

Chimia 43 (1989) 382–385
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Synthese von partiell hydrierten 2-Phenyl-naphthalinen mit nematischer Mesophase**

Urs Lauk*, Doris Dürst und Fabio Valeri

Professor Heinrich Zollinger zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: In order to check the tendency of decreasing phase transition temperatures – full aromatic versus partially saturated derivative – a set of partially hydrogenated 2-phenyl-naphthalenes (1–6) was synthesized. The model compounds had roughly the same overall dimensions, i.e. constant side chain lengths and the same «nucleus». The results found for our particular system can be summarized as follows: One observes a steady decrease in phase transition temperatures from 1 to 6, i.e. the more alicyclic the character the lower the transition temperatures. These findings are in full agreement with the already published data on comparable systems^[9].

Flüssigkristalline Verbindungen mit partiell gesättigten Strukturteilen zeigen im Vergleich zu ihren vollaromatischen Homologen meist höhere Phasenumwandlungstemperaturen^[1–17], selten auch tiefere^[5,9,12]. Um den Einfluss der Struktur auf das Verhalten der Mesophase systematisch untersuchen zu können, haben wir eine lückenlose Reihe partiell hydrierter 2-Phenyl-naphthalene 1–6 hergestellt. Diese Modellverbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass zwischen dem aromatischen Ge-

rüstteil und olefinischen Doppelbindungen immer Konjugation besteht und gleichbleibende Seitenkettensubstituenten die Gesamtdimension der Moleküle in erster Näherung unverändert lassen.

Alle Verbindungen der Reihe 1–6 bilden eine enantiotrope nematische Phase (Tabelle 1). Wie die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen die Phasenumwandlungstemperaturen beeinflusst, zeigt Fig. 1. Die Variation der Doppelbindungszahl bei praktisch konstanter Formanisotropie^[18],

äussert sich deutlich im veränderten Mesophasenverhalten: Die N/I-Übergangstemperaturen sinken, und zwar stetig, bei Zunahme des cyloaliphatischen Charakters, ausgehend von der Grundstruktur 1.

Als Schlüsselverbindung zur rationellen Herstellung der Reihe 1–6 (Schema 1) bot sich das Dihydronaphthalin 5 an, zugänglich über die Vorstufen 7 und 8, welche nach *Nahm* und *Weinreb*^[19] synthetisiert wurden. Die Umsetzung von 8 zum Enol-ether 9 (*E/Z*-Gemisch) erfolgte durch Wittig-Reaktion mit Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid und Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran (THF). Unerwartet leicht gelang die direkte Cyclisierung 9 → 5 in einem Aceton/THF/Salzsäure-Gemisch; die Ausbeute über zwei Stufen (C und D in Schema 1) betrug 65%.

Das Dihydronaphthalin 5 konnte durch Niederdruck-Hydrierung mit Pd/C-Katalysator zu 6 reduziert werden, ebenso gut und sehr selektiv verlief die Oxidation zum Naphthalinderivat 4 in CCl₄ mit aktiviertem MnO₂. Hingegen misslangen die Versuche, 4 durch radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und anschließende HBr-Eliminierung (mittels DBU) direkt in 3 umzuwandeln; es resultierten Produktgemische, die sich präparativ nicht auftrennen liessen. Die Verbindung 3 musste deshalb aus 2-Brom-6-methoxynaphthalin und 10 durch eine Grignard-Reaktion und anschließende Wasserabspaltung synthetisiert werden^[6]. Zur Herstellung von 1 wurde 2 mit 2,3-Dichlor-

* Korrespondenz: Dr. U. Lauk
Forschungsabteilung der Division Farbstoffe und Chemikalien
Ciba-Geigy AG, K-410.502
CH-4002 Basel

** Diese Arbeit wurde grösstenteils im Laboratorium für Technische Chemie der ETH Zürich ausgeführt (U.L. und F.V.) und in den Zentralen Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG abgeschlossen (U.L. und D.D.).

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] und Mesophasenintervalle der 2-Phenyl-naphthalinderivate 1–6.

