

Such spirals nucleated at the center of and were concentric with, malted crosses of "spherulitic" structures observed growing in the homeotropic texture. Smaller spirals are observed otherwise in this and other materials, but we have never observed such extensive, rapid and repeatable development of these spirals as with high frequency A. C. electric fields.

12. Observation of the instantaneous intensity of reflected light indicated sharp spiked decreases in light intensity at twice the applied A. C. field frequency. These dips were approximately proportional to the average intensity and could be observed by the 1 P 21 photocell up to the clearing point, considerably warmer than the color temperature. The dips disappeared above 1000 cps applied A. C. frequency, but an A. C. component to the light reflected could be restored by applying a D. C. bias field equal to the peak A. C. field; the maximum instantaneous field remaining below breakdown. As one might suppose, this A. C. component was at the fundamental frequency, and could be observed up to 3000 cps.

Some regularities in the evidence suggest themselves.

1. The field seems to align the somewhat disoriented putative mesophase screw axes of DE VRIES' Theory<sup>3</sup> normal to the electrodes. The temperature dependance of reflection wavelength is not shifted, implying no change in the screw pitch.

2. The electric field effect depends, as in the nematic case, not only upon the individual molecular dipole moment, but also on the cooperative structure of the mesophase. This is shown by the relatively weak probable dipole moment of CN as compared to the supposedly strong dipole moments of certain other cholesteric compounds showing no detectable effect. Work in progress is expected to elucidate this matter.

3. Very crude calculations based on the observed time constants and estimated viscosity and density yield

an electric dipole moment for CN of the order of .01 to 1 Debye molecule. The large uncertainties make agreement with a crude estimate based on molecular structure fortuitous.

4. In the colored cholesteric regime, the large spirals centered upon the "spherulitic" nuclei (ref. <sup>1</sup>, pp. 364 to 373 and 386) lend more credence to a structure which has both an internal screw axis and a preferred plane of orientation parallel to the sample boundary, and which is consistent with the general picture presented, for instance by GRAY (ref. <sup>4</sup>, pp. 47–54).

5. No magnetic effects have been observed, and due to the smallness of the electric currents passing into the electrodes, none are expected here. Work is presently in progress to determine whether strong magnetic fields can affect cholesteric liquid crystals.

6. Since the liquid crystal was separated from the massive copper stage only by a very thin oxide layer, the liquid crystal could not have been at a very different temperature from the stage. The small electrical power, usually less than fifty microwatts, should not affect the very well heat-sunked microscope stage. Furthermore, since a careful study showed no displacement of the intensity as a function of temperature, temperature effects due to local heating are extremely unlikely.

7. Rectification due to the copper oxide blackening on the stage was suspected, but was found to be much less important as measured by the D. C. component of the A. C. current than the D. C. unbalance in amplifier output. Nevertheless even this unbalance could be kept under one percent.

It is a pleasure to thank Dr. R. ENNULAT for suggesting this work and for many stimulating discussions and encouragement. Thanks are also due to Dr. W. ELSE and Dr. J. POHLMANN for much chemistry and information; and Mr. R. SHERMAN for many measurements.

## Dielektrische Relaxation von Toluolderivaten

P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **20 a**, 851–853 [1965]; eingegangen am 19. Mai 1965)

Bei aromatischen Molekülen mit polaren Gruppen läßt sich ein Zusammenhang zwischen der mesomeren Wechselwirkung dieser polaren Gruppe mit dem  $\pi$ -Elektronensystem und ihrer dielektrischen Relaxation in einem unpolaren Lösungsmittel aufzeigen: Mit zunehmender Wechselwirkung orientiert sich ein immer kleinerer Anteil der elektrischen Momentkomponente, die senkrecht zur Drehachse steht, durch Drehung der Gruppe allein, ohne Mitbewegung des Moleküls<sup>1</sup>.

