

Synthese und flüssigkristalline Eigenschaften von Multiethern des *myo*- und *scyllo*-Inosits¹⁾

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

Institut für Organische Chemie, C 3, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Eingegangen am 1. März 1991

Key Words: Inositol ethers / Mesogens / Liquid crystals, thermotropic / Hydrogen bonding / Supramolecular structures

Synthesis and Liquid-Crystalline Properties of *myo*- and *scyllo*-Inositol Multi Ethers¹⁾

Selectively alkylated *myo*- and *scyllo*-inositol ethers were obtained by multi-step syntheses starting from commercially available *myo*-inositol. Necessary conversions of axial hydroxy groups into equatorial ones were achieved using either potassium superoxide (KO₂) or potassium nitrite (KNO₂) as oxygen nucleophiles for the transformation of *myo*- into *scyllo*-inositol derivatives. Polarizing microscopic and thermoanalytical studies of numerous members of three families (6, 13, and 20) of inositol ethers reveal for most of them thermotropic liquid-crystalline behavior. Furthermore, in case of the two

long-chain scyllitol tetraethers 13d and e an unusual thermopolymorphism has been found. The number, position, and stereochemical arrangement of alkyl chains attached to the inositol cores strongly influence the mesogenic properties of these biomolecule derivatives, chemically vicinal diols and tetrols. The self-assembly of the studied inositol multi ethers to columnar mesophases of "supramolecular structures" is discussed considering geometrical features of these molecules and their capabilities to aggregate by hydrogen bonding.

Die spontane Selbstorganisation thermotroper bzw. lyotroper Flüssigkristalle zu Mesophasen führt zu einem breitgefächerten Spektrum molekularer Ordnungsmuster. Diese Strukturvielfalt temperatur- bzw. lösemittelinduzierter flüssigkristalliner Zustände reicht von relativ einfach aufgebauten nematischen Phasen bis zu äußerst komplex organisierten Biomembranen²⁾.

Etwa 35 Jahre nach der Entdeckung³⁾ und ersten Deutung⁴⁾ thermotrop-flüssigkristalliner Phasen bei *stäbchenförmigen* (*calamitischen*) Verbindungen wurde bereits 1923 die Ausbildung von Mesophasen *nicht-calamitischer*, z. B. *discotischer*⁵⁾ (*scheiben-* bzw. *plättchenförmiger*) Moleküle diskutiert⁶⁾ und seit 1938 von verschiedenen Autoren⁷⁾ theoretisch behandelt. Die Ausbildung discotischer Mesophasen wurde indessen erst über 50 Jahre später — bei bereits 1937 erstmals dargestellten scheibenförmigen Hexaestern des Hexahydroxybenzols⁸⁾ — erkannt und beschrieben⁹⁾. Discotisch-flüssigkristalline Moleküle, deren zumeist runder Zentralteil (Kern) radialsymmetrisch von typischerweise sechs langkettigen Lateralfunktionen umgeben ist, bilden überwiegend *columnare* und in einigen Fällen¹⁰⁾ sogar *nematische* (N_D) Mesophasen aus.

Columnare flüssigkristalline Phasen werden interessanterweise auch bei *nicht-scheibenförmigen* Molekülen gefunden, wie Studien^{11–16)} der thermomesomorphen Eigenschaften verschiedener *amphiphiler* Multihydroxy-Verbindungen gezeigt haben. So werden derartige auf *Wasserstoff-Brückenbindungen* basierende *columnare* Mesophasen bei einem Dialkylsilandiol¹¹⁾, zahlreichen Dithioacetalen von Aldosen¹²⁾ bzw. der Inosose¹³⁾, bei Phloroglucit-Derivaten¹⁴⁾, einem *scyllo*-Inosit-diether¹⁵⁾ und seit neuestem¹⁶⁾ bei Di-*O*-alkyl-Derivaten eines Cyclopentanpentols gefunden. Gemeinsames Merkmal dieser mehrheitlich *Y-förmigen* Multirole sind zwei benachbarte lange Alkyl-Ketten, die entweder *geminal*, „1,1-double-tailed“^{11–13)}, oder *vicinal*, „1,2-double-tailed“^{15,16)}, an die Molekülkerne kovalent gebunden sind, wodurch diese Verbindungen eine *tripodale* Gestalt („peg shape“) annehmen können.

Im Unterschied zu derartigen *Y-förmigen* „1,1-“ bzw. „1,2-double-tailed“ Multihydroxy-Mesogenen, die *columnare* Mesophasen ausbilden, formen thermomesomorphe *fadenförmige* „single-“ bzw. „1,4-bis-single-tailed“ Inosit-(Multiol-)Derivate¹⁶⁾ ausschließlich flüssigkristalline Phasen mit *Schichtstrukturen* (S_A-Typ)^{16–18)}.

In einer Modellbetrachtung lassen sich Unterschiede im Aufbau konventioneller und H-Brücken-gestützter (supramolekularer) thermotroper *columnarer* Phasen wie folgt veranschaulichen:

1. Eine *columnare* Phase entsteht aufgrund einer spontan einsetzenden säulenartigen Stapelung geeigneter scheibenförmiger, kovalent strukturierter Moleküle. Hierbei handelt es sich um den konventionellen Fall *columnar-discotischer* Phasenformationen.
2. Im Gegensatz hierzu zeigt ein Querschnitt durch die Säulen H-Brücken-gestützter *columnarer* Phasen *Y-förmiger* Multirole — bei idealisierter Betrachtung — eine Art „supramolekulare Scheiben“, die aus Wasserstoff-Brücken-vernetzten *Multimeren* solcher *tripodaler* Verbindungen bestehen und daher *multimolekular*, *partiell nicht-kovalent* strukturiert sind^{12b,13)}.

In der vorliegenden Studie werden Synthese und Struktur/Eigenschafts-Beziehungen verschiedener neuer Derivate des *myo*- und *scyllo*-Inosits, zweier natürlich vorkommender Stereoisomere des Hexahydroxycyclohexans, diskutiert. Insbesondere haben uns Unterschiede im flüssigkristallinen Verhalten dieser partiell *O*-alkylierten Inosite im Vergleich zu bereits bekannten „Perethern“, den Hexa-*O*-hexyl-Derivaten des *myo*- bzw. *scyllo*-Inosits¹⁹⁾, interessiert. Die thermomesomorphen Eigenschaften der hier vorgestellten neuen Inosit-Derivate werden in dieser Arbeit mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und Thermoanalyse charakterisiert. Ergebnisse der für einige ausgesuchte Beispiele dieser Inosit-Flüssigkristalle mit Methoden der Röntgenbeugung¹⁵⁾ und

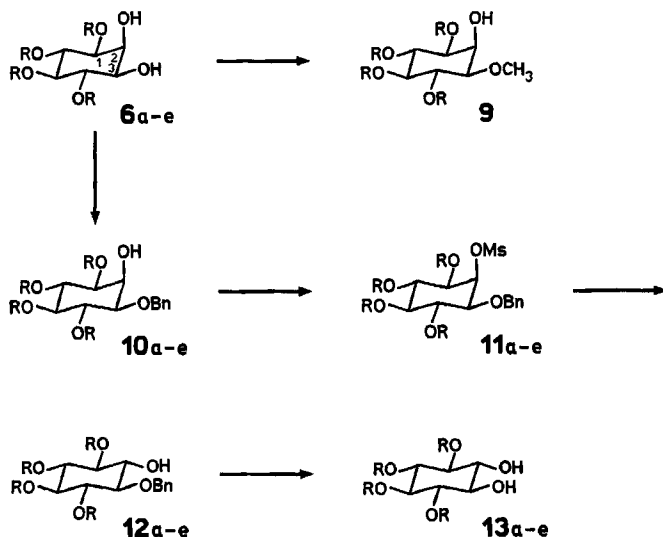
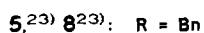
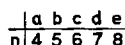
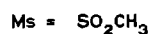
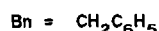
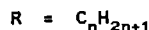
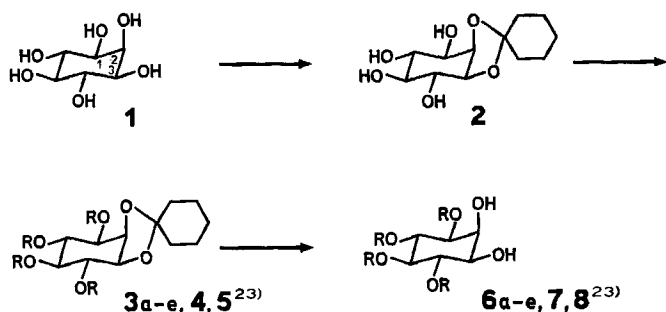
Deuterium-NMR-Spektroskopie²⁰⁾ durchgeführten Untersuchungen finden sich an anderer Stelle.

Ergebnisse und Diskussion

1. Synthese

Die Darstellung der 40 neuen Inosit-Derivate der Typen 3 und 4, 6 und 7 sowie 9 bis 20 erfolgte aus dem kommerziell erhältlichen *myo*-Inosit (1), wie in den folgenden Abschnitten erläutert und in Schema 1 und 2 skizziert ist.

Schema 1



Die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden durch Massenspektrometrie, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie belegt und die Präsenz von OH- und CO-Funktionen durch IR-Spektroskopie bestätigt. Nur von den 14 Zielverbindungen 6a-e, 7, 13a-e, 15, 19 und 20 wurden Elementaranalysen ausgeführt und deren Ergebnisse im Experimentellen Teil angegeben.

Außerdem sei hier angemerkt, daß die auf den nachstehenden Synthesewegen erhaltenen Produkte als Racemate vorliegen; Enantiomerentrennungen wurden nicht vorgenommen (in Schema 1 und 2 ist jeweils nur die Formel eines Enantiomers gezeigt).

Im Anschluß an die für *myo*-Inosit (1) beschriebene Acetalisierung²¹⁾ zum 1,2-*O*-Cyclohexylyden-*myo*-inosit (2) wurden die vier in 2 verbliebenen Hydroxy-Funktionen mit den entsprechenden *n*-Alkylbromiden in Gegenwart von KOH-Pulver zu den geschützten Tetraethern 3a-e umgesetzt. Acetal-Spaltung von 3a-e mit 80proz. Essigsäure setzte die homologen vicinalen *cis*-Diole 6a-e (s. Schema 1) frei.

Die Veresterung der vier Hydroxy-Gruppen des geschützten *myo*-Inosits 2 mit Hexanoylchlorid in Pyridin führte zum Intermediat 4, aus dem durch saure Hydrolyse der *myo*-Inosit-tetraester 7 gewonnen wurde (s. Schema 1).

Durch selektive Veretherung der äquatorialen Hydroxy-Gruppe der *cis*-Diole 6a-e mit Benzylchlorid in Gegenwart von KOH-Pulver in Benzol wurden die *myo*-Inosit-tetraalkylbenzylether 10a-e analog gegebener Vorschriften^{22,23)} erhalten.

Unter ähnlichen Bedingungen überführten wir das *cis*-Diol 6c mit Methyljodid in den *myo*-Inosit-tetrahexylmethylether 9 (s. Schema 1).

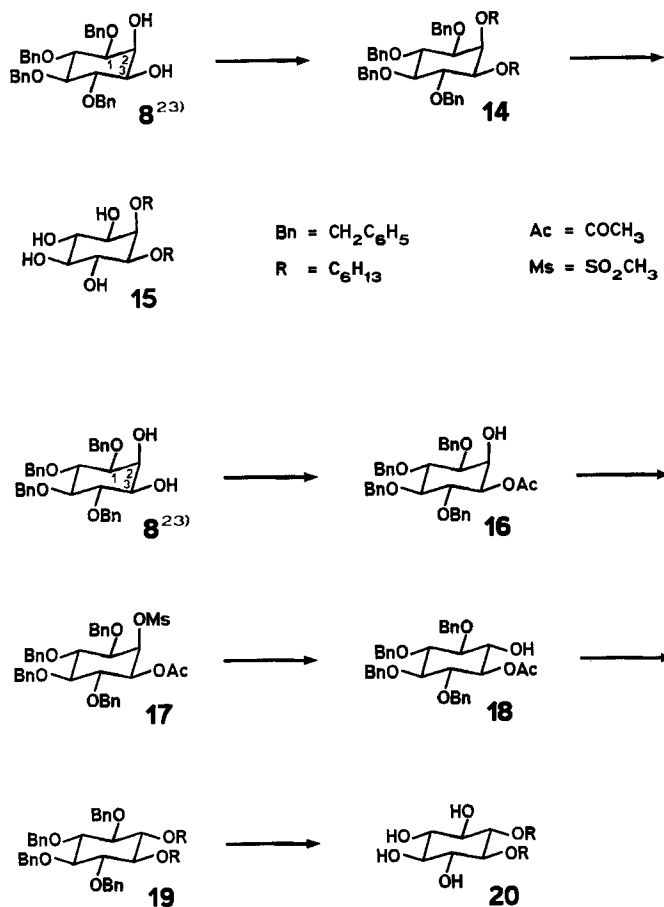
Die Reaktionen der *myo*-Inosit-pentaether 10a-e mit Methansulfonsäurechlorid in Pyridin zu den Methansulfonsäureestern^{19,22)} 11a-e und weitere Umsetzungen mit Kaliumsuperoxid (KO₂)^{19,22)} und 18-Krone-6 in DMSO ergaben die *scyllo*-Inosit-pentaether 12a-e, aus denen katalytische Mitteldruck-Hydrierungen die vicinalen *trans*-Diole 13a-e mit *scyllo*-Inosit-Geometrie zugänglich machten (s. Schema 1).

