

# **THERMISCHE ANALYSE BINÄRER SYSTEME VON MESOGENEN CHOLESTERYLESTERN UND AZOXYBENZOLEN**

*M. Kuhnert-Brandstätter und A. M. Grafenauer*

INSTITUT FÜR PHARMAKOGNOSIE DER UNIVERSITÄT INNSBRUCK, INNRAIN 52,  
A-6020 INNSBRUCK, ÖSTERREICH

(Eingegangen am 8. Juni, 1992)

The binary systems of cholesteryl nonanoate with 4,4'-bis(hexyloxy)azoxybenzene (1) and with 4,4'-bis(heptyloxy)azoxybenzene (2) show induced smectic *A* phases with transition point maximum. Whereas in (1) the smectic *A* phase is transformed into the cholesteric phase on heating within the whole range of its existence, in (2) the maximum of the smectic phase is stabilized compared with the cholesteric phase and clears into the isotropic melt directly. The molecular ratio of the maximum is 1:1 in both cases. Moreover in system (2) a smectic *C* phase was observed.

Cholesterylhexadecanoate forms series of smectic and cholesteric mixed crystals of type I resp. III Roozeboom with cholesteryl nonanoate (3) and with cholesteryl tetradecanoate (4). As the unstable solid modifications of the components become relatively stabilized in some mixtures, additional metastable eutectics are formed, which hardly allow to be transformed into the thermodynamic stable solid crystals. Thus errors happened at previous investigations. In the systems (1) to (3) the solid crystals show simple eutectics, in system (4) mixed crystals type V Roozeboom are formed.

**Keywords:** azoxybenzenes, binary systems of cholesteryl esters, DSC, thermomicroscopy

## **Einleitung**

Flüssigkristalle, die vor mehr als 100 Jahren als interessantes Phänomen [1] entdeckt wurden, haben im Laufe ihrer Geschichte zahlreiche Forscher angezogen [2], bis es in unserer Zeit zur industriellen Anwendung für visuelle Anzeigesysteme zur Zeit- und Temperaturmessung und neuerdings auch für Fernsehgeräte kam. Während dafür bisher nur nematische oder cholesterische Phasen verwendet wurden, sollen in Zukunft auch smektische Phasen einbezogen werden. Bemühungen in dieser Richtung sind im Gange [3]. Ebenso eröffnet sich für

Flüssigkristall-Polymere ein weites Anwendungsfeld, wobei sowohl thermotrope als auch lyotrope mesogene Phasen eingesetzt werden sollen [4].

In einer früheren Mitteilung [5] haben wir über die Bildung induzierter smektischer Phasen [6] zwischen einer homologen Reihe von Cholesterylestern und *trans*-4-Propylcyclohexyl-4-(*trans*)-4-(pentylcyclohexyl)benzoat (= Licristal 1223, Merck, Darmstadt) berichtet. Auch in der vorliegenden Arbeit sind zwei Systeme enthalten, die induzierte smektische Phasen aufweisen. Dies sind die Stoffpaare Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(hexyloxy)azoxybenzol sowie Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol. In beiden Fällen liegen die Umwandlungsmaxima weit über dem Umwandlungspunkt der smektischen A-Phase des Cholesterylesters, von dem die Kurven ihren Ausgang nehmen. Die beiden Azoxybenzole besitzen dagegen keine smektische A-Phase.

Zwei weitere Systeme, an denen nur Cholesterylester beteiligt sind, verdienen deshalb besonderes Interesse, weil sie laut Literatur [7] ungewöhnliche Schmelzdiagramme mit einer, bzw. zwei festkristallinen Molekülverbindungen aufweisen sollen. Nach unseren Untersuchungen trifft dies jedoch nicht zu, vielmehr handelt es sich um durch Polymorphie bedingte Komplikationen, die die Aufnahme der beiden Phasendiagramme so besonders schwierig machen.

## Experimenteller Teil

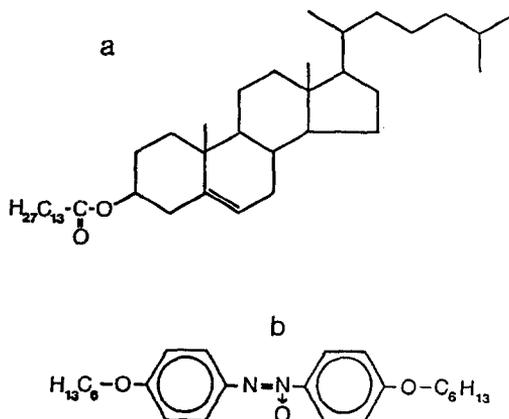
Da zur Untersuchung von Flüssigkristallen und von polymorphen Substanzen ein heizbares Polarisationsmikroskop unabdingbar ist, wurde die Thermomikroskopie als Basismethode verwendet [8, 9] und durch Untersuchungen im Differential Scanning Calorimeter ergänzt. Über Einzelheiten bezüglich der Herstellung der Gemische, der Präparation der Schmelzfilme für die thermomikroskopische Untersuchung und der Behandlung der Schmelze in den Alu-Kapseln wurde bereits an anderer Stelle berichtet [5]. Bei den zwei Systemen, an denen nur Cholesterylester beteiligt sind, wurde teilweise eine Stabilisierung instabiler Modifikationen festgestellt, weshalb in manchen Kurven zwei eutektische Peaks aufgezeichnet sind. Die DSC-Kurven wurden hauptsächlich für die Bestimmung der eutektischen Temperatur herangezogen, während die Umwandlungspunkte und Klärpunkte thermomikroskopisch problemlos, und was erstere betrifft, besser verfolgt werden können. Daher wurden Abkühlungsthermogramme nur in besonderen Fällen aufgezeichnet. Die metastabilen eutektischen Linien und die mutmaßlichen, instabilen Kurven wurden in die Phasendiagramme punktiert eingetragen. Strichlierte Kurventeile in den Diagrammen entsprechen den in den Tabellen in Klammern gesetzten Werten instabiler Phasen oder sie deuten an, daß eine Kurve nicht mehr weiter verfolgt werden kann.

Folgende Geräte wurden verwendet: ein original Kofler-Heiztisch (Reichert, Wien), eine Kofler-Heizbank (Wagner und Munz, München) und ein Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter 2.

Abkürzungen: chol. -- cholesterisch, *ET* -- eutektische Temperatur, *Fp.* -- Schmelzpunkt, *Klp* -- Klärpunkt, Mod. -- Modifikation, *RT* -- Raumtemperatur, sm. -- smektisch, *Up.* -- Umwandlungspunkt.

