

- ¹⁶³) Amer. P. 2500016 [1948], Canadian Ind. Ltd., Erf. O. C. W. Allenby. (Canad. Prior. 1947).
- ¹⁶⁴) Amer. P. 2623023 [1951], Rohm u. Haas, Erf. J. E. Koroly.
- ¹⁶⁵) Amer. P. 2444333 [1944], De Trey Frères S. A., Erf. P. Castan (Schweiz. Prior. 1943).
- ¹⁶⁶) Amer. P. 2324483 [1942], P. Castan (Schweiz. Prior. 1938).
- ¹⁶⁷) Amer. P. 2651589 [1949], Shell Development Co., Erf. E. C. Shokal, H. A. Newey u. Th. F. Bradley.
- ¹⁶⁸) Amer. P. 2643243 [1951], Shell Development Co., Erf. H. Dannenberg.
- ¹⁶⁹) Amer. P. 2643239 [1951], Shell Development, Erf. E. C. Shokal, W. Greek, H. A. Newey u. Th. F. Bradley.
- ¹⁷⁰) Amer. P. 2640037 [1951], Shell Development, Erf. H. L. Parry u. Qu. T. Wiles.
- ¹⁷¹) Amer. P. 2631138 [1951], Shell Development Co., Erf. H. Dannenberg.
- ¹⁷²) DRP. 676117 [1934] = Amer. P. 2136928 [1935], I.G.-Farbenindustrie, Erf. P. Schlack.
- ¹⁷³) Amer. P. 2626223 [1951], Westinghouse Electric Co., Erf. F. A. Sattler, J. Swiss u. J. G. Ford.
- ¹⁷⁴) Amer. P. 2602785 [1950], Shell Development Co., Erf. Qu. T. Wiles u. D. W. Elam.
- ¹⁷⁵) Amer. P. 2596737 [1950], Shell Development Co., Erf. R. W. H. Tess, R. H. Jakob u. Th. F. Bradley.
- ¹⁷⁶) Amer. P. 2595619 [1949], Shell Development Co., Erf. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1948).
- ¹⁷⁷) Amer. P. 2591539 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- ¹⁷⁸) Amer. P. 2590059 [1949], Shell Development Co., Erf. De Loss u. E. Winkler.
- ¹⁷⁹) Amer. P. 2586882 [1947], American Cyanamid Co., Erf. G. R. Stroh; Amer. P. 2586770 [1947], American Cyanamid Co., Erf. A. V. Alm.
- ¹⁸⁰) Amer. P. 2585506 [1948], Shell Development Co., Erf. E. C. Shokal, De L. E. Winkler u. P. A. Devlin.
- ¹⁸¹) Amer. P. 2575440 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. Bradley.
- ¹⁸²) Amer. P. 2564194 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1946).
- ¹⁸³) Amer. P. 2564195 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1946).
- ¹⁸⁴) Amer. P. 2559333 [1949], Shell Development Co., Erf. F. M. Abell.
- ¹⁸⁵) Amer. P. 2559117 [1950], General Mills, Erf. D. E. Terry u. D. H. Wheeler.
- ¹⁸⁶) Amer. P. 2558949 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- ¹⁸⁷) Amer. P. 2555500 [1949], Canadian Ind. Ltd., Erf. F. R. Morehouse u. W. J. Hornibrook.
- ¹⁸⁸) Amer. P. 2530353 [1949], Dow Chem. Co., Erf. C. B. Havens.
- ¹⁸⁹) Amer. P. 2521912 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- ¹⁹⁰) Amer. P. 2504518 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- ¹⁹¹) Amer. P. 2502145 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- ¹⁹²) DBP.-Anm. H 13896 [1952], Henkel u. Cie., Erf. B. Raeke, R. Köhler u. H. Pietsch.
- ¹⁹³) Amer. P. 2479480 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- ¹⁹⁴) Amer. P. 2469692 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. Lundberg u. J. R. Dudley.
- ¹⁹⁵) Amer. P. 2469693 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. Lundberg.
- ¹⁹⁶) Amer. P. 2469684 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- ¹⁹⁷) E. P. 438523 [1934], DuPont de Nemours u. Co., Erf. O. Stallmann; (Amer. P. 1977253) = Amer. P. 1977251 [1933], DuPont de Nemours u. Co., Erf. O. Stallmann.
- ¹⁹⁸) K. Theile u. P. Colomb, *Chimia* 9, 104 [1955].
- ¹⁹⁹) V. Sussman, *Mod. Plastics* 32, Nr. 8, 164, 166, 245 [1955].
- ²⁰⁰) *Fr. Zetsche u. Fr. Aeschlimann*, *Helv. chim. Acta* 9, 713 [1926].
- ²⁰¹) G. Frank, *Versuche im Wiss. Hauptlabor. der Farbwerke Bayer AG., Leverkusen*.
- ²⁰²) F. Strukov, *Chem. Zbl.* 1935 I, 2806; N. Davis, I. L. Everett u. W. C. I. Ross, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 1337; R. F. Horner, *ebenda* 1950, 3690.
- ²⁰³) T. G. Harris, G. I. Frisone u. H. A. Neville, *Mod. Plastics* 31, Nr. 6, 146, 226 [1954].
- ²⁰⁴) *Furane Plastics (USA)*, *Chem. Engng. News* 33, 1470 [1955].
- ²⁰⁵) R. N. Sheeler, *Paint Technology* 19, Nr. 212, 159 [1955].
- ²⁰⁶) Belg. P. 534502 [1954], General Electric Corp. (Amer. Prior. 1953).
- ²⁰⁷) DRP. 576 177 [1930], L. Blumer; *Frdl.* 20, 1761.
- ²⁰⁸) DBP.-Anm. C 4392 [1951], Chem. Werke Albert. Erf. K. Hultsch u. J. Reese.
- ²⁰⁹) W. Fisch u. W. Hofmann, *J. Polymer Sci.* 12, 479 [1954].

Eingeg. am 8. August 1955 [A 681]

Die Molekel-Struktur der Verbindungen mit kristallin-flüssigen (mesomorphen) Schmelzen

Von Prof. Dr. W. KAST, Köln

An einer Anzahl organischer Verbindungen wird das Auftreten kristallin-flüssiger Schmelzen im Zusammenhang mit ihrer Struktur untersucht. Bauform und Wechselwirkungen der Atomgruppen langkettiger Molekeln, die kristallin-flüssige Phasen bedingen, wird an Cholesterin-Verbindungen, Azo- und Azoxy-Körpern und Benzidin-Derivaten diskutiert. Im Anhang wird kurz auf die mesomorphen Strukturen bei hochpolymeren Stoffen eingegangen.

I. Einordnung der kristallin-flüssigen Strukturen

Heute sind etwa zweitausend organische Verbindungen bekannt, bei denen sich zwischen den kristallin-festen und den isotrop-flüssigen Zustand mit scharfen Grenzen nach beiden Seiten ein flüssiges Gebiet einschleibt, in dem die Flüssigkeit trübe erscheint und in dünnen Schichten unter dem Polarisationsmikroskop ein eigentümliches kristall-optisches Verhalten zeigt.

Der Botaniker F. Reinitzer¹⁾, der diese Erscheinung am Cholesterin-benzoat entdeckte, schickte eine Probe an den Physiker O. Lehmann an der T. H. Karlsruhe. Dieser suchte den Grund der Trübung nicht in einer Zweiphasigkeit der Flüssigkeit, einer Emulsion also, wie später Quincke, Tammann und Nernst in Ablehnung der Lehmannschen Vorstellungen. Er sah — seiner Zeit weit voraus — die Ursache vielmehr im Bau und Kraftfeld, in der „molekularen Gestaltungskraft“ der Molekeln²⁾.

Heute, wo wir wissen, daß in jeder normalen Flüssigkeit eine „Nahordnung“ vorliegt, in der — im Gegensatz zur Fernordnung in den Kristallen — die Lagen der nächsten Nachbarn einer beliebigen herausgegriffenen Molekel durch ihre Form und ihr Kraftfeld bestimmt sind, ist uns die Vorstellung von Ordnungsgebieten in Flüssigkeiten geläufig. Tatsächlich liegen die Molekeln in einer Schmelze praktisch noch ebenso dicht wie im Kristall; nur ist Umfang und Dauer der Ordnung dadurch begrenzt, daß die Energie der Ordnung-zerstörenden Wärmebewegung von derselben Größenordnung ist wie die der Ordnung-schaffenden Wechselwirkung der Molekeln.

Nahordnungen sind ihrer geringen Reichweite wegen nur im Röntgenlicht sichtbar. Bei den hier zur Debatte stehenden Schmelzen aber müssen die Ordnungsgebiete Abmessungen von der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes haben, da sie optische Phänomene hervorrufen. Als solche Ordnungsgebiete im flüssigen Zustand mit Abmessungen von der Größenordnung einiger Mikron haben wir uns die Lehmannschen „flüssigen“ Kristalle vorzustellen.

Schon ehe man sich über diesen Charakter der Flüssigkeitsstruktur klar wurde, gelang R. Schenck³⁾ die Widerlegung der Emulsionshypothese auf experimentellem Wege. Durch sorgfältige Bestimmungen der physikalischen Konstanten der beiden flüssigen Phasen und ihrer thermodynamischen Beziehungen konnte er die Auffassung der kristallinen Flüssigkeiten als homogene, optisch-anisotrope flüssige Phasen beweisen.

