

Molekulares Verdrillungsvermögen von Kohlenhydrat-Derivaten

V. Vill^{a,b}, F. Fischer^a und J. Thiem^b

Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, BR Deutschland

Z. Naturforsch. **43a**, 1119–1125 (1988); eingegangen am 30. September 1988

Helical Twisting Power of Carbohydrate Derivatives

For the first time carbohydrate derivatives were systematically studied as doping material for a liquid crystalline phase. These compounds can exhibit a large twisting power. It may be controlled by the configurations of single chiral centers. Thus, a series of phenomena are realized in the cholesteric phase such as helix inversion, large or small temperature dependencies of the pitch, as well as broad blue phases.

Key words: Helical twisting power, carbohydrates, induced cholesteric phase, diastereomers, liquid crystals

Durch Zugabe einer chiralen, löslichen Substanz zu einer nematischen Phase läßt sich die cholesterische Phase erzeugen [1]. Neben neu synthetisierten Verbindungen wurden auch zahlreiche Naturstoffe, vornehmlich Isoprenoide eingesetzt. Kohlenhydratderivate wurden dagegen vermutlich aufgrund ihrer erheblichen Polarität bisher nicht in Betracht gezogen. Diese chemisch robusten und leicht zugänglichen Verbindungen erscheinen ideal geeignet zu sein, da sich mit ihnen in einmaliger Weise alle stereochemischen Möglichkeiten realisieren lassen.

Zur Überprüfung der Eignung von Kohlenhydrat-Derivaten als chirale Zusätze zu nematischen Phasen wurden 22 Mischungen untersucht.

Als Wirtssubstanz diente jeweils 4-n-Butyloxyphenyl-4'-n-hexyloxybenzoat (**1**, ZLI 1792).

Als chirale Zusätze wurden gewählt (s. Tab. 1):

- Ester der diastereomeren Dianhydrohexite (**2–12**),
- Derivate des (R,R)-2,3-Butandiolis (**13, 14**), da diese strukturelle Ähnlichkeit mit den Dianhydrohexiten aufweisen, aber etwas weniger polar und sehr viel flexibler sind,
- Cholesterinderivate (**15, 16**) und S811 (**17**), weil sie klassische Zusätze für cholesterische Phasen darstellen und selber flüssigkristalline Phasen ausbilden,
- weitere Kohlenhydratderivate (**18–23**).

Bei der von Merck erhältlichen Substanz (**17**) konnte zum erstenmal direkt eine flüssigkristalline

Phase beobachtet werden:

S811 (**17**) K 40,6 (S_A 21,7) I.

Der Klärpunkt konnte durch Unterkühlen kleiner isolierter Tröpfchen erhalten werden. Er entspricht dem Wert, den man durch Extrapolation aus einem Phasendiagramm [2] erhalten würde.

Die beiden Cholesterinderivate zeigen folgende Phasen:

Chol-Lau (**15**) K 91,2 (S_A 79,7 Ch 86,9 BP 87,3) I
Lit: K 92 S 81,5 Ch 87,8 I [3]
Chol-Cet (**16**) K 95,9 (S_C 62,4 S_A 172,0 Ch 182,0
BP 182,2) I
Lit: K 92 S 170,5 Ch 179,5 I [3]

Bei Chol-Cet (**16**) wurde erstmalig für ein Cholesterinderivat eine S_C^{*}-Phase beobachtet. Der Pitch *p* konnte durch Ausmessen der Dechiralisationslinien bestimmt werden. Zwischen 51,2 und 61,3 °C findet man $p = 1,95 \pm 0,05 \mu\text{m}$.

Die cholesterische Phase von Chol-Cet zeigt vor dem Übergang in die S_C^{*}-Phase Reflexionen im sichtbaren Bereich. Oberhalb dieses Temperaturbereiches sollte der Pitch also im UV-Bereich liegen.

Das Glucosid d 10 (**18**) liegt bei Raumtemperatur als kolumnar-diskotischer Flüssigkristall vor. Bei der analogen 1-acylierten Verbindung wurde dagegen, vermutlich aufgrund des anomeren Effektes, keine flüssigkristalline Phase gefunden [4].

