

Flüssigkristalline 4-Bicyclohexylcarbonitrile mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften

Von Rudolf Eidenschink*, Günther Haas, Michael Römer und Bernhard S. Scheuble

Flüssigkristalline 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile^[1] und 4'-Alkyl-4-bicyclohexylcarbonitrile^[2] haben große Bedeutung in der Display-Technik gewonnen. Wir haben nun gefunden, daß auch 4 α ,4' α -Dialkyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile^[3] 2 überraschend hohe Übergangstemperaturen vom nematischen zum isotropen Zustand (T_{NI}) aufweisen (Tabelle 1). Zur Synthese von 2 wurden die Verbindungen 1 in Abwandlung einer beschriebenen Alkylierungsmethode bei -50°C in Tetrahydrofuran mit Lithiumdiisopropylamid und einem Alkylbromid in den angegebenen Molverhältnissen^[3] umgesetzt. Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie - Kieselgel 60 (Merck), Toluol - und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70%. Die Strukturen sind durch Elementaranalysen, Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren^[4] gesichert.

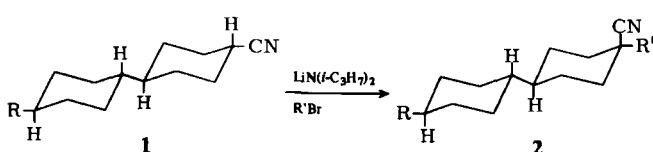


Tabelle 1. Übergangstemperaturen einiger 4 α ,4' α -Di-*n*-alkyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile 2. K = kristalline, S = smektische, N = nematische, I = isotrope Phasen.

| 2 | R | R' | T_{KS} [°C] | T_{SN} [°C] | T_{NI} [°C] |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| a | C_3H_7 | C_3H_7 | 32 | | (17) |
| b | C_3H_7 | C_5H_{11} | 40 | | 49 |
| c | C_3H_7 | C_7H_{15} | 22 | (16) | 56 |
| d | C_4H_9 | C_4H_9 | 9 | 30 | 38 |
| e | C_5H_{11} | C_5H_{11} | 24 | (24) | 66 |
| f | C_7H_{15} | C_3H_7 | 38 | 39 | 49 |

Das flüssigkristalline, insbesondere nematische Verhalten der Verbindungen 2 mit *axialen* CN-Gruppen war nicht voraussagbar nach einem Modell^[5], das - fußend auf den von der Theorie der Flüssigkeiten her bekannten intermolekularen Wechselwirkungen^[6] - eine Assoziation zu langgestreckten Molekülpaaaren über antiparallel ausgerichtete *äquatoriale* CN-Gruppen als Erklärung für die hohen T_{NI} -Werte der Verbindungen 1 nahelegt. Die vorliegenden Befunde erfordern ebenfalls eine Überarbeitung von Ansätzen zur Korrelation von chemischer Struktur und T_{NI} ^[7]. Wie bei 1^[2] treten auch bei 2 smektische Phasen auf (Tabelle 1), allerdings bei vergleichsweise tiefen Temperaturen.

Offenbar ist die axiale CN-Gruppe in 2 durch die H-Atome in 2- und 6- sowie die geminale Alkyl-Gruppe gut abgeschirmt. Da die Anisotropie der Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon$)^[8] bei 20°C zwischen -8 und -10 liegt (bei 1 mit *äquatorialer* CN-Gruppe beträgt $\Delta\epsilon +4$ bis $+5$), kann geschlossen werden, daß die Konformation von 2 mit axialer CN-Gruppe deutlich bevorzugt ist. Messungen der (C,H)-Kopplungskonstanten^[4] bestätigen diese Annahme. Die Verbindungen 2 dürften wegen ihrer $\Delta\epsilon$ -Werte, ihrer Stabilität und ihrer geringen optischen Anisotropie (Doppelbrechung $\Delta n \approx 0.03$) besonders interessant für elektro-

optische Displays sein, die auf der Ausrichtung von dichroitischen Farbstoffen in flüssigkristallinen Matrices beruhen^[9].