Die Kontrolle der Reinheit ist sehr empfindlich, weil wegen der kleinen Umwandlungswärmen zwischen dem kristallin-flüssigen und dem amorph-flüssigen Zustand starke Klärpunkts-Depressionen auftreten. Neuere Messungen der Umwandlungswärmen⁴⁾ ergaben für Azoxy-anisol 0,46 und für Azoxy-benzoesäure-äthylester 2,50 kcal/Mol.

³⁾ R. Schenck, *Habilitationsschrift Marburg* 1897; Monographie „Kristallinische Flüssigkeiten“ W. Engelmann-Verlag, Leipzig 1905.

⁴⁾ W. Kast u. K. Kreutzer, *Naturwissenschaften* 25, 233 [1937]; K. Kreutzer, *Ann. Physik* (5) 33, 192 [1938]; K. Neumann u. E. Völker, *Z. phys. Chem. Abt. A* 161, 33 [1932].

¹⁾ F. Reinitzer, *Mh. Chem.* 9, 421 [1888].

²⁾ O. Lehmann, *Z. physik. Chem.* 4, 462 [1889]; 5, 427 [1890].

Vorländer zeigte, daß kristallin-flüssige Schmelzen mit linearer Form der Molekeln verknüpft sind, und daß es Hunderte von Stoffen mit anisotrop-flüssigen Phasen gibt. Physikalische Arbeiten von Dorn führten zur Feststellung der merkwürdigen kristall-optischen Eigenschaften dieser Schmelzen innerhalb und außerhalb eines Magnetfeldes.

Frank⁵⁾ und Wirtz⁶⁾ zeigten, daß bei genügender Anisotropie der Molekeln wie hinreichender Länge und ausreichender Zahl und Stärke funktioneller Gruppen die Parallelordnung bei Unterschreitung einer bestimmten Temperatur (Klärpunkt) sich sprunghaft ausdehnen muß, so daß geordnete Gebiete von sichtbaren Dimensionen entstehen (Bild 1).

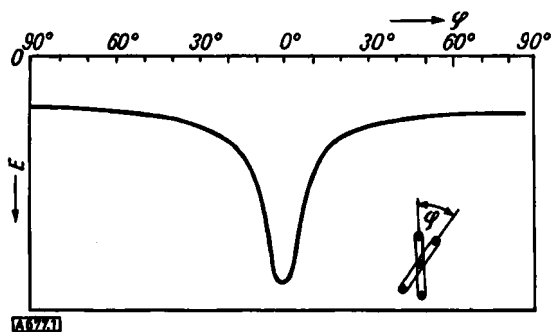


Bild 1

Potentielle Energie in Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage langgestreckter Molekeln. Länge = 10 × nächster Abstand. Potent. Energie zur Hälfte aus Anziehung zwischen 3 anziehenden Punkten in jeder Molekel, zur Hälfte aus Anziehung, verteilt über ganze Molekel-Länge, berechnet. Die Mittelpunkte der Molekeln liegen aufeinander

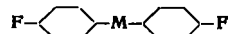
Dabei können zwei Ordnungstypen auftreten, die schon von Lehmann und von Vorländer unterschieden, später von Friedel⁷⁾ präzisiert wurden. Bei einigermaßen gleichmäßig verteilter Anziehung über die Molekel-Länge tritt bloße Parallel-Stellung ein mit freier Rotation um die Längsachsen und freier Verschieblichkeit in der Achsenrichtung (nematischer Fall, eindimensionaler Kristall, Vorländers pl-Phasen). Unter der Wirkung ausreichender Anziehungszentren tritt dazu eine seitliche Ausrichtung der Molekeln auf, wobei ihre freie Rotation um die Achse erhalten bleibt (smektischer Fall, zweidimensionaler Kristall, bz-Phasen).

Das Auftreten kristalliner Schmelzen oder mesomorpher Strukturen ist daher eng mit dem Molekelbau verknüpft und gestattet so Aussagen über diesen Bau.

II. Allgemeine Bauform der Molekeln mit kristallin-flüssigen Phasen

Die kristallin-flüssigen Verbindungen sind im allgemeinen aromatischer Natur. Eine Ausnahme, aber auch eine Gruppe für sich, bilden nur die fettsauren Seifen. Nach ihnen hat Friedel die Bezeichnung „smektisch“ geprägt.

Die typische Bauform ist die, daß zwei Benzolringe durch eine Mittelgruppe getrennt und an den Außenseiten mit aliphatischen Flügelgruppen versehen sind:



Die Mittelstücke (Tab. 1) sind im allgemeinen geradzählige Ketten, doch es gibt auch cyclische Mittelgruppen, wie der Benzolring oder nach Weygand⁸⁾ auch der Pyridazin-Ring (Tab. 2).

Lange bevor man über Wasserstoffbrücken-Bindungen wußte, schreibt Vorländer den bei Doppelmolekel-Bindung von Carbonsäuren auftretenden Ring aus zwei Carboxyl-Gruppen als Mittel-

⁵⁾ F. C. Frank, Physik. Z. 39, 530 [1938].

⁶⁾ F. C. Frank u. K. Wirtz, Naturwissenschaften 26, 687 [1938].

⁷⁾ M. G. Friedel, Ann. Physique (9) 18, 274 [1922].

⁸⁾ C. Weygand u. W. Lanzendorf, J. prakt. Chem. 151, 221 [1938].

Mittelstück M	Grundmolekel
Symmetrische Typen	
—	Diphenyl
—CH ₂ —CH ₂ —	Dibenzyl
—CH=CH—	(trans-)Stilben
—C≡C—	Tolan
—N=N—	(trans-)Azobenzol
—CH=N—N=CH—	Dibenzolazin
—N=CH—CH=N—	Glyoxyliden-bis-anilin
	p-Diphenyl-benzol
	p-Diphenyl-pyridazin
	Benzoessäure-Doppelmolekel
	Dibenzal-cyclopentanon
—CH=N——N=CH—	Dibenzal-naphtylen-diamin
—CH=N——N=CH—	Dibenzal-diphenyl-diamin
—CH=N——N=CH—	Dibenzal-diphenyl-diamin-Derivate
Unsymmetrische Typen	
—N=N— O	Azoxybenzol
—CH=N— C=O	Benzalanilin
—C—O— C=O	Benzoessäure-phenylester
—CH=N——N=N—	Benzal-p-amino-azobenzol
—CH=N——N=N—	Benzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol

Tabelle 1

Molekel-Typen der kristallin-flüssigen Phasen: Mittelstücke M

glied. Schließlich wies Weygand⁸⁾ nach, daß die charakteristischen Benzolringe der kristallin-flüssigen Schmelzen durch Dien-Gruppen ersetzt werden können. Bisher sind zwei solcher Verbindungen bekannt:

Sorbinsäure-Derivat	Fp °C	Klärpunkt °C
ω-n-Butyl-sorbinsäure	23	49
ω-n-Hexyl-sorbinsäure	32	58

Verbindung	Fp °C	Klär-pkt. °C
Butyl-diphenyl-pyridazin 	207	220
Butyl-benzoessäure-Doppelmolekeln 	99,5	113
2,4-Nonadiensäure-Doppelmolekeln 	23	45

Tabelle 2

Wirkung verschiedener Ringsysteme auf kristallin-flüssige Eigenschaften

⁹⁾ C. Weygand, R. Gabler u. J. Zimmermann, Z. physik. Chem. Abt. B 50, 124 [1941].

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht sinkt der Klärpunkt, dessen absolute Temperatur als Maß für die Tiefe des Minimums der potentiellen Energie benachbarter Molekeln in paralleler Lage genommen werden kann, beim Ersatz der Pyridazin-Mittelgruppe durch die Doppelcarboxyl-Gruppe von 220 auf 113 °C. Der Doppelcarboxyl-Gruppe kommt also eine deutlich geringere stabilisierende Wirkung zu. Beim Ersatz der Benzolringe durch Dien-Gruppen sinkt der Klärpunkt weiter von 113 auf 45 °C. Diese Molekeln sind also noch weniger stabil. Sie bieten aber Gelegenheit, bei Temperaturen zwischen 25 und 60 °C mit kristallin-flüssigen Schmelzen zu experimentieren.

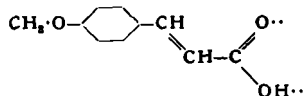
Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Flügelgruppen. Hier ist die Variationsbreite sehr viel geringer als bei den Mittelgruppen.