Es wurden 4,76 Gew.-proz. Lösungen aller chiralen Substanzen in ZLI 1792 hergestellt und die Klärtemperaturen sowie das Verdrillungsvermögen (Twisting Power) gemessen. Da bei fast allen Zusätzen Zweiphasengebiete und Entmischungen beobachtet wurden,

^a Physikalisches Institut.

^b Organisch-Chemisches Institut.

Reprint requests to Prof. Dr. J. Thiem, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster

0932-0784 / 88 / 1200-1119 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



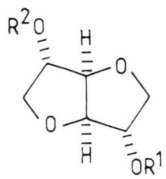
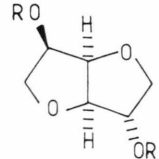
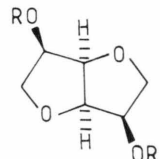
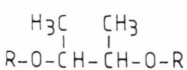
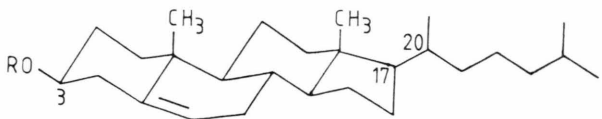
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

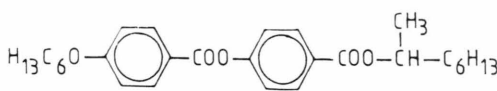
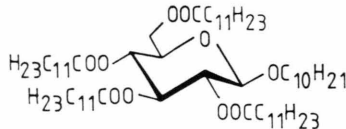
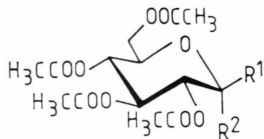
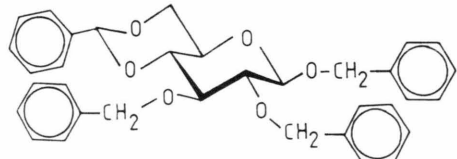
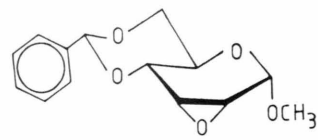
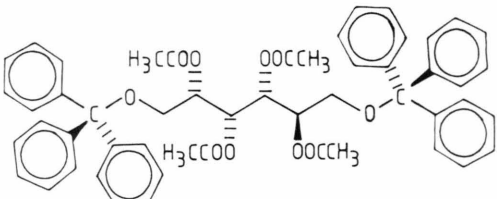
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Strukturdaten der chiralen Zusätze.

Nr.	Kurzname	Struktur	Schmelzpt.	$[\alpha]_{20}^D$
 <p>2,5-disubstituierte Dianhydride (DAI-Derivate)</p>				
2	DAI-Lau	$R^1 = R^2 = \text{CO} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	75,5 °C	+ 47,4
3	DAI-M	$R^1 = \text{CO} - \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 -$	84,5 °C ^a	+ 90,9 ^b
4	DAI-Hex	$R^1 = R^2 = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_6\text{H}_{13}$	61,0 °C	+ 138,4
5	DAI-Cet	$R^1 = R^2 = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	88,5 °C	+ 95,8
 <p>2,5-disubstituierte Dianhydrosorbite (DAS-Derivate)</p>				
6	DAS-Pen	$R = \text{C}_6\text{H}_{11}$	fl.	+ 61,7
7	DAS-Ac	$R = \text{CO} - \text{CH}_3$	39,5 °C	+ 132,1 ^d
8	DAS-Lau	$R = \text{CO} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	53,0 °C	+ 60,1
9	DAS-Hex	$R = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_6\text{H}_{13}$	88,5 °C	- 39,7
10	DAS-Ts	$R = \text{O}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	103,0 °C ^e	- f, g
 <p>2,3-disubstituierte Dianhydromannite (DAM-Derivate)</p>				
11	DAM-Lau	$R = \text{CO} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	39,0 °C ^h	+ 100,4
12	DAM-Hex	$R = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_6\text{H}_{13}$	69,5 °C	+ 207,5
 <p>2,3-disubstituierte 2,3-Butandiole (But-Derivate)</p>				
13	But-Lau	$R = \text{CO} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	45,0 °C	+ 7,5
14	But-Hex	$R = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_6\text{H}_{13}$	55,0 °C ⁱ	- 15,5
 <p>Cholesterinderivate</p>				
15	Chol-Lau	$R = \text{CO} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	91,2 °C ^{j, k}	- 27,6
16	Chol-Cet	$R = \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	95,6 °C ^l	- 1,1

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Kurzname	Struktur	Schmelzpt.	$[\alpha]_{20}^D$
 <p>(S)-1-Methylheptyl-4-[4'-n-hexyloxybenzoyloxy]-benzoat</p>				
17	S811		40,6 °C ^m	- f
 <p>n-Decyl-2,3,4,5-tetra-O-lauroyl-β-D-glucopyranosid</p>				
18	d10		56,0 °C ⁿ	- 1,5
 <p>Penta-O-acetyl-D-glucopyranose</p>				
19	α-Glc-ac	$R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OOC} - \text{CH}_3$	111,0 °C ^o	- f, p
20	β-Glc-ac	$R^1 = \text{OOC} - \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$	131,0 °C ^q	- f, r
 <p>Benzyl-2,3-di-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-β-D-glucopyranosid</p>				
21	BBBG		113,0 °C ^s	- f, t
 <p>Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden-α-D-allopyranosid</p>				
22	Allo		201,0 °C ^u	- f
 <p>2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-1,6-di-O-trityl-D-sorbit</p>				
23	TrS		188,0 °C ^w	+ 55,3 ^w

^a 85,1 °C [10]. ^b + 69,2 [10]. ^c 59 °C–60 °C [11], andere kristalline Modifikation. ^d + 130,1 [12]. ^e 101 °C–102 °C [13]. ^f nicht bestimmt. ^g + 57,8 [13]. ^h plastisch kristallin. ⁱ 53 °C [5]. ^j Schmelzpunkt einer weiteren Modifikation 79,3 °C. ^k 92 °C [3]. ^l 92 °C [3]. ^m 40,5 °C und 48,5 °C, zwei kristalline Modifikationen [2]. ⁿ diskotisch, Klärpunkt statt Schmelzpunkt. ^o 113 °C [14]. ^p + 102 [14]. ^q 132 °C [14]. ^r + 4 [14]. ^s 112 °C–113 °C [15]. ^t - 6,5 [15]. ^u 200 °C [16]. ^v + 140 [16]. ^w T. Häring, J. Thiem, unveröffentlicht.

war die Ermittlung des Klärpunktes T_K nicht trivial: Zuerst wurde die isotrope Phase einige Stunden getempert, damit mögliche Konzentrationsgradienten ausgeschaltet wurden. Bei langsamer Abkühlung wurde die Temperatur T_{K1} erreicht, bei der sich die cholesterische Phase zu bilden beginnt. Anschließend wurde schnell in die cholesterische Phase abgekühlt und erneut eine Stunde getempert. Durch langsames Aufheizen wurde dann die Temperatur T_{K2} ermittelt, bei der sich die ersten isotropen Tröpfchen bilden. Zwischen T_{K1} und T_{K2} liegt somit das Zweiphasengebiet cholesterisch/isotrop. Der Klärpunkt T_K wird als Mitte dieses Bereiches definiert:

$$T_K = (T_{K1} + T_{K2})/2. \tag{1}$$

Der Klärbereich ΔT_K ist als Differenz der beiden Temperaturen gegeben:

$$\Delta T_K = T_{K1} - T_{K2}. \tag{2}$$

Zum Vergleich der chiralen Zusätze wurden diese Temperaturen auf den Molenbruch c bezogen. Als Maß für die Entmischung wird ΔT_E gebildet:

$$\Delta T_E = (T_{K1} - T_{K2})/c. \tag{3}$$

Das Maß für die Klärpunktserniedrigung ist:

$$\Delta T_V + (T_0 - T_K)/c, \tag{4}$$

wobei T_0 den Klärpunkt des reinen ZLI 1792 (1) bedeutet.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse befindet sich in Tabelle 2.

Die drei Dianhydrohexite und Butandiol unterscheiden sich nicht wesentlich in ihren Lösungseigenschaften. Die Dianhydroidit-Derivate erweisen sich hinsichtlich Entmischung ΔT_E und Klärpunktserniedrigung ΔT_V etwas ungünstiger als die Dianhydromannit- und Dianhydrosorbit-Derivate, die But-Derivate etwas besser. In der Richtung Pentyl-, Lauroyl-, Hexyloxybenzoyl- nimmt der Flüssigkristallcharakter der Flügelgruppen zu. Bei den DAI- und DAS-Derivaten verschlechtern sich in dieser Richtung die Lösungseigenschaften, bei den DAM- und But-Derivaten verbessern sie sich. Das deutet auf einen deutlichen Winkel zwischen den Flügelgruppen bei DAS und DAI und eine Parallelorientierung bei DAM und Butandiol hin. Relativ gute Lösungseigenschaften zeigen die Substanzen DAS-Pen (2) und DAM-Hex (12).

Die kalamitischen Flüssigkristalle Chol-Lau (15), Chol-Cet (16) und S811 (17) zeigen nur sehr geringe Entmischungsneigung und setzen den Klärpunkt we-

Tab. 2. 4,76 Gew.-proz. Lösungen in ZLI 1792.

Substanz		c [mol%]	T_K [°C]	ΔT_K [°C]	ΔT_E [°C]	ΔT_V [°C]
2	DAI-Lau	3,50	78,4	2,3	66	-320
3	DAI-M	5,96	74,9	4,0	67	-250
4	DAI-Hex	3,23	78,4	3,0	93	-340
5	DAI-Cet	2,17	79,7	1,8	83	-450
6	DAS-Pen	6,07	77,5	2,2	33	-180
7	DAS-Ac	7,45	73,8	4,2	56	-210
8	DAS-Lau	3,50	79,7	2,0	57	-280
9	DAS-Hex	3,23	80,2	2,1	65	-290
10	DAS-Ts	3,92	75,9	4,6	117	-350
11	DAM-Lau	3,50	79,2	2,9	83	-300
12	DAM-Hex	3,23	80,4	1,3	40	-280
13	But-Lau	3,91	78,6	2,6	66	-280
14	But-Hex	3,58	80,2	0,9	25	-260
15	Chol-Lau	3,15	87,3	0,0	0	-70
16	Chol-Cet	2,47	91,0	0,3	12	+60
17	S811	4,16	85,3	0,3	7	-100
18	d10	1,73	82,0	2,5	144	-440
19	α -Glc-ac	4,53	< 74,6	> 5,6	> 124	< -330
20	β -Glc-ac	4,53	< 72,4	> 11,9	> 263	< -380
21	BBBG	3,32	80,2	1,1	34	-280
22	Allo	6,55	81,9	0,9	13	-120
23	TrS	2,17	< 79,8	> 3,3	> 152	< -450

nig herab bzw. herauf. Sehr ähnlich verhält sich die Verbindung Allo (22), die einen kalamitischen Molekülbau hat. Möglicherweise verfügt sie über monotrope flüssigkristalline Phasen, die aufgrund der guten Kristallisation nicht beachtet werden können.

Der kolumnar-diskotische Flüssigkristall d10 (18) stört den nematischen Zustand besonders stark.

BBBG (21) weist wegen seiner vielen Benzolringe eine gute Löslichkeit auf, die mit der von den Dianhydrohexiten vergleichbar ist.

Für die stark polaren Verbindungen α -Glc-ac (19), β -Glc-ac (20) und TrS (23) konnte T_{K2} nicht bestimmt werden, da die Mischungen nicht lange genug in der cholesterischen Phase getempert werden konnten und entweder der chirale Zusatz (TrS) oder aber der Flüssigkristall auskristallisierte.

In Tab. 3 ist das molekulare Verdrillungsvermögen β_M dieser Verbindungen angegeben.

Tab. 3. Twisting Power β_M stark polarer Verbindungen.

19	α -Glc-ac	$\beta_M \approx + 1,0 \mu\text{m}^{-1}$
20	β -Glc-ac	$\beta_M \approx - 0,7 \mu\text{m}^{-1}$
23	TrS	$\beta_M \approx + 60 \mu\text{m}^{-1}$

TrS (23) fällt durch sein sehr hohes Verdrillungsvermögen auf. Im gestreckten Molekül finden sich terminal zwei Triphenylmethyl-Gruppen, die sich im Flüssigkristall „verankern“, und das acetylierte Sorbit als

sehr polarer Spacer, der diese Gruppen verbindet und verdrillt.

Die beiden Glucosepentaacetate **19** und **20** mit scheiben- bis kugelförmiger Gestalt haben nur ein sehr geringes Verdrillungsvermögen. Mit der Konfigurationsumkehr am anomeren Zentrum ändert sich auch das Vorzeichen von β_M .

Das molekulare Verdrillungsvermögen β_M wird aus dem Pitch p und der Konzentration c (in Molenbruch) errechnet:

$$\beta_M = 1/(pc), \quad (5)$$

Figur 1 faßt die Ergebnisse für die DAI-Derivate zusammen. DAI-M (**3**) und DAI-Lau (**2**) haben ein negatives β_M , dessen Betrag mit dem Flüssigkristall-Charakter der Flügelgruppen zunimmt. Die beiden Dibenzoate DAI-Hex (**4**) und DAI-Cet (**5**) kehren bei der nematischen Temperatur T_N das Vorzeichen von β_M um. Im Mikroskop (Keilzelle) kann man verfolgen, wie der Abstand der Dislokationslinien mit Annäherung an T_N immer größer wird, bis diese ganz verschwinden. Nun verhält sich das Präparat wie eine nematische Phase. Bei Temperaturänderung, sei es Erwärmung oder Abkühlung, erwachsen neue Dislokationslinien aus punktförmigen Zentren überall in der Zelle. DAI-Cet (**5**) hat eine nematische Temperatur von 73 °C, die gut zu beobachten ist. Bei DAI-Hex (**4**) liegt sie bei ca. 40 °C. Pitch-Messungen sind bei so tiefen Temperaturen nicht mehr möglich, da der Flüssigkristall auskristallisiert.

Beide Dibenzoate streben ein negatives β_M an, wie es auch die anderen DAI-Derivate aufweisen. Bei tiefen Temperaturen behindern sich die Benzoatgruppen gegenseitig in ihrer Rotation, so daß eine Konformation mit positivem β_M resultiert. Mit steigender Flexibilität (thermische Energie) wird diese Behinderung abgebaut, und es wechselt β_M von positiven zu negativen Werten.

Diese Pitchumkehr bei verdünnten Lösungen ist bisher nur für wenige Butandiol- und Propandiol-Derivate in der Literatur beschrieben und bisher unerklärt [5, 6].

Figur 2 gibt die Temperaturabhängigkeit der Twisting Power für die DAS-Derivate wieder. Alle Verbindungen zeigen ein positives β_M , dessen Betrag mit dem Flüssigkristallcharakter der Flügelgruppen zunimmt:

DAS-Ac, DAS-Ts < DAS-Pen, DAS-Lau < DAS-Hex.

DAS-Hex (**9**) fällt durch ein außergewöhnlich hohes Verdrillungsvermögen $\beta_M > 60 \mu\text{m}^{-1}$ auf. Die 4,76 Gew.-proz. Lösung reflektiert sichtbares Licht.

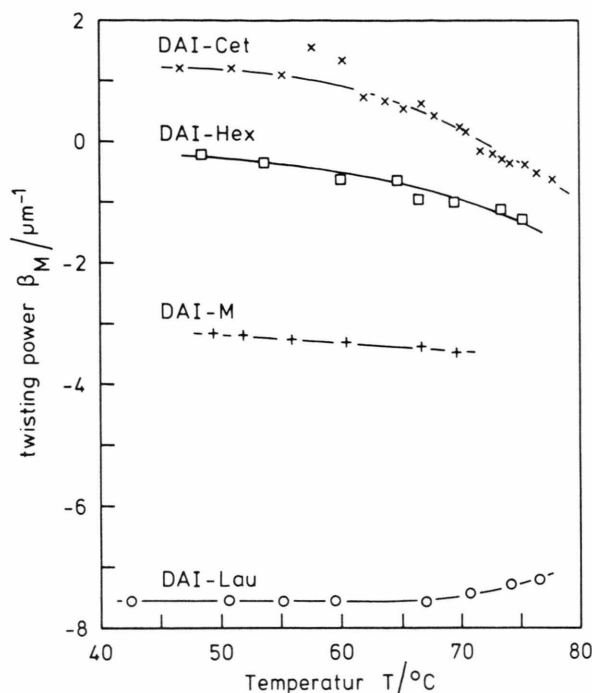


Fig. 1. Twisting Power der DAI-Derivate in ZLI 1792.

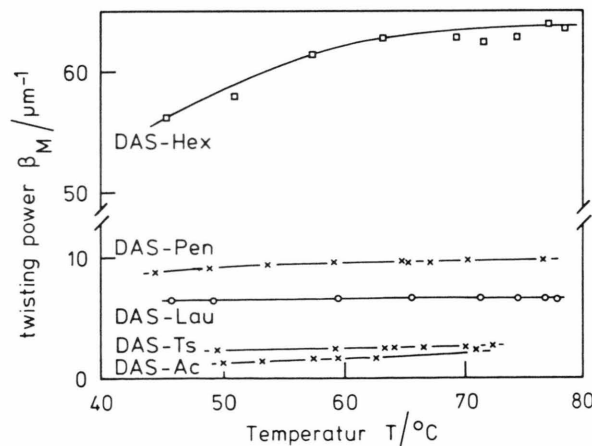


Fig. 2. Twisting Power der DAS-Derivate in ZLI 1792.

Figur 3 stellt die entsprechenden Ergebnisse für die DAM-Derivate dar. Sowohl DAM-Hex (**12**) als auch DAM-Lau (**11**) weisen einen erheblich negativen β_M -Wert auf, dessen Betrag mit dem Flüssigkristallcharakter der Flügelgruppen zunimmt. Bei **12** fällt der Betrag zum Klärpunkt hin ab.

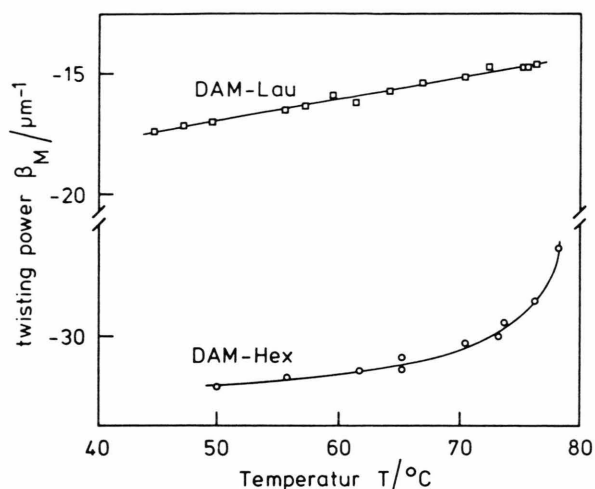


Fig. 3. Twisting Power der DAM-Derivate in ZLI 1792.

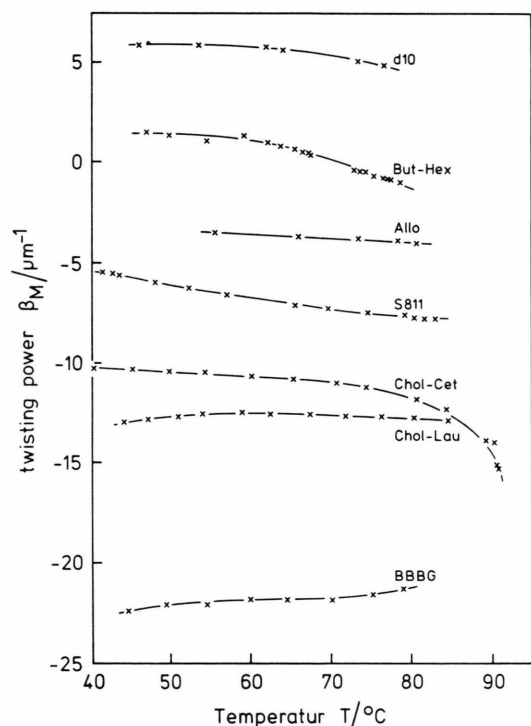


Fig. 4. Twisting Power der Vergleichsverbindungen in ZLI 1792.

In Fig. 4 sind die Twisting Power-Werte der Vergleichsverbindungen wiedergegeben. Allo (**22**), S811 (**17**), Chol-Lau (**15**), Chol-Cet (**16**) und BBBG (**21**) zeigen negatives β_M , d10 (**18**) positives β_M , und bei But-Hex (**14**) findet man Helixumkehr, $T_N \approx 42^\circ\text{C}$.

But-Hex (**14**) wurde neben anderen Butandiol-Derivaten schon von Heppke et al. [5] in anderen Flüssigkristallen untersucht.

