Flüssig-kristalline Verbindungen aus der Thiophenreihe

1. Flüssig-kristalline Thiophencarbonsäureester

Liquid Crystalline Compounds in the Thiophene Series

1. Liquid Crystalline Thiophene Carboxylic Esters

Gerhard Koßmehl* und Detlev Budwill

Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **38b**, 1669–1677 (1983); eingegangen am 23. Juni 1983

Liquid Crystalline Thiophene Derivatives, Thiophene Carboxylic Esters

Carboxylic esters have been prepared from 5-alkyl-2-thiophenecarboxylic acid and hydroquinone, biphenol, respectively cholesterol as well as one ester from 2,5-thiophene dicarboxylic acid and *p*-ethylphenol. Only the esters from biphenol respectively cholesterol have liquid crystalline phases.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Eigenschaften von Thiophenverbindungen wurden auch Thiophencarbonsäureester, die flüssig-kristallines Verhalten aufweisen, hergestellt.

Flüssig-kristalline Azomethine aus 2-Thiophencarbaldehyd, 5-Methyl-2-thiophencarbaldehyd und 4-Amino-4'-methoxybiphenyl [1] wurden von J. A. Nash und G. W. Gray, 5-(4'-Alkylbiphenyl-4-yl)-2-alkoxythiophene [2] und *trans*-2-(5-Alkyl-2-thienyl)acrylsäuren [3] von I. Sagitdinov und H. Schubert dargestellt.

Wir stellten Ester aus Hydrochinon, Biphenol, Cholesterol und 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren sowie *p*-Ethylphenol und 2,5-Thiophendicarbonsäure her. Diese Ester werden mit den entsprechenden Benzolverbindungen verglichen.

Ergebnisse

Die 4,4'-Bis(5-alkyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyle bilden enantiotrope nematische Phasen. Bei

einigen Estern können monotrope smektische Phasen nachgewiesen werden (s. Tab. I). Die entsprechenden Benzolverbindungen [4] bilden enantiotrope nematische und smektische Phasen. Die Abb. 1 enthält graphisch dargestellt die Schmelz- und Klärpunkte sowie die Umwandlungspunkte zwi-

schen den Mesophasen für die in Tab. I enthaltenen Verbindungen. Zum Vergleich sind die aus der Literatur entnommenen Umwandlungstemperaturen für die analog aufgebauten Benzolverbindungen [4] in die Abb. 1 mit eingezeichnet.

Die 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäurecholesteryl-ester zeigen cholesterisches Verhalten nach dem Schmelzen (s. Tab. II). Von den entsprechenden substituierten Benzoesäurecholesterylestern [5] sind nur die Anfangsglieder mit $R=H$ und CH_3 bekannt.

Abb. 1. Phasendiagramm der 4,4'-Bis(5-alkyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyle und der 4,4'-Bis(4-alkylphenylcarbonyloxy)biphenyle. ○ = Schmelzpunkt ($K \rightarrow N$, $K \rightarrow I$), □ = Umwandlungspunkt, ($S \leftrightarrow N$), △ = Klärpunkt ($N \leftrightarrow I$) der Ester mit Thiophen. ● = Schmelzpunkt ($K \rightarrow S$, $K \rightarrow I$), ■ = Umwandlungspunkt ($S \leftrightarrow N$), ▲ = Klärpunkt ($N \leftrightarrow I$) der Ester mit Benzol.

* Reprint requests to Prof. Dr. G. Koßmehl.
0340-5087/83/1200-1669/\$ 01.00/0

Tab. I. Thermische Daten und Angaben zur Textur der 4,4'-Bis(5-alkyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyle und der analogen 4,4'-Bis(4-alkylphenylcarbonyloxy)biphenyle [5].

Uwp = Umwandlungspunkt, ΔH = Umwandlungsenthalpie, ΔS = Umwandlungsentropie, S = smektische Phase, N = nematische Phase, I = isotrop flüssige Phase, Z = Zersetzung.

