

Chimia 43 (1989) 380–382  
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

## Scyllitol-hexahexylether, erstes vollgesättigtes Discogen\*\*

Klaus Praefcke\*, Bernd Kohne, Werner Stephan und Peer Marquardt

**Abstract:** Numerous inositol ethers have been synthesized. Among them is the hexahexylether (6) of scyllitol, the first fully saturated discotic liquid crystal. This hexaether 6 exhibits a stable  $D_{ho}$  mesophase range of  $> 72$  K. In comparison of 6 with the hexaether 7 of scyllitol, the importance of electronic interactions to the stability of the discophase is discussed briefly.

Hexaester aus natürlich vorkommendem *scyllo*-Inositol<sup>[1,2]</sup> (Scyllitol) und aliphatischen Carbonsäuren sind die ersten und bisher einzigen thermotrop discotischen Flüssigkristalle mit alicyclischem «Kern» (Cyclohexan)<sup>[3]</sup>, die im Vergleich zu Discogenen mit sogar grösserem, aromatischem «Kern» (z. B. Triphenylen<sup>[4]</sup>) weitaus breitere Bereiche thermodynamisch stabiler Mesophasen<sup>[3b]</sup> aufweisen.

Da Bildung, Art/Ordnung und Stabilität des flüssigkristallinen Zustandes von Faktoren beeinflusst werden, die sich aus einer günstigen Kombination von Molekülform mit Art, Grösse und Orientierung der zwischenmolekularen elektronischen und sterischen Wechselwirkungen ergeben, sollte der Vergleich eines dieser Ester (7) mit einem Hexaalkylether (6) dieser im Molekül-«Kern» gesättigten Scyllitol-Derivate vor allem den Einfluss von  $\pi$ -Elektronen in Carboxygruppen auf die Molekülaggregation in ihrer Discophase erkennen lassen<sup>[5]</sup>.

Wie bereits in einer früheren Mitteilung angekündigt<sup>[3a]</sup>, haben wir deshalb den ersten aliphatischen Hexaether (6) des Scyllitols synthetisiert. Zwar waren uns sowohl vom Scyllitol als auch vom Thio- und Selenoscyllitol bereits Perether – mehrere Multibenzylether<sup>[6,7]</sup>, davon zwei Thioalkyl-Derivate<sup>[6]</sup> mit *monotrop* bzw. Scyllitol-

Verbindungen<sup>[8]</sup> mit *enantiotrop* discotisch-flüssig-kristallinen Eigenschaften – bekannt, die jedoch aus geometrischen und elektronischen Gründen für den beabsichtigten Vergleich ausscheiden. Hingegen ist der Hexaether 6 der erste  $\pi$ -elektronenfreie und somit *vollgesättigte* alicyclische, discotische Flüssigkristall covalenter Struktur<sup>[9]</sup>. Die Seitenketten des Ethers 6 und des Esters 7 sind nahezu gleich lang ( $OC_6$ ), auch die Raumerfüllungen<sup>[3b]</sup> beider Verbindungen unterscheiden sich nur wenig.

Die für 7 nachgewiesene  $D_{ho}$ -Phase<sup>[3c,d]</sup> liegt nach analogen Röntgen-Strukturuntersuchungen auch im Falle von 6 vor: Bei 22°C betragen hier die intra- und intercolumnaren Abstände zwischen zwei Molekülen 4.55 Å bzw. 17.73 Å; sein spezifisches Volumen beträgt 1.1 cm<sup>3</sup>/g. Wie unsere polarisationsmikroskopischen Studien gezeigt haben, sind beide Scyllitol-Derivate 6 und 7 in ihren  $D_{ho}$ -Phasen auch tatsächlich mischbar.

Gegenüber 7 hat der Hexaether 6 jedoch einen etwa nur halb so breiten  $D_{ho}$ -Mesophasenbereich, der zudem 50 K tiefer beginnt (vgl. Tabelle 1). Auch die Phasenumwandlungsthalpien von 6 und 7 (Tabelle 1) unterscheiden sich signifikant: Die Klärenthalpie von 6 beträgt nur 7% des Gesamtwertes, die von 7 aber 30% bei ca. 109 K

höherer Umwandlungstemperatur  $D_{ho} \rightarrow I$ , woraus folgt, dass der Zusammenhalt der Moleküle des Hexaethers 6 in seiner  $D_{ho}$ -Phase wesentlich geringer ist als beim Hexaester 7. Ein in der Tendenz ähnlicher, wenngleich nicht ganz so starker Unterschied wurde bei discotisch-flüssigkristallinen Hexaethern und Hexaestern mit Triphenylen als Mesogen-«Kern» beobachtet<sup>[4]</sup>.

