

**Synthese und Charakterisierung neuer nichtionischer Amphiphile
mit flüssigkristallinen und oberflächenaktiven Eigenschaften als
potentielle CO₂-Mediatoren**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

vorgelegt von

Nils Bongartz

aus

Mönchengladbach

Köln 2008

Berichtersteller:

Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Prof. Dr. A. Berkessel

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Mai 2008

„Die Kunst ist, einmal mehr aufzustehen, als man umgeworfen wird.“

Winston Churchill

Für meine Familie

Abstract

CO₂ has the potential to replace common organic solvents and could thus be an important green solvent in the future. It is nontoxic, nonflammable, recyclable and has easily accessible critical parameters. Its low cost and high abundance make CO₂ especially interesting for use on large industrial scale. In order to use CO₂ as a green solvent the major challenge is that polar and high molecular weight compounds are poorly soluble in liquid or supercritical CO₂. Therefore it is necessary to design new CO₂-philes.

This thesis describes the synthesis and characterisation of novel amphiphiles as potential CO₂-philes. A focus on the design of those amphiphiles is the use of carbohydrates as synthetic building blocks of biorenewable resources. Especially the inositols (cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols) as a relatively unknown class of carbohydrates are of interest. They possess higher chemical-, pH- and thermo-stability due to the cyclohexyl ring skeleton instead of the (hemi-)acetal substructure of e.g. pyranoses or furanoses.

Synthetic routes to new amphiphiles, bola amphiphiles and gemini tensides as potential CO₂-surfactants are elaborated in this work. The syntheses of a) inositol esters, b) inositol ester mixtures, c) partially fluorinated inositol ethers, d) partially fluorinated inositol ethers with ethylene glycol linker, e) partially fluorinated glucose ethers with ethylene glycol linker, f) pentafluorophenole containing CO₂-philic compounds and g) carbohydrate acetate containing CO₂-philic compounds are shown. In addition, the liquid crystalline properties of the target structures are presented and measurements from our cooperation partners concerning the surface activity are summarised. The results of this work allow a simple approach to novel CO₂-philes.

Kurzzusammenfassung

CO₂ besitzt das Potential gängige organische Lösungsmitteln zu ersetzen und könnte daher in Zukunft ein wichtiges umweltfreundliches Lösungsmittel sein. Es ist nicht toxisch, nicht brennbar und die kritischen Parameter sind leicht zugänglich. Darüber hinaus ist CO₂ kostengünstig, in großen Mengen verfügbar und daher zur Verwendung in großem industriellem Maßstab von Interesse. Zur Verwendung von CO₂ als umweltfreundlichem Lösungsmittel muss das Problem der schlechten Löslichkeit von polaren und hochmolekularen Substanzen in flüssigem und überkritischem CO₂ gelöst werden. Daher ist die Darstellung neuer CO₂-Phile notwendig.

In dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung neuer Amphiphile als potentielle CO₂-Phile vorgestellt. Eine Zielsetzung beim Design dieser Amphiphile ist die Verwendung von Kohlenhydraten als Synthesebausteinen, die aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden. Gerade die Inosite (Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol) als relativ unbekanntes Klasse der Kohlenhydrate sind von Interesse. Sie besitzen aufgrund des stabileren Cyclohexanringgerüsts im Vergleich zur (Halb-)Acetal Gruppe von z.B. Pyranosen und Furanosen eine höhere chemische, pH- und thermische Stabilität.

In dieser Arbeit werden synthetische Strategien für neue Amphiphile, Bolaamphiphile und Gemini-Tenside als potentielle CO₂-Phile vorgestellt. Die Synthesen von a) Inositestern, b) Inositester-Gemischen, c) teilfluorierten Inositolthern, d) teilfluorierten Inositolthern mit Ethylenglykollinker, e) teilfluorierten Glucopyranosidethern mit Ethylenglykollinker, f) Pentafluorphenol enthaltenden CO₂-philen Substanzen und von g) Kohlenhydratacetat enthaltenden CO₂-philen Substanzen werden vorgestellt. Darüber hinaus werden die flüssigkristallinen Eigenschaften der Zielstrukturen untersucht und die von unseren Kooperationspartnern durchgeführten Messungen der Oberflächenaktivität zusammengefasst. Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen wird ein einfacher Zugang zu neuartigen CO₂-Philen ermöglicht.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis Januar 2008 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Schmalz angefertigt. Die wissenschaftliche Anleitung erfolgte durch Herrn Dr. D. Blunk.

Herrn Prof. Dr. H.-G. Schmalz danke ich in erster Linie für die stete Diskussionsbereitschaft, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die Unterstützung, sowie seinen Anregungen zu dieser Arbeit.

Herrn Dr. D. Blunk gilt mein Dank für die Möglichkeit an dieser äußerst interessanten Themenstellung zu arbeiten, die Betreuung des Projekts und für die Unterstützung bei fachlichen Fragen. Ein großer Dank gilt ihm zudem für das Korrekturlesen des Manuskriptes dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Berkessel bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ich danke Frau K. König, Frau D. Naumann, Herrn G. Arnold-Hässlich und Herrn Dr. N. Schlörer für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren und deren unermüdliche Hilfestellung. Für die Aufnahme der Massenspektren bedanke ich mich bei Herrn M. Neihls und Herrn Dr. M. Schäfer, für die Anfertigung der Röntgen-Kristallstrukturanalyse bei Herrn Dr. J. Neudörfl. Herrn C. Schmitz danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dipl.-Ing. A. Adler und Herrn S. Aziz für die Anfertigung von HPLC-Analysen.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie für die reibungslose und freundliche Zusammenarbeit und der Feinmechanikerwerkstatt unter Leitung von Herrn H. Hartmann für die zahlreichen technischen Hilfestellungen.

Frau Dipl.-Chem. V. Hack und Frau Dipl.-Chem. N. Kausch danke ich im Besonderen für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meinen Laborkollegen Frau G. Catanoiu und Herrn Dipl.-Chem. R. Wüstenberg danke ich für die angenehme Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Ich möchte besonders Frau Dipl.-Chem. S. Werle für die Anregungen zu dieser Arbeit, die fachlichen Ratschläge und der Unterstützung während der teilweise schwierigen Zeit der Doktorarbeit und des Zusammenschreibens danken.

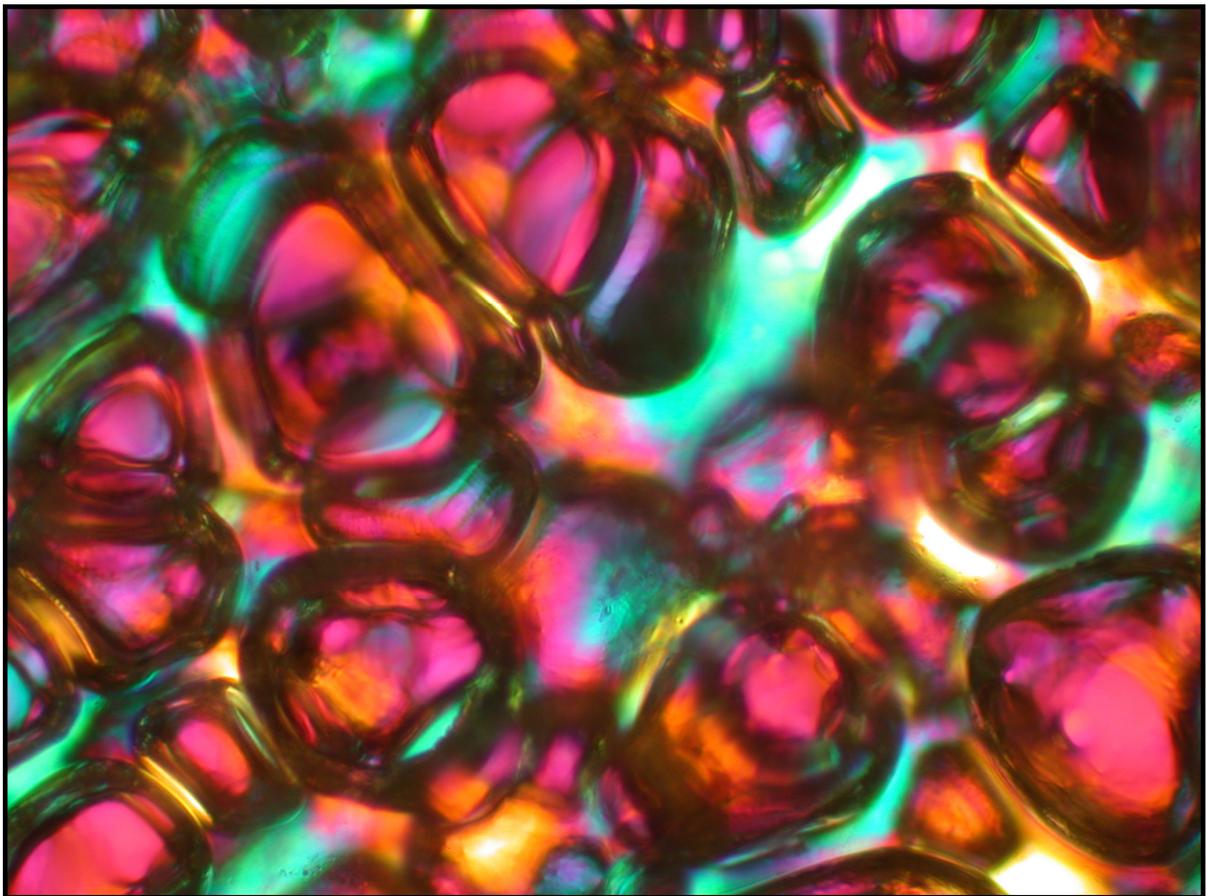
Allen anderen namentlich nicht erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich ebenfalls für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit, durch die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft, sowie das angenehme Arbeitsklima.

Meinen Kommilitonen Herrn Dr. D. Bankmann, Herrn Dr. D. Ghosh und Frau Dipl.-Chem M. Schuhmacher danke ich für die stets angenehme, zusammen verbrachte Zeit seit dem ersten Semester.

Ich danke meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden für die jahrelange Unterstützung und Hilfsbereitschaft in allen Lebensbereichen.

Nils Bongartz

*Synthese und Charakterisierung neuer nichtionischer
Amphiphile mit flüssigkristallinen und oberflächenaktiven
Eigenschaften als potentielle CO₂-Mediatoren*



Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. Flüssigkristalle	1
1.1.1. Historische Entwicklung der Flüssigkristallforschung	4
1.1.2. Methoden zur Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen.....	5
1.1.3. Architektur und Nomenklatur thermotrop flüssigkristalliner Phasen	8
1.1.4. Architektur und Nomenklatur lyotrop flüssigkristalliner Phasen	14
1.2. Tenside	17
1.2.1. Grundlagen	17
1.2.2. Kohlenhydrat Tenside	21
1.2.2. Gemini-Tenside	23
1.3. Überkritisches CO ₂ als Lösungsmittel	25
2. AUFGABENSTELLUNG UND KONZEPTION.....	28
2.1. Thematik	28
2.2. <i>myo</i> -Inosit als hydrophile Kopfgruppe	30
2.3. Glucose als hydrophile Kopfgruppe	33
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	34
3.1. Synthetische Arbeiten	34
3.1.1. Schutzgruppenstrategie am <i>myo</i> -Inosit	34
3.1.2. Synthese von <i>myo</i> -Inositalkylderivaten	43
3.1.3. Synthese von monosubstituierten <i>myo</i> -Inositalkylester Gemischen	47
3.1.4. Synthese von teilfluorierten <i>myo</i> -Inositalkylethern	50
3.1.5. Synthese von teilfluorierten <i>myo</i> -Inositalkylethern mit Ethylenglykollinker	60
3.1.6. Synthese von teilfluorierten Glucopyranosidethern mit Ethylenglykollinker.....	64
3.1.7. Synthese von Amphiphilen mit Pentafluorphenol als CO ₂ -philer Gruppe	72
3.1.8. Synthese von Amphiphilen mit Acetatgruppen als CO ₂ -philer Gruppe	75
3.2. Physikalische Untersuchungen	84
3.2.1. Untersuchung der 1- <i>O</i> -Alkanoyl- <i>myo</i> -inositderivate des Typs <i>rac</i> -1	84
3.2.2. Untersuchungen der monosubstituierten <i>myo</i> -Inositalkylester Mischungen	90
3.2.3. Untersuchungen von 1- <i>O</i> -(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-Tridecafluor- nonanyl)- <i>myo</i> -inosit (<i>rac</i> -3a) und 1- <i>O</i> -(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',10',10',11', 11',11'-Heptadecafluorundecanyl)- <i>myo</i> -inosit (<i>rac</i> -3b).....	93

3.2.4. Untersuchungen von 1- <i>O</i> -[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9''')-Tridecafluoronyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]- <i>myo</i> -inosit (<i>rac</i> -66).....	95
3.2.5. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität von 1- <i>O</i> -[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9''')-Tridecafluoronyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]- β -D-glucopyranosid (77).....	98
3.2.6. Physikalische Untersuchungen von 2-[2'-[(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9'')-Tridecafluoronyl)-oxy]-ethoxy]-ethanol (74) in wässrigen Systemen....	99
3.2.7. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität von 2- <i>O</i> -[10'-(2'',3'',4'',5'',6''-Pentafluorphenol)-decyloxy]- <i>myo</i> -inosit (90).....	99
4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	100
4.1. Zusammenfassung der synthetischen Ergebnisse.....	100
4.2. Zusammenfassung der Untersuchungen zur Flüssigkristallinität und Ausblick.....	108
5. EXPERIMENTELLER TEIL.....	109
5.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	109
5.2. Versuchsvorschriften und spektroskopische Daten	114
5.2.1. Versuchsvorschriften zur Schutzgruppentechnik am Inosit.....	114
5.2.2. Versuchsvorschriften zu den <i>myo</i> -Inositalkylestern vom Typ <i>rac</i> -1	118
5.2.3. Versuchsvorschriften für die <i>myo</i> -Inositalkylester Gemische	135
5.2.4. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten <i>myo</i> -Inositalkylether	138
5.2.5. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten <i>myo</i> -Inositalkylether mit Ethylenglykollinker.....	154
5.2.6. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten Glucopyranosidether mit Ethylenglykollinker.....	161
5.2.7. Versuchsvorschriften für Amphiphilen mit Pentafluorphenol als CO ₂ -philer Gruppe.....	168
5.2.8. Versuchsvorschriften für Amphiphile mit Acetatgruppen als CO ₂ -philer Gruppe.....	174
6. ANHANG	188
6.1. Abkürzungen und Akronyme.....	188
6.2. Abbildungsnachweis	190
6.3. Übersicht aller synthetisierten Verbindungen.....	191
7. LITERATURVERZEICHNIS.....	196

1. EINLEITUNG

Amphiphile sind Moleküle, die aus mindestens zwei kovalent miteinander verbundenen Molekülteilen mit unterschiedlicher Affinität zum Lösungsmittel bestehen. Sie werden in vielen Bereichen eingesetzt, wie z.B. der Lebensmittelchemie, in Waschmitteln, der Kosmetik, der Kunststofftechnik und der Fotografie. Damit spielen sie eine zentrale Rolle in vielen Aspekten unseres täglichen Lebens, sind aber selber auch Bestandteil des Lebens, da sie z.B. Zellmembranen aufbauen. Die enorme Bedeutung solcher Substanzen spiegelt sich nicht zuletzt in dem großen Bedarf von weltweit 17 Millionen Tonnen im Jahr 2000 wieder.^[1] Aufgrund molekularer Selbstorganisation zeigen wasserstoffbrückenbildende Amphiphile oftmals flüssigkristalline Eigenschaften.

Flüssigkristalle sind moderne „High-Tech-Materialien“, die im besonderen Anwendung in der Displaytechnik gefunden haben, aber auch in der Thermographie, als Schmierstoffe, Effektlacke, holographische Datenspeicher und optischer Schalter untersucht werden.

Eine Spezialanwendung von Amphiphilen stellt die Lösungsvermittlung von polaren oder hochmolekularen Substanzen mit flüssigem oder überkritischem CO₂ dar.

In diesem Kapitel wird in drei Abschnitten ein Einblick in die mit dieser Arbeit verbundenen Themen Flüssigkristalle (Kapitel 1.1.), Tenside (Kapitel 1.2.) und Kohlendioxid als Lösungsmittel (Kapitel 1.3.) gegeben.

1.1. FLÜSSIGKRISTALLE

Flüssigkristalle werden häufig als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet. Der Ordnungsgrad bei den drei klassischen Aggregatzuständen der Materie nimmt vom gasförmigen über den flüssigen zum kristallinen Zustand hin zu.

Im kristallinen Zustand liegen die Moleküle in einem hochgeordneten, dreidimensionalen Gitter mit molekularer Fernordnung sowohl bezüglich des Molekülschwerpunktes als auch der molekularen Ausrichtung vor.

Schmilzt ein Festkörper in den isotrop flüssigen Zustand, gehen diese Eigenschaften verloren. Hier sind die Moleküle aufgrund der höheren kinetischen Energie statistisch im Raum angeordnet und zeigen keine Fernordnung hinsichtlich ihrer Schwerpunkte oder Ausrichtung, allerdings sehr wohl eine Nahordnung. Dieser Phase kann man jede beliebige äußere Form geben, allerdings sind die inneren Anziehungskräfte noch stark genug, so dass die Moleküle

ein begrenztes Volumen einnehmen und eine definierte Oberfläche bilden, was dagegen im gasförmigen Zustand nicht mehr gegeben ist.

Der flüssigkristalline Zustand oder auch mesomorphe Zustand liegt vom Ordnungsgrad her, wie der Name schon impliziert, zwischen dem kristallinen und dem isotrop, flüssigen Zustand. Beim Übergang in den flüssigkristallinen Zustand verliert der Kristall beim Schmelzen seine Orientierungsfernordnung nicht vollständig, und die Positionsfernordnung kann, je nach Phasentyp, wegfallen oder in verschiedenen Zwischenstufen in bis zu drei Dimensionen erhalten bleiben. Damit erfolgt in flüssigkristallinen Materialien ein schrittweiser Wegfall der Anordnung der Molekülschwerpunkte und der Orientierungsfernordnung. Eine solche Phase, auch als Mesophase bezeichnet, weist demzufolge sowohl Eigenschaften von anisotropen, kristallinen Festkörpern, wie z.B. Doppelbrechung, als auch von Flüssigkeiten, z.B. Fluidität, auf. Der Grund für die Fluidität liegt darin, dass die supramolekularen Aggregate, aus denen sich die Mesophase aufbaut, leicht gegeneinander verschiebbar sind und die Moleküle in diesen Aggregaten nicht statisch angeordnet sind. Zumeist bilden gerade organische Moleküle flüssigkristalline Phasen. Am Klärpunkt geht die flüssigkristalline Phase, die bei der höchsten Temperatur stabil ist, in die isotrope Flüssigkeit über.

Der flüssigkristalline Zustand kann zum einen durch Erhitzen eines Festkörpers bzw. durch Abkühlen einer isotropen Flüssigkeit erreicht werden. In diesem Fall wird von thermotropen Mesophismen gesprochen. Bei Umwandlung durch Druckänderung spricht man von barotropen Mesophasen.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung einer Mesophase liegt darin, die Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen. Bei diesen so genannten lyotropen Mesophasen bilden sich Molekülaggregate oder Micellen aufgrund komplizierter Wechselwirkungen der Mesogene untereinander und mit den Molekülen des Lösungsmittels. Häufig werden lyotrope Phasen von amphiphilen Molekülen gebildet. Dies sind Moleküle, die aus zwei Teilen mit unterschiedlichem chemischen Charakter bestehen, wie z.B. aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. Der Übergang zwischen amphiphilen und nichtamphiphilen Mesogenen ist allerdings fließend, da bereits starre Kernsegmente und flexible Alkylketten eine gewisse Unverträglichkeit aufweisen.

Verbindungen, die sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen bilden, werden als amphitrope^[1] Verbindungen bezeichnet.

Es werden zwei wichtige Hauptklassen von Mesogenen unterschieden, die calamitischen, also aus stabförmigen Molekülen bestehenden, und die discotischen, die aus scheibenförmigen Molekülen bestehen.

Handelt es sich bei der flüssigkristallinen Phase um eine thermodynamisch stabile, wird von einer enantiotropen Mesophase gesprochen. Ist die Mesophase metastabil und kann nur bei Unterkühlung einer isotropen Flüssigkeit bzw. enantiotropen Mesophase beobachtet werden, wird sie als monotrop bezeichnet. In einem solchen Fall ist die Ausbildung einer kristallinen Phase zwar thermodynamisch günstiger, aber kinetisch gehindert.

Der zum flüssigkristallinen komplementäre Zustand ist die plastisch-kristalline Phase. Hierbei bleibt beim Erhitzen die Fernordnung der Molekülschwerpunkte erhalten und Orientierungsfernordnung geht verloren.

Der Grund für die außergewöhnlichen und einzigartigen Eigenschaften flüssigkristalliner Phasen ist die supramolekulare Selbstorganisation bei gleichzeitiger molekularer Beweglichkeit.

Die Mobilität kommt dadurch zustande, dass die Moleküle in flüssigkristallinen Phasen relativ unabhängig voneinander sind, was den Molekülen eine gewisse Beweglichkeit erlaubt, allerdings besitzen sie dennoch eine Ordnung auf molekularer Ebene.

Die Ordnung kommt durch eine Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen zustande. Als Wichtigste seien vor allem die Formanisotropie der Moleküle, intermolekulare Kräfte und Mikrophasenseparation erwähnt. Es hängt von der jeweiligen Struktur des Moleküls ab, welche Kräfte dominieren und daraus folgt wiederum die Bildung des einen oder anderen Zustands.

So tendieren zum Beispiel Moleküle, die außer über Formanisotropie wenig Wechselwirkung miteinander zeigen, zur Ausbildung eines nematischen Phasentyps, der eine eher geringe Ordnung besitzt.

Moleküle mit starken Wechselwirkungen (z.B. Amphiphile) neigen auf der anderen Seite zur Ausbildung von Phasen, die eine höhere Ordnung besitzen. Als Wechselwirkung sind dabei

^[1] Häufig wird auch der Begriff amphotrop gebraucht, welcher jedoch nicht in der IUPAC Empfehlung zur „Definition von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen“ (C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, M. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 45, 6340-6368) verwendet wird.

vor allem van der Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Mikrophasenseparation von Bedeutung.

Bei der Mikrophasenseparation handelt es sich um die Eigenschaft von Molekülen, sich so anzuordnen, dass verschiedenartige Molekülteile in unterschiedlichen Mikrodomänen angeordnet sind. Im Endeffekt entspricht dieser Effekt einer Entmischung der molekularen Untereinheiten. So ist es z.B. möglich, dass polare von unpolaren, gesättigte von ungesättigten oder elektronenreiche von elektronenarmen Molekülteilen getrennt vorliegen. Die Mikrophasenseparation nimmt einen wichtigen Stellenwert bei der thermotropen (Kapitel 1.1.3.) und lyotropen (Kapitel 1.1.4.) Mesophasenbildung von Amphiphilen ein.

1.1.1. Historische Entwicklung der Flüssigkristallforschung

Die historische Entwicklung der Flüssigkristalle von den ersten Beobachtungen^[2] bis zum heutigen Zeitpunkt umfasst nahezu 150 Jahre. Die Entdeckung der Flüssigkristalle ist auf das Jahr 1888 zu datieren, als der Botaniker Friedrich Reinitzer mit einem Brief an den Professor für Physik Otto Lehmann herantrat, in dem er das ungewöhnliche Schmelzverhalten von Cholesterylacetat und -benzoat beschrieb und um kristallographische Unterstützung bat.

Dabei schrieb Reinitzer über das Cholesterylbenzoat: „Die Substanz zeigt nämlich zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf.“ Durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen erkannte Otto Lehmann 1889, dass es sich bei der Phase zwischen den beiden „Schmelzpunkten“ um einen neuen Phasentyp handelte, die er zunächst als „fließende Kristalle“^[3] und später als „krystallinische Flüssigkeiten“^[4] bezeichnete. Die Entdeckung der thermotropen Flüssigkristalle im Jahr 1888 stellt den Beginn der Flüssigkristallforschung dar, wobei es sich allerdings nur um einen, wenn auch sehr wichtigen, Teilbereich des flüssigkristallinen Zustands handelt. Bereits im Jahr 1854 beschrieb Rudolf Virchow in seiner Publikation^[5] mit dem Titel „Ueber das ausgebreitete Vorkommen einer dem Nervenmark analogen Substanz in den thierischen Geweben“ Myelinfiguren, d.h. bestimmte Texturbilder, die man bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen beobachten kann. Damit hatte Virchow die ersten lyotropen Flüssigkristalle beobachtet und beschrieben, ihre zugrunde liegende Natur jedoch noch nicht erkannt.

Im Jahr 1858 erkannte der Arzt Carl von Mettenheimer bei Untersuchungen des Myelins unter dem Polarisationsmikroskop, dass das Myelin Doppelbrechung zeigt.^[6] Dies bewies, dass Virchows Myelin fluide und zugleich optisch anisotrope Materie war.

Da damals allerdings der Schwerpunkt der Forschung auf anderen Themengebieten lag, blieben die Beobachtungen über Flüssigkristallinität bis zu den Beobachtungen von Friedrich Reinitzer im Jahr 1888 unstrukturiert.

1895 publizierte Otto Lehmann erste Vermutungen über den Zusammenhang zwischen den Flüssigkristallen von Reinitzer und dem Myelin^[7], die er 1904 in seiner großen Monographie^[8] konkretisierte.

In der Folgezeit nahm das Interesse an diesem Zustand der Materie stark zu. Dies führte zu weit reichenden Erkenntnissen über das Selbstorganisationsvermögen stäbchenförmiger (calamitischer) und scheibenförmiger (discotischer) Verbindungen, und somit über das Auftreten flüssigkristalliner Phasen.

Die heute wichtigste Anwendung flüssigkristalliner Materialien wurde durch die Entdeckung ihrer optoelektronischen Eigenschaften Ende der 60er Jahre ermöglicht, da dies zur Nutzung von Flüssigkristallen in der Displaytechnik führte, wodurch die Flüssigkristalle in das Interesse der Materialforschung gelangten.

1.1.2. Methoden zur Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen

Zur Charakterisierung von Flüssigkristallen ist eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden bekannt, wie z.B. Polarisationsmikroskopie, Mischbarkeitsuntersuchungen, Differentialthermoanalyse, Röntgendiffraktometrie oder ²H-NMR-Spektroskopie.

1.1.2.1. Polarisationsmikroskopie

Die meisten mesogenen Materialien sind, wie auch Kristalle, optisch anisotrop. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit des Lichts und somit auch der Brechungsindex, von der Orientierung der Moleküle in der Probe und der Polarisationsrichtung des Lichtes abhängt. Dadurch ist es möglich, bei Untersuchungen mit gekreuzten Polarisatoren im Polarisationsmikroskop bestimmte Texturbilder zu beobachten, was zunächst die Bestimmung von Phasenübergängen erlaubt. Diese charakteristischen Texturen entstehen durch spezifische Fehlorderungen in den Mesophasen, die durch ihr Aussehen und Verhalten oftmals die Zuordnung zu einem bestimmten Phasentyp ermöglichen. Bei der Zuordnung helfen auch die Viskosität und das Verhalten der Mesophasen an Oberflächen. Allerdings ist eine sichere Zuordnung zu einem Phasentyp durch die Polarisationsmikroskopie nur mit viel Erfahrung und durch Vergleiche mit einer großen Anzahl an Standardsubstanzen möglich. Daher sind

häufig weitere Untersuchungsmethoden, wie z.B. Röntgendiffraktometrie und Mischbarkeitsuntersuchungen notwendig.

1.1.2.2. Differentialthermoanalyse

Durch die Differentialthermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist es möglich, den Wärmeumsatz von chemischen oder physikalischen Umwandlungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Bei Phasenübergängen lässt sich dadurch direkt die Übergangstemperatur und -enthalpie bestimmen und daraus ist wiederum eine Berechnung der Übergangsentropie und die Änderung der spezifischen Wärme der Probe möglich.

In der DSC werden zwei Tiegel simultan erhitzt, von denen einer mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, und der andere als Referenz leer ist. An jedem dieser Tiegel befinden sich Thermoelemente, die so geschaltet sind, dass die Differenz ihrer Spannungen gemessen wird, so dass sich bei gleicher Temperatur der Tiegel die Thermospannungen gerade aufheben. Findet nun in dem Proben Tiegel ein Vorgang mit Wärmetönung statt, entsteht dadurch eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln, was zu einem positiven oder negativen messbaren Signal führt. Durch Integration des gemessenen Wärmeflusses erhält man die Enthalpieänderung ΔH , woraus sich zusammen mit der entsprechenden Umwandlungstemperatur T die Entropiedifferenz ΔS nach

$$\Delta S = \Delta H/T \quad (1)$$

berechnen lässt. Hierbei wird in guter Näherung davon ausgegangen, dass sich das System immer im thermischen Gleichgewicht befindet, also $\Delta G = 0$. Daraus folgt dann nach:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (2)$$

Und damit gilt, wie bereits erwähnt $\Delta S = \Delta H/T$.

Je nach der thermischen Vorgeschichte der Probe unterscheidet sich das erste Aufheizen der Probe von den darauf folgenden Heizzyklen, da Umwandlungen zwischen unterschiedlichen Kristallmodifikationen möglich sind, die wiederum z.B. von der Kristallisationsmethode und -geschwindigkeit etc. abhängig sind. Daher besteht eine differentialcalorimetrische Messerie normalerweise aus mehreren Heiz- und Kühlzyklen.

Der Temperaturgradient kann zwischen 1 K/min und ~30 K/min eingestellt werden, wobei das in dieser Arbeit verwendete Gerät (Kapitel 5.1.) die besten Ergebnisse mit einem linearen Temperaturanstieg von 5 K/min erzielt.

1.1.2.3. Mischbarkeitsuntersuchungen

Eine wichtige Möglichkeit zur Klassifizierung des Typs einer Mesophase ist durch Mischbarkeitsuntersuchungen möglich. Vollständige Mischbarkeit zweier Substanzen ist bei gegebener Temperatur nur bei Vorliegen des gleichen Phasentyps möglich. Es wurde niemals vollständige Mischbarkeit zwischen Substanzen mit unterschiedlichem Phasentyp gefunden. Der Umkehrschluss gilt jedoch nicht, d.h., dass miteinander nicht mischbare Substanzen durchaus den gleichen Phasentyp besitzen können.

1.1.2.4. Röntgenstrukturanalyse

Durch die Röntgenstrukturanalyse ist eine eindeutige Zuordnung des Typs und der Symmetrie der Mesophase möglich. Diese Technik beruht auf der Beugung und der Interferenz der Röntgenstrahlung an den Gitterstrukturen der Mesophasen. Dabei wird die monochromatische Röntgenstrahlung (Primärstrahl) in einem bestimmten Einfallswinkel θ auf die Netzebenenschar geworfen. Ein Teil der Strahlung wird dann so gebeugt, dass der abgelenkte Strahl (Sekundärstrahl) den gleichen Winkel mit der Netzebenenschar einschließt wie der Primärstrahl. Durch die Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

wird die Beziehung zwischen der Ordnung der Interferenzen n , der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls, dem Beugungswinkel θ und dem Netzebenenabstand d hergestellt. Aufgrund dieser Gleichung lassen sich die Abstände der Netzebenen d bestimmen, die in charakteristischer Weise von der Symmetrie des Beugungsgitters und damit von derjenigen der Mesophase abhängt.

1.1.2.5. ^2H NMR Spektroskopie

Die ^2H NMR Spektroskopie erlaubt, aufgrund des Quadrupolmoment des Deuterium Kerns und den daraus resultierenden Eigenschaften deuterierter Proben im Magnetfeld, Aussagen über den inneren Aufbau einer Mesophase und der Dynamik der sie aufbauenden Moleküle zu treffen. Dadurch ist die Bestimmung des Ordnungsparameters, der Direktorverteilung und der Geschwindigkeit molekularer Reorientierungsprozesse möglich.

1.1.3. Architektur und Nomenklatur thermotrop flüssigkristalliner Phasen

Die Phasentypen flüssigkristalliner Phasen werden nach der Anordnung der Moleküle im Molekülverband klassifiziert und benannt. In dieser Arbeit werden die Empfehlungen der IUPAC^[9] zur Benennung der flüssigkristallinen Phasen eingehalten.

1.1.3.1. Nematische Mesophasen

Beim nematischen Phasentyp besitzen die Moleküle eine Orientierungsfernordnung entlang einer Vorzugsrichtung mit dem Einheitsvektor \mathbf{n} . Die Molekülschwerpunkte besitzen keine Positionsfernordnung. Die Richtung von \mathbf{n} im Raum ist normalerweise nicht festgelegt und ist daher in einem größeren Molekülverband nicht einheitlich, sondern ortsabhängig.

Die klassische nematische Phase N wird von achiralen Molekülen oder dem Racemat einer chiralen, stäbchenförmigen Verbindung gebildet. Die Mehrzahl der nematischen Phasen ist optisch einachsig. Es existieren allerdings auch biaxiale nematische Mesophasen N_b , bei denen die Längsachse der Moleküle im Mittel entlang eines Direktors orientiert ist und eine der kürzeren Molekülachsen im Mittel bezüglich eines zweiten, zum ersten senkrechten, Direktors geordnet ist. Besteht die Verbindung aus scheibenförmigen Molekülen, die annähernd parallel verteilt sind, aber deren Molekülschwerpunkte zufällig verteilt sind, wird von einer diskotisch-nematischen Mesophase N_D gesprochen. Die nematisch columnare Phase N_{Col} ist der nematischen Phase ähnlich, allerdings bilden hier in Stapeln angeordnete scheibenförmige Moleküle die Mesophase, wobei die Säulen untereinander keine Fernordnung besitzen (Abbildung 1). Mesophasen aus chiralen diskotischen oder calamitischen Molekülen, bei denen der Direktor \mathbf{n} eine helicale Überstruktur besitzt, werden als chiral-nematische oder cholesterische Mesophase N^* bezeichnet.

Der Grad der Parallelität in einer nematischen Phase kann durch den Ordnungsparameter S der Phase beschrieben werden. Dieser ist durch die Gleichung $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ definiert, wobei θ der Winkel zwischen den Moleküllängsachsen und dem Direktor \mathbf{n} ist. Die spitzen Klammern in der Gleichung implizieren, dass es sich um den Durchschnitt einer großen Anzahl von Molekülen handelt. Anschaulich betrachtet, haben die Moleküle bei $S = 1$ eine perfekte parallele Ausrichtung, und bei $S = 0$ ist die Ausrichtung über alle Raumrichtungen gleich verteilt. Diese beiden Fälle sind allerdings theoretische Extremfälle, und nematische Phasen haben am Klärpunkt meist einen Wert zwischen $S = 0.3 - 0.4$ und bei tieferen Temperaturen im Bereich der Mesophase sind Werte von bis zu 0.8 möglich.

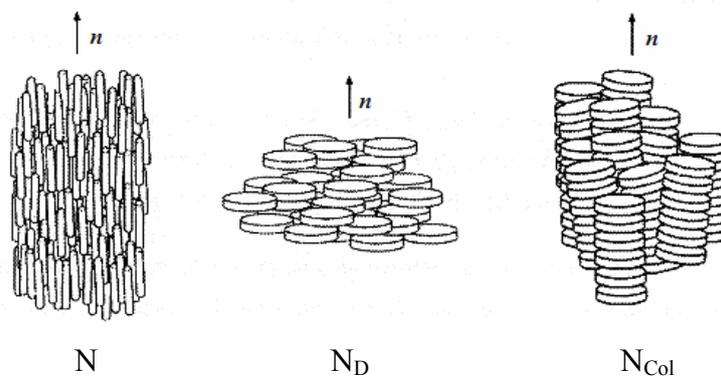


Abbildung 1: Darstellung der drei wichtigsten Klassen nematischer Mesophasen. Oberhalb der Skizzen ist der Direktor \mathbf{n} angegeben. N = nematische Phase, N_D = nematisch discotische Phase und N_{Col} = nematisch columnare Phase.^[10]

Die Umwandlungsenthalpie zwischen einer nematisch flüssigkristallinen Phase und der isotropen Flüssigkeit ist recht klein (0.5 und 5 kJ/mol), was durch den geringen Ordnungsunterschied zustande kommt.

1.1.3.2. Smektische Mesophasen (Sm)

In smektischen Mesophasen (Sm) sind die Moleküle in Schichten angeordnet und können so eine eindimensionale periodische Struktur bilden. Der Name der smektischen Phasen leitet sich von dem griechischen Wort *smegma* für Schmiere aufgrund ihres seifigen, schmierigen Charakters ab. SmA, SmB, SmC, SmF und SmI sind als smektische Phasen definiert. Die Klassifizierung der SmD-Phase hat historische Gründe und wurde nach neueren Erkenntnissen den kubischen Mesophasen zugeordnet. Früher wurden Mesophasen anhand ihrer Textur als smektisch identifiziert und mit den Buchstaben E, G, H, J und K

gekennzeichnet. Es handelt sich jedoch bei diesen um stark gestörte Kristalle, weswegen sie nicht mehr den smektischen Phasen zugeordnet werden. Ist die smektische Phase aus chiralen Molekülen aufgebaut werden diese durch ein hochgestellten Stern (*) gekennzeichnet.

Innerhalb der Schichten können die Moleküle entweder je nach Phasentyp statistisch verteilt oder in einem zweidimensionalen Gitter angeordnet sein. Des Weiteren können sie parallel oder in einem Winkel geneigt zur Flächennormalen der Schicht angeordnet sein (Abbildung 2).

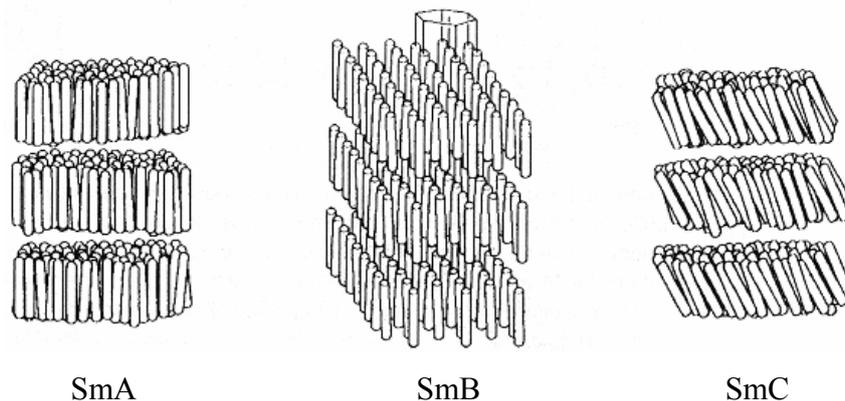


Abbildung 2: Skizzen einer Auswahl smektischer Mesophasen. SmA...C = smektische Phasen der Typen A, B und C.^[10]

Im Folgenden werden die drei wichtigsten smektischen Phasentypen, SmA, SmB und SmC, genauer beschrieben.

In der smektischen A-Phase (SmA) sind die Moleküle im Mittel parallel zur Schichtnormalen angeordnet, wobei die Molekülschwerpunkte keine Positionsfernordnung in den Schichten besitzen. Bei der smektischen B-Phase (SmB) ist der Direktor der Moleküle senkrecht zu den Schichten angeordnet und sie besitzen innerhalb der Schichten eine hexagonale Fernordnung. Die smektische C-Phase (SmC) stellt das Analogon zu der smektischen A-Phase dar, bei der die Moleküle annähernd parallel angeordnet sind, aber der Direktor um einen Winkel gegen die Schichtnormale geneigt ist.

Von der SmA und SmC Phase werden noch weitere Subphasen unterschieden (Abbildung 3). Dabei werden die asymmetrischen Eigenschaften der Moleküle durch den Aufbau der Phase kompensiert. Bei der SmA₁ und SmC₁ Phase werden die Dipolmomente durch die statistische Anordnung der Moleküle in der Schicht kompensiert. Dabei handelt es sich jeweils um monomolekulare Schichten (Monolayerphase).

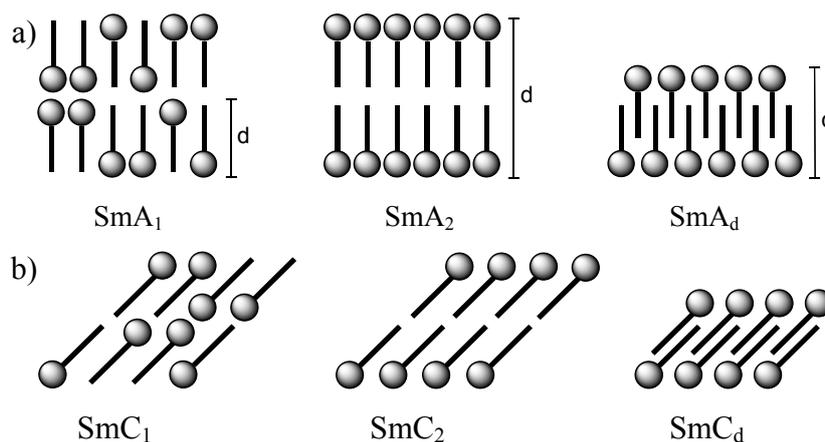


Abbildung 3: a) Strukturen der smektischen A-Subphasen; b) Strukturen der smektischen C-Subphasen.

Besonders häufig sind Amphiphile in smektischen Phasen allerdings in Doppelschichten, so genannten Bilayer-Phasen, angeordnet. In der SmA₂ Phase liegen sich die Moleküle in entgegengesetzter Anordnung gegenüber und bilden eine Bilayer-Phase. Ähnlich ist auch die SmA_d Phase aufgebaut, wobei sich die entgegengesetzt angeordneten Moleküle partiell überlappen. Die Indizes 1, d, und 2 geben an, dass die Schichtdicke das 1-, d- bzw. 2-fache der Moleküllänge beträgt. Dabei liegen die Werte für d in der Regel bei 1.3 bis 1.7 Moleküllängen.

1.1.3.3. Columnare Mesophasen (Col)

Die columnaren Phasen (Col) sind aus scheibenförmigen Molekülen aufgebaut, die zu Säulen gestapelt sind. Diese sind wiederum in einem zweidimensionalen Gitter parallel angeordnet, jedoch ohne Positionsfernordnung entlang der Säulen. Abhängig von der Ordnung der Molekülstapelung in der Säule und der zweidimensionalen Gittersymmetrie werden columnare Phasen in drei Kategorien eingeteilt: hexagonal (Col_h), rechtwinklig (Col_r) und schiefwinklig (Col_{ob}) (Abbildung 4). Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist, dass die Flächennormalen der Moleküle parallel oder in einem Winkel zur Längsachse der Säule angeordnet sind.

Die frühere Unterscheidung bezüglich der Positionskorrelation entlang der Säule, die mit den Indizes o (ordered, z.B. Col_{ho}) und d (disordered, z.B. Col_{hd}) gekennzeichnet wurde, soll nach der IUPAC Empfehlung^[9] nicht mehr verwendet werden, da in beiden Fälle eine flüssigkeitsartige Ordnung vorliegt und nur die Korrelationslängen unterschiedlich sind.

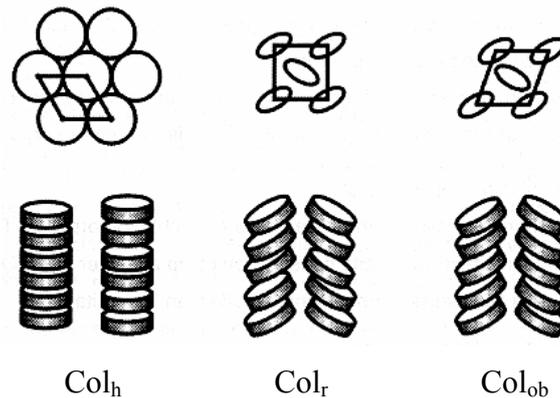


Abbildung 4: Skizzen columnarer Mesophasen. Oberhalb der Skizzen der Columnen ist die jeweils schematische Aufsicht auf den jeweiligen Gittertyp mit der entsprechenden Elementarzelle gezeigt. Von links nach rechts sind die Phasen Col_h = hexagonal columnar, Col_r = rechtwinklig columnar, Col_{ob} = schiefwinklig columnar.^[10]

1.1.3.4. Kubische Mesophasen (Cub)

Die Anordnung der Moleküle in der kubischen Mesophase (Cub) kann auf zwei Arten erfolgen. Zum einen können die Moleküle in Molekülaggregaten angeordnet sein, die wiederum in einer dreidimensionalen Überstruktur kubischer Symmetrie vorliegen. Zum anderen können sie ein kompliziertes Netzwerk aus zwei voneinander getrennten Teilbereichen („bicontinuous cubic mesophase“) bilden. Der hohe Ordnungsgrad dieser Phasen zeigt sich sowohl in ihrer hohen Viskosität, als auch darin, dass diese Phasen in der Polarisationsmikroskopie aufgrund ihrer hohen Symmetrie optisch isotrop erscheinen.

1.1.3.5. Mesophasen amphiphiler Moleküle

Amphiphile Moleküle haben verglichen mit stäbchen- und scheibenförmigen Molekülen, die flüssigkristalline Phasen aufgrund ihrer Formanisotropie bilden, zusätzliche ordnende Wechselwirkungen. Diese Verbindungen bestehen aus Molekülteilen mit unterschiedlichem chemischen Charakter, die kovalent miteinander verbunden sind. Häufig sind es Moleküle mit sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Eigenschaften, deren einzelne Bereiche aus polaren und apolaren Gruppen bestehen. Beispiele für polare Gruppen der hydrophilen Bereiche sind Hydroxyl-, Amino-, Carboxyl-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen, während die hydrophoben Bereiche aus Alkylketten oder Arylstrukturen aufgebaut sind.

Diese Zusammenführung unterschiedlicher Eigenschaften führt dazu, dass sich die Moleküle so anordnen, dass z.B. voneinander getrennte hydrophile und hydrophobe Phasenbereiche

entstehen. Die Phasentypen von amphiphilen und nichtamphiphilen Mesogenen sind sich oftmals sehr ähnlich, besitzen allerdings im Fall der Amphiphile einige Besonderheiten, so dass z.B. ihre Mesophasen mit den topologisch gleichen Mesophasen nichtamphiphiler Moleküle nicht mischbar sind.

Amphiphile Moleküle sind häufig aufgrund ihres chemischen Aufbaus in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, was es ihnen ermöglicht, sich zu größeren Aggregaten zusammenzulagern. Die Anzahl der Moleküle in diesen Aggregaten und deren Stabilität kann je nach Substanz sehr unterschiedlich sein. Die Ursache dafür ist, dass es sich bei Wasserstoffbrückenbindungen um gerichtete Wechselwirkungen handelt, die nur unter bestimmten geometrischen Anordnungen von Donor und Akzeptor zueinander möglich sind. Ein anderes wichtiges Kriterium für die Ausbildung und Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungen sind neben der geometrischen Anordnung elektronische Faktoren. So können elektronegative Atome, welche benachbart zum Wasserstoff sind, eine wichtige Rolle spielen.

Diese beiden Effekte, die Wasserstoffbrückenbindung und die Trennung von Molekülteilen mit unterschiedlicher Polarität, führen bei dieser Art mesogenem Amphiphil zur Mikrophasenseparation, wodurch der gesamte Molekülverband geordneter vorliegt. Daher besitzen solche Verbindungen häufig thermotrope, lyotrope oder amphitrope Eigenschaften. Grundsätzlich hängt bei Amphiphilen der sich ausbildende Phasentyp sehr vom Verhältnis des Raumbedarfs der unterschiedlichen Molekülbereiche (hydrophil/lipophil) und der Geometrie der Moleküle ab.

Nematische Phasen werden bei Amphiphilen nur selten beobachtet. Smektische Phasen treten dagegen oft auf. Vor allem den Bilayer-Varianten (SmA_d und SmA_2 , Abbildung 3a) dieses Phasentyps kommt besondere Bedeutung zu. Smektische Phasen werden bevorzugt von Molekülen mit ungefähr gleichem Raumbedarf der hydrophilen und hydrophoben Bereiche gebildet, wobei ein geringfügig größerer hydrophiler Kopf durch eine teilweise Faltung der Alkylsubstituenten ausgeglichen wird. Außerdem bilden sich zwischen den hydrophilen Bereichen oft ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerke aus. Allerdings können auch reine Polaritätsunterschiede zur Bildung smektischer Phasen ausreichen.

Columnare Phasen werden von Amphiphilen gebildet, bei denen der Raumbedarf eines Teilbereiches, also entweder der hydrophile oder der lipophile Molekülteil, größer ist als der des anderen und deren Molekülform keilartig ist.

Kubische Mesophasen werden bei noch weiterer Erhöhung des Raumbedarfs eines der molekularen Teilbereiche gebildet.

1.1.4. Architektur und Nomenklatur lyotrop flüssigkristalliner Phasen

Nicht nur Reinsubstanzen können Mesophasen bilden. So kann die Zugabe von einem oder mehreren Lösungsmitteln in einem definierten Temperatur- und Konzentrationsbereich zu lyotropen Mesophasen führen. Es ist dabei nicht notwendig, dass eine der Komponenten allein flüssigkristalline Eigenschaften besitzt. Als Lösungsmittel zur Erzeugung lyotroper Phasen werden oftmals polare Medien verwendet, wie z.B. Wasser, allerdings finden teilweise auch apolare Lösemittel, wie z.B. langkettige Alkane^[11,12], Verwendung.

Lyotrope Phasen werden in sechs Klassen eingeteilt^[13], die lamellare, die hexagonale, die kubische, die nematische, die gel und die *intermediate* Phase. Im Folgenden werden die drei am häufigsten auftretenden Phasentypen – lamellar, hexagonal und kubisch – näher besprochen.

1.1.4.1. Lamellare Phase (L_α)

Mit Abstand die häufigste lyotrope Mesophase ist die lamellare Phase (L_α). In dieser Phase sind die Amphiphile in Doppelschichten angeordnet, die von den Lösungsmittelmolekülen getrennt sind (Abbildung 5). Damit ist diese Phase der thermotropen SmA-Phase sehr ähnlich. Die Bilayer Struktur ist zugleich auch die prinzipielle Baueinheit biologischer Membranen. Die lamellare Phase hat eine niedrige Viskosität und kann gut durch charakteristische Texturen identifiziert werden. Die Schichtdicke der Bilayer variiert zwischen 1.0 bis 1.9 Mal der Länge des Amphiphiles. Die Wasserschicht zwischen den Schichten kann wesentlich größer sein, nämlich 0.8 bis über 20 nm. Dabei ist die Wasserschichtdicke über die ganze Probe konstant, außer bei sehr hohem Wassergehalt. Der niedrigste Wassergehalt, den eine lamellare Phase in der Regel benötigt, ist der, der zur Hydratisierung der polaren Kopfgruppen erforderlich ist.

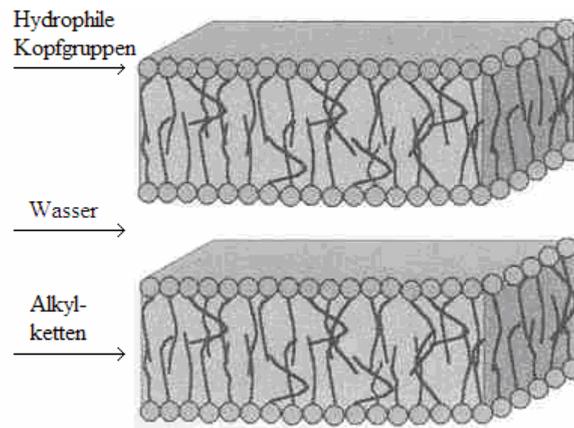


Abbildung 5: Schematische Darstellung der lamellaren Phase.^[13]

1.1.4.2. Hexagonale Phasen (H_1 , H_2)

Ein weiterer wichtiger lyotroper Phasentyp ist die hexagonale Mesophase. Dabei wird zwischen zwei hexagonalen Phasen unterschieden. Zum einen der normalen hexagonalen Phase (H_1) und der inversen Phase (H_2). In beiden Phasen bilden die Amphiphile Zylindermicellen, die in einer hexagonalen Struktur angeordnet sind. In der H_1 Phase bildet die Wasserphase das Kontinuum zwischen den Micellen, während hingegen in der H_2 Phase die Alkylketten dieses Kontinuum bilden (Abbildung 6).

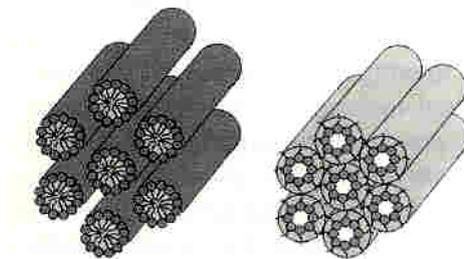


Abbildung 6: Schematische Darstellung der normalen (H_1 , links) und der inversen hexagonalen (H_2 , rechts) Phase.^[13]

Die Micellen haben einen Durchmesser von 1.3 bis 2 Moleküllängen und einen Abstand zwischen den Micellen von 0.8 – 5 nm. Bei der inversen Struktur liegt der polare Bereich in derselben Größenordnung, allerdings selten über 3 nm. Beide Phasen sind im Vergleich zur L_α -Phase sehr viskos und besitzen ebenfalls charakteristische Texturen.

1.1.4.3. Kubische Phasen

Die Strukturen der lyotrop kubischen Phasen basieren auf den drei kubischen Gittern, nämlich dem kubisch-primitiven, dem kubisch-raumzentrierten oder dem kubisch-flächenzentrierten. Diese Phasen zeichnen sich dadurch aus, dass sie hochviskos sind und bei Beobachtungen zwischen gekreuzten Polarisatoren keine Texturen bilden.

Es gibt vier Klassen kubischer Phasen. Dabei werden zwei Formen unterschieden, die jeweils wiederum als normale und inverse Phase existieren, je nachdem ob das Wasser oder die Alkylketten das Kontinuum bilden. Die eine Form besteht aus kleinen sphärischen Micellen (I), die sich in einem der kubischen Gitter anordnen. Die zweite Form besteht aus einem dreidimensionalen micellarem Netzwerk (V), bei dem zwei voneinander getrennte Teilbereiche vorliegen, was auch als bikontinuierliche Anordnung bezeichnet wird.

Bei hoher Konzentration des Lösungsmittels d.h. niedriger Konzentration der Amphiphile bilden sich keine lyotropen Phasen, sondern die Amphiphile lösen sich. Dabei kann es aufgrund ihrer Selbstorganisations zu einzigartigen Eigenschaften und Anwendungen kommen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

1.2. TENSIDE

Tenside (lat.: *tensus*, von *tendere*, spannen, straff anziehen) sind amphiphile Moleküle, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabsetzen.

Die Isolierung von Tensiden aus z.B. Pflanzen ist mit hohen Kosten verbunden, was es notwendig macht, künstliche Tenside zu synthetisieren. Gerade im Hinblick auf Nachhaltigkeit sollten diese Tenside ungiftig und biologisch abbaubar sein. Das Ausgangsmaterial zu deren Darstellung sollte zur Schonung der verbleibenden fossilen Ressourcen aus nachwachsenden Rohstoffquellen stammen. Diese Kriterien werden gerade von Tensiden, die aus natürlichen Bausteinen bestehen, wie z.B. Kohlenhydraten, Aminosäuren oder Fettsäuren, erfüllt. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 1.2.2. näher eingegangen.

1.2.1. Grundlagen

Eine zur Charakterisierung von Tensiden wichtige Kenngröße ist die kritische Micellenkonzentration. Diese wird zusammen mit der Krafft Phasengrenze in den nächsten beiden Abschnitten besprochen.

1.2.1.1. Die kritische Micellenkonzentration (cmc)

Wenn Moleküle mit einer hydrophoben Gruppe in einem wässrigen Medium gelöst werden, erhöht dies die freie Energie des Gesamtsystems. Daher konzentrieren sich die Moleküle an der Oberfläche, so dass die hydrophoben Gruppen vom Lösungsmittel fort orientiert sind, was die freie Energie des Systems senkt. Ist die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt, geschieht eine weitere Minimierung der freien Energie dadurch, dass sich die Amphiphile in Aggregaten, so genannten Micellen, zusammenlagern. Die Konzentration, bei der dies geschieht, wird als kritische Micellenkonzentration (cmc, engl.: *critical micelle concentration*) bezeichnet. Ist die Störung des Lösungsmittels durch die hydrophobe Gruppe gering, z. B. bei einer kurzen hydrophoben Kette, ist die Tendenz Micellen zu bilden geringer. Dies ist ebenfalls häufig bei nichtwässrigen Lösungsmitteln der Fall, so dass die Größe der Micellen selten an die in wässrigem Medium herankommt.

Auch wenn die freie Energie durch die Bildung von Micellen gesenkt werden kann, verlieren die Moleküle bei der Aggregation einen Teil ihrer Freiheit, wodurch die freie Energie des Systems wieder erhöht wird. Daher hängt die Micellenbildung vom Gleichgewicht dieser Faktoren ab.

Die kritische Micellenkonzentration kann aufgrund der ausgeprägten Diskontinuität der physikalischen Eigenschaften, wie z.B. die molare Leitfähigkeit, der osmotische Druck oder die Oberflächenspannung, einer kolloidalen Lösung gut durch Messung dieser Werte bestimmt werden.

Die Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration durch Messung der Oberflächenspannung σ wurde bei den Untersuchungen der Amphiphile aus dieser Arbeit angewendet und soll daher etwas näher beschrieben werden. Die Oberflächenspannung von reinem Wasser bei 20 °C beträgt $\sigma = 72.75 \text{ mN m}^{-1}$. Diese nimmt mit ansteigender Tensidkonzentration ab, da sich die Moleküle an der Oberfläche anlagern, bis sich ab einer bestimmten Oberflächenkonzentration Micellen in der Lösung bilden. Ab dieser Konzentration, der kritischen Micellenkonzentration, bleibt die Oberflächenspannung konstant (Abbildung 7). Sowohl der Wert für die kritische Micellenkonzentration, als auch die Oberflächenspannung, ab der sich die Micellen bilden, sind für jedes Tensid charakteristische Werte. In einer homologen Reihe bleibt die Form der Kurve gleich und mit zunehmender Kettenlänge der oberflächenaktiven Substanzen sinkt die Konzentration für die gleiche Abnahme der Oberflächenspannung.

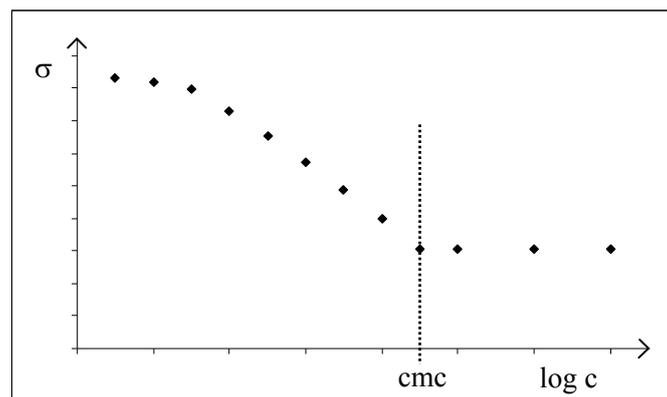


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit von der Konzentration c .

Zur Messung der Oberflächenspannung sind unterschiedliche Methoden üblich. Unter anderem werden die Ring- oder Bügelmethode verwendet, bei denen ein Ring oder Bügel so in die Flüssigkeit getaucht wird, dass dieser gerade von der Flüssigkeit benetzt wird. Dann

werden diese Objekte aus der Flüssigkeit herausgezogen und die Zugkraft bestimmt, die notwendig ist, damit der Flüssigkeitsfilm reißt. Aus der Geometrie der Objekte, der Zugkraft und der Dichte der Flüssigkeit kann dann die Oberflächenspannung errechnet werden.

Eine weitere Methode macht sich den Kapillareffekt zunutze. Dabei wird eine dünne Röhre (Kapillare) in die Flüssigkeit getaucht und die Steighöhe der Flüssigkeit bestimmt. Aus dem Radius der Kapillare, der Dichte der Flüssigkeit und der Steighöhe lässt sich wiederum die Oberflächenspannung bestimmen.

Es gibt unterschiedliche theoretische Modelle zur Beschreibung der Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit von $\log c$ Kurven.

Im Folgenden wird das Langmuir-Szyszkowski und das Frumkin Modell näher beschrieben. Das am häufigsten verwendete theoretische Modell ist von Langmuir und Szyszkowski.^[14,15]

Die Langmuir-Szyszkowski Gleichung lautet:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln \left(1 + \frac{a}{c} \right) \quad (4)$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung, σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, Γ_{∞} die maximale Oberflächenkonzentration, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, c die Tensidkonzentration und a die Konzentration, bei der die Oberflächenkonzentration $\Gamma_{\infty}/2$ erreicht wird. Diese Gleichung gilt, sofern keine Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen auftreten.

Ein Modell, welches die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Amphiphilen an der Oberfläche berücksichtigt ist das Frumkin Modell. Dieses ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_{\infty} RT \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) + a' \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right)^2 \quad (5)$$

Dabei ist a' der Wechselwirkungsparameter. Nach diesem Modell nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmender Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu, da die Mobilität der Moleküle abnimmt.

Die Oberflächenkonzentration der Amphiphile erreicht an der kritischen Micellenkonzentration ihr Maximum Γ_{∞} . Weitere Zugabe von Tensidmolekülen hat keinen Einfluss auf die Adsorptionsdichte und damit auf die Oberflächenspannung. Die minimal

benötigte Fläche pro Tensidmolekül A_{\min} kann von Γ_{∞} durch folgende Gleichung berechnet werden.

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{N_A \cdot A_{\min}} \quad (6)$$

N_A ist die Avogadro Konstante.

Unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen können Tenside auch Vesikel bilden, die aus Doppelschichten bestehen und mit Lösungsmittel gefüllt sind (Abbildung 8). Es gibt drei Arten von Vesikeln. Zum einen multilamellare Vesikel, die aus mehreren Bilayern bestehen, die in Schichten angeordnet sind. Zum anderen werden große unilamellare Vesikel, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von mehr als 100 nm bis hin zu Mikrometern, von kleinen unilamellaren Vesikel, mit einem Durchmesser von 15 – 50 nm bis hin zu 100 nm, unterschieden. Welche Art von Vesikeln sich bildet, hängt von sehr vielen unterschiedlichen Parametern ab, wie z. B. der Temperatur, dem Druck, die Zusammensetzung und Konzentration des Tensids.

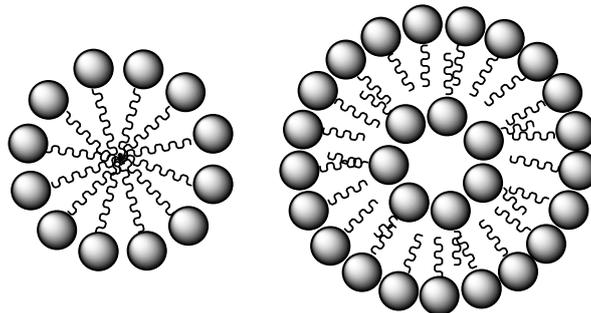


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Micelle (links) und eines unilamellaren Vesikels (rechts).

1.2.1.2. Die Krafft Phasengrenze

Viele Tenside sind bei hoher Temperatur gut im wässrigen Medium löslich, kristallisieren aber bei niedriger Temperatur aus. Die Phasengrenze an der bei gegebener Konzentration die Substanz kristallisiert, wird nach ihrem Entdecker als Krafft Grenze bezeichnet. Der Verlauf dieser Kurve hat eine charakteristische Form und ist in Abbildung 9 wiedergegeben.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Löslichkeit des Tensids sehr gering und die Steigung der Krafft Kurve sehr steil. Bei Temperaturerhöhung sinkt die Steigung der Kurve stark ab und geht in ein Plateau über. Dieses Plateau endet bei weiterer Temperaturerhöhung dann im Krafft Eutektikum, bei der sich die Kristall-Löslichkeits-Grenze mit Phasengrenzen, die bei

höherer Temperatur existieren, schneidet. Die gesättigte Phase oberhalb des Krafft Eutektikums ist in der Regel ein lyotroper Flüssigkristall. Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung der Lösung an der kritischen Micellenkonzentration derjenigen im Bereich des Knicks der Krafft-Phasengrenze sehr ähnlich ist. Wird die Kurve der Abhängigkeit der kritischen Micellenkonzentration von der Temperatur bis zur Kreuzung mit der Krafft-Grenze extrapoliert, bezeichnet man den erhaltenen Schnittpunkt als Krafft-Punkt.

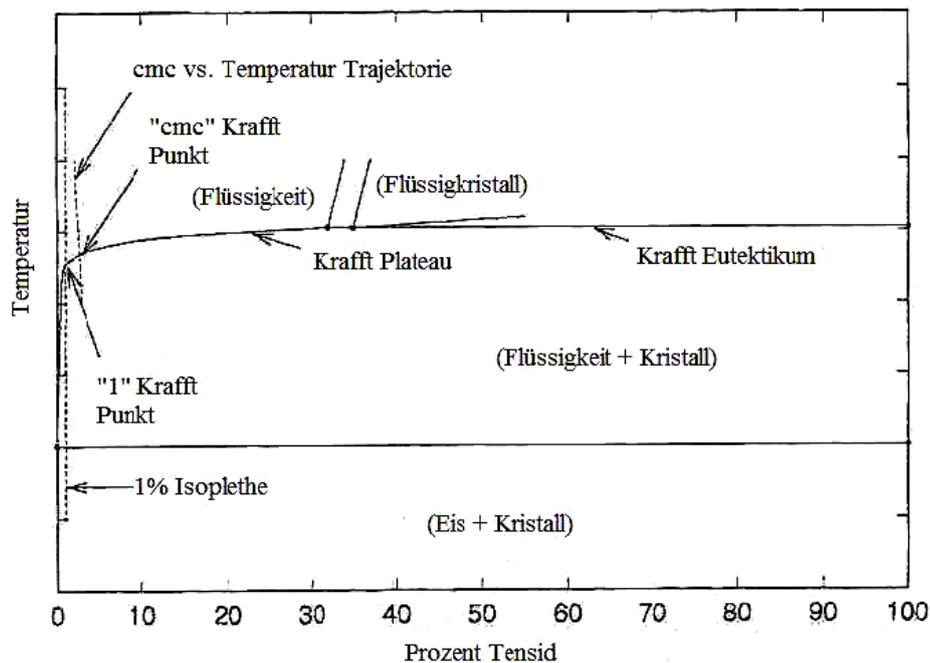


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Krafft Phasengrenze.^[16]

1.2.2. Kohlenhydrat Tenside

Vor mehr als 100 Jahren wurde das erste Alkylglucosid von Emil Fischer synthetisiert und charakterisiert.^[17] Ungefähr 40 Jahre später wurde das erste Patent, das die Verwendung von Alkylglucosiden in Wasch- und Reinigungsmitteln beschreibt, in Deutschland angemeldet.^[18] Allerdings wird diese Klasse von Tensiden erst seit gut 40 Jahren vermarktet.

Eine wichtige Kenngröße für Tenside ist die kritische Micellenkonzentration (Kapitel 1.2.1.1.). Einige Werte für Alkylglucoside sind in Tabelle 1 zusammengefasst.^[19]

Tabelle 1: Exemplarische Werte der kritischen Micellenkonzentration für einige ausgewählte Alkylglucoside.

Substanz	T [°C]	cmc [mol/l]	Literatur
Octyl- β -D-glucosid	25	$2.5 \cdot 10^{-2}$	[20]
Decyl- β -D-glucosid	25	$2.2 \cdot 10^{-3}$	[20]
Dodecyl- β -D-glucosid	25	$1.9 \cdot 10^{-4}$	[20]
Dodecyl- α -D-maltosid	25	$1.5 \cdot 10^{-4}$	[21]
Dodecyl- β -D-maltosid	25	$2.0 \cdot 10^{-4}/1.5 \cdot 10^{-4}$	[21] / [22]

In der großtechnischen Anwendung werden in der Regel Alkylpolyglycoside^[23,24] mit ein bis zwei Glucose Einheiten die unterschiedlich miteinander verknüpft sind und einer Kettenlänge von acht bis vierzehn über die Fischer-Glycosylierung dargestellt. Moderne technische Varianten der Fischer Synthese erlauben abfallarme, lösungsmittelfreie und nahezu emissionsfreie Reaktionen in nur zwei Stufen. Bei diesen Verfahren lässt sich über das Verhältnis von Kohlenhydrat zu Fettalkohol das Verhältnis von Alkylmonoglycosid zu Alkyloligoglycosid steuern. Dadurch kann dann direkt die Hydrophilie des Produktgemisches beeinflusst werden.

In Abbildung 10 sind die einzelnen Schritte der industriellen Herstellung der Alkylpolyglycoside zusammengefasst. Alkylpolyglycoside finden Anwendungen in Mikroemulsionen, als Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und in der Kosmetik.

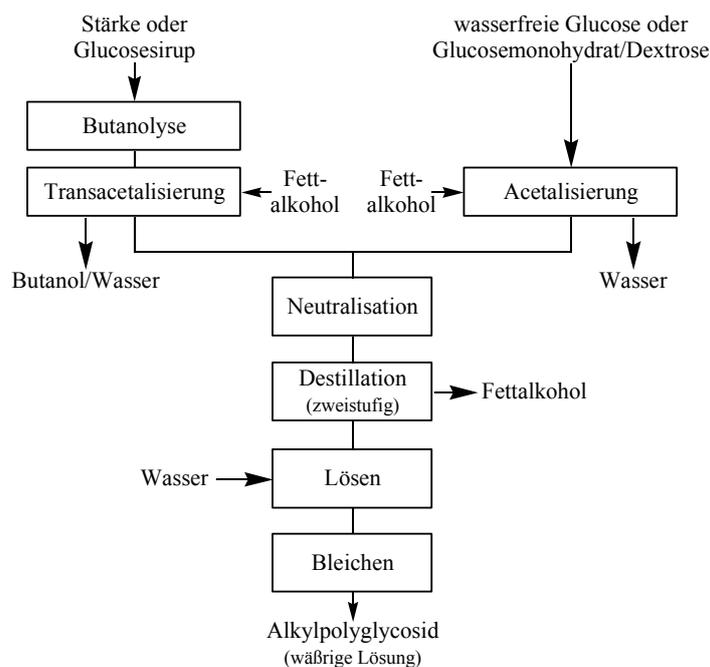


Abbildung 10: Prozess-Schritte zur Herstellung von Alkylpolyglycosiden.^[23]

1.2.2. Gemini-Tenside

Gemini-Tenside sind eine relativ neue Klasse amphiphiler Moleküle.^[25] Sie bestehen aus zwei hydrophilen Kopfgruppen und zwei aliphatischen Seitenketten, die über einen starren oder flexiblen Spacer miteinander verbunden sind (Abbildung 11). Der Begriff Gemini-Tensid (lat. *geminus*, Zwillinge) wurde 1991 von Menger für diese Substanzklasse geprägt.^[26]

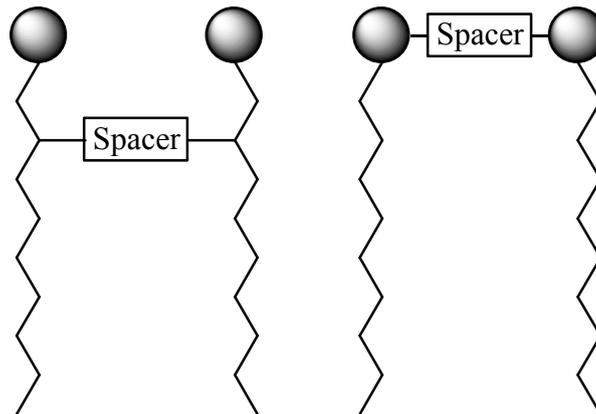


Abbildung 11: Prinzipieller Aufbau von Gemini-Tensiden.

Wichtige Strukturmerkmale sind:

- Alle Gemini Tenside weisen mindestens zwei hydrophobe Ketten sowie mindestens zwei ionische oder polare Gruppen auf.
- Gemini Tenside können auch unsymmetrisch sein oder mehr als zwei polare Gruppen oder Seitenketten besitzen.
- Die polare Gruppe kann positiv geladen, negativ geladen oder nichtionisch sein.
- Sie besitzen einen Spacer, der beliebig kurz oder lang, starr oder beweglich, polar oder unpolar sein kann.

Im Vergleich zu Amphiphilen mit einer hydrophilen Kopfgruppe und einer Seitenkette, besitzen Gemini-Tenside herausragende Eigenschaften. So kann die Oberflächenaktivität um das Tausendfache höher sein und die kritische Micellenkonzentration für längere Ketten größer sein, als für kürzere.

Ein wichtiges Anwendungsfeld der Gemini-Tenside ist die Gentherapie und Transfektion. Die einfachste Form der Gentherapie ist der Ersatz eines fehlenden oder defekten Gens im Zellkern. Einmal dort eingeführt kann es unter Verwendung der natürlichen Zellabläufe z.B.

die zur Heilung einer Krankheit nötigen Proteine produzieren. Allerdings stellt die Einführung der DNS in den Zellkern (Transfektion) ein Problem dar, da für eine erfolgreiche Transfektion die Zell- und Zellkernwände überwunden werden müssen.

Die zurzeit effizienteste Methode zur Einbindung therapeutischer DNS in die Zelle wird mit Hilfe von modifizierten Viren bewerkstelligt. Die Nachteile dieser Methodik sind allerdings, dass die Viren nur eine begrenzte DNS-Trägerkapazität besitzen, unvorhersagbare Immunreaktionen gegen die Viren auftreten können und es allgemeine Sicherheitsbedenken gibt. Daher ist die Verwendung von Gemini-Tensiden neben anorganischen Nanopartikeln^[27] eine interessante Alternative auf diesem Gebiet.

1.3. ÜBERKRITISCHES CO₂ ALS LÖSUNGSMITTEL

Als Flüssigkeit oder im überkritischen Zustand ist CO₂ ein gutes Lösungsmittel für viele unpolare und niedermolekulare Stoffe. Oberhalb der kritischen Parameter ($T_c = 31.1\text{ °C}$ und $p_c = 73.8\text{ bar}$) hat CO₂ die Viskosität eines Gases und die Dichte einer Flüssigkeit. Bereits geringe Änderungen des Drucks und der Temperatur haben einen großen Einfluss auf die Dichte, Viskosität und dielektrische Eigenschaften. Daher kann überkritisches CO₂ (scCO₂; engl.: *supercritical* CO₂) als Lösungsmittel je nach Verwendungszweck für die entsprechende Aufgabe maßgeschneidert werden.

