### Flüssigkristalline Kohlenhydratdithioacetale\*\*

Liquid Crystalline Carbohydrate Dithioacetals\*\*

Andreas Eckert, Bernd Kohne und Klaus Praefcke\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, C3, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Aus Anlaß der vor 100 Jahren vom Botaniker F. Reinitzer [1] und dem Physiker O. Lehmann [2] begonnenen Flüssigkristallforschung [3]

Z. Naturforsch. 43b, 878-888 (1988); eingegangen am 22. Dezember 1987

Aldoses, Liquid Crystals, Mesophases, Sugar S,S-Dialkyl Acetals, Tripodal Amphiphiles

Various S,S-dialkyl acetals of hexanal and numerous aldoses, tripodal in structure, have been synthesized, characterized and investigated by optical microscopy and D.S.C. Most of these geminal dithioacetals show a complicated melting behaviour and are thermotropic liquid crystalline, exhibiting only one smectic-like phase of identical type. This mesophase is not miscible with the S<sub>Ad</sub>-Phase of other amphiphilic sugar-based liquid crystals. As shown in a homologues series of D-glucose S,S-dialkylacetal derivatives clearing points are rising as function of growing number n of carbon atoms in their S-alkyl chains. With constant n given a similar trend is observed by varying the length of the polar, hydrophilic sugar units. Regarding stereochemistry the dithioderivatives 5 and 12 of the pentose or hexose series, respectively, with a configuration related to that of D-mannose exhibit relatively the most stable mesophase. However, the most stable mesophase of all investigated sugar dithioderivatives is exhibited by the heptose S,Sdialkylacetal 13. Surprisingly, derivative 10 of L-rhamnose (6-desoxy-L-mannose) - the terminal hydroxyl group in the sugar chain of mannose is missing! - showed to be non-mesomorphic, demonstrating that a terminal hydroxyl group of these sugar derivatives seems to be essential for exhibiting a mesophase. On the other hand, as shown with the dithioderivative 9 of 2-desoxy-Dglucose in comparison to the derivative 8e and 12 of D-glucose or D-mannose, respectively, their clearing points seem to be less, although differently effected if an internal hydroxyl group - for instance here at C-2 - has been stripped off.

Melting behaviour as well as thermomesogenic properties of the presented amphiphilic carbohydrate liquid crystals in relationship to their molecular structure are discussed in detail.

#### Einführung

Obwohl flüssigkristallines Verhalten organischer Verbindungen zuerst bei *Naturstoff*derivaten bereits vor einem Jahrhundert entdeckt [1] und bahnbrechend erklärt [2, 3] worden ist, kann man trotz früher Berichte [4] über "unregelmäßige" Schmelzpunkte einiger O-Alkylglycoside erst in jüngster Zeit [5–17] zunehmende Ausstrahlungen dieser Erkenntnisse auf Synthese und Studium von Flüssigkristallen auf dem großen Naturstoffgebiet Kohlenhydrate feststellen, wo die Zahl an potentiell mesomorphen Derivaten in Millionenhöhe geschätzt wird [9].

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Struktur-/Eigenschaftsbeziehung derivatisierter Inositole [7, 14, 18] und Zucker [7, 14] mit discotischen Strukturen fan-

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/88/0700-0878/\$ 01.00/0

den wir Interesse an der erstmals von E. Fischer [19] beschriebenen Mercaptalisierung einiger Monosaccharide, die im Falle geeigneter Reaktionspartner zu einem neuartigen Typ optisch aktiver Flüssigkristalle *tripodaler* Struktur führen sollten, was parallel zu uns in der Tat kürzlich auch von zwei anderen Arbeitsgruppen [16, 20] bestätigt werden konnte.

Eine kürzlich erschienene Notiz [16] hierüber veranlaßt uns, umfangreichere eigene Ergebnisse über diesen neuen Flüssigkristalltyp auf Kohlenhydratbasis vorzustellen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

I. Formelübersicht, Strukturbelege und Phasenumwandlungsdaten ausgewählter S,S-Dialkylacetale 1–13

Vom Hexanal und von 12 Aldosen (Hydroxyethanal; fünf C<sub>5</sub>-Verbindungen: D-Xylose, D-Ribose, D-Lyxose sowie D- und L-Arabinose; fünf C<sub>6</sub>-Verbindungen: D-Glucose, 2-Desoxy-D-glucose, L-Rhamnose, D-Galaktose und D-Mannose; D-Gluco-

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. K. Praefcke.

<sup>\*\* 44.</sup> Mitteilung über flüssigkristalline bzw. 78. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen; 43. bzw. 77. Mitteilung: B. Kohne und K. Praefcke, Chimia 41, 196 (1987) bzw. Lit. [18a].

D-guloheptose) wurden durch uns die S,S-Dioctylacetale 1–7, 8e, 9–13 sowie von der D-Glucose zusätzlich die fünf S,S-Dialkylacetale 8a–d, f mit variierter Alkylkettenlänge synthetisiert und u.a. mit spektroskopischen Methoden charakterisiert (vgl. exp. Teil und Formelübersicht) sowie mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und der Differentialthermoanalyse auf flüssigkristalline Eigenschaften untersucht (vgl. u.a. Tab. I und Abb. 1).

Dabei sollten die homologen S,S-Dialkylacetale **8a-f** am Beispiel der Hexose D-Glucose bzw. die zahlreiche Variation des hydrophilen Stranges der tripodalen aliphatischen Schwefelverbindungen sowie der zwei S,S-Dioctylacetale **1** und **2** des Hexanals bzw. des Hydroxyethanals als Grenzfälle — analoge S,S-Dialkylacetale vom Glycerinaldehyd und von Tetrosen ließen sich bisher nicht in reiner Form gewinnen —

einerseits den Einfluß der Alkylkettenlänge bzw. zum anderen den Effekt des hydrophilen Molekülteiles auf die Stabilität der Mesophasen dieser neuen Flüssigkristallklasse erkennen lassen.

## II. Schmelzverhalten der Aldose-S, S-dialkylacetale 2–13

Bevor wir näher auf die interessanten flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Substanzklasse eingehen, bedarf es einer Beschreibung ihrer ungewöhnlich komplizierten Schmelzverhalten, Erscheinungen, wie sie in ähnlicher Form bereits bei anderen flüssigkristallinen Kohlenhydratderivaten beobachtet wurden [12]. Praktisch alle in der Formelübersicht und in Tab. I vorgestellten S,S-Dialkylacetale 2–13 können je nach thermischer Vorgeschichte der Proben (z.B. Bedingungen bei der Umkristallisation) in fester Phase einen extremen Poly-

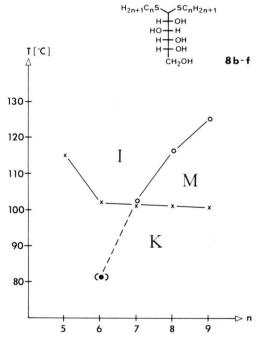


Abb. 1. Mikroskopisch ermittelte Phasenumwandlungstemperaturen (vgl. Tab. I mit Anm.) der homologen D-Glucose-S,S-dialkylacetale 8b-f in Abhängigkeit von der Zahl n der Kohlenstoffatome in den geminalen Thioalkylgruppen [K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope, flüssige Phase;  $\times$ : Schmelzpunkte (K $\rightarrow$ I bzw. K $\rightarrow$ M);  $\odot$ : Klärpunkte (M $\rightarrow$ I);  $\bullet$ : monotroper Klärpunkt aus einer Mischung von 8c und d linear extrapoliert].