-R	Uwp °C	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J grd ⁻¹ mol ⁻¹	Textur	Uwp °C	Benzolanaloge
-H	226 I	36,6	74,1		251,1 I 230,1 N	
-CH ₃	270 N 298 I	45,1 1,0	83,1 1,8	Marmor, Schlieren	248 S 252 N 380 I	
-C ₂ H ₅	220 N 280 I	41,9 1,2	85,0 2,2		215,1 S 252,2 N 366 I	
-C ₃ H ₇	195 N 269 I	40,4 1,1	85,7 2,1		185,3 S 262 N 390 I (Z)	
-C ₄ H ₉	170 N 232 I	40,1 0,9	90,6 1,8		164,9 S 263,9 N 320 I (Z)	
-C ₅ H ₁₁	153 N* 226 I 131 S	37,8 1,3	88,7 2,6	Marmor, Schlieren (N), Mosaik (S)	145,5 S 164,3 N 318 I	
-C ₆ H ₁₃	170 N* 210 I 145 S	41,1 1,0	92,7 2,2	Marmor, Schlieren (N), Fächer (S)	153,9 S 191,3 N 293 I	
-C ₇ H ₁₅	185 N* 203 I 163 S	50,8 1,4	110,9 2,8			
-C ₈ H ₁₇	178 N* 189 I 167 S	51,1 1,0	113,3 2,2			

* Enantiotrope nematische Phase, beim Abkühlen monotrope smektische Phase.

Sie bilden enantiotrope cholesterische Phasen. Die Abb. 2 zeigt die Schmelz- und Klärpunkte der 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester und der entsprechenden 4-Alkylbenzoesäurecholesterylester, soweit sie in der Literatur bekannt sind.

Bei den in Tab. III aufgeführten Hydrochinon- und Phenolestern können weder enantiotrope noch

Abb. 2. Phasendiagramm der 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester und der 4-Alkylbenzoesäurecholesterylester. ○ = Schmelzpunkt (K→Ch), △ = Klärpunkt (Ch↔I) der Ester mit Thiophen. ● = Schmelzpunkt (K→Ch), ▲ = Klärpunkt (Ch↔I) der Ester mit Benzol.

Tab. II. Thermische Daten und Angaben zur Textur der 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester und der analogen 4-Alkylbenzoesäurecholesterylester [6].

Uwp = Umwandlungspunkt, ΔH = Umwandlungsenthalpie, ΔS = Umwandlungsentropie, Ch = cholesterische Phase, I = isotrop flüssige Phase.

-R	Uwp °C	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J grd ⁻¹ mol ⁻¹	Textur	Uwp °C	Benzolanalog
-H	157 Ch 175 I	26,9 0,4	62,6 0,9	fächerartig, ölige Streifen	150,5 Ch 182,5 I	
-CH ₃	172 Ch 205 I	33,4 0,3	75,1 0,6		180 Ch 241 I	
-C ₂ H ₅	128 Ch 185 I	26,8 0,6	66,8 1,3			
-C ₃ H ₇	133 Ch 182 I	27,5 0,5	67,7 1,1			
-C ₄ H ₉	105 Ch 162 I	21,9 0,7	57,9 1,6			
-C ₅ H ₁₁	90 Ch 170 I	24,0 0,7	66,1 1,6			
-C ₆ H ₁₃	95 Ch 155 I	22,5 0,9	61,2 2,1			
-C ₇ H ₁₅	105 Ch 162 I	27,6 0,5	73,0 1,2			
-C ₈ H ₁₇	97 Ch 154 I	27,4 0,6	74,1 1,4			

Tab. III. Thermische Daten von 1.4-Bis(5-butyl-2-thienylcarbonyloxy)benzol (A) und 2.5-Thiophendicarbonsäurebis(4-ethylphenyl)ester (B).

Uwp = Umwandlungspunkt,
 ΔS = Umwandlungsentropie,
 ΔH = Umwandlungsenthalpie,
I = isotrop flüssige Phase.

Verbindung	Uwp °C	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J grd ⁻¹ mol ⁻¹
A	124 I	42,5	107,1
B	121 I	25,3	64,2

monotrope Mesophasen beobachtet werden. Die entsprechenden Alkoxyverbindungen der Benzolreihe bilden nematische Phasen [6].

Auch die 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren [7] schmelzen im Gegensatz zu den nematischen Pha-

sen bildenden 4-Alkylbenzoesäuren [8, 9] isotrop (s. Tab. IV).

Diskussion

2.5-disubstituierte Thiophenverbindungen besitzen eine andere Geometrie als *p*-disubstituierte Benzolderivate. Die Benzolverbindungen entsprechen mehr der geraden, stäbchenförmigen Form als die Thiophenverbindungen. Die gerade, starre, längliche Form der Moleküle ist für die Bildung von nematischen Phasen [10] und smektischen Phasen eine wichtige Voraussetzung.

Benzoesäure [11] und 2-Thiophencarbonsäure [12] bilden im festen Zustand nahezu planare, zentrosymmetrische Dimere. Bei den substituierten Carbonsäuren kann man wohl ähnliche Strukturen erwarten. Nimmt man für die Alkylgruppen die gestaffelte Konformation an, ergeben sich die in

Abb. 3. Konfigurationsformeln von 4-Butylbenzoesäure und 5-Butyl-2-thiophencarbonsäure.

