

Calamitische Flüssigkristalle: Beziehung zwischen Molekülstruktur und Mesogenität, *trans*- und *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Derivate [1, 2]

Calamitic Liquid Crystals:

Relationship Between Molecular Structure and Mesogeneity, *trans*- and *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin Derivatives [1, 2]

Bernd Kohne^a [3], Klaus Praefcke^{*a}, Rashad Shabana Omar^b und Felix Frolow^c

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Deutschland

^b Department of Organic Chemistry, National Research Centre, Sh. El-Tahrir, Cairo-Dokki, A. R. Egypt

^c Chemical Services, The Weizmann Institute of Science, 76100 Rehovot, Israel

Z. Naturforsch. **41b**, 736–750 (1986); eingegangen am 12. Dezember 1985

Heterocycles, Liquid Crystals, Mesogens, Nematogens, X-Ray

1,3,5,7-Tetraoxadecalin has been introduced as a novel central unit into the chemistry of calamitic liquid crystals. 2e,6e-Disubstituted derivatives **3a–h** and **4b, g, i** of the *trans* or *cis* fused heterobicyclus, respectively, have been synthesized. Whereas most of these *trans*-products (**3c–h**) are nematic or smectic A (new “rod-like mesogens”), the *cis*-products (**4b, g, i**) are not liquid crystalline. The configurations and conformations of all compounds have been elucidated by spectroscopic methods in particular by ¹H and ¹³C NMR. In addition the structures of **3d, 3g** and **4i** as representatives of both series have been confirmed by X-ray analysis. The 1,3,5,7-tetraoxadecalin unit in the non-mesomorphic *cis*-products exists, as expected, in the “O-inside” conformation which has been established both by ¹H NMR and X-ray studies. The relationship between the chemical structure and mesomorphic behaviour of these 1,3,5,7-tetraoxadecalin derivatives is discussed, as well as the most likely structural requirements for turning the non-mesomorphic *cis*-products into mesomorphic ones. The name “roof-like mesogens” is proposed for this predicted new type of liquid crystals with three-dimensional geometry.

Einführung

Die Fähigkeit zur Ausbildung thermotroper Mesophasen wird hinsichtlich ihrer Art und Stabilität von der chemischen Natur und von der Geometrie organischer Moleküle bestimmt [4–7]. Abgesehen von den seit 1888 am längsten bekannten flüssigkristallinen Cholesterinderivaten [8], bestehen Mesophasen bildende calamitische Verbindungen – vorwiegend aromatischen Charakters – gewöhnlich aus relativ starren, gestreckten, fadenförmigen Molekülen gewisser Mindestlänge [9, 10]. Die klassische Struktur der meisten solcher Verbindungen ist durch einen Mittelteil unterschiedlichsten Baus mit zwei an seinen gegenüberliegenden Enden gebundenen Flügelgruppen gekennzeichnet [4, 9–14].

Bereits der Ersatz von Phenylringen in calamitischen Mesogenen durch heteroaromatische Ringsysteme hat zur Erweiterung dieses Flüssigkristallgebietes geführt, und zahlreiche neuartige mesomor-

phe Verbindungen mit z.T. recht günstigen Eigenschaften geliefert [4, 9, 11, 13].

Entgegen ursprünglicher Deutung, die vollständige Hydrierung aromatischer flüssigkristalliner Substanzen führe zum Verlust bzw. zu einer starken Einschränkung des mesomorphen Existenzbereiches [5, 15], stellt nun der zu Beginn der 70er Jahre wieder aufgenommene [16] und 1977 [14a] erweiterte Einbau *trans*-1,4-disubstituierter Cyclohexanbausteine [13, 14] einen richtungsweisenden Fortschritt in der Chemie der calamitischen und kürzlich sogar auch in der der discotischen [1, 6] Flüssigkristalle dar. Darüber hinaus sind durch diese Entwicklung auch Synthesen neuartiger Nematogene mit Hilfe einiger anderer, gesättigter carbocyclischer Bauelemente [14d, 17–23] stimuliert worden.

In Weiterführung der Strategie zur Modifizierung bekannter mesogener Molekülstrukturen lag es im Rahmen unserer Flüssigkristallarbeiten [12] – speziell über Verbindungen mit 1,3-Dioxan- und 1,3-Dithianstrukturen [3, 24, 25] – nahe, erstmals auch das 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-System, welches zwei anellierte 1,3-Dioxaneinheiten enthält, als neuarti-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. K. Praefcke.

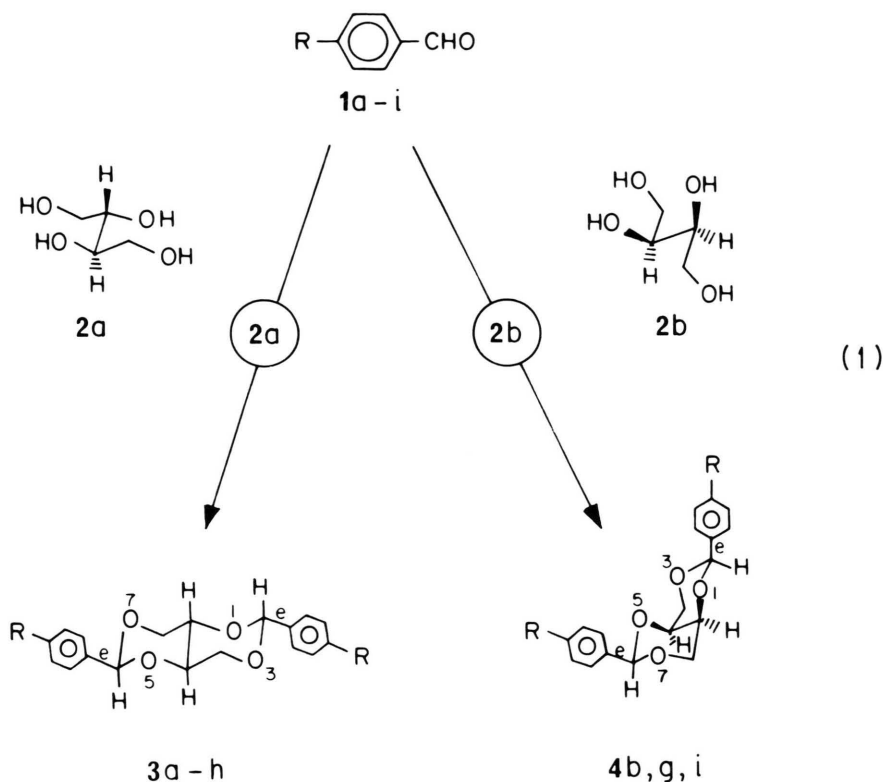
gen Mittelteil für die Syntheseplanung calamitischer Flüssigkristalle zu verwenden.

Außerdem sollten bei geeigneter Substitution in den Positionen 2 und 6 dieses dem Decalin verwandten Heterobicyclus, vgl. **3** und **4**, und bei gegebenen identischen Konstitutionen eines beispielhaft ausgewählten *cis/trans*-Isomerenpaares (z.B. **3g** und **4g**) Aussagen über die Struktur-Flüssigkristallinitätsbeziehung für diesen Verbindungstyp als Funktion der Geometrie, d.h. der Winklung [5] im Molekülmitteil möglich sein.

Ergebnisse und Interpretationen

1. Synthese und Eigenschaften der *trans*- und *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivate **3** und **4**

Umsetzungen des (R,S)-1,2,3,4-Butantetrols (**2a**, *meso*-Erythrit) bzw. des (S,S)-1,2,3,4-Butantetrols (**2b**, L-Threit) mit Benzaldehyd (**1a**) bzw. mit den Benzaldehydderivaten **1b–i** unter Säurekatalyse am Wasserabscheider liefern (Schema 1) nach mehrfachem Umkristallisieren der Reaktionsrohmaterialien aus Essigsäureethylester oder aus Gemischen dessel-



a : R = H

b : R = C₆H₁₃

c : R = OCH₃

d : R = OC₂H₅

e : R = OC₃H₇

f : R = OC₄H₉

g : R = OC₅H₁₁

h : R = OC₆H₁₃

i : R = OC₇H₁₅

ben mit *n*-Hexan die acht *trans*- bzw. die drei *cis*-Kondensationsprodukte **3a** [26], **d**, **h** in 6–18% sowie **3b**, **c** und **e–g** in 45–65% bzw. **4b**, **g** und **i** in 21–57% Ausbeute.

Alle Rohprodukte sind nach NMR-Messungen mit betreffendem Aldehyd sowie in kleinen und unterschiedlichen Mengen mit mehreren Substanzen unbekannter Strukturen [27] verunreinigt. Letztere erkennt man leicht an ihren ungleich intensiven Protonensignalen bei wenig höheren magnetischen Feldern gegenüber den Singulets der jeweils identischen Kerne 2-H und 6-H in **3a–h** bzw. in **4b**, **g** und **i** (vgl. Tab. II und Strukturbelege für **3** und **4** im nächsten Abschnitt) und werden bei den verlustreichen Umkristallisationen herausgelöst und nicht weiter untersucht.

Sämtliche Tetraoxadecalinderivate sind wegen ihrer Bisacetalstruktur sehr empfindlich gegen saure Hydrolyse, was im folgenden beschrieben sei. Nur alsbald nach Auflösung reinen Materials in Deuteriochloroform ausgeführte NMR-Messungen liefern saubere Spektren dieser Verbindungen. Dagegen erhält man nach mehrstündigem Stehen *derselben* Meßprobe bei Raumtemperatur NMR-Spektren, die denen der Rohprodukte ähneln und somit Produkte säurekatalysierter Ringöffnungen und von Folgereaktionen enthalten.

Das an den Phenylringen unsubstituierte, zur endgültigen Strukturaufklärung (s. nächsten Abschnitt) und zu spektroskopischen Vergleichszwecken (Tab. II) dargestellte **3a** [26] sowie das an den Phenylringen lediglich *alkyl*substituierte Tetraoxadecalinderivat **3b** sind *nicht* mesomorph, bei **3a** erwar-

tungsgemäß wegen fehlender Lateralfunktion, bzw. bei **3b** – insbesondere im Vergleich mit **3h** – infolge fehlender Sauerstoffbrücken zwischen den Alkylketten und den Phenylgruppen.