Tab. I. Umwandlungstemperaturen<sup>a,b</sup> [°C] und-enthalpien<sup>c</sup> [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ] sowie spezifische Drehwerte<sup>d</sup> der S,S-Dialkylacetale **2–13** ausgewählter Aldosen\* (K = höchstschmelzende<sup>e</sup> kristalline Phase; M = Mesophase; I = isotrope Phase).

S,S-Acetal	Ke		M		I	Stabiler Mesophasenbereich ⊿T [K]	$[\alpha]_{\rm D}^{25} ({\rm c} [{\rm g}/100 {\rm ml}])^{\rm d}$
2	•	$-^{f} / -7.1 \ (\approx 30)^{g}$	_		•	-/-	_
3 [22]	•	36,0/ 38,2 (39,3)	•	85,8/84,4 (1,5)	•	49,8/46,2	$-18.5^{\circ}$ (1.4)
4	•	37,0/ 40,5 (31,5)	•	96,8/ 95,2 (1,7)	•	59,8/54,7	$-13.0^{\circ}$ (1.6)
5 [22]	•	64,0/ 64,8 (25,2)	•	102,9/102,8 (1,5)	•	38,9/38,0	$+ 5.6^{\circ} (1.7)$
6	•	92,1/ 92,8 (31,8)	•	100,7/100,8 (1,6)	•	8,6/8,0	$+15.0^{\circ}(1.7)$
<b>7</b> [22]	•	92,0/ 92,8 (31,7)	•	100,7/100,7 (1,6)	•	8,7/ 7,9	$-14.8^{\circ}$ (1.7)
6/7 <sup>h</sup>	•	76,6/ 77,0 (37,0)	•	100,4/100,6 (1,7)	•	23,8/23,6	_
8a [19]	•	$128,6/129,0^{i}(49,6)^{i}$	_	100, 11200,0 (-,1)	•	_/_	$-17.7^{\circ}$ (2.0)
<b>8b</b> [19]	•	115,2/115,2 (46,4)	_		•	_/_	$-16.3^{\circ}$ (1.5)
8c	•	103,2/103,1 (42,4)	_	$\{\approx 82.5^{j}/-\}$	•	_/_	$-14.7^{\circ}$ (1.8)
8 d	•	$102,6/102,8 (48,6)^{k}$	•	104,6/104,6 (1,4)	•	2,0/ 1,8	$-14.2^{\circ}(2.0)$
8e [21, 22]	•	102,4/102,4 (49,2)	•	117,6/117,6 (1,4)	•	15,2/15,2	$-12.5^{\circ}$ (1.3)
8f	•	101,6/101,4 (50,2)	•	125,8/125,9 (1,5)	•	24,2/24,5	$-10.9^{\circ}$ (1.1)
9	•	111,6/112,4 (57,0)	•	117,5/117,7 (1,8)	•	5,9/ 5,3	$+11.0^{\circ} (1.5)$
10	•	114,3/113,6 (48,1)	_	117,8/11/,/ (1,0)	•	-/-	$-3.9^{\circ}(1.8)$
11 [22]	•	112,6/113,1 (42,6)	•	141,9/142,1 (1,9)	•	29,3/29,0	$-15.1^{\circ} (1.5)$
<b>12</b> [22]	•	114,1/114,4 (46,6)	•	143,1/143,0 (1,8)	•	29,0/28,6	+ 9,2° (2,4)
13	•	$120,4/119,2^{i}(44,1)^{i}$	•	162,6/162,5 (1,6)	•	42,2/43,3	- 8,9° (1,0)

<sup>\*</sup> Das nicht-flüssigkristalline, Hydroxylgruppen-freie Hexanal-S,S-dioctylacetal (1) ist ein Öl (vgl. exp. Teil).

morphismus mit bis zu vier verschiedenen Kristallmodifikationen zeigen. Beim Aufheizen einer derartig vorbereiteten Probe lassen sich entweder durch eintretende Fest/Fest-Umwandlungen und/oder durch Schmelz-/Rekristallisationsschritte tiefer schmelzende Modifikationen in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen (Temperatur, Anfangstemperatur beim Aufheizen, Aufheizgeschwindigkeit) mehr oder weniger schnell in Hochtemperaturmodifikationen umwandeln.

Bei schneller Abkühlung (>50 K/min) völlig geschmolzener Proben werden im allgemeinen vorwiegend niedrig schmelzende Modifikationen erhalten, an denen sich die oben geschilderten Vorgänge pola-

risationsmikroskopisch in der Regel gut beobachten lassen. Die genaue Ermittlung der Schmelzpunkte dieser Tieftemperaturmodifikationen ist jedoch infolge der meist großen Umwandlungstendenz gerade gebildeter Schmelzen in höher schmelzende Formen sowohl mikroskopisch als auch thermoanalytisch nur in Ausnahmefällen möglich und sehr mühevoll. Insbesondere die Erfassung der Schmelzenthalpien durch D. S. C. ist wegen der Überlagerung der Schmelzpeaks mit exothermen Kristallisationspeaks (sog. Kaltkristallisation) gerade neu gebildeter fester Phasen höherer Schmelzpunkte schwierig.

Diese Vorgänge seien exemplarisch an zwei Beispielen erläutert. Wird eine zwischen Objektträgern

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82 (Heizrate 1 K/min); <sup>b</sup> Temperaturangaben: mikroskopisch/thermoanalytisch. In geschweiften Klammern {} angegebene Werte indizieren monotrop auftretende Umwandlungen; <sup>c</sup> D.S.C.-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 mit Silberofen; Heizrate, wenn nicht anders angegeben, 5 K/min. Die Enthalpieangaben befinden sich zwischen runden Klammern (); d Polarimeter Perkin-Elmer 241 MC, in Dimethylsulfoxid; e die hier tabellierten S,S-Dialkylacetale 3-13 zeigen extremen Polymorphismus in fester Phase. Die angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf die jeweils durch geeignete thermische Vorbehandlungen (z. B. Temperung oder zweites Aufheizen) der Proben erhaltene, höchstschmelzende Modifikation; f diese Umwandlung von 2 wurde mikroskopisch nicht bestimmt; g der Enthalpiewert konnte wegen Überlagerung mit der Umwandlung einer bei −18 °C schmelzenden Modifikation nur näherungsweise angegeben werden; die vollständige Überführung in die höher schmelzende Modifikation bereitete Schwierigkeiten und lag zudem abseits unseres Interesses. Siedepunkt und Brechungsindex von 2 s. exp. Teil; hequimolare, homogenisierte Mischung aus 6 und 7; der Schmelzpunkt setzt sich aus zwei, unter diesen Meßbedingungen nicht trennbaren Signalen zweier fester Modifikationen von 8a bzw. 13 zusammen; <sup>j</sup> dieser Klärpunkt ist wegen schneller Kristallisation der Probe 8c nicht direkt bestimmbar. Der angegebene, virtuelle Wert wurde durch lineare Extrapolation aus einer equimolaren Mischung (monotroper Klärpunkt: 93,5 °C) aus 8c mit 8d (Klärpunkt: 104,6 °C) ermittelt; k zur besseren Trennung von Schmelz- und Klärpeak erfolgte die D.S.C.-Messung von 8d mit einer Heizrate von 1 K/min.

