CHIMIA 40 (1986) Nr. 1 (Januar)

Discogene Monothioscyllitol-Derivate**

Bernd Kohne, Klaus Praefcke* und Werner Stephan

Abstract: Two derivatives (**3** and **4**) of the hitherto unknown 1-deoxy-1-mercapto-*scyllo*-inositol (monothioscyllitol), a sulfur analogue of the naturally occurring *scyllo*-inositol, have been prepared by nucleophilic substitution reaction from a hexaester of *myo*-inositol (**2**). They are the first thermotropic discotic liquid crystalline compounds with an alicyclic saturated «core» and a *non*-centrosymmetric structure exhibiting strong dipole moments in benzene solution and wide mesophase ranges.

Von den neun stereoisomeren Inositolen (Inositen, Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexolen)[1] sind nur sehr wenige Thiol-Analoga oder Derivate davon hergestellt worden[2,3], obgleich Vorstellungen über ihre mögliche vielseitige naturwissenschaftliche Bedeutung schon seit langem bekannt sind[2].

Nachdem wir vor kurzem aus dem natürlich vorkommenden, nun durch verbesserte chemische Synthese aus *myo*-Inositol (**1**) zugänglichen *scyllo*-Inositol[4] eine homologe Reihe zentrosymmetrischer Hexaester synthetisierten[5], die als erste discotische Flüssigkristalle mit alicyclischem gesättigtem «Kern» starkes Interesse finden[6,7], ist es uns inzwischen gelungen (Schema (1)), zwei ebenfalls discogene, jedoch *nicht*-zentrosymmetrische Derivate **3** und **4** des bisher unbekannten 1-Desoxy-1-mercapto-*scyllo*-Inositols (Monothioscyllitols, $C_6H_{12}O_5S$) zu erhalten.

Das in zweistufiger Synthese aus **1** herstellbare *myo*-Inositolderivat **2**[8] ergibt[9] durch Reaktion mit dem Natriumsalz des Phenylmethanthiols und Veresterung mit Hexansäurechlorid das *S*-Benzyl-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-Derivat **3** des *scyllo*-Monothioinositols (Monothioscyllitols), welches mit *m*-Chlorperbenzoesäure leicht zum Sulfon **4** oxidierbar ist[10].

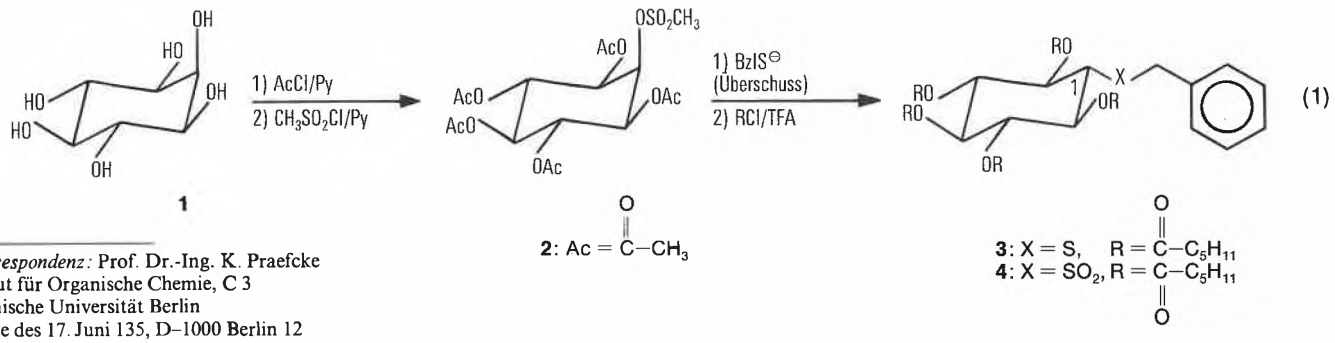
Für die äquatoriale Anordnung der sechs Lateralfunktionen in diesen neuen Verbindungen **3** und **4** sprechen deren ^{1}H-NMR-Spektren[11] und Mesogenität (Phasenumwandlungsdaten mit Erläuterungen in Tabelle 1).

Vorläufige mikroskopische Beobachtungen von **3** und **4** zwischen gekreuzten Polarisatoren deuten wie bei den *scyllo*-Inositol-hexaestern langkettiger Carbonsäuren[5] auf eine thermotrope, columnare discotische Phase hin. Fig. 1 zeigt je eine Photographie der fächerförmigen Texturen dieser hochviskosen Mesophasen beider Schwefelverbindungen **3** und **4**. Die beim Abkühlen der Schmelze des Thioethers **3** bei 156.1 °C (ΔH = 7.0 kJ/mol) auftretende Mesophase kristallisiert nicht bis −50 °C; beim zweiten Aufheizen derselben Probe liegt deren Klärpunkt bei 158.0 °C und deren Übergang I→D bei 155.7 °C (ΔH = 6.6 kJ/mol für jede dieser beiden Phasenumwandlungen). Dagegen zeigt das Sulfon **4** wegen thermischer Zersetzung nur beim *ersten* schnellen Aufheizen die in Tabelle 1 angegebenen Klärdaten.

Gegenüber herkömmlichen zentrosymmetrischen Discogenen weisen **3** und **4** von $\mu = 0$ abweichende permanente Dipolmomente (siehe Tabelle 1) auf, die sich je nach Wahl der Art und/oder Funktionalisierung des Nucleophils in der Substitutionsreaktion **2**→**3** sehr einfach und beliebig variieren lassen sollten, wodurch künftig eine breite Palette *nicht*-zentrosymmetrischer, polarer Discogene mit Cyclohexan als «Kern» zu erwarten ist.

Durch diese Neuerung könnten sich auch interessante anwendungstechnische Perspektiven für solche Discogene entwickeln. Die Möglichkeit der Orientierbarkeit dieser neuen Flüssigkristalle wird zur Zeit untersucht.

Die wenigen erst kürzlich bekannt gewordenen *nicht*-zentrosymmetrischen, dis-



* *Korrespondenz:* Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke
Institut für Organische Chemie, C 3
Technische Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135, D–1000 Berlin 12

** 29. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Firma E. Merck (Darmstadt) und der Technischen Universität Berlin unterstützt. Frau Dr. H. Juds in unserem Institut danken wir für die Bestimmungen der Dipolmomente, den Herren Dr. E. Poetsch und Dr. B. Scheuble, Firma E. Merck (Darmstadt), für Diskussionen und für die DSC-Daten der Verbindungen **3** und **4** in Tabelle 1, sowie Frl. C. Hänsel für präparative Mitarbeit. – 28. Mitteilung: B. Kohne, K. Praefcke, R. Shabana Omar, F. Frolow, *Z. Naturforsch. B41* (1986), im Druck.

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [a] und -enthalpien (ΔH) [b] sowie Dipolmomente (μ) [c] der Monothioscyllitol-Derivate **3** und **4**. Phasenübergänge kristallin→discotisch (K→D) und discotisch→isotrop (D→I).

Verbindung	Schmelzpunkt [°C] (K→D)	Klärpunkt [°C] (D→I)	stabiler Mesophasenbereich ΔT [°C]	ΔH [kJ/mol] K→D	D→I	μ[D]
3	[d] ca. 70 (70.7)	157.8 (158.9)	112.3 (88.2)	18.9	7.7	2.18
4	[e] 95.5 (96.0)	[f] 188.9 (198.2)	93.4 (102.2)	25.0	13.4	3.43

[a] Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 und aufheizend mittels D.S.C. DuPont 1090 (Werte in Klammern). [b] D.S.C. DuPont 1090. [c] Bestimmung in Benzol (20°C) nach dem LeFèvre-Verfahren[12]. [d] Der Schmelzpunkt ist im Mikroskop nicht eindeutig zu bestimmen; die Probe geht beim Erwärmen langsam zunächst ohne signifikante Änderung des Texturbildes in die hochviskose D-Phase über bzw. lässt sich beim Pressen mit einer Nadel schon bei tieferer als der hier angegebenen Temperatur in die D-Phase umwandeln. [e] Zusätzlich wird eine K→K-Umwandlung bei 63°C (61.0°C mit ΔH = 9.3 kJ/mol) gefunden. [f] Das Sulfon beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen.

