

- <sup>163</sup>) Amer. P. 2500016 [1948], Canadian Ind. Ltd., Erf. O. C. W. *Allenby*, (Canad. Prior. 1947).  
<sup>164</sup>) Amer. P. 2623023 [1951], Rohm u. Haas, Erf. J. E. *Koroly*.  
<sup>165</sup>) Amer. P. 2444333 [1944], De Trey Frères S. A., Erf. P. *Castan* (Schweiz, Prior. 1943).  
<sup>166</sup>) Amer. P. 2324483 [1942], P. *Castan* (Schweiz, Prior. 1938).  
<sup>167</sup>) Amer. P. 2641589 [1949], Shell Development Co., Erf. E. C. *Shokal*, H. A. *Newey* u. Th. F. *Bradley*.  
<sup>168</sup>) Amer. P. 2643243 [1951], Shell Development Co., Erf. H. *Dannenberg*.  
<sup>169</sup>) Amer. P. 2643239 [1951], Shell Development, Erf. E. C. *Shokal*, W. *Greek*, H. A. *Newey* u. Th. F. *Bradley*.  
<sup>170</sup>) Amer. P. 2640037 [1951], Shell Development, Erf. H. L. *Parry* u. Qu. T. *Wiles*.  
<sup>171</sup>) Amer. P. 2631138 [1951], Shell Development Co., Erf. H. *Dannenberg*.  
<sup>172</sup>) DRP. 676117 [1934] = Amer. P. 2136928 [1935], I.G.-Farbenindustrie, Erf. P. *Schlack*.  
<sup>173</sup>) Amer. P. 2626223 [1951], Westinghouse Electric Co., Erf. F. A. *Sattler*, J. Swiss u. J. G. *Ford*.  
<sup>174</sup>) Amer. P. 2602785 [1950], Shell Development Co., Erf. Qu. T. *Wiles* u. D. W. *Elam*.  
<sup>175</sup>) Amer. P. 2596737 [1950], Shell Development Co., Erf. R. W. H. *Tess*, R. H. *Jakob* u. Th. F. *Bradley*.  
<sup>176</sup>) Amer. P. 2595619 [1949], Shell Development Co., Erf. H. T. *Voorthuis* (Holl. Prior. 1948).  
<sup>177</sup>) Amer. P. 2591539 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. *Greenlee*.  
<sup>178</sup>) Amer. P. 2590059 [1949], Shell Development Co., Erf. De *Loss* u. E. *Winkler*.  
<sup>179</sup>) Amer. P. 2586882 [1947], American Cyanamid Co., Erf. G. R. *Stroh*; Amer. P. 2586770 [1947], American Cyanamid Co., Erf. A. V. *Alm*.  
<sup>180</sup>) Amer. P. 2585506 [1948], Shell Development Co., Erf. E. C. *Shokal*, D. L. E. *Winkler* u. P. A. *Devlin*.  
<sup>181</sup>) Amer. P. 2575440 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. *Bradley*.  
<sup>182</sup>) Amer. P. 2564194 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. *Voorthuis* (Holl. Prior. 1946).  
<sup>183</sup>) Amer. P. 2564195 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. *Voorthuis* (Holl. Prior. 1946).  
<sup>184</sup>) Amer. P. 2559333 [1949], Shell Development Co., Erf. F. M. *Abell*.  
<sup>185</sup>) Amer. P. 2559117 [1950], General Mills, Erf. D. E. *Terry* u. D. H. *Wheeler*.  
<sup>186</sup>) Amer. P. 2558949 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. *Greenlee*.  
<sup>187</sup>) Amer. P. 2555500 [1949], Canadian Ind. Ltd., Erf. F. R. *Moreshouse* u. W. J. *Hornibrook*.  
<sup>188</sup>) Amer. P. 2530383 [1949], Dow Chem. Co., Erf. C. B. *Havens*.  
<sup>189</sup>) Amer. P. 2521912 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. *Greenlee*.  
<sup>190</sup>) Amer. P. 2504518 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. *Greenlee*.  
<sup>191</sup>) Amer. P. 2502145 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. *Greenlee*.  
<sup>192</sup>) DBP-Anm. H 13896 [1952], Henkel u. Cie., Erf. B. *Raeke*, R. *Köhler* u. H. *Pietisch*.  
<sup>193</sup>) Amer. P. 2479480 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. *Dudley*.  
<sup>194</sup>) Amer. P. 2469692 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. *Lundberg* u. J. R. *Dudley*.  
<sup>195</sup>) Amer. P. 2469693 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. *Lundberg*.  
<sup>196</sup>) Amer. P. 2469684 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. *Dudley*.  
<sup>197</sup>) 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*.  
<sup>198</sup>) K. *Thelle* u. P. *Cotolb*, Chimia 9, 104 [1955].  
<sup>199</sup>) V. *Sussman*, Mod. Plastics 32, Nr. 8, 164, 166, 245 [1955].  
<sup>200</sup>) Fr. Zetsche u. Fr. *Aeschlimann*, Helv. chim. Acta 9, 713 [1926].  
<sup>201</sup>) G. *Frank*, Versuche im Wiss. Hauptlabor. der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.  
<sup>202</sup>) F. *Strukov*, Chem. Zbl. 1935 I, 2806; N. *Davis*, I. L. *Everett* u. W. C. J. *Ross*, J. chem. Soc. [London] 1950, 1337; R. F. *Horner*, ebenda 1950, 3690.  
<sup>203</sup>) T. G. *Harris*, G. I. *Frisone* u. H. A. *Neville*, Mod. Plastics 31, Nr. 6, 146, 226 [1954].  
<sup>204</sup>) Furane Plastics (USA), Chem. Engng. News 33, 1470 [1955].  
<sup>205</sup>) R. N. *Sheeler*, Paint Technology 19, Nr. 212, 159 [1955].  
<sup>206</sup>) Belg. P. 534502 [1954], General Electric Corp. (Amer. Prior. 1953).  
<sup>207</sup>) DRP. 576 177 [1930], L. *Blumer*; Frdl. 20, 1161.  
<sup>208</sup>) DBP-Anm. C 4392 [1951], Chem. Werke Albert, Erf. K. *Hultsch* u. J. *Reese*.  
<sup>209</sup>) 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 Moleküle, 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 einschiebt, in dem die Flüssigkeit trübe erscheint und in dünnen Schichten unter dem Polarisationsmikroskop ein eigentliches kristall-optisches Verhalten zeigt.