vollständig geschmolzene Probe des nicht-flüssigkristallinen D-Glucose-S,S-diethylacetals (8a) sehr schnell auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen auf 126 °C vorgeheizten Heiztisch geschoben, so kann bei sofortiger polarisationsmikroskopischer Beobachtung zunächst eine Fest/Fest-Umwandlung der ursprünglich vorliegenden feinkristallinen, sphärolitischen Form in eine paramorphe Form beobachtet werden, die dann schnell unter Zurücklassung tafelförmiger Kristalle und sehr feiner Kristallnadeln in die isotrope Phase übergeht. Kurz darauf schmilzt die tafelförmige Form und die verbleibende, oben erwähnte Kristallnadeln enthaltende Schmelze wandelt sich langsam in die Hochtemperaturmodifikation um (Schmp.: 128,6 °C; s. Tab. I). Es kann so also unter geeigneten Bedingungen am D-Glucose-S,S-diethylacetal (8a) das Auftreten von vier verschiedenen festen Phasen beobachtet werden, von denen drei direkt in die isotrope Phase umwandelbar sind.

Beim zweiten Beispiel, dem flüssigkristallinen D-Glucose-S,S-dioctylacetal (8e), können bei entsprechender Temperaturführung mikroskopisch drei feste Phasen mit den Schmelzpunkten bei 93,7 °C, 100,0 °C und 102,4 °C beobachtet werden (vgl. Tab. I). Diese Modifikationen wandeln sich aufheizend bei den angegebenen Temperaturen direkt in die weiter unten eingehend charakterisierte Mesophase um. Dabei ist allerdings der Schmelzpunkt der Tieftemperaturmodifikation (93,7 °C), einer durch schnelles Abkühlen isotroper Schmelze erhaltenen, in der Textur der Mesophase paramorph kristallisierenden Form nur schwierig zu beobachten, weil sie sich beim Erwärmen schnell und oft schon vor Erreichen ihres Schmelzpunktes in die bei 100,0 °C schmelzende Kristallform umwandelt.

Um nun bei der Charakterisierung der Aldosederivate 2–13 zu vergleichbaren Schmelzdaten zu gelangen und damit z.B. die Angabe stabiler Mesophasenbereiche (⊿T in Tab. I) zu ermöglichen, wurden die Proben sowohl für die Mikroskop- als auch für die D.S.C.-Untersuchung durch geeignete thermische Vorbehandlung (z.B. Temperung, zweites Aufheizen nach langsamer Abkühlung) möglichst vollständig in die jeweils nachweisbare, höchstschmelzende Modifikation überführt.

Die so erhaltenen Schmelzpunkte inklusive Schmelzenthalpien (△H) wurden in Tab. I zusammengefaßt und zeigen, daß die von uns gefundenen Schmelzpunkte gegenüber denen kürzlich bereits von anderer Seite [22] publizierter sechs S,S-Acetale

3, 5, 7, 8e, 11 und 12 z.T. erheblich (bis zu 36 °C) höher liegen.

Wegen der gelegentlich sehr geringen Bildungsgeschwindigkeiten der festen Hochtemperaturmodifikationen ist es jedoch nicht völlig auszuschließen, daß sich bei einigen Verbindungen die in Tab. I angegebenen Schmelzpunkte nicht auf die jeweils höchstschmelzende Form beziehen und somit unter bestimmten Bedingungen noch höher schmelzende feste Phasen gefunden werden könnten.

Einen Hinweis in diese Richtung mag das bereits von E. Fischer wahrscheinlich als Isomerengemisch dargestellte [19] D-Glucose-S,S-dipentylacetal (8b) liefern, bei dem es uns bisher weder durch Mikroskop- noch durch D.S. C.-Untersuchungen gelungen ist, eine "zwischen 138–142 °C" [19] schmelzende Modifikation nachzuweisen.

# III. Flüssigkristalline Eigenschaften der Aldose-S,S-dialkylacetale **2–13**

Im Gegensatz zum komplizierten Polymorphismus in fester Phase ist das flüssigkristalline Verhalten der untersuchten Aldose-S,S-dialkylacetale **2–13** problemlos überschaubar.

Mit Ausnahme des Glykolaldehyd-S,S-dioctylacetals (2), den zwei D-Glucosederivaten 8a, b und dem L-Rhamnosederivat 10, die keine flüssigkristallinen Phasen aufweisen, sind alle anderen dargestellten Dithioacetale 3–7, 8c–f, 9 und 11–13 monomesomorph und zeigen jeweils eine, wahrscheinlich smektische Mesophase mit den in Tab. I angegebenen, polarisationsmikroskopisch und/bzw. thermoanalytisch bestimmten Umwandlungsdaten.

Bei dem D-Glucose-S,S-dihexylacetal (**8c**) kann durch schnelles Abkühlen seiner isotropen Schmelze zwar eine *monotrope* Mesophase nachgewiesen werden, eine direkte Bestimmung des Klärpunktes ist aber wegen schneller Kristallisation der Probe bisher nicht möglich gewesen. Der in Tab. I angegebene, virtuelle Klärpunkt von 82,5 °C für **8c** wurde unter der Annahme idealer Mischbarkeit durch lineare Extrapolation – equimolare Mischung (Klp.: 93,5 °C) von **8c** mit dem D-Glucose-S,S-diheptylacetal (**8d**, Klp.: 104,6 °C) – ermittelt.

Alle anderen flüssigkristallinen Derivate der Tab. I zeigen je eine *enantiotrope* Mesophase.

Vergleichende polarisationsmikroskopische Texturbetrachtungen dieser Mesophasen legen nahe, daß in allen Fällen der gleiche Phasentyp vorliegt. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Mischbarkeitsuntersuchungen [23] entweder an equimolaren Mischungen oder an Kontaktpräparaten [24] vorgenommen. Bei allen untersuchten Kombinationen [25] ergab sich eine lückenlose, nahezu ideale Mischbarkeit der Mesophasen verschiedener Verbindungen, womit deren Zugehörigkeit zum gleichen Phasentyp belegt ist.

Wegen der so bewiesenen Isomorphie und der identischen Texturbilder der von den Aldose-S,S-dialkylacetalen 3-7, 8c-f, 9 und 11-13 gebildeten Mesophase reicht hier die Texturbeschreibung am Beispiel des D-Glucose-S,S-dioctylacetals (8e) aus.

Wird das Präparat unter Betrachtung im Polarisationsmikroskop (zwischen Glasobjektträgern und gekreuzten Polarisatoren) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min über seinen Schmelzpunkt erwärmt, so zerfließt es allmählich zu einer viskosen Mesophase mit defektreicher, unspezifischer Textur. Dabei können anfangs, und zwar nur beim erstmaligen Aufheizen einer Probe, noch Interferenzfarben 1. Ordnung beobachtet werden, die bei Annäherung an den Klärpunkt durch Absinken der Doppelbrechung auf Werte zwischen 0,001–0,004 in graue Farbtöne übergehen.