Eingegangen am 4. Juli,
in veränderter Fassung am 22. September 1983 [Z 446]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 100.
- [2] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 133.
- [3] H. O. House, T. M. Bare, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 943.
- [4] K. G. R. Pachler, noch unveröffentlicht.
- [5] W. H. de Jeu, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 309 (1983) 217.
- [6] Die Übertragung dieser Wechselwirkungen auf den flüssigkristallinen Zustand ist dargestellt bei: W. J. Baran, A. Les, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 54 (1979) 273.
- [7] R. Eidenschink, *Kontakte* 1980, Nr. 3, S. 12.
- [8] Die Werte wurden aus unterkühlten Schmelzen oder aus Mischungen mit der nematischen Phase ZLI 2575 (E. Merck) ermittelt.
- [9] T. J. Scheffer, *J. Appl. Phys.* 53 (1981) 257.

Aliphatische Polyether, Grundbausteine von natürlichen Huminstoffen: Nachweis durch Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie**

Von Ernst Bayer*, Klaus Albert, Wolf Bergmann, Kuno Jahns, Wolfram Eisener und Hans-Konrad Peters

Obwohl etwa 60×10^{11} t organisch gebundener Kohlenstoff als Huminstoffe vorliegen^[1,2], gibt die Struktur dieser Naturstoffe noch immer Rätsel auf. Obligate Elemente der Huminstoffe sind C, H und O. Der hohe Sauerstoffgehalt, der je nach Alter der Huminstoffe zu einem C:O-Verhältnis zwischen 1.6 bei rezenten Huminstoffen aus Gewässern und bis zu 2.5 bei den ältesten Huminsäuren (Braunkohle) führt, kann mit den bisherigen Strukturvorschlägen nicht erklärt werden; man nimmt an, daß Huminstoffe überwiegend von Arenen abgeleitete Strukturelemente enthalten^[3]. Da Huminstoffe oft schwerlöslich sind und Extraktionsprozesse mit Lauge die Huminsäuren verändern können, müssen zerstörungsfreie Methoden zur Strukturbestimmung herangezogen werden. Die „Cross Polarization-Magic Angle Spinning“ (CP-MAS)- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[4] ermöglicht neuerdings bei Festkörpern eine genaue Zuordnung von Strukturelementen.

Wir fanden nun, daß die Lage der Hauptsignale in den Lösungs- und Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren gleich ist (Abb. 1)^[5]. Dieser Befund ermöglicht sicherere Aussagen über die Struktur von Huminstoffen im Festzustand. Im Gegensatz zu bisherigen Struktuvorstellungen treten sowohl im Lösungs- als auch im Festkörperspektrum im Arenbereich ($\delta = 120$ –160) nur sehr schwache Signale auf. Hingegen werden sehr intensive Signale gesättigter Kohlenwasserstoffketten ($\delta = 10$ –40) beobachtet. Bei den Huminstoffen aus Abwasser sind damit nicht aromatische, sondern aliphatische Strukturen am Grundgerüst dominierend beteiligt. Für sauerstoffhaltige Gruppen treten intensive Signale bei $\delta = 70$ auf; sie können dem Strukturelement $-\text{CHR}-\text{O}-\text{CHR}-$ zugeordnet werden. Daneben finden sich in untergeordneterem Maß Signale für Ester- oder Carboxygruppen ($\delta = 175$) und für Acetale ($\delta = 100$).

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. K. Albert, Dr. W. Bergmann, Dr. K. Jahns, Dr. W. Eisener, Dipl.-Chem. H. K. Peters
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Wir danken Dr. D. Müller, Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten, für NMR-Spektren.

[*] Dr. R. Eidenschink, Dr. G. Haas, Dr. M. Römer, Dr. B. S. Scheuble
E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt