

Über die drei discotischen Mesophasen der *scyllo*-Inosithexaester [1]

On the Three Discotic Mesophases of *scyllo*-Inositol Hexaesters [1]

Bernd Kohne und Klaus Praefcke*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Sekr. C 3,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Deutschland

Jan Billard

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Equipe de Recherche
Associée au C. N. R. S. No. 542, Collège de France, F-75231 Paris Cedex 05, Frankreich

Z. Naturforsch. **41b**, 1036–1044 (1986); eingegangen am 2. Dezember 1985

scyllo-Inositol, Cyclohexane Derivatives, Discogens of a Natural Product,
Discotic Mesophases D_0 , D_1 , D_E

The mesophases of eleven homologous hexaesters (**1b–1**) of the naturally occurring *scyllo*-inositol (**1a**) representing the first series of alicyclic saturated discogens are studied by calorimetry and optical microscopy. The three derivatives **1b–d** of this hexahydroxy cyclohexane with each six acetyl, propionyl or butyryl side chains, respectively, exhibit a very organized discophase D_1 . The hexa-0-acetyl-*scyllo*-inositol (**1b**, range of mesophase: $\Delta t = 4.8$ °C!) is the discogen having the shortest identical ester groups as lateral functions so far reported for discotic liquid crystals. The pentanoyloxy compound (**1e**) exhibits a monotopic D_1 mesophase and an enantiotropic optically isotropic and, probably, cubic mesophase D_0 different from the smectic D mesophase.

Versus increasing temperature the phase sequences are $D_1 \rightarrow D_E$ and $D_1 \rightarrow D_0$. Examples of mutual orientation of D_1 and D_E discophases and binary mixtures exhibiting stable D_E discophase at room temperature are also reported. The mesophases of seven more compounds (**1f–1**) of the homologous series having lateral functions larger than pentanoyloxy are identified by total miscibility as discophase D_E . Their stable temperature ranges are very wide e.g. hexa-0-heptanoyl-*scyllo*-inositol (**1g**, $\Delta t = 132$ °C) which are exceeded only by those discogens having *much larger* "cores" (up to now of aromatic character only).

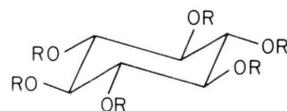
Einleitung

Aus der Reihe der neun Stereoisomeren des Hexahydroxycyclohexans bildet die stabilste Form, das in Flora und Fauna weitverbreitete *scyllo*-Inosit (**1a** [2], sämtliche Hydroxylgruppen befinden sich in equatorialen Positionen), als Hexaester **1b–1** von Carbonsäuren [3] thermotrope Flüssigkristalle [7, 8]. Diese neuen Discogene zeichnen sich im Vergleich zu analogen, schon im Jahre 1937 synthetisierten [4], jedoch erst 1977 als discotisch [5] flüssigkristallin erkannten [6] Hexaestern des Hexahydroxybenzols durch extrem breite Bereiche thermodynamisch stabiler discotischer Phasen bei bereits wesentlich kürzeren Lateralfunktionen aus [7, 8].

Hiermit ist erstmals gezeigt, daß „Kerne“ Mesophasen bildender discotischer Verbindungen nicht wie bisher nur aromatischer [9], sondern offenbar besser noch *alicyclischer*, *gesättigter* Natur sein sollten [8].

Neue, generelle Forderungen an Molekülstrukturen, die für die Ausbildung discotischer Phasen erfüllt sein müssen, haben wir kürzlich diskutiert [8].

Nach der Synthese und Strukturdiskussion [7, 8] von 11 Vertretern der homologen Reihe von Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivaten **1b–1** befassen wir uns in dieser Mitteilung mit der ausführlichen Beschreibung und ersten Charakterisierung ihrer *drei* beobachteten Mesophasen.



1a : R=H

1b–1: R = C(=O)-C_nH_{2n+1} (n=1–11)

Wie wir weiter gefunden haben, ist dieser Verbindungstyp **1** sogar noch mit den *kürzesten*, jemals bisher bei Discogenen beschriebenen Lateralfunktionen – hier in **1b** *sechs equatoriale Acetyloxygruppen!* [10] – in der Lage, eine discotische Phase zu bilden.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. K. Praefcke.

Ergebnisse und Interpretationen

In Tab. I sind die Phasenumwandlungstemperaturen und die molaren -enthalpien der untersuchten 11 *scyllo*-Inositderivate **1b–1** zusammengestellt; außerdem sind deren Übergangstemperaturen zur Veranschaulichung der Existenzbereiche ihrer Mesophasen als Funktion der Zahl *n* der Kohlenstoffatome der Alkanoylreste in **1b–1** in Abb. 1 graphisch dargestellt [11].

1. Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivate **1b–d** (*n* = 1–3)

Diese drei Verbindungen kristallisieren in feinen, farblosen, doppelbrechenden Nadeln; jene von **1d**, die besonders gleichmäßig gewachsen sind, zeigen gerade Auslöschung [12].

Wie bereits vermutet [13a], werden beim Schmelzen der Kristalle von **1b**, **c** und **d** hochviskose Mesophasen mit schwacher Doppelbrechung ausgebildet. Da die Verbindungen **1b–d** unterhalb ihrer Klärpunkte schnell sublimieren, können deren isotrope Phasen und Mesophasen beim Abkühlen jedoch nur in einer *geschlossenen* Zelle beobachtet werden, wie sie zum Studium plastischer Kristalle mit Erfolg verwendet worden ist [14], s. exp. Teil, dort Abb. 8.

Bei den Beobachtungen der Präparationen unter Abkühlung erscheinen die Mesophasen von **1b**, **c** und **d** zunächst in Domänen mit fingerartigen Konturen, die bei völliger Umwandlung eine Mosaik-artige Textur mit großen, einheitlich doppelbrechenden

Bereichen bilden, die im Falle von **1b** zuweilen lange doppelbrechende Nadeln enthalten können.