Besonders während erstmaligen Aufheizens einer Probe ist bei Erreichen des Klärpunktes (117,6 °C, s. Tab. I) deutlich ein scheinbar schichtweises Umwandeln der Mesophase in die isotrope Flüssigkeit zu beobachten. Als plausible Deutung dieses Phänomens meinten wir zunächst die Stabilisierung smektischer Schichtstrukturen durch Wechselwirkung der polaren Molekülteile mit den Glasoberflächen zu se-

hen. Tatsächlich ist diese Erscheinung aber auch bei Verwendung silylierter [26] und damit lipophilisierter Glasobjektträger sichtbar.

Bei langsamem Abkühlen (1 K/min) einer isotropen Schmelze von **8e** erscheint die Mesophase mit sehr hoher, fast kristallisationsartiger Wachstumsgeschwindigkeit unter Bildung einer fokal-konisch-artigen Textur [27] mit großen sphärolitischen Domänen, die radiale Streifung zeigen können und gelegentlich unregelmäßig geformte Bereiche ohne bzw. mit geringerer Doppelbrechung als ihre Umgebung einschließen (s. Abb. 2 und die große Ähnlichkeit des linken Photos mit Bild 1 (Plate 1) in Lit. [29]).

Insgesamt ist die Doppelbrechung der Mesophase gering, weshalb als Interferenzfarben lediglich Grautöne und nur in Ausnahmefällen lokal Gelbtöne 1. Ordnung sichtbar sind.

Die so gebildete Textur ist auch bei längerem Tempern kurz unterhalb des Klärpunktes stabil. Eine Umwandlung in eine andere Texturform konnte bisher nicht beobachtet werden.

Wird der Abkühlvorgang aber unter Verwendung silylierter Objektträger [26] beobachtet, so erhält man großflächige, unstrukturierte und wahrscheinlich nahezu homogen orientierte Bereiche, die örtlich vollständige Auslöschung zeigen können. Gelegentlich auch in dieser Textur vorkommende Zonen mit fokal-konischen Defekten und Sphäroliten gleichen aber den zuvor beschriebenen.

Bei keinem Vertreter der in Tab. I aufgeführten flüssigkristallinen Dithioacetale ließen sich die für bestimmte cholesterische und smektische Meso-

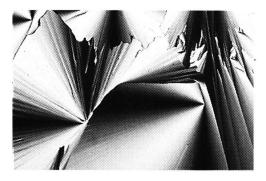


Abb. 2. Texturphotographien der Mesophase von D-Glucose-S,S-dioctylacetal (8e); links bei 114 °C und rechts, an anderer Stelle der Präparation, bei 111 °C, jeweils abkühlend (0,2 K/min) aus der isotropen Schmelze. – Je ca.



32-fache Vergrößerungen in der 24×36-mm-Kamera, Photoautomat Wild MPS 51, gekreuzte Polarisatoren, Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82.

phasen typischen Erscheinungen, wie z.B. "Oily Streaks" (N\*,  $S_A$  [27]) und "Bâtonnets" (N\*,  $S_A$ – $S_C$ ,  $S_G$  [27]), nachweisen.

Die gelegentliche Beobachtung von Stufen [27] an der Randzone unbedeckter, aus der isotropen in die flüssigkristalline Phase überführter Substanztröpfchen, insbesondere nach vorsichtiger Einwirkung einer deformierenden Kraft, gibt allerdings Hinweise auf eine Schichtstruktur der Mesophase.

Versuche zur Zuordnung der hier beschriebenen wahrscheinlich smektischen Mesophase zu einem bestimmten Strukturtyp erwiesen sich bisher mit den Mitteln der orthoskopischen Polarisationsmikroskopie als erfolglos.

Eine kürzlich publizierte Texturbeschreibung [16] u. a. für die Aldose-S,S-dialkylacetale **3, 5, 7, 8e, 11** und **12** (s. Tab. I) mit den Worten "All ... appear to have smectic B textures (paramorphic truncated focal-conic fan texture as depicted in plate 10 [12])" [16] ist zu kritisieren, da sich diese nicht vollständig zitierte Bildlegende [16, 28] auf die paramorphe Textur einer S<sub>B</sub>-Phase bezieht, die durch Abkühlung einer S<sub>A</sub>-Phase mit fokal-konischer Textur erhalten worden ist und damit *nicht* dem Erscheinungsbild einer natürlichen (und stabilen) S<sub>B</sub>-Textur [27, 29, 30] – in der Regel einer Mosaiktextur [27, 29, 30] – entspricht.

Vergleiche der Mesophasentextur der hier untersuchten Aldose-S,S-dialkylacetale mit Bildern natürlicher Texturen einer Vielzahl von Mesophasen [27, 29] lassen eine Ähnlichkeit mit den von smektischen A-Phasen und von cholesterischen Phasen gebildeten Texturvarianten erkennen.

Das Vorliegen einer cholesterischen Phase konnte aber durch Mischung der Antipoden 6 und 7 ausgeschlossen werden. Im Kontaktpräparat [24] dieser Arabinose-S,S-dioctylacetale (6 und 7) gehen die Texturen beider Substanzen ohne Diskontinuität ineinander über. Die Kompensation zu einer nematischen Phase in der Kontaktzone wurde nicht beobachtet. Eine racemische Mischung 6/7 (s. Tab. I) beider Antipoden zeigt bei um 0,3 °C abgesenktem Klärpunkt die gleiche Textur wie die reinen optisch aktiven Verbindungen.

Kürzlich wurde bei einer Auswahl anderer flüssigkristalliner Zuckerderivate über die Isomorphie smektischer Phasen berichtet [12], deren Molekülbau durch Kombination einer langen, lipophilen Kohlenwasserstoffkette mit offenkettigen [31], cyclischen [32] bzw. gemischt offenkettig/cyclischen [33], hydrophilen Kohlenhydrateinheiten gekennzeichnet

Trotz der konstitutionellen Vielfalt dieser Mesogene [31–33] bilden alle eine smektische A-Phase, die nach eingehenden Untersuchungen am Beispiel der 1-O-Alkyl- $\beta$ -D-glucopyranoside der Untergruppe  $S_{Ad}$  zugeordnet werden kann [5, 6]. In diesem Strukturtyp formen die Moleküle eine Doppelschicht, in der die hydrophilen Molekülteile durch Wasserstoffbrückenbindungen aneinander fixiert sind ("interdigitated bilayer" [5]).

Nach diesen Befunden schien es zunächst vielversprechend, eine käufliche [34] Verbindung mit dieser Mesophase, das 1-O-Octyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (K  $\rightarrow$  S<sub>Ad</sub>: 67,1 °C; S<sub>Ad</sub>  $\rightarrow$  I: 106,4 °C [5]) als Mischungskomponente zur Klassifizierung der von den Aldose-S,S-dialkylacetalen der Tab. I gebildeten Mesophasen heranzuziehen. Für diese Untersuchungen wurde von uns das D-Lyxose-S,S-dioctylacetal (5, s. Tab. I) wegen vergleichbarer Schmelz- und Klärpunkte ausgewählt.

Schon beim polarisationsmikroskopischen Vergleich der von beiden Substanzen durch Abkühlung ihrer isotropen Schmelzen erhaltenen Texturen fällt ein signifikanter Unterschied auf: unter Verwendung jeweils unbehandelter Glasobjektträger können bei der S<sub>Ad</sub>-Phase des 1-O-Octyl-β-D-glucopyranosids "Bâtonnets" [27] und "Oily Streaks" [27] beobachtet werden und die Mesophase hat eine starke Tendenz zur Ausbildung einer homöotropen Textur [5], während das Lyxosederivat 5 das bereits beschriebene Texturbild zeigt.