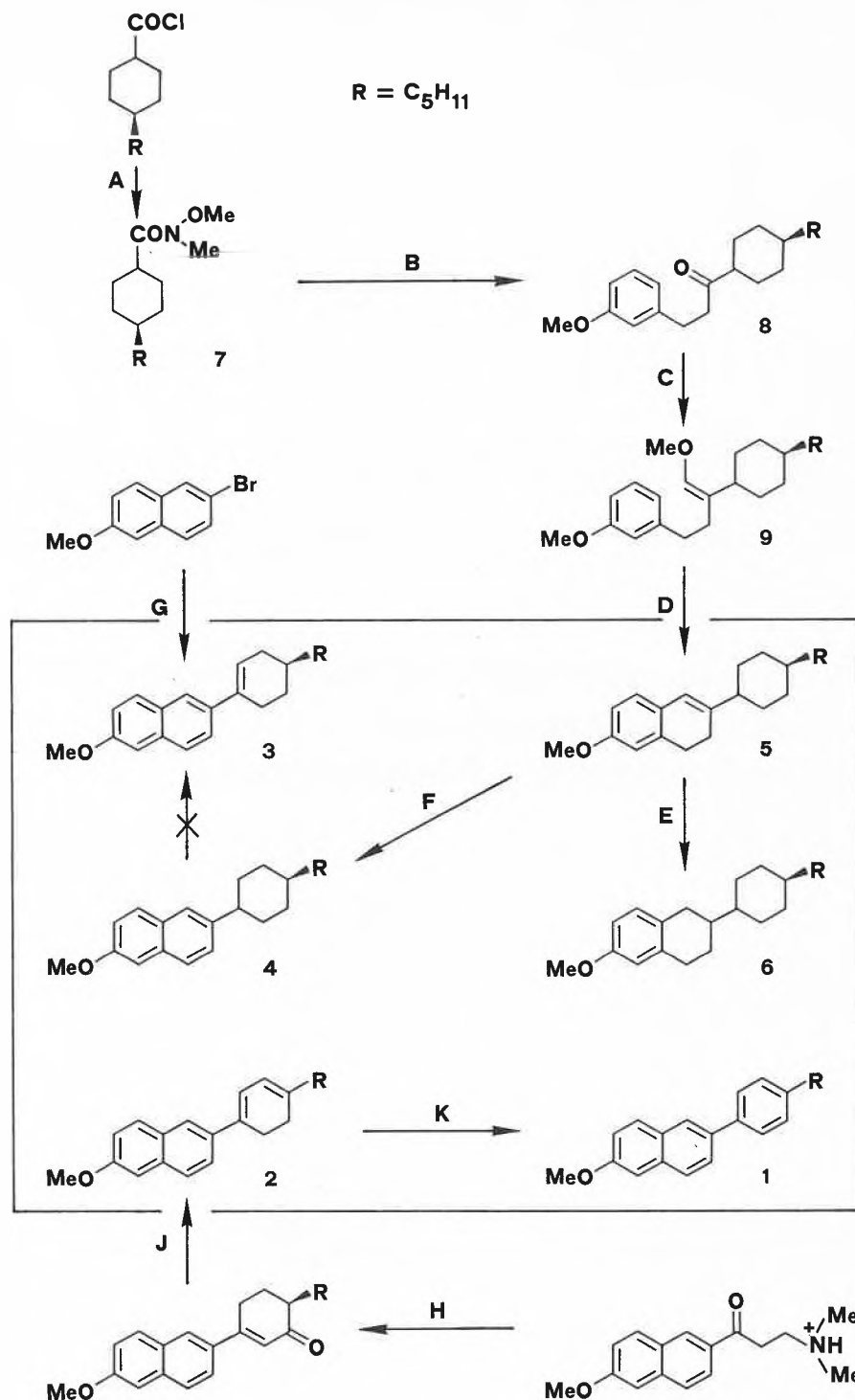
Verbindung	K	N	I	ΔT
1		131	150	19
2		116	134	18
3		99	120	21
4		97	112	15
5		65	106	41
6		42	91	49

Fehlergrenze der Phasenübergangstemperatur ± 0.5°C.

K = kristallin, N = nematisch, I = isotrop; ΔT = Mesophasenintervall ± 1.0°C.

