

Perhydropyren, ein beim Phasenübergang hüpfender Kohlenwasserstoff**

Bernd Kohne, Klaus Praefcke* und Gerhard Mann

Abstract: Polarizing microscopy and differential scanning calorimetry measurements on crystals of three (**1a–c**) of the 14 diastereoisomers of perhydropyrene (hexadecahydropyrene) led in the case of **1a**^[1] to the discovery of a reversible solid-solid phase transition ($\Delta H \approx \pm 1.4$ kJ/mol) originating an unusual, interesting combined mechanical and optical behaviour. On heating above ca. 71.5°C as well as on subsequent cooling below ca. 65.5°C crystals of **1a** show abrupt vigorous movements and a change of interference colours, each time these two temperatures are passed; especially in the cooling process loose, uncovered crystals may hop about 6 cm high! This «colour and hopping effect» of **1a** can be observed many times on taking the same sample through this heating and cooling cycle. – In comparison to **1a** a derivative of hexahydroxycyclohexane (*myo*-inositol) is discussed briefly which displays this «colour and hopping effect» even at two temperatures.

Mit der Absicht, den Cyclohexanring als potenten «Kern» thermotrop discotisch-flüssigkristalliner Verbindungen^[2] durch

*Korrespondenz: Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke
Institut für Organische Chemie, C3
Technische Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135
D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. G. Mann
Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität
DDR-7010 Leipzig

**Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Technischen Universität Berlin (P und PA I) unterstützt. – K.P. dankt den Kollegen Prof. J. Pickardt und Prof. R. Schöllhorn, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, wie auch Prof. W. Saenger, Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, für Diskussionen und Prof. R. Gigg, National Institute for Medical Research, London, für eine Substanzprobe seines «thermosolient solid»^[3] zu Vergleichsstudien.

andere, *anellierte* und ebene Ringsysteme zu ersetzen, interessieren wir uns auch für die Chemie und die physikalischen Eigenschaften gesättigter polycyclischer Kohlenwasserstoffe. Dabei fiel unser Augenmerk auf das tetracyclische Perhydropyren-Isomer **1a** (vgl. dazu Fig. 1)^[1,3], einen schon seit 26 Jahren bekannten Kohlenwasserstoff, der wegen seiner ebenen Molekülgestalt als zentrale Struktureinheit für discotische Flüssigkristalle vielversprechend erscheint.

Da bereits Cyclohexan mit sechs sehr kurzen Substituenten (Acetoxygruppen) in jeweils equatorialer Anordnung eine discotische Mesophase bildet^[2b] und kürzlich sogar über einen mesomorphen Zustand des unsubstituierten Cyclotetradecans berichtet worden war^[4], hofften wir, bereits an der Stammverbindung **1a** Hinweise auf ein

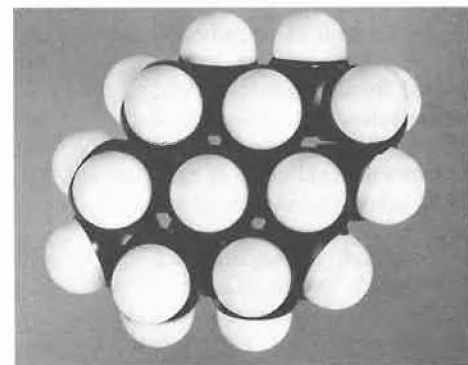
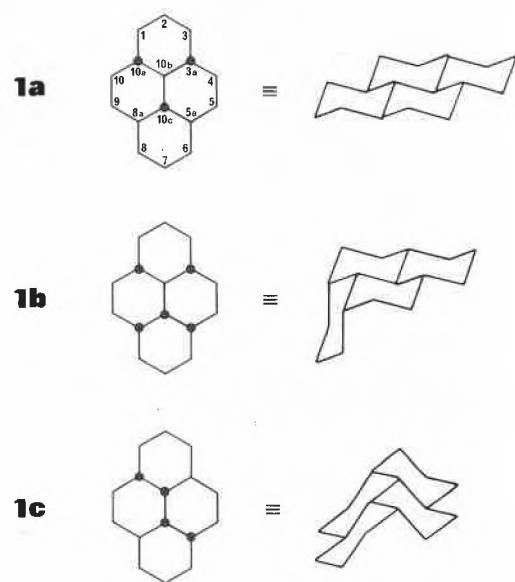


