

4,4'-Distyrylazobenzol als Mesogen

Frank Kosteyn, Georg Zerban und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, W-6500 Mainz

Eingegangen am 19. Oktober 1991

Key Words: 4,4'-Distyrylazobenzenes, alkoxy- / Siegrist Reaction / Liquid crystals

4,4'-Distyrylazobenzene as Mesogen

From 3,4-dihydroxybenzaldehyde (**1**) the tetraalkoxy-substituted 4,4'-distyrylazobenzenes (*E,E,E*)-**5a–c** are synthesized. A similar reaction sequence leads from ethyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (**6**) to the hexaalkoxy-substituted 4,4'-distyrylazo-

benzenes (*E,E,E*)-**11b,c**. With the exception of **5a** all products show thermotropic LC properties. Smectic phases have been characterized by polarizing microscopy and by differential scanning calorimetry.

Stabförmige Moleküle mit einer relativ starren Zentralregion und langen flexiblen Flügelgruppen bilden die Basis für viele Flüssigkristalle^[1–6]. Im niedermolekularen Bereich findet man darunter häufig Azobenzol- oder Stilben-Derivate mit thermotropen LC-Eigenschaften. Für die uns interessierende optische Schaltbarkeit sind grundsätzlich beide Chromophore geeignet – beide haben aber ihre Vor- und Nachteile^[7,8]. Beschränkt man sich beim Schaltprozeß auf den photochemischen Abbau der LC-Phase durch (*E*)→(*Z*)-Isomerisierung, dann stellt z.B. bei Stilbenen die hohe Aktivierungsbarriere für die thermische Rückreaktion ein Hindernis für schnelle Schaltprozesse dar. Bei Azobenzol

ist umgekehrt die Labilität der (*Z*)-Konfiguration selbst bei tiefen Temperaturen ein Problem.

Wir haben nun untersucht, ob sich Stilben- und Azobenzol-Bausteine kombinieren lassen, um calamitische Mesophasen zu erzeugen. Nach der Synthese des Grundkörpers (*E,E,E*)-4,4'-Distyrylazobenzol^[9] und dessen Dialkoxy-Derivates (*E,E,E*)-4,4'-Bis[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]azobenzol, das sich beim Erhitzen zersetzt^[9], haben wir zunächst die in Schema 1 gezeigten Tetraalkoxy-Verbindungen hergestellt.

3,4-Dihydroxybenzaldehyd (**1**) wird zunächst in die Dialkoxy-Verbindungen **2a–c** mit langen, flexiblen Seitenketten übergeführt. Die daraus mit Anilin gewonnenen Azomethine **3a–c** lassen sich mit 4,4'-Dimethylazobenzol [(*E*)-**4**] im Sinn einer Siegrist-Reaktion^[10] in die Zielverbindungen (*E,E,E*)-**5a–c** umwandeln. Die Stereoselektivität bei der Einführung der beiden C=C-Bindungen ist extrem hoch^[11].

Die orangefarbene, kristalline Verbindung **5a** geht bei 473 K in die isotrope Schmelze über. Eine Mesophase läßt sich weder differentialcalorimetrisch noch mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie nachweisen. Verlängert man die vier Seitenketten, dann erkennt man in den DSC-Kurven für **5b** und **5c** jeweils zwei Phasenübergänge mit folgenden Umwandlungstemperaturen^[12] und -enthalpien:

5b: Heizkurve: $T_1 = 426.9 \text{ K}/\Delta H_1 = 1.7 \text{ kJ/mol}$
 $T_2 = 438.4 \text{ K}/\Delta H_2 = 48.1 \text{ kJ/mol}$

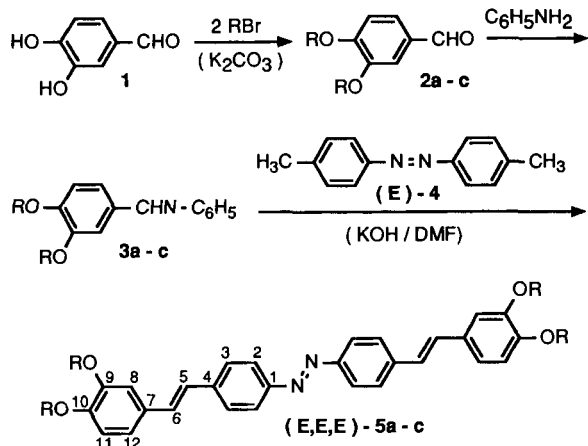
Kühlkurve: $T_2 = 436.1 \text{ K}/\Delta H_2 = 49.0 \text{ kJ/mol}$
 $T_1 = 426.1 \text{ K}/\Delta H_1 = 0.8 \text{ kJ/mol}$

