



und gemäss Kalottenmodellen nur um 2.4 Å (knapp zwei Methylengruppen) längere Hexylthiogruppe im Monothioscyllitol-ether **4** zu thermomesomorphem Verhalten!

Polarisationsmikroskopie bzw. Thermoanalyse des Ethers **4** zeigen unter Aufheizen bei 79–81°C bzw. bei 78°C zwar zunächst nur einen normalen Schmelzvorgang der festen in die flüssige Phase an (K→I, siehe Tabelle 1), unter Abkühlung (1K/min) der isotropen Flüssigkeit auf 68.9°C im Mikroskop wird jedoch die Bildung einer monotropen discotischen Mesophase beobachtet. Die Texturen dieser Mesophase (Fig. 1, Bild 1) sprechen für eine  $D_{ho}$ -Phase, analog denen anderer Scyllitol-derivate<sup>[10, 12, 13]</sup>. Thermoanalytisch ist dieser Vorgang nicht zu verfolgen, da die unterkühlte Schmelze im gleichen Temperaturbereich durchkristallisiert. Deshalb kann in Tabelle 1 über die Umwandlungsenthalpie des Übergangs  $D_{ho}$ →I keine Angabe gemacht werden.

Monotrop-thermomesomorph ist nach den vorliegenden Befunden auch der Bis(monothioscyllitol)ether **5**, das erste Doppeldiscogen mit zwei je fünf äquatoriale (Benzyl)ethergruppen aufweisenden, gesättigt alicyclischen «Kernen», die hier durch eine mittels «Kern»-Substitutionen eingeführte, e/e-fixierte, nur zehn linear verknüpfte Kohlenstoffatome enthaltende Thioalkylthio-Brücke verbunden sind. Im Unterschied hierzu hat das durch Veresterung von Hexahydroxybenzol mit Heptansäure und Eicosandisäure (ohne Ausbeuteangabe) erhaltene und zwei Benzol-«Kerne» besitzende Doppeldiscogen eine Kette aus zwanzig Kohlenstoffatomen als Brücke; ein homologes Derivat in dieser aromatischen Reihe mit nur zehn Brückengliedern ist dagegen nicht mehr flüssigkristallin<sup>[7]</sup>. Wie schon bei «einkernigen» Discogenen<sup>[10]</sup> erweist sich also Cyclohexan dem Benzol als «Kern» offenbar auch bei geminalen discotischen Flüssigkristallen überlegen.

Der Bisthioether **5** zeigt im Mikroskop sowie bei der Thermoanalyse zunächst einen Schmelzpunkt um 150°C. Beim langsamen Abkühlen (1 K/min) der isotropen Schmelze bilden sich ab ungefähr 127°C spontan Zonen mit kreisrundem (Typ A genannt) und verzerrt sechseckigem oder geradlinig begrenztem (Typ B genannt) Umriß. Während die Bereiche des Typs A sowohl optisch doppelbrechend als auch isotrop (pseudoisotrop?) auftreten können – das Drehen des Präparats zwischen gekreuzten Polarisatoren hat bei diesen isotropen Zonen keine periodische Helligkeits- bzw. Farbänderung zur Folge –, wird bei den Zonen niedrigerer Symmetrie (Typ B) stets starke Doppelbrechung beobachtet (Fig. 1, Bild 2). Weitere Abkühlung führt zur Bildung stark doppelbrechender, vorwiegend schmetterlingsförmiger (aus Typ B) neben optisch isotropen bzw. nur schwach doppelbrechenden, runden bzw. blütenförmigen Zonen (aus Typ A; vgl. Fig. 1, Bild 2 und 3). Beim erneuten

Aufheizen der Probe verschwinden die zuvor beschriebenen Texturbilder vollständig bis 130.8°C. Bei DSC-Messungen wird für den Abkühlungsvorgang ein Peak bei 121°C mit einer Umwandlungsenthalpie von –11.1 kJ/mol registriert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen<sup>[a, b]</sup> und -enthalpien<sup>[b]</sup> des Monothioscyllitol-Discogens **4** und des -Doppeldiscogens **5**.

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]		Klärpunkt <sup>[c]</sup> [°C]	
	[a]	[b]	[a]	[b]
<b>4</b>	79–81		68.9 <sup>[c]</sup>	
		78 (27.6)		– <sup>[d]</sup>
<b>5</b>	151–155		127.1 <sup>[c]</sup>	
		149 (70.3)		121 (–11.1) <sup>[e]</sup>

<sup>[a]</sup>Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 (Heiz- und Kühlgeschwindigkeit 1 K/min). <sup>[b]</sup>DSC-Gerät Perkin-Elmer DSC 2 (Heiz- und Kühlgeschwindigkeit 5 K/min); Umwandlungsenthalpien [kJ/mol] in Klammern (). <sup>[c]</sup>Monotrope Umwandlungen in discotische Phasen; diese unter Abkühlung mikroskopisch gefundenen Temperaturen geben jeweils den Beginn der Mesophasenbildung an. **4**: Monotrope Umwandlung isotrop-discotisch, hexagonal geordnet (I→ $D_{ho}$ ). **5**: Monotrope Umwandlung der isotropen Phase in eine uns unbekannte Mesophase. <sup>[d]</sup>Die Umwandlungsenthalpie für diesen monotropen Übergang I→ $D_{ho}$  ist für **4** nicht bestimmbar, da die Mesophasenbildung von der beginnenden Kristallisation überlagert wird, so daß nur eine Gesamtumwandlungsenthalpie von –24.3 kJ/mol bei 66°C erhalten wird. <sup>[e]</sup>Diese Werte sind unter Abkühlung ermittelt worden. Die Probe ist bis 50°C ohne Kristallisation unterkühlbar.

In Anwesenheit von Kristallkeimen kristallisiert gelegentlich die feste Phase (*m.p.* ≈ 150°C) aus der monotropen Phase sehr langsam in feinen, konzentrisch gebündelten Nadeln aus. Bei sehr schneller Abkühlung (≈ 100 K/min) der isotropen Flüssigkeit auf Raumtemperatur bildet die monotrope Phase eine über längere Zeit stabile Mosaiktextur aus, während so abgekühlte, sehr dünne und unbedeckte Substanzschichten dendritisches Wachstum zeigen. Beim Pressen des Deckglases von Präparaten mit einer Nadel erweist sich die bei 127°C (abkühlend) gebildete Phase als hochviskos. Die beschriebenen Texturzonen zerfließen unter dem Druck zu Bereichen mit Bänderstruktur.

Unseres Erachtens deuten dieses für Kristallbildungen untypische Texturbild, die geringe Unterkühlbarkeit dieser Phase (maximal 4°C) und die niedrige Umwandlungsenthalpie von –11.1 kJ/mol bei deren Bildung aus der isotropen Flüssigkeit auf die Existenz einer hochviskosen Mesophase beim Bisthioether **5** hin, bei der es sich um einen neuen Typ handeln könnte.

Durch Synthese ausgewählter Doppeldiscogene mit vorteilhafter Länge<sup>[7]</sup> und Gestalt der Lateralfunktionen und/oder der die vornehmlich gesättigt alicyclischen «Kerne» verknüpfenden Brücken sollten sich die flüssigkristallinen Eigenschaften verbessern lassen.

#### Experimentelles

2-O-Mesyl-1,3,4,5,6-penta-O-benzyl-myoinositol (**2**): 8.81 g (14 mmol) 1,3,4,5,6-Penta-O-benzyl-myoinosi-

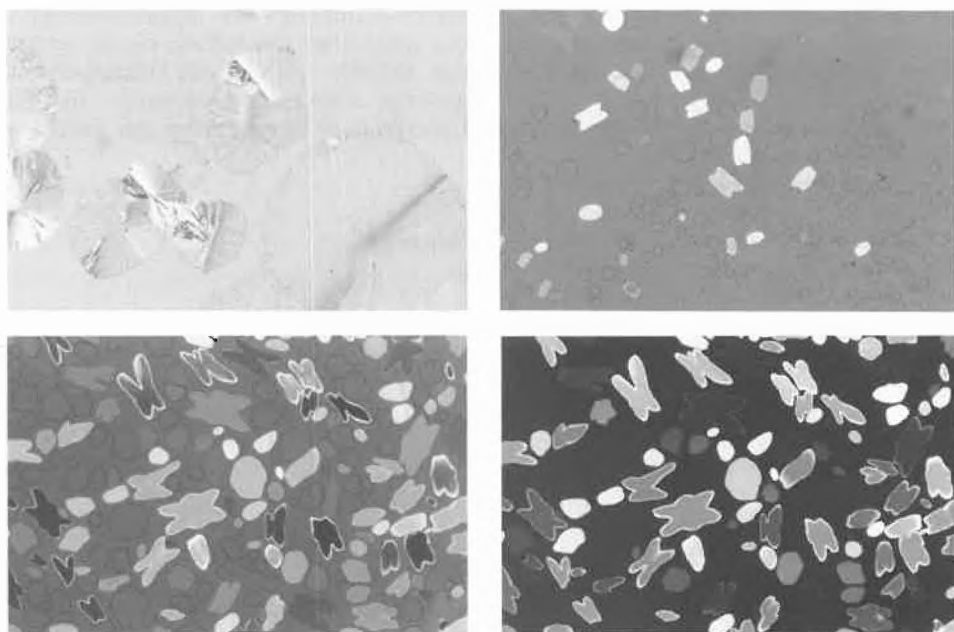


Fig. 1. Texturphotographien der Thioscyllitol-ether **4** (Bild 1) und **5** (Bild 2–4) [32fache Vergrößerungen in der Kamera, gekreuzte Polarisatoren, Photoautomat Wild MPS 51, vgl. betreffenden Teil in Fussnote<sup>[a]</sup> der Tabelle 1]. Von links oben nach rechts unten: 1) Monotrope  $D_{ho}$ -Phase, abkühlend (1 K/min) aus der isotropen Schmelze bei 67°C, im circular polarisierten Licht; 2) monotrope, uns unbekannte Mesophase, abkühlend (1 K/min) aus der isotropen Schmelze bei 126.3°C, im circular polarisierten Licht; 3) wie 2), jedoch bei 122°C; 4) wie 3), jedoch nur zwischen gekreuzten Polarisatoren.

tol<sup>[9]</sup> wurden in 60 mL Pyridin unter Rühren bei Raumtemperatur mit 3.2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid umgesetzt. Nach 2 d bei Raumtemperatur, Zugabe von 200 mL Eiswasser und Umkristallisation des ausgefallenen Feststoffes aus Ethanol betrug die Ausbeute 9.75 g (98%), *m.p.* 115–117°C. – <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400): Cyclohexanprotonen  $\delta = 5.34$  (t,  $J \approx 2.5$  Hz, 2-H), 3.88 (dd,  $J \approx$  je 10 Hz, 4-H und 6-H), 3.48 (t,  $J \approx 10$  Hz, 5-H), 3.45 (dd,  $J \approx 2.5, 10$  Hz, 1-H und 3-H); Benzyl- und Methylprotonen  $\delta =$  je ca. 4.88, 4.79 (ABq,  $J \approx 11$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O an C-4 und C-6), 4.86 (s, CH<sub>2</sub>O an C-5), je ca. 4.78, 4.61 (ABq,  $J \approx 11.5$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O an C-1 und C-3), 3.01 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*Synthese der scyllo-Monothio(seleno)inositol-hexaether:* Umsetzungen von **2** mit Natriumsalz des Phenylmethanthiols, -selenols oder Hexanthiols in wasserfreiem DMF unter Rühren und N<sub>2</sub>-Schutz während 19–48 h bei 50–100°C ergeben nach Gießen auf Eis (**3a** fällt hierbei vollständig aus und wird nach Waschen mit Methanol aus Ethanol umkristallisiert), Extraktion der angesäuerten Gemische im Falle von **3b** und **4** mit Trichlormethan etc., Säulenchromatographie an 300 mL Silicagel unter Elution mit Petrolether(30–70°C)/Essigsäureethylester (15:1 bzw. 10:1) und Umkristallisation aus Ethanol die Produkte **3b** und **4**.

*S-Benzyl-penta-O-benzyl-monothioscyllitol (3a):* Ausbeute 320 mg (43%); aus 709 mg (1 mmol) **2** in 10 mL DMF, 100°C, 19 h, *m.p.* 149.5–150°C. – <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400): Cyclohexanprotonen  $\delta = 3.38$ –3.47, 3.50–3.59 (2 m, 2-H bis 6-H, 5 H), 2.78 (t,  $J \approx 11$  Hz, 1-H); Benzylprotonen  $\delta =$  je 4.91, 4.99 (ABq,  $J \approx 10$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O), 4.84–4.90 (m, 3 CH<sub>2</sub>O), 3.97 (s, CH<sub>2</sub>S).

*Se-Benzyl-penta-O-benzyl-monoselenoscyllitol (3b):* Ausbeute 400 mg (51%); aus 709 mg (1 mmol) **2** in 10 mL DMF, 50°C, 48 h, *m.p.* 131–134°C. – <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400): Cyclohexanprotonen  $\delta = 3.44$ –3.58 (2 m, 2-H bis 6-H, 5 H) 2.94 (t,  $J \approx 11$  Hz, 1-H); Benzylprotonen  $\delta =$  je ca. 4.90, 4.94 (ABq,  $J \approx 11$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O), je ca. 4.88, 4.90 (ABq,  $J \approx 11$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O), 4.88 (s, CH<sub>2</sub>O an C-4), 3.99 (s, CH<sub>2</sub>Se).

*S-Hexyl-penta-O-benzyl-monothioscyllitol (4):* Ausbeute 1.63 g (45%); aus 3.55 g (5 mmol) **2** in 50 mL DMF, 100°C, 20 h, Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1. – <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400): Cyclohexanprotonen  $\delta = 3.33$ –3.42, 3.50–3.59 (2 m, 2-H bis 6-H, 5 H), 2.69 (t,  $J \approx 11$  Hz, 1-H); Benzyl- und S-Alkylprotonen  $\delta =$  je ca. 4.89, 5.00 (ABq,  $J \approx 10$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>O), 4.85–4.92 (m, 3 CH<sub>2</sub>O), 2.74 (t,  $J \approx 7$  Hz, CH<sub>2</sub>S), 1.53–1.63 und 1.15–1.32 (2 m, 4 CH<sub>2</sub>), 0.85 (t,  $J \approx 7$  Hz, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 270):  $\delta = 14.02$  (CH<sub>3</sub>), 22.52, 28.66, 29.98 und 31.41 (4 CH<sub>2</sub>), 34.27 (SCH<sub>2</sub>), 53.23, 75.82, 75.89 und 76.42 (in der Reihenfolge C-1, C-3/C-5, C-4 bzw. C-2/C-6 in den Intensitäten 1:2:1:2), 82.33, 82.53 und 85.01 (5 CH<sub>2</sub>O in der Reihenfolge an C-3/C-5, C-4 bzw. C-2/C-6 in den Intensitäten 2:1:2). – MS-Teilspektrum: *m/z* 730 (*M*<sup>+</sup>, << 1%), 624 (*M* – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, 16), 533 (624 – 91, 56), 181 (22), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 100).

