

NEMATISCHE SYSTEME IV:<sup>1)</sup>

NIEDRIG SCHMELZENDE p-ALKYL-p'-ALKOXY-  
UND p-ALKYL-p'-ACYLOXY-AZOXYBENZOLE

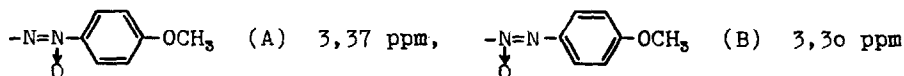
R. Steinsträsser und I. Pohl

Zentrallabor für Industriechemikalien und

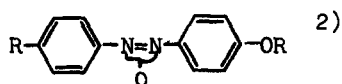
Analytisches Zentrallabor der

E. Merck, D 61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250, Deutschland

Im Rahmen unserer Arbeiten über niedrig schmelzende nematische Verbindungen haben wir durch Oxydation der entsprechenden Azobenzolderivate<sup>1) 2)</sup> mit 30-prozentigem Wasserstoffperoxid in Eisessig bei 60° C<sup>3)</sup> die in nachstehender Tabelle aufgeführten tiefschmelzenden Azoxybenzolderivate gewonnen. Bei den Substanzen 1 bis 16 handelt es sich um Gemische der beiden jeweils möglichen Azoxyisomeren. Durch die H-NMR-Spektroskopie konnte das Isomerenverhältnis der Substanzen 1 und 5 bestimmt werden. Die Protonen der Methoxygruppe zeigen in Benzol-d<sub>6</sub> als Lösungsmittel in beiden Isomeren unterschiedliche Signale:



Durch Spreizung des Spektrums können beide Signale völlig voneinander getrennt werden, so daß aus dem Flächenverhältnis die prozentuale Zusammensetzung der Mischung berechnet werden kann.

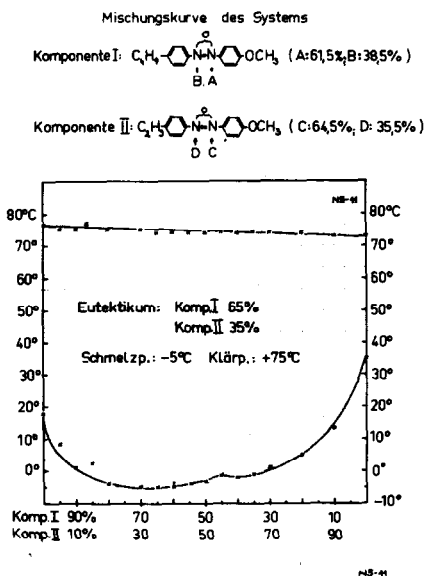


Nr.	R (n)	R' (n)	Fp.	Klp.
1.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	37° C	71° C
2.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	26,5°	69°
3.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	39°	86°
4.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	31°	87°
5.+)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	16°	76°
6.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	39°	78°
7.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	37°	91°
8.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	38°	85°
9.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	29°	92°
10.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	36°	80°
11.	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	36°	86°
12.	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	39°	89°
13.	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	36°	111°
14.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	34°	77°
15.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	38°	92°
16.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30°	91°

Unter den oben skizzierten Reaktionsbedingungen<sup>3)</sup> erhält man 59 - 62 % der Isomeren (A) und 38 - 41 % der Isomeren (B). Die eutektische Zusammensetzung des Gemisches 5 liegt bei 66 % (A) und 34 % (B). Durch Zusatz von 50 % Acetanhydrid, bezogen auf den als Lösungsmittel benutzten Eisessig und bei Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur läßt sich die Oxydation so steuern, daß ein Produkt der eutektischen Zusammensetzung erhalten wird.

Ferner haben wir eine Reihe verschiedener Mischungssysteme untersucht, die neben der Substanz 5 als zweite Komponente ein anderes der in der Tabelle aufgeführten Azoxybenzolderivate enthielt:

Als typisches Beispiel sei das folgende System angegeben:



Das Ziel unserer Arbeiten war, nematische Systeme zu finden, die bereits bei Zimmertemperatur im flüssig-kristallinen Zustand vorliegen, da erst diese eine einfache praktische Anwendung des von G. H. Heilmeyer e. a.<sup>4)</sup> aufgefundenen dynamischen Streueffektes für digitale Ziffernanzeigesysteme und zur Bildwiedergabe ermöglichen. Deswegen sei die Substanz Nr. 5<sup>+</sup>) und das beschriebene Eutektikum<sup>++)</sup> besonders hervorgehoben.

Diese beiden nematischen Flüssigkeiten eignen sich wegen ihrer Stabilität gegenüber oxydativen, hydrolytischen und elektrischen Einflüssen und wegen ihres breiten nematischen Bereiches besonders gut zur Ausnutzung des dynamischen Streueffektes, wobei die Ansprechzeiten je nach Schichtdicke und Feldstärke zwischen 10 und 30 msec und die Abklingzeiten zwischen 90 und 130 msec liegen.

- +) Die Substanz 5 ist seit Juni 1970 unter der Bezeichnung "Nematische Phase IV (16/76) Licristal" Art.-Nr. 10 105, E. Merck, Darmstadt, im Handel; später auch von H. Kelker, B. Scheurle, R. Hatz u. W. Bartsch, Angew. Chem. 82 (24), 984 (1970) veröffentlicht.
- ++) Das Eutektikum wird als "Nematische Phase V (-5/75) Licristal" Art.-Nr. 10 206, von der E. Merck, Darmstadt, vertrieben.
- 1) Teil III: R. Steinsträsser u. L. Pohl, Z.Naturf.(b) im Druck  
2) R. Steinsträsser, Deutsche Patentanmeldung P 2 014 989.7  
3) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart 1965 Bd. 10/3, S. 762  
4) G. H. Heilmeyer, L. A. Zannoni, L. A. Burton, Appl. Phys. Letters 13, 46 (1968)  
G. H. Heilmeyer, Scientific American 222, 100 - 106 (1970)