Tab. IV. Thermische Daten der 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren [7] und der 4-Alkyl-benzoesäuren [9].

Uwp = Umwandlungspunkt, ΔH = Umwandlungsenthalpie, ΔS = Umwandlungsentropie, N = nematische Phase, I = isotrop flüssige Phase.

-R	Uwp °C	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J grd ⁻¹ mol ⁻¹	Uwp °C	Benzolanaloga
-H	130 I	17,8	44,2	122	I
-CH ₃	138 I	19,1	46,5	182	I
-C ₂ H ₅	71 I	18,9	54,9	114	I
-C ₃ H ₇	57 I	18,5	56,1	141	I
-C ₄ H ₉	54 I	18,9	57,8	99,5 N 113 I	
-C ₅ H ₁₁	70 I	24,6	71,7	88 N 126,5 I	
-C ₆ H ₁₃	65 I	26,7	79,0	97,5 N 114,5 I	
-C ₇ H ₁₅	77 I	31,5	90,1	101,5 N 120 I	
-C ₈ H ₁₇	75 I	32,9	94,5	99,5 N 112,5 I	

Abb. 3 angegebenen Strukturen. Die Mittelteile der substituierten Benzoesäuren und 2-Thiophencarbonsäuren sind zumindest im festen Zustand planar und linear aufgebaut. Die räumliche Lage der Alkylgruppen der beiden Carbonsäuren ist aber unterschiedlich. In Abb. 3 sind für die Alkylgruppen am Thiophen zwei unterschiedliche Lagen gezeichnet. Die eine Lage ist für die Linearität des dimeren Moleküls ungünstig, die andere günstiger. Die für die lineare Form des Moleküls ungünstige Lage der Alkylgruppen könnte die Ausbildung von Mesophasen bei 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren – wie das Experiment zeigt – verhindern.

Abb. 4. Konfigurationsformeln von 2.5-Thiophendicarbonsäurebis(4-ethylphenyl)ester, 1.4-Bis(5-butyl-2-thienylcarbonyloxy)benzol und 1.4-Bis(4-butylphenylcarbonyloxy)benzol.

Für die 2-Thiophencarbonsäureester nehmen wir die in Abb. 4 gezeichnete Struktur mit der *s-trans*-Form an. Die Ester aus 2.5-Thiophendicarbonsäure besitzen nichtlineare Mittelteile, während die Ester aus Hydrochinon, Biphenol und 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren etwa lineare Mittelteile besitzen. Während die Hydrochinonester der 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäure nicht flüssig-kristallin sind, ist die thermische Stabilität der smektischen und nematischen Phase der entsprechenden Biphenolester gegenüber der smektischen und nematischen Phase der Biphenolester der 4-Alkylbenzoesäuren erniedrigt (s.a. Tab. I und Abb. 1). Wir nehmen an, daß bei diesen Estern die Alkylsubstituenten am Thiophen wie bei den 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren die Stabilität der Mesophasen herabsetzen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-580-Spektrometer oder einem Perkin-Elmer-377-Spektrometer an KBr-Preßlingen vorgenommen.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem 60-MHz-Gerät EM-360 A, dem 100-MHz-Gerät XL-100, beide von der Firma Varian oder dem 270-MHz-Gerät der Firma Bruker aufgenommen.

Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden mit dem Differentialanalysesystem TA 500 der Firma Heraeus (Hanau) bestimmt.

Die Texturen der Mesophasen wurden mit dem Mikroskop Universal mit Heitzisch der Firma Carl Zeiss (Oberkochen) im polarisierten Licht untersucht.

5-Alkyl-2-thiophencarbonsäuren

Zu 0,07 mol 15-proz. Butyllithium (Merck) wurden unter Eiskühlung, N₂ und mechanischem Rühren 0,07 mol 2-Alkylthiophen in 20 ml wasserfreiem Ether innerhalb von 20 min zugetropft. Die Mischung wurde anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und auf festes CO₂ in Ether gegossen. Das Li-Salz der Carbonsäure wurde in Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde unter Eiskühlung und mechanischem Rühren mit konz. HCl angesäuert. Anschließend wurde 1 h unter Eiskühlung gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet. Die Carbonsäuren wurden durch Umkristallisation aus Petrolether und/oder Sublimation im Vakuum rein erhalten.