Darüber hinaus ist scCO₂ ein billiges, nicht toxisches und nicht brennbares Lösungsmittel, welches recycelbar ist und sich nach der Verwendung durch Reduzierung des Druckes leicht von den Reaktionsprodukten entfernen lässt. Die moderaten kritischen Bedingungen von CO₂ sind gerade unter kommerziellen und sicherheitstechnischen Aspekten von großem Interesse. Durch die Verwendung von CO₂ anstelle von Wasser, z.B. bei wasserintensiven industriellen Verfahren, könnte aufgrund der wesentlich geringeren Verdampfungswärme von CO₂ anfallende Energiekosten erheblich reduziert werden. Somit könnte CO₂ gerade für nachhaltige Prozesse ein wichtiges Instrument werden.^[28]

Das Problem bei der Verwendung von scCO₂ als allgemein anwendbares Lösungsmittel ist, dass polare und hochmolekulare Verbindungen schlecht löslich sind. Daher ist zur Lösung dieses Problems die Entwicklung von scCO₂-geeigneten Tensiden von hohem Interesse.

Es hat sich herausgestellt, dass bestimmte molekulare Funktionen in CO₂ gut löslich sind. Wenn diese Funktionen in einer Substanz mit einer hydrophilen Kopfgruppe eingebaut werden, wird diese spezielle Art von Amphiphilen als CO₂-Phil bezeichnet. Die Eigenschaften der CO₂-philen Funktionen soll im Folgenden näher beschrieben werden.

Als Grundlage zum Verständnis des Lösungsverhaltens von CO₂ ist es wichtig, die molekularen Eigenschaften von CO₂ zu verstehen.

CO₂ hat ein Gesamtdipolmoment von null, allerdings sind die Ladungen separiert, so dass ein signifikantes Bindungsdipolmoment entsteht. Diese Ladungsseparation resultiert ferner in einem starken Quadrupolmoment des CO₂,^[29,30] weswegen Kohlendioxid auch als schwache Lewis Säure sowie als schwache Lewis Base angesehen werden kann. CO₂ kann daher viele dipolare und nicht dipolare Moleküle durch spezifische Wechselwirkung mit bestimmten Bindungsstellen lösen.

Ein Beispiel^[31] für die „polare“ Natur des Kohlendioxid ist die bessere Löslichkeit in Wasser im Vergleich zum Kohlenmonoxid. Da CO einen Gesamtdipolmoment besitzt, könnte von

einer besseren Löslichkeit des CO in Wasser im Vergleich zum CO₂ ausgegangen werden. Nach quantenchemischen Simulationen von Sato *et al.*^[32] existiert zwischen einem Sauerstoffatom des CO₂ und einem Wasserstoffatom des H₂O eine Wasserstoffbrückenbindung, die bei Kohlenmonoxid nicht festgestellt wird. Diese Untersuchung zeigt auch eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoff des CO₂ und dem Sauerstoff des Wassers. Das Beispiel zeigt, dass solche spezifischen Wechselwirkungen wichtiger für das Lösungsverhalten sind, als die Solvatisierung durch Wasser.

Die Lewis Säure-Lewis Base-Wechselwirkungen sind der Grund für die gute Löslichkeit von Kohlenhydratacetaten in scCO₂.^[33] Nach *ab initio* Berechnungen^[34] tritt zum einen der Carbonylsauerstoff des Acetats in Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffatom des CO₂ und zum anderen nimmt ein Sauerstoffatom des CO₂ an einer C-H...O Wasserstoffbrückenbindung mit dem Wasserstoff in α -Position zum Carbonyl teil (Abbildung 12).

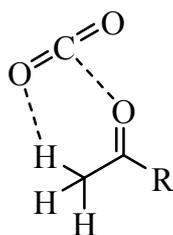


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Lewis Säure-Lewis Base-Wechselwirkung zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und dem Kohlenstoffatom des CO₂ und die C-H...O Wasserstoffbrückenbindung.

Im Allgemeinen sind sp^3 hybridisierte Sauerstoffatome bessere Elektronendonoren als sp^2 hybridisierte Sauerstoffatome. Daher sollten Ether und Alkohole ebenfalls diese Lewis Säure-Lewis Base-Wechselwirkungen mit CO₂ und damit eine gute Löslichkeit aufweisen. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen CO₂ und dem sp^3 Sauerstoffatom von Methanol und Dimethylether energetisch fast genauso günstig, sind wie im Falle des Carbonyls.^[35,36] Dieser Befund wurde durch die Löslichkeit von Poly(ethylenglycol) in scCO₂ nochmals bestätigt.^[37]

Die Präsenz von Estergruppen erhöht die Löslichkeit von Molekülen in CO₂, was wahrscheinlich auf denselben Mechanismen beruht.

Auch perfluorierte Alkyl- oder Arylgruppen lösen sich gut in CO₂, allerdings ist die molekulare Interaktion hierbei weniger gut verstanden.^[38] Durch fluoridierte Seitenketten oder Polymere können sehr gute Löslichkeiten bei niedrigeren CO₂-Drücken erzielt werden als bei

analogen Substanzen ohne Fluor. Die Nachteile sind allerdings die relativ hohen Kosten und schlechte Abbaubarkeit der perfluorierten Substanzen.

Es gibt in der Literatur einige Kontroversen bezüglich des Ursprungs der guten Löslichkeit von Fluorpolymeren in CO₂. Allerdings gibt es einige wichtige Punkte, die aus dem Verhalten der Fluorpolymere geschlossen werden können:

- Durch die Anwesenheit des Fluors werden Moleküle mit schwacher Selbstinteraktion erhalten, was die Löslichkeit mit CO₂ bei niedrigeren Drücken erlaubt.
- Das Fluor könnte spezifische Interaktionen mit dem elektronenarmen Kohlenstoff aufweisen.
- Die Anwesenheit von Fluor beeinflusst die Acidität benachbarter Protonen, z.B. in einer teilfluorierten Alkylkette, wodurch spezifische Wechselwirkungen zwischen diesen Protonen und dem Sauerstoff des CO₂ möglich sind.

Weitere interessante CO₂-phile Gruppen sind Trisiloxane^[39] und Silikon Polymere^[40,41]. Silikone stellen eine kostengünstigere Alternative als die Fluorpolymere dar, benötigen aber noch höhere CO₂-Drücke, um selbige zu lösen.

2. AUFGABENSTELLUNG UND KONZEPTION

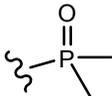
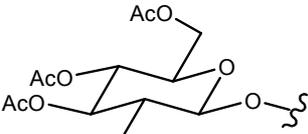
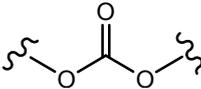
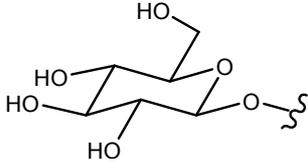
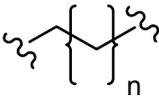
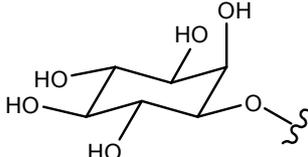
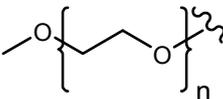
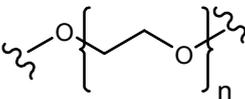
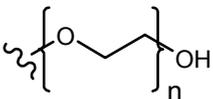
Die Aufgabenstellung und Konzeption dieser Arbeit wird im Folgenden genauer erläutert. Dazu wird zunächst auf die Thematik und dann auf Inosit und Glucose als hydrophile Kopfgruppen eingegangen.

2.1. THEMATIK

Thema dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von neuen amphiphilen Molekülen, die in der Lage sind mit hoher Effizienz polare und hochmolekulare Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid zu lösen oder CO₂ in diesen zur Lösung zu bringen.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollten Amphiphile synthetisiert werden, bei denen ein Molekülteil in polaren Medien (hydrophil), der andere Teil in überkritischem Kohlendioxid (CO₂-phil) solvatisiert ist. Eine Auswahl solcher Bausteine zur Synthese, die nach Belieben miteinander verknüpft werden könnten, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Beispiele für Bausteine zur Synthese von Amphiphilen mit hydrophilem und CO₂-philem Charakter.

CO ₂ -phil	Linker	Hydrophil
$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-}$ Perfluoralkyl	$\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-}$ Perfluoralkyl	 Phosphinoxid
 Kohlenhydratacetate	 Carbonat	 Kohlenhydrate
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-}$ Silikon	 Alkyl	 Inosit
 Ethylenglycol	 Ethylenglycol	 Ethylenglycol

Es sollten zunächst Mengen von ca. 1 g der in Abbildung 13 gezeigten Verbindungen, synthetisiert werden, damit neben bereits anderweitig bestimmten flüssigkristallinen^[42] weitere physikalische Eigenschaften zur Grenzflächenaktivität untersucht werden können.

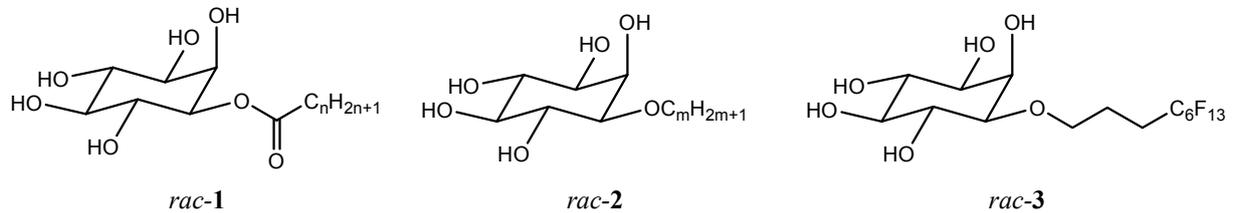


Abbildung 13: Zuvor synthetisierte und charakterisierte Inosit-Amphiphile.^[42] $n = 8$ $rac-1a$, $n = 10$ $rac-1c$ und $m = 9$ $rac-2a$, $m = 11$ $rac-2c$.

Aufbauend auf den gewonnen Erkenntnissen dieser Studien sollten neue, hinsichtlich ihrer Solvatationseigenschaften optimierte Amphiphile dargestellt werden. Die Strukturcharakterisierung der Verbindungen sollte über die Standardverfahren der organischen Chemie erfolgen. Darüber hinaus sollten zur Untersuchung der Flüssigkristallinität Polarisationsmikroskopie und Differentialthermoanalyse verwendet werden. In der Arbeitsgruppe von Dr. C. Stubenrauch an der *School of Chemical and Bioprocess Engineering* des *University College Dublin* wurde das Verhalten der Moleküle in wässrigen Systemen untersucht.

Unser Ziel war es die Eigenschaften, in Bezug auf Oberflächenaktivität und Flüssigkristallinität, von Inosit-Amphiphilen mit denen von Glucose-Amphiphilen zu vergleichen. Dazu sollten gleichartige Systeme mit Inosit (Kapitel 2.2.) und Glucose (Kapitel 2.3.) als hydrophiler Kopfgruppe synthetisiert und charakterisiert werden.

2.2. MYO-INOSIT ALS HYDROPHILE KOPFGRUPPE

Als hydrophile Kopfgruppe sollten unter anderem Kohlenhydrate dienen, da diese industriell aus nachwachsenden und somit nachhaltigen Rohstoffquellen gewonnen werden und oft zu einem günstigen Preis erhältlich sind. Besonderes Interesse erweckten die Inosite (Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol) als hydrophile Kopfgruppe (Abbildung 13). Sie besitzen dieselbe Summenformel wie andere Kohlenhydrate $C_6H_{12}O_6$, weisen allerdings eine andere Konstitution auf. Durch den stabileren Cyclohexanring haben Inosite gegenüber anderen Kohlenhydraten z.B. Pyranosen und Furanosen, die als (Halb-)Acetale vorliegen, einige Vorteile.

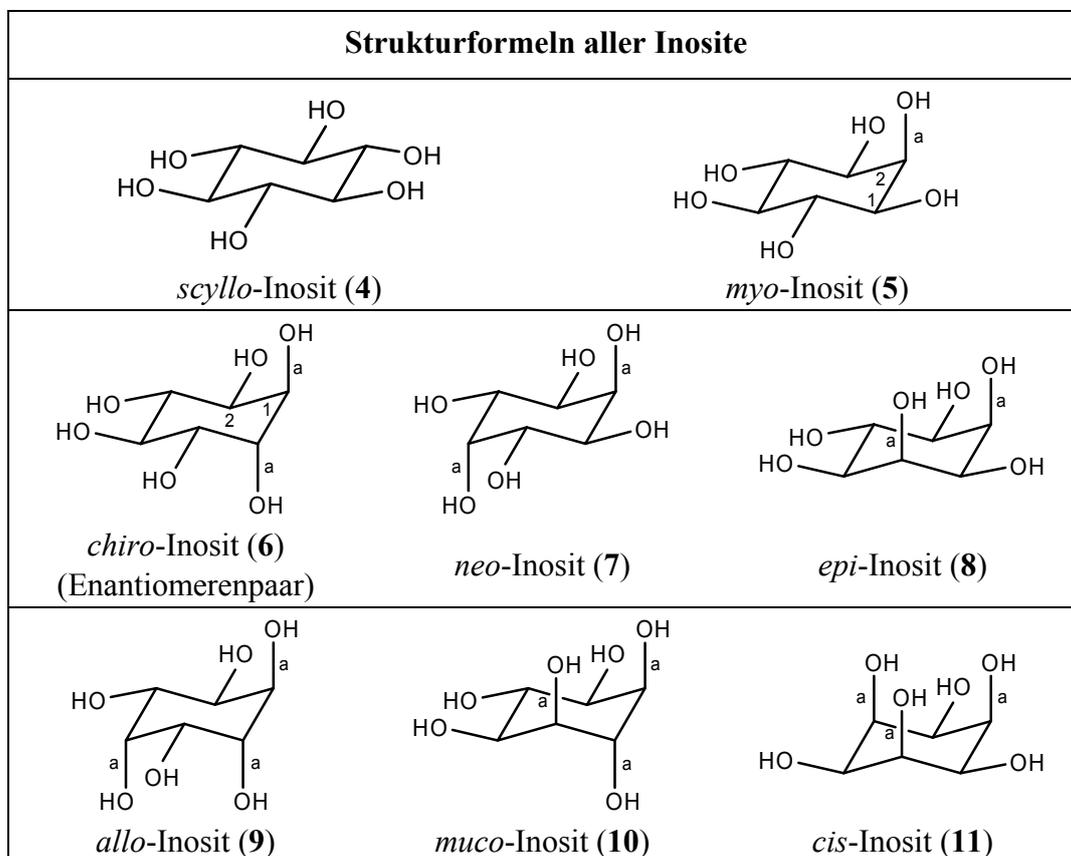


Abbildung 14: Darstellung der acht Diastereomere des Inosits mit ihren gebräuchlichen Präfixen. Das *chiro*-Inositol (6) ist der einzige chirale Vertreter, von dem hier nur ein Enantiomer gezeichnet ist. a = axial.

Zum einen ist eine Isomerisierung durch Mutarotation nicht möglich, unabhängig davon, an welcher Position im Cyclohexanring die Seitenkette eingeführt wird. Zum anderen weisen die Inosite eine höhere thermische Belastbarkeit und Hydrolyse-Stabilität gerade bei niedrigen pH-Werten auf. Für die acht Diastereomere, von denen eines als Enantiomerenpaar vorliegt,

des Inosits, die sich nur in ihrer relativen Konfiguration voneinander unterscheiden, werden folgende Präfixe verwendet: *scyllo-*, *myo-*, *D-chiro-(+)-*, *L-chiro-(-)-*, *neo-*, *epi-*, *allo-*, *muco-*, *cis-* (Abbildung 14). Die Nomenklatur und Nummerierung von Cyclitolen, zu denen die Inosite gehören, erfolgt nach den Regeln der IUPAC.^[43]

Das *myo*-Inosit (**5**) ist das günstigste kommerziell erhältliche Diastereomer und wurde daher in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendet. *myo*-Inosit (**5**) wurde im Jahr 1850 erstmalig von Scherer aus Muskelgewebe isoliert,^[44] von dem sich auch der Name ableitet (griech.: *mys*, Genitiv *myos* und *is*, Genitiv *inos*, beides Muskel). Es gehört zur Klasse der Cyclitole mit fünf äquatorialen und einer axialen Hydroxylfunktion. Das Kohlenstoffatom, welches die axiale Hydroxylfunktion trägt, wird als C-2 bezeichnet. Die anderen Ringkohlenstoffatome werden von C-1 bis C-6 durchnummeriert. Dieses optisch inaktive *meso*-Cyclohexanhexol weist eine Symmetrieebene durch die 2- und 5-Position auf. Bei asymmetrisch substituiertem *myo*-Inosit (**5**) wird vereinbarungsgemäß das Präfix D gegeben, wenn die Nummerierung gegen den Uhrzeigersinn erfolgt, wobei von der Seite auf den Ring geschaut wird, die die axiale Hydroxylfunktion trägt (Abbildung 15).^[45]

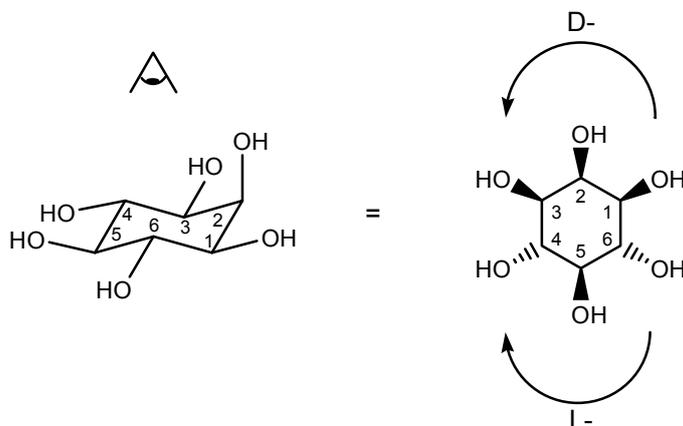


Abbildung 15: Sichtweise auf das *myo*-Inosit (**5**) zur vereinbarungsgemäßen Zuordnung der Präfixe D und L.

Folglich erhält man bei Nummerierung im Uhrzeigersinn die L-Konfiguration. Es wird dem Präfix Vorrang gegeben, welches zu niedrigeren Ziffern bei der Nummerierung der Substituenten führt. Die Symmetrieebene im *myo*-Inosit (**5**) verläuft durch C-2 und C-5. Inositderivate erfüllen wichtige physiologische Funktionen als Wachstumsfaktoren, bei der Signaltransduktion als Botenstoffe und bei Phospholipiden in Zellmembranen.^[46]

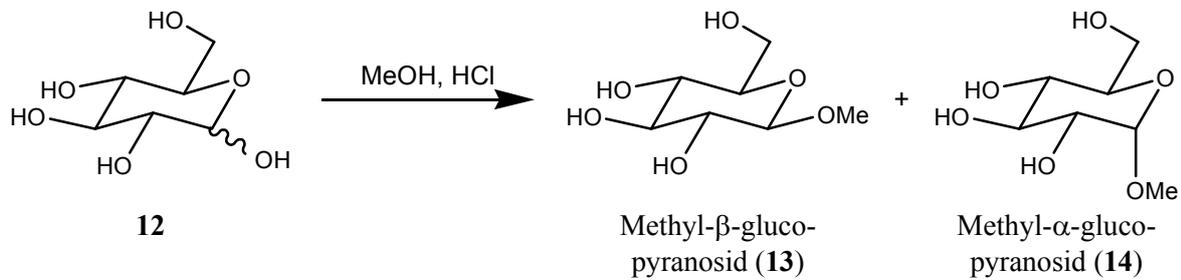
Seit ungefähr zwanzig Jahren wird *myo*-Inosit (**5**) als hydrophile Kopfgruppe in amphiphilen Flüssigkristallen verwendet, allerdings sind bisher nur die thermotropen Eigenschaften der

Alkylether im Detail bekannt.^[47-53] Darüber hinaus wurden einige *myo*-Inositester mit langer Seitenkette als Gemisch aller möglichen Regioisomere synthetisiert und deren Oberflächenaktivität in wässrigen Systemen untersucht.^[54]

Unter diesen Voraussetzungen war es unser Bestreben sowohl neue Erkenntnisse über die flüssigkristalline Eigenschaften als auch über die Oberflächenaktivitäten von Inositderivaten zu erlangen.

2.3. GLUCOSE ALS HYDROPHILE KOPFGRUPPE

Bereits im Jahr 1893 synthetisierte und charakterisierte Emil Fischer das erste Alkylglucosid.^[17] In der nach ihm benannten Glycosylierung wählte er als Reaktionsbedingungen die sauer katalysierte Reaktion von Glucose mit Alkohol (Schema 1).



Schema 1: Synthese von Methylglucosid nach Fischer.^[17]

Achtzehn Jahre später synthetisierten E. Fischer und B. Helferlich Hexadecyl- β -glucopyranosid (β -Cetyl-D-glucosid), dessen Schmelzverhalten sie wie folgt beschrieben: „Das Cetylglucosid ist geschmacklos. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Gegen 78° beginnt es zu sintern. Bei etwa 100° schmilzt es zu durchsichtigen Tröpfchen, die gegen 145° zu einer farblosen Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfließen. Den Grund für diese Unregelmäßigkeit des Schmelzpunktes haben wir nicht ermitteln können.“^[55] Bei dieser Beobachtung handelt es sich wohl um den ersten synthetisch dargestellten Flüssigkristall mit einem Kohlenhydrat als hydrophiler Kopfgruppe. Erst 25 Jahre später konnten Noller und Rockwell dieses Phänomen, nämlich dass das Hexadecyl- β -glucopyranosid zwischen 78 und 145 °C in einer flüssigkristallinen Phase vorliegt, korrekt deuten.^[56] Die Synthesen und Eigenschaften, gerade in Bezug auf Oberflächenaktivität und Flüssigkristallinität verschiedener Glucose-Amphiphile waren seit dieser Zeit bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[19,23,57-60]

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

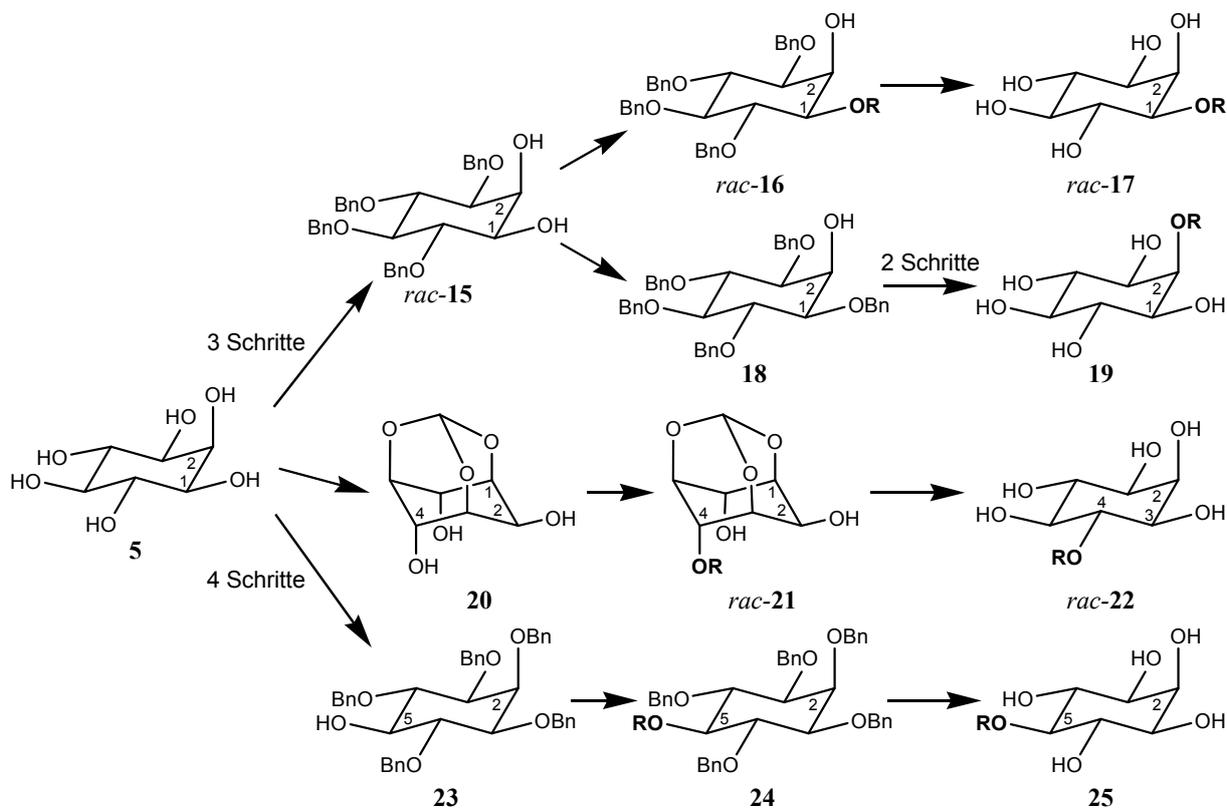
Die eigenen Arbeiten werden in zwei Kapiteln unterteilt vorgestellt. Als erstes werden in Kapitel 3.1 die synthetischen Arbeiten und in Kapitel 3.2 die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen zur Flüssigkristallinität vorgestellt und die der Oberflächenaktivität zusammengefasst.

3.1. SYNTHETISCHE ARBEITEN

In diesem Kapitel werden die nach den verschiedenen Substanzklassen gegliederten synthetischen Arbeiten dargestellt.

3.1.1. Schutzgruppenstrategie am *myo*-Inosit

In der Kohlenhydratchemie ist die Verwendung von Schutzgruppen zur selektiven Funktionalisierung der Hydroxylgruppen notwendig und üblich.



Schema 2: Übersicht der Schutzgruppenstrategie zur selektiven Substitution an jeder Hydroxylfunktion des *myo*-Inosit (**5**). R = beliebiger Substituent.^[49]

Wichtig bei Verwendung von Schutzgruppen ist, dass sie leicht eingeführt werden können, gut erhältlich und einfach zu charakterisieren sind, nach Möglichkeit chromatographierbare oder kristallisierbare Produkte bilden, verträglich gegenüber vielen Reaktionsbedingungen sind und selektiv und effizient abgespalten werden können. Die Nachteile der Verwendung von Schutzgruppen sind, dass sie nicht atomökonomisch sind und sich die Gesamtstufenzahl einer Synthese erhöht, was zu niedrigeren Ausbeuten und höheren Kosten führt.

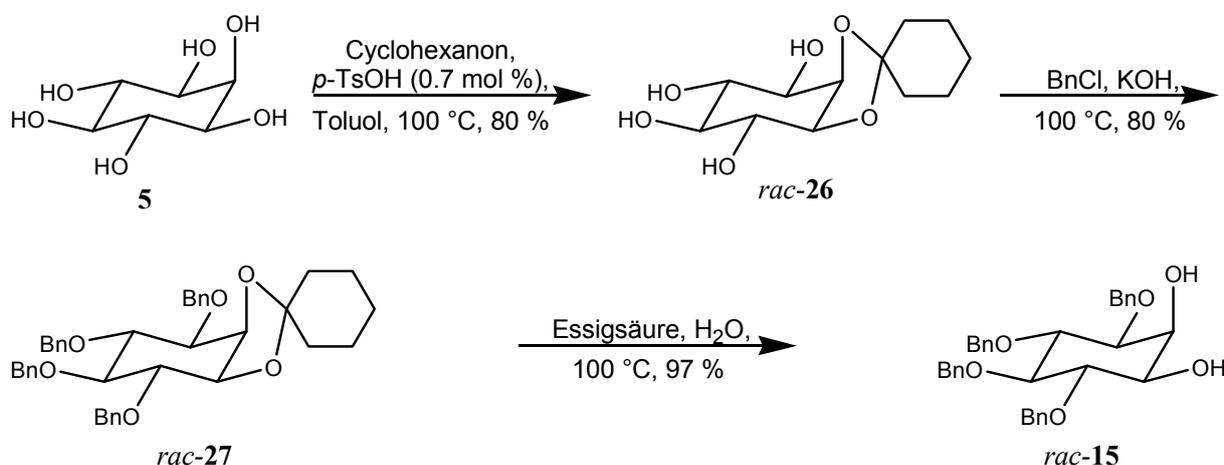
Häufig benötigt man gerade in der Kohlenhydratchemie orthogonale Schutzgruppen, d.h. das diese sich unter Bedingungen abspalten lassen, die andere Schutzgruppen nicht beeinflussen.

Am *myo*-Inosit (**5**) sind die Schutzgruppenstrategien gut etabliert und bestehen überwiegend aus selektiver Acetalisierung, Veretherung, Veresterung und entsprechender Entschützungen.^[46,61,62] Dadurch ist eine selektive Funktionalisierung jeder der sechs Hydroxylfunktionen möglich (Schema 2), wobei die Position C-1 und C-3, sowie C-4 und C-6 enantiotop sind.

3.1.1.1. Synthese von 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) und 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-*myo*-inosit (**15**)

Zur Funktionalisierung der 1- oder 2-Position war zunächst die Synthese von 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) notwendig.

Dazu müssen die Hydroxylfunktionen selektiv geschützt werden, die im späteren Zielmolekül frei bleiben sollen. Die 1- und 2-Position wurden daher als Acetal mittels Cyclohexanon geschützt. Dann wurden die vier freien Hydroxylfunktionen als Benzylether geschützt und das Acetal zu *rac*-**15** hydrolysiert (Schema 3).



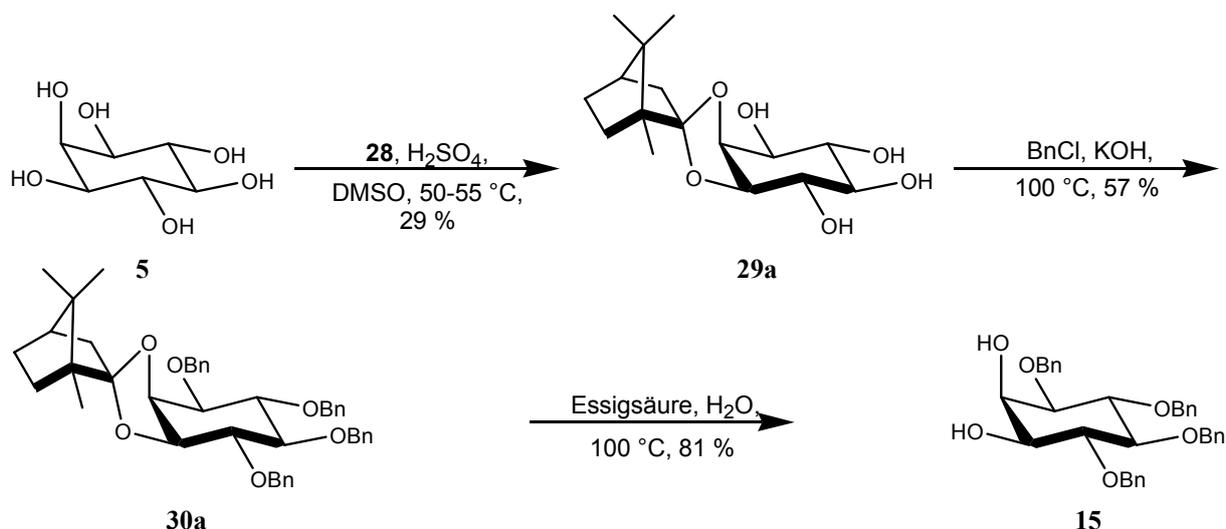
Schema 3: Darstellung des Diols *rac*-**15** unter Anwendung etablierter Schutzgruppentechnik.^[63-65]

Für die Synthese von *rac*-**26** wurde *myo*-Inosit (**5**) mit 17.3 Äq. Cyclohexanon in Toluol und 0.7 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Säurekatalysator am Wasserabscheider erhitzt. Durch den verwendeten großen Überschuss des Ketons bildet sich nicht nur das Monoketal, sondern auch die Di- und Triketale, so dass der Reaktionsfortschritt nicht an der abgeschiedenen Wassermenge bemessen werden kann, sondern daran, dass sich das *myo*-Inosit (**5**) nach einigen Stunden vollständig löst. Dies ist in der verbesserten Löslichkeit der Ketale im Vergleich zum freien *myo*-Inosit (**5**) begründet. Bei der Aufarbeitung erfolgte eine milde Hydrolyse der unerwünschten Ketale durch die Zugabe von etwas Ethanol, wodurch die *cis*-verknüpften Ketale gespalten wurden, so dass nur die thermodynamisch stabilere *trans*-Verknüpfung bestehen bleibt. Aus der Lösung kristallisierte nach 19 Stunden das Tetrol *rac*-**26** mit etwas Edukt aus, welches nach erneuter Umkristallisation aus reinem Ethanol in guten Ausbeuten (80 %, Lit.^[63,64]: 82 %) erhalten wurde. Wichtig ist bei dieser Reaktion, dass nicht mehr als 0.7 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat zugesetzt werden. Mehr *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat senkt die Ausbeute der Reaktion, da es die Selbstkondensation des Cyclohexanons begünstigt.

Als nächster Schritt erfolgte die Schützung der vier freien Hydroxylfunktionen von *rac*-**26** als Benzylether zu *rac*-**27**. Dazu wurde das Tetrol *rac*-**26** mit 27.8 Äq. Kaliumhydroxid in 22.6 Äq. Benzylchlorid suspendiert und für 19 Stunden bei 100 °C gerührt, wobei nach Aufarbeitung 80 % Ausbeute (Lit.^[65]: 74 %) von *rac*-**27** erhalten wurden. Bei der Aufarbeitung ist es sehr wichtig, dass das Benzylchlorid möglichst vollständig entfernt wird und die darauf folgende Umkristallisation mit Methanol so langsam wie möglich durchgeführt wird, damit hohe Ausbeuten an *rac*-**27** erzielt werden.

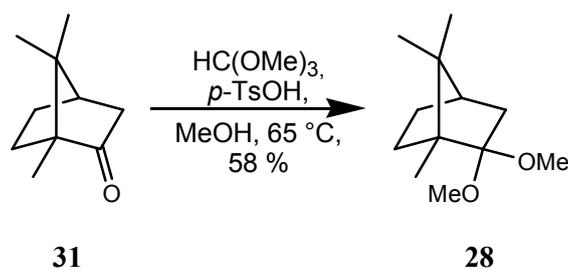
Das 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-2,3-*O*-cyclohexyliden-*myo*-inosit (*rac*-**27**) wurde daraufhin mit Essigsäure und Wasser für 2.5 Stunden bei 100 °C hydrolysiert. 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) wurde in einer Ausbeute von 97 % (Lit.^[65]: 84 %) erhalten.

Dieses Diol *rac*-**15** stellt ein wichtiges Intermediat für einige der später vorgestellten Synthesesequenzen dar. Da wir an einem Vergleich der flüssigkristallinen und oberflächenaktiven Eigenschaften zwischen dem Racemat und der enantiomerenreinen Verbindung interessiert waren, wurde das stereochemisch definierte **15** synthetisiert. Um dies zu erreichen wurde in Anlehnung zur racemischen Darstellung das Cyclohexanon durch (1*R*)-(+)-Campherdimethylacetal (**28**) ersetzt (Schema 4).



Schema 4: Syntheseweg zur enantioselektiven Darstellung von 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-*myo*-inositol (**15**). Beim ersten Reaktionsschritt entstehen vier Diastereomere, von denen nur das gezeigte isoliert wird.

Da eine direkte Acetalisierung mit (1*R*)-(+)-Campher (**31**) nur in schlechten Ausbeuten abläuft, musste dieses zunächst in das entsprechende Dimethylacetal **28** umgewandelt werden (Schema 5). Dieses wurde nach entsprechenden Standardverfahren zur Acetalisierung, mit 1.5 Äq. Trimethylorthoformiat und 0.5 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in trockenem Methanol für zwölf Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde, wobei **28** in 58 % Ausbeute erhalten wurde.



Schema 5: Darstellung von (1*R*)-(+)-Campherdimethylacetal (**28**).

Zur Darstellung von **29a** wurden *myo*-Inosit (**5**) und 2.0 Äq. (1*R*)-(+)-Campherdimethylacetal (**28**) in wasserfreiem DMSO suspendiert und mit 0.3 mol% konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 50 - 55 °C gerührt bis sich das *myo*-Inosit (**5**) vollständig gelöst hatte. Nach Zugabe von etwas Triethylamin wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt. Bei dieser Reaktion fällt ein komplexes Gemisch von mono- und bis-*myo*-Inosit Campheracetalen, wobei nach geschickter partieller Hydrolyse die in Abbildung 16 dargestellten vier Diastereomere entstehen. Durch *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat

katalysierte Equilibrierung kann das Diastereomer **29a** noch weiter angereichert werden. Dazu wurde das Rohprodukt in einer Chloroform-Methanol-Wasser-Lösung (50:5:1) aufgenommen und im Ultraschallbad homogenisiert. Nach Zugabe von 0.4 mol% *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurde 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert und getrocknet. Es wurde **29a** in 29 % Ausbeute (Lit.^[66]: 65 %) erhalten. Die erhaltenen NMR-Daten zeigen, dass nur ein Diastereomer erhalten wurde.

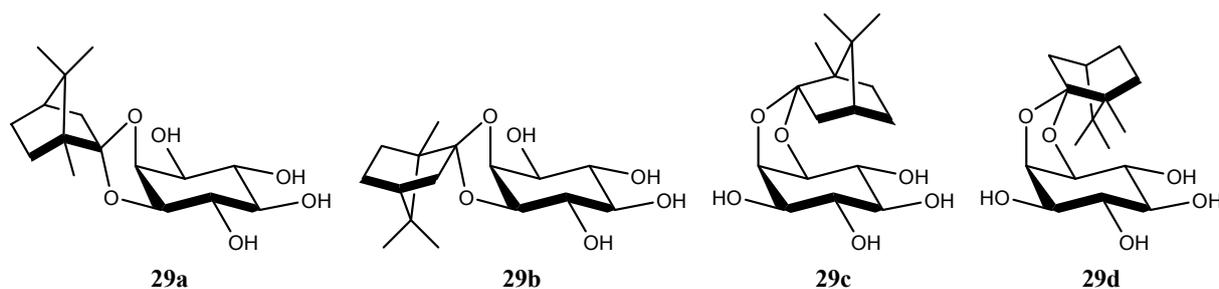


Abbildung 16: Die vier möglichen Diastereomere, die bei der Reaktion von *myo*-Inosit (**5**) mit (1R)-(+)-Campherdimethylacetal (**28**) entstehen.

Die Umsetzung von **29a** zu **30a** erfolgte in Anlehnung an die Darstellung von *rac*-**27** mit 27.8 Äq. Kaliumhydroxid in 22.6 Äq. Benzylchlorid bei 100 °C. Nach FSC, bei der noch Spuren der anderen Diastereomere entfernt werden konnten, wurde das gewünschte Produkt in 57 % Ausbeute erhalten. Ein Vergleich der NMR-Daten^[67] belegte, dass es sich um **30a** handelt.

Die Hydrolyse von **30a** erfolgte, indem mit Essigsäure und Wasser für 2.5 Stunden bei 100 °C umgesetzt wurde. Dabei wurde 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-*myo*-inosit (**15**) in einer Ausbeute von 81 % erhalten. Die spektroskopischen Daten für **15** waren identisch mit denen für *rac*-**15**. Der gemessene Drehwert ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20.0^{\circ}$ ($c = 0.53$, CHCl_3)) stimmt mit dem literaturbekannten Drehwert^[68] ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.7^{\circ}$ ($c = 1.18$, CHCl_3)) dieser Verbindung überein.

Ausgehend vom racemischen 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) ist ebenfalls eine Trennung mittels chiraler-HPLC möglich. Dazu wurde an einem *Merck-Hitachi*-System (NovaPrep 200, LaChrom L7400 UV-Detektor) mit einer präparativen Chiralpak AD Säule bei einem Durchfluss von 100 ml/min (14 bar) von Hexan und *iso*-Propanol (85:15) und unter Verwendung eines UV-Detektors (Lamp K-2701 Wellchrom, 221 nm) die beiden Enantiomere getrennt. Gezeigt ist das Chromatogramm einer analytischen HPLC des Racemats *rac*-**15**, sowie die nach der Trennung durch präparative HPLC aufgenommenen Chromatogramme der beiden Enantiomere **15** und *ent*-**15** (Abbildung 17).

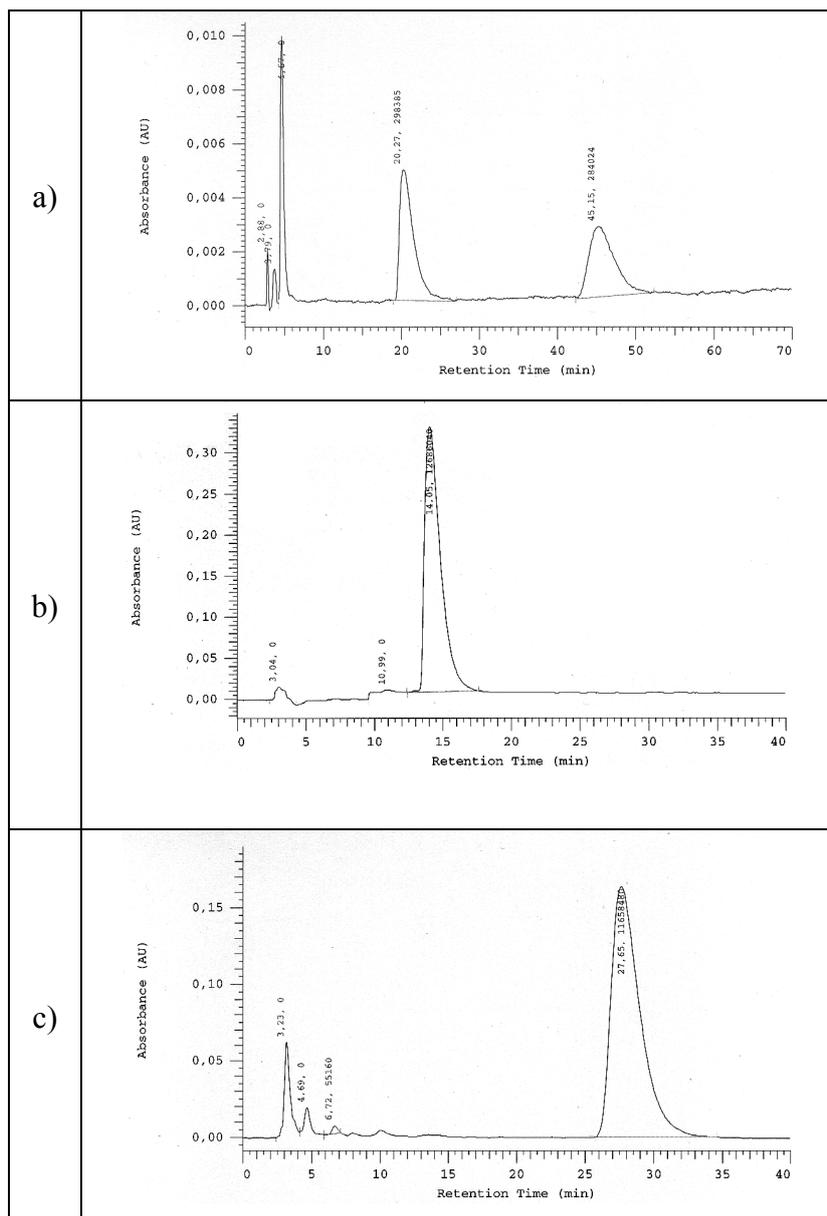
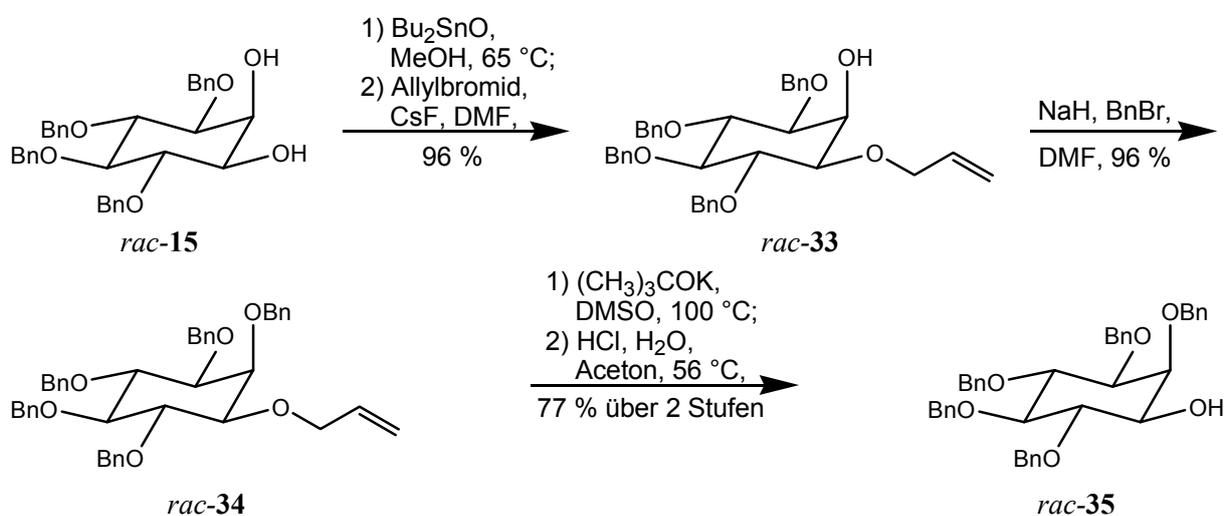


Abbildung 17: Darstellung der drei Chromatogramme gemessen an einer analytischen chiralen HPLC mit *Merck-Hitachi*-System (L-6200A Intelligent Pump, Diode Array Detector L-4500 UV-Detektor) und einer Chiralpak AD Säule. a) Chromatogramm von *rac-15* (1 ml/min, Hexan:*iso*-Propanol (90:10), Wellenlänge UV-Detektor: 240-260 nm); b) Chromatogramm von **15** nach präparativer Trennung durch HPLC (1 ml/min, Hexan:*iso*-Propanol (85:15), Wellenlänge UV-Detektor: 222 nm); c) Chromatogramm von *ent-15* nach präparativer Trennung durch HPLC (1 ml/min, Hexan:*iso*-Propanol (85:15), Wellenlänge UV-Detektor: 222 nm).

optimieren, wobei das gewünschte Produkt **18** in einer Ausbeute von 96 % erhalten wurde. Dazu wurde *rac-15* in einem ersten Schritt mit 1.02 Äq. Dibutylzinnnoxids in trockenem Methanol für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung und sorgfältiger Trocknung des erhaltenen Rohproduktes wurde selbiges dann in einer 1:1-Lösung von trockenem DMF und Toluol gelöst und mit 1.28 Äq. CsF und 1.5 Äq. Benzylbromid umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde **18** in einer Ausbeute von 96 % erhalten.

Bei zuvor vorgenommenen Versuchen wurde **18** in schlechteren Ausbeuten erhalten. So wurde bei der Reaktion in reinem DMF als Lösungsmittel, anstelle des DMF/Toluol-Gemisches nur 79 % Ausbeuten isoliert. Die direkte Umsetzung von *rac-15* mit NaH und Benzylbromid in trockenem DMF ergab **18** in 50 – 60 % Ausbeute.

Obwohl in dem Diol *rac-15* die äquatoriale Hydroxyfunktion bevorzugt gegenüber der axialen reagieren sollte, stellte sich während der synthetischen Arbeiten heraus, dass eine direkte Einführung von Substituenten an der 1-Position teilweise nur in schlechten Ausbeuten oder gar nicht möglich war. Daher war eine weitergehende Schützung von *rac-15* in *rac-35*, wie sie in Schema 8 dargestellt ist, notwendig.



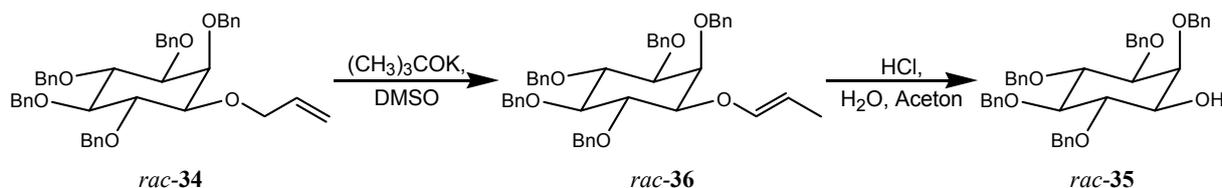
Schema 8: Darstellung von 2,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac-35*).

In einer ähnlichen Reaktionssequenz, wie für **18** beschrieben, wurde *rac-15* in einem ersten Schritt mit 1.02 Äq. Dibutylzinnoxid in trockenem Methanol zum entsprechenden Zinnacetal umgesetzt (Schema 7). Nach Aufarbeitung und sorgfältiger Trocknung wurde dieses Zinnacetal in trockenem DMF gelöst und mit 1.35 Äq. CsF und 1.5 Äq. Allylbromid zu *rac-33* in einer Ausbeute von 96 % (Lit.^[71]: 83 %) umgesetzt. Dieses Produkt stellte eine

wichtige Zwischenstufe für die weitere Umsetzung zu Ethern vom Typ *rac-3* dar (Kapitel 3.1.4.).

Eine Veretherung von *rac-33* mit 3 Äq. Natriumhydrid und 1.5 Äq. Benzylbromid in trockenem DMF lieferte nach Aufarbeitung 96 % von *rac-34*.

Nach Isomerisierung der Doppelbindung zum Enoether *rac-36*, konnte durch saure Hydrolyse *rac-35* erhalten werden (Schema 9).



Schema 9: Umwandlung von *rac-34* in den Enoether *rac-36* mit anschließender saurer Hydrolyse zu *rac-35*.

Dazu wurde *rac-34* in trockenem DMSO gelöst und mit 1.1 Äq. Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Das braune ölige Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. Ein ^1H NMR zeigte, dass die Isomerisierung der Doppelbindung vollständig erfolgt war. Allerdings war die Verbindung *rac-34* noch durch Nebenprodukte verunreinigt.

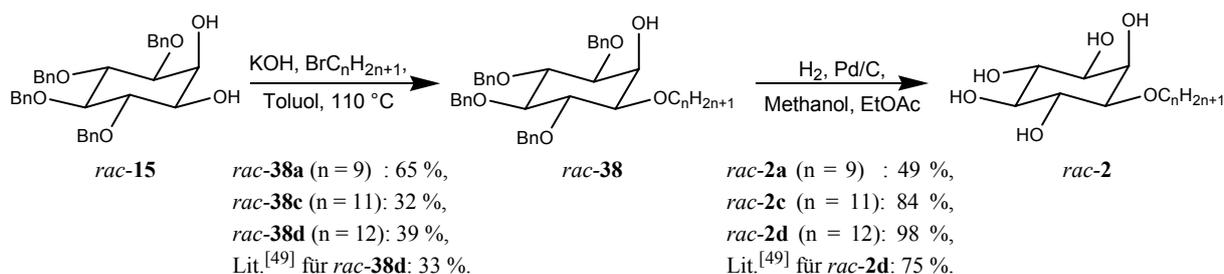
Die Hydrolyse erfolgte mit Salzsäure als saurem Katalysator in Wasser und Aceton. Nach der Aufarbeitung wurde zur weiteren Aufreinigung zunächst eine FSC durchgeführt und im Anschluss aus Hexan umkristallisiert. Dabei wurde das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 77 % über zwei Stufen erhalten.^[72]

3.1.2. Synthese von *myo*-Inositalkylderivaten

In diesem Abschnitt sollen die Arbeiten zur Synthese der *myo*-Inositalkylestern vom Typ *rac-1* und die Versuche zur Synthese von 1,10-Decandiyl-bis-[*myo*-inosit-2'-*O*-yl] (**37**) aufgezeigt werden.

3.1.2.1. Synthese von *myo*-Inositalkylestern vom Typ *rac-1*

In vorherigen Arbeiten^[42] unserer Gruppe wurden bereits Inositether vom Typ *rac-2* dargestellt. Sie sollten bei den Untersuchungen zu den flüssigkristallinen Eigenschaften als Vergleich zu den Inositestern vom Typ *rac-1* dienen. *rac-2d* wurde bereits von Praefcke *et al.* synthetisiert und die flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht.^[49] Die Synthese der Ether ist in Schema 10 dargestellt. *rac-15* wurde mit dem entsprechenden Bromalkan verethert und nach anschließender Hydrierung *rac-2a,c,d* erhalten.



Schema 10: Synthese der Inositether vom Typ *rac-2*.

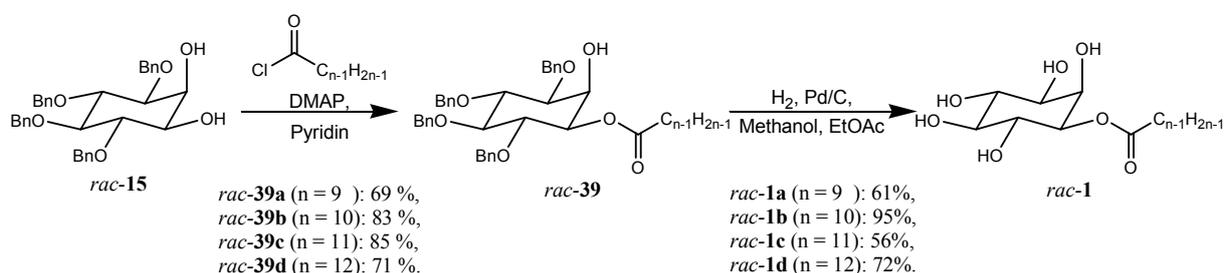
In dieser Arbeit wurde ca. 1 g von *rac-2d* dargestellt, um zum einen als Referenzmaterial für die Flüssigkristalluntersuchungen zu fungieren und zum anderen um die Oberflächenaktivität der Ether mit denen der Ester vergleichen zu können.

Ausgangsmaterial für die Synthese der Ester (Schema 11) vom Typ *rac-1* war das Diol *rac-15*. Dieses wurde in absolutem Pyridin gelöst und mit 0.2 Äq. DMAP versetzt. Bei 0 °C wurden 1.1 Äq. des entsprechenden Säurechlorids innerhalb von 20 Minuten zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für zwölf Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung wurden 69 – 85 % der entsprechenden Ester vom Typ *rac-39* isoliert.

Diese Reaktion wurde unter denselben Bedingungen mit 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*D*-*myo*-inosit (**15**) und Dodecansäurechlorid wiederholt. **39d** wurde in einer Ausbeute von 71 % erhalten.

Die Ester *rac-39* wurden in einer 3:1 Lösung aus Methanol:Ethylacetat gelöst und mit 15 mol% Pd/C (10 % Pd) versetzt. Es wurde bei Raumtemperatur und einem

Wasserstoffdruck von neun bar hydriert, wobei die entsprechenden Pentole *rac-1a-d* in einer Ausbeute von 61 – 95 % erhalten wurden.



Schema 11: Synthese der Inositester vom Typ *rac-1*. Die Länge der Seitenkette ist mit n-1 angegeben, damit, aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffs der Carboxylgruppe, n die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome des Substituenten anzeigt.

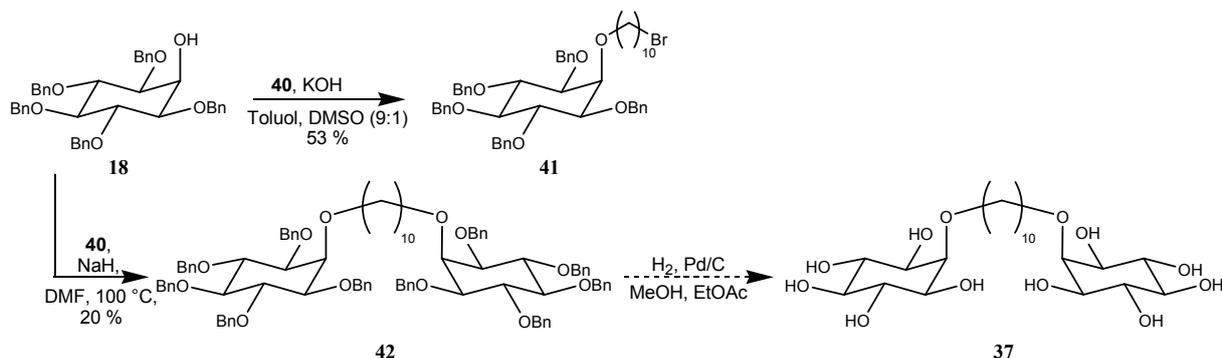
Die Darstellung von **1d** ausgehend von **39d** wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, allerdings lieferte die Reaktion ein laut NMR Spektroskopie stark verunreinigtes Produkt. Ebenso waren Spuren des an die 2-Position am Inositring umgeesterten Produktes zu erkennen. Dieses Nebenprodukt war nicht von dem eigentlich gewünschten Produkt trennbar.

Diese Umesterung wurde ebenfalls in einem Fall bei Reaktion mit den racemischen Edukten beobachtet. Eine mögliche Erklärung mag an Verunreinigungen des Katalysators oder an Säurespuren in der Reaktionslösung liegen. Für eine Wiederholung des Experiments stand nicht mehr genug Ausgangsmaterial zur Verfügung.

3.1.2.2. Versuche zur Synthese von 1,10-Decandiyl-bis-[*myo*-inosit-2'-*O*-yl] (**37**)

Aus der Literatur ist eine Synthesevorschrift^[73] zur selektiven Darstellung von mono- oder disubstituierten Bolaamphiphilen mit verschiedenen Kohlenhydraten als Kopfgruppe mittels Kaliumhydroxid in DMSO und Toluol bekannt.

Auf analoge Weise sollten mit 1,10-Dibromdecan (**40**) erstmalig **41**, welches ein wichtiges Intermediat für einige später gezeigte Synthesen ist (Schema 32, 34, 35), und das disubstituierte Produkt **42** dargestellt werden. Letzteres sollte dann weiter zu **37** entschützt werden (Schema 12).



Schema 12: Synthese von **41** und der versuchte Darstellungsweg von **37**.

Dabei sollte zur Darstellung des monosubstituierten Produktes der entsprechende Alkohol **18**, 1,10-Dibromdecan (**40**) und gepulvertes Kaliumhydroxid in den entsprechenden Konzentrationen bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung 0.4 M, 0.6 M und 1.0 M in einer Toluol-DMSO (9:1) Lösung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt werden.

Die Darstellung des disubstituierten Produktes sollte unter Halbierung der Konzentration des Dibromalkans **40** in einer Toluol-DMSO (4:1) Lösung erfolgen.

Die Versuche zur Darstellung von **41** und **42** sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Beide Produkte und Reste des Edukts konnten nach Aufarbeitung und Aufreinigung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen isoliert werden.

Tabelle 3: Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Darstellung **41** und von **42**.

Äq. 40	Base	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
1.50 Äq.	2.50 Äq. KOH	Toluol:DMSO (9:1)	RT	24	53 % 41 , 4 % 42
0.75 Äq.	2.50 Äq. KOH	Toluol:DMSO (4:1)	RT	36	18 % 41 , 12 % 42
0.50 Äq.	2.50 Äq. NaH	DMF	100	18	10 % 41 , 20 % 42

Zur Darstellung von **41** wurde der Alkohol **18** unter Schutzgas in absolutem Toluol und DMSO (9:1) gelöst und mit 2.5 Äq. Kaliumhydroxid und 1.5 Äq. 1,10-Dibromdecan (**40**) versetzt. Es wurde für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach Aufarbeitung und Reinigung wurden 53 % Ausbeute von **41** erhalten. Ebenfalls konnte bei dieser Reaktion 4 % Ausbeute von **42** und 36 % Ausbeute des Eduktes **18** isoliert werden.

Zur Darstellung von **42** waren etwas drastischere Bedingungen vorteilhaft. **18** wurde in trockenem DMF unter Schutzgas mit 2.5 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.5 Äq. 1,10-Dibromdecan (**40**)

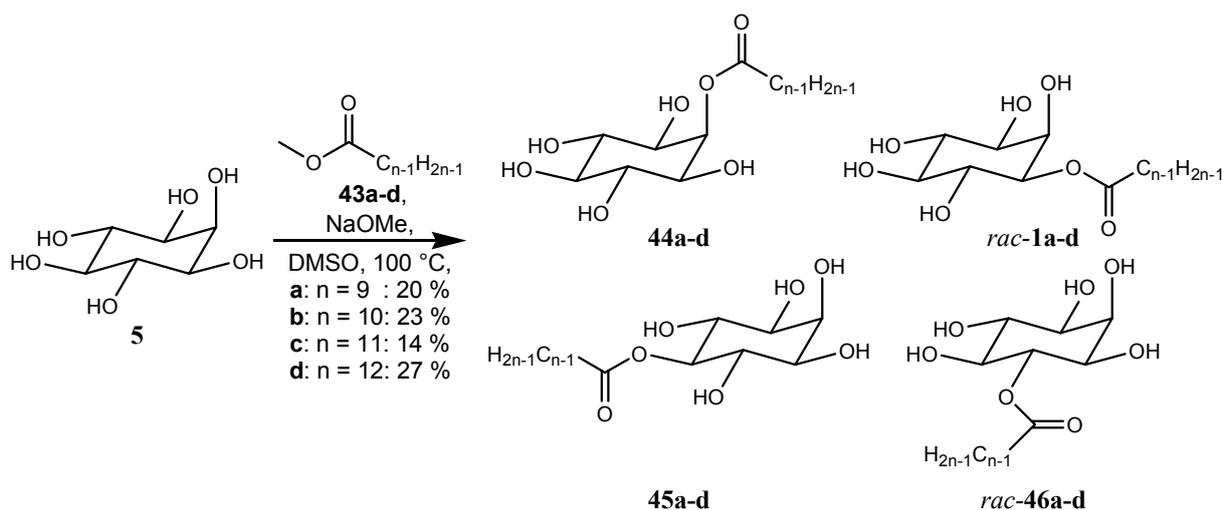
zugegeben und für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC konnte das gewünschte Produkt **42** in 20 % Ausbeute erhalten werden.

Zur Entschützung wurde **42** mit 15 mol% Pd/C (10 % Pd) als Katalysator in einer Lösung aus Methanol:Ethylacetat (1:1) versetzt und mit Argon entgast. Es war auffällig, dass das Edukt in dem Lösungsmittelgemisch nur schlecht löslich war. Dann wurde bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Ein ¹H NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte nur geringe Mengen des gewünschten Produktes und noch größere Mengen partiell entschützter Zwischenstufen. Mit einer FSC gelang es nicht, das Produkt zu isolieren, da dieses wohl sehr fest auf dem Kieselgel adsorbierte und auch mit sehr polaren Lösungsmitteln nicht von der Säule zu spülen war. Dementsprechend gelang es nicht, **37** sauber zu isolieren und zu charakterisieren.

3.1.3. Synthese von monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Gemischen

Aus der Literatur ist eine Publikation zur Synthese von Monoalkylinositestern bekannt.^[74] In einem Einstufenverfahren wurden ausgehend von *myo*-Inosit (**5**) Gemische von sämtlichen möglichen Regioisomeren der verschiedenen monosubstituierten Ester der Dodecansäure, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure und Z-9-Octadecensäure erhalten. Da die Publikation nur in koreanischer Sprache erhältlich ist, konnten nur Vermutungen zur Reaktionsführung angestellt werden.

Unser Interesse war es, einen schnellen und einfachen Zugang zu einer größeren Menge der Ester-Gemische (Schema 13) zu erhalten und diese mit den nach regioselektiver Reaktionsführung dargestellten Estern *rac*-**1a-d** zu vergleichen. Auch im Hinblick auf eine eventuelle industrielle Anwendung der Amphiphile ist eine einstufige Synthese erstrebenswert.



Schema 13: Einstufensynthese der monosubstituierten *myo*-Inositalkylestergemische. Die Länge der Seitenkette ist mit n-1 angegeben, damit, aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffs der Carboxylgruppe, n die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome des Substituenten anzeigt.

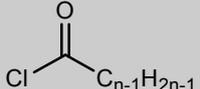
Die günstigsten gefundenen Bedingungen für die Reaktion sind folgende:

Das *myo*-Inosit (**5**) wurde in trockenem DMSO gelöst, indem die zunächst erhaltene Suspension auf 100 °C erhitzt wurde, bis eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 0.4 Äq. Natriummethanolat, 0.5 Äq. des entsprechenden Methylsäureester **43a-d** und Benzol umgesetzt. Dieses Gemisch wurde dann für zwei Stunden bei 100 °C destilliert und die Reaktionsmischung im Anschluss mit Essigsäure neutralisiert. Nach Aufarbeitung wurden die entsprechenden monosubstituierten Ester in einer Ausbeute von 14 – 27 % erhalten. Aus der Kernresonanzspektroskopie des

Rohproduktes ist zu erkennen, dass unter diesen Reaktionsbedingungen nur Spuren von höher substituierten Estern gebildet werden und der Grossteil aus nicht reagiertem *myo*-Inosit (**5**) besteht.

Die Zugabe von Benzol erwies sich als absolut notwendig, da das daraufhin entstandene Methanol ansonsten nicht abdestilliert werden konnte, was wiederum dazu führte, dass das gewünschte Produktgemisch nur in Spuren (1 – 2 %) erhalten wurde. Andere vorgenommene Änderungen der Reaktionszeit bzw. Reaktionstemperatur sind Tabelle 4 zu entnehmen. Eine Zugabe von weiteren 0.2 Äq. des Methylsäureesters und etwas Benzol im Anschluss an die erste Destillation und darauf folgender zweiter Destillation für zwei Stunden, erhöhte die Ausbeute nicht. Es bildete sich lediglich ein größerer Anteil höher substituierter Ester.

Tabelle 4: Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Destillation bei der Reaktion zu den monosubstituierten *myo*-Inositalkylestergemischen.

	Zusätzliches Lösungsmittel	Äq. NaOMe	Zeit [h]	Temp. [°C]	Ausbeute
43a: n = 9	-	0.2	2	80	1 %
43a: n = 9	-	0.4	3	100	2 %
43a: n = 9	Benzol	0.4	2	100	20 %
43b: n = 10	Benzol	0.4	2	100	23 %
43c: n = 11	Benzol	0.2	2	100	6 %
43c: n = 11	Benzol	0.4	3	110	7 %
43c: n = 11	Benzol	0.4	4	110	14 % ^[a]
43d: n = 12	Benzol	0.4	4	160	7 %
43d: n = 12	Toluol	0.4	3	130	12 %
43d: n = 12	Benzol	0.4	2	100	27 %

^[a] Zugabe von weiteren 0.2 Äq. Undecansäuremethylester und etwas Benzol nach zweistündiger Destillation und erneute Destillation für weitere zwei Stunden.

Ein Vergleich der linearen Synthese (vgl. Kapitel 3.1.2.) der Ester *rac*-**1a-d** mit dem Eintopf-Einstufenverfahren zeigt, dass die Ausbeuten (Tabelle 5) für die lineare Synthese zwar höher sind, aber der zeitliche und apparative Aufwand erheblich größer ist. In Bezug auf Lösungsmittelverbrauch, Kosten für Reagenzien und die daraus entstehende Belastung für die Umwelt ist die Einstufensynthese wohl die ökonomischere Wahl. Es sollte daher je nach Anwendung abgewogen werden, welches Darstellungsverfahren verwendet wird. Die im

Einstufenverfahren dargestellten Tensidgemische wurden auf ihr Verhalten in wässrigen Systemen hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.2. zusammengefasst.

Tabelle 5: Vergleich der Ausbeuten der linearen Synthese der 1-*O*-Alkanoyl-*myo*-inosite *rac-1a-d* mit den entsprechenden *myo*-Inositalkylestergemischen.

Anzahl <i>n</i> der C-Atome in der Seitenkette	Gesamtausbeute ^[a] der 1- <i>O</i> -Alkanoyl- <i>myo</i> -inosit	Ausbeute des <i>myo</i> -Inositalkylestergemisch
<i>n</i> = 9	26 %	20 %
<i>n</i> = 10	49 %	23 %
<i>n</i> = 11	44 %	14 %
<i>n</i> = 12	32 %	27 %

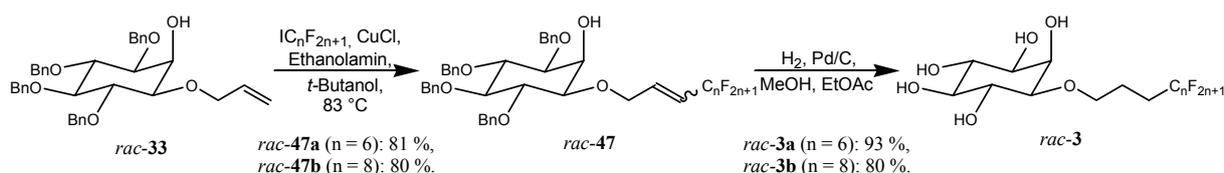
^[a] Über fünf Stufen.

3.1.4. Synthese von teilfluorierten *myo*-Inositalkylethern

Im Folgenden werden die Synthesen unterschiedlicher teilfluorierter *myo*-Inositalkylether aufgezeigt. Die teilfluorierten Ether sind im Hinblick auf Anwendungen als CO₂-Phile von besonderem Interesse.

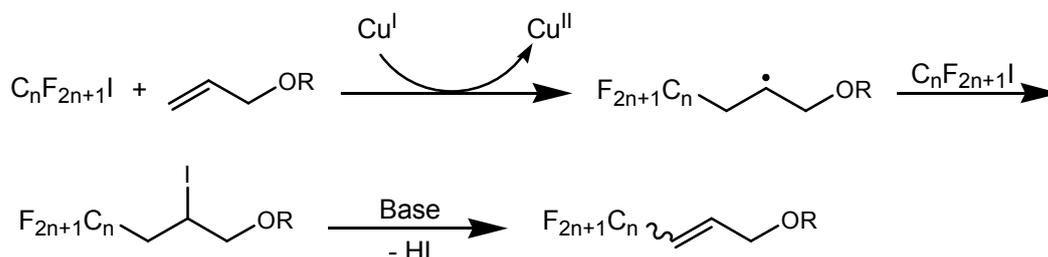
3.1.4.1. Synthese von 1-*O*-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-tridecafluorononyl)-*myo*-inosit (*rac*-3a) und 1-*O*-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',10',10',11',11',11'-heptadecafluorundecanyl)-*myo*-inosit (*rac*-3b)

Die Synthese der zuvor^[42] dargestellten und charakterisierten Verbindung *rac*-3a konnte in dieser Arbeit weiter verbessert werden, so dass ausreichende Mengen für erste physikalische Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden konnten. Nach derselben Synthesesequenz wurde *rac*-3b dargestellt (Schema 14).



Schema 14: Synthese der teilfluorierten *myo*-Inositalkylether vom Typ *rac*-3.

Ausgehend von *rac*-33 wurde in einer Kupfer(I)-chlorid vermittelten radikalischen Additionsreaktion mit anschließender Eliminierung durch die Base die perfluorierte Alkylseitenkette eingeführt (Schema 15).



Schema 15: Kupfer(I) vermittelte radikalische Addition und Eliminierung.

Dazu wurde *rac*-33 in *tert*-Butanol gelöst, mit 4 Äq. des perfluorierten Alkyljodids, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 4.2 Äq. destilliertem Ethanolamin versetzt und bei 83 °C für 24 Stunden unter Lichtausschluss umgesetzt. Dabei konnte *rac*-47a in einer guten Ausbeute von 81 % und *rac*-47b mit 80 % Ausbeute erhalten werden. Die Verwendung von Argon als Schutzgas hatte keine Auswirkungen auf die Ausbeute. Es wurde zu einem großen Anteil die

thermodynamisch stabilere E-konfigurierte Doppelbindung gebildet. Für *rac-47a* beträgt das E:Z-Verhältnis 6:1 und für *rac-47b* 13:1. Der höhere Anteil an E-konfigurierter Doppelbindung für *rac-47b* verglichen mit *rac-47a* könnte an der längeren perfluorierten Alkylkette liegen.

Bei der folgenden Hydrierung, die sowohl die Benzylether als auch die Doppelbindung entfernt, wurde *rac-47* in Methanol und Ethylacetat (3:1) gelöst und mit 0.6 - 0.7 Äq. Pd/C (10 % Pd) versetzt. Nach sorgfältigem Entgasen mit Argon wurde die Suspension für fünf Tage bei acht bis neun bar Wasserstoffdruck hydriert. Die hohe Katalysatorladung erwies sich als notwendig, da die Hydrierung ansonsten deutlich schlechtere Ausbeuten lieferte oder über einen noch längeren Zeitraum als die beschriebenen fünf Tage abläuft. *rac-3a* und *rac-3b* konnten in Ausbeuten von 93 % bzw. 80 % erhalten werden.

In Tabelle 6 sind die Ausbeuten der letzten beiden Schritte im Vergleich zu der Ref.^[42] aufgelistet, wobei sich die Ausbeuten deutlich verbessern ließen. Damit gelang in der sechsstufigen Synthese die Darstellung von *rac-3a* in einer Gesamtausbeute von 45 % und von *rac-3b* in 38 %.

Tabelle 6: Vergleich der Ausbeuten der letzten beiden Stufen der Synthesesequenz von *rac-3a* und *rac-3b* in dieser Arbeit mit Ref.^[42]. (Ausbeuten von Ref.^[42] in Klammern)

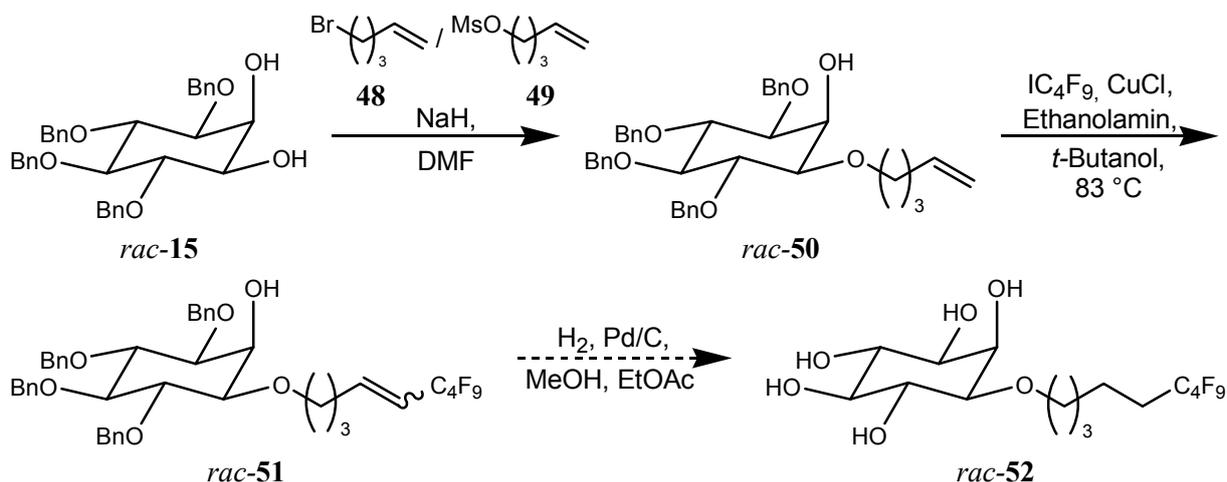
Zielverbindung der Synthesesequenz	Ausbeute bei der Einführung der perfluorierten Seitenkette	Ausbeute bei der Hydrierung
<i>rac-3a</i>	81 % (54 %)	93 % (47 %)
<i>rac-3b</i>	80 % (46 %)	80 % (-)

Parallel und unabhängig von unserer Synthese entwickelten Miethchen *et al.* eine Synthese derselben Produkte und charakterisierten ihre flüssigkristallinen Eigenschaften.^[75] Unsere Untersuchungen von *rac-3a-b* sind in Kapitel 3.2.3. dargestellt.

3.1.4.2. Versuche zur Synthese von 1-O-(6',6',7',7',8',8',9',9',9'-nonafluornonyl)-myo-inosit (*rac-52*)

Um einen Vergleich der Eigenschaften des CO₂-Phils bei Variation des Alkyl- und perfluorierten Anteils der Seitenkette zu erhalten, sollte *rac-3a* so modifiziert werden, dass der Alkyllinker um zwei Methylengruppen verlängert und die perfluorierte Seitenkette um zwei Difluormethyleneinheiten verkürzt wird. Zur Darstellung von *rac-52* sollte die in

Schema 16 gezeigte Synthesesequenz verwendet werden. Zunächst sollte das Diol *rac-15* in einer Williamson-Ethersynthese in *rac-50* überführt werden. Durch die bereits beschriebene Kupfer(I) vermittelte radikalische Additions/Eliminierungsreaktion (Schema 15) sollte *rac-51* synthetisiert werden, welches nach anschließender Hydrierung in den Ether *rac-52* überführt werden sollte.



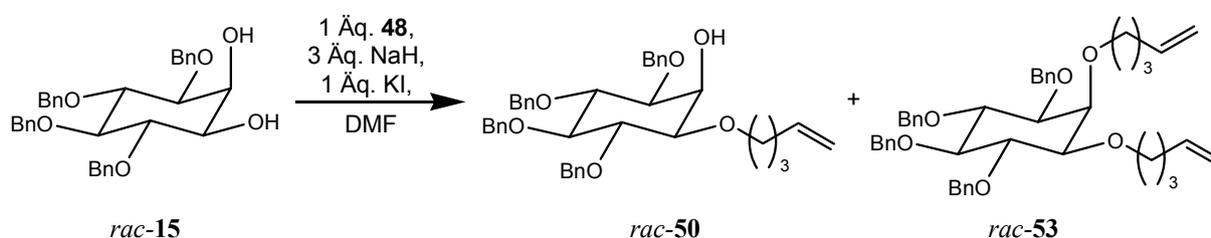
Schema 16: Geplante Syntheseroute zum Ether *rac-52*.

Zunächst sollte ausgehend von 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol (*rac-15*) durch eine Veretherung der äquatorialen 1-Position die Pentenseitenkette eingeführt werden. Dazu wurde das Diol in absolutem DMF gelöst und mit 3 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde 5-Brom-1-penten (**48**) bzw. Methansulfonsäurepent-4-enester (**49**)^[76] zugegeben und bei der in Tabelle 7 angegebene Reaktionstemperatur und Reaktionszeit umgesetzt.

Tabelle 7: Untersuchte Reaktionsbedingungen für die Umsetzung zu *rac-50*.

Reagenzien	Äq. NaH	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
1 Äq. 48	3	DMF	RT	19	17 % <i>rac-50</i>
1 Äq. 48	3	DMF	RT	36	18 % <i>rac-50</i>
1 Äq. 48	3	DMF	130	18	19 % <i>rac-50</i>
1 Äq. 48 , 1 Äq. KI	3	DMF	RT	18	17 % <i>rac-50</i> , 18 % <i>rac-53</i>
1 Äq. 48 , 1 Äq. KI	3	DMF	0 → RT	18	15 % <i>rac-50</i> , 10 % <i>rac-53</i>
1 Äq. 49	3	DMF	-5 → RT	24	25 % <i>rac-50</i>

Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt zeigte die Analytik des Rohproduktes, dass ein Großteil des Eduktes *rac-15* nicht reagiert hatte und daher nach Aufarbeitung nur 17 % des gewünschten Produktes *rac-50* erhalten wurden. Die Ausbeute konnte durch längere Reaktionszeit nicht verbessert werden. Das Anheben der Reaktionstemperatur auf 130 °C für 18 Stunden führte ebenfalls nicht zu einer verbesserten Ausbeute, sondern lediglich zur Zersetzung des Edukts. Durch Zugabe von 1 Äq. Kaliumiodid konnte die Ausbeute des eigentlich gewünschten Produktes nicht erhöht werden. Allerdings wurde das disubstituierte Produkt *rac-53*, welches unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen nur in Spuren beobachtet wurde, in 10 – 18 % Ausbeute erhalten (Schema 17). Durch die Verwendung des Mesylats **49** anstelle des Bromalkans **48** konnte die Ausbeute von *rac-50* auf 25 % gesteigert werden.



Schema 17: Darstellung des monosubstituierten und disubstituierten Reaktionsprodukt bei Zugabe von KI.

Die Einführung der perfluorierten Seitenkette erfolgte wiederum über die bereits beschriebene Additions-/Eliminierungsreaktion (Schema 15). Die durchgeführten Versuche zu dieser Reaktion sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Reaktion zu *rac-51*.

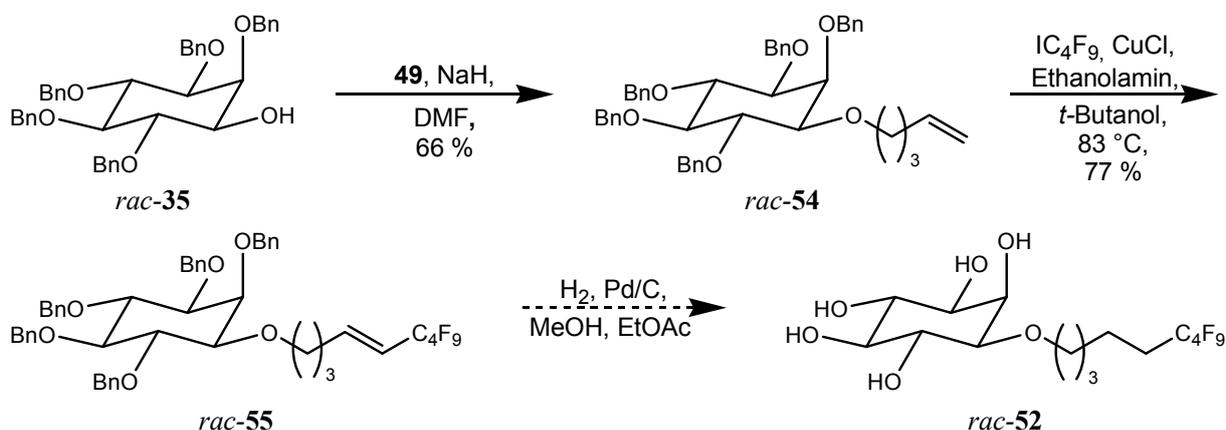
Reagenzien	Äq. IC ₄ F ₉	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
0.3 Äq. CuCl, 4.2 Äq. Ethanolamine	4	<i>tert</i> -Butanol	83	24	20 %
0.3 Äq. CuCl, 4.2 Äq. Ethanolamine ^[a]	4	<i>tert</i> -Butanol	83	24	37 %
0.05 Äq. PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , 2 Äq. K ₂ CO ₃ ^[a]	3	Ethanol	78	3	25 %

[a] unter Ar-Atmosphäre.

Als Erstes wurde die Reaktion unter den analogen Bedingungen wie für die Darstellung der Ether vom Typ *rac-47* durchgeführt. Dazu wurde *rac-50* in *tert*-Butanol gelöst, mit 4 Äq. Perfluorbutyliodid, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 4.2 Äq. destilliertem Ethanolamin versetzt

und bei 83 °C für 24 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. *rac-51* konnte in 20 % Ausbeute erhalten werden. Bei der Wiederholung dieses Versuchs unter Schutzgas konnte die Ausbeute auf 37 % erhöht werden. Bei dem Versuch die perfluorierten Seitenkette über eine Palladium katalysierte Kupplungsreaktion einzuführen, wurde das Edukt *rac-50* unter Schutzgas in absolutem Ethanol gelöst, mit 5 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 2 Äq. K₂CO₃ und 3 Äq. Perfluorbutyliodid versetzt und für drei Stunden bei 78 °C gerührt. Nach Aufarbeitung wurden allerdings nur 25 % des gewünschten Produktes *rac-51* erhalten.

Da die beiden ersten Stufen dieser Synthesesequenz nur in schlechten Ausbeuten abliefen, wurde diese Synthese mit dem einfachen Alkohol *rac-35*, dessen Synthese in Schema 8 dargestellt ist, anstelle des Diols *rac-15* wiederholt (siehe Schema 18).



Schema 18: Alternative Syntheseroute ausgehend vom Alkohol *rac-35* zum Ether *rac-52*.

Dazu wurde zunächst *rac-35* unter Schutzgas in absolutem DMF gelöst, mit 3 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3 Äq. des Mesylats **49**^[76] wurde für 36 Stunden weitergerührt. Das gewünschte Produkt *rac-54* wurde nach Aufarbeitung in 66 %iger Ausbeute erhalten.

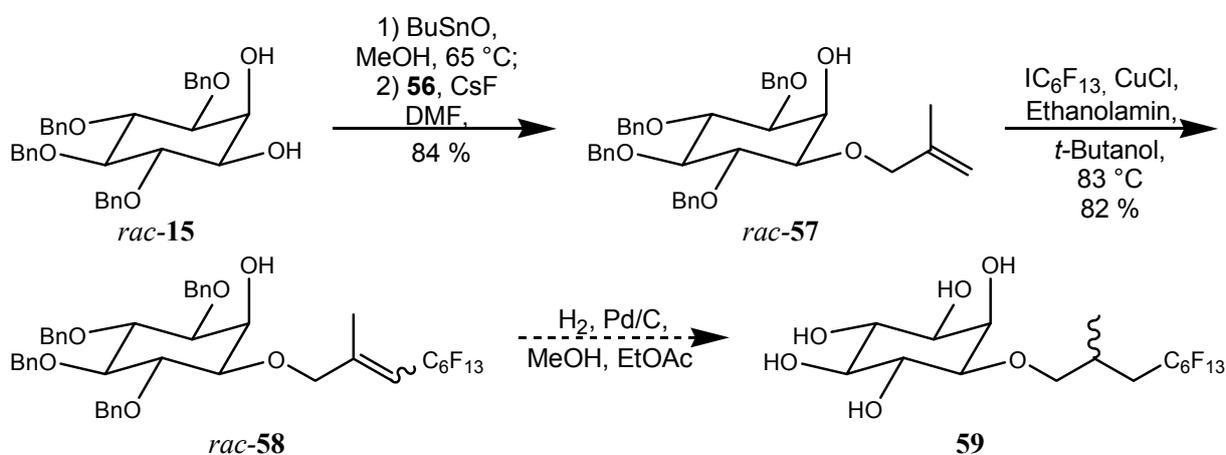
rac-54 wurde dann unter Schutzgas in *tert*-Butanol gelöst, mit 3.4 Äq. Perfluorbutyliodid, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 3.0 Äq. destilliertem Ethanolamin versetzt und bei 83 °C für 24 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Nach Aufarbeitung wurde *rac-55* in einer Ausbeute von 77 % erhalten. Nach ¹H NMR wurde ausschließlich das E-Produkt erhalten.

Die darauf folgende Entschützung wurde nicht mehr durchgeführt, da sich gezeigt hatte, dass die Ether vom Typ *rac-3* zu unlöslich in den physikochemischen Untersuchungen sind (Kapitel 3.2.3.) und dies für den Ether *rac-52* ebenfalls zu erwarten war.

3.1.4.3. Versuche zur Synthese von 1-O-(2'-Methyl-6',6',7',7',8',8',9',9',9'-nonafluorononyl)-*myo*-inosit (59)

Tenside, deren Krafft-Punkt zu hoch ist, sind zu unlöslich und können keine Micellen bilden. Durch z.B. Einführung einer Verzweigung in der Seitenkette kann der Kristallverband destabilisiert werden, was den Krafft-Punkt senkt.

Ein Ansatz zur Senkung des hohen Krafft-Punktes der Ether vom Typ *rac*-3 (Kapitel 3.2.3.) sollte durch die Einführung einer Methylverzweigung im Alkylteil der Seitenkette erreicht werden. Die Synthese von Diastereomeren des Typs 59 sollte in Anlehnung zu derjenigen der Ether vom Typ *rac*-3 ablaufen und ist in Schema 19 dargestellt. *rac*-15 sollte zunächst unter Bildung des entsprechenden Zinnacetals mit 3-Brom-2-methylpropen (56) in den Ether *rac*-57 überführt werden. Nach Einführung der perfluorierten Seitenkette zu *rac*-58 sollten unter gleichzeitiger Entfernung der Doppelbindung die Benzylether gespalten werden. Bei einer Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator ist ein Gemisch aus Diastereomeren zu erwarten. Die Diastereomere sollten entweder durch FSC bzw. HPLC getrennt werden oder als Gemisch untersucht werden.



Schema 19: Synthese der teilfluorierten Ether vom Typ 59.

rac-15 wurde unter Schutzgas in absolutem Methanol gelöst, mit 1.1 Äq. Dibutylzinnoxid versetzt und für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung und gründlicher Trocknung wurde das Zinnacetal in absolutem DMF gelöst, 1.28 Äq. CsF und 1.5 Äq. 3-Brom-2-methylpropen zugegeben und für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. *rac*-57 wurde in einer akzeptablen Ausbeute von 73 % erhalten.

Die Einführung des perfluorierten Teils wurde erneut mittels der in Schema 15 gezeigten Reaktion durchgeführt. Reaktionsbedingungen für die Umsetzung sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Als am Günstigsten erwies sich *rac*-57 in *tert*-Butanol zu lösen, mit 3.6

Äq. des Perfluorhexyliodid, 0.24 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 3.9 Äq. destilliertem Ethanolamin zu versetzen und bei 83 °C für 21 Stunden unter Lichtausschluss zu rühren. *rac-58* konnte als E/Z-Gemisch in einem Verhältnis von 37:10 in 82 %iger Ausbeute erhalten werden.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur Einführung der perfluorierten Seitenkette zu *rac-58*.

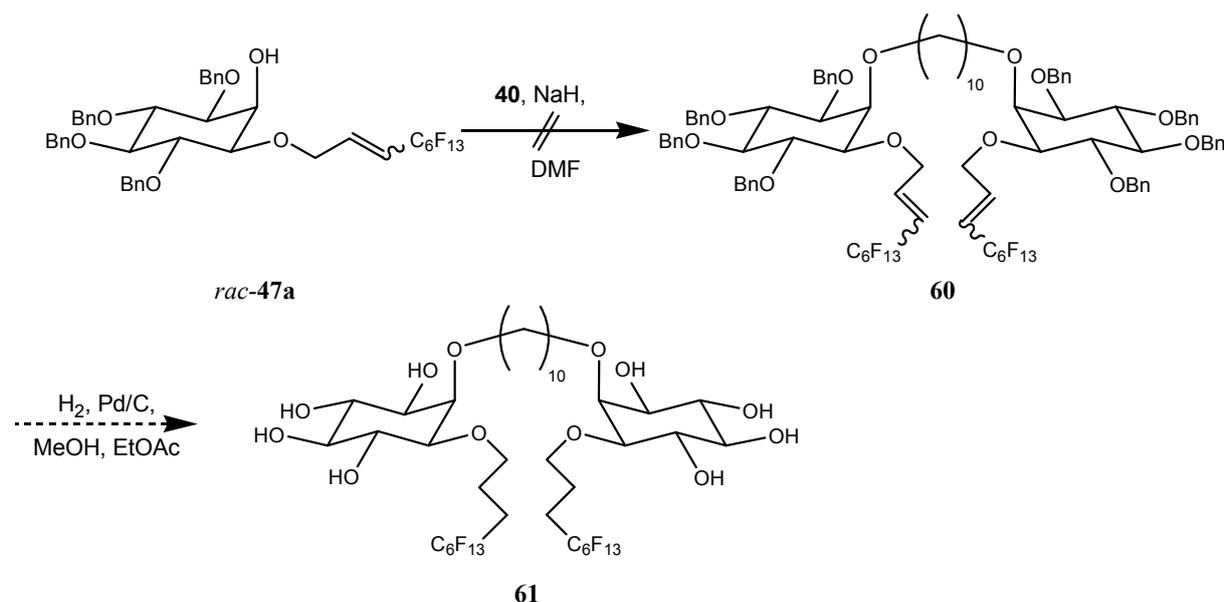
Äq. IC ₆ F ₁₃	Äq. CuCl	Äq. Ethanolamine	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
4.0	0.30	4.2	<i>tert</i> -Butanol	83	24	66 %
3.6	0.24	3.9	<i>tert</i> -Butanol	83	21	82 %

Die Entschützung lieferte ein Rohprodukt, das laut ¹H NMR verunreinigt ist und vermutlich ein Diastereomergemisch darstellt. Dieses Rohprodukt war nicht chromatographierbar, da es in zahlreichen gängigen, organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich ist. Es wurde keine weitere Aufreinigung vorgenommen, da sich überdies herausstellte, dass das Problem der geringen Löslichkeit durch Einführung eines Ethylenglykolabschnitts in der Seitenkette besser behoben werden konnte als durch die Einführung der Methylgruppe im Alkylteil (Kapitel 3.2.4.).

3.1.4.4. Synthese von 1,10-Decandiy-bis-[1'-O-(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9'')-tridecafluornonyl)-*myo*-inosit-2'-O-yl] (**61**)

Zur Ermittlung des Potentials von Gemini-Amphiphilen als CO₂-Phil sollte versucht werden das Gemini-Tensid **61** darzustellen.

Ausgehend von *rac-47a* sollte durch Veretherung mit 1,10-Dibromdecan (**40**) die Zwischenstufe **60** synthetisiert werden, welche dann zu **61** entschützt werden sollte (Schema 20). Da *rac-47a* als Racemat eingesetzt werden sollte, war mit der Bildung von Diastereomergemischen zu rechnen, die nach Möglichkeit über FSC oder HPLC getrennt werden sollten.



Schema 20: Ursprünglich geplante Synthese von **61**. **60** und **61** sollten als Gemisch von Diastereomeren erhalten werden, welches durch die gezeigte Strukturformel repräsentiert wird.

Zur Veretherung wurden die in Tabelle 10 zusammengefassten Bedingungen gewählt.

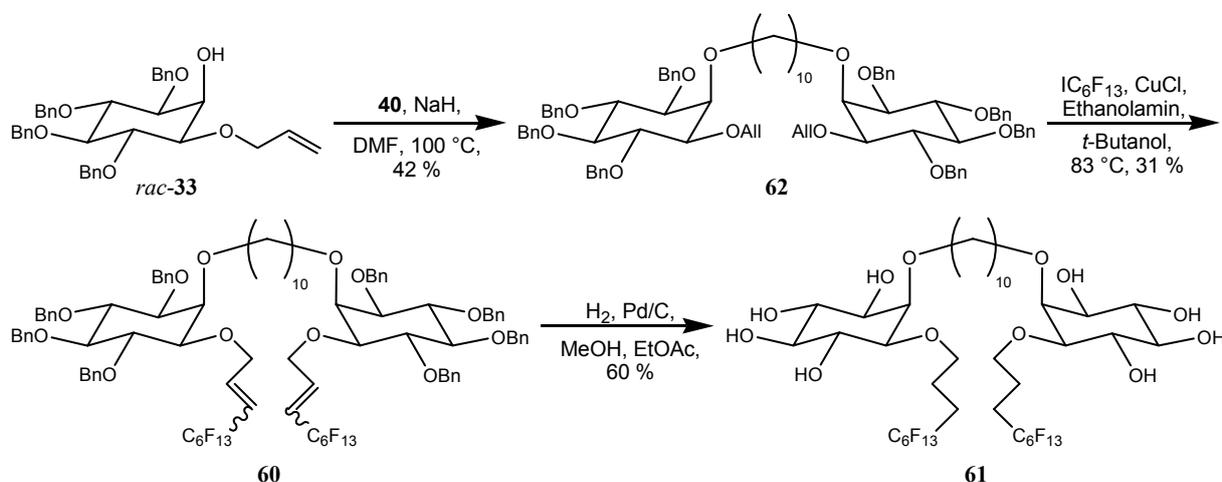
Tabelle 10: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **60** ausgehend von *rac-47a*.

Äq. 40	Base	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
0.75	2.50 Äq. KOH	Toluol-DMSO (4:1)	RT	19	-
0.52	2.50 Äq. NaH	DMF	RT	19	-
1.10	1.50 Äq. NaH	DMF	RT	18	-
0.50	2.00 Äq. NaH	DMF	100	48	-

Zur Darstellung des disubstituierten Produktes *rac-47a* wurde das 1,10-Dibromdecan (**40**) und gepulvertes Kaliumhydroxid in den entsprechenden Konzentrationen der gesamten Reaktionslösung 0.4 M, 0.3 M und 1.0 M in einer Toluol-DMSO (4:1) Lösung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Auf diese Weise gelang es allerdings nicht, das entsprechende Produkt darzustellen.

Weitere Versuche zur Darstellung eines mono- oder disubstituierten Produktes mit Natriumhydrid als Base in absolutem DMF lieferten nicht das gewünschte Ergebnis. In allen Fällen konnte das Ausgangsmaterial *rac-47a* in guten Ausbeuten isoliert werden. Da sich schon zuvor Reaktionen in Anwesenheit der perfluorierten Seitenkette als schwierig erwiesen

haben, wurde versucht diese erst nach der Veretherung einzuführen und dann zu entschützen, um **61** zu erhalten (Schema 21).



Schema 21: Darstellung der durchgeführten Synthese von **61**. **62**, **60** und **61** sollten als Gemisch von Diastereomeren erhalten werden, allerdings wurde nach Analytik nur ein einheitliches Produkt erhalten, welches durch die gezeigte Strukturformel repräsentiert wird.

Dazu wurde *rac*-**33** in absolutem DMF gelöst, mit 3 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und das Reaktionsgemisch für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden dann 0.5 Äq. 1,10-Dibromdecan (**40**) zugegeben und für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC konnte **62** in einer Ausbeute von 42 % isoliert werden. Da als Ausgangsmaterial für diese Reaktion ein Racemat eingesetzt wurde, war nach statistischen Überlegungen die Bildung von Diastereomeren zu erwarten. Ein ¹H NMR der Produkte zeigte wider Erwarten ein einheitliches, symmetrisches Spektrum. Dies könnte an der langen Seitenkette zwischen den beiden Inositkopfguppen liegen.

62 wurde zur Einführung der perfluorierten Seitenkette in *tert*-Butanol gelöst, mit 8.0 Äq. Perfluorhexyliodid, 0.6 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 8.4 Äq. Ethanolamin versetzt und unter Lichtausschluss für 25 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde dann aufgearbeitet und mittels FSC aufgereinigt. Dabei war die Trennung von Edukt, Produkt und anderen Nebenprodukten sehr schwierig. Es wurden lediglich 31 % Ausbeute von reinem **60** isoliert, allerdings dürfte der tatsächliche Umsatz der Reaktion nach ¹H NMR des Rohproduktes höher liegen.

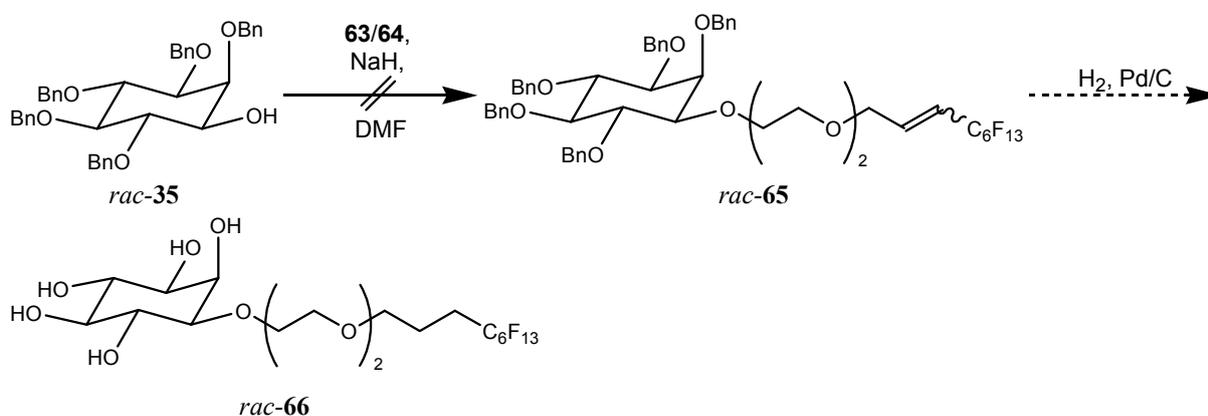
Zur Entschützung wurde **60** mit 0.8 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in Methanol und Ethylacetat (4:1) zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für vier Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. **61** wurde in 60 %iger Ausbeute nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC erhalten. Bei der Untersuchungen

der Substanz im Polarisationsmikroskop zeigte sich, dass **61** keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzt. Im Vergleich mit anderen flüssigkristallinen Systemen vergleichbarer Struktur^[77], ist die Alkylkette zwischen den Kopfgruppen mit zehn Kohlenstoffatomen eventuell zu lang und zu flexibel um flüssigkristalline Phasen zu bilden.

Die Darstellung von **61** gelang ausgehend von *myo*-Inosit (**5**) in sieben Stufen in einer Gesamtausbeute von 5 %.

3.1.5. Synthese von teilfluorierten *myo*-Inositalkylethern mit Ethylenglykollinker

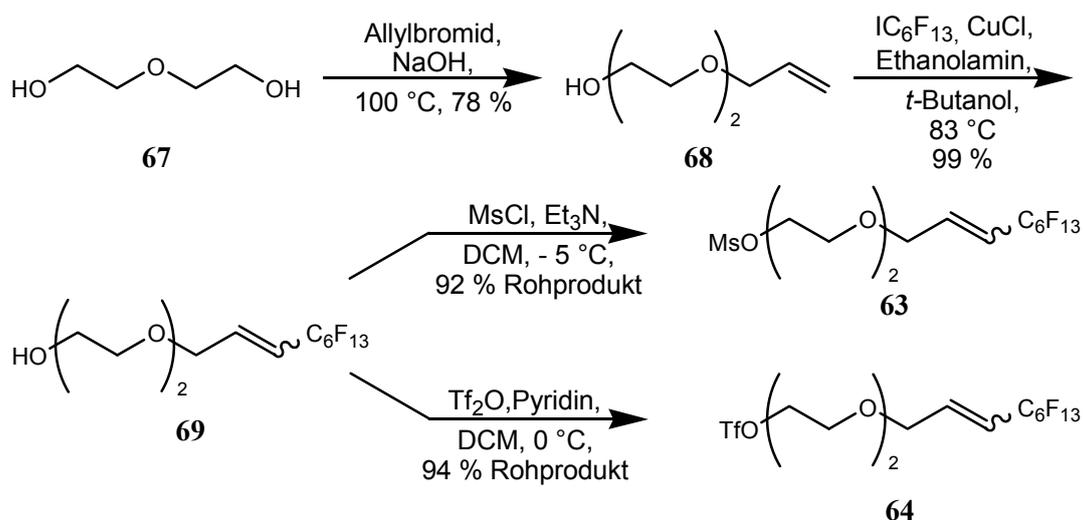
Durch physikalische Messungen der Oberflächenaktivität wurde ermittelt, dass die teilfluorierten Ether vom Typ *rac*-**3** im wässrigen Medium nur eine geringe Löslichkeit besitzen (Kapitel 3.2.3.). Zur Lösung dieses Problems sollte daher die Hydrophilie dieser Moleküle durch Einführung eines Ethylenglykollinkers erhöht werden, wie dies in parallelen Arbeiten^[47] unserer Gruppe erfolgreich vorgenommen wurde. Die anvisierte Synthese ist in Schema 22 gezeigt. Es wurde als erstes eine konvergente Synthese angestrebt, bei der die Seitenkette dargestellt (Schema 23) und anschließend mit dem Alkohol *rac*-**35** verethert werden sollte. Nach Entschützung sollte dann das Pentol *rac*-**66** erhalten werden.



Schema 22: Geplante Synthese des Pentols *rac*-**66**.

Zur Synthese der Seitenkette (Schema 23) wurde Diethylenglykol (**67**) analog zur Literatur^[78] monoverethert. Dazu wurden 10 Äq. Diethylenglykol (**67**) und 1 Äq. 50 %iger NaOH Lösung zunächst für eine halbe Stunde bei 100 °C gerührt und dann mit 1 Äq. Allylbromid versetzt. Bei dieser Temperatur wurde für 24 Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung wurde Diethylenglykolmonoallylether (**68**) in einer Ausbeute von 85 % erhalten.

Die Einführung des perfluorierten Teilstücks erfolgte über die in Schema 15 gezeigte Additions- und Eliminierungsreaktion. Dazu wurden **68**, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid, 4.0 Äq. Perfluorhexyliodid und 4.2 Äq. destilliertes Ethanolamin in *tert*-Butanol bei 83 °C für 24 Stunden unter Lichtausschluss umgesetzt. Das gewünschte Produkt **69** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 99 % erhalten.



Schema 23: Darstellung von **63** bzw. **64** zur Veretherung mit *rac*-**35**.

Die darauf folgende Mesylierung erfolgte unter Anwendung von Standardverfahren, indem **69** in absolutem Dichlormethan gelöst, mit 1.54 Äq. Triethylamin versetzt und auf -5 °C gekühlt wurde. Dann wurden innerhalb von 10 Minuten 1.08 Äq. Methansulfonylchlorid zugegeben und für 40 Minuten bei -5 °C weitergerührt. Nach Aufarbeitung wurden 92 % Ausbeute von **63** erhalten. ¹H NMR-Spektroskopie zeigte keine Verunreinigungen, so dass **63** ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Das Triflat **64** wurde ebenso mittels Standardverfahren hergestellt. Dazu wurde **69** mit 1 Äq. destilliertem Pyridin in absolutem Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C wurden dann unter starkem Rühren innerhalb von 45 Minuten 1.15 Äq. Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in ebenfalls absolutem Dichlormethan, zugetropft. **64** wurde nach Aufarbeitung in 94 % Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

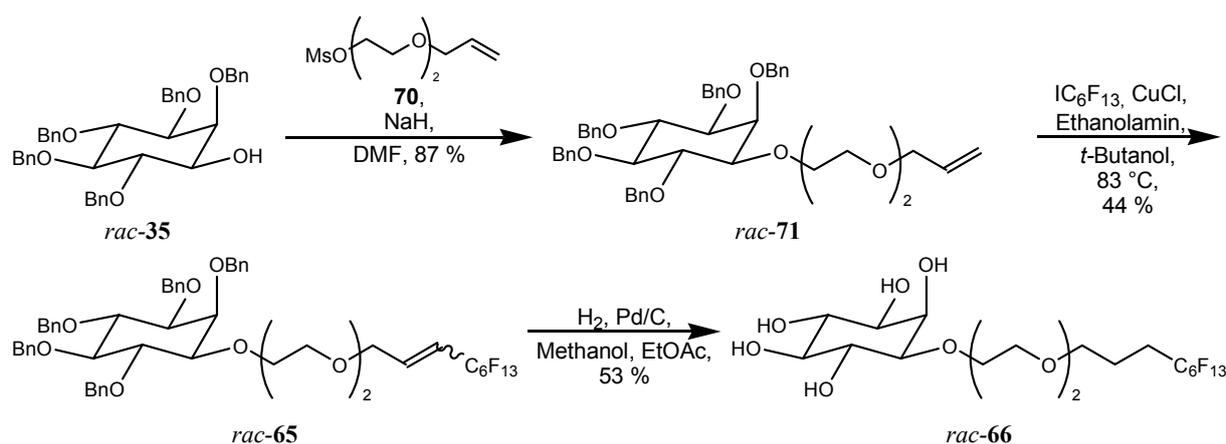
Die Veretherung zu *rac*-**65** konnte unter den in Tabelle 11 zusammengefassten Bedingungen nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Tabelle 11: Versuche zur Veretherung von *rac*-**35** mit dem Mesylat **63** bzw. Triflat **64**.

Reagenzien	Base	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
1.5 Äq. 63	1.5 Äq. NaH	DMF	130	36	-
1.5 Äq. 63	3 Äq. NaH	DMF	160	48	-
1.5 Äq. 63	3 Äq. NaH	DMF	RT	96	-
0.8 Äq. 64	3 Äq. NaH	DMF	RT	24	-
1.2 Äq. 63	50 Äq. KOH	Toluol	110	19	-
1.2 Äq. 63 , 0.05 Äq. Bu ₄ NI	1.5 Äq. NaH	THF	64	96	-

Bei den Reaktionen wurde der zu deprotonierende Alkohol im Lösungsmittel gelöst und mit Natriumhydrid für zwei bis drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Mesylat **63** bzw. Triflat **64** zugesetzt wurde. Nach Aufarbeitung konnten neben nicht identifizierbaren Nebenprodukten in der Regel der Alkohol *rac-35*, etwas Mesylat **63** bzw. Triflat **64** und der hydrolysierte Alkohol **69** reisoliert werden. Möglicherweise sind das Mesylat **63** bzw. Triflat **64** zu unlöslich oder aber liegen bereits als Tensid vor und formen Micellen, die eine Reaktion unterbinden. Variationen des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen konnten das Resultat nicht beeinflussen, weshalb die Synthesestrategie überarbeitet werden musste. Das Ergebnis ist in Schema 24 dargestellt.

Die Seitenkette sollte nun ohne den fluorierten Rest durch Veretherung zu *rac-71* eingeführt werden und dann in einem zweiten Schritt mittels Perfluorhexyliodid durch die Additions/Eliminierungsreaktion die Kettenverlängerung durchgeführt werden. Entsprechende Entschützung von *rac-65* sollte dann das Pentol *rac-66* liefern.



Schema 24: Synthese des Pentols *rac-66*.

Zur Veretherung wurde *rac-35* in absolutem DMF gelöst und mit 1.5 Äq Natriumhydrid (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt. Nachdem für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden 1.2 Äq. des Mesylats **70**^[79], der aus Diethylenglykolmonoallylether (**68**) synthetisiert wurde, zugegeben und für 19 Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC wurden 87 % Ausbeute der Vorstufe *rac-71* erhalten.

Die folgende Einführung des fluorierten Restes gelang dadurch, dass *rac-71*, 4 Äq. Perfluorhexyliodid, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 4.2 Äq. destilliertes Ethanolamin in *tert*-Butanol unter Lichtausschluss für 25 Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung ergaben 44 % von *rac-65*. Der Umsatz bei dieser Reaktion ist höher, allerdings liegen die Retentionsfaktoren (R_f) von Edukt und Produkt

sehr dicht beieinander ($\Delta R_f \sim 0.01$), was eine vollständige Abtrennung von *rac-65* erschwerte.

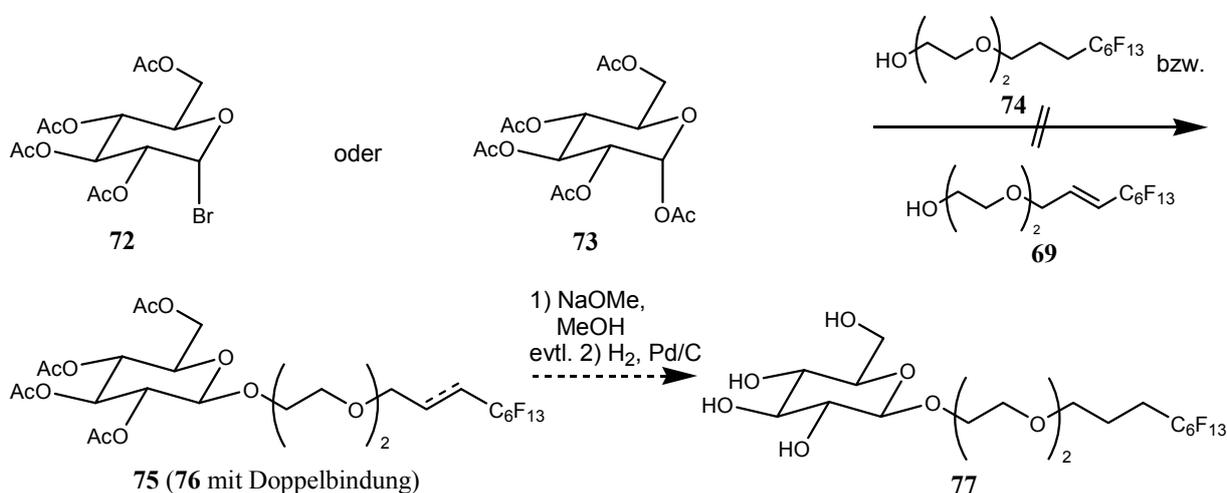
Die Spaltung der Benzylether und Entfernung der Doppelbindung erfolgte, indem *rac-65* mit 0.7 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in Methanol mit Argon entgast und für vier Tage bei neun bar Wasserstoffdruck hydriert wurde. 53 % Ausbeute wurden nach Aufreinigung und FSC von *rac-66* isoliert.

Auf diese Weise konnte *rac-66* in zehn linearen Stufen mit einer Gesamtausbeute von 9 % dargestellt werden. Es gelang im Rahmen dieser Arbeit 600 mg der Endstufe für physikochemische Untersuchungen zu synthetisieren. Die flüssigkristallinen Eigenschaften und die Ergebnisse der Untersuchungen in wässrigen Systemen von *rac-66* sind in Kapitel 3.2.4. beschrieben.

3.1.6. Synthese von teilfluorierten Glucopyranosidethern mit Ethylenglykollinker

Um einen Vergleich der Hydrophilie der Kopfgruppen zwischen Glucose und *myo*-Inosit (**5**) zu erhalten, sollte die zu *rac*-**66** analoge Glucoseverbindung **77** dargestellt werden. Glucoseverbindungen mit einem ähnlichen Aufbau werden in zwei Patenten^[80] erwähnt, allerdings wird in beiden die Substanz **77** selber nicht aufgeführt.

Es war geplant, dass zunächst die Seitenkette **74** bzw. **69** aufgebaut wird und dann in einer Koenigs-Knorr Reaktion mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) oder 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosid (**73**) zu **75** umgesetzt wird. Nach Entschützung und eventuell Hydrierung sollte dann **77** erhalten werden (Schema 25).



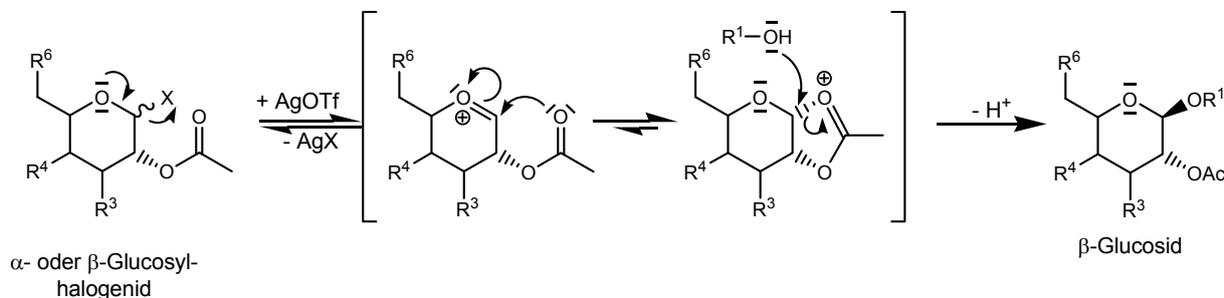
Schema 25: Geplante Synthese von **77**.

Koenigs-Knorr Reaktion

Bereits 1901 stellten W. Koenigs und E. Knorr unter denen nach ihnen benannten Reaktionsbedingungen β -D-*O*-Methylglucosid dar.^[81] In der Regel wird für die Koenigs-Knorr Reaktion ein Coaktivator oder Katalysator zugesetzt, meist ein Silber- oder Quecksilbersalz, das in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst wird. Nebenprodukte werden durch den Zusatz einer Base z.B. Ag_2CO_3 abgefangen. Die Reaktion läuft mit hoher Regioselektivität, da ausschließlich die anomere C-1 Position angegriffen wird, und hoher Diastereoselektivität ab.

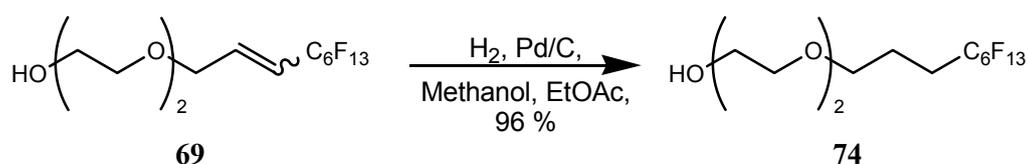
So wird aufgrund des anomeren Effekts, sofern kein Nachbargruppeneffekt vorliegt, bevorzugt das α -*O*-Glucosid gebildet. Das β -*O*-Glucosid wird bevorzugt dann gebildet, wenn von einem α -Glucopyranosylhalogenid ausgegangen wird, bei dem ein Nachbargruppeneffekt

vorliegt, z.B. wenn an der 2-Position eine Acetylgruppe ist. Dann läuft der nukleophile Angriff über einen S_N2-Mechanismus ab und es bildet sich diastereoselektiv das β-Glucopyranosid (Schema 26).



Schema 26: Glycosidierung unter Beteiligung des Nachbargruppeneffekts.

Zum Aufbau der Seitenkette wurde **69** (Schema 23) als Ausgangsmaterial gewählt, welches dann noch hydriert werden musste. Dazu wurde **69** in Methanol gelöst und mit 0.3 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) zunächst mit Argon entgast und dann für vier Tage bei neun bar Wasserstoffdruck hydriert. Dabei wurden 96 % Ausbeute von **74** erhalten (Schema 27). Da diese Verbindung selber schon ein CO₂-Phil mit einer hydrophilen Diethylenglykol Kopfgruppe darstellt, wurden ca. 500 mg für physikochemische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Untersuchungen der Oberflächenaktivität solcher Systeme wurden bereits durchgeführt.^[82] Dieses Amphiphil konnte in drei Stufen ausgehend von Diethylenglykol (**67**) in einer Gesamtausbeute von 74 % dargestellt werden.



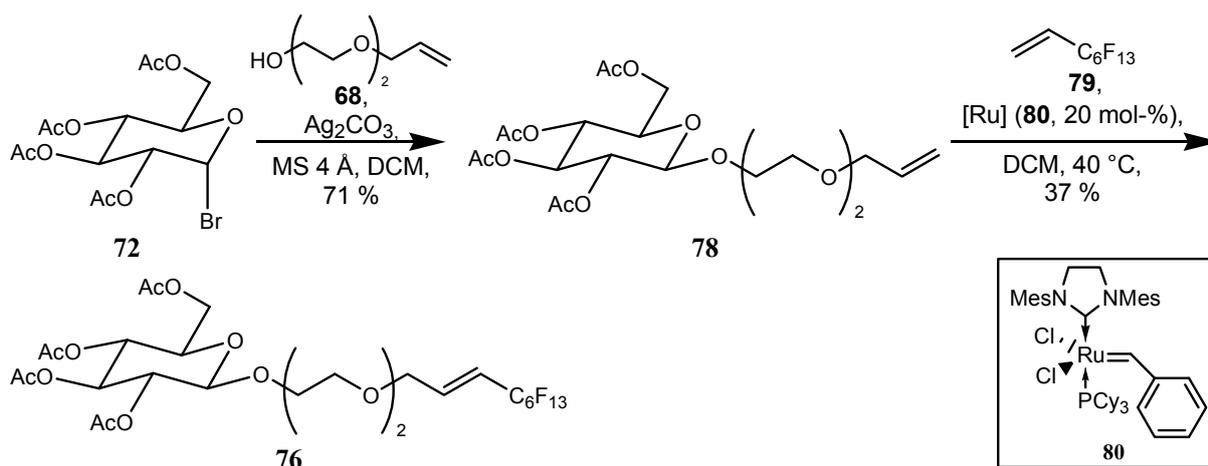
Schema 27: Hydrierung von **69**.

Die Koenigs-Knorr Reaktion wurde mit **69** bzw. **74** durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass die Reaktion mit Toluol als Lösungsmittel nicht ablief, so dass jeweils nach Aufarbeitung die beiden Edukte reisoliert wurden. Da vermutet wurde, dass der amphiphile Charakter oder die schlechte Löslichkeit von **69** bzw. **74** die Reaktion verhindern, wurde die Reaktion in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Durch Verwendung von BF₃·Et₂O und 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-α-D-glucopyranosid (**73**) wurde ebenfalls versucht das Glucosid **76** zu erhalten. Allerdings wurde bei allen Versuchen nur die beiden Edukte isoliert.

Tabelle 12: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Glucosid **76** bzw. **75**.

Reagenzien	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
0.65 Äq. 72 , 1.0 Äq. 69 , 0.68 Äq. Ag ₂ CO ₃	Toluol	RT	21	reisoliert 72 und 69
1.1 Äq. 72 , 1.0 Äq. 69 , 1.11 Äq. Ag ₂ CO ₃	Toluol	RT	96	reisoliert 72 und 69
1.04 Äq. 72 , 1.0 Äq. 74 , 1.5 Äq. Ag ₂ CO ₃ , 4 Å MS	DCM	RT	24	reisoliert 72 und 74
1.0 Äq. 73 , 1.5 Äq. 69 , 5.00 Äq. BF ₃ ·Et ₂ O	DCM	RT	36	reisoliert 72 und 69

Da die Darstellung des Glucosid **75** auf diese Weise nicht gelang, wurde zunächst die Seitenkette ohne den perfluorierten Rest durch eine Koenigs-Knorr Reaktion eingeführt (Schema 28).

**Schema 28:** Einführung der Seitenkette zu **76**.

Dazu wurden 1.04 Äq. 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) unter Schutzgas in absolutem Dichlormethan gelöst, mit 1.0 Äq. **68**, 1.5 Äq. Ag₂CO₃ und 4 Å Molsieb versetzt und unter Lichtausschluss für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wurden 71 % Ausbeute von **78** erhalten. Aus der Literatur ist eine Vorschrift^[83] zur Darstellung von **78** bekannt, allerdings beträgt dabei die Ausbeute lediglich 60 %.

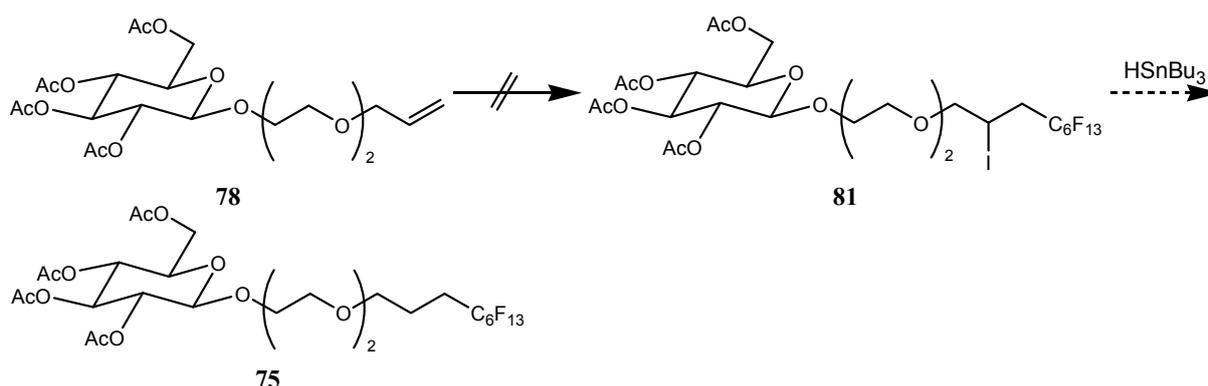
Der perfluorierte Teil sollte zunächst durch die Kupfer(I)-katalysierte radikalische Addition mit anschließender Eliminierung (Schema 15) eingeführt werden. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Kupfer(I)-katalysierte radikalische Addition und Eliminierung zu **76**.

Äq. IC ₆ F ₁₃	Äq. CuCl	Äq. Ethanolamine	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
4.0	0.3	4.2	<i>tert</i> -Butanol	83	24	Spuren von 76
4.0	0.3	4.2	<i>tert</i> -Butanol	83	12	5 %

Nach Aufarbeitung zeigte sich, dass das gewünschte Produkt nur in sehr geringer Ausbeute gebildet wurde und nur wenig der beiden Ausgangssubstanzen isoliert werden konnte. Bei den anderen isolierten Substanzen handelte es sich um nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte.

Unter anderen Reaktionsbedingungen sollte nur die Addition durchgeführt werden und in einem neuen Folgeschritt z.B. mittels HS₃SnBu₃ sollte das Iod entfernt werden (Schema 29).

**Schema 29:** Geplante Synthese zu **75** durch Addition des perfluorierten Rests.

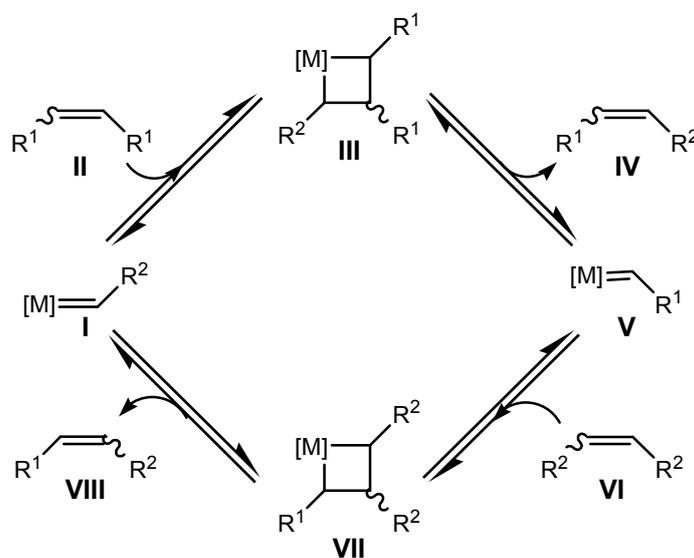
Es wurde versucht bei der Kupfer(I)-katalysierten radikalischen Additions/Eliminierungsreaktion ohne Zugabe der Base nur die Addition zu erreichen, was allerdings nicht zur gewünschten Reaktion führte. Auch eine durch AIBN initiierte radikalische Addition, bei der jeweils nach einer Stunde 0.5 Äq. AIBN zugefügt wurde, führte nicht zu dem gewünschten Produkt sondern nur zu Zersetzungsprodukten. Eine durch Pd(PPh₃)₄ katalysierte Addition ergab nur 4 % Ausbeute des gewünschten Produktes. Das Ergebnis konnte nicht reproduziert werden (Tabelle 14). Ein anderer Ansatz zur Darstellung von **76** war die fluoridierte Seitenkette mittels Metathese einzuführen (Schema 28).

Tabelle 14: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur versuchten Additionsreaktion zu **81**.

Reagenzien	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
0.3 Äq. CuCl, 4 Äq IC ₆ F ₁₃	<i>tert</i> -Butanol	83 °C	20 h	-
1 Äq. IC ₆ F ₁₃ , 3 × 0.5 Äq. AIBN	-	75 °C	27 h	-
0.75 mol% Pd(PPh ₃) ₄ , 1 Äq. IC ₆ F ₁₃	THF	RT	2 h	-
0.75 mol% Pd(PPh ₃) ₄ , 1 Äq. IC ₆ F ₁₃	THF	RT	24 h	4 %
0.75 mol% Pd(PPh ₃) ₄ , 1 Äq. IC ₆ F ₁₃	THF	RT	24 h	-

Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese hat sich zu einer der wichtigsten katalytischen Methoden der organischen Chemie entwickelt. Im Jahr 2005 wurde Robert Grubbs, Richard R. Schrock und Yves Chauvin für ihre Arbeiten zur Chemie der reaktiven Metallcarben-Komplexe und deren Anwendung in der katalytischen Olefin-Metathese der Nobelpreis für Chemie zuerkannt. Die Olefin Metathese erlaubt eine breite Anwendung und besitzt eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen unter milden Reaktionsbedingungen. Von den verschiedenen Varianten der Metathese finden vor allem die Ringschlußmetathese (RCM), die Ringumlagerungsmetathese (RRM), die Ringöffnungsmetathese (ROM), die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), die Kreuzmetathese (CM) und die En-In-Metathese breite Anwendung in der organischen Synthese. Zu diesen Themen gibt es eine Vielzahl an Übersichtsartikeln.^[84]

**Abbildung 18:** Mechanismus der Olefin-Metathese.

Der allgemeine Mechanismus der Katalyse durch Metallcarbene vom Schrock Typ wurde von Chauvin^[85] vorgeschlagen. Ein allgemeines mechanistisches Schema für die Kreuzmetathese ist in Abbildung 18 gezeigt. Zunächst wird im ersten Reaktionsschritt ausgehend vom Metallcarben **I**, welches sich im ersten Turnover gebildet hat, in einer [2+2]-Cycloaddition mit dem Olefin **II** das Metallcyclobutan **III** gebildet. Dieses zerfällt zum Olefin **IV** und dem Metallcarben **V** mit dem Rest R¹. In gleicher Weise reagiert nun **V** mit dem Olefin **VI** über **VII** zu dem Olefin **VIII** und dem Metallcarben **I**, welches nun den Katalysezyklus von vorn beginnen kann. Da es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird die Produktverteilung durch den thermodynamisch günstigsten Endzustand bestimmt, sofern nicht eines der Produkte als Gas aus dem Reaktionsgemisch entweicht.

In Abbildung 19 sind die drei „Generationen“ von Grubbs-Katalysatoren gezeigt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. **82** ist der ursprünglich entwickelte „Grubbs-I-Katalysator“. In der Mitte ist der etwas stabilere und aktivere „Grubbs-II-Katalysator“ **80** mit einem *N*-heterocyclischen Carben (NHC) als Ligand und rechts der phosphinfreie „Grubbs-Hoveyda-Katalysator“ **83** gezeigt.

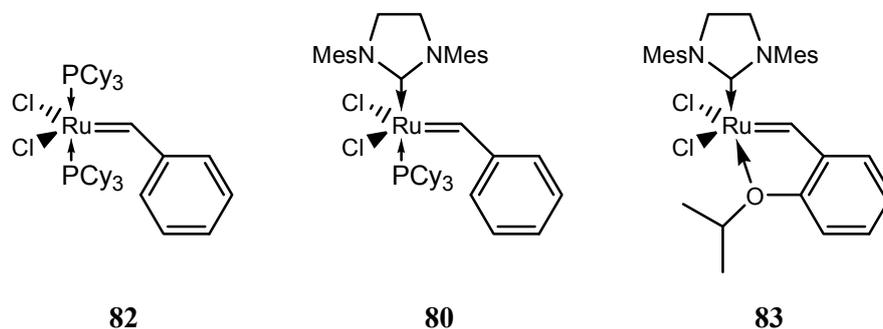


Abbildung 19: Ruthenium-Carben Katalysatoren.

Ein Problem der Metathese besteht in der Entfernung der rutheniumhaltigen Nebenprodukte^[86], die nur schwer durch Säulenchromatographie abtrennbar sind, jedoch unerwünschte Nebenreaktionen katalysieren wie z.B. Isomerisierungen. Ein Ansatz, der in dieser Arbeit verwendet und ursprünglich für den „Grubbs-I-Katalysator“ **82** entwickelt wurde, ist die Verwendung des wasserlöslichen Liganden Tris(hydroxymethyl)phosphan.^[87] Durch eine einfache Zweiphasenextraktion kann der Rutheniumgehalt stark gesenkt werden. Der Nachteil liegt allerdings in dem großen Überschuss des verwendeten Reagenz, dessen mäßiger Lagerbeständigkeit und den hohen Kosten.

Die in Abbildung 19 gezeigten Ruthenium-Carben Katalysatoren wurden für die Synthese von **76** getestet. Nach unserer Kenntnis gibt es nur ein Beispiel^[88] einer Metathese mit einem Kohlenhydrat und einem Perfluoralken, bei dem eine Ausbeute von nur 27 % erzielt wurde. Diese Bedingungen sollten auf das Substrat **78** angewendet werden. Dazu wurde **78** in trockenem Dichlormethan gelöst, mit 13 Äq. 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen (**79**) und mit 20 mol-% des entsprechenden Katalysators zum Rückfluss erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Als bester Katalysator erwies sich der „Grubbs-II-Katalysator“ **80**, mit dem das gewünschte Produkt zumindest in 37 % Ausbeute isoliert werden konnte, wobei ausschließlich die *E*-konfigurierte Doppelbindung erhalten wurde.

Tabelle 15: Ergebnisse der durchgeführten Olefin-Metathese.

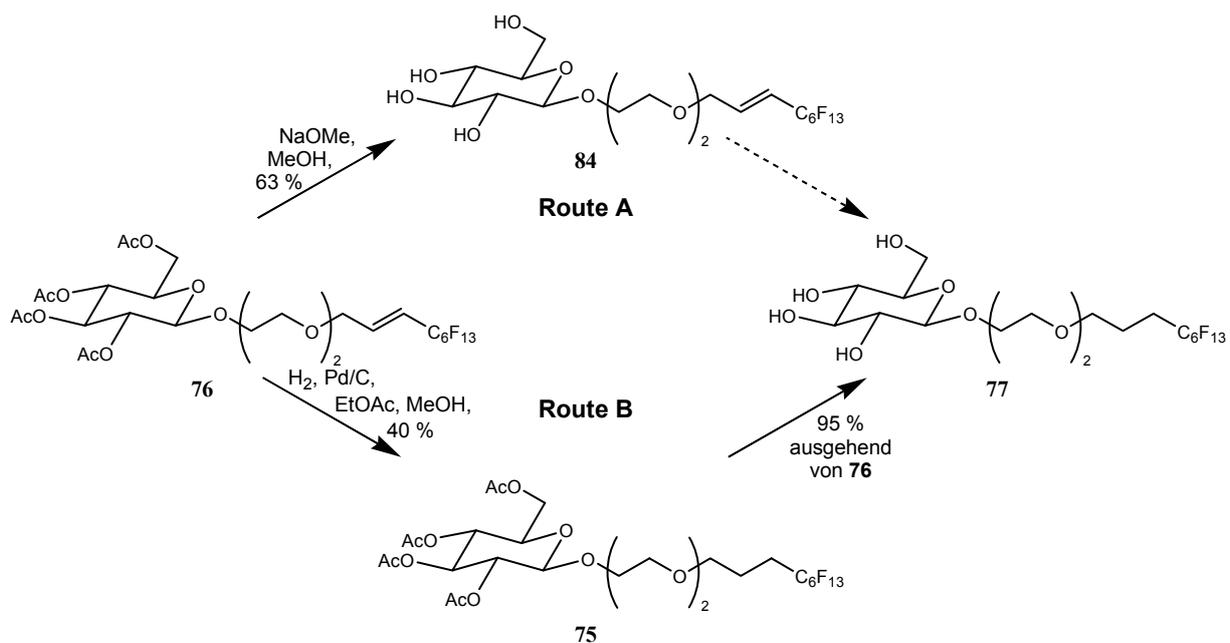
Katalysator	Äq. 79	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit	Ausbeute
0.2 Äq. 83	13	DCM	40	7 d	5 %
0.2 Äq. 83	13	DCM	40	10 d	Zersetzung
0.2 Äq. 83	13	DCM	40	24 h	11 %
0.2 Äq. 83	13	DCM	40	2 d	15 %
0.2 Äq. 82	13	DCM	40	1 d	5 %
0.2 Äq. 80	13	DCM	40	36 h	37 %

Die Entschützung ist auf zwei in Schema 30 dargestellten Wegen möglich. Dabei wurde Route A und Route B vorab in kleinem Maßstab getestet.

Die Entschützung nach Route A erfolgte, indem **76** in absolutem Methanol gelöst und mit 0.5 Äq. NaOMe versetzt wurde. **84** konnte in einer Ausbeute von 63 % erhalten werden. Der zweite Schritt wurde aufgrund der geringen Menge an **84** und da Route B interessanter erschien nicht durchgeführt.

Die Route B wurde bevorzugt, da nur einmal ein Tetrol aufzureinigen ist. Dazu wurde **76** in Methanol und Ethylacetat (3:1) gelöst, mit 0.2 Äq. Pd/C (10 % Palladium auf Aktivkohle) versetzt und für vier Tage bei acht bar Wasserstoffdruck hydriert. Bei der Durchführung einer Testreaktion in kleinem Maßstab wurden 40 % von **75** isoliert.

Bei Wiederholung des Versuchs in einem größeren Maßstab zeigte die Analytik des erhaltenen Produktes, dass nicht die geschützte Zwischenstufe **75**, sondern bereits das gewünschte Tetrol **77** erhalten wurde. **77** wurde in einer Ausbeute von 95 % isoliert. Dies könnte an Spuren von Essigsäure im verwendeten Ethylacetat gelegen haben, die wiederum die Esterhydrolyse katalysiert haben.



Schema 30: Darstellung der beiden möglichen Routen zur Synthese von **77**. Die Ausbeute von 95 % für die Darstellung von **77** bezieht sich auf eine Hydrierung nach Route B bei der direkt entschützt wurde.

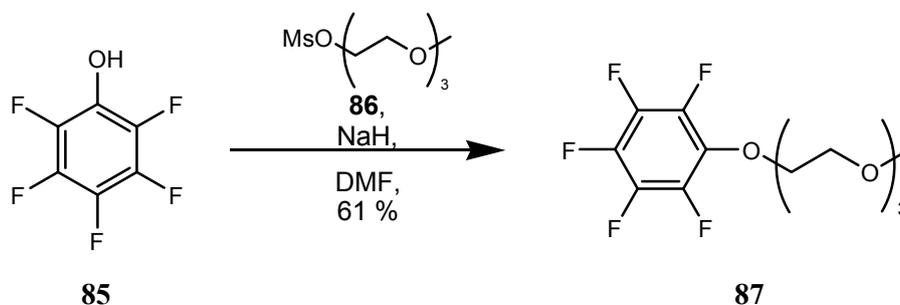
Somit gelang die Synthese von **77** in einer Gesamtausbeute von 25 %. Die Flüssigkristalluntersuchungen dieser Substanz sind in Kapitel 3.2.5. zusammengefasst.

3.1.7. Synthese von Amphiphilen mit Pentafluorphenol als CO₂-philer Gruppe

Zum Vergleich der CO₂-Philie von den starren, perfluorierten Alkylseitenketten mit dem kleineren Pentafluorphenol sollten **87** als erstes einfaches Testmolekül, **90** und **92** dargestellt werden.

3.1.7.1. Synthese von 1-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,5,6-pentafluorphenol (**87**)

Die Synthese von **87** (Schema 31) sollte möglichst einfach sein, da es als Testsubstanz für die CO₂-Philie der Pentafluorphenolgruppe dienen soll.



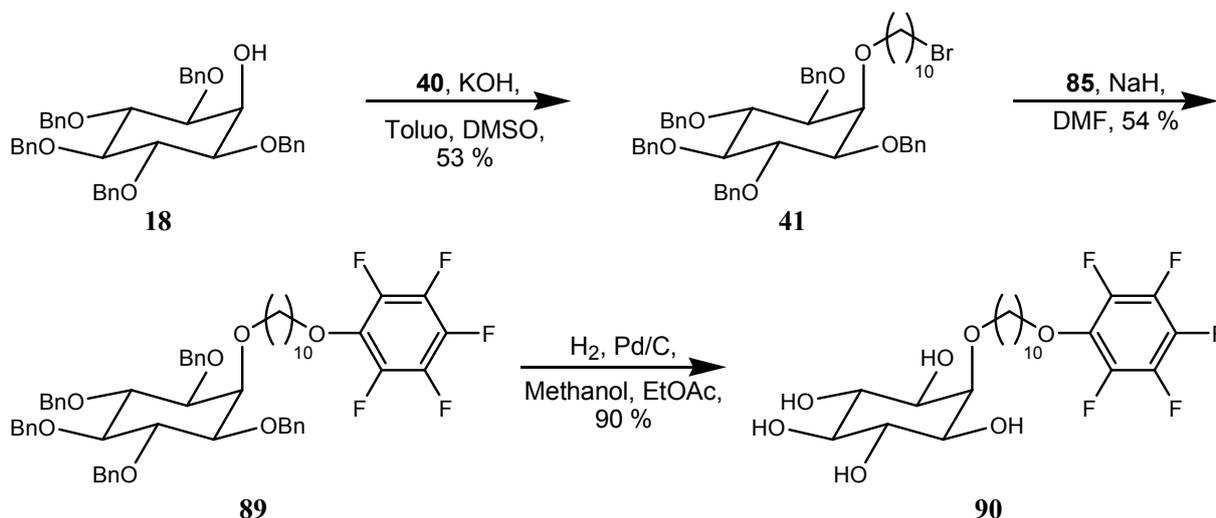
Schema 31: Veretherung von Pentafluorphenol (**85**) und dem Mesylat **86**.

Zunächst wurde von kommerziell erhältlichem Triethylenglykolmonomethylether (**88**) ausgehend das entsprechende Mesylat **86** unter Standardverfahren^[89] hergestellt und in 95 % Ausbeute als Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Zur Veretherung wurde Pentafluorphenol (**85**) in absolutem DMF gelöst, mit 1.3 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 1.5 Äq. des Mesylats **86** zugegeben und für zwölf Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC wurden 61 % des gewünschten Produkts **87** erhalten.

3.1.7.2. Synthese von 2-*O*-[10'-(2'',3'',4'',5'',6''-Pentafluorphenol)-decyloxy]-*myo*-inosit (90)

Zur Synthese von **90** sollte **41** mit Pentafluorphenol (**85**) verethert und die Schutzgruppen anschließend durch Hydrierung entfernt werden (Schema 32).



Schema 32: Synthese von **90**.

Die Synthese von **41** ist in Kapitel 3.1.2.2. beschrieben.

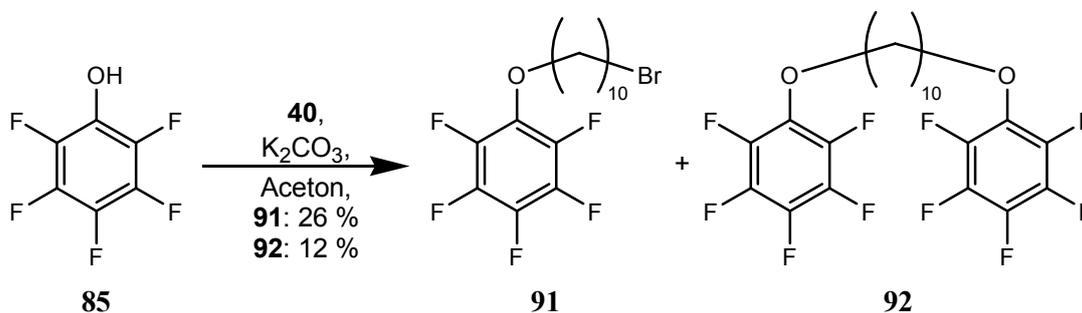
Bei der Veretherung wurden 3.0 Äq. Pentafluorphenol (**85**) unter Schutzgas in absolutem DMF gelöst, mit 3.3 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde **41** zugesetzt und für zwölf Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung und flashsäulenchromatographischer Aufreinigung wurden 54 % Ausbeute von **89** erhalten.

89 wurde mit 0.2 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in Methanol und Ethylacetat für acht Tage bei neun bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach Aufarbeitung wurde **90** in einer Ausbeute von 90 % erhalten. Die Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften sind in Kapitel 3.2.7. zusammengefasst.

3.1.7.3. Synthese 1,10-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorphenyl-1'-yloxy)decan (92)

Zur Synthese von **89** (Kapitel 3.1.7.2.) sollte zuerst die Seitenkette **91** dargestellt werden (Schema 33). Bei der Reaktion wurde das Bolaamphiphil **92** erhalten, welches ebenfalls als CO₂-Phil mit Pentafluorphenol verwendet werden könnte. Pentafluorphenol (**85**) wurde mit 1.95 Äq. 1,10-Dibromdecan (**40**) und 1.01 Äq. K₂CO₃ in Aceton für 72 Stunden zum

Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC konnten 26 % Ausbeute von **91** und 12 % von **92** erhalten werden.



Schema 33: Darstellung von **91** und **92**.

Durch Verwendung von 0.5 Äq. 1,10-Dibromdecan (**40**) sollte die Ausbeute von **92** noch gesteigert werden können.

91 wurde nicht zur Veretherung mit **18** verwendet, da sich bei einigen anderen Veretherungen gezeigt hatte, dass diese in Gegenwart eines perfluorierten Rests in der Seitenkette nur schlecht ablaufen.

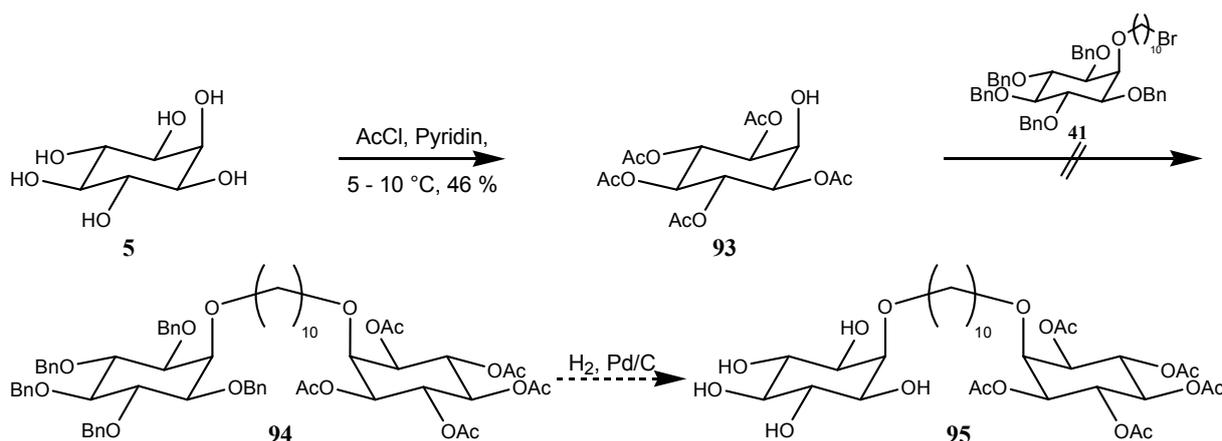
Kürzerkettige Derivate von **92** wurden in der Literatur^[90] als Dotierungssubstanz für Flüssigkristalldisplays untersucht.

3.1.8. Synthese von Amphiphilen mit Acetatgruppen als CO₂-philer Gruppe

Da perfluorierte Verbindungen verhältnismäßig teuer sind, sollten als weitere CO₂-phile Gruppen Kohlenhydratacetate untersucht werden. Daher sollte die Zielverbindungen **95** und **104** mit Inosit als hydrophiler Kopfgruppe bzw. **107** und *rac*-**110** mit Triethylenglykol als hydrophiler Kopfgruppe realisiert werden.

3.1.8.1. Versuche zur Synthese von 1-(1',2',3',4',5',6'-Penta-*O*-acetyl-*myo*-inosit-2'-*O*-yl)-10-(*myo*-inosit-2''-*O*-yl)-decandiyl (**95**)

Um die Bildung von Diastereomeren bei der Verknüpfung von zwei Inositen zu vermeiden, sollten als Ausgangsmaterialien die *meso*-Verbindungen **93** und **18** verwendet werden. Dazu sollte zunächst das Pentaacetat **93** mit **41**, welches ausgehend von **18** dargestellt wurde, verethert und anschließend zu **95** hydriert werden (Schema 34).



Schema 34: Synthese von **95** mittels des Pentaacetats **93**.

Das 1,3,4,5,6-Penta-*O*-acetyl-*myo*-Inosit (**93**) wurde über eine literaturbekannte Einstufensynthese^[91] dargestellt. Dazu wurde *myo*-Inosit (**5**) in absolutem Pyridin suspendiert und bei 5 - 10 °C innerhalb von 30 Minuten mit 5.0 Äq. Acetylchlorid versetzt, wobei sich die Suspension leicht gelb färbt. Es war wichtig, dass die Temperatur von 5 - 10 °C eingehalten wurde, da eine höhere Temperatur zur Zersetzung und damit zu wesentlich schlechteren Ausbeuten von nur ca. 10 % führt. Bei einer niedrigeren Temperatur startet die Acetylierung nur schlecht und es entstehen zu hohe Konzentrationen an Acetylchlorid in der Lösung, was ebenfalls zur Zersetzung führt. Nach beendeter Zugabe wurde noch für sechs Stunden bei 50 – 55 °C weitergerührt und dann aufgearbeitet. Dabei wurde **93** in einer Ausbeute von 56 %

(Lit.^[91]: 63 – 89 %) erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.

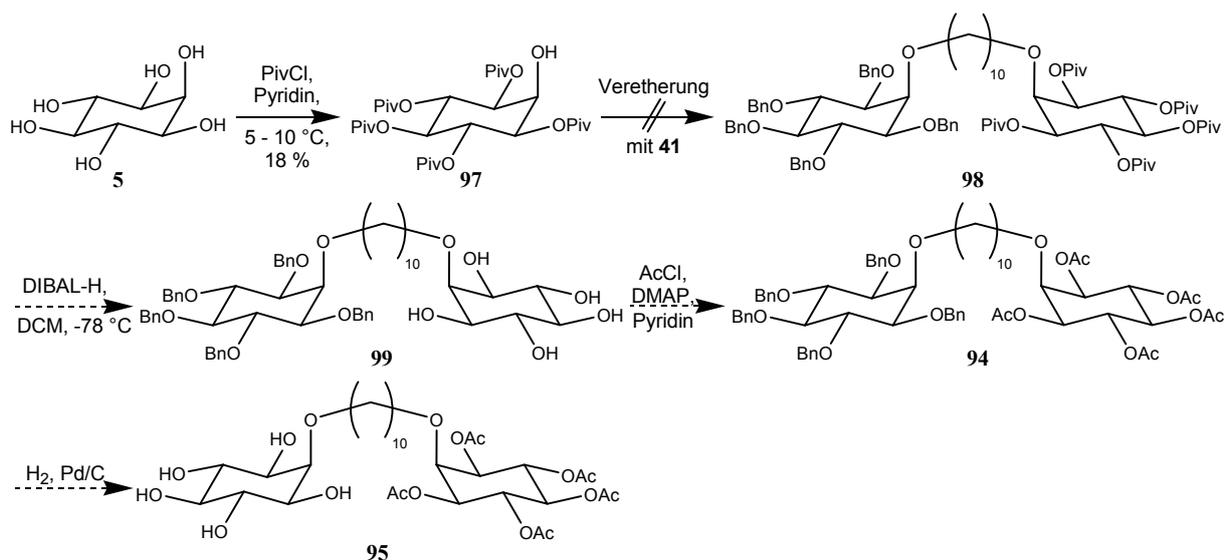
Die Veretherung sollte zunächst getestet werden und wurde daher nicht mit **41**, sondern mit 1-Bromooctan (**96**) untersucht. Dazu wurden die in Tabelle 16 aufgelisteten Ansätze unter Schutzgas bei Raumtemperatur für sechs Stunden gerührt, wobei der Reaktionsfortschritt stündlich per Dünnschichtchromatographie kontrolliert wurde, aber keine Produktbildung zu beobachten war. Das Kaliumiodid wurde zugesetzt, um das 1-Bromooctan (**96**) zusätzlich zu aktivieren. Nach Aufarbeitung wurden die Produkte mittels GC-MS untersucht.