5c: Heizkurve: $T_1 = 411.2 \text{ K}/\Delta H_1 = 29.6 \text{ kJ/mol}$
 $T_2 = 431.6 \text{ K}/\Delta H_2 = 38.0 \text{ kJ/mol}$

Kühlkurve: $T_2 = 426.3 \text{ K}/\Delta H_2 = 44.3 \text{ kJ/mol}$
 $T_1 = 388.8 \text{ K}/\Delta H_1 = 24.8 \text{ kJ/mol}$

Beim Abkühlen der Schmelze von **5b** beobachtet man mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie im Temperaturbereich von 163 bis 153 °C die Ausbildung einer Textur, die eindeutig einer smektischen S_A-Phase zugeordnet werden kann^[13]. Dasselbe trifft für **5c** im Bereich von 153 bis ca. 140 °C zu.

Schema 1



% Ausbeuten				
	R	2	3	5
a	C ₆ H ₁₃	69	87	40
b	C ₁₂ H ₂₅	63	75	39
c	C ₁₆ H ₃₃	58	91	40

In der Reihe **5a**, **5b**, **5c** sinkt der Schmelzpunkt und von **5b** nach **5c** auch der Klärpunkt. Dieser Effekt ist auf die zunehmende Länge der Alkoxy-Seitenketten zurückzuführen. Es fällt auf, daß bei **5c** der Übergang von der smektischen in die kristalline Phase ($S_A \rightarrow K$) stark unterkühlt werden kann. Ein weiterer Unterschied zwischen den Mesophasen von **5b** und **5c** besteht in der Differenz ($\Delta H_2 - \Delta H_1$), die bei **5b** viel größer ist als bei **5c**. Die Umwandlung $K \rightleftharpoons S_A$ ist bei **5b** nur mit einer sehr kleinen Enthalpieänderung verbunden!

Zur Einführung von drei Alkoxy-Seitenketten an beiden Molekülen mußte der Syntheseweg modifiziert werden. Auf der Basis von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure-ethylester wird zunächst verethert (**6** $\rightarrow$ **7b,c**) und dann die Carbonyl-Funktion eingeführt, wozu die Ester-Gruppe mit Lithiumaluminiumhydrid zur Hydroxymethyl-Gruppe reduziert (**7b,c** $\rightarrow$ **8b,c**) und anschließend mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon oxidiert wird (**8b,c** $\rightarrow$ **9b,c**). Über die Azomethine **10b,c** kommt man dann wiederum mit einer stereospezifischen Siegrist-Reaktion^[10] zu den (*E,E,E*)-4,4'-Bis[2-(3,4,5-trialkoxyphenyl)ethenyl]azobenzolen **11b,c**. Es fällt auf, daß die Ausbeuten bei den C_{12} -Ketten erheblich besser sind als bei den längeren und damit sterisch stärker behindernden C_{16} -Ketten.

Die Verbindungen **11** sollten gegenüber **5** weiter abgesenkte Phasenumwandlungspunkte zeigen; allerdings ent-

sprechen **11b,c** noch weniger als **5b,c** dem Stäbchenmodell für calamitische Mesophasen. Man kann jedoch eine Verwandtschaft zu den von Malthete beschriebenen Phasmen sehen^[14]. **11b** zeigt in der DSC-Heizkurve zwei Phasenumwandlungen:

$$T_1 = 348.3 \text{ K}/\Delta H_1 = 25.3 \text{ kJ/mol}$$

$$T_2 = 364.5 \text{ K}/\Delta H_2 = 74.5 \text{ kJ/mol}$$

In der Kühlkurve rücken beide zu einem Übergang bei $T = 337.3 \text{ K}$ zusammen. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie ist beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze eindeutig eine bewegliche Textur zu diagnostizieren, die einer höher geordneten smektischen Phase entspricht.

Bei **11c** sind drei Phasenübergänge festzustellen:

$$\text{Heizkurve: } T_1 = 314.6 \text{ K}/\Delta H_1 = 1.3 \text{ kJ/mol}$$

$$T_2 = 331.7 \text{ K}/\Delta H_2 = 22.7 \text{ kJ/mol}$$

$$T_3 = 358.4 \text{ K}/\Delta H_3 = 118.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Kühlkurve: } T_3 = 346.8 \text{ K}/\Delta H_3 = 77.4 \text{ kJ/mol}$$

$$T_2 = 328.4 \text{ K}/\Delta H_2 = 25.7 \text{ kJ/mol}$$

$$T_1 = 309.7 \text{ K}/\Delta H_1 = 8.8 \text{ kJ/mol}$$

Verfolgt man die Phasenumwandlungen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie, so kommt man zu folgender Interpretation: Die bei Raumtemperatur vorliegende kristalline Phase von **11c** geht bei 42°C zunächst in eine andere unbewegliche Festphase über, die dann bei 59°C eine flüssig-kristalline Mesophase bildet. Die Textur spricht für eine höher geordnete smektische Phase^[13]. Schließlich erreicht man bei 85°C den Klärpunkt.