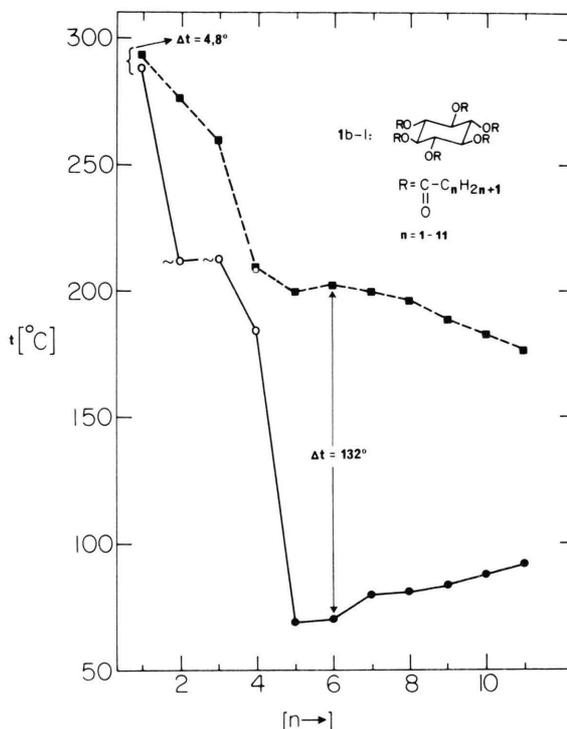


Abb. 1. Darstellung der Phasenumwandlungstemperaturen der homologen Reihe der *scyllo*-Inosithexaester **1b–1** als Funktion der Zahl *n* der aliphatischen Kohlenstoffatome in deren Alkanoylseitenketten, vgl. Formelschema. Schmelzpunkte 1) $t_{K \rightarrow D_1}$: ○, 2) $t_{K \rightarrow D_E}$: ●. – Übergang $t_{D_1 \rightarrow D_0}$ (abkühlend): □ (**1e**). – Klärpunkte: ■ (t_{D_1, D_0} bzw. $D_E \rightarrow I$).

Tab. I. Phasenumwandlungstemperaturen (°C)^a und -enthalpien (ΔH [kJ/mol])^b der Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivate **1b–1**.

	<i>n</i> ^c	K_1	K_2	D_1	D_0	D_E	I
1b	1	–	● 288,0 (8,2) ^d	● 292,8 (38,3) ^{d,e}	–	–	●
1c	2	–	● ~212,0 ^f	● 276,2 (37,8) ^g	–	–	●
1d	3	–	● ~213,0 ^f	● 259,4 (28,2) ^h	–	–	●
1e	4	● 30,0 (7,8)	● 184,5 (0,29)	● 208,0 (22,6)	● ⁱ	–	●
1f	5	–	● 68,5 (21,1)	–	–	● 199,5 (8,8)	●
1g	6	–	● 70,0 (36,7)	–	–	● 202,0 (8,1)	●
1h	7	–	● 79,6 (49,5)	–	–	● 199,3 (10,2)	●
1i	8	–	● 81,0 (66,4)	–	–	● 195,7 (8,2)	●
1j	9	–	● 83,0 (71,9)	–	–	● 188,7 (10,3)	●
1k	10	–	● 87,7 (83,7)	–	–	● 182,7 (10,6)	●
1l	11	–	● 92,0 (98,9)	–	–	● 176,4 (8,3)	●

^a Polarisationsmikroskop, s. Exp. Teil; ^b D.S.C.-Werte (in Klammern), aufheizend bestimmt, Mettler TA 3000; ^c vgl. Formelbild; ^d Übergänge in der D.S.C. 285,9 bzw. 300,0 °C; ^e vgl. andere eigene und zitierte Schmelzdaten in Lit. [8]; ^f in der D.S.C.-Kurve tritt kein entsprechender Peak auf; ^g Übergang $D_1 \rightarrow I$ in der D.S.C. 275,4 °C; ^h Übergang $D_1 \rightarrow I$ in der D.S.C. 260,3 °C; ⁱ zum Auftreten dieser discotischen Phase D_0 bei **1e** (z. B. beim 2. Aufheizen von reinem **1e**) s. Abschnitt 2 im Kapitel Ergebnisse und Interpretationen. – K = kristalline, D = discotische und I = flüssige Phase.

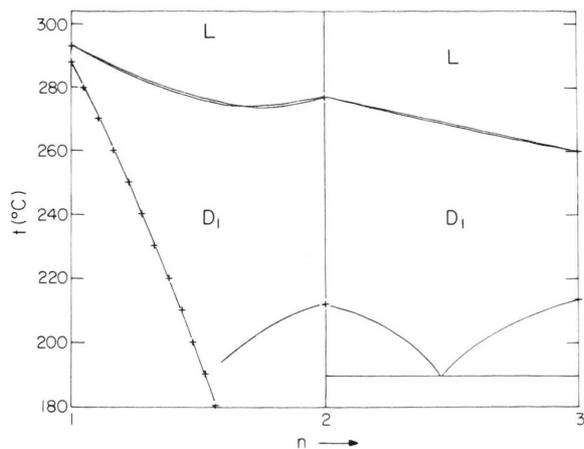


Abb. 2. Phasendiagramme binärer Mischungen der Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivate **1b** mit **1c** sowie **1c** mit **1d** ($n = 1, 2$ bzw. 3).

Die Ergebnisse der Mischbarkeitsuntersuchungen von **1b**, **c** und **d** als binäre Gemische von **1b** mit **c** sowie von **c** mit **d** sind in Abb. 2 zusammengestellt.

Die drei Verbindungen sind in flüssigem und mesomorphem Zustand völlig mischbar und zeigen daher die gleiche Mesophase, die *discotische Phase* D_1 . Im Unterschied zur Mischung von **1c** und **d** ohne Minimum in den Koexistenzkurven der mesomorphen und flüssigen Phase liegt für die Mischung von **1b** und **c** ein solches Minimum vor, welches ein nicht-ideales Verhalten der flüssigen und/oder mesomorphen binären Lösung anzeigt. Das letztgenannte Phasendiagramm weist ein Eutektikum auf, wobei die eutektische Temperatur (Auftreten der hochgeordneten Mesophase D_1 zwischen Kristallen der zwei Komponenten) mit einem Mikroskop schwer festzustellen ist.