Dagegen besitzen die sechs *trans*-1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivate **3c–h** flüssigkristalline Eigenschaften: das schon 1934, allerdings ohne Strukturzuordnung (s. dazu den nächsten Abschnitt) beschriebene [28], und seinerzeit noch nicht als flüssigkristallin erkannte Dimethoxyderivat **3c** mit *monotroper* Umwandlung, jedoch die fünf längerkettig substituierten Verbindungen **3d–h** mit *enantiotropen* Phasenübergängen, vgl. Tab. I und Abb. 1.

In der homologen Reihe **3c–h** sind die Dimethoxy-, Diethoxy- und Dipropoxyderivate **3c–e** rein nematisch, dagegen zeigt die Dibutoxyverbindung **3f** neben der nematischen Phase auch einen sehr schmalen Bereich einer smektischen A-Phase, die schließlich bei den höheren Homologen **3g** und **h** zur einzigen nachweisbaren Mesophase wird [29].

Die drei optisch aktiven *cis*-Tetraoxadecalinderivate **4b**, **g** und **i** mit spezifischen Drehungen $[\alpha]_D^{20} +68^\circ$, $+80^\circ$ bzw. $+60^\circ$ [30] schmelzen oberhalb 175°C und sind erwartungsgemäß *nicht mesomorph*, ein Befund, der sich aus der Strukturgeometrie (s. dazu den nächsten Abschnitt und das Kapitel Diskussion) dieser Verbindungen [31] ergibt.

Die Dipolmomente je eines Vertreters der *trans*- und der *cis*-Verbindungsreihe (**3g** und **4i**) betragen nach dem *Le Fevre*-Verfahren [32] aus Messungen der DK-Werte und der Brechungsindices verschieden konzentrierter Lösungen (Benzol, 20°C) 2,01 bzw. 2,70 D.

Tab. I. Phasenumwandlungstemperaturen^a [$^\circ\text{C}$] der 2e,6e-Bis(4-R-phenyl)-*trans*-1,3,5,7-tetraoxadecalinderivate **3a–h**.

Verb.	R	K ^b	S _A	N	I
3a	H	● 199,0 ^c	–	–	●
3b	C ₆ H ₁₃	● 177,5	–	–	●
3c	OCH ₃	● 218,0 ^d bzw. 222,0 ^c	–	● (195,0) bzw. (193,1) ^c	●
3d	OC ₂ H ₅	● 203,5 bzw. 202,0 ^c	–	● 234,0 bzw. 231,0 ^c	●
3e	OC ₃ H ₇	● 195,0	–	● 198,9	●
3f	OC ₄ H ₉	● 180,4	● 181,0	● 197,8	●
3g	OC ₅ H ₁₁	● 168,5	● 188,4	–	●
3h	OC ₆ H ₁₃	● 158,5	● 189,4	–	●

^a Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 2. K = kristallin, S_A = smektisch A, N = nematisch und I = isotrop. Temperaturangaben in Klammern betreffen monotrope Phasenübergänge. ^b Die Verbindungen (z. B. **3e–h**) zeigen unter dem Polarisationsmikroskop bei Abkühlung ihrer Präparationen eine K→K-Umwandlung, auf deren Temperaturmessung wir jedoch verzichtet haben. ^c Lit. [26]: Schmp. 197–198 $^\circ\text{C}$. ^d Lit. [28]: Schmp. 219 bis 220 $^\circ\text{C}$. ^e Mit einem DSC-Gerät: DuPont 1090 bei E. Merck, Darmstadt, bestimmt; die Reinheit ergab sich in der D.S.C. zu 99,9 Mol%.

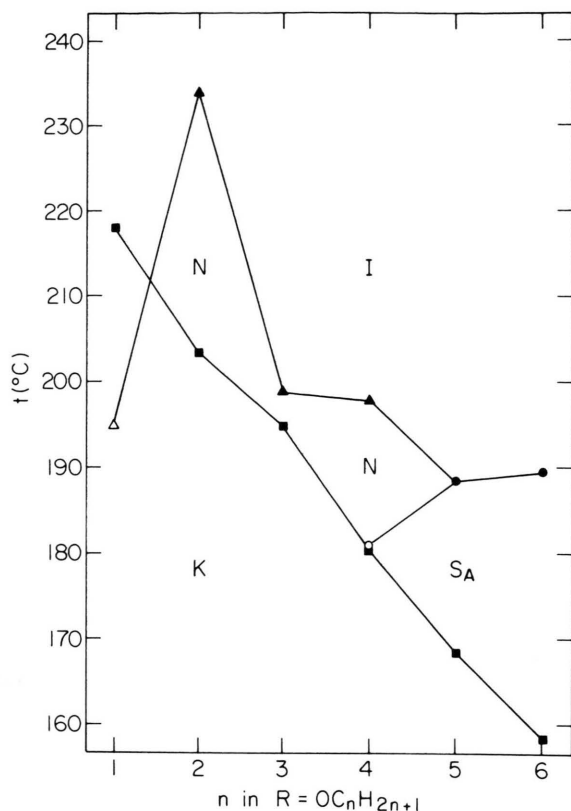


Abb. 1. Phasenumwandlungstemperaturen der homologen 2e,6e-Bis(4-alkoxyphenyl)-*trans*-1,3,5,7-tetraoxadecalin-derivate **3c–h** mit $n = 1–6$ in $R = OC_nH_{2n+1}$ (vgl. Schema 1). Schmp.: ■; $t_{SA \rightarrow N}$: ○; $t_{SA \rightarrow I}$: ●; $t_{N \rightarrow I}$: ▲; $t_{I \rightarrow N(monotrop)}$: △, siehe Fußnote [a] sowie bzgl. des Schmp. von **3c** [28] Fußnote [d] in Tab. I.

Beide μ -Werte dürften durch Wechselwirkungen [33] zwischen gelöster Substanz und Benzol sowie insbesondere durch unsymmetrische Konformationen [34] ihrer zwei Alkoxygruppen relativ zueinander geprägt sein; im Kristall (s. den nächsten Abschnitt) z. B. sind diese beiden Funktionen in **3g** und **4i** zueinander *cis*-ständig. Die Dipolmomente der unsubstituierten *trans*- und *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecaline betragen in Benzol (25 °C) vergleichsweise 0,97 [35] bzw. sogar $4,00 \pm 0,07$ D [36]. Beide *cis*-Konfigureren besitzen danach erwartungsgemäß das jeweils größere Dipolmoment.

Gegenüber einem $\Delta\mu \approx 3$ D der zwei Grundkörper beträgt die Differenz der Dipolmomente von **3g** und **4i** allerdings nur 0,69 D.

2. Strukturbelege für die *trans*- und *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-derivate **3** und **4**

Die Konstitutionen und Stereochemie aller Vertreter beider Isomerenreihen **3** und **4** basieren vorwiegend auf Massen-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, deren Auswertung durch drei von uns vorgenommene Kristallstrukturanalysen dieses Verbindungstyps gesichert ist.

Alle elf Verbindungen zeigen in ihren Massenspektren (Elektronenstoßionisation, 70 eV), Molpeaks in vornehmlich sehr kleiner Intensität, dagegen charakteristisch bis zu 100% relativer Intensität Signale der Masse halber Molekülonen durch sog. „h-rupture“ [37], einer u. a. bei **3a** und **4a** gefundenen elektronenstoßinduzierten Fragmentierungsreaktion. Zum beispielhaften Vergleich zeigt das Feldionisationsspektrum von **3a** wie erwartet den Molpeak mit 100% und des weiteren das doppelt positiv geladene Molekülon mit 12% relativer Intensität; hiermit waren anfängliche Zweifel an den Konstitutionen der z. T. mesomorphen Verbindungen des Typs **3**, es könne sich statt um Derivate des 1,3,5,7-Tetraoxadecalins alternativ um solche des 5,5'-Bisdioxolans handeln, entkräftet.

Die in Tab. II zusammengestellten chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der 1H - und ^{13}C -Kerne des *trans*- bzw. *cis*-verknüpften 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems aller Derivate **3** bzw. **4** belegen, daß diese heterobicyclischen Molekülmittelteile innerhalb jeder Isomerenreihe in identischer Konfiguration und Konformation vorliegen.

Darüber hinaus demonstriert die sehr große Ähnlichkeit der Resonanzen ($\delta = 5,53–5,70$ ppm) der Protonen 2-H und 6-H, daß deren chemische Umgebung in *beiden* Reihen unabhängig von der Art der Ringverknüpfung des Molekülmittelteils praktisch *gleich* sein muß. Für die thermodynamisch stabilsten Formen [38] aller Verbindungen **3** und **4** bedeutet dies 1) equatoriale Anordnung aller Phenylgruppen und 2) nicht nur Sesselkonformation beider anellierter Dioxanringe, sondern zusätzlich 3) die „O-inside“-Struktur **B** [36, 38–40] des *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems von **4b**, **g** und **i** in Lösung. Wie Stereomodelle von **4b**, **g** und **i** überzeugend zeigen, weist die „O-inside“-Struktur **B** im Unterschied zur alternativ denkbaren „H-inside“-Struktur **C** [36, 38–40] dieses *cis*-verknüpften Heterobicyclus nicht nur die geringsten nicht-bindenden Wechselwirkungen auf, sondern verfügt *ebenso* wie das *trans*-

Tab. II. δ -Werte (ppm) der ^1H - und ^{13}C -Kerne des *trans*- und *cis*-verknüpften 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems in **3a–h** bzw. in **4b, g** und **i** (vgl. Schema 1 und Exp. Teil, Lösungsmittel: Deuteriochloroform).