Die Wiederholung dieses Vergleichs bei Verwendung silylierter Objektträger [26] zeigt ein nahezu inverses Verhalten. Die S<sub>Ad</sub>-Phase des Glucopyranosids bildet nun neben wenig homöotropen Zonen eine fokal-konische "Fan"-Textur [27], während das Lyxosederivat **5**, wie bereits zuvor am Beispiel des D-Glucose-S,S-dioctylacetals (**8e**) geschildert worden ist, eine defektarme Textur mit großflächigen, unstrukturierten und schwach doppelbrechenden Bereichen zeigt.

Mischungsexperimente zwischen beiden Substanzen – vorgenommen sowohl an Kontaktpräparaten [24] als auch an einer equimolaren Mischung – ließen bisher *keine* Hinweise auf isomorphe Beziehungen zwischen beiden Mesophasen erkennen. Eine equimolare Mischung aus 1-Octyl- $\beta$ -D-glucopyranosid und dem Lyxosederivat  $\mathbf{5}$  ist bei mikroskopischer Beobachtung unter Abkühlung bis ca. 62 °C isotrop;

danach beginnen vereinzelt Bâtonnets zu wachsen. Eine typische Textur wird aber bei Abkühlung bis auf Raumtemperatur *nicht* erhalten. Obwohl die Beobachtungen wegen der geringen Doppelbrechung dieser Präparationen erschwert sind, meinen wir, daß sich unterhalb 62 °C ein heterophasiges System ausbildet.

Beim Pressen eines Kontaktpräparates beider Substanzen mit einer Nadel erscheint die Viskosität der vom Lyxosederivat **5** gebildeten Mesophase vergleichsweise höher.

Nach diesen Ergebnissen gehören die Aldose-S,S-dialkylacetale wahrscheinlich zu den ersten Vertretern aus der Familie *amphiphiler* flüssigkristalliner Zuckerderivate, deren Mesophasen mit den von einer Vielzahl anderer Strukturtypen [9, 12] gebildeten S<sub>Ad</sub>-Phase *nicht* isomorph sind.

Weitergehende Mischungsuntersuchungen zur Klassifizierung dieser flüssigkristallinen Phase – z.B. mit "normalen" dipolaren Flüssigkristallen, die in großer Vielfalt hinsichtlich Struktur und Mesophasentyp prinzipiell zur Verfügung stehen [35] – sind wegen des amphiphilen Charakters der Aldose-S,S-dialkylacetale wenig erfolgversprechend. Da ihre Mesophase wahrscheinlich ebenso wie die anderer amphiphiler Zuckerderivate durch Wasserstoffbrükken stabilisiert wird, ist mit dipolaren Flüssigkristallen gleichen Mesophasentyps keine Mischbarkeit zu erwarten [5].

Als Beispiel sei hier die  $S_{Ad}$ -Phase der 1-O-Alkyl- $\beta$ -D-glucopyranoside genannt, die mit der  $S_{Ad}$ -Phase "normaler" dipolarer Flüssigkristalle *inkompatibel* ist [5].

Wegen dieser Schwierigkeiten sollten zur Strukturuntersuchung der von den Aldose-S,S-dialkylacetalen gebildeten Mesophasen andere physikalische Methoden (z.B. Röntgenbeugung) herangezogen werden.\*

IV. Über Struktur-/Eigenschaftsbeziehungen der Aldose-S,S-dialkylacetale **2–13** 

Die hier untersuchte Auswahl von Aldose-S,S-dialkylacetalen **2–13** (s. Formelübersicht und Tab. I) bietet eine solide Grundlage für Betrachtungen zur Struktur-/Eigenschaftsbeziehung in dieser Flüssigkristallfamilie.

So ist in der homologen Reihe der D-Glucosederivate **8b-f** eine Aussage über den Einfluß unterschiedlicher S-Alkylkettenlängen bei gleichem Kohlenhydratteil möglich (s. Tab. I sowie Abb. 1), während die Aldose-S,S-dioctylacetale **2-7**, **8e** und **9-13** bei konstant gehaltener Länge des lipophilen Molekülteils die Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlich langer, stereoisomerer, hydrophiler Kohlenhydratteile auf die Mesophasenstabilität gestatten.

Bei den homologen D-Glucosederivaten **8b-f** – das S,S-Diethylacetal **8a** ist erwartungsgemäß *nicht flüssigkristallin* – wird das Auftreten einer enantiotropen Mesophase vom Heptylderivat **8d** an beobachtet (s. Tab. I, Abb. 1), was für amphiphile Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis [12] typisch zu sein scheint. Eine monotrope Mesophase ist aber bereits bei der Hexylverbindung **8c** nachweisbar.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, steigen die Klärpunkte mit zunehmender Anzahl n der Kohlenstoffatome in den Thioalkylseitenketten stark an. Das bereits bekannte S,S-Didecylderivat [16] der  $\beta$ -D-Glucose setzt mit einem Klärpunkt von 131,8 °C [16] diesen Aufwärtstrend fort [36]. Da die Schmelzpunkte mit wachsendem n der S-Alkylketten sogar noch absinken, wird eine Zunahme der stabilen Mesophasenbereiche ( $\Delta$ T, s. Tab. I) von ca. 2 K beim S,S-Diheptylderivat 8d auf ca. 24 K beim S,S-Dinonylderivat 8f beobachtet.

Interessant ist nun der Vergleich flüssigkristalliner Eigenschaften der von unterschiedlichen Aldosen abgeleiteten S,S-Dioctylacetale **2–7**, **8e** und **9–13** (s. Formelübersicht und Tab. I).

midischer Moleküle; vgl. J. Mâlthete, N. H. Tinh und A. M. Levelut, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1548. — Wir danken Frau L. für ihre Kooperation und beabsichtigen gemeinsam mit ihr ausführliche X-ray-Ergebnisse über 4 und weitere ausgewählte Beispiele unserer flüssigkristallinen Kohlenhydratderivate auf der 12. International Liquid Crystal Conference vom 15.—19. August 1988 in Freiburg/Br., BR Deutschland, vorzustellen.

<sup>\*</sup> Nachtrag bei der Korrektur (20. 4. 1988): Nach einer Mitteilung von Frau Dr. A. M. Levelut, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Centre Universitaire, F-91405 Orsay Cedex, Frankreich, vom 1. 3. 1988 über vorläufige Röntgenbeugungsergebnisse am D-Ribosederivat 4 bildet dieses S,S-Acetal als erstes mit dieser Methode untersuchtes Beispiel unserer Kohlenhydratdithioacetal-Reihe (s. Formelübersicht) eine hexagonale columnare Mesophase. — Die 4,5 Å dicken Schichten jeder Säule bestehen aus 4–5 Molekülen, deren hydrophile Teile den Säulenkern bilden, von den Octylketten lateral umgeben. Der Radius dieses Säulenkernes inklusive der Schwefelatome beträgt etwa 9–10 Å. Die Struktur ist ähnlich der columnarer Phasen phas-

Glykolaldehyd-S,S-dioctylacetal (2) stellt als Anfangsglied dieser Reihe eine bei -7,1 °C schmelzende Verbindung ohne flüssigkristalline Eigenschaften dar; offenbar ist der hydrophile Teil dieses Moleküls zur Stabilisierung einer Mesophase zu kurz. Ebenso ist auch bei dem als anderen Grenzfall *ohne* Hydroxylgruppen zu Vergleichszwecken synthetisierten Hexanal-S,S-dioctylacetal (1) *keine* Mesophase nachweisbar.

Alle Pentose-S,S-dioctylacetale **3–7** zeigen dagegen bereits eine enantiotrope Mesophase mit einem Klärpunktsmaximum (102,9 °C) beim D-Lyxosederivat **5.** Der höchste ⊿T-Wert (*ca.* 60 K) wird in dieser Reihe bei dem tiefschmelzenden (Schmp.: 37,0 °C) D-Ribose-S,S-dioctylacetal (**4**) beobachtet.

Die beiden enantiomeren D- und L-Arabinose-S,S-dioctylacetale (6 und 7) haben naturgemäß praktisch identische Umwandlungsdaten und einen stabilen Mesophasenbereich ( $\Delta$ T) von je ca. 8 K.

Demgegenüber zeigt die equimolare Mischung 6/7 beider Antipoden bei unwesentlich verringertem Klärpunkt durch starke Schmelzpunktsabsenkung auf 76,6 °C einen  $\Delta$  T-Wert von ca. 24 K.

In der Reihe der Hexose-S,S-dioctylacetale **8e** und **9–12** sind die beobachteten Klärpunkte mit Ausnahme bei **10** um *ca*. 15–40 K höher als die der Pentosederivate **3–7.** Das D-Mannose-S,S-dioctylacetal (**12**) zeigt mit 143,1 °C den höchsten Klärpunkt.

Bei 12 ist offenbar – ebenso wie bei dem konfigurativ verwandten D-Lyxosederivat 5 in der Pentosereihe – die Anordnung der Hydroxylgruppen für eine Stabilisierung der Mesophase durch Wasserstoffbrückenbindungen besonders günstig.

Das D-Gluco-D-guloheptose-S,S-dioctylacetal (13) stellt mit einem Klärpunkt von 162,6 °C die Verbindung mit der stabilsten Mesophase dar und setzt damit die von den Pentose- zu den Hexosederivaten festgestellte Stabilitätssteigerung fort. Dieser stabilisierende Effekt durch längeren hydrophilen Molekülteil wurde auch an anderen amphiphilen, flüssigkristallinen Zuckerderivaten beobachtet [12].

Zu unserer Überraschung verschwindet die Mesophase, wenn im Mannosederivat die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C-6 entfernt wird (vgl. die S,S-Dioctylacetale 12 und 10); beim L-Rhamnosederivat 10 ist auch bei tiefer Temperatur [37] keine Mesophase nachweisbar. Zu deren Aufbau scheint offenbar eine terminale OH-Funktion im Kohlenhydratteil der Moleküle essentiell zu sein.\*

Andererseits ist die Mesophasenausbildung deutlich weniger tangiert, wenn, wie das Beispiel des 2-Desoxy-D-glucose-S,S-dioctylacetals 9 im Vergleich mit den Derivaten 8e und 12 der D-Glucose bzw. der D-Mannose zeigt, im inneren Bereich des Kohlenhydratteiles eine Hydroxylgruppe fehlt. Relativ zur Konfiguration der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C-2 in 8e oder 12 ist die Klärpunktsdifferenz zu 9 nahezu 0 bzw. ca. 26 K.

Diese bei der Untersuchung erster Desoxyaldosederivate gefundenen Ergebnisse lassen es aussichtsreich und interessant erscheinen, bei Erweiterung der hier begonnenen Arbeiten auf S,S-Dialkylacetale anderer Desoxyaldosen inklusive ihrer R- bzw. S-konfigurierten Hydroxyanaloga Zusammenhänge zwischen Fähigkeit zur bzw. Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungen dieser Gruppe von Zuckerderivaten und ihren flüssigkristallinen Eigenschaften besser verstehen zu lernen.\*

Ein signifikanter Einfluß der Molekülstruktur bisher von uns untersuchter Verbindungen auf die Umwandlungsenthalpie am Klärpunkt ist *nicht* zu verzeichnen. Die  $\Delta$  H-Werte für diese Umwandlung liegen für alle Verbindungen im Bereich von nur 1,4–1,9 kJ/mol und der Quotient aus der Klär- und Schmelzenthalpie ( $\Delta$  H<sub>M→I</sub>/ $\Delta$  H<sub>K→M</sub>) ist mit Werten von 0,03–0,05 sehr klein, wonach bei den Aldose-S,S-dialkylacetalen  $\geq$ 95% der für die Überführung ihrer festen Phasen in isotrope Flüssigkeiten aufzuwendenden Enthalpien für die Schmelzprozesse benötigt werden.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Beobachtungen bei zwei Arten discotisch-flüssigkristalliner *Diole* [38, 39], deren Mesophasen ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert sind, aber Verhältniswerte ( $\Delta H_{M\rightarrow I}/\Delta H_{K\rightarrow M}$ ) von *ca.* 0,94 [38] bis gar *ca.* 1,3 [39] berechnen lassen [40].

Nachtrag bei der Korrektur (20. 4. 1988): Auch die neuen D- bzw. L-Fucose oder 6-Deoxy-D- bzw. -L-galaktose-S,S-dioctylacetale (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, bisher nicht beschrieben) sind nicht-flüssigkristallin: Schmp. (K→I, Pol-Mi-kroskop) jeweils 128,3 °C. – Eine 1:1-Mischung beider Stereoisomeren schmilzt bei 126,4 °C. – Aus 1:1-Mischungen der D-Form mit 4 bzw. 11 sowie der L-Form mit 6 ließen sich bei Abkühlung (Kühlrate: 5 K/min) ihrer Schmelzen bis zur jeweils abgeschlossenen Kristallisation dieser Mischungen zwischen 97,8−99 °C in keinem Fall die Ausbildung einer Mesophase beobachten und somit kein virtueller Klärpunkt extrapolieren; s. bzgl. L-Rhamnose- oder 6-Desoxy-L-mannose-S,S-dioctylacetal (10) Anm. [37].

### **Experimenteller Teil**

Die Synthese der 18 Aldehyd-S,S-dialkylacetale **1–13** erfolgte auf beschriebenem Wege [19] aus 10 bis 100 mmol Hexanal bzw. betreffender Aldose mit geringem Überschuß entsprechender Thiole in bis zu 60 ml konz. Salzsäure bei bis zu 1 h Erwärmen auf ca. 40 °C. Die nach Versetzen mit Eiswasser abgetrennten kristallinen Rohprodukte wurden zweimal aus Ethanol/Aktivkohle umgelöst bzw. im Falle **3** und **4** nach Extraktion des Reaktionsgemisches mit Diethylether durch mehrfache Säulenchromatographie (SC, Ø 2,5 cm, innen; 100 bis 170 g Kieselgel: Korngröße 0,2−0,3 mm) unter Elution mit Essigsäureethylester (EE), Heptan, Petrolether (PE, 30−70 °C) oder EE/PE-Gemischen zwischen 4:1 bis 1:10 gereinigt.

Die mit Diethylether extrahierten flüssigen S,S-Dioctylacetale des Hexanals und Hydroxyethanals 1 und 2 wurden durch SC und nachfolgende Kugelrohrdestillation (1: Sdp. 220 °C, Schmp. (K $\rightarrow$ I) -13.9 °C,  $n_D^{25} = 1,4809$ ; 2: Sdp. 190 °C,  $n_D^{25} = 1,4913$ ; jeweils Luftbadtemperaturen bei 0,3 bzw. 0,1 Torr) rein erhalten.