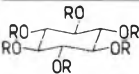
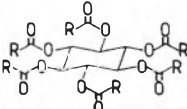
Die Synthese des Hexaethers 6 ist uns nicht durch direkte Veretherung von Scyllitol<sup>[2]</sup> mit Hexylbromid, sondern erst über sieben Stufen nach Schema 1 gelungen. Hierbei erfolgte die Umwandlung des *myo*-Inositol-Pentaethers 3 über dessen Methansulfonsäureester mit Kaliumsuperoxid<sup>[7]</sup> in den *scyllo*-Inositol-Pentaether 4, der sich nun leicht mit Hexylbromid zu 6 umsetzen liess.

Der zu 6 isomere neue Hexaether 2 des *myo*-Inositols (1) wurde ebenfalls synthetisiert, auch der Pentaether 5 der *myo*-Inosose durch Oxidation des Pentaethers 3 des *myo*-Inositols. Im Unterschied zum *scyllo*-Inositol-Hexaether 6 ist erwartungsgemäss keiner der anderen Hexylether 2, 3, 5 und der Methansulfonsäureester von 3 thermotrop flüssigkristallin. Die Verbindungen 2, 3 und der Methansulfonsäureester von 3 haben *axiale* Gruppen, die – wie von anderen Beispielen bekannt<sup>[10]</sup> – die Bildung discotischer Mesophasen verhindern<sup>[11]</sup>. Dem Inosose-Derivat 5 fehlt zur Bildung flüssigkristalliner Phasen eine sechste geeignete äquatoriale Seitenkette<sup>[3b,12]</sup>.

Anders ist es beim Pentaether 4 mit einer äquatorialen (e) OH-Gruppe, der nach polarisationsmikroskopischen Beobachtungen bei relativ sehr tiefen Temperaturen (Schmelzpunkt  $-4.2$ °C) *monotrop* discotisch-flüssigkristallin ist (vgl. hiermit das *enantiotrop* discogene Verhalten eines Thiols, des Penta-*O*-acetyl-thioscyllitols<sup>[12]</sup>).

Die aus Tabelle 1 ersichtliche Abnahme der Mesogenität vom Ester 7 zum Ether 6 hat uns veranlasst, auch einen *gesättigten discotischen Kohlenwasserstoff* analoger Stereochemie und mit Cyclohexan als Molekül-«Kern» zu synthetisieren<sup>[13]</sup>, um aus dem Vergleich seines Schmelzverhaltens mit dem des Ethers 6 auf die Bedeutung der *nichtbindenden Elektronen* in 6 für die Bildung einer discotischen Mesophase schliessen zu können.

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C]<sup>a)</sup> und -enthalpien [kJ/mol]<sup>b)</sup> der Scyllitol-Derivate 6 und 7<sup>[3]</sup> (K: kristalline Phase;  $D_{ho}$ : discotische, hexagonale geordnete Mesophase; I: isotrope, flüssige Phase).

	R	Schmelzpunkt (K $\rightarrow$ $D_{ho}$ )	Klärpunkt ( $D_{ho} \rightarrow$ I)	stabiler Mesophasenbereich $\Delta T$ [K]	
	6	$C_6H_{13}$	18.4 (56.7)	90.8 (4.1)	72.4
	7 <sup>[3a,c]</sup>	$C_5H_{11}$	68.0 (21.1)	198.0 (8.8)	130.0