Verb.	Ringverknüpfung	2-H, 6-H	Protonenresonanzen		Kohlenstoffresonanzen		
			4-H, 8-H	4a-H, 8a-H	C-2, C-6	C-4, C-8	C-4a, C-8a
3a	<i>trans</i>	s, 5,70	m ^a , 3,87–4,02	m ^e , 4,36–4,45	d, 102,12	t, 68,91	d, 73,95
3b	<i>trans</i>	s, 5,65	m ^a , 3,87–3,99	m ^e , 4,31–4,42	d, 102,26	t, 68,94	d, 73,98
3c	<i>trans</i>	s, 5,64	m ^a , 3,78–3,96	m ^e , 4,32–4,4	d, 101,95	t, 68,80	d, 73,80
3d	<i>trans</i>	s, 5,62	m ^a , 3,84–3,96	m ^e , 4,29–4,4	d, 102,02	t, 68,82	d, 73,81
3e	<i>trans</i>	s, 5,62	m ^a , 3,84–3,97	m ^e , 4,3–4,4	d, 102,15	t, 68,93	d, 73,94
3f	<i>trans</i>	s, 5,62	m ^a , 3,86–3,94	m ^e , 4,31–4,39	d, 102,15	t, 68,93	d, 73,96
3g	<i>trans</i>	s, 5,62	m ^a , 3,85–4,0	m ^e , 4,31–4,4	d, 102,11	t, 68,89	d, 73,93
3h	<i>trans</i>	s, 5,62	m ^a , 3,87–4,0	m ^e , 4,3–4,39	d, 102,12	t, 68,91	d, 73,94
4b	<i>cis</i>	s, 5,58	2 d ^b , 4,11 ^c & 4,36 ^d	s ^f , 3,87	d, 101,22	t, 70,04	d, 69,91
4g	<i>cis</i>	s, 5,55	2 d ^b , 4,10 ^c & 4,35 ^d	s ^f , 3,85	d, 101,08	t, 70,05	d, 69,89
4i	<i>cis</i>	s, 5,53	2 d ^b , 4,07 ^c & 4,32 ^d	s ^f , 3,80	d, 100,79	t, 69,95	d, 69,83

^a Unsymmetrisches Multipllett; ^b breite Doubletts, $J_{\text{gem.}} \approx 12,5$ Hz; ^c achsiale bzw. ^d equatoriale Protonen dieser zwei OCH₂-Gruppen, $\Delta\delta = 0,25$ ppm; ^e breites Resonanzbild; ^f breites Singulett.

1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystem **A** in **3a–h** in den Positionen 2 und 6 über achsiale Protonen in Nachbarschaft zu jeweils zwei *peri*-Protonen (vgl. **A**, **B** und **C** in Abb. 2) mit der Konsequenz nahezu gleicher chemischer Verschiebungen dieser Kerne in *beiden* Verbindungsreihen **3** und **4**.

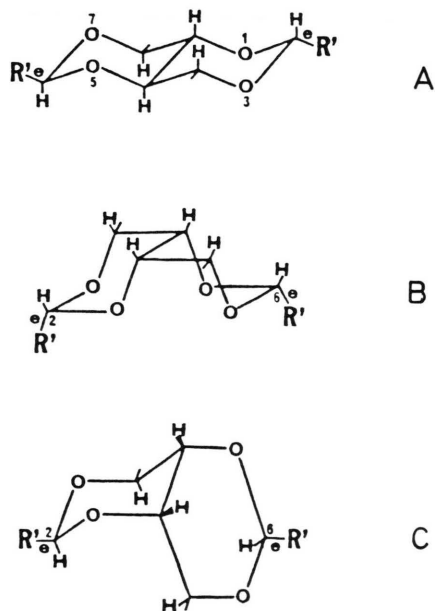


Abb. 2. Das 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystem: **A**, *trans*-verknüpft; **B**, *cis*-verknüpft („O-inside“) und **C**, *cis*-verknüpft („H-inside“). – R' = H in den Grundkörpern [35 bzw. 36] oder 4-R-Phenyl in **3a–h** bzw. in **4b, g** und **i**, vgl. Schema 1.

Hiermit bestätigt sich klar die für das *cis*-Konfiguriere dieses heterobicyclischen Grundkörpers 1) vorhergesagte [39], 2) im Zusammenhang mit Arbeiten über **4a** [30] postulierte [38] und schließlich 3) für das 1963 erstmals synthetisierte, unsubstituierte *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin aus dessen Dipolmoment und vor allem aus ^1H -NMR-Daten abgeleitete [36], in Lösung bevorzugte „O-inside“-Konformation **B** [40].

Die Signallagen und Resonanzbilder der Methylenprotonen 4-H und 8-H sowie die der Methinprotonen 4a-H und 8a-H in den Verbindungen der Isomerenreihen **3** und **4** sind abgesehen von leichter Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = \text{max. } 0,1\text{--}0,5$ ppm) durch die Präsenz der Phenylgruppen in 2- und 6-Stellung erwartungsgemäß sehr ähnlich denen analoger Protonen im jeweils unsubstituierten *trans*- bzw. *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin [35 bzw. 36; 41]. So liegen z. B. die breiten Singuletts der Brückenprotonen 4a-H und 8a-H in **4b, g** und **i** gegenüber denen des *cis*-Grundkörpers ($\delta = 3,62$ ppm [36]) um $\Delta\delta = 0,25\text{--}0,18$ ppm bei tieferem Feld, vgl. Tab. II.

Der bei 1,3-Dioxanderivaten bekannte Shiftunterschied [42] zwischen *achsialen* und den ihnen gegenüber Tieffeld-verschobenen *equatorialen* OCH₂-Protonen (4-Hs und 8-Hs) beträgt im *cis*-Grundkörper $\Delta\delta = 0,37$ ppm [36] und ist in den *cis*-Derivaten **4b, g** und **i** auf $\Delta\delta = 0,25$ geschrumpft, vgl. Tab. II.

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-4 und C-8 sowie von C-4a und C-8a der *trans*-Verbindungen **3a–h** (s. Tab. II) sind gut vergleichbar mit denen entsprechender Kohlenstoffatome im 1975 syn-

thetisierten, unsubstituierten *trans*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin: $\delta_c = 68,22$ bzw. $73,79$ ppm [35].

Die Strukturen der zwei bereits sehr lange bekannten Verbindungen **3a** [26] und **3c** [28], die entweder nur bedingt aufgeklärt worden (**3a** [38]) oder bisher unaufgeklärt geblieben sind (**3c**) ergeben sich nun zwangsläufig aus dem Vergleich ihrer NMR-Daten mit denen ihrer neuen Homologen, s. Tab. II. Jene durch partiellen hydrolytischen Abbau nur unter Vorbehalt, allerdings korrekt vorgeschlagene [38] Struktur von **3a** findet hiermit ihre Bestätigung.

Die Richtigkeit vorstehender, auf spektroskopischen Daten beruhender Strukturermittlungen von **3a–h** und von **4b**, **g** und **i** sowie die der Abhandlungen anderer Autoren [35, 36, 38–40] zum Thema Konfiguration und Konformation des 1,3,5,7-Tetraoxadecalins einschließlich seiner 2,6-Disubstitutionsprodukte wird nun durch die hier erstmals ausgeführten Kristallstrukturanalysen dieses Heterobicyclus an den Beispielen **3d** und **g** (*trans*-anelliert) sowie **4i** (*cis*-anelliert, „O-inside“) eindeutig belegt, vgl. Abb. 3 und 4.

Hierbei ist es zunächst interessant festzustellen, daß die Alkoxy substituentenpaare in den drei kristallstrukturanalytisch untersuchten 1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivaten offenbar als Funktion ihrer Ket-

tenlänge relativ zueinander unterschiedliche Konformationen einnehmen: *s-trans* in der Diethoxyverbindung **3d** bzw. *s-cis* in den Dipentyloxy- sowie Diheptyloxyabkömmlingen **3g** und **4i**, und zwar unabhängig von der Art der Ringverknüpfung ihrer heterobicyclischen Molekülmittelteile (*trans* in **3g** und *cis* in **4i**). Das Molekül **3d** besitzt somit ein Symmetriezentrum. Die längeren aliphatischen Ketten sind nicht voll gestreckt, sondern z.T. gebogen. Wie für Verbindungen mit langen Ketten zu erwarten, zeigen deren terminale Atome starke thermische Schwingungen, durch die einige ihrer Bindungsabstände verfälscht sind. Wichtige Angaben zur Strukturanalyse [43, 44] sind in Tab. III zusammengestellt.

Vergleiche der Torsionswinkel für das 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystem in **3d**, **g** und **4i** (vgl. Tab. IV) zeigen einerseits sehr große Ähnlichkeit zwischen **3d** und **g**, belegen aber andererseits, daß sich **4i**, wie erwartet, von beiden total unterscheidet. Der dihedrale Winkel zwischen besten Ebenen der anellierten Dioxanringe beträgt 0° in **3d** und **g** bzw. 60° in **4i**; zur Veranschaulichung vgl. **A** und **B** in Abb. 2.

Des weiteren sind die Strukturunterschiede zwischen **3d**, **g** (s. Abb. 5) und **4i** (s. Abb. 6) aus ihren Packungsdiagrammen der Molekülgitter ersichtlich.

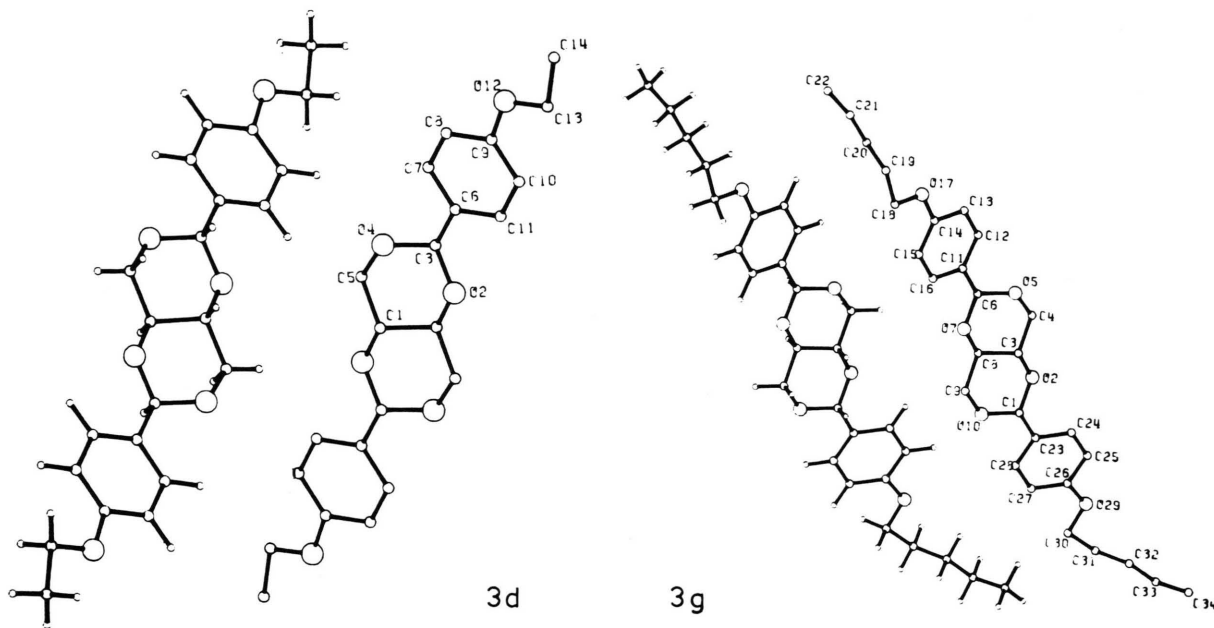
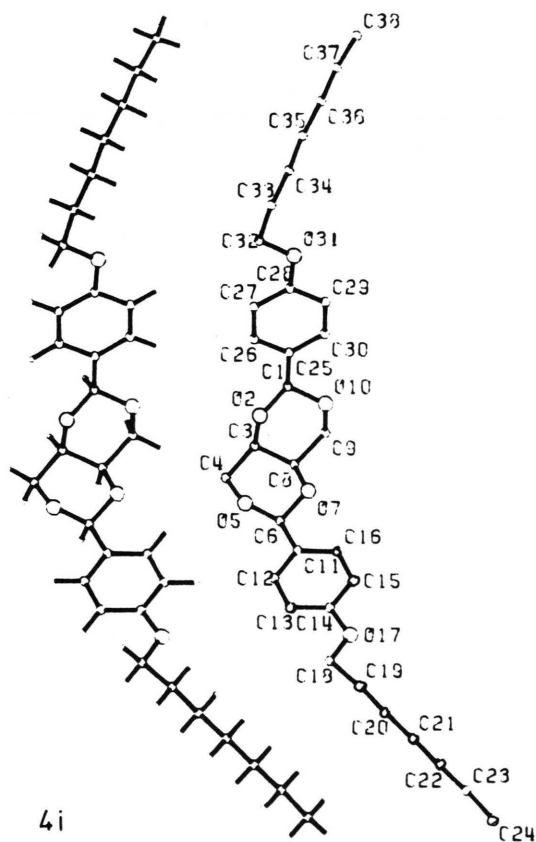


Abb. 3. Perspektivische Darstellungen der *trans*-1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivate **3d** und **3g** incl. Atomnumerierung für strukturanalytische Zwecke [43].

Tab. III. Daten zur Kristallstrukturanalyse^a [43] von **3d**, **g** und **4i**.

Verbindung	3d	3g	4i
Summenformel (Molmasse)	C ₂₂ H ₂₆ O ₆ (386,4)	C ₂₈ H ₃₈ O ₆ (470,6)	C ₃₂ H ₄₆ O ₆ (526,7)
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temperatur	18 °C	18 °C	18 °C
Zelldimensionen			
<i>a</i> [Å]	4,604(1)	4,759(1)	4,827(2)
<i>b</i> [Å]	6,105(1)	12,223(2)	10,970(1)
<i>c</i> [Å]	17,527(1)	23,046(3)	57,086(7)
α [°]	98,39(1)	79,75(3)	90,000
β [°]	90,51(1)	90,21(3)	90,000
γ [°]	92,96(1)	83,76(3)	90,000
<i>V</i> [Å ³]	497	1311	3023
<i>Z</i>	1	2	4
<i>d_r</i> [g·cm ⁻³]	1,29	1,19	1,16
Kristalldimens. [mm]	0,05×0,2×0,8	0,03×0,1×0,7	0,02×0,01×0,5
θ_{max} [°]	75	71	65
Reflexe (gemessen)	2142	3623	2299
Reflexe (unabhängig)	1886	3569	2299
Reflexe (beobachtet)	1647	3531	2279
<i>R</i> -Faktor (Messung)	0,02	0,03	kein
<i>R</i> -Faktor (Verfeinerung)	0,087 (0,087)	0,096 (0,096)	0,080 (0,073)
Least-squares	Full Matrix	Full Matrix	Full Matrix

^a Verwendung von Cu-K α -Strahlung, Wellenlänge = 1,5418 Å; vgl. Exp. Teil.Tab. IV. Torsionswinkel für das 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystem in **3d**, **g** (*trans*-verknüpft) und in **4i** (*cis*-verknüpft).

Winkel ^a	3d	Verbindungen 3g	4i
8a-1 -2 -3	61,53	61,69	- 67,16
2 -1 -8a-4a	- 60,13	- 61,36	58,41
2 -1 -8a-8	180,00	180,00	180,00
1 -2 -3 -4	- 62,80	- 61,26	65,35
2 -3 -4 -4a	60,13	59,44	- 55,64
3 -4 -4a-5	-177,37	-177,35	- 76,00
3 -4 -4a-8a	- 57,88	- 58,70	48,19
4 -4a-5 -6	180,00	177,47	178,10
8a-4a-5 -6	60,13	59,49	54,66
4 -4a-8a-1	59,40	60,66	- 49,20
4 -4a-8a-8	180,00	180,00	167,14
5 -4a-8a-1	180,00	180,00	71,76
5 -4a-8a-8	- 59,40	- 60,25	- 46,17
4a-5 -6 -7	- 61,53	- 60,72	- 64,96
5 -6 -7 -8	62,80	62,77	66,46
6 -7 -8 -8a	- 60,13	- 61,08	- 55,85
7 -8 -8a-1	177,37	177,87	- 73,44
7 -8 -8a-4a	57,88	59,43	45,89

^a Die Numerierung entspricht der Zählung in den Formeln **3** und **4** des Schemas 1.Abb. 4. Perspektivische Darstellung des *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivates **4i** incl. Atomnumerierung für strukturanalytische Zwecke [43].

Danach liegt **4i** gewinkelt und tatsächlich mit „O-inside“-Konformation (vgl. **B** in Abb. 2 sowie Abb. 4) des 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems vor. Außerdem sind die Moleküle von **4i** unter Verzahnung der aliphatischen Ketten gegeneinander versetzt, was bei **3d** und **g** nicht der Fall ist.

Diskussion

Es wurde gezeigt, daß das 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystem, *trans*-verknüpft und 2e,6e(4-Alkoxyphenyl)-disubstituiert, als Molekülmittelteil neuartige thermotrope, calamitische Flüssigkristalle zu bilden vermag. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkoxy substituenten treten nematische ($n=1-4$) bzw. smektische A-Phasen ($n=4$ bis mindestens 6) auf; das Derivat mit $n=4$ (**3f**) weist enantiotrop sogar zwei Mesophasen auf in der Sequenz: $K \rightarrow S_A \rightarrow N \rightarrow I$ (s. Abb. 1). Die fadenförmigen Strukturen dieser Mesogene („rod-like mesogens“), sind vor allem durch NMR-Spektroskopie und in zwei Fällen (**3d** und **g**) durch Kristallstrukturanalysen belegt.

Die optisch aktiven *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-derivate sind wegen ihrer Winkelung im heterobicyclischen Molekülmittelteil um 60° in Verbindung mit ihren schmalen, fadenförmigen und vermutlich relativ frei drehbaren Lateralfunktionen in den Positionen 2 und 6 erwartungsgemäß *nicht* flüssigkristallin.

Die dachförmige („roof-like“) „O-inside“-Konformation ihres *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Mittelteils wurde aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet und durch Kristallstrukturanalyse im Falle **4i** bewiesen.

Verfügen die untersuchten *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-derivate ebenfalls bei thermodynamisch günstigster, equatorialer Anordnung ihrer gegebenen Lateralfunktionen in den Positionen 2 und 6 dagegen über die eher käfigförmige („cage-like“) „H-inside“-Konformation, so dürfte man wegen der dadurch wieder möglichen fadenförmigen Gesamtstruktur dieser Verbindungen interessantes cholesterisch-flüssigkristallines Verhalten erwarten. Diese Möglichkeit wird jedoch durch die gegenseitige Abstoßung der in den Käfig ragenden vier achsialen Wasserstoffatome vereitelt (vgl. **C** in Abb. 2).

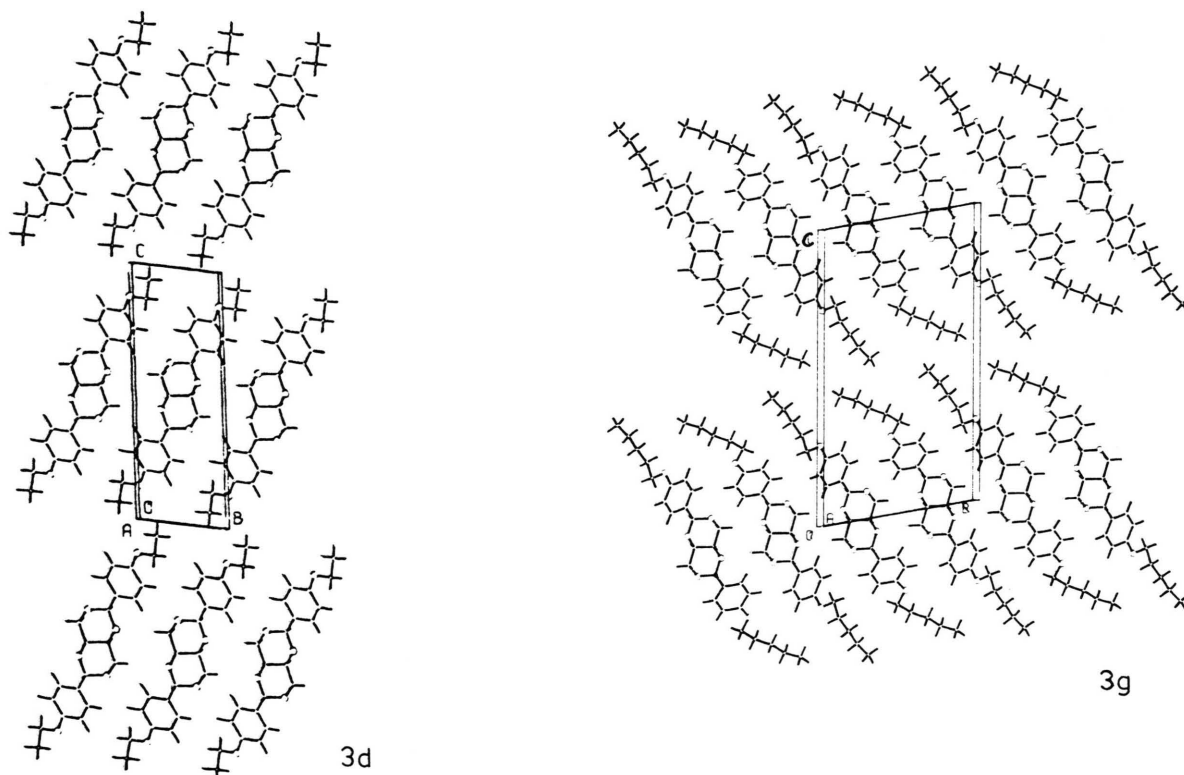


Abb. 5. Packungsdiagramme in den Kristallgittern von **3d** und **3g**, Blickrichtung in beiden Fällen längs der *a*-Achse.