Schema 1: Synthese der 2-Phenyl-naphthalinderivate 1–6

A) MeO-NH-Me, MeCl₂, 0°C, 1 h (70%). – B) 11/Mg, THF, ↑↓, 3.5 h; dann 7/THF, RT, 2 h (91%). – C) [Ph₃PCH₂OMe]Cl/*i*-BuOK, THF, –15°C, 0.5 h; dann 8/THF, RT, 3.5 h. – D) Aceton/THF/HCl, RT → 65°C, 0.5 h (Stufe C + D: 65%). – E) H₂, Pd/C-Kat., EtOH/THF, 50°C (73%). – F) MnO₂·nH₂O, CCl₄, ↑↓, 6 h (70%). – G) Mg/THF, ↑↓, 3 h; dann 10/THF, RT, 1 h; dann TsOH/Tol, ↑↓, 1 h (57%). – H) CH₃COCH(C₅H₁₁)COOEt/*i*-PrOH/KOH, ↑↓, 48 h (47%). – J) LiAlH₄/THF, RT, 1 h; dann HCl (46%). – K) DDQ/Bz, ↑↓, 4 h (49%).



5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in Benzol dehydriert. Das Cyclohexadienderivat **2** ist via H und J (Schema 1) zugänglich^[20]. In Schema 2 sind die Wege zum Keton **10** und zum Alkylbromid **11** skizziert, die für die Synthese von **3** bzw. **8** benötigt wurden. Aus 4-Pentylphenol wird **12** durch katalytische Reduktion erhalten, die anschliessende Jones-Oxidation ergab in guter Ausbeute **10**. Die Bildung des Tosylats **13** sowie dessen Umsetzung zum Alkylbromid **11** liessen sich nach Standardverfahren problemlos durchführen.

In Schema 3 ist der vermutete Mechanismus der Ringschlussreaktion **9** → **5** dargestellt. Die säurekatalysierte Cyclisierung läuft bei Raumtemperatur in wenigen Minuten ab, sie ist merklich exotherm.

Experimentelles

¹H-NMR-Spektren: Bruker AM-300 WB; die chemischen Verschiebungen sind in σ -Werten (ppm, Signalzentrum oder Bereich) bezüglich TMS als internem Standard angegeben.

(*E/Z*)-4-Pentylcyclohexanol (**12**): 19.5 g (118 mmol) 4-Pentylphenol^[21] wurden in 195 mL Isopropanol gelöst und bei 100°C/100 bar H₂ mit 2 g Rh/Alox 5% als Katalysator hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand am Kugelrohr destilliert; Ausbeute 18.5 g (92%) farbloses Öl als *E/Z*-Gemisch von **12**. IR: 3345, 2965, 2850, 1455, 1060, 980 cm⁻¹. MS: 170 (2, *M*⁺); 152(24), 96(75), 81(100), 71(45), 57(80), 41(35).

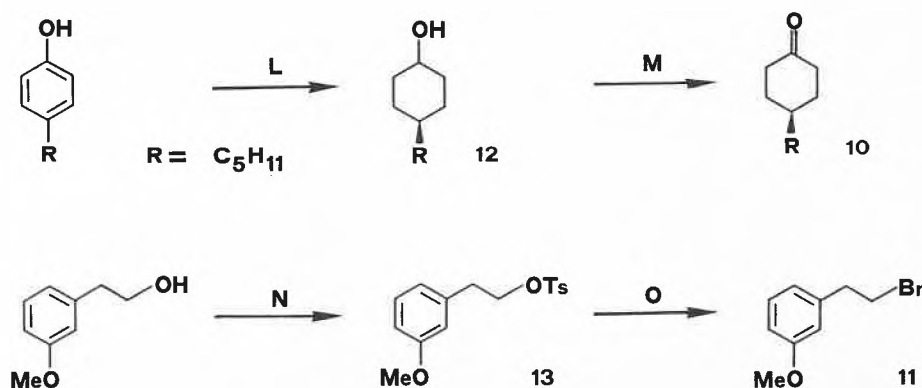
4-Pentylcyclohexanon (**10**): Zu 16 g (94 mmol) **12** in 420 mL Aceton wurden bei 10–20°C (Eisbad) tropfenweise 46.06 g Jones-Reagens^[26] gegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch vom Chromoxid abfiltriert, das Aceton abge-

dampft, mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Trocknen und Eindampfen der organischen Phase, Destillieren des Rückstands am Kugelrohr; Ausbeute 13.6 g (86%) farbloses viskoses Öl. IR: 2940, 2850, 1715, 1455, 1330, 1170, 1125 cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz,

CDCl₃): 2.45–2.33 (m, H-C(2), H-C(6)), 2.13–1.96 (m, H-C(1')), 1.79–1.60 (m, H-C(4')), 1.49–1.19 (m, 10 H), 0.97–0.82 (m, CH₃). MS: 168(27, *M*⁺), 126(57), 97(100), 83(58), 71(30), 70(60), 69(32), 57(54), 55(97), 43(60), 41(70).

