

Flüssigkristalline 4-Bicyclohexylcarbonitrile mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften

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

Flüssigkristalline 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile $1^{[1]}$ und 4'-Alkyl-4-bicyclohexylcarbonitrile $1^{[2]}$ 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 **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.

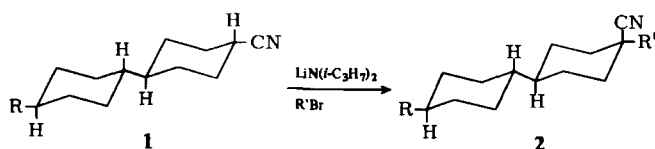


Tabelle 1. Übergangstemperaturen einiger 4 α ,4' α -Di-*n*-alkyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile **2**. K = kristalline, S = smektische, N = nematische, I = isotrope Phasen.

2	R	R'	T_{KS} [$^\circ\text{C}$]	T_{SN} [$^\circ\text{C}$]	T_{NI} [$^\circ\text{C}$]
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_5H_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 Molekülpaares 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 ZL1 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 Strukturvorstellungen 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 untergeordnetem 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