

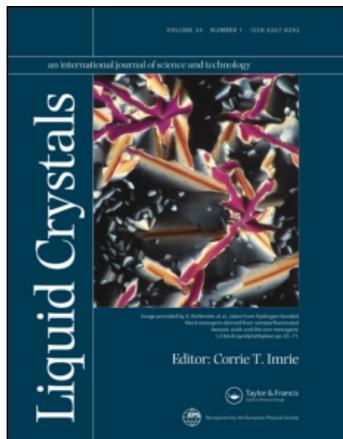
This article was downloaded by:

On: 26 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926090>

Synthesen und ungewöhnliche Mesophasensequenzen von Kohlenwasserstoffen eines neuartigen Typs nicht-calamitischer Flüssigkristalle

Von Klaus Praefcke^a; Bernd Kohne^a; Karin Gutbier^a; Norbert Johnen^a; Dirk Singer^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin, F. R. Germany

To cite this Article Praefcke, Von Klaus , Kohne, Bernd , Gutbier, Karin , Johnen, Norbert and Singer, Dirk(1989) 'Synthesen und ungewöhnliche Mesophasensequenzen von Kohlenwasserstoffen eines neuartigen Typs nicht-calamitischer Flüssigkristalle', *Liquid Crystals*, 5: 1, 233 – 249

To link to this Article: DOI: 10.1080/02678298908026367

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02678298908026367>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Synthesen und ungewöhnliche Mesophasensequenzen von Kohlenwasserstoffen eines neuartigen Typs nicht-calamitischer Flüssigkristalle

von KLAUS PRAEFCKE, BERND KOHNE, KARIN GUTBIER,
NORBERT JOHNEN und DIRK SINGER

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, F.R. Germany

Mehrere Vertreter einer neuen Familie thermotroper, *nicht-calamitischer* Flüssigkristalle, die *p*-substituierten, biaxialen und zentrosymmetrischen 1,2,3,5,6,7-Hexakis(phenylethynyl)naphthaline **3a-f**, wurden in einer Pd-katalysierten CC-Kupplungsreaktion aus dem entsprechenden Hexabromnaphthalin und verschiedenartig monosubstituiertem Acetylen (**2a-f**) synthetisiert. Diese Synthesemethode stellt ein vielversprechendes, 'Lego-artiges' Aufbauprinzip für Mesogene mit flächendeckenden, hoch ungesättigten und konjugierten π -Systemen als neuen Typ von 'Super-disc-Kernen' dar. Die stabilen Mesophasenbereiche von **3a-f** reichen von *c.* 42 bis 180 K. Mit einer Ausnahme (**3a**) zeigen alle neuen Verbindungen eine stabile, fluide N_D -Phase. Während ein Kohlenwasserstoff dieser Serie (**3e**) sowie der Hexaether **3f** nur *eine* Mesophase ausbilden, zeigen die vier Kohlenwasserstoffe **3a-d** *Multimesomorphismus* mit einer inversen Phasensequenz ($C \rightarrow N_D \rightarrow 2D \rightarrow I$) bei den mittleren Homologen **3b-d**. Beim schnellen Heizen der N_D -Phase des Kohlenwasserstoffs **3d** ist kurzfristig eine *instabile reentrant-isotrope* Phase zu beobachten, die sich in eine columnare Mesophase umwandelt. Der Vergleich der Kohlenwasserstoffe **3a-e** mit dem Hexaether **3f** läßt erstmals bei *nicht-calamitischen* Flüssigkristallen schlüssig einen elektronischen Effekt von Sauerstoffatomen, den Bindegliedern zwischen den leicht polarisierbaren 'Super-disc-Kernen' und den Lateralfunktionen, auf die Stabilität ihrer N_D -Phasen nachweisen. Sauerstoffatome in diesen Positionen stabilisieren die N_D -Phase, oder, mit anderen Worten, destabilisieren columnare Mesophasen.

Syntheses and unusual mesophase sequences of hydrocarbons of a novel type of non-calamitic liquid crystal

Several members of a new family of thermotropic *non-calamitic* liquid-crystalline compounds, the *p*-substituted biaxial centro-symmetric 1,2,3,5,6,7-hexakis(phenylethynyl)naphthalene derivatives **3a-f**, have been synthesized in a palladium-catalysed type of CC-coupling reaction of the corresponding hexabromonaphthalene and a monosubstituted acetylene (**2a-f**), a promising lego-like principle for the construction of mesogens with spacious, highly unsaturated, conjugated π -systems as novel types of super-disc-cores. The ranges of mesophase stabilities of **3a-f** run from about 42 to 180 K. All but one (**3a**) of these novel compounds exhibit a stable fluid N_D phase, whereas one example of these hydrocarbons (**3e**) and the hexaether **3f** are monomesomorphic, the four hydrocarbons **3a-d** are multimesomorphic and display unusual thermomesogenic properties. We have found that the three hydrocarbons **3b-d** each show an *inverted* phase sequence ($C \rightarrow N_D \rightarrow 2D \rightarrow I$). On rapid heating of the N_D phase of **3d**, this hydrocarbon exhibits an *unstable reentrant isotropic* phase while a columnar phase grows in. Furthermore, comparison of the hydrocarbons **3a-e** with the hexaether **3f** reveals an electronic effect of oxygen, the bridging element between the easily polarizable super-disc-core and the lateral function, on their N_D phase stability for the first time. Oxygen in these positions stabilizes the type of mesophase to the advantage of the N_D phase or in other words to the disadvantage of columnar phases.

1. Einleitung

In der vor 100 Jahren vom Botaniker F. Reinitzer [1] und vom Physiker O. Lehmann [1] begonnenen und sogar Schriftsteller wie z.B. Thomas Mann [2] beeindruckenden Erforschung synthetischer und in der Natur vorkommender flüssigkristalliner Verbindungen erfreut sich nun auch die Bearbeitung *nicht-calamitischer* Mesogene großen Interesses.

So sind im Laufe der letzten 12 Jahre auch zur Struktur/Eigenschaftsbeziehung in dieser neuen Mesogengruppe — insbesondere bzgl. 'Kerne' discotischer Systeme — Fortschritte erreicht worden [3], wobei zuweilen Verbindungstypen mit neuartigen Strukturen und mit dadurch bedingten ungewöhnlichen mesomorphen Eigenschaften faszinieren [4].

So finden z.B. im Bereich *discotischer* Flüssigkristalle vor allem jene wenigen Vertreter mit der *seltene* N_D -Phase starke Beachtung, bei denen es sich abgesehen vom kürzlich von uns beschriebenen ersten thermomesomorphen *Kohlenwasserstoff* [5] sämtlichst um Ester, d.h. um Heteroatom-haltige Verbindungen handelt [6], die unseres Erachtens aber als gemeinsames, typisches und notwendiges Strukturmerkmal [5] zwar verschiedene, so doch stets *großflächige aromatische* 'Kerne' [5] besitzen.

Auch Reentrant-Phänomene sind in diesem Bereich der Mesogenforschung beobachtet worden [7–10], von denen hier drei Mitteilungen [7 (a), 8, 9] der letzten Zeit und zwar über *reentrant-isotrope Phasen* hervorgehoben seien: während dieses Attribut bisher zweimal in *binären Mischungen* jeweils zweier Hexaester des Truxens festgestellt worden ist [7 (a), 8], liegt seit wenigen Monaten sogar die erste Beschreibung [9] einer stabilen reentrant-isotropen Phase bei einem *reinen* Discogen — ebenfalls einem Truxenhexaester — vor.

Das unerwartete *nematodiscogene* Verhalten unseres Kohlenwasserstoffs [5] mit einem *radialsymmetrischen* Hexakis(phenylethynyl)benzol als neuartigen 'Super-disc-Kern' (Abbildung 1,A) veranlaßte uns, nun u.a. erste analoge langkettig Alkyl- bzw. Alkoxygruppen-haltige Derivate des Naphthalins [11] darzustellen.

Über die Synthesen und ungewöhnlichen Mesophasensequenzen sowie über Substituenteneinflüsse auf die Mesophasenstabilität dieses neuen *nicht-calamitischen* Mesogentyps mit dem *ovalen* Hexakis(phenylethynyl)naphthalin als weiterem, neuartigen 'Super-disc-Kern' (Abbildung 1,B) wird hier berichtet [12].

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthesen dieser ersten sieben, vornehmlich homologen alkinylsubstituierten Naphthalinderivate **3a–g** erfolgten nach bekannter Ethinylierungsmethode [13] unter Palladium-katalysierter CC-Kupplung des leicht zugänglichen [14 (a)] und in seinem Substitutionsmuster [14 (b)] gesicherten Hexabromnaphthalins **1** mit den monophenylsubstituierten Acetylderivaten **2a–f** bzw. mit 1-Decin (**2g**) entsprechend Reaktionsschema 1.

