Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Some Novel Liquid Crystalline Perhydro-6-cyclohexyl-2-naphthalenol Derivatives *

Wolfgang Sucrow ** and Herbert Wolter

Fachbereich Chemie, University of Paderborn, D-4790 Paderborn, Germany

Abstract

The stereoselective synthesis of the title compound **5a** is described. The esters **5b–l** and ethers **5m–v** exhibit remarkable nematic ranges given in tables 1 and 2. Compounds **6** and **7** were also prepared.

In 1978 *R. Eidenschink* and co-workers [1] discovered the nematic behaviour of bicyclohexyl derivatives. Since that time, aliphatic liquid crystals have enjoyed rising attention [2], because of their stability against UV-light, their low melting points, their low viscosity, and particularly, their low optical anisotropy (low birefringence) that makes them ideal materials for dielectrica in twisted cells with highly angle independant contrast.

We believed that a number of aliphatic structures with liquid crystalline behaviour may be designed as segments of the steroid skeleton since some steroid derivatives, as e. g. cholestanol esters were long known to exhibit cholesteric behaviour. Moreover, in the steroid framework all the rings and the substituent in position 3 are connected in an all-*trans*, equatorial manner, thus securing the required elongated shape of the molecules.

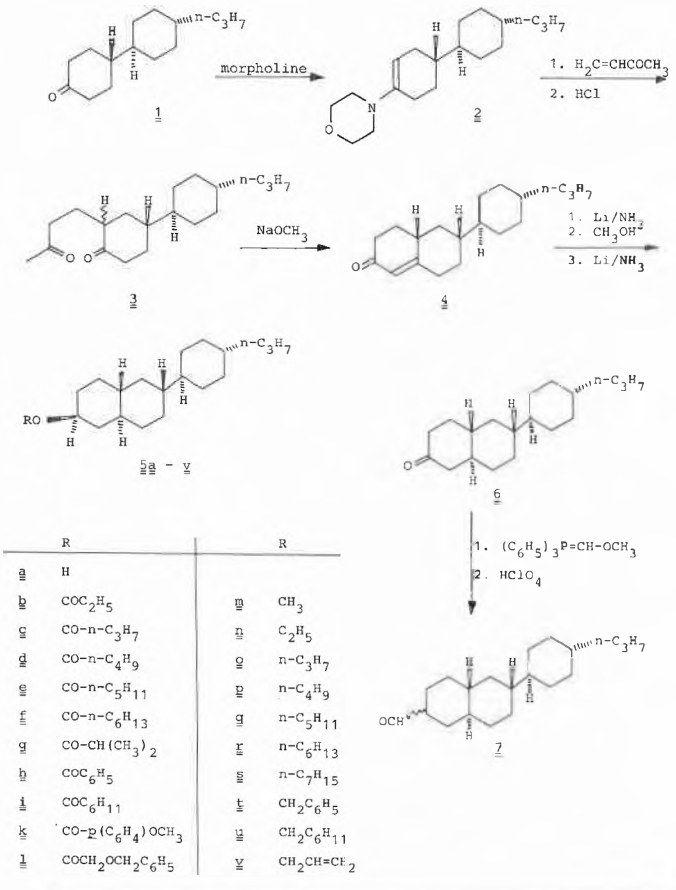
* Received October 28, 1982.

** Prof. Dr. W. Sucrow, author to whom correspondence may be addressed.

Recently we were able to show that perhydrophenanthrenes fulfilled such expectations [3]. Cyclohexyldecalins as segments of D-homosteroids were our next target. A recent paper by *Petrzilka* and *Schleich* [4] on this class of compounds prompts us to disclose our own results in this field.

