

KLAUS MARKAU und WILHELM MAIER

## Über einige neue nichtaromatische kristallinflüssige Substanzen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 20. September 1961)

Es werden Wege zur Darstellung der kristallinflüssigen 2,4-Nonadiensäure und 2,4-Undecadiensäure und der zugehörigen Aldehyde beschrieben. Auch die bisher unbekannt, ebenfalls kristallinflüssigen 2,4-Heptadiensäure und 2,4-Decadiensäure sowie die Dienale wurden dargestellt. Die Heptadiensäure ist mit großer Wahrscheinlichkeit die einfachst mögliche kristallinflüssige Substanz. Auf dem angegebenen Wege können auch die 2-En-4-inale und die entsprechenden Säuren hergestellt werden. Die Azine der Dienale zeigen eine nematische Phase. Damit sind *erstmal*s kristallinflüssige Substanzen bekannt, die keinerlei Ringstruktur (auch nicht als Wasserstoffbrücken-Assoziat) enthalten.

C. WEYGAND, R. GABLER und J. HOFFMANN<sup>1)</sup> haben 1941 mitgeteilt, daß 2,4-Nona- und -Undecadiensäure nematische Phasen zwischen 23° und 49° bzw. zwischen 32° und 59° bilden; über die Darstellung war dabei nur berichtet worden, daß eine Malonsäuresynthese, ausgehend von den entsprechenden 2-Enalen, zugrunde lag. Eine weitere Mitteilung ist infolge des Krieges nicht mehr erschienen.

Da diese Stoffe als die einzigen *nichtaromatischen* kristallinflüssigen Verbindungen für unsere Untersuchungen an nematischen Phasen<sup>2)</sup> besonders interessant waren, versuchten wir die Darstellung zunächst auf dem oben angezeigten Wege. Die Enale erhielten wir aus den gesättigten Aldehyden über die 2-Brom-acetale nach R. KUHN und CHR. GRUNDMANN<sup>3)</sup>; sie wurden an der Drehbandkolonne destilliert und waren gaschromatographisch rein. Die Umsetzung des Heptenals mit Malonsäure in Pyridin nach O. DOEBNER<sup>4)</sup> führte aber zu einem Gemisch von Säuren, von welchen man auf Grund des Brechungsindex, des Siedepunktes und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von K. v. AUWERS<sup>5)</sup> annehmen muß, daß es sich um doppelbindungs-isomere Nonadiensäuren handelt. Nur durch fraktionierte Destillation und anschließendes vielmaliges Umkristallisieren konnte in sehr geringer Ausbeute die 2,4-Nonadiensäure erhalten werden. Versuche zur Kondensation bei niedriger Temperatur mit Piperidinacetat als Katalysator und zur Decarboxylierung durch trockenes Erhitzen bzw. mit Eisessig brachten keine wesentliche Besserung. Schließlich wandten wir das Verfahren an, das I. MUSKAT, B. BECKER und J. LÖWENSTEIN<sup>6)</sup> zur Darstellung der Pentadiensäure vorschlugen: Die Hydrogensulfitverbindung des Aldehyds wird in wäßriger Lösung mit Malonsäure bei 100° umgesetzt, wobei Decarboxylierung erfolgt,

1) Z. physik. Chem., Abt. B 50, 124 [1941].

2) W. MAIER und K. MARKAU, Z. physik. Chem., N. F. 28, 190 [1961].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1894 [1937].

4) Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2140 [1900].

5) Liebigs Ann. Chem. 432, 52 [1923].

6) J. Amer. chem. Soc. 52, 326 [1930].

danach werden die Hydrogensulfitreste durch starkes Alkali abgespalten. Die Ausbeuten an 2,4-Nonadiensäure stiegen bei dieser Methode auf 35% an, und es konnte durch Destillieren und Umkristallisieren leicht eine sehr reine Substanz vom Schmp. 23° in Übereinstimmung mit der Lit.<sup>1)</sup> erhalten werden. Der Klärpunkt, der gegen Verunreinigungen noch wesentlich empfindlicher ist, konnte sogar um 4.5° auf 53.5° erhöht werden.

Wesentlich eleganter, besonders für größere Mengen, ist jedoch die Darstellung der Säure aus dem entsprechenden Aldehyd, der sich nach dem für die Carotinreihe von O. ISLER und Mitarbb.<sup>7)</sup> entwickelten Verfahren gewinnen läßt. Die Acetale der 2-Enale, die sich wesentlich leichter rein darstellen lassen als die Aldehyde selbst, werden unter der Einwirkung eines schwach elektrophilen Katalysators wie ZnCl<sub>2</sub> mit Äthylvinyläther kondensiert, aus der entstehenden Triäthoxyverbindung wird mit Eisessig Äthanol abgespalten und das Acetal verseift. Die Oxydation zur Säure erfolgt in bekannter Weise mit alkalischem AgNO<sub>3</sub> in hoher Verdünnung.