Der *myo*-Inosit-dialkyltetraabenzylether 14 wurde durch zweifache Alkylierung (analog der Darstellung von 3a-e) des in der Literatur²³⁾ beschriebenen Tetraabenzylethers 8 erhalten. Katalytische Mitteldruck-Hydrierung überführte 14, wie für die *trans*-Diole 13a-e bereits dargelegt, in den vicinalen *myo*-Inosit-diether 15 (s. Schema 2).

Die Synthese der Scyllitol-Derivate 19 und 20 erfolgte gleichfalls über das bekannte Intermediat²³⁾ 8. Nach Veresterung der äquatorialen Hydroxy-Gruppe dieses *myo*-Inosit-tetraabenzylethers mit Acetylchlorid in Pyridin wurde das erhaltene Acetyl-Derivat 16 zum Methansulfonsäureester 17 umgesetzt (analog der Darstellung von 11a-e). Die Überführung des Methansulfonsäureesters 17 in die *scyllo*-Inosit-Verbindung 18 gelang durch Reaktion von 17 mit Kaliumnitrit (KNO₂)²⁴⁾ in DMF; im Gegensatz zur Umwandlung 10 → 12 hatten wir hier mit der KO₂-Methode²²⁾ keinen Erfolg.

Unter den gewählten Bedingungen führte die Veretherung des Scyllitol-Derivats 18 (analog der Darstellung von 3a-e) auch zur Verseifung des Acetyl-Rests und damit zur Bildung des Scyllitol-dialkyltetraabenzylethers 19 in einem Schritt. Eine katalytische Hydrierung von 19 (analog zur Synthese von 13a-e) lieferte den gewünschten vicinalen *scyllo*-Inosit-dialkylether 20 (s. Schema 2).

Schema 2



2. Mesophasencharakterisierung

Von den in dieser Arbeit vorgestellten verschiedenen Multiethern des *myo*- und *scyllo*-Inosits zeigen die zehn Verbindungen **6a–e**, **13c–e**, **19** und **20** thermotrop-flüssigkristallines Verhalten. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir die Ergebnisse unserer polarisationsmikroskopischen und thermoanalytischen Untersuchungen dieser Inosit-Flüssigkristalle.

2.1. Die *myo*-Inosit-tetraether **6a–e** (vicinale *cis*-Diole)

Polarisationsmikroskopie: Die von den fünf wachsartig kristallisierenden *cis*-Diolen **6a–e** beim Abkühlen aus den isotropen Schmelzen ausgebildeten Mesophasen-Texturen identifizierten wir im Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren jeweils als D_h -Typ. Auch langsam abkühlend waren keine ausreichend großen Domänen zu erhalten, um eine Unterscheidung zwischen D_{hd} bzw. D_{ho} treffen zu können. Die exakte Bestimmung der Schmelzpunkte der *cis*-Diole **6b–e** war uns polarisationsmikroskopisch nicht möglich; bereits beim leichten Pressen des Deckglases wenige Grad unterhalb der Phasenumwandlung fest/flüssigkristallin zerfließen die weichen Diol-Kristalle unter Bildung von Texturen ähnlich denen der entsprechenden Mesophasen.

Die mit Hilfe des Polarisationsmikroskops ermittelten Klärpunkte der *cis*-Diole **6a–e** sowie der Schmelzpunkt des monotrop-flüssigkristallinen Homologen **6a** sind in Tab. 1 enthalten.

Röntgenbeugungsexperimente¹⁵⁾ bestätigen die aufgrund optischer Methoden als hexagonal identifizierten Mesophasensymmetrien dieser *cis*-Dirole.

Thermoanalyse: Im Gegensatz zur Polarisationsmikroskopie erlaubte die Thermoanalyse (DSC) eine Bestimmung der Schmelzpunkte der *cis*-Dirole **6a–e**. Der Klärpunkt von **6a** ist allerdings nur monotrop mit dem Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren zu beobachten; einsetzende Kristallisation überlagerte ein entsprechendes Signal in der DSC-Messung. Die für die untersuchten *cis*-Dirole thermoanalytisch gemessenen Temperatur- und Enthalpiewerte der Schmelz- und Klärprozesse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es fällt auf, daß die für die Phasenübergänge flüssigkristallin/isotrop-flüssig gefundenen Umwandlungsenthalpien ($\Delta H_{\text{clear.}}$) und mehr noch die Verhältnisse der jeweiligen Klär- und Schmelzenthalpien ($\Delta H_{\text{clear.}}/\Delta H_{\text{melt.}} \gtrsim 1$) dieser Verbindungen im Vergleich zu Discogenen konventionellen Typs²⁵⁾ ungewöhnlich groß sind. Aus diesen Werten läßt sich ablesen, daß die *cis*-Diol-Moleküle einen beträchtlichen Teil ihrer kohäsiven Wechselwirkungen des kristallinen Zustands in ihren Mesophasen beibehalten.

In Abb. 1 sind die Übergangstemperaturen zur Veranschaulichung der Existenzbereiche der *cis*-Diol-Mesophasen

Tab. 1. Phasenumwandlungstemperaturen^{a,b)} [°C] und -enthalpien^{c)} [kJ/mol] der fünf *myo*-Inosit-tetraether **6a–e** [*n*: Anzahl der C-Atome in den Seitenketten; K: feste Phase; D_h : hexagonal-columnare Phase; I: isotrop-flüssige Phase; ΔT : stabiler Mesophasenbereich^{b)}; $\Delta H(\text{clear.})/\Delta H(\text{melt.})$: Verhältnis der molaren Klär- und Schmelzenthalpien]

Verb.	<i>n</i>	K	D_h	I	ΔT	$\frac{\Delta H(\text{clear.})}{\Delta H(\text{melt.})}$
6a	4	• 43.9/ 44.8 (10.1)	• ($\approx 15.0/ \text{--} (\text{--})$) ⁺	•	--	--
b	5	• -- / ≈ 20.0 (3.6)	• 29.5/29.9 (3.4)	•	--/ ≈ 9.9	0.94
c	6	• -- / 27.7 (3.1)	• 34.5/35.8 (3.5)	•	--/ 8.1	1.06
d	7	• -- / 34.5 (4.1)	• 39.9/40.7 (4.9)	•	--/ 6.2	1.20
e	8	• -- / 37.1 (3.9)	• 43.8/44.1 (5.6)	•	--/ 7.0	1.40

^{a)} Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 (Heizrate 0.2°C/min). — ^{b)} Temperaturen: mikroskopisch/thermoanalytisch. — ^{c)} DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 S mit GraphWare TA 72 (Heizrate 5°C/min), die Enthalpiewerte sind jeweils in Klammern () angegeben. — ⁺ Monotrope Phase.

als Funktion der Zahl n der Kohlenstoff-Atome der Alkyl-Reste in **6a–e** graphisch dargestellt.

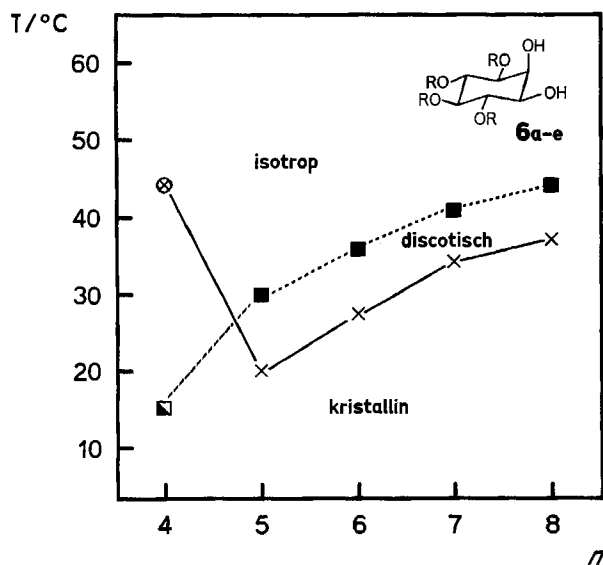


Abb. 1. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] (vgl. Tab. 1) der *myo*-Inositol-tetraether **6a–e** in Abhängigkeit von der Zahl n der Kohlenstoff-Atome der Alkyl-Reste $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 4–8$ [⊗: kristallin → isotrop; ×: kristallin → hexagonal-columnar discotisch; ■: hexagonal-columnar discotisch → isotrop; ◼: isotrop → hexagonal-columnar discotisch (monotrop)]

Diol **6a**, dessen Mesophase nur monotrop zu beobachten ist, weist den höchsten Schmelzpunkt der betrachteten *cis*-Dirole auf, während das zweite, enantiotrop-flüssigkristalline Homologe **6b** das am niedrigsten schmelzende Diol dieser Reihe ist; die Schmelztemperaturen der nächsthöheren Glieder nehmen etwa in dem gleichen Maße zu wie deren Klärpunkte, so daß für die Dirole **6b–e** stabile Mesophasenbereiche annähernd gleicher Breite gefunden werden.

2.2. Die *scyllo*-Inositol-tetraether **13a–e** (vicinale *trans*-Dirole)

Polarisationsmikroskopie: Im Polarisationsmikroskop ist bei den drei *trans*-Diolen **13c–e** (**13a** und **b** sind nicht thermomesomorph) der Übergang vom festen in den zunächst hochviskosen flüssigkristallinen Zustand nur von geringfügigen Texturänderungen begleitet. Aus diesem Grund können wir für deren polarisationsmikroskopisch bestimmte Schmelzpunkte teilweise nur ungefähre Werte angeben. Eine Zusammenstellung der für die *trans*-Dirole **13a–e** bestimmten Phasenumwandlungsdaten zeigt Tab. 2.

Die beim Abkühlen aus dem Isotropen gebildete Mesophasentextur des in farblosen Nadeln kristallisierenden *trans*-Diols **13c** zeigt überwiegend Lanzetten, die in Längsrichtung mit geraden Linien durchzogen sind, sowie weitaus seltener vorkommende Sphäroliten mit radialer und konzentrischer Streifung. Das Erscheinungsbild dieser Mesophase im Polarisationsmikroskop erinnert daher an die Feder-Textur²⁶ der discotischen Phase des Hexaheptanoylesters von Hexahydroxybenzol^{8,9}.

Beim langsamen Abkühlen der durch Schmelzen der farblosen nadelförmigen Kristalle des *trans*-Diols **13d** erhaltenen isotropen Phase ist der Übergang in die Hochtemperaturmesophase (s. Abb. 2, Bild 1) dieser Verbindung durch dendritisch aus sphärolitischen Mesophasenkeimen sternförmig wachsende, sich rechtwinklig verzweigende, teilweise gerade Linien in Längsrichtung enthaltende Lanzetten gekennzeichnet. Bei weiterer Abkühlung zeigen sich in 30°-Winkeln zueinander stehende Riß-ähnliche Linien in den Lanzetten, bevor bei einer Temperatur von ca. 82 °C die reversible Ausbildung konzentrischer Streifen in den sphärolitischen Keimbereichen die Umwandlung der Hochtemperatur- in die Tieftemperaturmesophase (s. Abb. 2, Bild 2) dieses *trans*-Diols anzeigt.

Abkühlend aus dem Isotropen bildet das *trans*-Diol **13e** eine Mesophase aus, die im Polarisationsmikroskop bis ca.

