

Aliphatische Flüssigkristalle, 2¹⁾

Einige nematische Derivate des all-*trans*-Perhydrophenanthrens

Wolfgang Sucrow*^a, Hermann Minas^a, Horst Stegemeyer^a,
Peter Geschwinder^a, Hans-Rüdiger Murawski^a und Carl Krüger^b

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn^a,
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 24. September 1984

Die stereoselektive Synthese der all-*trans*-7-Alkylperhydro-2-phenanthrenole **15a–f** in 11 Stufen und 28 flüssigkristalline Ester **16** von **15a–f** werden beschrieben, daneben einige weitere Derivate der 7-Alkylperhydro-2-phenanthrenole. Vom Ester **16ec** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Aliphatic Liquid Crystals, 2¹⁾

Some Nematic Derivatives of all-*trans*-Perhydrophenanthrene

A stereoselective synthesis of the all-*trans*-7-alkylperhydro-2-phenanthrenols **15a–f** in 11 steps and 28 liquid crystalline esters **16** of **15a–f** are described, additionally some further derivatives of 7-alkylperhydro-2-phenanthrenol. An X-ray structure analysis of ester **16ec** is reported.

Für lange Zeit beschränkte sich die Untersuchung und Anwendung flüssigkristalliner Verbindungen vorwiegend auf solche mit aromatischen Ringgerüsten²⁾. Sie bilden ausgeprägte nematische Phasen, deren Stabilität in der Maier-Saupe-Theorie³⁾ durch eine Dispersionswechselwirkung hinreichend erklärt wird. Die bekannten mesomorphen Eigenschaften des Cholesterols und anderer Sterine sind dagegen auf der Basis dieser Theorie nicht vorhersehbar, wie auch die Existenz anderer rein aliphatischer Mesogene bis vor kurzem als wenig wahrscheinlich galt. Erst die Untersuchung von mesogenen Verbindungen mit einem Cyclohexanring im Mittelteil⁴⁾ zeigte, daß gesättigte Bausteine der Stabilität mesomorpher Phasen keinen Abbruch tun. Besondere Beachtung fand die Mesogenität rein aliphatischer Bicyclohexylderivate⁵⁾. Die Existenz von Mesophasen derartiger Verbindungen erfordert ein Überdenken der Flüssigkristall-Theorien im Sinne einer Berücksichtigung der sogenannten Hard-core-Wechselwirkung⁶⁾.

Solche aliphatischen Flüssigkristalle besitzen häufig breite nematische Bereiche, geringe Viskosität und geringe optische Doppelbrechung, wie sie bei Basismate-

rialien für Displays mit winkelunabhängigem Kontrast von praktischer Bedeutung sind.

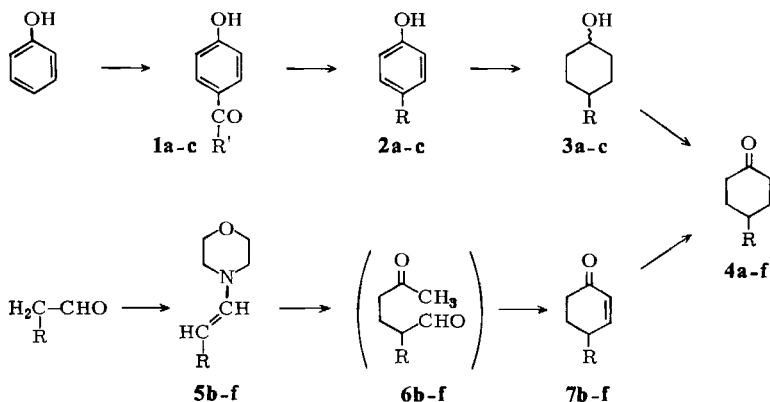
Nun kann man die Bicyclohexyle als Ausschnitte aus dem Molekülgerüst des Cholestanols (Ringe A und C) auffassen, so daß ihre Mesogenität ähnliche Ursachen haben dürfte wie die der Cholesteryl-derivate, und wir fragten uns, ob auch andere Schnitte aus dem Cholestanolgerüst zu Verbindungen mit mesomorphen Eigenschaften führen können. Deshalb wandten wir uns dem Gerüst des all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenols zu, das die Ringe A–C des Cholestanolgerüsts repräsentiert⁷⁾ und somit strukturell eine Brücke zwischen den Bicyclohexylen einerseits und den Cholesteryl-derivaten andererseits darstellt.

Synthese der all-*trans*-7-Alkylperhydro-2-phenanthrenole

Zur Synthese dieser Schlüsselverbindungen benötigten wir die entsprechenden 4-Alkylcyclohexanone, die auf zwei Routen zugänglich gemacht wurden, wie am Beispiel des 4-Hexylcyclohexanons (**4c**) erläutert werden soll.

Bei der ersten Route wird Phenol einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Hexanoylchlorid unterworfen. Das so erhaltene 1-(4-Hydroxyphenyl)-1-hexanon (**1c**) wird nach Clemmensen zu 4-Hexylphenol (**2c**) reduziert, anschließende Hydrierung gibt *cis,trans*-4-Hexylcyclohexanol (**3c**), das mit Pyridiniumchlorochromat zu **4c** oxidiert wird (Schema 1). Alle Stufen verlaufen mit Ausbeuten zwischen 70 und 90%.

Schema 1



1	a	b	c
R'	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁

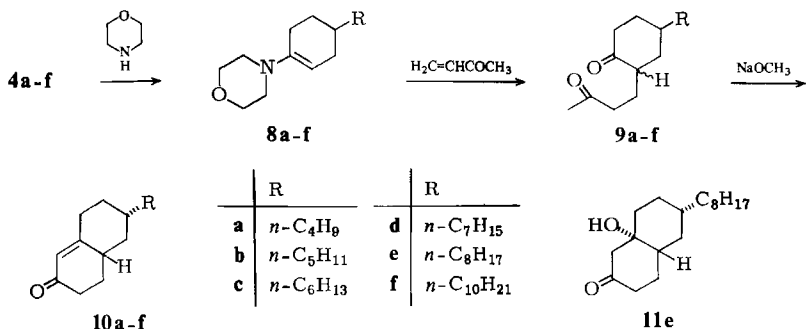
2-7	a	b	c	d	e	f
R	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁

Die andere in Schema 1 dargestellte Route⁸⁾ beginnt mit dem Enamin **5c** aus Octanal und Morpholin. Umsetzung mit 3-Buten-2-on führt zum Oxoaldehyd **6c**, der ohne besondere Charakterisierung zu 4-Hexyl-2-cyclohexen-1-on (**7c**) cyclisiert wird. Katalytische Hydrierung von **7c** gibt wiederum das gesättigte Keton **4c**. Auf Route 2 entstehen die Zwischenprodukte **4b–f** aus **5b–f** insgesamt mit besserer Ausbeute als die Produkte **4a–c** aus Phenol auf Route 1, außerdem umgeht Route 2 die etwas schwierige Hydrierung der Aromaten **2a–c**.

Die Produkte **4b** und **c** wurden nach beiden Routen, **4a** nur nach der ersten⁹⁾ und **4d–f** nur nach der zweiten Route hergestellt.

Im Zuge der weiteren Synthese (Schema 2) führt man die Ketone **4a–f** in die Enamine **8a–f** über, die wieder mit 3-Buten-2-on alkyliert werden. Die Diketone **9a–f** cyclisieren unter Einwirkung von Alkali zu den sterisch einheitlichen Octalonen **10a–f**. Alle Reaktionsschritte verlaufen mit zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten.