Der Botaniker F. Reinitzer<sup>1)</sup>, 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, Tamman 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 Moleküle<sup>2)</sup>.

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 beliebig herausgegriffenen Molekel durch ihre Form und ihr Kraftfeld bestimmt sind, ist uns die Vorstellung von Ordnungsgebieten in Flüssigkeiten geläufig. Tatsächlich liegen die Moleküle 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 Moleküle.

<sup>1)</sup> F. Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 [1888].

<sup>2)</sup> O. Lehmann, Z. physik. Chem. 2, 462 [1889]; 5, 427 [1890].

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. Schenck<sup>3)</sup> 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 Umwandlungswärmen<sup>4)</sup> ergaben für Azoxy-anisol 0,46 und für Azoxy-benzoesäure-äthylester 2,50 kcal/Mol.

<sup>3)</sup> R. Schenck, Habilitat.-Schrift Marburg 1897; Monographie „Kristallinische Flüssigkeiten“ W. Engelmann-Verlag, Leipzig 1905.

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

**Vorländer** zeigte, daß kristallin-flüssige Schmelzen mit linearer Form der Molekülen 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.

**Frank<sup>a)</sup>** und **Wirtz<sup>b)</sup>** zeigten, daß bei genügender Anisotropie der Moleküle 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).

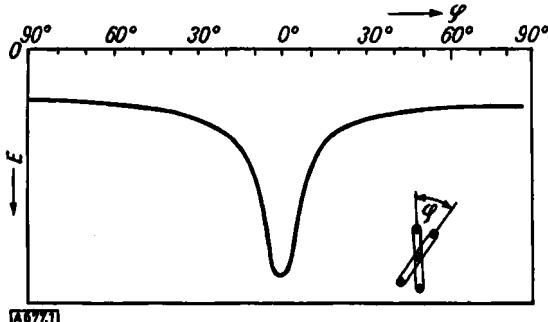


Bild 1

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

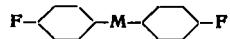
Dabei können zwei Ordnungstypen auftreten, die schon von **Lehmann** und von **Vorländer** unterschieden, später von **Friedel<sup>c)</sup>** präzisiert wurden. Bei einigermaßen gleichmäßig verteilter Anziehung über die Moleköl-Länge tritt bloße Parallel-Stellung ein mit freier Rotation um die Längsachsen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

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

## II. Allgemeine Bauform der Moleküle 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 „smektaisch“ 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 geradzahlige Ketten, doch es gibt auch cyclische Mittelgruppen, wie der Benzolring oder nach **Weygand<sup>d)</sup>** auch der Pyridazin-Ring (Tab. 2).

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

Mittelstück M	Grundmoleköl
<b>Symmetrische Typen</b>	
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Diphenyl
$-\text{CH}=\text{CH}-$	Dibenzyl
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	(trans-)Stilben
$-\text{N}=\text{N}-$	Tolan
$-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$	(trans-)Azobenzol
$-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$	Dibenzolazin
$\begin{array}{c} \text{N} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{O} \cdots \text{HO} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{OH} \cdots \text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{C} \quad \text{C} \\    \quad    \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\   \\ \text{O} \end{array}$	Glyoxyldien-bis-anillin
$p\text{-Diphenyl-benzol}$	$p\text{-Diphenyl-pyridazin}$
$\text{Benzoësäure-Doppelmoleköl}$	
$\text{Dibenzal-cyclopantanon}$	
$\text{Dibenzal-naphtalen-diamin}$	
$\text{Dibenzal-diphenyl-diamin}$	
$\text{Dibenzal-diphenyl-diamin-Derivate}$	
<b>Unsymmetrische Typen</b>	
$-\text{N}=\text{N}-$	Azoxybenzol
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}=\text{N}- \end{array}$	Benzalanilin
$-\text{C}-\text{O}-$	Benzoësäure-phenylester
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}=\text{N}-\text{N}- \end{array}$	Benzal-p-amino-azobenzol
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}=\text{N}-\text{N}- \end{array}$	Benzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol

Tabelle 1  
Moleköl-Typen der kristallin-flüssigen Phasen: Mittelstücke M

glied. Schließlich wies **Weygand<sup>d)</sup>** 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	Klärpkt. °C
Butyl-diphenyl-pyridazin $\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}- \\    \\ \text{C}=\text{C} \\    \\ \text{CH}=\text{CH} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	207	220
Butyl-benzoësäure-Doppelmoleköl $\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{HO} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	99,5	113
2,4-Nonadiensäure-Doppelmoleköl $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\    \\ \text{CH}-\text{C} \\    \\ \text{O} \cdots \text{HO} \\    \\ \text{CH}-\text{C} \\    \\ \text{O} \cdots \text{HO} \\    \\ \text{CH}-\text{CH} \\    \\ \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	23	45

Tabelle 2  
Wirkung verschiedener Ringsysteme auf kristallin-flüssige Eigenschaften

<sup>a)</sup> F. C. Frank, Physik. Z. 39, 530 [1938].

<sup>b)</sup> F. C. Frank u. K. Wirtz, Naturwissenschaften 26, 687 [1938].