Fig. 1. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Perhydropyren-Isomers **1a** in Draufsicht, welche an einer Molekülseite die im ¹H-NMR-Spektrum zu sehr starker Hochfeldverschiebung führende Situation der jeweils von sechs Wasserstoffatomen hexagonal umgebenen Protonen 10b-H (Oberseite) bzw. 10c-H (Unterseite) zeigt (vgl. Formel und Abschnitt «Experimentelles»).

besonderes Schmelzverhalten zu bekommen. Deshalb haben wir zunächst Kristalle von **1a** in Abhängigkeit von der Temperatur polarisationsmikroskopisch untersucht. Über das unerwartete und erstaunliche Ergebnis dieser Untersuchungen berichten wir im folgenden.

Die mikroskopische Betrachtung der Kristalle von **1a** zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Raumtemperatur zeigt längliche, stark doppelbrechende prismatische Nadeln mit gerader Auslöschung. Bei langsamem Aufheizen (0.5 K/min) bleibt dieses PM-Bild bis ca. 71 °C unverändert, bei ungefähr 71.5 °C^[5] bewegen sich die Kristalle jedoch plötzlich so heftig, dass sie mitunter abrupt aus dem Sichtfeld des Mikroskops geschleudert werden. Weiteres Heizen führt dann unter starker Sublimation zum Schmelzen bei 102.8 °C.

Den beobachteten Bewegungseffekt deuteten wir zunächst als Zersplittern der Kristalle durch eventuell eingeschlossene Lösungsmittelreste, eine nicht seltene Erscheinung beim Erwärmen von Kristallen organischer Verbindungen. Diese Deutung musste allerdings fallengelassen werden, als sich bei näherer Untersuchung herausstellte, dass nicht nur so bewegte Kristalle von **1a** meist unbeschädigt waren, sondern dass der «Hüpfefekt» auch auftrat, wenn man die Kristalle langsam von Temperaturen oberhalb 72 °C auf ca. 65 °C abkühlte!

Bei wiederholtem Durchlaufen des Heiz- und Kühlzyklus im Temperaturbereich 65–72 °C liess sich der «Hüpfefekt» viele Male an der gleichen Probe sowohl aufheizend als auch abkühlend beobachten.

Sehr eindrucksvoll kann das Hüpfen ausserhalb des Mikroskops demonstriert werden, wenn eine auf einem Glasobjektträger oder Metallblech befindliche Probe von **1a** zunächst schnell auf ca. 90 °C aufgeheizt (z. B. Kofler-Bank) und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Etwa 1 mm lange Kristalle hüpfen dabei besonders im Abkühlvorgang vereinzelt ca. 6 cm hoch!

Dass es sich hierbei offenbar um mechanische Auswirkungen einer reversiblen Umwandlung zwischen zwei festen Phasen handelt, kann sowohl durch Polarisationmikroskopie (PM) an fixierten Kristallen von **1a** (z. B. Auflegen eines Deckglases oder Ankleben) als auch durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestätigt werden.

Mikroskopische Untersuchungen an einem einseitig fixierten Kristall des Isomers **1a** zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren bei Erreichen der «Hüpftemperatur» (71.5 °C^[5]) eine Änderung der Interferenzfarben, welche mit einer scharf begrenzten Front in Längsrichtung durch den Kristall wandert. Dieser Vorgang ist in einem 1–2 mm langen Kristall in ca. 1 s abgeschlossen. Gleichzeitig kann eine geringfügige Verlängerung um ca. 1–2 % und vorübergehende Verwerfung des betreffenden Kristalls beobachtet werden. Nach beendeter Umwandlung scheint der ursprüngliche Kristallhabitus erhalten geblieben zu sein^[6]. Die Änderung der Interferenzfar-