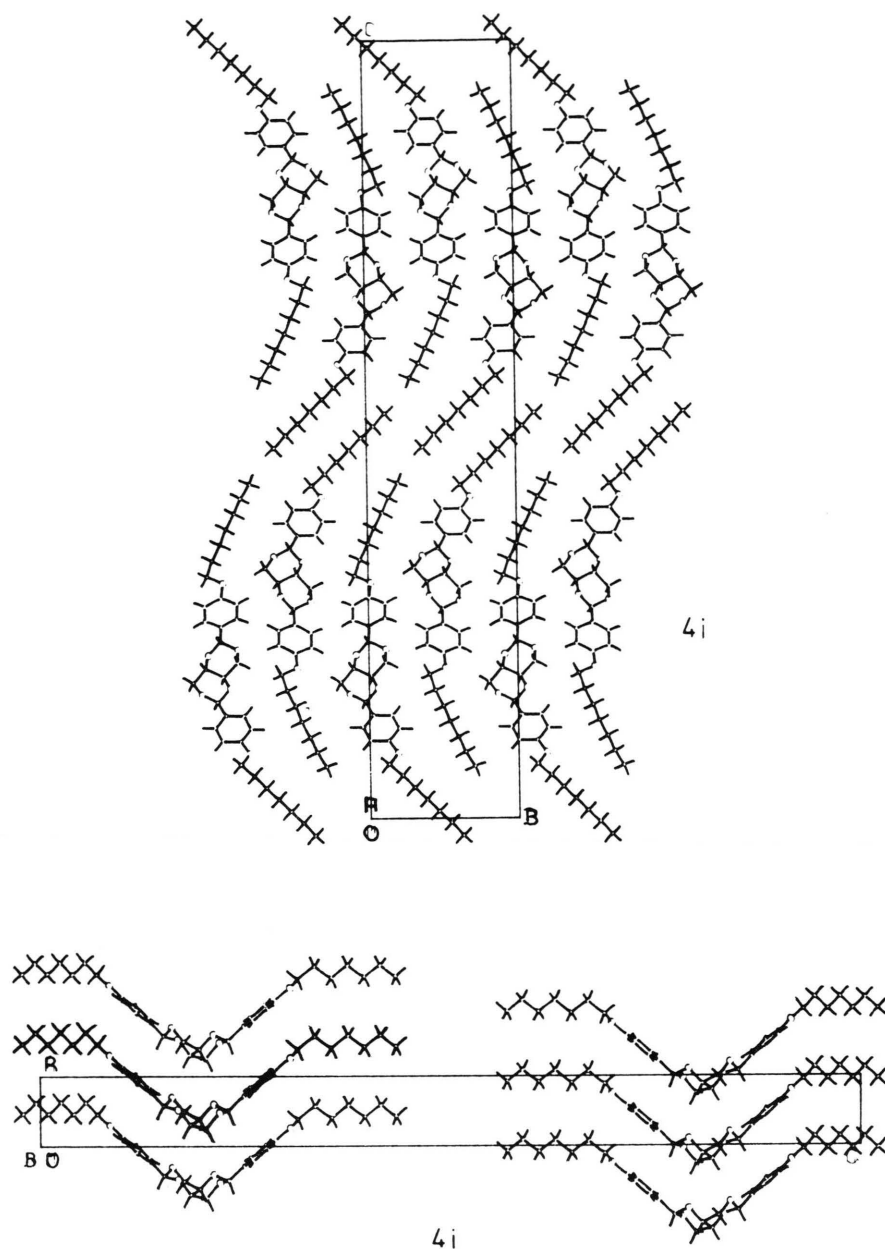


Abb. 6. Packungsdiagramm im Kristallgitter von **4i**, Blickrichtungen längs der *a*-Achse (oben) bzw. längs der *b*-Achse (unten).

Die vorgestellten Ergebnisse über 1,3,5,7-Tetraoxadecalinderivate demonstrieren die enge Beziehung zwischen Geometrie und Mesogenität bei diesem Verbindungstyp.

Angeichts 1982 prophezeiter [45] und jüngst realisierter [46] thermotroper, konischer/pyramidaler Mesophasen dreidimensional strukturierter Verbindungen und einer vor wenigen Monaten publizierten

[47] weiteren neuen Klasse von Mesogenen, sog. Phasmiden – aus einem stäbchenförmigen Mittelteil mit halbdiscotischen Endgruppen bestehend –, halten wir es allerdings für denkbar, daß dennoch aus dem dreidimensionalen, 60° gewinkelten, chiralen *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin mesomorphe Derivate synthetisierbar sein könnten, wenn deren Lateral-funktionen nur breiter, großflächiger, d. h. in Rota-

tionen um ihre zu C-2 bzw. C-6 führenden Bindungen gehindert wären.

Dieses Ziel sollte sich, wie Stereomodelle erkennen lassen, durch Anellierung oder/und Funktionalisierung weiterer Ringpositionen der zwei Phenylringe in z. B. **4g** oder **i** erreichen lassen, wobei *Satteldach*-förmige, relativ starre Moleküle entstünden, bei denen es sich um neuartige, cholesterische Phasen bildende „roof-like mesogens“ handelte.

Der solchen Molekülen eigene elektrische Dipol (vgl. weiter vorne) längs deren C₂-Achse verdiente hierbei weiteres Interesse, da bei Stapelung dieser Moleküle in Säulen ein netto makroskopischer elektrischer Dipol resultierte, der zusätzliche Mesophaseneigenschaften verursachen könnte.

Synthetische Arbeiten in diesem Zusammenhang sind geplant.

Experimenteller Teil

Schmelzpunktbestimmungen: mesogene Verbindungen mit einem Polarisationsmikroskop (z. T. Leitz Laborlux 12 Pol) und Mettler-Heiztischen FP 2 oder FP 82 sowie *nicht*-mesogene Verbindungen mit Electrothermal-Schmelzpunktsbestimmungsgerät; vereinzelt zusätzlich mit einem Thermoanalysegerät (D. S. C.): DuPont 1090, Firma E. Merck, Darmstadt. – Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. – DK-Werte: Dipolmeter DM 01, Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weilheim, Oberbayern. – Optische Drehungen: Polarimeter Perkin-Elmer 241 MC. – ¹H- und ¹³C-NMR-Geräte (Lösungsmittel: CDCl₃): Bruker-WH-270- oder Bruker-WM-400- bzw. Varian-CFT-20-Impulsspektrometer. – Massenspektrometer: Varian-MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; es sind nur auszugsweise strukturbeweisende Fragmentationen angegeben, bei deren größtenteils angegebenen Summenformeln es sich um wahrscheinliche Vorschläge, jedoch nicht um solche aus hochauflösenden Messungen handelt. – Elementaranalysen: Gerät Hewlett-Packard 185. – Röntgenkristallographie: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemäß $\omega/2\theta$ -Technik unter Anwendung variabler Abtastbereiche als Funktion von $\sin\theta$ und konstanter Abtast-Geschwindigkeit (unterschiedlich in jedem Experiment); Verwendung von Cu-K α -Strahlung, Wellenlänge = 1,5418 Å. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Phasenbestimmung. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach jedem wiederholten Verfeine-

rungsprozeß auf idealisierten Positionen neu berechnet. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem SHELX-Programm [44] ausgeführt. Wichtige kristallographische Daten für die drei analysierten Verbindungen **3d**, **g** und **4i** sind in Tab. III und Torsionswinkel des 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems sind in Tab. IV zusammengestellt [43].

Vorschrift zur Darstellung der 2*e*,6*e*-Bis(4-alkoxyphenyl)-*trans*- bzw. *cis*-1,3,5,7-tetraoxadecalin **3a–h**, **4b**, **g** und **i**

Mischungen aus 6,1 g (50 mmol) (R,S)-1,2,3,4-Butantetrol (**2a**, *meso*-Erythrit) bzw. 1,22 g (10 mmol) (S,S)-1,2,3,4-Butantetrol (**2b**, L-Threit), 100 bzw. 20 mmol des entsprechenden aromatischen Aldehydes **1a–i**, 50 ml Benzol und 50 bzw. 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden unter Rühren und Argonatmosphäre zunächst *ca.* 15 min und unter Verwendung eines Wasserabscheiders weitere 15 bzw. 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung und Versetzen mit 0,1 N NaOH wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformauszüge dreimal mit 0,1 N NaOH und dreimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Die Rohprodukte wurden mindestens zweimal aus Essigsäureethylester bzw. aus einem Essigsäureethylester/Hexan-Gemisch umkristallisiert.

Die Schmelz- und Klärdaten der Verbindungen **3a–h** sowie die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale jener zwei Kerne des *trans*- und *cis*-verknüpften 1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems in **3** bzw. **4** sind neben den Angaben im exp. Teil zum leichteren Überblick in den Tabn. I resp. II zusammengefaßt.

2*e*,6*e*-Diphenyl-*trans*-1,3,5,7-tetraoxadecalin (**3a**) [27]

Ausbeute: 3,1 g (10%) farblose Nadeln bei 100-mmol-Ansatz (12,2 g **2a**). – Schmp. und Literatur-Schmp. [27] in Tab. I. – ¹H-NMR (270 MHz, vgl. Tab. II): δ = 3,87–4,02 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,36–4,45 (m; 2H, 4a-H und 8a-H), 5,70 (s; 2H, 2-H und 6-H), 7,35–7,46 (m; 6H, Ar-Hs), 7,47–7,57 (m; 4H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 68,91 (t; 2C, C-4 und C-8), 73,95 (d; 2C, C-4a, C-8a), 102,12 (d; 2C, C-2 und C-6), 126,16, 128,35, 129,20 (3 d im Verhältnis 2:2:1; 10C, Ar-Cs), 137,25 (s; 2C, Ar-C-CHO₂). – MS (70 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 298 (M⁺, 2), 149 (M/2, 100), 106 (Aldehyd C₇H₆O, 40), 105 (C₇H₅O, 55), 91 (C₇H₇, 50), 77 (C₆H₅, 48); Feldionisation: 298 (M⁺, 100), 149 (M²⁺, 12).