Die Ausbeuten der Verbindungen lagen zwischen 2–56% (1: 91%), ihre D.S.C.-Reinheiten ergaben sich zu ≥99,4 mol-%; Ausnahmen: 2 (eine D.S.C.-Reinheitsbestimmung war wegen Überlagerung mit dem Schmelzpeak einer niedriger schmelzenden Modifikation nicht möglich, vgl. Fußnote g in Tab. I), 3 (92,38), 4 (91,93), 10 (95,43) und 13 (97,78 mol-%).

Die Phasenumwandlungsdaten und spezifischen Drehwerte der 17 Aldose-S,S-dialkylacetale **2–13** sind in Tab. I zusammengestellt. – Die Strukturen aller Verbindungen basieren auf massenspektrometrischen Untersuchungen (Varian MAT 711, Direkt-

einlaß bei überwiegend ≤195 °C, Molekülionenintensitäten ≤5%) und Elementaranalysen mit Ergebnissen in den üblichen Fehlergrenzen, sowie NMR-Spektren in DMSO-d<sub>6</sub> bei 270 bzw. 400 MHz (Bruker), wenngleich die Signalzuordnung der überwiegenden Zahl der H-Kerne an den C- und O-Atomen der Zuckermolekülteile sowie auch die ihrer mittleren C-Atome nicht ohne weiteres eindeutig möglich war. Auszugsweise seien jedoch folgende <sup>1</sup>H-NMR-Daten genannt: 1) **1,**  $\delta = 2.59$  (m; SCH<sub>2</sub>), 3,84 (t,  $J \approx 7$  Hz; 1-H); 2) 2,  $\delta = 2.59$  (m; SCH<sub>2</sub>),  $3,56 \text{ (dd, } J \approx \text{ je } 6,5 \text{ Hz; 2-H)}, 3,83 \text{ (t, } J \approx 6,5 \text{ Hz; 1-H)},$ 5,06 (t,  $J \approx 6$  Hz; 2-OH). Die <sup>13</sup>C-Kernresonanz von C-1 des Hexanal-S,S-acetals 1 und sämtliche <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Zuckerteilstücke in den Aldose-S,S-acetalen 2-13 sind mit den sich jeweils für die ersten (C-1) und terminalen (C-2 in 2, C-5 in 3-7, C-6 in 8a-f, 9-12 bzw. C-7 in 13) Kohlenstoffatome aus ihren chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten abgeleiteten Zuordnungen – ebenso C-2 in 9 – in Tab. II zusammengestellt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sfb 335, Projekt C3), der Firma E. Merck, Darmstadt, und von der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA1) finanziell unterstützt sowie in Auszügen in einem Vortrag von Dr. B. Kohne am 30. Juni 1987 an der Technischen Universität Berlin im Sonderforschungsbereich 335, "Anisotrope Fluide" präsentiert. Frau D. Bernhardt, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, TU Berlin, danken wir für Elementaranalysen und Herrn C. Bahr, Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, ebenda, für seine Mithilfe bei der mikroskopischen Beurteilung eines Mischbarkeitstests.

S,S-Acetal	C-1	Mittlere C-Atome <sup>a</sup>	$C_{Terminal}$
1	d 52,05 <sup>b</sup>	_	_
2 '	d 53,52	-	t 65,00 (C-2)
3	d 54,75	3 ds: 70,89; 72,49; 74,19	t 62,75 (C-5)
4	d 55,41	3 ds: 71,76; 73,39; 76,47	t 62,43 (C-5)
5	d 55,64	3 ds: 69,57; 70,40; 73,95	t 62,99 (C-5)
6	d 55,12	3 ds: 70,58; 71,43; 71,70	t 63,64 (C-5)
7	d 55,11	3 ds: 70,58; 71,43; 71,70	t 63,63 (C-5)
8a	d 54,04	4 ds: 69,58; 71,47; 72,01; 75,34	t 63,41 (C-6)
b	d 54,67	4 ds: 69,87; 71,48; 72,09; 75,39	t 63,44 (C-6)
c	d 54,68	4 ds: 69,87; 71,48; 72,11; 75,41	t 63,45 (C-6)
d	d 54,71	4 ds: 69,86; 71,49; 72,15; 75,43	t 63,47 (C-6)
e	d 54,69	4 ds: 69,85; 71,47; 72,15; 75,43	t 63,45 (C-6)
f	d 54,70	4 ds: 69,83; 71,47; 72,15; 75,44	t 63,45 (C-6)
9	d 48,50	t 40,49°; 3 ds: 67,01; 71,56; 73,29	t 63,74 (C-6)
10	d 55,88	4 ds: 68,50; 69,52; 73,09; 74,00	q 20,94 (C-6)
11	d 55,40	4 ds: 69,37; 69,58; 69,95; 71,70	t 63,17 (C-6)
12	d 55,72	4 ds: 69,33; 69,79; 71,42; 73,78	t 63,90 (C-6)
13	d 55,20	5 ds: 66,65; 71,54; 73,91; 74,27; 74,57	t 63,23 (C-7)

Tab. II. Ausgewählte <sup>13</sup>C-Kernresonanzdaten (in DMSO-d<sub>6</sub>) des Hexanal-S,S-dioctylacetals **1** und der Zuckerteilstücke in den Aldose-S,S-dialkylacetalen **2–13** (vgl. Übersicht der Formeln; d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett).

<sup>a</sup>Mit einer Ausnahme<sup>c</sup> ohne Zuordnung; <sup>b</sup> in CDCl<sub>3</sub>, da kaum löslich in DMSO-d<sub>6</sub>; <sup>c</sup> Kohlenstoffatom C-2 (Methylgruppe) in **9.** 