Schema 2. Synthese der Vorstufen **10** und **11**

L) *i*-PrOH, Rh/Alox-Kat., H₂ 100 bar, 100°C (92%). – M) CrO₃/H₂SO₄/Aceton, RT, 24 h (86%). – N) Et₃N/DMAP/TosCl, MeCl₂, 0°C, 2.5 h. – O) LiBr/DMF, 80°C, 1 h (Stufe M + N: 84%).



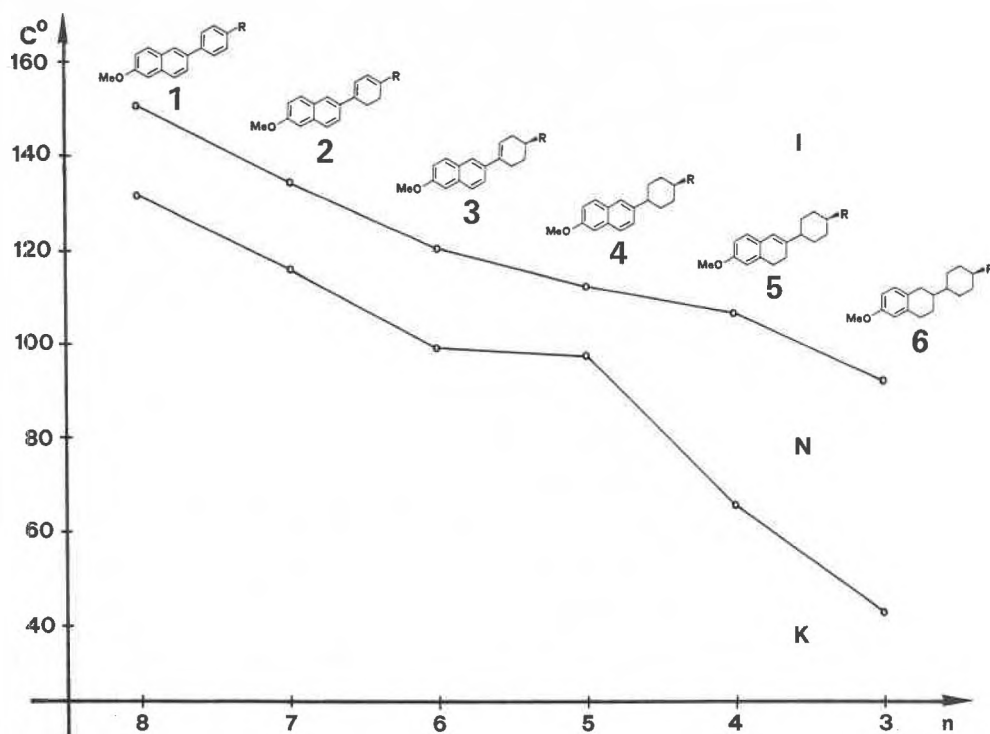
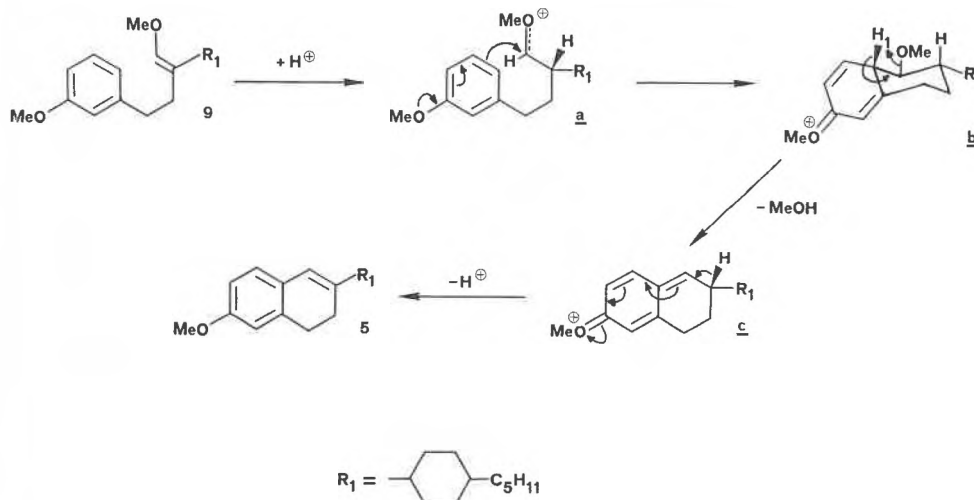