Tab. 2. Phasenumwandlungstemperaturen^{a,b} [°C] und -enthalpien^c [kJ/mol] der fünf *scyllo*-Inositol-tetraether **13a–e** [n = Anzahl der C-Atome in den Seitenketten; K: feste Phase; **13c**: D₄: columnare Phase monokliner¹⁵ Symmetrie; **13d**: D₃: columnare Phase tetragonaler¹⁵ Symmetrie; D₄: columnare Phase zentriert rechtwinkliger Symmetrie; **13e**: D₁, D₂, D₃, D₄ (D_{h0}): vier columnare Phasen hexagonaler¹⁵ Symmetrie (s. Text); I: isotrop-flüssige Phase; ΔT: stabiler Mesophasenbereich^b; ΔH(clear.)/ΔH(melt.): Verhältnis der molaren Klär- und Schmelzenthalpien]

Verb.	n	K	D ₁	D ₂	D ₃ ⁺	D ₄ ⁺	I	ΔT	$\frac{\Delta H(\text{clear.})}{\Delta H(\text{melt.})}$
13a	4	● 136.8/137.3 (26.0)	--	--	--	--	●	--	--
b	5	● 116.9/117.5 (20.6)	--	--	--	--	●	--	--
c	6	● ≈ 47.0/ 48.9 (13.9)	--	--	--	● 103.7/104.4 (18.0)	●	≈ 57.7/55.5	1.30
d	7	● ≈ 37.5/ 39.6 (11.2)	--	--	● 82.2*	● 95.6/ 96.9 (16.6)	●	≈ 58.1/57.3	1.50
e	8	● 42.6/ 44.3 (27.1)	● 55.8*	● 69.5*	● 78.1*	● 91.7/ 92.7 (12.3)	●	49.1/48.4	0.45

^a) Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 (Heizrate 0.2 °C/min). — ^b) Temperaturen: mikroskopisch/thermoanalytisch. — ^c) DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 S mit GraphWare TA 72 (Heizrate 5 °C/min), die Enthalpiewerte sind jeweils in Klammern () angegeben. — ⁺) Die hier als D₃ bzw. D₄ bezeichneten columnaren Phasen von **13c–e** sind untereinander *nicht* identisch. — ^{*}) Zu diesen im Polarisationsmikroskop bei den angegebenen Temperaturen beobachteten Texturänderungen korrelieren in unseren thermoanalytischen Untersuchungen (Perkin-Elmer, DSC-7, Standard) ungewöhnlich schwache, aber reproduzierbare Signale (s. Abschnitt 2.2., Thermoanalyse).

14°C unterhalb des Klärpunkts die typische Textur einer D_{ho} -Phase aufweist (s. Abb. 2, Bild 3). Bei Temperaturen von ca. 78°C, 70°C und 56°C zeigt die Mesophase dieses Diols

drei spontan einsetzende, auch in den *homöotropen* Bereichen erfolgende Texturänderungen, die reproduzierbar sowohl aufheizend als auch abkühlend beobachtet werden (s.

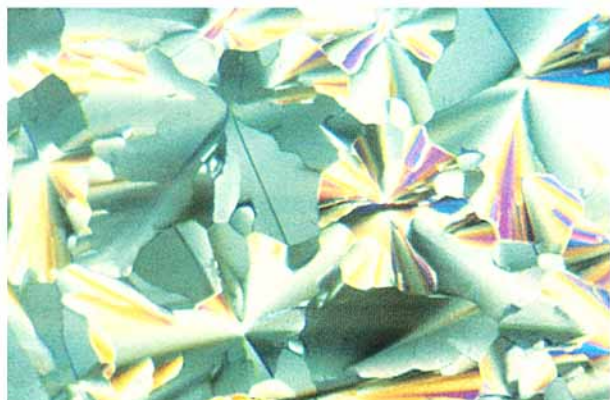


Bild 1

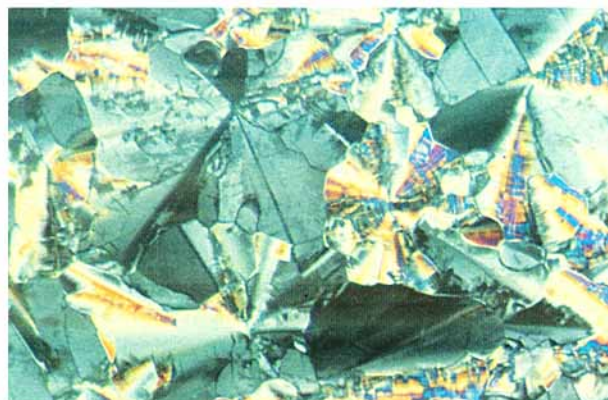


Bild 2

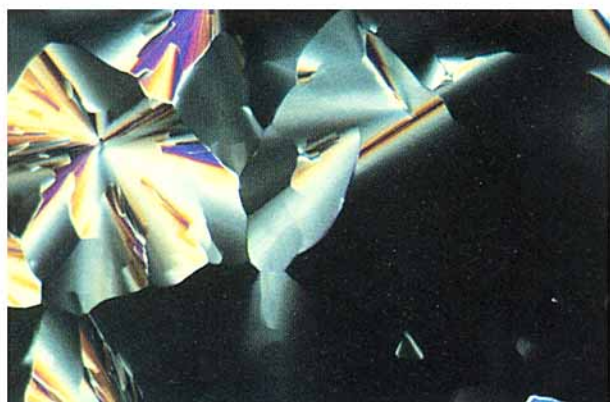


Bild 3



Bild 4



Bild 5

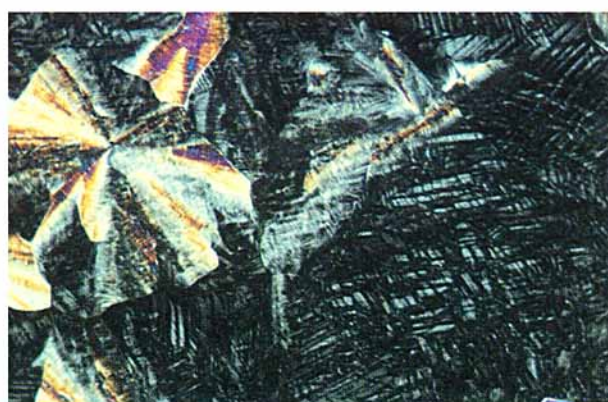


Bild 6

Abb. 2. Sechs Photographien (32fache Vergrößerung in einer Mikroskopkamera (24 × 36 mm), Photoautomat WILD MPS 51, gekreuzte Polarisatoren, vgl. Fußnote a in Tab. 1) der Mesophasen-Texturen der *scyllo*-Inositol-tetraether **13d** (Bilder 1, 2) und **13e** (Bild 3–6): Bild 1: Columnare Phase zentriert rechtwinkliger¹⁵⁾ Symmetrie (D_{ro}) des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13d** bei 94°C, abkühlend aus der isotropen Schmelze; Bild 2: Columnare Phase tetragonaler^{15,27)} Symmetrie des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13d** bei 80°C, abkühlend aus der D_{ro} -Phase; Bild 3: D_{ho} -Phase¹⁵⁾ (D_{ho} entspricht D_4 in Tab. 2) des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13e** bei 79°C, abkühlend aus der isotrop-flüssigen Phase; Bild 4: D_3 -Phase des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13e** bei 75°C, abkühlend aus der D_{ho} -Phase (D_{ho} entspricht D_4 in Tab. 2); Bild 5: D_2 -Phase des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13e** bei 65°C, abkühlend aus der D_3 -Phase; Bild 6: D_1 -Phase des *scyllo*-Inositol-tetraethers **13e** bei 52°C, abkühlend aus der D_2 -Phase

Abb. 2, Bild 4–6). Da in unseren calorimetrischen Messungen (s. u.) für diese Temperaturen ebenfalls – allerdings ungewöhnlich kleine – Signale korrelieren, interpretieren wir das Auftreten dieser Texturvariationen als Folge von Phasenumwandlungen. Die bisher von uns angewendeten Methoden der Röntgenbeugung¹⁵⁾ und Deuterium-NMR-Spektroskopie²⁰⁾ zeigten jedoch keine Empfindlichkeit für diese Prozesse, so daß wir derzeit keine weiteren Informationen über die Art dieser Phasenumwandlungen besitzen.

Als Ergänzung zu den hier vorgestellten polarisationsmikroskopischen Untersuchungen der *trans*-Dirole 13c–e seien die von uns für die columnaren Mesophasen dieser drei Scyllitol-Derivate röntgenographisch¹⁵⁾ bestimmten Gittersymmetrien genannt: der flüssigkristalline Zustandsbereich weist im Fall von 13c eine monokline und von 13d eine zentriert-rechtwinklige (Hochtemperaturmesophase) bzw. eine – unseres Wissens erstmals bei thermotropen niedermolekularen Flüssigkristallen beobachtete – tetragonale²⁷⁾ (Tiefemperaturmesophase) Symmetrie auf; für die flüssigkristallinen Phasen D₁, D₂, D₃ und D₄ (D_{ho}, vgl. Tab. 2) des *trans*-Diols 13e wurde jeweils ein hexagonales Gitter identifiziert¹⁵⁾.

Thermoanalyse: Die thermoanalytisch für die fünf *trans*-Dirole 13a–e ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen und molaren -enthalpien sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Noch ausgeprägter als dies im Falle der *cis*-Dirole des Typs 6 bereits dargelegt wurde, zeigen die flüssigkristallinen *trans*-Dirole 13c–e außergewöhnlich hohe Werte für die Klärenthalpien (ΔH_{clear}) und für die Verhältnisse der Wärmetönungen ihrer Klär- und Schmelzprozesse ($\Delta H_{\text{clear}}/\Delta H_{\text{melt}}$). So sind die molaren Schmelz- und Klärenthalpien der *trans*-Dirole 13c–e im Durchschnitt sogar etwa drei- bis fünfmal größer als die der entsprechenden *cis*-Isomere 6c–e. Die Verhältnisse $\Delta H_{\text{clear}}/\Delta H_{\text{melt}}$ liegen mit Werten bei ca. 1.0–1.5 (13e: nur 0.45) jedoch für diese jeweils drei Vertreter beider Diol-Reihen auf vergleichbarem Niveau.

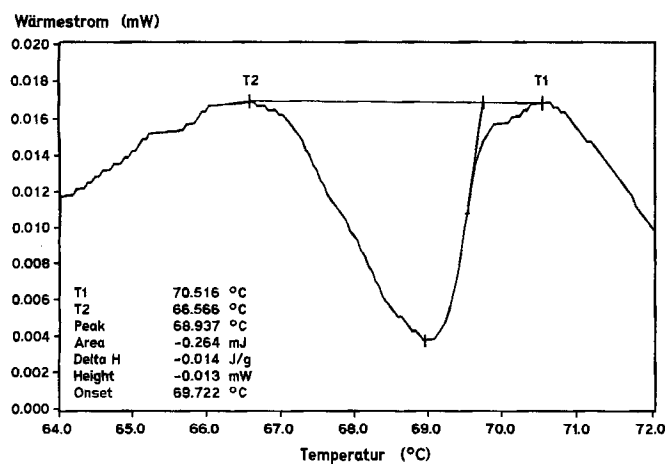


Abb. 3. Ausschnitt der DSC-Kurve von 1,2,3,4-Tetra-*O*-octylscyllo-inosit (13e) bezüglich des Phasenüberganges D₂ ⇌ D₃ bei maximaler Auflösung des Thermoanalysegerätes als Beispiel für die drei ungewöhnlich schwachen DSC-Signale von 13e [s. Abschnitt 2.2, Thermoanalyse (Perkin-Elmer DSC-7, Standard, Messung: abkühlend mit 5°C/min, Probeneinwaage 19.240 mg)]

Unser besonderes Interesse richtete sich auf eine thermoanalytische Untersuchung der *trans*-Dirole 13d und e. Polarisationmikroskopisch bei ca. 82°C (13d) bzw. ca. 78°C, 70°C und 56°C (13e) beobachtete Texturänderungen (s. o. und vgl. Abb. 2, Bild 1, 2 bzw. 3–6) in den flüssigkristallinen Existenzbereichen dieser beiden Dirole zeigen Phasenumwandlungen an, die wir früher^{15,20)} calorimetrisch nicht belegen konnten. Erst jetzt bei Messungen mit einem DSC-Gerät größerer Empfindlichkeit und unter Verwendung relativ hoher Probeneinwaagen (ca. 20 mg) haben wir bei diesen Temperaturen in der Tat schwache Signale gefunden. Obwohl diese aufheizend sowie auch abkühlend mit verschiedenen Heizraten (5 und 10°C/min) gemessenen DSC-Signale an der Nachweisgrenze des Geräts liegen, sind sie deutlich vom Rauschen abgehoben. Die Auswertungen der für die *trans*-Dirole 13d bei ca. 82°C und 13e bei ca. 78°C sowie 70°C (vgl. Abb. 3) erhaltenen Peaks ergeben Enthalpiewerte von nur $\Delta H \approx 10$ –20 J/mol. Dagegen wird für die Tiefemperaturumwandlung bei ca. 56°C des *trans*-Diols 13e eine Stufe entsprechend einem $\Delta C_p \approx 10$ J/mol·K gefunden. Die Reproduzierbarkeiten der gemessenen Signale und deren gute Korrelationen mit den polarisationsmikroskopischen Beobachtungen sowie dem röntgenographischen Befund von 13d bestätigen unseres Erachtens das Vorliegen von Phasenumwandlungen. Allerdings erlauben die sehr geringen Intensitäten dieser Signale, die ausreichend auswertbar nur im Bereich der genannten Heiz- bzw. Kühlraten erhalten werden (vgl. Abb. 3 als Beispiel) keine Entscheidung zwischen Umwandlungen 1. oder 2. Ordnung.