Schema 2

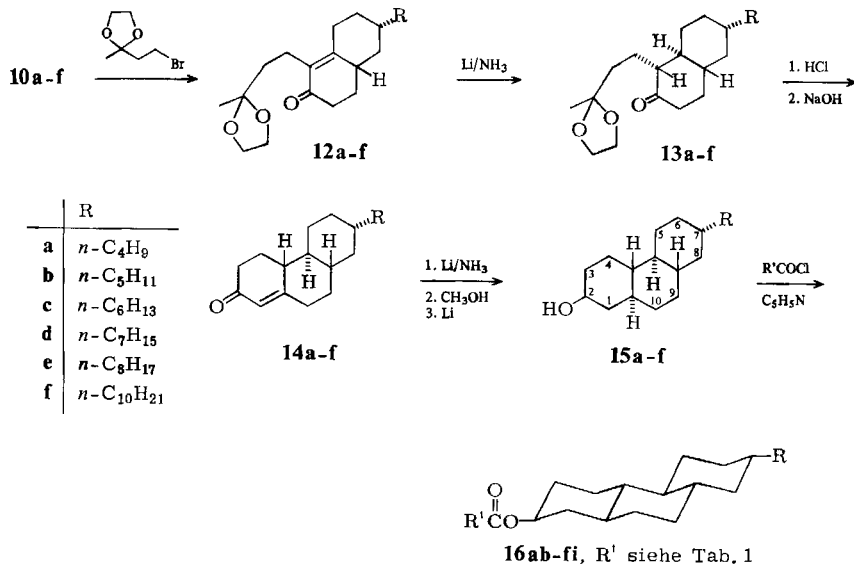


Nach den für die Alkylierung von Enaminen aus Cyclohexanonon abgeleiteten Regeln¹⁰⁾ sollten aus **8a–f** die unerwünschten, aber thermodynamisch labilen *trans*-Formen von **9a–f** resultieren. Wir haben den stereochemischen Verlauf der Reaktion am Beispiel **8e** → **9e** → **10e** gaschromatographisch verfolgt und gefunden, daß auch bei vorsichtiger Alkylierung von **8e** mit 3-Buten-2-on ein Gemisch aus etwa gleichen Anteilen zweier Produkte entsteht, bei denen es sich um die Diastereomeren *cis*- und *trans*-**9e** handelt. Unter Einwirkung von Natriummethanolat bei Raumtemperatur nimmt das Signal mit längerer Retentionszeit (5.20 min) relativ zu dem mit kürzerer (5.04 min) bis zu einem Verhältnis von ca. 10:1 zu. Bei dem gleichzeitig gebildeten Zwischenprodukt mit der Retentionszeit 5.91 min dürfte es sich um das Hydroxyketon **11e** handeln¹¹⁾. Dieses verschwindet bei Raumtemp. in 3 h, beim Erwärmen schneller, zugunsten des Produkts **10e**, das gaschromatographisch einheitlich mit der Retentionszeit 5.63 min erscheint. Diese Reihenfolge im GC entspricht der bei der Umsetzung von 3-Buten-2-on mit 2-Methyl-1,3-cyclohexandion beobachteten¹²⁾.

Zur Anknüpfung des Ringes A bewährte sich von mehreren untersuchten Verfahren am besten das von Hajos und Mitarbb. beschriebene mit 1-Brom-3,3-ethyldioxybutan¹³⁾. Alkylierung von **10a–f** damit gibt die substituierten Octalone **12a–f** und deren Birch-Reduktion die Decalone **13a–f**. Abspaltung der Schutzgruppe und Cyclisierung durch intramolekulare Aldolkondensation führen zu den ungesättigten, tricyclischen Ketonen **14a–f**, die durch Birch-Reduktion in

zwei Stufen¹⁴⁾ unmittelbar die erwünschten Perhydrophenanthreneole **15a–f** ergeben. Alle Reaktionsschritte verlaufen mit zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten (Schema 3).

Schema 3



Die Verbindungen **14a–f** und **15a–f** sind nicht mehr ölig und können umkristallisiert werden. Gaschromatographische und spektroskopische Kontrollen zeigen jedoch, daß alle Zwischenstufen von **10a–f** an weitgehend einheitlich sind. Besonders weist das am Beispiel **16de** aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum nur die theoretisch erwartete Zahl von Signalen auf, wobei zwei Signale zusammenfallen.

Nematische Ester der Verbindungen **15a–f**

Die Alkohole **15a–f** lassen sich leicht mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden in Pyridin zu den Estern **16ab–fi** umsetzen. Aus Tab. 1 geht hervor, daß nahezu alle Verbindungen nematisches Verhalten zeigen.

Wegen des Fehlens von π -Elektronen ist die optische Doppelbrechung dieser aliphatischen Verbindungen klein, ihre dielektrische Anisotropie ist negativ und ihre Viskosität mäßig hoch. Am Beispiel des Esters **16ce** wurden gefunden: optische Doppelbrechung $\Delta n = 0.030$ bei 70°C und 589 nm , dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon = -1.3$, Viskosität 36 cSt bei 20°C und 130 cSt bei 0°C ; die Umwandlungsenthalpien betragen 26.1 kJ/mol für den Übergang kristallin-nematisch und 0.90 kJ/mol für den Übergang nematisch-isotrop.

Tab. 1. Schmelz- (links), Klärpunkte (rechts) und nematische Bereiche (in Klammern darunter) der *all-trans*-7-Alkylperhydro-2-phenanthrenolester **16ab–fi** (°C) (alle Messungen mit Fehlergrenzen von 0.1–0.3°C)

R \ R'	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₉ H ₁₉
n-C ₄ H ₉		^{ab} 75.2 78.1 (2.9)	^{bc} 55.8 68.1 (12.3)		^{de} 67.7 (60.0) (m)			^{gi} 80.0 (-)
n-C ₅ H ₁₁		^{bb} 77.5 88.3 (10.8)	^{bd} 60.2 84.6 (24.4)	^{bf} 56.5 76.4 (19.9)	^{be} 69.6 78.0 (8.4)			^{hj} 80.6 (73.4) (m)
n-C ₆ H ₁₃	^{ca} 73.5 (64.5) (m)	^{cb} 72.6 85.1 (12.5)	^{ce} 59.5 82.0 (22.5)	^{cd} 57.0 75.5 (18.5)	^{cf} 56.5 76.4 (19.9)	^{ch} 58.8 72.5 (13.7)	^{cg} 69.2 m (68.2)	^{ci} 69.5 71.9 (2.4)
n-C ₇ H ₁₅				^{dd} 59.6 76.7 (17.1)	^{df} 66.1 82.7 (16.6)			^{di} 73.3 77.0 (3.7*)
n-C ₈ H ₁₇		^{eb} 88.2 (85.9) (m)	^{ec} 80.9 83.5 (2.6)	^{ed} 64.0 79.3 (15.3)	^{ef} 57.3 79.4 (22.1)	^{eh} 57.2 77.3 (20.1)		
n-C ₁₀ H ₂₁					^{fe} 66.7 76.7 (10.0**)			^{fi} - (sm***)

m = monotrop, sm = smektisch, – = keine Mesophase.

* smektisch – monotrop bei 58.0°C, ** smektisch – monotrop bei 52.3°C, *** Phasenübergänge kristallin → smektisch bei 66.0°C, smektisch → nematisch bei 72.0°C und nematisch → isotrop bei 77.7°C.

Tab. 1 zeigt zunächst, daß die Schmelzpunkte der Verbindungen mit konstant gehaltener Hexanoatgruppe (R' = n-C₅H₁₁, **16ae–ee**) bei wachsender Kettenlänge von R alternierend abnehmen, die Klärpunkte aber alternierend ansteigen. Die Spitzen beider Kurven finden sich jeweils bei den Resten R mit ungerader C-Atomzahl (Abb. 1). Offenbar würde sich das gleiche für die Propionate und Decanoate zeigen, wenn die Zahl der dargestellten Beispiele hinreichend groß wäre; bei den Butyraten ist das Verhalten jedoch nichtalternierend.

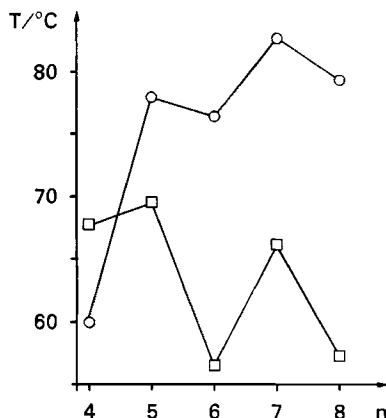


Abb. 1. Schmelz- (□) und Klärpunkte (○) der Hexanoate **16ae** bis **16ee** als Funktion der Kettenlänge (n = Anzahl der C-Atome in R)

Hält man die Seitenkette mit $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ fest und variiert die Ester von **16ca** zu **ci**, so ergibt sich ein weniger klares Bild mit einem Minimum für die Schmelzpunkte beim Hexanoat **16ce** und einem nur angedeuteten Alternieren der Klärpunkte. Ein breites Feld höherer nematischer Bereiche zwischen 16 und 24°C findet sich im mittleren Teil der Tab. 1 von $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $R' = n\text{-C}_3\text{H}_7$ bis $R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $R' = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

Aus **15c** haben wir auch das Benzoat dargestellt, das bei 106.0°C zu einer nematischen Phase schmilzt und bei 129.9°C klärt.