Fig. 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] der 2-Phenyl-naphthalinderivate 1-6 als Funktion der Anzahl n konjugierter Doppelbindungen.

Schema 3: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Cyclisierung von 9 zu 5.



2-(3'-Methoxyphenyl)-1-ethyl tosylat (13): 18.8 g (120 mmol) 2-(3'-Methoxyphenyl)-1-hydroxyethan^[22], 12.39 g (122 mmol) Triethylamin und 1.47 g (12 mmol) DMAP wurden in 80 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 23.3 g (122 mmol) Tosylchlorid in 40 mL CH_2Cl_2 bei 0–5°C innert 2.5 h zugetropft. Anschliessend liess man 1 h ausreagieren und goss das Gemisch auf 200 mL Wasser. Nach der Phasentrennung und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 39.5 g Rohprodukt isoliert, welches noch Lösungsmittelreste enthielt.

2-(3'-Methoxyphenyl)-1-bromethan (11): Zu 39.5 g Rohprodukt 13 in 60 mL Dimethylformamid wurden unter Rühren 36.5 g (420 mmol) wasserfreies Lithiumbromid gegeben. Die Reaktion ist stark exotherm, die Temperatur stieg auf 70–80°C an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 45 min auf 80°C erwärmt. Das Gemisch goss man auf 300 mL Wasser und extrahierte mit 100 mL Hexan. Die organische Phase wurde mit 2N Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung (10%) gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen bei 102–103°C/6 mbar destilliert; Ausbeute 21.7 g (84%, 2 Stufen) farbloses Öl mit penetrantem Geruch nach Karotten, b.p. 102–103°C/6 mbar. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.13–6.43 (m, 4H arom.,), 3.72 (s, CH_3O), 3.63–3.25 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2)$), 3.25–2.83 (m, $\text{H}_2\text{-C}(1)$). MS: 216 (42, M^+), 214(43), 135(68), 134(75), 121(86), 105(33), 91(100), 77(43), 65(62), 51(37), 39(45).

(E)-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-N-methoxy-N-methylamid (7): Zu einer auf –5°C abgekühlten Lösung von 13.8 g (226 mmol) Methoxymethylamin in 150 mL getrocknetem CH_2Cl_2 , wurde innert 1 h bei –5 bis +5°C eine Lösung von (E)-4-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid^[23] (23.84 g, 110 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert, die organische Phase mit 2N Salzsäure und NaHCO_3 -Lösung (10%) extrahiert, eingedampft und der Rückstand destilliert; Ausbeute

(E)-1-(4'-Pentylcyclohexyl)-3-(3'-methoxyphenyl)-1-propanon (8)^[19]: 6.67 g (31 mmol) 11 und 2.34 g (96 mmol) Magnesium wurden in 27 mL getrocknetem THF unter Argon bis zum Anlaufen der Grignard-Reaktion erwärmt. Dann wurden unter Rückfluss innert 1.5 h weitere 12.7 g (56 mmol) 11, gelöst in 67 mL THF, zugetropft. Nach 2 h Rückflusserhitzen und Filtration unter Schutzgas wurde die so erhaltene Lösung während 45 min zu 11.27 g (47 mmol) 7, gelöst in 120 mL THF, getropft. Die nach 1.5 h erhaltene weisse Suspension wurde auf verdünnte Salzsäure (200 g Eiswasser und 100 mL Salzsäure 18%) gegossen, die ölige Ausfällung mit Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Chromatographie an Kieselgel (Ether/Hexan 1:1) und anschliessende Destillation bei 220–240°C/10^{–2} mbar ergab 13.46 g (91%) reines Produkt. 8. IR: 2930, 2850, 1710, 1605, 1585, 1490, 1455, 1265, 1155, 1050, 780, 645 cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.24–7.14 (m, H-C(5')), 6.81–6.66 (m, H-C(2'), H-C(4'), H-C(6')), 3.8 (s, CH_3O), 2.92–2.79 (m, $\text{H}_2\text{-C}(3)$), 2.79–2.66 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2)$), 2.35–2.18 (m, HC-CO), 1.92–1.75 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{-C}(6')$), 1.14–1.00 (m, 11 H), 1.00–0.78 (m, 5 H). MS: 316 (30, M^+), 163(17), 135(100), 121(54), 105(12), 97(17), 91(22), 82(18), 77(14), 69(15), 55(30), 41(30).