Wenn die Ausbeuten hier auch nicht so hoch werden wie im Falle der Carotinaldehyde (wahrscheinlich infolge des Fehlens der sterischen Polymerisationshinderung durch die Methylgruppen), so liegen sie doch durchweg bei ca. 50%, und die Produkte sind sehr rein. Auf diesem Wege wurden nicht nur die bereits bekannten Nona- und Undecadiensäure (Klärpunkt 62.5° (Lit.<sup>1)</sup>: 59°) dargestellt, sondern auch die Decadiensäure (Schmp. 49°, Kl.p. 70°) und die Heptadiensäure, die entgegen den Erwartungen von WEYGAND<sup>1)</sup> (die bereits länger bekannte Octadiensäure<sup>8)</sup> ist fest, Schmp. 84°), ebenfalls noch kristallinflüssiges Verhalten zeigt. Ist der Existenzbereich ihrer nematischen Phase auch nur klein (zwischen 44 und 46°), so liegt in dieser Verbindung doch mit größter Wahrscheinlichkeit die einfachste kristallinflüssige Verbindung überhaupt vor, da eine weitere Verkürzung des gesättigten Restes zu bekannten, festen, nicht-kristallinflüssigen Säuren führt und auch die einfach-ungesättigten Säuren mit weniger als 7 C-Atomen alle bekannt und normalflüssig sind. Verzichtet man aber auf die Doppelmolekül-Assoziation durch die Säuregruppe, so sind wahrscheinlich mehr als 4 konjugierte Doppelbindungen für die Existenz einer kristallinflüssigen Phase erforderlich (s. u.).

Eine weitere einfache Möglichkeit, zu den Dienalen zu kommen, ist die Umsetzung der um 4 C-Atome kürzeren gesättigten Aldehyde mit der Grignard-Verbindung des Methoxybutenins, nachfolgende partielle Hydrierung der Dreifachbindung und saure Verseifung des  $\delta$ -Hydroxydienoläthers unter 1,5-Allylverschiebung nach H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN und G. RUMMERT<sup>9)</sup>. Für unsere Beispiele erschienen die vorher beschriebenen Methoden ausreichend bequem.

Es wurde auch die Anwendbarkeit der Islerschen Kondensation auf das durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Hexins-(1) mit Orthoameisensäureester<sup>10)</sup> leicht zugängliche Diäthoxyheptin-(2) untersucht. Mit einer Ausbeute von 44%

7) O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RÜEGG und P. ZELLER, *Helv. chim. Acta* **39**, 249 [1956].

8) R. KUHN und M. HOFFER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 170 [1932].

9) Liebigs *Ann. Chem.* **569**, 226 [1950]; F. BOHLMANN und H. J. MANNHARDT, *Chem. Ber.* **89**, 1307 [1956].

10) A. KRANZFELDER und K. VOGT, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1714 [1938].

gelangten wir so weiterhin zu dem Nonaen-(2)-in-(4)-al, das sich zu der schon früher bekannten, nicht kristallinflüssigen (Schmp. 48°) Noneninsäure<sup>11)</sup> aufoxydieren ließ.

Eine neue Gruppe von aliphatischen kristallinflüssigen Substanzen konnte in den Azinen der Dienale gefunden werden (s. Tab.). Dies sind gelbe Verbindungen, die durch Umsetzung der Aldehyde mit Hydrazin leicht zu erhalten sind, aber durch Lufteinwirkung und Polymerisation besonders im Licht noch rascher zerstört werden als die Säuren.

#### Struktur und kristallinflüssige Eigenschaften

Substanz	Formel	Schmp. °C	Klärpunkt der nematischen Phase °C
Heptadien-(2.4)-säure-(1)	$C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	44	46
Octadien-(2.4)-säure-(1)	$C_3H_7 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	84 <sup>8)</sup>	nicht krist.-flüss. <sup>8)</sup>
Nonadien-(2.4)-säure-(1)	$C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	23 (23) <sup>1)</sup>	53.5 (49) <sup>1)</sup>
Decadien-(2.4)-säure-(1)	$C_5H_{11} \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	49	70
Undecadien-(2.4)-säure-(1)	$C_6H_{13} \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	32 (32) <sup>1)</sup>	62.5 (59) <sup>1)</sup>
Nonaen-(2)-in-(4)-säure-(1)	$C_4H_9 \cdot C:C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	48 (46) <sup>11)</sup>	nicht krist.-flüss.
Nonadien-(2.4)-al-azin	$C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_4H_9$	103	112
Decadien-(2.4)-al-azin	$C_5H_{11} \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_5H_{11}$	106	121
Undecadien-(2.4)-al-azin	$C_6H_{13} \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_{13}$	98	112

Literaturwerte in Klammern.