Flügel-Gruppen F	Molekel-Kette
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$	normale Paraffin-Kette
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ (\text{CH})_n(\text{CH}_2)_m- \end{array}$	verzweigte Paraffin-Kette
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Alkoxy-Kette
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Sauerstoff-unterbrochene Alkoxy-Kette
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(=\text{O})\text{O}-$	Phenolester-Kette
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}\text{C}(=\text{O})-$	Carbonsäureester-Kette

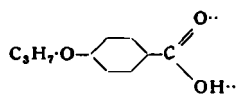
Tabelle 3
Molekel-Typen der kristallin-flüssigen Phasen: Flügelgruppen F

III. Die einfachsten kristallin-flüssigen Verbindungen

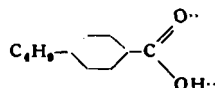
Die einfachste kristallin-flüssig vorkommende Substanz war lange Zeit p-Methoxy-trans-zimtsäure (Störmer¹⁰):



In neuerer Zeit hat Jones¹¹ gefunden, daß auch die p-Alkoxy-benzoesäuren kristallin-flüssig auftreten. Von der Propoxy-benzoesäure aufwärts finden sich pl-Formen (s. V, 2), von der Heptoxy-Verbindung an treten auch bz-Formen (s. V, 3) hinzu:



Weygand¹² konnte nachweisen, daß von der Butyl-Verbindung an auch die p-n-Alkyl-benzoesäuren kristallin-flüssig auftreten:



Gray und Jones¹³ beobachteten in der Reihe der n-Alkoxy-naphthoesäuren kristallin-flüssige Phasen, allerdings nur bei dem β-Derivat 6,2. Soweit es den gestreckten Bau der Molekeln betrifft, sollten eigentlich auch die α-Derivate 4,1 und 5,1 kristallin-flüssige Phasen zeigen.

Wiegand¹⁴ wertet ihr Fehlen als einen neuen Hinweis auf die Bedingung der komplanaren Form: Aus sterischen Gründen können bei den α-Derivaten die Naphthalin-Grup-

pen und der durch die Assoziation der Carboxyl-Gruppen gebildete Ring nicht in einer Ebene liegen (Bild 2).

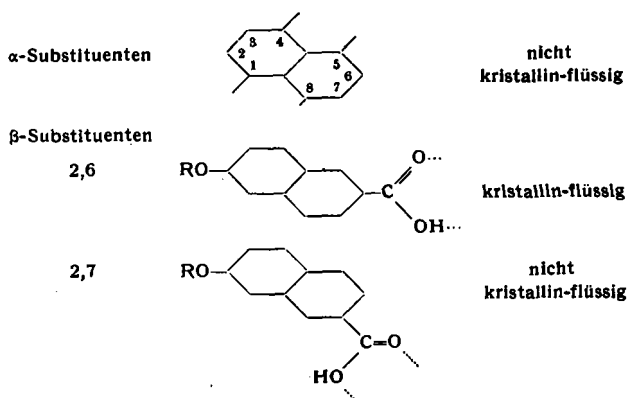
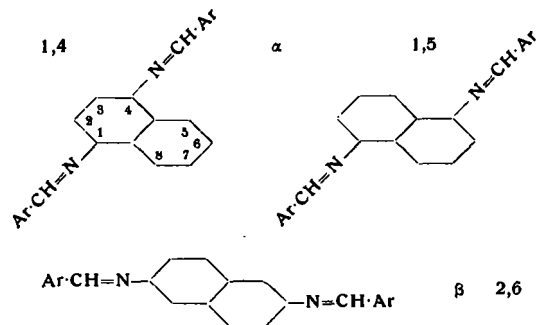


Bild 2
Formelbilder der Alkoxy-naphthoesäuren

Entsprechend konnte Wiegand¹⁴ nachweisen, daß bei den Dianisal-naphthylendiaminen auch α-Derivate kristallin-flüssig auftreten (Bild 3). Von den 10 möglichen Isomeren scheiden für das Auftreten kristallin-flüssiger Schmelzen erfahrungsgemäß alle o-Diamine und das 1,8-Derivat aus. Auch das 1,3-Derivat ist als m-Substitutions-Produkt für die Ausbildung kristallin-flüssiger Phasen nicht geeignet. Es bleiben dann 6 Isomere übrig: die α-Derivate 1,4; 1,5; 1,7; die β-Derivate 2,5; 2,6 und 2,7. Kristallin-flüssig sind aber nur die α-Verbindungen 1,4; 1,5 und – mit besonders hohem Klärpunkt – die β-Verbindung 2,6 (diese auch bei den Naphthoesäuren). Die drei übrigen haben einen ähnlichen Charakter wie die m-substituierten Benzol-Derivate.



Isomere	Fp °C	Klärpunkt °C
1,4	184	263
1,5	196	283
2,6	190	356

Bild 3
Formelbilder und charakteristische Temperaturen der Dianisal-naphthylendiamine

IV. Wechselwirkung der Atomgruppen in der Molekel

Die große Zahl organischer Verbindungen mit kristallin-flüssigen Schmelzen, deren Umwandlungspunkte bekannt sind¹⁵, genügt zu Aussagen über die Wechselwirkung der Atom-Gruppen in den Molekeln. Wir betrachten wieder die Klärpunkte als Maß für die Tiefe des Minimums der potentiellen Energie benachbarter Molekeln in paralleler Lage.

Benzal-aniline enthalten die unsymmetrische Mittelgruppe $-\text{CH}=\text{N}-$ und zeigen so den Einfluß der Vertauschung der Flügel-Gruppen (Tabelle 4). Die Vertauschung

¹⁵ W. Kast in Landolt-Börnstein, Bd. 11, Springer Verlag, im Ersch.

¹⁰ R. Störmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 633 [1911].

¹¹ B. Jones, J. chem. Soc. [London] 1929, 2660; 1935, 1874.

¹² C. Weygand u. R. Gabler, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 270 [1940].

¹³ G. W. Gray u. B. Jones, J. chem. Soc. [London] 1954, 683.





¹⁴ Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 9b, 516 [1954].





Verbindung	Fp °C	Kl.-Pkt. °C
$\text{CH}_3\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle$	162	177
$\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-CH}_3$	186	176
$\text{CH}_3\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CN}$	103	113,5
$\text{CN-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-CH}_3$	115	125
$\text{CH}_3\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-CO-CH}_3$	81,5	108
$\text{CH}_3\text{-CO-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CH=N-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-CH}_3$	112	128





Tabelle 4
Schmelz- und Klärpunkte unsymmetrischer Derivate des
Benzal-anilins





Weitere Beispiele geben die Benzalamino-azobenzole im Vergleich mit den Anilin-azobenzaldehyden (Tabelle 5). Bei unpolaren Endgruppen unterscheiden sich die Klärpunkte beider Verbindungen nur wenig (10–15 °C), bei polaren Endgruppen ist der Effekt wieder größer (mehr als 40 °C). Die genaue Bestimmung der Klärpunkt-Temperaturen um und über 300 °C ist häufig wegen Zersetzung unmöglich.





Verbindung





CH_3 -- $\text{CH}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{CH}$ -- CH_3

CH_3 -- $\text{N}=\text{CH}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{CH}=\text{N}$ -- CH_3

CH_3O -- $\text{CH}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{CH}$ -- OCH_3

CH_3O -- $\text{N}=\text{CH}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{CH}=\text{N}$ -- OCH_3

CH_3O -- $\text{CH}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{N}=\text{CH}$ -- OCH_3

CH_3O -- $\text{N}=\text{CH}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- $\text{CH}=\text{N}$ -- OCH_3

Klärpunkts-
Verschiebung

$R = \text{CH}_3$
(unpolar)

286°C

$- \text{CH}=\text{CH} -$

$- \text{C} \equiv \text{C} -$

$- \text{CO}-\text{NH} -$

$- \text{CO}-\text{O} -$

$- \text{CH}_2-\text{CH}_2 -$

$- \text{CH}_2-\text{O} -$

$- \text{CH}_2-\text{NH} -$

$+60$

$+40$

$+20$

0

-20

-40

-60

-100

$^\circ\text{C}$

$R = \text{NO}_2$
(polar)

280°C

$- \text{CO}-\text{O} -$

$- \text{CO}-\text{NH} -$

$- \text{CH}_2-\text{CH}_2 -$

$- \text{CH}_2-\text{O} -$

$- \text{CH}=\text{CH} -$

$- \text{C} \equiv \text{C} -$

$- \text{CH}_2-\text{NH} -$

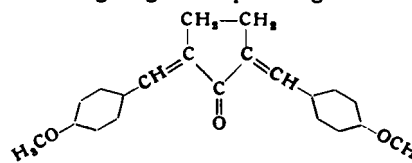
$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}$

A 8772

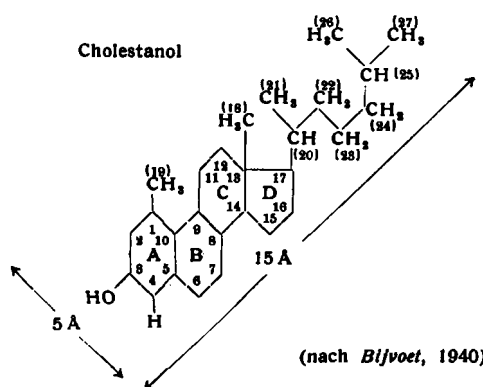
Bild 4

18) Ch. Wiegand u.

Beim Dianisal-cyclopentanon (Bild 5), dessen kristallin-flüssiges Auftreten zunächst überraschend ist¹⁸⁾, weil die beiden Benzal-Flügel nach dem Stuart-Modell einen Winkel einschließen, kann die ebene Anordnung allein nicht genügen; sonst müßten auch die 2,7-Verbindungen bei den Alkoxy-naphthoesäuren (Bild 2) und bei den Dianisal-naphthylendiaminen (Bild 3) kristallin-flüssig auftreten. Man muß annehmen, daß bei dem Dianisal-cyclopentanon das starke Dipolmoment der Carbonyl-Gruppe für eine genügende Spreizung der beiden Flügel sorgt.