Kristallstrukturanalyse von **16ec**¹⁵⁾

Die Einheitlichkeit der Verbindungen **15a–f**, die oben beschriebene Mesogenität ihrer Ester und die allgemeinen Erfahrungen mit der Stereochemie der Birch-Reduktion sprechen für die gewünschte all-*trans*-Konfiguration dieser Produkte. Die chemische Literatur kennt jedoch einzelne Beispiele, bei denen die Birch-Reduktion ungesättigter Ketone zu *cis*-verknüpften Ringsystemen geführt hat¹⁶⁾. Deshalb haben wir von dem relativ gut kristallisierenden Ester **16ec** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Resultat die all-*trans*-Struktur bestätigt. Die Analyse wurde jedoch durch das außerordentlich schlechte Streuvermögen des verwendeten Einkristalls beträchtlich erschwert. Die Verwendung von Cu-K_α -Strahlung zusammen mit sehr langsamen Abtast-Geschwindigkeiten für sämtliche Reflexe ergab ein hinreichend gutes Verhältnis zwischen beobachteten Reflexen und letztlich verfeinerten Atomparametern. Weitere Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 2 zusammengefaßt; Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungsabstände sowie Winkel geben die Tab. 3 und 4 wieder. Die gefundene Molekülkonfiguration ist der Abb. 2 zu entnehmen, sämtliche geometrische Daten entsprechen den Erwartungswerten¹⁵⁾. Es ist zu beachten, daß hohe thermische Schwingungen der Atome am aliphatischen Kettenende (C19–C22) die betreffenden Abstände verfälschen. Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Kristalleigenschaften von **16ec** erscheint ein Packungsdiagramm des Molekülgitters. Eine Einheitszelle mit umgebenden Molekülen ist in Abb. 3 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß die Packung durch Säulen von Molekülen entlang der kurzen *a*-Achse bestimmt

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **16ec**^{15) a)}

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (390.65)
$a = 5.538(1)$, $b = 14.004(2)$, $c = 16.749(1)$ Å
$\alpha = 108.16(1)^\circ$, $\beta = 92.95(1)^\circ$, $\gamma = 93.10(1)^\circ$
$V = 1229.281$ Å ³ , $d_r = 1.055$ g · cm ⁻³ , $Z = 2$
Wellenlänge $\text{Cu-K}_\alpha = 1.5418$ Å, Meßbereich $1^\circ < \Theta < 70^\circ$
Kristalldimensionen $0.4 \times 0.07 \times 0.11$ mm
Raumgruppe $P\bar{1}$, $R = 0.066$, $R_w = 0.091$
Reflexe gesamt 4632, davon beobachtet 2649 ($I \geq 2\sigma(I)$)
verfeinerte Parameter 253

^{a)} Kristall auf Quarzfaden montiert; Strukturlösung direkt (SHELX); Verfeinerung mit Full Matrix least-squares: H-Atome im zentralen Teil des Moleküls in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden, Rest der H-Atome auf berechneten Positionen; Wasserstoff-Atome nicht in die Verfeinerung aufgenommen.

wird, wobei zusätzlich eine Verzahnung der aliphatischen Ketten unter Einschluß des cyclischen Systems als deren Verlängerung zu beobachten ist.

Tab. 3. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **16ec**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O1	0.4314(3)	-0.1826(1)	-0.1291(1)	0.057	0.088	0.080	0.022	0.013	0.046
O2	0.2244(4)	-0.2080(1)	-0.0252(1)	0.075	0.110	0.087	0.036	0.028	0.051
C1	0.0407(5)	0.0305(2)	-0.1313(1)	0.075	0.072	0.053	0.025	0.008	0.018
C2	0.2381(5)	-0.0219(2)	-0.0992(2)	0.071	0.082	0.064	0.019	-0.003	0.024
C3	0.2313(5)	-0.1318(2)	-0.1536(2)	0.054	0.071	0.072	0.016	0.005	0.033
C4	0.2545(5)	-0.1413(2)	-0.2445(1)	0.061	0.059	0.067	0.016	0.015	0.023
C5	0.0561(4)	-0.0883(2)	-0.2777(1)	0.051	0.057	0.057	0.008	0.012	0.021
C6	0.0733(5)	-0.1006(2)	-0.3709(1)	0.070	0.055	0.058	0.015	0.010	0.014
C7	-0.1232(5)	-0.0472(2)	-0.4033(1)	0.073	0.059	0.054	0.010	0.008	0.016
C8	-0.1151(4)	0.0633(2)	-0.3520(1)	0.052	0.054	0.055	0.007	0.012	0.019
C9	-0.1370(4)	0.0770(2)	-0.2579(1)	0.049	0.055	0.056	0.006	0.005	0.019
C10	0.0586(4)	0.0220(2)	-0.2251(1)	0.047	0.054	0.061	0.007	0.007	0.019
C11	-0.1372(5)	0.1889(2)	-0.2068(1)	0.078	0.058	0.059	0.017	0.005	0.017
C12	-0.3292(5)	0.2418(2)	-0.2430(1)	0.075	0.059	0.058	0.020	0.009	0.015
C13	-0.3030(5)	0.2308(2)	-0.3363(1)	0.055	0.055	0.069	0.005	0.008	0.023
C14	-0.3080(5)	0.1185(2)	-0.3865(1)	0.064	0.067	0.060	0.011	0.006	0.025
C15	-0.4958(5)	0.2849(2)	-0.3697(2)	0.064	0.065	0.070	0.021	0.011	0.029
C16	-0.4625(5)	0.2933(2)	-0.4564(2)	0.061	0.060	0.071	0.014	0.007	0.026
C17	-0.6575(5)	0.3474(2)	-0.4874(2)	0.069	0.064	0.064	0.015	0.009	0.020
C18	-0.6401(5)	0.3516(2)	-0.5761(2)	0.068	0.071	0.074	0.009	0.003	0.028
C19	-0.8415(5)	0.4058(2)	-0.6039(2)	0.070	0.076	0.085	0.018	0.002	0.032
C20	-0.8345(6)	0.4102(2)	-0.6929(2)	0.085	0.096	0.082	0.010	-0.003	0.042
C21	-1.0559(9)	0.4641(3)	-0.7143(2)	0.169	0.121	0.085	0.061	0.008	0.045
C22	-1.047(1)	0.4776(4)	-0.7998(3)	0.192	0.148	0.094	0.038	-0.021	0.050
C23	0.3993(6)	-0.2203(2)	-0.0649(2)	0.061	0.069	0.065	0.008	0.004	0.023
C24	0.6077(6)	-0.2788(2)	-0.0527(2)	0.069	0.083	0.079	0.027	0.007	0.035
C25	0.5857(7)	-0.3219(3)	0.0185(2)	0.093	0.115	0.097	0.035	0.011	0.062
C26	0.7806(7)	-0.3925(3)	0.0227(2)	0.119	0.102	0.122	0.022	-0.008	0.065

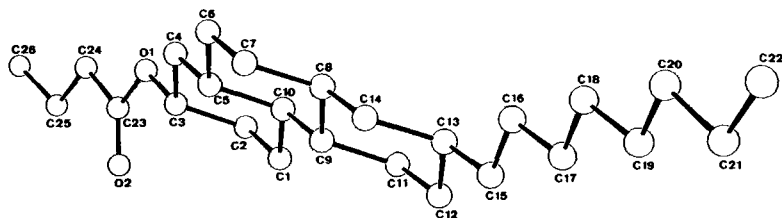


Abb. 2. Molekülstruktur von **16ec**

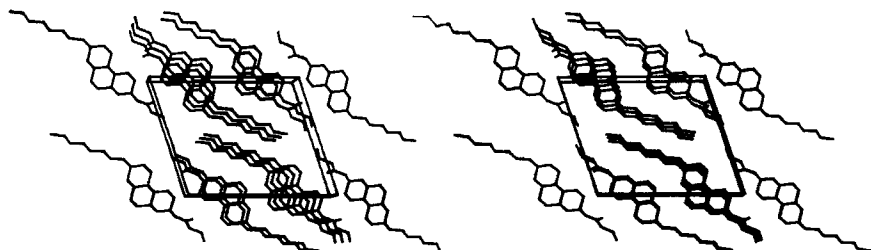


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Packung im Kristallgitter von **16ec**, Blickrichtung $-a$; c -Achse horizontal