Mischungsversuche von **1d** mit dem nächst höheren Homologen **1e** siehe im nachfolgenden Kapitel.

2. Hexa-0-pentanoyl-*scyllo*-inosit (**1e**, $n = 4$)

Auch der Hexaester **1e** kristallisiert in farblosen, doppelbrechenden Nadeln, die ebenfalls gerade Auslöschung zeigen [12].

Tatsächlich zeigen auch diese Kristalle, wie bereits früher angedeutet [13], bei 184,5 °C (aufheizend; Übergang in der D.S.C. 188,2°, $\Delta H = 0,29$ kJ/mol) große Zonen mit einheitlicher Doppelbrechung, die beim Pressen des Deckglases einer solchen Präparation mit einer Nadel Mosaik-artige Texturen ausbil-

den. Diese Phase ist eine doppelbrechende Paste, die bei 208 °C klärt ($\Delta H = 22,6$ kJ/mol).

Bei Unterkühlung des gerade flüssigen **1e** (um ca. 2°) wächst die doppelbrechende Mesophase mit dendritischen Konturen unter Ausbildung sehr großer uniformer, doppelbrechender Zonen, die nicht normal orientiert sind und aus denen bei weiterer Kühlung unter 150 °C große, starre und zerbrechliche Kristalle wachsen.

Die Phasenumwandlung in der D.S.C. bei 152,3 °C (Übergang abkühlend in der D.S.C. mit $\Delta H = 0,26$ kJ/mol) korrespondiert mit der aufheizend im Polarisationsmikroskop bei 184,5 °C beobachteten Texturänderung bzw. mit dem in der D.S.C. aufheizend bei 188,2 °C registrierten Übergang; beide Enthalpien sind sehr klein und nahezu identisch (s. vorstehende ΔH -Werte). Bei 30 °C zeigen Rißbildungen einen K \rightarrow K-Übergang an ($\Delta H = 7,8$ kJ/mol). Ohne Anzeichen in der D.S.C. sind mikroskopische Beobachtungen, nach denen sich gelegentlich die bei Abkühlung des flüssigen **1e** gebildete erste Mesophase nahe 204 °C spontan in eine andere, optisch isotrope Mesophase umwandeln kann, die sich beim Pressen des Deckglases einer solchen Präparation als hochviscos, aber fluide erweist und dabei teilweise wieder in die doppelbrechende (erste) Mesophase mit Mosaik-artiger Struktur transformiert wird. Unter langsamer Erwärmung geht diese optisch isotrope, hochviscose Phase, die *Mesophase* D_0 , im Vergleich zur Klärtemperatur der doppelbrechenden discotischen Phase D_1 zumeist bei leicht erhöhter Temperatur ($\sim 208,7$ °C) in die normale flüssige Phase von **1e** über [15].

Wiederholungen dieses Experimentes bei kleiner Kühlrate (1 °C/min) lassen gelegentlich die direkte Bildung der optisch isotropen Mesophase D_0 aus der Flüssigkeit beobachten. Dieses Wachstum der Mesophase geschieht entweder dendritisch oder unter Ausbildung langer, geradliniger Grenzen, die in Winkeln von 60, 90 bzw. 120° zueinander stehen. Dabei wird manchmal vorübergehend isotrope Flüssigkeit in Zonen mit der Gestalt gleichschenkliger Dreiecke eingeschlossen.

Bei Erniedrigung der Temperatur in einer Rate von 10 °C/min läßt sich die optisch isotrope Mesophase D_0 bis auf Raumtemperatur unterkühlen, aus der nach 50 Tagen bei Raumtemperatur einige feine, doppelbrechende Nadeln kristallisieren. Zwischen gekreuzten Polarisatoren können die in etwa 4 mm großen Domänen dieser unterkühlten Phase gebilde-

ten Kristalle bei Drehung des Mikroskoptisches in zwei Sorten klassifiziert werden, die sich in ihrem Winkel maximaler Auslöschung um 45° unterscheiden. Diese Beobachtung beweist, daß wir durch Abkühlung unterkühlte einkristalline Bereiche der optisch isotropen D_0 -Phase beachtlicher Ausdehnung (ca. 4 mm) erhalten haben. Tröpfchen beider von **1e** gebildeten Mesophasen (D_1 und D_0) mit freier Oberfläche zeigen keine *Grandjean*-Stufen. Demzufolge sind D_1 und D_0 wahrscheinlich Phasen *ohne* Schichtstruktur [16].

Das Mischungsdiagramm von **1e** und seinem kürzer kettigen Homologen **1d** ist in Abb. 3 dargestellt.

Bei Kühlung des flüssigen Gemisches tritt zuerst die Mesophase D_1 von **1d** mit Mosaik-artiger Textur auf und erweitert sich mit sinkender Temperatur mehr zu Mischungen mit zunehmenden Anteilen an **1e**. Damit ist gezeigt, daß *beide* *scyllo*-Inosithexaester die *gleiche discotische* Phase D_1 ausbilden. Bei weiterer Kühlung erscheint ab einer bestimmten Temperatur die optisch isotrope Mesophase D_0 zwischen der discotischen Phase D_1 und der flüssigen Phase. Erhöht man nun die Temperatur, so verschwindet die nicht-doppeltbrechende Mesophase D_0 bei $216,5^\circ\text{C}$. Diese D_0 -Phase läßt sich nicht in Mischungen, die reich an **1d** sind, induzieren und ist außerdem in dieser homologen Reihe von *scyllo*-Inosithexaestern nur bei **1e** beobachtet worden.