ben lässt auf eine Verminderung der Doppelbrechung beim Übergang in die Hochtemperaturmodifikation schliessen. – Wieder abkühlend (0.5 K/min) setzt bei ca. 65.5 °C^[5] die Rückumwandlung in die Tieftemperaturmodifikation mit der Wiederherstellung der ursprünglichen Interferenzfarben schlagartig ein, wobei der Kristall auf seine vorherige Länge schrumpft. Bei Abkühlung einer isotropen Schmelze von **1a** kristallisiert die Probe bei ca. 95 °C unter Bildung einer Mosaiktextur mit geringer Doppelbrechung. Die Umwandlung in die Tieftemperaturform wird bei weiterer Abkühlung auf 65.5 °C^[5] durch geringfügige Änderung der Doppelbrechung und Rissbildung angezeigt.

Bei DSC-Messungen an **1a** wird für diese Vorgänge aufheizend ein Peak mit Vorumwandlung bei 72 °C ($\Delta H \approx 1.4$ kJ/mol) und abkühlend einer bei 65.8 °C ($\Delta H \approx -1.4$ kJ/mol) registriert^[5], und zwar unabhängig davon, ob lose, sprungfähige Kristalle oder ob eine durch Abkühlung isotroper Schmelze erhaltene, polykristalline Probe untersucht wird (vgl. Fig. 2).

Kristalle der nicht-ebenen Perhydropyren-Isomere **1b** und **1c** zeigen den bei **1a** beobachteten «Hüpfefekt» nicht. Beide Verbindungen **1b** und **1c** erfahren nach DSC-Messungen von –100 °C bis zu ihren Schmelzpunkten bei 90.4 °C bzw. 33.4 °C keine weitere Phasenumwandlung. Als Besonderheit tritt lediglich bei dem niedrigschmelzenden Isomer **1c** unter Abkühlung der Schmelze bei –4.2 °C eine neue Kristallmodifikation auf, deren Schmelzpunkt wieder aufheizend bei 5.8 °C gefunden wird^[7].

Unseres Wissens ist ein ähnliches «Hüpfverhalten» wie das von **1a** bisher einmal, und zwar erst vor wenigen Wochen von einem Derivat des *myo*-Inositols («jumping crystals», «thermosolient solids») beschrieben worden^[8a]. Hierbei handelt es sich im Unterschied zum ebenen,

unsubstituierten, rautenförmigen Kohlenwasserstoff **1a** um ein Di-*O*-acetyl-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol, d. h. um ein Cyclohexanderivat mit sechs heteroatomhaltigen Lateralfunktionen. Nach Strukturanalysen bei verschiedenen Temperaturen am Einkristall ist die Phasenumwandlung fest/fest in diesem Naturstoffabkömmling durch Konformationsänderungen der Benzylgruppen und durch geringe Verschiebungen der Moleküle gegeneinander bestimmt, die den «Hüpfefekt» dieser Kristalle zur Folge haben^[8]. Aber zumindest der erste Grund entfällt beim einfacheren substituentenfreien Kohlenwasserstoff **1a** als Anlass zum Hüpfen der Kristalle.

Wie unsere ergänzende Untersuchung des *myo*-Inositolderivats^[9] jetzt ergeben hat (Fig. 2), findet hier nicht nur eine^[8], sondern es finden vielmehr zwei reversible Umwandlungen fest/fest statt, die jede für sich mit einem «Hüpfefekt» verbunden ist, und zwar aufheizend um 30 °C und um 70 °C bzw. abkühlend um 40 °C und um 11 °C (vgl. Fig. 2); die aufheizend bzw. abkühlend ermittelten Umwandlungsenthalpien betragen 3.7 und 4.5 kJ/mol bzw. –5.5 und –4.1 kJ/mol (weitere Daten siehe Experimentelles). Im Gegensatz zu **1a** war beim *myo*-Inositolderivat der Nachweis der reversiblen Phasenumwandlungen an schon einmal geschmolzenen Proben bisher nicht möglich, da diese bei Abkühlung auch im Verlauf mehrerer Tage nicht kristallisieren. Im Polarisationmikroskop – zwischen gekreuzten Polarisatoren – zeigen Kristalle des *myo*-Inositolderivats sowohl aufheizend als auch abkühlend beim Durchlaufen der oben angegebenen Temperaturbereiche jeweils eine plötzliche starke Bewegung, die bei den meisten der beobachteten Kristalle mit einer Änderung der Interferenzfarbe einhergeht.