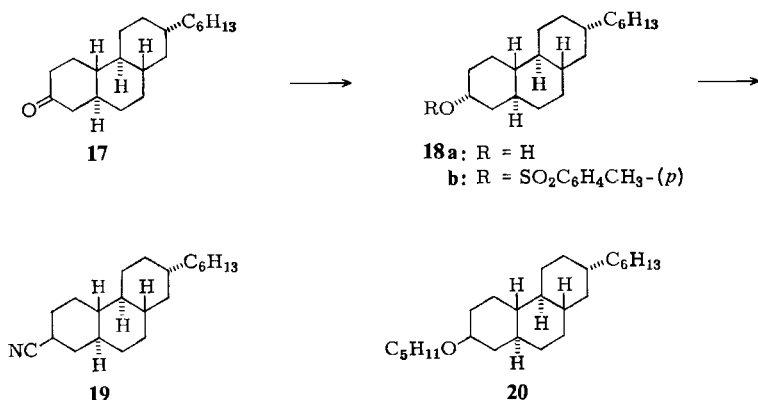
Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel in kristallisiertem **16ec** mit Standardabweichungen

Bindung	Länge (Å)	Bindung	Länge (Å)	Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1 - C2	1.516(5)	C11 - C9	1.534(4)	C26-C25-C24	113.1(3)	C9 -C10-C1	112.9(2)
C2 - C3	1.522(5)	C13 - C15	1.522(4)	C25-C24-C23	113.8(3)	C9 -C10-C5	112.2(2)
C3 - C4	1.500(5)	C15 - C16	1.512(5)	C24-C23-O2	126.0(3)	C8 -C9 -C11	111.0(2)
C4 - C5	1.533(4)	C16 - C17	1.513(5)	C24-C23-O1	110.9(3)	C10-C9 -C11	113.5(2)
C5 - C10	1.521(4)	C17 - C18	1.512(5)	O2 -C23-O1	123.1(3)	C9 -C11-C12	112.0(3)
C10- C1	1.546(4)	C18 - C19	1.517(5)	C23-O1 -C3	117.0(2)	C11-C12-C13	112.9(3)
C5 - C6	1.525(4)	C19 - C20	1.514(5)	O1 -C3 -C4	106.3(2)	C12-C13-C14	108.9(3)
C6 - C7	1.523(4)	C20 - C21	1.558(6)	O1 -C3 -C2	111.6(3)	C13-C14-C8	112.9(3)
C7 - C8	1.514(4)	C21 - C22	1.505(7)	C3 -C2 -C1	110.0(3)	C14-C8 -C9	111.7(2)
C8 - C9	1.539(4)	C3 - O1	1.458(4)	C2 -C1 -C10	112.4(3)	C14-C8 -C7	111.6(2)
C9 - C10	1.538(4)	O1 - C23	1.352(4)	C1 -C10-C5	109.6(3)	C14-C13-C15	112.8(3)
C8 - C14	1.542(4)	C23 - O2	1.194(4)	C10-C5 -C4	111.3(2)	C12-C13-C15	111.3(3)
C14- C13	1.534(5)	C23 - C24	1.493(5)	C5 -C4 -C3	111.4(3)	C13-C15-C16	115.6(3)
C13- C12	1.537(5)	C24 - C25	1.503(6)	C10-C5 -C6	111.6(3)	C15-C16-C17	114.0(3)
C12- C11	1.532(5)	C25 - C26	1.517(6)	C4 -C5 -C6	111.8(2)	C16-C17-C18	115.7(3)
				C5 -C6 -C7	111.5(3)	C17-C18-C19	113.3(3)
				C6 -C7 -C8	111.4(3)	C18-C19-C20	115.2(3)
				C7 -C8 -C9	111.3(2)	C19-C20-C21	109.8(3)
				C8 -C9 -C10	110.6(2)	C20-C21-C22	111.9(4)

Andere mesogene Derivate

Im Hinblick auf das von *Eidenschink* und Mitarbb. beschriebene *trans,trans*-4-(4-Pentylcyclohexyl)cyclohexanarbonitril⁵⁾ interessierte uns besonders das Perhydrophenanthrenarbonitril **19**, doch erwies sich die Einführung einer einheitlich äquatorial stehenden Nitrilgruppe als sehr schwierig. Dazu haben wir schließlich folgenden Weg beschritten: Das aus der einfachen Birch-Reduktion von **14c** erhaltliche gesättigte Keton **17** wird mit Kaliumselectrid¹⁷⁾ zu dem axialen Alkohol **18a** reduziert, dessen *p*-Toluolsulfonat **18b** bei Behandlung mit Natriumcyanid in *N*-Methylpyrrolidon in geringer Ausbeute das gesuchte Nitril **19** neben viel Eliminierungsprodukt liefert (Schema 4). Das Nitril **19** schmilzt bei 89.2°C zu einer nematischen Phase und geht bei 91.2°C in den isotropen Zustand über. Der nematische Bereich fällt also mit 2.0°C deutlich gegenüber dem genannten Modell-Nitril⁵⁾ ab.

Schema 4



Schließlich haben wir den Alkohol **15c** mit 1-Brompentan und Natriumhydrid in den Pentylether **20** umgewandelt, der bei $55.1 \pm 0.2^\circ\text{C}$ zu einer nematischen Phase schmilzt und bei $64.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$ klärt.

Schlußbetrachtung

Der Ether **20** ähnelt nach Schmelzpunkt und mesogenem Bereich den analogen Cholesterylethern²⁾. Wie oben gezeigt, unterscheidet sich das Nitril **19** in der Breite des nematischen Bereichs deutlich von der Modellverbindung *trans,trans*-4-(4-Pentylcyclohexyl)cyclohexancarbonitril⁵⁾, auch liegt sein Schmelzpunkt um fast 20°C höher.

Bessere Vergleichsmöglichkeiten bieten die Ester der Perhydrophenanthrenole und hier besonders die Butyrate **16ac**, **bc** und **cc**. Cholesteryl- und Cholestanylbutyrat schmelzen mit 120 bzw. $82^\circ\text{C}^{2)}$ wesentlich höher als diese, und ihre cholesterischen Bereiche sind mit 11 bzw. $4.3^\circ\text{C}^{2)}$ deutlich schmaler als die nematischen unserer Syntheseprodukte.

Das ist vermutlich auf die ungünstigen Packungseffekte in den mesomorphen Phasen der Cholesterylester zurückzuführen, welche durch die axialen Methylgruppen bedingt sind. Wir sehen dies als einen Hinweis dafür, daß bei gesättigten mesogenen Verbindungen die eingangs erwähnten Hard-core-Effekte zur Klärung von Stabilitätsfragen der Mesophasen besonders berücksichtigt werden müssen.

Andererseits schmelzen die Butyrate des *trans,trans*-4-(4-Butyl- bzw. -Pentylcyclohexyl)cyclohexanols noch viel tiefer (24 bzw. $33^\circ\text{C}^{18)}$, und ihre nematischen Bereiche sind noch wesentlich breiter (62 bzw. $60^\circ\text{C}^{18)!!}$). Auch für das Benzoat von **15c** gilt das oben für die Schmelzpunkte Gesagte, die Breite seines nematischen Bereichs (23.9°C) liegt jedoch zwischen denen des Cholesteryl- (32°C) und des Cholestanylbenzoats ($18^\circ\text{C}^{2)}$.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die hier beschriebenen Ester der all-*trans*-Perhydro-2-phenanthrenole in ihren Eigenschaften eher den Estern der Sterinalkohole als jenen der 4-Cyclohexylcyclohexanole gleichen, und Entsprechendes zeichnet sich auch für die Ether und Nitrile ab.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Fa. *E. Merck*, Darmstadt, für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, den Herren Dr. *L. Pohl*, Darmstadt, *T. Blümel* und *G. Rädcker*, beide Paderborn, für die Durchführung von Messungen und Herrn Dr. *U. Flörke*, Paderborn, für die Auswahl des Einkristalls.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177; Film. — $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390 oder Bruker WP 80; CDCl_3 , TMS als interner Standard. — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 250; CDCl_3 . — Schmelz- und Klärpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholux der Fa. Leitz, sonst Mettler FP 61. — Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5720 A, Kapillarsäule SE-52, 20 m, System I 130°C, System II 150°C, System III 270°C, System IV 150–250°C, 12°C/min, System V 180–280°C, 12°C/min, System VI 200–280°C, 12°C/min, System VII Kapillarsäule SE-52, 25 m, 180–280°C, 12°C/min. Die Reinheit der unten beschriebenen Verbindungen wurde auch da gaschromatographisch überprüft, wo keine Retentionszeiten (R_t) angegeben sind. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 F_{254} , Laufmittel Petroleumbenzin/Dichlormethan/Ether (10:7:3). — Brechungsindices: Mikrorefraktometer nach Yellay, Fa. Leitz. — Dielektrizitätskonstanten: HP Impedance Bridge, Magnetfeld eines Varian A 60. — Viskositäten: Mikro-Ubbelohde Viskosimeter 2.5 ml. — Umwandlungsenthalpien: Perkin-Elmer DSC 2.