## Ergebnisse und Diskussion

Da sich die verwendeten Cholesterylester und Azoxybenzole nur in den Seitenketten unterscheiden, werden nur die Formeln je eines Vertreters dieser Klassen dargestellt. Dies sind Cholesteryltetradecanoat (a) und 4,4'-Bis(hexyloxy)azoxybenzol (b).



### 1. Cholesterylnonanoat (A) und 4,4'-Bis(hexyloxy)azoxybenzol (B)

In diesem System wird eine induzierte smektische A-Phase gebildet, die ein mächtiges Maximum aufweist. Komponente A wurde bezüglich ihrer Polymorphie bereits beschrieben [5]. Ihre Kennzahlen sind: *Fp.* Mod. I 79°C, *Fp.* Mod. II nicht bestimmbar, *Up.* sm./chol. 75.5°C, *Klp.* 91°C.

Auch die Komponente B ist bereits als polymorph bekannt [10]: *Fp.* Mod. I 82°C, *Fp.* Mod. II 80°C, *Klp.* 129°C. Das Phasendiagramm (Abb. 1) weist zwischen den jeweiligen Mod. I der Festphasen ein einfaches Eutektikum bei 57°C und ca. 27% B auf. Die instabilen Modifikationen spielen hier keine Rolle. Beherrscht wird das Diagramm durch die induzierte smektische A-Phase, deren

Maximum bei 109°C und ca. 45% B liegt. Da sich die smektische Phase polarisationsoptisch kaum von dem eutektischen Gefüge der festkristallinen Phasen unterscheidet, ist es schwierig, die eutektische Temperatur (ET) thermomikroskopisch zu bestimmen. Dagegen ist diese Konstante in den DSC-Thermogrammen ausgezeichnet abzulesen.

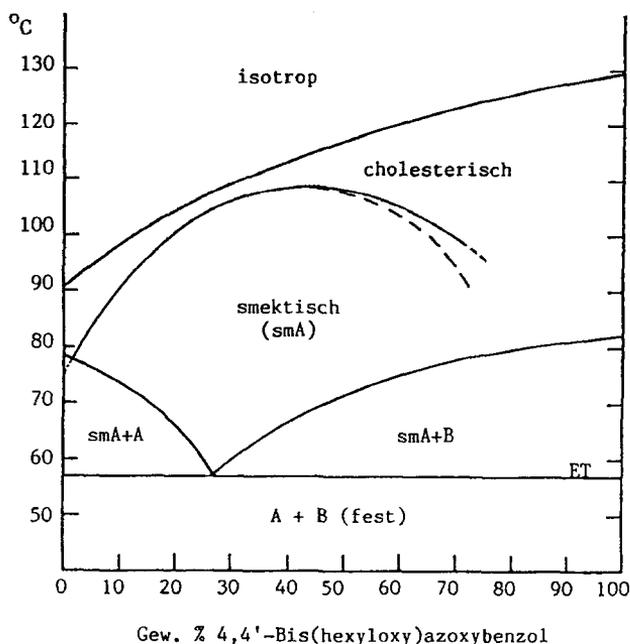


Abb. 1 Phasendiagramm von Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(hexyloxy)azobenzol

In Abb. 2 sind 9 Thermogramme übereinander projiziert. Schon bei 10% B ist der *Up. sm./chol.* deutlich vom Klärpunkt abgesetzt. Da die Kurve der smektischen A-Phase steiler verläuft als die der cholesterischen, sind die beiden Peaks bei 30% und 40% B nur schlecht aufgelöst, während nach Überschreiten des Maximums die Differenz wieder grösser wird, so dass auch die beiden Peaks wieder deutlich getrennt sind. Ab 70% B wird kein *Up. sm./chol.* mehr aufgezeichnet. Auf dem Heitzisch ist dieser Umwandlungspunkt bei 70% B noch zu beobachten, die Umwandlung zur cholesterischen Phase erfolgt jedoch nicht scharf, sondern in einem Intervall von ca. 5°C (Tabelle 1).

Da die smektische A-Phase der reinen Komponente A bereits unterhalb des Schmelzpunktes zur cholesterischen Phase umgewandelt wird, schneidet die Umwandlungskurve die Schmelzkurve bei ca. 78.5°C und ca. 2% B. In diesem kleinen Zipfel zwischen Schmelzkurve und Umwandlungskurve liegt nicht die smektische, sondern die cholesterische Phase vor (Abb. 1). Die cholesterische

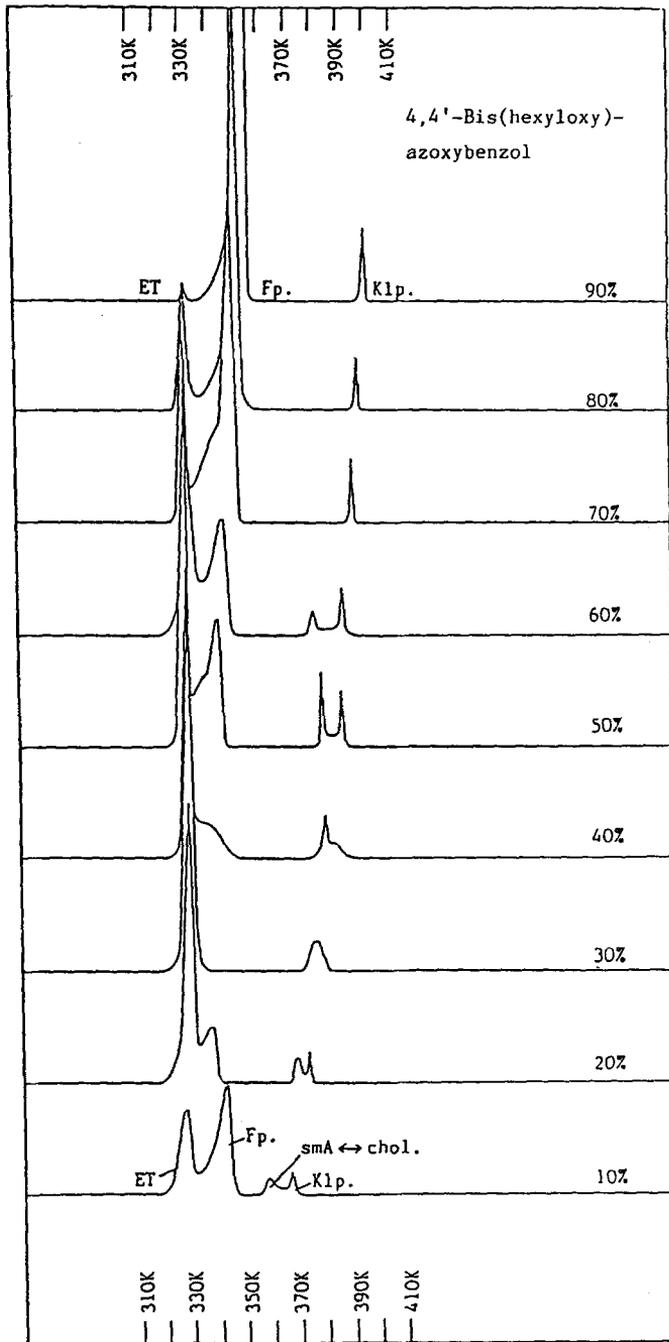


Abb. 2 DSC-Kurven der Gemische von Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(hexyloxy)azoxybenzol (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

Phase von *A* bildet mit der nematischen Phase von *B* eine Reihe cholesterischer Mischkristalle, deren Klärpunkte auf einer konvexen Kurve liegen.

**Tabelle 1** Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Cholesterylnonanoat (*A*) und 4,4'-Bis(hexyloxy)azoxybenzol (*B*)

Gew.% B	Temperatur / °C			<i>Klp</i>
	fest → chol	fest → sm	sm ↔ chol	
5	–	76	84	95
10	–	74	91	98
20	–	66	101	105
30	–	60	106	109
40	–	67	109	113
50	–	72	108	117
60	–	75	103–105	120
70	–	77	94–99	123
80	79	–	–	125
90	81	–	–	127

## 2. Cholesterylnonanoat (*A*) und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol (*B*)

Angaben zur Komponente *A* finden sich oben. Die äußerst instabile Mod. II ist auch im vorliegenden Phasendiagramm ohne Bedeutung. Bei Komponente *B* mußten wir die Erfahrung machen, daß das um ca. 10 Jahre ältere Produkt, mit dem wir früher gearbeitet hatten [10] rein war, während das neue Handelsprodukt beträchtlich mit der Azoverbindung verunreinigt ist. 4,4'-Bis(heptyloxy)-azoxybenzol bildet so wie 4,4'-Bis(pentyloxy)azoxybenzol mit der entsprechenden Azoverbindung Mischkristalle, wodurch die Reinigung erschwert wird. Beide genannten Azoxyverbindungen liegen in den von uns verwendeten Handelsprodukten als Mischkristalle vor und mußten säulenchromatographisch von den Azoverbindungen getrennt werden [11]. Nur auf diesem Weg erhielten wir für *B* die früher bereits ermittelten Kennzahlen [10]: *Fp.* 75°C, *Up. sm./nem.* 95°C, *Klp.* 124°C. Bei der hier vorliegenden smektischen Phase von *B* handelt es sich nicht um die an der Bildung der induzierten Phase beteiligte *A*-Phase, sondern um eine smektische *C*-Phase, die mit der *A*-Phase nicht isomorph ist.

Im Phasendiagramm (Abb. 3), dem Tabelle 2 zugrunde liegt, bilden die festen Phasen ein einfaches Eutektikum bei 55°C und ca. 35% *B*. Da die Bestimmung des Verschwindens der letzten Kristallreste (Punkt der primären Kristallisation) äußerst schwierig war, ist die prozentuelle Zusammensetzung des Eutektikums möglicherweise mit einem größeren Fehler behaftet als sonst üblich. Die von *A* ausgehende smektische *A*-Phase bildet ein Maximum bei 111°C und ca. 45% *B*.

Sie ist jedoch zwischen ca. 25% und 52% *B* gegenüber der cholesterischen Phase stabilisiert. Die Klärpunktkurve chol./isotrop wird zwischen 102° und 110°C gewissermaßen von der Maximumkurve der smektischen A-Phase durchstossen, so daß in diesem Bereich keine Umwandlung sm./chol. stattfindet, sondern die smektischen Kristalle direkt in die Schmelze übergehen. Die Kurve weist zwei Knickpunkte (*K*) auf und besteht aus drei Teilen. Da es nicht gelingt, die smektische A-Phase zu unterkühlen, läßt sich keine durchgehende Mischkristallreihe der chol. Phase realisieren. Der absteigende Kurvenast der smektischen A-Phase kann thermomikroskopisch bis zu 80% *B* verfolgt werden. In demselben Gemisch läßt sich auch der Umwandlungspunkt der sm. C-Phase in die sm. A-Phase bestimmen. Er liegt 12°C tiefer als der *Up.* sm. A/chol. Bei 90% *B* tritt nur mehr die sm. C-Phase auf, die sich bei 93°C in die chol. Phase umwandelt. So wie im System 1 schneidet die von A ausgehende Umwandlungskurve wieder die Schmelzkurve unter Bildung eines winzigen Feldes (Abb. 3) in dem neben der Festphase die chol. Phase vorliegt.

Die DSC-Kurven auf Abb. 4 zeigen das Verschwinden des Umwandlungspeaks sm. A/chol. bei den Gemischen mit 30–50% *B*. Bei 60–70% *B* ist er wieder zu sehen und bei 90% *B* wird auch die Umwandlung der smektischen C-Phase zur cholesterischen Phase aufgezeichnet.

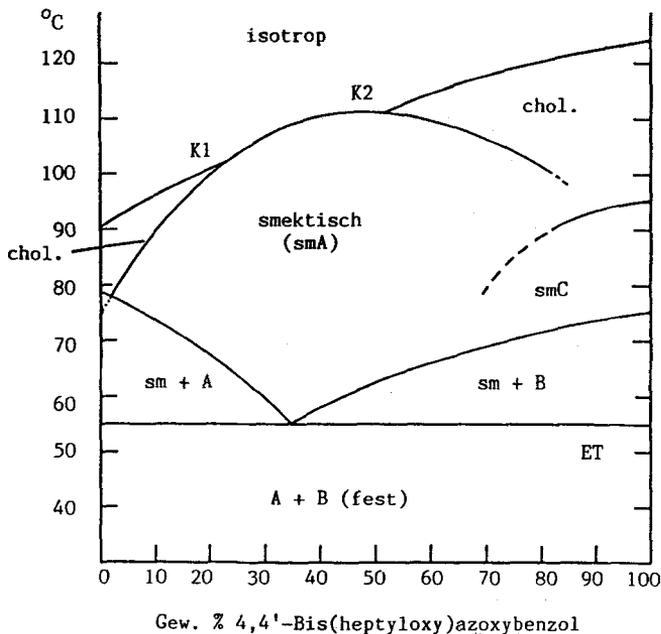


Abb. 3 Phasendiagramm von Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol

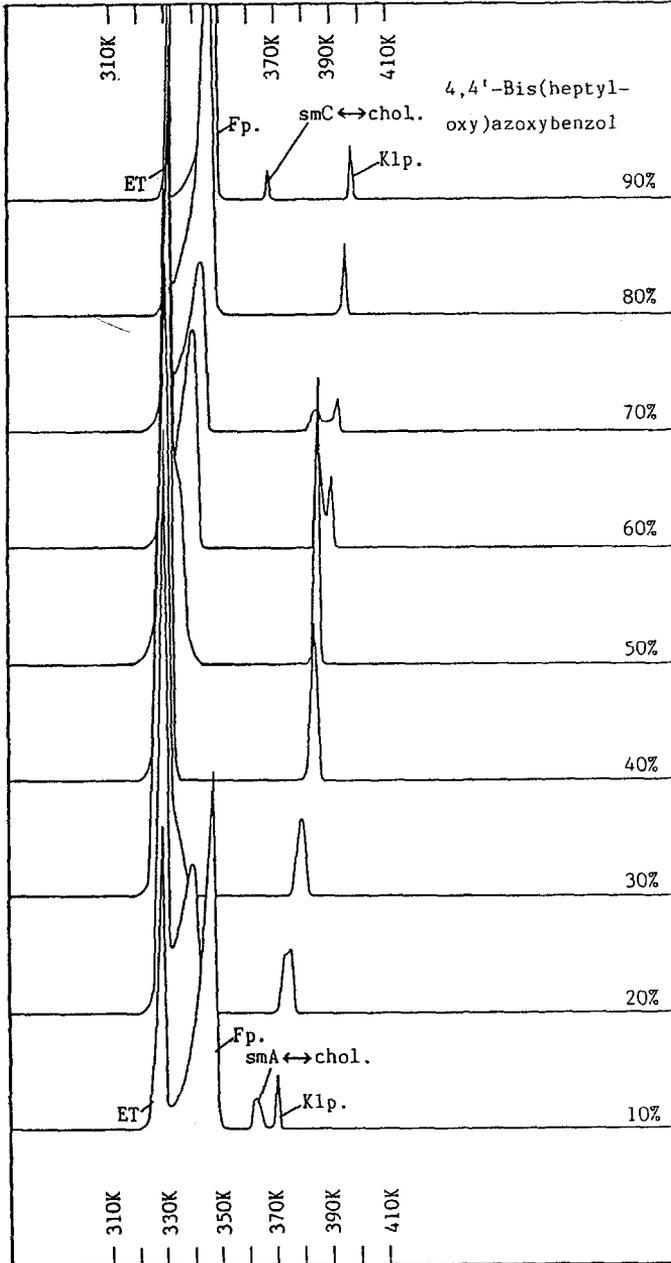


Abb. 4 DSC-Kurven der Gemische von Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

**Tabelle 2** Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Cholesterylnonanoat (A) und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol (B)

Gew.% B	Temperatur / °C				
	fest → sm	sm.A <-> chol	sm.C <-> chol	Klp chol	Klp sm.A
10	73	89	-	96	-
20	67	100	-	101	-
30	60	-	-	-	107
35	56	-	-	-	109
40	58	-	-	-	110
45	61	-	-	-	111
50	63	-	-	-	111
60	66	110	-	115	-
70	69	107	-	118	-
80	71	101	89	120	-
90	73	-	93	122	-

Da wir bei früheren Untersuchungen für die Maxima der induzierten smektischen A Phasen größtenteils das Molverhältnis 1:1 gefunden haben [5], wurde auch hier die Frage gestellt, ob die beiden Komponenten im Maximum in einem molaren Verhältnis vorliegen. Für System 1 liegt das Molverhältnis 1:1 bei 43 Gew.% B und für System 2 bei 44.7 Gew.% B. In den Diagrammen fanden wir in beiden Systemen das Maximum bei ca. 45% B, was zur Annahme berechtigt, daß auch hier die smektischen A-Phasen einen Molekelkomplex 1:1 bilden.

### 3. Cholesterylhexadecanoat (A) und Cholesterylnonanoat (B)

Dieses sowie das folgende Zweistoffsystem wurden deshalb untersucht, weil sie beide nach Literaturangaben [7] ungewöhnliche Schmelzdiagramme mit einer bzw. zwei Molekülverbindungen aufweisen, was nach unseren Erfahrungen zweifelhaft erschien.

Das Handelsprodukt der Verbindung A, die als Cholesterylpalmitat besser bekannt ist, entsprach erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethylacetat den Reinheitsanforderungen. Kennzahlen: *Fp.* Mod. I 78°C, *Fp.* Mod. II nicht bestimmbar, *Up.* sm./chol. 77°C, *Klp.* 81°C. Da der Umwandlungspunkt der smektischen Phase ebenso wie bei Cholesterylnonanoat tiefer liegt als der Schmelzpunkt, kann sie nur durch Abkühlen der cholesterischen Phase hergestellt werden. Die festen Kristalle schmelzen dagegen gleich zur cholesterischen Phase. Neben der aus Lösungsmitteln kristallisierten und bei RT stabilen Mod. I wurde noch eine Mod. II beobachtet, die beim raschen Abkühlen eines Kristallfilms in Form dunkelgrauer Aggregate entsteht. Beim Erwärmen wird sie ab ca. 60°C vollständig zu kleinen, hellen Nadeln der Mod. I umgewandelt, bevor ihr

Schmelzpunkt erreicht ist, der etwas über 70°C liegen dürfte. In der DSC-Kurve wird die Umwandlung als flacher, exothermer Peak registriert, der in Abb. 5a bei P1 wiedergegeben ist, P2 entspricht dem Schmelzpunkt der Mod. I und P3 dem Klärpunkt. In Abb. 5b sind die beim Abkühlen der Schmelze aufgezeichneten Peaks der flüssigkristallinen Phasen registriert. P3 markiert wieder den Klärpunkt und P4 den Umwandlungspunkt cholesterisch/smektisch.

Die Komponente B ist auch an den oben beschriebenen Systemen 1 und 2 beteiligt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen dort spielt jedoch hier die instabile Mod. II eine wichtige Rolle.

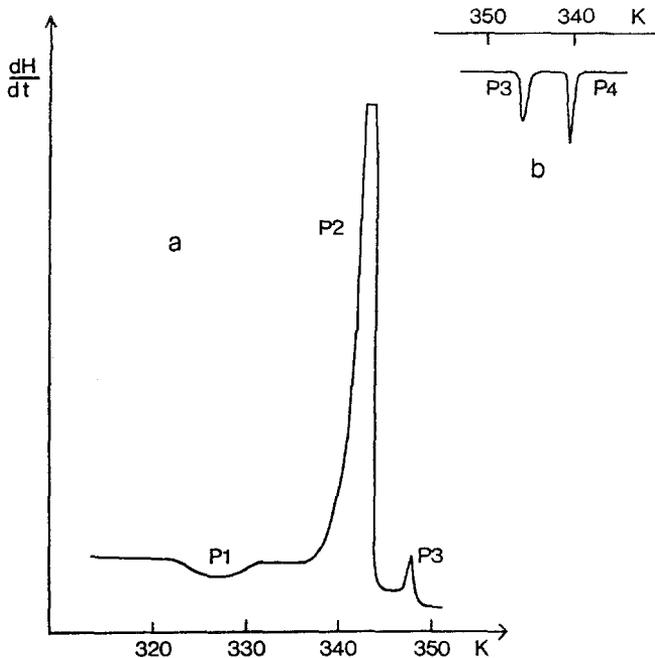


Abb. 5 a. DSC-Kurve der Modifikationen II und I von Cholesterylhexadecanoat b. Abkühlen der Schmelze: cholesterische und smektische Phase (4 Grad/min, 2 mcal/s, 10 mm/min)

Im binären System (Abb. 6, Tabelle 3) bilden die beiden festkristallinen Phasen ein Eutektikum *ET* I bei 57°C und ca. 62% B. Die smektischen A-Phasen, deren Umwandlungspunkte in beiden Fällen unter den Schmelzpunkten liegen – bei Komponente A allerdings nur knapp 1 Grad – bilden eine Mischkristallreihe nach Typus III Roozeboom mit einem Umwandlungsminimum von 65°C, das über dem Eutektikum liegt. Die smektischen Kristalle sind in einem breiten Bereich von ca. 40 bis 75% B gegenüber den festkristallinen Phasen stabilisiert. Da letztere stark unterkühlbar sind, läßt sich die Mischkristallreihe der smektischen Phase auch im Kontaktpräparat sehr gut darstellen. Dagegen gelingt es in-

folge der Stabilisierung der smektischen Phase kaum, im Kontaktpräparat die Kristalle der beiden stabilen Modifikationen zur Berührung zu bringen. Nach entsprechend langem Tempern bilden sich in den smektischen Mischkristallen nur instabile eutektische Kristallisate mit wechselndem Schmelzbeginn zwischen ca. 36° und 45°C, je nachdem, ob beide Komponenten oder nur eine als Mod. II vorliegt. So wurde die stabile eutektische Temperatur einerseits durch Bestimmung in Pulvergemischen und andererseits aus den DSC-Kurven ermittelt. Die cholesterische Phase bildet Mischkristalle nach Typus I Roozeboom, wobei die Klärpunktkurve leicht konkav gekrümmt ist.

Tabelle 3 Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Cholesterylhexadecanoat (A) und Cholesterylnonanoat (B)

Gew.% B	Temperatur / °C			Klp
	fest → sm	fest → chol	sm ↔ chol	
10	–	76	75	81
20	–	74	73	82
30	–	71	70	83
40	–	68	68	84
50	64	–	66	84
55	62	–	65	85
60	59	–	65	85
65	59	–	65	86
70	63	–	66	86
80	–	69	67	87
90	–	75	70	89
95	–	78	73	90

Die thermomikroskopische Untersuchung der Kristallfilme der Mischungen erwies sich in doppelter Hinsicht als schwierig. Ähnlich dem Kontaktpräparat machten instabile Festphasen die genaue Bestimmung der eutektischen Temperatur unmöglich und andererseits gelang es in den Gemischen von 70–90% B nur mangelhaft, Kristalle der Mod. I in der smektischen Phase zu erzeugen. Insbesondere im 80% B haltigen Gemisch tritt in der Regel nur das eutektische Kristallisat mit B II auf, das bei ca. 45°C zur smektischen Phase schmilzt. Darin ist die Ursache dafür zu sehen, daß die Erstuntersucher bei ca. 78 Gew.% B den tiefsten Punkt erhielten, der diesem metastabilen Eutektikum entspricht. Da sie außerdem nicht zwischen der smektischen und der cholesterischen Phase unterschieden haben – sie gaben nur die Klärpunkte der cholesterischen Phase an – ist es auch denkbar, daß in den B-reichen Gemischen, in denen Mod. I nur sehr beschränkt kristallisationsfähig ist, die smektische A-Phase, die sie offenbar nicht

identifiziert hatten, mit der festkristallinen Phase verwechselt wurde, zumal vornehmlich optische Methoden verwendet wurden.

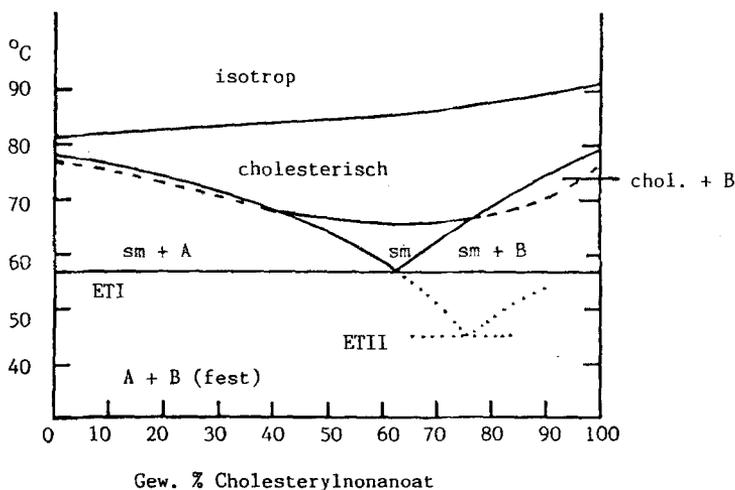


Abb. 6 Phasendiagramm von Cholesterylhexadecanoat und Cholesterylnonanoat

Die DSC-Analyse spiegelt das gleiche Verhalten wie bei der thermomikroskopischen Untersuchung wider. Bei 70% B taucht neben dem grossen eutektischen Peak *ET I* ein kleiner Peak für *ET II* auf (Abb. 7). Das 80% B Gemisch zeigt einen grossen Peak für *ET II* bei 45°C und anschließend drei sehr kleine Peaks, die der *ET I*, der Umwandlung der smektischen zur cholesterischen Phase und schließlich dem Schmelzen einer geringen Menge von Restkristallen der Mod. I zugesprochen werden können. Das 90% B Gemisch beginnt ebenfalls bei *ET II* zu schmelzen, weist aber einen eindeutigen Schmelzpeak für Mod. I auf. Bei 95% B ist das Verhalten wieder normal: *ET I*, *Fp.* Mod. I und *Klp.* Für die der Abb. 7 zugrunde liegenden Thermogramme wurden die Kristallisate in den Kapseln mehrere Tage bei ca. 40°C getempert, da ohne diese Maßnahme auch die A-reichen Gemische einen zusätzlichen eutektischen Peak zwischen 36° und 45°C aufwiesen. Durch das Tempern wurden die instabilen Eutektika umgewandelt, mit Ausnahme derer, die relativ stabilisiert sind (70–90% B). Im Diagramm (Abb. 6) sind die Teile der Umwandlungspunktkurve sm./chol. dort strichliert gezeichnet, wo sie thermodynamisch instabil sind. Infolge der Unterkühlbarkeit der festkristallinen Phasen sind sie jedoch mühelos bestimmbar. Die mutmaßliche Lage des relativ stabilisierten Eutektikums wurde punktiert eingetragen (*ET II*). Für B II wurde graphisch ein Schmelzpunkt von ca. 58°–60°C ermittelt, der allerdings nicht bestimmt werden konnte.