- [1] F. Reinitzer, Monatsh. Chem. 9, 421 (1988).
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem. 4, 462 (1889).
- [3] a) Zur Geschichte von Flüssigkristallen, s. H. Kelker, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21, 1 (1973).
  b) Zur Klassifizierung und Terminologie der Flüssigkristalle s. G. Friedel, Ann. Phys. 18, 273 (1922); C. A. 17, 3267' (1923). Vgl. auch H. Kelker und R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel (1980) sowie G. W. Gray, Thermotropic Liquid Crystals, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1987).
- [4] E. Fischer und B. Helferich, Liebigs Ann. Chem. 383, 68 (1911), sowie Flüssigkristalluntersuchungen von C. R. Noller und W. C. Rockwell, J. Am. Chem. Soc. 60, 2076 (1938).
- [5] J. W. Goodby, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 110, 205 (1984).
- [6] G. A. Jeffrey, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 110, 221 (1984).
- [7] B. Kohne und K. Praefcke, Chemiker-Ztg. 109, 121 (1985).
- [8] M. A. Marcus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 3, 85 (1986).
- [9] G. A. Jeffrey, Acc. Chem. Res. 19, 168 (1986).
- [10] P. Köll und M. Oelting, Angew. Chem. 98, 362 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25, 368 (1986).
- [11] P. Köll und M. Oelting, Tetrahedron Lett. 27, 2837 (1986).
- [12] B. Pfannenmüller, J. Welte, E. Chin und J. W. Goodby, Liq. Cryst. 1, 357 (1986).
- [13] A. Kjaer, D. Kjaer und T. Skrydstrup, Tetrahedron **42**, 1439 (1986).
- [14] K. Praefcke und B. Kohne, unpubl. Ergebnisse (1986–1987).
- [15] W. V. Dahlhoff, Synthesis 1987, 366.
- [16] W. V. Dahlhoff, Z. Naturforsch. 42b, 661 (1987).
- [17] R. G. Zimmermann, N. L. Morris, G. B. Jameson, A. W. Dalziel, P. M. Reuss und R. G. Weiss, zur Publikation eingereicht im Juli 1987; s. auch dort zitierte Literatur. – Wir danken Professor R. G. Weiss, Georgetown University, Washington DC, U.S.A., für die vorzeitige Zusendung (10. 8. 1987) des Manuskriptes.
- [18] Zum Beispiel a) B. Kohne, P. Marquardt, K. Praefcke,
  P. Psaras und W. Stephan, Chimia 41, 63 (1987);
  b) Z. Naturforsch. 42b, 628 (1987) mit jeweils dort
  z.T. zitierten früheren Arbeiten.
- [19] E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 673 (1894); vgl. M. L. Wolfrom, in W. Pigman und D. Horton (Herausg.): The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry, 2. Ed., Bd. 1a, S. 355, Academic Press, New York and London (1972). Zitate aus erster Quelle: Schmp. von 8a 127–128 °C (unkorr., [α]<sub>D</sub><sup>50</sup> = -29,8° in Wasser) bzw. von 8b "Das Präparat schmilzt zwischen 138–142 °C und ist wahrscheinlich, wie die übrigen Amylderivate, welche aus dem käuflichen Amylalkohol hergestellt werden, ein Gemisch von zwei Isomeren."
- [20] 17. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle vom 8.-10. April 1987, Freiburg: Privatmitteilung von Dr. H. van Doren, Institute for Carbohydrate Research TNO, NL-9723, Groningen, Holland.
- [21] B. Gauthier und C. Vaniscotte, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 30: "F = 113,8°-114°; [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> +4,10° (acide acétique)", jedoch nicht als thermomesomorph erkannt; vgl. Anm. [22].

[22] Zitate aus Lit. [16]: Schmelz- und Klärtemperaturen (°C, D.S.C.) sowie -enthalpien (kJ/mol) und spezifische Drehwerte (c, Methanol) von sechs Aldose-S,Sdialkylacetalen 3, 5, 7, 8e, 11 und 12:

S,S- Acetal	K		$S_B$		I	⊿T[K]	$[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20}$
3	•	<0(-)	•	77,4(0,9)	•	>77,4	-1° (0,9)
5	•	56,4(15)	•	104,2(1,4)	•	47,8	$4.3^{\circ}(0.5)$
7	•	83,0(46)	•	101,6(1,3)	•	18,6	17,3°(0,4)
8 e	•	100,1(48)	•	118,9(1,0)	•	18,8	$-3.6^{\circ}(0.6)$
11	•	110,7(45)	•	142,9(1,9)	•	32,2	15,3°(0,6)
12	•	110,2(41,8)	•	144,0(1,4)	•	33,8	$10.3^{\circ}(0.7)$

- [23] H. Sackmann, Pure Appl. Chem. 38, 505 (1974) mit dort zitierten früheren Mitteilungen sowie D. Demus, S. Diele, S. Grande und H. Sackmann in G. H. Glenn (Hrsg.), Advances in Liquid Crystals, Bd. 6, 1 (1983), Academic Press, New York, London, Paris, San Diego, San Francisco, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto.
- [24] L. Kofler und A. Kofler, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1954).
- [25] Die Kombination folgender Verbindungen wurden in Mischungen bzw. Kontaktpräparaten untersucht: 6 mit 3-5 und 7; 8c mit 8d; 8e mit 6, 8d, 8f, 8g, 9, 11 und 12; 8d mit 8f sowie 12 mit 13.
- [26] Die Silylierung erfolgte durch zehnminütiges Eintauchen der Objektträger in eine *ca.* 10-proz. Lösung von Dimethyldichlorsilan in Hexan bei Raumtemperatur.
- [27] D. Demus und L. Richter, Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1987).
- [28] Die Originallegende für das in Lit. [29] abgebildete Texturphoto 10 lautet: "The Paramorphotic truncated focal-conic fan texture of the smectic B phase formed on cooling the smectic A phase ...".
- [29] G. W. Gray und J. W. Goodby, Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures, Leonard Hill, Glasgow, London (1984).
- [30] J. W. Goodby, in A. C. Griffin und J. F. Johnson (Herausg.): Liquid Crystals and Ordered Fluids, Plenum Press, New York – London (1984).
- [31] Alkylgluconamide [12] und -gluconate (unpubl. Ergebnisse von S. Bhattacharjee, G. A. Jeffrey und J. W. Goodby, zitiert in [12]).
- [32] 1-O-Alkyl-α- und 1-O-Alkyl-β-D-glucopyranoside [9 und dort zitierte Arbeiten anderer Autoren] sowie Alkylmaltoside [8, 12].
- [33] Alkylmaltobionamide [12].
- [34] Z.B. bei E. Merck, Darmstadt, Artikelnummer 6948 (1987/88).
- [35] a) D. Demus und H. Zaschke, Flüssige Kristalle in Tabellen und b) flüssige Kristalle in Tabellen II, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1974) bzw. (1984).
- [36] Ein analoger Klärpunktanstieg bei wachsender S-Alkylkettenlänge wurde auch in einer homologen Reihe von D-Mannose-S,S-dialkylacetalen [16] beschrieben.
- [37] Eine equimolare Mischung aus D-Mannose-S,S-dioctylacetal 12 (Klp.: 143,1 °C) und L-Rhamnose-S,Sdioctylacetal 10 ist bis zur bei 88 °C abgeschlossenen Kristallisation isotrop flüssig. Unter der Annahme

- idealer Mischbarkeit der Mesophase von 12 mit der eventuell monotrop vorhandenen Mesophase von 10 kann aus diesen Werten ein maximal möglicher Klärpunkt von 32 °C für die Mesophase von 10 linear extrapoliert werden. Das L-Rhamnose-S,S-dioctylacetal 10 wird daher von uns als *nicht* flüssigkristallin bezeichnet.
- [38] Geminales Bis(isobutyl)silandiol: J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby und G. W. Gray, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 78, 713 (1982).
- [39] Diverse vicinale cis- bzw. trans-Diole zweier homologer Reihen von Tetraalkylethern des myo- bzw. scyllo-
- Inositols: K. Praefcke, B. Kohne, P. Marquardt und W. Stephan, unveröffentlichte Ergebnisse; auszugsweise vorgestellt auf der Gordon Conference on Liquid Crystals vom 22.–26. 6. 1987 in Wolfeboro, N. H., U.S.A., sowie weitere Ergebnisse gemeinsam mit u.a. A. M. Levelut und P. Psaras auf der 12. International Liquid Crystal Conference, D-7800 Freiburg, BR Deutschland, vom 15.–19. August 1988.
- [40] Bzgl. solcher Verhältniswerte bei anderen Verbindungstypen siehe folgendes Zitat aus Lit. [38]: "In systems involving smectic and nematic phases, this ratio is very low (0.2 or less), whereas for the discotic system benzene hexaheptanoate it is 0.67."