Die sieben gelben Hexaine **3a–g** — Lösungen von **3a–3f** zeigen im sichtbaren Bereich des Lichtes starke Fluoreszenz — sind wegen des bicyclischen Molekülankers Naphthalin *zentro*-symmetrisch und *biaxial*, s. hierzu Abbildung 1, B; ihre Strukturen sind durch spektroskopische Daten belegt (siehe §4).

Die sechs Hexaine **3a–f** — darunter nach dem u.a. kürzlich publizierten *ersten nicht-calamitischen* Kohlenwasserstoff [5] mit N_D -Phase und 'Super-disc-Kern' (Abbildung 1,A) hier fünf weitere, homologe Kohlenwasserstoffe (**3a–e**) und ein Hexaether (**3f**) — verfügen über den neuartigen 'Super-disc-Kern' (Abbildung 1,B, sowie graues Feld im Formelbild für **3a–f**, Schema 1) und sind thermomesomorph. Dagegen ist der Kohlenwasserstoff **3g** offenbar wegen zu kleinen 'Kernes' (siehe

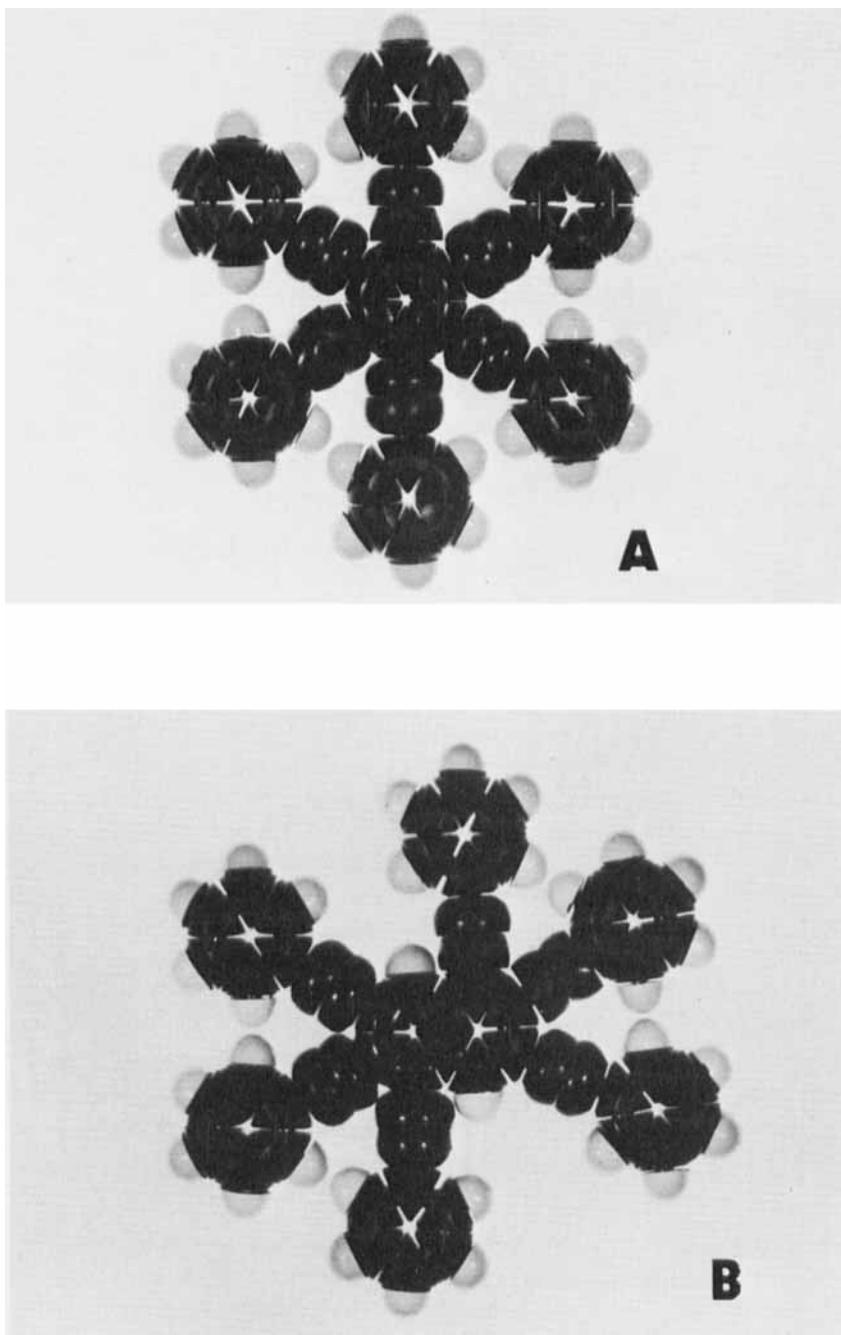
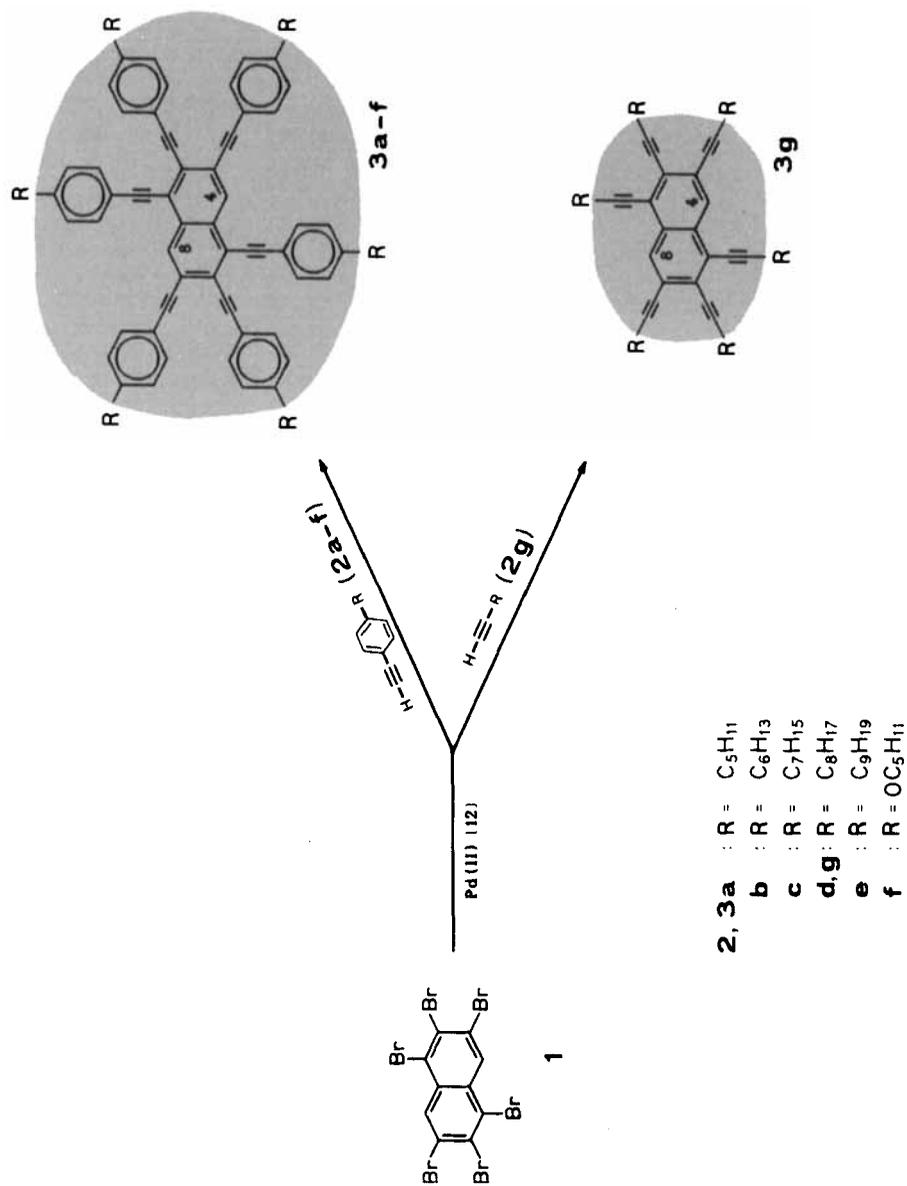


Abbildung 1. Photographien von Briegleb-Stuart-Modellen von zwei 'Super-disc-Kernen' [3] neuartiger *nicht-calamitischer* Flüssigkristalle: A, Hexakis(phenylethynyl)benzol [5], $C_{54}H_{30}$, *radial-symmetrisch*, Durchmesser† *c.* 19,5 Å; B, 1,2,3,5,6,7-Hexakis(phenylethynyl)naphthalin, $C_{58}H_{32}$, *zentro-symmetrisch*, *biaxial*, Durchmesser† *vertikal c.* 19,5 Å, *diagonal c.* 21,7 Å. († Nach Dreidringmodellen der Abstand zwischen den Zentren der jeweils ersten noch in der 'Super-disc-Kern'-Ebene liegenden Elemente der Alkyl- bzw. Alkoxyketten beider Verbindungstypen, vgl. Schema 1.)



Schema 1.

Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen ($a-c$) und -enthalpien (c) (kJ mol^{-1}) der 1,2,3,5,6,7-Hexakis(1-alkynyl)naphthalin-Derivate **3a-g**: C, kristalline; N_D , nematisch-discotische; D_i , columnar-discotische; D_h , isotrope Phase; I, isotrope Phase.

Hexain	C (d)	N_D	D_i (e)	D_h (e)	I	Beobachteter Mesophasenbereich, $\Delta T/\text{K}$
3a	● 121,5/121,5 (35,2)	-	{ ~90/ - (-) } (f)	● 156,3/157,8 (0,2) (g)	● (-) (h)	~140/ -
3b	● (i) 69,3/ 70,0 (38,7)	●	98,4/ 98,2 (1,3)	● 133,9/134,6 (0,1) (g)	● (-) (h)	~176/ -
3c	● 48,5/ 51,3 (34,5) (j)	●	94,7/ 95,4 (1,2)	● 159,0/159,4 (0,1) (g)	● (-) (h)	~180/ -
3d	● 60,3/ 60,3 (65,3)	●	112,6/113,4 (0,7)	● 136,6/137,4 (0,1) (g)	● (-) (h)	~140/139,1
3e	● 68,2/ 68,5 (67,2)	●	109,9/110,3 (0,1)	-	●	41,5/ 41,8
3f	● 144,0/144,0 (34,5)	●	~250/ - (-) (h)	-	●	~106/ -
3g	● 30,7/ 31,3 (98,7)	-	-	-	●	- / -

(a) Temperaturangaben: mikroskopisch (b)/thermoanalytisch (c) aufheizend gemessen.

(b) Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Mettler-Heiztisch FP 82; Heizrate: wenn nicht anders angegeben 1 K min^{-1} . Untersuchungen zwischen gekreuzten Polarisatoren und Glasobjektträger mit Deckglas.

(c) D.S.C.-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 mit Silberofen und GraphWare TA 72; Heizrate: wenn nicht anders angegeben 5 K min^{-1} . Die Enthalpieangaben befinden sich zwischen runden Klammern.

(d) Fast alle Substanzen dieser Reihe zeigen Multimorphismus in fester Phase mit reproduzierbaren Fest/Fest-Umwandlungen bzw./und in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte der Probe die Ausbildung metastabiler Modifikationen. Der als Schmelzpunkt angegebene Wert bezieht sich jeweils auf die nachweisbare höchstschmelzende Kristallmodifikation, in die die Proben unter Umständen erst durch geeignete thermische Vorbehandlung (z.B. Temperung oder zweites Aufheizen) vollständig umgewandelt werden mußten.

(e) Die eindeutige Spezifizierung der intracolomaren Ordnung dieser Discophasen steht z.Zt. noch aus.

(f) Diese monotrope Umwandlung in geschweiften Klammern { } der N_D -Phase in die D_i -Phase konnte nur mikroskopisch (Heizrate: 5 K min^{-1}) an einer unterkühlten Schmelze von **3a** kurzfristig beobachtet werden.

(g) Diese D.S.C.-Messung erfolgte mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

(h) Wegen starker Zersetzung dieses Hexains ist die thermoanalytische Bestimmung dieser Umwandlungstemperatur und -enthalpie unmöglich (exothermer Drift der Basislinie!). Mikroskopisch konnte die Umwandlungstemperatur daher auch nur näherungsweise bestimmt werden, wozu eine frische Probe knapp unterhalb des durch eine vorangehende Messung grob erfaßten Temperaturbereiches in den Heiztisch gebracht und mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} erneut gemessen wurde.

(i) Das Hexain **3b** zeigt in der D.S.C.-Kurve zusätzlich eine Fest/Fest-Umwandlung bei $18,3^\circ\text{C}$ ($2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

(j) Bei dem Hexain **3c** bereitete die vollständige Überführung in die höchstschmelzende Form wegen geringer Kristallisationsgeschwindigkeit Schwierigkeiten. Die angegebenen Schmelzdaten wurden durch Integration eines breiten, aus mehreren Ereignissen zusammengesetzten Peaks ermittelt.

(k) Wegen Zersetzung des Hexains **3d** am Klärpunkt erfolgte dessen Bestimmung wie unter Fußnote (h) beschrieben.

Schema 1 und Tabelle 1) nicht mehr flüssigkristallin [11]; ‘Kerngrößen’-Einflüsse auf Ausbildung und Stabilität von Mesophasen beim ersten Hexain-Verbindungstyp sind bereits an anderer Stelle [5] betont worden.

Die auffälligen Mesophaseneigenschaften, -sequenzen und -stabilitätsbereiche der sechs neuartigen Hexaine **3a–f** sind aus Tabelle 1 und Abbildung 2 ersichtlich und erlauben u.a. folgende interessante Feststellungen über diese neue Flüssigkristallklasse.

(a) Die homologen Kohlenwasserstoffe **3a–e** lassen einen deutlichen Einfluß der Länge ihrer aliphatischen Ketten auf die Phasenumwandlungstemperaturen und auf das Mesophasenverhalten erkennen. Während die Schmelztemperaturen bei **3c** ein Minimum durchlaufen, fallen die bei **3a–d** hohen Klärtemperaturen von 260 bis 200°C innerhalb dieser Spanne stetig mit wachsender Seitenkettenlänge, um schließlich bei **3e** steil auf *c.* 110°C zu sinken.

Die Kohlenwasserstoffe **3a–d** sind sogar trimesomorph mit gegenläufigen *odd–even*-Effekten ihrer mittleren Umwandlungstemperaturen in stabilen Mesophasenbereichen zwischen *c.* 140 bis 180 K; dagegen ist das langkettigste Homologe **3e** dieser heteroatomfreien LC-Reihe nur monomesomorph (N_D) über einen Temperaturbereich von knapp 42 K!

Im Vergleich zu flüssigkristallinen Kohlenwasserstoffen mit ‘Kern’ A zeigen **3b** und **d** mit größerem ‘Kern’ B und identischen Lateralfunktionen einen Anstieg der Klärtemperaturen um etwa 100 K sowie eine drastische Verbreiterung der stabilen Mesophasenbereiche (etwa um den Faktor 8–10!). Desweiteren tritt, wie bereits betont, bei **3b** und **3d** Multimorphismus hinzu [15], der allerdings bereits beim Übergang von **3d** nach **3e** — Verlängerung der Seitenketten um jeweils nur *eine* Methylengruppe — verschwindet.

Hexaether beider LC-Reihen mit ‘Kern’ A bzw. hier mit ‘Kern’ B verhalten sich offenbar anders: wie ein Beispielpaar zeigt [16], liegen (i) deren Klärpunkte in gleicher Höhe, sind (ii) diese Verbindungen jeweils *monomesomorph* (N_D !) und steigt (iii) die Stabilität ihrer Mesophase drastisch an gegenüber jener von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten entsprechender Länge wie in den diskutierten Hexaethern. Bezüglich dieses letzten Punktes vergleiche man jeweils ein Beispiel mit ‘Kern’ A in den Anmerkungen [15, 16] sowie **3b** mit **3f** (beide mit ‘Kern’ B) in Tabelle 1 und Abbildung 2; siehe auch weiter unten.

(b) Jede dieser sechs Verbindungen **3a–f** (**3a** nur monotrop) weist, wenngleich in unterschiedlicher Breite (bis zu $\Delta T \approx 106$ K beim Hexaether **3f**!), unabhängig von Art und Länge ihrer Lateralfunktionen die seltene N_D -Phase mit bekannter Textur auf, die u.a. weiter unten beschrieben wird.

In Ergänzung zur Polarisationsmikroskopie sind die N_D -Phasen beispielsweise bei **3b** und **3d** auch durch Röntgenbeugung im magnetischen Feld von 0,3 T als identisch bestätigt worden [17].

Wegen schneller thermischer Zersetzung bei Temperaturen über 200°C lassen sich von den Hexainen **3a–c** und **f** keine thermoanalytischen Daten ihrer Klärpunkte gewinnen [18].

Über vielversprechende magnetische und elektrische Feldeffekte [17, 19, 20] in den N_D -Phasen dieser und weiterer [5, 21] unpolarer, jedoch offenbar leicht polarisierbarer, hochungesättigter Verbindungen und deren ausgeprägte Fähigkeit zur Komplexbildung mit einer Reihe aromatischer Verbindungen unter Änderung des Mesophasentyps [21, 22] (z.B. $N_D \rightarrow D$ durch Dotierung mit z.B. 1,2-Dichlorbenzol [21], 2,4,7-Trinitrofluorenon [22], etc.) werden wir separat berichten.

(c) Die vier Kohlenwasserstoffe **3a–d** mit beobachteten Mesophasenbereichen bis max. $\Delta T \approx 180$ K bei **3c** zeigen jeweils *inverse* Phasensequenzen, d.h. diese

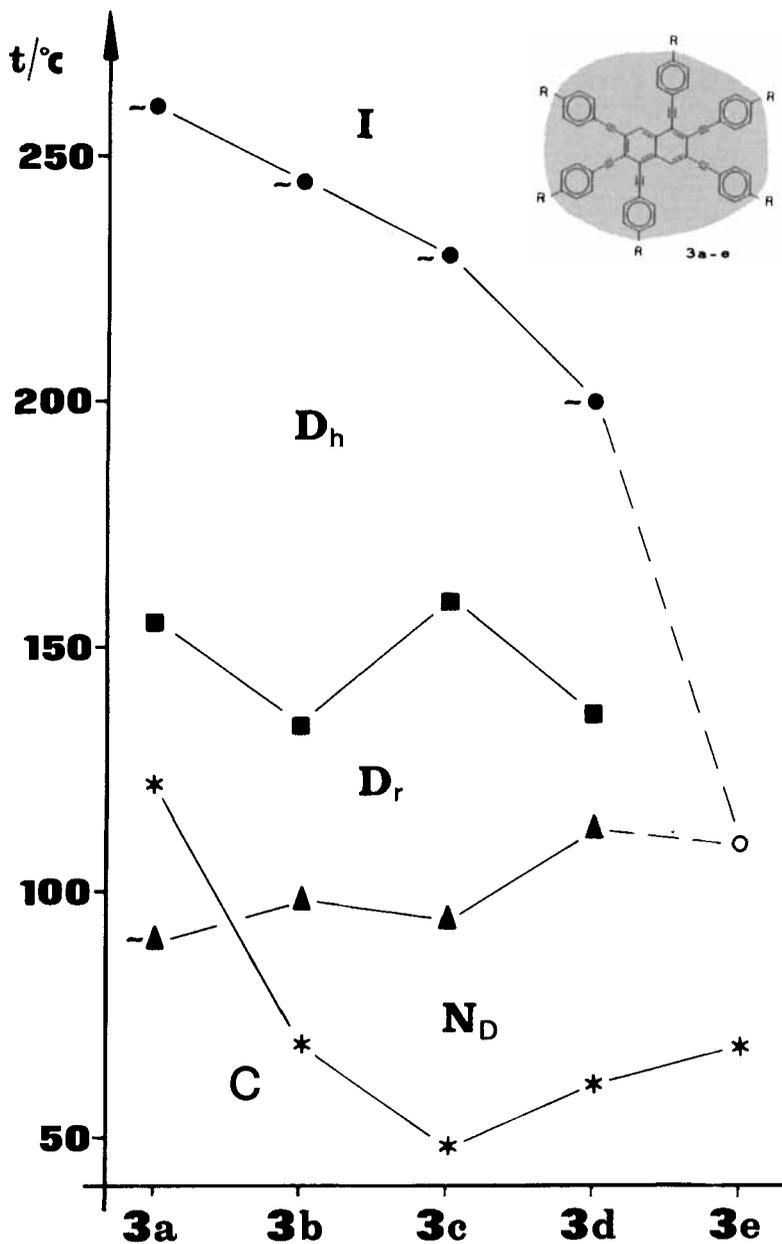


Abbildung 2. Graphische Darstellung der in Tabelle 1 zusammengestellten Umwandlungstemperaturen der fünf Hexaine 3a-e (*R* in 3a-e: siehe Schema 1); *, C → N_D bzw. C → D_r; ▲, N_D → D_r; ○, N_D → I; ■, D_r → D_h; ●, D_h → I; bzgl. D_h- und D_r-Phasen siehe Fußnote (e) in Tabelle 1.

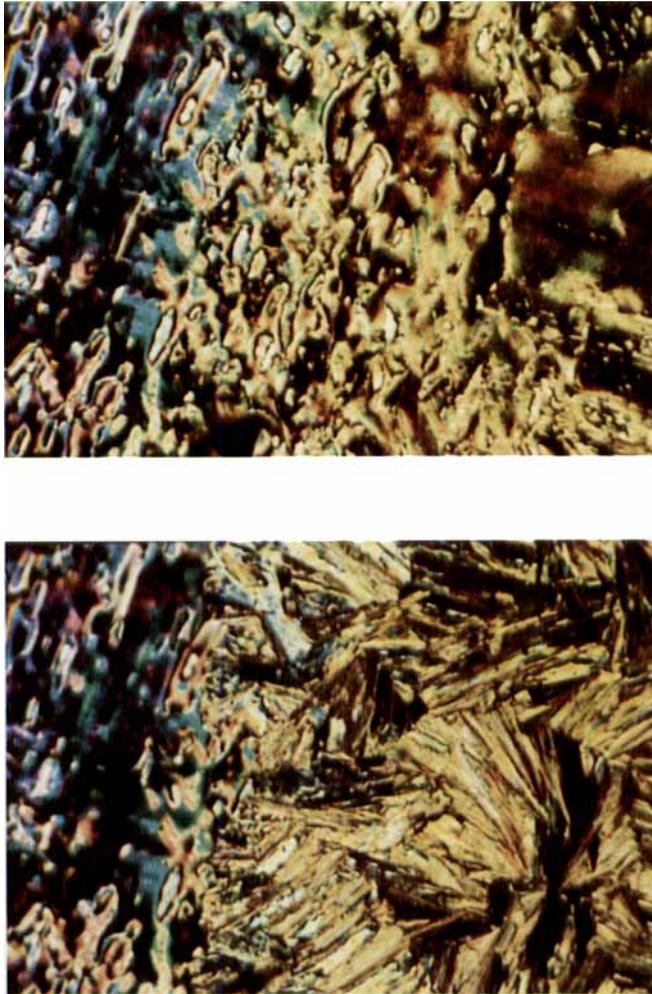


Abbildung 3. Texturphotographien (32fache Vergrößerungen in einer 24×36 mm Mikroskopkamera, Photoautomat Wild MPS 51, gekreuzte Polarisatoren, vgl. Fußnote (b) der Tabelle 1) des thermomesomorphen Hexains **3b**: (a) N_D -Phase bei 97°C , aufheizend aus der festen Phase; (b) Umwandlung der N_D -Phase (linker Bildrand) in die D_r -Phase (rechts) bei 98.4°C ; (c) D_r -Phase bei 125°C , aufheizend aus der N_D -Phase; (d) D_r -Phase bei 131°C , abkühlend aus der D_h -Phase; (e) D_h -Phase bei 136°C , aufheizend aus der D_r -Phase; bzgl. D_h - und D_r -Phasen siehe Fußnote (e) in Tabelle 1.

Flüssigkristalle haben fluide N_D -Phasen (**3a** nur monotrop) unterhalb zweier columnarer Phasen. Letztere sind nach vorläufiger Untersuchung des Beispiels **3b** mittels Röntgenbeugung [17] vom D_r -Typ ($a = 43,3 \text{ \AA}$, $b = 26,7 \text{ \AA}$) bzw. hexagonaler Natur (D_h ; $a = 26,4 \text{ \AA}$) bei höherer Temperatur; die Spezifizierung ihrer intracolumnaren Ordnung steht z.Zt. noch aus.

Die in Tabelle 1 und in Abbildung 2 vorgestellten Mesophasensequenzen der Hexaine **3a–d** gründen sich desweiteren auf Mischbarkeitsuntersuchungen (Kontaktmethode [23]) an **3b** und **3d** sowie auf den polarisationsmikroskopischen Vergleich ihrer ausgebildeten Texturen.

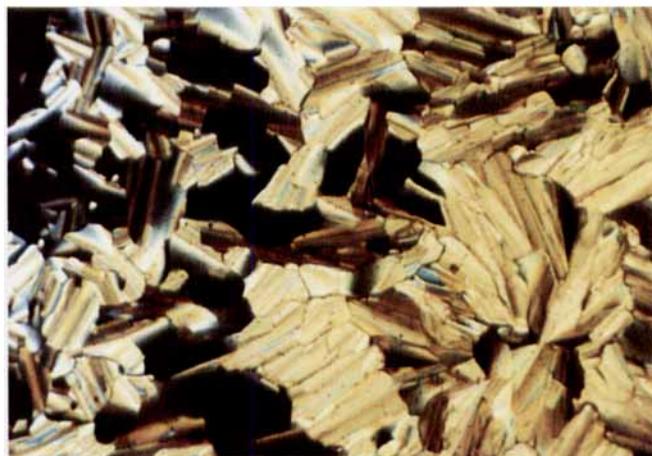


Abbildung 3. Fortsetzung.

Eine gewisse Sonderstellung nimmt das Octylhexain **3d** ein, das als letztes Glied in der homologen Reihe **3a–e** auch columnar-discotische Mesophasen ausbildet, bei dem wir aber zunächst eine Phasensequenz mit einer stabilen *reentrant-isotropen* Phase zwischen der N_D - und der D_r -Phase beobachtet haben.

Nach weiterer, außerordentlich mühevoller Reinigung von **3d** konnte diese ungewöhnliche Phasensequenz zwar nicht mehr bestätigt werden, jedoch ist mikroskopisch beim schnellen Aufheizen ($\geq 10 \text{ K min}^{-1}$) seiner N_D -Phase parallel mit der Umwandlung in die D_r -Phase kurzfristig die Bildung isotroper Flüssigkeit zu beobachten, die sich rasch ebenfalls in die columnare Phase umwandelt.

Neben diesem kinetischen Effekt zeigen mehrfach untersuchte ältere Proben von **3d** offenbar wegen thermisch bzw. oxydativ oder photochemisch induzierter Zersetzung erneut eine stabile *reentrant-isotrope* Phase.

Die Abwesenheit columnarer Mesophasen beim Nonylhexain **3e** ließ vermuten, daß sich in Mischungen von **3d** mit **3e** eine stabile *reentrant-isotrope* Phase realisieren lassen sollte. Tatsächlich ist in einem Kontaktpräparat [23] dieser beiden homologen Hexaine polarisationsmikroskopisch eine solche Phase zu beobachten.

(d) Der Vergleich des Mesophasenverhaltens der trimesomorphen, den gleichen 'Super-disc-Kern' B aufweisenden Kohlenwasserstoffe **3a–e** mit dem Hexain-Ether **3f** — in **3b** und **3f** sind die peripheren Hexyl- bzw. Pentyloxy-Gruppen sogar nahezu gleich lang — läßt sehr klar einen *elektronischen Effekt* des 'Brückenelementes' Sauerstoff zwischen *nicht-calamitischem*, hochungesättigtem 'Kern' und aliphatischen Flügelgruppen auf die Stabilität des Mesophasentyps zugunsten der N_D -Phase bzw. zu Lasten von columnaren Phasen erkennen.

Dieser N_D -Phasen begünstigende Heteroatom-Effekt des Elektronendonators Sauerstoff ist ebenfalls bei gleich lang octyl- bzw. heptyloxysubstituierten, sich vom 'Kern' A ableitenden Verbindungen erkennbar, der bisher an diesem Verbindungspaar [20] allerdings von uns noch nicht ausdrücklich betont worden ist, aber, wie inzwischen weitere Beispiele [21] zeigen, offenbar genereller Natur sein dürfte.

Über andere Mesophasen stabilisierende Heteroatom-(speziell Sauerstoff-)Effekte sowohl in stab- als auch in scheibenförmigen Verbindungen ist bereits berichtet worden bei: (i) der nematischen Phase in Azobenzolbis- und Cyanobiphenylethern [24], (ii) der discotischen Phase von Hexakis(acyloxy)benzol-Derivaten durch einen sog. β -Sauerstoffeffekt [25] sowie (iii) der columnar mesomorphen Eigenschaften von Phthalocyanin-Derivaten [26].

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung der sechs flüssigkristallinen Hexaine **3a–f** ergibt folgendes Bild (vgl. Fußnote (b) in Tabelle 1 und siehe Abbildung 3):

Die Kohlenwasserstoffe **3b–e** und der Hexaether **3f** schmelzen zunächst in die fluide N_D -Phase unter Bildung einer anfangs stark doppelbrechenden, oft auch Schlieren enthaltenden Marmortextur, die typische thermische Fluktuationen zeigt. Nach kurzer Zeit kommt es zur spontanen Bildung großer homöotrop orientierter Bereiche ohne Doppelbrechung, in die durch Pressen des Deckglases mit einer Nadel wieder Doppelbrechung induziert werden kann.

Beim weiteren Aufheizen dieser N_D -Phasen werden nun zwei unterschiedliche Phasensequenzen beobachtet. Im Falle des Nonylhexains **3e** und des Hexaethers **3f** erfolgt eine unmittelbare Umwandlung der N_D -Phase in die isotrope Flüssigkeit, wobei der bei sehr hoher Temperatur (*c.* 250°C , vgl. Fußnote (h) in Tabelle 1) klärende Hexaether zersetzt wird.

Dagegen wandeln sich die N_D -Phasen der Kohlenwasserstoffe **3b–d** direkt in eine columnare Mesophase des Typs D_r [17] um, deren Texturbild zunächst an eine feste Phase erinnert. Das Vorliegen einer Mesophase kann allerdings auch polarisationsmikroskopisch durch die relativ geringe Viskosität beim Pressen der Präparation mit einer Nadel sowie durch die beim Abkühlen wieder eintretende Rückumwandlung in die N_D -Phase belegt werden.

Bei dem bisher hier noch nicht erwähnten Anfangsglied **3a** der homologen Kohlenwasserstoffe **3a–d** gehen die Kristalle am Schmelzpunkt (121,5°C, siehe Tabelle 1 und Abbildung 2) unmittelbar in die D_r -Phase über. Die genaue Bestimmung der monotropen Umwandlung der auch von **3a** gebildeten N_D -Phase in die D_r -Phase bei *c.* 90°C (siehe Tabelle 1) ist wegen der schnellen Kristallisation der unterkühlten Schmelze schwierig.

Die von den Kohlenwasserstoffen **3a–d** gebildeten D_r -Phasen wandeln sich nun bei weiterem Heizen abhängig von der Kettenlänge ihres Alkylsubstituenten bei Temperaturen im Bereich von 133 bis 159°C (siehe Tabelle 1) in D_h -Phasen um, wobei die typischen geraden Defektlinien bzw. Streifen verschwinden und homogen orientierte Bereiche ihre Doppelbrechung verlieren. Die im Temperaturbereich von 200 bis 260°C liegenden Kläpunkte ($D_h \rightarrow I$) der Kohlenwasserstoffe **3a–d** sind wegen schneller thermischer Zersetzung der Proben nur ungefähr bestimmbar (vgl. Fußnoten *h* und *k* in Tabelle 1) und lediglich im Falle der Octylverbindung **3d** auch durch D.S.C.-Messung belegt.

Es sei hier noch abschließend erwähnt, daß die von den Hexainen **3a–d** gebildeten Texturen ihrer Mesophasen beim Abkühlen bis in die Nähe der Umwandlung $D_r \rightarrow N_D$ eine langsame Veränderung erfahren, die sich in einem allmählichen, unvollständigen Verlust der Streifen und Linien äußert. Wieder aufheizend nehmen diese Merkmale vor der Umwandlung in die D_h -Phase wieder zu. Da im untersuchten Temperaturbereich kein D.S.C.-Signal zu beobachten ist und diese Änderungen nicht sprunghaft erfolgen, schließen wir hier bis auf weiteres eine zusätzliche Phasenumwandlung aus.

3. Ausblick

Das hier im Schema 1 und schon einmal [5] von uns im Flüssigkristallgebiet benutzte einfache Syntheseprinzip [13] dürfte aus dem Pool zahlreicher bekannter Multihalogenarene einerseits und der großen Zahl beschriebener oder denkbarer, geeignet substituierter Alkine andererseits sehr viele neuartige und interessante hochungesättigte, *nicht-calamitische* Mesogene mit großflächigen 'Kernen' gut und vielfältig zugänglich machen.

Die molekulare Architektur dieser Mesogene wird so aus dem Molekülzentrum durch ein *building block approach* in einer Art 'Lego-Technik' erreicht und nicht, wie zumeist üblich (oder nicht anders möglich?), lediglich durch periphere Variationen vorgegebener 'Kerne'.