Tabelle 16: Versuche zur Veretherung von **93** mit 1-Bromooctan (**96**).

Reagenzien	Äq. Bromooctan	Base	Lösungsmittel	Ausbeute
93	1.2	1.28 Äq. DBU	DMF	Keine Reaktion
93	1.2	1.1 Äq. DABCO	DCM	Keine Reaktion
93	1.2	1 Äq. NaH (55-65 %)	DMF	Entschützung
93	1.2	1.1 Äq. K ₂ CO ₃	DCM	Entschützung
93	1.2	Pyridin	Pyridin	Keine Reaktion
93 , 1.1 Äq KI	1.2	1.28 Äq. DBU	DMF	Keine Reaktion
93 , 1.1 Äq KI	1.2	1 Äq. NaH (55-65 %)	DMF	Entschützung
93 , 1.1 Äq KI	1.2	1.1 Äq. K ₂ CO ₃	DCM	Entschützung
93 , 1.1 Äq KI	1.2	Pyridin	Pyridin	Keine Reaktion

Es zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen die Reaktion nicht erfolgreich war, da entweder die Schutzgruppen abgespalten wurden, oder die Reaktion nicht ablief. Zwei Testreaktionen mit dem Bromalkan **41**, 1.2 Äq. **93**, 1.28 Äq. frisch destilliertem DBU in absolutem DMF führten ebenfalls zu keiner Reaktion (Raumtemperatur) oder zur Abspaltung der Acetate (100 °C).

Daher wurden die labilen Acetatgruppen durch stabilere Pivalate ersetzt (Schema 35), was allerdings die ursprünglich geplante Synthesesequenz um zwei Stufen verlängerte. Zunächst wurde dazu **97** synthetisiert, das mit **41** verethert werden sollte. Die darauf folgende Entschützung durch Reduktion sollte **99** ergeben, welches dann als Acetat geschützt und nach Hydrierung **95** liefern sollte.



Schema 35: Zweite Synthesestrategie zur Darstellung von **95**.

97 ist eine Verbindung, die in zwei Patenten^[92] erwähnt und von der Firma Interchim in Milligrammengen sogar verkauft, deren Synthese in der Literatur aber nicht diskutiert wird. Die Darstellung von **97** sollte daher möglichst in Analogie zur Synthese von **93** in einer Einstufensynthese durchgeführt werden. *myo*-Inositol (**5**) wurde in absolutem Pyridin suspendiert und bei 5 – 10 °C innerhalb von 30 Minuten mit 5 Äq. Pivaloylchlorid versetzt. Die Temperatur wurde sehr genau eingehalten, da sich dies bei der Synthese von **93** als überaus wichtig herausgestellt hat. Im Anschluss an die Zugabe des Säurechlorids wurde für sechs Stunden bei 50 – 55 °C weitergerührt, aufgearbeitet und eine FSC zur Reinigung durchgeführt. Dabei wurde **97** in einer Ausbeute von 18 % erhalten. Darüber hinaus wurde ein Gemisch der möglichen Tetrapivalate in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Bei den restlichen Fraktionen der FSC handelt es sich vermutlich um Gemische noch niedriger substituierter Produkte. Die Ausbeute an **97** kann wahrscheinlich noch durch Variation der Temperatur oder durch Zusatz von etwas DMAP erhöht werden.

Es wurden verschiedene Experimente zur Veretherung von **97** mit **41** unternommen, deren Ergebnisse in Tabelle 17 zusammengefasst sind.

Es wurden dazu jeweils 1.1 - 1.2 Äq. **97** in absolutem Lösungsmittel gelöst und mit der entsprechenden Base versetzt.

Bei den Experimenten in absolutem DMF wurde **97** gelöst und mit 1.2 - 3.0 Äq. Natriumhydrid (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt. Es wurde dann für drei Stunden bzw. zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor **41** zugesetzt, bei Raumtemperatur weitergerührt und schließlich aufgearbeitet wurde. Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch nur in Spuren nachgewiesen werden, jedoch lagen noch große Mengen von **41** vor.

Ein Versuch, bei dem der Ansatz nach Zugabe von **41** mit 300 W für 30 Minuten in der Mikrowelle auf 160 °C erhitzt wurde, führte zur vollständigen Zersetzung von **97** und zur Eliminierung des Bromids aus **41**.

Die Zugabe von Bu₄NI in absolutem THF als Lösungsmittel führte ebenfalls nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Bei Verwendung von 1.28 Äq. DBU als Base in absolutem DMF konnten beide Edukte nach Aufarbeitung reisoliert werden.

Da keiner der Versuch zu nennenswerten Ausbeuten des Produktes geführt hat, wurde die Synthese von **95** zurückgestellt.

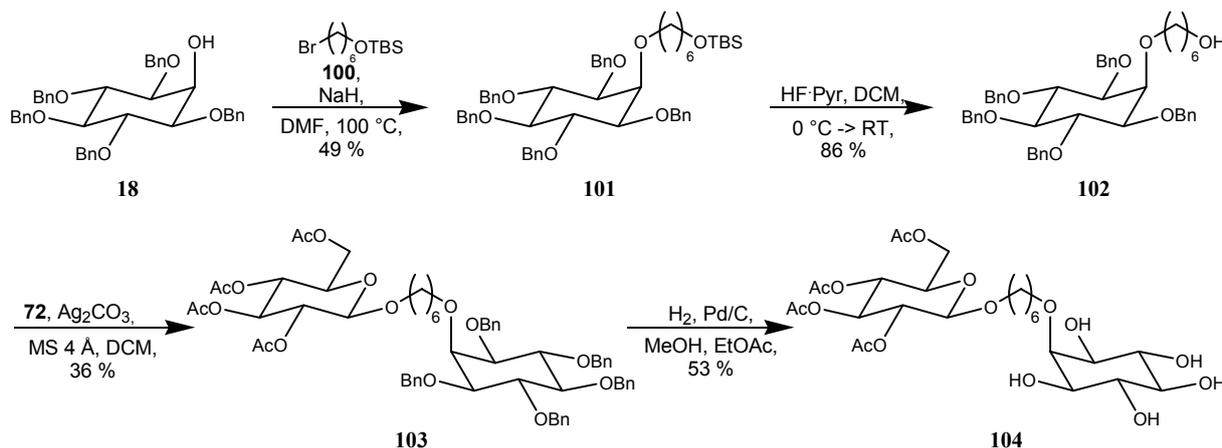
Tabelle 17: Versuche zur Veretherung von **97** mit **41** zu **98**.

Reagenzien + Bedingungen	Äq. 41	Base	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Zeit	Ausbeute
1.1 Äq. 97	1.0	3.0 Äq. NaH	DMF	RT	3 d	in Spuren
1.1 Äq. 97 ^[a]	1.0	1.2 Äq. NaH	DMF	RT	12 h	in Spuren
1.1 Äq. 97 ^[a]	1.0	1.2 Äq. NaH	DMF	RT	30 min	in Spuren
1.1 Äq. 97 , MW	1.0	1.2 Äq. NaH	DMF	160	30 min	Zersetzung
1.1 Äq. 97 , 0.05 Äq. Bu ₄ NI	1.0	1.2 Äq. NaH	THF	RT	24 h	in Spuren
1.2 Äq. 97	1.0	1.28 Äq. DBU	DMF	RT	24 h	keine Reaktion

^[a] Nach der Zugabe des NaH wurde nur 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor **41** zugegeben wurde.

3.1.8.2. Synthese von 1-O-[6'-(*myo*-Inosit-2''-O-yl)-hexyloxy]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (**104**)

Um ebenfalls bei der Synthese von **104** die Bildung von Diastereomeren zu vermeiden, diente als Ausgangsmaterial die *meso*-Verbindung **18** (Schema 6). Durch Veretherung mit **100** und anschließender Abspaltung der TBS-Schutzgruppe sollte **102** erhalten werden. In einer Koenigs-Knorr Reaktion sollte mit 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosylbromid (**72**) zu **103** umgesetzt werden, welches schließlich nach Hydrierung zur Entfernung der Benzylschutzgruppen **104** liefert (Schema 36).



Schema 36: Synthese des Amphiphils **104** ausgehend von 1,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (**18**).

[[6-Bromhexyl)oxy]-*tert*-butyldimethylsilylan (**100**) wurde analog zu der in Literatur^[93] beschriebenen Methode für die Schützung von 6-Bromhexan-1-ol (**105**) synthetisiert, indem **105** mit 1.10 Äq. *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, 0.06 Äq. DMAP, und 2.42 Äq. Triethylamin in absolutem Dichlormethan für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Aufarbeitung konnte **100** in einer Ausbeute von 96 % (Lit.: 95%) erhalten werden. Die analytischen Daten der Verbindung **100** stimmen mit den Literaturwerten^[93] überein.

Zur Veretherung wurde **18** in DMF gelöst, mit 2 – 2.5 Äq. Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt, für zwei bis drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 1.1 Äq. des Bromalkans **100** zugegeben und bei der in Tabelle 18 angegebenen Temperatur und Reaktionszeit weitergerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels FSC wurde das Produkt **101** erhalten.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur Veretherung von **18** mit **100**.

Äq. 100	Äq. 18	Base	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
1.1	1.0	2.5 Äq. NaH	DMF	RT	24	31 % 101
1.1	1.0	2 Äq. NaH	DMF	RT	36	50 % 101
1.1	1.0	2.5 Äq. NaH	DMF	60	36	41 % 101 , Spuren 102
1.1	1.0	2.5 Äq. NaH	DMF	100	24	49 % 101 , 10 % 102

Da es unter den relativ drastischen Reaktionsbedingungen von 100 °C bereits zur Spaltung des Silylethers kam, was dem ohnehin geplanten nächsten Schritt der Synthesesequenz entsprach, wurden diese Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **101** zusammen mit **102** gewählt. Die Möglichkeit zur Ausbeutenerhöhung an reinem **101** ohne die Entschützung

sollte daher am besten bei Raumtemperatur zu erzielen sein. Unter allen Reaktionsbedingungen konnte 10 - 30 % des Ausgangsmaterials **18** reisoliert werden.

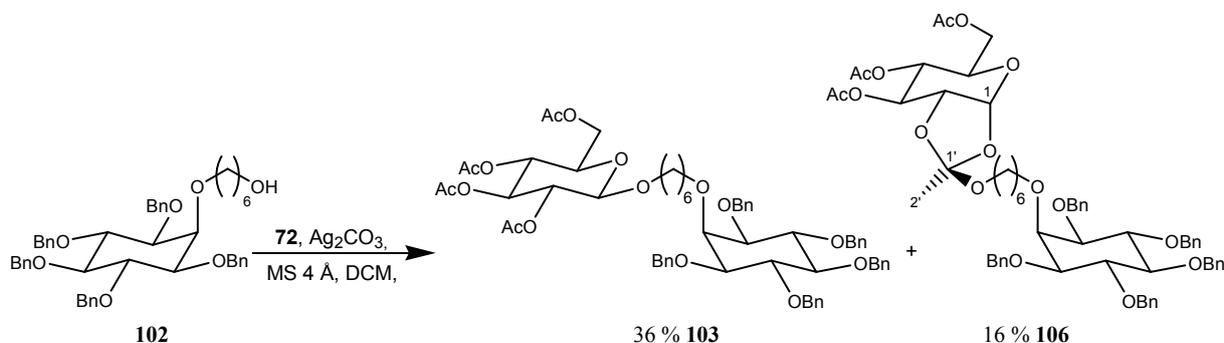
Die Entschützung wurde mit TBAF bzw. HF·Pyridin durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Verwendung von TBAF führte bei kleinen Ansätzen zu akzeptablen Ausbeuten des gewünschten Produktes **102**, in einem größeren Maßstab konnte das Ergebnis jedoch nicht reproduziert werden, vielmehr erfolgte Zersetzung.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen zur Entschützung von **101**.

Reagenzien	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Zeit [h]	Ausbeute
0.06 mmol 101 , 1.5 Äq. TBAF (1 M)	THF	RT	19	66 %
0.63 mmol 101 , 1.5 Äq. TBAF (1 M)	THF	RT	19	20 %
0.86 mmol 101 , 20 Äq. HF·Pyridin	DCM	0 → RT	19	86 %

Für die gewünschte Reaktion erwies es sich als zuverlässiger HF·Pyridin zu verwenden, was zudem noch höhere Ausbeuten lieferte. Es wurde **101** in absolutem Dichlormethan unter Schutzgas gelöst, bei 0 °C innerhalb von zehn Minuten mit 20 Äq. HF·Pyridin versetzt und für zwölf Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Aufarbeitung wurden 86 % Ausbeute von **102** erhalten.

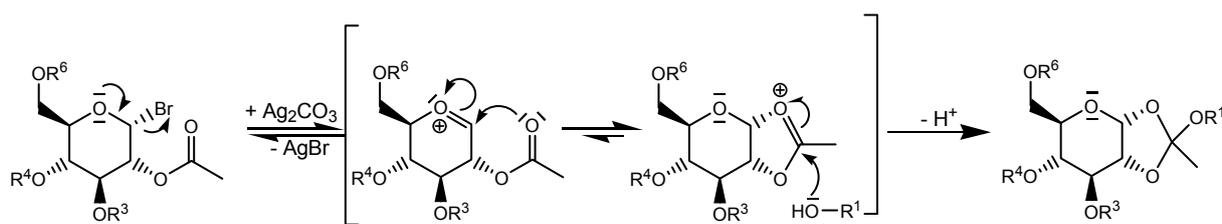
Für die darauf folgende Koenigs-Knorr Reaktion wurde **102** unter Schutzgas in absolutem Dichlormethan gelöst, mit 1.2 Äq. 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**), 1.5 Äq. Silbercarbonat und etwas 4 Å Molsieb versetzt und zwölf Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels FSC gereinigt, wobei zum einen die beiden Produkte **103** in 36 % und **106** in 16 % Ausbeute erhalten und zum anderen die beiden Edukte **102** und **72** reisoliert wurden (Schema 37).



Schema 37: Darstellung der beiden Reaktionsprodukte **103** und **106** durch Koenigs-Knorr Reaktion von **102** mit **72**.

103 und **106** waren säulenchromatographisch sehr schwierig voneinander zu trennen, so dass immer ca. 10 % einer Mischfraktion erhalten wurde. Die angegebenen Ausbeuten entsprechen den isolierten Ausbeuten.

Die Bildung des ungewünschten Orthoesters liegt eventuell an einer zu geringen Nukleophilie der Hydroxylgruppe, wie auch für andere literaturbekannte Beispiele^[94] diskutiert wird, und erfolgt durch einen nukleophilen Angriff an der Carbonylgruppe des Acetats in der 2-Position, welche dann den Ring in der α -Konfiguration schließt (Schema 38).



Schema 38: Reaktionsmechanismus zur Bildung von **106**.

Ein Vergleich der ^1H und ^{13}C NMR Signale mit Literaturwerten^[94] für einen Orthoester mit vergleichbarer Struktur zeigt, dass bei dem isolierten Produkt **106** die Seitenkette mit dem Inositrest in einer exo-Orientierung vorliegt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Vergleich der ^1H und ^{13}C NMR Signale von **106** mit denen aus der Literatur^[94] für analoge Orthoester.

NMR-Signal	δ für 106 in ppm	δ analoge Orthoester in ppm
H-1	5.72 (d; $^3J_{12} = 5.2$ Hz)	5.71 (d; $^3J_{12} = 5.2$ Hz)
H-2'	1.72 (s)	1.73 (s)
C-1	96.9	97.1
C-1'	121.3	121.3

Aus der Literatur^[94] ist bekannt, dass sich diese Orthoester prinzipiell z.B. durch die katalytische Verwendung von HgBr_2 in CH_3NO_2 in die gewünschten Glucoside überführen lassen. Dies wurde allerdings in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

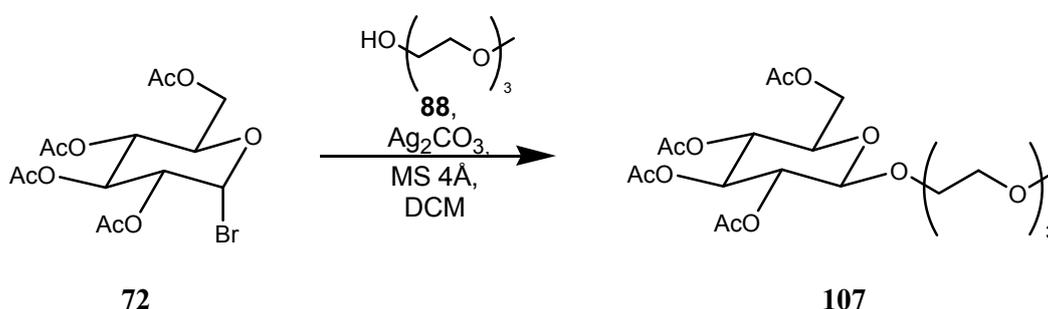
Die Hydrierung erfolgte, indem **103** in Methanol und Ethylacetat gelöst und mit 0.2 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) versetzt wurde. Dann wurde mit Argon entgast und für fünf Tage bei einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Nach Aufarbeitung wurde **104** in einer Ausbeute von 53 % erhalten.

Damit gelang die Darstellung von **104** über acht Stufen in einer Gesamtausbeute von 5 %. Allerdings ist zu beachten, dass eine Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten der Veretherung zu **101**, der Koenigs-Knorr Reaktion zu **103** und der Hydrierung zu **104** wohl noch verbessern könnten. Untersuchungen am Polarisationsmikroskop zeigten, dass **104** keine flüssigkristallinen Eigenschaften besitzt.

3.1.8.3. Synthese von 1-*O*-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid (**107**)

Zum Vergleich der CO₂-Philie des Tetraacetylglucopyranosid **107** mit dem Pentaacetyl-*myo*-inosit *rac*-**110**, jeweils mit Triethylenglykol als hydrophiler Kopfgruppe, sollten beide Substanzen dargestellt und untersucht werden.

Zunächst wurde **107** über eine Koenigs-Knorr Reaktion, ausgehend vom kommerziell erhältlichem 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**), mit dem ebenfalls kommerziell erhältlichen Triethylenglycolmonomethylether (**88**) synthetisiert (Schema 39).



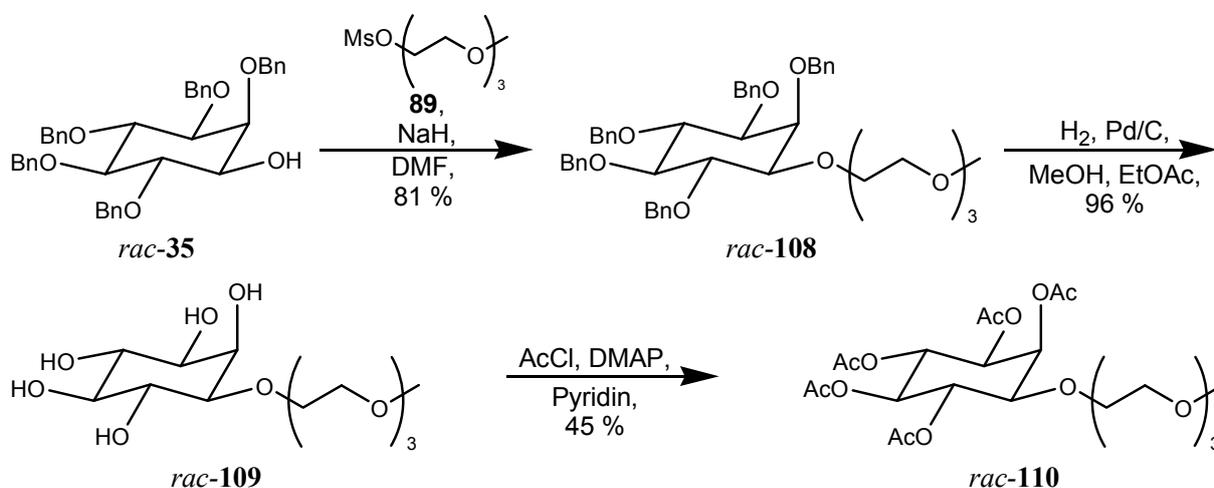
Schema 39: Koenigs-Knorr Reaktion zur Synthese von **107**.

Dazu wurden 1.04 Äq. **72** unter Schutzgas in absolutem Dichlormethan gelöst, mit 1 Äq. **88**, 3 Äq. Silbercarbonat und 4 Å Molsieb versetzt und zwölf Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Aufarbeitung konnte **107** in 80 % Ausbeute isoliert werden.

3.1.8.4. Synthese von 1-*O*-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,5,6-penta-*O*-acetyl-*myo*-inosit (*rac*-**110**)

Zur besseren Vergleichbarkeit von *rac*-**110** mit **107** sollte die Seitenkette an der äquatorialen 1-Position des Inosittrings eingeführt werden. Die Synthese ist in Schema 40 dargestellt.

Zunächst sollte die Veretherung von *rac-35* mit dem Mesylat **86** erfolgen. Nach Spaltung der Benzylether und Veresterung mit Acetylchlorid von *rac-109* sollte *rac-110* erhalten werden.



Schema 40: Darstellung der Synthese von *rac-110*.

Zur Veretherung wurde *rac-35* in absolutem DMF unter Schutzgas gelöst und mit 5 Äq. Natriumhydrid (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur, wurden 3 Äq. **86** zugesetzt und für 15 Stunden weitergerührt. Nach Aufarbeitung und Aufreinigung mittels FSC wurden 81 % Ausbeute von *rac-108* erhalten.

Dieses wurde zur Entschützung der Hydroxylfunktionen in Methanol und Ethylacetat (3:1) gelöst, mit 0.2 Äq. Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) versetzt und mit Argon entgast. Dann wurde für drei Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Nach Aufarbeitung wurde *rac-109* in einer Ausbeute von 96 % erhalten.

Das Pentol *rac-109* wurde unter Schutzgas mit 0.8 Äq. DMAP in absolutem Pyridin gelöst und bei 0 °C innerhalb von zehn Minuten mit 6 Äq. Acetylchlorid versetzt. Nachdem für zwölf Stunden gerührt und anschließend aufgearbeitet wurde, konnte *rac-110* in einer Ausbeute von 45 % isoliert werden. Gerade bei diesem Schritt sollte es möglich sein, die Ausbeute durch Variation der Reaktionsbedingungen noch zu steigern.

Die Darstellung von *rac-110* gelang somit ausgehend von *myo*-Inosit (**5**) über zehn Stufen in einer Gesamtausbeute von 15 %.

3.2. PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN

In diesem Abschnitt werden die flüssigkristallinen Eigenschaften der untersuchten Substanzen diskutiert, sowie die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen zusammengefasst. Die Zuordnung der mesogenen Phasen zu einem bestimmten Phasentyp wurde aufgrund der Beobachtungen der Texturen und dem Anfertigen von Kontaktpräparaten am Polarisationsmikroskop sowie den Ergebnissen der DSC getroffen. Glasübergänge können mit der hier verwendeten DSC nicht mit hoher Genauigkeit untersucht werden. Die Heiz- und Kühlraten betragen jeweils 5 K/min, Ausnahmen davon sind bei den entsprechenden Experimenten angegeben.

3.2.1. Untersuchung der 1-O-Alkanoyl-*myo*-inositderivate des Typs *rac*-1

3.2.1.1. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität

In vorangegangenen Arbeiten^[42] unserer Arbeitsgruppe wurden die Ether *rac*-2a,c und Ester *rac*-1a,c auf ihre Flüssigkristallinität hin untersucht. Allerdings wurde der Phasentyp erst in dieser Arbeit durch Kontaktpräparate mit dem literaturbekanntem^[49] *rac*-2d bewiesen. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Ether sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Phasenübergangsdaten^[a] der drei *myo*-Inosit Monoalkylether *rac*-2a, *rac*-2c und *rac*-2d.

Pentol	K		M		I
<i>rac</i> -2a	•	122.3 / 124.3 (25.8 / 64.9)	SmA	222.4 / 218.9 (2.6 / 5.2)	•
<i>rac</i> -2c	•	120.2 / 123.2 (24.0 / 60.4)	SmA	224.6 / 220.8 (1.6 / 3.2)	•
<i>rac</i> -2d	•	124.4 / 127.6 (32.0 / 79.9) ^[b]	SmA	221.1 / 221.7 (1.8 / 3.6) ^[b]	•

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol; Entropieangaben in J/K·mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase, SmA = smektische A Mesophase. [b] Übergangsentropie in der Literatur^[49] nicht bestimmt, sondern zur besseren Vergleichbarkeit aus den angegebenen Werten berechnet.

Die Phasenumwandlungsdaten für die Ester *rac*-1a-d sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Phasenübergangsdaten^[a] der *myo*-Inosit Monoalkylester *rac-1a-d*.

Pentol	K		M		I
<i>rac-1a</i>	●	128.1 / 126.8 (8.1 / 20.3)	SmA	208.6 / 205.0 (5.9 / 12.4)	●
<i>rac-1b</i>	●	138.1 / 138.1 (14.0 / 34.0)	SmA	217.6 / 217.9 (2.4 / 4.9)	●
<i>rac-1c</i>	●	131.3 / 131.6 (11.3 / 27.9)	SmA	216.4 / 219.1 (1.7 / 3.5)	●
<i>rac-1d</i>	●	131.8 / 133.8 (14.8 / 36.4)	SmA	225.6 / 228.3 (1.8 / 3.6)	●

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol / Entropieangaben in J/K mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase.

Die Ether und Ester liegen bei Raumtemperatur alle als weiße kristalline Feststoffe vor. Bei der Mesophase der Ether und der Ester handelt es sich um eine smektische A Phase, was zum einen durch die Beobachtung der Bildung von Stufentropfen (siehe zum Vergleich die Bildung von Stufentropfen bei dem Ether *rac-2a* in Abbildung 20) und zum anderen durch Kontaktpräparate mit dem literaturbekannten Ether *rac-2d* bestätigt wurde. Von anderen Kohlenhydratamphiphilen ist bekannt, dass diese Doppelschichten in Form einer SmA_d Phase bilden. Daher ist es naheliegend, dass dieser Phasentyp bei den Inosithern und -estern ebenfalls vorliegt. Am Klärpunkt bildeten sich bräunliche Tropfen, was auf Zersetzung der Substanzen hinweist. Aufgrund dieser thermischen Zersetzung beziehen sich die in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgelisteten Werte auf das erste Heizen der Probe im Polarisationsmikroskop bzw. der DSC. Beim Abkühlen erstarren die Substanzen glasartig.

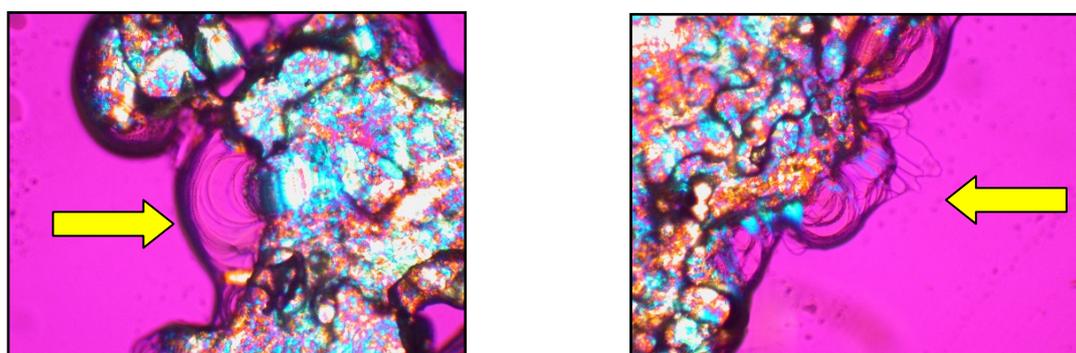


Abbildung 20: Bildung von Stufentropfen (gekennzeichnet durch die Pfeile) des Pentols *rac-2a* bei 132.5 °C. Zehnfache Vergrößerung; gekreuzte Polarisatoren mit $\lambda/4$ -Plättchen).

Dies wurde bei der Vorbereitung eines Kontaktpräparates des Ethers *rac-2d* und des Esters *rac-1d* jeweils mit Wasser genutzt. Dabei wurden die Substanzen in die flüssigkristalline

Phase erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sie glasartig erstarrten. Bei dem Ester *rac-1d* war bei Kontakt mit Wasser zu beobachten, dass sich direkt eine flüssigkristalline Phase mit einer Textur bildete, die derjenigen der SmA-Phase stark ähnelt. Bei dem Ether *rac-2d* hingegen konnte auch über einen längeren Zeitraum hinweg nicht die Bildung einer flüssigkristallinen Phase beobachtet werden. Bei der flüssigkristallinen Phase von *rac-1d* mit Wasser handelt es sich vermutlich um eine geschwollene SmA-Phase, bei der sich Wasser zwischen die smektischen Doppelschichten einlagert. Dieser Prozess scheint bei dem Ether *rac-1d* nicht aufzutreten oder ist zumindest stark gehindert. Eine mögliche Erklärung ist die geringe Löslichkeit des Ethers.

Bei einem Vergleich der thermischen Daten der Ether mit denen der Ester zeigt sich, dass die Schmelzpunkte für die Ester etwas höher als für die Ether sind, während die Klärpunkte beider Substanzklassen in einem sehr ähnlichen Bereich liegen. Auffällig ist zudem, dass die Schmelzenthalpien der Ether fast dreimal so hoch sind, wie diejenigen der Ester. Zur näheren Untersuchung dieses Phänomens könnten Einkristall-Röntgenstrukturen der Ether mit denen der Ester verglichen werden, da eventuell Unterschiede im intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk die Ursache für dieses Verhalten sein könnte. Allerdings gelang es nicht, geeignete Kristalle dieser Substanzen zu erhalten.

3.2.1.2. Zusammenfassung der physikalischen Untersuchungen in wässrigen Systemen

Der Ether *rac-2d* und die Ester *rac-1b,d* wurden in Bezug auf ihr Verhalten in wässrigen Systemen hin untersucht. Die Ergebnisse für *rac-1d* wurden publiziert^[58] und die Untersuchungen von *rac-2d*, *rac-1b* und der *myo*-Inosit Estergemische waren Bestandteil einer Diplomarbeit^[95] in der Arbeitsgruppe von C. Stubenrauch. Sie werden an dieser Stelle und in Kapitel 3.2.2.2. kurz zusammengefasst.

Als Vergleichssubstanzen für die Inosite bei den Untersuchungen dienten die entsprechenden Alkyl- β -D-glucoside (**111**) und Alkyl- β -D-maltoside (**112**) (Abbildung 21).

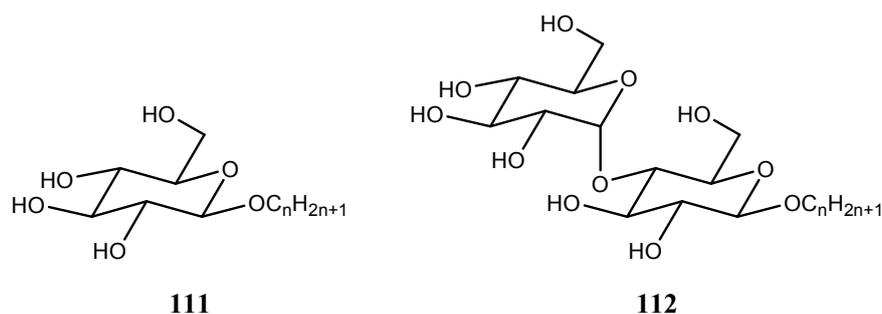


Abbildung 21: Strukturformel von Alkyl- β -D-glucoside (**111**) und Alkyl- β -D-maltoside (**112**). Für $n = 10$ liegen Decyl- β -D-glucosid (**111b**) und Decyl- β -D-maltosid (**112b**) und für $n = 12$ liegen Dodecyl- β -D-glucosid (**111d**) und Dodecyl- β -D-maltosid (**112d**) vor.

Der Verlauf der Oberflächenspannung σ von Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration c von 1-Decanoyl-*myo*-inosit (*rac-1b*) ist in Abbildung 22 gezeigt. Der Verlauf der Kurven für *rac-1b* ist denen für Decyl- β -D-glucosid (**111b**) und Decyl- β -D-maltosid (**112b**) sehr ähnlich. Allerdings gelang die Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration von *rac-1b* nicht, da sich die Lösung bei Konzentrationserhöhung bereits bei ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l trübte.

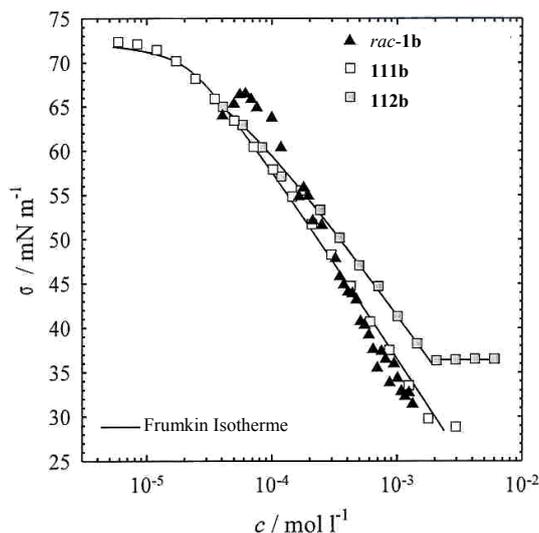


Abbildung 22: Oberflächenspannung σ von Wasser als Funktion der Konzentration c von 1-*O*-Decanoyl-*myo*-inosit (*rac-1b*), Decyl- β -D-glucosid (**111b**) und Decyl- β -D-maltosid (**112b**). Die Kurven sind an die Frumkin Isotherme angepasst.^[95]

Der Verlauf der Kurven der Oberflächenspannung σ von Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration c von 1-*O*-Dodecyl-*myo*-inosit (*rac-2d*), 1-*O*-Dodecanoyl-*myo*-inosit (*rac-1d*), Dodecyl- β -D-glucosid (**111d**) und Dodecyl- β -D-maltosid (**112d**) sind in Abbildung 23 gezeigt. **111d** und Dodecyl- β -D-maltosid **112d** dienen wiederum als Vergleichssubstanzen.

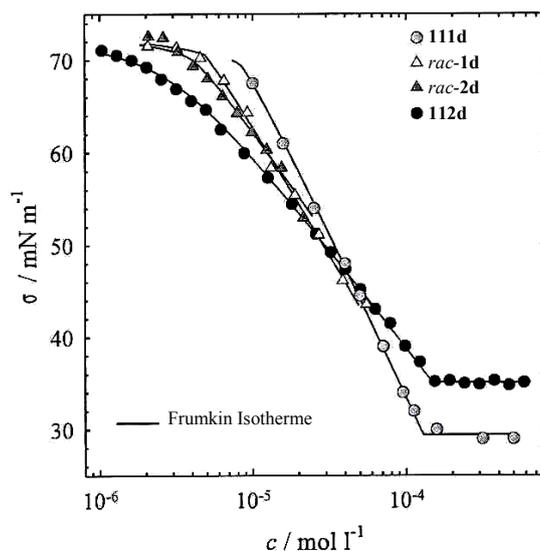


Abbildung 23: Oberflächenspannung σ als Funktion der Konzentration c von 1-*O*-Dodecyl-*myo*-inosit (**rac-2d**), 1-*O*-Dodecanoyl-*myo*-inosit (**rac-1d**), Dodecyl- β -D-glucosid (**111d**) und Dodecyl- β -D-maltosid (**112d**). Die Kurven sind an das Frumkin Adsorptionsmodells angepasst. Die Daten für **111d**^[96] und **112d**^[97] sind der Literatur entnommen.^[95]

Die Steigung der Kurven von **rac-2d** und **rac-1d** ist der von **111d** ähnlicher als von **112d**, was daher ähnliche Oberflächenkonzentrationen und damit auch ähnliche Werten für die Fläche pro Kopfgruppe wie für **111d** ergibt. Dies war aufgrund des vergleichbaren molekularen Aufbaus dieser Substanzen zu erwarten.

Es war allerdings nicht möglich die kritische Micellenkonzentration der Inositderivate zu bestimmen, da sich die Lösungen bei Konzentrationserhöhung für **rac-2d** bereits bei $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l und für **rac-1d** bei $6 \cdot 10^{-5}$ mol/l trübten. Wie ein Vergleich von Abbildung 22 mit Abbildung 23 zeigt, ist **rac-1b** besser löslich als **rac-2d** und **rac-1d**. **rac-1b** konnte bis zu einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l untersucht werden.

Messungen zur Bestimmung der Krafft Punktes (Tabelle 23) für die beiden Amphiphile zeigten, dass diese oberhalb von 98 °C liegt, was wiederum die schlechte Löslichkeit erklärt.

Tabelle 23: Gewichtsprozent (Gew.-%) und maximale Temperatur T_{max} für die Krafft-Temperatur Messung von **rac-1d** und **rac-2d**.

	rac-1d	rac-2d
T_{max} [°C]	> 98 °C	> 98 °C
Gew.-%	0.04-1.00	0.97 - 15.46

Da die Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration für *rac-2d* und *rac-1d* nicht vorgenommen werden konnte, sind die in Tabelle 24 angegebenen Werte für die maximale Oberflächenkonzentration Γ_{∞} und minimale Fläche pro Kopfgruppe A_{\min} nur Näherungen.

Tabelle 24: Literaturwerte für **111d** und **112d** im Vergleich mit den gemessenen Werten für *rac-1b*, *rac-1d* und *rac-2d*.

Amphiphil	cmc / mM	$\sigma_{\text{cmc}} / \text{mN m}^{-1}$	$\Gamma_{\infty} 10^{-6} / \text{mol m}^{-2}$	A_{\min} / nm^2
111d	0.13	29.4	6.4	0.25
112d	0.16	34.9	3.8	0.44
<i>rac-1b</i>	nicht messbar, zu unlöslich		nicht messbar	
<i>rac-1d</i>	nicht messbar, zu unlöslich		4.9	0.34
<i>rac-2d</i>	nicht messbar, zu unlöslich		4.3	0.39

3.2.2. Untersuchungen der monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Mischungen

3.2.2.1. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität

Da es sich bei diesen Materialien mit einer Seitenkettenlänge von neun bis zwölf Kohlenstoffatomen jeweils um Gemische aus Regioisomeren handelt, haben sie einen sehr breiten Schmelz- und Klärbereich. Nach den Beobachtungen unter dem Polarisationsmikroskop handelt es sich bei der flüssigkristallinen Phase um eine SmA-Phase, die aber nicht näher charakterisiert wurde.

3.2.2.2. Zusammenfassung der physikalischen Untersuchungen in wässrigen Systemen

Die vier monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Gemische wurden in Bezug auf ihr Verhalten in wässrigem Medium hin untersucht.^[95] Die Oberflächenspannung σ als Funktion der Konzentration c ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Gemische sind nach der Anzahl n der Kohlenstoffatome in der Seitenkettenlänge benannt. Gemisch A: $n = 9$; Gemisch B: $n = 10$; Gemisch C: $n = 11$ und Gemisch D: $n = 12$.

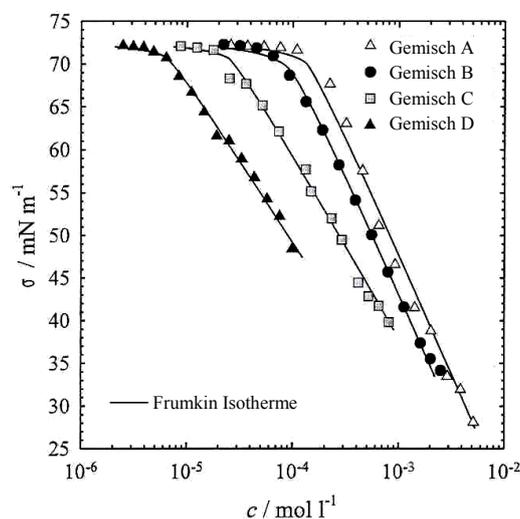


Abbildung 24: Oberflächenspannung σ als Funktion der Konzentration c der vier monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Gemische. Die Messungen konnten nicht bis zur cmc durchgeführt werden, da feste Partikel ausfallen. Die Kurven sind an das Frumkin Modell angepasst. Die Gemische sind nach der Anzahl n der Kohlenstoffatome in der Seitenkettenlänge benannt. Gemisch A: $n = 9$; Gemisch B: $n = 10$; Gemisch C: $n = 11$ und Gemisch D: $n = 12$.^[95]

Die Werte der Oberflächenspannung σ sind mit zunehmender Kettenlänge des hydrophoben Teils zu kleineren Konzentrationen hin verschoben. Dies entspricht der von Traube experimentell gefundenen Regel, dass in einer homologen Reihe von oberflächenaktiven Substanzen mit der Zunahme von einer CH_2 -Gruppe in der hydrophoben Ketten nur 1/3 der Konzentration dieser Substanz für dieselbe Abnahme der Oberflächenspannung benötigt wird. Es zeigte sich auch, dass die Steigung der Kurven für die Ester mit einer Kettenlänge von neun und zehn sehr ähnlich ist, sowie ebenfalls für die Kettelängen elf und zwölf. Diese Ähnlichkeit führt zu vergleichbarem Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche. Die Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration war für die Kettenlängen elf und zwölf aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanzen nicht möglich. Ebenfalls war die Bestimmung für die Kettenlängen neun und zehn nicht möglich, da nicht genügend Tensid zur Verfügung stand.

In Abbildung 25 sind die Oberflächenkonzentration Γ als Funktion der Tensidkonzentration c abgebildet.

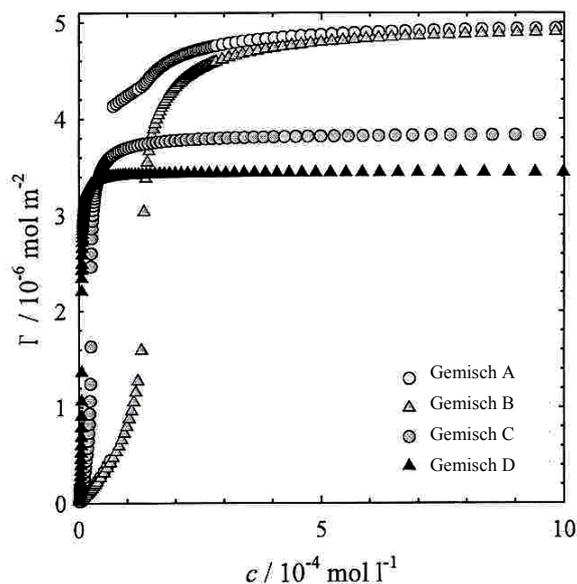


Abbildung 25: Oberflächenkonzentration Γ als Funktion der Tensidkonzentration c der homologen monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Gemische. Die Gemische sind nach der Anzahl n der Kohlenstoffatome in der Seitenkettenlänge benannt. Gemisch A: $n = 9$; Gemisch B: $n = 10$; Gemisch C: $n = 11$ und Gemisch D: $n = 12$.^[95]

Es zeigt sich, dass die maximale Oberflächenkonzentration Γ_∞ für die Kettenlänge neun und zehn denselben Wert von $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ hat, während für die Kettenlänge elf $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ und für zwölf $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ erhalten werden. Damit nimmt mit zunehmender

hydrophober Kettenlänge die maximale Oberflächenkonzentration Γ_{∞} ab und dadurch wird auch die minimal benötigte Fläche pro Kopfgruppe A_{\min} größer. Dies entspricht nicht dem erwarteten Ergebnis, da in der Regel für zunehmende Kettenlänge die maximale Oberflächenkonzentration Γ_{∞} zunimmt und die minimal benötigte Fläche pro Kopfgruppe A_{\min} abnimmt. Da allerdings die kritische Micellenkonzentration für keinen der Ester bestimmt werden konnte, handelt es sich bei den erhaltenen Werten für Γ_{∞} und A_{\min} nur um Näherungen. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Vergleich der gemessenen Werte für die monosubstituierten *myo*-Inositalkylester Mischungen mit Kettenlängen von neun bis zwölf mit **111b,d** und **112b,d**.

Amphiphil	cmc / mM	$\sigma_{\text{cmc}} / \text{mN m}^{-1}$	$\Gamma_{\infty} 10^{-6} / \text{mol m}^{-2}$	A_{\min} / nm^2
111d	2.4	28.4	3.8	0.44
112d	1.8	36.4	3.4	0.49
111d	0.13	29.4	6.4	0.25
112d	0.16	34.9	3.8	0.44
Gemisch A	nicht messbar, Mangel an Tensid		5.0	0.33
Gemisch B	nicht messbar, Mangel an Tensid		5.0	0.33
Gemisch C	nicht messbar, unlöslich		3.8	0.44
Gemisch D	nicht messbar, unlöslich		3.5	0.47

3.2.3. Untersuchungen von 1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-Tridecafluornonyl)-*myo*-inosit (*rac*-3a) und 1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',10',10',11',11',11'-Heptadecafluorundecanyl)-*myo*-inosit (*rac*-3b)

3.2.3.1. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität

Der Ether *rac*-3a wurde bereits in einer vorherigen Arbeit^[42] unserer Arbeitsgruppe dargestellt und auf Flüssigkristallinität hin untersucht, während die Synthese von *rac*-3b erst in dieser Arbeit fertig gestellt wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Ether *rac*-3a,b sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die angegebenen Daten aus der Literatur^[75] wurden parallel und unabhängig zu unseren Untersuchungen publiziert.

Tabelle 26: Phasenübergangsdaten^[a] der teilfluorierten *myo*-Inositether *rac*-3a,b und Vergleich mit Literaturdaten.

Pentol	K		M		I
<i>rac</i> -3a	•	198.0 / 194.1 (47.8 / 102.3)	SmA	247.3 / 250.7 (1.0 / 1.9)	•
<i>rac</i> -3b	•	206.7 / 201.0 (57.2 / 120.6)	SmA	256.8 / 253.2 (0.8 / 1.5)	•
<i>rac</i> -3a ^[75]	•	198	SmA	254	•
<i>rac</i> -3b ^[75]	•	207	SmA	266	•

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol / Entropieangaben in J/K mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase.

Beide Substanzen sind bei Raumtemperatur weiße kristalline Feststoffe. Bei dem angegebenen Schmelzpunkt gehen die Substanzen in eine SmA-Phase über, was durch Beobachtungen am Polarisationsmikroskop und durch Kontaktpräparate mit dem literaturbekannten *rac*-2d bewiesen wurde. Es wurde die Bildung von Stufentropfen beobachtet, was ebenfalls für das Vorliegen einer SmA-Phase spricht. Am angegebenen Klärpunkt gehen die Substanzen ins Isotrope über, wobei allerdings Zersetzung zu beobachten ist, so dass die angegebenen Daten im ersten Heizzyklus ermittelt wurden.

Die teilfluorierten Ether *rac*-3a und *rac*-3b zeigen ein ähnliches Phasenumwandlungsverhalten. Ein Vergleich von *rac*-3a und *rac*-3b mit den Alkylethern vom Typ *rac*-2 und den Estern vom Typ *rac*-1 zeigt (siehe auch Tabelle 21 und Tabelle 22), dass die Schmelzpunkte der teilfluorierten Ether um 60 – 80 °C und die Klärpunkte um 30 – 50 °C höher liegen als die der nichtfluorierten Ether und Ester. Ebenso ist die

Schmelzenthalpie für die teilfluorierten Ether *rac-3* fast doppelt so groß im Vergleich zu ihren nicht fluorierten Analoga.

3.2.3.2. Physikalische Untersuchungen mit scCO₂ in wässrigen Systemen

Bereits beim Aufarbeiten von *rac-3a* und *rac-3b* wurde die schlechte Löslichkeit der beiden Produkte in organischen Lösungsmitteln beobachtet.

Der Ether *rac-3a* wurde mit Wasser in überkritischem Kohlendioxid untersucht. Allerdings zeigte sich, dass der Krafft Punkt dieses Amphiphils zu hoch war, d.h. dass es unlöslich war, um weitere Messungen durchzuführen.

3.2.4. Untersuchungen von 1-*O*-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9'''-Tridecafluornonyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]-*myo*-inosit (*rac*-66)

3.2.4.1. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität

Die Phasenübergangsdaten für den Ether *rac*-66 sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Phasenübergangsdaten^[a] des teilfluorierten *myo*-Inositether *rac*-66.

Pentol	K		M		M		I
<i>rac</i> -66	•	77.5 / 73.7 (22.1 / 63.7)	SmA	204.2 / 201.2 (0.3 / 0.6)	M1 ^[b]	221.2 / 228.1 (0.9 / 1.7)	•

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol / Entropieangaben in J/K·mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase; [b] M1: Optisch isotrope Mesophase (auch bei mechanischer Störung); vermutlich kubische Phase.

rac-66 liegt bei Raumtemperatur als kristalliner weißer Feststoff vor und wandelt sich über einen breiten thermischen Bereich von ungefähr 50 – 80 °C in eine Mesophase um. Der angegebene Schmelzpunkt ist aus der polarisationsmikroskopisch Beobachtung und dem Maximum im Thermogramm ermittelt. Bei dieser Mesophase handelt es sich um eine SmA-Phase, was durch ein Kontaktpräparat mit *rac*-2d bestätigt werden konnte.

Bei weiterer Temperaturerhöhung bilden sich Blasen mit leicht winkligen oder eckigen Rändern, wobei der Flüssigkristall eine unspezifische Textur zeigt (Abbildung 26a). Diese Textur verschwindet bei 201.2 °C, so dass die Substanz optisch isotrop erscheint, allerdings behalten die Blasen ihre winklige und eckige Form (Abbildung 26 b). Dies lässt darauf schließen, dass keine isotrope Flüssigkeit, sondern noch immer eine flüssigkristalline Phase vorliegt. Aufgrund des optisch isotropen Charakters und der hohen Viskosität wird von einer kubischen Mesophase ausgegangen, deren genaue Struktur allerdings nicht bestimmt werden konnte. Bei 228.1 °C wandelt sich diese Mesophase dann in eine isotrope Flüssigkeit um, was durch die Bildung von runden Blasen und einer wesentlich niedrigeren Viskosität beobachtet werden konnte (Abbildung 26 c).

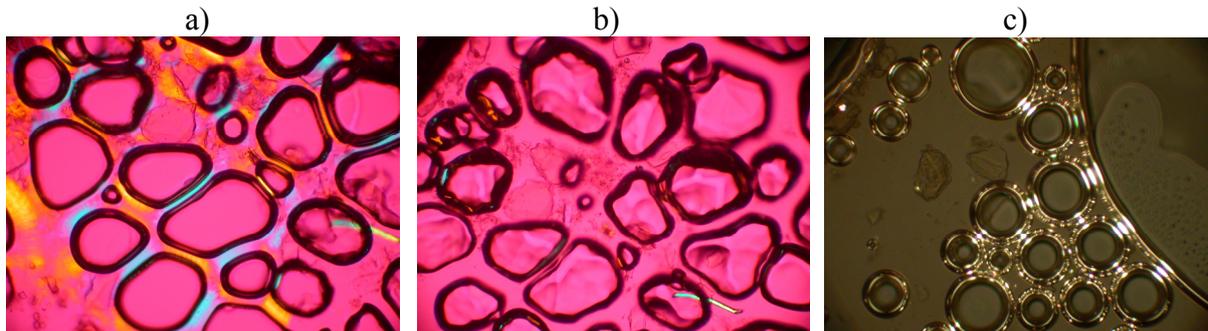


Abbildung 26: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen beobachteten Textur für *rac-66* jeweils mit zehnfacher Vergrößerung und gekreuzten Polarisatoren. a) SmA Phase bei 189.4 °C mit $\lambda/4$ -Plättchen; b) Mesophase mit wahrscheinlich kubischer Symmetrie bei 203.6 °C mit $\lambda/4$ -Plättchen; c) Isotrope Flüssigkeit bei 235.6 °C.

Zur Untersuchung der Lyotropie wurde ein Kontaktpräparat von *rac-66* mit Wasser angefertigt, indem in den Temperaturbereich der flüssigkristallinen SmA-Phase erhitzt wurde. Es wurde nicht in die isotrope Schmelze erhitzt, um Zersetzung zu vermeiden. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ränder der Substanz in Kontakt mit etwas Wasser gebracht, wobei sich eine lyotrope flüssigkristalline Phase bildete (Abbildung 27). Nach polarisationsmikroskopischer beobachteter Textur handelt es sich vermutlich um eine Lamellare Phase (L_α).

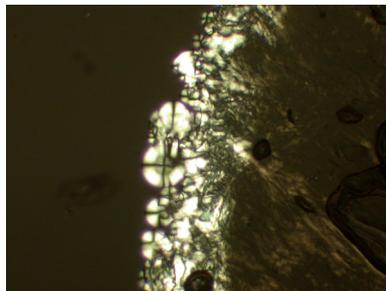


Abbildung 27: Aufnahme der polarisationsmikroskopisch beobachteten Textur für *rac-66* in einem Kontaktpräparat mit Wasser bei 22.4 °C bei zehnfacher Vergrößerung und gekreuzten Polarisatoren. Links befindet sich die wässrige Phase, in der Mitte die lyotrope Phase und rechts ist *rac-66*.

3.2.4.2. Untersuchungen in wässrigen Systemen

Der Ether *rac-66* wurde ebenfalls hinsichtlich seines Verhaltens von unseren Kooperationspartnern in wässrigen Systemen hin untersucht. Die Oberflächenspannung σ als

Funktion der Konzentration c ist in Abbildung 28 dargestellt. Aufgrund der größeren hydrophilen Kopfgruppe, die im Vergleich zu den Ethern vom Typ *rac-3* um zwei Ethylenglykol Einheiten erweitert wurde, konnte eine bessere Löslichkeit erzielt werden, so dass eine Bestimmung der kritischen Micellenkonzentration möglich war. Diese liegt bei $3.9 \cdot 10^{-4}$ M.

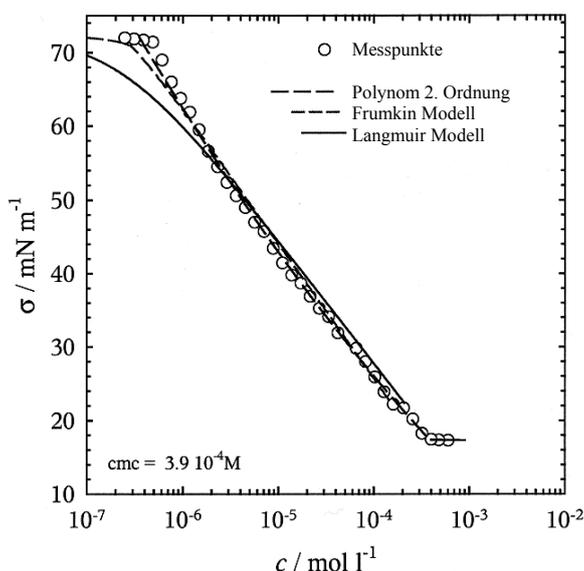


Abbildung 28: Oberflächenspannung σ aufgetragen gegen die Konzentration c von *rac-66*. Die Kurven sind mittels des Frumkin und Langmuir-Adsorptionsmodells, sowie einem Polynom zweiter Ordnung angepasst.^[98]

Die Größe der hydrophilen Kopfgruppe hat keinen großen Einfluss auf die kritische Micellenkonzentration, sondern eher der hydrophobe Rest. Dabei gilt als Näherung, dass eine CF_2 -Gruppe ungefähr denselben Einfluss hat wie 1.5 – 1.8 CH_2 -Gruppen.^[82c] Daher sollte *rac-66* mit der Alkylverbindung *rac-113*^[47] (Abbildung 29) vergleichbare Werte liefern. Für *rac-113* beträgt die kritische Micellenkonzentration $1.4 \cdot 10^{-4}$ M und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung.

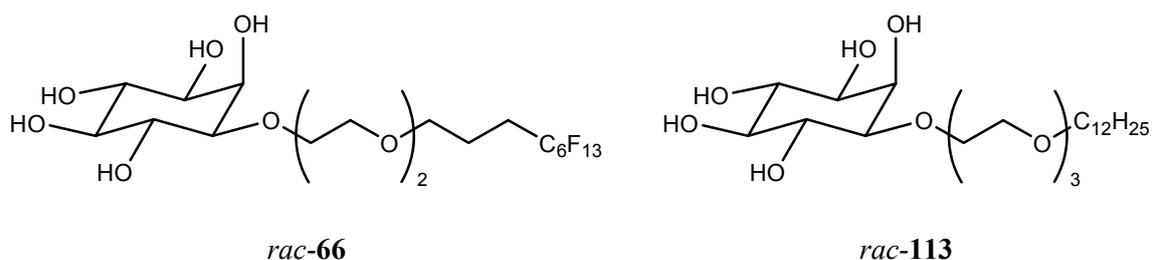


Abbildung 29: Strukturformeln von *rac-66* und *rac-113*^[47].

3.2.5. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität von 1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''', 8''',8''',9''',9''',9'''-Tridecafluornonyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]- β -D-glucoopyranosid (77)

Die zu *rac*-66 analoge Glucoseverbindung 77 liegt bei Raumtemperatur bereits in einer flüssigkristallinen SmA*-Phase vor, was durch Kontaktpräparate mit *rac*-2d gezeigt werden konnte. Beim Abkühlen erstarrt die Substanz glasartig. In der DSC zeigt sich diese thermische Umwandlung über einen sehr breiten Bereich von -10 – 25 °C. Beim Erhitzen konnte die Bildung von Stufentropfen beobachtet werden. Bei 157 °C klärt die Substanz dann in die isotrope Flüssigkeit. Die Daten sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Phasenübergangsdaten^[a] von 77.

Pentol	K		M		I
77	•	- / -10 – 25 ^[b]	SmA*	156.7 / 157.0 (1.3 / 2.9)	•

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol / Entropieangaben in J/K·mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase; [b] der Phasenübergang vom glasartigen Zustand in die Mesophase war am Polarisationsmikroskop nicht zu erkennen.

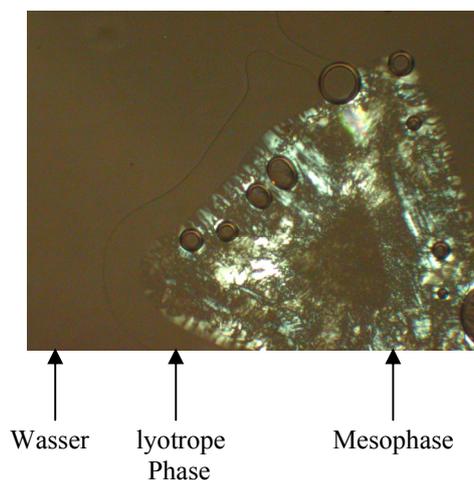


Abbildung 30: Aufnahme der polarisationsmikroskopisch beobachteten Textur für 77 in einem Kontaktpräparat mit Wasser bei 22.4 °C bei zehnfacher Vergrößerung und gekreuzten Polarisatoren. Links befindet sich die wässrige Phase, in der Mitte die lyotrope Phase und rechts 77.

In Kontakt mit Wasser ist die Bildung einer lyotropen Phase zu beobachten (Abbildung 30). Da die Substanz allerdings bei Raumtemperatur schon thermotrop flüssigkristallin ist, ist diese lyotrope Phase nur schwer zu untersuchen. Sie orientiert sich stark homöotrop, so dass keine Zuordnung zu einem Phasentyp gemacht werden konnte. Die Substanz löst sich unter diesen Bedingungen leicht in Wasser.

3.2.6. Physikalische Untersuchungen von 2-[2'-[(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9''-Tridecafluornonyl)-oxy]-ethoxy]-ethanol (74) in wässrigen Systemen

Es wurden ebenfalls Untersuchungen von **74** in wässrigen Systemen durchgeführt. Allerdings konnte die kritische Micellenkonzentration nicht bestimmt werden, da sich die Kurve für die Oberflächenspannung σ als Funktion von der Konzentration c nicht aufnehmen ließ, was vermutlich an der geringen Löslichkeit von **74** in Wasser liegt.

3.2.7. Untersuchungen zur Flüssigkristallinität von 2-O-[10'-(2'',3'',4'',5'',6''-Pentafluorphenol)-decyloxy]-*myo*-inosit (90)

Bei der Untersuchung von **90** zeigte sich, dass diese Substanz thermotrop flüssigkristallin ist (Tabelle 29). Sie geht bei 138.9 °C in eine smektische A Phase über, was durch ein Kontaktpräparat mit *rac*-**2d** bestätigt wurde. Über einen breiten Temperaturbereich von ca. 170 – 210 °C geht die Substanz dann in die isotrope Flüssigkeit über. Die polarisationsmikroskopisch beobachteten Werte weichen stark von denen mittels DSC bestimmten ab, was an der Zerstörung der Substanz bei dieser Temperatur liegt.

Tabelle 29: Phasenübergangsdaten^[a] von **90**.

Pentol	K		M		I
90	•	135.9 / 138.9 ^[b]	SmA	203.9 / 189.9 (9.6 / 2.9)	•

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch, in Klammern: Enthalpieangaben in kJ/mol / Entropieangaben in J/K·mol, K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase. [b] Aufgrund des großen Temperaturbereichs der Phasenumwandlung wurde dafür keine Enthalpie und Entropie bestimmt.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In diesem Abschnitt werden die synthetischen Arbeiten (Kapitel 4.1.) und die Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften (Kapitel 4.2.) zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben.

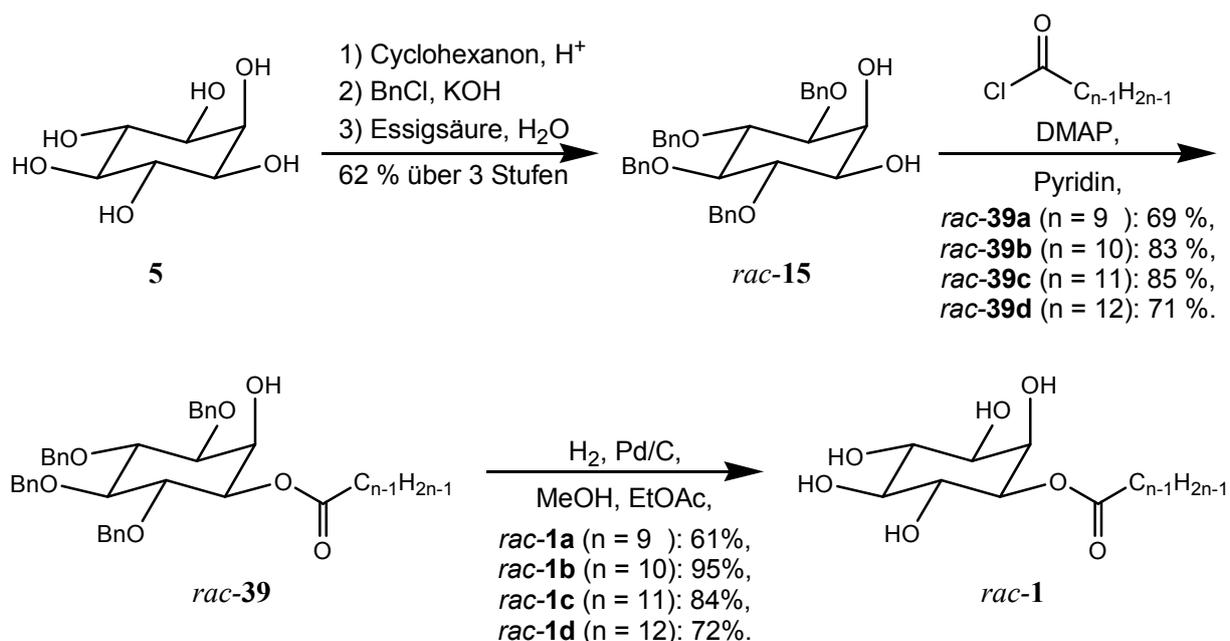
Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von neuen nichtionischen Amphiphilen als potentielle CO₂-Mediatoren. Diese sollten auf ihre Flüssigkristallinität hin untersucht werden. Zur Bestimmung der oberflächenaktiven Eigenschaften sollten die Substanzen in ausreichender Menge (0.5 – 1.0 g) dargestellt werden.

Als hydrophile Kopfgruppe sollten primär synthetische Bausteine aus natürlich nachwachsenden Ressourcen verwendet werden. Daher wurden als hydrophile Kopfgruppen die Kohlenhydrate *myo*-Inosit und Glucose verwendet. Eine weitere hydrophile Kopfgruppe waren Oligo(ethylenglykole).

Dem *myo*-Inosit (**5**) galt unser besonderes Interesse, da es gegenüber Kohlenhydraten mit (Halb-)Acetal Struktur Vorteile besitzt, wie z.B. eine höhere thermische Stabilität und Hydrolyseresistenz gerade bei niedrigen pH-Werten.

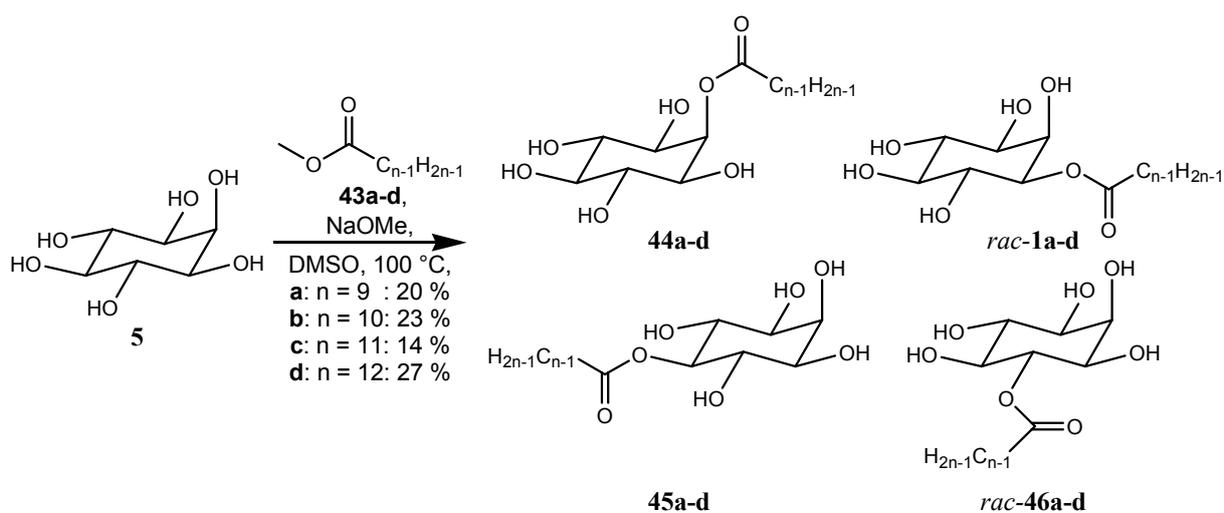
4.1. ZUSAMMENFASSUNG DER SYNTHETISCHEN ERGEBNISSE

Ausgehend vom *myo*-Inosit (**5**) konnte nach literaturbekannten Vorschriften innerhalb von drei Stufen in einer Ausbeute von 62 % 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) dargestellt werden. Dieses konnte dann durch eine DMAP katalysierte Reaktion mit Säurechloriden zu den entsprechenden Estern (n = 9 – 12, Schema 41) vom Typ *rac*-**39** umgesetzt werden. Durch Entschützung wurden die Pentole (n = 9 – 12, Schema 41) vom Typ *rac*-**1** erhalten. Damit gelang die Synthese dieser Ester in fünf Stufen in einer Gesamtausbeute von 26 – 49 %. Diese Ester waren alle thermotrop flüssigkristallin (Kapitel 3.2.1.1.). Die oberflächenaktiven Eigenschaften von *rac*-**1b** und *rac*-**1d** wurden von C. Stubenrauch *et al.* untersucht.



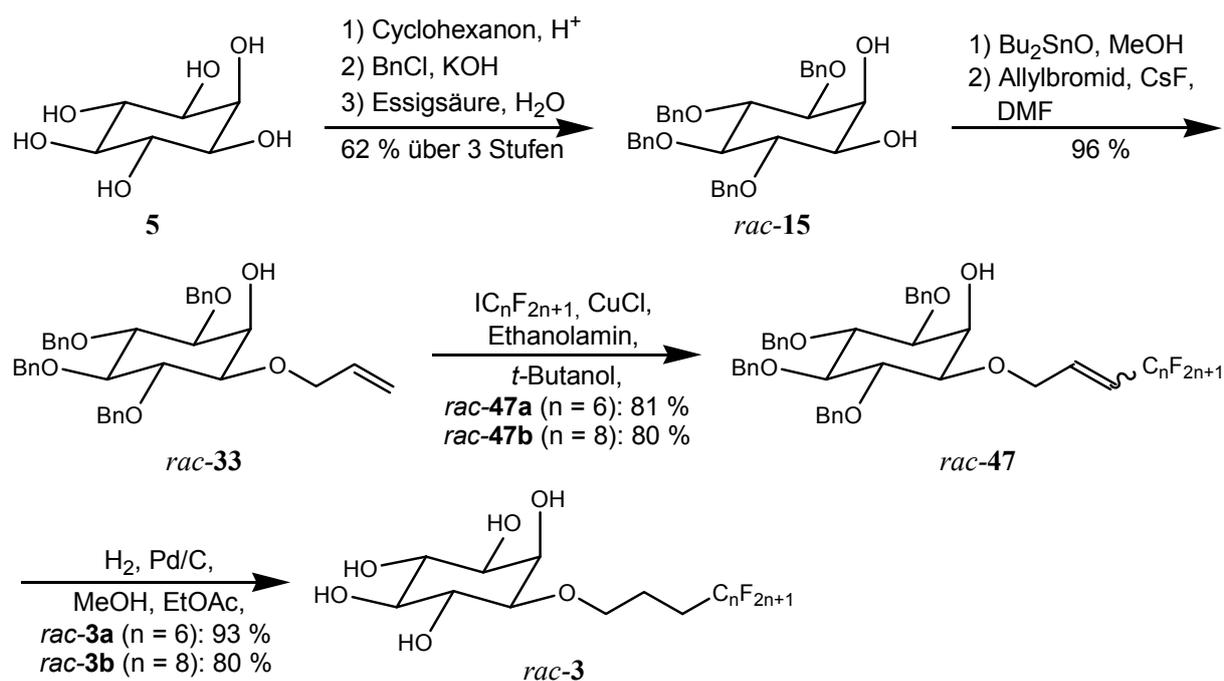
Schema 41: Synthese der Pentole vom Typ *rac-1*. Die Länge der Seitenkette ist mit $n-1$ angegeben, damit (aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffs der Carboxylgruppe) n die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome des Substituenten anzeigt.

Im Hinblick auf eine industrielle Verwendung der Inositester wurde eine Eintopf-Einstufensynthese der Ester angestrebt und auch realisiert (Schema 42). Allerdings sind die Ausbeuten verhältnismäßig niedrig, sollten aber durch Optimierung der Reaktionsführung noch zu verbessern sein. Die Gemische wurden ebenfalls von C. Stubenrauch *et al.* auf ihre Oberflächenaktivität hin untersucht.



Schema 42: Einstufensynthese der monosubstituierten *myo*-Inositalkylestergemische mit Gesamtkettenlängen von neun bis zwölf Kohlenstoffatomen. Die Länge der Seitenkette ist mit $n-1$ angegeben, damit aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffs der Carboxylgruppe n die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome des Substituenten anzeigt.

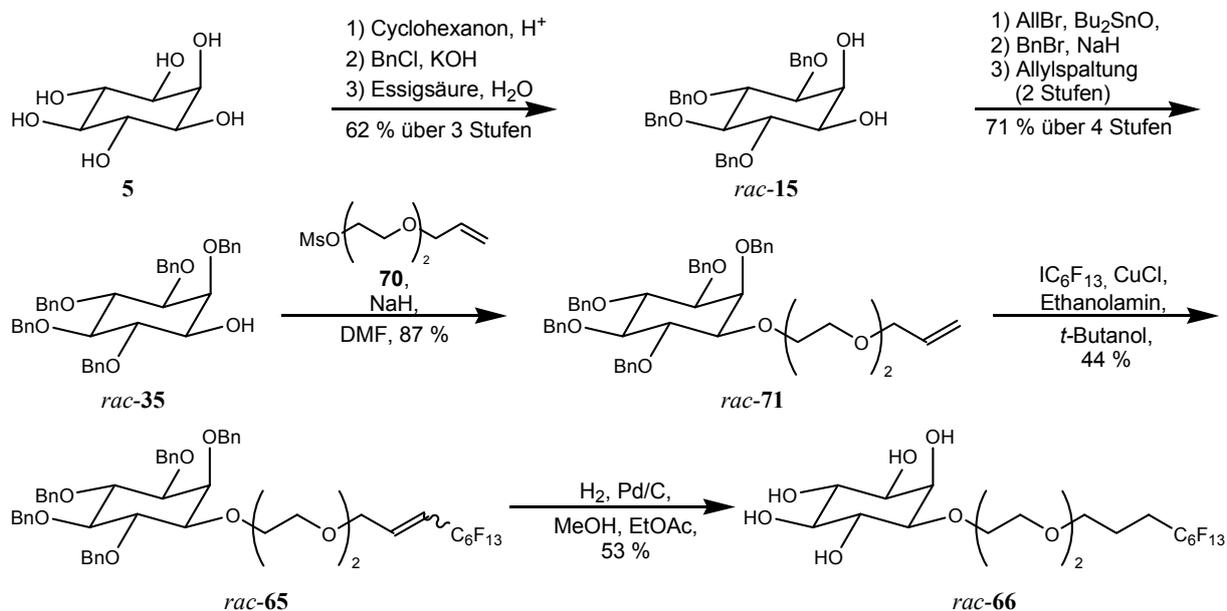
Zur Darstellung von CO₂-Philen wurde ausgehend von *myo*-Inosit (**5**) die fluorierten Ether vom Typ *rac*-**3** synthetisiert (Schema 43). Es wurde zuerst in drei Stufen 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) dargestellt, welches über die Bildung eines Zinnacetals in das 1-*O*-Allyl-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**33**) umgewandelt wurde. Durch einen Kupfer(I)-katalysierten radikalischen Additions-/Eliminierungsmechanismus wurde mittels des entsprechenden perfluorierten Iodids die perfluorierte Seitenkette eingeführt, so dass die Ether vom Typ *rac*-**47** isoliert wurden. Nach Entschützung wurden die teilfluorierten Ether vom Typ *rac*-**3** in insgesamt sieben Stufen mit einer Gesamtausbeute von 38 – 45 % erhalten. Die Ether waren thermotrope Flüssigkristalle (Kapitel 3.2.3.1.). Untersuchungen von R. Strey *et al.* ergaben, dass diese Ether in wässrigem Medium nicht ausreichend löslich sind, um für eine Anwendung als CO₂-Phil geeignet zu sein. Daher wurden weitere Synthesen zu Molekülen aus dieser Substanzklasse eingestellt und stattdessen durch strukturelle Variation die Hydrophilie der Kopfgruppe erhöht.



