

Discotische Flüssigkristalle mit neuartigen Lateralfunktionen**

Bernd Kohne, Peer Marquardt, Klaus Praefcke*, Panicos Psaras und Werner Stephan

Abstract: Four novel types of non-centrosymmetric discogenic inositol derivatives (**4b**, **5b**, **7a**, and **7b**) with each two or three different kinds of lateral functions have been synthesized and studied by optical microscopy and thermal analysis. Among them is the first thermotropic, discotic liquid crystalline alcohol (**4b**) and thiol (**7a**) which have been obtained by an intramolecular aminolysis of the 1-amino-1-deoxy-*scyllo*-inositol intermediate **2b** in analogy to the model reaction via **2a** or by Pummerer reaction from the monothioscylitol-*S*-oxide derivative **6**, respectively. These two compounds **4b** and **7a** as well as the methoxy and acetylthio derivatives **5b** and **7b** exhibit wide ranges of thermotropic discotic mesophases. The possibilities these results promise for further synthetic work in the field of disc-shaped liquid crystals and conceivable applications of those compounds are discussed.

Sowohl für die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften als auch für die Suche nach Anwendungsmöglichkeiten *discotischer* Flüssigkristalle gilt es, Variationen ihres «Discogekerns» und mehr noch ihres zumeist sechs (gleiche und inerte) Seitenketten aufweisenden Flankenbereiches zu erreichen.

Aus diesem Grunde sind jüngst Discogene – darunter auch Doppeldiscogene^[1] – mit zwei ungleichen Arten von Substituenten synthetisiert worden^[1-3]. Besonderes Interesse kommt dabei solchen Lateralfunktionen zu, die terminal reaktiv sind^[6-9] und über deren Ende das Discogen unter Übertragung seiner flüssigkristallinen Eigenschaft intermolekular verknüpfbar ist, wie z. B. in der Synthese von Flüssigkristallpolymeren^[6-10].

In Fortführung unserer Arbeiten über stickstoff- bzw. schwefelhaltige Inositolderivate^[1, 3-5] haben wir nun die ersten discotisch-flüssigkristallinen Verbindungen hergestellt, die an ihrem alicyclischen, gesättigten «Kern» vicinal nicht nur zwei oder drei hier neue *unterschiedliche* äquatoriale Lateralfunktionen tragen, sondern darunter sogar die *Hydroxy-* bzw. *Mercapto-*Gruppe. Die Synthesen und Strukturen

der neuen nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen sind in Schema 1 und Schema 2 formuliert; vier dieser Discogene erscheinen besonders interessant: der Alkohol **4b**, das Thiol **7a** sowie der Methylether **5b** und das Acetylthioderivat **7b**.

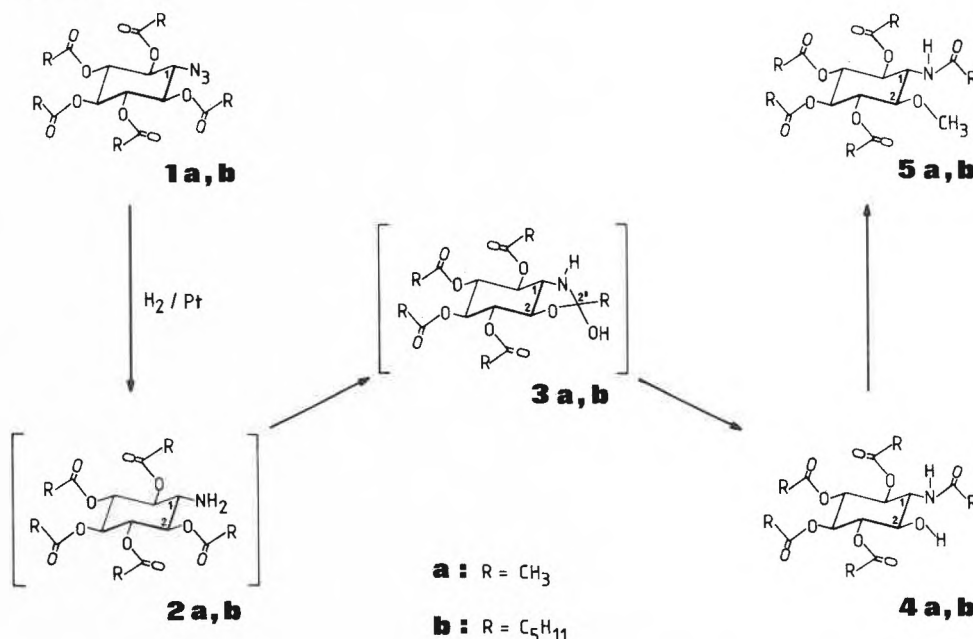
Katalytische Hydrierungen^[4] der Azide **1a**^[4, 11] und **1b**^[4] führen zwar zu den Aminen **2a** bzw. **2b**, die jedoch in situ über die bicyclischen Zwischenstufen **3a, b** durch intramolekulare Aminolyse^[12] einer der vicinalen Esterfunktionen (nach unseren Erfahrungen unabhängig von deren Länge) in die isolierbaren Alkohole **4a** bzw. **4b** umgewandelt werden^[13].