<sup>c)</sup> M. G. Friedel, Ann. Physique (9) 18, 274 [1922].

<sup>d)</sup> C. Weygand u. W. Lanzendorf, J. prakt. Chem. 151, 221 [1938].

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht sinkt der Klärpunkt, dessen absolute Temperatur als Maß für die Tiefe des Minimums der potentiellen Energie benachbarter Molekülen 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 Moleküle sind also noch weniger stabil. Sie bieten aber Gelegenheit, bei Temperaturen zwischen 25 und 60 °C mit kristallin-flüssigen Schmelzen zu experimentieren.

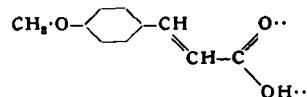
Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Flügelgruppen. Hier ist die Variationsbreite sehr viel geringer als bei den Mittelgruppen.

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

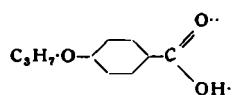
Tabelle 3  
Moleköl-Typen der kristallin-flüssigen Phasen: Flügelgruppen F

### III. Die einfachsten kristallin-flüssigen Verbindungen

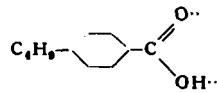
Die einfachste kristallin-flüssig vorkommende Substanz war lange Zeit p-Methoxy-trans-zimtsäure (*Störmer*<sup>10</sup>):



In neuerer Zeit hat *Jones*<sup>11</sup>) gefunden, daß auch die p-Alkoxy-benzoësäuren kristallin-flüssig auftreten. Von der Propoxy-benzoësäure aufwärts finden sich pI-Formen (s. V, 2), von der Heptoxy-Verbindung an treten auch bz-Formen (s. V, 3) hinzu:



*Weygand*<sup>12</sup>) konnte nachweisen, daß von der Butyl-Verbindung an auch die p-n-Alkyl-benzoësäuren kristallin-flüssig auftreten:



*Gray* und *Jones*<sup>13</sup>) beobachteten in der Reihe der n-Alkoxy-naphthoësäuren kristallin-flüssige Phasen, allerdings nur bei dem β-Derivat 6,2. Soweit es den gestreckten Bau der Moleküle betrifft, sollten eigentlich auch die α-Derivate 4,1 und 5,1 kristallin-flüssige Phasen zeigen.

*Wiegand*<sup>14</sup>) 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).

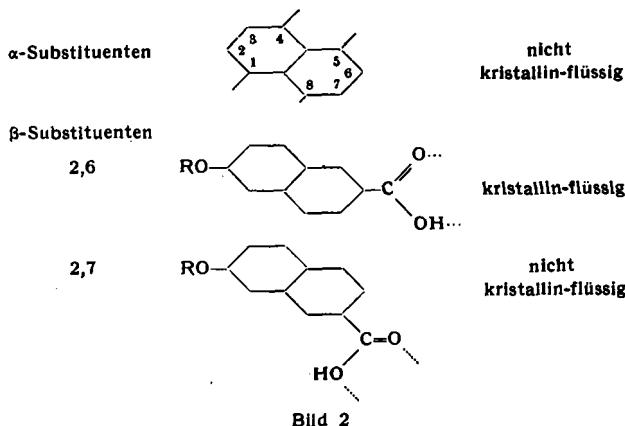
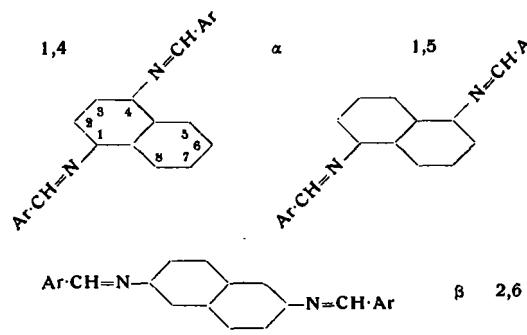


Bild 2  
Formelbilder der Alkoxy-naphthoësäuren

Entsprechend konnte *Wiegand*<sup>14</sup>) 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 Naphthoësäuren). 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 Moleköl

Die große Zahl organischer Verbindungen mit kristallin-flüssigen Schmelzen, deren Umwandlungspunkte bekannt sind<sup>15</sup>), genügt zu Aussagen über die Wechselwirkung der Atom-Gruppen in den Molekülen. Wir betrachten wieder die Klärpunkte als Maß für die Tiefe des Minimums der potentiellen Energie benachbarter Moleküle 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

<sup>10</sup>) R. Störmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 633 [1911].  
<sup>11</sup>) B. Jones, J. chem. Soc. [London] 1929, 2660; 1935, 1874.  
<sup>12</sup>) C. Weygand u. R. Gabler, Z. physik. Chem. Abt. B 46, 270 [1940].  
<sup>13</sup>) G. W. Gray u. B. Jones, J. chem. Soc. [London] 1954, 683.  
<sup>14</sup>) Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 9b, 516 [1954].

<sup>15</sup>) W. Kast in Landolt-Börnstein, Bd. II, Springer Verlag, im Ersch.

der Methoxy-Gruppe mit der unpolaren Phenyl-Gruppe bleibt praktisch ohne Einfluß. Vertauscht man zwei polare Gruppen wie Methoxy- und Cyan- oder Methoxy- und Acetat-Gruppe so treten Klärpunktsänderungen um 10 oder 20 °C auf.

Verbindung	Fp °C	Kl.-Pkt. °C
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-C6H4</chem>	162	177
<chem>C6H4-C6H4-CH=N-C6H4-O-CH3</chem>	186	176
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-CN</chem>	103	113,5
<chem>CN-C6H4-CH=N-C6H4-O-CH3</chem>	115	125
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-O-CO-CH3</chem>	81,5	108
<chem>CH3-CO-O-C6H4-CH=N-C6H4-O-CH3</chem>	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.