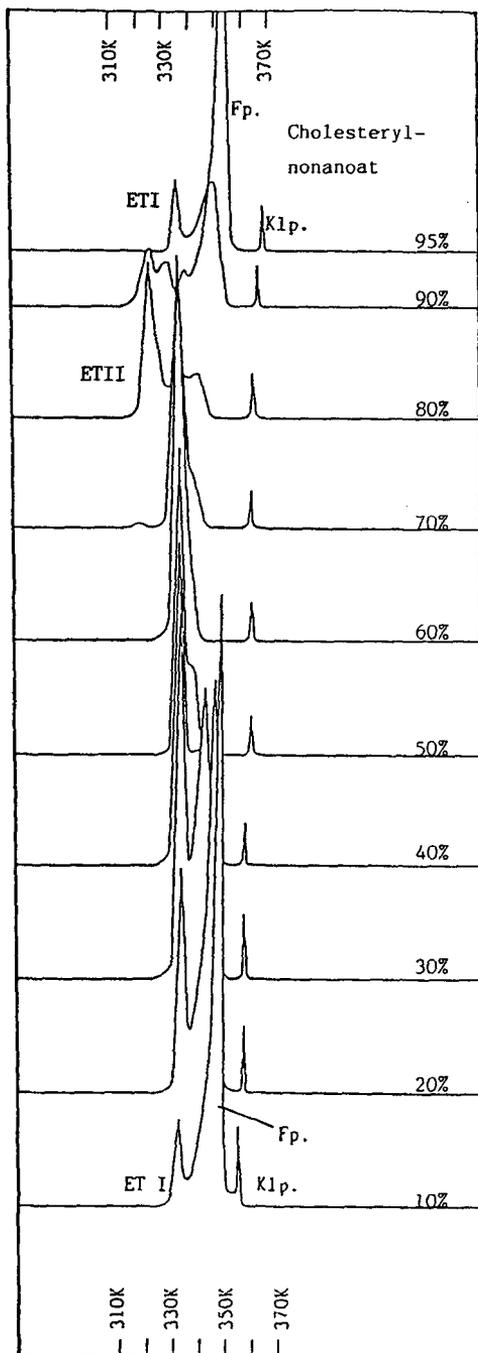


Abb. 7 DSC-Kurven der Gemische von Cholesterylhexadecanoat und Cholesterylnonanoat (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

#### 4. Cholesteryl-tetradecanoat (A) und Cholesteryl-hexadecanoat (B)

Auch dieses System wurde bereits früher untersucht [7], wobei eine Schmelzpunktcurve mit zwei Maxima und drei Minima gefunden wurde. Dieses Phasendiagramm impliziert die Existenz von zwei Molekülverbindungen bei gleichzeitig vorliegender Mischkristallbildung der festen Phasen. Nach den Erfahrungen mit dem System 3 schien uns auch in diesem Fall eine Überprüfung angezeigt, wobei nur die Mischkristallbildung, nicht jedoch die Molekülverbindungen der festen Phasen bestätigt werden konnten. Vielmehr wurden wieder

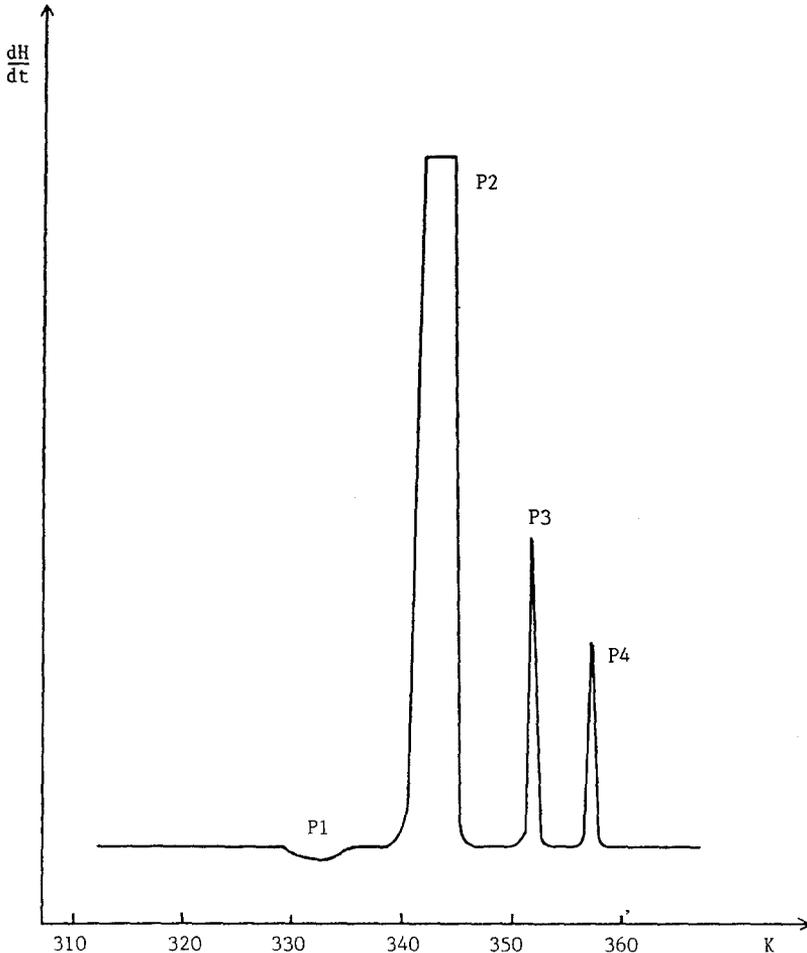


Abb. 8 DSC-Kurve der Modifikationen II und I von Cholesteryl-tetradecanoat (5 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

polymorphe Modifikationen der festen Phasen und die bei den genannten Autoren nicht erwähnte smektische Phase als Grund für die Diskrepanzen erkannt.