Schema 43: Synthese der teilfluorierten Pentole vom Typ *rac*-**3**.

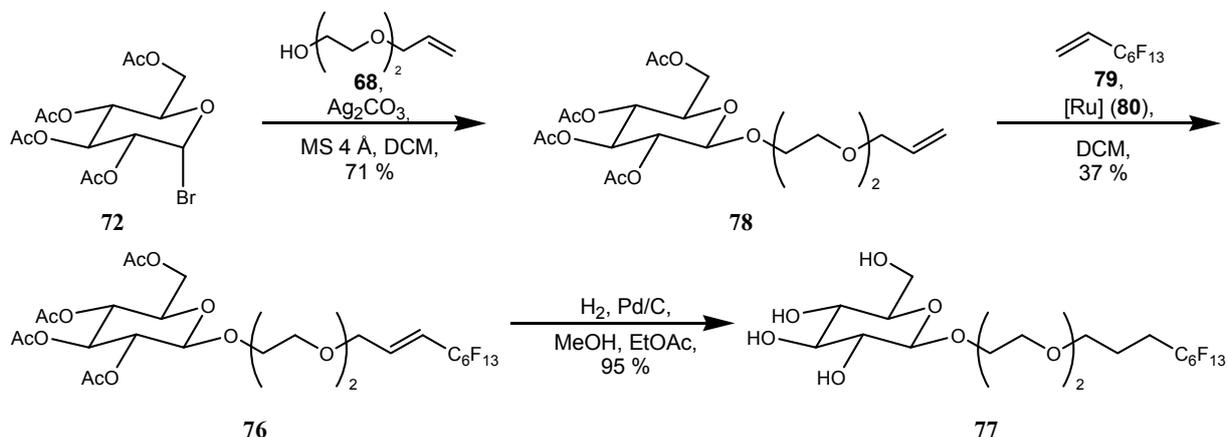
Zur Lösung des Problems der geringen Hydrophilie der Kopfgruppe wurde die Synthese von *rac*-**66** realisiert (Schema 44). Ausgehend von *myo*-Inosit (**5**) wurde 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**15**) dargestellt, welches in einer dreistufigen Synthesesequenz in 2,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**35**) umgewandelt wurde. Durch Veretherung mit dem Mesylat **70** wurde dann die Seitenkette eingeführt, so dass *rac*-**71** erhalten wurde. Durch den Kupfer(I)-katalysierten radikalischen Additions-/Eliminierungsmechanismus wurde die

Seitenkette um den perfluorierte Teil zu *rac-71* verlängert. Hydrierung ergab *rac-66* in zehn Stufen mit einer Gesamtausbeute von 9 %. Diese Substanz zeigte flüssigkristalline Eigenschaften (Kapitel 3.2.4.1.). Erste Untersuchungen von C. Stubenrauch *et al.* bezüglich der Oberflächenaktivität bestätigten, dass diese Substanzklasse besser in wässrigen Systemen löslich ist als die Ether vom Typ *rac-3*.



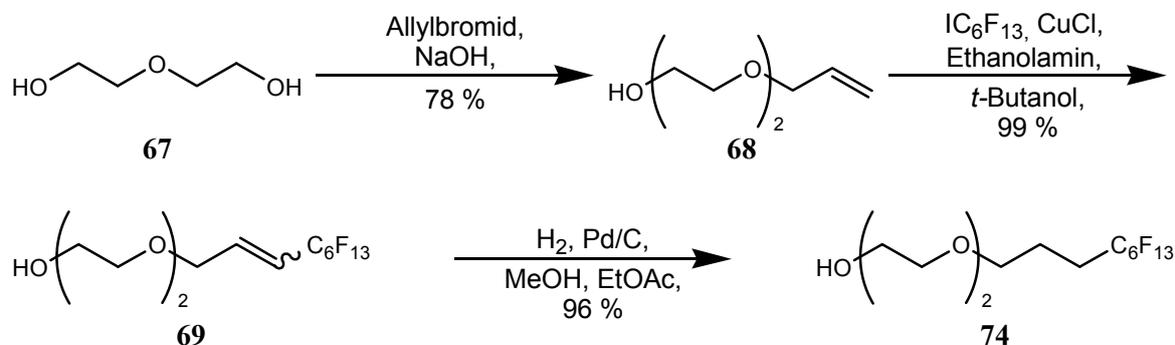
Schema 44: Synthese des Pentols *rac-66*.

Um eine zu *rac-66* analoge Glucoseverbindung darzustellen, wurde **77** synthetisiert (Schema 45). 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) wurde in einer Koenigs-Knorr Reaktion mit Diethylenglykolmonoallylether (**68**) zum Glucosid **78** umgesetzt. Durch Olefin-Metathese gelang die Einführung der perfluorierten Seitenkette in - für Kohlenhydrate - guten Ausbeuten. Bei dem Versuch zur Entfernung der Doppelbindung wurden gleichzeitig die Ester gespalten, so dass direkt **77** in einer Gesamtausbeute von 25 % erhalten wurde. Die flüssigkristallinen Eigenschaften von **77** wurden untersucht und werden in Kapitel 3.2.5.1. beschrieben.



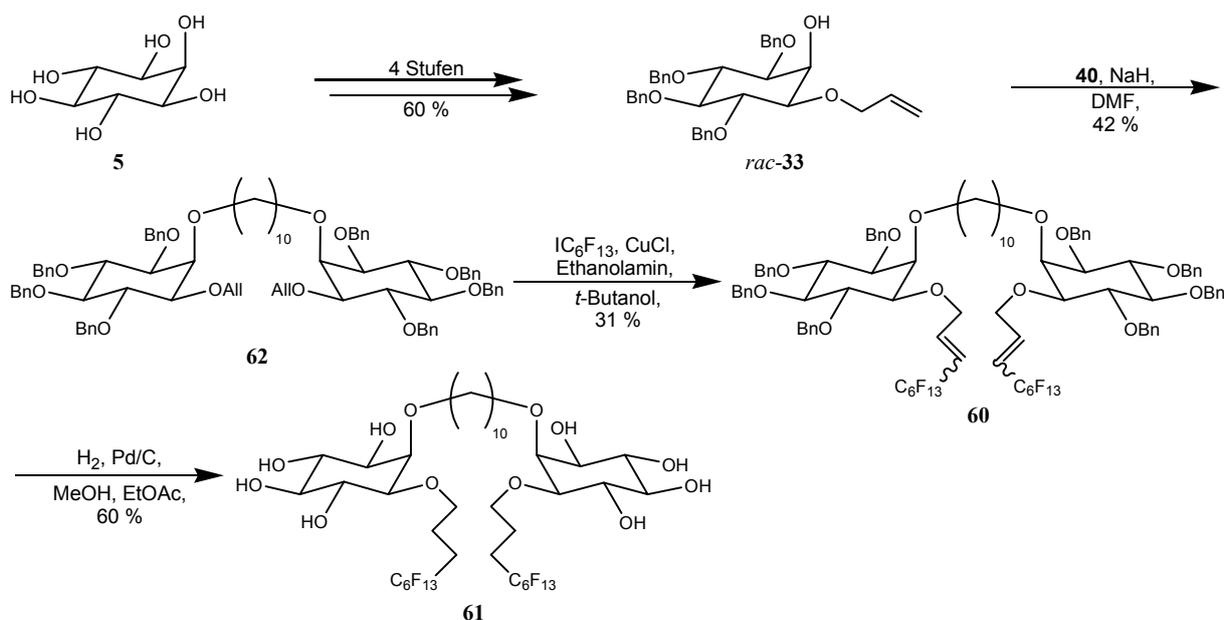
Schema 45: Synthese des Glucosids **77**.

Parallel zur Synthese von *rac*-**66** und **77** wurde die Synthese von **74** entwickelt (Schema 46). Dazu wurde Diethylenglykol (**67**) mit Allylbromid zu **68** monoverethert und im Anschluss die perfluorierte Seitenkette eingeführt. Nach Hydrierung wurde **74** in insgesamt drei Stufen und in einer Gesamtausbeute von 74 % erhalten.



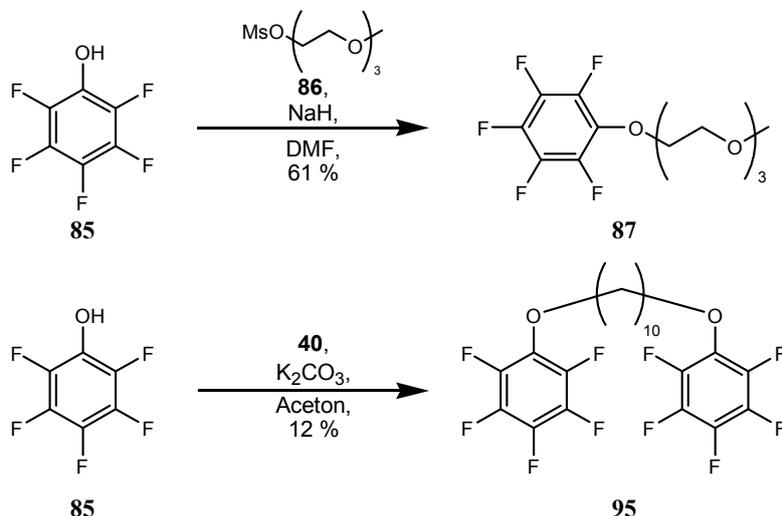
Schema 46: Synthese des Amphiphils **74**.

Da Gemini-Tenside eine sehr hohe Oberflächenaktivität besitzen, wollten wir diese Eigenschaft auch für CO₂-Phile nutzen. Daher wurde die Synthese von **61** durchgeführt (Schema 47). Von *myo*-Inosit (**5**) ausgehend, wurde zunächst in vier Stufen 1-*O*-Allyl-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**33**) dargestellt. Dieses wurde dann mit 1,10-Dibromdecan (**40**) zweifach verethert, so dass **62** erhalten wurde. Nach Einführung der perfluorierten Seitenkette zu **60** wurde erneut durch Hydrierung entschützt. Dabei wurde **61** in sieben Stufen in einer Gesamtausbeute von 5 % erhalten.



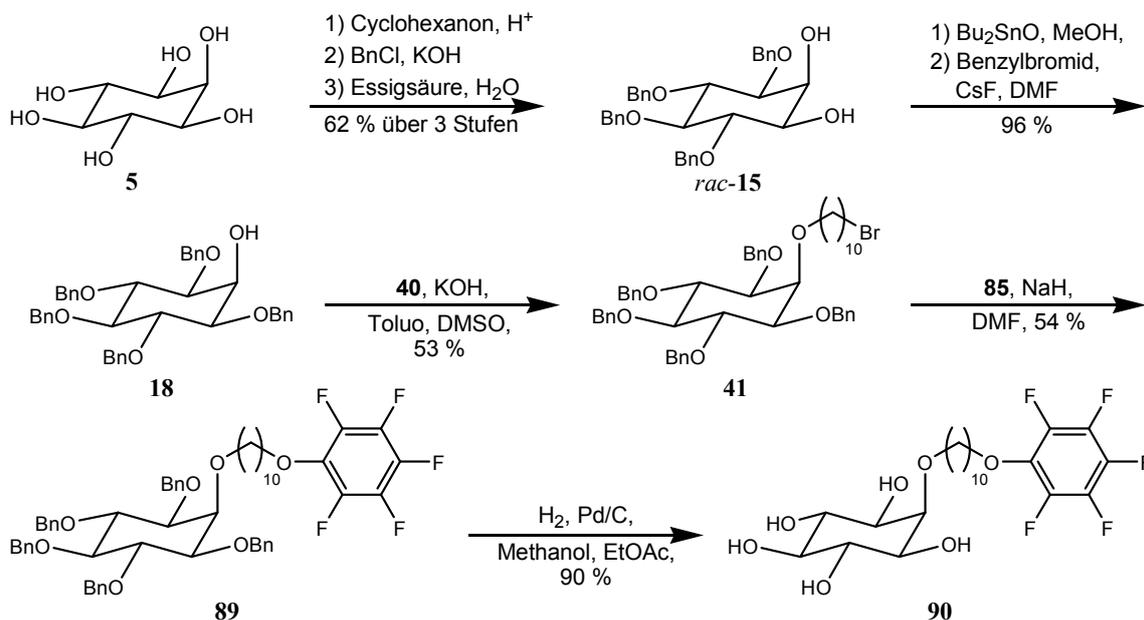
Schema 47: Synthese des Gemini-Tensids **61**. **62**, **60** und **61** sollten als Gemisch von Diastereomeren erhalten werden, allerdings wurde nach Analytik nur ein einheitliches Produkt erhalten, welches durch die gezeigte Strukturformel repräsentiert wird.

Zur Verwendung von Pentafluorphenol (**85**) als CO₂-philer Gruppe wurden zunächst zwei einfache Zielmoleküle synthetisiert. Zum einen **87** mit einer Triethylglykol-Einheit als hydrophiler Kopfgruppe und das Bolaamphiphil **92** (Schema 48). Beide Substanzen konnten durch Veretherung dargestellt werden.



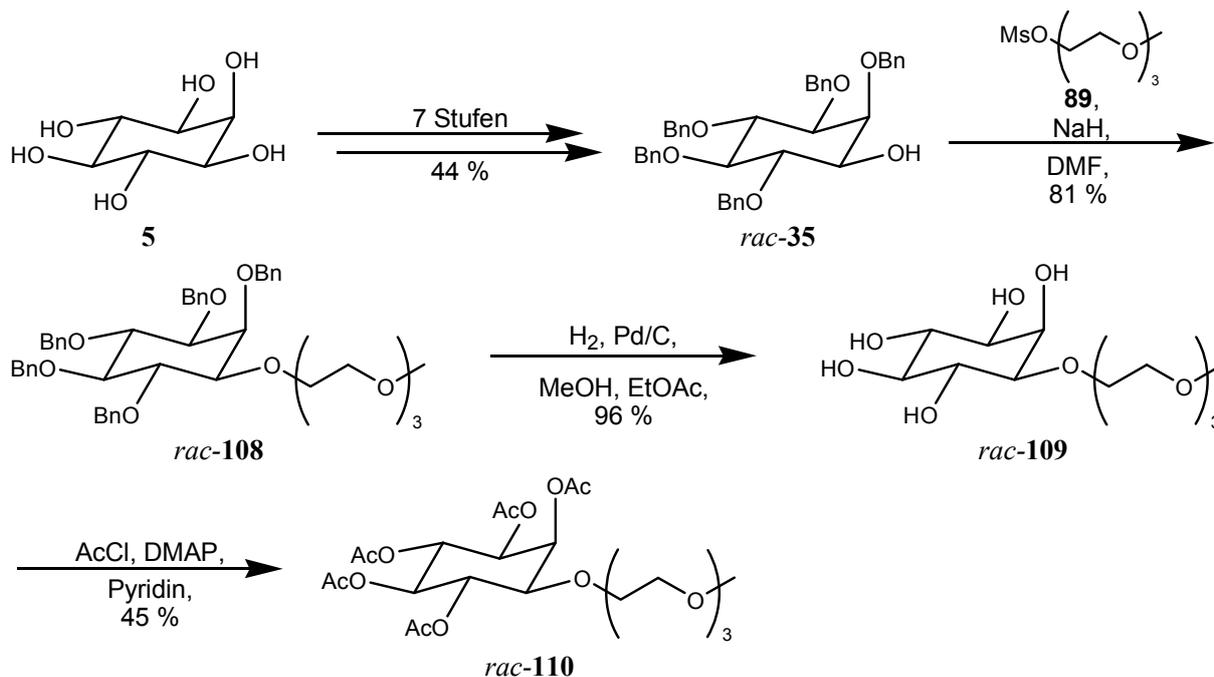
Schema 48: Synthese des Amphiphil **87** und des Bolaamphiphil **92**.

Mit *myo*-Inosit als hydrophiler Gruppe und Pentafluorphenol als CO₂-philer Gruppe wurde **90** realisiert (Schema 49). Dazu wurde in vier Stufen aus *myo*-Inosit (**5**) 1,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (**18**) synthetisiert. Durch Monoveretherung mit 1,10-Dibromdecan (**40**) wurde **41** dargestellt, welches dann in einer zweiten Veretherung mit Pentafluorphenol (**85**) zu **89** umgesetzt wurde. Nach Entschützung wurde **90** in sieben Stufen in einer Gesamtausbeute von 15 % erhalten. Die thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften von **90** sind in Kapitel 3.2.7.1. beschrieben.



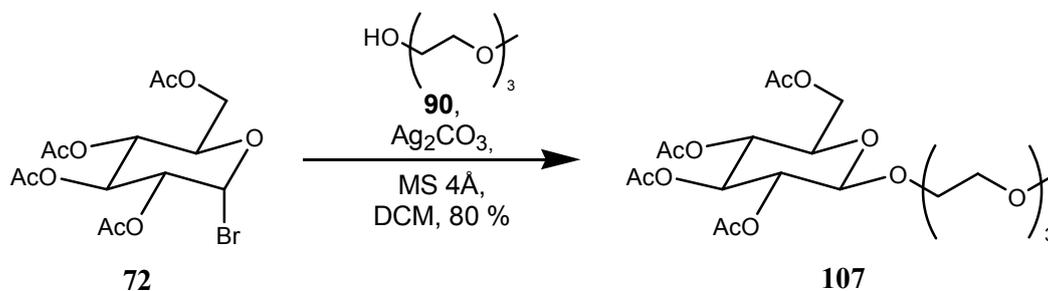
Schema 49: Synthese des Pentols **90**.

Als kostengünstigere Alternative zu den perfluorierten Verbindungen sollten Kohlenhydratacetate als CO₂-phile Gruppe getestet werden. Mit *myo*-Inositpentaacetat als Kohlenhydratester und Triethylenglycol als hydrophiler Gruppe wurde *rac*-**110** synthetisiert (Schema 50). Nach Darstellung von 2,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-**35**) wurde die Seitenkette durch Veretherung eingeführt, wobei *rac*-**108** erhalten wurde. Nach Hydrierung zu *rac*-**109** und anschließender Acetylierung wurde *rac*-**110** in zehn Stufen in einer Gesamtausbeute von 15 % erhalten.



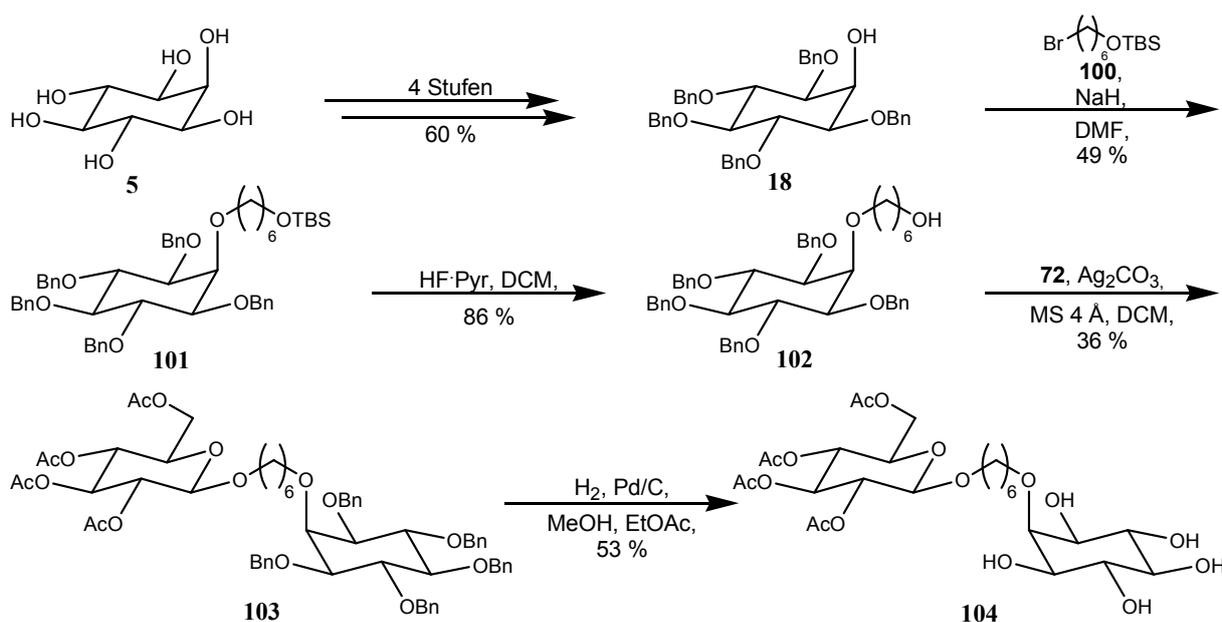
Schema 50: Synthese des Pentaacetats *rac*-**110**.

Das entsprechende Glucosederivat **107** wurde durch eine Koenigs-Knorr Reaktion von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) mit Triethylenglycolmonomethylether (**88**) in einer Ausbeute von 80 % erhalten (Schema 51).



Schema 51: Synthese des Glucosids **107**.

Die Synthese von einem CO₂-Phil mit Inosit als hydrophiler Kopfgruppe und Glucose als Kohlenhydratacetat konnte ebenfalls realisiert werden (Schema 52). Dazu wurde 1,3,4,5,6-Penta-*O*-benzyl-*myo*-inosit (**18**) mit [(6-Bromhexyl)oxy]-*tert*-butyldimethylsilan (**100**) zu **101** verethert. Nach Spaltung des Silylethers zu **102**, wurde dieses in einer Koenigs-Knorr Reaktion mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) umgesetzt. Dabei wurde **103** erhalten, welches durch Hydrierung zu **104** entschützt wurde. Damit gelang die Synthese von **104** in acht Stufen mit einer Gesamtausbeute von 5 %.



Schema 52: Synthese des Amphiphils **104**.

Somit konnten in dieser Arbeit die Synthesen von zwanzig verschiedenen Amphiphilen mit unterschiedlichen hydrophilen Kopfgruppen und Alkyl- oder CO₂-philen Seitenketten realisiert werden.

4.2. ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN ZUR FLÜSSIGKRISTALLINITÄT UND AUSBLICK

Durch Polarisationsmikroskopie und durch Differentialthermoanalyse wurden die thermotropen und lyotropen Flüssigkristalleigenschaften einiger der synthetisierten Substanzen untersucht. Eine Zusammenfassung dieser Untersuchungen ist in Tabelle 30 gegeben.

Von den in dieser Arbeit vorgestellten neuen Amphiphilen sind nur die Inosit- und Glucosederivate flüssigkristallin, die lediglich eine hydrophile Kopfgruppe besitzen. Die dargestellten Acetatderivate **104**, **107** und *rac*-**110** sind hingegen nicht flüssigkristallin. Die Amphiphile **74** und **87** sowie das Bolaamphihil **92** liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor.

Tabelle 30: Zusammenfassung der thermotropen flüssigkristallinen Eigenschaften.^[a]

Pentol	K		M		M		I
<i>rac</i> - 1a	●	128.1 / 126.8	SmA	-	-	208.6 / 205.0	●
<i>rac</i> - 1b	●	138.1 / 138.1	SmA	-	-	217.6 / 217.9	●
<i>rac</i> - 1c	●	131.3 / 131.6	SmA	-	-	216.4 / 219.1	●
<i>rac</i> - 1d	●	131.8 / 133.8	SmA	-	-	225.6 / 228.3	●
<i>rac</i> - 3a	●	198.0 / 194.1	SmA	-	-	247.3 / 250.7	●
<i>rac</i> - 3b	●	206.7 / 201.0	SmA	-	-	256.8 / 253.2	●
<i>rac</i> - 66	●	77.5 / 73.7	SmA	204.2 / 201.2	M1 ^[b]	221.2 / 228.1	●
77	●	- / -10 – 25	SmA*	-	-	156.7 / 157.0	●
90	●	135.9 / 138.9	SmA	-	-	203.9 / 189.9	●

[a] Temperaturangaben in °C: mikroskopisch/thermoanalytisch; K = kristalline Phase, M = Mesophase, I = isotrope Phase. [b] M1: Optisch isotrope Mesophase (auch bei mechanischer Störung); vermutlich kubische Phase.

Nachdem in dieser Arbeit verschiedene Synthesen zu neuen potentiellen CO₂-Philen erfolgreich ausgearbeitet wurden und erste Untersuchungen zur Oberflächenaktivität vielversprechende Ergebnisse lieferten, müssten nun größere Mengen (1 – 2 g) dieser Substanzen für weitere physikalische Untersuchungen hergestellt werden. Aufgrund der ausgearbeiteten Synthesestrategien in dieser Arbeit sollte gerade auf dem weitgehend unerforschten Gebiet der Inosit-CO₂-Phile ein effizienter Zugang zu neuen Derivaten möglich sein.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Der experimentelle Teil ist in drei Kapitel gegliedert. In Kapitel 5.1. stehen die allgemeinen Vorbemerkungen. In Kapitel 5.2. sind die Versuchsvorschriften und spektroskopischen Daten dargestellt und Kapitel 5.3. enthält eine Übersicht über alle synthetisierten Verbindungen.

5.1. ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Analytische Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

HPLC-Messungen wurden mit einem *Knauer*-System (HPLC-Pump K-1001, DAD K-2700 Wellchrom, Lamp K-2701 Wellchrom, Solvent Organizer K-1500), mit einem *Merck-Hitachi*-System (L-4000A UV-Detektor, D-6200A Intelligent Pump Differential Refractometer Ri 71), einem *Merck-Hitachi*-System (L-7250A Intelligent Pump, L-7455 UV-Detektor) einem *Merck-Hitachi*-System (L-6200A Intelligent Pump, Diode Array Detector L-4500 UV-Detektor) oder einem *Agilent* 1100 HPLC-MS-System durchgeführt.

Präparative Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

HPLC-Trennungen wurden mit einem *Merck-Hitachi*-System (NovaPrep 200, LaChrom L7400 UV-Detektor) durchgeführt. Weitere Angaben befinden sich bei den aufgeführten Messungen.

Brechungsindex

Abbé Refraktometer der Firma *Carl Zeiss*.

Destillationen

Das Einengen von Reaktionslösungen erfolgte am Rotationsverdampfer *R-114* der Firma *Büchi* mittels Membranpumpe bei vermindertem Druck (10 – 1013 mbar) und einer Wasserbadtemperatur von 40 °C. Die weitere Trocknung der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum in der Regel bei Raumtemperatur.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Mettler TA 3000/DSC 30-S mit TA 72.5 Software.

Druckreaktor

Die Reaktionen unter Druck wurden in einem Autoklaven *Miniclave 35624 DN50, 10 bar* der Firma *Büchi* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Aluminiumfolien der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion UV-aktiver Substanzen erfolgte unter Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm. Oxidierbare Substanzen wurden durch Kaliumpermanganatlösung angefärbt und anschließend mit einem Heißluftfön erhitzt. Die KMnO₄-Lösung wurde durch Lösen von 3 g Kaliumpermanganat und 20 g Kaliumcarbonat in 5 ml 5 %iger wässriger Natriumhydroxidlösung und 300 ml Wasser hergestellt.

Elementaranalyse (EA)

Elementar, Vario EL. Gerätetechnisch bedingt, konnten perfluorierte Substanzen nicht mittels Elementaranalyse untersucht werden.

Flash-Säulenchromatographie (FSC)

Die Trennung von Substanzen durch Flash-Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel 60 (230 – 400 mesh) der Firma *Merck* unter leichtem Überdruck (0.3 – 0.7 bar). Das Kieselgel wurde mit dem jeweiligen Lösemittelgemisch äquilibriert. Verwendet wurden Säulen mit Innendurchmessern von 15, 22, 25, 30, 35 oder 45 mm. Beladung: 50 g Kieselgel pro 1 g Rohprodukt (max. 10 g Rohprodukt pro Durchgang). Es wurde fraktioniert chromatographiert.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Fourier-Transform Spektrometer (FT-IR) des Typs Perkin-Elmer *Paragon 1000* bei Raumtemperatur als ATR (Attenuated Total Reflectance) auf einem ZnSe-Kristall, auf den die Probe als Lösung aufgebracht wurde. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen (Einheit: cm⁻¹) angegeben. Banden mit hoher Intensität werden mit „s“ für *strong*, mittlere Banden mit „m“ für *medium* und schwache Banden mit „w“ für *weak* gekennzeichnet. Verbreiterten Banden wird ein „b“ für *broad* vorangestellt.

Kernresonanzspektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR)

Die NMR-Spektren wurden auf *Bruker Avance II 600* (600 MHz), *Bruker Avance DRX 500* (500 MHz), *Bruker Avance DPX 300* (300 MHz), *Bruker Avance II 300* (300 MHz) bzw. auf *Bruker AC 250* (250 MHz) Spektrometern aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in parts per million (ppm) angegeben. Als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform bzw. deuteriertes DMSO verwendet, deren nicht deuterierter Anteil als interner Standard dient (CDCl_3 : $\delta = 7.24$ ppm, und 77.0 ppm, DMSO-d_6 : $\delta = 7.24$ ppm, und 39.5 ppm). Jedem Datensatz ist die jeweilige Messfrequenz und das verwendete Lösungsmittel in Klammern vorangestellt. Die Feinstruktur der Protonensignale ist mit einem „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „q“ für Quartett und „m“ für Multipllett angegeben. Ein vorangestelltes „b“ indiziert ein verbreitertes Signal. Die Protonen sind durch die sie tragenden Kohlenstoffatome (z.B. „1-H“) oder beinhaltende funktionelle Gruppen (z.B. „OH“) oder durch eine Kombination (z.B. 1-OH) dieser indiziert.

Die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne wurde ^1H -breitbandentkoppelt bestimmt und die Multiplizität durch DEPT-135-Experimente (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) oder auch direkt aus APT-Spektren (Attached Proton Test) ermittelt. Primäre Kohlenstoffkerne sind mit „q“, sekundäre mit „t“, tertiäre mit „d“ und quartäre mit „s“ angegeben.

Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den Atomen der jeweiligen Verbindung erfolgte durch die Aufnahme geeigneter 2D-Experimente (H-H-COSY, NOESY, HMQC, HMBC) und durch Vergleich mit analogen Verbindungen. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurden die Programme *Mestre-C* oder *SpinWorks* mit den dort enthaltenen Analytikfunktionen verwendet. Die angegebene Nummerierung der Moleküle zur Zuordnung der Signale ist weitgehend identisch mit IUPAC.

Bei den fluorierten Verbindungen konnten aufgrund der Fluor-Kohlenstoff-Kopplung nicht alle Kohlenstoffatome registriert werden.

Lösungsmittel und Chemikalien

Bei den verwendeten Reagenzien handelt es sich um kommerziell verfügbare Chemikalien der Firmen *Acros*, *Fluka*, *Lancaster*, *Merck*, *Strem* und *Sigma-Aldrich* die jeweils ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden von der Firma *Deutero* bezogen.

Alle Lösungsmittel, die bei Extraktions- und Reinigungsvorgänge zum Einsatz kamen, wurden vor Gebrauch destilliert.

Absolute Lösungsmittel wurden vor Gebrauch wie folgt behandelt:

THF, *Et₂O* und *Toluol* wurden über Natrium/Benzophenon refluxiert und anschließend unter Argon destilliert.

CH₂Cl₂ und *DMF* wurden über CaH₂ refluxiert und anschließend unter Argon destilliert.

MeOH und *EtOH* wurden unter Argon von Magnesium auf Molekularsieb 3 Å destilliert.

DMSO wurde im Vakuum destilliert und die ersten 20 % verworfen. Der Rest wurde anschließend mit zwei Portionen Molekularsieb 4 Å getrocknet.

Amin-Basen wie *NEt₃* und *Pyridin* wurden unter Argon von CaH₂ destilliert und über KOH und unter Lichtausschluss gelagert.

Aceton wurde unter Argon von P₂O₅ destilliert und unter Schutzgas gelagert.

Massenspektrometrie (MS)

MAT Incos 50 Galaxy System (EI) der Firma *Finnigan*. Die Einlassmethode (Direkteinlass (DIP) oder GC-MS), die Ionisierungsmethode (EI oder ESI) und das Ionisierungspotential in [eV] sind jeweils in Klammern angegeben. Die gezeigten Signale beziehen sich auf das Verhältnis *m/z*, die Intensitäten sind relativ auf den Basispeak (100 %) bezogen.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS)

Finnigan MAT 900S, Methode Peak Matching. In Übereinkunft mit einer Empfehlung der *American Society of Mass Spectrometry* sind die Massenfeinbestimmungen mit drei Nachkommastellen angegeben.

Molsieb

Molsieb (3 bzw. 4 Å, Fa. *Roth*) wurde bei 300 °C im Vakuum getrocknet und unter Inertgas gelagert.

Nomenklatur

Cyclitole sind Cycloalkane, die an jedem ihrer Ringatome mindestens eine Hydroxylgruppe tragen, wie es z.B. bei den Inositen (acht Stereoisomere des Hexahydroxycyclohexans, siehe Abbildung 14) der Fall ist. Die von der IUPAC festgelegte Nomenklatur für Cyclitole wurde 1986 eingeführt und wird in dieser Arbeit verwendet.^[43]

Optische Rotation (Drehwert)

Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte an einem Polarimeter 343 plus der Firma *Perkin Elmer*. Die Konzentration von $[\alpha]$ ist in der Einheit [g/100 ml] angegeben. Die Messtemperatur, die Wellenlänge (589, 546, 405, 365 und 334 nm) und das Lösungsmittel sind jeweils vermerkt.

Polarisationsmikroskop

Leitz Laborlux 12 Pol, Heiztisch: *Linkam*, THMS 600 mit *Linkam* THM 91 Kontrolleinheit.

Röntgen-Kristallstrukturanalysen

Röntgen-Kristallstrukturanalysen wurden an einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung (Schmp.)

Büchi Melting Point B-545, unkorrigiert, und mittels Polarisationsmikroskop (siehe dort).

Schutzgasatmosphäre

Bei den unter Argon durchgeführten Reaktionen wurde eine Schutzgas-Ölpumpen-Vakuumdoppelanlage (Schlenk-Linie) eingesetzt. Die Glasapparaturen wurden bis zu drei mal mit einer Bunsenbrennerflamme oder einem Heißluftfön unter Vakuum ausgeheizt und nach Erreichen der Raumtemperatur mit Inertgas geflutet. Als Inertgas wurde Argon 4.6 (99.996 %) verwendet. Verwendet wurde eine Ölpumpe des Typs Trivac B der Firma *Leybold*. Es wurden Restdrücke von bis zu 0.01 mbar erreicht.

Spritzen und Kanülen wurden in einem Ofen bei 65 °C getrocknet und vor Gebrauch mehrfach mit Argon gespült. Feste Reagenzien wurden im Argon-Gegenstrom in den Reaktionskolben eingefüllt.^[99]

Synthese-Mikrowelle

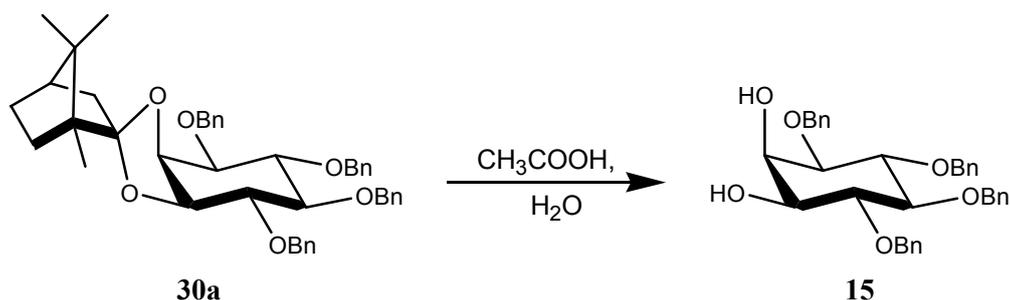
CEM, Discover.

5.2. VERSUCHSVORSCHRIFTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN

Der folgende Abschnitt ist in verschiedene Kapitel unterteilt. Diese bauen auf den in Kapitel 3.1. gegliederten Syntheserouten auf.

5.2.1. Versuchsvorschriften zur Schutzgruppentechnik am Inosit

15 *1,4,5,6-Tetra-O-benzyl-D-myo-inosit*



Eine Lösung aus 0.175 g (0.26 mmol) von **30a**, 4 ml Essigsäure und 1 ml Wasser wurden unter Rückfluss für 2.5 Stunden bei 100 °C erhitzt. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingengt, mit 10 ml Methanol versetzt und erneut im Vakuum eingengt. Dann wurde aus 1 ml Methanol umkristallisiert, wodurch 115 mg (0.21 mmol, 81 %) von **15** als weißes Pulver erhalten wurden.

M (C₁₆H₃₀O₇) = 540.6460;

Schmp.: 115.6 °C, Lit.^[65]: 114 – 115 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 1:1): R_f = 0.17;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3388 (bm), 3308 (bm), 3085 (w), 3060 (w), 3027 (m), 2880 (m), 1951 (w), 1847 (w), 1809 (w), 1603 (w), 1583 (w), 1495 (m), 1452 (s), 1401 (m), 1361 (s), 1328 (w), 1303 (m), 1239 (w), 1210 (m), 1151 (s), 1132 (s), 1060 (s), 1026 (s), 1012 (s), 943 (m), 905 (m), 891 (m), 840 (w), 730 (s), 711 (s), 694 (s), 636 (m), 616 (m), 609 cm⁻¹ (m);

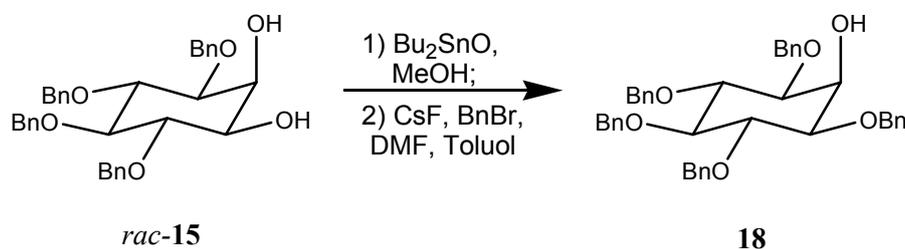
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 - 7.37 (m, 20H; 20 Aryl-H), 4.54 - 4.98 (m, 8H; 4 OCH₂ von Bn), 4.19 (dd, 1H, ³J = 2.7 Hz; 2-H), 3.96, 3.82 (2 dd, 2H, ³J = 9.5 Hz; 4-H und 6-H ohne Zuordnung), 3.41 - 3.51 (m, 3H; 1-H, 3-H und 5-H); 2.46 (bs, 1H; 2-OH), 2.39 (bd, 1H, ³J = 4.4 Hz; 1-OH);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.60, 138.47, 137.76$ (3 s; 4 $\text{C}_{\text{q,Bn}}$), 128.57, 128.52, 128.39, 127.95, 127.88, 127.81, 127.62 (7 d; 20 CH von Bn), 83.21, 81.65, 81.28, 80.00, 71.73, 69.15 (6 d; 6 CH des Inosits), 75.95, 75.71, 75.61, 72.75 (4 t; 4 OCH_2 von Bn);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 450 (0.8), 449 (3) $[\text{M-Bn}]^+$, 357 (0.4), 343 (0.5), 181 (15), 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 65 (6).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20.0^\circ$ ($c = 0.53, \text{CHCl}_3$);

18 *1,3,4,5,6-Penta-O-benzyl-myo-inosit*



2 g (3.70 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac-15*) und 0.94 g (3.78 mmol, 1.02 Äq.) Dibutylzinnnoxid wurden in 28 ml wasserfreiem Methanol aufgenommen und für drei Stunden im Rückfluss erhitzt, wobei sich *rac-15* vollständig löste. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und dann dreimal nacheinander mit 30 ml Toluol versetzt und erneut im Vakuum eingeeengt. Der nun erhaltene weiße Feststoff wurde in 16 ml wasserfreiem DMF und 16 ml wasserfreiem Toluol gelöst, mit 0.72 g (4.74 mmol, 1.28 Äq.) CsF und 0.664 ml (5.55 mmol, 1.5 Äq.) Benzylbromid versetzt und für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand auf 40 ml MTBE gegeben. Dann wurde mit 30 ml Wasser, 30 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und wieder mit 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Nach Aufreinigung über FSC (Durchm. = 45 mm, 150 g Kieselgel, $\text{CH}:\text{EtOAc} = 4:1$) wurden 2.25 g (3.57 mmol, 96 %, Lit.^[70]: 52-82 %) **18** als weißer Feststoff erhalten.

$\text{M} (\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{O}_6) = 630.7686$;

Schmp.: 117.0 °C, Lit.^[65]: 128 – 129 °C;

DC ($\text{SiO}_2, \text{CH}:\text{EtOAc} = 4:1$): $R_f = 0.18$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3439 (bw), 3059 (w), 3028 (m), 2869 (m), 1949 (w), 1870 (w), 1806 (w), 1724 (w), 1584 (w), 1495 (m), 1452 (s), 1398 (w), 1358 (m), 1210 (m), 1127 (s), 1082 (s), 1069 (s), 1026 (s), 908 (w), 731 (s), 694 (s), 621 (w), 616 (w);

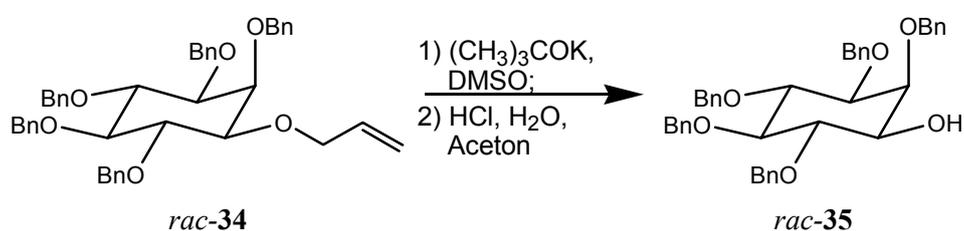
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.20 - 7.39 (m, 25H; Aryl-H), 4.65 - 4.93 (m, 10H; 5 OCH_2 von Bn), 4.21 (dd, 1H, 3J = 2.4 Hz; 2-H), 3.99 (dd, 2H, 3J = 9.5 Hz; 4-H und 6-H), 3.44 (dd, 1H, 3J = 9.5 Hz; 5-H), 3.37 (dd, 1H, 3J = 2.6 Hz, 3J = 9.6 Hz; 1-H und 3-H), 2.44 (bs; 1H; 2-OH);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 138.70, 138.65, 137.91 (3 s; 5 $\text{C}_{\text{q,Bn}}$), 128.45, 128.33, 127.98, 127.85, 127.55 (5 d; 25 CH von Bn), 83.15 (d; C-5), 81.19 (d; C-4 und C-6), 79.79 (d; C-1 und C-3), 75.94, 72.74, (2 t; 5 OCH_2 von Bn), 67.51 (d; C-2);

MS (DIP-El, 70 eV) m/z (%): 540 (2), 539 (7) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 433 (4), 325 (3), 271 (4), 217 (1), 181 (10), 105 (2), 92 (10), 91 (100), 90 (54), 65 (9);

MS (positiv ESI) m/z (%): 653.24 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 654.25 (40), 655.23 (40);

rac-35 **2,3,4,5,6-Penta-O-benzyl-myo-inosit**



Unter Schutzgas wurden 2.4 g (3.58 mmol) *rac-34* in 20 ml trockenem DMSO gelöst, mit 0.45 g (4.03 mmol, 1.1 Äq.) Kalium-*tert.*-butylat versetzt und für 19 Stunden bei 100 °C gerührt. Die erhaltene braune Lösung wurde auf 60 ml gesättigte NaCl-Lösung gegeben und dann mit dreimal 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Dabei wurden 2.7 g des Rohproduktes als braunes Öl erhalten, das ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

Dazu wurden die 2.7 g des braunen Öls in 63 ml Aceton, 7 ml Wasser und 15 ml 0.1 N HCl gelöst und für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe eines Überschusses gesättigter NaHCO_3 -Lösung wurde die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand mit dreimal 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das erhaltene schwarze Öl wurde dann in

30 ml Ethylacetat gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach erneutem Einengen der Lösung im Vakuum wurde mittels FSC (Durchm. = 45 mm, 125 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) und anschließender Umkristallisation aus Hexan aufgereinigt und 1.74 g (2.76 mmol, 77 % über 2 Stufen)^[100] von *rac*-**35** als weißer Feststoff erhalten.

M (C₄₁H₄₂O₆) = 630.7686;

Schmp.: 93.4 °C, Lit.^[65]: 94 – 95 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.25;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3561 (bw), 3447 (bw), 3026 (m), 2864 (m), 1949 (w), 1870 (w), 1813 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1395 (w), 1358 (m), 1208 (m), 1068 (s), 1026 (s), 910 (w), 732 (s), 694 (s);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.36 (m, 25H; Aryl-H), 4.65 – 5.00 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.04 (dd, 1H, ³J = 9.6 Hz, 4-H oder 6-H), 4.01 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz; 2-H), 3.79 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H oder 6-H), 3.41 - 3.51 (m, 3H; 1-H, 3-H und 5-H), 3.27 (d; 1H; ³J = 6.2 Hz; 1-OH);

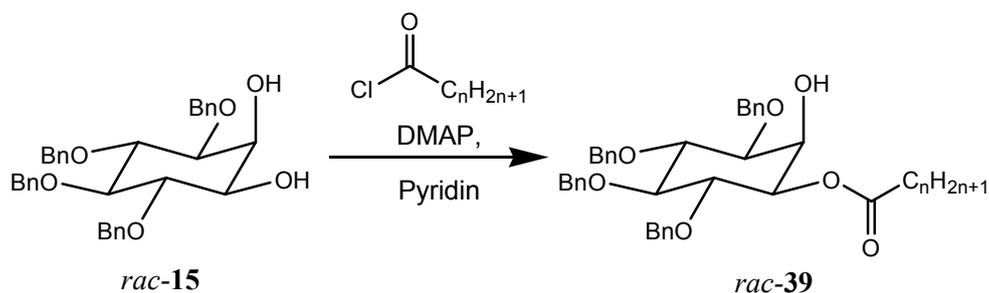
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.69, 138.60, 138.55, 138.22 (4 s; 5 C_{q,Bn}), 128.48, 128.33, 128.03, 127.83, 127.77, 127.68, 127.60 (7 d; 25 C_{t,Bn}), 83.57, 82.14, 81.88, 81.10, (4 d; C-3, C-4, C-5 und C-6), 77.06 (d; C-2), 72.39 (d; C-1), 75.88, 75.76, 75.53, 74.73, 72.97 (5t; 5 OCH₂ von Bn),

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 540 (4), 539 (10) [M-C₇H₇]⁺, 433 (4), 359 (2), 341 (3), 271 (2), 217 (1), 181 (10), 107 (3), 92 (7), 91 (100), 65 (6);

MS (positiv ESI) m/z (%): 653.27 (100) [M+Na]⁺, 654.28 (40).

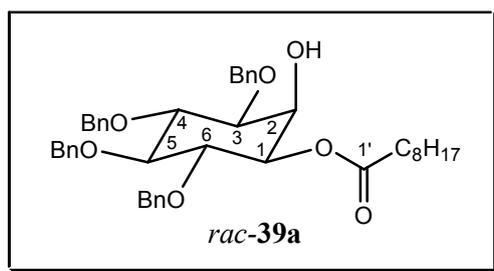
5.2.2. Versuchsvorschriften zu den *myo*-Inositalkylestern vom Typ *rac-1*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Estern des Typs *rac-39*:



1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac-15*) und 0.2 Äq DMAP wurden unter Schutzgas in wasserfreiem Pyridin gelöst. Dann wurden 1.1 Äq. des entsprechenden Säurechlorids bei 0 °C innerhalb von 20 Minuten unter Rühren zugetropft, wobei sich die zuvor klare Lösung gelbbraun färbte. Das Eisbad wurde entfernt, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, für 15 Stunden weitergerührt und im Anschluss auf Wasser gegeben. Dann wurde dreimal mit MTBE extrahiert, die organischen Phasen vereint und mit Wasser reextrahiert. Nach Filtration über Kieselgel und anschließender FSC (CH:EtOAc = 4:1) wurde das gewünschte Produkt erhalten.

rac-39a 1-*O*-Nonanoyl-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit



0.3 g (0.56 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac-15*) wurden in 5 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und wie beschrieben mit 0.12 ml (0.66 mmol, 1.2 Äq.) Nonansäurechlorid umgesetzt. Es wurden 0.26 g (0.38 mmol, 69 %) von *rac-39a* als weißes Pulver erhalten.^[iii]

^[iii] Es wurde in diesem Versuch kein DMAP verwendet, was allerdings im Vergleich zu den anderen Veresterungen zu niedrigeren Ausbeuten führte.

M ($C_{43}H_{52}O_7$) = 680.8688;

Schmp.: 79.5 °C;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 5:1): R_f = 0.22;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3470 (bw), 3061 (w), 3029 (w), 2922 (m), 2853 (m), 1734 (m), 1604 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1359 (m), 1208 (m), 1145 (s), 1084 (s), 1068 (s), 1038 (m), 1027 (s), 907 (w), 732 (s), 695 (s), 624 (w), 610 (w);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21 - 7.34 (m, 20H; Aryl-H), 4.64 - 4.91 (m, 9H; 4 OCH_2 von Bn und 1-H), 4.28 (dd, 1H, 3J = 2.6 Hz; 2-H), 4.06 (dd, 1H, 3J = 9.6 Hz; 6-H), 3.94 (dd, 1H, 3J = 9.6 Hz; 4-H), 3.54 (dd, 1H, 3J = 2.2 Hz, 3J = 9.6 Hz; 3-H), 3.53 (dd, 1H, 3J = 9.6 Hz; 5-H), 2.41 (bs, 1H; 2-OH), 2.15 - 2.40 (m, 2H; 2'-H), 1.15 - 1.65 (m, 12H; 6 CH_2 der Alkylkette), 0.87 (t, 3H, 3J = 6.8 Hz; 9'-H);

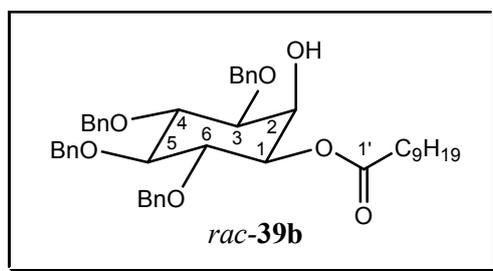
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.25 (s; C-1'), 138.55, 138.52, 138.42, 137.49 (4 s; 4 C_{Bn}), 128.54, 128.35, 128.30, 128.03, 127.88, 127.61, 127.52, 127.47 (8 d; 20 CH_{Bn}), 83.11 (d; C-5), 81.17 (d; C-4), 79.96 (d; C-3), 79.10 (d; C-6), 75.98, 75.60 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 72.98 (d; C-1), 72.89 (t; OCH_2 von Bn), 67.92 (d; C-2), 34.29 (t; C-2'), 31.78, 29.19, 29.11, 29.07 (4 t; 4 CH_2 der Alkylkette), 24.84 (t; C-3'), 22.61 (t; CH_2 der Alkylkette), 14.08 (q; C-9');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 590 (0.4), 589 (0.8) $[M-Bn]^+$, 484 (0.7), 483 (2), 181 (15), 141 (5), 109 (5), 91 (100) $[C_7H_7]^+$;

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{36}H_{45}O_7$ $[M-91]^+$: 589.3165, gef.: 589.317;

EA (%) ber. für $C_{43}H_{52}O_7$: C 75.85 H 7.70, gef.: C 75.64 H 7.69.

rac-39b *1-O-Decanoyl-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myoinosit*



Es wurden zu einer Lösung aus 2 g (3.7 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-myoinosit (*rac-15*) und 0.09 g (0.7 mmol, 0.2 Äq.) DMAP in 20 ml wasserfreiem Pyridin wie beschrieben mit

0.844 ml (4.1 mmol, 1.1 Äq.) Decansäurechlorid versetzt. Dabei wurden 2.13 g (3.1 mmol, 83 %) von *rac*-**39b** als weißer Feststoff erhalten.

M (C₄₄H₅₄O₇) = 694.8954;

Schmp.: 82.0 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.30;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3454 (bw), 3061 (w), 3028 (w), 2922 (s), 2852 (m), 1954 (w), 1864 (w), 1806 (w), 1731 (s), 1603 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1359 (m), 1242 (m), 1208 (m), 1145 (s), 1066 (s), 1027 (s), 909 (w), 831 (w), 731 (s), 695 (s);

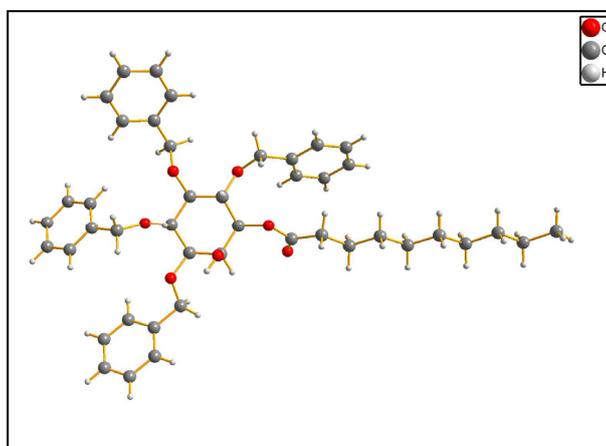
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.36 (m, 20H; Aryl-H), 4.65 – 4.90 (m, 9H; 4 OCH₂ von Bn und 1-H), 4.27 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz; 2-H), 4.05 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 6-H), 3.93 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H), 3.55 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 3.52 (dd, 1H, ³J = 9.3 Hz; 5-H), 2.38 (s, 1H; 2-OH), 2.18 - 2.37 (m, 2H; 2'-H), 1.51 - 1.63 (m, 2H; 3'-H), 1.18 - 1.32 (m, 12H; 6 CH₂ der Alkylkette), 0.86 (t, 3H, ³J = 6.7 Hz; 10'-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 173.24 (s; C-1'), 138.52, 138.41, 137.47 (3 s; 4 C_{Bn}), 128.54, 128.35, 128.30, 128.03, 127.89, 127.61, 127.51, 127.46 (8 d; 20 CH_{Bn}), 83.10 (d; C-5), 81.17 (d; C-4), 79.95 (d; C-3), 79.09 (d; C-6), 75.99, 75.61 (2 t; 3 OCH₂ von Bn), 72.97 (d; C-1), 72.89 (t; OCH₂ von Bn), 67.92 (d; C-2), 34.29 (t; C-2'), 31.84, 29.37, 29.24, 29.12 (4 t; 5 CH₂ der Alkylkette), 24.85 (t; C-3'), 22.65 (t; CH₂ der Alkylkette), 14.10 (q; C-10');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 604 (1), 603 (3) [M-C₇H₇]⁺, 498 (2), 497 (7), 405 (1), 299 (1), 181 (8), 155 (3), 109 (3), 92 (8), 91 (100) [C₇H₇]⁺, 65 (4);

MS (positiv ESI) m/z (%): 717.38 (100) [M+Na]⁺, 718.38 (50), 719.38 (12);

HR-MS (ESI): ber. für C₄₄H₅₄O₇Na [M+Na]⁺: 717.3767, gef: 717.377.



Kristalldaten:

Identification code: nibn248

Empirical formula: C₄₄H₅₄O₇

Formula weight:	694.87
Temperature:	100(2) K
Wavelength:	0.71073 Å
Crystal system, space group:	monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions:	a = 12.5877(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 33.885(2) Å $\beta = 107.386(3)^\circ$ c = 9.3584(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3809.3(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.212 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	1496
Crystal size	0.3 x 0.05 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.20 to 27.00°
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -43 ≤ k ≤ 37, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	23911 / 8247 [R(int) = 0.0509]
Reflection observed [I > 2σ(I)]	5170
Completeness to theta = 27.00	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8247 / 0 / 465
Goodness-of-fit on F ²	0.957
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1034
R indices (all data)	R1 = 0.0918, wR2 = 0.1235
Largest diff. peak and hole	0.228 and -0.303 e. Å ⁻³

Table 1: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for *rac-39b*. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	9812(1)	3269(1)	3779(1)	24(1)
O(3)	9939(1)	1839(1)	3465(1)	23(1)
O(6)	7595(1)	1829(1)	3127(1)	26(1)
O(8)	10064(1)	2576(1)	2225(1)	24(1)
O(11)	11017(1)	1794(1)	5874(1)	28(1)
O(13)	7514(1)	3215(1)	3463(1)	25(1)
O(14)	6501(1)	2540(1)	1808(1)	26(1)

C(15)	14056(1)	-237(1)	6328(2)	32(1)
C(17)	10744(1)	1671(1)	4603(2)	24(1)
C(18)	9357(1)	2176(1)	3830(2)	21(1)
C(19)	9964(1)	2555(1)	3698(2)	22(1)
C(22)	9314(1)	2905(1)	4020(2)	22(1)
C(24)	8123(1)	2913(1)	2983(2)	22(1)
C(26)	11207(1)	1317(1)	4047(2)	26(1)
C(27)	4203(1)	2073(1)	37(2)	33(1)
C(29)	8693(1)	1183(1)	4810(2)	26(1)
C(30)	2862(1)	2425(1)	-1889(2)	40(1)
C(33)	14288(1)	-636(1)	5756(2)	32(1)
C(34)	6670(1)	3852(1)	3132(2)	28(1)
C(37)	8173(1)	2163(1)	2789(2)	22(1)
C(40)	8202(1)	1142(1)	3277(2)	26(1)
C(42)	3218(1)	2774(1)	-1136(2)	41(1)
C(43)	11032(1)	3791(1)	4911(2)	25(1)
C(45)	4578(1)	2422(1)	797(2)	25(1)
C(50)	4078(1)	2770(1)	198(2)	34(1)
C(54)	12013(1)	1072(1)	5243(2)	30(1)
C(56)	12289(1)	684(1)	4603(2)	32(1)
C(57)	10462(2)	4455(1)	5224(2)	43(1)
C(59)	15061(2)	-892(1)	6963(2)	38(1)
C(60)	7519(1)	2525(1)	3010(2)	22(1)
C(62)	13051(1)	418(1)	5762(2)	34(1)
C(65)	11412(2)	4601(1)	4942(2)	44(1)
C(66)	3349(2)	2077(1)	-1301(2)	43(1)
C(67)	8832(2)	466(1)	3486(2)	37(1)
C(70)	5536(1)	2419(1)	2209(2)	32(1)
C(71)	13320(1)	29(1)	5144(2)	32(1)
C(72)	10828(1)	3355(1)	4923(2)	30(1)
C(73)	9251(1)	870(1)	5671(2)	30(1)
C(74)	7328(2)	3558(1)	2542(2)	34(1)
C(75)	8280(1)	778(1)	2631(2)	32(1)
C(76)	11974(1)	3941(1)	4632(2)	36(1)
C(77)	6353(1)	4521(1)	3793(2)	36(1)
C(86)	5728(1)	3735(1)	3517(2)	32(1)
C(87)	5430(2)	4398(1)	4185(2)	36(1)
C(88)	9322(1)	513(1)	5011(2)	35(1)
C(93)	6972(1)	4246(1)	3275(2)	33(1)
C(95)	7606(1)	1477(1)	2301(2)	29(1)
C(96)	10279(1)	4054(1)	5206(2)	35(1)
C(97)	15294(2)	-1293(1)	6403(2)	49(1)
C(101)	5118(1)	4006(1)	4043(2)	36(1)
C(102)	12160(2)	4343(1)	4644(2)	43(1)

Table 2: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *rac-39b*. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	22(1)	25(1)	23(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
O(3)	22(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
O(6)	26(1)	23(1)	30(1)	0(1)	11(1)	-4(1)
O(8)	26(1)	29(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	-3(1)
O(11)	25(1)	31(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
O(13)	27(1)	24(1)	27(1)	4(1)	12(1)	5(1)
O(14)	16(1)	36(1)	23(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(15)	29(1)	32(1)	35(1)	-1(1)	11(1)	2(1)
C(17)	19(1)	26(1)	27(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(18)	21(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(19)	19(1)	27(1)	17(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(22)	23(1)	22(1)	20(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
C(24)	20(1)	26(1)	19(1)	1(1)	6(1)	1(1)
C(26)	25(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(27)	38(1)	31(1)	34(1)	2(1)	14(1)	-4(1)
C(29)	27(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
C(30)	20(1)	66(2)	33(1)	2(1)	5(1)	-9(1)
C(33)	30(1)	31(1)	35(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(34)	30(1)	31(1)	21(1)	4(1)	6(1)	7(1)
C(37)	22(1)	24(1)	22(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(40)	23(1)	26(1)	31(1)	-2(1)	12(1)	-6(1)
C(42)	30(1)	53(1)	42(1)	10(1)	12(1)	15(1)
C(43)	24(1)	26(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(45)	18(1)	32(1)	27(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C(50)	34(1)	34(1)	35(1)	-4(1)	11(1)	1(1)
C(54)	28(1)	31(1)	31(1)	1(1)	8(1)	5(1)
C(56)	32(1)	32(1)	32(1)	-2(1)	10(1)	4(1)
C(57)	39(1)	30(1)	63(2)	-1(1)	19(1)	5(1)
C(59)	38(1)	37(1)	38(1)	0(1)	11(1)	4(1)
C(60)	19(1)	28(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(62)	32(1)	35(1)	36(1)	-1(1)	9(1)	6(1)
C(65)	41(1)	26(1)	59(1)	2(1)	6(1)	-5(1)
C(66)	45(1)	47(1)	35(1)	-5(1)	11(1)	-21(1)
C(67)	44(1)	26(1)	46(1)	-6(1)	19(1)	-1(1)
C(70)	20(1)	45(1)	31(1)	3(1)	10(1)	-4(1)
C(71)	32(1)	29(1)	38(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
C(72)	24(1)	30(1)	32(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(73)	31(1)	34(1)	28(1)	2(1)	12(1)	-1(1)
C(74)	41(1)	34(1)	31(1)	10(1)	15(1)	9(1)
C(75)	33(1)	31(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	-5(1)
C(76)	29(1)	31(1)	51(1)	-4(1)	16(1)	0(1)
C(77)	36(1)	31(1)	34(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(86)	34(1)	30(1)	32(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(87)	37(1)	35(1)	33(1)	-1(1)	7(1)	10(1)
C(88)	37(1)	31(1)	40(1)	6(1)	15(1)	5(1)
C(93)	29(1)	35(1)	32(1)	6(1)	5(1)	4(1)

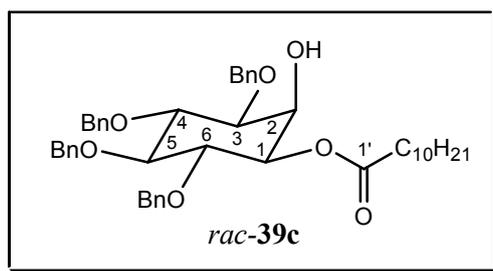
C(95)	30(1)	27(1)	29(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)
C(96)	31(1)	33(1)	43(1)	2(1)	14(1)	-1(1)
C(97)	56(1)	37(1)	52(1)	4(1)	15(1)	7(1)
C(101)	32(1)	40(1)	36(1)	5(1)	12(1)	8(1)
C(102)	32(1)	38(1)	61(1)	3(1)	16(1)	-6(1)

Table 3: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *rac*-**39b**.

	x	y	z	U(eq)
H(15A)	13698	-279	7126	38
H(15B)	14774	-102	6785	38
H(18)	9337	2148	4885	26
H(19)	10723	2551	4441	26
H(22)	9303	2892	5083	26
H(24)	8130	2970	1938	26
H(26A)	11591	1405	3321	32
H(26B)	10580	1146	3501	32
H(27)	4535	1830	438	40
H(29)	8647	1429	5276	31
H(30)	2280	2426	-2810	49
H(33A)	14626	-596	4938	38
H(33B)	13574	-777	5333	38
H(37)	8182	2149	1725	27
H(42)	2875	3016	-1533	50
H(50)	4326	3012	704	41
H(54A)	11682	1016	6057	36
H(54B)	12707	1224	5675	36
H(56A)	11587	541	4122	38
H(56B)	12646	744	3817	38
H(57)	9939	4632	5428	52
H(59A)	15775	-751	7383	45
H(59B)	14724	-930	7783	45
H(60)	7346	2501	3982	27
H(62A)	12698	363	6555	41
H(62B)	13756	561	6232	41
H(65)	11543	4878	4955	52
H(66)	3101	1836	-1813	51
H(67)	8877	219	3027	45
H(70A)	5393	2604	2951	38
H(70B)	5646	2151	2651	38
H(71A)	12616	-111	4650	39
H(71B)	13695	83	4374	39
H(72A)	11453	3209	4731	36
H(72B)	10770	3273	5913	36
H(73)	9584	904	6718	36
H(74A)	6914	3487	1498	41
H(74B)	8050	3675	2546	41
H(75)	7947	743	1585	38

H(76)	12499	3765	4430	44
H(77)	6563	4791	3876	43
H(86)	5505	3466	3415	39
H(87)	5010	4584	4553	43
H(88)	9705	299	5599	42
H(93)	7611	4330	3017	39
H(95A)	7976	1531	1524	35
H(95B)	6830	1396	1787	35
H(96)	9628	3956	5399	42
H(97A)	14605	-1447	6096	73
H(97B)	15849	-1432	7206	73
H(97C)	15581	-1259	5545	73
H(101)	4481	3923	4308	43
H(102)	12808	4442	4445	52
H(1)	10357(17)	2789(6)	2100(20)	57(7)

rac-39c *1-O-Undecanoyl-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inosit*



0.5 g (0.9 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol (*rac-15*) und 0.02 g (0.14 mmol, 0.2) DMAP wurden in 5 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und wie beschrieben mit 0.23 g (1.1 mmol, 1.2 Äq.) Undecansäurechlorid versetzt. Es wurden 0.56 g (0.79 mmol, 85 %) von *rac-39c* als weißer Feststoff erhalten.

M (C₄₅H₅₆O₇) = 708.9219;

Schmp.: 65.0 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.29;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3469 (bw), 3061 (w), 3029 (w), 2921 (s), 2851 (m), 1733 (s), 1604 (w), 1495 (w), 1452 (m), 1359 (m), 1208 (m), 1144 (s), 1084 (s), 1068 (s), 1038 (m), 1027 (s), 908 (w), 836 (w), 731 (s), 694 (s);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.34 (m, 20H; Aryl-H), 4.64 – 4.91 (m, 9H; 4 OCH₂ von Bn und 1-H), 4.28 (dd, 1H, ³J = 2.7 Hz; 2-H), 4.06 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 6-H), 3.94 (dd,

^1H , $^3J = 9.5$ Hz; 4-H), 3.55 (dd, 1H, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz; 3-H), 3.53 (dd, 1H, $^3J = 9.5$ Hz; 5-H), 2.41 (bs, 1H; 2-OH), 2.19 - 2.40 (m, 2H; 2'-H), 1.51 - 1.64 (m, 2H, $^3J = 7.3$ Hz; 3'-H), 1.13 - 1.34 (m, 14H; 7 CH_2 der Alkylkette), 0.87 (t, 3H; $^3J = 6.8$ Hz; 11'-H);

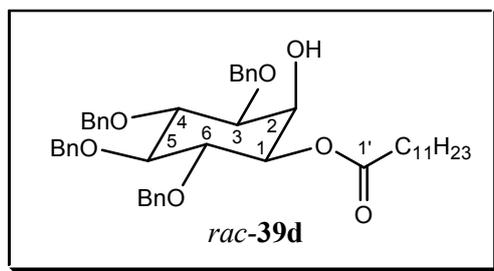
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.25$ (s; C-1'), 138.53, 138.52, 138.41, 137.48 (4 s; 4 C_{Bn}), 128.54, 128.35, 128.30, 128.03, 127.89, 127.61, 127.52, 127.47 (8 d; 20 CH_{Bn}), 83.11 (d; C-5), 81.12 (d; C-4), 79.95 (d; C-3), 79.10 (d; C-6), 75.98, 75.61 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 72.98 (d; C-1), 72.89 (t; OCH_2 von Bn), 67.92 (d; C-2), 34.29 (t; C-2'), 31.87, 29.54, 29.42, 29.28, 29.25, 29.12, (6 t; 6 CH_2 der Alkylkette), 24.85 (t; C-3'), 22.67 (t; CH_2 der Alkylkette), 14.10 (q; C-12');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 618 (0.4), 617 (0.9) $[\text{M-Bn}]^+$, 512 (1), 511 (3), 419 (0.4), 181 (20), 109 (5), 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$;

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{O}_7$ $[\text{M-91}]^+$: 617.3478, gef: 617.347;

EA (%) ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{O}_7$: C 76.24 H 7.96, gef.: C 75.78 H 7.97.

rac-39d *1-O-Dodecanoyl-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myoinosit und*
39d *1-O-Dodecanoyl-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-L-myoinosit*



Eine Lösung aus 3 g (5.6 mmol) 1,4,5,6-Tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac-15*) und 0.12 g (1.0 mmol, 0.2 Äq.) DMAP in 30 ml wasserfreiem Pyridin wurden wie beschrieben mit 1.58 ml (6.7 mmol, 1.2 Äq.) Dodecansäurechlorid versetzt. Dabei wurden 2.62 g (3.6 mmol, 65 %) von *rac-39d* als weißer Feststoff erhalten.

Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen mit 70 mg (0.13 mmol) des Diols **15** wiederholt, wobei 66 mg (0.09 mmol, 71 %) von **39d** erhalten wurden.

M ($\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_7$) = 722.9485;

Schmp.: 71.3 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.28;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3465 (bw), 2942 (s), 2846 (m), 1952 (w), 1870 (w), 1731 (s), 1493 (m), 1453 (m), 1359 (m), 1140 (s), 1085 (s), 1069 (s), 1024 (s), 902 (w), 731 (s), 695 (s), 621 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.34 (m, 20H; Aryl-H), 4.64 - 4.92 (m, 9H, 4 OCH₂ von Bn und 1-H), 4.28 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz; 2-H), 4.06 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 6-H), 3.94 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H), 3.55 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 3.53 (dd, 1H, ³J = 9.3 Hz; 5-H), 2.40 (bs, 1H; 2-OH), 2.19 - 2.40 (m, 2H; 2'-H), 1.52 - 1.64 (m, 2H; 3'-H), 1.19 - 1.34 (m, 16H; 8 CH₂ der Alkylkette), 0.87 (t, 3H, ³J = 6.5 Hz; 12'-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 173.25 (s; C-1'), 138.55, 138.53, 138.43, 137.50 (4 s; 4 C_{Bn}), 128.55, 128.36, 128.31, 128.04, 127.89, 127.62, 127.52, 127.48 (8 d; 20 CH_{Bn}), 83.12 (d; C-5), 81.18 (d; C-4), 79.96 (d; C-3), 79.10 (d; C-6), 75.99, 75.61 (2 t; 3 OCH₂ von Bn), 72.98 (d; C-1), 72.89 (t; OCH₂ von Bn), 67.92 (d; C-2), 34.29 (t; C-2'), 31.90, 29.60, 29.58, 29.42, 29.33, 29.25, 29.13 (7 t; 7 CH₂ der Alkylkette), 24.85 (t; C-3'), 22.67 (t; CH₂ der Alkylkette), 14.11 (q; C-12');

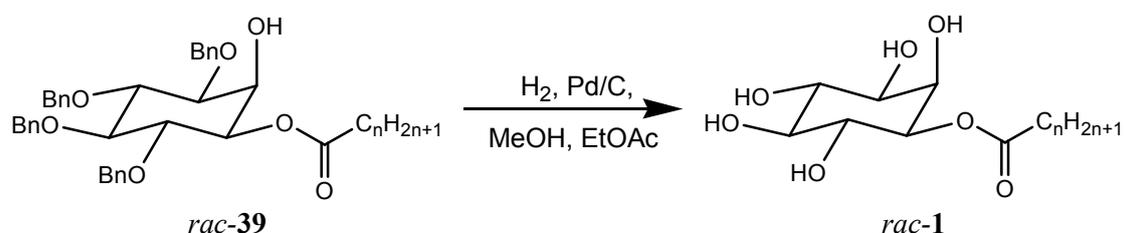
MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 631 (0.1), [M-C₇H₇]⁺, 525 (0.3), 451 (0.3), 435 (0.3), 345 (0.1), 327 (0.2), 271 (0.2), 253 (0.2), 181 (8), 105 (7), 91 (100) [C₇H₇]⁺;

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₄₆H₅₈O₇ [M-91]⁺: 631.3634, gef: 631.363;

$[\alpha]_D^{20}$ = +8.8° (589 nm), +10.3° (546 nm), +19.1° (405 nm), +23.3° (365 nm), +27.2° (334 nm) (c = 0.96, CHCl₃);

EA (%) ber. für C₄₆H₅₈O₇: C 76.42 H 8.09, gef.: C 76.10 H 8.08.

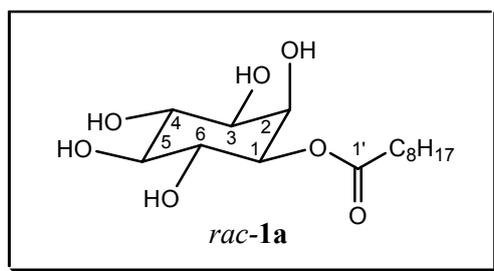
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Estern des Typs *rac-1*:



Eine Suspension des entsprechenden benzylierten Alkylesters in einer 3:1 Lösung aus Methanol:Ethylacetat wurde mit 15 mol % Pd/C (10 % Pd) zunächst mit Argon entgast und

im Anschluss für drei Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz über Celite filtriert und mittels FSC aufgereinigt.

rac-1a **1-O-Nonanoyl-myo-inosit**



0.23 g (0.3 mmol) des Esters **rac-39a** wurden in 15 ml Methanol und 5 ml Ethylacetat gelöst und wie beschrieben mit 53 mg Pd/C hydriert. Dabei wurden 65 mg (0.2 mmol, 61 %) des Pentols **rac-1a** als weißer Feststoff erhalten.