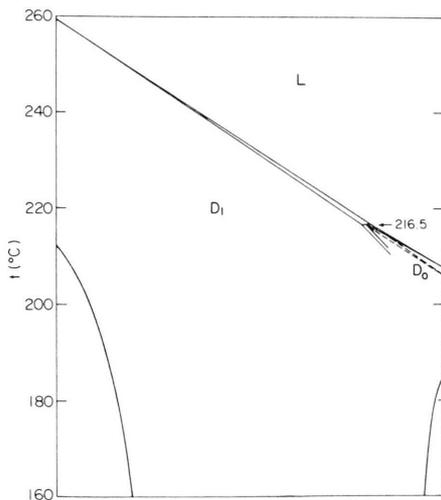


Abb. 3. Phasendiagramm binärer Mischungen von Hexa-0-butanoyl-*scyllo*-inosit **1d** ($n = 3$, linke Seite) und Hexa-0-pentanoyl-*scyllo*-inosit **1e** ($n = 4$, rechte Seite).

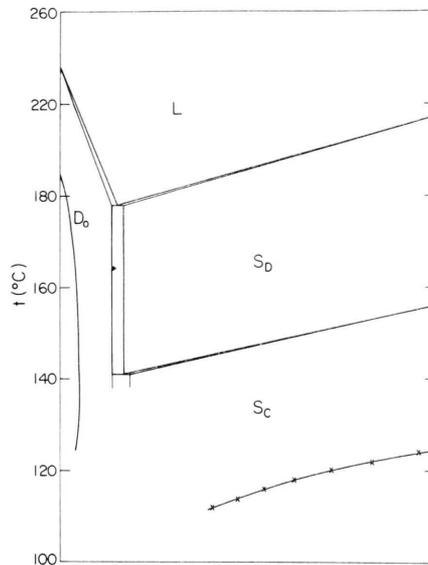


Abb. 4. Phasendiagramm der Mischungen von Hexa-0-pentanoyl-*scyllo*-inosit **1e** ($n = 4$, linke Seite) und 3'-Nitro-4'-octadecyloxybiphenyl-4-carbonsäure (rechte Seite).

Die monotrope Mesophase D_1 von **1e** ist jedoch mit der bei den niederen Homologen **1b–d** beobachteten, dort allerdings enantiotropen D_1 -Phase identisch.

Mischbarkeitstests von **1e** und dem nächst höheren Homologen **1f** werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

Zur Klärung der Frage, ob die von **1e** gebildete isotrope D_0 -Phase möglicherweise eine smektische D -Phase (S_D) ist, wurden Mischungen von **1e** mit 3'-Nitro-4'-octadecyloxybiphenyl-4-carbonsäure [17] untersucht und die Ergebnisse in einem binären Phasendiagramm dargestellt, s. Abb. 4.

Da die D_0 - und die S_C -Phase sowie die zwei optisch isotropen Mesophasen D_0 und S_D im Gleichgewicht stehen können, ist folglich die D_0 -Phase verschieden von der S_D -Phase. Aus den mikroskopischen Untersuchungen können wir jedoch nicht das Vorzeichen der Steigung der Koexistenzkurven ableiten.

Da es uns derzeit noch an einer Substanzprobe mit authentischer zweiter kubischer calamitischer Mesophase [18] mangelt, haben wir obige D_0 -Phase nicht vergleichen und daher nicht feststellen können, ob unsere D_0 -Phase möglicherweise jene theoretisch vorausgesagte Mesophase kubischer Symmetrie [19] darstellt.

3. Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivate **1f–1** ($n = 5–11$)

Bei Raumtemperatur liegen **1f–1** als farblose, doppelbrechende Nadeln mit schiefer Auslöschung [12] vor.

Beim Schmelzen dieser Verbindungen entstehen hochviscose, doppelbrechende Phasen mit Mosaiktextur. Unter Abkühlung der isotropen Flüssigkeiten wachsen die Mesophasen in fingerförmigen Konturen, wobei – wie bereits beschrieben [7, 8] – hauptsächlich normal orientierte Bereiche mit einigen geraden Defektlinien gebildet werden. Diese Mesophasen sind optisch einachsigt. Bei geeigneter Kühlung kristallisieren diese Präparationen unter Bildung von Rissen, die sich unter erneutem Aufheizen füllen, womit eine positive molare Volumenänderung beim Schmelzvorgang zu verzeichnen ist. Aus der Tatsache, daß die Rißbildungen in den kristallinen Präparationen mit längeren Lateralfunktionen zunehmen, läßt sich ableiten, daß die molare Volumenänderung beim Schmelzen proportional zur Länge der Alkanoyloxygruppen in **1f–1** ist.

Das binäre Phasendiagramm der zwei *scyllo*-Inosithexaester **1e** und **f** ($n = 4$ bzw. 5) in Abb. 5 zeigt, daß beide Verbindungen nur im flüssigen Zustand miteinander lückenlos mischbar sind und zwei Mesophasen auftreten: 1) monotrop die doppelbrechende discotische Phase D_1 von **1e** und 2) die davon verschiedene discotische Phase D_E (Charakterisierung s. weiter unten) des längerkettigt substituierten Homo-

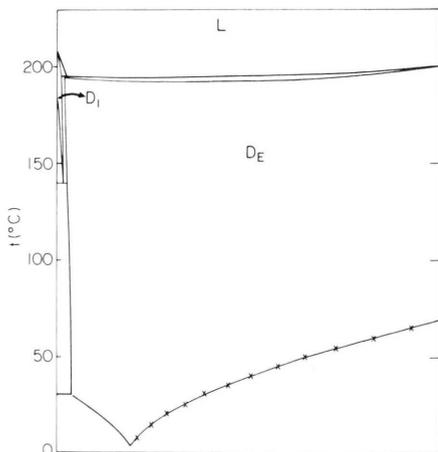


Abb. 5. Phasendiagramm der Mischungen von Hexa-0-pentanoyl-*scyllo*-inosit **1e** ($n = 4$, linke Seite) und Hexa-0-hexanoyl-*scyllo*-inosit **1f** ($n = 5$, rechte Seite).