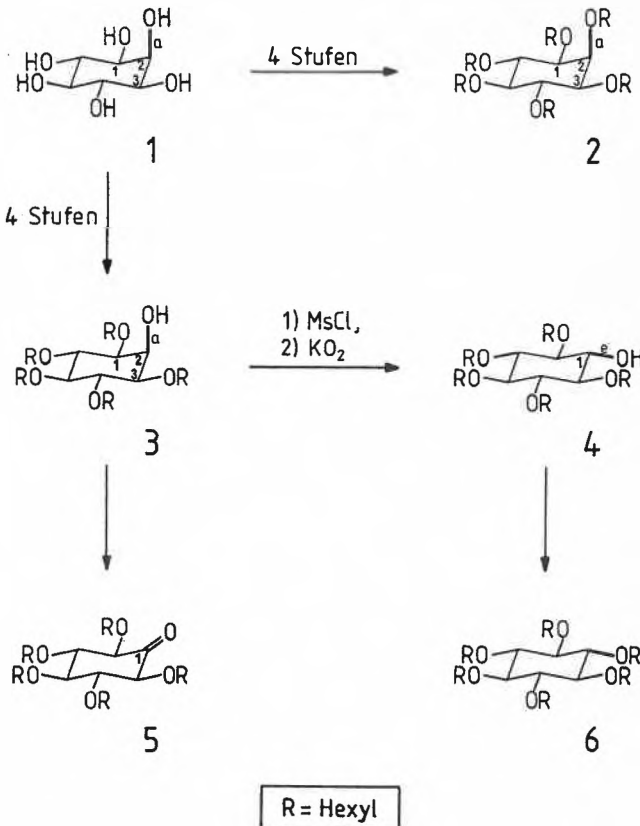
<sup>a)</sup> Thermoanalytisch aufheizend bestimmte Werte; verwendete Geräte: für 6 Mettler TA 3000 (Heizrate 5 K/min), für 7 DSC Du Pont 1090 (Heizrate 10 K/min).

<sup>b)</sup> Enthalpieangaben in runden () Klammern.

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

\*\* 54. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt C3, Sfb 335), der Firma E. Merck, Darmstadt, und der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA 1) gefördert. Für die röntgenographischen Untersuchungen des Hexaethers 6 danken wir Frau Dr. A.-M. Levelut, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay Cédex, Frankreich. – 53. Mitteilung: K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, im Druck.

Schema 1



## Experimentelles

**Hexa-O-hexyl-myoinositol (2):** Ein Gemisch aus 517 mg (1 mmol) 1,4,5,6-Tetra-O-hexyl-myoinositol<sup>[1]</sup> – erhältlich in drei Stufen aus *myo*-Inositol (1) –, 2.8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver und 10 mL 1-Bromhexan wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Eiswasser, Abtrennen der organischen Phase, Extrahieren der wässrigen Phase mit Benzol, Waschen der vereinigten organischen Fraktionen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat, Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, Konzentration bei 0.1 Torr und 100°C sowie Säulenchromatographie an 150 mL Kieselgel unter Elution mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester 10:1 erhielten wir 520 mg (76%) **2** als gelbliches Öl,  $n_D^{25} = 1.4523$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.78$  (dd,  $J \approx 2$  Hz; 2-H), 3.78–3.45 (m; 6 OCH<sub>2</sub>), 3.52 (dd, jeweils  $J \approx 9.5$  Hz; 4-H und 6-H), 2.99 (dd, jeweils  $J \approx 9.5$  Hz; 5-H), 2.95 (dd,  $J \approx 2$  und 9.5 Hz; 1-H und 3-H), < 1.64 bis 0.88 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 83.73, 81.40, 81.33$  und  $74.95$  (4 d, 6 Ring-C im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1), 74.07, 73.78, 73.11 und 70.84 (4 t, 6 O-Methylen-C im Intensitätsverhältnis 1:2:1:2) und 14.05 (1 q; 6 CH<sub>3</sub>). – MS-Teilspektrum (80°C):  $m/z$  684 ( $M^+$ , < 1%), 481 (1), 354 (13), 255 (13), 254 (77), 241 (38), 204 (15), 189 (13), 161 (12), 89 (44), 86 (66), 85 (100), 83 (88), 77 (18). – C<sub>42</sub>H<sub>84</sub>O<sub>6</sub> (685.1): ber. C 73.63, H 12.36; gef. C 73.10, H 12.20.