The *trans*-ketone **1** [5] (pure according to glc and ^{13}C-nmr) was transformed into the enamine **2**. Alkylation with methyl vinyl ketone and cautious acid hydrolysis in the cold gave the diketone **3** as 1:1-mixture of the two stereoisomers, at elevated temperature a mixture with 80% of the 3-oxobutyl substituent in an equatorial and 20% in an axial position resulted. Crystallization from ethanol improved this relation to 95:5. The latter relation of the two stereoisomers prevailed after ring closure with sodium methanolate to the ketone **4**. Pure (4aR,6R; 4aS, 6S)-4, 4a, 5, 6, 7, 8-hexahydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2(3H)-naphtalenone **4** could be obtained by crystallization from ether. Repeated Birch reduction with an intermediate addition of methanol gave pure (2S, 4aR, 6R, 8aS; 2R, 4aS, 6S, 8aR)-decahydro-6-(*trans*-4-propylcyclohexyl)-2-naphtalenol **5a** which was subsequently acylated to the esters **5b–l** and alkylated to the ethers **5m–v**. The purity of the compounds **4** and **5a** was thoroughly checked by glc and ^{13}C-nmr.

Scheme 1:



	R		R
a	H		
b	COC_2H_5	m	CH_3
c	CO-n-C_3H_7	n	C_2H_5
d	CO-n-C_4H_9	o	n-C_3H_7
e	CO-n-C_5H_{11}	p	n-C_4H_9
f	CO-n-C_6H_{13}	q	n-C_5H_{11}
g	$CO-CH(CH_3)_2$	r	n-C_6H_{13}
h	COC_6H_5	s	n-C_7H_{15}
i	COC_6H_{11}	t	$CH_2C_6H_5$
k	CO-p-$(C_6H_4)OCH_3$	u	$CH_2C_6H_{11}$
l	$COCH_2OCH_2C_6H_5$	v	$CH_2CH=CH_2$

The alcohol **5a** is not mesogenic. The phase transition points and the nematic ranges of the esters **5b–l** and of the ethers **5m–v** are given in tables 1 and 2.

Table 1: Phase transitions and nematic ranges (°C) of the esters **5b–l***

Compound	C	N	I	ΔT
5b	85.6 ± 0.3	142.6 ± 0.2		57.0
5c	66.7 ± 0.3	133.1 ± 0.2		66.4
5d	55.2 ± 0.2	121.1 ± 0.1		65.9
5e	70.2 ± 0.3	118.9 ± 0.1		48.7
5f	74.0 ± 0.3	110.4 ± 0.1		36.4
5g	69.0 ± 0.4**	114.7 ± 0.3		45.7
5h	103.0 ± 0.2	199.4 ± 0.2		96.4
5i	95.2 ± 0.2***	142.6 ± 0.4		47.4
5k	101.0 ± 0.2	281.5 ± 0.2		180.5
5l	(81.3 ± 0.5)	111.5 ± 0.5		monotropic

* C = crystalline, N = nematic, I = isotropic, ΔT = nematic range
** monotropic smectic at 55.7 ± 0.3 °C
*** smectic-nematic, the phase transition crystalline-smectic is at 94.3 ± 0.3 °C

Simple Birch reduction of **4** gave the saturated ketone **6**. Wittig reaction of the latter with methoxymethylene triphenylphosphorane and subsequent hydrolysis with dilute acid afforded the aldehyde **7** as an 85:15 mixture of the two stereoisomers. The one with an equatorial aldehyde group exhibited a nematic range of at least 50 °C but could not yet completely be freed from its axial counterpart.

Table 2: Phase transitions and nematic ranges (°C) of the ethers **5m–v***

Compound	C	N	I	ΔT
5m	54.0 ± 0.5	98.1 ± 0.1		44.1
5n	56.5 ± 0.5	116.8 ± 0.2		60.3
5o	43.4 ± 0.3	103.0 ± 0.2		59.6
5p	53.0 ± 0.5	110.6 ± 0.4		57.6
5q	52.0 ± 0.5	104.2 ± 0.1		52.2
5r	59.5 ± 0.3	103.8 ± 0.1		44.3
5s	60.2 ± 0.5	99.0 ± 0.1		38.8
5t	67.1 ± 0.2	110.8 ± 0.5		43.7
5u	68.4 ± 0.3	118.9 ± 0.2		25.7**
5v	46.0 ± 0.5	102.0 ± 0.5		56.0

* C = crystalline, N = nematic, I = isotropic, ΔT = nematic range
** smectic-nematic at 93.2 ± 0.3 °C

Acknowledgements

We thank Mr. *T. Blümel* for his assistance in obtaining the phase transition data. Financial support of the Fonds der Chemischen

Industrie and of E. Merck, Darmstadt, is gratefully acknowledged.