2e,6e-Bis(4-hexylphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3b)

Ausbeute: 4,2 g (45%) farblose Kristalle bei 20-mmol-Ansatz (2,44 g **2a**). – Schmelzpunktsangabe in Tab. I. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; vgl. Tab. II): δ = 0,88 (t, $J \approx 7$ Hz; 6H, 2 CH₃), 1,23–1,38 (m; 12 H, Alkyl-Hs), 1,59 (tt, $J \approx 7$ und 7 Hz; 4H, 2 CH₂–CH₂–Ar), 2,61 (t, $J \approx 7,5$ Hz; 4H, 2 CH₂–Ar), 3,87–3,99 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,31–4,42 (m; 2H, 4a-H und 8a-H), 5,65 (s; 2H, 2-H und 6-H), 7,19 und 7,41 (Zentren der AA'BB'-Systeme, 8H, Ar–Hs). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,07 (q; 2C, 2 CH₃), 22,61, 28,90, 31,36, 31,74, 35,76 (4 t; 10C, 5 $\times$ je 2 CH₂), 68,94 (t; 2C, C-4 und C-8), 73,98 (d; 2C, C-4a und C-8a), 102,26 (d; 2C, C-2 und C-6), 126,04, 128,43 (2 d; je 4Cs, Ar–CH), 134,62, 144,12 (2 s; je 2Cs, 2 $\times$ 2 quart. Ar–Cs). – MS (130 °C, Auswahl): m/e (%) = 466 (M⁺, <1), 233 (M/2, 86), 190 (Aldehyd C₁₃H₁₈O, 11), 175 (28), 91 (27), 57 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (466,7)

Ber. C 77,21 H 9,07,

Gef. C 77,22 H 9,19.

2e,6e-Bis(4-methoxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3c) [28]

Ausbeute: 6,95 g (64,7%) farblose Kristalle bei 30-mmol-Ansatz (3,66 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – IR (CHCl₃): ν = 2850 cm (OCH₃). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; vgl. Tab. II): δ = 3,84 (s; 6H, 2 OCH₃), 3,78–3,96 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,32–4,40 (m; 2H, 4a-H, 8a-H), 5,64 (s; 2H, 2-H und 6-H), 6,91 und 7,43 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8H, Ar–Hs). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 55,27 (q; 2C, 2 CH₃), 68,80 (t; 2C, C-4 und C-8), 73,80 (d; 2C, C-4a und C-8a), 101,95 (d; 2C, C-2 und C-6), 113,67, 127,38 (2 d; 8C, Ar–Cs), 129,59 (s; 2C, Ar–C–CHO₂), 160,15 (s; 2C, Ar–C–O). – MS (180 °C, Auswahl): m/e (%) = 358 (M⁺, 10), 179 (M/2, 100), 136 (Aldehyd C₈H₈O₂, 71), 135 (H₃CO–C₇H₄O, 87), 121 (C₇H₅O, 55).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (358,3)

Ber. C 67,02 H 6,19,

Gef. C 67,11 H 6,13.

2e,6e-Bis(4-ethoxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3d)

Ausbeute: 1,2 g (6,2%) farblose Nadeln bei 50-mmol-Ansatz (6,1 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, vgl. Tab. II): δ = 1,41 (t; $J \approx 7$ Hz; 6H, 2 CH₃), 3,84–3,96 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,03 (q, $J \approx$

7 Hz; 4H, 2 CH₂–O–Ar), 4,29–4,4 (m; 2H, 4a-H und 8a-H), 5,62 (s; 2H, 2-H und 6-H), 6,88 und 7,41 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8H, Ar–Hs). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,76 (q; 2C, 2 CH₃), 63,45 (t; 2C, 2 CH₂–O–Ar), 68,82 (t; 2C, C-4 und C-8), 73,81 (d; 2C, C-4a und C-8a), 102,02 (s; 2C, C-2 und C-6), 114,25, 127,35 (2 d; 8C, Ar–Cs), 129,44 (s; 2C, Ar–C–CHO₂), 159,52 (s; 2C, Ar–C–O). – MS (200 °C, Auswahl): m/e (%) = 386 (M⁺, 6), 193 (M/2, 100), 150 (Aldehyd C₉H₁₀O₂, 75), 121 (C₇H₅O₂, 78), 107 (C₇H₇O, 42).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (386,4)

Ber. C 68,38 H 6,78,

Gef. C 68,41 H 6,70.

2e,6e-Bis(4-propyloxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3e)

Ausbeute: 3,1 g (60%) farblose Nadeln bei 12,5-mmol-Ansatz (1,53 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, vgl. Tab. II): δ = 1,03 (t, $J \approx 7$ Hz; 6H, 2 CH₃), 1,80 (tq, $J \approx 7$ und 7 Hz; 4H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 3,92 (t, $J \approx 7$ Hz; 4H, 2 CH₂–O–Ar), 3,84–3,96 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,30–4,40 (m; 2H, 4a-H und 8a-H), 5,62 (s; 2H, 2-H und 6-H), 6,90 und 7,41 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8H, Ar–Hs). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 10,47 (q; 2C, 2 CH₃), 22,57 (t; 2C, 2 CH₂), 68,93 (t; 2C, C-4 und C-8), 69,65 (t; 2C, 2 CH₂–O–Ar), 73,94 (d; 2C, C-4a und C-8a), 102,15 (d; 2C, C-2 und C-6), 114,41, 127,44 (2 d; 8C, Ar–Cs), 129,58 (s; 2C, Ar–C–CHO₂), 159,88 (s; 2C, Ar–C–O). – MS (120 °C, Auswahl): m/e (%) = 414 (M⁺, 2), 207 (M/2, 26), 164 (Aldehyd C₁₀H₁₂O₂, 13), 121 (C₇H₅O₂, 45), 107 (C₇H₇O, 42), 85 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (414,5)

Ber. C 69,54 H 7,30,

Gef. C 69,33 H 7,59.

2e,6e-Bis(4-butyloxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3f)

Ausbeute: 1,9 g (48%) farblose Nadeln bei 9-mmol-Ansatz (1,10 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,97 (t, $J \approx 7$ Hz; 6H, 2 CH₃), 1,49 (tq, $J \approx 7$ und 7 Hz; 4H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 1,76 (tt, $J \approx 7$ und 6,5 Hz; 4H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 3,86–3,94 (m; 4H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 3,97 (t, $J \approx 6,5$ Hz; 4H, 2 CH₂–O–Ar), 4,31–4,39 (m; 2H, 4a-H und 8a-H), 5,62 (s; 2H, 2-H und 6-H), 6,90 und 7,41 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8H, Ar–Hs). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 13,83 (q; 2C, 2 CH₃), 19,24, 31,32 (2 t; 4C, 4 CH₂), 67,83 (t; 2C, 2 CH₂–O–Ar), 68,93 (t; 2C, C-4 und C-8), 73,96 (d; 2C, C-4a und C-8a),

102,15 (d; 2 C, C-2 und C-6), 114,41, 127,45 (2 d; 8 C, Ar-Cs), 129,58 (s; 2 C, Ar-C-CHO₂), 159,91 (s; 2 C, Ar-C-O). – MS (160 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 442 (M⁺, 4), 221 (M/2, 100), 178 (Aldehyd C₁₁H₁₄O₂, 28), 121 (C₇H₅O₂, 30), 107 (C₇H₇O, 19).

C₂₆H₃₄O₆ (442,6)

Ber. C 70,56 H 7,74,
Gef. C 70,72 H 7,94.

2e,6e-Bis(4-pentyloxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3g)

Ausbeute: 15,1 g (64%) farblose Nadeln bei 50-mmol-Ansatz (6,61 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – ¹H-NMR (270 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,93 (t, *J* ≈ 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1,30–1,50 (m; 8 H, 2 CH₂–CH₂–CH₃), 1,78 (tt, *J* ≈ 7 und 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 3,96 (t, *J* ≈ 7 Hz; 2 × CH₂–O–Ar), *ca.* 3,85–4,0 (m; 4 H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,31–4,39 (m; 2 H, 4a-H und 8a-H), 5,62 (s; 2 H, 2-H und 6-H), 6,90 und 7,41 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8 H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 13,99 (q; 2 C, 2 CH₃), 22,46, 28,21, 28,95 (3 t; 6 C, 3 × je 2 CH₂), 68,11 (t; 2 C, 2 CH₂–O–Ar), 68,89 (t; 2 C, C-4 und C-8), 73,93 (d; 2 C, C-4a und C-8a), 102,11 (d; 2 C, C-2 und C-6), 114,36, 127,43 (d; 8 C, Ar-CH), 129,59 (s; 2 C, Ar-C-CHO₂), 159,85 (s; 2 C, Ar-C-O). – MS (170 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 470 (M⁺, 4), 235 (M/2, 96), 192 (Aldehyd C₁₂H₁₆O₂, 20), 122 (C₇H₆O₂, 88), 107 (C₇H₇O, 100).

C₂₈H₃₈O₆ (470,6)

Ber. C 71,46 H 8,14,
Gef. C 71,39 H 8,10.

2e,6e-Bis(4-hexyloxyphenyl)-trans-1,3,5,7-tetraoxadecalin (3h)

Ausbeute: 1,1 g (18%) farblose Blättchen bei 12,5-mmol-Ansatz (1,53 g **2a**). – Schmelz- und Klärdaten in Tab. I. – ¹H-NMR (270 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,91 (t, *J* ≈ 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1,28–1,52 (m; 12 H, Alkyl-Hs), 1,77 (tt, *J* ≈ 7 und 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 3,96 (t, *J* ≈ 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–O–Ar), 3,83–3,97 (m; 4 H, je 2 4-Hs und 8-Hs), 4,30–4,39 (m; 2 H, 4a-H und 8a-H), 5,62 (s; 2 H, 2-H und 6-H), 6,89 und 7,41 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8 H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,01 (q; 2 C, 2 CH₃), 22,60, 25,71, 29,21, 31,61 (4 t; 8 C, 4 × je 2 CH₂), 68,13 (t; 2 C, 2 CH₂–O–Ar), 68,91 (t; 2 C, C-4 und C-8), 73,94 (d; 2 C, C-4a und C-8a), 102,12 (d; 2 C, C-2 und C-6), 114,38, 127,42 (2 d; 8 C, Ar-CH), 129,60 (s; 2 C, Ar-C-CHO₂), 159,87 (s; 2 C, Ar-C-O). – MS (190 °C, Auswahl): *m/e* (%) =

498 (M⁺, 3), 249 (M/2, 86), 206 (Aldehyd C₁₃H₁₈O₂, 17), 121 (C₇H₅O₂, 76), 107 (C₇H₇O, 100).

C₃₀H₄₂O₆ (498,7)

Ber. C 72,26 H 8,49,
Gef. C 72,22 H 8,42.