18.6 g (70%) reines 7; b.p. 115°C/2·10^{–2} mbar. IR: 2920, 2850, 1660, 1445, 1385, 1335, 1175, 1005, 970 cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 3.52 (s, CH_3O), 3.18 (s, CH_3N), 2.72–2.50 (m, H-C(1)), 1.89–1.71 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2)$, $\text{H}_2\text{-C}(6)$), 1.40 (dq, $J = 14.0$, 4.0, $\text{H}_2\text{-C}(2')$), 1.41–1.11 (m, H-C(4), $\text{H}_2\text{-C}(3)$, $\text{H}_2\text{-C}(5)$, $\text{H}_2\text{-C}(1')$), $\text{H}_2\text{-C}(4')$), 0.93 (dq, $J = 14.0$, 4.0, $\text{H}_2\text{-C}(3')$), 0.87 (t, $J = 8.0$, $\text{H}_3\text{-C}(5')$). MS: 241 (5, M^+), 181(49), 153(38), 133(17), 119(19), 111(22).

(E)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-4-(3'-methoxyphenyl)-(E/Z)-1-methoxy-1-buten (9): Zu 10.3 g (20 mmol) Methoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid in 60 mL getrocknetem THF wurden bei –15°C unter Argon 3.6 g (32 mmol) frisch sublimiertes $t\text{BuOK}$ gegeben und während 30 min bis –5°C erwärmt. Zu dieser orangefarbenen Ylid-Lösung wurden bei –15°C 6.33 g (20 mmol) 8, gelöst in 50 mL THF, gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur innert 3.5 h wurde das Reaktionsgemisch mit 200 mL Natriumcarbonatlösung (2%) verdünnt und mit Ether extrahiert. Die getrocknete und eingedampfte organische Phase (sirupartiger Rückstand) wurde mit 100 mL Hexan aufgekocht und nach Abkühlen auf 0°C vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid getrennt. Filtration durch Kieselgel und Eindampfen ergaben 6.35 g (92%) 9 als gelbliches Öl. Dieses Rohprodukt wurde für die Umsetzung zu 5 verwendet.

(E)-3-(4'-Pentylcyclohexyl)-7-methoxy-1,2-dihydronaphthalin (5): Zu 15.55 g (45 mmol) 9, gelöst in einer Mischung von 145 mL Aceton und 145 mL THF wurden unter Rühren 16.5 mL konz. HCl gegeben. Zur Vervollständigung der exothermen Cyclisierungsreaktion wurde noch 0.5 h auf 65°C erwärmt, danach mit 600 mL Wasser verdünnt und mit Ether (2 × 150 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Reinigung des Rohprodukts (13 g) durch Chromatographie an Kieselgel mit (Hexan/ CH_2Cl_2 1:1) ergab 9.2 g (65%) 5; K/N 65°C, N/I 106°C. IR (CH_2Cl_2): 2920, 2850, 1605, 1495, 1235, 1040, 870 cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.97–6.86 (m, 1 H arom.), 6.73–6.62 (m, 2 H arom.), 6.16 (s, H-C(1)), 3.79 (s, CH_3O), 2.82–2.67 (m, $\text{H}_2\text{-C}(4)$), 2.28–2.13 (m, $\text{H}_2\text{-C}(3)$), 2.07–1.90 (m, H-C(1')), 1.90–1.74 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{-C}(6')$), 1.43–1.09 (m, 11 H), 1.09–0.80 (m, 5 H). MS: 312 (100, M^+), 199 (45), 186 (10), 173 (14), 159 (20), 145 (6), 55 (6), 41 (8).

(E)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-6-methoxynaphthalin (4): 0.5 g (1.6 mmol) 5 wurden in 10 mL CCl_4 gelöst und mit 0.25 g aktivem $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 4 h am Rückfluss erhitzt, dann nochmals 0.25 g MnO_2 zugegeben und weitere 2 h erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde durch Cellit filtriert und eingedampft. Der Rückstand (0.45 g) wurde aus EtOH (≈ 13 mL/g) kristallisiert. Ausbeute 0.35 g (70%) reines 4; K/N 97°C, N/I 112°C. IR (KBr): 2910, 2850, 1625, 1605, 1485, 1445, 1275, 1230, 1160, 1035, 850, 815 cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.73–7.56 (m, H-C(3), H-C(4)), 7.56 (s, H-C(1)), 7.53 (dd, $J = 9$, 2.5, H-C(8)), 7.16–7.06 (m, H-C(5), H-C(7)), 3.9 (CH_3O), 2.68–2.49 (m, H-C(1')), 2.05–1.83 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{-C}(6')$), 1.63–0.96 (m, 13 H), 0.9

(E)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-6-methoxynaphthalin (4): 0.5 g (1.6 mmol) 5 wurden in 10 mL CCl_4 gelöst und mit 0.25 g aktivem $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 4 h am Rückfluss erhitzt, dann nochmals 0.25 g MnO_2 zugegeben und weitere 2 h erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde durch Cellit filtriert und eingedampft. Der Rückstand (0.45 g) wurde aus EtOH (≈ 13 mL/g) kristallisiert. Ausbeute 0.35 g (70%) reines 4; K/N 97°C, N/I 112°C. IR (KBr): 2910, 2850, 1625, 1605, 1485, 1445, 1275, 1230, 1160, 1035, 850, 815 cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.73–7.56 (m, H-C(3), H-C(4)), 7.56 (s, H-C(1)), 7.53 (dd, $J = 9$, 2.5, H-C(8)), 7.16–7.06 (m, H-C(5), H-C(7)), 3.9 (CH_3O), 2.68–2.49 (m, H-C(1')), 2.05–1.83 (m, $\text{H}_2\text{-C}(2')$, $\text{H}_2\text{-C}(6')$), 1.63–0.96 (m, 13 H), 0.9

(t, $J = 7$, CH₃). MS: 310 (100, M^+), 197 (46), 184 (25), 171 (31), 165 (11), 141 (15), 43 (26).

(*E*)-2-(4'-Pentylcyclohexyl)-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (6): 3.0 g (9.6 mmol) 5 wurden in 30 mL Ethanol und 20 mL THF gelöst und bei 50°C und Normaldruck mit 0.6 g Pd/C 5% bis zum Ende der H₂-Aufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen wurde der Rückstand am Kugelrohr bei ca. 230°C/2.10⁻² mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 2.21 g (73%). 6 lässt sich aus wenig EtOH kristallisieren; K/N 42°C, N/I 91°C. IR (KBr): 2960, 2840, 1610, 1270, 1155, 1125, 1035 cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.97 (d, $J = 9$, H-C(8)), 6.67 (dd, $J = 9$, 2.5, H-C(7)), 6.60 (d, $J = 2.5$, H-C(5)), 3.76 (s, CH₃O), 2.85–2.63 (m, 3 H), 2.53–2.33 (m, 1 H), 2.00–0.78 (m, 15 H). MS: 314 (100, M^+), 161 (16), 134 (32), 55 (8).

2-(4'-Pentylcyclohex-1-enyl)-6-methoxynaphthalin (3)^[6]. Zu einer Grignard-Lösung^[20] aus 8.14 g (33 mmol) 2-Brom-6-methoxynaphthalin^[24,25] in 27 mL getrocknetem THF wurden innert 45 min bei Raumtemperatur 5.05 g (30 mmol) 10, gelöst in 100 mL THF, getropft. Das Gemisch wurde 15 h gerührt und zur Aufarbeitung auf ein Gemisch von 800 mL Wasser und 30 mL konz. HCl gegossen, die ölige Ausscheidung schliesslich mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen (Na₂SO₄), Filtration und Eindampfen wurde ein gelbes Öl erhalten (10.7 g). Dieses Rohprodukt (tertiärer Alkohol) wurde mit 200 mL Toluol verdünnt und nach Zugabe von 0.8 g TsOH am Rückfluss 45 min gekocht. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, die abgetrennte organische Phase nach dem Eindampfen an Kieselgel (mit Hexan/CH₂Cl₂ 3:1) chromatographiert. Aus 7.9 g (85%) Rohprodukt wurden durch Kristallisation aus Ethanol 5.3 g (57%) reines 3 erhalten; K/N 99°C, N/I 120°C. IR (KBr): 2920, 2850, 1625, 1600, 1480, 1265, 1235, 1200, 1165, 1030, 890, 860, 845, 810 cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.71 (s, H-C(1)), 7.71–7.60 (m, H-C(5), H-C(8)), 7.56 (dd,