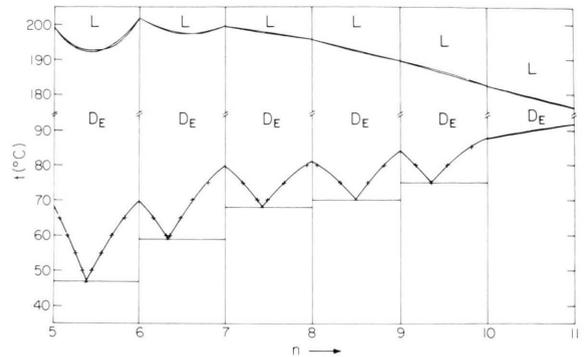


Abb. 6. Phasendiagramme binärer Mischungen jeweils benachbarter Glieder der homologen Reihe der *scyllo*-Inosithexaester **1f–1** ($n = 5–11$).

logen **1f**. Unterhalb 140 °C können Kristalle von **1e** mit der Discophase D_E im Gleichgewicht stehen; die monotrope Discophase D_1 ist in diesen Mischungen nur oberhalb 140 °C stabil. Der Verlauf der koexistierenden Kurven der zwei Mesophasen zeigt, daß bei gleicher Zusammensetzung D_1 bei niedrigerer Temperatur als D_E existiert.

Während der Temperatursenkung völlig flüssiger Kontaktpräparate erscheint zunächst die doppelbrechende Mesophase D_1 und erst später die Mesophase D_E , welche durch die Domänen von D_1 orientiert ist; dieses ist ein neues Beispiel für gegenseitige Orientierung [20] von zwei Discophasen.

In einem bestimmten Konzentrationsbereich zeigen binäre Gemische von **1e** und **f** eine bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile discotische Mesophase D_E , s. Abb. 5.

Die Phasendiagramme binärer Mischungen jeweils benachbarter homologer Hexaester **1f–1** ($n = 5–11$) des *scyllo*-Inosits sind in Abb. 6 dargestellt.

Die beobachteten eutektischen Temperaturen stimmen mit berechneten Werten für $n = 5–10$ in dieser Serie überein; lediglich die Verbindungen **1k** und **l** ($n = 10$ bzw. 11) sind in fester Phase völlig mischbar, siehe fehlendes Minimum in entsprechender Kurve.

In flüssigem und mesomorphem Zustand sind die Homologen **1f–1** untereinander lückenlos mischbar und bilden daher die gleiche Mesophase, wenngleich die erkennbaren Minima der Koexistenzkurven der flüssigen und mesomorphen Phasen binärer Gemische von **1f** und **g** bzw. von **1g** und **h**, Homologe mit relativ kurzen Lateralfunktionen ($n \leq 7$), andeuten, daß hier im Unterschied zu binären Gemischen der

höheren Homologen ($n \geq 7$) *keine* idealen flüssigen und mesomorphen Mischungen mehr vorliegen.

Die *einheitlichen* Texturen der sieben Hexaester **1f–1** sind durch Mikroskopie bereits als die von columnaren hexagonalen (optisch einachsigen) Phasen erkannt worden [7, 8]; sie ähneln denen der Hexakis(alkoxy)triphenylenderivate [21].

Als Beweis, daß die von den *scyllo*-Inositderivaten **1f–1** gebildete Mesophase ebenfalls eine discotische D_E -Phase ist, dient das binäre Phasendiagramm (s. Abb. 7) von Mischungen eines Hexakis(alkoxy)triphenylenderivates bekannter D_E -Discophase [22] und relativ großen Temperaturbereiches, des 2,3,6,7,10,11-Hexakis(pentyloxy)triphenylens ($\Delta t = 53^\circ\text{C}$) [21, 23] mit Hexa-0-hexanoyl-*scyllo*-inosit (**1f**, $n = 5$, $\Delta t = 131,0^\circ\text{C}$, s. Tab. I sowie Lit. [7 und 8]), zwei Verbindungen unterschiedlicher Struktur, nach Molekülmodellen aber nahezu gleichen Durchmessers [24].

Die völlige Mischbarkeit beider Verbindungen im flüssigen und mesomorphen Zustand einerseits (s. Abb. 7) sowie die Mischbarkeit der Mesophasen von **1f–1** ($n = 5–11$) untereinander (s. Abb. 6) beweist die Existenz der discotischen Mesophase D_E bei *allen* dieser sieben *scyllo*-Inositderivate. Diverse Defekte mit geradlinigen Achsen beobachtet man in jenen

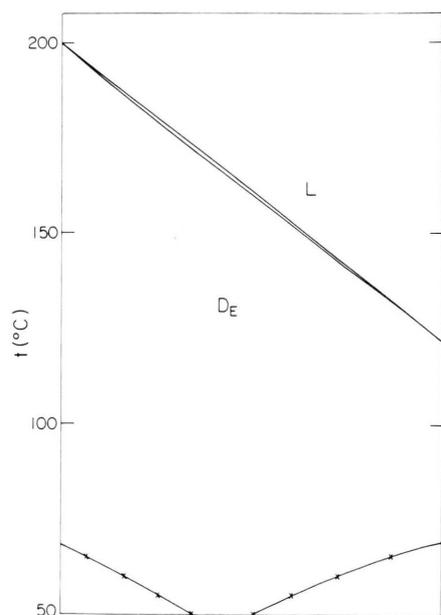


Abb. 7. Phasendiagramm der Mischungen von Hexa-0-hexanoyl-*scyllo*-inosit **1f** ($n = 5$, linke Seite) und Hexakis(pentyloxy)triphenylen (rechte Seite).

Abschnitten der Kontaktpräparate, in denen die Konzentrationsgradienten hoch sind. Dieser Befund deutet auf unterschiedliche Abstände zwischen den Säulenachsen der von **1f** und dem verwendeten Triphenylenderivat gebildeten D_E -Phase hin.

Diskussion und Schlußfolgerungen

Die elf außerordentlich thermostabilen – mehrfach wiederholte Thermoanalysen der gleichen Proben lassen kaum Schwankungen der Phasenumwandlungsenthalpien erkennen – Hexa-0-alkanoylderivate **1b–1** des natürlich vorkommenden *scyllo*-Inosits (**1a**) zeigen *drei* Mesophasen.