2e,6e-Bis(4-hexylphenyl)-cis-1,3,5,7-tetraoxadecalin (4b)

Ausbeute: 1,5 g (32%) farblose Kristalle bei 10-mmol-Ansatz (1,22 g **2b**). – Schmp. 175–178 °C bzw. 179 °C (D. S. C.). – [*α*]_D²⁰ = +68° (*c* = 0,75 · 10^{−3} g/ml in CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,87 (t, *J* ≈ 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1,22–1,38 (m; 12 H, Alkyl-Hs), 1,59 (tt, *J* ≈ 7 und 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–CH₂–Ar), 2,59 (t, *J* ≈ 7,5 Hz; 4 H, 2 CH₂–Ar), 3,87 (s, breit; 2 H, 4a-H und 8a-H), 4,11 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2 H, 4-H und 8-H, jeweils *axsial*), 4,36 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2 H, 4-H und 8-H, jeweils *equatorial*), 5,58 (s; 2 H, 2-H und 6-H), 7,18 und 7,48 (Zentren der AA'BB'-Systeme; 8 H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,11 (q; 2 C, 2 CH₃), 22,61, 28,88, 31,40, 31,72, 35,76 (5 t; 10 C, 5 × je 2 CH₂), 69,91 (d; 2 C, C-4a und C-8a), 70,04 (t; 2 C, C-4 und C-8), 101,22 (d; 2 C, C-2 und C-6), 126,33, 128,28 (2 d; je 4 Cs, Ar-CH), 135,31, 143,85 (2 s; je 2 Cs, 2 × quart. Ar-Cs). – MS (230 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 466 (M⁺, 6), 233 (M/2, 52), 190 (Aldehyd C₁₃H₁₈O, 48), 175 (30), 91 (100), 57 (10).

C₃₀H₄₂O₄ (466,7)

Ber. C 77,21 H 9,07,
Gef. C 76,03 H 8,91.

2e,6e-Bis(4-pentyloxyphenyl)-cis-1,3,5,7-tetraoxadecalin (4g)

Ausbeute: 1,0 g (21%) farblose Kristalle bei 10-mmol-Ansatz (1,22 g **2b**). – Schmp. 188–190 °C bzw. 194 °C (D. S. C.). – [*α*]_D²⁰ = +80° (*c* = 1,2 · 10^{−3} g/ml in CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,92 (t, *J* ≈ 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1,32–1,48 (m; 8 H, 2 CH₂–CH₂–CH₃), 1,78 (tt, *J* ≈ 7 und 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–CH₂–O–Ar), 3,85 (s, breit; 2 H, 4a-H und 8a-H), 3,96 (t, *J* ≈ 7 Hz; 4 H, 2 CH₂–O–Ar), 4,1 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2 H, 4-H und 8-H, jeweils *axsial*), 4,35 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2 H, 4-H und 8-H, jeweils *equatorial*), 5,55 (s; 2 H, 2-H und 6-H), 6,89 und 7,49 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8 H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,04 (q; 2 C, 2 CH₃), 22,47, 28,18, 28,92 (3 t; 6 C, 3 × je 2 CH₂), 68,04 (t; 2 C, 2 CH₂–O–Ar), 69,89 (d; 2 C, C-4a und C-8a), 70,05 (t; 2 C, C-4 und C-8), 101,08 (d; 2 C, C-2 und

C-6), 114,23, 127,72 (2 d; 8C, Ar-CH), 130,35 (s; 2C, Ar-C-CHO₂), 159,67 (s; 2C, Ar-C-O). – MS (210 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 470 (M⁺, 10), 235 (M/2, 70), 192 (Aldehyd C₁₂H₁₆O₂, 55), 191 (C₁₂H₁₅O₂, 66), 122 (C₇H₆O₂, 88), 121 (C₇H₅O₂, 100), 107 (C₇H₇O, 56).

C₂₈H₃₈O₆ (470,6)

Ber. C 71,46 H 8,14,

Gef. C 71,53 H 7,93.

2e,6e-Bis(4-heptyloxyphenyl)-cis-1,3,5,7-tetraoxadecalin (4i)

Ausbeute: 3,0 g (57%) farblose Nadeln bei 10-mmol-Ansatz (1,22 g **2b**). – Schmp. 177 bis 179 °C bzw. 191 °C (D. S. C.). – $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$ (*c* = 0,632 · 10⁻³ g/ml in CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, vgl. Tab. II): δ = 0,914 (t, *J* ≈ 7 Hz; 6H, 2CH₃), 1,25–1,52 (2m; 16H, 2CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃), 1,78 (tt, *J* ≈ 7 und 7 Hz; 4H, 2CH₂–CH₂–O–Ar), 3,80 (s, breit; 2H, 4a-H und 8a-H), 3,95 (t, *J* ≈ 7 Hz; 4H, 2CH₂–O–Ar), 4,07 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2H, 4-H und 8-H, jeweils *axial*), 4,32 (d, breit, *J*_{gem.} ≈ 12,5 Hz; 2H, 4-H und 8-H, jeweils *equatorial*), 5,53 (s; 2H, 2-H und 6-H), 6,89 und 7,49 (Zentren der AA'XX'-Systeme; 8H, Ar-Hs). – ¹³C-NMR (Off-Resonance, vgl. Tab. II): δ = 14,04 (q; 2C, 2CH₃), 22,54, 25,93, 29,00, 29,20, 31,73 (5 t; 10C, 5 × je 2CH₂), 68,06 (t; 2C, 2CH₂–O–Ar), 69,95 (t; 2C, C-4 und C-8), 69,83 (d; 2C, C-4a und C-8a), 100,79 (d; 2C, C-2 und C-6); 114,16, 127,68 (2 d; 8C, Ar-CH), 130,56 (s; 2C, Ar-C-CHO₂), 159,66 (s; 2C, Ar-C-O). – MS (70 °C, Auswahl): *m/e* (%) = 526 (M⁺, 48), 263 (M/2, 48), 220 (Aldehyd C₁₄H₂₀O₂, 32), 219 (C₁₄H₁₉O₂, 57), 122 (C₇H₆O₂, 63), 121 (C₇H₅O₂, 100), 107 (C₇H₇O, 68).

C₃₂H₄₆O₆ (526,7)

Ber. C 72,97 H 8,80,

Gef. C 72,71 H 8,45.

Dr. B. Kohne dankt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für ein zweijähriges Promotionsstipendium (August 1978 bis Juli 1980) und der finanziellen Förderung durch die Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin. – Dr. R. Shabana Omar dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD), Bonn, für ein Stipendium zum mehrmonatigen (1983) Forschungs- und Studienaufenthalt in der Arbeitsgruppe von K. P. an der Technischen Universität Berlin. – K. Praefcke dankt dem Minerva-Komitee, Heidelberg, für ein Stipendium zum mehrmonatigen Forschungsaufenthalt 1985/86 am Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel. – Insbesondere Frau Dr. H. Jüds in unserem Institut danken wir für die Bestimmungen der Dipolmomente, den Herren Dr. E. Poetsch, Dr. L. Pohl und Dr. B. Scheuble, Firma E. Merck, Darmstadt, für fruchtbare Kooperationen (u. a. vergleichende polarisationsmikroskopische Untersuchungen, DSC-Messungen sowie Löslichkeitsversuche ausgewählter Tetraoxadecaline in der nematischen Standardmischung ZLI 1132 ihrer Firma [29, 31]) sowie der Chemotechnikerin S. Sukrow und dem Studenten D. Singer des organisch-chemischen Praktikums an der Technischen Universität Berlin für ihre geschickte Mitarbeit. – Dem Senator für Wirtschaft, Berlin (Vorhaben ERP 2374), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn (Pr 116/9-1: Bereitstellung eines Polarisationsmikroskopes Leitz Laborlux 12 Pol sowie eines Thermosystems FP 800 und einer Meßzelle FP 82 der Firma Mettler im Jahre 1983), der Firma E. Merck, Darmstadt, und der Technischen Universität Berlin (Kanzler und PA 1: für Zusatzgeräte zum Polarisationsmikroskop bzw. für Partnerschaftsmittel für Kooperationen mit Fachkollegen des Weizmann Institute of Science, Israel) dankt K. P. für finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

- [1] XXVII. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen: XXVI. Mitteilung; s. Lit. [7].
- [2] Excerpt aus l.c. [3] sowie weitere präparative und Röntgenstruktur-analytische Ergebnisse gemeinsam mit Dr. B. Kohne und Dr. R. Shabana Omar bzw. mit Dr. F. Frolow.
- [3] B. Kohne, Dissertation 1981, Fachbereich Synthetische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12.
- [4] G. W. Gray, Molecular Geometry and the properties of non-amphiphilic liquid crystals, in G. H. Brown (Hrsg.): *Advances in Liquid Crystals*, Vol. **2**, S.1–72, Academic Press, New York, San Francisco, London 1976.
- [5] C. Destrade, N. H. Tinh und H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **59**, 273 (1980) und relevante Zitate.
- [6] B. Kohne und K. Praefcke, *Chemiker-Ztg.* **109**, 121 (1985) und dort zitierte frühere eigene Arbeit aus dem Jahre 1984.
- [7] B. Kohne, K. Praefcke, W. Stephan und P. Nürnberg, *Z. Naturforsch.* **40b**, 981 (1985).
- [8] F. Reinitzer, *Monatsh. Chemie* **9**, 421 (1888), siehe auch O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889).
- [9] H. Kelker und R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Deerfield Beach (Florida), Basel 1980.
- [10] V. Reiffenrath und F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **36a**, 1006 (1981).