Komponente A, auch als Cholesterylmyristat bekannt, war von uns seinerzeit als monomorph beschrieben worden [10]. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß in den Mischungen zwei eutektische Temperaturen auftraten, so daß eine neuerliche Untersuchung dieser Verbindung auf Polymorphie angezeigt schien. Die im Handelsprodukt vorliegende Form ist Mod. I. Beim raschen Abkühlen eines Schmelzfilms auf  $RT$  entsteht Mod. II, die aber morphologisch der smektischen Phase so ähnlich ist, daß sie von dieser kaum unterschieden werden kann. Sie läßt sich aber durchaus differenzieren, wenn man folgende Arbeitsweise einhält: wird ein dünner Schmelzfilm von der Heizbank auf das auf  $35^{\circ}C$  vorgewärmte Heizmikroskop übertragen, so geht die Schmelze zuerst in die cholesterische und dann in die homöotrop smektische Phase über, die in polarisiertem Licht schwarz erscheint, so daß die Entstehung der Festkristalle der Mod. II gut beobachtet werden kann. Es bilden sich dunkelgraue, großflächige Sphärolithe, die ab ca  $60^{\circ}C$  zu hellen Nadeln der Mod. I umgewandelt werden. Kennzahlen:  $Fp.$  Mod. I  $71^{\circ}C$ ,  $Fp.$  Mod. II nicht bestimmbar,  $Up.$  sm./chol.  $79^{\circ}C$ ,  $Klp.$   $81^{\circ}C$ .

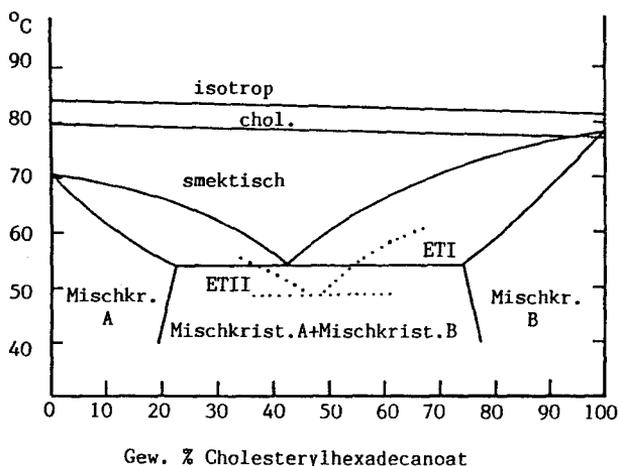


Abb. 9 Phasendiagramm von Cholesterylmyristat und Cholesterylhexadecanoat

Die DSC-Kurve bestätigt das thermomikroskopische Ergebnis. In Abb. 8 markiert der kleine, exotherme Peak P1 die Umwandlung der instabilen Mod. II, P2 den Schmelzpunkt von Mod. I, P3 die Umwandlung der smektischen in die cholesterische Phase und P4 den Klärpunkt. Für die Aufnahme wurden 5 mg Substanz in der Kapsel geschmolzen, auf ca.  $+4^{\circ}C$  abgeschreckt und anschließend 12 Stunden bei  $RT$  gelagert, bevor das Calorimeter beschickt wurde. Der exotherme Peak P1 zeigt Monotropie zwischen I und II an [12]. Die Komponente B

wurde bereits oben beschrieben, sie ist ebenfalls polymorph und hat zwei mesomorphe Phasen.

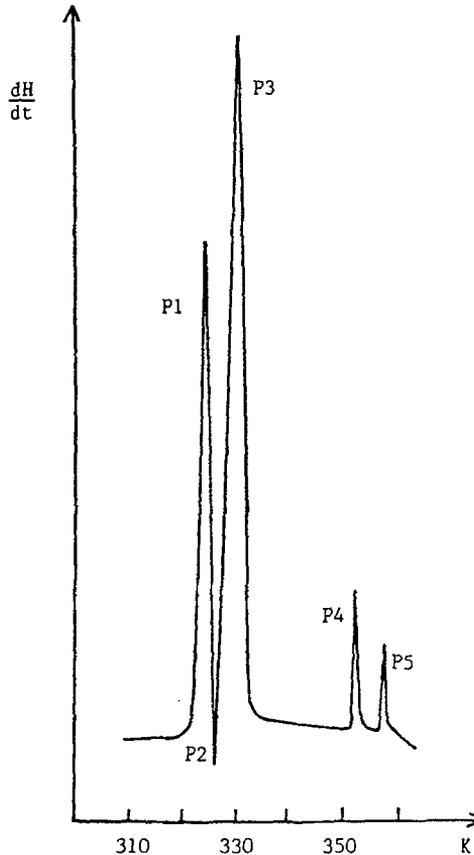
Im Kontaktpräparat ist eindeutig zu erkennen, daß keine Maxima auftreten. Die stabilen festen Phasen bilden nur ein Eutektikum, das bei 54°C zur smektischen Phase schmilzt, die teilweise homöotrope Textur aufweist. Allerdings kann durch rasches Abkühlen des Präparats auch ein instabiles Eutektikum erzeugt werden, das bereits bei 50°C in die smektische Phase übergeht.

**Tabelle 4** Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte des Systems Cholesteryltridecanoat (A) und Cholesterylhexadecanoat (B)

Gew.% B	Temperatur / °C		
	fest → sm	sm ↔ chol	Klp
10	69	79	84
20	67	79	84
30	63	78	83
40	57	78	83
45	57	78	83
50	60	78	83
60	66	78	83
70	71	78	82
80	74	78	82
90	76	77	81

Das Phasendiagramm (Abb. 9) dem die in Tabelle 4 zusammengestellten, thermomikroskopisch ermittelten Werte zugrunde liegen, weist partielle Mischbarkeit der festkristallinen Phasen nach Typus V Roozeboom auf, mit einem Eutektikum bei 54°C und ca. 43% B. Die Mischungslücke reicht von ca. 20% bis ca. 75% B. Da der Schmelzbeginn in den mikroskopischen Präparaten schlecht abzulesen ist, wurde die Soliduskurve aus den DSC-Kurven übernommen, auf die unten näher eingegangen wird. Bemerkenswert ist außerdem, daß über 2 Jahre bei RT gelagerte Kristallfilme der Gemische teilweise nur aus der smektischen Phase und teilweise nur aus metastabilen Kristallen bestanden. Damit ist erwiesen, daß die Kristallisation der festen Phase vollständig unterbleiben kann und je nach Behandlung der Schmelze nur die smektische Phase oder/und metastabile oder/und stabile feste Kristalle entstehen können. Daß dies zu Schwierigkeiten bei der Aufnahme des Zustandsdiagrammes ohne Differentialthermoanalyse geführt hat, ist verständlich. Im Gegensatz zu den festen Phasen sind sowohl die smektische als auch die cholesterische Phase problemlos bestimmbar. Die beiden Mesophasen bilden Mischkristalle nach Typus I Roozeboom. Da der Umwandlungspunkt der smektischen Phase von B 1 Grad tiefer liegt als der Schmelzpunkt, schneiden sich

*Fp.*-Kurve und die *Up.*-Kurve einige Zehntelgrad unterhalb des Schmelzpunktes bei ca. 95% *B*.