Das Verhältnis von Länge zu Breite beträgt etwa 3:1; nach Wiegand¹⁰⁾ kommt es dabei auf einen ebenen Bau an. Kristallin-flüssige Schmelzen treten nur bei trans-Verknüpfung der Ringe A und B und bei β -ständiger OH-Gruppe auf. Sie finden sich daher nur



¹⁸⁾ Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 4b, 249 [1949].

beim Cholestanol, nicht beim Epi-cholestanol und weder beim Koprosterin noch beim Epi-koprosterin.

Bei den gesättigten Cholestanolen sind kristallin-flüssige Schmelzen von der Benzoyl-, Anisoyl-, Phenylbenzoyl- und den Toluyl-Verbindungen (4 und 2) bekannt, ebenso bei den ungesättigten Cholestanolen (Cholesterinen) mit der Doppelbindung an der Stelle 5, 6. Auch bei den anderen isomeren Cholestanol-benzoaten sind kristallin-flüssige Schmelzen nachgewiesen, mit Ausnahme des Falles, daß die Doppelbindung im Fünfring D an der Stelle 14, 15 liegt (Tab. 6). Auch bei Cholestadienolen treten kristallin-flüssige Schmelzen auf; sie fehlen jedoch, wenn eine der Doppelbindungen in 14,15-Stellung vorliegt. Offensichtlich liegt eine Abweichung vom ebenen Bau vor. Röntgen-Strukturanalysen sprechen zwar für ebenen Bau auch bei den 14,15-Verbindungen; doch können diese vielleicht beim Schmelzen in eine nichtebene Form umklappen. Daß Molekeln beim Übergang in einen anderen Aggregatzustand ihren räumlichen Bau ändern können, ist z. B. für das Diphenyl¹⁹⁾ nachgewiesen worden.

Sterin	Fp °C	Klärpkt. °C
Cholestanol	137	155
Cholestenole		
5,6	150	178
7,8	158	176
8,9	147	174
8,14	115	140
14,15	171	+
Cholestadienole		
5,6; 17,8	143	188
6,7; 18,9	146	180
7,8; 14,15	150	+
8,9; 24,25	128	138
14,15; 24,25	122	+

Tabelle 6

Schmelz- und Klärpunkte der Sterin-benzoate (Wiegand). (+ in der Spalte Klärpunkt = beim Aufschmelzen wird bereits klare Schmelze erhalten, kristallin-flüssige Schmelze tritt nicht auf)

2.) Azoxy-phenoläther (pl-Phasen)

Gattermann²⁰⁾ fand 1890, daß eine so einfache Verbindung wie das p,p'-Methoxy-azoxybenzol (Azoxy-phenol-dimethyläther), eine kristallin-flüssige Schmelze besitzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118°C, ihr Klärpunkt bei 136°C.

Die kristallin-flüssige Schmelze des Azoxyanisols gehört zu den leicht beweglichen Typen, die runde Tropfen bilden und von Vorländer mit Bezugnahme auf die Phenoäther als Standardsubstanz als pl-Phasen bezeichnet werden. Nach Friedel²¹⁾ stellen sie nematische Flüssigkeiten vor. Hier wird die Nomenklatur Vorländers benutzt.

a) Der Gang der Klärpunkte in homologen Reihen (Azoxy-äther)

Weygand²¹⁾ fand bei homologen Reihen der normal-kettigen Azoxy-phenoläther eine regelmäßige Fluktuation der Klärpunkte (Bild 7). Rechnet man den Äther-Sauerstoff mit, so daß der Methoxy-Verbindung die Gliederzahl 2 zukommt, dann liegen die Klärpunkte der Ketten mit ungeraden Gliederzahlen stets höher als die der geraden.

Die Fluktuation nimmt allmählich ab und läßt eine fallende Tendenz der Kurve erkennen, die sich für lange Ketten einer Klärpunkts-Temperatur von 120°C nähert.

Die Fluktuation weist darauf hin, daß für pl-Phasen die Enden der Molekeln maßgebend sind, also offenbar eine Aneinanderreihung der Molekeln vorliegt; erst danach²²⁾

¹⁹⁾ E. Merkel u. Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948].

²⁰⁾ L. Gattermann u. A. Ritschke, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1738 [1890].

²¹⁾ C. Weygand u. R. Gabler, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2399 [1938]; J. prakt. Chem. 151, 215 [1938].

²²⁾ C. Weygand, Naturwissenschaften 31, 571 [1943].

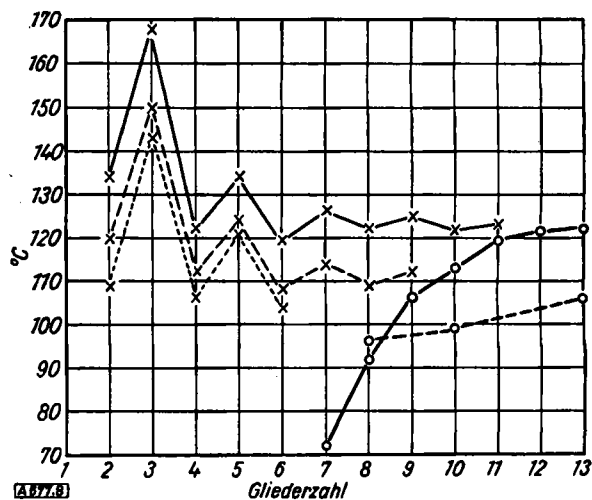


Bild 7

Klär- und Umwandlungstemperaturen der Azoxy-, Azo- und Azomethinäther (nach Weygand)

— Azoxy — — — Azo — — — Azomethin, x x x pl-Formen, nematisch, o o o Bz-Formen, smektisch, 2,3,4 = Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- usw. Äther

treten diese Molekel-Reihen nebeneinander mit beliebiger Verschiebung in der Längsrichtung. Der Klärpunkt charakterisiert die Stabilität dieser Aneinanderreihung, indem er die Energie mißt, die zu ihrer Auflösung notwendig ist. Die als Maß für die Stärke der kristallin-flüssigen Erscheinungen benutzte Differenz zwischen Schmelzpunkt und Klärpunkt (Existenzbereich) ist leicht dadurch gefälscht, daß verschiedene polymorphe kristalline Strukturen auftreten können. Dadurch kann es vorkommen, daß nur bei der Abkühlung eine trübe Schmelze erhalten wird.

b) Azoäther und Azomethinäther

Die Klärpunkts-Temperaturen der Azoäther und Azomethinäther zeigen untereinander sowie mit den Azoxy-äthern einen vollkommen parallelen Gang, d. h. die Mittelgruppe ist für die Stabilität der pl-Phasen von unwesentlicher Bedeutung; der Gang der Klärpunkte bleibt bei ihrem Austausch erhalten. Es findet nur eine Vertikalverschiebung statt; doch ist die Persistenz-Reihenfolge keine andere als die der Molekulargewichte, und zwar nicht nur qualitativ, sondern weitgehend sogar quantitativ. Der Schritt von Azoxy- zu Azo- bedeutet eine Verminderung um 16 Molekulargewichts-Einheiten, der von Azo- zu Azomethin nur um eine Einheit. So entspricht die Verschiebung der Klärpunkte in den drei Reihen angenähert den Trägheitsdifferenzen der verschiedenen schweren Einzelmolekeln.

3.) Azoxy-benzoesäurediäthylester (bz-Phasen)

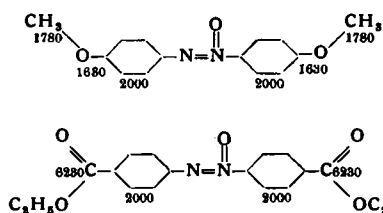
a) Unterschied bz- gegen pl-Phase

Weitere Fortschritte brachte die Darstellung des p,p'-Azoxy-benzoesäure-diäthylesters, Fp 113,5°C, Klärpunkt 120,5°C, durch Vorländer²³⁾. Die Schmelze zeigt die gleiche Trübung wie die Phenoläther, sie ist aber zähflüssiger und zeigt unter dem Polarisations-Mikroskop eine andere Erscheinung: an die Stelle der runden Tropfen treten stäbchenförmige Gebilde.

Vorländer charakterisiert diese kristallin-flüssigen Phasen, nach dem Benzoessäureester als Standard, als bz-Phasen. Die Molekeln mit bz-Phasen besitzen ausge-

²³⁾ D. Vorländer u. F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 320, 122 [1902]. F. Meyer u. K. Dahlem, ebenda 326, 334 [1903].

prägte Anziehungszentren. Das zeigt die Gegenüberstellung der Molekeln des Azoxy-phenoldimethyläthers und des Azoxy-benzoesäure-diäthylesters, wenn man an die einzelnen Atom-Gruppen die Molkohäsions-Inkrementen von Dunkel schreibt:



b) Auftreten von bz- und pl-Phasen bei derselben Substanz

Bei kristallin-flüssigen Substanzen können bei derselben Substanz nacheinander bz- und pl-Phasen auftreten. Die bz-Phase liegt dann stets bei der niedrigeren Temperatur und geht mit einem scharfen Umwandlungspunkt in die pl-Phase über.

Beim Übergang kristallin \rightarrow bz wird das dreidimensionale Kristallgitter zerstört. Es bleibt eine zweidimensionale Ordnung mit Parallelstellung und seitlicher Ausrichtung, aber freier Drehung um die Achsen. Beim Übergang bz \rightarrow pl wird die Nebeneinander-Ordnung überwunden, die Aneinanderreihung aber bleibt bestehen. Die Molekeln sind jetzt in der Längsrichtung verschiebbar. Beim Übergang pl \rightarrow amorph wird auch die Parallelstellung – wenigstens in optischen Dimensionen – zerstört. Wenn die Nebeneinanderreihung nicht eher als die Aneinanderreihung aufgelöst wird, fällt die pl-Phase weg. Es gibt dann einen bz-Klärpunkt. Das ist bei hohen Gliedern der homologen Reihen die Regel.

Auch bz-pl-Umwandlungspunkte oder bz-Klärpunkte sind in Bild 7 miteingezeichnet. Sie zeigen in der für eine Nebeneinander-Ordnung charakteristischen Weise keine Fluktuation, sondern einen monotonen Anstieg mit der Gliederzahl der Flügel-Ketten. Der fallenden Tendenz der pl-Klärpunkte entsprechend kommt es dann zu einer Überschneidung, und dadurch fallen bei hohen Gliedern die pl-Phasen weg.

Auch bei den Alkyl- und den Alkoxy-benzoesäuren verlaufen die pl-Klärpunkte (Bild 8) vollkommen parallel alternierend nach unten, wenn man die Gliederzahl bei den Alkoxy-Verbindungen wieder mit Einschluß des Sauerstoffes zählt. Die bz-pl-Umwandlungspunkte, die nur in der Alkoxy-Reihe beobachtet wurden, steigen wieder monoton an.

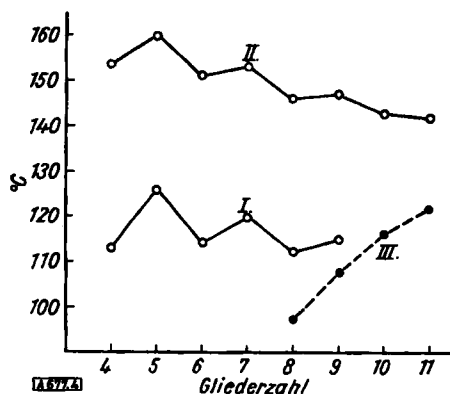


Bild 8

Verlauf der pl- und bz-Punkte in den homologen Reihen der Alkyl- und Alkoxy-benzoesäuren. 4, 5, 6 usw.: Gliederzahl der Seitenketten propoxy- = butyl-. I: *p*-n-Alkyl-benzoesäuren, pl-Punkte. II: *p*-n-Alkoxy-benzoesäuren, pl-Punkte. III: *p*-n-Alkoxy-benzoesäuren, bz-Punkte

Die Azoxy- und Azo-phenoläther zeigen bz-Phasen von der Pentoxy- bzw. Hexoxy-Verbindung an. Im Gegensatz zu den pl-Punkten verlaufen die bz-Punkte bei beiden Äthern aber charakteristisch verschieden mit wachsender Gliederzahl (Bild 7). Für die bz-Punkte ist also offenbar die Mittelgruppe, in der sich die beiden Reihen unterscheiden, von ausschlaggebender Bedeutung.

Ein typisches Beispiel für beide Einflüsse fand Weygand²⁴⁾ in den Nonoxy-benzal-alkylanilinen und den entsprechenden -alkoxyanilinen (Bild 9). Hier ändert der Übergang vom Äthoxyanilin (3') zum Propylanilin (3) die Temperatur des bz-pl-Umwandlungspunktes (wie auch die des tiefer liegenden Umwandlungspunktes polymorpher bz-Modifikationen) überhaupt nicht. Die pl-Phase, die beim Phenetidin einen Klärpunkt von 115 °C aufweist, also noch in einem Temperaturbereich von 31 °C über dem bz-pl-Umwandlungspunkt besteht, fehlt aber beim Propylanilin. Hier ist der Klärpunkt also um mindestens 30 °C, wahrscheinlich aber – der Alterationsamplitude bei diesen niedrigen Gliederzahlen entsprechend – sogar um 65 °C erniedrigt. Ein ähnliches Absinken des Klärpunktes findet sich auch beim Übergang vom Methoxyanilin (Anisidin) (2') zum Äthylanilin (2).

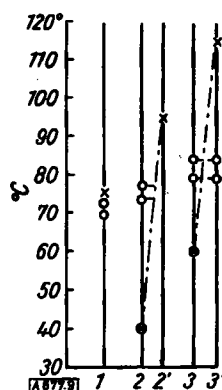


Bild 9

Die Wirkung des Alkoxy-Sauerstoffes auf die bz- und pl-Punkte (nach Weygand)

- 1: $C_6H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$;
- 2: $C_6H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_2-CH_3$;
- 2': $C_6H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-O-CH_3$;
- 3: $C_6H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$;
- 3': $C_6H_5O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-O-CH_2-CH_3$.

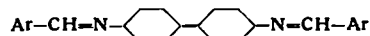
× = Klärpunkte der pl-Formen; o = Klär- bzw. Umwandlungspunkte der bz-Formen. ⊗ = virtuelle Klärpunkte nicht realisierbarer pl-Formen

Die starke Wirkung der Alkoxy-sauerstoffe auf die Persistenz der pl-Phasen geht auch daraus hervor, daß nach Kasi²⁵⁾ das Diäthyl-azoxybenzol im Gegensatz zum Dimethoxy-azoxybenzol (Azoxyanisol) keine kristallinflüssige Phase besitzt.

4. Benzidin-Derivate

a) Aryliden-Derivate des Diphenyldiamins

Gattermann²⁶⁾ stellte die Aryliden-Derivate des Benzidins dar und erbrachte bei ihnen den Nachweis kristallin-flüssiger Phasen. Die Dialkyl- bzw. Alkoxybenzal-phenyldiamine



besitzen folgende charakteristische Temperaturen:

Derivat	Fp °C	Klärpunkt °C
Dimethylbenzal-	196	270
Dimethoxybenzal-	211	339
Diäthoxybenzal-	205	340

²⁴⁾ C. Weygand u. R. Gabler, Naturwissenschaften 27, 28 [1939].

²⁵⁾ W. Kasi, Physik. Z. 36, 869 [1935].

²⁶⁾ L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 347, 352 [1906].

Auch hier wies Wiegand²⁷⁾ nach, daß komplanare Einstellung der Benzolringe Vorbedingung für das Auftreten kristallin-flüssiger Phasen ist. Bei der Substitution aller vier ortho-ständigen Wasserstoff-Atome an der Diphenyl-Bindung durch Methyl oder Chlor verschwinden nämlich die kristallin-flüssigen Eigenschaften, offenbar weil eine

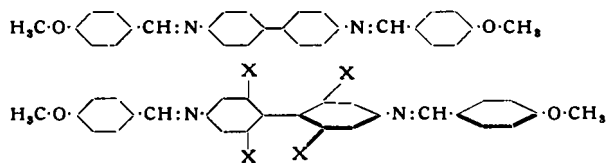


Bild 10

Formeln von Dianisal-benzidin und 2,2'; 4,4'-Derivat

komplanare Einstellung der beiden Benzolringe des Diphenyls aus sterischen Gründen jetzt nicht mehr möglich ist (Bild 10). Tabelle 7 enthält auch die disubstituierten Verbindungen. Sie zeigen im Verhältnis zu der Ausgangssubstanz in meta-Stellung keine Einwirkung auf den Klärpunkt, während er in ortho-Stellung schon etwas erniedrigt wird.

Derivat	Fp °C	Klärpunkt °C
Dianisal-benzidin	253	> 345
2,2'-Dichlor-dianisalbenzidin	216	321
3,3'-Dichlor-dianisalbenzidin	149	> 340
2,2';6,6-Tetrachlor-dianisalbenzidin	219	+
2,2'-Dimethyl-dianisalbenzidin	174	308
3,3'-Dimethyl-dianisalbenzidin	182	353
2,2';6,6-Tetramethyl-dianisalbenzidin	213	+

Tabelle 7

Schmelz- und Klärpunkte isomerer Dianisal-benzidin-Derivate (nach Wiegand 1951)

b) Aryliden-Derivate des Diphenylmethan-diamins

Vorländer²⁸⁾ baute zwischen die beiden Benzolkerne der Benzidine eine aliphatische Kette ein. Das Resultat bestärkte seine Hypothese, nach der ein gestreckter Bau der Molekeln kristallin-flüssige Schmelzen bedingen kann. Der Übergang Benzidin → 4,4'-Diamino-diphenylmethan brachte die kristallin-flüssigen Eigenschaften zum Verschwinden. Sie traten jedoch fast ebenso stark wieder hervor, wenn statt der Methylen-Gruppe in der Mitte der Molekel die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ eingebaut war. Bei ungeradzahigen aliphatischen Zwischenstücken waren auch bei Ersatz der Methylen-Gruppen durch O, S, NH, CO, usw. keine kristallin-flüssigen Phasen auffindbar, bei geradzahigen Zwischenstücken traten sie wieder auf (Tabelle 8).

Vorländer schloß daraus, daß der Winkel am Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel etwa ebenso von 180° abweicht wie am Kohlenstoff. Er sagte daher zu einer Zeit, wo man noch nichts von Dipolmomenten wußte, die geknickte Form der Molekeln des Wassers und des Schwefelwasserstoffs voraus.

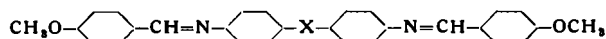
VI. Fluktuation der Klärpunkte und der Eigenschaften der pl-Phasen

Mit der Fluktuation der Klärpunkte kehrt eine typisch kristalline Eigenschaft, wie sie sich in der Fluktuation der Schmelzpunkte ausdrückt, beim Übergang von der kristallin-flüssigen pl-Phase zur normalen Schmelze wieder.

Für die Deutung dieser Eigenschaften wird, wie bei Verbrennungswärme, Schmelzwärme, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw., die mit der Energie der Molekel-Anordnung zusammenhängen, die Art des Anschlusses der Molekel-Enden verantwortlich gemacht. Die endständigen Alkoxy-

²⁷⁾ Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 6b, 240 [1951].

²⁸⁾ D. Vorländer: „Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten“, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1924.



Derivat	X	Fp °C	Kl.-P. °C
	0	259	>350
$-\text{CH}_2-$	1		+
$-\text{O}-$	1		+
$-\text{S}-$	1		+
$-\text{NH}-$	1	239	<239
$-\text{Hg}-$	1	209	285
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	290	320
$-\text{CO}-\text{NH}-$	2	221	>221
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2	235	251
$-\text{CH}_2-\text{O}-$	2	209	298
$-\text{CH}_2-\text{NH}-$	2	187	>300
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2	171	312
$-\text{CO}-\text{O}-$	2	206	>310
$-\text{CH}=\text{CH}-$	2	230	>360
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	4	187	241
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	4	156	270
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	4	209	298
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	5	178	184
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	5	186	192
$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$	6	183	197
$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	6	183	266
$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	8	159	>205

Tabelle 8

Schmelz- und Klärpunkte der Derivate des Methoxybenzal-diphenyl-diamins (nach Vorländer)^{28, 10)}

Ketten müssen daher in den pl-Phasen wesentlich starrer sein, als man sich das bei Flüssigkeiten vorstellt. Den Alkyl-Ketten dagegen fehlt wohl diese Starrheit weitgehend.

Bild 11 zeigt die Änderung in der Kristallstruktur, wie sie sich bei geradzahigen und ungeradzahigen zweibasischen Fettsäuren durch die Wechselwirkung der Carboxyl-Gruppen der aufeinanderfolgenden Molekeln ergibt. Dieser Unterschied ist natürlich an völlige Starrheit der Paraffin-Ketten zwischen den Carboxyl-Gruppen einer Säuremolekel gebunden.

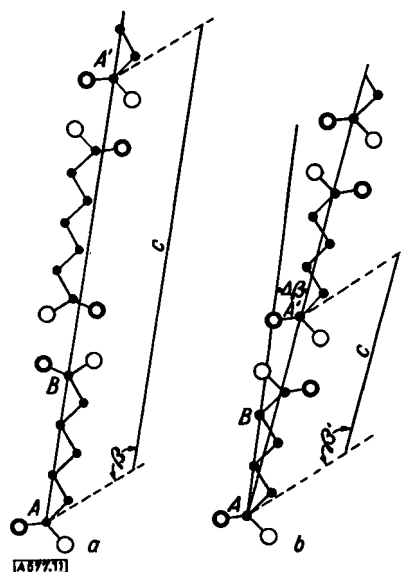


Bild 11

Alternieren des Kristallwinkels β in der Reihe der zweibasischen Fettsäuren (nach Bijvoet). a $n =$ ungerade. Die Elementarperiode in der Kettenrichtung umfaßt zwei Molekeln. Achsenrichtung $AA' =$ Kettenrichtung AB . Kristallwinkel β konstant. b $n =$ gerade. Die Elementarperiode in der Kettenrichtung beträgt eine Molekellänge. Achsenrichtung AA' fällt nicht mit Kettenrichtung AB zusammen. Der Winkel zwischen AA' und AB nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

Wie bei den Klärpunkten findet man auch bei den Eigenschaften der pl-Phasen, z. B. bei ihrer dielektrischen Anisotropie ein Fluktuation. Die dielektrische

Anisotropie wurde in Falle der Azoxy-phenoläther^{29,30)} beobachtet, wenn man ein Magnetfeld parallel und senkrecht zu den Platten des Meßkondensators wirken läßt, in dem sich die kristallin-flüssige Verbindung befindet (Bild 12). Bei der magnetischen Aufrichtung der Molekel-Gruppen senkrecht zu den Kondensatorplatten oder parallel zur Richtung des elektrischen Meßfeldes verkleinert sich die Dielektrizitäts-Konstante bei den Azoxy-äthern. Bei den Azoäthern³¹⁾ tritt dagegen eine Vergrößerung auf. Letzteres entspricht durchaus der in der Längsrichtung größeren Polarisierbarkeit der Molekeln. Die Dipolmomente der Alkoxy-Gruppen stehen im kristallin-flüssigen Zustand wahrscheinlich in trans-Stellung und geben nur durch die Schwankung um diese Stellung ein kleines, senkrecht zur Längsachse stehendes Dipolmoment. Eine freie Drehbarkeit dieser Gruppen tritt entsprechend dem von Kast⁴⁾ nachgewiesenen Sprung der spezifischen Wärme erst am Klärpunkt ein.

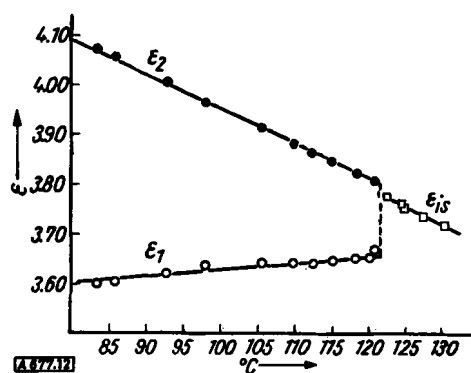


Bild 12
Die Hauptdielektrizitätskonstanten des Azoxy-phenol-amylothers (nach Maier)

Die Azoxyäther besitzen durch die Azoxy-Gruppe ein kräftiges Dipolmoment, das etwa quer zur Molekelachse steht. Die im transversalen Magnetfeld auftretende Verkleinerung der Dielektrizitäts-Konstante (ϵ_1) muß daher als Behinderung der Dipoleinstellung gedeutet werden (Bild 13). Bei paralleler Lage der Molekeln zu den Kondensatorplatten (Meßfeld E_2) können die Dipole durch Drehung um die Molekelachse dem Wechselfeld leicht folgen (ϵ_2). Bei Senkrechtstellung zu den Kondensatorplatten (Meßfeld E_1) aber müßten die Molekeln sich um eine Achse drehen, die senkrecht zur Längsachse steht. Diese Drehung

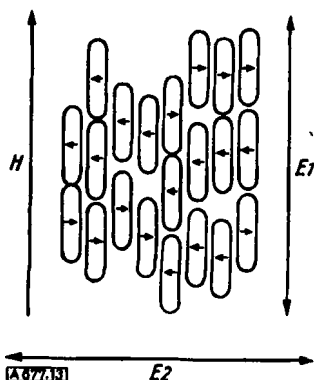


Bild 13
Schema der Molekel-Anordnung eines Azoxy-phenoläthers in einer durch ein Magnetfeld homogen geordneten Schicht (nach Maier). H = Richtung des Magnetfelds, E_1 und E_2 = Richtungen des elektrischen Meßfeldes bei der Messung der DK ϵ_1 und ϵ_2 .

²⁹⁾ W. Kast, Ann. Physik (4) 83, 418 [1927].
³⁰⁾ M. Jezewski, Z. Phys. 51, 159 [1928].

ist durch die Parallel-Ordnung verständlicherweise behindert, und die DK-Verkleinerung muß umso größer sein, je vollkommener die Parallelstellung ist. So reicht die Aussage der dielektrischen Anisotropie durch Einbeziehung der Dipolmomente weiter als die der optischen Anisotropie.

Auch bei der DK-Verkleinerung fand Maier^{31,32)} eine Fluktuation. Sie ist bei geradzahliger Kette (mit Einschluß der Äther-Sauerstoffe) geringer als bei ungeradzahliger Kette (Bild 14). Die Fluktuation ist also die gleiche wie bei den pl-Klärpunkten. Sie überlagert sich einem allgemeinen Anstieg der Anisotropie mit der Gliederzahl der Alkoxy-Ketten.

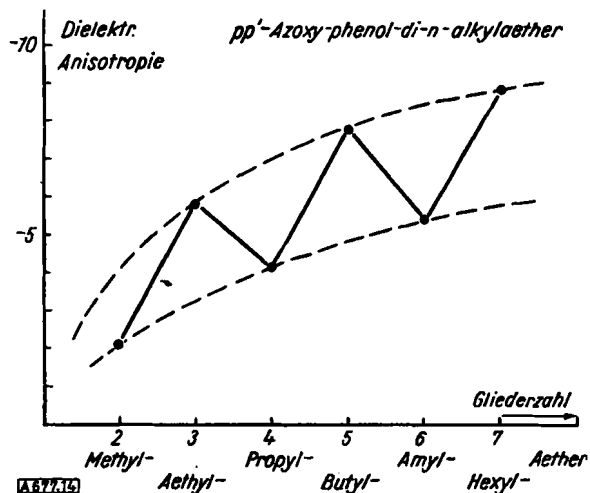


Bild 14
Fluktuation der dielektrischen Anisotropie in der homologen Reihe der Azoxy-phenol-dialkyläther (nach Maier)

Die dielektrische Anisotropie hängt von der Größe des Dipolmomentes und von dem Betrage der Rotationsbehinderung ab. Maier und Baumgartner³³⁾ bewiesen, daß die Dipolmomente aller Glieder der homologen Reihe der Azoxy-phenoläther von der Methoxy- bis zur Heptoxy-Verbindung praktisch übereinstimmen. Daher muß dieser Gang und seine Fluktuation durch die mit der Länge der Kette alternierende, im ganzen aber wachsende Rotationsbehinderung und eine entsprechend alternierend zunehmende Parallelordnung der Molekeln bewirkt werden. Dieses Ergebnis weist wieder auf die starre Form der Paraffin-Ketten und ihre größere Gestrecktheit bei ungeradzahliger Gliederzahl (unter Einrechnung des Äther-Sauerstoffs) hin. Mit wachsender Temperatur muß die Beweglichkeit der Molekeln zunehmen, und tatsächlich wird in Abweichung von den üblichen Verhältnissen eine Zunahme der Hauptdielektrizitäts-Konstante (ϵ_1) in der Richtung der Molekel-Achsen bei erhöhter Temperatur beobachtet.