Diese neuartigen Mesogenfamilien würden (a) die bisherigen Dimensionen des sich aus organisch- und physikalisch-chemischer Sicht schnell entwickelnden Arbeitsgebietes Flüssigkristallforschung wesentlich erweitern, (b) Diskussionen über Struktur/Eigenschaftsbeziehungen sowie (c) Synthesepfanungen auf diesem Gebiet bereichern und (d) evtl. sogar neue Aussichten für mögliche Anwendungen bieten, bei denen z.B. der stark ungesättigte Charakter solcher extrem elektronenreicher Mesogene mit ihren großflächigen, konjugierten und leicht polarisierbaren π -Systeme vorteilhaft sowie deren ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung mit aromatischen Verbindungen von Interesse wäre.

Tabelle 2. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -N.M.R.-Daten (Bruker WH 400 bzw. AM 270, CDCl_3) der 1,2,3,5,6,7-Hexakis(1-alkinyl)naphthalin-Derivate **3a-g**, vgl. Schema 1.

Hexain	4-H, 8-H	H_{AA} (a)	H_{BB} (a)	$\alpha\text{-CH}_2$ (b)	C-4, C-8 (c)	C-1, -2, -3 (c) C-5, -6, -7 (c)		NAPH (d) -C \equiv C-	$\alpha\text{-CH}_2$	
						C-4a, -8a (c)				
3a	s 8,50	d 7,64 d 7,56 d 7,54	d 7,215 d 7,18 d 7,14	t 2,67 t 2,65 t 2,63	d 129,46	s 127,25 s 124,28 s 124,20	s 100,39 s 99,38 s 94,71	s 88,20 s 87,95 s 85,79	t 35,99	
	3b	s 8,505	d 7,65 d 7,565 d 7,54	d 7,22 d 7,185 d 7,15	t 2,67 t 2,65 t 2,64	d 129,41	s 130,98 s 127,17 s 124,19 s 124,13	s 100,32 s 99,30 s 94,64	s 88,26 s 87,97 s 85,81	t 36,03
		3c	s 8,48	d 7,63 d 7,55 d 7,53	d 7,19 d 7,16 d 7,125	t 2,67 t 2,66 t 2,64	d 129,40	s 130,86 s 127,15 s 124,17 s 124,11	s 100,31 s 99,29 s 94,64	s 88,16 s 87,88 s 85,73
3d			s 8,52	d 7,655 d 7,57 d 7,55	d 7,25 d 7,19 d 7,16	t 2,68 t 2,645 t 2,635	d 129,47	s 130,86 s 127,25 s 124,29 s 124,20	s 100,40 s 99,42 s 94,77	s 88,04 s 87,80 s 85,66
							s 131,02			

3e	<i>s</i> 8,48	<i>d</i> 7,63	<i>d</i> 7,19	<i>t</i> 2,67	<i>d</i> 129,46	<i>s</i> 127,21	<i>s</i> 100,37	<i>s</i> 88,18	<i>t</i> 36,08
	<i>d</i> 7,55	<i>d</i> 7,165	<i>d</i> 7,13	<i>t</i> 2,655		<i>s</i> 124,23	<i>s</i> 99,36	<i>s</i> 87,91	
	<i>d</i> 7,53			<i>t</i> 2,635		<i>s</i> 124,17	<i>s</i> 94,71	<i>s</i> 85,76	
						<i>s</i> 130,94			
3f	<i>s</i> 8,43	<i>d</i> 7,63	<i>d</i> 6,90	<i>t</i> 3,99	<i>d</i> 128,92	<i>s</i> 126,83	<i>s</i> 99,93	<i>s</i> 87,86	<i>t</i> 67,97
		<i>d</i> 7,555	<i>d</i> 6,87	<i>t</i> 3,98		<i>s</i> 123,91	<i>s</i> 99,81	<i>s</i> 87,58	
		<i>d</i> 7,53	<i>d</i> 6,84	<i>t</i> 3,97		<i>s</i> 123,85	<i>s</i> 94,20	<i>s</i> 85,42	
						<i>s</i> 130,59			
3g	<i>s</i> 8,195	—	—	<i>t</i> 2,60	<i>d</i> 129,08	<i>s</i> 127,17	<i>s</i> 100,63	<i>s</i> 79,90	<i>t</i> 31,98
				<i>t</i> 2,54		<i>s</i> 124,44	<i>s</i> 99,13	<i>s</i> 79,33	
				<i>t</i> 2,485		<i>s</i> 124,34	<i>s</i> 94,68	<i>s</i> 77,52	
						<i>s</i> 130,88			

(a) Diese Phenylprotonen (ohne Zuordnung) *ortho* (AA') bzw. *meta* (BB') zur Alkylgruppen-substituierten Phenylposition treten als quasi-Doublets mit jeweils $J \approx 8\text{--}8,7$ Hz auf (e).

(b) Diese Methylengruppen (e) zeigen vicinale Kopplungen von $J \approx 7\text{--}7,5$ Hz.

(c) Die ^{13}C -Signale dieser Spalte sind nur für **3g** eindeutig und für **3a-f** analog selektiert.

(d) Naphthalinseite der CC-Dreifachbindung (e).

(e) Wegen jeweils paarweiser Identität der sechs Lateralfunktionen in den Positionen 1 und 5, 2 und 6 bzw. 3 und 7 des Naphthalin-Ankers treten diese Resonanzen — mit Ausnahme für die Kohlenstoffatome C-4a und C-8a, vgl. Schema 1 — dreimal auf.

4. Experimenteller Teil

1-(4-Nonylphenyl)-1-chlorethen: Zu 50,65 g (0,243 Mol) Phosphorpentachlorid wurden 54,48 g (0,221 Mol) 4-Nonylaceto phenon [27] unter Kühlung in einer Eis/Natriumchlorid-Mischung innerhalb 1 h getropft und der Ansatz 1 h unter Eiskühlung und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das entstandene Phosphoroxychlorid wurde im Wasserstrahlvakuum bei 90°C abgedampft und das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 36,1 g (62 Prozent) farblose, sich schnell gelb verfärbende Flüssigkeit, Sdp. 152°C/0,4 Torr. — I.R. (CCl₄) $\nu_{C=C}$ = 1617 cm⁻¹. — ¹H-N.M.R. (Bruker WH 400, CDCl₃): δ = 7,56, 7,19 (2d, $J \approx$ je 8,5 Hz; je 2 arom. H), 5,74, 5,49 (2d, $J \approx$ je 1,5 Hz; je 1 olefin. H), 2,63 (t, $J \approx$ 8 Hz; 2 H, α -CH₂), 1,63 (tt, $J \approx$ je 7 Hz; 2 H, β -CH₂), 1,25–1,38 (m; 12 H, 6 CH₂), 0,91 (t, $J \approx$ 7 Hz; 3 H, CH₃). — ¹³C-N.M.R. (Bruker AM 270, CDCl₃): δ = 144,21, 140,00 (2s; je 1 quart. aromat. C), 134,27 (s; 1C, C-1), 128,32, 126,28 (2d; je 2 C, aromat. CH), 111,71 (t; 1C, C-2) 35,62, 31,89, 31,34, 29,55, 29,50, 29,33, 29,28 22,68 (8t; 8 C, 8 CH₂), 14,12 (q; 1C, CH₃). — M.S. (Ref.): m/z (Prozent) = 266 ($M^+ + 2$, 5), 264 (M^+ , 16), 229 ($M^+ - Cl$, 9), 151 ($M^+ - C_8H_{17}$, 100).

(4-Nonylphenyl)acetylen (2e): Zu einer Suspension von 0,9 Mol Natriumamid in 500 ml flüssigem Ammoniak [28] wurden unter Rühren 36,1 g 1-(4-Nonylphenyl)-1-chlorethen in 60 ml abs. Ether innerhalb 1 h zugetropft. Nach 1 h Rühren und Abdampfen des Ammoniaks wurde mit 200 ml Ethanol und 200 ml Wasser versetzt, je 2 \times mit Petrolether (PE, Siedebereich: 30–70°C) bzw. mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen 3 \times mit 2 M Salzsäure und 2 \times mit gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 23,6 g (76 Prozent) farblose Flüssigkeit, Sdp. 118–119°C/0,6 Torr. — I.R. (CCl₄): $\nu_{C\equiv C}$ = 2130 cm⁻¹, $\nu_{H-C\equiv}$ = 3325 cm⁻¹. — ¹H-N.M.R. (Bruker WH 400, CDCl₃): δ = 7,41, 7,14 (2d, $J \approx$ je 8 Hz; je 2 arom. H), 3,04 (s; 1H, H-C \equiv), 2,60 (t, $J \approx$ 8 Hz; 2 H, α -CH₂), 1,60 (tt, $J \approx$ je 7 Hz; 2 H, β -CH₂), 1,23–1,35 (m; 12 H, 6 CH₂), 0,89 (t, $J \approx$ 7 Hz; 3 H, CH₃). — ¹³C-N.M.R. (Bruker AM 270, CDCl₃): δ = 143,91, 119,27 (2s; je 1 quart. aromat. C), 132,03, 128,39 (2d; je 2 C, aromat. CH), 83,87 (d; 1C, $\equiv C-H$), 76,44 (s; 1C, $-C\equiv CH$), 35,91, 31,92, 31,24, 29,57, 29,52, 29,35, 29,27, 22,70, (8t; 8 C, 8 CH₂), 14,12 (q; 1C, CH₃)¹³. — M.S. (Ref.): m/z (Prozent) = 228 (M^+ , 14), 115 ($M^+ - C_8H_{17}$, 100).

Die Synthesen der *1,2,3,5,6,7-Hexakis(1-alkinyl)naphthalin*-Derivate **3a–g** erfolgten in jeweils 2 mmol Ansätzen aus 1,2,3,5,6,7-Hexabromnaphthalin [14] (**1**) und 20 mmol (Überschuß) des unterschiedlich monosubstituierten 1-Ethins (**2a–d**, **f** [29], **2e** bzw. **2g** [30], Schema 1) nach einem CC-Kupplungsprinzip [13] mit 100 mg Kupfer(I)-jodid, 100 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und 200 mg Triphenylphosphin in 20 ml von Triethylamin (über Kaliumhydroxid-Perlen destilliert) unter Argon und Kochen (**3a**, 66 h; **3b**, **f**, **g**, 40 h; **3c**, **e**, 18 h; und **3d**, 5 h bei 100–120°C Badtemperatur).

Zur Aufarbeitung versetzte man mit 60–100 ml PE, filtrierte, konzentrierte, nahm in Ether auf und schüttelte dreimal mit 2 M Salzsäure und gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und dampfte im Vakuum zur Trockne ein. Die so erhaltenen dunkelbraunen Rohprodukte (zwischen 2,9 und 5,1 g) wurden jeweils unter D.C.-Kontrolle im allgemeinen durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel 60, 230–400 mesh (E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany) gereinigt: (a) **3a**, **c**, **e** je eine Flash-Säule mit 160 ml Kieselgel unter Elution mit PE/Essigester (EE) 100:1, zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/1,2-Dichlorbenzol 10:1

(bei **3e** 20:3) und dreimaligem Umlösen aus Aceton (Produkte sind hiernach im M.S. 1,2-Dichlorbenzol-frei); (b) **3b** drei Flash-Säulen mit je 80 ml von Kieselgel unter Elution mit PE-EE jeweils 100:1 und dreimaligem Umlösen aus Aceton/Ethanol-Gemischen; (c) **3d** je eine Normal- und eine Flash-Säule mit 400 bzw. 250 ml Kieselgel unter Elution mit PE/EE 50:1 bzw. 150 bis 100:1, präparative Schichtchromatographie in Raten von 100 mg auf P.S.C.-Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 2 mm, Artikel 5717, E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany) und PE/EE 50:1 also Laufmittel sowie schließlichem Umlösen aus Aceton unter Zusatz von Ethanol bis zur beginnenden Trübung der Lösung; (d) **3f** eine Normalsäule mit 200 ml Kieselgel unter Elution mit PE/Chloroform 3:2, Aufkochen in PE/Chloroform 1:1 mit Aktivkohle und dreimaligem Umlösen aus EE; (e) **3g** eine Flash-Säule mit 80 ml Kieselgel unter Elution mit PE/EE 200:1 und zweimaligem Umlösen aus einem Aceton/Ethanol-Gemisch.

Die Phasenumwandlungsdaten bzw. ausgewählte Kernresonanzdaten von **3a-g** sind in den Tabellen 1 bzw. 2 zusammengestellt.

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-pentylphenylethynyl)naphthalin (3a, C₈₈H₉₂, M.G. 1149,7): Ausbeute 1,47 g (64 Prozent) zitronengelbe Nadeln.—I.R. (CCl₄): $\nu_{C\equiv C} = 2210\text{ cm}^{-1}$.—M.S. (VG ZAB 3F, F.A.B. in 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z (Prozent) = 1149 (M^+ , 5).

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-hexylphenylethynyl)naphthalin (3b, C₉₄H₁₀₄, M.G. 1233,9): Ausbeute 1,05 g (43 Prozent) zitronengelbe Nadeln.—I.R. (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C} = 2210\text{ cm}^{-1}$.—M.S. (Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß, 400°C): m/z (Prozent) = 1232 (M^+ , $\ll 1$), 55 (100).

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-heptylphenylethynyl)naphthalin (3c, C₁₀₀H₁₁₆, M.G. 1318,0): Ausbeute 1,53 g (58 Prozent) zitronengelbe Kristalle.—I.R. (CCl₄): $\nu_{C\equiv C} = 2220\text{ cm}^{-1}$.—M.S. (VG ZAB 3F, F.A.B. in 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z (Prozent) = 1317 (M^+ , 5).

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-octylphenylethynyl)naphthalin (3d, C₁₀₆H₁₂₈, M.G. 1402,2): Ausbeute 1,67 g (60 Prozent) zitronengelbe Kristalle.—I.R. (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C} = 2205\text{ cm}^{-1}$.—M.S. nicht möglich, da **3d** bei Raumtemperatur nicht verdampft und oberhalb derselben unter Kohlenstoffabspaltung zerfällt.

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-nonylphenylethynyl)naphthalin (3e, C₁₁₂H₁₄₀, M.G. 1486,4): Ausbeute 1,82 g (61 Prozent) zitronengelbe Kristalle.—I.R. (CCl₄): $\nu_{C\equiv C} = 2240\text{ cm}^{-1}$.—M.S. (wie vorstehend, F.A.B.): m/z (Prozent) = 1485 (M^+ , 3).

1,2,3,5,6,7-Hexakis(4-pentyloxyphenylethynyl)naphthalin (3f, C₈₈H₉₂O₆, M.G. 1245,7): Ausbeute 1,05 g (42 Prozent) gelbes Kristallinat.—I.R. (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C} = 2200\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Phenoxy}} = 1200\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ (breit).—M.S. (Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß, 300°C): m/z (Prozent) = 1244 (M^+ , $\ll 1$), 350 (4), 164 (40), 94 (100).

1,2,3,5,6,7-Hexakis(1-decynyl)naphthalin (3g, C₇₀H₁₀₄, M.G. 945,6): Ausbeute 450 mg (24 Prozent) hellgelbes Kristallinat.—I.R. (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C} = 2220\text{ cm}^{-1}$.—M.S. (wie vorstehend, 100°C): m/z (prozent) = 944 (M^+ , 100).

Wir danken unseren Laboranten A. Eckert und A. Reichmann für ihre Mitarbeit sowie für finanzielle Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 335 'Anisotrope Fluide', Projekt C3), durch die Firma E. Merck, Darmstadt, und durch die Technische Universität Berlin (UP, K und PA1).