5b,c und **11b,c** repräsentieren neue Bauprinzipien für die Gewinnung photosensitiver smektischer Phasen. Untersuchungen inwieweit die Photochemie des Grundkörpers 4,4'-Distyrylazobenzol^[9] auf **5/11b,c** zu übertragen ist, sind im Gang.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Werk Kalle-Albert.

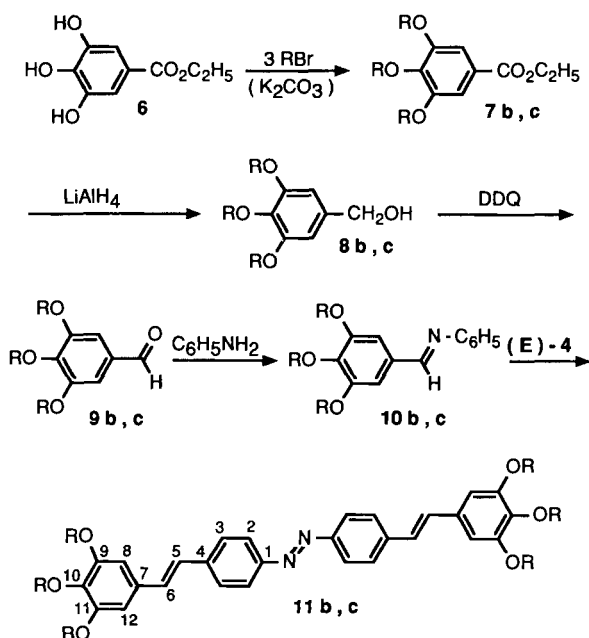
Experimenteller Teil

IR (KBr): Beckman Acculab 4. — ^1H -, ^{13}C -NMR (CDCl_3 oder CDBr_3): Bruker AM 400, Bruker AC 200. — MS: EI (Direkteinlaß, Ionisierungsenergie 70 eV): Varian MAT CH7A; FD (Emittierheizrate 10 mA/min, Saugspannung 3 oder 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV): Finnigan MAT 95. — Polarisationsmikroskopie: Mikroskop der Fa. Leitz (Modell Ortholux II Pol-BK), Heiztisch der Fa. Mettler (Modell FP 52). — Differentialkalorimetrie: Perkin-Elmer DSC 2-C; 2–5 mg der Proben wurden in einem Aluminiumpfännchen verschlossen über den Klärpunkt aufgeheizt. Die Heiz- und Kühlkurven wurden in der Regel mit einer Geschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgenommen.

Synthese der Aldehyde 2a–c und 9b,c: Als Ausgangsverbindungen für **5a–c** dienen die Aldehyde **2a–c**, die analog nach einer Literaturvorschrift^[8] aus käuflichem 3,4-Dihydroxybenzaldehyd (**1**) gewonnen werden. Die Aldehyde **9b,c** werden aus käuflichem 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure-ethylester (**6**) durch Veretherung analog nach einer Literaturvorschrift^[15], anschließende Reduktion mit LiAlH_4 ^[16] und partielle Oxidation mit DDQ ^[17] hergestellt (**6** $\rightarrow$ **7b,c** $\rightarrow$ **8b,c** $\rightarrow$ **9b,c**)^[18].

3,4-Bis(hexyloxy)benzaldehyd (2a): Ausb. 69%, Schmp. 39°C . — IR: $\tilde{\nu} = 2920 \text{ cm}^{-1}$, 2860, 1680, 1590, 1570, 1500, 1460, 1430, 1380,

Schema 2



	R	% Ausbeute				
		7	8	9	10	11
b	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	75	100	94	98	38
c	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	62	52	48	46	9

1230, 1130. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90 (t, 6H, CH_3), 1.31 (m, 8H, CH_2), 1.47 (m, 4H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.82 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 4.05 (doppeltes t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.92 (d, 1H, 5-H), 7.37 (m, 2H, 2-H, 6-H), 9.80 (s, 1H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.7 (CH_3), 22.3/22.3/25.3/25.4/28.7/28.8/31.2/31.3 (CH_2), 68.9/69.0 (OCH_2), 110.9/111.7 (C-2, C-5), 126.2 (C-6), 129.7 (C-1), 149.3 (C-3), 154.5 (C-4), 190.6 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (18) [M^{++}], 222 (10), 139 (13), 138 (100), 137 (13), 85 (10), 57 (10), 55 (14), 43 (78).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (306.5) Ber. C 74.56 H 9.87 O 15.57
Gef. C 74.43 H 9.89 O 15.46

3,4-Bis(dodecyloxy)benzaldehyd (2b): Ausb. 63%, Schmp. 70°C^[8].

3,4-Bis(hexadecyloxy)benzaldehyd (2c): Ausb. 58%, Schmp. 80°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2850, 1680, 1665, 1590, 1580, 1505, 1460, 1435, 1385, 1275, 1230, 1160, 1130, 1060, 1030, 1010, 1000, 805, 702. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, CH_3), 1.06–1.60 (m, 52H, CH_2), 1.90 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 4.05 (m, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.96 (d, 1H, 5-H), 7.34–7.50 (m, 2H, 2-H, 6-H), 9.82 (s, 1H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 22.4/22.6/25.6/25.6/27.8/28.9/29.0/30.9/31.5/32.8/33.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 69.1/69.2 (OCH_2), 111.2/111.9 (C-2, C-5), 126.5 (C-6), 129.9 (C-1), 149.5 (C-3), 154.7 (C-4), 190.9 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 587 (26) [M^{++}], 138 (100), 85 (22), 83 (16), 71 (39), 69 (23), 57 (74), 55 (24), 43 (61).

$\text{C}_{39}\text{H}_{70}\text{O}_3$ (587.0) Ber. C 79.80 H 12.02 O 8.18
Gef. C 79.73 H 12.15 O 8.12

3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzoesäure-ethylester (7b): Ausb. 75%, Schmp. 42°C^[8].

3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzoesäure-ethylester (7c): Ausb. 62%, Schmp. 53°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2900 cm^{-1} , 2850, 1710, 1580, 1495, 1465, 1425, 1390, 1365, 1330, 1250, 1220, 1110, 1040, 770, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.85 (t, 9H, CH_3), 1.16–1.34 (m, 72H, CH_2), 1.36 (t, 3H, Ester- CH_3), 1.40–1.50 (m, 6H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.68–1.85 (m, 6H, $\beta\text{-H}_2$), 4.00 (m, 6H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.33 (q, 2H, Ester- CH_2), 7.25 (s, 2H, 2-H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 14.4 (Ester- CH_3), 22.7/26.1/29.4/29.4/29.6/29.7/29.7/30.3/31.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 60.9 (Ester- CH_2), 69.3 (3- OCH_2 , 5- OCH_2), 73.5 (4- OCH_2), 108.2 (C-2, C-6), 125.1 (C-1), 142.5 (C-4), 152.8 (C-3, C-5), 166.5 (CO). — MS (FD): m/z (%) = 871 (100) [M^{++}].

$\text{C}_{57}\text{H}_{106}\text{O}_5$ (871.5) Ber. C 78.56 H 12.26 O 9.18
Gef. C 78.51 H 12.28 O 9.21

3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzylalkohol (8b): Ausb. ca. 100%, Schmp. 52°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3370 cm^{-1} , 2920, 2850, 1590, 1470, 1440, 1230, 1125. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3), 1.18–1.38 (m, 48H, CH_2), 1.44 (m, 6H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.75 (m, 6H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95 (m, 6H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.57 (s, 2H, CH_2OH), 6.54 (s, 2H, 2-H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.7/26.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/30.4/31.9 (20 zum Teil überlagerte CH_2), 65.6 (CH_2OH), 69.2 (3- OCH_2 , 5- OCH_2), 73.4 (4- OCH_2), 105.6 (C-2, C-6), 136.1/137.9 (C-1, C-4), 153.3 (C-3, C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 661 (74) [M^{++}], 492 (19), 156 (58), 139 (15), 127 (32), 71 (40), 69 (30), 57 (95), 55 (39), 43 (100).

$\text{C}_{43}\text{H}_{80}\text{O}_4$ (661.1) Ber. C 78.12 H 12.20 Gef. C 77.88 H 12.29

3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylalkohol (8c): Ausb. 52%, Schmp. 55°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} , 2915, 2850, 1585, 1500, 1465, 1435, 1380, 1330, 1230, 1120, 825, 725. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3), 1.15–1.38 (m, 72H, CH_2), 1.38–1.50 (m, 6H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.65–1.85 (m, 6H, $\beta\text{-H}_2$), 3.85–4.01 (m, 6H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.58 (s, 2H, CH_2OH), 6.55 (s, 2H, 2-H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.7/26.1/26.2/29.4/29.4/29.5/29.7/29.7/30.3/31.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 65.7 (CH_2OH), 69.2 (3- OCH_2 , 5- OCH_2), 73.4 (4-

OCH_2), 105.5 (C-2, C-6), 136.0/137.8 (C-1, C-4), 153.3 (C-3, C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 829 (50) [M^{++}], 812 (12), 156 (35), 154 (28), 139 (20), 127 (21), 111 (13), 97 (32), 85 (38), 83 (47), 71 (61), 69 (49), 58 (100).