Darstellung der 4-Alkanoylphenole 1a–c: Zur Suspension von 205 g (1.54 mol) Aluminiumchlorid in 400 ml Nitrobenzol tropfte man unter Rühren bei 10°C die Lösung von 72 g (0.77 mol) Phenol in 144 ml Nitrobenzol und anschließend bei 5–10°C 0.7 mol Carbonsäurechlorid. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemp. goß man auf konz. Salzsäure und Eis, trennte die organische Phase ab und schüttelte sie mehrfach mit 10proz. Natronlauge aus. Die gesammelten alkalischen Extrakte wurden mit Salzsäure neutralisiert, man isolierte das Öl und schüttelte die wäßrige Phase mit Ether nach. Öl und Etherlösung wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, der Rückstand wurde destilliert. R_t von **1c** (System II) = 1.45 min. — IR von **1c** (KBr): 1652, 1666 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ von **1c**: δ = 0.80 (t; 3H, CH_3), 1.25, 1.67 (2 m; 6H, CH_2), 2.86 (t; CH_2CO), 6.95, 7.88 (2 „d“; 4H, C_6H_4), 8.30 (s; 1H, OH).

Darstellung der 4-Alkylphenole 2a–c: Man erhitzte das Gemisch aus 167 g amalgamiertem Zink¹⁹⁾, 334 ml konz. Salzsäure und 334 ml Eisessig mit 0.5 mol 4-Alkanoylphenol **1a–c** 30 h zum Sieden, trennte die organische Schicht ab, etherte die wäßrige zweimal nach,

Tab. 5. Ausbeuten und Siedepunkte von **1a–c**, **2a–c** und **3a–c**

	Ausb. (%)	gefunden	Sdp. (°C/Torr)	Literatur
1a	76	144–152/0.01	171/1 ^{20–22)}	
1b	72	156–158/0.01	160/1 ^{20–22)}	
1c	81	160/0.01	167/1 ^{20–22)}	
2a	87	105–107/0.01	86/0.1 ^{20,21,23,24)}	
2b	83	108–110/0.01	134/0.1 ^{20,21,23)}	
2c	68	100/0.01	108/0.05 ^{20,21,23,24)}	
3a	74	67–70/0.01	117/10 ^{24–27)}	
3b	82	82–85/0.01	131/17 ^{25,27)}	
3c	90	105/0.01	142–144/11 ^{24,27)}	

trocknete die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand. R_f von **2c** (System II) = 1.68 min. — $^1\text{H-NMR}$ von **2c**: 2.51 (t; 2H, $\text{CH}_2\text{-I}'$), 5.96 (schmales m; 1H, OH), 6.81, 7.05 (2 „d“; 4H, C_6H_4).

Darstellung der cis,trans-4-Alkylcyclohexanole 3a–c: Man schüttelte die Lösung von 0.4 mol 4-Alkylphenol **2a–c** in 400 ml Ethanol mit 10 g 10proz. Rhodium auf Kohle in einer Parr-Apparatur bei 60°C und einem Anfangsdruck von 5 bar Wasserstoff bis zur Druckkonstanz. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand destilliert. **3b**: Im GC nur ein Signal, R_f (System I) = 2.28 min. — IR von **3b**: 3100–3550 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ von **3b**: δ = 3.3–3.7 (m; ca. 0.6H, $\text{CHO}_{\text{trans}}$), 3.8–4.0 (m; ca. 0.4H, CHO_{cis}).

Oxidation der Alkohole 3a–c: Zur Suspension von 60 g Pyridiniumchlorochromat⁽²⁸⁾ in 200 ml CH_2Cl_2 gab man unter Rühren 0.11 mol 4-Alkylcyclohexanol, wobei Erwärmung bis zur Siedetemp. eintrat. Man rührte 2 h, dekantierte, wusch den Rückstand dreimal mit je 50 ml Ether, dampfte die vereinigten Lösungen i. Vak. ein und destillierte die zurückbleibenden 4-Alkylcyclohexanone **4a–c**. R_f von **4c** (System II) = 2.28 min. — IR von **4c**: 1720 cm^{-1} .

Tab. 6. Ausbeuten und Siedepunkte von **4a–c** aus Oxidation

	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr) gefunden	Literatur
4a	92	55–58/0.1	101–102/15 ⁽²⁹⁾
4b	79	68–70/0.1	67/0.2 ⁽³⁰⁾
4c	84	98–100/0.1	115–118/5–6 ⁽³¹⁾

Darstellung der Enamine 5b–f⁽⁸⁾: Zur Suspension von 70 g (0.50 mol) Kaliumcarbonat in 96 g (1.1 mol) Morpholin tropfte man unter Rühren bei –5°C 0.50 mol Aldehyd. Man rührte noch 2 h bei Raumtemp., filtrierte, ggf. unter Zusatz von Ether, vom Kaliumcarbonat und destillierte das Filtrat i. Vak. R_f von **5e** (System IV) = 5.0 min. — $^1\text{H-NMR}$ von **5e**: δ = 0.89 (t; 3H, CH_3), 1.1–1.6 (m; 12H, CH_2), 1.8–2.2 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C=}$), 2.77 („t“; 4H, CH_2N), 3.73 („t“; 4H, CH_2O), 4.47 (dt, J = 7 und 14 Hz; 1H, 2-H), 5.83 (d, J = 14 Hz; 1H, 1-H). — Wegen der Empfindlichkeit der Enamine wurde auf Elementaranalysen verzichtet.

Tab. 7. Siedepunkte und Ausbeuten von **5b–f** und **7b–f**, Elementaranalysen von **7b–f**

	Sdp. 5 (°C/Torr)	Ausb. 5 (%)	Sdp. 7 (°C/Torr)	Ausb. 7 (%)	Summen- formel 7 (Molmasse)	Analyse C H	
b	112/12	87	86/1.0	75	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3)	Ber. 79.46	10.91
c	108/1.5	86	97/1.0	64	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180.3)	Gef. 79.50	10.83
d	112/0.8	87	101/0.05	68	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3)	Ber. 79.94	11.18
e	135/1	77	110/0.2	60	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ (208.3)	Gef. 79.81	11.07
f	139–143/1	84	128/0.1	82	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$ (236.4)	Ber. 80.35	11.41
						Gef. 80.19	11.43
						Ber. 80.71	11.61
						Gef. 80.75	11.66
						Ber. 81.29	11.94
						Gef. 81.37	11.98

Darstellung der Cyclohexenone 7b–f^{8,9)}: 17.5 g (0.25 mol) 3-Buten-2-on wurden bei 0°C unter Rühren und Stickstoff zu 0.25 mol Enamin 5b–f getropft. Man erwärmte 6 h auf 60°C, setzte nach dem Abkühlen 110 ml 15proz. Salzsäure zu und rührte 12 h bei Raumtemp. und 30 min bei 60°C. Nun schüttelte man mit Ether aus, wusch den Extrakt mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand i. Hochvak. — ¹H-NMR von reinem 6c: δ = 2.10 (s; 3H, CH₃CO), 2.42 (t; 2H, CH₂CO), 9.55 (d; 1H, CHO). — *R_f* von 6e (System IV) = 4.25 min. Die erhaltenen Oxoaldehyde enthalten jedoch häufig bereits bis zu 20% Cyclisierungsprodukt 7b–f.