Verglichen mit dem Kohlenwasserstoff **1a** ist die «Hüpfbarkeit» des sehr feinkri-

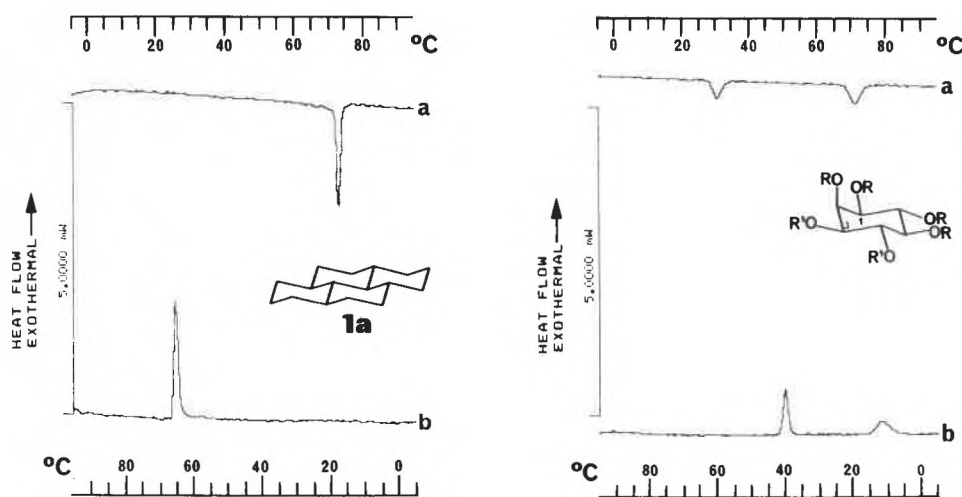


Fig. 2. DSC-Kurven (a: aufheizend, b: abkühlend; vgl. experimentelle Angaben) nicht geschmolzener Proben des Hexadecahydropyren-Isomers **1a** und des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols^[9] (mit $R = C_6H_5-CH_2$, $R' = CH_3-CO$ in der Formel).

stallinen *myo*-Inositolderivats relativ bescheiden. Bei Betrachtung mit dem blossen Auge werden für die Umwandlung bei hoher Temperatur aufheizend wie auch abkühlend Sprunghöhen von maximal ca. 1.5 cm beobachtet, während die durch die Umwandlung bei tieferer Temperatur ausgelösten Bewegungen so praktisch nicht mehr sichtbar sind.

Schliesslich seien aus den spektroskopischen, insbesondere ^{13}C -NMR-Daten noch einige Folgerungen bezüglich der Konfigurationen von **1a–1c** mit den vier anellierten Cyclohexanringen jeweils in der energetisch günstigen Sesselkonformation gezogen:

1) die bereits früher^[3] dem thermodynamisch stabilsten aller 14 Diastereoisomere des Perhydropyrens^[10] zugeordnete Struktur **1a** (Punktgruppe C_{2h}) wird durch seine fünf ^{13}C -Kernresonanzsignale (zwei Dubletts und drei Triplets in den Intensitätsverhältnissen 1:2 bzw. 1:2:2^[11]) für die sechs tertiären bzw. zehn sekundären Kohlenstoffatome bestätigt;

2) wie erwartet zeigt das 1962^[3a] isolierte Isomer **1b** (Punktgruppe C_s), dessen Konfigurationszuordnung^[3b] noch nicht eindeutig belegt zu sein scheint, gegenüber **1a** eine Verdoppelung dieser Signalarten für analoge Kohlenstoffatome mit Intensitätsverhältnissen 1:1:2:2 bzw. 1:1:2:2:2^[12];

3) das Isomer **1c** (Punktgruppe C_2) mit im Unterschied zu **1a** und **1b** *cis*-verknüpftem zentralem Ringpaar, dessen Strukturzuordnung bisher noch nicht belegt worden ist, zeigt nun in der Tat korrekt drei Dubletts und fünf Triplets mit jeweils untereinander gleichen Intensitäten^[13].