$\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_4$ (829.4) Ber. C 79.65 H 12.64 O 7.71
Gef. C 79.79 H 12.61 O 7.66

3,4,5-Tris(dodecyloxy)benzaldehyd (9b): Ausb. 94%, Schmp. 50°C^[8].

3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzaldehyd (9c): Ausb. 48%, Schmp. 65°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2820, 1680, 1575, 1490, 1455, 1430, 1375, 1325, 1220, 1140, 1110, 820, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.84 (t, 9H, CH_3), 1.05–1.55 (m, 78H, CH_2), 1.63–1.90 (m, 6H, $\beta\text{-H}_2$), 3.90–4.10 (m, 6H, $\alpha\text{-H}_2$), 7.03 (s, 2H, 2-H, 6-H), 9.81 (s, 1H, CHO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.7/26.1/29.4/29.7/30.4/31.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 69.4 (3- OCH_2 , 5- OCH_2), 73.7 (4- OCH_2), 108.1 (C-2, C-6), 131.5 (C-1), 144.1 (C-4), 153.6 (C-3, C-5), 191.1 (CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 827 (100) [M^{++}], 799 (12), 798 (20), 602 (42), 379 (12), 154 (57), 111 (15), 97 (32), 85 (31), 83 (40), 71 (50), 70 (21), 57 (87).

$\text{C}_{55}\text{H}_{102}\text{O}_4$ (827.4) Ber. C 79.84 H 12.43 O 7.73
Gef. C 79.95 H 12.46 O 7.59

Synthese der Azomethine 3a–c und 10b,c: Die Umsetzung der Aldehyde **2a–c** und **9b,c** mit Anilin und die Isolierung der dabei entstehenden Azomethine erfolgt analog nach Literaturvorschrift^[8].

(E)-3,4-Bis(hexyloxy)-N-phenylbenzaldimin (3a): Ausb. 87%, Schmp. 45°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2840, 1610, 1560, 1500, 1465, 1420, 1260, 1230, 1200, 1160, 1130, 800, 690. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90 (t, 6H, CH_3), 1.30–1.40 (m, 8H, CH_2), 1.49 (m, 4H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.84 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 4.03 (t, 2H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.09 (t, 2H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.90 (d, 1H, 5-H), 7.19 (m, 3H, o-H, p-H), 7.26 (m, 1H, 6-H), 7.36 (m, 2H, m-H), 7.57 (br. s, 1H, 2-H), 8.32 (s, 1H, CHN). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.6/25.7/29.2/29.3/31.6 (8 zum Teil überlagerte CH_2), 69.2/69.3 (OCH_2), 111.7/112.7 (C-2, C-5), 120.9 (C-o), 124.1 (C-6), 129.1 (C-m), 129.6 (C-1), 149.6 (C-3), 152.3/152.5 (C-4, C-i), 159.9 (CN). — MS (70 eV): m/z (%) = 381 (95) [M^{++}], 297 (18), 213 (100), 212 (47), 194 (12), 166 (11), 104 (13), 77 (17), 43 (69).

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ (381.6)
Ber. C 78.70 H 9.25 N 3.67 O 8.38
Gef. C 78.61 H 9.33 N 3.60 O 8.46

(E)-3,4-Bis(dodecyloxy)-N-phenylbenzaldimin (3b): Ausb. 75%, Schmp. 69°C^[8].

(E)-3,4-Bis(hexadecyloxy)-N-phenylbenzaldimin (3c): Ausb. 91%, Schmp. 78°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2910 cm^{-1} , 2840, 1610, 1565, 1505, 1460, 1430, 1380, 1270, 1235, 1205, 1160, 1135, 1060, 805, 760, 720, 690. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6H, CH_3), 1.10–1.58 (m, 52H, CH_2), 1.71–1.98 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95–4.20 (m, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.91 (d, 1H, 5-H), 7.18–7.46 (m, 6H, 6-H, Phenyl-H), 7.58 (br. s, 1H, 2-H), 8.33 (s, 1H, CHN). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.9 (CH_3), 22.5/25.9/25.9/29.1/29.1/29.2/29.3/29.5/29.6/31.8 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 69.1/69.2 (OCH_2), 111.5/112.5 (C-2, C-5), 120.7 (C-o), 128.9 (C-m), 129.4 (C-1), 149.5 (C-3), 152.2/152.4 (C-4, C-i), 159.9 (CN). — MS (70 eV): m/z (%) = 662 (21) [M^{++}], 226 (16), 212 (40), 194 (12), 104 (10), 85 (17), 71 (37), 69 (16), 57 (84), 43 (100).