**Abb. 10** DSC-Kurve des Gemisches 60% Cholesteryl-tetradecanoat und 40% Cholesterylhexadecanoat (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

Die DSC-Kurven zeigen in hervorragender Weise die relative Stabilisierung der instabilen Phasen in den Gemischen an. Als Beispiel wird die Kurve des Gemisches mit 40% *B* angeführt (Abb. 10). P1 und P2 (endothermer und exothermer Peak) weisen auf inhomogenes Schmelzen des metastabilen Eutektikums bei 50°C hin, P3 (54°C) ist der stabile eutektische Peak, P4 markiert die Umwandlung *sm./chol.* und P5 den Klärpunkt. Da dieses Gemisch nahe dem eutektischen Punkt liegt, gibt es keinen Peak für das Schmelzen einer überschüssigen Komponente. Die metastabile *ET II* wurde nur zwischen 40 und 70% *B* registriert; die Randgemische (10%, 80% und 90%) weisen als Mischkristalle keinen eutektischen Peak auf. Auf Abb. 11, wo die Thermo-gramme übereinander

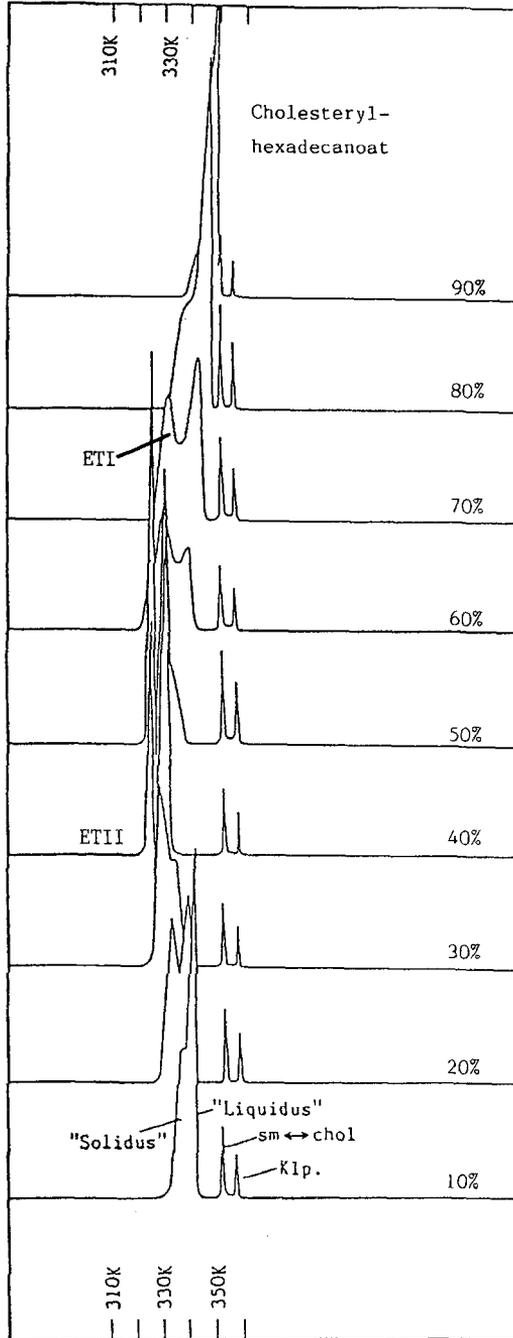


Abb. 11 DSC-Kurven der Gemische von Cholesteryltetradecanoat und Cholesterylhexadecanoat (10 Grad/min, 1 mcal/s, 10 mm/min)

projiziert sind, ist dies deutlich zu erkennen. Wie bereits oben erwähnt, konnte der schwierige Teil des Phasendiagramms nur mit Hilfe der DSC-Analyse aufgeklärt werden.

## References

- 1 F. Reinitzer, *Mh. Chem.*, 9 (1888) 421.
- 2 H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21 (1973) 1.
- 3 D. Erdmann, *Kontakte (Darmstadt)*, 2 (1988) 3.
- 4 H. Falk und P. Laggner, *Ö. Chem. Z.*, 9 (1988) 251.
- 5 M. Kuhnert-Brandstätter und A. M. Grafenauer, *J. Thermal Anal.*, 38 (1992) 1607.
- 6 B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf und F. Schneider, *Ann. Phys.*, 3 (1978) 403.
- 7 S. G. Frank und B. G. Byrd, *J. Pharm. Sci.*, 61 (1972) 1762.
- 8 L. Kofler und A. Kofler, *Thermomikromethoden*, Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1954.
- 9 M. Kuhnert-Brandstätter, *Thermomicroscopy of Organic Compounds* in: Wilson and Wilson's *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XVI (Gy. Svehla, ed.), Elsevier, Amsterdam 1982, p. 329.
- 10 M. Kuhnert-Brandstätter und D. Seidel, *Mikrochim. Acta [Wien]*, I. (1982) 243.
- 11 A. M. Grafenauer, *Dissertation*, Universität Innsbruck, 1989.
- 12 A. Burger und R. Ramberger, *Mikrochim. Acta [Wien]*, II. (1979) 259, 273.

**Zusammenfassung** — Die binären Systeme von Cholesterylnonanoat und 4,4'-Bis(hexyloxy)-azoxybenzol (1) und mit 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol (2) besitzen induzierte smektische A-Phasen mit Umwandlungspunktmaximum. Während bei (1) die smektische A-Phase beim Erhitzen in ihrem ganzen Existenzbereich zur cholesterischen Phase umgewandelt wird, ist bei (2) das Maximum gegenüber der cholesterischen Phase stabilisiert und geht direkt in die isotrope Schmelze über. Beide Maxima weisen das Molverhältnis 1:1 auf. Im System (2) tritt außerdem eine smektische C-Phase auf. Cholesterylhexadecanoat bildet mit Cholesterylnonanoat (3) und mit Cholesteryltetradecanoat (4) smektische und cholesterische Mischkristallreihen nach Typus I bzw. III Roozeboom. Durch die relative Stabilisierung von instabilen Festkristallmodifikationen der Komponenten in bestimmten Mischungsbereichen kommt es zur Ausbildung zusätzlicher, metastabiler Eutektika, die sich z.T. nicht in die thermodynamisch stabilen Formen umwandeln lassen. Dadurch ist es bei früheren Untersuchungen zu Irrtümern gekommen. In den Systemen (1) bis (3) bilden die Festkristalle einfache Eutektika, im System (4) Mischkristalle nach Typus V Roozeboom.