

Induktion smektischer Phasen in binären Mischungen nematischer Flüssigkristalle*

G. Heppke und E.-J. Richter

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Z. Naturforsch. **33a**, 185–189 (1978); received December 24, 1977

Induction of Smectic Phases in Binary Mixtures of Nematic Liquid Crystals

Binary mixtures of 4-*n*-alkyl- and 4-*n*-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls with homologous 4,4'-di-*n*-alkyloxy-azoxybenzenes exhibit the induction of a smectic phase. From some of the phase diagram it can be concluded that the induced smectic phases (ISP) are of the S_A type, and this is probably true for all mixtures studied. The thermal stability of the induced smectic phases can not be correlated with the clearing temperatures of the single components, but a dependence on their ability to form smectic phases is very likely. It is postulated that mixtures of terminal polar and terminal non polar nematic liquid crystals are generally able to exhibit the induction of smectic phases.

Einleitung

Bisher galt es als gesichertes Erkenntnis, daß beim Mischen zweier nematischer Flüssigkristalle der Klärpunkt sich nahezu linear mit der Zusammensetzung ändert [1]. Gleichzeitig tritt im allgemeinen infolge nicht vorhandener Mischbarkeit im festen Zustand ein Eutektikum auf, so daß der Temperaturbereich der nematischen Phase aufgeweitet wird, was insbesondere für elektrooptische Anwendungen von erheblichem Interesse ist [2]. Im Gegensatz zu diesen Phasendiagrammen vom sogenannten einfach eutektischen Typ [3] wurde kürzlich gefunden [4, 5], daß beim Mischen der nematischen Flüssigkristalle 4-*n*-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (7 CBP) und 4,4'-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol (HEPTOAB) im mittleren Konzentrationsbereich keine nematische Phase mehr zu beobachten ist, sondern eine smektische Phase induziert wird, deren Umwandlungstemperatur in die isotrope Phase deutlich über den Klärpunkten der Einzelkomponenten liegt.

Die Induktion einer smektischen Phase bzw. die Aufweitung des smektischen Phasenbereiches wurde auch in Mischungen nicht mesomorpher, aber mesogener Azomethine mit stark polarer Endgruppe mit einigen nematischen bzw. smektischen Flüssigkristallen gefunden, die ihrerseits nur vergleichsweise unpolare Endgruppen aufweisen [6–8]. Im System 4-*n*-Octyloxybenzoesäure/4-Nitrobenzoesäure wurde ebenfalls die erhöhte thermische Stabi-

lität einer smektischen Phase beobachtet [9]. Ein kürzlich bekannt gewordenes Phasendiagramm der beiden nematischen Flüssigkristalle 4-*n*-Heptyloxybenzyliden-4'-aminobenzonitril und 4-Methoxyazoxybenzol-4'-yl-hexancarbonsäureester zeigt, allerdings nur monotrop, die Induktion einer smektischen Phase [10]. In keinem dieser Fälle wurde jedoch eine Klassifizierung des smektischen Phasentyps angegeben. Park, Bak und Labes [11] beschreiben die in einigen Mischungen nematischer Flüssigkristalle mit „polarer“ bzw. „unpolarer“ Endgruppe gefundene thermisch stabilisierte Phase als feste, durch Charge-Transfer-Wechselwirkung gebildete Verbindung, während Oh [12] die in ähnlichen Mischungen beobachteten Phasen als quasi-fest bezeichnet.

Eine systematische Untersuchung derartiger Effekte, denen bisher nur wenig Beachtung geschenkt wurde, erscheint nicht nur hinsichtlich der theoretischen Beschreibung der zugrundeliegenden intermolekularen Wechselwirkung von Interesse, sondern auch im Hinblick auf die anwendungsorientierte Herstellung nematischer Mischungen, die durch die Induktion smektischer Phasen eingeschränkt wird [12]. Andererseits ist bereits von einigen Beispielen bekannt, daß sich die elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften im nematischen Phasenbereich derartiger Mischungen in nicht linearer Weise ändern lassen [13, 14]. So war es z.B. möglich, die Bedingungen für das Auftreten der inversen dynamischen Streuung zu schaffen [13, 15]. Weiterhin dürfte eine gezielte Induktion smektischer Phasen sowohl für die Unter-

* Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung, Regensburg 1976.



suchung von Phasenübergängen [16, 17] als auch für die Realisierung thermisch angesteuerter Displays [18] von Bedeutung sein.