Mit dem hier mitgeteilten Meßmaterial soll nun geprüft werden, ob auch die dielektrische Relaxation der

Methylen- und Methylgruppe am Benzolring entsprechende Gesetzmäßigkeiten erkennen läßt. Die Tabellen enthalten die charakteristischen Daten des jeweils durch zwei DEBYE-Kurven angenäherten Absorptionsverlaufs:

$$\frac{\epsilon''}{\Delta\epsilon_s - \Delta n^2} = (1 - G) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}.$$

Dazu wurde die dielektrische Absorption der untersuchten Moleküle in benzolischer Lösung von 20 °C bei fünf Wellenlängen zwischen 60 cm und 7 mm bestimmt und zusätzlich das molekulare Dipolmoment  $\mu$  gemessen<sup>2</sup>.  $\mu_2 = \mu \cdot \sqrt{G}$  ist die Komponente des Moments, die sich mit der kurzen Relaxationszeit  $\tau_2$  durch Drehung der Gruppe orientiert.

In Tab. 1 sind Moleküle mit der Chlormethyl- bzw. Brommethylgruppe zusammengestellt, also mit Substituenten  $-\text{CH}_2\text{X}$ . Hier ist die mesomere Wechsel-

Herrn P. NEHMIZ sei für die Durchführung der Messungen bei 7 mm Wellenlänge sehr gedankt.

<sup>1</sup> G. KLAGES u. P. KNOBLOCH, Z. Naturforschg. **20 a**, 580 [1965].

<sup>2</sup> Meßmethode und Auswertung sind in <sup>1</sup> beschrieben. —



Molekül	$\mu$ D	$\tau_1$ psec	$\tau_2$ psec	$G$	$G^*$	$\mu_2$ D
Benzylchlorid	1,83	14,0	1,4	0,30		1,00
1-(Chlormethyl)-naphthalin	1,86	26,0		0,05	0,29	0,42
$\alpha,\alpha'$ -Dichlor-p-xylen <sup>3</sup>	2,15	6,4	0,85	0,20	0,43	$\sqrt{2} \cdot 0,68$
p,p'-di(Chlormethyl)diphenyl	2,25	9,7	1,3	0,30	0,39	$\sqrt{2} \cdot 0,88$
p-Nitrobenzylchlorid	3,64	41	3,0	0,30	0,07 <sub>5</sub>	1,99
Benzylbromid	1,87	17,5	1,6	0,20		0,84
$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-o-xylen	2,01	23,2		0,07	0,35	$\sqrt{2} \cdot 0,38$
$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-m-xylen	2,06	15,0	1,3	0,20	0,33	$\sqrt{2} \cdot 0,65$
$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-p-xylen	2,09	11,1	0,8	0,18	0,33	$\sqrt{2} \cdot 0,63$

Tab. 1. Benzolderivate mit den Gruppen  $\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Br}$ .  $G^*$ : Erwartungswert, aus  $\mu_2$  von Benzylchlorid bzw. Benzylbromid berechnet.

wirkung zwischen X und dem Benzolring durch Einschleichen der Methylengruppe unterbunden, so daß beispielsweise ihre elektrischen Momente die für die aliphatische Bindung beobachteten Werte annehmen. Trotzdem ist die Gruppe in *Benzylchlorid* und *Benzylbromid* nicht ungehindert drehbar, denn  $\mu_2$  ist kleiner als die Momentkomponente  $\mu_\perp$  zur Drehachse, die aus p-disubstituierten Molekülen abgeschätzt wurde<sup>1</sup>. So ergibt sich das Verhältnis  $\mu_2/\mu_\perp$  bei Benzylchlorid zu 0,57, beim Bromid zu 0,66. Allerdings könnte hier, ebenso wie beim nahezu starren 1-(Chlormethyl)-naphthalin, eine sterische Behinderung vorliegen. Ob sie allein die Ursache für die herabgesetzte Beweglichkeit ist, kann mit Hilfe einiger zweifach substituierter Benzolderivate diskutiert werden.

In  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-p-xylen kompensieren sich die Momentkomponenten in Richtung der Drehachsen. Schon aus Messungen bei m-Wellen wurde an diesem Molekül auf die Beweglichkeit der Chlormethylgruppe geschlossen<sup>4</sup>. Mit den jetzigen Mikrowellenmessungen bestimmt man quantitativ die gesamte bewegliche Momentkomponente  $\mu_2$ . Wenn sich die beiden Gruppen gegenseitig nicht beeinflussen, sollte sie beim p-Derivat nach der ZAHNSchen Regel um den Faktor  $\sqrt{2}$  größer sein als beim Monoderivat, da nach ihr die beiden Einzelkomponenten quadratisch zu addieren sind. Sie ist aber kleiner — 0,96 D gegen 1,41 D —, so daß wegen dieser Diskrepanz auf eine Wechselwirkung der Gruppen über den Benzolring zu schließen ist, wodurch sie einander festlegen. Dabei müßte diese Wechselwirkung über die Bindungen  $\text{C}_{\text{arom}}-\text{C}_{\text{aliph}}$  hinweggreifen, und man darf wohl auch beim Monoderivat mehr in der Bindung selbst einen Grund für die herabgesetzte Beweglichkeit suchen als in einer äußeren sterischen Behinderung.