Die Strukturen der Inositolderivate **4** werden durch ¹H-NMR-Spektren bestätigt (vgl. die Daten im experimentellen Teil), die wegen schnellen Protonenaustausches in CDCl₃ sehr breite OH-Resonanzen (Bereich ca. 0.2 ppm) und daher für 2-H lediglich Doppeldubletts um $\delta \approx 3.6$ ($J \approx 10$ Hz) zeigen, dagegen in (CD₃)₂SO als Lösungsmittel erwartungsgemäss Dubletts ($J \approx 5.5$ Hz) für OH um $\delta \approx 5.4$ und folglich für 2-H eine ddd-Resonanz bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung wie in CDCl₃. Die Alternativstrukturen **3** sind für die isolierten Produkte aufgrund der Multiplizität der OH-Signale in (CD₃)₂SO und der chemischen Verschiebungen der *N*-Acetyl- oder *N*-Methylencarbonylprotonen in beiden zur spektroskopischen Untersuchung verwendeten Lösungsmitteln auszuschließen: $\delta \approx 2$ (CDCl₃) oder $\delta \approx 1.75-2$ (DMSO-*d*₆)^[14]. Die Hydroxyfunktion in **4a** und **4b** konnten wir auch durch Reaktion mit Diazomethan zu den Methylethern **5a** bzw. **5b** mit charakteristischen OCH₃-Signalen bei $\delta \approx 3.4$ (Singulett, Aufhebung der Kopplung 2-H-OH) nachweisen.

Da Pentaester des noch unbekannt 1-Desoxy-1-mercapto-*scyllo*-inositols (Monothioscylitols, C₆H₁₂O₅S) vom Typ **7a** analog zu Benzylthioethern^[3, 5] dieser Verbindungsklasse aus *myo*-Inositolderivaten durch Umsetzung mit diversen Thiolierungsagentien *nicht* direkt zugänglich zu sein scheinen^[15], haben wir das Sulfoxid **6**^[5] als Ausgangsverbindung gewählt und durch Pummerer-Reaktion^[16] nach Schema 2 in **7a**, das erste Thiol dieser Art^[17], umgewandelt.

Die Konstitutionen von **7a** und dessen Acetylderivat **7b** sind durch spektroskopische Daten (vgl. experimentellen Teil) belegt. So beträgt z. B. die 1-H-SH-Kopplung in **7a** ca. 9 Hz und die chemische Verschiebung seines Thiolprotons $\delta = 1.50$. Die 1-H-Resonanz der mercapto-substituierten

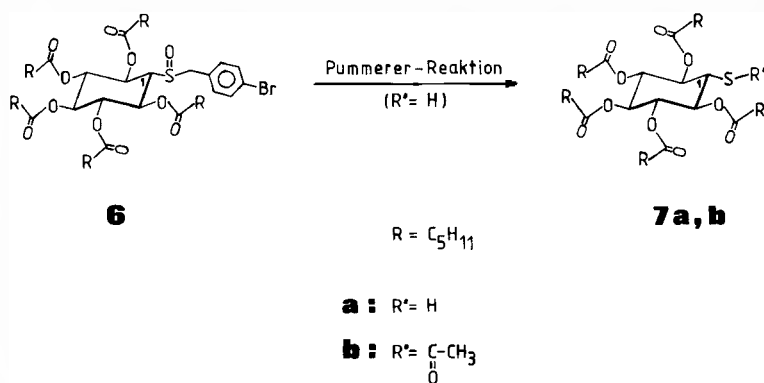
Schema 1



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

** 41. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen bzw. 77. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Firma E. Merck (Darmstadt) und der Technischen Universität Berlin (K und PA 1) unterstützt. – 40. bzw. 76. Mitteilung: loc. cit.^[5]

Schema 2



Ringposition (C-1) in **7a** bei $\delta = 2.95$ ist gegenüber den vergleichbaren Protonenresonanzen hydroxy- bzw. methoxy-substituierter Ringpositionen (C-2) der Verbindungspaare **4** und **5** einheitlich und charakteristisch um rund 0.6 ppm zu höherem Feld^[18a] verschoben. Für **7b** als Derivat von **7a** spricht unter anderem die Lage des Singulets der Acetylthiogruppe bei $\delta = 2.28$, die gegenüber einer Acetyloxyresonanz typische Tieffeldverschiebung von bis zu 0.3 ppm^[18b] aufweist. Diese Befunde schliessen eine «intramolekulare Thiolyse» analog Schema 1 (SH statt NH₂) aus.

Wie aus der Zusammenstellung der Phasenumwandlungstemperaturen in Tabelle 1 hervorgeht, sind mit Ausnahme der durch jeweils fünf kurzketzige Acetylgruppen flankierten 1-Amino-1-desoxy-scyllitolderivate **4a** und **5a** (Schema 1), bei denen es sich um unter Zersetzung schmelzende Feststoffe (auch ohne monotrope Mesophase) handelt, alle anderen hier vorgestellten 1-Amino-1-desoxy- und Thio-scyllitolderivate **4b**, **5b** und **7a, b** (Schema 1 und 2) enantiotrop discotisch flüssigkristallin, mit stabilen Mesophasenbereichen (ΔT) von ≈ 21 –63 K.

Die mikroskopischen Untersuchungen der Mesophasen der 1-Amino-1-desoxy- und Thio-scyllitolderivate **5b** und **7a, b** zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen typische Texturbilder der hexagonal geordneten discotischen Phase D_{ho}, wie sie von uns bereits an einer Vielzahl von Derivaten des Scyllitols^[19], des Monothioscyllitols^[3, 5] sowie des Amido- und Azidodesoxy-scyllitols^[4] beobachtet wurden.

Erste Mischbarkeitsuntersuchungen^[20] nach der Kontaktmethode^[21] von **5b** und **7a, b** mit dem Hexakissexanoat des Scyllitols^[19], das ebenfalls die D_{ho}-Phase^[19] bildet, bestätigen diese Zuordnung.

Fig. 1 zeigt die beim langsamen Abkühlen der isotropen Flüssigkeit gebildete Textur der D_{ho}-Phase des 1-Amino-1-desoxy-scyllitolderivats **5b**, welche durch Wachstum hauptsächlich normal orientierter Bereiche in fingerförmigen Konturen mit einigen geraden Defektlinien charakterisiert ist. Erwähnenswert ist das Schmelzverhalten des 1-Amino-1-desoxy-

scyllitolderivats **5b**, das bei der Synthese offenbar überwiegend in einer niedrigschmelzenden Modifikation (*m.p.* 99°C; siehe Tabelle 1, Fussnote^[k]) gebildet wird, aus deren beim Schmelzvorgang entstehender D_{ho}-Phase feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 121°C auskristallisieren. Eine nach dem ersten Aufheizen 10 min bei 110°C getemperte Probe von **5b** zeigt im Mikroskop praktisch vollständige Umwandlung in die hochschmelzende Modifikation (*m.p.* 121°C), auf die auch die Berechnung des stabilen Mesophasenbereiches (ΔT) bezogen wurde. In der DSC-Aufheizkurve wird dieser Vorgang durch eine exotherme (!) Ausbuchtung der Grundlinie zwischen dem ersten Schmelzpeak bei 99°C ($\Delta H = 24.3$ kJ/mol) und einem «zweiten» Schmelzpeak bei 122°C ($\Delta H = 1.2$ kJ/mol) erkennbar. Über das ähnliche Verhalten eines Monothioscyllitolderivats haben wir kürzlich berichtet^[5]. Die durch DSC-Messungen an den Verbindungen **5b**, **7a** und **7b** ermittelten molaren Umwandlungsenthalpien für den Übergang D_{ho}→I (siehe Tabelle 1) sind mit ≤ 4.5 kJ, gegenüber einem Wert von 8.8 kJ für den gleichen Vorgang bei dem völlig symmetrisch substituierten Hexakissexanoat des Scyllitols^[19], vergleichsweise nied-

rig. Dieser Effekt wurde von uns bisher immer dann beobachtet, wenn die Scheibengestalt der Moleküle durch Einführung einzelner, relativ kurzer Substituenten – Bildung einer «Lücke» im Lateralbereich des Moleküls – (hier in **5b** die CH₃O-, in **7a** die SH- bzw. in **7b** die AcS-Gruppe) gestört wird^[4, 5, 15].

Im Gegensatz dazu ergibt das 1-Amino-1-desoxy-scyllitolderivat **4b** mit freier OH-Funktion (Schema 1) einen überraschend grossen Enthalpiewert von 12.5 kJ/mol für die Umwandlung D→I, die zudem bei abkühlender Messung für eine D_{ho}-Phase ungewöhnlich weit bis 108°C ($\Delta H = -12.1$ kJ/mol) unterkühlbar ist (siehe Tabelle 1, Fussnoten^[d, j]). Wir deuten diesen Befund zusammen mit den folgenden Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchung so, dass die von **4b** gebildete discotische Mesophase wahrscheinlich *nicht* vom D_{ho}-Typ ist. Die beim langsamen Abkühlen einer isotropen Schmelze von **4b** auf ≈ 111 °C zu beobachtende Textur dieser discotischen Mesophase ist vor allem durch die Bildung von Sphäroliten gekennzeichnet; zusätzlich, allerdings in weitaus geringerem Umfang als bei D_{ho}-Phasen, können normal orientierte Bereiche mit jedoch kristallartiger, gerader Begrenzungslinie auftreten (siehe Fig. 1). Im Kontaktpräparat von **4b** mit seinem O-Methylderivat **5b** zeigt sich in der Kontaktregion beider Substanzen bei Abkühlung des zuvor auf ≈ 165 °C aufgeheizten Präparats bis auf 55°C eine isotrope Phase, welche die Domänen der D_{ho}-Phase von **5b** und die der discotischen Mesophase von **4b** voneinander trennt, wodurch zumindest ein ausgeprägtes nicht-ideales Verhalten dieser Mischung zum Ausdruck kommt.