$\text{C}_{45}\text{H}_{75}\text{NO}_2$ (662.1)
Ber. C 81.63 H 11.42 N 2.12 O 4.83
Gef. C 81.42 H 11.29 N 2.11 O 5.18

(E)-3,4,5-Tris(dodecyloxy)-N-phenylbenzaldimin (10b): Ausb. 98%, Schmp. 37°C^[8].

(E)-3,4,5-Tris(hexadecyloxy)-N-phenylbenzaldimin (10c): Ausb. 46%, Schmp. 56°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2890 cm^{-1} , 2830, 1615, 1570, 1490,

1455, 1430, 1320, 1225, 1110, 830, 720, 695. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.88 (t, 9H, CH_3), 1.15–1.40 (m, 72H, CH_2), 1.40–1.51 (m, 6H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.65–1.86 (m, 6H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95–4.10 (m, 6H, $\alpha\text{-H}_2$), 7.10 (s, 2H, 2-H, 6-H), 7.13–7.23 (m, 3H, *o*-H, *p*-H), 7.38 (t, 2H, *m*-H), 8.30 (s, 1H, CHN). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.7/26.0/26.1/26.1/29.3/29.4/29.6/29.7/30.4/31.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 69.3 (3-OCH₂, 5-OCH₂), 73.6 (4-OCH₂), 108.0 (C-2, C-6), 120.8 (C-*o*), 125.7 (C-*p*), 129.1 (C-*m*), 131.5 (C-1), 142.0 (C-4), 153.5 (C-*i*), 154.1 (C-3, C-5), 160.0 (CN). — MS (FD): m/z (%) = 902 (100) [M^{++}].

$\text{C}_{61}\text{H}_{107}\text{NO}_3$ (902.5)

Ber. C 81.18 H 11.95 N 1.55 O 5.32

Gef. C 80.89 H 12.26 N 1.46 O 5.39

Siegrist-Reaktion^[10] der Azomethine **3a–c** und **10b,c** mit 4,4'-Dimethylazobenzol (**E**)-**4**: Die Umsetzungen werden, wie in der voranstehenden Arbeit^[9] beschrieben, durchgeführt. Die Rohprodukte **5a–c** werden mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und aus Bromoform umkristallisiert. Bei **11b,c** empfiehlt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Toluol. Man isoliert in allen fünf Fällen orangefarbene Kristallpulver.

(*E,E,E*)-4,4'-Bis{2-[3,4-bis(hexyloxy)phenyl]ethenyl}azobenzol (**5a**): Ausb. 40%, Schmp. 200 °C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2860, 1580, 1505, 1460, 1420, 1380, 1325, 1315, 1280, 1245, 1230, 1170, 1150, 1130, 1100, 1065, 1040, 1020, 995, 970, 955, 870, 855, 830, 800, 730, 610. — $^1\text{H-NMR}$ (CDBr_3 , 333 K, 400 MHz): δ = 0.80–0.93 (m, 12H, CH_3), 1.20–1.37 (m, 16H, CH_2), 1.37–1.50 (m, 8H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.75 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 1.80 (m, 4H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95 (t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.05 (t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.80 (d, 2H, 11-H^[19]), 6.93/7.08 (AB, 3J = 16.5 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 6.97–7.03 (m, 4H, 8-H, 12-H), 7.56 (AA'-Teil von AA'BB', 4H, 3-H), 7.88 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, 2-H). — Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht zu erhalten. — MS (70 eV): m/z (%) = 787 (98) [M^{++}], 395 (30), 225 (23), 211 (18), 165 (17), 55 (33), 43 (100).