**1,3,4,5,6-Penta-O-hexyl-myoinositol (3):** C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>O<sub>6</sub>, 601.0: Ein Gemisch aus 8.79 g (17 mmol) 1,4,5,6-Tetra-O-hexyl-myoinositol<sup>[1]</sup> – erhältlich in drei Stufen aus *myo*-Inositol (1) –, 4.2 g (25.4 mmol) 1-Bromhexan und 48 g (Überschuss) Kaliumhydroxid-Pulver wurde mit 300 mL Benzol 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben für 2 beschrieben und Säulenchromatographie an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 erhielten wir 5.3 g (52%) **3** als schwach gelbes Öl,  $n_D^{25} = 1.4562$ . – IR (CHCl<sub>3</sub>)  $\bar{\nu} = 3550$  cm<sup>-1</sup> (OH, schwach). – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, 1) in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 4.17$  (dd,  $J \approx 2.5$  Hz; 2-H), 3.78–3.50 (m; 5 OCH<sub>2</sub>), 3.51 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 4-H und 6-H), 3.06 (dd,  $J \approx 2.5$  und 9.5 Hz; 1-H; und 3-H), 3.02 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 5-H), < 1.65 bis 0.89 mehrere m der Methylen- und Methylprotonen; 2) in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: unlöslich. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 83.18,$

80.86, 80.46 und 67.29 (4 d im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.03, 73.88 und 71.08 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 O-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (100°C):  $m/z$  600 ( $M^+$ , < 1%), 354 (26), 270 (28), 254 (100), 241 (100), 228 (26), 170 (46), 85 (100).

**2-O-Methansulfonyl-1,3,4,5,6-penta-O-hexyl-myoinositol:** Aus 4.81 g (8 mmol) **3** und 1.83 g (16 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 70 mL Pyridin erhielten wir nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur, üblicher Aufarbeitung, Konzentration bei 0.1 Torr und Säulenchromatographie des öligen Rückstands an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 4.9 g (90%) des gewünschten *myo*-Inositol-Methansulfonsäureesters als schwach gelbes Öl,  $n_D^{25} = 1.4579$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.15$  (dd,  $J \approx 2.5$  Hz; 2-H), 3.79–3.64 und 3.49–3.43 (mehrere m; 5 OCH<sub>2</sub>), 3.41 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 4-H und 6-H), 3.13 (s; SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.11 (dd,  $J \approx 2.5$  und 9.5 Hz; 1-H und 3-H), 3.05 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 5-H), < 1.68 bis 0.89 mehrere m der Methylen- und Methylprotonen. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 82.97, 80.97, 78.53$  und  $78.38$  (4 d im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.11, 74.00 und 71.16 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 O-Methylen-C), 39.17 (q, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>). – MS-Teilspektrum (100°C):  $m/z$  678 ( $M^+$ , < 1%), 481 (4), 354 (7), 267 (22), 254 (100), 241 (44), 228 (73), 215 (26), 85 (89). – C<sub>37</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub>S (679.1): ber. C 65.44, H 10.98; gef. 65.59, H 10.81.

**Penta-O-hexyl-scylo-inositol (4):** C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>O<sub>6</sub>, 601.0: Zu 1.07 g (15 mmol) Kaliumsuperoxid und 0.4 g (1.5 mmol) 18-Krone-6 in 30 mL wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 3.4 g (5 mmol) vorstehend beschriebenen *myo*-Inositol-Methansulfonsäureesters in 20 mL DMSO gegeben – oder in umgekehrter Reihenfolge KO<sub>2</sub> zuletzt zum Reaktionsgemisch hinzugefügt – und das Gemisch unter Feuchtigkeitsschluss 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Gießen auf Eiswasser und Extraktion mit Chloroform wurde wie üblich aufgearbeitet, bei 0.1 Torr konzentriert sowie an 300 mL Kieselgel in einer Säule unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 10:1 chromatographiert. Wir isolierten 1.71 g (57%) **4** als nahezu farbloses Öl,  $n_D^{25} = 1.4568$ ,  $m.p. = -4.2^\circ\text{C}$  (DSC-Gerät Mettler TA 3000). – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\bar{\nu} = 3550$  cm<sup>-1</sup> (OH, schwach). – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, 1) in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 3.83$ –3.65 (m; 5 OCH<sub>2</sub>),