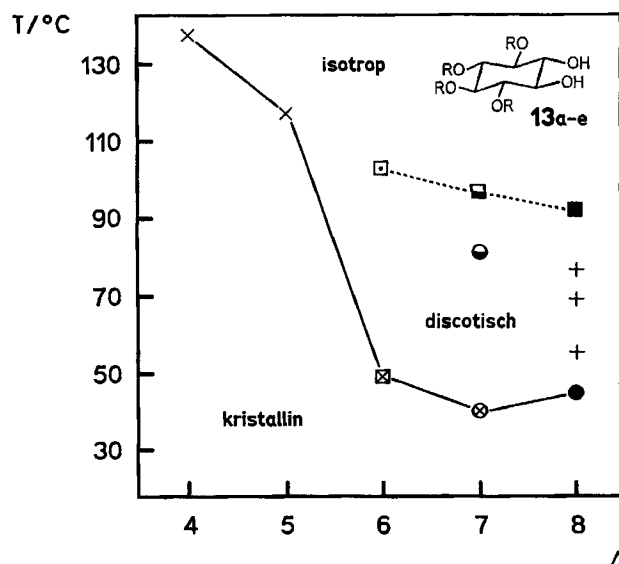


Abb. 4. Phasenumwandlungstemperaturen [°C] (vgl. Tab. 2) der scyllo-Inosit-tetraether 13a–e in Abhängigkeit von der Zahl *n* der Kohlenstoff-Atome der Alkyl-Reste $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 4$ –8 [x: kristallin → isotrop; □: kristallin → monoklin-columnar¹⁵⁾ discotisch; ⊗: kristallin → tetragon-columnar¹⁵⁾ discotisch; ●: kristallin → hexagonal-columnar¹⁵⁾ discotisch; ⊙: tetragon-columnar discotisch → zentriert-rechtwinklig-columnar¹⁵⁾ discotisch; ⊚: monoklin-columnar discotisch → isotrop; ⊛: zentriert-rechtwinklig columnar discotisch → isotrop; ⊜: hexagonal-columnar → isotrop; +: Phasenumwandlungen innerhalb der hexagonal-columnaren Phase von 13e (s. Text)]

Abb. 4 zeigt eine graphische Darstellung der Phasenumwandlungstemperaturen zur Veranschaulichung der Existenzbereiche der *trans*-Diol-Mesophasen als Funktion der Zahl n der Kohlenstoff-Atome der Alkyl-Reste in **13a–e**.

Im Gegensatz zur Situation bei den *cis*-Diolen **6a–e** sinken die Klärpunkte der *trans*-Diole **13c–e** kontinuierlich mit zunehmender Länge der Alkyl-Ketten. Die Schmelzpunkte der *trans*-Diole fallen vom zweiten zum dritten Glied (**13b**→**13c**) der homologen Reihe **13** sprunghaft ab. Diese Diskontinuität ist von dem Auftreten flüssigkristalliner Eigenschaften beim Diol **13c** begleitet.

2.3 Der hexasubstituierte Scyllitol-tetra-benzyl-dihexylether **19**

Die thermoanalytisch (DSC) bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen und molaren -enthalpien dieses *scyllo*-Inosit-Derivats betragen 59.6°C (25.9 kJ/mol) für den Übergang fest/flüssigkristallin sowie 110.2°C (7.7 kJ/mol) für die Umwandlung flüssigkristallin/isotrop-flüssig.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen die Ausbildung typischer Texturen einer D_{ho} -Phase.

2.4 Der vicinale *scyllo*-Inosit-diether **20** (ein Tetrol)

Nach DSC-Messungen schmilzt der 1,2-Dihexylether **20** bei 111.5°C (Schmelzenthalpie: 16.0 kJ/mol) in eine Mesophase, die sich bei 167.1°C in eine isotrop-flüssige Phase umwandelt (Klärenthalpie: 1.8 kJ/mol); im Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt diese flüssigkristalline Phase die Textur einer hexagonal-columnaren Phase des H_x -Typs^{12a,b,13}. Röntgenbeugungsuntersuchungen¹⁵ bestätigten für dieses Scyllitol-Derivat die Ausbildung einer H_x -Phase, wie dies bereits auch für andere zu **20** strukturell verwandte Multihydroxy-Mesogene gefunden wurde^{12a,b,13}. In einem Querschnitt durch die Säulen dieser Phase befinden sich im Mittel jeweils fünf Moleküle auf gleicher Höhe¹⁵.

3. Diskussion

Ein essentieller Teilschritt bei einigen der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthesen diverser Inosit-Derivate ist die Konfigurationsumkehr einer axialen Hydroxy-Funktion dieses Cyclohexan-Systems in eine äquatoriale. Wir haben für diesen Zweck Kaliumsuperoxid (KO_2)²² bzw. Kaliumnitrit (KNO_2)²⁴ als Sauerstoff-Nucleophile benutzt. In der Inosit-Chemie haben sich damit neben Cäsiumpropionat^{28,29} oder Carbonsäuren in Gegenwart von Cäsiumcarbonat³⁰ auch diese beiden von uns eingesetzten Reagenzien als Sauerstoff-Nucleophile für Substitutionsreaktionen unter Konfigurationsinversion bewährt.

In einigen unserer Synthesen ergänzten sich Kaliumsuperoxid und Kaliumnitrit: während uns z. B. die Umsetzung des *myo*-Inosit-acetyltetra-benzyl-Derivats **16** über den intermediären Methansulfonsäureester **17** zum entsprechenden Acetyltetra-benzyl-*scyllo*-inosit **18** mit KO_2 nicht gelang, war der Gebrauch von KNO_2 erfolgreich; in einigen Fällen beobachteten wir auch umgekehrtes Reaktionsverhalten²⁴.

Gestützt auf Untersuchungsergebnisse über Beziehungen zwischen Molekülstruktur und flüssigkristallinen Eigenschaften scheibenförmiger Verbindungen formulierten wir

1985 folgende molekulare Strukturanforderungen, die für die Ausbildung discotischer Phasen notwendig sind³¹:

1. *Perfekte Raumerfüllung*, d. h. minimaler Totraum im Molekülzentrum.
2. *Optimale Flächendeckung* bei nicht zu starker Kräuselung im peripheren „Kern“-Bereich, die durch radialsymmetrisch angeordnete Lateralfunktionen geeigneter Art, Zahl und Länge zu erfüllen ist.

Im Licht dieser beiden Strukturkriterien diskutieren wir im folgenden das thermomesomorphe Verhalten der von uns dargestellten neuen Inosit-Flüssigkristalle.

Der radialsymmetrisch hexasubstituierte Scyllitol-tetra-benzyl-dihexylether **19** entspricht diesen strukturellen Anforderungen der Raumerfüllung und Flächendeckung; das discotisch-flüssigkristalline Verhalten dieser Verbindung konnte daher erwartet werden, wenngleich Benzyl-Gruppen als Lateralfunktionen von Discogenen untypisch sind. Eine in diesem Zusammenhang ausführlichere, zu einem interessanten Strukturmodell bei neuartigen Discogenen führende Diskussion wird an anderer Stelle gegeben³².

Wie von vielen Beispielen^{19,33} bekannt ist, unterdrücken axial am Cyclohexan-Ring stehende Lateralfunktionen – sogar eine Methyl-Gruppe³³ zeigt bereits diesen Effekt – die Ausbildung discotischer Phasen. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen wird auch hier für das *myo*-Inosit-Stereoisomer **14** des flüssigkristallinen *scyllo*-Inosit-tetra-benzyl-dihexylethers **19** keine Mesophase gefunden.

In Kontrast zu dem bereits bekannten discogenen Scyllitol-*hexa-O*-hexylether¹⁹, der den oben dargelegten Struktur/Eigenschafts-Beziehungen scheibenförmiger Verbindungen³¹ entspricht, ist das discotisch-flüssigkristalline Verhalten der *cis*- und *trans*-Diole **6a–e** bzw. **13c–e**, Tetraether-Derivate des *myo*- bzw. *scyllo*-Inosits, nach diesen Kriterien zunächst überraschend.

Aufgrund des Fehlens zweier langer Seitenketten an ihren Inosit-Kernen erreichen diese nicht radialsymmetrisch, sondern „halbmondförmig“, Tetra-*O*-alkyl-substituierten *myo*- bzw. *scyllo*-Inosit-Derivate als *Monomere* keine optimal flächendeckende³¹ Substituenten-Anordnung in der Peripherie ihrer Kerne.

Diesen Mangel einer für ausreichende Flächendeckung erforderlichen Zahl lateraler Gruppen kompensieren die vicinalen *cis*- bzw. *trans*-Diole **6a–e** bzw. **13c–e** durch eine von uns zunächst nur vermutete³⁴, aber inzwischen durch röntgenographische Untersuchungen bestätigte¹⁵ Wasserstoff-Brücken-gestützte *Dimerisierung*. Erst als Molekülpaare erfüllen diese Diole die für discotische Flüssigkristalle als notwendig erkannten Strukturanforderungen³¹.

Eine essentielle Voraussetzung für die hier beobachtete molekulare Selbstorganisation dieser Diole sind offensichtlich zwei (*vicinale*) OH-Funktionen; die in einem Modellversuch ausgeführte Methylierung der äquatorialen OH-Funktion des *cis*-Diols **6c** unter Bildung des Monools **9** endete im Verlust der Mesogenität.

Es ist interessant, daß die *Dimerisierung* der untersuchten *myo*- bzw. *scyllo*-Inosit-tetraether des Typs **6** bzw. **13** unabhängig von der Stereochemie ihrer vicinalen Diol-Konfiguration (*cis* bei **6** und *trans* bei **13**, vgl. Schema 1) erfolgt.

Andererseits werden aber die Symmetrie der columnaren Mesophasen sowie die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien beider Diol-Reihen stark von diesem stereochemischen Unterschied bestimmt. Auch polymorphes Verhalten, wie für die beiden längstkettigen *trans*-Diole **13d** und **e** gefunden, wird bei keinem der dargestellten stereoisomeren *cis*-Diol des Typs **6** beobachtet.

Während die *cis*-Diol **6a–e** aus *myo*-Inositol ausschließlich hexagonal columnare Phasen ausbilden, werden bei den *trans*-Diolen **13c–e** aus *scyllo*-Inositol monokline, zentriert rechtwinklige, tetragonale²⁷⁾ bzw. hexagonale Säulenarrangements beobachtet¹⁵⁾.

Die im Vergleich zu den *cis*-Diolen **6c–e** sehr viel höheren Klärpunkte der analogen *trans*-Diol **13c–e** bedingen die um ca. 40–50°C breiteren Mesophasenbereiche (ΔT , vgl. Tab. 1, 2) letzterer Diol, woraus deren größere thermodynamische Mesophasenstabilität folgt. Im Gegensatz zu den beiden *cis*-Diolen **6a** und **b** sind die entsprechenden *trans*-Diol **13a** und **b** offensichtlich aufgrund ihrer höheren Schmelztemperaturen und einer nur geringen Unterkühlbarkeit ihrer isotrop-flüssigen Phasen nicht flüssigkristallin. Ein Vergleich der molaren Umwandlungsenthalpien von Schmelz- und Klärprozessen (vgl. Tab. 1, 2) beider vicinalen Diol-Reihen **6** und **13** zeigt deutlich höhere Werte für die *trans*-Diol **13a–e**. Offenbar bietet die diäquatoriale Anordnung dieser Hydroxy-Funktionen in **13** sterisch günstigere Voraussetzungen für die Ausbildung intermolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen als die axial-äquatoriale Diol-Gruppierung in der stereoisomeren *cis*-Reihe **6**.

Aufgrund von Beobachtungen^{19,33)}, daß senkrecht am Cyclohexan-Ring stehende Lateralfunktionen discogenes Verhalten unterdrücken, – wie dies auch hier für den *myo*-Inositol-hexaether **14** gefunden wurde – ist die Ausbildung discotischer Phasen bei allen, jeweils neben einer äquatorialen auch eine *axiale* Hydroxy-Gruppe enthaltenden *cis*-Diol **6a–e** bemerkenswert. Diese hier beobachtete erhebliche Verminderung der mesophasendestabilisierenden Wirkung einer vertikalen sterischen „Störfunktion“ (hier eine OH-Gruppe) dürfte maßgeblich auf das Vorhandensein von Wasserstoff-Brückenbindungen zurückzuführen sein. So bedingt die H-Brücken-gestützte Dimerisierung¹⁵⁾ der *cis*-Diol des Typs **6** in ihren Mesophasen einerseits eine Vergrößerung des Mesogen-Kernes, was bei scheibenförmigen Verbindungen im allgemeinen zu einer Verbesserung ihrer Flüssigkristall-Eigenschaften führt^{31,35)}. Andererseits läßt sich zusätzlich auch hier, vergleichbar mit Beobachtungen bei discogenen Siliciumdihydroxo-Phthalocyanin-Derivaten³⁶⁾, eine Mesophasenstabilisierung durch H-Brückenbindungen in Säulenlängsrichtung zwischen den axialen (und äquatorialen) Hydroxy-Funktionen dieser zu „Dimerenscheiben“ aggregierten Diol **6** annehmen.