Die DSC-Abkühlkurve der Hydroxyverbindung **4b** zeigt bei 76°C einen breiten, kleinen Peak ($\Delta H = -4.4$ kJ/mol), bei dem es sich möglicherweise um die Umwandlung der zuvor beschriebenen Mesophase in eine *weitere, monotrope discotische Phase* handelt; wieder aufheizend wird für diesen Übergang eine Temperatur von

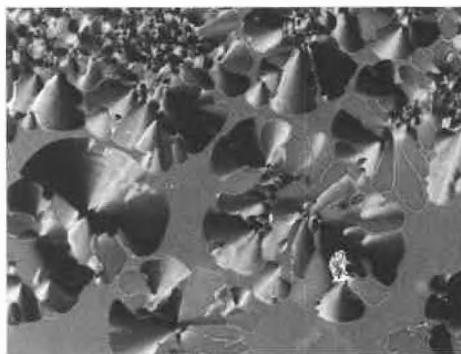


Fig. 1. Texturphotographien (32fache Vergrösserung in der 24 × 36 mm Mikroskopkamera Photoautomat Wild MPS 51, gekreuzte Polarisatoren, circular polarisiertes Licht; vgl. Fussnote^[a] der Tabelle 1): 1) Bisher noch nicht charakterisierte D-Phase der Hydroxyverbindung **4b** bei 108°C, abkühlend aus der isotropen Phase mit 2 K/min (linkes Bild); 2) D_{ho}-Phase der Methoxyverbindung **5b** bei 160°C, abkühlend aus der isotropen Phase mit 1 K/min (rechtes Bild).

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen^[a, b] [°C] und -enthalpien^[c] [kJ/mol] der 1-Amino-1-desoxy- bzw. Thioscyllitolderivate **4** und **5** bzw. **7** (K = kristalline, D = discotische und I = flüssige Phase).

Verbindung	K	D ^[d]	I	stabiler Mesophasenbereich (ΔT) in K
4a	● 193–203 ^[e, f] / — ^[g]	—	●	—
4b	● ≈ 95 ^[h] / 94 ^[i] (36.3)	● ^[j] 116/118 (12.5)	●	≈ 21/24
5a	● 204–220 ^[e] / — ^[g]	—	●	—
5b	● ≈ 99 ^[h, k] / 99 ^[k] (24.3)	● 165/167 (3.1)	●	44 ^[k] / 45 ^[k]
7a	● ^[l] ≈ 80 ^[h] / 77 (21.9)	● 116/114 (2.5)	●	≈ 36/37
7b	● ^[l] ≈ 72 ^[h] / 71 (13.3)	● 135/131 (4.5)	●	≈ 63/60

^[a] Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Heiztisch Mettler FP 82 (Heizgeschwindigkeit 1 K/min).
^[b] Temperaturangaben (auf ganze Werte gerundet): mikroskopisch^[a]/thermoanalytisch^[c].
^[c] Die Enthalpieangaben befinden sich zwischen runden Klammern; für Verbindungen **4b**, **5b** und **7b** gemessen mit DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 bei 10 K/min; für Verbindung **7a** gemessen mit DSC-Gerät Perkin Elmer DSC 2 bei 5 K/min.
^[d] D_{no}-Phase bei **5b** und **7a**, **b**; die von **4b** gebildete discotische Mesophase konnte bisher noch nicht sicher klassifiziert werden.
^[e] Die breiten Schmelzbereiche von **4a** und **5a** führen wir auf thermische Zersetzungsprodukte zurück; ein Hinweis hierauf sind in der Schmelze von **4a** entstehende Kristallnadeln, die erst bei 250 °C vollständig verschwinden.
^[f] Wird eine frische Probe von **4a** in den auf 150 °C vorgeheizten Heiztisch geschoben, so ist mikroskopisch zunächst ein schnelles Schmelzen unter kurz darauf folgender Kristallisation zu einer festen Phase mit dem angegebenen Schmelzbereich zu beobachten; es liegt also zunächst eine niedrigschmelzende (*m.p.* < 150 °C) Kristallform vor, deren Schmelzvorgang bei langsamem Aufheizen ab 90 °C jedoch wegen vermutlich kontinuierlicher Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation *nicht* sichtbar wird.
^[g] Von **4a** und **5a** liegen keine DSC-Daten vor.
^[h] Der Schmelzpunkt ist mikroskopisch nicht exakt bestimmbar und kann hier nur ungefähr angegeben werden; die Probe wandelt sich beim Erwärmen auf die angegebene Temperatur langsam und zunächst ohne signifikante Änderung des Texturbildes in die D-Phase um und zerfließt beim Pressen des Deckglases der Präparation mit einer Nadel schon bei tieferer Temperatur zu Texturen ähnlich denen von D-Phasen.
^[i] Der DSC-Schmelzpeak von **4b** ist sehr breit (55–110 °C!) und asymmetrisch, was vermutlich auf eine oder mehrere Vorumwandlungen zurückzuführen ist.
^[j] In der DSC-Abkühlkurve (145 → 10 °C) ist neben dem relativ weit unterkühlbaren Übergang I → D^[d] bei 108 °C (ΔH = -12.1 kJ/mol) noch ein sehr breiter, kleiner Peak bei 76 °C (ΔH = -4.4 kJ/mol) messbar, bei dem es sich wahrscheinlich um die Umwandlung in eine *weitere, monotrope discotische Mesophase* handelt; wieder aufheizend wird für diesen Übergang eine Temperatur von 80 °C (ΔH = 2.3 kJ/mol) ermittelt; mikroskopisch ist in diesem Temperaturbereich sowohl aufheizend als auch abkühlend *keine* Texturänderung zu beobachten.
^[k] Die Methoxyverbindung **5b** enthält nach mikroskopischer/thermoanalytischer Untersuchung einen Anteil (Keime) einer weiteren festen Modifikation mit *m.p.* 121 °C/122 °C (ΔH = 1.2 kJ/mol), in die sich die beim ersten Schmelzvorgang hauptsächlich gebildete D_{no}-Phase je nach Aufheizgeschwindigkeit unter Abscheidung feiner Nadeln mehr oder weniger vollständig umwandelt; die Enthalpie für diesen «zweiten» Schmelzpunkt kann daher je nach Messbedingungen stark schwanken; der stabile Mesophasenbereich (ΔT) wurde auf diese hochschmelzende Modifikation bezogen.
^[l] Die Probe zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung eine fest/fest-Umwandlung: **7a** bei ≈ 36 °C, **7b** bei ≈ 57 °C.