Das Verdrillungsvermögen von But-Lau (**13**) ist so klein, daß es mit einem 130- μm -Keil nicht mehr bestimmt werden kann. Bei 50°C erhält man nur eine Linie, die beim Aufheizen verschwindet. Also steigt auch bei den Butandiol-Derivaten das Verdrillungsvermögen mit dem Flüssigkristallcharakter der Flügelgruppen.

Chol-Cet (**16**) zeigt am Klärpunkt einen Zuwachs von $|\beta_M|$ mit steigender Temperatur. Da es in reiner Form einen um 91°C höheren Klärpunkt aufweist als die Mischung, kann diese Erscheinung so erklärt werden:

Für die Wirtsmoleküle nimmt der Ordnungsgrad S im Bereich von 70°C auf 90°C erheblich ab (z. B. von 0,7 auf 0,4), dagegen ändert sich der Ordnungsgrad der Chol-Cet-Moleküle kaum, so daß sie die Wirtsphase immer leichter verdrillen können. Die Temperaturabhängigkeit von β_M spiegelt also diejenige des Ordnungsgrades der Wirtsmoleküle wider.

BBBG (**21**) fällt durch sein sehr großes Verdrillungsvermögen auf.

Betrachtet man alle Messungen der Fig. 1 bis 4, kann man weitere Schlüsse ziehen:

In den meisten Fällen liegen die Meßpunkte auf einer Geraden mit nur geringer Steigung. Ausnahmen mit mehr gekrümmtem Verlauf bilden DAI-Hex, DAI-Cet, But-Hex und DAS-Hex. Dieser anomale Verlauf kann durch eine Konformationsänderung erklärt werden. Bei den ersten drei Verbindungen wird eine Helixumkehr beobachtet.

In den meisten Fällen zeigen die Meßkurven keine Abweichungen vom Verlauf vor dem Klärpunkt. Bei DAI-Lau und DAM-Hex hingegen wird ein Absinken, bei Chol-Cet ein Ansteigen des Verdrillungsvermögens beobachtet. Da der Ordnungsgrad der entscheidende Parameter ist, der sich am Klärpunkt ändert, sollte eine Korrelation zwischen Ordnungsgrad und Twisting Power bestehen. Dabei kann es sich nur um einen relativen Ordnungsgrad handeln, der das Verhältnis der Gastmoleküle zu den Wirtsmolekülen wiedergibt, ansonsten müßten alle Kurven Abweichungen vor dem Klärpunkt zeigen.

Alle Verbindungen, die sich auf ein chirales System zurückführen lassen, zeigen das gleiche Vorzeichen von β_M . In den meisten Fällen steigt dabei β_M mit dem Flüssigkristallcharakter der Flügelgruppen. Eine Aus-

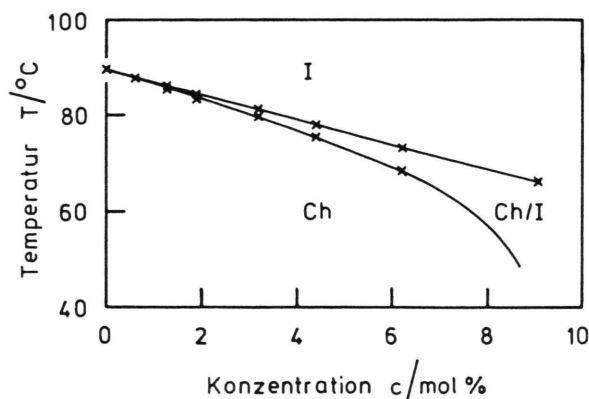


Fig. 5. Phasendiagramm für eine Lösung von DAM-Hex in ZLI 1792.

nahme bilden die Cholesterin-Derivate. Hier findet man eine leichte Abnahme.

Figur 5 zeigt ein Phasendiagramm der Lösung von DAM-Hex in ZLI 1792.

Es treten keine Besonderheiten auf. Das Zweiphasengebiet Ch/I nimmt beständig zu, und der Klärpunkt sinkt mit steigender Konzentration von DAM-Hex. Ab etwa 8 mol% ist das Zweiphasengebiet so breit, daß die reine cholesterische Phase nicht mehr vor dem Auskristallisieren erreicht werden kann. Blaue Phasen werden trotz des kleinen Pitches hier nicht beobachtet.

Bei einer 9,1 mol.-proz. Lösung von DAS-Hex in ZLI 1792 findet man aber einen erstaunlichen Phasenverlauf:

Ch 60,5 Ch/BP 62,2 BP 63,2 BP/I 69,7 I.