Sechs der 14 Diastereoisomere, deren 16 Kohlenstoffatome aus Symmetriegründen je ein separates ^{13}C -Kernresonanzsignal erwarten lassen, können daher ausgeschlossen werden, so dass die Konfigurationen für **1a–1c** (mit gewissen Einschränkungen^[12,13] bei **1b** und **1c**) nun aufgrund unserer Schlussfolgerungen als weitgehend gesichert gelten können. Röntgen-Strukturanalysen sind in Arbeit.

Experimentelles

Phasenumwandlungsdaten^[5] sowie spektroskopische Daten der Hexadecahydropyrene **1a–1c** und Phasenumwandlungsdaten^[5] des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols^[9].

1a^[11], farblose Nadeln, *m.p.* 103 °C^[3]. – Polarisationsmikroskopie (Leitz Laborlux 12 Pol mit Heitzisch Mettler FP 82, Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 0.5 K/min; K = kristalline, I = isotrope, flüssige Phase) und Thermoanalyse (Mettler TA 3000/DSC 30 mit Silberofen, Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 5 K/min), entsprechende Temperatur- und Enthalpieangaben in Klammern: a) aufheizend, $K_1 \rightarrow K_2$ 71.5 °C (72.0 °C, ΔH : 1.3 kJ/mol), $K_2 \rightarrow I$ *m.p.* 102.8 °C (103.4 °C, ΔH : 19.5 kJ/mol, DSC-Reinheit 100 mol%); b) abkühlend, $I \rightarrow K_2$ ca. 95 °C

(100.5 °C, ΔH : -19.6 kJ/mol), $K_2 \rightarrow K_1$ 65.5 °C (65.8 °C, ΔH : -1.4 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr)^[14]: ν = 2920, 2910, 2855 (alle vs), 1450 (w), 1440 (w), 1355, 1337, 1290, 1225, 1215, 1163, 1068 (alle vw), 1037 (w), 960, 948, 894, 840, 832, 823 (alle vw) cm^{-1} . – ^1H -NMR (Bruker WM 400, CDCl_3): δ = 0.38 (m, zentr.; 2 H, 10b- und 10c-H), 0.88–1.06, 1.23–1.35 und 1.50–1.70 (3 m; 12 H, 2 H und 10 H, restliche H). – ^{13}C -NMR (Bruker AM 270, CDCl_3 als Lösungsmittel und innerer Standard mit δ = 77 ppm): δ = 26.02 (t; C-2 und C-7), 33.60 und 34.42 (2 t; C-1, -3, -6 und -8 bzw. C-4, -5, -9 und -10 oder umgekehrt), 41.78 (d; C-3a, -5a, -8a und -10a), 51.63 (d; C-10b und C-10c). – MS (Varian MAT 711, 25 °C, Direktionaleinlass^[14]): *m/z* (%) = 218 (M^+ , 100), 189 (3), 177 (29), 176 (5), 175 (15), 135 (95), 95 (24), 81 (18), 67 (17); zahlreiche weitere Signale *m/z* $\leq$ 161 mit Intensitäten $\leq$ 14%.

1b, farblose Kristalle, *m.p.* 90 °C^[3a]. – PM und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend, $K_1 \rightarrow I$ *m.p.* 89.9 °C (90.4 °C, ΔH : 20.9 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend, $I \rightarrow K_1$ mikroskopisch nicht bestimmt^[15] (58.6 °C, ΔH : -19.2 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr): ν = 2920 (vs), 2862 (vs), 2858 (s), 2840 (vw), 1455, 1445, 1433 (alle w), 1377, 1349, 1337, 1327, 1291, 1156 (alle vw), 1040 (w), 859, 835, 820 (alle vw) cm^{-1} . – ^1H -NMR (Bruker WM 400, CDCl_3): δ = 0.85–1.82 (6 m). – ^{13}C -NMR (vgl. Angaben bei **1a**): δ = 26.02 und 27.05 (2 t; C-2 und C-7, ohne Zuordnung), 26.26, 29.12, 32.02 und 34.38 (4 t gleicher Intensität, 4 C-Paare: C-1, -3, C-4, -10, C-5, -9 und C-6, -8, ohne Zuordnung), 37.35 und 42.57 (2 d; 2 C-Paare: C-3a, -10a und C-5a, -8a, ohne Zuordnung), 41.60 und 43.80 (2 d; C-10b und C-10c, ohne Zuordnung). – MS (vgl. Angaben bei **1a**): *m/z* (%) = 218 (M^+ , 100), 190 (14), 189 (12), 177 (12), 176 (19), 175 (87), 135 (20), 95 (23), 81 (17), 67 (23); zahlreiche weitere Signale *m/z* $\leq$ 161 mit Intensitäten $\leq$ 17%.