Die Darstellung dieser Substanzen beweist, daß 6 Doppelbindungen in Konjugation auch ohne die im Doppelmolekül der Säuren vorliegende Ringstruktur genügen, um kristallinflüssiges Verhalten zu erzeugen (die hohe Fluidität läßt darauf schließen, daß es sich hier auch um nematische Phasen handelt), wenn durch genügend lange gesättigte Seitenketten der Schmelzpunkt relativ niedrig gehalten wird. Damit ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der neueren Anschauung über kristallinflüssige Substanzen<sup>12)</sup> geliefert, die besagt, daß einzig eine ausreichende Anisotropie der Polarisierbarkeit des Moleküls in Verbindung mit einem nicht allzuhohen Schmelzpunkt erforderlich ist, um eine nematische Phase zu erzeugen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt. Wir danken Herrn Professor Dr. R. MECKE und dem FONDS DER CHEMIE für die freundliche Unterstützung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand.

<sup>11)</sup> I. HEILBRON, E. JONES und O. SULLIVAN, J. chem. Soc. [London] 1946, 866.

<sup>12)</sup> W. MAIER und A. SAUPE, Z. Naturforsch. 14 a, 882 [1959]; 15 a, 287 [1960].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2.4-Nonadiensäure* wird ähnlich wie früher beschrieben<sup>6)</sup>, hergestellt. Zur Reinigung wird die Säure zunächst in Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die unlöslichen Bestandteile mit Äther extrahiert, dann angesäuert und die Säure in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers gehen zwischen 110° und 120°/0.1 Torr etwa 15 g auf 30 g eingesetzten Aldehyd über (ca. 35%). Anschließend wird die Säure aus tiefsiedendem Petroläther durch Kühlung in einem Methanol/Trockeneisbad umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 23° ist bereits nach einmaligem Umkristallisieren richtig, der Klärpunkt von 53.5° kann erst nach mehrmaligem Umkristallisieren erreicht werden.

*Nonadienal* wird nach ISLER und Mitarbb.<sup>7)</sup> erhalten, wobei sich Stickstoffatmosphäre bewährt hat. Der Aldehyd wird aus der hier vorliegenden wäßrigen Phase mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Petroläthers gingen zwischen 57° und 62°/0.1 Torr 69 g *Nonadienal* auf 180 g Diäthoxyheptan über (ca. 50%). Nach nochmaliger Destillation (56–58°) erhält man  $n_D^{23}$  1.518. Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei ca. 132° (Zers.), das Semicarbazon beginnt ebenfalls schon unterhalb seines Schmelzpunktes (195°) sich zu zersetzen. Zur Charakterisierung dient das Azin bzw. die Säure (s. Tab.). Der frisch destilliert farblose Aldehyd wird besonders bei Luftzutritt rasch gelb und kann nur unter Luft- und Lichtabschluß im Eisschrank einige Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Auf dem gleichen Wege wurden Hepta- und Decadienal hergestellt.

2.4-Heptadienal: Sdp.<sub>15</sub> 80–82°,  $n_D^{23}$  1.527, Ausb. 50%

2.4-Decadienal: Sdp.<sub>0.1</sub> 116–118°,  $n_D^{23}$  1.509, Ausb. 46%

Nonaen-(2)-in-(4)-al: Sdp.<sub>0.1</sub> 64–66°,  $n_D^{23}$  1.509, Ausb. 44%.

Die Oxydation der Aldehyde zu den Säuren wird nach der Vorschrift im Houben-Weyl<sup>13)</sup> vorgenommen, die Reinigung wie oben angegeben. Ausb. 50%.

Daten, die nicht in der Tab. enthalten sind:

Nonadiensäure:  $n_D^{24}$  1.513,  $d_{23.5}$  0.9783, Amid Schmp. 138°

Undecadiensäure:  $n_D^{23}$  1.502,  $d_{33.7}$  0.9477.

Die Azine werden in üblicher Weise durch langsame Zugabe von Hydrazinhydrat zu einer Mischung von Aldehyd mit Äthanol (1:1) gewonnen und kristallisieren beim Abkühlen, spätestens nach Zugabe von etwas Wasser aus. Das Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol muß rasch und möglichst unter Luftabschluß geschehen.

<sup>13)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 8, S. 412, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.