3.31 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 1-H), 3.11–2.98 (m; 2-H bis 6-H), < 1.64 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen; 2) in DMSO-*d*<sub>6</sub>: unlöslich. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 83.23, 82.84, 82.25$  und  $73.89$  (4 d im Intensitätsverhältnis ca. 1:2:2:1, 6 Ring-C), 74.08, 73.89 und 73.67 (3 t im Intensitätsverhältnis 1:2:2, 5 O-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (160°C):  $m/z$  600 ( $M^+$ , 1%), 354 (29), 270 (42), 254 (40), 241 (100), 228 (27), 170 (35), 85 (56).

**myo-Inosose-pentahexylether (5, C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>6</sub>, 599.0):** 3.0 g (5 mmol) **3** in 50 mL Eisessig wurden tropfenweise zu einer auf 100°C erhitzten und gerührten Lösung von 1.75 g (17.5 mmol) Chromtrioxid in 350 mL Eisessig gegeben. Nach Rühren während 2 h bei 100°C wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 20 g Kaliumcarbonat in 200 mL Wasser gerührt und das Gemisch mit Benzol extrahiert. Säulenchromatographie des Konzentrats an 300 mL Kieselgel unter Elution mit Heptan/Essigsäureethylester 15:1 lieferte 1.83 g (61%) **7** als schwach gelbes Öl,  $n_D^{25} = 1.4550$ . – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\bar{\nu} = 1735$  cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.83$  (d,  $J \approx 10$  Hz; 2-H und 6-H), 3.81–3.63 und 3.38–3.33 (mehrere m; 5 OCH<sub>2</sub>), 3.48 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 4-H), 3.16 (dd,  $J \approx 9.5$  Hz; 3-H und 5-H), < 1.7 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Varian CFT 20, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 202.96$  (C=O), 85.04, 82.62 und 81.60 (3 d im Verhältnis 2:1:2, C-2 bis C-6), 74.39, 74.17 und 72.22 (3 t im Verhältnis 1:2:2; 5 O-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (120°C):  $m/z$  598 ( $M^+$ , 8%), 496 (1), 394 (76), 142 (45), 85 (44), 69 (30), 57 (39), 56 (100), 55 (78). – **4-Nitrophenylhydrazon:** Ein 0.5 mmol Ansatz lieferte nach Säulenchromatographie unter Elution mit Petrolether (30–70°C)/Essigsäureethylester 15:1 65% Produkt als gelbes Öl, das bei Raumtemperatur kristallisierte. Aus Ethanol bei –10°C erhielten wir feine gelbe Nadeln,  $m.p. 45^\circ\text{C}$ . – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\bar{\nu} = 3290$  (N–H), 1590 und 1322 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400 CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.26$  (s, breit; N–H), 8.14 und 7.01 (AA'BB'-System,  $J \approx 9$  Hz; Aryl-H), 4.14 (d,  $J \approx 10$  Hz; 2-H und 6-H), 3.83–3.13 (mehrere m; 3 Ring-H und 5 OCH<sub>2</sub>), < 1.73 bis 0.89 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektrum (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 149.80$  (s; C=N), 141.96 und 140.16 bzw. 126.01 und 111.50 (2 s bzw. 2 d im Intensitätsverhältnis 1:1:2:2 für 2 quart. Aryl-C bzw. 2 Aryl-CH-Paare), 84.01, 82.99, 80.18, 79.83 und 78.91 (5 d, 5-Ring-C), 72.70, 72.16, 71.75, 70.06 und 69.62 (5 t, 5 O-Methylen-C). – MS-Teilspektrum (175°C):  $m/z$  733 ( $M^+$ , 30%), 597 (42), 394 (46), 341 (100). – C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (734.0): ber. C 68.72, H 10.30, N 5.73; gef. C 68.91, H 10.04, N 5.44.

**Hexa-O-hexyl-scylo-inositol (6):** Analog der Synthesvorschrift für den *myo*-Inositol-Hexaether **2** wurden 601 mg (1 mmol) **4** 70 h bei 100°C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das bei 250°C und 0.05 Torr (Kugelrohrdestillationsgerät) konzentrierte Rohprodukt durch zweifache Säulenchromatographie an 1) 150 mL und 2) 80 mL Kieselgel unter Elution mit 1) Heptan/Essigsäureethylester (EE) 10:1 bzw. 2) Pentan/EE 10:1 gereinigt; Ausbeute 322 mg (47%) **6** als farbloses Öl, das bei Raumtemperatur zu einem hochviskosen, dischogenen Material erstarrte. Die Phasenumwandlungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. – <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.71$  (t,  $J \approx 7$  Hz; sämtliche OCH<sub>2</sub>), 3.02 (s; 1-H bis 6-H), < 1.63 bis 0.88 mehrere m für Methylen- und Methylprotonen. – <sup>13</sup>C-NMR (Bruker AM 270, Off-Resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 82.82$  (1 d; C-1 bis C-6), 74.07 (1 t, sämtliche O-Methylen-C), 31.82, 30.52, 25.90 und 22.64 (4 t, 4 CH<sub>2</sub>-Signale) und 14.04 (1 q; 6 CH<sub>3</sub>) – MS-Teilspektrum (130°C):  $m/z$  684 ( $M^+$ , < 1%), 481 (2), 354 (73), 255 (19), 254 (100), 242 (14), 241 (82), 215 (16), 85 (57), 73 (24). – C<sub>42</sub>H<sub>84</sub>O<sub>6</sub> (685.1): ber. C 73.63, H 12.36; gef. C 74.00, H 11.95.

Eingegangen am 6. November 1989 [FC 180]

- [1] T. Posternak: *Les Cyclitols*, Hermann, Paris (1962).  
 [2] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 866.  
 [3] a) B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984), 82;

- b) *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121; c) B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1036; d) H. W. Neuling, H. Stegemeyer, K. Praefcke, B. Kohne, *Z. Naturforsch. A* 42 (1987) 631.
- [4] C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthête, *J. Phys. (Paris)* 40 (1979) C3-17.
- [5] Weitere Vergleiche von **6** und **7** z. B. mit entsprechenden Derivaten von Hexahydroxybenzol entfallen, da dessen Hexahexylether unbekannt bzw. dessen Hexahexanoat nicht flüssigkristallin ist: S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidar, G. Venkatesh, *J. Phys. (Paris)* 40 (1979) C3-120.
- [6] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, K. Turgay, *Chimia* 40 (1986) 360: S-Hexyl-penta-O-benzyl-monothioscyllitol und S,S'-Decamethylen-bis(penta-O-benzyl-monothioscyllitol).
- [7] K. Praefcke, W. Stephan, *Liebigs Ann. Chem.* (1987) 645.
- [8] K. Praefcke, B. Kohne et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Es sei hier darauf hingewiesen, dass seit kurzem auch auf intermolekularer Wasserstoffbrückenbildung beruhende, z. T. nicht-covalente, gesättigte discotische Flüssigkristall-Strukturen bekannt sind: a) Diisobutylsilandiol: J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 713; nach J. E. Lydon (persönliche Mitteilung vom 22. Juni 1989) wird die Mesophase dieses geminalen Diols von Trimeren gebildet. b) Aldose-S,S-acetale: A. Eckert, B. Kohne, K. Praefcke, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 878; K. Praefcke, A.-M. Levelut, B. Kohne, A. Eckert, *Liq. Cryst.* 6 (1989) 263. – c) Inosose-S,S-acetale: K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B*, im Druck. – d) Seit 1986 partiell veretherte Inositole: unveröffentlichte Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe, siehe dazu Zitate in R. Eidschink, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1454.
- [10] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 981.
- [11] Im Unterschied zum Pentaheylether **3** mit einer axialen OH-Gruppe zeigen jedoch *myo*-Inositol-Alkylether mit vicinalen *cis*-Diol-Gruppierungen – z. B. der 1,4-Dihexyl- oder der 1,4,5,6-Tetraheylether – thermotrope Mesophasen infolge wasserstoffbrückengestützter Aggregation: neue Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe.
- [12] B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Chimia* 41 (1987) 63.
- [13] K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, P. Psaras, W. Stephan, A. Eckert, A.-M. Levelut, 18. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, März 1989, Beitrag 22, IAF, Freiburg i. Br.