References

1 *R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause,* and *L. Pohl:* Angew. Chem. *90*, 133 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. *17*, 133 (1978).
2 *H.-J. Deutscher, H. M. Vorbrodt,* and *H. Zaschke: Z.* Chem. *21*, 9 (1981); *R. Eidenschink,* Kontakte (Merck) *1979* (1), 15.
3 *H. Minas, H.-R. Murawski, H. Stegemeyer,* and *W. Sucrow:* J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1982*, 308.
4 *M. Petrzilka,* and *K. Schleich:* Helv. Chim. Acta *65*, 1242 (1982);
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (inventors *M. Petrzilka,* and *K. Schleich)* DOS 31 50 312 A1 (22. 7. 1982);
see also *M. Cereghetti, R. Marbet,* and *K. Schleich,* Helv. Chim. Acta *65*, 1318 (1982).
5 Gift of *E. Merck,* Darmstadt, Germany.

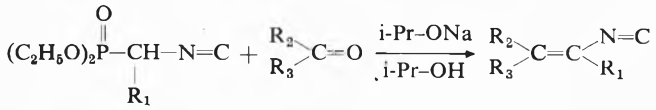
Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden: * Kettenverlängerung von Carbonylverbindungen

Janusz Rachoń **
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 80-952 Gdańsk, Polen

Abstract

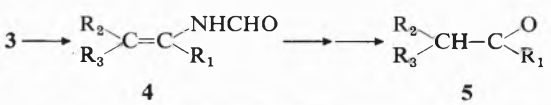
Synthesis of carbonyl compounds **5** involving the Wittig-Horner reaction of diethyl-1-isocyanoalkylphosphonate **1** with carbonyl compounds **2** and subsequent hydrolysis of the vinyl isocyanides **3** formed is reported.

In der Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung von Isocyanalkanphosphonsäuren [1] beschäftige ich mich zur Zeit mit Umsetzungen α-metallierter Isocyanalkanphosphonsäuren mit Carbonylverbindungen – wobei als Ergebnis der Wittig-Horner-Olefinierung Vinylisocyanide **3** entstehen. Vinylisocyanide **3** sind von grossem präparativem Interesse. Durch ihre aktivierte Doppelbindung sind sie in der Lage, als Michael-Akzeptoren zu reagieren. Ausserdem stellen Vinylisocyanide maskierte Enamine dar. Durch säurekatalysierte Hydrolyse sollten sie über N-Formylenamine **4** Carbonylverbindungen **5** liefern.



1	R_1
a	H
b	CH_3

2 3



4 5

Ich habe festgestellt, dass Isocyanalkanphosphonsäure-di-ethylester **1** nicht nur mit Butyllitium [2], sondern auch mit Alkoholaten als Base mit Carbonylverbindungen quantitativ Vinylisocyanide **3** liefert.
Vinylisocyanide **3** lassen sich mit hohen Ausbeuten zu Carbonylverbindungen hydrolysieren.
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Vorteile dieser Methode gegenüber den bekannten, die von Vinyläthern [3], 2-Azadienen [4] oder Vinylthioäthern [5] ausgehen, liegen darin, dass sie hohe Ausbeuten (68%–91%) liefert, als Eintopfverfahren verwendet werden kann, wobei die Ausgangsprodukte leicht zugänglich sind (einfache Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, Natriumisopropanolat als Base).
Die hier beschriebene Wittig-Horner-Olefinierung und die anschliessende Hydrolyse der gebildeten Vinylisocyanide **3** dürfte als eine allgemein anwendbare Synthese für Carbonylverbindungen betrachtet werden.