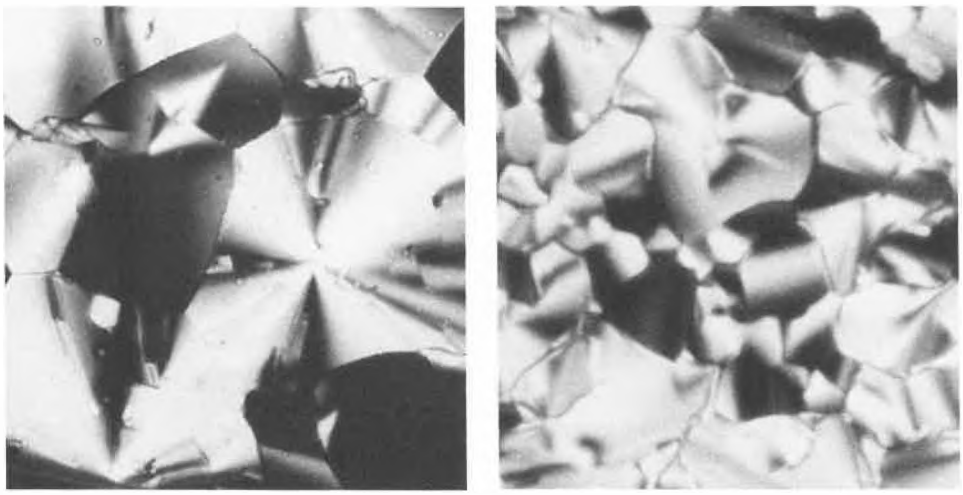


Fig. 1. Texturphotographien des Thioethers **3** *(links) bei 150°C und des Sulfons* **4** *(rechts) bei 70°C; beide unter Abkühlung der Präparationen aufgenommen (ca. 100fache Vergrösserung am Mikroskop, Photoautomat Wild MPS 51, vgl. betreffenden Teil in Fussnote [a] der Tabelle 1).*

cogenen Verbindungen[13–15] haben alle einen aromatischen «Kern» und zumeist den Nachteil schlechten synthetischen Zugangs; unter ihnen befindet sich auch der bisher einzige polare Vertreter[15] dieses Flüssigkristalltyps, mit einem geschätzten permanenten elektrischen Dipolmoment von 7 D[15a].

Eingegangen am 18. Dezember 1985 [FC 47]