Deshalb verzichtete man auf eine besondere Charakterisierung und suspendierte das Produkt in 800 ml sauerstofffreiem Wasser. Zu dieser Suspension tropfte man bei 60°C unter Stickstoff und gutem Rühren 300 ml 16.7proz. Kaliumhydroxid und erwärmte noch 2 h auf 60°C. Nach dem Abkühlen schüttelte man mit CH₂Cl₂ aus, wusch den Extrakt mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand im Falle der Produkte 7b–d. Die Produkte 7e und f wurden durch Chromatographie an 500 g Kieselgel gereinigt. *R_f* von 7e (System IV) = 4.43 min. — IR von 7c: 1685 cm⁻¹. — ¹H-NMR von 7c: δ = 5.97 (dd, *J* = 2.2 und 10.0 Hz; 1H, 2-H), 6.86 (aufgespaltenes d, *J* = 10.0 Hz; 1H, 3-H).

Darstellung der 4-Alkylcyclohexanone 4b–f durch Hydrierung von 7b–f: Man schüttelte die Lösung von 0.32 mol 7b–f in 250 ml Ether mit 5.8 g 10proz. Palladium/Kohle unter Wasserstoff. Nach Beendigung der H₂-Aufnahme wurde filtriert, i. Vak. eingedampft und destilliert. — IR und *R_f* von 4c wie oben.

Tab. 8. Ausbeuten und Siedepunkte von 4b–f durch Hydrierung

	Ausb. (%)	gefunden	Sdp. (°C/Torr)	Literatur
4b	78	70–72/0.3	67/0.2 ³⁰⁾	
4c	90	99–101/0.3	115–118/5–6 ³¹⁾	
4d	82	105–107/0.3	118–120/5 ³¹⁾	
4e	89	112–115/0.3	122–125/4–5 ³¹⁾	
4f	46	146/0.7	C ₁₆ H ₃₀ O (238.4)	
			Ber. C 80.61 H 12.68	
			Gef. C 80.54 H 12.65	

Darstellung der 4-Alkyl-2-(3-oxobutyl)cyclohexanone 9a–f: Man kochte die Lösung von 0.32 mol 4-Alkylcyclohexanon 4a–f, 33.2 g Morpholin und 0.32 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Toluol am Wasserabscheider, bis alles Wasser abgetrieben war. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand destilliert. — ¹H-NMR von 8c: δ = 2.8 (m; 4H, CH₂N), 3.73 (t; 4H, CH₂O), 4.67 (m; 1H, =CH). — *R_f* von 8d (System V): 3.58 min, auch alle anderen Enamine waren einheitlich im GC. Wegen der Empfindlichkeit der Verbindungen wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Die Lösung von 0.14 mol Enamin 8a–f und 20 ml 3-Buten-2-on in 100 ml Benzol wurde 4 h zum Sieden erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, nahm mit 100 ml Benzol auf und schüttelte mit halbkonz. Salzsäure, bis die Waschlösung sauer blieb. Dann wurde die Benzollösung mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand destilliert oder ab 9d durch Chromatographie an 500 g Kieselgel gereinigt. — IR von 9c: 1713 cm⁻¹. — ¹H-NMR von 9c: δ = 2.12 (s; 3H, CH₃CO). — *R_f* von 9e (System IV): 5.04 und 5.20 min, Verhältnis

der Peak-Höhen ca. 1:1. Auch alle anderen Diketone **9a–d** und **f** gaben zwei Signale, wurden aber trotzdem in die folgende Reaktion eingesetzt.

Tab. 9. Siedepunkte und Ausbeuten der Verbindungen **8a–f** und **9a–f**

	8a	8b	8c	8d	8e	8f	9a	9b	9c	9d	9e	9f
Sdp. (°C) bei 0.01 Torr	70	143	143	150–160	150	—	121	138	158	—	—	—
Ausb. (%)	80	71	86	79	54	*)	85	71	70	*)	34	66

*) Nicht bestimmt.

Darstellung der (4aS,6S/4aR,6R)-6-Alkyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalinone 10a–f: Zur Lösung von 0.20 mol **9a–f** in 500 ml Methanol gab man unter Stickstoff 9.2 g (0.40 mol) Natrium in 500 ml Methanol und kochte 90 min. Man neutralisierte mit 5proz. Salzsäure, dampfte das Methanol i. Vak. ab, schüttelte den Rückstand mit Ether aus, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Etherrückstand im Falle von **10a–d**; **10e** und **f** wurden durch Chromatographie an 500 g Kieselgel gereinigt. — IR von **10c**: 1675 cm⁻¹. — ¹H-NMR von **10c**: δ = 5.81 (m; 1 H, =CH). — *R_t* von **10e** (System IV) = 5.63 min. Einheitliche Peaks auch im GC der anderen Vertreter **10a,b** und **d–f**. Siedepunkte und Ausbeuten siehe Tab. 11.

Stereochemischer Verlauf der Bildung von 9e und 10e: Man rührte die Lösung von 0.50 g **9e** und 0.235 g Natriummethanolat in 10 ml Methanol bei 25°C und nahm in den in Tab. 10 angegebenen Abständen Proben von 0.2 ml. Diese wurden in das Gemisch von 1 ml Ether und verd. Salzsäure gegeben. Man wusch die Etherphase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und untersuchte je 1 μ l im GC. Die Retentionszeiten (System IV) betrugen für *trans-9e* 5.04 min, für *cis-9e* 5.20 min, für **10e** 5.63 min und für **11e** 5.91 min.

Tab. 10. Peak-Höhen (mm) der GC-Signale von *cis*- und *trans-9e*, **10e** und **11e**

Zeit (min)	<i>trans-9e</i>	<i>cis-9e</i>	10e	11e
10	12	86	59	110
20	5	17	107	104
50			79	32
90			ca. 110	23
120			75	7
150			92	6

Nach 180 min war nur noch der Peak von **10e** zu beobachten. Man arbeitete in üblicher Weise auf und erhielt 0.37 g (77%) **10e**.

Darstellung der (4aS,6S/4aR,6R)-6-Alkyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-1-[2-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl]-2(3H)-naphthalinone 12a–f: Man gab 0.96 g (22 mmol) 55proz. Natriumhydrid-Dispersion zu 40 ml trockenem DMSO und erwärmte 1 h unter Stickstoff auf 65°C. Nach Abkühlen wurden 20 mmol **10a–f** in 40 ml DMSO zugegeben, man rührte 1 h und fügte dann 4.29 g (22 mmol) 2-(2-Bromethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (1-Brom-3,3-ethylendioxybutan³²⁾) in 20 ml DMSO zu. Nach 19 h Rühren wurde mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung von 0°C verdünnt und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Man trocknete die gesammelten etherischen Phasen über Magnesiumsulfat, filtrierte,

dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand an 200 g Kieselgel. — IR von **12c**: 1707 (w), 1675, 1615 (w) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ von **12c**: δ = 3.83 (s; 4H, CH_2O).

Tab. 11. Siedepunkte und Ausbeuten der Verbindungen **10a–f** sowie Ausbeuten und Retentionszeiten von **12a–f**

	Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Ausb. (%)		Ausb. (%)	Retentionszeit [min (System)]
10a	105–130/0.01	60	12a	43	10.45 (VII)
10b	125–132/0.01	63	12b	63	11.2 (VII)
10c	136–140/0.01	76	12c	49	8.9 (V)
10d	> 150/0.01	44	12d	33	9.7 (V)
10e	—	95	12e	56	15.05 (VII)
10f	Schmp. 43°C	32	12f	29	12.5 (V)

*Darstellung der (1R,4aS,6S,8aS/1S,4aR,6R,8aR)-6-Alkyloctahydro-1-[2-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)ethyl]-2(1H)-naphthalinone **13a–f***: Zur Lösung von 0.50 g (70 mmol) Lithium in 400 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 12 mmol **12a–f** in 50 ml THF und rührte 90 min. Dann fügte man 4.0 g Ammoniumchlorid zu, dampfte das Ammoniak ab, nahm mit 150 ml CH_2Cl_2 auf, filtrierte, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand an 200 g SiO_2 . — IR von **13c**: 1714 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ von **13c**: δ = 3.81 (s; 4H, CH_2O). — Von den Verbindungen **13e** und **f** konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden.