Dagegen sind in p,p'-di(Chlormethyl)diphenyl die Komponenten  $\mu_2$  gegenüber dem Monoderivat nur wenig herabgesetzt. Hier könnte die Beeinflussung der beiden Chlormethylgruppen durch die mögliche Win-

kelung der beiden Benzolringe gegeneinander vermindert sein.

Bei  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-o-,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-m- und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-p-Xylen tritt eine gegenseitige Festlegung der beiden Substituenten bei allen drei Stellungen am Benzolring auf, kann in o-Stellung allerdings sterisch bedingt sein. Ein alternierender Effekt besteht nicht.

In p-Nitrobenzylchlorid ist ein Molekül mit einem völlig frei drehbaren Substituenten gefunden, zumal die zur Verfügung stehenden Mikrowellenmeßpunkte den größten Teil des Absorptionsgebietes erfassen (Abb. 1). Trotz des großen molekülfesten Moment-

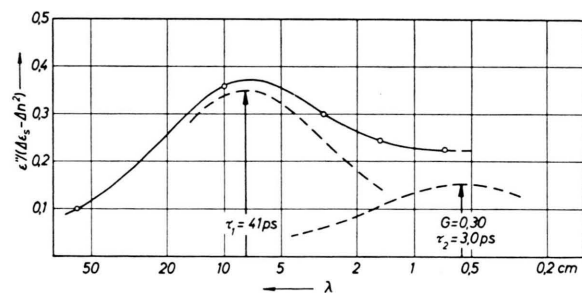


Abb. 1. Absorptionskurve von p-Nitrobenzylchlorid. Gestrichelt die beiden DEBYE-Kurven, aus denen sie sich zusammensetzen läßt.

anteils der Nitrogruppe macht sich die Orientierung eines Teiles des Gesamtmoments mit der kurzen Relaxationszeit  $\tau_2$  in der Form der Absorptionskurve deutlich bemerkbar. Hier bewirkt die Nitrogruppe eine Verarmung des Benzolrings an negativer Ladung, die an dem p-ständigen Ring-C-Atom besonders ausgeprägt ist und überwiegend induktiver Natur sein sollte.

Alle Moleküle in Tab. 2 enthalten die Methylgruppe. Da ihr Gruppenmoment von etwa 0,4 D in Bindungsrichtung weist, kann nicht die Drehbarkeit um diese Achse, sondern allein ihr Einfluß auf einen zweiten

<sup>3</sup> Diese Analyse konnte durch eine Messung von M. STOCKHAUSEN (Z. Naturforsch. **19a**, 1317 [1964]) bei 4,3 mm Wellenlänge bestätigt werden.

<sup>4</sup> D'OR u. J. HENRION, Phys. Z. **38**, 426 [1937]. — E. FISCHER, Z. Naturforsch. **4a**, 707 [1949].

Molekül	$\mu$ D	$\tau_1$ psec	$\tau_2$ psec	$G$	$G^*$	$\mu_2$ D
Anisol	1,26	9,0	0,9	0,25		0,63
2,6-Dimethylanisol	1,24	19,7	1,2	0,08	0,26	0,35
2-Methylanisol	1,09	16,0	0,8	0,22	0,33	0,51
3,5-Dimethylanisol	1,21	16,0	1,3	0,18	0,28	0,52
3-Methylanisol	1,25	11,3	0,8	0,18	0,25	0,53
4-Methylanisol	1,23	17,6	0,5	0,22	0,26	0,58
Acetophenon	2,90	13,4	1—3	0,05		0,65
2,4-Dimethylacetophenon	3,00	32,0	1,5	0,20	0,04 <sub>5</sub>	1,34
2,5-Dimethylacetophenon	2,86	26,6	1,5	0,22	0,05	1,34
4-Methylacetophenon	3,14	21,6	1,9	0,12	0,04	1,08
3,4-Dimethylacetophenon	3,25	26,6	—	0	0,04	0

Tab. 2. Methylderivate von Anisol und Acetophenon.  $G^*$ : Erwartungswert, aus  $\mu_2$  von Anisol bzw. Acetophenon berechnet.