$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4$ (787.1)

Ber. C 79.35 H 8.96 N 3.56 O 8.13

Gef. C 79.41 H 8.89 N 3.61 O 8.09

(*E,E,E*)-4,4'-Bis{2-[3,4-bis(dodecyloxy)phenyl]ethenyl}azobenzol (**5b**)^[20]: Ausb. 39%. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2910 cm^{-1} , 2850, 1580, 1510, 1465, 1280, 1250, 1210, 1155, 1135, 975, 960, 860, 805, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 318 K, 400 MHz): δ = 0.89 (t, 12H, CH_3), 1.20–1.40 (m, 64H, CH_2), 1.40–1.55 (m, 8H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.76–1.90 (m, 8H, $\beta\text{-H}_2$), 4.01 (t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.05 (t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.85 (d, 2H, 11-H^[19]), 6.99/7.13 (AB, 3J = 16.5 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 7.05 (m, 2H, 12-H), 7.09 (d, 2H, 8-H), 7.59 (AA'-Teil von AA'BB', 4H, 3-H), 7.89 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, 2-H). — Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht zu erhalten. — MS (FD): m/z (%) = 1123 (90) [M^{++}], 1122 (100) [$\text{M}^+ - 1$].

$\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{N}_2\text{O}_4$ (1123.8)

Ber. C 81.23 H 10.58 N 2.49 O 5.69

Gef. C 81.20 H 10.61 N 2.41 O 5.68

(*E,E,E*)-4,4'-Bis{2-[3,4-bis(hexadecyloxy)phenyl]ethenyl}azobenzol (**5c**)^[20]: Ausb. 40%. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2940 cm^{-1} , 2850, 1585, 1510, 1475, 1420, 1280, 1250, 1230, 1155, 1135, 975, 960, 860, 810, 725. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 318 K, 400 MHz): δ = 0.88 (t, 12H, CH_3), 1.15–1.41 (m, 96H, CH_2), 1.41–1.65 (m, 8H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.73–1.92 (m, 8H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95–4.15 (m, 8H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.85 (d, 2H, 11-H^[19]), 6.99/7.13 (AB, 3J = 16.5 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 7.05 (m, 2H, 12-H), 7.09 (d, 2H, 8-H), 7.60 (AA'-Teil von AA'BB', 4H, 3-H), 7.90 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, 2-H). — Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war aufgrund der

Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht zu erhalten. — MS (FD): m/z (%) = 1349 (58), 1348 (85), 1347 (100) [M^{++}].

$\text{C}_{92}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_4$ (1348.2)

Ber. C 81.96 H 11.21 N 2.08 O 4.75

Gef. C 81.83 H 11.31 N 2.04 O 4.82

(*E,E,E*)-4,4'-Bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}ethenyl}azobenzol (**11b**)^[20]: Ausb. 38%. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 2850, 1590, 1575, 1500, 1465, 1430, 1380, 1340, 1320, 1260, 1240, 1155, 1120, 970, 960, 845, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.85 (t, 18H, CH_3), 1.14–1.41 (m, 96H, CH_2), 1.41–1.53 (m, 12H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.70–1.88 (m, 12H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95 (m, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.03 (m, 8H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.74 (s, 4H, 8-H, 12-H), 7.01/7.11 (AB, 3J = 16.5 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 7.61 (AA'-Teil von AA'BB', 4H, 3-H), 7.91 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.7/26.1/29.3/29.4/29.5/29.7/29.7/29.7/30.4/31.9 (20 zum Teil überlagerte CH_2), 69.3 (9-OCH₂, 11-OCH₂), 73.6 (10-OCH₂), 105.6 (C-8, C-12), 123.4 (C-2), 126.9/130.6 (C-5, C-6), 127.0 (C-3), 132.2 (C-7), 138.9/140.1 (C-4, C-10), 152.0 (C-1), 153.4 (C-9, C-11). — MS (FD): m/z (%) = 1491 (100) [M^{++}].

$\text{C}_{100}\text{H}_{166}\text{N}_2\text{O}_6$ (1492.5)

Ber. C 80.50 H 11.21 N 1.88 O 6.43

Gef. C 80.61 H 11.29 N 1.82 O 6.28

(*E,E,E*)-4,4'-Bis{2-[3,4,5-tris(hexadecyloxy)phenyl]ethenyl}azobenzol (**11c**)^[20]: Ausb. 9%. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2910 cm^{-1} , 2820, 1570, 1490, 1455, 1420, 1370, 1330, 1230, 1110, 960, 945, 835, 720. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.86 (t, 18H, CH_3), 1.15–1.41 (m, 144H, CH_2), 1.41–1.53 (m, 12H, $\gamma\text{-H}_2$), 1.70–1.88 (m, 12H, $\beta\text{-H}_2$), 3.95 (t, 4H, $\alpha\text{-H}_2$), 4.03 (t, 8H, $\alpha\text{-H}_2$), 6.73 (s, 4H, 8-H, 12-H), 7.02/7.12 (AB, 3J = 16.5 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 7.61 (AA'-Teil von AA'BB', 4H, 3-H), 7.90 (BB'-Teil von AA'BB', 4H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.7/26.1/29.4/29.5/29.5/29.6/29.7/30.4/31.9 (28 zum Teil überlagerte CH_2), 69.3 (9-OCH₂, 11-OCH₂), 73.6 (10-OCH₂), 105.6 (C-8, C-12), 123.4 (C-2), 126.9/130.7 (C-5, C-6), 127.0 (C-3), 132.2 (C-7), 138.9/140.2 (C-4, C-10), 152.0 (C-1), 153.4 (C-9, C-11). — MS (FD): m/z (%) = 1831 (23), 1830 (90), 1829 (100), 1828 (63) [M^{++}].