$J = 10.0$, 2.5, H-C(3)), 7.12 (dd, $J = 10.0$, 3.0, H-C(7)), 6.27–6.18 (m, H-C(2')), 3.92 (s, CH₃O), 2.67–2.45 (m, H₂-C(6')), 2.45–2.29 (m, 1 H), 2.03–1.77 (m, 2 H), 1.60–1.54 (m, 9 H), 0.91 (t, $J = 7.0$, CH₃). MS: 308 (100, M^+), 237 (12), 210 (61), 209 (18), 171 (12).

2-(4'-Pentylphenyl)-6-methoxynaphthalin (1): 0.613 g (1 mmol) 2^[20] wurden in 8 mL Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0.522 g (2.3 mmol) Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in 10 mL Benzol gegeben. Nach 4 h Erhitzen auf 80°C erfolgte die Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂. Die Ausbeute betrug 0.3 g (49%) 1; K/N 131°C, N/I 150°C.

Eingegangen am 10. November 1989 [FC 181]

- [1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 103.
- [2] M. J. S. Dewar, R. M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6658.
- [3] H. J. Deutscher, B. Laaser, W. Dölling, H. Schubert, *J. Prakt. Chem.* 320 (1978) 191.
- [4] M. Osman, L. Revesz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 56 (1979) 105.
- [5] M. Osman, L. Revesz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 82 (1982) 41.
- [6] J. Krause, R. Römer, L. Pohl, *DE Pat.* 2949080A1, Merck AG, 6.12. (1979).
- [7] M. Petrzilka, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1242.
- [8] M. Cerghetti, R. Marbet, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1318.
- [9] G. W. Gray, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 99 (1983) 112.

- [10] W. Sucrow, H. Wolter, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2250.
- [11] G. W. Gray, S. M. Kelly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 75 (1981) 109.
- [12] V. S. Bezborodov, V. A. Kononov, V. I. Lapanik, A. A. Minko, *Liq. Cryst.* 4 (1989) 209.
- [13] A. Boller, M. Schadt, A. Villiger, *EP 0047817*, F. Hoffmann-La Roche AG, 26.6. (1981).
- [14] H. Zschke, W. Schäfer, H. J. Deutscher, D. Demus, G. Pelzl, *DE Pat.* 3131593A1, VEB Werk für Fernsehelektronik, 10.8. (1981).
- [15] M. Osman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 82 (1982) 47.
- [16] W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski, C. Krüger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3332.
- [17] D. Varch, H. J. Brienne, J. Jacques, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 61.
- [18] Die Bindungswinkel, Torsionswinkel und Bindungslängen des ungesättigten Gerüsts werden durch die Hydrierung natürlich verändert (sp²→sp³-Hybridisierung); dies beeinflusst die lokale Geometrie der Moleküle und damit die intermolekularen Wechselwirkungen: M. Osman, *Z. Naturforsch.* A 38 (1983) 693.
- [19] S. Nahm, S. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3815.
- [20] U. Lauk, P. Skrabal, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1406.
- [21] L. Y. Ivanovskaya, M. I. Gorfunkel, *Zh. Org. Khim.* 4 (1968) 1227.
- [22] S. Brandt, A. Marfat, P. Helquist, *Tetrahedron Lett.* 20 (1979) 2193.
- [23] G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 53 (1979) 147.
- [24] C. F. Koelsch, *Org. Synth.* 3 (1955) 132.
- [25] A. McKillop, J. C. Fiaud, R. P. Hug, *Tetrahedron* 30 (1974) 1379.
- [26] Jones-Reagens: 20 g CrO₃ in 37 mL Wasser lösen, dann 17.3 mL H₂SO₄ (96%) zutropfen (Eiskühlung), mit 10 mL Wasser verdünnen.