Tab. 12. Ausbeuten, Retentionszeiten und Elementaranalysen der Naphthalinone **13a–f**

	Ausb. (%)	Retentionszeit [min (System)]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	
13a	61	9.95 (VII)	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (322.5)	Ber. 74.49	10.63
13b	57	10.7 (VII)	$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (336.5)	Gef. 74.59	10.75
13c	77	8.5 (V)	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (350.5)	Ber. 74.95	10.78
13d	64	9.15 (V)	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3$ (364.6)	Gef. 74.80	11.07
13e	58	14.9 (VII)		Ber. 75.38	10.93
13f	69	12.0 (V)		Gef. 75.33	10.90
				Ber. 75.78	11.06
				Gef. 75.88	11.37

*Darstellung der (4aR,4bS,7S,8aS/4aS,4bR,7R,8aR)-7-Alkyl-4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-decahydro-2(3H)-phenanthrenone **14a–f***: Zur Lösung von 6.0 mmol Acetal **13a–f** in 50 ml Benzol gab man 5 ml halbkonz. Salzsäure und kochte 2 h. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 1.5 ml 1 N NaOH versetzt und am Wasserabscheider bis zum Übergehen wasserfreien Destillats erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. Weniger reines Produkt aus der Mutterlauge wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. — IR von **14c** (KBr): 1668 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ von **14c**: δ = 5.82 (schmales m; 1H, =CH).

Tab. 13. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Retentionszeiten und Elementaranalysen der Decahydro-2(3*H*)-phenanthrenone **14a–f**

	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Retentionszeiten [min (System)]	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
					C	H
14a	71	91	8.8 (VII)	C ₁₈ H ₂₈ O (260.4)	Ber. 83.02 Gef. 82.76	10.84 11.08
14b	51	74	6.6 (V)	C ₁₉ H ₃₀ O (274.5)	Ber. 83.15 Gef. 83.10	11.02 11.17
14c	91	77	7.05 (V)	C ₂₀ H ₃₂ O (288.5)	Ber. 83.27 Gef. 83.29	11.18 11.16
14d	82	68	8.15 (V)	C ₂₁ H ₃₄ O (302.5)	Ber. 83.38 Gef. 83.13	11.33 11.24
14e	60	72	13.5 (VII)	C ₂₂ H ₃₆ O (316.5)	Ber. 83.48 Gef. 83.55	11.46 11.67
14f	52	57	11.1 (V)	C ₂₄ H ₄₀ O (344.6)	Ber. 83.66 Gef. 83.24	11.70 11.77

*Darstellung der (2*S*,4*aS*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aS*/2*R*,4*aR*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-7-Alkyltetradecahydro-2-phenanthrenole **15a–f**:* Zur Lösung von 0.10 g (14.3 mmol) Lithium in 200 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 1.75 mol Keton **14a–f** in 10 ml THF und rührte 1 h. Dann wurde Methanol zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwand (ca. 2 ml) und abermals so viel Lithium, daß die blaue Farbe wieder bestehen blieb. Man rührte noch 1 h, gab 2.0 g Ammoniumchlorid und 100 ml CH₂Cl₂ zu, dampfte das Ammoniak ab, filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 100 g Kieselgel und kristallisierte aus Hexan. — ¹H-NMR von **15c**: δ = 3.3–3.75 (m; 1 H, CHO).

Tab. 14. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Retentionszeiten und Elementaranalysen der Perhydrophenanthrenole **15a–f**

	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Retentionszeiten [min (System)]	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
					C	H
15a	82	114	4.7 (V)	C ₁₈ H ₃₂ O (264.5)	Ber. 81.75 Gef. 81.70	12.20 12.25
15b	59	120	5.4 (V)	C ₁₉ H ₃₄ O (278.5)	Ber. 81.95 Gef. 81.87	12.31 12.22
15c	61	126	6.2 (V)	C ₂₀ H ₃₆ O (292.5)	Ber. 82.12 Gef. 82.20	12.41 12.39
15d	57	119	6.8 (V)	C ₂₁ H ₃₈ O (306.5)	Ber. 82.29 Gef. 82.36	12.50 12.47
15e	82	110–111	11.45 (VII)	C ₂₂ H ₄₀ O (320.6)	Ber. 82.43 Gef. 82.14	12.58 12.80
15f	50	112	7.85 (V)	C ₂₄ H ₄₄ O (348.6)	Ber. 82.69 Gef. 82.59	12.72 12.72

*Darstellung der Ester **16ab–fi**:* Zur Lösung von 0.20 mmol Alkohol **15a–f** in 2 ml trockenem Pyridin tropfte man 0.40 mmol Carbonsäurechlorid, rührte 14 h, goß auf Eis, wusch den Niederschlag mit Wasser nach, löste in Ether, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte an 10 g Kieselgel. Der Rückstand der den Ester ent-

haltenden Fraktionen wurde aus Ethanol kristallisiert: Schmelzverhalten siehe Tab. 1. — IR von **16de** (KBr): 1730 cm^{-1} . — ^1H -NMR von **16de**: δ = 2.17 (t; 2H, CH_2CO), 4.45–4.85 (m; 1H, CHO). — ^{13}C -NMR von **16de**: δ = 172.5 (CO), 72.8 (CHO), 47.4, 46.9, 43.0, 41.5, 41.2, 40.0, 37.9, 34.9, 34.3, 34.0, 33.8, 32.5, 32.3, 31.6, 30.4, 30.3, 29.8, 28.2, 27.4, 25.1, 23.0, 22.6, 14.2, 14.0, zusammen 26 Signale für 27 C-Atome³³). — R_f -Werte (min): System V, **16ae** 3.74, **16ca** 5.75, **16ee** 10.04, System III, **16be** 3.03, **16de** 3.94, System VI, **16fe** 10.47, **16fi** 18.43. Bei der Darstellung aller Ester wurden die Ausgangsalkohole **15a–f** und die Produkte **16ab–fi** gaschromatographisch überprüft. Letztere wurden so lange durch Kristallisation gereinigt, bis die Klärpunkte scharf waren und sich durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr veränderten.

Der Wert für die optische Doppelbrechung von **16ce** (s. allg. Teil) ergab sich aus n_e = 1.489 und n_o = 1.459 bei 70°C bei 589 nm, der für die dielektrische Anisotropie aus $\epsilon_{||}$ = 2.2 und ϵ_{\perp} = 3.5.

Benzoat von 15c: Zur Lösung von 59 mg (0.20 mmol) **15c** in 2 ml trockenem Pyridin tropfte man 56 mg (0.40 mmol) Benzoylchlorid und verfuhr weiter genau wie oben, 51 mg (64%), Schmelzverhalten siehe allg. Teil.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (396.6) Ber. C 81.77 H 10.17 Gef. C 81.71 H 10.24

Tab. 15. Ausbeuten und Elementaranalysen einiger Ester 16

	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H	
16ae	63	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (362.6)	Ber. 79.50	11.68
			Gef. 79.61	11.50
16ai	63	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (418.7)	Ber. 80.32	12.04
			Gef. 80.50	12.23
16be	75	$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (376.6)	Ber. 79.73	11.78
			Gef. 80.11	11.78
16bi	64	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (432.7)	Ber. 80.49	12.11
			Gef. 80.35	12.01
16ce	83	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (390.7)	Ber. 79.94	11.87
			Gef. 79.91	11.79
16ci	65	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (446.8)	Ber. 80.65	12.18
			Gef. 80.51	12.08
16de	71	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7)	Ber. 80.14	11.96
			Gef. 80.22	11.96
16di	67	$\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (460.8)	Ber. 80.81	12.25
			Gef. 80.59	12.48
16ec	90	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (390.7)	Ber. 79.94	11.87
			Gef. 79.71	11.79
16ed	93	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (404.7)	Ber. 80.14	11.96
			Gef. 80.04	11.89
16ee	45	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (418.7)	Ber. 80.32	12.04
			Gef. 80.21	11.98
16fe	67	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (446.8)	Ber. 80.65	12.18
			Gef. 80.59	12.16
16fi	70	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_2$ (502.9)	Ber. 81.21	12.43
			Gef. 80.95	12.12

(4*aS*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aS*/4*aR*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-7-Hexyldodecahydro-2(1*H*)-phenanthrenon (**17**): Zur Lösung von 0.14 g (20 mmol) Lithium in 200 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 1.0 g (3.45 mmol) **14c** in 25 ml THF und rührte 1 h. Dann wurden 2.0 g Ammoniumchlorid

und 100 ml CH_2Cl_2 zugesetzt. Nach Verdampfen des Ammoniaks filtrierte man, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte an 50 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Hexan: 0.87 g (86%), Schmp. 49°C , R_f (System V) = 5.16 min. — IR: 1720 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ (290.5) Ber. C 82.69 H 11.80 Gef. C 82.85 H 11.63