Die drei Derivate **1b–d** mit den kürzesten Lateralfunktionen ($n = 1–3$) haben eine fluide, doppelbrechende, hochgeordnete – wahrscheinlich optisch zweiachsige – Mesophase D_1 mit Mosaik-artiger Textur, die an keine Textur bisher bekannter Discophasen erinnert.

Das Hexa-0-acetylderivat **1b** mit einem Mesophasenbereich von immerhin noch $\Delta t = 4,8^\circ\text{C}$ ist das Discogen mit sechs gleichartigen Carbonsäureresten, die die kürzesten (nur *drei* Seitenkettenglieder: $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) bisher in allen Discogenen beschriebenen Lateralfunktionen dieser Art darstellen [25].

In den D.S.C.-Kurven dieser drei Verbindungen kann nur in der von **1b** eine $K \rightarrow D_1$ -Übergangstemperatur ($285,9^\circ\text{C}$) festgestellt werden; jene von **1c** und **1d** zeigen nur je einen Peak, korrespondierend mit den mikroskopisch beobachteten $D_1 \rightarrow I$ -Umwandlungen (s. Tab. I). Die Enthalpieänderungen der $D_1 \rightarrow I$ -Übergänge von **1b**, **c** und **d** weisen darauf hin, daß die Mesophase D_1 hochgeordnet ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Mesophasensequenz $D_1 \rightarrow D_E$ bei steigender Temperatur, s. Abb. 5.

Der Hexapentansäureester **1e** ($n = 4$) zeigt als *einziges* Glied der homologen *scyllo*-Inositderivate **1b–1** *zwei* Mesophasen: monotrop die bereits vorgestellte discotische Phase D_1 und enantiotrop die optisch isotrope – wahrscheinlich kubische – Mesophase D_0 ; ihr kubischer Charakter ergibt sich unseres Erachtens aus den Wachstumsformen der Konturen und der Existenz polyhedraler Löcher. Aus dem Phasendiagramm der Abb. 3 geht die Phasensequenz $D_1 \rightarrow D_0$ bei steigender Temperatur hervor.

Die Mesophase D_0 ist verschieden von der smektischen D -Phase (S_D).

Die sieben Derivate **1f–1i** mit den längsten Lateralfunktionen ($n = 5–11$) schließlich zeigen *einheitlich* die Mesophase D_E – identisch mit D_{ho} [27a], regelmäßig in Säulen hexagonaler Anordnung gestapelte Moleküle [27b] – mit sehr weiten Mesophasenbereichen trotz des nur sehr kleinen „Molekülkerns“ Cyclohexan; so wird z. B. das Discogen Hexa-O-heptanoyl-*scyllo*-inosit (**1g**, $n = 6$) mit breitester Mesophase ($\Delta t = 132$ °C) dieser Reihe nur von solchen Discogenen mit *wesentlich* größeren (bisher nur aromatischen) „Kernen“ übertroffen [27a].

Zwischen unbehandelten Glasplatten können leicht normal orientierte Bereiche dieser Phase erhalten werden. Bezüglich der Schmelz- und Klärvorgänge der Verbindungen beobachtet man für die Temperaturen keinen ausgeprägten „Odd-Even“-Effekt [8], wohl aber für die molaren Enthalpieänderungen.

Die binären Phasendiagramme einander benachbarter Verbindungen **1f–1k** dieser homologen Reihe zeigen Eutektica, während nur die zwei längstketting substituierten *scyllo*-Inositderivate **1k** und **1i** ($n = 10$ bzw. 11) in festem Zustand lückenlos mischbar sind.

Abschließend sei bezüglich der drei beobachteten Mesophasen D_1 , D_0 und D_E dieser *alicyclischen, gesättigten* Discogene festgestellt, daß die darin vorliegenden Organisationen der Moleküle nicht mehr wie bei herkömmlichen Verbindungen im wesentlichen auf π -Elektronenwechselwirkungen aromatischer Kerne beruhen können, sondern sich, abgesehen von Dispersionskräften der aliphatischen Molekülteile, nur noch durch Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen und vor allem durch die ebenere geometrische Form [7, 8] dieser Verbindungen begründen lassen. Man vergleiche hierzu ähnliche, bereits beschriebene Organisationen in cholesterischen und smektischen A- [28], sowie in smektischen B-Phasen [29, 30] und in nicht identifizierten Mesophasen [26, 31] *calamitischer* Verbindungen mit *alicyclischen* Struktureinheiten.

Wir werden diese Ergebnisse zum Anlaß nehmen, bzgl. der diskutierten zwischenmolekularen elektronischen Wechselwirkungen und insbesondere im Hinblick auf perfekte Molekülsymmetrie auch Hexaalkylether des Naturstoffs *scyllo*-Inosit (**1a**) zu synthetisieren und auf erwartetes mesomorphes Verhalten untersuchen, bei denen es sich um die ersten *total gesättigten alicyclischen Discogene* [9] handeln würde.

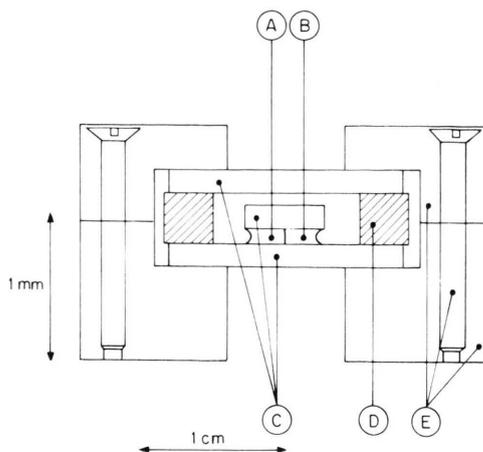


Abb. 8. Skizze einer geschlossenen Zelle für mikroskopische Untersuchungen von Verbindungen mit zu hohem Dampfdruck am Klärpunkt; die Maßstäbe für vertikale bzw. horizontale Linien dieser Skizze sind unterschiedlich. A und B: zwei Komponenten eines Kontaktpräparates; C: Glas; das zentrale Teil ist ein Stück Deckglas in 0,16 mm Stärke; D: Blei (Schmp. 327 °C); E: rostfreier Stahl.

Experimenteller Teil

Ein Thermoanalysegerät des Typs Mettler TA 3000 wurde zur Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpien [7] und -temperaturen [7, 8] benutzt (s. Tab. I); für letztere sowie zum Studium der Texturen und der Mischbarkeit binärer Systeme wurde ein Leitz-Polarisationsmikroskop Panphot verwendet. Die binären Phasendiagramme (s. Abb. 2–7) wurden nach Beobachtungen von Kontaktpräparaten [32] gezeichnet und die Löslichkeiten unter Benutzung der Le-Chatelier-Schröder-Gleichung [33, 34] berechnet.

Da die Dampfdrücke der Verbindungen **1b** und **c** mit den kürzesten Seitenketten $R = CO-C_nH_{2n+1}$ und $n \leq 2$ bei deren Klärtemperaturen für übliche Beobachtungen zu hoch waren, wurde eine geschlossene (Abb. 8) Meßzelle, wie sie zum Studium plastischer Kristalle [14] bis 350 °C verwendet wird, in den Heitzisch der Firma Leitz eingesetzt.

Für die Mikroskopie aller anderen Hexa-0-alkanoyl-*scyllo*-inositderivate **1d** bis **1i** mit $n = 3–11$ in $R = CO-C_nH_{2n+1}$ wurde der übliche Heitzisch Mettler FP 2 benutzt.

Wir danken den Kollegen Prof. D. Demus, Sektion Chemie, Martin-Luther-Universität, Halle, Deutschland, Dr. J. C. Dubois, Laboratoire Central de Recherches, Thomson-C.S.F., Domaine de Corbeville, Orsay, Frankreich, und Dr. N. H. Tinh,

Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, Talence, Frankreich, für die Bereitstellung der verwendeten Referenzsubstanzen. – K. P. dankt den Kollegen der Fa. E. Merck, Darmstadt: Dr. R. Eidenschink, Dr. E. Poetsch, Dr. L. Pohl und Dr. B. Scheuble sowie Dr. R. Poupko, The Weizmann Institute of Science, Chemical Services, Rehovot, Israel, für Diskussionen bzw. vergleichende D.S.C.-Daten. – J. B. ist Herrn Prof. P. Gilles de Gennes, College de France, Paris, für die Bereitstellung von Labor- und Bibliothekseinrichtungen sehr zu Dank verpflichtet. – Der Deutschen Forschungs-

gemeinschaft (Vorhaben Pr 116/9-1 bis 3), dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, der Firma E. Merck, Darmstadt, und der Technischen Universität Berlin (Kanzler und PA 1: für Zusatzgeräte zum Polarisationsmikroskop der DFG bzw. für Partnerschaftsmittel für Kooperationen mit Fachkollegen des Weizmann Institute of Science, Israel) dankt K. P. für finanzielle Förderung unserer Arbeiten sowie dem Minerva-Komitee, Heidelberg, für ein Stipendium zum mehrmonatigen Forschungsaufenthalt 1985/86 am Weizmann Institute of Science, Israel.

- [1] XXVIII. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen; XXVII. Mitteilung: B. Kohne, K. Praefcke, R. Shabana Omar und F. Frolow, *Z. Naturforsch.* **41b**, 736 (1986).
- [2] a) Th. Posternak, „Les Cyclitols“, S. 96, Hermann, Paris 1962;
b) zur verbesserten Synthese dieses Naturstoffes siehe: B. Kohne und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 866.
- [3] Gleiche und gemischte Ester anderer Säuren, z.B. auch mit P-Säuren, sowie Ethersynthesen *etc.* mit *scyllo*-Inosit zur Gewinnung weiterer neuartiger Discogene sind in Arbeit bzw. geplant.
- [4] H. J. Backer und S. van der Baan, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **56**, 1161 (1937). – Nach einer Privatmitteilung (23. 09. 1983, 21. Bunsen-Kolloquium, TU Berlin) von Prof. W. H. de Jeu, Groningen, Niederlande, befinden sich die von den beiden Autoren seinerzeit an dieser Universität synthetisierten Hexakis(alkanoyloxy)benzolderivate noch heute im dortigen Organisch-Chemischen Institut; vgl. auch seinen Diskussionsbeitrag in S. Chandrasekhar, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **309**, 93 (1983), dort S. 102.
- [5] Dieser Ausdruck wurde zur Beschreibung der Geometrie zentrosymmetrischer Verbindungen, wie z. B. der Hexakis(alkanoyloxy)benzolderivate, erstmals von H. J. Backer *et al.*, s. Lit. [4], eingeführt.
- [6] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva und K. A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1977); *C. A.* **88**, 30566y (1978), sowie S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar und G. Venkatesh, *J. Phys. Paris* **40**, C3–120 (1979) als auch J. Billard und B. K. Sadashiva, *Pramana* **13**, 309 (1979); *C. A.* **92**, 65462w (1980).
- [7] B. Kohne und K. Praefcke, *Angew. Chem.* **96**, 70 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 82 (1984).
- [8] B. Kohne und K. Praefcke, *Chemiker-Ztg.* **109**, 121 (1985).
- [9] Auf die bemerkenswerte Ausnahme des vor wenigen Jahren als thermotrop discotisch flüssigkristallin erkannten Diisobutylsilandiol-Dimeren, dessen „Kern“ aus einem durch Wasserstoffbrücken gebildeten *gesättigten*, allerdings *thermolabilen Heterocyclycus* besteht, sei hingewiesen: J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby und G. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **78**, 713 (1982) und dort zitierte ältere Quellen. – Siehe auch Diskussion in Lit. [7] und [8].
- [10] a) Als Hexaacetat des *Quercinitis*, Schmp. 301 °C (korr. „Il est facilement volatil, et se condense en aiguilles déliées et brillantes.“), erstmals von C. Vincent de Delachanal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2] **48**, 113 (1887), vgl. auch *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **104**, 1855 (1887), beschrieben, d. h. *vor* den zwei, die Flüssigkristallforschung einleitenden Publikationen von F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888) und von O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889);
b) von J. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1821 (1907) als Hexaacetat des *Scyllitis* ohne Schmelzpunktangabe beschrieben;
c) schließlich von H. Müller, *J. Chem. Soc.* **91**, 1767 (1907) als Hexaacetat des *Cocosits* beschrieben: „It melts at about 300 °C, and in a tube at this temperature sublimes apparently without decomposition.“ – Dieser Autor vermutet in dieser Mitteilung und belegt später in *J. Chem. Soc.* **101**, 2383 (1912) die Identität von *Quercinit*, *Scyllit* und *Cocosit*; vgl. Lit. [2a]. Der Name *Scyllit* wird auf Vorschlag von H. Müller (2. Zitat) als älteste, auf G. Staedeler und F. T. Frerichs, *J. Prakt. Chem.* [1] **73**, 48 (1858), zurückgehende Bezeichnung für dieses Isomere des Hexahydroxycyclohexans schließlich beibehalten;
d) vgl. auch Lit. [8] und dort zitierte jüngere Quellen.
- [11] Bzgl. **1f–1** ($n = 5–11$) vgl. Daten in Lit. [8].
- [12] W. J. Patzelt, *Polarisationsmikroskopie, Grundlagen, Instrumente, Anwendungen*, S. 68, Ernst Leitz G.m.b.H., Wetzlar 1974.
- [13] a) Lit. [8], dort Anmerkung c zur Tab. I;
b) in Postern von B. K. und K. P. mit den Titeln „Hexakis(alkanoyloxy)cyclohexan, erste gesättigte Discoten“ und „Hexakis-0-alkanoyl Scyllitol, the First Discotic Liquid Crystals with a Saturated Core“ auf dem 21. Bunsen-Kolloquium über Materialeigenschaften und Ordnungszustände von Flüssigkeiten an der Technischen Universität Berlin (22. und 23. September 1983) bzw. auf dem 4. Deutsch-Israelischen Genter-Symposium für Chemie in Rehovot/Nof Ginossar, Israel (9. bis 14. Oktober 1983), wie folgt zum Ausdruck gebracht, 1) in Berlin: „Bei der Verbindung mit $n = 4$ (**1e**) liegen möglicherweise mehrere hochgeordnete Phasen vor, deren präzise Unterscheidung vom Schmelzpunkt bei Beobachtung unter dem Polaris-

- tionsmikroskop bisher nicht gelungen ist.“ bzw. 2) in Israel: „Several highly ordered discotic mesophases possibly exist for this compound ($n = 4$). However, so far we have not yet been able to find the $K \rightarrow D$ transition of this material under a polarizing microscope.“
- [14] P. Cuvelier und J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **64**, 33 (1980).
- [15] Die Anwendung einer Methode zur Unterscheidung einer kubischen isotropen Mesophase von einer Flüssigkeit, z.B. durch den anisotropen Kerr-Effekt [P. Saidachmetov, *J. Phys. Paris* **45**, 761 (1984)], ist hier nicht notwendig, da die Unterschiede der Brechungsindices beider isotroper Phasen die Beobachtung ihrer gemeinsamen Phasengrenzen mit einem Lichtmikroskop erlauben.
- [16] J. Billard, *C. R. Acad. Sci. (Paris) II* **299**, 905 (1984).
- [17] a) D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen und H. Sackmann, *Z. Naturforsch.* **23a**, 84 (1968);
b) D. Demus, D. Marzotko, N. K. Sharma und A. Wiegeleben, *Krist. Techn.* **15**, 331 (1980); *C. A.* **93**, 141227m (1980).
- [18] D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Rappthel und A. Wiegeleben, *Cryst. Res. Technol.* **16**, 1445 (1981); *C. A.* **96**, 95433n (1982).
- [19] E. I. Kats, *Sov. Phys. Usp.* **27**, 42 (1984).
- [20] Vgl. C. Vauchier, A. Zann, P. Le Barny, J. C. Dubois und J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66**, 103 (1981).
- [21] J. Billard, J. C. Dubois, N. H. Tinh und A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **2**, 535 (1978).
- [22] J. C. Dubois und J. Billard, in A. C. Griffin und J. F. Johnson, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Bd. **4**, Plenum Publishing Corporation, New York 1984, S. 1043.
- [23] C. Destrade, M. C. Mondon und J. Malthete, *J. Phys. Paris* **40**, C3–17 (1979).
- [24] Nach Kalottenmodellen betragen die Durchmesser *ca.* 25,8 bzw. für **1f** 27,7 Å.
- [25] Das Discogen mit bisher kürzesten Lateralfunktionen der Literatur (nur *zwei* Seitenkettenglieder: O–CH₃) [8. dort Fußnote 6; B. Kohne, K. Praefcke und S. Völzke, Publikation in Vorbereitung] ist ein Truxenderivat mit *neun* Methoxygruppen, das 1,2,3,6,7,8,11,12,13-Nonamethoxy-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,f,k]triinden. – N. B.: Kürzlich ist auch ein calamitischer völlig gesättigter Flüssigkristall mit zwei nur *zweigliedrigen* Lateralfunktionen (Ethyl) beschrieben worden [26].
- [26] V. Reiffenrath und F. Schneider, *Z. Naturforsch.* **36a**, 1006 (1981).
- [27] a) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut und J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984);
b) A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **80**, 149 (1983).
- [28] J. Malthête, J. Billard und J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, 15 (1977).
- [29] J. Billard und L. Mamlok, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, 217 (1978).
- [30] K. Praefcke, D. Schmidt und G. Heppke, *Chemiker-Ztg.* **104**, 269 (1980).
- [31] H. Schubert und H. Dehne, *Z. Chem.* **12**, 241 (1972).
- [32] L. Kofler und A. Kofler, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1954.
- [33] H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **100**, 50 (1885).
- [34] I. Schröder, *Z. Phys. Chem.* **11**, 449 (1893).