Den wechselseitigen Einfluß lokaler Dipole zeigen Untersuchungen über den Einfluß der Mittelgruppe der Benzaldiphenyl-alkyle, -alkylene, -amine usw. bei polaren oder nicht polaren Benzal-Substituenten (Bild 4).

Verbindung	Fp °C	Kl.-Pkt. °C
<chem>CH3-C6H4-CH=N-C6H4-N=N-C6H4-N=CH-C6H4-CH3</chem>	190	285
<chem>CH3-C6H4-N=CH-C6H4-N=N-C6H4-CH=N-C6H4-CH3</chem>	228	>297
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-N=N-C6H4-N=CH-C6H4-O-CH3</chem>	220	>300
<chem>CH3-O-C6H4-N=CH-C6H4-N=N-C6H4-CH=N-C6H4-O-CH3</chem>	257	>340
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-N=N-C6H4-N=CH-C6H4-O-CH3</chem>	185	292
<chem>CH3-O-C6H4-CH=N-C6H4-N=N-C6H4-N=CH-C6H4-O-CH3</chem>	226	>295

Tabelle 5. Vergleich entspr. Derivate der Dibenzalamino-azo(azoxy)-benzole und der Dianilin-azo(azoxy)-benzaldehyde

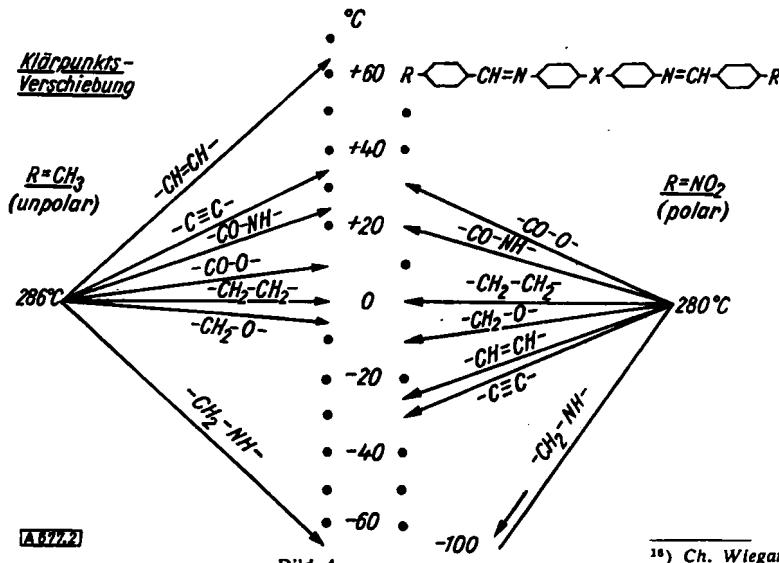


Bild 4  
Diagramme der Klärpunkts-Verschiebung mit der Änderung der Mittelgruppe bei polaren bzw. unpolaren Flügelgruppen

Bei p-Methylbenzal- und p-Nitrobenzal-Verbindungen ist die Reihenfolge der Klärpunkts-Temperaturen bei verschiedenen Mittelgruppen auffallend verschieden. Von der Dibenzyl-Verbindung ausgehend, finden sich die Klärpunkte der Stilben- und Tolan-Verbindung bei Methylbenzal- um 65 bzw. 35 °C erhöht, bei Nitrobenzal- um 25 bzw. 30 °C erniedrigt. Die Methylamin-Verbindung zeigt in beiden Fällen Erniedrigung, 65 bzw. 100 °C.

Beim Dianisal-cyclopentanon (Bild 5), dessen kristallin-flüssiges Auftreten zunächst überraschend ist<sup>16)</sup>, 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-naphthoësäuren (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.

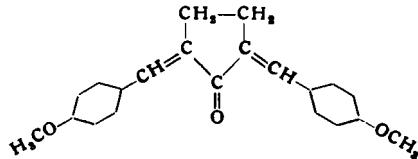


Bild 5. Strukturformel des Dianisal-cyclopentanons

## V. Molekülstruktur und kristallin-flüssige Eigenschaften

### 1.) Cholesterin-Verbindungen

Ein charakteristisches Beispiel für die starke Abhängigkeit der kristallin-flüssigen Erscheinungen vom Molekülbau geben die Cholesterin-Verbindungen. Nach Röntgen-Strukturuntersuchungen<sup>17)</sup> ist die Molekel einigermaßen lang und schmal und zugleich eben gebaut. Der Elementarkörper des Cholesterins hat drei aufeinander senkrecht stehende Achsen mit den Längen a = 10,5; b = 34,1; c = 14,2.

Das Verhältnis von Länge zu Breite beträgt etwa 3:1; nach Wiegand<sup>18)</sup> 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

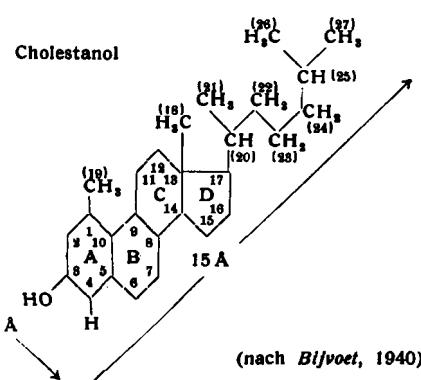


Bild 6  
Strukturformel des Cholestanols

<sup>16)</sup> Ch. Wiegand u. E. Merkel, Z. Naturforsch. 3b, 313 [1948].

<sup>17)</sup> J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer u. C. H. MacGillavry, Röntgenanalyse von Kristallen, Springer Verlag, Berlin 1940.