80 °C (ΔH = 2.3 kJ/mol) ermittelt. Mikroskopisch konnte der mögliche Dimorphismus von **4b** noch nicht nachgewiesen werden, da sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen in dem angegebenen Temperaturbereich keine Texturänderung sichtbar ist (siehe Tabelle 1, Fussnote^[l]).

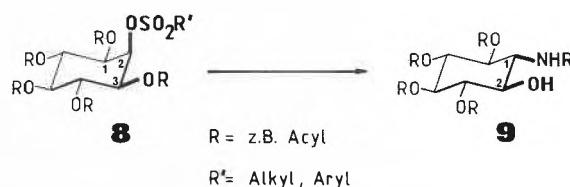
Von den enantiotrop discotisch flüssigkristallinen 1-Amino-1-desoxy- und Thioscyllitolderivaten **4b**, **5b** und **7a**, **b** (Schema 1 und 2, Tabelle 1) sind **4b** und **7a** besonders beachtenswert, da sie nicht nur die *ersten Beispiele von discotischen Flüssigkristallen mit einer Alkohol- (4b) bzw. Thiofunktion (7a) überhaupt* sind, sondern darüber hinaus für die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften discotisch-flüssigkristalline Phasen bildender Moleküle^[2-4, 22] wichtige Einflüsse von «Störfaktoren» («Lücken») in ihrem peripheren «Kern»-Bereich auf das Mesophasenverhalten erkennen lassen; **4b** bzw. **7a** sind auch die ersten vom Scyllitol abgeleiteten, scheibenförmigen Moleküle, die neben fünf Hexanoylfunktionen die bisher kürzesten Lateralfunktionen OH und SH aufweisen und dennoch, sogar enantiotrop, discotisch-flüssigkristalline Phasen bilden.

Demgegenüber zeigen je ein von uns untersuchter Pentaester des *scyllo*-Quercitols (Desoxyscyllitol) wie auch des Brom-

scyllo-quercitols mit längeren als in **4b** und **7a** verwendeten Carbonsäuren und *einer fehlenden bzw. mit Br als äquatorialer Lateralfunktion keine* discotischen Mesophasen^[23].

Angesichts der Tatsache, dass z.B. *scyllo*-Inositol-*penta*ester weder durch partielle Veresterung von *scyllo*-Inositol noch durch selektive Hydrolyse seiner zentrosymmetrischen Perester zugänglich sind^[24], ist es ein präparativer Fortschritt, *fünffach* derivatisierte Heteroanaloge des *scyllo*-Inositols (z.B. **9**) für Synthesen von Discogenen oder Doppeldiscogenen mit gesättigten alicyclischen «Kernen» nun aus käuflichem *myo*-Inositol nach der in Schema 3 formulierten Sequenz herstellen zu können. Diese zweistufige, durch gute

Schema 3



Ausbeuten gekennzeichnete Umsetzung (Reaktion der Sulfonsäureester des Typs **8** mit Natriumazid^[4, 11] und Hydrogenolyse) sollte generell anwendbar sein, sofern *eine* der RO-Gruppen an den Ringpositionen 1 oder 3 in **8** aminolytisch spaltbar ist; die Reste R aller anderen Ringpositionen in **8** könnten^[15] auch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen sein.

Insbesondere die Alkohole des allgemeinen Typs **9** kommen als Vorstufen für den Aufbau chiraler Discogene in Betracht und sollten einen einfacheren^[9] Zugang zu polymeren Flüssigkristallen eröffnen. Die Amidfunktion in **9** könnte sich – wie bereits für andere discogene Amidocyclitol-derivate diskutiert^[4] – stabilisierend auf die so erzeugten Mesophasen auswirken.