Über ein Intervall von 9,2°C kann eine blaue Phase, meistens im thermodynamischen Gleichgewicht mit anderen Phasen, beobachtet werden. Bei 6,3 mol% tritt noch keine blaue Phase auf:

Ch 70,9 Ch/I 74,4 I.

Über eine ähnlich breite blaue Phase ist kürzlich von Heppke *et al.* berichtet worden [7]. Auch hierbei handelte es sich um eine Mischung mit einer Verbindung mit sehr großen Verdrillungsvermögen.

Zusammenfassung

Unter den literaturbekannten Verbindungen zeichneten sich bisher die Cholesterinderivate durch ihr

„sehr hohes“ Verdrillungsvermögen aus. Lediglich komplizierte, chemisch nur schwer zugängliche Verbindungen zeigten größere Twisting Power.

Die Untersuchung von sehr unterschiedlichen Kohlenhydratverbindungen (z.B. BBBG, TrS) ergab wesentlich höhere Werte für β , als sie durch Cholesterinderivate erreicht werden.

Lange Alkylketten und/oder Benzolringe, die die Polarität der Kohlenhydrate vermindern, sind für eine gute Löslichkeit erforderlich.

Die Dianhydrohexitderivate zeigen für Kohlenhydratderivate typische β_M -Werte. Günstig ist aber die besondere Variationsmöglichkeit dieser Verbindungen und ihre gute Löslichkeit.

Bei den Dianhydroidit-Benzoaten wird, wie schon bei den (R,R)-2,3-Butandiol-Benzoaten [5] eine Helixinversion beobachtet. Dieses wird auf eine Konformationsänderung zurückgeführt.

Mit den Mischungen können sehr breite blaue Phasen realisiert werden, die aber erst nach einer cholesterischen Phase mit sehr kleinem Pitch $p \ll 200$ nm auftreten. Dieses Phänomen bedarf weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Die Substanzen ZLI 1792, S811 (17) sowie Hexyloxybenzoylchlorid als Ausgangsverbindung wurden von der Firma Merck zur Verfügung gestellt. Die Substanzen 3, 7, 10, 14, 15, 16, 19–23 sind literaturbekannt und wurden nach den beschriebenen Wegen synthetisiert. Die Darstellungen der neuen Verbindungen 2, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 18 sind einer gesonderten Veröffentlichung zu entnehmen [8].

Die optischen Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 in Chloroform als Lösungsmittel ($c = 1$) gemessen.

Der Pitch wurde über den Abstand der Dislocationslinien in einer planaren keilförmigen Zelle (Cano-Keil) ermittelt [9]. Das Vorzeichen der Helix wurde durch Verdrehen des Analysators bestimmt.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen.

- [1] G. Soladié u. R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **96**, 335 (1984).
- [2] K.-H. Gerlach, R. Klappert, F. Fischer u. J. Wahl, *Ferroelectrics* **70**, 135 (1986).
- [3] D. Demus u. H. Zashcke, „Flüssige Kristalle in Tabellen, I und II“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976 und 1982.
- [4] B. Köhne u. K. Praefcke, *Chem. Ztg.* **109**, 121 (1985).
- [5] G. Heppke, D. Löttsch u. F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **42a**, 279 (1987).
- [6] G. Heppke, D. Löttsch, F. Oestreicher, G. Scherowsky u. P. Schreiber, 17. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 1987, Abstr. No. 8.
- [7] G. Heppke, D. Löttsch u. F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **41a**, 1214 (1986).
- [8] J. Thiem, V. Vill u. F. Fischer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [9] P. Kassubek u. G. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8**, 305 (1969).
- [10] H. Lüders, Dissertation, Univ. Hamburg 1984.
- [11] K. W. Buck, J. M. Duxbury, A. B. Foster, A. R. Perry u. J. M. Webber, *Carbohydr. Res.* **2**, 122 (1966).
- [12] H. Lüders, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1981.
- [13] R. Montgomery u. L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc.* 390 (1946).
- [14] M. L. Wolfrom u. A. Thompson, *Methods Carbohydr. Chem.* **2**, 211 (1963).
- [15] J. M. Petit u. P. Sinay, *Carbohydr. Res.* **64**, 9 (1978).
- [16] N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1727 (1941).