<sup>18)</sup> 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 Cholestenolen (Cholesterinen) mit der Doppelbindung an der Stelle 5, 6. Auch bei den anderen isomeren Cholestenol-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 Moleküle beim Übergang in einen anderen Aggregatzustand ihren räumlichen Bau ändern können, ist z. B. für das Diphenyl<sup>18)</sup> 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)

Gattermann<sup>20)</sup> 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 Phenoläther als Standardsubstanz als pl-Phasen bezeichnet werden. Nach Friedel<sup>21)</sup> stellen sie nematische Flüssigkeiten vor. Hier wird die Nomenklatur Vorländers benutzt.

### a) Der Gang der Klärpunkte in homologen Reihen (Azoxyäther)

Wiegand<sup>22)</sup> fand bei homologen Reihen der normalketigen 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 Moleküle maßgebend sind, also offenbar eine Aneinanderreihung der Moleküle vorliegt; erst danach<sup>23)</sup>

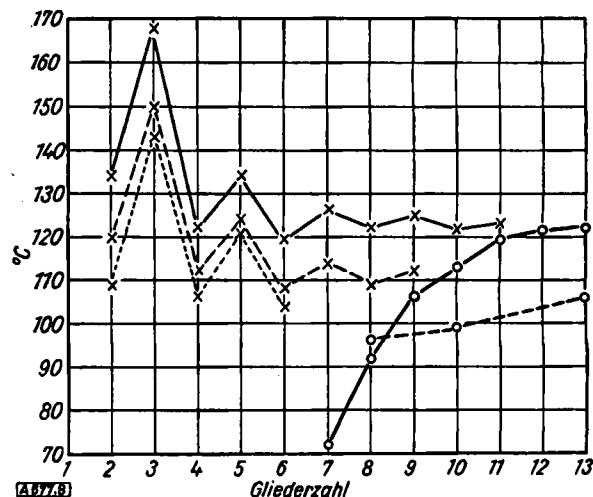


Bild 7  
Klär- und Umwandlungstemperaturen der Azoxy-, Azo- und Azomethinäther (nach Wiegand)

— Azoxy — — Azo — — Azomethin, × × × Pl-Formen, nematisch,  
○ ○ ○ Bz-Formen, smektič, 2,3,4 = Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- usw.  
Äther

treten diese Molekell-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 Azoxyäthern 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 Molekulargewichtseinheiten, der von Azo- zu Azomethin nur um eine Einheit. So entspricht die Verschiebung der Klärpunkte in den drei Reihen angenehrt den Trägheitsdifferenzen der verschiedenen schweren Einzelmolekülen.

## 3.) Azoxy-benzoësäure-diäthylester (bz-Phasen)

### a) Unterschied bz- gegen pl-Phase

Weitere Fortschritte brachte die Darstellung des p,p'-Azoxy-benzoësäure-diäthylesters, Fp 113,5 °C, Klärpunkt 120,5 °C, durch Vorländer<sup>24)</sup>. 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 Benzoësäureester als Standard, als bz-Phasen. Die Moleküle mit bz-Phasen besitzen ausge-

<sup>20)</sup> E. Merkel u. Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948].

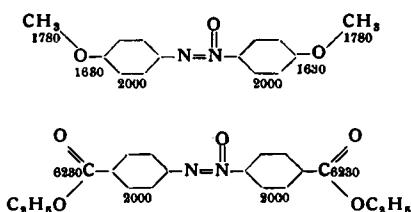
<sup>21)</sup> L. Gattermann u. A. Ritschke, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1738 [1890].

<sup>22)</sup> C. Wiegand u. R. Gabler, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2399 [1938]; J. prakt. Chem. 151, 215 [1938].

<sup>23)</sup> C. Wiegand, Naturwissenschaften 31, 571 [1943].

<sup>24)</sup> 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 Moleküle des Azoxy-phenoldimethyläthers und des Azoxy-benzoësäure-diäthylesters, wenn man an die einzelnen Atom-Gruppen die Molkohäsions-Inkrementen von Dunkel schreibt:



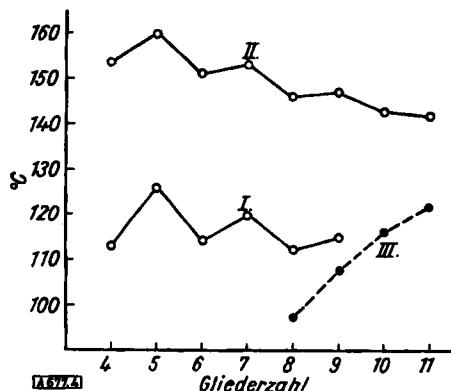
### b) Auftreten von bz- und pl-Phasen bei derselben Substanz

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 Moleküle sind jetzt in der Längsrichtung verschiebbar. Beim Übergang pl  $\rightarrow$  amorph wird auch die Parallelstellung — wenigstens in optischen Dimensionen — zerstört. Wenn die Nebeneinanderreihung aufgelöst wird, fällt die pl-Phase weg. Es gibt dann einen bz-Klärpunkt. Das ist bei hohen Gliederzahlen 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 fallende Tendenz der pl-Klärpunkte entsprechend kommt es dann zu einer Überschneidung, und dadurch fallen bei hohen Gliederzahlen die pl-Phasen weg.

Auch bei den Alkyl- und den Alkoxy-benzoësäuren 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.



Verlauf der pl- und bz-Punkte in den homologen Reihen der Alkyl- und Alkoxy-benzoësäuren. 4, 5, 6 usw.: Gliederzahl der Seitenketten propoxy- = butyl-. I: p-n-Alkyl-benzoësäuren, pl-Punkte. II: p-n-Alkoxy-benzoësäuren, pl-Punkte. III: p-n-Alkoxy-benzoësäuren, 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 Weygand<sup>24)</sup> 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 Alternationsamplitude 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).