5-Butyl-2-thiophencarbonsäure

Farblose, feine Kristalle aus Petrolether; Ausb.: 8,9 g (69% d. Th.); Schmp.: 54 °C.

C₉H₁₂O₂S (184,3)

Ber. C 58,67 H 6,57 S 17,40,
Gef. C 58,67 H 6,50 S 16,92.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100–2500 (st) ν (OH); 2940, 2920, 2850 (st) ν (C–H); 1670 (st) ν (C=O); 1530 (m) ν (Th–C=C)*; 810 (m) δ (Th–H).

¹H-NMR (Aceton-d₆) δ (ppm) = 7,65 (d, J = 4 Hz, 1 H, 3-Th–H); 6,94 (d, J = 4 Hz, 1 H, 4-Th–H); 2,89 (t, J = 8 Hz, 2 H, Th–CH₂–CH₂–); 1,68 (quint, J = 8 Hz, 2 H, Th–CH₂–CH₂–CH₃); 0,92 (t, J = 8 Hz, –CH₂–CH₃).

5-Pentyl-2-thiophencarbonsäure

Farblose, feine Nadeln aus Petrolether; Ausb.: 9,9 g (71% d. Th.); Schmp. 70 °C.

C₁₀H₁₄O₂S (198,3)

Ber. C 60,57 H 7,12 S 16,17,
Gef. C 60,39 H 7,12 S 16,39.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100–2500 (st) ν (OH); 2960, 1920, 2860 (st) ν (C–H); 1670 (st) ν (C=O); 1540 (m) ν (Th–C=C); 810 (s) δ (Th–H).

¹H-NMR (Aceton-d₆) δ (ppm) = 7,7 (d, J = 4 Hz, 3-Th–H); 7,0 (d, J = 4 Hz, 4-Th–H); 2,9 (t, J = 8 Hz, Th–CH₂–CH₂–); 1,9–0,7 (m, 9 H, (CH₂)₄H).

5-Hexyl-2-thiophencarbonsäure

Farblose, feine Kristalle aus Petrolether; Ausb.: 10,1 g (68% d. Th.); Schmp. 65 °C.

C₁₁H₁₆O₂S (212,3)

Ber. C 62,23 H 7,60 S 15,10,
Gef. C 62,15 H 7,68 S 15,50.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3080–2540 (st) ν (OH); 2960, 1940, 2860 (st) ν (C–H); 1670 (st) ν (C=O); 1550 (m) ν (Th–C=C); 830 (m) δ (Th–H).

¹H-NMR (Aceton-d₆) δ (ppm) = 7,7 (d, J = 4 Hz, 1 H, 3-Th–H); 6,9 (d, J = 4 Hz, 1 H, 4-Th–H); 2,9 (t, J = 8 Hz, 2 H, Th–CH₂–CH₂–); 1,8–0,5 (m, 11 H, (–CH₂)₅H).

5-Heptyl-2-thiophencarbonsäure

Farblose, feine Kristalle aus Petrolether; Ausb.: 11,3 g (72% d. Th.); Schmp.: 72 °C.

C₁₂H₁₈O₂S (226,4)

Ber. C 63,68 H 8,02 S 14,17,
Gef. C 63,22 H 8,00 S 13,93.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3080–2540 (st) ν (OH); 2960*, 2940, 2860 (st) ν (C–H); 1670 (st) ν (C=O); 1540 (m) ν (Th–C=C); 810 (m) δ (Th–H).

¹H-NMR (Aceton-d₆) δ (ppm) = 7,7 (d, J = 4 Hz, 1 H, 3-Th–H); 6,9 (d, J = 4 Hz, 1 H, 4-Th–H); 2,9 (t, J = 8 Hz, 2 H, Th–CH₂–CH₂–CH₂–); 1,8–0,5 (m, 13 H, (–CH₂)₆H).

5-Octyl-2-thiophencarbonsäure

Farblose, feine Kristalle aus Petrolether; Ausb.: 12,2 g (73% d. Th.); Schmp.: 75 °C.

C₁₃H₂₀O₂S (240,4)

Ber. C 64,96 H 8,39 S 13,34,
Gef. C 64,82 H 8,62 S 13,34.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3080–2540 (st) ν (OH); 2950, 2920, 2840 (st) ν (C–H); 1670 (st) ν (C=O); 1540 (m) ν (Th–C=C); 820 (m) δ (Th–H).

¹H-NMR (Aceton-d₆) δ (ppm) = 7,7 (d, J = 4 Hz, 1 H, 3-Th–H); 6,9 (d, J = 4 Hz, 1 H, 4-Th–H); 2,9 (t, J = 8 Hz, 2 H, Th–CH₂–CH₂–); 1,9–0,5 (m, 15 H, (–CH₂)₇H).