M (C₁₅H₂₈O₇) = 320.3786;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.1.1.

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 6:1): R_f = 0.16;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3363 (bs), 2921 (s), 2853 (m), 1718 (s), 1464 (m), 1415 (m), 1376 (m), 1258 (m), 1184 (m), 1145 (s), 1104 (s), 1030 (s), 935 (w), 889 (w), 721 (m), 635 (m), 626 (m), 620 (m), 615 (m);

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.80 (d, 1H; ³J = 4.0 Hz; 2-OH), 4.76 (d, 1H; ³J = 5.1 Hz; 6-OH), 4.75 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, ³J = 4.6 Hz; 4-OH), 4.55 (d, 1H, ³J = 5.5 Hz; 3-OH), 4.40 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 10.2 Hz; 1-H), 3.78 (ddd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 6.1 Hz; 2-H), 3.57 (ddd, 1H, ³J = 4.9 Hz, ³J = 9.6 Hz; 6-H), 3.37 (ddd, 1H, ³J = 4.4 Hz, ³J = 9.3 Hz; 4-H), 3.17 (ddd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 5.3 Hz, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 2.97 (ddd, 1H, ³J = 4.4 Hz, ³J = 9.0 Hz; 5-H), 2.29 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz; 2'-H), 1.44 - 1.59 (m, 2H, ³J = 6.9 Hz; 3'-H), 1.15 - 1.36 (m, 10H; 5 CH₂ der Alkylkette), 0.86 (t, 3H, ³J = 6.7; 9'-H);

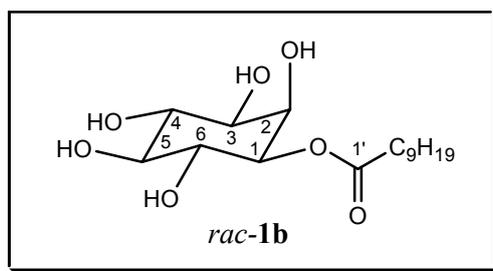
¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 172.65 (s; C-1'), 75.08 (d; C-5), 74.41 (d; C-1), 72.22 (d; C-4), 71.27 (d; C-3), 69.82 (d; C-2 und C-6), 33.61, 31.15, 28.63, 28.48, 28.39, 24.34, 21.99 (7 t; 7 CH₂ der Alkylkette), 13.87 (q; C-9');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 321 (0.1) [M+1]⁺, 320 (0.04) [M]⁺, 284 (0.2), 255 (0.2), 159 (8), 141 (17), 102 (42), 73 (100), 71 (22), 57 (25);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{15}H_{28}O_7$ $[M]^+$: 320.1835, gef: 320.184;

EA (%) ber. für $C_{15}H_{28}O_7$: C 56.23 H 8.81, gef.: C 55.77 H 8.76.

rac-1b *1-O-Decanoyl-myo-inosit*



0.7 g (1.01 mmol) des Esters *rac-39b* wurden in 22.5 ml Methanol und 7.5 ml Ethylacetat gelöst und wie beschrieben mit 0.16 g Pd/C hydriert. Dabei wurden 0.32 g (0.96 mmol, 95 %) des Pentols *rac-1b* als weißer Feststoff erhalten.

M ($C_{16}H_{30}O_7$) = 334.4052;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.1.1.

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3380 (bs), 2921 (s), 2850 (m), 1717 (s), 1459 (m), 1374 (m), 1184 (m), 1143 (m), 1107 (s), 1031 (s), 935 (w), 885 (w), 721 (m), 607 (w);

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.80 (d, 1H, 3J = 4.0 Hz; 2-OH), 4.77 (d, 1H, 3J = 5.0 Hz; 6-OH), 4.75 (d, 1H, 3J = 4.3 Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, 3J = 5.0 Hz; 4-OH), 4.55 (d, 1H, 3J = 5.6 Hz; 3-OH), 4.40 (dd, 1H, 3J = 2.6 Hz, 3J = 10.1 Hz; 1-H), 3.78 (ddd, 1H, 3J = 2.4 Hz, 3J = 6.2 Hz; 2-H), 3.57 (ddd, 1H, 3J = 4.9 Hz, 3J = 9.5 Hz; 6-H), 3.37 (ddd, 1H, 3J = 4.0 Hz, 3J = 9.3 Hz; 4-H), 3.17 (ddd, 1H, 3J = 2.4 Hz, 3J = 5.3 Hz, 3J = 9.5 Hz; 3-H), 2.97 (ddd, 1H, 3J = 4.1 Hz, 3J = 9.0 Hz; 5-H), 2.29 (t, 2H, 3J = 7.4 Hz; 2'-H), 1.44 - 1.59 (m, 2H; 3'-H), 1.15 - 1.36 (m, 12H; 6 CH_2 der Alkylkette), 0.84 (t, 3H, 3J = 6.7; 10'-H);

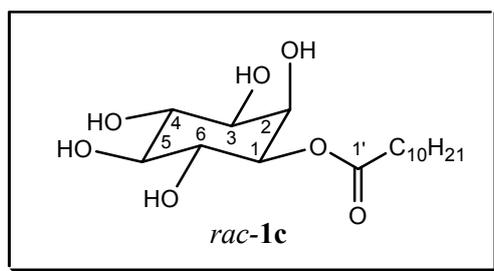
^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 172.66 (s; C-1'), 75.08 (d; C-5), 74.42 (d; C-1), 72.23 (d; C-4), 71.28 (d; C-3), 69.82 (d; C-2 und C-6), 33.61, 31.19, 28.78, 28.69, 28.58, 28.39, 24.34, 22.00 (8 t; 8 CH_2 der Alkylkette), 13.87 (q; C-10');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 335 (0.1) $[M+1]^+$, 334 (0.2) $[M]^+$, 298 (0.2), 256 (0.4), 245 (1), 235 (0.7), 227 (1), 222 (5), 173 (7), 155 (13), 144 (8), 102 (26), 85 (8), 73 (100), 60 (16);

HR-MS (ESI): ber. für $C_{16}H_{30}O_7$ $[M+Na]^+$: 357.1889, gef: 357.189;

EA (%) ber. für C₁₆H₃₀O₇: C 57.47 H 9.04, gef.: C 57.32 H 9.00.

rac-1c *1-O-Undecanoyl-myoinositol*



0.2 g (0.28 mmol) des Esters *rac-39c* wurden in 15 ml Methanol und 5 ml Ethylacetat gelöst und wie beschrieben mit 50 mg Pd/C hydriert. Dabei wurden 55 mg (0.16 mmol, 56 %) des Pentols *rac-1c* als weißer Feststoff erhalten.

M (C₁₇H₃₂O₇) = 348.4318;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.1.1.

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 6:1): R_f = 0.14;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3347 (bs), 2952 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1725 (m), 1663 (m), 1612 (w), 1465 (m), 1414 (w), 1377 (w), 1269 (w), 1189 (m), 1148 (m), 1106 (m), 1031 (m), 1004 (w), 938 (w), 889 (w), 721 (m), 614 (m);

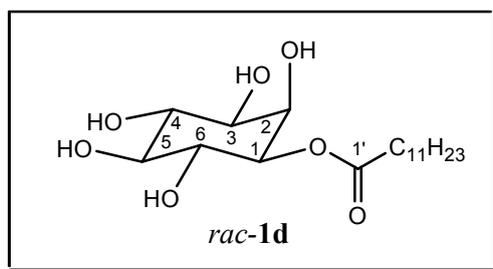
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.80 (d, 1H, ³J = 4.0 Hz; 2-OH), 4.76 (d, 1H, ³J = 5.1 Hz; 6-OH), 4.75 (d, 1H, ³J = 4.3 Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, ³J = 4.6 Hz; 4-OH), 4.55 (d, 1H, ³J = 5.5 Hz; 3-OH), 4.40 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 10.1 Hz; 1-H), 3.78 (ddd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 6.5 Hz; 2-H), 3.57 (ddd, 1H, ³J = 5.1 Hz, ³J = 9.6 Hz; 6-H), 3.37 (ddd, 1H, ³J = 4.4 Hz, ³J = 9.3 Hz; 4-H), 3.17 (ddd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 5.3 Hz, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 2.97 (ddd, 1H, ³J = 4.3 Hz, ³J = 9.0 Hz; 5-H), 2.29 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz; 2'-H), 1.44 - 1.59 (m, 2H; 3'-H), 1.15 - 1.34 (m, 14H; 7 CH₂ der Alkylkette), 0.86 (t, 3H, ³J = 6.7; 11'-H);

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 172.64 (s; C-1'), 75.07 (d; C-5), 74.41 (d; C-1), 72.22 (d; C-4), 71.27 (d; C-3), 69.81 (d; C-2 und C-6), 33.61, 31.21, 28.89, 28.84, 28.68, 28.62, 28.40, 24.35, 22.01 (9 t; 9 CH₂ der Alkylkette), 13.87 (q; C-11');

MS (DIP-El, 70 eV) m/z (%): 349 (0.3) [M+1]⁺, 348 (0.3) [M]⁺, 312 (0.1), 283 (0.1), 270 (0.3), 259 (0.8), 187 (6), 169 (15), 102 (31), 85 (13), 73 (100), 60 (9), 57 (23);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{17}H_{32}O_7$ $[M]^+$: 348.2148, gef: 348.215.

rac-1d **1-O-Dodecanoyl-myoinosit**



2.45 g (3.39 mmol) des Esters **rac-39d** wurden in 37.5 ml Methanol und 12.5 ml Ethylacetat gelöst und wie beschrieben mit 0.54 g Pd/C hydriert. Dabei wurden 0.88 g (2.43 mmol, 72 %) des Pentols **rac-1d** als weißer Feststoff erhalten.

M ($C_{18}H_{34}O_7$) = 362.4584;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.1.1.

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.21;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3389 (bs), 2921 (s), 2850 (s), 1717 (s), 1463 (m), 1371 (m), 1181 (m), 1143 (m), 1108 (s), 1030 (s), 933 (w), 888 (w), 720 (m), 607 (w);

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.80 (d, 1H, 3J = 4.0 Hz; 2-OH), 4.76 (d, 1H, 3J = 5.1 Hz; 6-OH), 4.75 (d, 1H, 3J = 4.5 Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, 3J = 4.6 Hz; 4-OH), 4.55 (d, 1H, 3J = 5.5 Hz; 3-OH), 4.40 (dd, 1H, 3J = 2.4 Hz, 3J = 10.1 Hz; 1-H), 3.78 (ddd, 1H, 3J = 2.6 Hz, 3J = 6.3 Hz; 2-H), 3.57 (ddd, 1H, 3J = 5.1 Hz, 3J = 10.0 Hz; 6-H), 3.37 (ddd, 1H, 3J = 4.6 Hz, 3J = 9.3 Hz; 4-H), 3.17 (ddd, 1H, 3J = 2.6 Hz, 3J = 5.4 Hz und 9.7 Hz; 3-H), 2.97 (ddd, 1H, 3J = 4.5 Hz, 3J = 9.0 Hz; 5-H), 2.29 (t, 2H, 3J = 7.4 Hz; 2'-H), 1.44 - 1.59 (m, 2H; 3'-H), 1.15 - 1.36 (m; 16H; 8 CH_2 der Alkylkette), 0.86 (t, 3H, 3J = 6.6; 12'-H);

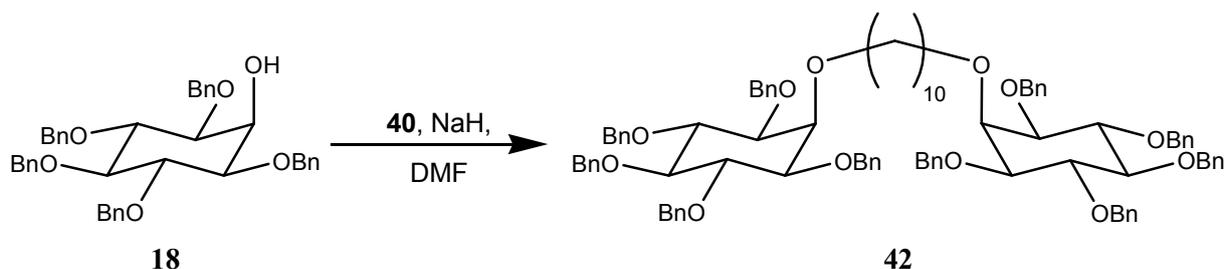
^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 172.63 (s; C-1'), 75.07 (d; C-5), 74.41 (d; C-1), 72.22 (d; C-4), 71.27 (d; C-3), 69.81 (d; C-2 und C-6), 33.61, 31.21, 28.93, 28.83, 28.77, 28.69, 28.63, 28.40, 24.34, 22.00 (10 t; 10 CH_2 der Alkylkette), 13.87 (q; C-12');

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 363 (0.1) $[M+1]^+$, 362 (0.2) $[M]^+$, 326 (0.1), 291 (0.1), 284 (0.1), 273 (0.7), 256 (0.3), 255 (0.7), 222 (5), 201 (3), 183 (7), 144 (5), 126 (4), 109 (5), 102 (26), 85 (8), 73 (100), 60 (17);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{18}H_{34}O_7$ $[M]^+$: 362.2304, gef: 362.230;

EA (%) ber. für $C_{18}H_{34}O_7$: C 59.65 H 9.45, gef.: C 59.52 H 9.54.

42 *1,10-Decandyl-bis-[1',3',4',5',6'-penta-O-benzyl-myio-inosit-2'-O-yl]*



Eine Lösung von 1 g (1.59 mmol) **18** in 15.2 ml trockenem DMF wurde unter Schutzgas mit 0.16 g (4.0 mmol, 2.5 Äq.) NaH (55 – 65 % in Mineralöl) für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden 0.24 g (0.8 mmol, 0.5 Äq.) 1,10-Dibromdecan (**40**) zugegeben und für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Die erhaltene gelbbraune Lösung wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand auf 50 ml Wasser gegeben. Es wurde dreimal mit 30 ml MTBE extrahiert, die vereinten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und eingengt. Es wurden nach FSC (Durchm. = 45 mm, 100 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) 0.436 g (0.31 mmol, 20 %) **42** als weißer Feststoff und 0.12 g (0.16 mmol, 10 %) von **41** als klares Öl erhalten.

M ($C_{92}H_{102}O_7$) = 1399.7871;

Schmp.: 123.6 °C;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 9:1): R_f = 0.15;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (w), 2853 (w), 1493 (w), 1453 (m), 1359 (m), 1204 (w), 1126 (m), 1070 (s), 1024 (m), 732 (s), 695 (s), 627 (m), 619 (m), 610 (m);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.21 - 7.34 (m, 25H; Aryl-H), 4.61 – 4.90 (m, 10H; 5 OCH_2 von Bn), 3.98 (dd, 2H, 3J = 9.5 Hz; 4'-H und 6'-H), 3.83 (dd, 1H, 3J = 2.1 Hz; 2'-H), 3.71 (t, 2H, 3J = 6.6 Hz; 1-H), 3.42 (dd, 1H, 3J = 9.2 Hz; 5'-H), 3.28 (dd, 2H, 3J = 2.2 Hz, 3J = 9.8 Hz; 1'-H und 3'-H), 1.51 - 1.62 (m; 2H; 2-H), 1.19 - 1.38 (m; 6 H der Alkylkette);

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.90, 138.81, 138.44 (3 s; $5C_{q,Bn}$), 128.34, 128.29, 128.05, 127.92, 127.58, 127.47 (6 d; $25C_{t,Bn}$), 83.66 (d; C-5'), 81.68 (d; C-4' und C-6'), 80.88 (d; C-

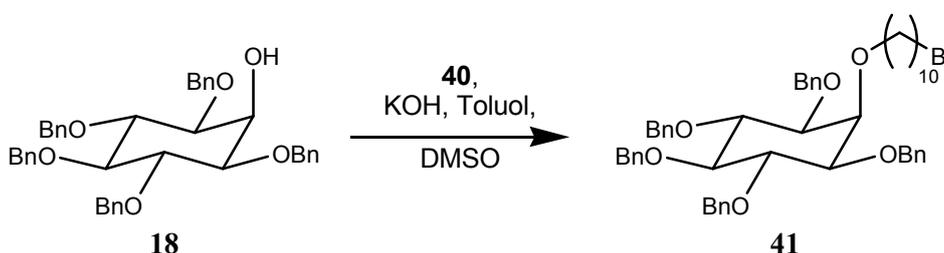
1' und C-3'), 75.14 (d; C-2'), 75.97, 75.82, 72.64 (3 t; 5 OCH₂ von Bn), 73.43 (t; C-1), 30.39, 29.78, 29.59, 26.17 (4 t; 4 CH₂ der Alkylkette);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1421.77 (100), 1421.78 (92) [M+Na]⁺, 1423.76 (20);

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

EA (%) ber. für C₉₂H₁₀₂O₁₂: C 78.94 H 7.34, gef.: C 78.81 H 7.39.

41 2-O-(10'-Bromdecyl)-1,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myo-inosit



Eine Suspension aus 0.5 g (0.79 mmol) des Alkohols **18** und 0.11 g (1.96 mmol, 2.5 Äq.) KOH in 1.8 ml trockenem Toluol und 0.2 ml DMSO wurde unter Schutzgas mit 0.27 ml (1.19 mmol, 1.5 Äq.) 1,10-Dibromdecan (**40**) versetzt und für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zunächst über eine Keramikfritte filtriert und die erhaltene Lösung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung neutralisiert. Dann wurde dreimal mit 30 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das gelbliche Öl wurde über FSC (Durchm. = 30 mm, 50 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) aufgereinigt und es wurden 0.306 g (0.42 mmol, 53 %) **41** als farbloses Öl und 44 mg (0.03 mmol, 4 %) von **42** als weißen Feststoff erhalten.

M (C₅₁H₆₁O₆Br) = 849.9304;

Brechungsindex (19 °C): n = 1.5660;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 9:1): R_f = 0.32;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3355 (bw), 2927 (m), 2853 (m), 1722 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1359 (m), 1306 (m), 1269 (m), 1126 (m), 1066 (s), 1026 (s), 837 (w), 749 (m), 732 (m), 695 (s), 621 (m), 616 (m), 610 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.38 (m, 25H; Aryl-H), 4.60 – 4.94 (m, 10H, 5 OCH₂ von Bn), 4.01 (dd, 2H, ³J = 9.5 Hz; 4-H und 6-H), 3.86 (dd, 1H, ³J = 1.9 Hz; 2-H), 3.75 (t,

2H, $^3J = 6.5$ Hz; 1'-H), 3.45 (dd, 1H, $^3J = 9.3$ Hz; 5-H), 3.37 (t, 2H, $^3J = 6.9$ Hz; 10'-H), 3.31 (dd, 2H, $^3J = 2.0$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz; 1-H und 3-H), 1.76 - 1.89 (m, 2H; 9'-H), 1.53 - 1.66 (m, 2H; 2'-H), 1.22 - 1.43 (m, 12H; 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H und 8'-H);

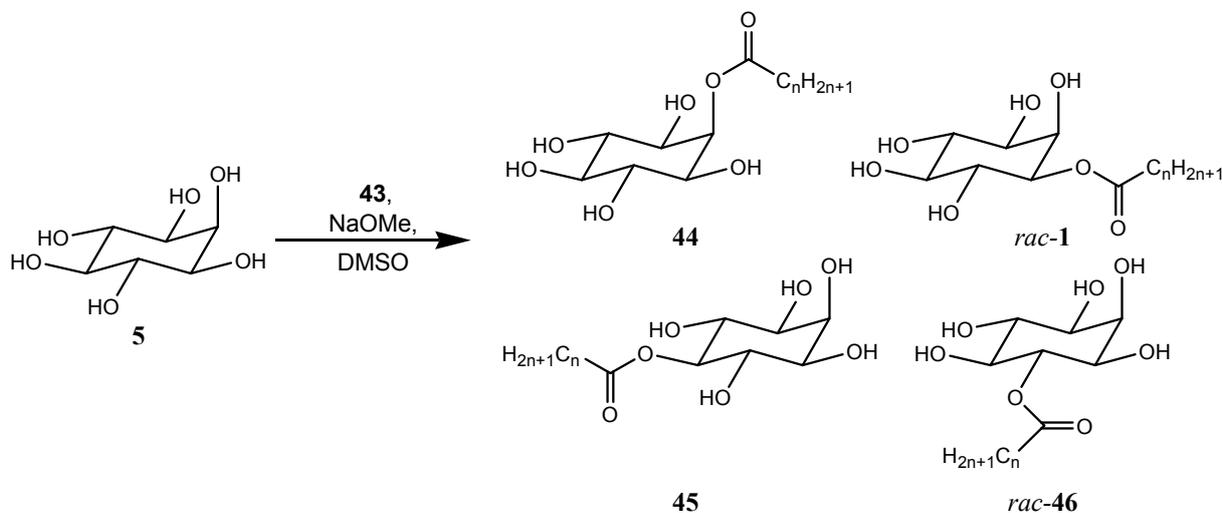
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.87, 138.77, 138.43$ (3 s; $5\text{C}_{\text{q,Bn}}$), 128.33, 128.28, 128.02, 127.93, 127.76, 127.56, 127.47 (7 d; $25\text{C}_{\text{t,Bn}}$), 83.63 (d; C-5), 81.68 (d; C-4 und C-6), 80.88 (d; C-1 und C-3), 75.99, 75.81 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 75.17 (d; C-2), 73.36 (t; C-1'), 72.63 (t; 2 OCH_2 von Bn), 34.03 (t; C-10'), 32.83 (t; C-9'), 30.33 (t; C-2'), 29.56, 29.41, 29.39, 28.79, 28.17, 26.13 (6 t; C-3', C-4', C-5', C-6', C-7' und C-8');

MS (DIP-EI, 20 eV) m/z (%): 760 (0.1), 759 (0.2) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 758 (0.1), 757 (0.2) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 561 (0.1), 559 (0.1), 469 (0.2), 467 (0.2), 396 (3), 394 (3), 271 (5), 266 (20), 199 (6), 182 (8), 181 (60), 91 (100);

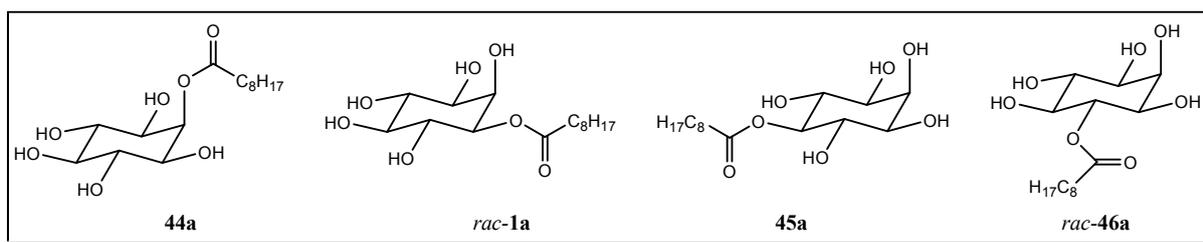
MS (positiv ESI) m/z (%): 871.39 (60), 873.41 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

HR-MS (ESI): Intensität von 871 m/z zu schwach für HR-ESI-MS.

5.2.3. Versuchsvorschriften für die *myo*-Inositalkylester Gemische



myo-Inosit (**5**) wurde in trockenem DMSO gelöst, indem die Suspension auf 100 °C erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0.4 Äq. Natriummethanolat, 0.5 Äq. des entsprechenden Methylsäureesters **43** und Benzol zugegeben. Das Gemisch wurde für zwei Stunden bei 100 °C destilliert und im Anschluss mit Essigsäure neutralisiert. Es wurde dreimal mit einem Gemisch aus *n*-Butanol und Essigsäureethylester (1:4) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 , wurde die Lösung filtriert und im Vakuum eingedunstet. Nach FSC (DCM:MeOH = 5:1) wurden die entsprechenden monosubstituierten Ester erhalten.



2 g (11.10 mmol) *myo*-Inosit (**5**) wurde in 22 ml trockenem DMSO gelöst und mit 0.24 g (4.44 mmol, 0.4 Äq.) Natriummethanolat, 1.09 ml (5.55 mmol, 0.5 Äq.) Nonansäuremethylester (**43a**) und 16 ml Benzol umgesetzt. Dabei wurden 0.356 g (3.1 mmol, 20 %) des Regioisomerengemischs als weißer Feststoff erhalten.

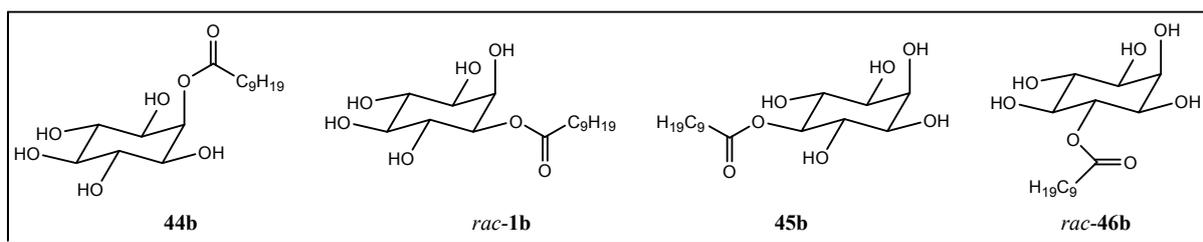
M ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7$) = 320.3786;

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.33;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3352 (bs), 2920 (s), 2852 (m), 1724 (s), 1639 (w), 1459 (m), 1416 (m), 1374 (m), 1313 (m), 1255 (m), 1188 (m), 1114 (s), 1047 (s), 1006 (m), 935 (w), 882 (w), 723 (m), 619 (m), 612 (m);

MS (positiv ESI) m/z (%): 343.06 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 344.06 (18), 345.06 (4);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 343.1733, gef: 343.174.



2 g (11.10 mmol) *myo*-Inosit (**5**) wurden in 22 ml trockenem DMSO gelöst und mit 0.24 g (4.44 mmol, 0.4 Äq.) Natriummethanolat, 1.28 ml (5.55 mmol, 0.5 Äq.) Decansäuremethylester (**43b**) und 16 ml Benzol umgesetzt. Dabei wurden 0.432 g (1.29 mmol, 23 %) des Regioisomerengemischs als weißer Feststoff erhalten.

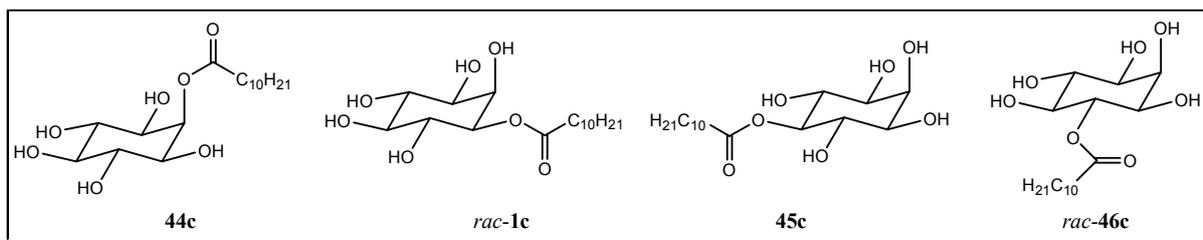
M ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_7$) = 334.4052;

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3328 (bs), 2918 (s), 2850 (m), 1714 (s), 1650 (w), 1433 (m), 1324 (m), 1186 (m), 1109 (s), 1045 (s), 1007 (s), 937 (w), 888 (w), 721 (s);

MS (positiv ESI) m/z (%): 357.09 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 359.09 (4), 705.20 (4) $[2(\text{M}+\text{Na})]^+$;

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 357.1889, gef: 357.189.



2 g (11.10 mmol) *myo*-Inosit (**5**) wurde in 22 ml trockenem DMSO gelöst und mit 0.24 g (4.44 mmol, 0.4 Äq.) Natriummethanolat, 1.4 ml (5.55 mmol, 0.5 Äq.)

Undecansäuremethylester (**43c**) und 16 ml Benzol umgesetzt. Dabei wurden 0.266 g (0.76 mmol, 14 %) des Regioisomerengemischs als weißer Feststoff erhalten.

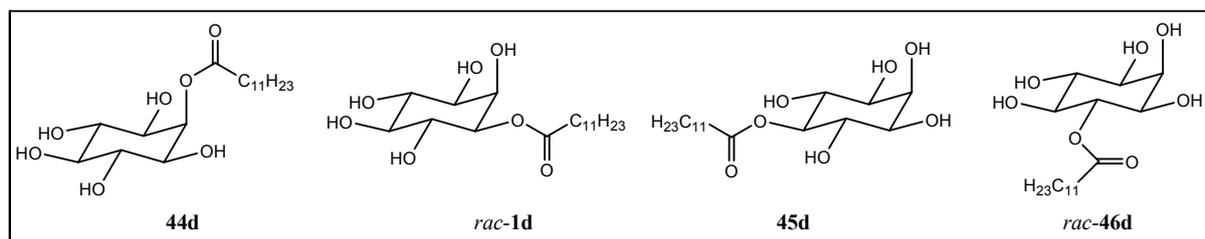
M ($C_{17}H_{32}O_7$) = 348.4318;

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3375 (bs), 2920 (s), 2851 (m), 1715 (s), 1460 (m), 1373 (m), 1240 (m), 1185 (s), 1109 (s), 1045 (s), 1004 (s), 937 (w), 888 (w), 719 (m);

MS (positiv ESI) m/z (%): 371.09 (100) $[M+Na]^+$, 372.09 (18);

HR-MS (ESI): ber. für $C_{17}H_{32}O_7Na$ $[M+Na]^+$: 371.2046, gef: 371.204.



2 g (11.10 mmol) *myo*-Inosit (**5**) wurde in 11 ml trockenem DMSO gelöst und mit 0.24 g (4.44 mmol, 0.4 Äq.) Natriummethanolat, 1.36 ml (5.55 mmol, 0.5 Äq.) Dodecansäuremethylester (**43d**) und 8 ml Benzol umgesetzt. Dabei wurden 0.536 g (1.48 mmol, 27 %) des Regioisomerengemischs als weißer Feststoff erhalten.

M ($C_{18}H_{34}O_7$) = 362.4584;

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.21;

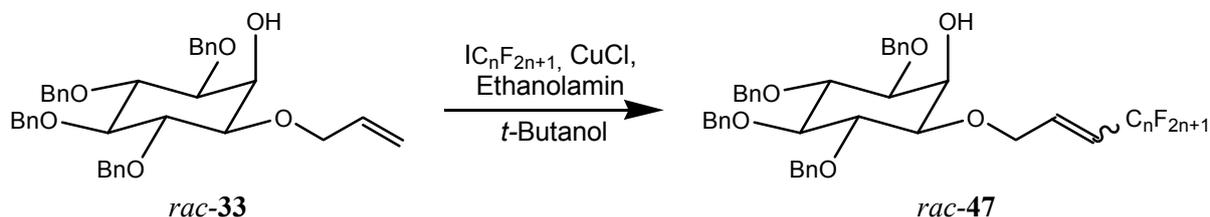
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3348 (bs), 2918 (s), 2849 (m), 1707 (s), 1466 (m), 1416 (m), 1326 (m), 1187 (s), 1110 (s), 1046 (s), 1006 (m), 933 (w), 886 (w), 720 (m);

MS (positiv ESI) m/z (%): 385.13 (74) $[M+Na]^+$, 386.14 (15), 747.32 (100) $[2M+Na]^+$, 748.32 (42), 749.34 (10);

HR-MS (ESI): ber. für $C_{18}H_{34}O_7Na$ $[M+Na]^+$: 385.2202, gef: 385.220.

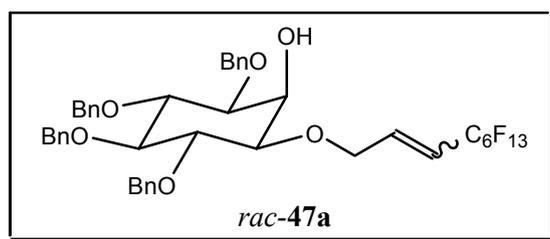
5.2.4. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten *myo*-Inositalkylether

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ethern des Typs *rac*-47:



Eine Suspension aus *rac*-33, 4 Äq. des entsprechenden perfluorierten Iodids, 0.3 Äq. Kupfer(I)-chlorid und 4.2 Äq. Ethanolamin in *tert*-Butanol wurde für 24 Stunden unter Lichtausschluss im Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte grün-braune Lösung wurde auf Wasser gegeben und dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC wurde das jeweilige Produkt erhalten.

rac-47a 1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-Tridecafluornon-2'-enyl)-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myoinosit



0.302 g (0.52 mmol) 1-*O*-Allyl-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inosit (*rac*-33), 0.478 ml (2.08 mmol, 4 Äq.) Perfluorhexyliodid, 15 mg (0.16 mmol, 0.3 Äq.) Kupfer(I)-chlorid, 0.132 ml (2.18 mmol, 4.2 Äq.) Ethanolamin und 0.63 ml *tert*-Butanol wurden wie beschrieben umgesetzt. Dabei wurden 0.374 g (0.42 mmol, 81 %, Lit^[42]: 54 %) *rac*-47a als weißer Feststoff erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 8:1.^[iii]

M (C₄₃H₃₉F₁₃O₆) = 898.7454;

^[iii] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis der entsprechenden Protonen Signale von 2'-H und 3'-H gemittelt.

Schmp.: 72.0 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.13;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3403 (bw), 3061 (w), 3031 (w), 2916 (w), 1681 (w), 1602 (w), 1496 (w), 1453 (m), 1361 (m), 1236 (s), 1199 (s), 1143 (s), 1120 (s), 1087 (s), 1066 (s), 1027 (s), 913 (w), 849 (w), 805 (w), 732 (s), 696 (s), 667 (w), 651 (w), 634 (w), 617 (w), 607 cm⁻¹ (w);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.36 (m, 20H; Aryl-H), 6.37 - 6.49 (m, 1H; E-3'-H), 6.26 - 6.35 (m, 0.13 H; Z-3'-H), 5.92 - 6.02 (m, 0.87H; E-2'-H), 5.50 - 5.62 (m, 0.13 H; Z-2'-H), 4.68 - 4.91 (m, 8H; 4 OCH₂ von Bn) 4.30 - 4.36 (m, 2H; 1'-H), 4.22 (dd, 1H, ³J = 2.4 Hz; 2-H), 3.99 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H oder 6-H), 3.96 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H oder 6-H), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 5-H), 3.40 (dd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 9.6 Hz; 3-H), 3.26 (dd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 9.6 Hz; 1-H), 2.43 (bs; 2-OH);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.57, 138.52, 138.36, 137.71 (4 s; 4 C_{q,Bn}), 128.52, 128.38, 127.98, 127.86, 127.78, 127.70, 127.64, 127.60 (8 d; 20 CH von Bn), 83.13 (d; C-5), 81.21 (d; C-4 oder C-6), 80.93 (d; C-4 oder C-6), 80.35 (d; C-1 oder C-3), 79.86 (d; C-1 oder C-3), 76.01, 75.94, (2t; 3 OCH₂ von Bn), 72.90 (3t; 4 OCH₂ von Bn), 69.16 (t; C-1'), 67.76 (d; C-2);

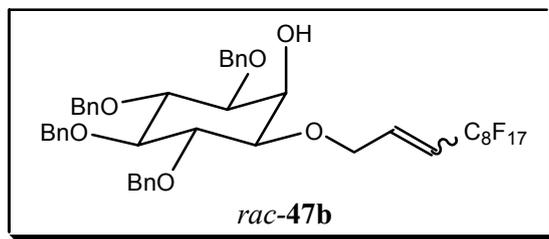
¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = - 80.72 (t, 3F; 9'-F), - 107.97, - 111.62 (2 m, 2F; E-4'-F und Z-4'-F), - 121.60 (m, 2F, 5'-F), - 122.80 (m, 2F, 8'-F), - 123.08 (m, 2F; 7'-F), - 126.07 (m, 2F; 6'-F);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 808 (0.3), 807 (0.8) [M-Bn]⁺, 485 (0.6), 457 (0.3), 409 (1), 289 (0.3), 181 (11), 91 (100) [C₇H₇]⁺;

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₃₆H₃₂O₆ [M-91]⁺: 807.1990, gef: 807.199;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

rac-47b *1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',10',10',11',11',11'-Heptafluorundec-2'-enyl)-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myoinosit*



0.363 g (0.63 mmol) 1-*O*-Allyl-3,4,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol (*rac-33*), 0.703 ml (2.50 mmol, 4 Äq.) Perfluorooctylidid, 19 mg (0.19 mmol, 0.3 Äq.) Kupfer(I)-chlorid, 0.158 ml (2.63 mmol, 4.2 Äq.) Ethanolamin und 1 ml *tert*-Butanol wurden wie beschrieben umgesetzt. Dabei wurden 0.50 g (0.50 mmol, 80 %, Lit^[42]: 46 %) *rac-47b* als weißer Feststoff erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 13:1.^[iv]

M (C₄₅H₃₉F₁₇O₆) = 998.7604;

Schmp.: 45.8 °C

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.15;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3449 (bw), 3062 (w), 3029 (w), 2868 (w), 1677 (w), 1603 (w), 1495 (w), 1452 (m), 1357 (m), 1240(s), 1208 (s), 1146 (s), 1133 (s), 1086 (s), 1069 (s), 1027 (m), 986 (w), 908 (w), 732 (s), 695 (s), 654 (m), 626 (w), 621 (w), 616 cm⁻¹ (w);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.36 (m, 20H; Aryl-H), 6.37 - 6.48 (m, 0.91H; E-3'-H), 6.24 - 6.35 (m, 0.09 H; Z-3'-H), 5.92 - 6.02 (m, 0.91H; E-2'-H), 5.46 - 5.65 (m, 0.09 H; Z-3'-H), 4.65 - 4.94 (m, 8H; 4 OCH₂ von Bn), 4.29 - 4.36 (m, 2H; 1'-H), 4.22 (dd, 1H, ³J = 2.7 Hz; 2-H), 4.00 (dd, 1H, ³J = 9.4 Hz; 4-H oder 6-H), 3.96 (dd, 1H, ³J = 9.4 Hz; 4-H oder 6-H), 3.45 (dd, 1H, ³J = 9.4 Hz; 5-H), 3.41 (dd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 9.6 Hz; 3-H), 3.27 (dd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 9.6 Hz; 1-H), 2.44 (bs, 1H; 2-OH);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.57, 138.52, 138.36, 137.71 (4 s; 4 C_{q,Bn}), 128.52, 128.38, 127.98, 127.86, 127.78, 127.69, 127.64 (7 d; 20 CH von Bn), 117.47 (d, C-2'), 83.13 (d; C-5), 81.21 (d; C-4 oder C-6), 80.93 (d; C-4 oder C-6), 80.35 (d; C-1 oder C-3), 79.86 (d; C-1 oder C-3), 76.01, 75.95, 72.90 (3t; 4 OCH₂ von Bn), 69.15 (t; C-1'), 67.76 (d; C-2);

^[iv] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis der entsprechenden Protonen Signale von 2'-H und 3'-H gemittelt.

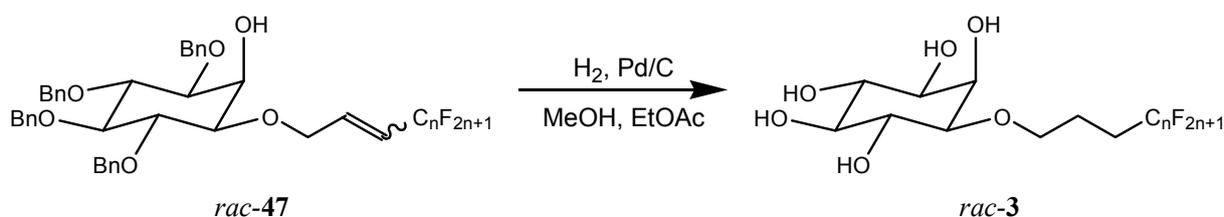
^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.69$ (m, 3F; 11'-F), -107.96 , -111.61 (2 m, E-4'-F und Z-4'-F), -121.38 (m, 2F; CF_2 der Seitenkette), -121.84 (m, 4F; 2 CF_2 der Seitenkette), -122.63 (m, 2F; CF_2 der Seitenkette), -123.03 (m, 2F; CF_2 der Seitenkette), -126.03 (m, 2F; CF_2 der Seitenkette);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 907 (0.5) $[\text{M-Bn}]^+$, 585 (0.4), 509 (1), 408 (0.2), 266 (0.2), 181 (14), 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$;

HR-MS: aufgrund der geringen Intensität von 907 m/z nicht möglich;

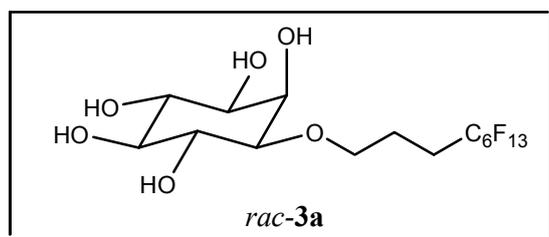
EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Ethern des Typs *rac-3*:



Eine Suspension aus den teilfluorierten Ethern vom Typ *rac-47* und 0.6 - 0.7 Äq. Pd/C (10 % Pd) in einer 3:1-Lösung aus Methanol:Ethylacetat wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für fünf Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von acht bis neun bar hydriert. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz über Celite filtriert, wobei gründlich mit viel Methanol nachgespült wurde, und mittels FSC aufgereinigt.

rac-3a 1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-Tridecafluornonyl)-myo-inosit



0.691 g (0.77 mmol) von *rac-47a* und 0.57 g (0.54 mmol, 0.7 Äq.) Pd/C (10 %) in 30 ml Methanol und 10 ml Ethylacetat wurden wie beschrieben hydriert. Es wurden 0.386 g (0.72 mmol, 93 %, Lit^[42]: 47 %) von *rac-3a* als weißer Feststoff erhalten.

M ($C_{15}H_{17}F_{13}O_6$) = 540.2711;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.3.1.

DC (SiO_2 , DCM:MeOH = 4:1): $R_f = 0.14$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3368 (bs), 2920 (w), 1631 (w), 1461 (w), 1433 (w), 1364 (m), 1317 (w), 1226 (s), 1210 (s), 1188 (s), 1141 (s), 1122 (m), 1093 (m), 1080 (m), 1033 (s), 1009 (m), 934 (w), 890 (w), 727 (w), 697 (s), 651 (w), 632 (w), 627 (w), 613 (w);

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 4.59$ (d, 1H, $^3J = 4.1$ Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, $^3J = 4.5$ Hz; 6-OH), 4.50 (d, 1H, $^3J = 4.5$ Hz; 4-OH), 4.46 (d, 1H, $^3J = 3.5$ Hz; 2-OH), 4.39 (d, 1H, $^3J = 5.7$ Hz; 3-OH), 3.87 (ddd, 1H, $^3J = 2.6$ Hz, 5.6 Hz; 2-H), 3.57 - 3.67 (m, 1H, 1'-H), 3.44 (ddd, 1H, $^3J = 4.5$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz; 6-H), 3.34 (ddd, 1H, $^3J = 4.4$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz; 4-H), 3.10 (ddd, 1H, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz; 3-H), 2.93 (ddd, 1H, $^3J = 2.0$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz; 1-H), 2.92 (ddd, 1H, $^3J = 4.2$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz; 5-H), 2.25 - 2.48 (m, 2H; 3'-H), 1.84 - 1.66 (m, 2H; 2'-H);

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 80.21$ (d; C-1), 75.17 (d; C-5), 72.36 (d; C-4), 71.57 (d; C-1 und C-6), 69.07 (d; C-2), 67.15 (t; C-1');

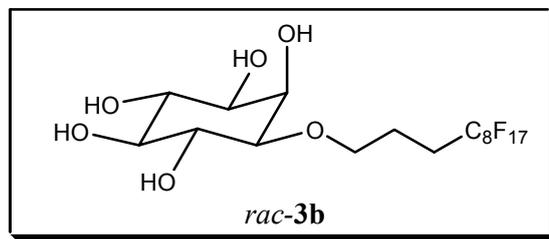
^{19}F NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -80.20$ (t; 3F; 9'-F), -113.22 (m; 2F; 4'-F), -121.70 (m; 2F; 5'-F), -122.63 (m; 2F; 8'-F), -122.93 (m; 2F; 7'-F), -125.74 (m; 2F; 6'-F);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 433 (23), 431 (12), 102 (8), 86 (11), 73 (100), 61 (7), 60 (26), 47 (13);

HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $C_{12}H_{10}O_2F_{13}$ [$M-C_3H_7O_4$] $^+$: 433.0473, gef: 433.048;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

rac-3b *1-O-(4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',10',10',11',11',11'-Heptadecafluorundecanyl)-myo-inosit*



1.20 g (1.20 mmol) von *rac-47b* und 0.57 g (0.72 mmol, 0.6 Äq.) Pd/C (10 %) in 45 ml Methanol und 15 ml Ethylacetat wurden wie beschrieben hydriert. Es wurden 0.615 g (0.96 mmol, 80 %) von *rac-3b* als weißer Feststoff erhalten.

M (C₁₇H₁₇F₁₇O₆) = 640.2861;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.3.1.

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.29;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3397 (bs), 2874 (w), 2254 (w), 1659 (m), 1357 (m), 1237 (s), 1198 (s), 1140 (s), 1024 (s), 1003 (s), 824 (m), 761 (m);

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.59 (d, 1H, ³J = 4.3 Hz; 5-OH), 4.58 (d, 1H, ³J = 4.1 Hz; 6-OH), 4.51 (d, 1H, ³J = 4.3 Hz; 4-OH), 4.47 (d, 1H, ³J = 3.7 Hz; 2-OH), 4.39 (d, 1H, ³J = 5.6 Hz; 3-OH), 3.87 (ddd, 1H, ³J = 2.0 Hz, ³J = 3.6 Hz; 2-H), 3.58 – 3.65 (m, 1H; 1'-H), 3.47 - 3.51 (m, 1H; 1'-H), 3.44 (ddd, 1H, ³J = 4.6 Hz, ³J = 9.2 Hz; 6-H), 3.34 (ddd, 1H, ³J = 4.7 Hz, ³J = 9.4 Hz; 4-H), 3.10 (ddd, 1H, ³J = 2.1 Hz, ³J = 5.7 Hz und ³J = 9.8 Hz, 3-H), 2.93 (ddd, 1H, ³J = 2.1 Hz, ³J = 9.1 Hz; 1-H), 2.92 (ddd, 1H, ³J = 4.3 Hz, ³J = 9.6 Hz; 5-H), 2.29 - 2.43 (m, 2H; 3'-H), 1.80 - 1.68 (m, 2H; 2'-H);

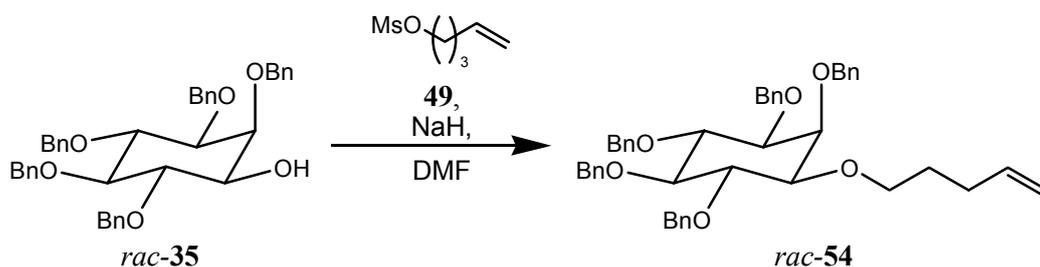
¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 80.24 (d; C-1), 75.20 (d; C-5), 72.38 (d; C-4), 71.62 (d; C-1 oder C-6), 71.59 (d; C-1 oder C-6), 69.09 (d; C-2), 67.18 (t; C-1'), 26.99 (tt, J_{CF} = 21.4 Hz; C-3'), 20.53 (t; C-2');

¹⁹F NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = -80.13 (bt, 3F, ³J = 9.2 Hz, 11'-F), -113.35 - -113.00 (m, 2F; 4'-F), -121.79 - -121.29 (m, 6F; 3 CF₂ der Seitenkette), -122.54 - -122.23 (m, 2F; CF₂ der Seitenkette), -122.97 - -122.71 (m, 2F; CF₂ der Seitenkette), -125.76 - -125.53 (m, 2F; CF₂ der Seitenkette);

MS (positiv ESI) m/z (%): 663.01 (100) [M+Na]⁺, 664.03 (14);

HR-MS (ESI): ber. für C₁₇H₁₇F₁₇O₆Na [M+Na]⁺: 663.0651, gef: 663.065;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

rac-54 *1-O-(Pent-4'-enyl)-2,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myoinosit*

In 10 ml absolutem DMF wurden unter Schutzgas 0.4 g (0.63 mmol) *rac-35* gelöst, mit 0.076 g (1.9 mmol, 3 Äq.) NaH (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.312 g (1.9 mmol, 3 Äq.) Methansulfonsäurepent-4-enester (**49**) zugegeben und für 36 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand auf 50 ml Wasser gegeben. Nach Extraktion mit dreimal 30 ml MTBE, wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Nach FSC (Durchm. = 30 mm, 70 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) wurden 0.292 g (0.42 mmol, 66 %) von *rac-54* als weißer Feststoff erhalten.

M (C₄₆H₅₀O₆) = 698.8856;

Schmp.: 70.7 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 9:1): R_f = 0.33;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3027 (w), 1949 (w), 1870 (w), 1806 (w), 1639 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1356 (m), 1207 (w), 1129 (m), 1089(s), 1069 (s), 1026 (s), 911 (m), 731 (s), 694 (s);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.44 (m, 25H; Aryl-H), 5.79 (ddt, 1H, ³J = 6.6 Hz, ³J = 10.3 Hz, ³J = 17.0 Hz; 4'-H), 4.98 (ddd, 1H, ⁴J = 1.6 Hz, ²J = 3.4 Hz, ³J = 17.1 Hz; 5'-H), 4.94 (ddd, 1H, ⁴J = 1.9 Hz, ²J = 3.2 Hz, ³J = 10.1 Hz; 5'-H), 4.58 – 4.93 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.06 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H), 4.03 (dd, 1H, ³J = 2.4 Hz; 2-H), 3.98 (dd, 1H, ³J = 9.6 Hz; 6-H), 3.52 (dt, 2H, ⁴J = 1.5 Hz, ³J = 6.5 Hz; 1'-H), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.2 Hz; 5-H), 3.36 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 3-H), 3.17 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 1-H), 2.06 – 2.16 (m, 2H; 3'-H), 1.62 - 1.73 (m, 2H; 2'-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.95, 138.83, (2 s; 5 C_q von Bn), 138.20 (d; C-4'), 128.30, 128.10, 128.00, 127.78, 127.70, 127.51, 127.30 (7 d; 25 CH von Bn), 114.79 (t; C-5'), 83.69 (d; C-5), 81.71, 81.60 (2 d; C-1, C-4 und C-6), 81.08 (d; C-3), 75.88, 75.76 (2 t; 3 OCH₂ von

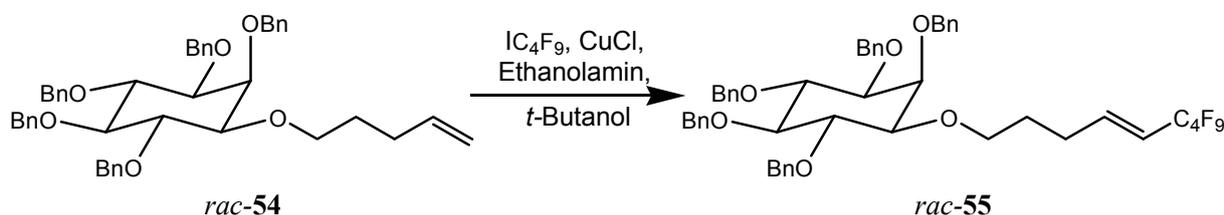
Bn), 74.32 (d; C-2), 74.16, 72.81 (t; 2 OCH₂ von Bn), 70.34 (t; C-1'), 30.32 (t; C-3'), 29.44 (t; C-2');

MS (positiv ESI) m/z (%): 721.30 (100) [M+Na]⁺, 722.30 (57), 723.32 (124);

HR-MS (ESI): ber. für C₄₆H₅₀O₆Na [M+Na]⁺: 721.3505, gef: 721.351;

EA (%) ber. für C₄₆H₅₀O₆: C 79.05 H 7.21, gef.: C 78.88 H 7.31.

rac-55 *1-O-(6',6',7',7',8',8',9',9',9'-nonafluorpent-4'-enyl)-2,3,4,5,6-penta-O-benzylmyo-inosit*



Eine Suspension aus 0.1 g (0.14 mmol) *rac-54*, 0.084 ml (0.49 mmol, 3.4 Äq.) Perfluorbutyliodid, 4 mg (0.04 mmol, 0.3 Äq.) Kupfer(I)-chlorid und 0.026 ml (0.43 mmol, 3 Äq.) Ethanolamin in 0.5 ml *tert*-Butanol wurde unter Lichtausschluss für 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Suspension wurde auf 20 ml Wasser gegeben, mit dreimal 20 ml MTBE extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC (Durchm. = 30 mm, 40 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) wurden 0.099 g (0.11 mmol, 77 %) *rac-55* als weißer Feststoff erhalten. Nach NMR Spektroskopie wurde ausschließlich die E-Doppelbindung erhalten.

M (C₅₀H₄₉F₉O₆) = 916.9061;

Schmp.: 101.5 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 9:1): R_f = 0.14;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3031 (w), 2920 (m), 2846 (m), 1952 (w), 1867 (w), 1802 (w), 1727 (m), 1496 (m), 1453 (m), 1354 (m), 1233 (s), 1164 (m), 1131 (s), 1092 (s), 1069 (s), 1026 (s), 973 (w), 880 (w), 735 (s), 695 (s), 622 (w), 615 (w);

H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 - 7.40 (m, 25H; Aryl-H), 6.31 - 6.37 (m, 1H; 4'-H), 5.45 - 5.55 (m, 1H; 5'-H), 4.60 - 4.92 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.06 (dd, 1H, ³J = 9.6 Hz;

4-H), 4.00 (dd, 1H, $^3J = 2.3$ Hz; 2-H), 3.98 (dd, 1H, $^3J = 9.6$ Hz; 6-H), 3.52 (dt, 2H, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 14.1$ Hz; 1'-H), 3.45 (dd, 1H, $^3J = 9.4$ Hz; 5-H), 3.36 (dd, 1H, $^3J = 2.1$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz; 3-H), 3.15 (dd, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz; 1-H), 2.16 – 2.28 (m, 2H; 3'-H), 1.63 – 1.70 (m, 2H; 2'-H);

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.53$ (tt, $J_{\text{CF}} = 8.4$ Hz; C-5'), 138.93, 138.90, 138.79, 138.78, 138.40 (5 s; 5 C_q von Bn), 128.38, 128.32, 128.13, 128.09, 127.81, 127.71, 127.64, 127.53, 127.49 (9 d; 25 CH von Bn), 117.10 (dt, $J_{\text{CF}} = 22.9$ Hz; C-4'), 83.72 (d; C-5), 81.71 (d; C-4), 81.55 (d; C-6), 81.44 (d; C-1), 81.11 (d; C-3), 75.91, 75.89, 75.71 (3 t; 3 OCH_2 von Bn), 74.35 (d; C-2), 74.21, 72.93 (t; 2 OCH_2 von Bn), 69.60 (t; C-1'), 28.67 (t; C-3'), 28.56 (t; C-2');

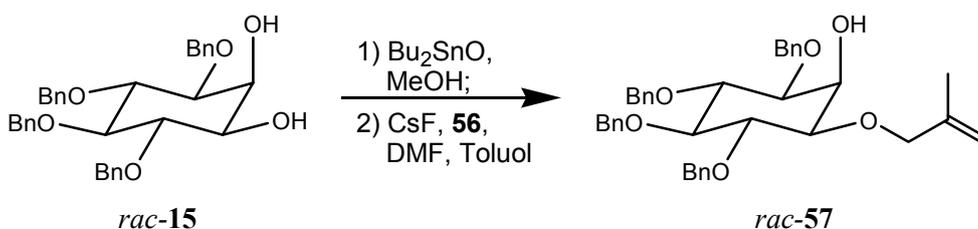
^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -78.52$ – -77.55 (m, 3F; 9'-F), -108.96 – -108.04 (m, 2F; 6'-F), -121.82 – -120.82 (m, 2F; 7'-F oder 8'-F), -123.28 – -122.32 (m; 2F; 7'-F oder 8'-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 939.34 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 941.35 (4);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{F}_9\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 939.3283, gef: 939.328;

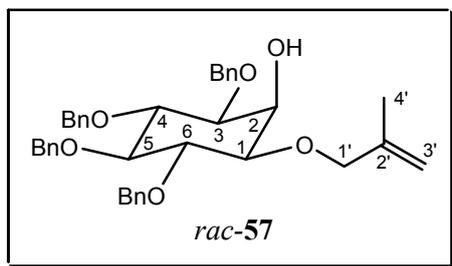
EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

rac-57 **1-O-(2'-Methylprop-2'-enyl)-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myoinosit**



Unter Schutzgas wurden 1 g (1.85 mmol) von *rac-15* und 0.51 g (2.03 mmol, 1.1 Äq.) Bu_2SnO in 14 ml absolutem Methanol gelöst und für drei Stunden zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und hintereinander dreimal mit 15 ml Toluol versetzt und erneut im Vakuum eingengt. Nach guter Trocknung wurde der erhaltene weiße Feststoff in absolutem DMF gelöst, mit 0.38 g CsF und 0.28 ml 3-Brom-2-methylpropen (**56**) und für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung milchig trüb wurde. Es wurde dann im Vakuum eingengt und der Rückstand auf 40 ml MTBE gegeben. Diese Lösung wurde mit 30 ml Wasser, 30 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, eingengt und

nach anschließender FSC (Durchm. = 45 mm, 150 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) 0.928 g (1.56 mmol, 84 %) von *rac*-**57** als weißer Feststoff erhalten.



M (C₃₈H₄₂O₆) = 594.7365;

Schmp.: 64.4 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.12;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3453 (m), 3060 (m), 3028 (m), 2871 (m), 2061 (w), 1952 (w), 1870 (w), 1806 (w), 1723 (m), 1653 (w), 1602 (w), 1495 (s), 1452 (s), 1357 (s), 1273 (m), 1209 (m), 1126 (s), 1067 (s), 903 (s), 835 (w), 730 (s), 694 (s);

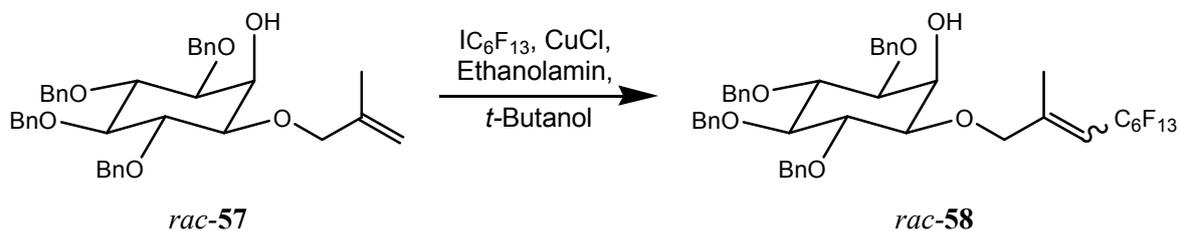
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.40 (m, 20H; Aryl-H), 4.66 - 5.02 (m, 10H; 4 OCH₂ von Bn und 3'-H), 4.22 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz; 2-H), 4.06 (s, 2H; 1'-H), 3.99 (dd, 1H, ³J = 9.7 Hz; 4-H oder 6-H), 3.95 (dd, 1H, ³J = 9.7 Hz; 4-H oder 6-H), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 5-H), 3.40 (dd, 1H, ³J = 2.4 Hz, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 3.28 (dd, 1H, ³J = 2.4 Hz, ³J = 9.6 Hz; 1-H), 2.45 (bs, 1H; 2-OH), 1.74 (s; 3H; 4'-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.91 (s; C-2'), 138.69, 137.96, (2 s; 4 C_q von Bn), 128.45, 128.32, 128.01, 127.86, 127.79, 127.54 (6 d; 20 CH von Bn), 112.82 (t; C-3'), 83.12 (d; C-5), 81.19 (d; C-4 oder C-6), 81.13 (d; C-4 oder C-6), 79.89 (d; C-3), 79.33 (d; C-1), 75.94 (t; 3 OCH₂ von Bn), 74.47 (t; C-1'), 72.84 (t; OCH₂ von Bn), 67.37 (d; C-2), 19.59 (q, C-4');

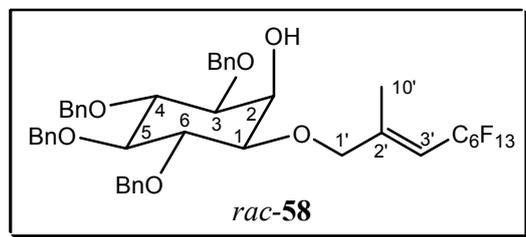
MS (positiv ESI) m/z (%): 617.25 (100) [M+Na]⁺, 619.26 (12);

HR-MS (ESI): ber. für C₃₈H₄₂O₆Na [M+Na]⁺: 617.2879, gef: 617.287.

rac-58 *1-O-(2'-Methyl-4',4',5',5',6',6',7',7',8',8',9',9',9'-tridecafluoronon-2'-enyl)-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inosit*



0.5 g (0.84 mmol) von *rac-57* wurden in 0.91 ml *tert*-Butanol gelöst, mit 0.695 ml (3.02 mmol, 3.6 Äq.) Perfluorhexyliodid, 0.02 g (0.2 mmol, 0.24 Äq.) Kupfer(I)-chlorid und 0.2 ml (3.31 mmol, 3.9 Äq.) Ethanolamin versetzt und für 21 Stunden zum Rückfuß erhitzt. Dann wurde die abgekühlte grüne Lösung auf 50 ml Wasser gegeben und mit dreimal 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Nach FSC (Durchm. = 30 mm, 70 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) wurden 0.628 g (0.69 mmol, 82 %) *rac-58* als weißer Feststoff erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 37:10.^[v]



M (C₄₄H₄₁F₁₃O₆) = 912.7720;

Schmp.: 69.2 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.19;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3428 (w), 3030 (w), 2871 (w), 1952 (w), 1874 (w), 1809 (w), 1720 (w), 1679 (w), 1603 (w), 1496 (m), 1453 (m), 1360 (m), 1200 (s), 1232 (s), 1142 (s), 1068 (s), 1027 (s), 910 (w), 811 (m), 731 (s), 695 (s), 660 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.35 (m, 20H; Aryl-H), 5.65 - 5.85 (m, 0.78H; E-3'-H), 5.36 - 5.56 (m, 0.22H; Z-3'-H), 4.67 - 4.92 (m, 8H; 4 OCH₂ von Bn), 4.30 - 4.35 (m,

^[v] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis der Intensitäten der Protonen Signal von 3'-H bestimmt.

0.51H; Z-2-H), 4.21 (dd, 1H, $^3J = 2.4$ Hz; E-2-H), 4.08 – 4.14 (m, 2H; 1'-H), 3.99 (dd, 1H, $^3J = 9.5$ Hz; 4-H oder 6-H), 3.96 (dd, 1H, $^3J = 9.5$ Hz; 4-H oder 6-H), 3.43 (dd, 1H, $^3J = 9.4$ Hz; 5-H), 3.40 (dd, 1H, $^3J = 2.7$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz; 3-H), 3.25 (dd, 1H, $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz; 1-H), 2.41 (bs, 0.75H; E-2-OH), 2.37 (bs, 0.25H; Z-2-OH), 1.94 – 1.99 (m, 0.75H; Z-10'-H), 1.78 – 1.85 (m, 2.25H; E-10'-H);

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.95$ (qt, $J_{\text{CF}} = 6.0$ Hz; C-2'), 138.56, 138.53, 138.36, 137.71 (4 s; 4 C_q von Bn), 128.51, 128.36, 127.97, 127.85, 127.75, 127.64, 127.58 (7 d; 20 CH von Bn), 111.82 (dt, $J_{\text{CF}} = 23.6$ Hz; C-3'), 83.14 (d; C-5), 81.20, 80.93 (d; C-4 und C-6), 80.10 (d; C-1), 79.88 (d; C-3), 75.99, 75.93 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 74.40 (t; C-1'), 72.89 (t; OCH_2 von Bn), 67.68 (d; C-2), 14.91 (q; C-10');

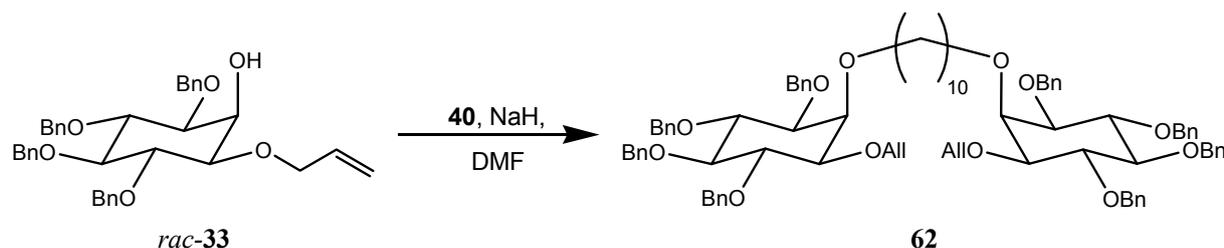
$^{19}\text{F NMR}$ (300MHz, CDCl_3): $\delta = -80.84 - -80.69$ (m, 3F; 9'-F), $-104.33 - -104.10$ (m, 2F; Z-4'-F), $-105.98 - -105.68$ (m, 2F; E-4'-F), $-121.92 - -121.31$ (m, 2F; 5'-F), $-122.99 - -122.64$ (m, 2F; 8'-F), $-123.51 - -123.06$ (m, 2 F; 7'-F), $-126.23 - -125.94$ (m, 2 F; 6'-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 935.29 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 936.28 (48);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 935.2593, gef: 935.260;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

62 *1,10-Decandiy-bis-[1'-O-allyl-3',4',5',6'-tetra-O-benzyl-myo-inosit-2'-O-yl]*^[vi]



Unter Schutzgas wurden 0.78 g (1.34 mmol) von *rac-33* in 5 ml trockenem DMF gelöst und mit 0.16 g (4.02 mmol, 3Äq.) Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt. Nach 1.5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.20 g (0.72 mmol, 0.5 Äq.) 1,10-Dibromdecan (**40**) zugegeben und für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene gelb-braune Öl dreimal mit 20 ml MTBE

^[vi] Bei dieser Reaktion wurde die Bildung von Diastereomeren erwartet, allerdings zeigt die Analytik ein einheitliches Produkt, welches durch die gezeigte Strukturformel repräsentiert wird.

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. FSC (Durchm. = 30 mm, 60 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) lieferte 0.366 g (0.28 mmol, 42 %) eines weißen Feststoffs.

M ($C_{84}H_{98}O_{12}$) = 1299.6697;

Schmp.: 79.4 °C;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 9:1): R_f = 0.15;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3028 (m), 2919 (m), 2846 (m), 1945 (w), 1867 (w), 1809 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1357 (m), 1208 (w), 1126 (s), 1068 (s), 1026 (s), 924 (w), 731 (s), 694 (s);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.25 - 7.40 (m, 20H; Aryl-H), 5.89 (ddt, 1H, 3J = 5.2 Hz, 3J = 10.4 Hz, 3J = 17.2 Hz; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 5.27 (ddd, 1H, 4J = 1.5 Hz, 2J = 3.1 Hz, 3J = 17.2 Hz; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 5.14 (ddd, 1H, 4J = 1.3 Hz, 2J = 2.7 Hz, 3J = 10.4 Hz; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 4.64 - 4.91 (m, 8H; 4 OCH_2 von Bn), 4.16 (ddd, 2H, 4J = 1.3 Hz, 3J = 5.4 Hz; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 3.97 (dd, 1H, 3J = 9.5 Hz; 4'-H oder 6'-H), 3.93 (dd, 1H, 3J = 9.5 Hz; 4'-H oder 6'-H), 3.83 (dd, 1H, 3J = 2.1 Hz; 2'-H), 3.71 (t, 2H, 3J = 6.6 Hz; 1-H), 3.43 (dd, 1H, 3J = 9.3 Hz; 5'-H), 3.32 (dd, 1H, 3J = 2.1 Hz, 3J = 9.5 Hz; 3'-H), 3.22 (dd, 1H, 3J = 2.1 Hz, 3J = 9.8 Hz; 1'-H), 1.51 - 1.62 (m, 2H; 2-H), 1.22 - 1.40 (m, 6H; CH_2 der Alkylkette);

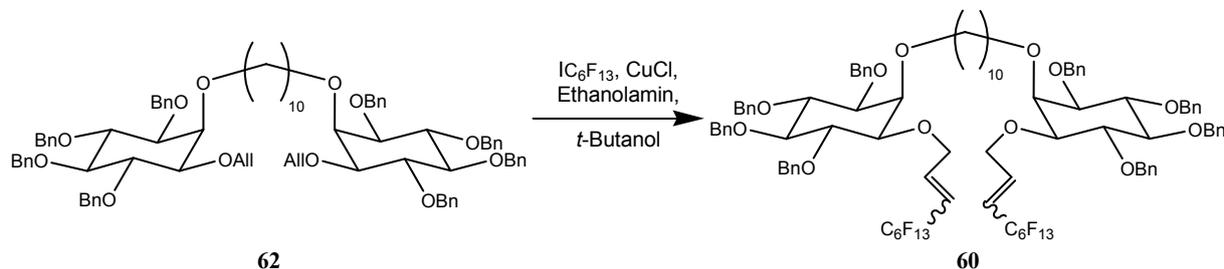
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.92, 138.89, 138.83, 138.47 (4 s; 4 C_q von Bn), 134.97 (d; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 128.32, 128.28, 128.08, 127.89, 127.56, 127.47 (6 d; 20 CH von Bn), 116.62 (t; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 83.59 (d; C-5), 81.66 (d; C-4' und C-6'), 80.89 (d; C-3'), 80.60 (d; C-1'), 75.95, 75.81 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 75.27 (d; C-2'), 73.38 (t; C-1), 72.69 (t; OCH_2 von Bn), 71.54 (t; $OCH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$), 30.33, 29.77, 29.56, 26.13 (4 t; 4C der Alkylkette);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1322.59 (100) $[M+Na]^+$;

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

EA (%) ber. für $C_{84}H_{98}O_{12}$: C 77.63 H 7.60, gef.: C 77.28 H 7.68.

60 ***1,10-Decandiyl-bis-[1'-O-(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9''-tridecafluoronon-2''-enyl)-1'-O-allyl-3',4',5',6'-tetra-O-benzyl-myo-inosit-2'-O-yl]***



0.314 g (0.24 mmol) von **62** wurden in 1.79 ml *tert*-Butanol gelöst und mit 0.42 ml (1.93 mmol, 8 Äq.) Perfluorhexyliodid, 14 mg (0.15 mmol, 0.6 Äq.) Kupfer(I)-chlorid und 0.11 ml (2.03 mmol, 8.4 Äq.) Ethanolamin versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung blau färbte. Dann wurde unter Lichtausschluss für 25 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte grüne Suspension wurde auf 30 ml Wasser gegeben, mit dreimal 20 ml MTBE extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC (Durchm. = 20 mm, 30 g Kieselgel, CH:DCM:EtOAc = 8:2:1) wurden 0.145 g (0.075 mmol, 31 %) **60** als klares Öl erhalten, das nach einigen Tagen als weißer Feststoff kristallisierte. Nach NMR wurde ausschließlich die E-Doppelbindung erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 30:1.^[vii]

M (C₉₆H₉₆F₂₆O₁₂) = 1935.7407;

Schmp.: 67.1 °C;

DC (SiO₂, CH:DCM:EtOAc = 8:2:1): R_f = 0.28;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925 (w), 2853 (w), 1496 (w), 1453 (m), 1360 (m), 1237 (s), 1202 (s), 1143 (s), 1085 (s), 1069 (s), 963 (w), 733 (s), 696 (s), 616 (m), 611 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.14 - 7.40 (m, 20H; Aryl-H), 6.35 - 6.49 (m, 1H; 3''-H), 5.88 - 6.09 (m, 0.97H; E-2''-H), 5.50 - 5.70 (m, 0.03H; Z-2''-H), 4.60 - 4.91 (m, 8H; 4 OCH₂ von Bn), 4.15 - 4.37 (m, 2H; 1''-H), 3.98 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4'-H oder 6'-H), 3.97 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4'-H oder 6'-H), 3.83 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz; 2'-H), 3.60 - 3.78 (m, 2H; 1-H), 3.42 (dd, 1H, ³J = 9.2 Hz; 5'-H), 3.31 (dd, 1H, ³J = 2.0 Hz, ³J = 9.7 Hz; 3'-H), 3.19 (dd,

^[vii] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis entsprechenden Protonen Signale von 2''-H bestimmt.

^1H , $^3J = 2.0$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz; 1'-H), 1.55 - 1.71 (m, 2H; 2-H), 1.25 - 1.48 (m, 6H; CH_2 der Alkylkette);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.05$ (dt, $J_{\text{CF}} = 8.6$ Hz; C-3''), 138.78, 138.66, 138.53, 138.32 (4 s; 4 C_q von Bn), 128.35, 128.05, 127.85, 127.55 (4 d; 20 CH von Bn), 116.80 (dt, $J_{\text{CF}} = 23.5$ Hz; C-2''), 83.61 (d; C-5'), 81.66 (d; C-4' oder C-6'), 81.55 (d; C-4' oder C-6'), 81.15 (d; C-1'), 80.79 (d; C-3'), 75.96, 75.86 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 75.54 (d; C-2'), 73.62 (t; C-1), 72.73 (t; OCH_2 von Bn), 68.84 (t; C-1''), 30.35, 29.72, 29.54, 26.13 (4 t; 4C der Alkylkette);

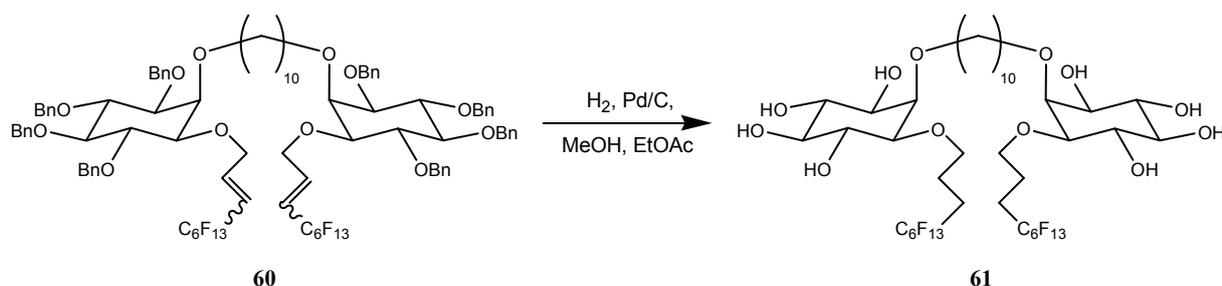
^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.89$ - -80.69 (m, 3F; 9'-F), -111.78 - -111.51 (m, 2F; E-4'-F), -121.83 - -121.48 (m, 2F; 5'-F), -123.03 - -122.70 (m, 2F; 8'-F), -123.47 - -123.22 (m, 2F; 7'-F), -126.26 - -126.00 (m, 2F; 6'-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1956.85 (100), 1957.90 (42), 1958.50 (12) $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

61 *1,10-Decandiy-bis-[1'-O-(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9''-tridecafluornonyl)-myo-inosit-2'-O-yl]*



0.106 g (0.055 mmol) **60** und 0.047 g (0.044 mmol, 0.8 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) wurden in 8 ml MeOH und 2 ml EtOAc zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für 4 Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 9 bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und mittels FSC (Durchm. = 10 mm, 15 g Kieselgel, DCM:MeOH = 6:1) aufgereinigt, wobei 40 mg (0.033 mmol, 60 %) eines weißen Feststoffs erhalten wurden.