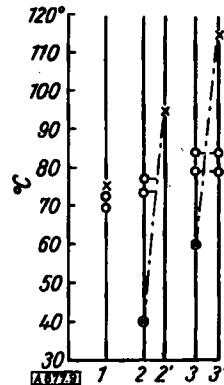


Bild 9

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

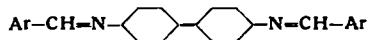
$\times$  = Klärpunkte der pl-Formen;  $\circ$  = Klär- bzw. Umwandlungspunkte der bz-Formen.  $\otimes$  = virtuelle Klärpunkte nicht realisierbarer pl-Formen

Die starke Wirkung der Alkoxsauerstoffe auf die Persistenz der pl-Phasen geht auch daraus hervor, daß nach Kast<sup>25)</sup> das Diäthyl-azoxybenzol im Gegensatz zum Dimethoxy-azoxybenzol (Azoxyanisol) keine kristallinflüssige Phase besitzt.

### 4. Benzidin-Derivate

#### a) Arylidien-Derivate des Diphenyldiamins

Gattermann<sup>26)</sup> stellte die Arylidien-Derivate des Benzidins dar und erbrachte bei ihnen den Nachweis kristallin-flüssiger Phasen. Die Dialkyl- bzw. Alkoxybenzal-phenylen diamine



besitzen folgende charakteristische Temperaturen:

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

<sup>24)</sup> C. Weygand u. R. Gabler, Naturwissenschaften 27, 28 [1939].

<sup>25)</sup> W. Kast, Physik. Z. 36, 889 [1935].

<sup>26)</sup> L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 347, 352 [1906].

Auch hier wies Wiegand<sup>27)</sup> 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

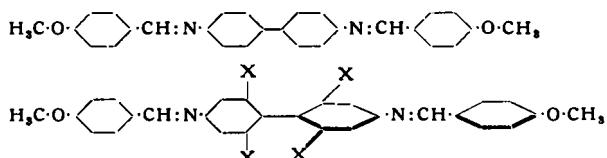


Bild 10

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) Arylidene-Derivate des Diphenylmethan-diamins

Vorländer<sup>28)</sup> baute zwischen die beiden Benzolkerne der Benzidine eine aliphatische Kette ein. Das Resultat verstärkte seine Hypothese, nach der ein gestreckter Bau der Moleküle 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 Moleköl die Gruppe —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— eingebaut war. Bei ungeradzahligen aliphatischen Zwischenstücken waren auch bei Ersatz der Methylen-Gruppen durch O, S, NH, CO, usw. keine kristallin-flüssigen Phasen auffindbar, bei geradzahligen 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 Moleküle des Wassers und des Schwefelwasserstoffs voraus.

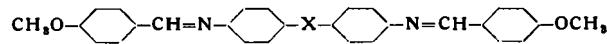
## VI. Fluktuation der Klärpunkte und der Eigenschaften der pl-Phasen

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 Moleköl-Anordnung zusammenhängen, die Art des Anschlusses der Moleköl-Enden verantwortlich gemacht. Die endständigen Alkoxy-

<sup>27)</sup> Ch. Wiegand, Z. Naturforsch. 6b, 240 [1951].

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



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

Tabelle 8

Schmelz- und Klärpunkte der Derivate des Methoxybenzal-diphenyl-diamins (nach Vorländer)<sup>28, 10)</sup>

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 geradzahligen und ungeradzahligen zweibasischen Fettsäuren durch die Wechselwirkung der Carboxyl-Gruppen der aufeinanderfolgenden Molekülen ergibt. Dieser Unterschied ist natürlich an völlige Starrheit der Paraffin-Ketten zwischen den Carboxyl-Gruppen einer Säuremoleköl gebunden.

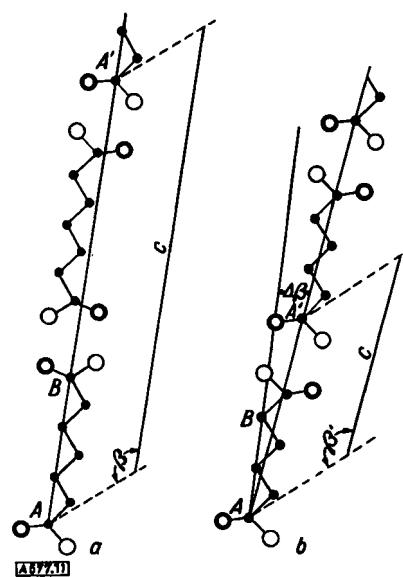


Bild 11

Alternieren des Kristallwinkels β in der Reihe der zweibasischen Fettsäuren (nach Bijvoet). a = ungerade. Die Elementarperiode in der Kettenrichtung umfaßt zwei Moleküle. Achsenrichtung AA' = Kettenrichtung AB. Kristallwinkel β konstant. b = 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 eine Fluktuation. Die dielektrische

Anisotropie wurde in Falle der Azoxy-phenoläther<sup>29,30)</sup> 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 Azoäthern<sup>31)</sup> tritt dagegen eine Vergrößerung auf. Letzteres entspricht durchaus der in der Längsrichtung größeren Polarisierbarkeit der Moleküle. 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 Kast<sup>4)</sup> nachgewiesenen Sprung der spezifischen Wärme erst am Klärpunkt ein.