5-Alkyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester und 2.5-Thiophendicarbonsäurebis(4-ethylphenyl)ester

Zu 0,02 mol Cholesterol bzw. 0,04 mol 4-Ethylphenol in 30 ml (60 ml) wasserfreiem Pyridin wurde das Carbonsäurechlorid aus 0,03 mol 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäure bzw. 0,03 mol 2.5-Thiophendicarbonsäure in 30 ml trockenem Pyridin unter Eiskühlung und mechanischer Rührung zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und eingengt. Der Rückstand wurde mit 100 ml 1 N HCl, 100 ml H₂O, 1 N Na₂CO₃-Lösung, 100 ml H₂O digeriert, abgesaugt und mit H₂O und dann Ethanol nachgewaschen. Die Cholesterylester wurden aus Essigsäureethylester und Ethanol/Chloroform und der Phenolester aus Dioxan umkristallisiert.

* Th = Thiophen-System.

2-Thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 4,8 g (48% d.Th.); Schmp.: 157 °C; Klp.: 175 °C.

$C_{32}H_{48}O_2S$ (496,8)

Ber. C 77,37 H 9,74 S 6,45,

Gef. C 77,42 H 9,32 S 6,72.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2850$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1720 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1530 (st) $\nu(\text{Th-C=C})$; 860 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,8$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 7,6 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 5-Th-H); 7,1 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 (m, 1 H, chol C=CH*); 2,6–0,6 (m, chol H).

5-Methyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Nadeln aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,3 g (52% d.Th.); Schmp.: 172 °C; Klp.: 205 °C.

$C_{33}H_{50}O_2S$ (510,8)

Ber. C 77,59 H 9,87 S 6,28,

Gef. C 77,95 H 9,66 S 6,60.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2960, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 820 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,6$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 6,7 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 (m, 1 H, chol C=CH); 2,5 (s, 3 H, Th-CH₃); 2,3–0,5 (m, chol H).

5-Ethyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,9 g (56% d.Th.); Schmp.: 128 °C; Klp.: 185 °C.

$C_{34}H_{52}O_2S$ (528,9)

Ber. C 77,81 H 9,99 S 6,11,

Gef. C 78,11 H 10,16 S 6,02.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1710 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 810 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,7$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 6,8 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 (m, 1 H, chol C=CH); 2,9 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₃); 2,3–0,5 (m, chol H, -CH₃).

5-Propyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,8 g (54% d.Th.); Schmp. 133 °C; Klp.: 182 °C.

$C_{35}H_{54}O_2S$ (538,9)

Ber. C 78,01 H 10,10 S 5,95,

Gef. C 78,26 H 10,38 S 6,15.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2950, 2870$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 820 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,63$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H 3-Th-H); 6,77 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,40 (m, 1 H, chol C=CH); 2,82 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₂-); 2,5–0,5 (m, chol H, (-CH₂)₂H).

5-Butyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,7 g (51% d.Th.); Schmp.: 105 °C; Klp.: 162 °C.

$C_{36}H_{56}O_2S$ (552,9)

Ber. C 78,20 H 10,21 S 5,80,

Gef. C 78,38 H 10,16 S 6,15.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 820 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,7$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H 3-Th-H); 6,8 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 (m, 1 H chol C=CH); 2,6 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₂-); 2,5–0,5 (m, chol H, (-CH₂)₃H).

5-Pentyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,9 g (52% d.Th.); Schmp.: 90 °C; Klp.: 170 °C.

$C_{37}H_{58}O_2S$ (566,9)

Ber. C 78,39 H 10,31 S 5,66,

Gef. C 78,70 H 10,55 S 5,39.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2870$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1690 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1560, 1540, 1520 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,64$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H 3-Th-H); 6,78 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,40 (m, 1 H, chol C=CH); 2,83 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₂-); 2,5–0,5 (m, chol H, (-CH₂)₄).

5-Hexyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,8 g (50% d.Th.); Schmp.: 95 °C; Klp.: 155 °C.

$C_{38}H_{60}O_2S$ (581,0)

Ber. C 78,57 H 10,41 S 5,52,

Gef. C 78,49 H 10,54 S 5,93.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2880, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (s) $\nu(\text{Th-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,6$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 6,7 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 (m, 1 H, chol C=CH); 2,8 (t, $J = 8$ Hz, Th-CH₂-CH₂-); 2,5–0,5 (m, chol H, (-CH₂)₅H).

* chol = cholesterol.

5-Heptyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose Blättchen aus Essigsäureethylester; Ausb.: 5,9 g (49% d.Th.); Schmp.: 105 °C; Klp.: 162 °C.

$C_{39}H_{62}O_2S$ (595,0)

Ber. C 78,73 H 10,50 S 5,39,

Gef. C 78,68 H 10,41 S 5,67.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,6$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 6,7 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,4 m, 1 H, chol C-CH; 2,8 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₂-); 2,5-0,5 (m, chol H, $(-\text{CH}_2-)_{6}\text{H}$).

5-Octyl-2-thiophencarbonsäurecholesterylester

Farblose, feine Blättchen aus Essigsäureethylester; Ausb.: 6,6 g (54% d.Th.); Schmp.: 97 °C; Klp.: 154 °C.

$C_{40}H_{64}O_2S$ (609,0)

Ber. C 78,89 H 10,59 S 5,27,

Gef. C 79,05 H 10,72 S 5,33.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2940, 2860$ (st) $\nu(\text{C-H})$; 1700 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1540 (m) $\nu(\text{Th-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,64$ (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-Th-H); 6,78 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 4-Th-H); 5,40 (m, 1 H chol C=CH); 2,83 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, Th-CH₂-CH₂-); 2,5-0,5 (m, chol H, $(-\text{CH}_2-)_{7}\text{H}$).

2,5-Thiophendicarbonsäurebis(4-ethylphenyl)ester

Farblose, feine Kristalle aus Dioxan; Ausb.: 6,6 g (59% d.Th.); Schmp.: 121 °C.

$C_{22}H_{40}O_4S$ (380,5)

Ber. C 69,45 H 5,30 S 8,43,

Gef. C 69,12 H 5,46 S 8,90.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3110$ (s), 3100 (s), 3070 (s), 3040 (s) $\nu(\text{Ar-H})^*$; 2960 (m), 2950 (m), 2870 (m), 2860 (s) $\nu(\text{C-H})$; 1740 (st), 1720 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1530 (st), 1510 (st) $\nu(\text{Ar-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 8,0$ (s, 2 H, Th-H); 7,3 (m, 8 H, B-H)**; 2,7 (q, $J = 8$ Hz, 4 H, B-CH₂-CH₃); 1,3 (t, $J = 8$ Hz, 6 H, -CH₂-CH₃).

4,4'-Bis(5-alkyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyle und 1,4-Bis(5-butyl-2-thienylcarbonyloxy)benzole

Zu dem Carbonsäurechlorid, hergestellt aus 0,03 mol 5-Alkyl-2-thiophencarbonsäure, in 30 ml wasserfreiem Pyridin wurden 0,01 mol Biphenol oder Hydrochinon in 30 ml wasserfreiem Pyridin

unter Eiskühlung und unter mechanischem Rühren zugetropft. Dann wurde wie bei den Cholesteryl-estern aufgearbeitet. Die Ester wurden aus Dioxan und Essigsäureethylester umkristallisiert und teilweise weiter durch Sublimation gereinigt.

4,4'-Bis(thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle (Sublimation); Ausb.: 2,3 g (55% d.Th.); Schmp.: 226 °C.

$C_{22}H_{14}O_4S_2$ (406,5)

Ber. C 65,01 H 3,47 S 15,78,

Gef. C 65,24 H 3,58 S 15,46.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3120$ (s), 3100, 3090, 3080, 3040 (s) $\nu(\text{Ar-H})$; 1720 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1600 (s) $\nu(\text{B-C=C})$; 1520 (m) $\nu(\text{Ar-C=C})$; 850 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 8,0$ (dd, $J_{34} = 4$ Hz, $J_{35} = 1$ Hz, 2 H, 3-Th-H); 7,8 (dd, $J_{45} = 5$ Hz, $J_{35} = 1$ Hz, 2 H, 5-Th-H); 7,7 (m, 4 H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,4 (m, 4 H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 7,2 (dd, $J_{34} = 4$ Hz, $J_{45} = 5$ Hz, 2 H, 4-Th-H).

4,4'-Bis(5-methyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle (Sublimation); Ausb.: 2,2 g (50% d.Th.); Schmp.: 270 °C; Klp.: 298 °C.