1c, farblose Kristalle, *m.p.* 31.5 °C^[3a]. – PM und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend, $K_1 \rightarrow I$ *m.p.* 32.8 °C (33.4 °C, ΔH : 13.8 kJ/mol), $K_2 \rightarrow I$ *m.p.* 11^[6] mikroskopisch nicht bestimmt^[15] (5.8 °C, ΔH : 6.2 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend, $I \rightarrow K_2$ mikroskopisch nicht bestimmt^[15] (-4.2 °C, ΔH : -6.2 kJ/mol). – IR (Beckman IR 9, KBr): ν = 2920, 2861, 2821 (alle vs), 1453 (w), 1445 (s), 1435 (vw), 1290, 1023, 1012, 922, 890, 850, 830 (alle vw) cm^{-1} . – ^1H -NMR (Bruker WM 400, CDCl_3): δ = 0.76–1.70 (3 m). – ^{13}C -NMR (vgl. Angaben bei **1a**): δ = 21.62, 26.63, 32.55, 34.87 und 35.01 (5 t gleicher Intensität, 5 C-Paare: C-1, -6, C-2, -7, C-3, -8, C-4, -9 und C-5, -10 ohne Zuordnung), 31.45, 37.48 und 46.50 (3 d gleicher Intensität, 3 C-Paare: C-3a, -8a, C-5a, -10a und C-10b, -10c, ohne Zuordnung). – MS (vgl. Angaben bei **1a**): *m/z* (%) = 218 (M^+ , 100), 190 (7), 189 (30), 177 (8), 176 (7), 175 (19), 135 (15), 95 (21), 81 (21), 67 (26); zahlreiche weitere Signale *m/z* $\leq$ 161 mit Intensitäten $\leq$ 25%.

3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositol, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8$ ^[9], farblose Kristalle, *m.p.* 106–107 °C^[8a]. – PM (hier Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 1 K/min) und DSC (vgl. Angaben bei **1a**): a) aufheizend, $K_1 \rightarrow K_2$ 28.3–30.5 °C (31.2 °C, ΔH : 3.7 kJ/mol), $K_2 \rightarrow K_3$ 67.2–72.6 °C (70.3 °C, ΔH : 4.5 kJ/mol), $K_3 \rightarrow I$ *m.p.* 105.8 °C (107.0 °C, ΔH : 32.2 kJ/mol, DSC-Reinheit 99.8 mol%); b) abkühlend aus der Schmelze (5 bzw. 1 K/min) kristallisieren Proben nicht, sondern erstarren mit einer Glasumwandlung bei 2.9 °C; folgende Daten sind an einer nicht geschmolzenen Probe ermittelt worden: $K_3 \rightarrow K_2$ 41.4–37.8 °C (40.2 °C, ΔH : -5.5 kJ/mol), $K_2 \rightarrow K_1$ mikroskopisch nicht bestimmt (11.1 °C, ΔH : -4.1 kJ/mol).

Eingegangen am 22. Februar 1988 [FC 132]

[1] Das *trans*, *trans*, *anti*, *trans*, *trans*-Konfigurationsisomer **1a** mit der Bezeichnung (1,2,3,3a,4,5,5a,6,7,8,8a,9,10,10a,10b,10c)-Hexadecahydropyren besitzt C_{2h} -Symmetrie und ist das thermodynamisch stabilste von 14 Diastereoisomeren dieses

Kohlenwasserstoffs, welches seit 1962 bekannt ist^[3a]. Nach Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen ist das Molekül **1a** rautenförmig und eben (vgl. Fig. 1).

- [2] Hierbei handelt es sich um zahlreiche Derivate des 1,2,3,4,5,6-Hexa(e)hydroxycyclohexans, des Naturstoffs *scyllo*-Inositol, siehe z. B.: a) B. Kohne, K. Praefcke, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121; b) B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1036; c) B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Chimia* 41 (1987) 63; und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) K. Smeykal, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* 15 (1962) 105; b) E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* 104 (1973) 1154.
- [4] H. Drotloff, H. Rotter, D. Emeis, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7797.
- [5] Die Temperaturdaten können insbesondere bei der Umwandlung fest/fest sowohl nach der PM als auch nach der DSC-Methode um wenige 0.1 K schwanken. Die angegebenen Zahlen sind aus mehreren Messungen ermittelte Durchschnittswerte. Die für das *myo*-Inositolderivat^[2] angegebenen, mikroskopisch ermittelten Werte beschreiben den Temperaturbereich, in dem die Phasenumwandlung an einer aus vielen Kristallen bestehenden Probe beobachtet werden kann.
- [6] Bei oftmaligem Durchlaufen des Umwandlungszyklus wird an fixierten Kristallen von **1a** allerdings ein Alterungsprozess beobachtet, der sich durch Rissbildung quer zur Kristalllängsachse bemerkbar macht und zum allmählichen Zerbrechen führen kann; zusätzlich tritt bei längerem Tempern oberhalb 72 °C ein Substanzverlust durch Sublimation ein.
- [7] In der mikroskopischen Untersuchung ist bei sehr schneller Abkühlung (flüssiges N_2) einer Schmelze von **1c** die Bildung einer weiteren festen Phase zu beobachten, die sich wieder aufheizend – weit unter 0 °C – sehr schnell in die bei 5.8 °C schmelzende Form umwandelt. Die Natur dieser Umwandlung ist noch ungeklärt.
- [8] a) J. Gigg, R. Gigg, S. Payne, R. Conant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987) 2411; b) Röntgen-Strukturuntersuchung hierzu: T. Steiner, W. Hinrichs, W. Saenger, R. Gigg, Posterreferat «Phasenübergang lässt Kristalle hüpfen», 27. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, 28.–30. März 1988, Universität Konstanz.
- [9] Eine Substanzprobe des 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2,5,6-tetra-*O*-benzyl-*myo*-inositols^[8a] (siehe Formel in Fig. 2) ist uns freundlicherweise von Prof. R. Gigg, M. R. C., London, mit Schreiben vom 23. Februar 1988 zur Verfügung gestellt worden.
- [10] G. Mann, A. Sicker, K. Praefcke, noch unveröffentlicht.
- [11] Drei alternative Konfigurationen, die ebenfalls dieses Resonanzmuster erwarten lassen, scheiden unter anderem wegen leichter Umwandelbarkeit^[13] in das stabilste Isomer **1a** dieser Kohlenwasserstoffreihe aus.
- [12] Formal kommt aufgrund dieser ^{13}C -NMR-Daten als Strukturalternative für **1b** nur noch ein weiteres, thermodynamisch instabileres Stereoisomer in Betracht, dessen zwei zentrale Ringe *cis*-verknüpft sind und jeweils in Bootkonformation vorliegen können^[10].
- [13] Für dieses Resonanzmuster gibt es eine einzige, thermodynamisch instabilere Strukturalternative zu **1c**, wobei die zwei zentralen Ringe zwar ebenfalls *cis*-verknüpft sind, aber jeweils Bootkonformation besitzen^[10].
- [14] Vgl. frühere Angaben^[3b].
- [15] Auf die mikroskopische Bestimmung der Kristallisationstemperaturen wurde in diesen Fällen wegen der schlechten Reproduzierbarkeit oder/und in Ermangelung einer präzise arbeitenden Kühleinrichtung verzichtet.
- [16] Dieser Schmelzpunkt *II* kann nur an einer Probe von **1c** beobachtet werden, die durch Abkühlung (5 K/min) einer Schmelze auf ca. -5 °C in die feste Modifikation K_2 umgewandelt worden ist.