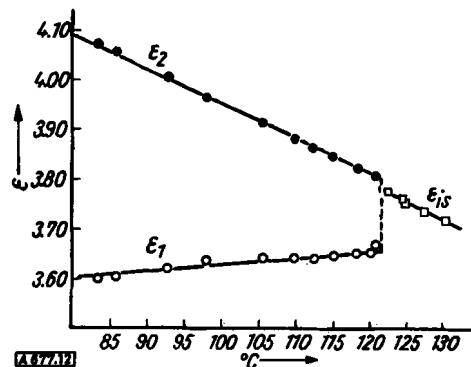


Bild 12  
Die Hauptdielektrizitätskonstanten des Azoxy-phenol-amyläthers  
(nach Maier)

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 ( $\epsilon_2$ ) muß daher als Behinderung der Dipoleinstellung gedeutet werden (Bild 13). Bei paralleler Lage der Moleküle zu den Kondensatorplatten (Meßfeld  $E_2$ ) können die Dipole durch Drehung um die Molekelachse dem Wechselfeld leicht folgen ( $\epsilon_2$ ). Bei Senkrechtstellung zu den Kondensatorplatten (Meßfeld  $E_1$ ) aber müßten die Moleküle sich um eine Achse drehen, die senkrecht zur Längsachse steht. Diese Drehung

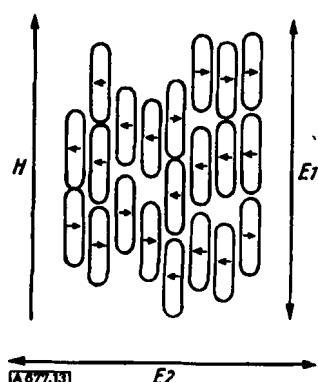


Bild 13

Schematische Darstellung 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  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ .

<sup>29)</sup> W. Kast, Ann. Physik (4) 83, 418 [1927].  
<sup>30)</sup> 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<sup>31, 32)</sup> 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.

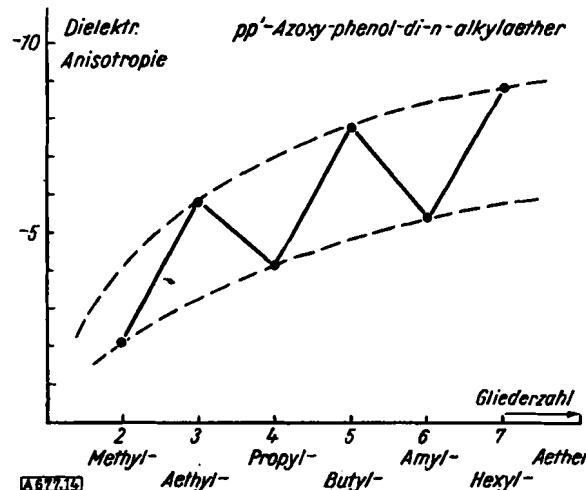


Bild 14  
Fluktuation der dielektrischen Anisotropie in der homologen Reihe der Azoxy-phenol-dialkyläther (nach Maier)

Die dielektrische Anisotropie hängt von der Größe des Dipolmomentes und von dem Betrage der Rotationsbehinderung ab. Maier und Baumgartner<sup>33)</sup> 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 Rotations-Behinderung und eine entsprechend alternierend zunehmende Parallelordnung der Moleküle 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 Moleküle zunehmen, und tatsächlich wird in Abweichung von den üblichen Verhältnissen eine Zunahme der Hauptdielektrizitäts-Konstante ( $\epsilon_1$ ) 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 Moleküle 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

<sup>31)</sup> W. Maier, Z. Naturforsch. 2a, 458 [1947].

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

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

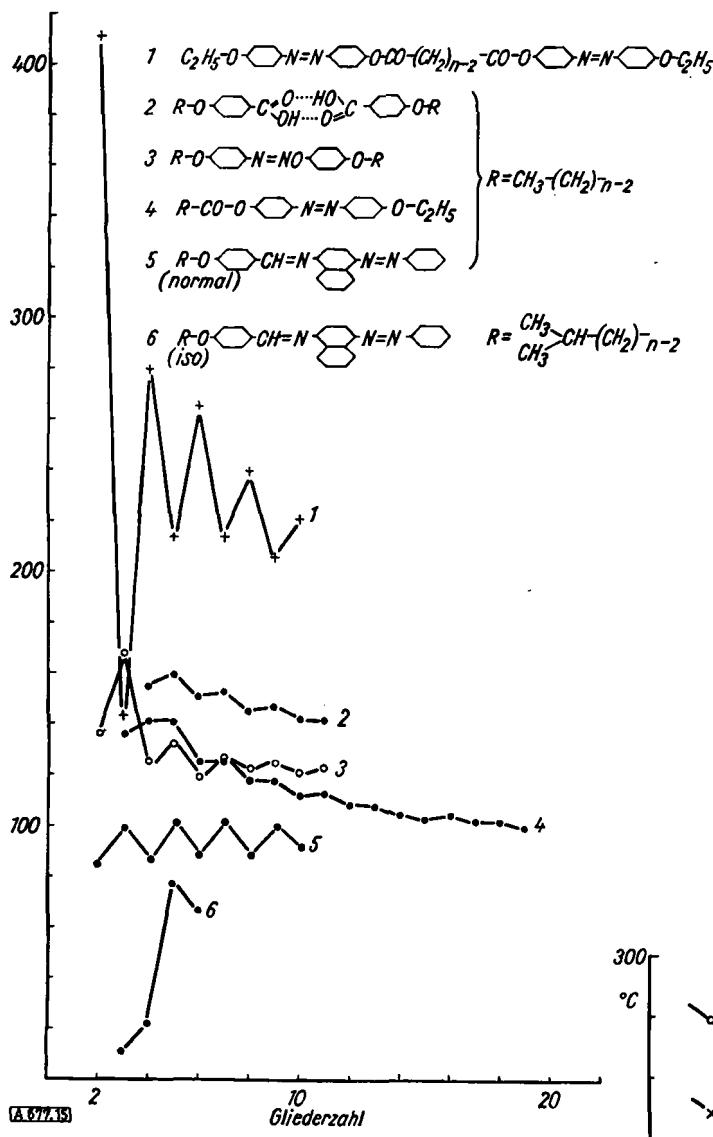


Bild 15  
Alternierender und konvergierender Verlauf der Klärpunkte homologer Reihen (nach Weygand)

Klärpunkten um eine aufsteigende Linie alternieren. Solche Reihen fand Weygand<sup>34)</sup> in den Alkoxybenzal-1-amino-naphthalin-4-azobenzolen. Die Moleküle 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 Moleküle, 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).