(2*R*,4*aS*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aS*/2*S*,4*aR*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-7-Hexyltetradecahydro-2-phenanthrenol (**18a**): In einen gut ausgeheizten und mit einem Septum verschlossenen Kolben gab man 12 ml 0.5 M Kaliumselectrid¹⁷⁾ in THF, kühlte auf -78°C , tropfte 0.87 g (3.0 mmol) **17** in 15 ml THF zu und rührte 3 h bei -78°C . Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde mit 1.33 ml 3 N NaOH und 7.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zersetzt. Nach Zugabe von etwas Kaliumcarbonat schüttelte man mit Ether aus, trocknete den Extrakt mit Magnesiumsulfat, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Eindampfrückstand an 40 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Hexan: 0.60 g (69%), Schmp. 95°C , R_f (System V) = 4.96 min. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.0–4.2 (schmales m; 1H, CHO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$ (292.5) Ber. C 82.12 H 12.41 Gef. C 82.04 H 12.42

p-Toluolsulfonat **18b** von **18a**: Zur Lösung von 0.60 g (2.04 mmol) **18a** in 3.5 ml trockenem Pyridin gab man 0.43 g (2.24 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid und rührte 5 d unter Stickstoff. Dann wurde etwas Eis zugesetzt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Hexan kristallisiert, 0.82 g (90%), Schmp. 71°C , R_f (System V) = 5.98 min.

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{S}$ (446.7) Ber. C 72.60 H 9.48 Gef. C 72.30 H 9.12

(2*S*,4*aS*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aS*/2*R*,4*aR*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-7-Hexyltetradecahydro-2-phenanthrenecarbonitril (**19**): Die Lösung von 0.41 g (6.92 mmol) **18b** und 0.72 g (14.8 mmol) Natriumcyanid in 50 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon wurde 20 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 50 ml Wasser, schüttelte mit Ether aus, wusch den Extrakt mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit Petroleumbenzin/5% Ether an 20 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des polareren Eluats aus Aceton: 30 mg (6%), Schmelzverhalten siehe allg. Teil, R_f (System V) = 5.91 min. — IR (KBr): 2235 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}$ (301.5) Ber. C 83.65 H 11.70 Gef. C 83.75 H 11.72

(2*S*,4*aS*,4*bS*,7*S*,8*aS*,10*aS*/2*R*,4*aR*,4*bR*,7*R*,8*aR*,10*aR*)-7-Hexyltetradecahydro-2-(*pentyl*oxy)-phenanthren (**20**): Zur Lösung von 0.15 g (0.50 mmol) **15c** in 25 ml THF gab man 30 mg (0.69 mmol) 55proz. Natriumhydrid-Dispersion und rührte 1 h unter Stickstoff. Man gab 0.10 g (0.66 mmol) 1-Brompentan in 5 ml THF hinzu und kochte 15 h. Nach dem Abkühlen wurde filtrierte, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Eindampfrückstand mit Petroleumbenzin/5% Ether an 8 g Kieselgel chromatographiert und der Rückstand des Eluats aus Methanol kristallisiert: 40 mg (22%), Schmelzverhalten siehe allg. Teil, R_f (System VII) = 9.84 min. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.8–3.3 (m; 1H, CHO), 3.33 (t; 2H, CH_2O).

$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}$ (362.6) Ber. C 82.80 H 12.79 Gef. C 83.00 H 12.64

¹⁾ 1. Mitteil.: W. Sucrow und W. Schatull, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1336 (1982).

²⁾ D. Demus, H. Demus und H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, 1. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974; H. Kelker und R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel 1980.

³⁾ W. Maier und A. Saupe, Z. Naturforsch., Teil A **14**, 882 (1959).

⁴⁾ D. Demus, Z. Chem. **15**, 1 (1975).

⁵⁾ R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 133 (1978).

⁶⁾ S. D. P. Flapper und G. Vertogen, Phys. Rev. A **24**, 2089 (1981).

- ⁷⁾ Vorläufige Mitteilung: *H. Minas, H.-R. Murawski, H. Stegemeyer und W. Sucrow*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 308.
- ⁸⁾ *P. Casals, Le Mans*, Privatmitteilung; vgl. aber auch *G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz und R. Terrell*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 207, 219 (1963); *H. O. Krabbenhoft*, J. Org. Chem. **44**, 4050 (1979).
- ⁹⁾ Wir danken Herrn Prof. *P. Casals, Le Mans*, Frankreich, für die Überlassung größerer Mengen der ungesättigten Ketone **7**, unter denen sich auch **7a** befand.
- ¹⁰⁾ *F. Johnson, L. G. Duquette, A. Whitehead und L. C. Dorman*, Tetrahedron **30**, 3241 (1974); *S. Karady, M. Lenfant und E. Wolff*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2472.
- ¹¹⁾ *J. A. Marshall und W. I. Fanta*, J. Org. Chem. **29**, 2501 (1964).
- ¹²⁾ *A. Fürst*, Basel, Privatmitteilung.
- ¹³⁾ *Z. G. Hajos, R. A. Micheli, D. R. Parrish und E. P. Oliveto*, J. Org. Chem. **32**, 3008 (1967).
- ¹⁴⁾ *D. Caine*, Org. React. **23**, 1 (1976).
- ¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51041, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁶⁾ *A. J. Birch, H. Smith und R. E. Thornton*, J. Chem. Soc. **1957**, 1339; *A. Chatterjee, S. R. Ray Chaudhuri und S. K. Chatterjee*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 24; *A. de Groot, B. J. M. Jansen, A. G. J. M. Peterse und J. B. P. A. Wijnberg*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **101**, 177 (1982); *N. S. Sundar und G. S. R. Subba Rao*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1982**, 1381.
- ¹⁷⁾ *C. A. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4100 (1973).
- ¹⁸⁾ Merck Patent GmbH (Erf. *R. Eidenschink und J. Krause*), D.O.S. 3206269 (1. Sept. 1983) [Chem. Abstr. **100**, 130024 (1984)].
- ¹⁹⁾ *E. L. Martin*, Org. React. **1**, 163 (1942).
- ²⁰⁾ *G. G. S. Dutton, T. I. Briggs, B. R. Brown und R. K. Powell*, Can. J. Chem. **31**, 837 (1953).
- ²¹⁾ *G. Sandulesco und A. Girard*, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] **47**, 1300 (1930).
- ²²⁾ *C. E. Coulthard, J. Marshall und F. L. Pyman*, J. Chem. Soc. **1930**, 280.
- ²³⁾ *R. Steinsträsser*, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 774 (1972).
- ²⁴⁾ *G. Weitzel*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **285**, 58 (1950).
- ²⁵⁾ *Chisso Corp.* (Erf. *S. Sugimori, H. Sato, T. Inukai und F. Furukawa*), D.O.S. 3029378 (12. Feb. 1981) [Chem. Abstr. **94**, P217673x (1981)].
- ²⁶⁾ *H.-J. Deutscher, B. Laaser, W. Dölling und H. Schubert*, J. Prakt. Chem. **320**, 191 (1978).
- ²⁷⁾ *VEB Werk für Fernsehelektronik* (Erf. *H. Schubert, H.-J. Deutscher, H. Kresse, D. Demus, H. Altmann, M. Körber und U. Böttger*), D.O.S. 3034222 (2. April 1981) [Chem. Abstr. **95**, P178693c (1981)].
- ²⁸⁾ *E. J. Corey und J. W. Suggs*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647; *G. Piancatelli, A. Scettri und M. D'Auria*, Synthesis **1982**, 245.
- ²⁹⁾ *J. v. Braun*, Liebigs Ann. Chem. **472**, 1 (1929).
- ³⁰⁾ *R. Eidenschink*, Privatmitteilung; *G. L. Lemièrre, T. A. van Osselaer und F. C. Alderweielde*, Bull. Soc. Chim. Belg. **87**, 771 (1978).
- ³¹⁾ *IG Farbenindustrie*, Franz. Pat. 850180 (9. Dez. 1939) [Chem. Abstr. **36**, 1742 (1942)].
- ³²⁾ *G. Stork und R. Borch*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 935 (1964).
- ³³⁾ Vergleiche *D. H. Smith und P. C. Jurs*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3316 (1978).

[284/84]