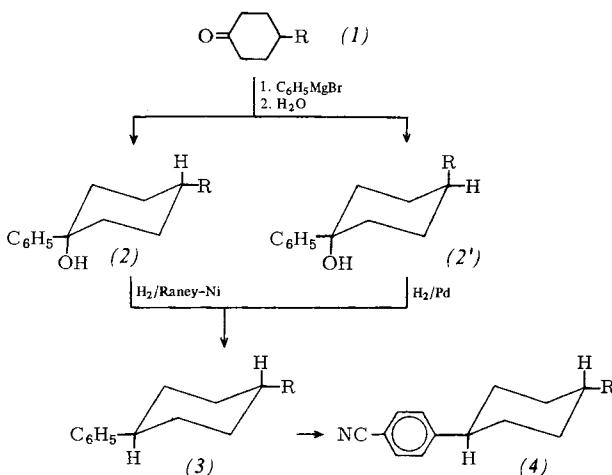


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Substituierte Phenylcyclohexane – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen

Von Rudolf Eidenschink, Dietrich Erdmann, Joachim Krause und Ludwig Pohl^[*]

Wir haben gefunden, daß die 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-benzonitrile (4) nematische Phasen haben, deren Klärpunkte höher liegen und deren Temperaturintervalle breiter sind als die der technisch bedeutenden 4'-Alkylbiphenyl-4-carbonitrile^[1]. Das bedeutet, daß der Einfluß einer sterisch bedingten Nahordnung auf die Stabilität nematischer Phasen^[2] weit größer sein muß als bisher angenommen wurde.



Die Verbindungen (4a) bis (4e) (Tabelle 1) erhält man wie folgt: Die bei der Umsetzung von 4-Alkylcyclohexanon (1) mit Phenylmagnesiumbromid in Diethylether in etwa gleichen Mengen gebildeten cis/trans-isomeren 4-Alkyl-1-phenyl-

cyclohexanole (2) und (2') werden an einer mit Kieselgel 60 (Merck) gefüllten Säule getrennt. Als Lösungsmittel dient Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C), der einen bis 15 Vol.-% steigenden Anteil an Diethylether enthält. Man hydriert (2) unter Retention mit Raney-Nickel in Ethanol und (2') unter Inversion mit Palladium-Aktivkohle (10 % Pd) in Ethanol. In das gemeinsame Produkt (3) wird auf bekannte Weise (Acetylierung nach Friedel-Crafts, Haloformreaktion zur Carbonsäure, Überführung in das Amid und Dehydratisierung mit POCl₃) die Nitrilgruppe eingeführt.

Die Strukturen der Produkte (4a) bis (4e) entsprechen den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den IR- und ¹³C-NMR-Spektren. Da die Bildung einer nematischen Phase eine langgestreckte Molekülförm voraussetzt^[3], dürften die Verbindungen (4) in der äquatorialen trans-Form vorliegen.

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (4).

R	Ausb. [a] [%]	Fp [°C]	Klärpunkt [°C]
(4a)	n-C ₃ H ₇	36	46
(4b)	n-C ₄ H ₉	30	41
(4c)	n-C ₅ H ₁₁	42	55
(4d)	n-C ₆ H ₁₃	25	42
(4e)	n-C ₇ H ₁₅	38	59 [b]

[a] Bezogen auf eingesetztes (1).

[b] (4e) hat einen smekatisch-nematischen Übergang bei 17°C.

Die Verbindungen (4) haben Viskositäten von ca. 20 cP bei 20°C. Diese niedrigen Werte sind vorteilhaft für die Anwendung in elektrooptischen Systemen. Die Absorptionsmaxima bei 235 nm dürfen eutektische Mischungen auch als Lösungsmittel bei Untersuchungen anisotroper Moleküleigenschaften interessant machen. Die optische Anisotropie liegt zwischen 0.12 und 0.13, die DK-Anisotropie bei +10.

Eingegangen am 19. November 1976 [Z 608]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 40649-36-3 / (1b): 61203-82-5 / (1c): 61203-83-6 / (1d): 5441-57-6 / (1e): 16618-75-0 / (2a): 61203-84-7 / (2b): 61203-85-8 / (2c): 61203-86-9 / (2d): 61203-87-0 / (2e): 61203-88-1 / (2'a): 61203-89-2 / (2'b): 61203-90-5 / (2c): 61203-91-6 / (2'd): 61203-92-7 / (2'e): 61203-93-8 / (3a): 61203-94-9 / (3b): 61203-95-0 / (3c): 61203-96-1 / (3d): 61203-97-2 / (3e): 61203-98-3 / (4a): 61203-99-4 / (4b): 61204-00-0 / (4c): 61204-01-1 / (4d): 61204-02-2 / (4e): 61204-03-3 / Phenylbromid: 108-86-1.

[1] G. Gray, H. J. Harrison u. J. A. Nash, Electron. Lett. 9, 130 (1973).

[2] W. Maier u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a, 287 (1960).

[3] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Angew. Chem. 85, 706 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 617 (1973).

Bestimmung der Konfiguration von Olefinen, Diolen und Epoxiden; quantitative Analyse von Mischungen ihrer Stereoisomere

Von Alain Krief, László Hevesi, János B. Nagy und Eric G. Derouane^[*]

Wir berichten über eine neue, von uns an vielen Beispielen^[1] geprüfte Methode zur Bestimmung der Konfiguration von

[*] Dr. R. Eidenschink [+], Dr. D. Erdmann, Dr. J. Krause, Dr. L. Pohl
Zentrallaboratorium Industriechemikalien und Analytisches Zentrallaboratorium
E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt

[+] Korrespondenzautor.

[+] Prof. Dr. A. Krief [+], Prof. Dr. L. Hevesi, Dr. J. B. Nagy, Prof. Dr.
E. G. Derouane
Facultés Universitaires de Namur
Département de Chimie
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.