Substituenten beobachtet werden. Dazu sind die Methoxygruppe als Substituent mit positivem mesomeren Effekt und die Acetylgruppe mit negativem ausgewählt. Falls keine Wechselwirkung vorliegt, sollte  $\mu_2$  ebenso groß sein wie bei Anisol bzw. Acetophenon, die den anderen Molekülen vorangestellt sind.

In 2,6-Dimethylanisol ist die Erniedrigung von  $\mu_2$  bzw.  $G$ , d. h. die Festlegung der Methoxygruppe, sicher sterisch bedingt, vermutlich auch in 2-Methylanisol. Dagegen müßte in 3,5-Dimethylanisol die gegenüber Anisol ebenfalls herabgesetzte Beweglichkeit auf eine Beeinflussung der Methoxygruppe durch den Benzolring hindurch zurückgeführt werden. In 3-Methylanisol entsteht eine ähnliche Festlegung bei nur einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe, während in 4-Methylanisol eine ganz geringe Änderung angedeutet ist.

Ein erhöhtes  $\mu_2$  wie bei den beiden Acetophenonderivaten mit einer Methylgruppe in o-Stellung — 2,4-Dimethylacetophenon und 2,5-Dimethylacetophenon — wurde auch für o-Chloracetophenon beobachtet<sup>1</sup> und dort als Abschwächung der mesomeren Wechselwirkung zwischen Acetylgruppe und Ring infolge ihrer sterischen Behinderung gedeutet. Dagegen muß bei 4-Methylacetophenon die gleiche Erhöhung mit einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Substituenten über den Benzolring hinweg zusammenhängen. Bei einer zusätzlichen m-ständigen Gruppe — 3,4-Dimethylacetophenon — zeigt sich eine völlige Festlegung.

Die Methylgruppe wirkt danach zwar auf einen zweiten Substituenten ein, d. h. es besteht eine Wechselwir-

kung mit dem Elektronensystem, jedoch vermißt man den alternierenden Effekt mesomerer Erscheinungen. Zudem sollten bei mesomere Wechselwirkung die Abweichungen vom Verhalten der Monoderivate in o- und p-Stellung ausgeprägter sein als in m-Stellung, was hier nicht der Fall ist. Eine einheitliche Aussage, etwa daß die Methylgruppe formal wie ein Substituent mit positivem mesomeren Effekt wirkt<sup>5</sup>, ist also nicht möglich. Es besteht die Möglichkeit, daß schon in der Einfachbindung zwischen Gruppe und Substituent selbst die Ursache für die herabgesetzte Beweglichkeit liegt. In diesem Zusammenhang sei auf Ergebnisse dielektrischer Relaxationsuntersuchungen hingewiesen, wonach auch im Fall aliphatischer Bindung die Drehbarkeit nicht ungehindert ist<sup>6</sup>.

Beim Vergleich beider Tabellen sollte man vielleicht noch das ähnliche dielektrische Verhalten einiger Substanzgruppen herausstellen. So ist sowohl bei den Methylanisolen als auch bei den Dibromxylenen eine gegenseitige Festlegung in m- und p-Stellung angedeutet. Ein weitere Parallelität ist mit der hohen Beweglichkeit bei Methylacetophenon und p-Nitrobenzylchlorid gegeben; bei beiden Molekülen steht eine Gruppe mit negativem mesomeren und induktiven Effekt in p-Stellung zur  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung durch Sachbeihilfen.

<sup>5</sup> J. W. BAKER u. W. S. NATHAN, J. Chem. Soc., Lond. **1935**, 1844. — F. BECKER, Angew. Chem. **65**, 97 [1953]. — M. M. FREEVOY u. H. EYRING, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5121 [1957].

<sup>6</sup> F. F. HANNA u. G. KLAGES, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961].