Literatur

- [1] (a) REINITZER, F., 1888, *Mh. Chem.*, **9**, 421. (b) LEHMANN, O., 1889, *Z. phys. Chem.*, **4**, 462. (c) Zur Geschichte von Flüssigkristallen, siehe KELKER, H., 1973, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **21**, 1, sowie KNOLL, P. M., und KELKER, H., 1988, *Otto Lehmann Erforscher der flüssigen Kristalle — Eine Biographie mit Briefen an Otto Lehmann* (Copyright P. M. Knoll und H. Kelker). Zur Klassifizierung und Terminologie der Flüssigkristalle siehe FRIEDEL, G., 1922, *Annln Phys.*, **18**, 273 (*Chem. Abstr.*, **17**, 3267 (1923) [7]). — Vergleiche auch KELKER, H., und HATZ, R., 1980, *Handbook of Liquid Crystals* (Verlag Chemie) sowie GRAY, G. W., 1987, *Thermotropic Liquid Crystals* (John Wiley).
- [2] Seine Faszination über diese Stoffklasse zeigt folgendes Zitat aus seinem Roman *Bekenntnisse des Hochstaplers Felix Krull* (Europäischer Buchklub) 3. Buch, 5. Kapitel, S. 305 (1954): 'Das urzeugerische Vermögen des Blattgrüns gebe uns ein Beispiel von der Entstehung des Organischen aus dem Unorganischen. Es fehle nicht am Umgekehrten . . . Im Schein- und Halbleben der flüssigen Kristalle spiele augenfällig das eine Naturreich ins andere hinüber. Immer, wenn die Natur uns gaukelnd im Unorganischen das Organische vortäusche, wie in den Schwefel-, den Eisblumen, wolle sie uns lehren, daß sie nur eines sei. . .'
- [3] KOHNE, B., und PRAEFCKE, K., 1985, *Chem. -Ztg*, **109**, 121; siehe hier u.a. die Einführung und Diskussion des Begriffs 'Super-disc-Struktur/-Kern'.
- [4] SIMON, J., ANDRÉ, J.-J., und SKOULIOS, A., 1986, *Nouv. J. Chim.*, **10**, 295. Sowie bzgl. *phasmidischer, pyramidalen und tubularer Mesogene bzw. solcher mit Twin-Struktur*: (a) MALTHÊTE, J., LEVELUT, A.-M., und NGUYEN, H. T., 1985, *J. Phys. Lett.*, **46**, L875. (b) LIN, L., 1982, *Wuli*, **11**, 171; 1982, *Chem. Abstr.*, **97**, 31367g. MALTHÊTE, J., und COLLET, A., 1985, *Nouv. J. Chim.*, **9**, 151. ZIMMERMANN, H., POUPKO, R., LUZ, Z., und BILLARD, J., 1985, *Z. Naturf. (a)*, **40**, 149. — (c) LEHN, J.-M., MALTHÊTE, J., und LEVELUT, A.-M., 1985, *J. chem. Soc. chem. Commun.*, **1985**, 1794. (d) KOHNE, B., MARQUARDT, P., PRAEFCKE, K., PSARAS, P., STEPHAN, W., und TURGAY, K., 1985, *Chimia*, **40**, 360, mit dort zitierten Arbeiten anderer Autoren.
- [5] KOHNE, B., und PRAEFCKE, K., 1987, *Chimia*, **41**, 196.
- [6] DESTRADE, C., NGUYEN, H. T., GASPAROUX, H., und MAMLOK, L., 1987, *Liq. Crystals*, **2**, 229; siehe auch weitere Quellen vor allem dieser franz. Autorengruppe in [5], dort Zitate in Anmerkung [12].
- [7] (a) DESTRADE, C., FOUCHER, P., MALTHÊTE, J., und NGUYEN, H. T., 1982, *Physics Lett. A*, **88**, 187. (b) Mehrere hierin zitierte frühere Mitteilungen.
- [8] LEE, W. K., WINTNER, B. A., FONTES, E., HEINEY, P. H., OHBA, M., HASELTINE, J. N., und SMITH, A. B., 1989, *Liq. Crystals*, **4**, 87.
- [9] WARMERDAM, T., FRENKEL, D., und ZIJLSTRA, R. J. J., 1988, *Liq. Crystals*, **3**, 149; sowie WARMERDAM, T. W., NOLTE, R. J. M., DRENTH, W., VAN MILTENBURG, J. C., FRENKEL, D., und ZIJLSTRA, R. J. J., 1988, *Liq. Crystals*, **3**, 1087.
- [10] Hierzu mögen auch Phasenumwandlungserscheinungen *reiner* discogener Kupferkomplexe zählen, siehe OHTA, K., EMA, H., MUROKI, H., YAMAMOTO, I., und MATSUZAKI, K., 1987, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **147**, 61 und dort zitierte frühere Mitteilungen dieser Arbeitsgruppe.
- [11] An dieser Stelle sei bemerkt, daß Naphthalinderivate mit acht Alkylthiogruppen *keine*, wohl aber solche mit acht 4-Alkylbenzyloxyresten, sog. Pizzane, ein anderer Typ von Verbindungen mit einem 'Super-disc-Kern' [3], discotische Phasen zeigen — nicht jedoch N_D -Phasen! —, siehe POULES, W., und PRAEFCKE, K., 1983, *Chem.-Ztg*, **107**, 373 bzw. KOK, D. M., WYNBERG, H., DE JEU, W. H., 1985, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **129**, 53.
- [12] Ergebnisse der Diplomarbeiten von GUTBIER, K., JOHNNEN, N., und SINGER, D., FB 5, Synthetische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, 1988 bzw. 1989 (D.S.).
- [13] Siehe [5] mit dort zitierten Arbeiten.
- [14] (a) ZELINSKY, N. D., und TUROVA-POLLAK, M. B., 1929, *Ber. dt. chem. Ges.*, **62**, 1658. HAMILL, H., KARIM, A., und MCKERVEY, M. A., 1971, *Tetrahedron*, **27**, 4317. (b) FERGUSON, G., SUBRAMANIAN, E., MCKERVEY, M. A., und HAMILL, H., 1977, *Crystal Struct. Commun.*, **6**, 215 (*Chem. Abstr.*, **86**, 198338h (1977)).
- [15] Die hier dem angestellten Vergleich zugrunde liegenden monomesomorphen Kohlenwasserstoffe mit 'Super-disc-Kern' A verfügen über N_D -Phasenbereiche ΔT von

- c. 18·5 K ($R = C_6H_{13}$; $C \rightarrow N_D \approx 124^\circ\text{C}$ und $N_D \rightarrow I \approx 142\cdot5^\circ\text{C}$) [21] bzw. c. 16 K ($R = C_8H_{17}$) [5].
- [16] Der hier **3f** gegenübergestellt und noch nicht von uns publizierte Hexaether mit 'Superdisc-Kern' A, $R = OC_5H_{11}$, $C \rightarrow N_D \approx 205^\circ\text{C}$ und $N_D \rightarrow I \approx 250^\circ\text{C}$, zeigt ebenfalls starke Zersetzlichkeit am Klärpunkt [21]; vgl. Fußnote *h* der Tabelle 1.
- [17] Privatmitteilungen (13. Mai bzw. 13. Juli 1988) von LEVELUT, A.-M., Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Centre Universitaire, F-91405 Orsay Cedex, Frankreich. Wir danken Frau Levelut sehr für die fruchtbare Zusammenarbeit.
- [18] Vgl. hiermit analoge Beschreibungen [6] anderer N_D -Phasen zeigender discotischer Mesogene.
- [19] HEPPKE, G., *et al.*, und PRAECKE, K., *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse inklusive solcher der Anmerkung [17]. HEPPKE, G., KITZEROW, H., OESTREICHER, F., QUENTEL, S., und RANFT, A., 1988, *Molec. Crystals liq. Crystals Lett.*, **6**, 71.
- [20] EBERT, M., JUNGBAUER, D. A., KLEPPINGER, R., WENDORFF, J. H., KOHNE, B., und PRAECKE, K., 1989, *Liq. Crystals*, **4**, 53.
- [21] PRAECKE, K., *et al.* (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [22] PRAECKE, K., *et al.*, und RINGSDORF, H., *et al.* (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [23] KOFLER, L., und KOFLER, A., 1954, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Aufl. (Verlag Chemie).
- [24] LUCKHURST, G. R., und GRAY, G. W., 1979, *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, (Academic Press), Kapitel 1. GRAY, G. W., HARRISON, K. J., NASH, J. A., CONSTANT, J., HULME, D. S., KIRTON, J., und RAYNES, E. P., 1974, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 2, herausgegeben von J. F. Johnson und R. S. Porter (Plenum Press), S. 617. Bezüglich der Beziehung Struktur/Mesophasenstabilität sei allerdings hinzugefügt, daß Sauerstoff in Mittelpositionen gewisser Ether Mesophasen auch destabilisieren/zerstören kann. siehe WEYGAND, C. J., 1941, *J. prakt. Chem.*, **158**, 266; und KITAMURA, T., und MUKOH, A., 1984, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **108**, 333.
- [25] TUBASHI, I., YAMAMURA, K., und OKADA, Y., 1987, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2269 und 1987, *J. org. Chem.*, **52**, 2502 mit hier in Fußnote 5 zu anderen Heteroatomeffekten auf Discogene zitierte Arbeiten weiterer Autoren aus den Jahren 1984 und 1985.
- [26] OHTA, K., JACQUEMIN, L., SIRLIN, C., BOSIO, L., und SIMON, J., 1988, *New J. Chem.*, **12**, 751.
- [27] ZIEGLER, K., DERSCH, F., und WOLLTHAN, H., 1934, *Liebigs Annln Chem.*, **511**, 13. WEYGAND, C., MENS DORF, L., und STROBELT, F., 1935, *Ber. dt. chem. Ges. B*, **68**, 1825.
- [28] VAUGHN, T. H., VOGT, R. R., und NIEUWLAND, J. A., 1934, *J. Am. chem. Soc.*, **56**, 2120.
- [29] ADOMENAS, P., BUTKUS, V., DAUGVILA, J., DIENYTE, J., und GIRDIUNAITE, D., *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, herausgegeben von L. Bata (Pergamon Press/Akadémiai Kiadó), S.1029.
- [30] Handelsübliches 1-Decin, siehe *Aldrich* (Deutschland, 1988–1989), Nr. 24,438-4.