Experimentelles

N-Acetyl-1-amino-1-desoxy-3,4,5,6-tetra-*O*-acetyl-*scyllo*-inositol (**4a**): 950 mg (2.3 mmol) **1a**^[4, 11] werden in 50 mL Eisessig gelöst und nach Zugabe von 60 mg Platindioxid in einer Mitteldruckapparatur unter Schütteln bei 4 bar H₂ und Raumtemperatur während 20 h hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Eisessig gewaschen, die vereinigten Filtrate werden bei vermindertem Druck (bis 0.1 Torr) eingengt, und das Rohprodukt (810 mg) wird durch Chromatographie (300 g Silicagel, Elution mit Ethylacetat/Methanol 20:1) und Kristallisation aus Ethanol gereinigt. Ausbeute: 770 mg (86%) **4a** farblose Kristalle (vgl. Tabelle 1). – ¹H-NMR (Bruker WM 400); a) in CDCl₃: δ = 6.41 (d, br, J ≈ 9 Hz; 1 H, NH), 5.30, 5.20, 5.14, 5.08 (4 dd, J ≈ 10 und 10 Hz; 4 × 1H, 3-H bis 6-H), 4.28 (ddd, J ≈ 10, 10 und 9 Hz; 1 H, 1-H), 3.64 (dd, J ≈ 10 und 10 Hz; 1 H, 2-H), 3.47–3.28 (1 H, OH), 2.10, 2.09, 2.02, 2.01 (3 s und 1 s, br, Intensitätsverhältnis 1:1:1:2; 5 × 3 H, 5 CH₃CO); b) in (CD₃)₂SO: δ = 7.70 (d, br, J ≈ 9 Hz; 1 H, NH), 5.42 (d, J ≈ 5.5 Hz; 1 H, OH), 5.19 und 5.02–4.95 (dd, J ≈ 10 und 10 Hz bzw. m; 1 und 3 H, 3-H bis 6-H), 3.93 (ddd, J ≈ 10, 10 und 9 Hz; 1 H, 1-H), 3.65 (ddd, J ≈ 10, 10 und 5.5 Hz; 1 H, 2-H), 1.97, 1.92, 1.91, 1.89 (4 s; 4 × 3 H, 4 CH₃CO an C-3 bis C-6), 1.76 (s; 3 H, CH₃CO-N). – MS-Teilspektrum (260 °C): *m/z* (%) = 389 (M⁺, < 1), 329 (M⁺ – C₂H₄O₂, 2), 270 (M⁺ – C₂H₄O₂ – C₂H₅NO, 14), 269 (M⁺ – 2 C₂H₄O₂, 10), 210 (M⁺ – 2 C₂H₄O₂ – C₂H₅NO, 26), 209 (M⁺ – 3 C₂H₄O₂, 34), 168 (36), 167 (210 – Acetyl, 94), 60 (C₂H₄O₂, 100).

N-Hexanoyl-1-amino-1-desoxy-3,4,5,6-tetra-*O*-hexanoyl-*scyllo*-inositol (**4b**): 2.78 g (4 mmol) **1b**^[4] ergeben mit 120 mg Platindioxid in 120 mL Eisessig nach 24 h Hydrieren, Aufarbeitung, Chromatographie (Elution mit Tetrachlormethan/Ethylacetat 3:1) analog vorstehendem Versuch 1.5 g farbloses, trübes und hochviskoses Produkt, das allmählich bei Raumtemperatur kristallisiert; Ausbeute nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser (2:1): 1.2 g (44%) **4b** als farblose Kristalle (Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1). Dipolmoment in Benzol^[25]: μ = 3.85 D. – ¹H-NMR (Bruker WM 400); a) in CDCl₃: δ = 6.02 (d, br, J ≈ 8 Hz; 1 H, NH), 5.31, 5.17, 5.14, 5.03 (4 dd, J ≈ 9.5 und 9.5 Hz; 4 × 1 H, 3-H bis 6-H), 4.20 (ddd, J ≈ 9.5, 9.5 und 8 Hz;

1 H, 1-H), 3.58 (dd, $J \approx 9.5$ und 9.5 Hz; 1 H, 2-H), 2.75–2.53 (1 H, OH), 2.38–2.09 (m; 10 H, 5α -CH₂), 1.62–1.47 (m; 10 H, 5β -CH₂), 1.36–1.18 (m; 20 H, 5γ -CH₂ und 5δ -CH₂), 0.88 (t, br, $J \approx 7$ Hz; 15 H, 5 CH₃); b) in (CD₃)₂SO: $\delta = 7.61$ (d, br, $J \approx 9$ Hz; 1 H, NH), 5.38 (d, $J \approx 5.5$ Hz; 1 H, OH), 5.21 und 5.08–4.97 (dd, $J \approx 9.5$ und 9.5 Hz bzw. m; 1 bzw. 3 H, 3-H bis 6-H), 3.96 (ddd, $J \approx 9.5$, 9.5 und 9 Hz; 1 H, 1-H), 3.64 (ddd, $J \approx 9.5$, 9.5 und 5.5 Hz; 1 H, 2-H), 2.31–2.08 (m; 8 H, 4α -CH₂), 1.98 (dt, br, $J \approx 2$ und 7 Hz; 2 H, CH₂-CO-N), 1.51–1.35 (m; 10 H, 5β -CH₂), 1.30–1.11 (m; 20 H, 5γ -CH₂ und 5δ -CH₂), 0.87–0.78 (m; 15 H, 5 CH₃). – MS-Teilspektrum (190°C): m/z (%) = 669 (M^+ , 2), 613 (M^+ – Buten, 23), 553 (M^+ – C₆H₁₂O₂, 3), 438 (M^+ – C₆H₁₂O₂ – C₆H₁₃NO, 13), 322 (438 – C₆H₁₂O₂, 18), 224 (38), 223 (322 – Hexanoyl, 92), 99 (Hexanoyl, 100), 71 (Hexyl, 94).

N-Acetyl-1-amino-1-desoxy-2-*O*-methyl-3,4,5,6-tetra-*O*-acetyl-scyllo-inositol (5a): Zur auf 0°C abgekühlten Lösung von 584 mg (1.5 mmol) 4a und 70 mg Bortrifluorid-Diethylether in 10 mL Dichlormethan gibt man portionsweise etherische Diazomethanlösung, bis das Gemisch gelblich bleibt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels, Chromatographie des Rückstandes an 300 g Silicagel (Elution mit Ethylacetat/Methanol 20 : 1) werden aus Ethanol 50 mg (8%) 5a als farblose Kristalle isoliert (Tabelle 1). ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): $\delta = 5.71$ (d, br, $J \approx 9$ Hz; 1 H, NH), 5.26–5.10 (m; 4 H, 3-H bis 6-H), 4.16 (ddd, $J \approx 10$, 10 und 9 Hz; 1 H, 1-H), 3.57 (dd, $J \approx 10$ und 10 Hz; 1 H, 2-H), 3.40 (s; 3 H, OCH₃), 2.18–1.95 (div. s; 15 H, 4 CH₂CO und CH₃CO-N). – MS-Teilspektrum (220°C): m/z (%) = 403 (M^+ , < 1), 344 (M^+ – C₂H₃O₂, 2), 284 (M^+ – C₂H₃O₂ – C₂H₅NO, 18), 254 (10), 224 (284 – C₂H₃O₂, 50), 182 (100), 181 (224 – C₂H₃O₂, 52), 140 (76).

N-Hexanoyl-1-amino-1-desoxy-2-*O*-methyl-3,4,5,6-tetra-*O*-hexanoyl-scyllo-inositol (5b): Aus 670 mg (1 mmol) 4b wird analog vorstehendem Versuch nach Chromatographie (Elution mit Tetrachlormethan/Ethylacetat 5 : 1) ein farbloses, trübes und hochviskoses Produkt erhalten, das allmählich bei Raumtemperatur farblos kristallisiert; Ausbeute: 340 mg (50%), die bei Umkristallisation aus Methanol (Abkühlen auf –10°C) auf 28% sinkt (Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1). – ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): $\delta = 5.65$ (d, br, $J \approx 9$ Hz; 1 H, NH), 5.25, 5.23, 5.16, 5.14 (4 dd, $J \approx 10$ und 10 Hz; 4 × 1 H, 3-H bis 6-H), 4.17 (ddd, $J \approx 10$, 10 und 9.5 Hz; 1 H, 1-H), 3.56 (dd, $J \approx 10$ und 10 Hz; 1 H, 2-H), 3.37 (s; 3 H, OCH₃), 2.35–2.06 (m; 10 H, 5α -CH₂), 1.65–1.45 (m; 10 H, 5β -CH₂), 1.36–1.17 (m; 20 H, 5γ -CH₂ und 5δ -CH₂), 0.93–0.82 (m; 15 H, 5 CH₃). – MS-Teilspektrum (180°C): m/z (%) = 683 (M^+ , 2), 627 (M^+ – Buten, 12), 568 (M^+ – C₆H₁₂O₂, 7), 452 (M^+ – C₆H₁₂O₂ – C₆H₁₃NO, 10), 422 (42), 336 (452 – C₆H₁₂O₂, 44), 238 (100), 237 (336 – Hexanoyl, 62), 140 (63), 99 (Hexanoyl, 80), 71 (Hexyl, 60).

1-Mercapto-1-desoxy-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-scyllo-inositol (7a): Zu 150 mg (0.17 mmol) 1-(4-Brombenzylthio)-1-desoxy-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-scyllo-inositol-*S*-oxid (6)^[5], 2 mL Acetonitril und 30 mg (0.34 mmol) 2,6-Dimethylpyridin wird bei Raumtemperatur unter Luftausschluss eine Lösung aus ca. 72 mg (0.34 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 2 mL Acetonitril gegeben^[16a]. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches während 4 h auf 50°C, Zugabe von 1 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird mit Ether extrahiert. Man

säuert mit 1 N Salzsäure an, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat, konzentriert im Rotationsverdampfer, reinigt durch Flash-Chromatographie an 80 mL Silicagel 60, 230–400 mesh (E. Merck, Darmstadt), unter Elution mit Petrolether (30–70°C)/Ethylacetat (20 : 1) und Kristallisation aus Ethanol; Ausbeute: 40 mg (34%) 7a als farblose Kristalle (Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1). – ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): $\delta = 5.25$ (t, $J \approx 9.5$ Hz, 1 H, 4-H), 5.17 (dd, $J \approx 9.5$ und 9.5 Hz; 2 H, 3-H und 5-H), 5.06 (dd, $J \approx 9.5$ und 11 Hz; 2 H, 2-H und 6-H), 2.95 (dt, $J \approx 9$ und 11 Hz; 1 H, 1-H), 2.35 und 2.28 (2 dt, $J \approx 8$, 8 und 16 Hz; 4 H, 2 α -CH₂ an C-2 und C-6), 2.21 (t, $J \approx 7$ Hz; 4 H, 2 α -CH₂ an C-3 und C-5), 2.20 (t, $J \approx 7$ Hz; 2 H, α -CH₂ an C-4), 1.66–1.45 (m; 10 H, 5β -CH₂), 1.50 (d, $J \approx 9$ Hz; 1 H, SH), 1.37–1.18 (m; 20 H, je 5 γ -CH₂ und δ -CH₂), 0.94–0.82 (m; 15 H, 5 CH₃). – MS-Teilspektrum (200°C): m/z (%) = kein M^+ , 455 (M^+ – C₆H₁₁O₂ – C₆H₁₂O₂, 5), 355 (3), 240 (30), 208 (23), 142 (28), 99 (C₆H₁₁O, 100), 71 (C₅H₁₁, 70).

1-Acetylthio-1-desoxy-2,3,4,5,6-penta-*O*-hexanoyl-scyllo-inositol (7b): Eine Lösung aus 30 mg (0.04 mmol) 7a, 1 mL Essigsäureanhydrid und 2 mL Diethylether wird nach Zutropfen von 1 mL Pyridin 3 h bei 70°C gerührt, das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, in üblicher Weise aufgearbeitet und das Rohprodukt aus Ethanol kristallisiert; Ausbeute: 20 mg (63%) 7b als farblose Kristalle (Phasenumwandlungsdaten in Tabelle 1). – ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): $\delta = 5.28$ –5.22 (m; 5 H, 2-H bis 6-H), 3.83–3.47 (m; 1 H, 1-H), 2.28 (s; 3 H, CH₃CO-S), 2.23–2.15 (m; 10 H, 5α -CH₂), 1.62–1.46 (m; 10 H, 5β -CH₂), 1.35–1.18 (m; 20 H, je 5 γ -CH₂ und δ -CH₂), 0.92–0.84 (m; 15 H, 5 CH₃). – ¹³C-NMR (Bruker AM 270, CDCl₃): $\delta = 192.41$ (s; CH₃-COS), 172.15 (s; 5 CO), 71.57, 69.69, 68.60, 46.08 (4 d; Cyclohexan-C), 33.91, 31.19, 24.48, 22.22, 13.82 (Alkyl-C), 30.47 (q; CH₃-COS). – MS-Teilspektrum (250°C): m/z (%) = 728 (M^+ , << 1), 669 (1), 613 (M^+ – C₆H₁₁O₂, 3), 282 (27), 240 (52), 99 (C₆H₁₁O, 100), 71 (C₅H₁₁, 30).

Eingegangen am 29. Dezember 1986 [FC 92]

- [1] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, K. Turgay, *Chimia* 40 (1986) 360; B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [2] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 981 und zit. Lit.
- [3] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, *Chimia* 40 (1986) 14 und zit. Lit.
- [4] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Marquardt, *Chimia* 40 (1986) 248.
- [5] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Z. Naturforsch. B42* (1987), im Druck.
- [6] W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 807.
- [7] W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 367; O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorf, W. Kreuder, H. Ringsdorf, *ibid.* 7 (1986) 97.
- [8] G. Wenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 577.
- [9] Vgl. dazu B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, P. Tschirner, unveröffentlicht.
- [10] M. Engel, B. Hisgen, R. Keller, W. Kreuder, B. Reck, H. Ringsdorf, H.-W. Schmidt, P. Tschirner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1009.
- [11] T. Suami, F. W. Lichtenthaler, S. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39 (1966) 170.
- [12] Auf anhimere Wechselwirkungen zurückzuführende Acylgruppenwanderungen sind bekannt; bzgl. solcher Umlagerungen bei Cyclohexanhexol-Derivaten siehe T. Posternak: *Les Cyclitols*, Hermann, Paris (1962) und die dort auf p. 34 und 208 zitierte Literatur.
- [13] Nach diesen Befunden ist der Acetylierungsschritt in Synthesen anderer Derivate des Amido-desoxy-scyllo-inositols (vgl. ref.^[4], dort Schema 1 sowie Fussnoten 7 und 8) überflüssig.
- [14] ¹H-NMR-Signale einer Methyl- oder Methylen-Gruppe am sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom C-2' der Alternativstrukturen 3 wären nach Vergleichen mit solchen aliphatischer Orthocarbon-säureester (K. Praefcke, unveröffentlichte Befunde) bei höherem Feld zu erwarten.
- [15] K. Praefcke, B. Kohne et al., unveröffentlicht.
- [16] a) H. Sugihara, R. Tanikaga, A. Kaji, *Synthesis* (1978) 881. – b) Zur Pummerer-Reaktion (Reviews und Anwendungen) siehe E. Block: *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York (1978), p. 154–162; P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 892; K. Praefcke, in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. E3, Thieme, Stuttgart (1983), p. 313–315; K.-D. Gundermann, K. Hümke bzw. G. Kresze, *ibid.* Bd. E11 (1985), p. 62 bzw. 872–886; für Anwendungen der Pummerer-Reaktion, die wie in Schema 2 nicht Aldehydsynthesen zum Ziel haben, siehe insbesondere H. Ishibashi, S. Harada, M. Okada, M. Ikeda, *Synthesis* (1986) 847 und zit. Lit.
- [17] Von Inositolen (Inositen, Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexolen)^[12] sind erst wenige Thiol-Analoga synthetisiert worden, obgleich Vorstellungen über ihre mögliche vielseitige Bedeutung schon seit langem bekannt sind^[1].
- [18] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin (1986), mit einschlägigen Vergleichsdaten a) dort in H 55, H 60 und H 95; b) dort in H 115 und H 140.
- [19] B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1036 und zit. Lit.
- [20] H. Sackmann, D. Demus, *Fortschr. Chem. Forsch.* 12 (1969) 349; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 21 (1973) 239.
- [21] L. Kofler, A. Kofler: *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1954).
- [22] B. Kohne, K. Praefcke, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121.
- [23] Vgl. ref.^[22], Fussnote 28.
- [24] Durch fünffache, unterschiedliche Funktionalisierung wurde ein Derivat von scyllo-Inositol mit Trioxaadamantan-Struktur erhalten: H. W. Lee, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4402.
- [25] 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.