- [11] D. Demus und H. Zashcke, Flüssigkristalle in Tab. II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984.
- [12] G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.* **89**, 328 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 318 (1977). – K. Praefcke, J. Martens, U. Schulze, H. Simon und G. Heppke, *Chemiker-Ztg.* **101**, 450 (1977). – K. Praefcke, D. Schmidt und G. Heppke, *Isr. J. Chem.* **18**, 195 (1979). – B. Kohne, K. Praefcke, G. Heppke und E.-J. Richter, *Isr. J. Chem.* **18**, 199 (1979). – B. Kohne, K. Praefcke und G. Heppke, *Isr. J. Chem.* **18**, 197 (1979). – K. Praefcke, D. Schmidt und G. Heppke, *Chemiker-Ztg.* **104**, 269 (1980). – G. Heppke, R. Hopf, B. Kohne und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1384 (1980). – G. Heppke, R. Hopf, B. Kohne und K. Praefcke, in L. Bata (Hrsg.): *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Bd. **1**, S. 141 (1981), Pergamon Press, Oxford – Akadémiai Kiadó, Budapest. – K. Praefcke und D. Schmidt, *Chemiker-Ztg.* **105**, 8 (1981). – K. Praefcke und D. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **36b**, 375 (1981). – K. Praefcke und D. Schmidt, *Chemiker-Ztg.* **105**, 61 (1981).
- [13] H.-J. Deutscher, H.-M. Vorbrodt und H. Zashcke, *Z. Chem.* **21**, 9 (1981).
- [14] a) R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, *Angew. Chem.* **89**, 103 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 100 (1977); L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause und D. Erdmann, *Phys. Lett.* **60A**, 421 (1977);
b) R. Eidenschink, *Kontakte (Merck)* **1979**, 15;
c) R. Eidenschink, *Chem. uns. Zeit* **18**, 168 (1984);
d) R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123**, 57 (1985).
- [15] a) M. J. S. Dewar und R. S. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1582 (1970);
b) vgl. Lit. [13], dort S. 10.
- [16] H.-J. Deutscher, F. Kuschel, S. König, H. Kresse, D. Pfeiffer, A. Wiegeleben, J. Wulf und D. Demus, *Z. Chem.* **17**, 65 (1977). – H.-J. Deutscher, B. Laaser, W. Dolling und H. Schubert, *J. Prakt. Chem.* **320**, 194 (1978). – D. Demus, H.-J. Deutscher, F. Kuschel und H. Schubert, *Ger. 2,429,093*, vom 18. 05. 1978; C. A. **89**, 129118 m (1978). – Die ersten Flüssigkristalle mit einer Cyclohexaneinheit anstelle eines zentralen Benzolrings sind jedoch bereits 1970 publiziert worden [15a].
- [17] 2e,6e-Disubstituiertes *trans*-Decalin: M. Petrzilka und K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* **65**, 1242 (1982); W. Sucrow und H. Wolter, *Chimia* **36**, 460 (1982); W. Sucrow und H. Wolter, *Chem. Ber.* **118**, 3350 (1985).
- [18] 2e,7e-Disubstituiertes *all-trans*-Perhydrophenanthren: H. Minas, H.-R. Murawski, H. Stegemeyer und W. Sucrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 308; W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski und C. Krüger, *Chem. Ber.* **118**, 3332 (1985); s. auch W. Sucrow und G. Brinkkötter, *Chem. Ber.* **118**, 4330 (1985).
- [19] 2e,8e-Disubstituiertes *all-trans*-Perhydrochrysen: P. Geschwinder, H. Minas und W. Sucrow, *Chimia* **39**, 186 (1985).
- [20] 2e,7e-, 2e,8e- bzw. 3e,9e-Disubstituiertes *all-trans*-Perhydroanthracen, -Perhydronaphthacen bzw. -Perhydrobenz[a]anthracen: W. Sucrow und K. Köster, *Chimia* **39**, 274 (1985).
- [21] 1,4-Disubstituiertes Bicyclo[2,2,2]octan: Siehe Lit. [10, 22] und die ersten (1970!) mesomorphen Vertreter dieser Art in Lit. [15a] sowie G. W. Gray und S. M. Kelly, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1981**, 26, bzw. N. Carr, G. W. Gray und S. M. Kelly, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **130**, 265 (1985).
- [22] 1,4-Disubstituiertes Cuban und Dihydrocuban: G. W. Gray, N. A. Langley und K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **98**, 425 (1983).
- [23] 3e,9e-Disubstituiertes Spiro[5,5]undecan: L. A. Karaymshcheva, T. A. Geivandova, K. V. Roitman, N. F. Ljukmanov und E. I. Koshev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **99**, 169 (1983).
- [24] B. Kohne und K. Praefcke, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [25] Inzwischen liegen seit 1980, vgl. l.c. [3], auch bereits von anderen Autoren diesbezügliche Mitteilungen vor über
1) *1,3-Dioxanderivate*: z. B.
a) H. Zashcke, H.-M. Vorbrodt, D. Demus und H. Kresse, *DDR-Pat.* 139867, vom 23. 01. 1980, C. A. **93**, P 123719 u (1980) und diverse verwandte Patentanmeldungen in anderen Ländern;
b) H. Sorkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **56**, 279 (1980);
c) D. Demus und H. Zashcke, *ibid.* **63**, 129 (1981);
d) H.-M. Vorbrodt, J. Vogel, H. Zashcke, G. Pelzl und D. Demus, *ibid.* **123**, 137 (1985);
e) B. M. Andrews, G. W. Gray und M. J. Bradshaw, *ibid.* **123**, 257 (1985);
f) W. Sucrow, R. Lüschen und A. Risse, *Z. Naturforsch.* **40b**, 416 (1985);
2) *1,3-Dithianderivate*: z. B.
a) Y. Haramoto, A. Nobe und H. Kamogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1966 (1984);
b) Y. Haramoto und H. Kamogawa, *ibid.* **58**, 477 (1985); Y. Haramoto und H. Kamogawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 101 (1985); sowie
3) *1,3-Oxathianderivate*: Y. Haramoto und H. Kamogawa, *Chemistry Lett.* **1985**, 79 und *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1821 (1985).
- [26] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 1524 (1894); zur bedingten Strukturaufklärung dieser Verbindung erst im Jahre 1961, s. Lit. [38].
- [27] Bzgl. denkbarer Bildungen von z. B. weiteren bicyclischen Diacetalen siehe I. J. Burden und J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1975**, 666.
- [28] J. W. Pette, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **53**, 967 (1934).
- [29] Die hohen Schmelzpunkte, die Säureempfindlichkeit sowie die zu geringe Löslichkeit (<5%) aller mesogenen Tetraoxadecalinderivate **3**, z. B. in der nematischen Standardmischung ZLI 1132 der Firma E. Merck, Darmstadt, lassen jedoch vermuten, daß diese Verbindungen kaum als Dotierstoffe (z. B. **3d**) in anderen Flüssigkristallen etwa zur Erhöhung von Klärpunkten bzw. zur Veränderung der Viskosität oder der Spannungs-Kontrast-Kennlinie anwendungstechnisches Interesse finden dürften.
- [30] Das zuerst von L. Maquenne und G. Bertrand, *C. R. Acad. Sci.* **132**, 1565 (1901) dargestellte **4a** aus Benzaldehyd (**1a**) und L-Threit (**2b**), Schmp. 231 °C, hat eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} + 79^\circ$; H. J. Lucas und W. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1653 (1941) mit Schmp. 221–223 °C (korr.). – Zur bedingten Strukturaufklärung dieser Verbindung erst im Jahre 1961, s. Lit. [38], dort Schmp. 217–218 °C.

- [31] Hinsichtlich ihrer möglichen Eignung als Dotierstoffe zur Induktion cholesterischer Phasen ist zum Zwecke von Ganghöhenbestimmungen versucht worden, jeweils 1-proz. Lösungen von **4b**, **g** bzw. **i** in der nematischen Standardmischung ZLI 1132 der Firma E. Merck, Darmstadt, herzustellen. Diese Lösungen kristallisieren jedoch bei Raumtemperatur und ließen sich daher nicht in die betreffenden Meßzellen füllen. Der Helixdrehsinn aller drei Verbindungen hat sich nach der Cano-Methode [R. Cano, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **1967** XC, 333] jedoch als *rechtsdrehend* ermitteln lassen.
- [32] R. J. W. Le Fèvre, Trans. Faraday Soc. **46**, 1 (1950).
- [33] Ausgewählte Kapitel aus der Allgemeinen Biochemie, 2. Teil, 5. Heft: Dipolmomente, S. 310–311, wissenschaftliches Bureau der Sandoz A. G., Basel, Schweiz, 1950.
- [34] O. Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 29 und 69, mit der Vorstellung mehrerer symmetrisch und gleichartig substituierter aromatischer Verbindungen, die μ -Werte $\geq 1,7$ D aufweisen.
- [35] R. B. Jensen, O. Buchardt, S. E. Jörgensen, J. U. R. Nielsen, G. Schroll und C. Altona, Acta Chem. Scand. **B29**, 373 (1975).
- [36] R. U. Lemieux und J. Howard, Can. J. Chem. **41**, 393 (1963).
- [37] O. S. Chizkov, L. S. Golovkina und N. S. Wulfson, Carbohydr. Res. **6**, 138 und 143 (1968).
- [38] A. B. Foster, A. H. Haines und J. Lehmann, J. Chem. Soc. **1961**, 5011, in Verbindung mit A. B. Foster *et al.*, *ibid.* **1961**, 5005.
- [39] J. A. Mills, Adv. Carbohydrate Chem. **10**, 1 (1955).
- [40] Bzgl. Diskussion der Konformationen „O-inside“ oder „H-inside“ des *cis*-1,3,5,7-Tetraoxadecalin-Ringsystems s. auch l.c. in [27].
- [41] Bzgl. weiterer ^1H -NMR-Daten auch von deuterierten bicyclischen Diacetalen s. l.c. in [27].
- [42] E. L. Eliel und M. C. Knoeber, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3444 (1968). – H. R. Buys und E. L. Eliel, Tetrahedron Lett. **1970**, 2779. – A. J. Jones, E. L. Eliel, D. M. Grant, M. C. Knoeber und W. F. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4772 (1971).
- [43] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen [44] (Atomkoordinaten für C, H, O, anisotrope Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkel) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51819, der Autoren und dieses Zeitschriftenzitats erbeten werden.
- [44] G. M. Sheldrick, SHELX 76 A Program for Crystal Structure Determination, University Cambridge, England (1976).
- [45] L. Lin, Wuli **11**, 171 (1982); C. A. **97**, 31367 g (1982).
- [46] J. Malthête und A. Collet, Nouv. J. Chim. **9**, 151 (1985). – H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz und J. Billard, Z. Naturforsch. **40a**, 149 (1985).
- [47] J. Malthête, A. M. Levelut und N. H. Tinh, J. Phys. Lett. **46**, L-875 (1985). – Nachtrag bei der Korrektur (22. 4. 1986): Auch sog. *Tubulare Mesophasen*, unsere Flüssigkristallstrukturkriterien [6] bestätigende Verbindungen mit supramolekularer Architektur sind als weiterer neuartiger Flüssigkristalltyp im Dezember 1985 bekannt geworden: J.-M. Lehn, J. Malthete und A.-M. Levelut, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1985**, 1794.