* Eingegangen am 2. November 1982.
VIII. Mitteilung über Phosphoranaloga von Aminosäuren und Peptiden.
VII. Mitteilung [1].
** Dr. J. Rachoń, Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Zywnościowej Politechniki Gdańskiej, ul. Majakowskiego 11/12, 80-952 Gdańsk, Polen.

Tabelle 1: $R_3R_2CH-C(=O)-R_1$

R_1	R_2	R_3	Ausbeute % d. Th.	Kp/mm Hg °C	2,4-Dinitrophenylhydrazone von **5** Smp. °C
H–	$(CH_3)_2CH-$	H–	86 [b]		122–123
H–	$(CH_3)_3C-$	H–	76 [b]		146–147
H–	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$		91 [b]		157–158
H–	C_6H_5-	CH_3-	83 [a]	60/1	135
H–	C_6H_5-	C_6H_5-	90 [a]	119/1	147–148
CH_3-	C_6H_5-	C_6H_5	83 [a]	152–154/1	143–144
CH_3-	$(CH_3)_3C-$	H–	62 [b]		101–102

Die gefundenen IR- und H-NMR-Spektren entsprechen der Struktur der aufgeführten Verbindungen. Die gefundenen C-, H-Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein.
a) Methode A b) Methode B

Experimenteller Teil

Isocyanmethylphosphonsäure-diethylester **1a**: Diesen erhielt man nach Lit. [6].

Isocyanethylphosphonsäure-diethylester **1b**: Diesen erhielt man nach Lit. [6].

Carbonylverbindungen **5**. Allgemeine Vorschriften.

Methode A: 0,6 g (0,024 mol) NaH wurde in 15 ml Isopropanol gelöst und 0,024 mol **1** in 10 ml Isopropanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 0,02 mol Carbonylverbindungen **2** (Acetophenon, Benzophenon) in 10 ml Isopropanol versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 120 ml 6N HCl zugegeben und 2 Std. bei 100 °C gekocht. Anschliessend wurde dreimal mit je 75 ml Benzol extrahiert, die organische Phase getrocknet und im Vac. abgesogen. Der Rückstand wurde im Vac. destilliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Methode B: Isolierung von **5** als 2,4-Dinitrophenylhydrazone. 0,6 g (0,024 mol) NaH wurde in 15 ml Isopropanol gelöst und 0,024 mol **1** in 10 ml Isopropanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit 0,02 mol einer entsprechenden Carbonylverbindung **2** (Isobutyrylaldehyd, Pivalylaldehyd, Cyclopentanon) versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 3 g Oxalsäuredihydrat wurde 1 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml 6N HCl und 4,36 g (0,022 mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und 1 Std. bei 60 °C gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Herrn Professor Dr. *U. Schöllkopf* danke ich für die grosszügige Förderung. Die Arbeit wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium unterstützt.

Literatur

1 *J. Rachoń* und *U. Schöllkopf:* Liebigs Ann. Chem. *1981*, 1693.
2 a) *U. Schöllkopf* und *R. Schröder:* Tetrahedron Lett. *1973*, 633.
b) *U. Schöllkopf, R. Schröder* und *D. Stafforst:* Liebigs Ann. Chem. *1974*, 44.
3 a) *S. G. Levine:* J. Am. Chem. Soc. *80*, 6150 (1958).
b) *G. Wittig* und *E. Knauss:* Angew. Chem. *71*, 127 (1959).
4 *A. Dehnel, J. P. Finet* und *G. Lavielle:* Synthesis *1977*, 474.
5 a) *E. J. Corey* und *J. I. Shulman:* J. Org. Chem. *35*, 777 (1970).
b) *M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Chefczyńska* und *A. Zatorski:* J. Org. Chem. 44 2967 (1979).
6 *J. Rachoń, U. Schöllkopf* und *T. Wintel:* Liebigs Ann. Chem. *1981*, 709.