Da das *cis*-Diol **6c**, ein Tetra-*O*-hexylether des *myo*-Inosit, eine stabile Mesophase ausbildet, wäre auch für das *cis*-Diol **7**, ein Tetra-*O*-hexanoylester des *myo*-Inosit, flüssigkristallines Verhalten zu erwarten; beide vicinalen *cis*-Diol **6c** und **7** besitzen nahezu gleichlange Seitenketten und eine sehr ähnliche Raumerfüllung³¹⁾. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des von uns als flüssigkristallin erachteten Tetraesters

7 um fast 87°C höher als der Klärpunkt des Tetraethers **6c** und verhindert daher die Beobachtung einer Mesophase bei **7**.

Basierend auf unseren polarisationsmikroskopischen und röntgenographischen¹⁵⁾ Studien identifizierten wir für die Mesophase des Y-förmigen, tripodalen („peg-shaped“) *scyllo*-Inositol-diethers **20**, dessen zwei lange *O*-Alkyl-Ketten vicinal an einen vier OH-Gruppen tragenden Cyclohexan-Ring gebunden sind, eine hexagonal-columnare Struktur (H_x -Typ^{12a,b,13)}). Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente zeigen, daß sich im Mittel fünf Moleküle dieses Scyllitol-Derivats in der Ebene eines Säulenquerschnitts befinden¹⁵⁾. Demzufolge läßt sich in einem vereinfachten Strukturmodell dieser Mesophase annehmen, daß jeweils fünf Tetrol-Moleküle **20** über H-Brücken vernetzt eine Art „supramolekulare Scheiben“ formen. Durch eine derartige „Pentameren“-Bildung erreichen offenbar auch die Diether-Monomere **20** eine flächendeckende³¹⁾ Alkyl-Ketten-Anordnung in der Peripherie ihres Kern-Bereichs.

Ein Vergleich der thermotrop-flüssigkristallinen Eigenschaften der Dihexylether **15** bzw. **20** des *myo*- bzw. *scyllo*-Inosit offenbart einen dramatischen stereochemischen Effekt. Während der Scyllitol-diether **20** eine H_x -Mesophase zwischen 111.5°C und 167.1°C ausbildet, zeigen wasserfreie Proben des *myo*-Inositol-diethers **15** keine flüssigkristallinen Eigenschaften; letztere schmelzen bei 110.2°C direkt in eine isotrop-flüssige Phase.

Obwohl im Fall von **15** keine *thermotrope* Mesophase gefunden wird, führt hier die Zugabe von Wasser zur Ausbildung einer *lyotropen* lamellaren Phase (wahrscheinlich S_A); vgl. in diesem Zusammenhang in Lit.^{18e)} beschriebene Beobachtungen und weitere, früher publizierte Untersuchungen dieser Gruppe. Leider stehen uns keine druckfesten Untersuchungsapparaturen für eine präzise Charakterisierung des Systems Diether **15**/Wasser zur Verfügung.

Möglicherweise wirkt bei diesem Typ Y-förmiger Amphiphile die axiale der beiden vicinalen *O*-Hexyl-Ketten des *myo*-Inositol-diethers **15** als Totraum-erzeugende sterische „Störfunktion“³³⁾ und unterdrückt die Formation einer thermotropen Mesophase. Andererseits werden jedoch für *S,S*-Dialkyldithioacetale der Inosose, die dem Diether **15** strukturell sehr verwandt sind und bei denen jeweils eine der beiden *geminalen* *S*-Alkyl-Ketten ebenfalls axial am Cyclohexan-Kern steht, flüssigkristalline Phasen (H_x -Typ) beobachtet¹³⁾. Ob dieses unterschiedliche thermische Verhalten des *myo*-Inositol-1,2-diethers **15** und von *S,S*-Dialkylinososedithioacetal-Derivaten¹³⁾ auf die *vicinale* bzw. *geminale* Anknüpfung der axial/äquatorialen Substituenten zurückzuführen ist, oder ob hier möglicherweise Heteroatom-Effekte (*O* bzw. *S*) eine Rolle spielen, können wir derzeit nicht entscheiden. Die Synthese und Untersuchung analoger *O,O*-Dialkylacetale der Inosose sollte in diesem Zusammenhang eine Klärung erwarten lassen.

Unsere hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse unterstützen und ergänzen andere Studien^{11–18,37)} der letzten Zeit, nach denen verschiedene, Heterofunktionen-haltige (OH oder NH, möglicherweise mind. zwei^{18e,19)} organische Verbindungen aufgrund H-Brücken-gestützter Aggregation thermotrope Mesophasen auszubilden vermögen.

Darüber hinaus ist hier ein Zusammenhang zwischen der Anzahl benachbarter Hydroxy-Funktionen und dem gefundenen Multimerisierungsgrad der Inosit-Multiether in deren Wasserstoff-Brücken-gestützten thermotropen Mesophasen zu erkennen: während die Inosit-tetraether **6a–e** und **13c–e** (mit jeweils zwei vicinalen OH-Gruppen) in ihren columnaren Phasen zu *Dimeren* aggregieren, ist die H_x -Phase des Inosit-diethers **20** (vier vicinale OH-Gruppen) im Mittel aus *Pentameren* aufgebaut. Hiernach steigt der Multimerisierungsgrad in den supramolekularen columnaren Phasen dieser Inosit-Flüssigkristalle, wenn deren Flächendeckung³¹⁾ in der Peripherie des Inosit-Kerns abnimmt. Durch die Bildung solcher supramolekularer Strukturen werden die „Lücken“ in den peripheren Kernbereichen dieser Multihydroxy-Verbindungen geschlossen.

Demnach gilt das Strukturkriterium „optimaler Flächendeckung“³¹⁾ offenbar sowohl für columnare Phasen von Disocogenen konventionellen Typs – wie beispielsweise dem Hexa-*O*-hexylether des *scyllo*-Inosits¹⁹⁾ –, als auch für columnare Phasen *Wasserstoff-Brücken-gestützter, multimerer* thermomesomorpher Systeme.

Neben der *Anzahl* und *Stereochemie* von Hydroxy-Gruppen sind auch deren *Positionen* am Molekülkern für die flüssigkristallinen Eigenschaften und im besonderen für die Molekül-Organisation in den Mesophasen einer Multihydroxy-Verbindung von Bedeutung. An Untersuchungen letztgenannter Struktureinflüsse arbeiten wir derzeit.

K. P. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sonderforschungsbereich Sfb 335, „Anisotrope Fluide“, Teilprojekt C3), Bonn, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., der Firma *E. Merck*, Darmstadt, der *Schering AG*, Berlin, und der *Technischen Universität Berlin* für finanzielle Unterstützung. P. M. ist dem *Minerva-Komitee*, *Max-Planck-Institut für Kernphysik*, Heidelberg, sehr dankbar für ein sechsmonatiges Stipendium für Deuterium-NMR-Studien in der Arbeitsgruppe von Prof. Z. Luz am *Weizmann Institute of Science*, Rehovot, Israel. – Herrn Dipl.-Chem. D. Löttsch (Arbeitsgruppe Prof. Heppke, Technische Universität Berlin) sei sehr für seine freundliche Unterstützung bei der speziellen thermoanalytischen Untersuchung der Verbindungen **13d** und **e** gedankt.

Experimenteller Teil

Die Phasenumwandlungsdaten der zehn Inosit-Flüssigkristalle **6a–e**, **13c–e**, **19** und **20** wurden mit einem Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 bzw. mit einem Thermoanalysegerät (DSC) Mettler TA 3000/DSC 30 S mit GraphWare TA 72 ermittelt (s. Tab. 1, 2 sowie Abschnitt 2.3, 2.4); zusätzlich wurden die beiden *trans*-Diole **13d** und **e** mit einem DSC-Gerät, Perkin-Elmer DSC-7, Standard, untersucht. Für die spektroskopische Beschreibung der neuen Inosit-Derivate wurden folgende Geräte verwendet: Beckmann IR 9 (IR), Bruker WM 400 bzw. AM 270 (¹H- bzw. ¹³C-NMR), Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß (MS).

Die Reinigung von Rohprodukten erfolgte durch Säulenchromatographie mit den jeweils angegebenen Mengen Kieselgel der Korngröße 0.2–0.3 mm unter Elution mit Petrolether des Siedebereichs 30–70 °C und Essigsäure-ethylester in den genannten Verhältnissen sowie bei neuen Verbindungen durch Flash-Säulen-

chromatographie an 80–100 ml Kieselgel 60 (230–240 mesh, Firma E. Merck, Darmstadt) mit Chloroform bzw. geeigneten Gemischen aus Heptan und Essigsäure-ethylester als Laufmittel.

Zur besseren Übersicht sind die ¹H-NMR-Resonanzen (400 MHz, CDCl₃) der Ring-Protonen aller neuen *myo*-Inosit-Derivate – mit Ausnahme des in [D₆]DMSO gemessenen Dialkoxytetrols **15** – in Tab. 3 zusammengestellt. Wegen komplexer Signalüberlagerungen bei den Ring-Protonen der neuen *scyllo*-Inosit-Derivate haben wir auf eine Tabellierung dieser ¹H-NMR-Daten verzichtet. – Die in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren für die Methylene- bzw. Methyl-Gruppen von Cyclohexylen- und Alkoxy- bzw. Alkanoyloxy-Funktionen aller neuen *myo*- und *scyllo*-Inosit-Derivate gefundenen Resonanzlinien liegen in typischen Bereichen; auf die Angabe dieser δ -Werte ist aus Platzgründen verzichtet worden; entsprechend sind wir mit den NMR-Signalen der Aryl-Protonen und -Kohlenstoff-Atome der hier in den Synthesen verwendeten Benzylether-Schutzgruppen verfahren.

Die ¹H-NMR-Signale (400 MHz, CDCl₃) der OCH₂-Gruppen aller vorgestellten Inosit-Multiether liegen im typischen Bereich bei $\delta = 3.46–3.93$ (bezogen auf TMS) und sind daher ebenfalls nicht in den entsprechenden Versuchsvorschriften angegeben; im Gegensatz hierzu wurden die analogen, in [D₆]DMSO (400 MHz) gemessenen ¹H-NMR-Daten der Dialkoxytetrole **15** und **20** in deren Darstellungsbeschreibungen aufgenommen. – Die ausgewählt angegebene charakteristischen Kernresonanzdaten der homologen Inosit-Derivate **a–e** der Typen **3**, **6** und **10–13** sind wegen großer Ähnlichkeiten Mittelwerte; die Abweichungen der ¹H- und ¹³C-Verschiebungen betragen bei den einzelnen Homologen **a–e** in der Regel ca. ± 0.01 ppm bzw. ± 0.10 ppm, in Einzelfällen bis zu ± 0.03 ppm (¹H) bzw. ± 0.25 ppm (¹³C); auf größere Differenzen und Unterschiede in den Multiplizitäten oder Kopplungskonstanten wird an entsprechenden Stellen verwiesen.

1,4,5,6-Tetra-O-alkyl-2,3-O-cyclohexylen-myoinosit-Derivate **3a–e**: 7.83 g (30 mmol) 1,2-*O*-Cyclohexylen-myoinosit²¹⁾ (**2**), 45.0 g KOH-Pulver und jeweils 90 ml des entsprechenden 1-Bromalkans wurden 48 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von eiskaltem Wasser, Abtrennen der organischen Phase, Extrahieren derselben mit Benzol, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Magnesiumsulfat, Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, Konzentration bei 100 °C/0.1 Torr sowie Säulenchromatographie [600 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (10:1)] isolierte man schwach gelbe Öle in Ausbeuten von 82–95%. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen von **3a–e** s. Tab. 3. – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt und gültig für **3a–e**): $\delta = 110.11$ (s, Acetal-C), 83.15, 82.41, 80.59, 78.81, 78.27 und 73.83 (6 d, C-1 bis C-6, ohne Zuordnung), 73.49, 73.23, 72.60 und 71.45 [bzw. **3a**: 73.11, 72.87, 72.21 und 71.03] (4 t, 4 OCH₂). – Die 5 Massenspektren (80–170 °C) von **3a** und **3c–e** zeigen u. a. Molpeaks bzw. im Fall von **3b** einen Peak [M⁺ + 1] mit Intensitäten von 2–13%. Die Basispeaks von **3a–e** liegen bei $m/z = 57, 71, 85, 57$ bzw. 57.