$C_{24}H_{18}O_4S_2$ (434,5)

Ber. C 66,34 H 4,18 S 14,76,

Gef. C 66,14 H 4,28 S 15,01.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100, 3080, 3040$ (s) $\nu(\text{Ar-H})$; 2920, 2860 (s) $\nu(\text{C-H})$; 1710 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1600 (m) $\nu(\text{B-C=C})$; 1530 (s) $\nu(\text{Ar-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 7,85$ (d, $J = 4$ Hz, 2 H, 3-Th-H); 7,71 (m, 4 H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,33 (m, 4 H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,94 (d, $J = 4$ Hz, 2 H, 4-Th-H); 2,62 (s, 6 H, Th-CH₃).

4,4'-Bis(5-ethyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle (Sublimation); Ausb.: 2,6 g (55% d.Th.); Schmp.: 220 °C; Klp.: 280 °C.

$C_{26}H_{22}O_4S_2$ (462,6)

Ber. C 67,51 H 4,79 S 13,86,

Gef. C 67,38 H 4,80 S 14,00.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100, 3080, 3040$ (s) $\nu(\text{Ar-H})$; 2970, 2940 (m), 2880, 2860 (s) $\nu(\text{C-H})$; 1710 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1600 (s) $\nu(\text{B-C=C})$; 1630 (s) $\nu(\text{Ar-C=C})$; 800 (m) $\delta(\text{Th-H})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta(\text{ppm}) = 7,84$ (d, $J = 4$ Hz, 2 H, 3-Th-H); 7,68 (m, 4 H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,30 (m, 4 H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,94 (d, $J = 4$ Hz, 2 H, 4-Th-H); 2,96 (q, $J = 8$ Hz, 4 H, -CH₂-CH₃); 1,38 (t, $J = 8$ Hz, 6 H, -CH₂-CH₃).

* Ar = Aryl;

** B = Benzol-System.

4,4'-Bis(5-propyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose Blättchen aus Essigsäureethylester; Ausb.: 2,6 g (52% d.Th.); Schmp.: 195 °C; Klp.: 269 °C.

C₂₈H₂₆O₄S₂ (490,6)

Ber. C 68,55 H 5,34 S 13,07,

Gef. C 68,78 H 5,47 S 13,26.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100, 3080, 3040 ν (Ar-H); 2960, 2930, 2880 (m) ν (C-H); 1710 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Ar-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 7,85 (d, J = 4 Hz, 2H, 3-Th-H); 7,61 (m, 4H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,29 (m, 4H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,89 (d, J = 4 Hz, 2H, 4-Th-H); 2,88 (t, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 1,77 (sext, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-CH₃); 1,00 (t, J = 8 Hz, 6H, -CH₂-CH₃).

4,4'-Bis(5-butyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 2,9 g (56% d.Th.); Schmp.: 170 °C; Klp.: 232 °C.

C₃₀H₃₀O₄S₂ (518,7)

Ber. C 69,47 H 5,83 S 12,36,

Gef. C 69,30 H 5,86 S 12,48.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100, 3070, 3040 (s) ν (Ar-H); 2960, 2920 (st), 2870, 2860 (m) ν (C-H); 1710 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Ar-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 7,84 (d, J = 4 Hz, 2H, 3-Th-H); 7,68 (m, 4H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,30 (m, 4H, 3-B-H, 3'-B-H, 5'-B-H); 6,92 (d, J = 4 Hz, 2H, 4-Th-H); 2,92 (t, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 1,74 (quint, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 1,44 (m, 4H, -CH₂-CH₂-CH₃); 0,98 (t, J = 8 Hz, 6H, -CH₂-CH₃).

4,4'-Bis(5-pentyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 3,0 g (54% d.Th.); Schmp.: 153 °C; Klp.: 226 °C.

C₃₂H₃₄O₄S₂ (546,8)

Ber. C 70,30 H 6,27 S 11,73,

Gef. C 70,40 H 6,28 S 11,52.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100, 3080, 3040 (s) ν (Ar-H); 2960, 2920, 2880, 2860 (st) ν (C-H); 1710 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Ar-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 7,84 (d, J = 4 Hz, 2H, 3-Th-H); 7,67 (m, 4H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,30 (m, 4H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,92 (d, J = 4 Hz, 2H, 4-Th-H); 2,92 (t, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 1,75 (quint, J =

8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-CH₂-); 1,38 (m, 8H, (-CH₂-)₂); 0,93 (t, J = 8 Hz, 6H, -CH₂-CH₃).

4,4'-Bis(5-hexyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose, feine Kristalle aus Essigsäureethylester; Ausb.: 3,1 g (53% d.Th.); Schmp.: 170 °C; Klp.: 210 °C.

C₃₄H₃₈O₄S₂ (574,8)

Ber. C 71,05 H 6,66 S 11,16,

Gef. C 71,18 H 6,61 S 11,55.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100, 3080, 3030 (s) ν (Ar-C-H); 2960 (m), 2930 (st), 2860 (m) ν (C-H); 1710 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Ar-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 7,8 (d, J = 4 Hz, 2H, 3-Th-H); 7,7 (m, 4H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,3 (m, 4H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,9 (d, J = 4 Hz, 2H, 4-Th-H); 2,9 (t, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 2,0-0,5 (m, 22H, (-CH₂-)₅H).

4,4'-Bis(5-heptyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose Blättchen aus Essigsäureethylester; Ausb.: 3,1 g (50% d.Th.); Schmp.: 185 °C; Klp.: 203 °C.

C₃₆H₄₂O₄S₂ (602,9)

Ber. C 71,73 H 7,02 S 10,64,

Gef. C 71,68 H 7,19 S 10,73.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3100, 3080, 3040 (s) ν (Ar-H); 2960, 2920, 2860 (st) ν (C-H); 1710 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Th-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 7,8 (d, J = 4 Hz, 2H, 3-Th-H); 7,7 (m, 4H, 2-B-H, 2'-B-H, 6-B-H, 6'-B-H); 7,3 (m, 4H, 3-B-H, 3'-B-H, 5-B-H, 5'-B-H); 6,9 (d, J = 4 Hz, 2H, 4-Th-H); 2,9 (t, J = 8 Hz, 4H, Th-CH₂-CH₂-); 2,0-0,5 (m, 26H, (-CH₂-)₆H).

4,4'-Bis(5-octyl-2-thienylcarbonyloxy)biphenyl

Farblose Blättchen aus Essigsäureethylester; Ausb.: 3,4 g (53% d.Th.); Schmp.: 178 °C; Klp.: 189 °C.

C₃₈H₄₆O₄S₂ (630,9)

Ber. C 72,34 H 7,35 S 10,16,

Gef. C 72,10 H 7,37 S 10,47.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3080, 3060, 3020 (s) ν (Ar-H); 2930, 2900, 2830 (st) ν (C-H); 1700 (st) ν (C=O); 1600 (s) ν (B-C=C); 1530 (s) ν (Ar-C=C); 800 (m) δ (Th-H).

1,4-Bis(5-butyl-2-thienylcarbonyloxy)benzol

Farblose Nadeln aus Essigsäureethylester; Ausb.: 2,5 g (57% d.Th.); Schmp.: 124 °C.

$C_{24}H_{26}O_4S_2$ (442,6)

Ber. C 65,13 H 5,9 S 14,49,

Gef. C 65,22 H 6,06 S 14,33.

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3100, 3080, 3050$ (s) $\nu(\text{Ar-H})$;2960, 2950, 2930, 2870, 2860 (m) $\nu(\text{C-H})$; 1710 (st) $\nu(\text{C=O})$; 1530 (s) $\nu(\text{Ar-C=C})$; 820 (m) $\delta(\text{Th-H})$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 7,8$ (d, $J = 4$ Hz, 2H, 3-Th-H); 7,2 (m, 4H, B-H); 6,8 (d, $J = 4$ Hz, 2H, 4-Th-H); 2,8 (t, $J = 8$ Hz, 4H, Th- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 1,8 bis 0,6 (m, 14H, $(-\text{CH}_2\text{-})_3\text{H}$).

-
- [1] J. A. Nash und G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **25**, 299 (1974).
[2] I. A. Sagitdinov und H. Schubert, *J. Org. Chem. USSR* **14**, 988 (1978).
[3] I. Sagitdinov und H. Schubert, *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 476 (1979).
[4] L. A. Karamyshera, E. I. Korhev und V. V. Titov, *Zh. Organishesha Khim.* **12**, 1508 (1976).
[5] C. Wiegand, *Z. Naturforsch.* **4b**, 249 (1949).
[6] M. Dewar und R. S. Goldberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2711 (1970).
[7] H. D. Hartough, *Thiophene and Its Derivatives*, Intersciences Publishers Inc., New York 1952.
[8] *Handbook of Chemistry and Physics*, 59. Edition, CRC Press USA, 1978–1979.
[9] D. Demus, H. Demus und H. Zashke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1974.
[10] M. Dewar und R. M. Riddle, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6658 (1975).
[11] G. A. Sim, J. Robertson und T. H. Goodwin, *Acta Crystallogr.* **8**, 157 (1955).
[12] M. Nardelli, G. Fava und G. Giraldi, *Acta Crystallogr.* **15**, 737 (1962).