[1] T. Posternak: *Les Cyclitols*, Hermann, Paris (1962).
[2] G.E. McCasland, S. Furuta, A. Furst, L.F. Johnson, J.N. Shoolery, *J. Org. Chem. 28* (1963) 456; vgl. *Chem. Eng. News 40* (1962) 51; G.E. McCasland, S. Furuta, A. Furst, *J. Org. Chem. 29* (1964) 724.
[3] R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem. 85* (1973) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12* (1973) 993. – Bezüglich einiger Diaminomonothiol-Derivate siehe R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber. 115* (1982) 946.
[4] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 866.
[5] B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem. 96* (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 82; *Chem. Ztg. 109* (1985) 121; B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B41* (1986), im Druck.
[6] Ger. Offen. DE 3332955, E. Merck Patent GmbH, Erfinder: K. Praefcke, B. Kohne, W. Poules, R. Eidenschink, B. Scheuble, *Chem. Abstr. 103* (1985) 160215 x.
[7] Flüssigkristall-Polymersynthesen mit diesen *scyllo*-Inositol-hexaestern sowie Röntgenbeugungs- bzw. ^{2}H-NMR-Untersuchungen ihrer Mesophasen[5] haben wir in Zusammenarbeit mit H. Ringsdorf et al. (Mainz), mit H. Stegemeyer et al. (Paderborn) bzw. mit Z. Luz et al. (Rehovot) begonnen.
[8] Vgl. T. Suami, F.W. Lichtenthaler, S. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 39* (1966) 170. – Ausbeute von **2** aus **1** über dessen Pentaacetat nach zwei Stufen 55%; *m.p.* 192°C (Lit.: 190–192°C).
[9] 2.34 g (5 mmol) **2** wurden mit dem Natriumsalz von Phenylmethanthiol (aus 6 mL $PhCH_2SH$ und 1.5 g NaH) während 16 h unter Luftausschluss bei 50°C in Dimethylformamid umgesetzt. Nach Giessen auf Eis, Ansäuern mit 2 N Salzsäure, Extraktion mit Chloroform, Eindampfen der wässrigen Phase in Vakuum und Trocknen des Rückstands bei 0.1 Torr wurden 5 g (37 mmol) Hexansäurechlorid und 20 mL Trifluoressigsäure zugegeben und das Gemisch unter Rühren 15 h auf 70°C erhitzt. Übliche Aufarbeitung, Säulenchromatographie an Silicagel mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester (15:1) als Laufmittel und Umkristallisation aus Ethanol lieferte 310 mg (8%) *S*-Benzyl-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-*scyllo*-monothioinositol (**3**, $C_{43}H_{68}O_{10}S$); Schmelz- und Klärdaten siehe Tabelle 1.
[10] 590 mg (0.76 mmol) **3** wurden mit 262 mg (1.5 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 mL wasserfreiem Chloroform während 17 h unter Rückfluss umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung, Säulenchromatographie an Silicagel mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester (10:1) als Laufmittel und Umkristallisation aus Ethanol isolierten wir 310 mg (50%) *S*-Benzyl-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-*scyllo*-monothioinositol-*S,S*-dioxid (**4**, $C_{43}H_{68}O_{12}S$); Schmelz- und Klärdaten siehe Tabelle 1.
[11] Beide Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und die Strukturen bestätigende ^{1}H- und ^{13}C-NMR-, IR- sowie Massenspektren.
[12] R.J.W. LeFèvre, *Trans. Faraday Soc. 46* (1950) 1. – Bestimmung der Brechungsindices bzw. DK-Werte mit einem Abbé-Refraktometer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, bzw. mit einem Dipolmeter DM 01 der Wissenschaftlich Technischen Werkstätten, Weilheim.
[13] Triphenylenderivate: N.H. Tinh, M.C. Bernaud, G. Sigaud, C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 65* (1981) 307; W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun. 4* (1983) 807; W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, Bericht auf der 15. Freiburger Arbeitstagung «Flüssigkristalle» vom 27. bis 29. März 1985 im Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg i. Br.
[14] Naphthalinderivate: D.M. Kok, H. Wynberg, W.H. de Jeu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 129* (1985) 53.
[15] Phthalocyaninderivate: a) C. Piechocki, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 259; b) D. Guillon, P. Weber, A. Skoulios, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 130* (1985) 223.

Chemical Abstracts Service announces a New Service: CAS BioTech Updates

Chemical Abstracts Service announces a new series of current-awareness bulletins for researchers, librarians, and marketing managers in the biotechnology industry. Called *CAS BioTech Updates*, the printed bulletins will be issued by subscription every other week starting in January.

CAS BioTech Updates includes abstracts from *Chemical Abstracts* and business information related to biotechnology processes, people in the industry, government activities, production, and pricing internationally. Each issue is divided into four sections: patents, papers, books and reviews, and BioTech Industry Notes. Each issue also contains keyword and author indexes.

Four separate topics are offered in the series by subscription: Biosensors, Environmental Biotechnology, Genetic Engineering, and Pharmaceutical Applications. The cost of a one-year subscription to a topic is $195 for 26 issues. Subscriptions ordered before March 31, 1986 cost only $150 per topic. For more information contact:

► CAS Customer Services, 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210 (USA), or call (800) 848-6538.