2,3-O-Cyclohexylen-1,4,5,6-tetra-O-hexanoyl-myoinosit (**4**): 1.30 g (5.0 mmol) 1,2-*O*-Cyclohexylen-myoinosit²¹⁾ (**2**) und 4.04 g (30 mmol) Hexanoylchlorid wurden in 50 ml absol. Pyridin 6 h bei 50 °C gerührt. Nach gleicher Aufarbeitung wie bei **3** beschrieben (hier Extraktion mit Chloroform) und Säulenchromatographie [300 ml Kieselgel, Heptan/Essigsäure-ethylester (10:1)] erhielt man 2.80 g (86%) **4** als schwach gelbliches Öl. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu} = 1745$ cm⁻¹ (C=O), 1240, 1150, 1100. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3. – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): $\delta = 172.92, 172.41, 172.19$ und 172.11 (4 s,

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen [δ -Werte z. T. gemittelt, 400 MHz, CDCl_3 , Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (J in Hz)] der sechs Ring-Protonen (1-H bis 6-H) der neuen, hier beschriebenen *myo*-Inosit-Derivate; entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Signale des in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gemessenen *myo*-Inosit-dialkoxytetrols **15** sind im Experimentellen Teil angegeben

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
3^d_{a-e}	3.37 ^a dd 4 & 9	4.32 dd 4 & 5.5	3.94 ^a dd 5.5 & 7	3.00 ^{b,c} dd 9.5	3.42 ^c dd 7 & 9.5	3.52 ^c dd 9
4	4.185 ^a dd 5 & 7	4.50 dd 4 & 5	5.28 ^a dd 4 & 10	5.14 ^c dd 9.5	5.395 ^c dd 7 & 9.5	5.65 ^c dd 9.5 & 10
6^e_{a-e}	3.11 dd 2.5-3 & 9.5	4.17 dd 2.5-3	3.35 dd ^f 2.5-3 & 9.5	3.04 dd 9.5	3.48 ^c dd 9.5	3.49 ^c dd 9.5
7^e	4.975 dd 2.5 & 10	4.23 dd 2.5	3.73 dd 2.5 & 9.5	5.16 ^c dd 10	5.35 ^c dd 10	5.575 ^c dd 10
9^e	3.065 ^a dd 2.5 & 9.5	4.20 dd 2.5	2.975 ^a dd 2.5 & 9.5	3.46 - 3.77 m ^g	3.025 dd 9.5	3.46 - 3.77 m ^g
10^{e,i}_{a-e}	3.23 ^a dd 2.5 & 9.5	4.15 dd 2.5	3.035 ^a dd 2.5 & 9.5	3.51 ^h dd 9.5	3.03 dd 9.5	3.61 ^h dd 9.5
11_{a-e}	3.30 ^a dd 2.5 & 9.5	5.20 dd 2.5	3.11 ^a dd 2.5 & 9.5	3.43 ^h dd 9.5	3.06 dd 9.5	3.50 ^h dd 9.5
14	3.14 ^a dd 2.5 & 9.5	3.87 dd 2.5	3.34 ^a dd ⁱ 2.5 & 9.5	3.43 ^c dd 9.5	3.92 ^c dd 9.5	4.00 ^c dd 9.5
16	3.56 dd 2.5 & 10	4.29 dd 2.5	4.82 - 4.92 m ^j	3.54 ^c dd 10	3.95 ^c dd 10	4.08 ^c dd 10
17	3.63 dd 2.5 & 10	5.25 dd 2.5	4.69 - 4.93 m ^k	3.58 ^c dd 10	3.89 ^c dd 10	3.99 ^c dd 10

^a 1-H oder 3-H. — ^b 3c: $\delta = 3.10$. — ^c 4-H, 5-H oder 6-H. — ^d Die δ -Werte von **3a** sind jeweils um ca. 0.03–0.05 ppm zu höherem Feld verschoben. — ^e Zusätzlich in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in entsprechenden Versuchsvorschriften im Exp. Teil aufgeführt. — ^f **6e**: ddd, $J \approx 3, 3.5$ und 9.5 . — ^g Dieses Multiplett entspricht 10 Protonen: 4-H, 6-H und 4 OCH_2 . — ^h 4-H oder 6-H. — ⁱ Die δ -Werte von **10d** sind jeweils um ca. 0.04 ppm zu höherem Feld verschoben. — ^j Dieses Multiplett entspricht 5 Protonen: 3-H und 2 OCH_2 . — ^k Dieses Multiplett entspricht 9 Protonen: 3-H und 4 OCH_2 .

4 CO), 111.64 (s, Acetal-C), 75.63, 72.83, 72.42, 70.59, 69.11 und 68.98 (6 d, 6 Ring-C). — MS (25°C, Teilspektrum): m/z (%) = 652 (5) [M^+], 609 (24), 99 (100), 71 (20), 55 (14).

1,4,5,6-Tetra-O-alkyl-myoinosit-Derivate 6a–e: Aus 25 mmol der Tetraalkoxyacetale **3a–e** wurde durch Hydrolyse mit 350 ml Eisessig und 90 ml Wasser während 4 h bei 100°C, nach Abdampfen des Solvens im Vakuum und Säulenchromatographie [600 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (3:1) bzw. bei **6c** Chloroform] farbloses, hochviskoses Material in Ausbeuten bis zu 92% erhalten. Die Phasenumwandlungsdaten der fünf thermomesomorphen *myo*-Inosit-tetraether **6a–e** sind in Tab. 1 zusammengestellt. — Die IR-Spektren von **6a–e** (CHCl_3) weisen u.a. jeweils eine typische Bande für *intra*- bzw. *intermolekulare* Wasserstoffbrücken von OH-Gruppen bei $\tilde{\nu} = 3560\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$ (mittlere Intensität) und $3420\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ (mittlere Intensität, sehr br.) auf. — $^1\text{H-NMR}$ (ausgewählt): a) (CDCl_3): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3, für **6a–d** werden im Bereich bei $\delta = 2.0\text{--}2.7$ sehr breite ($\Delta\delta \approx 0.3\text{--}0.4$ ppm) OH-Resonanzlinien gefunden, für **6e** hingegen $\delta = 2.39$ (s, 2-OH) und 2.485 (d, $J \approx 3.5$ Hz, 3-OH); b) **6c** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.00$ (dd, $J \approx 2$ und 9.5 Hz, 1-H), 3.155 (m, 3-H), 3.78 (m, 2-H), 2.87, 3.20 und 3.28 (3 dd, $J \approx 9$ Hz, 4-H bis 6-H, ohne Zuordnung), 3.48–3.68 (m, 4 OCH_2), 4.585 (d, $J \approx 3.5$ Hz, 2-OH), 4.505 (d, $J \approx 6$ Hz, 3-OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ausgewählt): $\delta = 83.31, 81.42, 80.95$ und 80.59 (4 d, C-1 und C-4 bis C-6, ohne Zuordnung), 71.72 und 68.91 (2 d, C-2 und C-3, ohne Zuordnung), 73.94, 73.78, 73.75 und 71.02 [bzw. **6a**: 73.53, 73.39, 73.37 und 70.62] (4 t, 4 OCH_2). — Die 5 Massenspektren (100–110°C, **6c** 175°C, **6d** 250°C) der Tetraalkoxydiole **6a–e** zei-

gen u.a. Molpeaks sehr geringer Intensität ($\ll 1\%$, bei **6a** 8%) und Basispeaks bei $m/z = 57, 143, 157, 57$ bzw. 297.

6a : $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_6$ (404.6)	Ber. C 65.31 H 10.96 Gef. C 65.14 H 10.68
6b : $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (460.7)	Ber. C 67.79 H 11.38 Gef. C 67.77 H 11.39
6c : $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (516.8)	Ber. C 69.72 H 11.70 Gef. C 69.39 H 11.56
6d : $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_6$ (572.9)	Ber. C 71.28 H 11.96 Gef. C 71.67 H 12.15
6e : $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{O}_6$ (629.0)	Ber. C 72.56 H 12.18 Gef. C 72.71 H 11.89

1,4,5,6-Tetra-O-hexanoyl-myoinosit (7): Aus 2.60 g (4 mmol) **4** erhielt man nach 4stg. Erwärmen mit 20 ml 80proz. Essigsäure bei 100°C, Abdampfen des Solvens im Vakuum und Säulenchromatographie [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (2:1)] 1.65 g (72%) farbloses Diol **7**; Schmp. 120–122°C (aus Methanol nach Abkühlen auf -10°C). — IR (CHCl_3 , Teilspektrum): $\tilde{\nu} = 3620\text{ cm}^{-1}$, 3560 und 3420 (OH), 1745 (C=O), 1240, 1160, 1095. — $^1\text{H-NMR}$ (ausgewählt): a) (CDCl_3): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3; b) ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.77$ (m, 3-H), 3.90 (m, 2-H), 4.955 (dd, $J \approx 2.5$ und 10 Hz, 1-H), 5.12–5.21 (m, 2 Ring-H), 5.37 (dd, $J \approx 9.5$ Hz, 1 Ring-H), 5.535 (d, $J \approx 4.5$ Hz, 2-OH), 5.14 (d, $J \approx 6$ Hz, 3-OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ausgewählt): $\delta \approx 174.19, 172.61, 172.53$ und 172.41 (4 s, 4 C=O), 72.61, 70.89, 70.73, 70.46, 70.13 und 69.23 (6 d, 6 Ring-C). — MS (170°C, Teilspektrum) m/z

(%) = 572 ($\ll 1$) [M^+], 554 (1) [$M^+ - 18$], 224 (32), 126 (45), 99 (100), 71 (52).

$C_{30}H_{52}O_{10}$ (572.7) Ber. C 62.91 H 9.15 Gef. C 62.67 H 9.13

1,4,5,6-Tetra-O-hexyl-3-O-methyl-myoinosit (9): Ein Gemisch aus 517 mg (1.0 mmol) des Tetraalkoxydiols **6c**, 170 mg (1.2 mmol) Methyljodid, 6.5 g KOH-Pulver und 20 ml Benzol wurde 6 h unter Rückfluß stark gerührt. Nach gleicher Aufarbeitung wie bei **3** beschrieben und Säulenchromatographie des Rohprodukts [150 ml Kieselgel, Heptan/Essigsäure-ethylester (5:1)] isolierte man 280 mg (53%) **9** als nahezu farbloses Öl, das bei Raumtemp. alsbald nadelig kristallisierte; Schmp. 26–28°C. — 1H -NMR (ausgewählt): a) ($CDCl_3$): Signale der Ring Protonen s. Tab. 3 sowie $\delta = 3.49$ (s, 3H, OCH₃); b) ($[D_6]DMSO$): $\delta = 4.60$ (d, $J \approx 4$ Hz, OH), 4.035 (m, 2-H), 2.985 (dd, $J \approx 2$ und 9.5 Hz, 1-H oder 3-H), 2.91 (dd, $J \approx 2$ und 9 Hz, 3-H oder 1-H), 2.905 (dd, $J \approx 8.5$ Hz, 1 Ring-H), 3.24–3.65 (m, 2 Ring-H und 4 OCH₂), 3.285 (s, 3H, OCH₃). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt): $\delta = 83.15, 81.86, 80.93, 80.90$ und 80.43 (5 d, C-1, C-3 bis C-6, ohne Zuordnung), 66.81 (d, C-2), 74.08, 73.94, 73.80 und 71.11 (4 t, 4 OCH₂), 58.52 (q, OCH₃). — MS (85°C, Teilspektrum) m/z (%) = 530 (< 1) [M^+], 241 (78), 184 (44), 171 (100), 170 (42), 85 (52).

1,4,5,6-Tetra-O-alkyl-3-O-benzyl-myoinosit-Derivate 10a–e: Gemische aus 5 mmol der jeweiligen *myo*-Inosit-tetraether **6a–e**, 0.76 g (6 mmol) Benzylchlorid, 15 g KOH-Pulver und 100 ml Benzol wurden 6 h unter Rückfluß stark gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei **3** beschrieben und Säulenchromatographie der Rohprodukte [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (5:1) bzw. bei **10c** Chloroform] erhielt man gelbliche Öle in Ausbeuten bis zu 88%. — 1H -NMR (ausgewählt): a) ($CDCl_3$): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3 sowie $\delta = 4.69$ und 4.73 (ABq, $J \approx 11–11.5$ Hz, OCH₂-Phenyl), für **10a–d** werden im Bereich bei $\delta \approx 2.10–2.50$ sehr breite ($\Delta\delta \approx 0.10–0.25$ ppm) OH-Resonanzlinien beobachtet, für **10e** $\delta = 2.34$ (br. s, OH); b) **10c** ($[D_6]DMSO$): $\delta = 4.1$ (m, 2-H), 3.28–3.70 (m, 1 Ring-H und 4 OCH₂-Alkyl), 3.38 (dd, $J \approx 9.5$ Hz, 1 Ring-H), 3.195 (dd, $J \approx 2$ und 9.5 Hz, 1-H oder 3-H), 3.005 (dd, $J \approx 2$ und 9.5 Hz, 3-H oder 1-H) 2.94 (dd, $J \approx 9$ Hz, 1 Ring-H), 4.67 (d, $J \approx 4$ Hz, OH), 4.485 und 4.615 (ABq, $J \approx 12$ Hz, OCH₂-Phenyl). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt): $\delta = 83.28, 81.06, 80.90, 80.40$ und 79.86 (5 d, C-1 und C-3 bis C-6, ohne Zuordnung), 67.65 (d, C-2), 74.11, 73.99, 73.93, 72.83 und 71.13 [bzw. **10a**: 73.71, 73.61, 73.51, 72.81 und 70.74] (5 t, 5 OCH₂). — Die 5 Massenspektren (150–175°C, **10d** 95°C, **10e** 200°C) der Tetraalkylbenzylether **10a–e** zeigen u. a. Molpeaks sehr geringer Intensität ($\ll 1\%$), Basispeaks bei $m/z = 198, 226, 254, 282$ und 310 sowie jeweils die Abspaltung des Benzyl-Rests ($m/z = 91$).

1,4,5,6-Tetra-O-alkyl-3-O-benzyl-2-O-methansulfonyl-myoinosit-Derivate 11a–e: Bei Raumtemp. während 48 h wurden 3 mmol der *myo*-Inosit-tetraalkylbenzylether **10a–e** in 20 ml absol. Pyridin unter Rühren mit 0.69 g (6 mmol) Methansulfonsäurechlorid verestert. Nach üblicher Aufarbeitung und Säulenchromatographie des Rückstands [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (**11a** und **b**, 5:1 bzw. **11d** und **e** 10:1) bzw. bei **11c** Chloroform] wurden **11b–e** als gelbliche Öle isoliert, **11a** dagegen als kristallines Produkt; Schmp. 62–63°C (aus Ethanol). Die Ausbeuten lagen bei ca. 85%. — 1H -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3 sowie $\delta = 4.63$ und 4.75 (ABq, $J \approx 11–11.5$ Hz, OCH₂-Phenyl), 3.05 (s, SO₂CH₃), — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt): $\delta = 83.08, 81.15, 81.00, 78.50, 78.45$ und 77.73 (6 d, 6 Ring-C), 74.16, 74.11, 74.02, 72.85 und 71.21 [bzw. **11a**: 73.85, 73.80, 73.69, 72.90 und 70.90] (5 t, 5 OCH₂), 39.27 (q, SO₂CH₃). — Von den 5 Massenspektren (170–210°C) der *myo*-Inosit-Derivate **11a–e** zeigen nur die der drei kürzerkettigen Ho-

mologen u. a. einen Molpeak (**11a** und **c**) bzw. einen Peak [$M^+ + 1$] (**11b**) sehr geringer Intensität ($\ll 1\%$). Bei **11d** und **e** werden hingegen nur Fragment-Ionen höchster Massen bei m/z (%) ≤ 283 (**11**) [$M^+ - 457$] bzw. 311 (**22**) [$M^+ - 485$] gefunden. Die für **11a–e** gemessenen Basispeaks liegen bei $m/z = 198, 226, 254, 57$, bzw. 310; ferner weisen die 5 Spektren jeweils das Signal eines Tropylium-Ions ($m/z = 91$) auf.

2,3,4,5-Tetra-O-alkyl-1-O-benzyl-scyllo-inosit-Derivate 12a–e: Zu einem Gemisch aus 0.43 g (6.0 mmol) Kaliumsuperoxid, 0.16 g (0.6 mmol) 18-Krone-6 in 40 ml absol. DMSO gab man unter Rühren 2.0 mmol der Methansulfonsäureester **11a–e** und rührte unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. 70 h. Nach Gießen auf eiskaltes Wasser, Extraktion mit Chloroform, üblicher Aufarbeitung, Konzentration bei 100°C/0.1 Torr sowie Säulenchromatographie [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (6:1) bzw. bei **12c** Chloroform] erhielt man die Pentaether **12a–e** als gelbliche Öle in Ausbeuten von 42–52%. — 1H -NMR (ausgewählt): a) ($CDCl_3$): $\delta = 4.77$ und 4.87 (ABq, $J \approx 11$ Hz, OCH₂-Phenyl), 3.40 (t, $J \approx 9$ Hz, 1 Ring-H, vermutlich 6-H), 3.00–3.28 (m, 5 Ring-H); b) **12c** ($[D_6]DMSO$): $\delta = 5.04$ (d, $J \approx 5.5$ Hz, OH), 4.65 und 4.775 (ABq, $J \approx 11$ Hz, OCH₂-Phenyl), 2.85–3.26 (m, 6 Ring-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt, die Werte von **12c** sind jeweils um ca. 2.5 ppm zu höherem Feld verschoben): $\delta = 83.27, 82.85, 82.84, 82.45$ und 82.29 (5 d, C-1 bis C-5, ohne Zuordnung), 74.03 (d, C-6), 75.42, 74.02, 73.91, 73.81 und 73.63 (5 t, 5 OCH₂). — Die 5 Massenspektren (140–200°C, **12e** 230°C) der Pentaether **12a–e** zeigen u. a. Molpeaks sehr geringer Intensität ($< 1\%$). Die Basispeaks von **12a, b** und **e** liegen jeweils bei $m/z = 91$, die von **12c** und **d** bei $m/z = 170$ bzw. 184; **12c** und **d** weisen ebenfalls intensive Peaks bei $m/z = 91$ auf (63 bzw. 74%).

1,2,3,4-Tetra-O-alkyl-scyllo-inosit-Derivate 13a–e: 1 mmol der *scyllo*-Inosit-pentaether **12a–e** wurde in 20 ml Eisessig während 24–48 h bei Raumtemp. unter Pd-Katalyse (10% Pd auf Aktivkohle) bei 4 bar Wasserstoff-Druck hydriert. Nach Filtrieren, Eindampfen im Vakuum und Säulenchromatographie [150 ml Kieselgel, Chloroform/Essigsäure-ethylester (15:1)] isolierte man die farblosen hochviskosen *scyllo*-Inosit-tetraether **13a–e**, die bei Raumtemp. kristallisierten und aus Methanol umkristallisiert wurden. Es wurden Ausbeuten bis zu 84% erzielt. Die Phasenumwandlungsdaten der fünf zum Teil thermomorphischen Scyllitol-tetraether **13a–e** sind in Tab. 2 zusammengestellt. — Die IR-Spektren von **13a–e** ($CHCl_3$) zeigen u. a. jeweils eine typische Bande für *intra*- bzw. *intermolekulare* Wasserstoff-Brücken von OH-Gruppen bei $\tilde{\nu} = 3570–3600$ cm^{-1} (mittlere Intensität) und $3420–3460$ cm^{-1} (mittlere Intensität, sehr br. auf. — 1H -NMR (ausgewählt): a) ($CDCl_3$): $\delta = 3.31–3.38$ (m, 5-H und 6-H), 3.09–3.16 und 2.99–3.09 (2 m, jeweils 2 Ring-H), im Bereich von $\delta \approx 1.90–2.80$ werden sehr breite ($\Delta\delta \approx 0.22–0.43$ ppm, **13d** $\Delta\delta \approx 0.07$ ppm) OH-Resonanzlinien beobachtet; b) **13c** ($[D_6]DMSO$): $\delta = 2.97–3.05$ (m, 5-H und 6-H), 2.88–2.97 und 2.80–2.88 (2 m, jeweils 2 Ring-H), 4.72 (d, $J \approx 4$ Hz, 2 OH). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ausgewählt): $\delta = 83.15, 82.32$ und 73.57 (3 d, 3×2 Ring-C, letzteres d für C-5 und C-6), 73.92 und 73.77 [bzw. für **13a** 73.57 und 73.43] (2 t, jeweils 2 OCH₂). — Während die 4 Massenspektren (110–170°C) der Diole **13a–d** u. a. Molpeaks sehr geringer Intensität ($\ll 1$ bis ca. 1%) zeigen, weist das Spektrum (200°C) von **13e** nur Fragment-Ionen höchster Masse bei m/z (%) ≤ 326 (**20**) [$M^+ - 302$] auf. Die Basispeaks von **13a–e** liegen bei $m/z = 185, 213, 241, 57$ bzw. 57.

13a: $C_{22}H_{44}O_6$ (404.6) Ber. C 65.31 H 10.96
Gef. C 64.99 H 11.03

13b: $C_{26}H_{52}O_6$ (460.7) Ber. C 67.79 H 11.38
Gef. C 68.18 H 11.67

13c: C ₃₀ H ₆₀ O ₆ (516.8)	Ber. C 69.72 H 11.70
	Gef. C 69.88 H 11.76
13d: C ₃₄ H ₆₈ O ₆ (572.9)	Ber. C 71.28 H 11.96
	Gef. C 71.52 H 12.18
13e: C ₃₈ H ₇₆ O ₆ (629.0)	Ber. C 72.56 H 12.18
	Gef. C 72.27 H 12.02

1,4,5,6-Tetra-O-benzyl-2,3-di-O-hexyl-myo-inosit (14): 1.10 g (2 mmol) *myo*-Inosit-tetrabenzylether **8**²³⁾, 5.6 g KOH-Pulver und 20 ml Bromhexan wurden wie bei **3a–e** beschrieben umgesetzt und ebenso aufgearbeitet. Nach dem Konzentrieren des Rohproduktes bei 90°C/0.1 Torr isolierte man ein gelbes Öl, das durch Säulenchromatographie [250 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (10:1)] gereinigt wurde; Ausb. 0.99 g (70%) **14** als schwach gelbes Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3, desweiteren δ = 4.78 und 4.905 sowie 4.82 und 4.89 (2 ABq, *J* ≈ 10.5 Hz, 2 OCH₂-Phenyl). – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 83.59, 81.69, 81.57, 81.48, 81.00 und 74.93 (6 d, C-1 bis C-6, ohne Zuordnung), 75.91, 75.80, 75.67, 73.31, 72.65 und 70.80 (6 t, 4 OCH₂-Phenyl und 2 OCH₂-Alkyl, ohne Zuordnung). – MS (30°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 708 (≪ 1) [M⁺], 617 (2) [M⁺ – C₇H₇], 260 (10), 91 (100), 85 (12).

1,2-Di-O-hexyl-myo-inosit (15): Eine Mischung aus 710 mg (1 mmol) des Tetrabenzylidihexylethers **14**, 500 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) und 30 ml Eisessig wurde 24 h bei 4 bar Wasserstoff-Druck hydriert. Nach Filtrieren, Eindampfen im Vakuum, Säulenchromatographie [150 ml Kieselgel, Chloroform/Essigsäure-ethylester (5:1)] und Umkristallisieren aus Heptan/Ethanol erhielt man 260 mg (75%) farblose Kristalle **15**; Schmp. 110.2°C. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu}$ = 3590 cm⁻¹ und 3440 (OH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, ausgewählt): δ = 4.44, 4.52, 4.58 und 4.60 (4 br. d, *J* ≈ 5 Hz, jeweils 1 H, 4 OH), 2.83–2.97, 3.09–3.18 und 3.25–3.66 (3 m, 10H, 2 OCH₂-Alkyl und 1-H bis 6-H, ohne Zuordnung). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, ausgewählt): δ = 80.57, 78.43, 75.33, 72.69, 72.11 und 71.84 (6 d, C-1 bis C-6, ohne Zuordnung), 72.42 und 69.56 (2 t, 2 OCH₂-Alkyl). – MS (165°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 330 (≪ 1) [M⁺ – H₂O], 218 (20), 159 (12), 101 (23), 85 (43), 72 (100).

C ₁₈ H ₃₆ O ₆ (348.5)	Ber. C 62.04 H 10.41
	Gef. C 62.43 H 10.53

3-O-Acetyl-1,4,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inosit (16): Eine Lösung von 10.8 g (20.0 mmol) des *myo*-Inosit-tetrabenzylethers **8**²³⁾ in 100 ml absol. Pyridin wurde unter Rühren zunächst bei Raumtemp. langsam mit 1.90 g (24.2 mmol) Acetylchlorid versetzt und anschließend 4 h bei 60°C gerührt. Nach Gießen auf eiskaltes Wasser, Extrahieren mit Chloroform und üblicher Aufarbeitung erhielt man einen braunen Sirup, der bei Raumtemp. kristallisierte. Säulenchromatographie des Rohproduktes [500 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (2:1)] und Umkristallisieren aus Heptan/Essigsäure-ethylester lieferte 7.82 g (67%) **16** als weiße Kristalle; Schmp. 112–115°C. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu}$ = 3560 cm⁻¹ (OH), 1740 (C=O), 1235, 1080, 1040. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3 sowie δ = 4.82–4.92 (m, 5H, 2 OCH₂-Phenyl und 3-H), 4.65–4.75 (m, 4H, 2 OCH₂-Phenyl), 2.45 (br. s, OH), 2.06 (s, 3H, Acetyl). – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 170.32 (s, CO), 83.02, 81.05, 79.84 und 79.09 (4 d, C-1 und C-4 bis C-6, ohne Zuordnung), 75.88, 75.58 und 72.93 (3 t, 4 OCH₂-Phenyl), 73.07 (d, C-3), 67.78 (d, C-2), 20.91 (q, Acetyl). – MS (200°C, Teilspektrum) *m/z* (%) = 491 (4) [M⁺ – C₇H₇], 385 (4), 181 (10), 91 (100), 60 (5), 59 (10).

3-O-Acetyl-1,4,5,6-tetra-O-benzyl-2-O-methansulfonyl-myo-inosit (17): Nach Umsetzung von 7.6 g (13 mmol) des Acetyltetrabenzyl-*myo*-inosits **16**, gelöst in 70 ml absol. Pyridin, mit 4.5 g (39 mmol)

Methansulfonsäurechlorid unter den bei **11a–e** beschriebenen Bedingungen, gleicher Aufarbeitung, Säulenchromatographie des Rohproduktes [400 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (2:1)] und Umkristallisieren aus Methanol/Essigsäure-ethylester isolierte man 8.1 g (94%) weiße Kristalle **17**; Schmp. 140–144°C. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm⁻¹ (C=O), 1230, 1190, 1100, 1085, 940. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): Signale der Ring-Protonen s. Tab. 3 sowie δ = 4.69–4.93 (m, 9H, 4 OCH₂-Phenyl und 3-H), 2.96 (s, 3H, SO₂CH₃), 2.08 (s, 3H, Acetyl). – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 170.41 (s, CO), 82.79, 80.74, 79.14, 78.03 und 77.55 (5 d, C-1, C-2 und C-4 bis C-6, ohne Zuordnung), 71.00 (d, C-3), 76.01, 75.88, 75.76 und 73.54 (4 t, 4 OCH₂-Phenyl), 38.96 (q, SO₂CH₃), 20.79 (q, Acetyl). – MS (240°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 569 (24) [M⁺ – C₇H₇], 463 (7), 181 (30), 91 (100).

1-O-Acetyl-2,3,4,5-tetra-O-benzyl-scylo-inosit (18): Ein Gemisch aus 7.90 g (12.0 mmol) Methansulfonsäureester **17**, 15.3 g (180 mmol) KNO₂ und 250 ml DMF wurde 48 h bei 110°C unter Stickstoff gerührt. Gießen auf eiskaltes Wasser und übliche Aufarbeitung lieferte als Rohprodukt eine braune kristalline Masse, die durch Säulenchromatographie [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (2:1)] und anschließendes Umkristallisieren aus Heptan/Essigsäure-ethylester gereinigt wurde. Man isolierte 2.40 g (34%) weiß-kristallines **18**; Schmp. 140–144°C. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu}$ = 3570 und 3440 cm⁻¹ (OH), 1745 (C=O), 1240, 1060. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 5.05 (dd, *J* ≈ 10 Hz, 1-H), 3.43–3.69 (m, 5H, 2-H bis 6-H), 4.68 und 4.83, 4.76 und 4.94 sowie 4.88 und 4.92 (3 ABq, *J* ≈ 11 Hz, jeweils 2H, 3 OCH₂-Phenyl), 2.33 (br. s, 1H, OH), 2.00 (s, 3H, Acetyl). – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 170.61 (s, CO), 82.91, 82.52, 82.46, 80.55, 74.10 und 72.43 (6 d, C-1 bis C-6, ohne Zuordnung), 75.89, 75.72, 75.68 und 75.47 (4 t, OCH₂-Phenyl), 20.88 (q, Acetyl). – MS (140°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 491 (5) [M⁺ – C₇H₇], 385 (7), 181 (18), 91 (100), 60 (2).

3,4,5,6-Tetra-O-benzyl-1,2-di-O-hexyl-scylo-inosit (19): Entsprechend den für das analoge *myo*-Inosit-Derivat **14** angegebenen Bedingungen wurde ein Gemisch aus 2.30 g (4 mmol) Acetyltetrabenzyl-*scylo*-inosit **18**, 40 ml Bromhexan sowie 11.2 g KOH-Pulver umgesetzt und aufgearbeitet. Man isolierte ein gelbes Öl, das bei Raumtemp. kristallisierte. Säulenchromatographie [300 ml Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester (10:1)] und anschließendes Umkristallisieren aus Heptan (Abkühlen auf ca. –10°C) lieferte 1.16 g (41%) weiß-kristallines Material **19**. Bezüglich der Phasenumwandlungsdaten dieses discotischen Flüssigkristalles s. Abschnitt 2.3. – ¹H-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 4.81–4.91 (m, 8H, 4 OCH₂-Phenyl), 3.40–3.54 (m, 4H, 3-H bis 6-H), 3.24–3.31 (m, 2H, 1-H und 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, ausgewählt): δ = 82.90 (d, C-3 bis C-6), 82.77 (d, C-1 und C-2), 75.88 (t, 4 OCH₂-Phenyl), 74.17 (t, 2 OCH₂-Alkyl). – MS (340°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 708 (≪ 1) [M⁺], 617 (< 1) [M⁺ – C₇H₇], 511 (1), 260 (4), 181 (13), 91 (100), 85 (18).

C ₄₆ H ₆₀ O ₆ (709.0)	Ber. C 77.93 H 8.53
	Gef. C 78.25 H 8.50

1,2-Di-O-hexyl-scylo-inosit (20): 709 mg (1 mmol) des Tetrabenzylidihexylethers **19** wurden mit 400 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) in 30 ml Eisessig wie bei **15** beschrieben hydriert, aufgearbeitet und ebenso gereinigt. Man erhielt 270 mg (77%) farblose Kristalle **20**. Bezüglich der Phasenumwandlungsdaten von **20** s. Abschnitt 2.4. – IR (CHCl₃, Teilspektrum): $\tilde{\nu}$ = 3260–3450 cm⁻¹ (br. Absorption, OH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, ausgewählt): δ = 4.70 (d, *J* ≈ 3 Hz, 2H, 2 OH), 4.67 (d, *J* ≈ 4 Hz, 2H, 2 OH), 3.50–3.58 und 3.64–3.72 (2 m, jeweils 2 H, 2 OCH₂), 2.81–2.88, 2.885–2.95

und 2.98–3.08 (3 m, jeweils 2H, 1-H bis 6-H, ohne Zuordnung). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, ausgewählt): δ = 82.75, 74.11 und 73.97 (3 d, C-1 bis C-6, ohne Zuordnung), 72.41 (t, 2 OCH₂-Alkyl). — MS (140°C, Teilspektrum): *m/z* (%) = 349 (< 1) [M⁺ + 1], 348 (< 1) [M⁺], 265 (3), 157 (100), 86 (49), 85 (45), 73 (100).

C₁₈H₃₆O₆ (348.5) Ber. C 62.04 H 10.41
Gef. C 61.88 H 10.71

CAS-Registry-Nummern

1: 87-89-8 / 2: 6763-47-9 / 3a: 135041-88-2 / 3b: 135041-89-3 / 3c: 135096-61-6 / 3d: 135041-90-6 / 3e: 135041-91-7 / 4: 135041-92-8 / 6a: 133177-97-6 / 6b: 135041-93-9 / 6c: 135096-62-7 / 6d: 135041-94-0 / 6e: 134664-89-4 / 7: 135096-63-8 / 8: 26276-99-3 / 9: 135041-95-1 / 10a: 135041-96-2 / 10b: 135041-97-3 / 10c: 135041-98-4 / 10d: 135041-99-5 / 10e: 135042-00-1 / 11a: 135042-01-2 / 11b: 135073-69-7 / 11c: 135042-02-3 / 11d: 135042-03-4 / 11e: 135042-04-5 / 12a: 135096-64-9 / 12b: 135096-65-0 / 12c: 135096-66-1 / 12d: 135096-67-2 / 12e: 135096-68-3 / 13a: 135096-69-4 / 13b: 135096-70-7 / 13c: 135096-71-8 / 13d: 135096-72-9 / 13e: 134732-44-8 / 14: 135042-05-6 / 15: 135042-06-7 / 16: 135042-07-8 / 17: 135042-08-9 / 18: 135096-73-0 / 19: 135096-74-1 / 20: 135096-75-2

- ¹⁾ ^{1a)} Ein Teil dieser Arbeitsergebnisse wurde auf dem *XVth International Carbohydrate Symposium*, Yokohama, Japan, 12.–17. August 1990 vorgestellt. — ^{1b)} 64. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen; 63. Mitteilung: K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, *Liq. Cryst.*, im Druck.
- ²⁾ H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 113.
- ³⁾ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9** (1888) 412.
- ⁴⁾ O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4** (1889) 462.
- ⁵⁾ Eine Bezeichnung, die offensichtlich von Langmuir^{7a)} eingeführt wurde.
- ⁶⁾ D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **105** (1923) 211.
- ⁷⁾ ^{7a)} I. Langmuir, *J. Chem. Phys.* **6** (1938) 873. — ^{7b)} L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** (1949) 627; *Chem. Abstr.* **43** (1949) 7292b. — ^{7c)} A. Isihara, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1142. — ^{7d)} L. K. Runnels, C. Colvin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12** (1971) 299.
- ⁸⁾ H. J. Baker, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **56** (1937) 1161.
- ⁹⁾ S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **9** (1977) 471.
- ¹⁰⁾ B. Kohne, K. Praefcke, *Chimia* **41** (1987) 196. — K. Praefcke, B. Kohne, *Liq. Cryst.* **5** (1989) 233. — K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 177. — Siehe in diesen Arbeiten auch Zitate anderer Arbeitsgruppen zu diesem Thema.
- ¹¹⁾ 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.
- ¹²⁾ ^{12a)} A. Eckert, B. Kohne, K. Praefcke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 878. — ^{12b)} K. Praefcke, A.-M. Levelut, B. Kohne, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **6** (1989) 263 und andere in Lit. ^{12a,b)} zitierte Arbeitsgruppen. — ^{12c)} H. A. van Doren, R. van der Geest, C. A. Kenning, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *Liq. Cryst.* **5** (1989) 265.
- ¹³⁾ K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1084.

- ¹⁴⁾ G. Lattermann, G. Stauffer, *Liq. Cryst.* **4** (1989) 347. — M. Ebert, R. Kleppinger, M. Soliman, M. Wolf, J. H. Wendorff, G. Lattermann, G. Stauffer, *Liq. Cryst.* **7** (1990) 553.
- ¹⁵⁾ K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, W. Stephan, A.-M. Levelut, E. Wachtel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- ¹⁶⁾ K. Praefcke, B. Kohne, P. Psaras, J. Hempel, *J. Carbohydr. Chem.*, im Druck.
- ¹⁷⁾ G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 168, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannemüller, *Liq. Cryst.* **3** (1988) 1569. — ^{18b)} B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1** (1986) 357. — ^{18c)} H. A. van Doren, R. van der Geest, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **109** (1990) 197. — ^{18d)} K. Praefcke et al., unveröffentlichte Ergebnisse (1985–1990). — ^{18e)} C. Tschierske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **6** (1989) 139; C. Tschierske, H. Zschke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1013.
- ¹⁹⁾ K. Praefcke, B. Kohne, W. Stephan, P. Marquardt, *Chimia* **43** (1989) 380.
- ²⁰⁾ K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, Z. Luz, R. Poupko, *Liq. Cryst.* **9** (1991) 711.
- ²¹⁾ S. J. Angyal, M. E. Tate, S. D. Gero, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4116.
- ²²⁾ K. Praefcke, W. Stephan, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 645.
- ²³⁾ S. J. Angyal, M. E. Tate, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6949.
- ²⁴⁾ K. Praefcke und W. Stephan, unveröffentlichte Ergebnisse; zu früheren Anwendungen von KNO₂ als Sauerstoff-Nucleophil siehe: R. Latrell, G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 901; B. Radüchel, *Synthesis* **1980**, 292.
- ²⁵⁾ C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen. A.-M. Levelut, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106** (1984) 121, und dort zitierte andere Arbeiten.
- ²⁶⁾ G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals — Textures and Structures*, Bild 117–120, L. Hill, Glasgow und London 1984.
- ²⁷⁾ Mischungen von Triphenyl-Hauptkettenpolymeren mit 2,4,7-Trinitrofluorenon bilden zweidimensionale orthorhombische (c = b) columnare Phasen aus, die der von uns offenbar erstmals für niedermolekulare Thermomesogene identifizierten tetragonalen Phase des *scyllo*-Inosit-tetraethers 13d sehr ähnlich sind, siehe: C. Baehr, H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, Poster-Beitrag P 14 auf der *19. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Fraunhofer-Institut, IAF, Freiburg/Br., Deutschland, 4.–6. April 1990; M. Ebert, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, Fachbereich Physik, Mai 1990.
- ²⁸⁾ W. H. Kruijzinga, B. Strijtveen, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4321.
- ²⁹⁾ J. L. Offer, J. C. Metcalfe, G. A. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1312.
- ³⁰⁾ B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **4** (1989) 165.
- ³¹⁾ B. Kohne, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **109** (1985) 121.
- ³²⁾ K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, W. Stephan, Publikation in Vorbereitung.
- ³³⁾ B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan, P. Nürnberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 981.
- ³⁴⁾ K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt, P. Psaras, W. Stephan, A.-M. Levelut, Beitrag SY 44, *International Liquid Crystal Conference*, Freiburg/Br., Deutschland, 15.–19. August 1988.
- ³⁵⁾ K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 177.
- ³⁶⁾ T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162** (1988) 97.
- ³⁷⁾ B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke, P. Psaras, W. Stephan, *Chimia* **41** (1987) 63.

[101/91]