M ($\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{F}_{26}\text{O}_{12}$) = 1218.7922;

Schmp.: 117.8 °C;

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 9:1): R_f = 0.10;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3371 (bs), 2932 (m), 2860 (w), 1646 (bw), 1452 (w), 1357 (w), 1235 (s), 1198 (s), 1143 (s), 1082 (m), 1028 (m), 732 (m), 712 (m);

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.63 (d, 1H, ³J = 4.5 Hz; 5'-OH oder 6'-OH), 4.62 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz; 5'-OH oder 6'-OH), 4.59 (d, 1H, ³J = 4.4 Hz; 4'-OH), 4.47 (d, 1H, ³J = 5.1 Hz; 3'-OH), 3.55 – 3.67 (m, 4H, 1H von 1-H, 2'-H, 1''-H), 3.47 -3.53 (m, 1H; 1-H), 3.40 (ddd, 1H, ³J = 4.6 Hz, ³J = 9.4 Hz; 6'-H), 3.31 (ddd, 1H, ³J = 4.1 Hz, ³J = 9.5, ³J = 9.6 Hz; 4'-H), 3.16 (ddd, 1H, ³J = 2.4 Hz, ³J = 4.7, ³J = 9.6 Hz; 3'-H), 2.98 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz, ³J = 9.9 Hz; 1'-H), 2.89 (ddd, 1H, ³J = 3.9 Hz, ³J = 9.0 Hz; 5'-H), 2.27 - 2.39 (m, 2H, 3''-H), 1.68 - 1.81 (m, 2H, 2''-H), 1.38 - 1.47 (m, 2H; 2-H), 1.16 - 1.32 (m, 6H; 3 CH₂ der Alkylkette);

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ = 80.50 (d; C-1'), 78.66 (d; C-2'), 75.17 (d; C-5'), 72.60 (d; C-4'), 72.45 (t; C-1), 72.16 (d; C-6'), 71.75 (d; C-3'), 67.86 (t; C-1''), 29.88 (t; C-2), 29.06, 28.93 (2t; 2 CH₂ der Alkylkette), 27.01 (t, C-3''), 25.46 (t; CH₂ der Alkylkette), 20.63 (t, C-2'');

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -80.43 (t, 3F, ³J = 9.8 Hz; 9''-F), -113.80 - -113.50 (m, 2F; 4''-F), -122.06 - -121.78 (m, 2F; 5''-F), -122.98 - -122.72 (m, 2F; 8''-F), -123.50 - -123.24 (m, 2F; 7''-F) -126.08 - -125.88 (m, 2F; 6''-F);

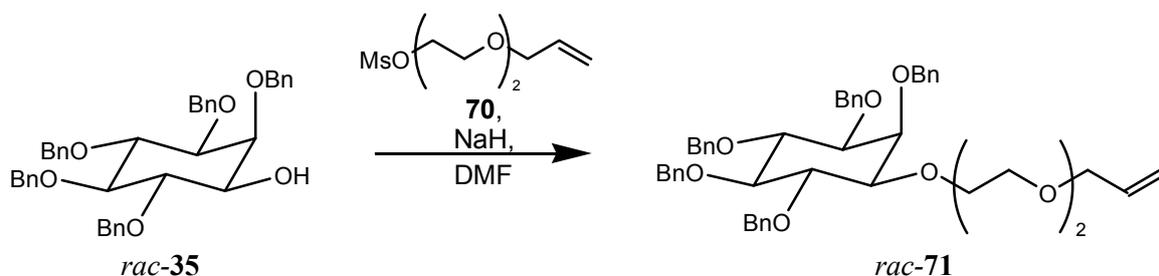
MS (positiv ESI) m/z (%): 1241.18 (100) [M+Na]⁺, 1242.16 (44);

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

5.2.5. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten *myo*-Inositalkylether mit Ethylenglykollinker

rac-71 1-O-[2'-(2''-(Allyloxy)-ethoxy)-ethyl]- 2,3,4,5,6-penta-O-benzyl-*myo*-inosit



Eine Lösung aus 1.31 g (2.08 mmol) *rac*-35 in 20.6 ml trockenem DMF wurde unter Schutzgas mit 0.125 g (3.13 mmol, 1.5 Äq.) NaH (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt. Im Anschluss wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.56 g (2.50 mmol, 1.2 Äq.) Methanesulfonsäure-[2-[2'-(allyloxy)-ethoxy]-ethylester (**70**) zugegeben und für zwölf Stunden weitergerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand auf 40 ml Wasser gegeben und dreimal mit 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde mittels FSC (Durchm. = 45 mm, 100 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) aufgereinigt, wobei 1.37 g (1.81 mmol, 87 %) von *rac*-71 als farbloses Öl erhalten wurde.

M (C₄₈H₅₄O₈) = 758.9376;

Brechungsindex (21.0 °C): n = 1.5650;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3374 (bw), 3027 (w), 2868 (w), 1750 (w), 1496 (m), 1452 (m), 1357 (m), 1214 (m), 1126 (s), 1087 (s), 1072 (s), 1045 (s), 912 (w), 732 (s), 695 (s), 618 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.45 (m, 25H; Aryl-H), 5.85 (ddt, 1H, ³J = 5.7 Hz, ³J = 10.3 Hz, ³J = 17.2 Hz; OCH₂-CH=CH₂), 5.21 (ddd, 1H, ⁴J = 1.6 Hz, ²J = 3.3 Hz, ³J = 17.3 Hz; OCH₂-CH=CH₂), 5.13 (ddd, 1H, ⁴J = 1.2 Hz, ²J = 2.9 Hz, ³J = 10.3 Hz; OCH₂-CH=CH₂), 4.55 - 4.95 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.08 (dd, 1H, ³J = 1.9 Hz; 2-H), 4.07 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 4-H oder 6-H), 4.01 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 4-H oder 6-H), 3.94 (ddd, 2H, ³J = 1.4 Hz, ³J = 5.6 Hz; OCH₂-CH=CH₂), 3.69 - 3.75 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.57 - 3.65

(m, 4H; 2 OCH₂ der Seitenkette), 3.47 – 3.52 (m, 2H; 1'-H), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.2 Hz; 5-H), 3.35 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 3-H), 3.25 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.9 Hz; 1-H);

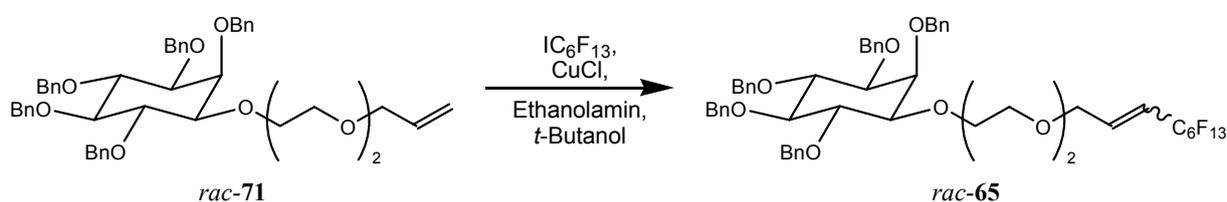
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.10, 139.04, 138.84, 138.44 (4 s; 5 C_{q,Bn}), 134.67 (d; OCH₂-CH=CH₂), 128.26, 128.06, 127.96, 127.78, 127.77, 127.47, 127.41, 127.23 (8 d; 25 CH von Bn), 117.11 (t; OCH₂-CH=CH₂), 83.60 (d; C-5), 82.04 (d; C-1), 81.62 (d; C-4 oder C-6), 81.65 (d; C-4 oder C-6), 80.87 (d; C-3), 75.85, 75.62 (2 t; 3 OCH₂ von Bn), 74.29 (d; C-2), 74.15, 72.65 (2 t; 2 OCH₂ von Bn), 72.21 (t, OCH₂-CH=CH₂), 71.03, 70.67, 70.31 (3 t; 3 OCH₂ der Seitenkette), 69.40 (t; C-1');

MS (DIP-El, 70 eV) m/z (%): 667 (2) [M-C₇H₇]⁺, 561 (1), 453 (1), 304 (2), 266 (3), 221 (1) 199(2), 181 (6), 147 (2), 129 (5), 92 (8), 91 (100), 65 (4);

MS (positiv ESI) m/z (%): 781.30 (100) [M+Na]⁺, 782.32 (55), 783.32 (12);

HR-MS (ESI): ber. für C₄₈H₅₄O₈Na [M+Na]⁺: 781.3716, gef: 781.372.

rac-65 **1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9''')-Tridecafluornon-2'''-enyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]-2,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myoinosit**



Eine Suspension aus 0.544 g (0.72 mmol) *rac-71*, 0.66 ml (2.87 mmol, 4 Äq.) Perfluorhexyliodid, 21 mg (0.22 mmol, 0.3 Äq.) Kupfer(I)-chlorid und 0.18 ml (3.01 mmol, 4.2 Äq.) Ethanolamin in 6.2 ml *tert*-Butanol wurde unter Lichtausschluss für 25 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte grüne Suspension wurde auf 30 ml Wasser gegeben, mit dreimal 25 ml MTBE extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC (Durchm. = 30 mm, 70 g Kieselgel, CH:DCM:EtOAc = 7:3:1) wurden 0.326 g (0.30 mmol, 44 %) *rac-65* als weißer Feststoff erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 77:10.^[viii]

^[viii] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis der entsprechenden Protonen Signale von 2'''-H und 3'''-H gemittelt.

M (C₅₄H₅₃F₁₃O₈) = 1076.9731;

Brechungsindex (21.0 °C): n = 1.5130;

DC (SiO₂, CH:DCM:EtOAc = 7:3:1): R_f = 0.22;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3092 (w), 2871 (w), 1949 (w), 1874 (w), 1756 (w), 1673 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1360 (m), 1234 (s), 1204 (s), 1140 (s), 1069 (s), 844 (w), 807 (w), 733 (s), 695 (s), 605 (m), 615 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.45 (m, 25H; Aryl-H), 6.30 - 6.42 (m, 0.89H; E-3'''-H), 6.14 - 6.26 (m, 0.11H; Z-3'''-H), 5.77 - 5.96 (m, 0.89H; E-2'''-H), 5.41 - 5.61 (m, 0.11H; Z-2'''-H), 4.52 - 4.95 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.03 - 4.10 (m, 2H; 1'''-H), 4.08 (dd, 1H, ³J = 2.4 Hz; 2-H), 4.07 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 4-H), 4.00 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 6-H), 3.67 - 3.73 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.56 - 3.64 (m, 4H; 2 OCH₂ der Seitenkette), 3.48 - 3.54 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.2 Hz; 5-H), 3.35 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 3-H), 3.23 (dd, 1H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 1-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.05, 138.82, 138.42 (3 s; 5 C_{q,Bn}), 128.29, 128.07, 127.89, 127.80, 127.77, 127.54, 127.47, 127.28 (8 d; 25 C_{t,Bn}), 117.02 (dt, J_{CF} = 23.2 Hz; C-2'''), 83.62 (d; C-5), 82.00 (d; C-1), 81.66 (d; C-4 oder C-6), 81.59 (d; C-4 oder C-6), 80.89 (d; C-3), 75.88, 75.60 (2 t; 3 OCH₂ von Bn), 74.23 (d; C-2), 74.15, 72.71 (2 t; 2 OCH₂ von Bn), 71.02, 70.61, 70.35, 70.26 (4 t; 4 OCH₂ der Seitenkette), 69.28 (t; C-1''');

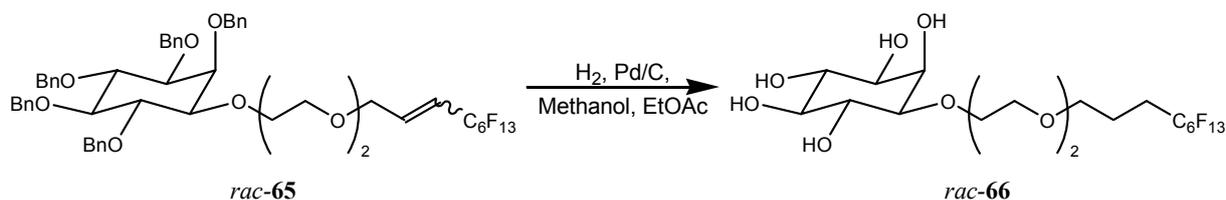
¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -80.80 - -80.67 (m, 3F; 9'''-F), -107.97 - -107.75 (m, 2F; E-4'''-F), -111.70 - -111.44 (m, 2F; Z-4'''-F), -121.79 - -121.43 (m, 2F; 5'''F), -122.97 - -122.64 (m, 2F; 8'''-F), -123.34 - -123.10 (m, 2 F; 7'''-F), -126.21 - -125.95 (m, 2 F; 6'''-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1099.24 (100) [M+Na]⁺, 1100.24 (68), 1101.26 (22);

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

rac-66 *1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9'''-tridecafluoronyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]-myo-inosit*



Eine Suspension aus 1.2 g (1.11 mmol) von *rac-65* und 1.18 g (0.74 mmol, 0.7 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 30 ml MeOH wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für vier Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und mittels FSC (Durchm. = 30 mm, 80 g Kieselgel, DCM:MeOH = 9:1) aufgereinigt, wobei 0.37 g (0.59 mmol, 53 %) von *rac-66* als weißer Feststoff erhalten wurden.

M (C₁₉H₂₅F₁₃O₈) = 628.3762;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.4.1.

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 9:1): R_f = 0.26;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3328 (bm), 2918 (m), 1569 (m), 1412 (m), 1357 (m), 1233 (s), 1191 (s), 1142 (s), 1116 (s), 1079 (s), 1032 (s), 882 (w), 707 (m), 652 (m), 621 (m), 612 (m), 605 (m);

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.60 (d, 1H, ³J = 4.3 Hz; OH), 4.52 (d, 1H, ³J = 4.4 Hz; OH), 4.45 (d, 1H, ³J = 4.4 Hz; OH), 4.36 – 4.42 (m, 2H; 2 OH), 3.88 (ddd, 1H, ³J = 2.6 Hz, ³J = 3.1 Hz; 2-H), 3.56 – 3.70 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.40 – 3.56 (m, 8H; 4 OCH₂ der Seitenkette), 3.44 (ddd, 1H, ³J = 4.3 Hz, ³J = 9.3 Hz; 4-H oder 6-H), 3.34 (ddd, 1H, ³J = 4.3 Hz, ³J = 9.3 Hz; 4-H oder 6-H), 3.09 (ddd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 5.5 Hz, ³J = 9.6 Hz; 3-H), 2.97 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 9.7 Hz; 1-H), 2.91 (ddd, 1H, ³J = 4.2 Hz, ³J = 9.0 Hz; 5-H), 2.16 – 2.38 (m, 2H; 3'''-H), 1.70 - 1.83 (m, 2H; 2'''-H);

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 80.51 (d; C-1), 75.23, (d; C-5), 72.39 (d; C-4 oder C-6), 71.74 (d; C-4 oder C-6), 71.62 (d; C-3), 69.92, 69.60, 69.39 (3 t; 3 OCH₂ der Seitenkette), 69.32 (d; C-2), 68.44, 68.34 (2 t; 2 OCH₂ der Seitenkette), 26.75 (t; C-3'''), 19.67 (t; C-2''');

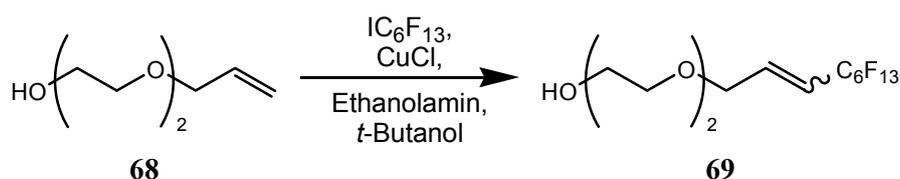
¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -80.28 - -80.20 (m, 3F; 9'''-F), -113.52 - -113.18 (m, 2F; 4'''-F), -121.90 - -121.58 (m, 2F; 5'''-F), -122.81 - -122.51 (m, 2F; 8'''-F), -123.18 - -122.92 (m, 2F; 7'''-F), -125.88 - -125.62 (m, 2 F; 6'''-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 651.13 (100) [M+Na]⁺;

HR-MS (ESI): ber. für $C_{19}H_{25}F_{13}O_8Na$ $[M+Na]^+$: 651.1239, gef: 651.124;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

69 *2-[2'-[(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9''-Tridecafluornon-2''-enyl)-oxy]-ethoxy]-ethanol*



1.71 g (11.70 mmol) von **68**, 10.75 ml (46.76 mmol, 4 Äq.) Perfluorhexyliodid, 0.35 g (3.51 mmol, 0.3 Äq.) Kupfer(I)-chlorid und 2.97 ml (49.13 mmol, 4.2 Äq.) Ethanolamin in 17 ml *tert*-Butanol wurden unter Lichtausschluss für 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Im Anschluß wurde die abgekühlte grüne Suspension auf 50 ml Wasser gegeben, mit dreimal 40 ml MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC (Durchm. = 45 mm, 100 g Kieselgel, DCM:EtOAc = 1:1) wurden 5.38 g (11.58 mmol, 99 %) **69** als leicht gelbliches Öl erhalten. Das Verhältnis der Konfiguration an der Doppelbindung ist E:Z = 63:10.^[ix]

M ($C_{13}H_{13}F_{13}O_3$) = 464.2198;

Brechungsindex (22 °C): $n = 1.3750$;

DC (SiO_2 , DCM:EtOAc = 1:1): $R_f = 0.31$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3379 (bw), 2877 (w), 1730 (w), 1677 (w), 1351 (w), 1232 (s), 1195 (s), 1142 (s), 1067 (s), 963 (w), 922 (w), 888 (w), 840 (w), 810 (w), 717 (m), 706 (m), 630 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.36 - 6.51$ (m, 0.85H; E-3''-H), 6.20 - 6.34 (m, 0.15H; Z-3''-H), 5.82 - 6.05 (m, 0.86H; E-2''-H), 5.47 - 5.70 (m, 0.14H; Z-2''-H), 4.28 - 4.36 (m, 0.22H; Z-1''-H), 4.13 - 4.23 (m, 1.78H; E-1''-H), 3.70 - 3.78 (m, 2H; 1-H), 3.57 - 3.70 (m, 6H; 2-H, 1'-H und 2'-H), 2.71 (bs, 1H; 1-OH);

^[ix] Das Verhältnis von E:Z wurde über das Verhältnis der entsprechenden Protonen Signale von 2''-H und 3''-H gemittelt.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.74$ (d, $J_{\text{CF}} = 8.4$ Hz; C-3''), 117.31 (d, $J_{\text{CF}} = 22.8$ Hz; C-2''), 72.48, 70.36 (t; C-2, C-1' und C-2'), 69.31 (t; C-1''), 61.76 (t; C-1);

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.77$ - -80.71 (m, 3F; 9''-F), -108.03 - -107.75 (m, 2F; E-4''-F), -111.86 - -111.59 (m, 2F; Z-4''-F), -121.87 - -121.45 (m, 2F; 5''-F), -123.04 - -122.69 (m, 2F; 8''-F), -123.49 - -123.21 (m, 2F; 7''-F), -126.30 - -126.00 (m, 2F; 6''-F);

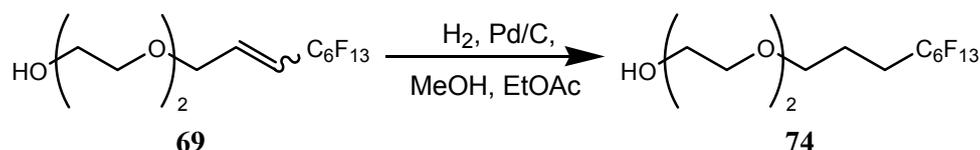
MS (DIP-El, 70 eV) m/z (%): 208 (5), 207 (3), 206 (3), 157 (1), 121 (3), 115 (8), 105 (11), 97 (25), 83 (33), 69 (33), 67 (32), 56 (44), 55 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 486.98 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 488.00 (16);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 487.0555, gef: 487.056;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

74 *2-[2'-[(4'',4'',5'',5'',6'',6'',7'',7'',8'',8'',9'',9'',9''-Tridecafluornonyl)-oxy]-ethoxy]-ethanol*



Eine Suspension aus 2.29 g (4.93 mmol) von **69** und 1.57 g (1.48 mmol, 0.3 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 30 ml MeOH wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für vier Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet, wobei 2.20 g (4.72 mmol, 96 %) von **74** in Form eines klaren Öls erhalten wurden.

M ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_{13}\text{O}_3$) = 466.2356;

Brechungsindex (22 °C): $n = 1.3775$;

DC (SiO_2 , $\text{DCM}:\text{EtOAc} = 1:1$): $R_f = 0.31$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3430 (bw), 2871 (w), 1453 (w), 1352 (m), 1236 (s), 1194 (s), 1142 (s), 1068 (m), 886 (w), 811 (w), 731 (m), 707 (m), 695 (m), 652 (m);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.68$ - 3.77 (m, 2H; 1-H), 3.56 - 3.67 (m, 6H; 2-H, 1'-H und 2'-H), 3.50 - 3.57 (m, 2H; 1''-H), 2.72 (bs, 1H; 1-OH), 2.06 - 2.28 (m, 2H; 3''-H), 1.81 - 1.95 (m, 2H; 2''-H);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 72.50, 70.32, 70.23$ (3 t; C-2, C-1' und C-2'), 69.72 (t; C-1''), 61.71 (t; C-1), 27.83 (tt, $J_{\text{CF}} = 22.3$ Hz; C-3''), 20.66 (t; C-2'');

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.95 - -80.80$ (m, 3F; 9''-F), $-114.57 - -114.23$ (m, 2F; 4''-F), $-122.13 - -121.80$ (m, 2F; 5''-F), $-123.08 - -122.74$ (m, 2F; 8''-F), $-123.66 - -123.41$ (m, 2F; 7''-F), $-126.30 - -126.07$ (m, 2F; 6''-F);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 433 (1), 414 (1), 394 (1), 347 (1) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3]^+$, 285 (1), 208 (4), 207 (6), 156 (2), 135 (3), 119 (4), 107 (5), 97 (7), 83 (15), 70 (25), 69 (31), 57 (51), 55 (100);

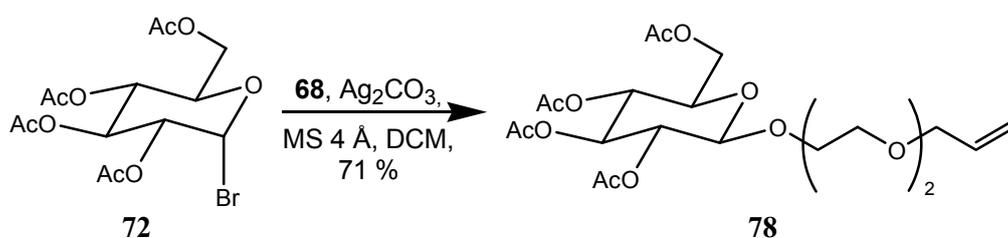
MS (positiv ESI) m/z (%): 489.02 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 490.02 (4);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 489.0711, gef: 489.072;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

5.2.6. Versuchsvorschriften für die teilfluorierten Glucopyranosidether mit Ethylenglykollinker

78 *1-O-[2'-[2''-Allyloxy]-ethoxy]-ethyl]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid*



2.93 g (7.11 mmol, 1.04 Äq.) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) wurden unter Schutzgas in 20.4 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 1 g (6.84 mmol) Diethylenglykolmonoallylether (**68**), 2 g 4 Å Molsieb und 2.83 g (10.26 mmol, 1.5 Äq.) Ag_2CO_3 versetzt und unter Lichtausschluss für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und die erhaltene Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach FSC (Durchm. = 45 mm, 200 g Kieselgel, CH:EtOAc:MeOH = 6:2:1) wurden 2.31 g (4.84 mmol, 71 %; Lit.^[83]: 60 %) eines klaren Öls erhalten.

M ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$) = 476.4716;

Brechungsindex (19.0 °C): $n = 1.4670$;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc:MeOH = 6:2:1): $R_f = 0.19$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3348 (bw), 2879 (w), 1747 (s), 1432 (w), 1366 (m), 1220 (s), 1035 (s), 909 (m), 629 (m);

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.88$ (ddt, 1H, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 17.2$ Hz; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 5.25 (ddd, 1H, $^4J = 1.4$ Hz, $^2J = 3.1$ Hz, $^3J = 17.2$ Hz; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 5.17 (dd, 1H, $^3J = 9.5$; 3-H), 5.14 (ddd, 1H, $^4J = 1.3$ Hz, $^2J = 2.6$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (dd, 1H, $^3J = 9.7$ Hz; 4-H), 4.95 (dd, 1H, $^3J = 8.0$, $^3J = 9.5$ Hz; 2-H); 4.59 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz; 1-H), 4.22 (dd, 1H, $^3J = 4.6$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 4.10 (dd, 1H, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 3.99 (ddd, 2H, $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 3.89 – 3.93 (m, 1H; 1'-H), 3.70 – 3.75 (m, 1H; 1'-H), 3.67 (ddd, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz; 5-H), 3.58 - 3.65 (m, 4H; 2 OCH_2 der Seitenkette), 3.52 - 3.56 (m, 2H; OCH_2 der Seitenkette), 2.05 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 6-H), 2.01, 1.99 (2 s, 6H; 2 Acetyl- CH_3 an 2-H und 4-H), 1.97 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 3-H);

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.71$ (s; Acetyl- C_q an C-6), 170.30 (s; Acetyl- C_q an C-3), 169.43 , 169.41 (2s; 2 Acetyl- C_q an C-2 und C-4), 134.68 (d; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 117.24 (t; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 100.83 (d; C-1), 72.82 (d; C-3), 72.21 (t; $\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), 71.73 (d; C-5), 71.24 (d; C-2), 70.70 , 70.34 , 69.36 (3t; 3 OCH_2 der Seitenkette), 69.03 (t; C-1'), 68.39 (d; C-4), 61.92 (t; C-6), 20.71 (q; Acetyl- CH_3 an C-6), 20.64 , 20.59 (2q; Acetyl- CH_3 an C-2 und C-4), 20.56 (q; Acetyl- CH_3 an C-3);

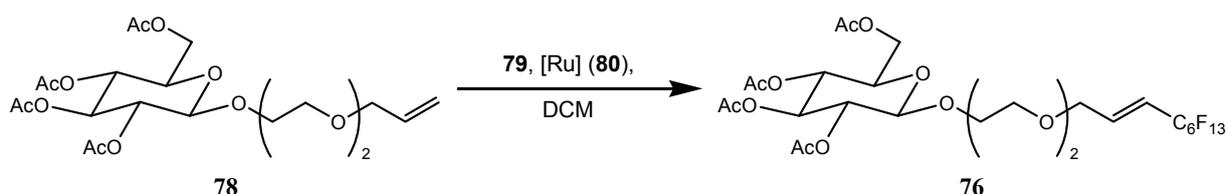
MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 417 (1) [M-OAc], 416 (2), 332 (4), 331 (22), 271 (6), 243 (8), 229 (5), 211 (5), 200 (8), 170 (9), 171 (100), 145 (23), 129 (25), 115 (32), 109 (62), 98 (32), 87 (49), 73 (64);

MS (positiv ESI) m/z (%): 499.10 (100) [M+Na] $^+$, 500.10 (22);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{Na}$ [M+Na] $^+$: 499.1791, gef: 499.179;

$[\alpha]_D^{20} = +20.0^\circ$ (589 nm), $+23.6^\circ$ (546 nm), $+44.8^\circ$ (405 nm), $+55.7^\circ$ (365 nm), $+67.1$ (334 nm) ($c = 0.865$, CHCl_3).

76 *1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9''')-Tridecafluornon-2'''-enyl]-oxy]-ethoxy]-ethyl]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid*



Unter Schutzgas wurden 0.2 g (0.42 mmol) von **78**, 1.24 ml (5.46 mmol, 13 Äq.) 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen (**79**), 71 mg (20 mol-%, 0.08 mmol) des „Grubbs-II-Katalysator“ **80** in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und für 36 Stunden im Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde die violette Lösung mit 0.104 g (0.84 mmol, 10 Äq. bezogen auf den Katalysator) Tris(hydroxymethyl)phosphin und 0.233 ml (1.68 mmol) Triethylamin in 0.6 ml trockenem Dichlormethan versetzt und für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde die Lösung gelblich. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde für 10 Minuten weitergerührt. Nach dreimaliger Extraktion mit 15 ml Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. FSC (Durchm. = 10 mm, 15 g

Kieselgel, CH:DCM:EtOAc = 3:3:1) lieferte 0.123 g (0.15 mmol, 37 %) **76** eines leicht gelblichen Öls. Nach NMR Spektroskopie wurde ausschließlich die E-Doppelbindung erhalten.

M ($C_{27}H_{31}O_{12}F_{13}$) = 794.5071;

Brechungsindex (21.0 °C): $n = 1.4260$;

DC (SiO_2 , CH:DCM:EtOAc = 1:1:1): $R_f = 0.48$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2914 (w), 1748 (s), 1432 (w), 1366 (m), 1212 (s), 1142 (s), 1116 (s), 1035 (s), 908 (m), 844 (w), 803 (w), 731 (m), 717 (m), 706 (m), 657 (w);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.37 - 6.50$ (m, 1H; 3''''-H), 5.83 - 6.02 (m, 1H; 2''''-H), 5.18 (dd, 1H; $^3J = 9.4$; 3-H), 5.06 (dd, 1H, $^3J = 9.6$ Hz; 4-H), 4.98 (dd, 1H, $^3J = 8.0$, $^3J = 9.5$ Hz; 2-H); 4.57 (d, 1H, $^3J = 7.9$ Hz; 1-H), 4.24 (dd, 1H, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 4.15 - 4.20 (m, 2H; 1''''-H), 4.11 (dd, 1H, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 3.89 - 3.93 (m, 1H; 1'-H), 3.69 - 3.76 (m; 1H; 1'-H), 3.55 - 3.69 (m; 7H; 5-H und 3 OCH_2 der Seitenkette), 2.06, 2.01, 2.00, 1.98 (s; 12H; 4 Acetyl- CH_3);

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.40$ (s; Acetyl- C_q), 170.09 (s; Acetyl- C_q), 169.11 (s; 2 Acetyl- C_q), 117.11 (d; C-2'''), 100.86 (d; C-1), 72.79 (d; C-3), 71.82 (d; C-5), 71.25 (d; C-2), 70.72, 70.37 (2t; 3 OCH_2 der Seitenkette), 69.32 (t; C-1'''), 69.14 (t; C-1'), 68.40 (d; C-4), 61.93 (t; C-6), 20.70 (q; Acetyl- CH_3), 20.60 (q; 3 Acetyl- CH_3);

^{19}F NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -80.82 - -80.68$ (m, 3F; 9''''-F), -111.73 - -111.51 (m, 2F; E-4''''-F), -121.77 - -121.49 (m, 2F; 5''''-F), -122.98 - -122.68 (m, 2F; 8''''-F), -123.38 - -123.16 (m, 2F; 7''''-F), -126.20 - -125.98 (m, 2F; 6''''-F);

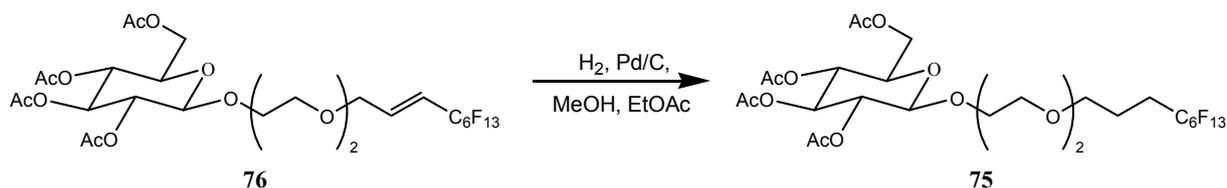
MS (positiv ESI) m/z (%): 817.07 (38) $[M+Na]^+$;

HR-MS (ESI): ber. für $C_{27}H_{31}O_{12}F_{13}Na$ $[M+Na]^+$: 817.1505, gef: 817.149;

$[\alpha]_D^{20} = -3.2^\circ$ (589 nm), -3.7° (546 nm), -8.1° (405 nm), -11.2° (365 nm), zu wenig Energie (334 nm) ($c = 0.78$, $CHCl_3$);

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

75 ***1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9''')-tridecafluornonyl]-oxy]-ethoxy]-ethyl]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid***



10 mg (12.6 μmol) des Tetracetats **76** und 3 mg (2.5 μmol , 0.2 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 4 ml Methanol und 1 ml Ethylacetat wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für fünf Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und im Vakuum eingeengt, wobei **75** in einer Ausbeute von 4 mg (5.0 μmol , 40 %) als weißer Feststoff erhalten wurden.

M ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{F}_{13}$) = 796.5230;

DC (SiO_2 , CH:DCM:EtOAc = 1:1:1): R_f = 0.44;

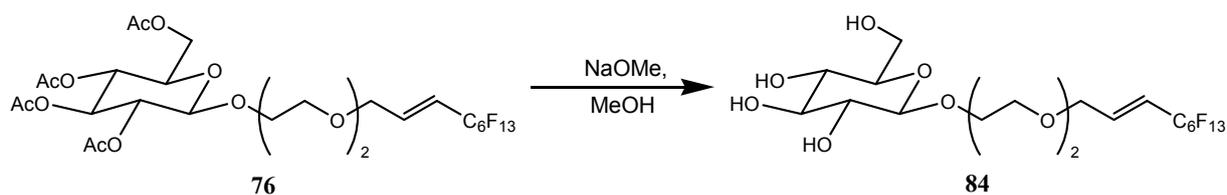
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2918 (m), 2851 (m), 1755 (s), 1455 (m), 1366 (m), 1228 (s), 1144 (m), 1119 (m), 1037 (s), 909 (w), 729 (w), 696 (w), 622 (w);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.18 (dd, 1H, 3J = 9.4; 3-H), 5.06 (dd, 1H, 3J = 9.6 Hz; 4-H), 4.98 (dd, 1H, 3J = 8.0, 3J = 9.5 Hz; 2-H); 4.57 (d, 1H, 3J = 7.9 Hz; 1-H), 4.24 (dd, 1H, 3J = 4.6 Hz, 3J = 12.2 Hz; 6-H), 4.11 (dd, 1H, 3J = 2.4 Hz, 3J = 12.4 Hz; 6-H), 3.88 – 4.00 (m, 1H; 1'-H), 3.66 – 3.78 (m, 2H; 1'-H und 5-H), 3.48 - 3.66 (m, 8H; 4 OCH_2 der Seitenkette), 2.11 - 2.29 (m, 2H; 3''-H), 2.06 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 6-H), 2.02, 2.00 (2 s; 6H; Acetyl- CH_3 an 2-H und 4-H), 1.98 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 3-H), 1.80 - 1.93 (m, 2H; 2''-H);

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = -80.76 (tt, 3F, J = 2.4 Hz, J = 10.0 Hz; 9''''-F), -114.48 - -114.16 (m, 2F; 4''''-F), -122.07 - -121.77 (m, 2F; 5''''-F), -122.99 - -122.70 (m, 2F; 8''''-F), -123.59 - -123.34 (m, 2F; 7''''-F), -126.22 - -126.00 (m, 2F; 6''''-F);

Anmerkung: Aufgrund der kleinen Ansatzgröße konnte keine vollständige Analytik angefertigt werden.

84 *1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''',9'''-
Tridecafluornon-2'''-enyl)-oxy]-ethoxy]-ethyl]- β -D-glucopyranosid*



Eine Lösung von 10 mg (12.6 μmol) des Tetracetats **76** und 1 mg (1.9 μmol , 0.15 Äq.) Natriummethanolat in 0.14 ml trockenem Methanol wurden unter Schutzgas für zwölf Stunden gerührt. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt. Dabei wurden 4 mg (6.4 μmol , 51 %) **84** als weißer Feststoff erhalten.

M ($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{F}_{13}$) = 626.3604;

DC (SiO_2 , $\text{DCM}:\text{MeOH} = 5:1$): $R_f = 0.48$;

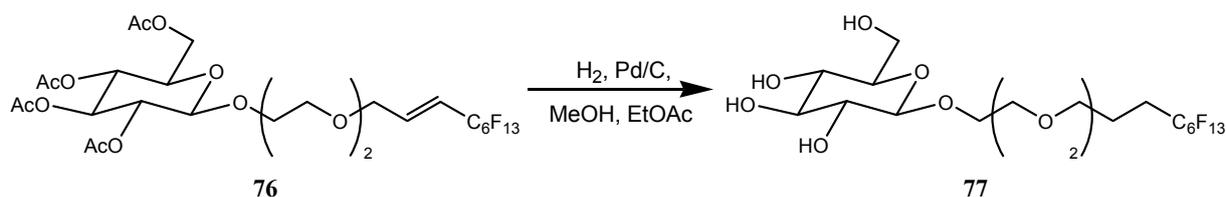
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3348 (bm), 2923 (m), 1731 (w), 1677 (w), 1454 (m), 1360 (m), 1238 (s), 1194 (s), 1140 (s), 1071 (s), 1031 (s), 746 (m), 706 (w), 632 (m), 617 (s), 610 (s);

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 6.57 - 6.69$ (m, 1H; 3'''-H), 5.95 - 6.11 (m, 1H; 2'''-H), 4.84 - 5.00 (m, 3H; 3 OH) 4.42 - 4.52 (m, 1H; OH an 6-H), 4.17 - 4.24 (m, 1H), 4.14 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz; 1-H), 3.80 - 3.92 (m, 1H; 1'-H), 3.50 - 3.72 (m, 11H; 4 OCH_2 der Seitenkette, 6-H und 1'-H), 3.00 - 3.18 (m, 3H; 3-H, 4-H und 5-H), 2.89 - 3.00 (m; 1H; 2-H);

$^{19}\text{F NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.19$ (tt, 3F, $J = 2.4$ Hz, $J = 9.6$ Hz; 9'''-F), -110.29 - -110.08 (m, 2F; 4'''-F), -121.53 - -121.28 (m, 2F; 5'''-F), -122.74 - -122.51 (m, 2F; 8'''-F), -123.06 - -122.87 (m, 2F; 7'''-F), -125.84 - -125.63 (m, 2F; 6'''-F);

Anmerkung: Aufgrund der kleinen Ansatzgröße konnte keine vollständige Analytik angefertigt werden.

77 *1-O-[2'-[2''-(4''',4''',5''',5''',6''',6''',7''',7''',8''',8''',9''',9''')-Tridecafluornonyl]-oxy]-ethoxy]-ethyl]-β-D-glucopyranosid*



Eine Suspension von 163 mg (0.205 mmol) des Tetracetats **76** und 46 mg (0.043 mmol, 0.2 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 15 ml Methanol und 5 ml Ethylacetat wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für fünf Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und mittels FSC (Durchm. = 15 mm, 25 g Kieselgel, DCM:MeOH = 6:1) aufgereinigt, wobei 122 mg (0.194 mmol, 95 %) eines weißen, viskosen Flüssigkristalls erhalten wurden.

M (C₁₉H₂₅ F₁₃O₈) = 628.3762;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.5.1.

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 5:1): R_f = 0.51;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3410 (bm), 2932 (w), 2880 (w), 1650 (w), 1454 (w), 1350 (w), 1235 (s), 1198 (s), 1143 (s), 1079 (s), 1032 (s), 878 (w), 841 (w), 807 (w), 731 (w), 695 (m), 648 (m), 608 (m), 619 (s), 613 (s);

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.96 (d, 1H, ³J = 5.0; 2-OH), 4.92 (d, 1H, ³J = 4.7 Hz; 3-OH), 4.88 (d, 1H, ³J = 5.1 Hz; 4-OH); 4.47 (t, 1H, ³J = 6.0 Hz; 6-OH), 4.14 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz; 1-H), 3.81 - 3.89 (m, 1H; 1'-H), 3.66 (ddd, 1H, ³J = 1.9 Hz, ³J = 6.0 Hz, ³J = 11.7 Hz; 6-H), 3.55 - 3.59 (m, 3H; OCH₂ der Seitenkette und 1H von 1'-H), 3.52 - 3.55 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.50 - 3.52 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.49 (t, 2H, ³J = 6.2 Hz; 1''-H), 3.43 (ddd, 1H, ³J = 5.8 Hz, ³J = 11.8 Hz; 6-H), 3.11 (ddd, 1H, ³J = 4.8 Hz, ³J = 8.7 Hz; 3-H), 3.07 (m, 1H, ³J = 1.9 Hz, ³J = 6.0 Hz, ³J = 9.6 Hz; 5-H), 3.03 (ddd, 1H, ³J = 5.3 Hz, ³J = 8.6 Hz, ³J = 9.5 Hz; 4-H), 2.94 (ddd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ³J = 8.1 Hz, ³J = 8.8 Hz; 2-H), 2.21 - 2.33 (m, 2H; 3'''-H), 1.72 - 1.79 (m, 2H; 2'''-H);

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ = 102.90 (q; C-1), 76.80 (d; C-5), 76.66 (d; C-3), 73.27 (d; C-2), 69.94 (d; C-4), 69.61, 69.59, 69.38 (3 t; C-2', C-1'' und C-2''), 68.42 (t; C-1'''), 67.71 (t; C-1'), 60.96 (t; C-6), 26.75 (tt, J_{CF} = 21.6 Hz; C-3'''), 20.19 (tt, J_{CF} = 2.6 Hz; C-2''');

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -80.28 - -80.15$ (m, 3F; 9'''-F), $-113.53 - -113.20$ (m, 2F; 4'''-F), $-121.87 - -121.58$ (m, 2F; 5'''-F), $-122.78 - -122.49$ (m, 2F; 8'''-F), $-123.16 - -122.93$ (m, 2F; 7'''-F), $-125.85 - -125.64$ (m; 2F; 6'''-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 651.11 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

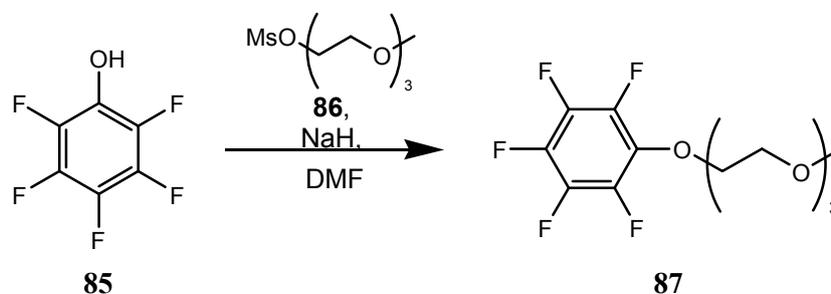
HR-MS (ESI): Intensität von 651 m/z zu schwach für HR-ESI-MS;

$[\alpha]_D^{20} = -9.5^\circ$ (589 nm), -11.3° (546 nm), -22.3° (405 nm), -28.6° (365 nm), -36.0 (334 nm)
(c = 0.515, MeOH);

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

5.2.7. Versuchsvorschriften für Amphiphilen mit Pentafluorphenol als CO₂-philer Gruppe

87 *1-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,5,6-pentafluorphenol*



0.51 g (2.75 mmol) Pentafluorphenol (**85**) wurden unter Schutzgas in 25 ml trockenem DMF gelöst, mit 0.143 g (3.58 mmol, 1.3 Äq.) NaH (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden dann 1 g (4.16 mmol, 1.5 Äq.) Methanesulfonsäure-2-[2'-[2''-(2'''-methoxyethoxy)ethoxy]ethylester (**86**) zugegeben und für zwölf Stunden weitergerührt. Im Anschluss wurde die gelbe Lösung im Vakuum eingengt, der Rückstand auf 40 ml Wasser gegeben und dreimal mit 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde über FSC aufgereinigt, wobei 0.55 g (1.67 mmol, 61 %) von **87** als leicht gelbliches Öl erhalten wurden.

M (C₁₃H₁₅F₅O₄) = 330.2478;

Brechungsindex (19 °C): n = 1.4445;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 1:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2870 (m), 1507 (s), 1470 (m), 1449 (m), 1351 (w), 1310 (w), 1245 (w), 1199 (m), 1107 (s), 1035 (s), 988 (s), 853 (m);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.26 (t, 2H, ³J = 4.5 Hz; 1'-H), 3.76 (t, 2H, ³J = 4.6 Hz; 2'-H), 3.60 – 3.66 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.54 – 3.60 (m, 4H; 2 OCH₂ der Seitenkette), 3.44 – 3.51 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.32 (s, 3H; OCH₃);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 133.63 (s, C-1), 74.42 (t; C-1'), 71.78, 70.70, 70.51, 70.44 (4 t; 4 OCH₂ der Seitenkette), 70.15 (t; C-2'), 58.85 (q; OCH₃);

¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -156.80 - -156.56 (m, 2F; 2-F und 6-F), -163.86 - -163.62 (m, 2F; 3-F, 4-F und 5-F);

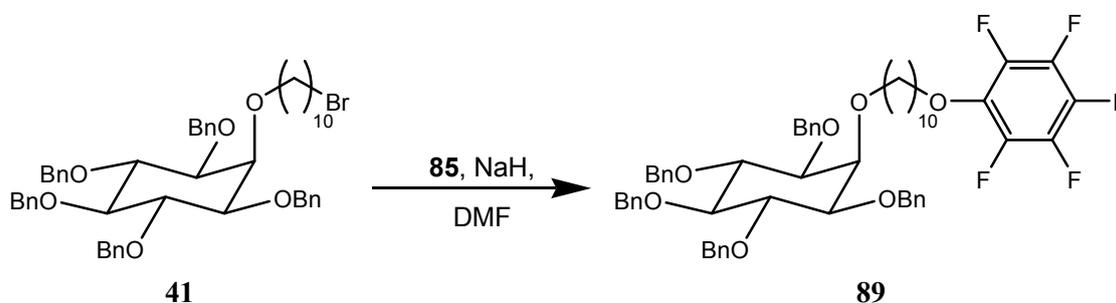
MS (DIP-EL, 70 eV) m/z (%): 285 (3) $[M-C_2H_5O]^+$, 272 (3), 255 (12), 211 (77), 155 (17), 147 (7), 117 (8), 103 (16), 89 (20), 59 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 353.02 (100) $[M+Na]^+$, 354.02 (14);

HR-MS (ESI): ber. für $C_{13}H_{15}F_5O_4Na$ $[M+Na]^+$: 353.0788, gef: 353.079;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

89 **2-O-[10'-(2'',3'',4'',5'',6''-Pentafluorphenol)-decyloxy]-2,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myo-inosit**



Eine Lösung aus 0.195 g (1.06 mmol, 3 Äq.) Pentafluorphenol (**85**) gelöst in 5 ml trockenem DMF wurde unter Schutzgas mit 0.047 g (1.17 mmol, 3.3 Äq.) NaH (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.3 g (0.35 mmol) **41** zugegeben und für zwölf Stunden weitergerührt. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand auf 30 ml Wasser gegeben und dreimal mit 20 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Nach Aufreinigung mittels FSC 0.178 g (0.19 mmol, 54 %) von **89** als farbloses Öl erhalten.

M ($C_{57}H_{61}F_5O_7$) = 953.0821;

Brechungsindex (22.0 °C): $n = 1.5505$;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 9:1): $R_f = 0.20$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3027 (m), 2921 (m), 2854 (m), 1949 (w), 1874 (w), 1806 (w), 1731 (w), 1511 (s), 1495 (m), 1452 (s), 1388 (w), 1358 (m), 1309 (w), 1205 (m), 1153 (m), 1128 (s), 1067 (s), 1026 (s), 994 (s), 905 (w), 732 (s), 694 (s);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.23 - 7.40$ (m, 25H; Aryl-H), 4.65 – 4.95 (m, 10H; 5 OCH_2 von Bn), 4.12 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz; 10'-H), 4.03 (dd, 2H, $^3J = 9.5$ Hz; 4-H und 6-H), 3.88 (dd,

^1H , $^3J = 1.9$ Hz; 2-H), 3.78 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz; 1'-H), 3.47 (dd, 1H, $^3J = 9.3$ Hz; 5-H), 3.33 (dd, 2H, $^3J = 2.1$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz; 1-H und 3-H), 1.69 - 1.81 (m, 2H; 9'-H), 1.55 - 1.68 (m, 2H; 2'-H), 1.23 - 1.50 (m, 12H; 3'-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, 7'-H und 8'-H);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.86, 138.76, 138.42$ (3 s; $5\text{C}_{\text{q,Bn}}$), 128.31, 128.26, 128.01, 127.92, 127.75, 127.55, 127.45 (7 d; $25\text{C}_{\text{t,Bn}}$), 83.62 (d; C-5), 81.68 (d; C-4 und C-6), 80.87 (d; C-1 und C-3), 75.98 (t; OCH_2 von Bn), 75.80 (t; 2 OCH_2 von Bn und C-10'), 75.16 (d; C-2), 73.36 (t; C-1'), 72.75, 72.62 (2t; 2 OCH_2 von Bn), 30.33, 29.79, 29.56, 29.47, 29.41, 29.24, 26.13, 25.48 (8 t; C-2', C-3', C-4', C-5', C-6', C-7', C-8' und C-9');

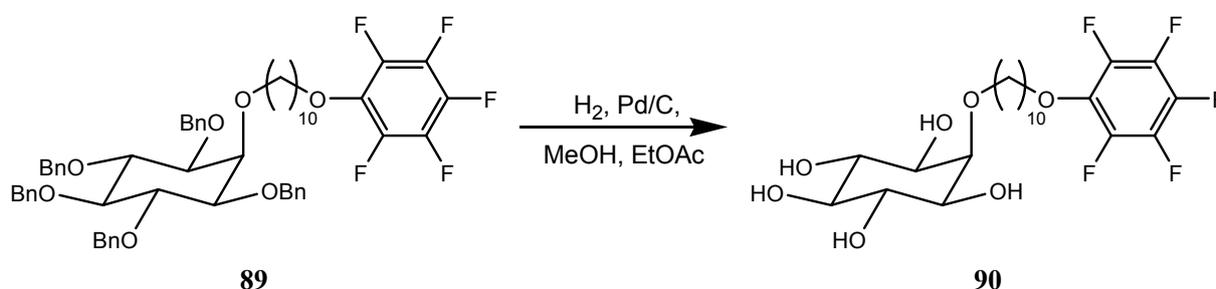
^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -156.94 - -156.78$ (m, 2F; 2''-F und 6''-F), $-163.68 - -163.64$ (m, 2F; 3''-F und 4''-F), $-164.08 - -163.88$ (m, 1F; 5''-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 975.30 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 976.35 (40);

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{61}\text{F}_5\text{O}_7\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 975.4232, gef: 975.423;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

90 2-O-[10'-(2'',3'',4'',5'',6''-Pentafluorphenol)-decyloxy]-myo-inosit



Eine Suspension von 0.11 g (0.115 mmol) **89** und 24 mg (0.023 mmol, 0.2 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 18 ml Methanol und 5 ml Ethylacetat wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für acht Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet, wobei 67 mg (0.104 mmol, 90 %) von **90** in Form eines weißen Feststoffs erhalten wurden.

M ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{O}_7$) = 502.4694;

Schmp.: Thermotrop flüssigkristallin, siehe Kapitel 3.2.7.1.

DC (SiO_2 , $\text{DCM}:\text{MeOH} = 5:1$): $R_f = 0.47$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3326 (bs), 2924 (m), 2851 (m), 1566 (m), 1510 (s), 1409 (m), 1238 (w), 1150 (m), 1116 (m), 1037 (s), 995 (m), 926 (w), 718 (m), 620 (m), 610 (m);

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = 4.68 – 4.84 (m, 3H; 3 OH), 4.40 – 4.54 (m, 2H; 2 OH), 4.17 (t, 2H, 3J = 6.5 Hz; 10'-H), 3.62 (t, 2H, 3J = 6.6 Hz, 1'-H), 3.57 (dd, 1H, 3J = 2.5 Hz; 2-H), 3.32 (dd, 2H, 3J = 9.4 Hz; 4-H und 6-H), 3.16 (dd, 2H, 3J = 2.3 Hz, 3J = 9.7 Hz; 1-H und 3-H), 2.88 (dd, 1H, 3J = 8.9 Hz; 5-H), 1.64 – 1.72 (m, 2H; 9'-H), 1.42 – 1.50 (m, 2H; 2'-H), 1.34 – 1.42 (m, 2H; 8'-H), 1.20 – 1.36 (m, 10H; 5 CH_2 der Alkylkette);

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ = 133.67 (q; C-1''), 81.72 (d; C-2), 75.50 (t; C-10'), 75.25 (d; C-5), 72.90 (d; C-4 und C-6), 72.63 (t; C-1'), 71.93 (d; C-1 und C-3), 29.92 (t; C-2'), 29.16, 28.97, 28.56, 25.59 (4 t; 6 CH_2 der Alkylkette), 24.92 (t; C-8');

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) $\{^{19}\text{F}\}$: δ = 141.36, 137.42 (2 s; 4 C-2'', C-3'', C-5'' und C-6''), 136.48 (s; C-6'');

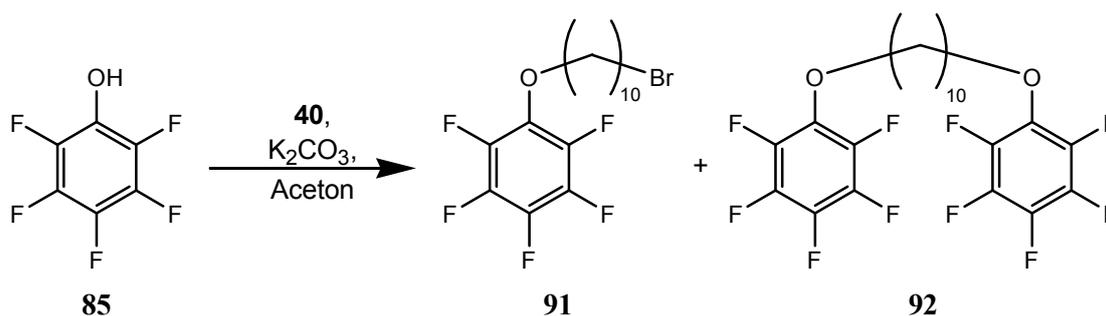
$^{19}\text{F NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ = -157.14 (bd, 2F, 3J = 21.9 Hz; 2''-F und 6''-F), -163.94 (bt, 2F, 3J = 22.0 Hz; 3''-F und 5''-F), -164.51 (bt, 1F, 3J = 23.3 Hz; 4''-F);

MS (positiv ESI) m/z (%): 525.93 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{F}_5\text{O}_7\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 525.1888, gef: 525.189;

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

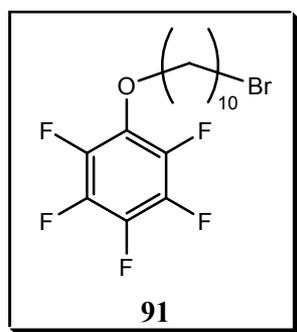
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 91 und 92:



Eine Suspension aus 0.5 g (2.72 mmol) Pentafluorphenol (**85**), 1.19 ml (5.3 mmol, 1.95 Äq.) destilliertes 1,10-Dibromdecan (**40**) und 0.38 g (2.75 mmol, 1.01 Äq.) K_2CO_3 in 5 ml Aceton wurde für 72 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Im Anschluß wurde die Suspension eingengt, mit 40 ml Chloroform versetzt und mit dreimal 30 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Chloroform gewaschen und die vereinigten organischen

Phasen mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Nach FSC (Durchm. = 30 mm, 50 g Kieselgel, CH) wurden 285 mg (0.71 mmol, 26 %) von **91** als klares Öl und 161 mg (0.32 mmol, 12 %) von **92** als gelbes Öl erhalten.

91 *1-O-(10'-Bromdecyl)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol*



M ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_5\text{OBr}$) = 403.2254;

Brechungsindex (22.0 °C): $n = 1.4710$;

DC (SiO_2 , CH): $R_f = 0.62$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (s), 2853 (m), 2661 (w), 2451 (w), 1749 (w), 1637 (w), 1505 (s), 1466 (s), 1385 (m), 1311 (m), 1258 (w), 1211 (w), 1159 (m), 1024 (s), 992 (s), 783 (w), 723 (m), 646 (m);

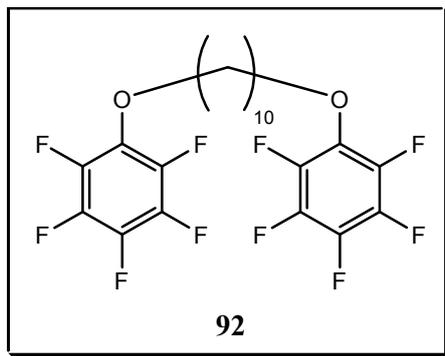
^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 4.12$ (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz; 1'-H), 3.39 (t, 2H, $^3J = 6.8$ Hz; 10'-H), 1.83 (quint, 2H, $^3J = 7.1$ Hz; 9'-H), 1.74 (quint, 2H, $^3J = 6.8$ Hz; 2'-H), 1.35 – 1.47 (m, 4H; 3'-H und 8'-H), 1.24 – 1.35 (m, 8H; 4 CH_2 der Alkylkette);

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 75.80$ (t; C-1), 33.91 (t; C-10), 32.81 (t; C-9), 29.80, 29.36, 29.31, 29.15, 28.71, 28.14, 25.48 (7 t; 7 CH_2 der Alkylkette);

^{19}F NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = -157.01$ - -156.86 (m, 2F; 2-F und 6-F), -163.70 - -163.48 (m, 2F; 3-F und 4-F), -164.05 - -163.85 (m, 1F; 5-F);

MS (EI) m/z (%): 220 (5), 197 (5), 184 (44), 167 (5), 155 (8), 136 (11), 117 (11), 97 (29), 83 (49), 69 (69), 57 (44), 55 (100), 41 (89);

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

92 *1,10-bis(2',3',4',5',6'-pentafluorphenyl-1'-yloxy)decan*

M (C₂₂H₂₀F₁₀O₂) = 506.3770;

Brechungsindex (22.0 °C): n = 1.4600;

DC (SiO₂, CH): R_f = 0.21;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924 (s), 2856 (m), 2655 (w), 2453 (w), 1738 (w), 1636 (w), 1505 (s), 1466 (s), 1385 (m), 1311 (m), 1257 (w), 1159 (m), 1024 (s), 992 (s), 783 (w), 724 (w), 616 (w);

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.13 (t, 2H, ³J = 6.5 Hz; 1-H), 1.74 (quint, 2H, ³J = 6.7 Hz, 2-H), 1.37 – 1.50 (m, 2H; 3-H), 1.25 – 1.37 (m, 4H; 4-H und 5-H);

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 75.82 (t; C-1), 29.80, 29.36, 29.16 (3 t; 3 CH₂ der Alkylkette), 25.48 (t; C-3);

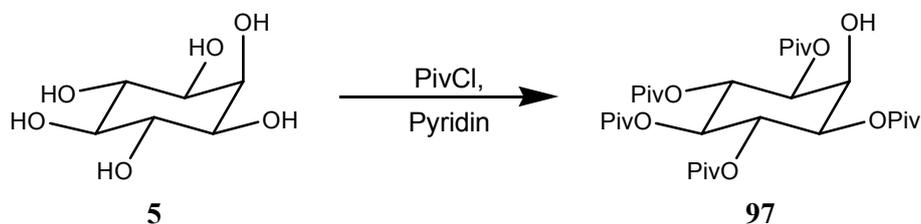
¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = -157.05 - -156.88 (m, 2F; 2'-F und 6'-F), -163.74 - -163.51 (m, 2F; 3'-F und 4'-F), -164.08 - -163.88 (m, 1F; 5'-F);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 506 (0.4) [M-Bn]⁺, 323 (0.3), 184 (13), 97 (16), 83 (40), 69 (48), 57 (30), 55 (100);

EA: wegen Fluorhaltigkeit gerätetechnisch nicht möglich.

5.2.8. Versuchsvorschriften für Amphiphile mit Acetatgruppen als CO₂-philer Gruppe

97 *1,3,4,5,6-Penta-O-pivaloyl-myoinosit*



4 g (22.2 mmol) *myo*-Inosit wurden unter Schutzgas in 44 ml absolutem Pyridin gelöst und bei 5 – 10 °C unter starkem Rühren und mittels einer Dosierpumpe innerhalb von 30 Minuten mit 13.66 ml (111 mmol, 5 Äq.) Pivaloylchlorid versetzt. Dabei entstand eine leicht gelbe Suspension, die im Anschluß für sechs Stunden bei 50 – 55 °C gerührt wurde. Die Suspension wurde auf 40 ml Eiswasser gegeben und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dann wurde mit dreimal 40 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Wasser, 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat gerocknet, filtriert und eingengt. Nach FSC (Durchm. = 45 mm, 200 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) wurden 2.42 g (4.02 mmol, 18 %) von **97** als weißer Feststoff erhalten.

M (C₃₁H₅₂O₁₁) = 600.7380;

Subl.: 233.0 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.30;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3525 (bw), 2971 (s), 2870 (w), 1741 (s), 1517 (w), 1479 (s), 1461 (m), 1396 (m), 1368 (m), 1278 (s), 1228 (w), 1139 (s), 1034 (m), 1005 (w), 912 (w), 899 (w), 803 (w), 760 (w), 733 (m), 616 (w), 611 (w);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.67 (dd, 2H, ³J = 9. Hz; 4-H und 6-H), 5.29 (dd, 1H, ³J = 9.4 Hz; 5-H), 5.02 (dd, 2H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 10.2 Hz; 1-H und 3-H), 4.18 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz; 2-H), 2.04 (bs, 1H; 2-OH), 1.17 (s, 18H; 6 CH₃ von Piv), 1.09 (s, 27H; 9 CH₃ von Piv);

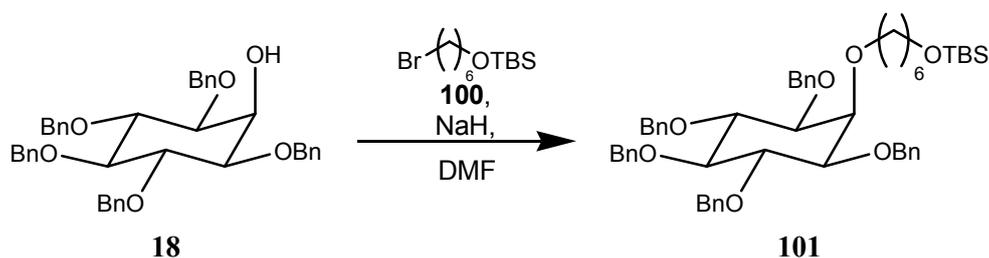
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 177.02, 176.71, 176.62, 176.56 (4 s; 5 Carbonyl-C_q von Piv), 71.11 (d; C-5), 70.87 (d; C-1 und C-3), 69.62 (d; C-4 und C-6), 68.60 (d; C-2), 38.79, 38.69 (2 s; 5 C_q von Piv), 27.20, 27.13 (2 q; 15 CH₃ von Piv);

MS (positiv ESI) m/z (%): 623.32 (100) [M+Na]⁺, 625.32 (4);

HR-MS (ESI): ber. für C₃₁H₅₂O₁₁Na [M+Na]⁺: 623.3407, gef: 623.340;

EA (%) ber. für C₃₁H₅₂O₁₁: C 61.98 H 8.72, gef.: C 62.02 H 8.79.

101 **2-O-[6'-[(1'',1'')-Dimethylethyl)-dimethylsilyl]-oxy]-hexyl]-1,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myo-inosit**



1.32 g (2.09 mmol) von **18** wurden unter Schutzgas in 20.6 ml trockenem DMF gelöst, mit 0.21 g (5.24 mmol, 2.5 Äq.) Natriumhydrid (55 – 65 % in Mineralöl) versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.68 g (2.31 mmol, 1.1 Äq.) [(6-Bromhexyl)oxy]-*tert*-butyldimethylsilan (**100**) zugegeben und für zwölf Stunden bei 100 °C gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand auf 50 ml Wasser gegeben und dreimal mit 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde mittels FSC (Durchm. = 45 mm, 100 g Kieselgel, CH:EtOAc = 9:1) aufgereinigt, wobei 0.87 g (1.03 mmol, 49 %) von **101** als leicht gelbliches Öl, welches nach ein paar Tagen als leicht gelber Feststoff kristallisierte, und 0.15 g (0.2 mmol, 10 %) von **102** als weißer Feststoff erhalten wurden.

M (C₅₃H₆₈O₇Si) = 845.1883;

Schmp.: 35.5 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 7:1): R_f = 0.35;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3027 (w), 2923 (m), 2852 (m), 1949 (w), 1867 (w), 1806 (w), 1731 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1359 (m), 1253 (m), 1208 (w), 1070 (s), 1027 (s), 907 (m), 834 (s), 774 (m), 730 (s), 694 (s);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 - 7.34 (m, 25H; Aryl-H), 4.60 – 4.91 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 3.98 (dd, 2H, ³J = 9.5 Hz; 4-H und 6-H), 3.82 (dd, 1H, ³J = 2.1 Hz; 2-H), 3.72 (t, 2H, ³J = 6.5 Hz; 1'-H), 3.56 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz; 6'-H), 3.42 (dd, 1H, ³J = 9.2 Hz; 5-H), 3.28 (dd, 2H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 1-H und 3-H), 1.55 - 1.65 (m; 2H, 2'-H), 1.45 - 1.55 (m; 2H, 5'-H), 1.20 - 1.45 (m; 4H; 3'-H und 4'-H), 0.87 (s; 9H; 3 CH₃ von t-Bu), 0.02 (s; 6H; 2 Si-CH₃);

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 138.88, 138.79, 138.43 (3 s; 5C_{q,Bn}), 128.34, 128.28, 128.04, 127.92, 127.76, 127.58, 127.47 (7 d; 25C_{t,Bn}), 83.65 (d; C-5), 81.67 (d; C-4 und C-6), 80.85 (d; C-1 und C-3), 75.99, 75.81 (2 t; 3 OCH₂ von Bn), 75.22 (d; C-2), 73.37 (t; C-1'), 72.63 (t; 2 OCH₂ von Bn), 63.30 (t; C-6'), 32.93 (t; C-5'), 30.39 (t; C-2'), 29.69 (t; C-2'), 25.99 (q,), 25.67 (q; 3 CH₃ von t-Bu), 18.37 (s, C von t-Bu), -5.23 (q; 2 Si-CH₃);

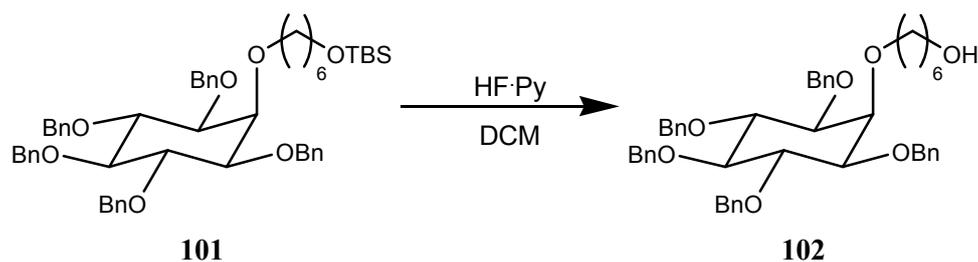
MS (DIP-El, 20 eV) m/z (%): 756 (0.2), 755 (0.5), 754 (0.8) [M-C₇H₇]⁺, 650 (0.2), 649 (0.5), 648 (0.9), 556 (0.3), 467 (0.4), 463 (1), 390 (7), 271 (5), 266 (24), 215 (13), 182 (11), 181 (67), 91 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 867.44 (100) [M+Na]⁺, 868.48 (64), 869.46 (20);

HR-MS (ESI): ber. für C₅₃H₆₈O₇SiNa [M+Na]⁺: 867.4632, gef.: 867.463;

EA (%) ber. für C₅₃H₆₈O₇Si: C 75.32 H 8.11, gef.: C 75.75 H 8.87.

102 2-O-(6'-Hydroxyhexyl)-1,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myo-inosit



Unter Schutzgas wurde eine Lösung aus 0.73 g (0.86 mmol) **101** in 64 ml trockenem Dichlormethan auf 0 °C gekühlt und dann über einen Zeitraum von 10 Minuten mit 1.51 ml (17.41 mmol, 20 Äq.) HF·Pyridin versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwölf Stunden weitergerührt. Dann wurden 20 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung zugesetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten war. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten

organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Das gelbe Öl wurde mittels FSC (Durchm. = 30 mm, 50 g Kieselgel, CH:EtOAc = 4:1) aufgereinigt, wobei 0.543 g (0.74 mmol, 86 %) **102** als weißer Feststoff erhalten wurde.

M ($\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{O}_7$) = 730.9275;

Schmp.: 80.5 °C;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 4:1): R_f = 0.18;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3342 (bw), 3028 (m), 2931 (m), 1949 (w), 1870 (w), 1806 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1395 (w), 1358 (m), 1306 (w), 1208 (m), 1126 (s), 1063 (s), 905 (w), 817 (w), 731 (s), 694 (s);

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.21 - 7.34 (m, 25H; Aryl-H), 4.62 – 4.91 (m, 10H; 5 OCH_2 von Bn), 3.97 (dd, 2H, 3J = 9.5 Hz; 4-H und 6-H), 3.82 (dd, 1H, 3J = 2.2 Hz; 2-H), 3.73 (t, 2H, 3J = 6.4 Hz; 1'-H), 3.56 (dt, 2H, 3J = 4.8 Hz, 3J = 6.2 Hz; 6'-H), 3.42 (dd, 1H, 3J = 9.2 Hz; 5-H), 3.29 (dd, 2H, 3J = 2.3 Hz, 3J = 9.8 Hz; 1-H und 3-H), 1.20 - 1.68 (m, 9H; 4 CH_2 der Seitenkette und 6'-OH);

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 138.85, 138.73, 138.39 (3 s; $5\text{C}_{\text{q,Bn}}$), 128.34, 128.28, 128.01, 127.93, 127.59, 127.47 (6 d; $25\text{C}_{\text{t,Bn}}$), 83.65 (d; C-5), 81.67 (d; C-4 und C-6), 80.84 (d; C-1 und C-3), 76.00, 75.79 (2 t; 3 OCH_2 von Bn), 75.26 (d; C-2), 73.15 (t; C-1'), 72.67 (t; 2 OCH_2 von Bn), 62.86 (t; C-6'), 32.74 (t; C-5'), 30.19 (t; C-2'), 25.85 (t; C-3'), 25.37 (t; C-4');

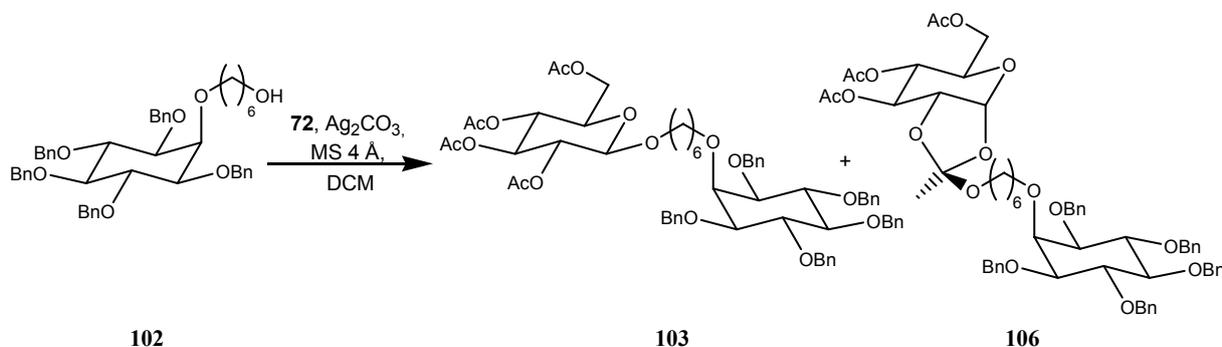
MS (DIP-EI, 20 eV) m/z (%): 642 (0.1), 641 (0.6), 640 (1) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 534 (0.3), 533 (1), 425 (0.5), 276 (13), 266 (20), 182 (8), 181 (52), 101 (11), 99 (14), 91 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 753.32 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 754.34 (52);

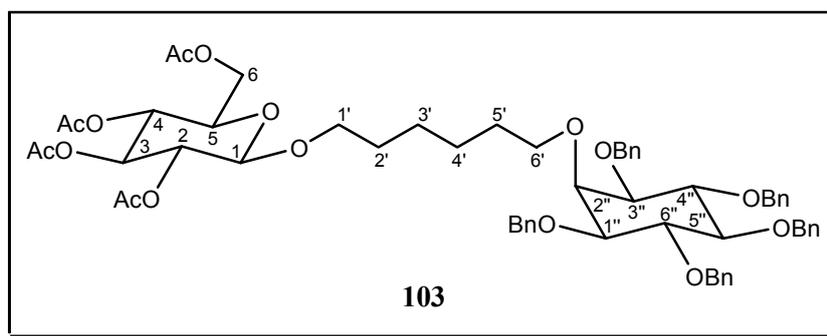
HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 753.3767, gef: 753.377;

EA (%) ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{O}_7$: C 77.23 H 7.45, gef.: C 77.12 H 7.51.