Diese Kenntnisse geben, so bemerkte 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“ (Weygand<sup>34)</sup>).

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 Moleküle 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 Moleküle.

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 Molekель- bzw. Kettenbau (s. Anhang).

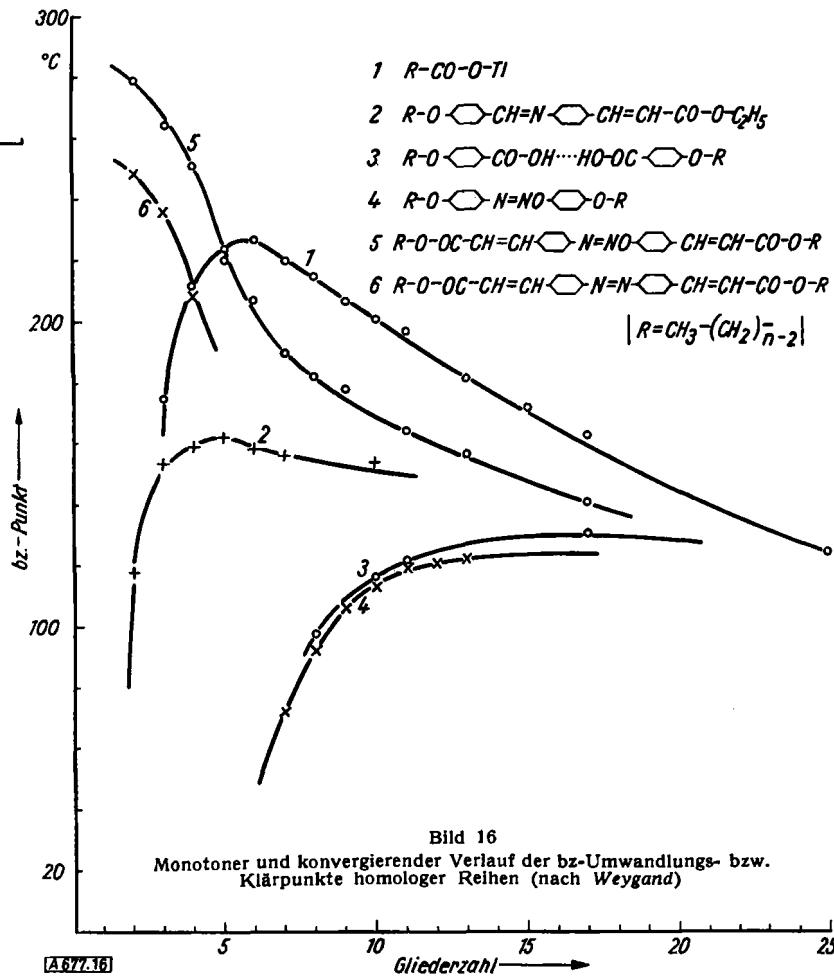


Bild 16  
Monotoner und konvergierender Verlauf der bz-Umwandlungs- bzw. Klärpunkte homologer Reihen (nach Weygand)

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

## Anhang: Mesomorphe Strukturen bei hochpolymeren Stoffen.

Bei hochpolymeren Stoffen sind trübe Schmelzen bisher nicht bekannt geworden, obgleich ihre Moleküle mit der Kettenform und den darüber gleichmäßig oder ungleichmäßig verteilten funktionellen Gruppen die Voraussetzungen 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 Crowfoot<sup>35)</sup> beim p-Azoxyanisol Schichtlinienstreifen, die dafür sprechen, daß die länglichen Moleküle 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 Garner<sup>36)</sup> 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 Baker<sup>37)</sup> 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 Kettenmoleküle so, wie die Moleküle 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.

<sup>35)</sup> J. D. Bernal u. D. Crowfoot, Trans. Faraday Soc. 29, 1032 [1933].  
<sup>36)</sup> C. W. Bunn u. E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. [London] A 189, 29 [1947].

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

Ein besonders typischer Fall, der auch von smektischen Schmelzen her bekannt ist, wurde von Prietzschk<sup>38)</sup> 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 nebeneinander gestellten Molekülen, hier Grundeinheiten der Kettenmoleküle, entspricht, nicht einen weiten verwäschten 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).

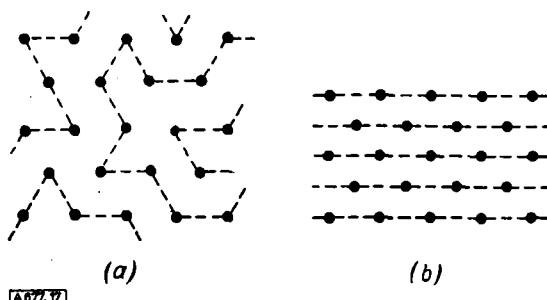


Bild 17  
Wasserstoff-Brücken zwischen Polyamid-Ketten. a) im smektisch-hexagonalen Zustand; b) im kristallinen-monoklinen Zustand (nach Prietzschk)

b) *Longitudinal disorder*: Diese reine Parallelordnung mit beliebiger Längsverschiebung der Ketten entspricht dem nematischen Zustand (pl-Phasen). Sie ist charakteristisch für Kopolymeren, 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 Fuller<sup>39)</sup> für 30 lineare Polyamide und Kopolymeren 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. Hierin gehören die Cellulosepartialester, ferner Polystyrol, Polyäthylen u. ä. Regelmäßige Verzweigungen wie im Isobutylethen 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]

<sup>38)</sup> A. Prietzschk, unveröffentl. Berichte der Farbenfabriken Bayer 1950.

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