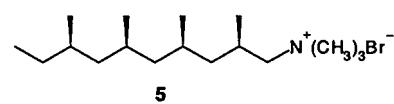
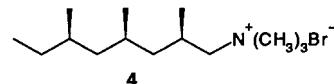
## Chirale methylverzweigte Tenside und Phospholipide: Synthese und Eigenschaften

Michael Morr,\* Jens Fortkamp und Stefan Rühe

Kürzlich berichteten von Menger et al.<sup>[1]</sup> über die Synthesen und ungewöhnlichen Eigenschaften von Spirotensiden und Phospholipiden; hier beschreiben wir chirale methylverzweigte Tenside und Phospholipide, die man formal durch Öffnen der Spiroverbindungen erhält. Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Isolierung von chiralen, methylverzweigten Fettsäuren wie (2R,4R,6R)-2,4,6-Trimethyloctansäure **1**<sup>[2]</sup> aus den Bürzeldrüsen der Flugente *Cairina moschata* und (2R,4R,6R,8R)-2,4,6,8-Tetramethyldecansäure **2**<sup>[3]</sup> sowie (2R,4R,6R,8R)-2,4,6,8-Tetramethylundecansäure **3**<sup>[3]</sup> aus den Bürzeldrüsen der Hausgans *Anser a.f. domesticus*. Neben vielen neuen Derivaten dieser

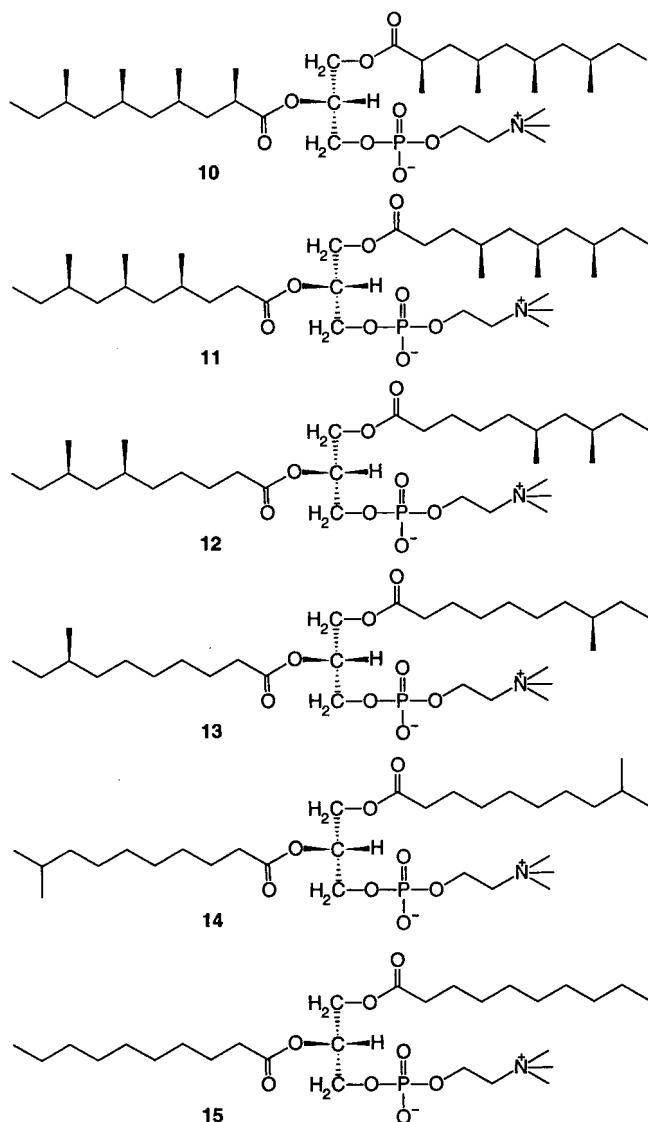
	$m$	$n$	R
<b>1</b>	0	0	COOH
<b>2</b>	1	0	COOH
<b>3</b>	1	1	COOH
Lardolur	1	1	OCHO
Norlardolur	1	0	OCHO

Verbindungen, darunter die Milbenpheromone Lardolur und Norlardolur,<sup>[4, 5]</sup> sowie neuen chiralen ferro- und antiferroelektrischen Flüssigkristallen mit Methylseitenketten<sup>[6]</sup> interessierten uns die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. die kritische Micellenkonzentration, CMC) der Tenside **4** und **5** sowie



[\*] Dr. M. Morr, Dr. J. Fortkamp, S. Rühe  
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung  
 Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig  
 Telefax: Int. + 531/6181-444  
 E-mail: mmor@gbf-braunschweig.de

der Diacyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine **10–15**. Diese haben eine einheitliche Kettenlänge von zehn C-Atomen, aber eine unterschiedliche Zahl von Methylverzweigungen bei hoher Diastereomereneinheit. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen,



z. B. als Membranbausteine, wurden die Hauptphasenumwandlungstemperaturen der neuen Phospholipide durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestimmt. Ferner wurden die Verbindungen durch Aufnahme von  $\Pi$ -A-Isothermen mit der Langmuir-Filmwaage untersucht. Die Methylester **6** der Carbonsäuren **1** und **2** wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Alkoholen **7** reduziert ( $n = 0, 1$ ; Ausbeute 95 %). Nach Tosylierung zu **8** wurden mit LiBr in Aceton die Bromide **9** erhalten (85 %). Durch Umsetzung von **9** mit Trimethylamin in Ethanol bei 80 °C in einem Druckgefäß erhielt man in quantitativer Ausbeute **4** und **5**.

Wäßrige Lösungen von **4** und **5** wurden bei 25 °C tensiometrisch untersucht. Es ist bekannt, daß mit herkömmlichen Tensiden die Oberflächenspannung bis zur CMC stetig fällt. Bei höheren Tensidkonzentrationen sinkt die Oberflächenspannung nicht weiter, da die Tensidmoleküle bevorzugt in die Micellen eindringen, statt sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche anzusiedeln, und dieses Verhalten stellten wir auch bei **4** fest. Der CMC-Wert beträgt  $9.12 \times 10^{-2}$  M und ist dem CMC-Wert von