- 103** *1-O-[6'-(1'',2'',3'',4'',5'',6''-Penta-O-benzyl-myoinosit-2''-O-yl)-hexyloxy]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid und*
- 106** *1,2-O-[1'-[6''-(1''',3''',4''',5''',6'''-Penta-O-benzyl-myoinosit-2'''-O-yl)-hexyloxy]-ethyliden]-3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosid*



Zu einer Lösung von 0.345 g (0.47 mmol) **102** in 1.5 ml trockenem Dichlormethan wurden unter Schutzgas 0.24 g (0.58 mmol, 1.2 Äq.) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**), 0.1 g 4 Å Molsieb und 0.190 g (0.69 mmol, 1.5 Äq.) Ag_2CO_3 zugegeben und unter Lichtausschluss für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde dann über Celite filtriert und im Vakuum eingengt. Nach FSC (Durchm. = 45 mm, 200 g Kieselgel, CH:EtOAc:MeOH = 8:2:1) wurden **103** und **106** als separate Fraktionen isoliert. Dabei wurden 0.18 g (0.17 mmol, 36 %) von **103** als farbloses Öl erhalten, welches nach ein paar Wochen glasartig erstarrte, und 0.08 g (0.075 mmol, 16 %) von **106** als farbloses, hochviskoses Öl.



$M(C_{61}H_{72}O_{16}) = 1061.2148$;

Schmp.: 37.4 °C;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc:MeOH = 6:2:1): $R_f = 0.38$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3027 (w), 2934 (w), 2860 (w), 1753 (s), 1495 (w), 1453 (m), 1364 (m), 1220 (s), 1129 (m), 1067 (s), 1036 (s), 905 (w), 735 (m), 696 (m);

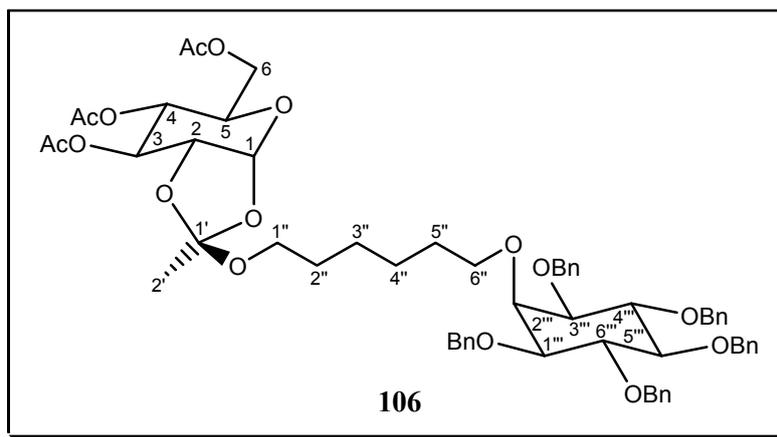
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 – 7.34 (m, 25 H; Aryl-H), 5.17 (dd, 1H, $^3J = 9.3$ Hz; 3-H), 5.06 (dd, 1H, $^3J = 9.4$ Hz; 4-H), 4.96 (dd, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 9.6$; 2-H), 4.62 – 4.90 (m, 10H; 5 OCH_2 von Bn), 4.44 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz; 1-H), 4.23 (dd, 1H, $^3J = 4.6$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 4.09 (dd, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, $^3J = 12.4$ Hz; 6-H), 3.96 (dd, 2H, $^3J = 9.5$ Hz; 4''-H und 6''-H); 3.83 (dd, 1H, $^3J = 2.2$ Hz; 2''-H), 3.79 - 3.82 (m, 1H; 1'-H), 3.72 (t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz; 6'-H), 3.67 (ddd, 1H, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz; 5-H), 3.43 (dd, 1H, $^3J = 9.3$ Hz; 5'-H), 3.39 – 3.42 (m, 1H; 1'-H), 3.29 (dd, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz, 1''-H und 3''-H), 2.05 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 6-H), 2.00, 1.99 (2 s, 6H; 2 Acetyl- CH_3 an 2-H und 4-H), 1.98 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 3-H), 1.46 -1.61 (m, 4H; 2'-H und 5'-H), 1.22 – 1.40 (m, 4H; 4'-H und 3'-H);

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 170.70 (s; Acetyl- C_q an C-6), 170.31 (s; Acetyl- C_q an C-3), 169.40, (s; Acetyl- C_q an C-4), 169.27 (s; Acetyl- C_q an C-2), 138.83, 138.73, 138.39 (3 s; 5 C_{Bn}), 128.35, 128.30, 128.01, 127.94, 127.61, 127.58, 127.54, 127.50 (8 d; 20 CH_{Bn}), 100.79 (d; C-1), 83.61 (d; C-5''), 81.67 (d; C-4'' und C-6''), 80.81 (d; C-1'' und C-3''), 76.01, 75.80, 72.65 (3 t; 4 OCH_2 von Bn), 75.28 (d; C-2''), 73.25 (t; C-6'), 72.86 (d; C-3), 71.68 (d; C-5), 71.32 (d; C-2), 70.21 (t; C-1'), 68.43 (d; C-4), 61.94 (t; C-6), 30.29, 29.35 (2 t, C-2' und C5'), 25.84, 25.61 (2 t, C-3' und C-4'), 20.72 (q; Acetyl- CH_3 an C-6), 20.64, 20.61 (2q; 2 Acetyl- CH_3 an C-2 und C-4), 20.59 (q; Acetyl- CH_3 an C-3);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1083.38 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

$[\alpha]_D^{20} = -5.0^\circ$ (589 nm), -6.0° (546 nm), -12.2° (405 nm), -16.5° (365 nm), -21.7 (334 nm) (c = 0.75, CHCl_3).



$M(C_{61}H_{72}O_{16}) = 1061.2148$;

Brechungsindex (22 °C): $n = 1.5385$;

DC (SiO₂, CH:EtOAc:MeOH = 6:2:1): $R_f = 0.43$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2928 (w), 2860 (w), 1747 (s), 1495 (w), 1452 (m), 1363 (m), 1222 (s), 1069 (s), 1039 (s), 733 (m), 696 (m);

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.22 - 7.33$ (m, 25 H; Aryl-H), 5.68 (d, 1H, $^3J = 5.2$ Hz; 1-H), 5.17 (dd, 1H, $^3J = 2.8$ Hz; 3-H), 4.62 – 4.90 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.29 (dd, 1H, $^3J = 2.8$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz; 2-H), 4.16 – 4.19 (m, 2H; 6-H), 3.97 (dd, 2H, $^3J = 9.5$ Hz; 4''''-H und 6''''-H); 3.93 (ddd, 1H, $^3J = 3.0$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz; 5-H), 3.82 (dd, 1H, $^3J = 2.2$ Hz; 2''''-H), 3.72 (t, 2H, $^3J = 6.5$ Hz; 6''-H), 3.42 (dd, 1H, $^3J = 9.3$ Hz; 5''''-H), 3.39 – 3.43 (m; 2H, 1''-H), 3.29 (dd, 1H, $^3J = 2.3$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, 1''''-H und 3''''-H), 2.08 (s, 3H; Acetyl-CH₃), 2.07, 2.06 (2 s, 6H; 2 Acetyl-CH₃), 1.68 (s, 3H; 2'-H), 1.47 -1.62 (m, 4H; 2''-H und 5''-H), 1.22 – 1.40 (m, 4H; 3''-H und 4''-H);

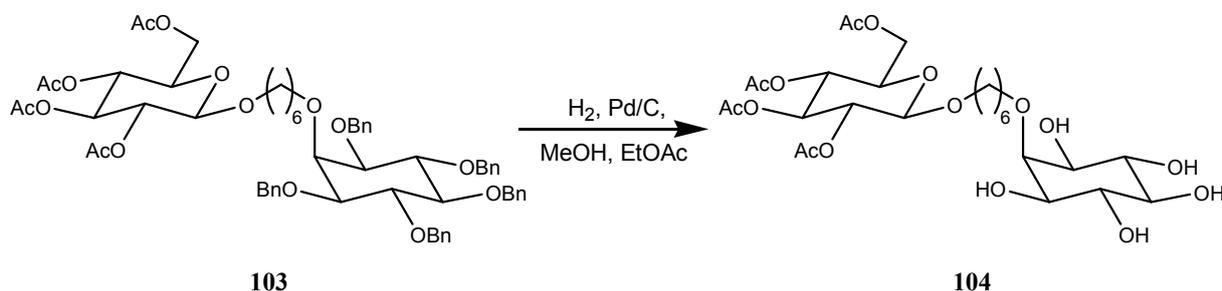
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.73$ (s; Acetyl-C_q an C-6), 169.68 (s; Acetyl-C_q an C-3), 169.18 (s; Acetyl-C_q an C-4), 138.88, 138.78, 138.44 (3 s; 5 C_{Bn}), 128.36, 128.30, 128.03, 127.95, 127.61, 127.59, 127.54, 127.50 (8 d; 20 CH_{Bn}), 121.31 (s; C-1'), 96.89 (d; C-1), 83.63 (d; C-5'''), 81.68 (d; C-4'''' und C-6'''), 80.83 (d; C-1'''' und C-3'''), 76.01, 75.82, 72.67 (3 t; 4 OCH₂ von Bn), 75.29 (d; C-2'''), 73.28 (t; C-6''), 73.09 (d; C-2), 70.18 (d; C-3), 68.21 (d; C-4), 66.94 (d; C-5), 63.71 (t; C-1''), 63.09 (t; C-6), 30.29, 29.69 (2 t, C-2' und C5'), 25.94, 25.91 (2 t, C-3'' und C-4''), 20.80, 20.77 (2q; 3 Acetyl-CH₃);

MS (positiv ESI) m/z (%): 1099.4 (28), 1083.4 (100) [M+Na]⁺;

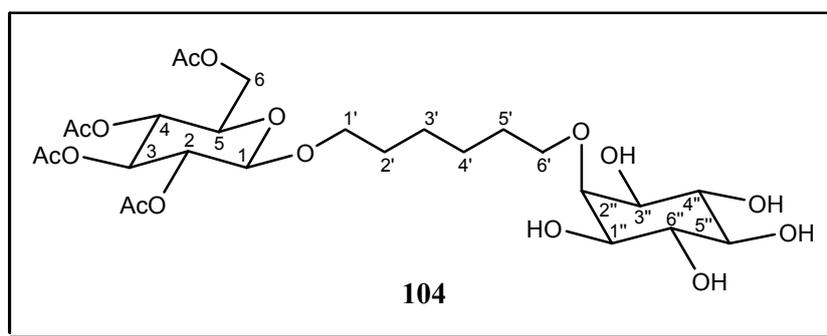
HR-MS (ESI): Masse zu hoch für HR-ESI-MS;

$[\alpha]_D^{20} = +33.1^\circ$ (589 nm), $+39.0^\circ$ (546 nm), $+77.5^\circ$ (405 nm), $+99.6^\circ$ (365 nm), $+124.5$ (334 nm) ($c = 1.215$, CHCl₃).

104 *1-O-[6'-(myo-Inosit-2''-O-yl)-hexyloxy]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid*



Eine Suspension aus 99 mg (0.09 mmol) von **103** und 20 mg (0.02 mmol, 0.2 Äq.) Pd/C (10 % Pd auf Aktivkohle) in 16 ml MeOH und 4 ml Ethylacetat wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für fünf Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und mittels FSC (Durchm. = 10 mm, 15 g Kieselgel, DCM:MeOH = 6:1) aufgereinigt wobei 23 mg (0.59 mmol, 53 %) eines weißen Feststoffs erhalten wurden.



M (C₂₆H₄₂O₁₆) = 610.6021;

Schmp.: 139.8 °C;

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 6:1): R_f = 0.15;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3380 (bm), 2937 (w), 1752 (s), 1646 (w), 1557 (w), 1429 (w), 1375 (m), 1229 (s), 1044 (s), 997 (w), 922 (w), 905 (w), 712 (w);

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.26 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 3-H), 4.88 (dd, 1H, ³J = 9.7 Hz; 4-H), 4.77 (d, 1H, ³J = 7.9 Hz; 1-H), 4.74 (dd, 1H, ³J = 8.0 Hz, ³J = 9.4 Hz; 2-H), 4.55 (d, 1H, ³J = 4.2 Hz; 5''-OH), 4.54, 4.53 (2 d, 2H, jeweils ³J = 4.5 Hz; 4''-OH und 6''-OH), 4.37 (d, 2H, ³J = 5.0 Hz; 1''-OH und 3''-OH), 4.17 (dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ³J = 12.3 Hz; 6-H), 4.01 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz, ³J = 12.3 Hz; 6-H), 3.97 (ddd, 1H, ³J = 2.4 Hz, ³J = 5.0 Hz, ³J =

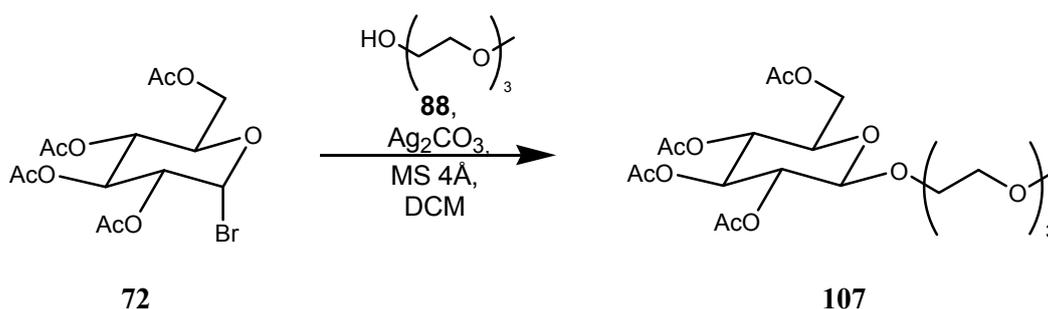
9.9 Hz; 5-H); 3.71 (dt, 1H, $^3J = 6.3$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz; 1'-H), 3.62 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz; 6'-H), 3.47 (dd, 1H, $^3J = 2.4$ Hz; 2''-H), 3.45 (dt, 1H, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 9.9$ Hz; 1'-H), 3.31 (ddd, 2H, $^3J = 4.5$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz; 4''-H und 6''-H), 3.16 (ddd, 2H, $^3J = 2.6$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz; 1''-H und 3''-H), 2.88 (ddd, 1H, $^3J = 4.3$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz; 5''-H), 2.02 (s, 3H; Acetyl-CH₃ an 6-H), 1.99 (s, 3H; Acetyl-CH₃ an 2-H), 1.98 (s, 3H; Acetyl-CH₃ an 4-H), 1.93 (s, 3H; Acetyl-CH₃ an 3-H), 1.42 -1.50 (m, 4H; 2'-H und 5'-H), 1.21 - 1.32 (m, 4 H; 3'-H und 4'-H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 169.95$ (s; Acetyl-C_q an C-6), 169.45 (s; Acetyl-C_q an C-3), 169.17 (s; Acetyl-C_q an C-4), 168.90, (s; Acetyl-C_q an C-2), 99.26 (d; C-1), 81.69 (d; C-2''), 75.18 (d; C-5''), 72.90 (d; C-4'' und C-6''), 72.54 (t; C-6'), 71.95 (d; C-3), 71.88 (d; C-1'' und C-3''), 70.88 (d; C-2), 70.38 (d; C-5), 68.99 (t; C-1'), 68.14 (d; C-4), 61.66 (t; C-6), 29.82, 28.83 (2 t, C-2' und C5'), 25.19, 25.10 (2 t, C-3' und C-4'), 20.42 (q; Acetyl-CH₃ an C-6), 20.31, 20.29 (2q; 2 Acetyl-CH₃ an C-2 und C-4), 20.20 (q; Acetyl-CH₃ an C-3);

MS (positiv ESI) m/z (%): 633.19 (100) [M+Na]⁺;

HR-MS (ESI): ber. für C₂₆H₄₂O₁₆Na [M+Na]⁺: 633.2370, gef: 633.237;

$[\alpha]_D^{20} = -15.6^\circ$ (589 nm), -18.7° (546 nm), -37.3° (405 nm), -48.9° (365 nm), -63.0 (334 nm) (c = 0.515, MeOH).

107 ***1-O-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid***



1 g (2.43 mmol, 1.04 Äq.) 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylbromid (**72**) und 0.374 ml (2.34 mmol) Triethylglycolmonomethylether (**88**) wurden unter Schutzgas in 15 ml trockenem Dichlormethan gelöst, mit 8.5 g 4 Å Molsieb und 1.93 g (7.00 mmol, 3 Äq.) Ag₂CO₃ versetzt. Unter Lichtausschluss wurde für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde dann über Celite filtriert und im Vakuum eingengt. Nach

FSC (Durchm. = 35 mm, 50 g Kieselgel, CH:EtOAc = 1:1) wurden 0.932 g (1.88 mmol, 80 %) **107** in Form eines farblosen Öls erhalten.

M ($C_{21}H_{34}O_{13}$) = 494.4869;

Brechungsindex (19 °C): $n = 1.4650$;

DC (SiO_2 , CH:EtOAc = 1:1): $R_f = 0.13$;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3506 (bw), 2935 (m), 2882 (w), 1749 (s), 1639 (w), 1433 (m), 1366 (s), 1222 (s), 1099 (s), 1031 (s), 908 (m), 850 (w), 696 (w), 648 (w);

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.14$ (dd, 1H, $^3J = 9.4$ Hz; 3-H), 5.01 (dd, 1H, $^3J = 9.6$ Hz; 4-H), 4.92 (dd, 1H, $^3J = 8.0$, $^3J = 9.5$ Hz; 2-H); 4.56 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz; 1-H), 4.19 (dd, 1H, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 12.3$ Hz; 6-H), 4.06 (dd, 1H, $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 12.4$ Hz; 6-H), 3.82 – 3.91 (m; 1H; 1'-H), 3.61 – 3.74 (m, 2H; 5-H und 1'-H), 3.52 - 3.61 (m, 8H; 4 OCH_2 der Seitenkette), 3.45 - 3.51 (m, 2H; OCH_2 der Seitenkette), 3.31 (s, 1H; OCH_3), 2.02 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 6-H), 1.98, 1.95 (2 s, 6H; 2 Acetyl- CH_3 an 2-H und 4-H), 1.93 (s, 3H; Acetyl- CH_3 an 3-H);

^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.54$ (s; Acetyl- C_q an C-6), 170.13 (s; Acetyl- C_q an C-3), 169.27, 169.24 (2s; 2 Acetyl- C_q an C-2 und C-4), 100.68 (d; C-1), 72.72 (d, C-3), 71.80 (t; OCH_2 der Seitenkette), 71.62 (d; C-5), 71.16 (d; C-2), 70.53, 70.49, 70.39, 70.22 (4t; 4 OCH_2 der Seitenkette), 68.89 (t, C-1'), 68.30 (d; C-4), 61.83 (t; C-6), 58.87 (q; OCH_3), 20.61, 20.53, 20.48 (3q; 4 Acetyl- CH_3);

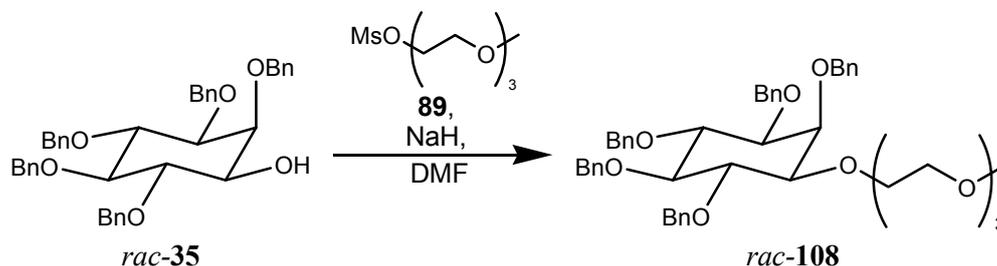
MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 435 (0.1) [M-OAc], 420 (0.2), 403 (0.7), 374 (0.3), 331 (11), 243 (7), 200 (6), 193 (13), 169 (58), 145 (20), 115 (17), 112 (20), 109 (40), 103 (52), 87 (17), 81 (32), 73 (37), 59 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 517.13 (100) [M+Na] $^+$, 519.14 (4);

HR-MS (ESI): ber. für $C_{21}H_{34}O_{13}Na$ [M+Na] $^+$: 517.1897, gef: 517.190;

$[\alpha]_D^{20} = +5.6^\circ$ (589 nm), $+6.5^\circ$ (546 nm), $+11.5^\circ$ (405 nm), $+13.5^\circ$ (365 nm), $+14.6^\circ$ (334 nm) (c = 1.325, $CHCl_3$).

rac-108 *1-O-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,5,6-penta-O-benzylmyo-inosit*



Eine Lösung aus 1 g (1.59 mmol) des Alkohols *rac-35* in 20 ml trockenem DMF wurde unter Schutzgas mit 0.19 g (7.92 mmol, 5 Äq.) Natriumhydrid (55 - 65 % in Mineralöl) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 1.15 g (4.75 mmol, 3 Äq.) Methanesulfonsäure-2-[2'-[2''-(2'''-methoxyethoxy)ethoxy]ethylester (**86**) zugegeben und für zwölf Stunden weitergerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand auf 40 ml Wasser gegeben und dreimal mit 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde über FSC (Durchm. = 35 mm, 55 g Kieselgel, CH:EtOAc = 1:1) aufgereinigt, wobei man 1 g (1.29 mmol, 81 %) von *rac-108* als farbloses Öl erhielt, welches nach ein paar Tagen als weißer Feststoff kristallisierte.

M (C₄₈H₅₆O₉) = 776.9528;

Schmp.: 20.3 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 1:1): R_f = 0.24;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3029 (w), 2875 (m), 1945 (w), 1870 (w), 1799 (w), 1721 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1358 (m), 1206 (w), 1130 (s), 1087 (s), 1068 (s), 1027 (s), 939 (w), 844 (w), 734 (s), 696 (s);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 - 7.38 (m, 25H; Aryl-H), 4.60 - 4.94 (m, 10H; 5 OCH₂ von Bn), 4.10 (dd, 1H; ³J = 2.2 Hz; 2-H), 4.08 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 4-H), 4.01 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 6-H), 3.70 - 3.77 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.60 - 3.66 (m, 4H; 2 OCH₂ der Seitenkette), 3.54 - 3.59 (m, 4H; 2 OCH₂ der Seitenkette), 3.47 - 3.51 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.46 (dd, 1H, ³J = 9.3 Hz; 5-H), 3.38 (dd, 1H, ³J = 2.3 Hz, ³J = 9.9 Hz; 3-H), 3.34 (s, 3H; OCH₃), 3.27 (dd, 2H, ³J = 2.2 Hz, ³J = 9.8 Hz; 1-H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.07, 139.02, 138.81, 138.42 (4 s; 5 C_{q,Bn}), 128.24, 128.04, 127.94, 127.77, 127.45, 127.39, 127.22 (7 d; 25 C_{t,Bn}), 83.58 (d; C-5), 82.00 (d; C-1),

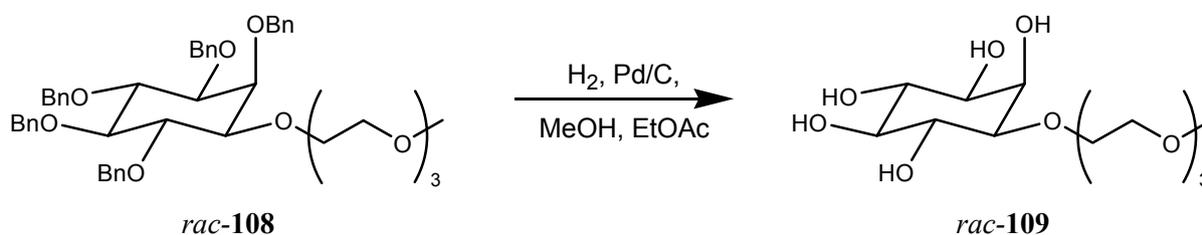
81.62, 81.59 (2d; C-4 und C-6), 80.84 (d; C-3), 75.81, 75.59 (2t; 3 OCH₂ von Bn), 74.23 (d; C-2), 74.11, 72.62 (2t; 2 OCH₂ von Bn), 71.84, 70.94, 70.59, 70.47, 70.52 (5 t; 6 OCH₂ der Seitenkette), 58.96 (q; OCH₃);

MS (DIP-El, 20 eV) m/z (%): 686 (0.2), 685 (0.4) [M-C₇H₇]⁺, 579 (0.1), 580 (0.2), 487 (0.2), 471 (0.3), 363 (4), 322 (14), 199 (8), 181 (41), 147 (63), 103 (36), 91 (100), 59 (27);

MS (positiv ESI) m/z (%): 799.33 (100) [M+Na]⁺, 800.34 (57);

HR-MS (ESI): ber. für C₄₈H₅₆O₉Na [M+Na]⁺: 799.3822, gef: 799.382.

rac-109 *1-O-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-myo-inosit*



Eine Suspension aus 0.5 g (0.64 mmol) von *rac-108* und 0.137 g (0.13 mmol, 0.2 Äq.) Pd/C (10 % Pd) in 15 ml MeOH und 5 ml EtOAc wurde zunächst mit Argon entgast und im Anschluss für drei Tage bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von neun bar hydriert. Dann wurde über Celite filtriert und mittels FSC (Durchm. = 30 mm, 50 g Kieselgel, DCM:MeOH = 4:1) aufgereinigt, wobei 0.2 g (0.61 mmol, 96 %) eines weißen Feststoffs erhalten wurden.

M (C₁₃H₂₆O₉) = 326.3401;

Schmp.: 117.2 °C;

DC (SiO₂, DCM:MeOH = 4:1): R_f = 0.08;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3389 (bs), 2919 (m), 1646 (w), 1558 (w), 1452 (m), 1350 (m), 1300 (m), 1249 (m), 1077 (s), 1033 (s), 1000 (s), 937 (m), 884 (m), 844 (m), 713 (s);

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 4.60 – 4.68 (m, 1H; 5-OH), 4.51 - 4.60 (m, 1H; 4-OH), 4.37 – 4.50 (m, 3H; 2-OH, 3-OH und 6-OH), 3.88 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz; 2-H), 3.58 – 3.71 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.48 – 3.57 (m, 8H; 4 OCH₂ der Seitenkette), 3.40 – 3.47 (m, 2H; OCH₂ der Seitenkette), 3.44 (dd, 1H, ³J = 9.5 Hz; 6-H), 3.34 (dd, 1H, ³J = 9.3 Hz; 4-H), 3.24

(s, 3H; OCH₃), 3.10 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 9.6 Hz; 3-H), 2.99 (dd, 1H, ³J = 2.5 Hz, ³J = 9.7 Hz; 1-H), 2.91 (dd, 1H, ³J = 9.0 Hz; 5-H);

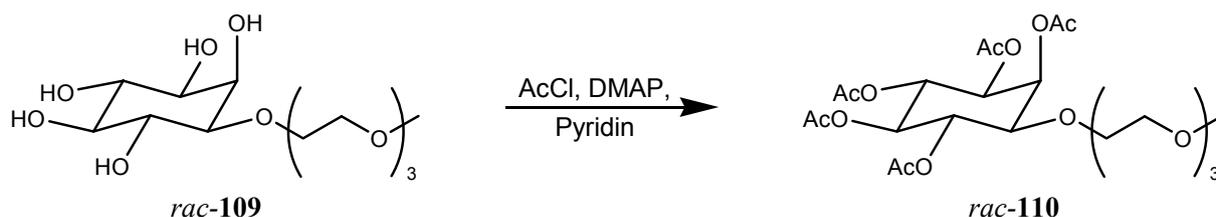
¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 80.47 (d; C-1), 75.22, (d; C-5), 72.39 (d; C-4), 71.75 (d; C-3 oder C-6), 71.61 (d; C-3 oder C-6), 71.18, 69.96, 69.68, 69.48 (4 t; 5 OCH₂ der Seitenkette), 69.33 (d; C-2), 68.32 (t; OCH₂ der Seitenkette), 57.97 (q; OCH₃);

MS (DIP-EI, 70 eV) m/z (%): 281 (1) [M-C₂H₅O], 248 (5), 219 (23), 165 (16), 147 (10), 127 (7), 115 (4), 109 (16), 103 (27), 89 (25), 73 (23), 59 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 349.10 (100) [M+Na]⁺, 350.10 (20);

HR-MS (ESI): ber. für C₁₃H₂₆O₉Na [M+Na]⁺: 349.1474, gef: 349.147.

rac-110 *1-O-[2'-[2''-(2'''-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl]-2,3,4,5,6-penta-O-acetylmyo-inosit*



Unter Schutzgas wurde eine Lösung von 0.1 g (0.31 mmol) des Pentols *rac-109* und 0.03 g (0.25 mmol, 0.8 Äq.) DMAP in 5 ml wasserfreiem Pyridin auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 10 Minuten mit 0.152 ml (1.83 mmol, 6 Äq.) Acetylchlorid versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwölf Stunden weitergerührt. Die Lösung wurde auf Wasser gegeben und mit dreimal 15 ml MTBE extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Wasser gewaschen. Nach Filtration über Kieselgel und anschließender FSC (Durchm. = 15 mm, 20 g Kieselgel, CH:EtOAc = 1:1) wurden 75 mg (0.14 mmol, 45 %) des gewünschten Produktes als weißer Feststoff erhalten.

M (C₂₃H₃₆O₁₄) = 536.5235;

Schmp.: 81.2 °C;

DC (SiO₂, CH:EtOAc = 1:1): R_f = 0.28;

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920 (w), 1748 (s), 1565 (w), 1432 (w), 1366 (m), 1221 (s), 1140 (m), 1071 (m), 1038 (s), 949 (w), 925 (w), 715 (w), 617 (w);

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.68 (dd, 1H, ³J = 2.8 Hz; 2-H), 5.43 (dd, 1H, ³J = 10.1 Hz; 4-H), 5.32 (dd, 1H, ³J = 10.0 Hz; 5-H), 5.08 (dd, 1H, ³J = 9.8 Hz; 6-H), 4.92 (dd, 1H, ³J = 2.8 Hz, ³J = 10.5 Hz; 3-H), 3.66 (dd, 1H, ³J = 2.8 Hz, ³J = 10.0 Hz; 1-H), 3.44 -3.72 (m, 12H; 5-H), 3.35 (s, 3H; OCH₃), 2.14, 2.01, 1.98, 1.97, 1.96 (5 s, 15H; 5 Acetyl-CH₃);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 170.01, 169.88, 169.79, 169.75, 169.60 (5 s; 5 Acetyl-C_q), 76.07 (d; C-1), 71.10, 71.05 (2d, C-5 und C-6), 71.87, 70.91, 70.58, 70.52, 70.45, 70.21 (6 t; 6 OCH₂ der Seitenkette), 69.54 (d; C-4), 69.11 (d; C-3), 67.44 (d; C-2), 58.96 (q; OCH₃), 20.83, 20.64, 20.50 (3q; 5 Acetyl-CH₃);

MS (DIP-El, 70 eV) m/z (%): 491 (4) [M-C₂H₅O]⁺, 417 (5), 373 (25) [M-Seitenkette], 331 (5), 301 (7), 282 (10), 240 (10), 238 (12), 211 (25), 194 (29), 169 (39), 152 (23), 109 (16), 103 (40), 87 (81), 58 (100);

MS (positiv ESI) m/z (%): 559.12 (100) [M+Na]⁺, 560.12 (20);

HR-MS (ESI): ber. für C₂₃H₃₆O₁₄Na [M+Na]⁺: 559.2003, gef: 559.201.

6. ANHANG

6.1. ABKÜRZUNGEN UND AKRONYME

Reagenzien, molekulare Gruppen und Lösungsmittel:

Ac	Acetyl
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
CH	Cyclohexan
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
KOH	Kaliumhydroxid
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
Pd/C	Palladium auf Kohle
Piv	Pivaloyl
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Py	Pyridin
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl (<i>para</i> -Toluolsulfonyl)

Methoden und Allgemeines:

abs.	absolut
APT	Attached Proton Test
Äq.	Äquivalent(e)
ATR	Attenuated Total Reflection
ber.	berechnet
d	Tag(e) (<i>engl.</i> : day(s))
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DSC	Differentialthermoanalyse (<i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry)
Durchm.	Durchmesser
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalent(e) (<i>engl.</i> : equivalent(s))
ESI	Elektronensprayionisation
FSC	Flash-Säulenchromatographie
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektrometrie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
griech.	griechisch
h	Stunde(n) (<i>engl.</i> : hour(s))
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
M	molare Masse
MS	Massenspektrometrie
MS	Molekularsieb
MW	Mikrowelle
NOE	Nuclear Overhauser Effect
ppm	parts per million

Reakt.	Reaktion
R _f	ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
Schmp.	Schmelzpunkt
Std.	Stunde(n)
Temp.	Temperatur
vgl.	vergleiche

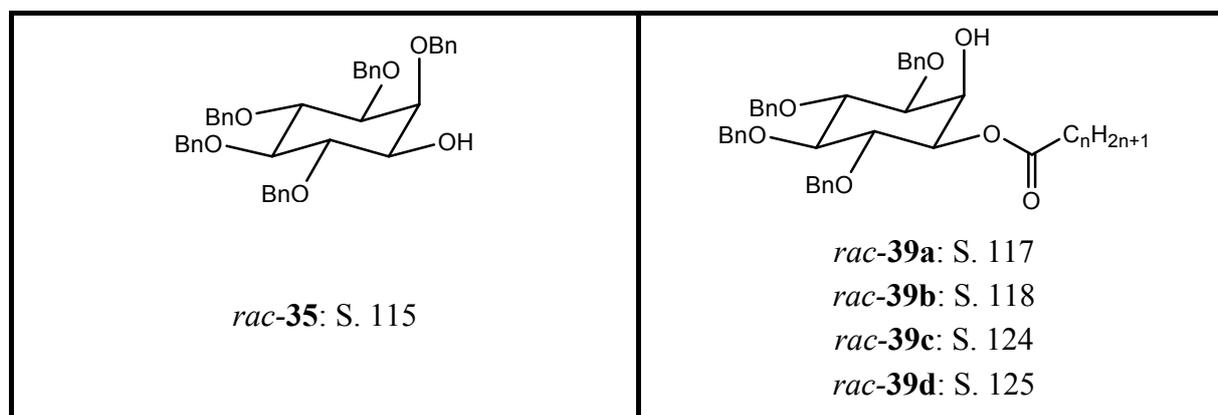
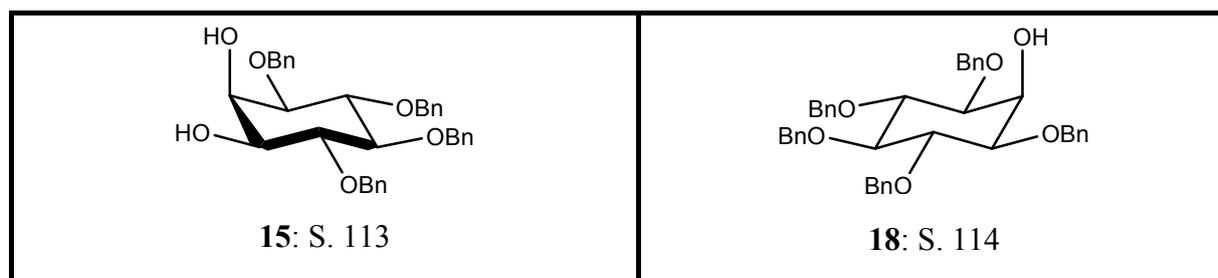
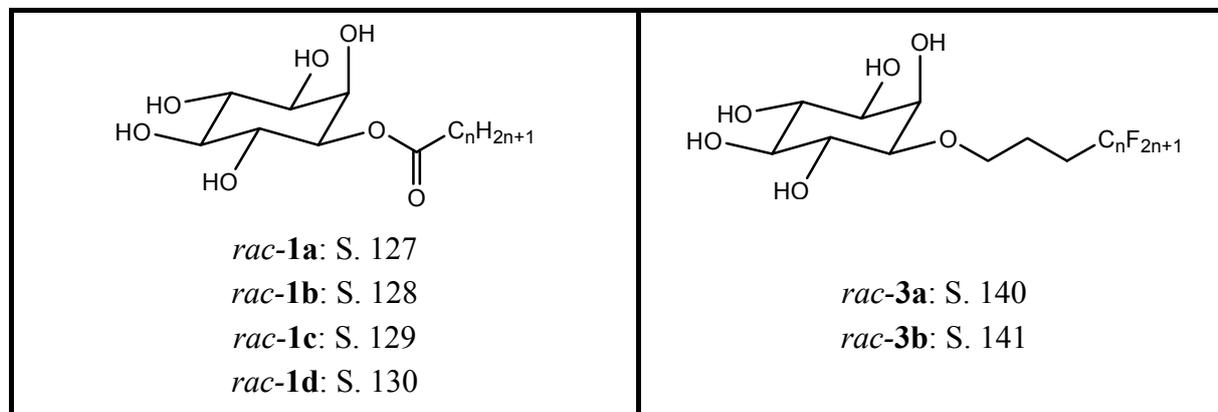
6.2. ABBILDUNGSNACHWEIS

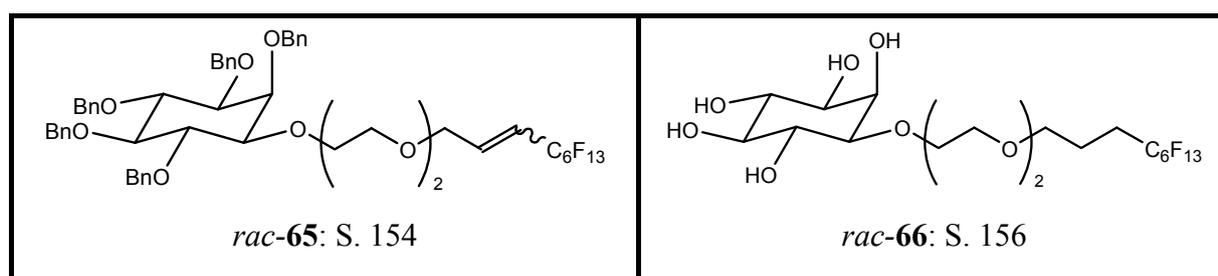
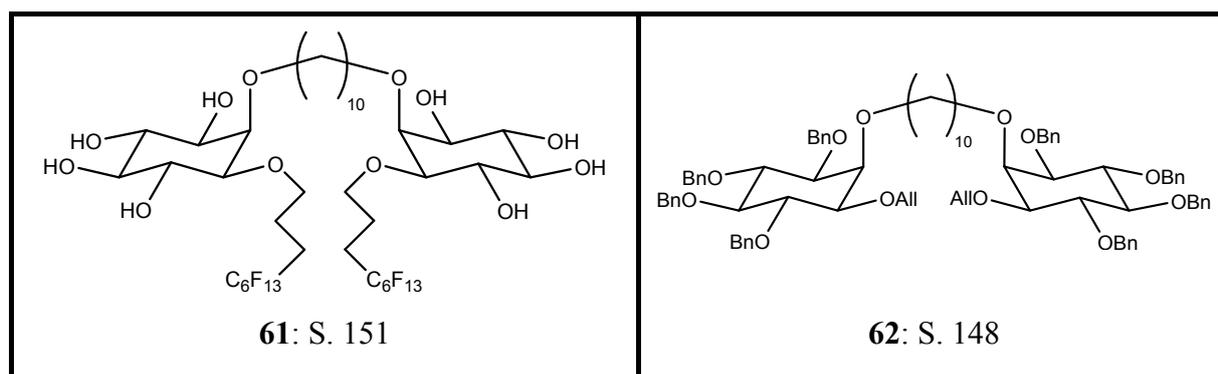
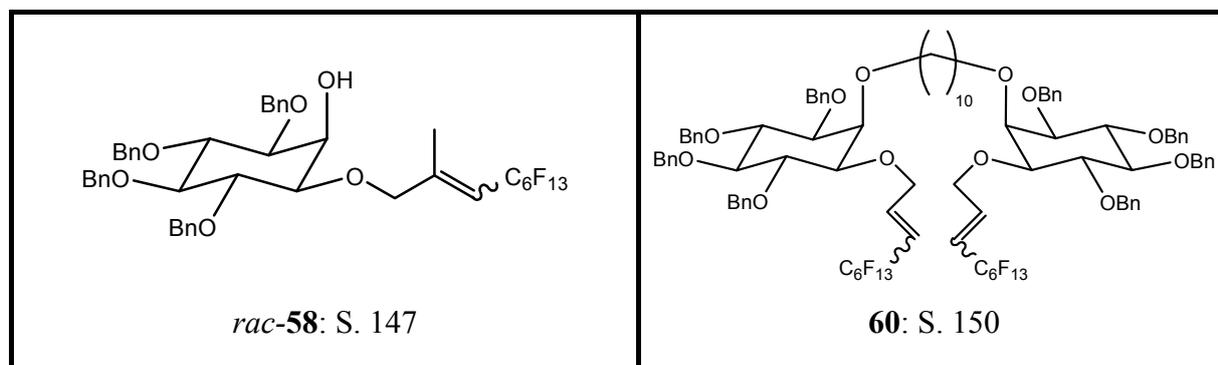
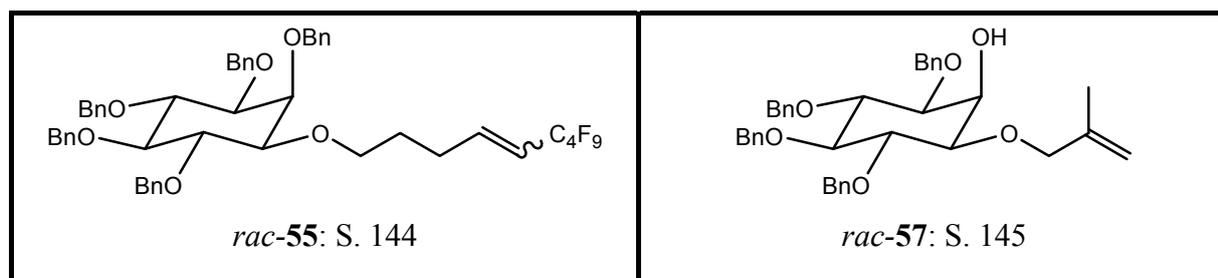
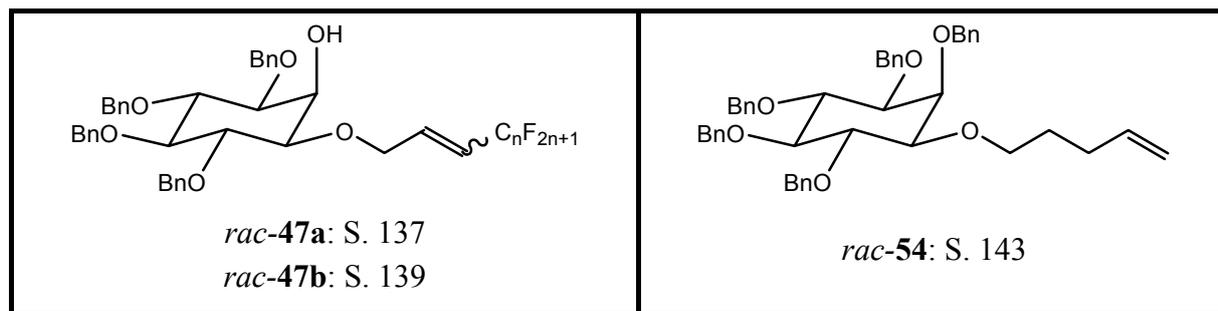
Titelbild: Aufnahmen der polarisationsmikroskopischen beobachteten Textur für *rac-66*.

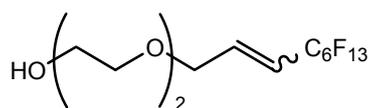
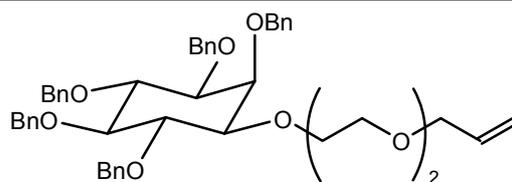
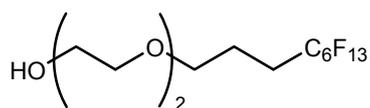
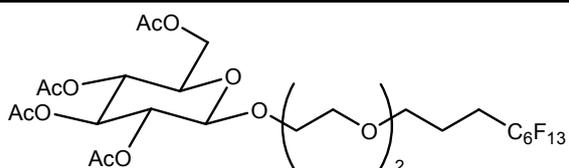
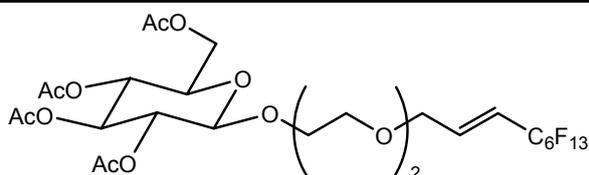
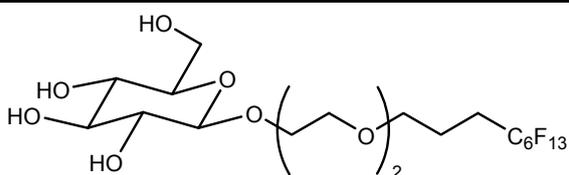
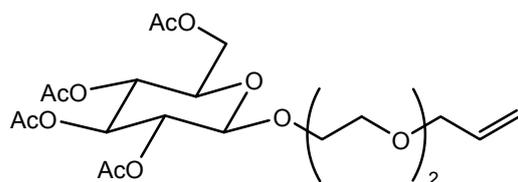
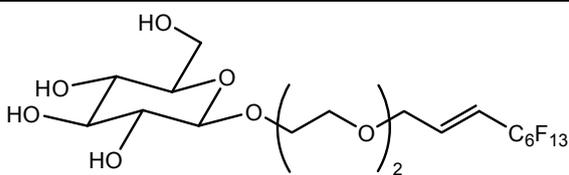
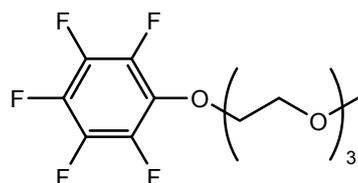
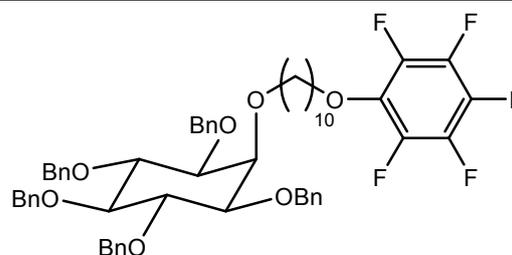
Die Abbildungen dieser Arbeit wurden entsprechend gekennzeichnet und, sofern sie der Literatur entnommen wurden, mit der dazugehörigen Referenz versehen.

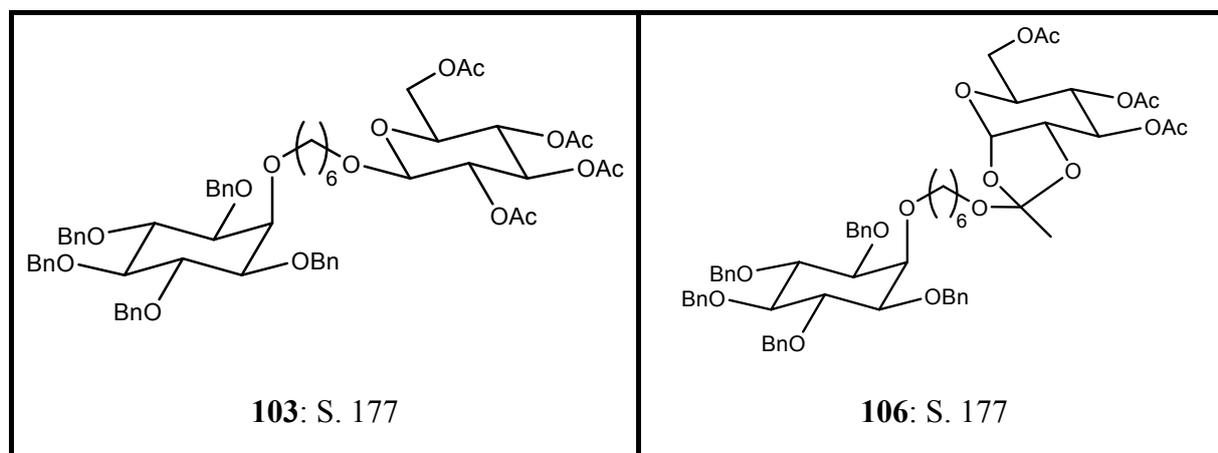
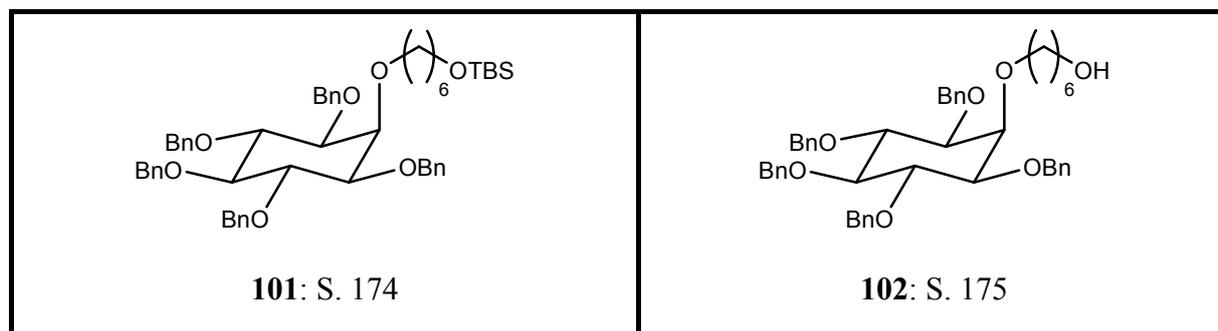
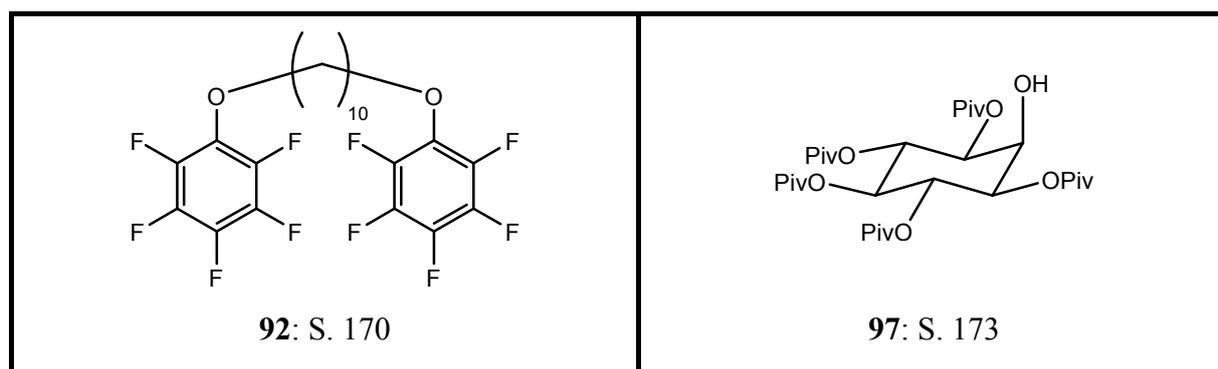
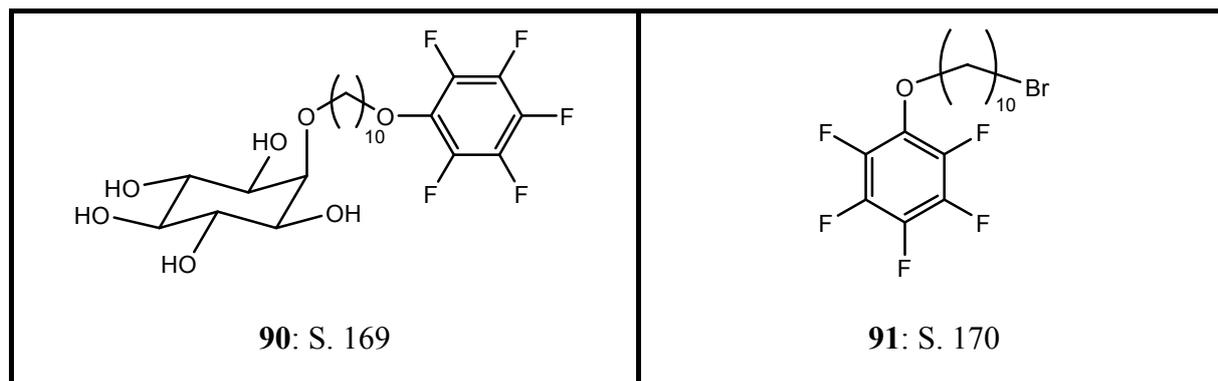
6.3. ÜBERSICHT ALLER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

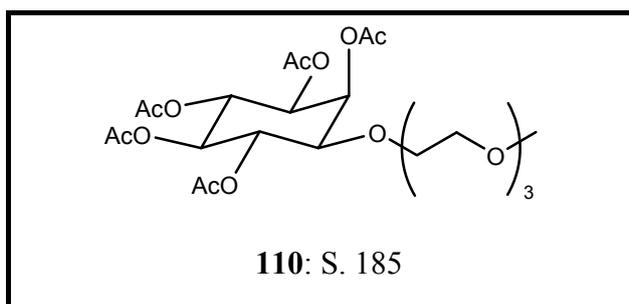
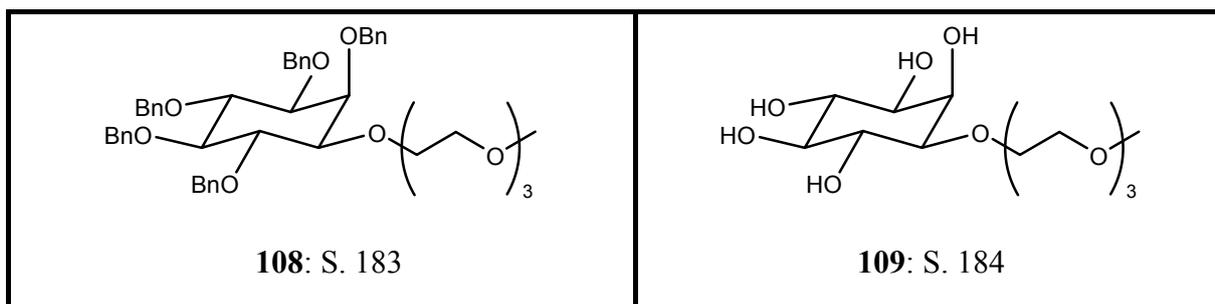
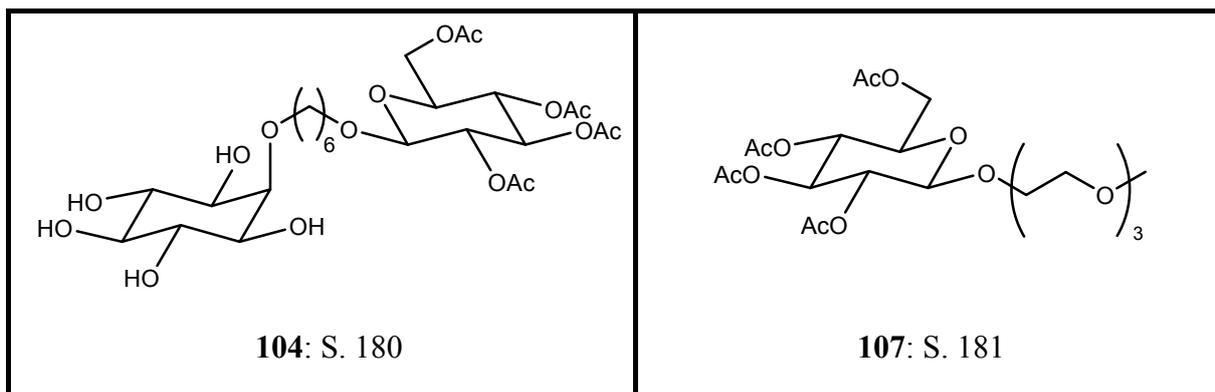
Strukturen aller in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Produkte - geordnet nach der jeweiligen Verbindungsnummer - mit den Seitenangaben der jeweiligen Versuchsvorschrift.





**69:** S. 157*rac-71:* S. 153**74:** S. 158**75:** S. 163**76:** S. 161**77:** S. 165**78:** S. 160**84:** S. 164**87:** S. 167**89:** S. 168





7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] <http://www.ienica.net/reports/ienicafinalssummaryreport2000-2005.pdf> (16.03.2008).
- [2] H. Stegemeyer, H.-R. Stegemeyer, *Nachrichten aus der Chemie* **2004**, 52, 4, 903-908.
- [3] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462-472.
- [4] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1890**, 5, 427-435.
- [5] R. Virchow, *Arch. Pathol. Anat. Physiol. Klin. Med.* **1854**, 6, 4, 562-572.
- [6] C. von Mettenheimer, *Corresp. Bl. Ver. gem. Arb. Förd. wiss. Heilkunde* **1858**, 31, 467-471.
- [7] O. Lehmann, *Ann. Phys. Phys. Chem.* **1895**, 56, 12, 771-788.
- [8] O. Lehmann, *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1904**.
- [9] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, M. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 45, 6340-6368.
- [10] D. Blunk, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **1999**, ISBN 3-934495-00-4.
- [11] K. Praefcke, B. Bilgin, N. Usol'tseva, B. Heinrich, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 12, 2257-2264.
- [12] a) K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 223, 1, 181-195;
b) K. Praefcke, B. Bilgin, J. Pickardt, M. Borowski, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 9, 1543-1545;
c) N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **1994**, 16, 4, 601-616;
d) N. Usol'tseva, P. Espinet, J. Buey, K. Praefcke, D. Blunk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 1, 457-465.
- [13] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Vol.3*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**, ISBN 3-527-29272-1.
- [14] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 9, 1848-1906.
- [15] B. von Szyszkowski, *Z. Phys. Chem.* **1908**, 64, 385-414.
- [16] R. G. Laughlin, *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*, Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, **1996**, ISBN 0-12-437760-2.
- [17] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 3, 2400-2412.
- [18] H. Th. Böhme AG, DRP 593422, **1931**.
- [19] Weitere Daten über die cmc einiger Kohlenhydrat-Tenside sind zusammengefasst in: M. V. de Almeida, M. Le Hyaric, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, 2, 3, 283-297.

- [20] K. Shinoda, T. Yamaguchi, R. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *34*, 237-241.
- [21] T. Böker, J. Thiem, *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1989**, *26*, 318-324.
- [22] C. J. Drummond, G. G. Warr, F. Grieser, B. W. Ninham, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 10, 2103-2109.
- [23] W. von Rybinski, K. Hill, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 10, 1394-1412.
- [24] K. Hill, W. von Rybinski, G. Stoll, *Alkyl polyglycosides: Technology, Properties and Applications*, VCH, Weinheim, **1997**, ISBN 3-527-29451-1.
- [25] Einige Reviews zum Thema Gemini Tenside: a) F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 11, 1980-1996;
b) A. J. Kirby, P. Camilleri, J. B. F. N. Engberts, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, O. Söderman, M. Bergsma, P. C. Bell, M. L. Fielden, C. L. García Rodríguez, P. Guédat, A. Kremer, C. McGregor, C. Perrin, G. Ronsin, M. C. P. van Ejik, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 13, 1486-1496.
- [26] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4, 1451-1452.
- [27] V. Sokolova, M. Epple, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8, 1402-1416.
- [28] S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3, 534-544.
- [29] L. Reynolds, J. A. Gardecki, S. J. V. Frankland, M. L. Horng M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 24, 10337-10354.
- [30] J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 14, 3433-3442.
- [31] P. Raveendran, Y. Ikushima, S. L. Wallen, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 6, 478-485.
- [32] H. Sato, N. Matubayasi, M. Nakahara, F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 3-4, 257-262.
- [33] P. Raveendran, S. L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 25, 7274-7275.
- [34] P. Raveendran, S. L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 42, 12590-12599.
- [35] Y. Danten, T. Tassaing, M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 48, 11831-11840.
- [36] P. van Ginderen, W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 28, 5391-5396.
- [37] D. J. Heldebrandt, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 19, 5600-5601.
- [38] E. J. Beckman, *Chem. Commun.* **2004**, 14, 1885-1888.
- [39] S. R. P. da Rocha, J. Dickson, D. Cho, J. P. Rossky, K. P. Johnston, *Langmuir* **2003**, *19*, 8, 3114-3120.
- [40] R. Fink, E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *18*, 2, 101-110.

- [41] R. Fink, D. Hancu, R. Valentine, E. J. Beckman, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 31, 6441-6444.
- [42] N. Bongartz, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2004**.
- [43] IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry (CNO) and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), *IUPAC Inf. Bull.* **1968**, *32*, 51; IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), Nomenclature of cyclitols, Recommendations 1973, *Biochem. J.* **1976**, *153*, 23-31; IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), Nomenclature of cyclitols, Recommendations 1973, *Eur. J. Biochem.* **1975**, *57*, 1-7; IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN), Nomenclature of cyclitols, Recommendations 1973, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *37*, 285-297; Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry (NC-IUB), Numbering of atoms in *myo*-inositol, Recommendations 1988, *Biochem. J.* **1989**, *258*, 1-2; Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry (NC-IUB), Numbering of atoms in *myo*-inositol, Recommendations 1988, *Eur. J. Biochem.* **1989**, *180*, 485-486.
- [44] J. Scherer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *73*, 322-328.
- [45] R. Parthasarathy, F. Eisenberg, *Biochem. J.* **1986**, *235*, 313-322.
- [46] Einige Reviews zu diesen Themen: a) S. J. Conway, G. J. Miller, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 4, 687-707;
b) C. Schultz, C. Dinkel, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 5, 590-595;
c) C. Schultz, *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, *50*, 3, 323-326;
d) K. Hinterding, D. Alonso-Díaz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 6, 716-780;
e) B. V. L. Potter, D. Lampe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 18, 2085-2125;
f) D. C. Billington, *The Inositol Phosphates. Chemical Synthesis and Biological Significance* VCH, Weinheim, **1992**, ISBN-10 3527281525, ISBN-13 978-3527281527;
g) D. C. Billington, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, *18*, 83-122;
- [47] G. Catanoiu, V. Gärtner, C. Stubenrauch, D. Blunk, *Langmuir* **2007**, *23*, 24, 12802-12805.
- [48] H. Prade, R. Miethchen, V. Vill, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 1, 427-440.
- [49] K. Praefcke, D. Blunk, J. Hempel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1994**, *243*, 323-352.
- [50] K. Praefcke, D. Blunk, *Liquid Crystals* **1993**, *14*, 4, 1181-1187.

- [51] K. Praefcke, P. Marquardt, B. Kohne, W. Stephan, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, *10*, 4, 539-548.
- [52] P. Marquardt, K. Praefcke, B. Kohne, W. Stephan, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 10, 2265-2277.
- [53] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, *40B*, 7, 981-986.
- [54] Publikation in koreanischer Sprache: J. Sohn, K. Nam, *Daehan Hwahak Hwoejee* **1982**, *26*, 49-57.
- [55] E. Fischer, B. Helferich *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *383*, 1, 68-91.
- [56] C. R. Noller, W. C. Rockwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 9, 2076-2077.
- [57] J. W. Goodby, V. Görtz, S. J. Cowling, G. Mackenzie, P. Martin, D. Plusquellec, T. Benvegna, P. Boullanger, D. Lafont, Y. Queneau, S. Chambert, J. Fitremann, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 12, 1971-2032.
- [58] D. Blunk, P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessendorf, C. Stubenrauch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 12, 1705-1717.
- [59] V. Vill, R. Hashim, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 5,6, 395-409.
- [60] H. A. van Doren, E. Smits, J. M. Pestman, J. B. F. N. Engberts, R. M. Kellogg, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 3, 183-199.
- [61] a) T. Posternak, *Les Cyclitols*, Hermann, Paris, **1962**;
b) T. Hudlicky, M. Cebulak, *Cyclitols and Their Derivatives*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1993**, ISBN 3-527-89633-3.
- [62] Reviews über die Chemie um das Inosit: a) H. G. Fletcher, Jr., *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1948**, *3*, 45;
b) S. J. Angyal, L. Anderson, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1959**, *14*, 135-212;
c) D. C. Billington, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, *18*, 83-122;
d) B. V. L. Potter, *Nat. Prod. Rep.*, **1990**, *7*, 1, 1-24.
- [63] W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3652-3564.
- [64] S. J. Angyal, G. C. Irving, D. Rutherford, M. E. Tate, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6662-6664.
- [65] S. J. Angyal, M. E. Tate, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6949-6955.
- [66] K. M. Pietrusiewicz, G. M. Salamończyk, K. S. Bruzik, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 26, 5523-5542.
- [67] K. S. Bruzik, G. M. Salamończyk, *Carbohydr. Res.* **1989**, *195*, 1, 67-73.
- [68] P. R. J. Gaffney, C. B. Reese, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2001**, 192-205.

- [69] S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4, 643-663.
- [70] Beispiele für andere Synthesen von **18**: a) S. J. Angyal, M. E. Tate, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6949 - 6955;
b) G. Marnera, M. d'Alarcao, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 9, 1105 - 1116.
- [71] C. J. J. Elie, C. E. Dreef, R. Verduyn, G. A. Van Der Marel, J. H. Van Boom, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 11, 3477-3486.
- [72] J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1757-1762.
- [73] P. Gouéth, A. Ramiz, G. Ronco, G. Mackenzie, P. Villa, *Carbohydr. Res.* **1995**, *266*, 2, 171 - 189.
- [74] J. Sohn, K. Nam, *Daehan Hwahak Hwoejee* **1982**, *26*, 49-57.
- [75] D. Schwäbisch, S. Wille, M. Hein, R. Miethchen, *Liquid Crystals* **2004**, *31*, 8, 1143-1150.
- [76] Unter Schutzgas wurden 0.57 ml (5.5 mmol) 4-Penten-1-ol in 14 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 1.19 ml (8.5 mmol, 1.54 Äq.) Triethylamin versetzt. Es wurde auf -5 °C gekühlt, über einen Zeitraum von 10 Minuten 0.46 ml (5.9 mmol, 1.08 Äq.) Methansulfonylchlorid zugegeben und bei dieser Temperatur für 40 Minuten weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 ml Eiswasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Dann wurde mit je 10 ml 1 N HCl-, gesättigter Na₂CO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. 0.87 g (5.3 mmol, 96 %) des Rohprodukts **49** wurden als braunes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Reaktionen eingesetzt.
- [77] Einige Beispiele für Moleküle ähnlicher Architektur sind in dem folgenden Review enthalten: C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1930-1970.
- [78] T. Gibson, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 6, 1095 - 1098.
- [79] Unter Schutzgas wurden 1 g (6.84 mmol) Diethylenglykolmonoallylether (**68**) in 32 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 1.48 ml (10.53 mmol, 1.54 Äq.) Triethylamin versetzt. Es wurde auf -5 °C gekühlt, über einen Zeitraum von 10 Minuten 0.57 ml (7.39 mmol, 1.08 Äq.) Methansulfonylchlorid zugegeben und bei dieser Temperatur für 40 Minuten weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 ml Eiswasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Dann wurde mit je 10 ml 1 N HCl-, gesättigter Na₂CO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. 1.48 g (6.60 mmol, 97 %) des

Rohproduktes **70** wurden als leicht braunes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Reaktionen eingesetzt.

- [80] a) J. Platzek, P. Mareski, U. Niedballa, B. Radüchel, H.-J. Weinmann, B. Misselwitz (Schering Aktiengesellschaft, Germany), WO 2002013874, **2002**;
- b) J. Platzek, U. Niedballa, B. Radüchel, P. Mareski, B. Misselwitz, T. Frenzel, H.-J. Weinmann, (Schering Aktiengesellschaft, Germany), EP 1088558, **2001**.
- [81] W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 1, 957-981.
- [82] a) G. Mathis, J.-C. Ravey, M. Buzier, *Proc. Conf. Phys. Chem. Microemulsions* **1982**, 85 – 102;
- b) J. C. Ravey, A. Gherbi, M. J. Stébé, *Progress in Colloid and Polymer Science*, Springer Berlin / Heidelberg, *76*, **1988**, 234-241, ISBN 978-3-7985-0777-7.
- c) G. Mathis, P. Leempoel, J.-C. Ravey, C. Selve, J.-J. Delpuech, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 21, 6162-6171.
- [83] V. Fernandez-Santana, J. R. Mariño-Albernas, V. Verez-Bencomo, C. S. Perez-Martinez, *J. Carbohydr. Chem.* **1989**, *8*, 3, 531-537.
- [84] Einige Übersichtsartikel zum Thema Metathese: a) P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, *24*, 2479-2491;
- b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 29, 4564-4601;
- c) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 17, 1944-1968;
- d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 1, 18-29;
- e) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 17, 3140-3172;
- f) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, *2*, 371-388;
- g) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 18, 4413-4450;
- h) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 19, 2124-2144.
- [85] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161-176.
- [86] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 36, 6906-6922.
- [87] H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 22, 4137-4140.
- [88] B. B. Ghera, F. Fache, H. Parrot-Lopez, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 20, 4806-4813.
- [89] Unter Schutzgas wurden 0.8 ml (5.0 mmol) Triethylenglykolmonomethylether (**88**) in 14 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit 1.08 ml (7.7 mmol, 1.54 Äq.) Triethylamin versetzt. Es wurde auf -5 °C gekühlt, über einen Zeitraum von 10 Minuten 0.42 ml (5.4 mmol, 1.08 Äq.) Methansulfonylchlorid zugegeben und bei dieser

Temperatur für 40 Minuten weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 ml Eiswasser gegeben und die organische Phase abgetrennt. Dann wurde mit je 10 ml 1 N HCl-, gesättigter Na₂CO₃- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. 1.16 g (4.8 mmol, 97 %) des Rohproduktes **86** wurden als leicht gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Reaktionen eingesetzt.

- [90] K. Araya, D. A. Dunmur, M. C. Grossel, G. R. Luckhurst, S. E. Marchant-Lane, A. Sugimura, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 48, 4675-4689.
- [91] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42B*, 628-642.
- [92] a) A. Cruz, L. Kurdydyk (Waratah Pharmaceuticals Inc., Can.), WO 2007119108, **2007**;
b) J. Slon-Usakiewicz (Waratah Pharmaceuticals Inc., Can.), WO 2007134449, **2007**.
- [93] S. Hofman, G. De Baecke, B. Kenda, P. J. De Clerq, *Synthesis* **1998**, 479-489.
- [94] J. Greiner, A. Milius, J.G. Riess, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 18, 2193-2194.
- [95] V. Gärtner, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, School of Chemical and Bioprocess Engineering des University College Dublin, **2007**.
- [96] P. Wydro, M. Paluch, *Colloids Surfaces A* **2004**, *245*, 1-3, 75-79.
- [97] J. Schlarmann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2004**.
- [98] C. Stubenrauch, private Mitteilung
- [99] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, **1986**, ISBN 0-471-86773-X.
- [100] Allgemeine Vorschrift zur Entschützung von Allylethern bei Kohlenhydraten: J. Gigg, R. Gigg, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 82-86.

Erklärung

Ich versichere,

dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe;

dass diese Dissertation noch keine anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat;

dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie,

dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H.-G. Schmalz betreut worden.

.....

(Nils Bongartz)

Teilpublikationen dieser Dissertation

Publikation:

- "New speciality surfactants with natural structural motifs" D. Blunk, P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessendorf, C. Stubenrauch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1705-1717.
- "Synthesis and Selected Properties of New Inositol Surfactants" N. Bongartz, D. Blunk, N. Buchavzov, C. Stubenrauch, 34. Arbeitstagung Flüssigkristalle, März **2006**, Freiburg, Extended Abstract P-10.

Tagungsbeiträge:

- 1) *1st Annual Meeting of the Marie Curie Research Training Network SOCON-Self Organisation under Confinement*, Aarhus (Dänemark), 03. – 04. November **2005**, N. Bongartz, Vortrag, "Synthetic Options for New Amphiphiles: Inositol- and Phosphine Oxide Derivatives".
- 2) *34. Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Freiburg, 29. – 31. März **2006**, N. Bongartz, D. Blunk, N. Buchavzov, C. Stubenrauch, Abstract und Poster, "Synthesis and Selected Properties of New Inositol Surfactants".
- 3) *SOCON Summer School 2006*, Orsay/Paris (Frankreich), 12 – 16 Juni **2006**, N. Bongartz, G. Catanoiu, D. Blunk, N. Buchavzov, C. Stubenrauch, Poster, "Synthesis and Selected Properties of New Inositol Surfactants".
- 4) *ORCHEM 2006*, Bad Nauheim, 07. – 09. September **2006**, N. Bongartz, D. Blunk, N. Buchavzov, C. Stubenrauch, Abstract und Poster, "Synthesis and Supramolecular Properties of New Inositol Surfactants".
- 5) *20th Conference of the European Colloid and Interface Society (20th ECIS) - 18th European Chemistry at Interfaces Conference (18th ECIC)*, Budapest (Ungarn), 17 – 22 September **2006**, N. Bongartz, G. Catanoiu, N. Buchavzov, R. Strey, C. Stubenrauch, D. Blunk, Abstract und Poster, "Self-Organization and Surface Activity of Inositol Surfactants".
- 6) *15th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 15)*, Dublin (Irland), 08 – 13 Juli **2007**, N. Bongartz, D. Blunk, C. Stubenrauch, V. Gärtner, N. Buchavzov, Abstract und Poster, "Synthesis and Supramolecular Properties of New Partly Fluorinated Inositol Surfactants".
- 7) *Wissenschaftsforum Chemie 2007*, Ulm, 16 – 19 Juli **2007**, N. Bongartz, D. Blunk, C. Stubenrauch, V. Gärtner, N. Buchavzov, Abstract und Poster, "New Partly Fluorinated Inositol Surfactants: Synthesis and Supramolecular Properties".

Nils Bongartz – Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Bongartz
Vorname: Nils
Geburtsdatum: 11. August 1979 in Mönchengladbach
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/1986 – 06/1990 Kath. Grundschule St. Georg in Wassenberg
08/1990 – 05/1999 Cusanus-Gymnasium in Erkelenz (Gesamtnote 1,7)
01/1997 – 06/1997 Athens Area High School in Pennsylvania, USA

Wehrdienst

07/1999 – 04/2000 Grundwehrdienst

Studium

04/2000 – 06/2002 Grundstudium der Chemie, *Universität zu Köln*
(Gesamtnote: sehr gut)
06/2002 – 12/2004 Hauptstudium der Chemie, *Universität zu Köln*
(Gesamtnote: sehr gut)
06/2004 – 12/2004 Diplomarbeit bei Prof. H.-G. Dr. Schmalz und Dr. D. Blunk, *Universität zu Köln*
„Synthese und Charakterisierung neuer nichtionischer Amphiphile“
seit 01/2005 Doktorarbeit bei Prof. H.-G. Dr. Schmalz und Dr. D. Blunk, *Universität zu Köln*
„Synthese und Charakterisierung neuer nichtionischer Amphiphile mit flüssigkristallinen und oberflächenaktiven Eigenschaften als potentielle CO₂-Mediatoren“

.....
(Nils Bongartz)