$\text{C}_{124}\text{H}_{214}\text{N}_2\text{O}_6$ (1829.1)

Ber. C 81.41 H 11.79 N 1.53 O 5.25

Gef. C 81.38 H 11.71 N 1.55 O 5.36

CAS-Registry-Nummern

2a: 64000-53-9 / **2c**: 60273-43-0 / **3a**: 138433-03-1 / **3c**: 138433-04-2 / **5a**: 138433-06-4 / **5b**: 138433-07-5 / **5c**: 138433-08-6 / **7c**: 138432-99-2 / **8b**: 138433-00-8 / **8c**: 138433-01-9 / **9c**: 138433-02-0 / **10c**: 138433-05-3 / **11b**: 138433-09-7 / **11c**: 138433-10-0

^[1] ^[1a] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, 1980. — ^[1b] R. Luckhurst, G. W. Gray, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1979. — ^[1c] C. Hilsom, E. P. Raynes, *Liquid Crystals: Their Physics, Chemistry and Applications*, The Royal Society, London, 1983. — ^[1d] G. W. Gray, *Thermotropic Liquid Crystals, Critical Reports on Applied Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1987, Bd. 22. — ^[1e] G. Vertogen, W. H. deJeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin, 1988. — ^[1f] H.-D. Koswig, *Selected Topics in Liquid Crystal Research*, Akademie-Verlag, Berlin, 1990. — ^[1g] H. D. Koswig, *Flüssige Kristalle*, Aulis Verlag, Köln, 1985.

^[2] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1989, S. 271ff.

^[3] R. Eidenschink, *Kontakte (Darmstadt)* 1979 (1), 15; *Chem. Unserer Zeit* 1984, 18, 168; *Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.)* 1989, 1, 338; *Angew. Chem. Adv. Mater.* 1989, 101, 1454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 1989, 28, 1424.

- [4] H. Sackmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1984**, 69, 73.
- [5] D. Demus, *Z. Chem.* **1975**, 15, 1; *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75.
- [6] A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375.
- [7] H. Menzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 636.
- [8] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, 43, 889.
- [9] H. Meier, F. Kosteyn, N. Hanold, H. Rau, G. Gauglitz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 889, voranstehend.
- [10] A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 906; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *ibid.* **1969**, 52, 1282; A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, *ibid.* **1969**, 52, 2521; B. Weickhardt, A. E. Siegrist, *ibid.* **1972**, 55, 138; B. Weickhardt, A. E. Siegrist, *ibid.* **1972**, 55, 173; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss, *ibid.* **1980**, 63, 1311; A. E. Siegrist, *ibid.* **1981**, 64, 113; I. J. Fletcher, A. E. Siegrist, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 23, 117.
- [11] H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse: Die Stereoselektivität ist bei den daraufhin untersuchten Modellflächen höher als 1000:1 zu Gunsten der (E)-Konfiguration.
- [12] Als Umwandlungspunkte sind die Maxima der DSC-Kurven angegeben und nicht die Onset-Temperaturen.
- [13] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **1978**.
- [14] J. Malthete, A. M. Levelut, Nguyen Huu Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L875; vgl. auch: Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, A. M. Levelut, J. Malthete, *J. Phys.* **1986**, 47, 553.
- [15] Vgl. Lit.^[8] und: C. F. Allen, J. W. Gates, Jr., *Org. Synth.* **1955**, Coll. Vol. III, S. 140.
- [16] Analog zu der Vorschrift aus: *Organikum*, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1981**, S. 613.
- [17] Analog zu der Vorschrift von: H.-D. Becker, A. Björk, E. Adler, *J. Org. Chem.* **1989**, 45, 1596.
- [18] Für die Überführung von 7 in 9 kommen alternativ auch Ester-Spaltung, Säurechlorid-Bildung und Rosenmund-Reduktion in Frage^[8].
- [19] Die im Formelschema eingezeichnete fortlaufende Numerierung entspricht nicht der Nomenklatur.
- [20] Phasenumwandlungstemperaturen siehe allg. Teil.

[397/91]