*S,S'-Decamethylen-bis(penta-O-benzyl-monothioscyllitol) (5):* 2.84 g (4 mmol) **2** wurden mit 550 mg (2.2 mmol) Dinatrium-decandithiolat in 10 mL wasserfreiem DMEU 4 d bei 100°C gerührt; die Umsetzung erfolgt offensichtlich sehr langsam. Nach Abdampfen des Solvens im Ölpumpenvakuum, Lösen des Rückstands in Trichlormethan, Ansäuern, Waschen mit gesättigten Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen, Säulenchromatographie an 150 mL Silicagel unter Elution mit CHCl<sub>3</sub> sowie Umkristallisationen aus Essigsäureethylester wurden zwischen 50 mg (2%) und 200 mg (7%) **5** erhalten, Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1. – <sup>1</sup>H-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker WM 400): Cyclohexanprotonen  $\delta = 3.49$ –3.59, 3.32–3.42 (2 m, 2-, 2'-H bis 6-, 6'-H), 2.69 (t,  $J \approx 11$  Hz, 1-, 1'-H); Benzyl- und S-Alkylprotonen  $\delta =$  je ca. je 4.89, 5.00 (ABq,  $J \approx 10$  Hz) sowie 4.84–4.91 (m) für sämtliche CH<sub>2</sub>O-Protonen, 2.73 (t,  $J \approx 7$  Hz, SCH<sub>2</sub> und S'CH<sub>2</sub>), 1.50–1.64, 1.13–1.35 (2 m) restliche CH<sub>2</sub>. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (CDCl<sub>3</sub>, Bruker AM 270):  $\delta = 29.04, 29.27, 29.52$  und 30.05 (4 CH<sub>2</sub>), 34.28 (S-, S'CH<sub>2</sub>), 53.26, 75.83, 75.90 und 76.43 (in der Reihenfolge C-1, -1', C-3, -3'/C-5, -5', C-4, -4' bzw. C-2, -2'/C-6, -6' in den Intensitäten 1:2:1:2), 82.35, 82.55 und 85.03 (10 CH<sub>2</sub>O in der Reihenfolge an C-3, -3'/C-5, -5', C-4, -4' bzw. C-2, -2'/C-6, -6' in den Intensitäten 2:1:2). – MS-Teilspektrum

( $\geq m/z$  1000, DCI-Technik, Isobutan): *m/z* 1430 (*M*<sup>+</sup>, 37%), 1323 (*M* – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, 75), 1217 (1323 – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, 63), 1111 (1217 – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, 100), 1005 (1111 – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, 62).

Eingegangen am 4. August 1986 [FC 82]

- [1] Vgl. A.C. Griffin, S.J. Havens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 49 (1979) 239; E.T. Samulski, D.B. DuPre, *Adv. Liq. Cryst.* 4 (1979) 121; «Liquid Crystal Polymers», I–III, in *Adv. Polym. Sci.* 59–61 (1984); R. W. Lenz, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1537, mit Zitaten der drei ersten Mitteilungen in diesem Gebiet; sowie loc. cit.<sup>[2–5]</sup>
- [2] M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1009.
- [3] W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367.
- [4] G. Wenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 577.
- [5] O. Herrmann-Schönherr, J.H. Wendorf, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 97.
- [6] A.C. Griffin, T.R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4957; A.C. Griffin, E.T. Samulski, *ibid.* 107 (1985) 2975.
- [7] C.P. Lillya, Y.L.N. Murthy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 2 (1985) 121.
- [8] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, *Chimia* 40 (1986) 14. – Fehlerkorrektur: Der hier S-Benzyl-2,3,4,5,6-penta-O-hexanoyl-monothioscyllitol (3, C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>10</sub>S) irrtümlich mit 112.3 (88.2)°C zugeschriebene Mesophasenbereich  $\Delta T$  beträgt korrekt 87.8 (88.2)°C.
- [9] S.J. Angyal, M.E. Tate, *J. Chem. Soc.* (1965) 6949; W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3652.
- [10] B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 82; *Chem. Zig.* 109 (1985) 121.
- [11] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 981.
- [12] B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1036.
- [13] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Marquardt, *Chimia* 40 (1986) 248.