VII. Konvergenz der pl- und bz-Punkte

Der Verlauf der Umwandlungs- und Klärpunkte kristallin-flüssiger Substanzen in homologen Reihen zeigt noch eine allgemeine Gesetzmäßigkeit.

Während die Schmelzpunkte im allgemeinen nach oben alternieren, verlaufen die pl-Klärpunkts-Reihen absteigend (Bild 15). Sie streben einer Temperatur von etwa 100 °C zu. Diese Temperatur charakterisiert die Lage der pl-Klärpunkte von Ketten, deren Molekeln infolge ihrer Länge weitgehend ähnlich geworden sind. Danach ist zu erwarten, daß Verbindungen, deren Klärpunkte bei niedrigen Gliedern schon bei 100 °C liegen, um eine Horizontale schwanken, und daß Verbindungen mit anfänglich sehr niedrigen

³¹⁾ W. Maier, Z. Naturforsch. 2a, 458 [1947].

³²⁾ W. Maier, G. Barth u. H. E. Wiehl, Z. Elektrochem. 58, 674 [1954].

³³⁾ W. Maier u. G. Baumgartner, Z. Naturforsch. 7a, 172 [1952].

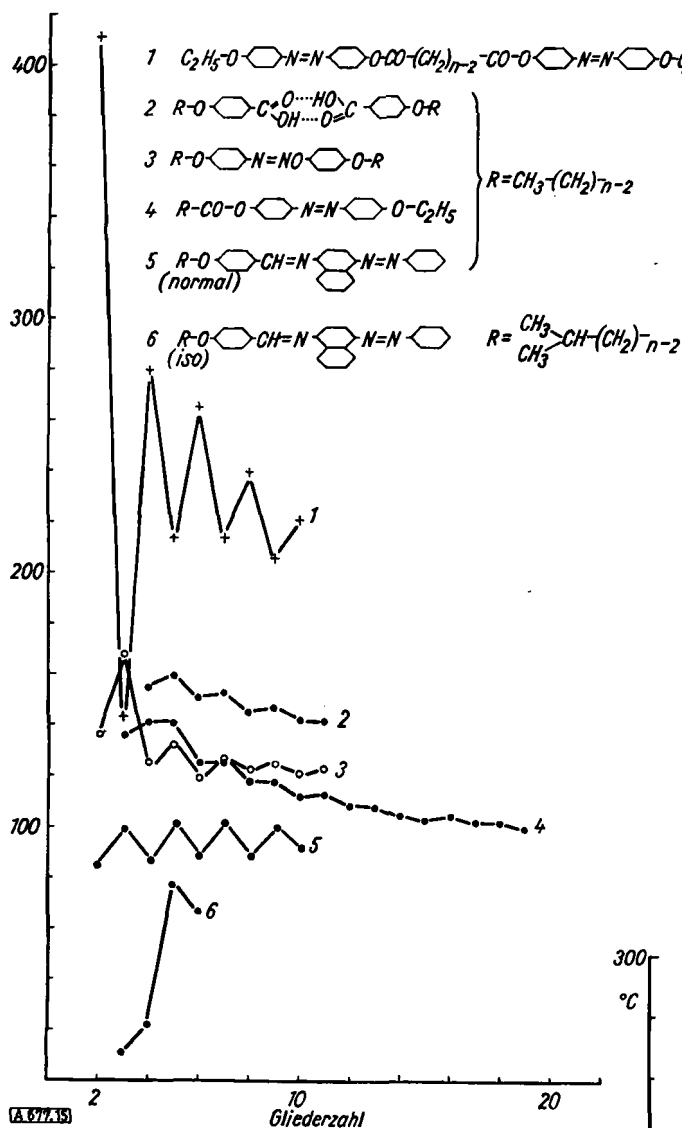


Bild 15

Alternierender und konvergierender Verlauf der pl-Klärpunkte homologer Reihen (nach Weygand)

Klärpunkten um eine aufsteigende Linie alternieren. Solche Reihen fand Weygand³⁴⁾ in den Alkoxybenzal-1-amino-naphthalin-4-azobenzolen. Die Molekeln mit normalen Alkoxy-Ketten entsprechen dem ersten, die mit verzweigten Alkoxy-Ketten dem zweiten Fall. Das bestätigt die Tendenz der Klärpunkte homologer Reihen sich einer Konvergenztemperatur anzunähern.

Die bz-Umwandlungs- bzw. -Klärpunkte zeigen kein Alternieren. Hier ist nicht das Aneinanderreihen der Molekeln, sondern ihr seitliches Nebeneinander maßgebend. Die bz-Punkte steigen bei niedrigen Gliedern meist ziemlich steil an, gehen durch ein Maximum und fallen anschließend langsam ab. Dabei wird wieder ein Konvergenzpunkt in der Gegend von 100–110 °C sichtbar; denn der Abfall ist umso steiler, je höher das Maximum der bz-Temperatur bei niedrigen Gliedern liegt (Bild 16).

³⁴⁾ C. Weygand, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 2, Abschnitt IIIC, Akad. Verlagsges., Leipzig 1941.

Diese Kenntnisse geben, so bemerkt Weygand zu seiner Zusammenstellung, eine direkte Vorstellung von der oft bemerkten Unzugänglichkeit kristallin-flüssiger Formen der Paraffinkohlenwasserstoffe. Sie können, da die Konvergenztemperatur ihrer Schmelzpunkte jedenfalls höher liegt als 100–110 °C, nur im unterkühlten Gebiet liegen und sind deshalb vermutlich dauernd unzugänglich.

Die Ähnlichkeit der Konvergenztemperatur, die bei Kristallen und kristallinen Flüssigkeiten auftritt, bestätigt unsere Auffassung, „daß man es in den letzteren nicht mit zufälligen, etwa verknäuelten Ausbildungen der Paraffinketten zu tun hat, sondern daß diese im kristallin-flüssigen Bereich ihre langgestreckte Gestalt im wesentlichen beibehalten“ (Weygand³⁴⁾).

Darin liegt zugleich die Möglichkeit, aus dem Auftreten kristallin-flüssiger Phasen und ihren Umwandlungs- bzw. Klärpunkts-Temperaturen, die die Tiefe des Energieminimums der ein- oder zweidimensionalen Ordnung messen, Schlüsse auf den Bau der Molekeln zu ziehen, sei es auf das allgemeine lang gestreckte und flächenhafte Bauprinzip, oder auf Einzelheiten der Wechselwirkung der polaren Atom-Gruppen und ihrer Rolle bei der Stabilisierung der langgestreckten Form der Molekeln.

Andererseits sind bei hochpolymeren Festkörpern ebenfalls Zwischenstrukturen gefunden worden, bei denen in paralleler Lage willkürliche Verschiebungen der Ketten in der Längsrichtung oder willkürlich Verdrehungen um diese vorliegen. Sie treten besonders bei schneller Abkühlung auf und können als Einfrierungen mesomorpher Strukturen der Schmelzen gedeutet werden. Auch diese Zwischenstrukturen, die als longitudinal, lateral bzw. steric disorder bezeichnet werden, zeigen typische Zusammenhänge mit dem Molekel- bzw. Kettenbau (s. Anhang).

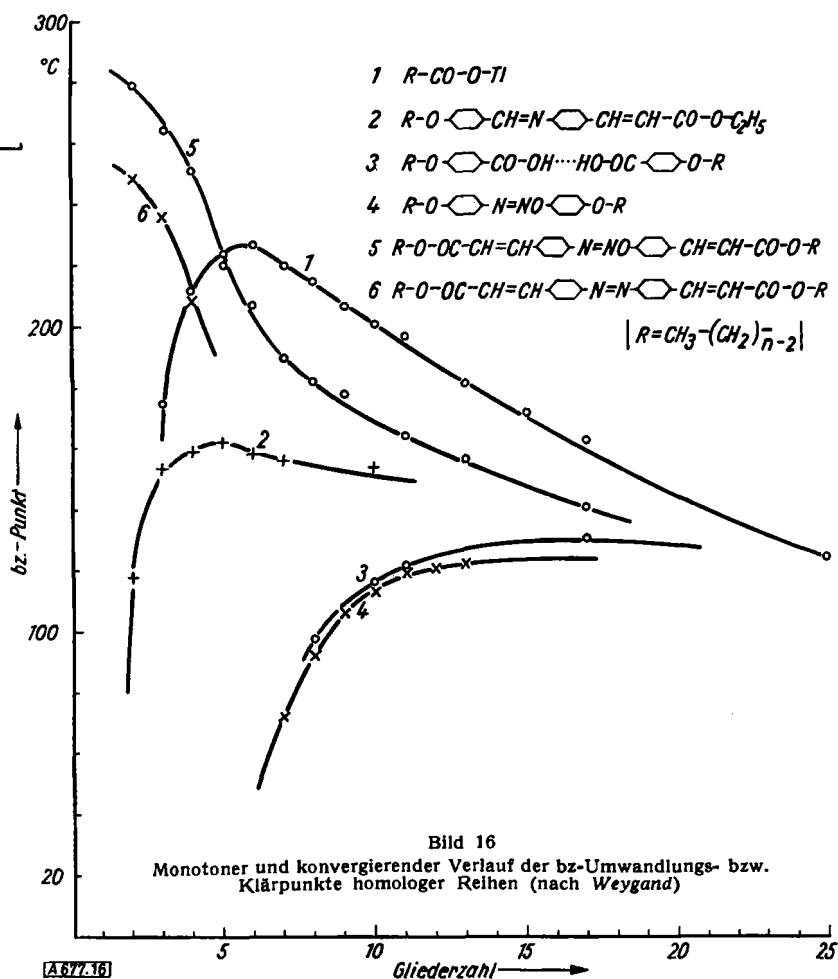


Bild 16

Monotoner und konvergierender Verlauf der bz-Umwandlungs- bzw. Klärpunkte homologer Reihen (nach Weygand)

Anhang: Mesomorphe Strukturen bei hochpolymeren Stoffen.

Bei hochpolymeren Stoffen sind trübe Schmelzen bisher nicht bekannt geworden, obgleich ihre Molekeln mit der Kettenform und den darüber gleichmäßig oder ungleichmäßig verteilten funktionellen Gruppen die Vorbedingungen dafür erfüllen sollten. Andererseits verhindert die Länge der Ketten aber eine durchgehende Parallelisierung, so daß wie im kristallinen so auch im mesomorphen Zustand erwartet werden muß, daß nur ein Teil der Substanz in dieser Ordnung vorliegen könnte, während der andere die glasartig-amorphen Übergangsgebiete zwischen den mesomorphen Ordnungsgebieten ausmachen müßte. Dadurch aber müssen die Gradienten des Brechungsexponenten und damit auch die Erscheinung der Trübung stark geschwächt werden.

Im festen Zustand der Hochpolymeren aber kennt man mesomorphe Ordnungen, die entweder neben kristallinen Bereichen auftreten und dann meist als Kristallstörungen interpretiert werden, aber auch allein neben glasartig-amorphen Gebieten beobachtet werden und dann als eingefrorene mesomorphe Flüssigkeitsstrukturen aufgefaßt werden können.

Solche Kristallstörungen sind schon im festen Zustand niedermolekularer Verbindungen mit kristallin-flüssiger Phase bekannt. So fanden Bernal und Crowfoot³⁵⁾ beim p-Azoxyanisol Schichtlinienstreifen, die dafür sprechen, daß die länglichen Molekeln auch im Kristall eine gewisse Freiheit in der Lage zueinander haben; sie können längs ihrer großen Achsen um einen begrenzten Betrag gleiten. So entsteht eine Elementarzelle, die eine etwas variable Länge hat und damit dazu Anlaß gibt, daß die Schichtlinienreflexe (nicht die Äquatorreflexe) längs der Schichtlinien ausgezogen werden. Dieselbe Erscheinung zeigen gewisse Faserstrukturen wie Asbest und mercerisierte Cellulose.

Auch Polyamide, z. B. 6,6-Nylon, zeigen solche Schichtlinienstreifen. (Die auf gewöhnlichen Aufnahmen sichtbaren Äquatorstreifen verschwinden bei Verwendung monochromatischer Strahlung, die Schichtlinienstreifen dagegen bleiben). Doch interpretierten Bunn und Garner³⁶⁾ diese Erscheinung hier nicht mit einer willkürlichen, sondern mit einer regelmäßigen Verschiebung aufeinanderfolgender Rostebenen gegeneinander, die jedoch gemischt, teils fortschreitend, teils alternierend angenommen wird. Nach Fuller und Baker³⁷⁾ sind aber auch bei wichtigen linearen Polymeren Kristallstörungen im Sinne mesomorpher Strukturen nachgewiesen. Die Verfasser unterscheiden folgende Typen:

a) *Lateral disorder*: Diese Ordnung besteht darin, daß Teile der Kettenmolekeln so, wie die Molekeln in den smektischen oder bz-Phasen, mit entsprechenden Gruppen einander gegenüberstehen, um ihre Achsen aber willkürlich verdreht sind. Sie findet sich bei Ketten einheitlicher Zusammensetzung, wie Polyamide, Cellulose-triester, Polyvinylidenchlorid, Polyäthylen u. a., und zwar im abgeschreckten Zustand. Man kann ihr Auftreten also als Folge der zu geringen Ordnungszeit auffassen, die es nur zu einer Vorstufe der kristallinen Ordnung kommen oder smektische Ordnungsgebiete der Schmelze einfrieren läßt.

Ein besonders typischer Fall, der auch von smektischen Schmelzen her bekannt ist, wurde von Prietzsch³⁸⁾ am 6-Nylon (Perlon) beobachtet. Das Röntgendiagramm des unverstreckten Perlons zeigt bei schroffer Abkühlung außer dem scharfen engen Ring, der auch für smektische Schmelzen charakteristisch ist und der Länge der Kopf an Kopf nebeneinandergestellten Molekeln, hier Grundeinheiten der Kettenmolekeln, entspricht, nicht einen weiten verwaschenen Halo, wie er gewöhnlich auftritt und die schwankenden seitlichen Abstände der Ketten in den smektischen Gebieten verrät, sondern mit überwiegender Intensität einen weiten scharfen Ring wie bei einer hexagonalen Zylinderpackung. Der seitliche Abstand der Ketten entspricht dabei genau der Wasserstoff-Bindung $\langle \text{CO} \cdots \text{HN} \rangle$ doch ist diese Verknüpfung hier regellos über alle Richtungen verteilt (Bild 17a). Erst durch Tempern oder Verstrecken werden diese Bindungen ausgerichtet und die bekannten Rostebenen geschaffen (Bild 17b).

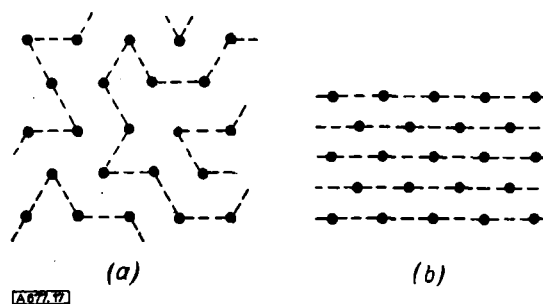


Bild 17
Wasserstoff-Brücken zwischen Polyamid-Ketten. a) im smektisch-hexagonalen Zustand; b) im kristallinen-monoklinen Zustand (nach Prietzsch)

b) *Longitudinal disorder*: Diese reine Parallelordnung mit beliebiger Längsverschiebung der Ketten entspricht dem nematischen Zustand (pl-Phasen). Sie ist charakteristisch für Kopolymere, die Grundeinheiten verschiedener Länge enthalten, so daß äquivalente Kettenabschnitte, wie polare Bindungen, nicht zusammen kommen können. Auch Umkehrung des Richtungssinnes bei benachbarten Ketten kann eine solche Ordnung niedrigster Stufe hervorrufen. Infolge der mangelnden seitlichen Verknüpfung der Ketten haben solche Gebiete eine geringere Festigkeit, einen kleineren Elastizitätsmodul und eine erhöhte Wasseraufnahme, wie es Baker und Fuller³⁹⁾ für 30 lineare Polyamide und Kopolymere nachgewiesen haben.

c) *Steric disorder*: Dieser Zustand tritt bei verzweigten Ketten auf, bei denen die Seitenketten nicht regelmäßig oder nicht häufig genug sind, so daß nur die Kombination der mittleren Ketten- und Seitengruppenlage eine gewisse Ordnung gibt. Hierhin gehören die Cellulosepartialester, ferner Polystyrol, Polyäthylen u. ä. Regelmäßige Verzweigungen wie im Isobutylen dagegen ergeben eine hohe Ordnung im verstreckten Zustand ebenso, wie umgekehrt die Unterdrückung der Verzweigungen beim Polyäthylen nach Ziegler hochgeordnete Polyamid-artige Fasern liefert.

Eingeg. am 17. August 1955 [A 677]

³⁵⁾ J. D. Bernal u. D. Crowfoot, Trans. Faraday Soc. 29, 1032 [1933].

³⁶⁾ C. W. Bunn u. E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. [London] A 189, 29 [1947].

³⁷⁾ C. S. Fuller u. W. O. Baker, J. Amer. chem. Soc. 65, 1120 [1943].

³⁸⁾ A. Prietzsch, unveröffentl. Berichte der Farbenfabriken Bayer 1950.

³⁹⁾ W. O. Baker u. C. S. Fuller, J. Amer. chem. Soc. 64, 2399 [1942].