Binäre Mischungen von Cyanobiphenylen mit 4,4'-Di-*n*-alkyloxy-azoxybenzolen

Die Ausbildung smektischer Phasen wird, wie zahlreiche homologe Reihen von Flüssigkristallen zeigen [19], durch die Zunahme der Alkylkettenlänge der Flügelgruppen begünstigt. In der vorliegenden Arbeit soll daher festgestellt werden, wie sich eine derartige Veränderung der Moleküllänge auf die Induktion der smektischen Phase auswirkt. Die Beobachtung eines stark ausgeprägten Induktionseffektes im System **7** CBP/HEPTOAB legt nahe, Mischungen von Verbindungen der homologen Reihen der 4,4'-Di-*n*-alkyloxy-azoxybenzole und der 4-*n*-Alkyl- bzw. 4-*n*-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle für diese Untersuchungen auszuwählen.

Zunächst soll das durch DSC-Messungen (Perkin-Elmer DSC 2) erstellte Phasendiagramm des Systems **7** CBP/HEPTOAB eingehender betrachtet werden (Abbildung 1). Im Bereich von 20 Mol-% bis 80 Mol-% HEPTOAB liegt keine nematische Phase mehr vor, sondern die Mischungen bilden in

einem großen Konzentrations- und Temperaturbereich ausschließlich die induzierte smektische Phase aus.

Der höchste Klärpunkt von 132 °C, der bei einer Konzentration von etwa 55 Mol-% HEPTOAB auftritt, liegt 8 K über dem Klärpunkt der nematischen Phase des HEPTOAB und mehr als 30 K über dem mittleren Klärpunkt der beiden Einzelkomponenten. Im Kontaktpräparat unter dem Polarisationsmikroskop bilden sich beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze zunächst die für eine smektische Phase typischen „bâtonnets“ aus, die zu einer fächerartigen fokal-konischen Textur zusammenwachsen, wie sie für smektische Phasen vom Typ A charakteristisch ist [20].

Die Phasengrenze zur smektischen C-Phase verläuft so, daß die induzierte Phase immer die Hochtemperaturphase bleibt. Da außer der pseudoisotropen D-Phase, die hier offensichtlich nicht vorliegt, nur noch die smektische A-Phase als Hochtemperaturphase zur C-Phase bekannt ist [20], ergibt sich somit die Klassifizierung der induzierten smektischen Phase als A-Typ.

Es fällt auf, daß der Klärpunkt der nematischen Phase bei großen HEPTOAB-Konzentrationen nahezu unabhängig von der Zusammensetzung ist. Gegenüber einer der Klärpunkte der beiden Einzelkomponenten verbindenden Geraden ergibt sich jedoch ebenso wie für die nematische Phase bei niedrigen HEPTOAB-Konzentrationen eine gewisse thermische Stabilisierung. Auf der linken Seite des Diagramms (Abb. 1) sind deutliche Heterophasenbereiche, deren genaue Lage jedoch nicht näher bestimmt wird, zwischen der isotropen und der nematischen bzw. der S_A -Phase zu beobachten. Dagegen wird bei hohen HEPTOAB-Konzentrationen kein Heterophasenbereich festgestellt.

Die induzierte smektische A-Phase weist eine hohe Enthalpie für die Umwandlung S_A -N auf. Bei einer 1:1 molaren Mischung ergibt sich ein Wert von ca. 7,8 kJ/mol, der weit über der mittleren Umwandlungsenthalpie liegt, berechnet aus dem Enthalpiewert des reinen **7** CBP von $\Delta H(N-I) \approx 0,6$ kJ/mol und der Summe der Umwandlungsenthalpien $\Delta H(N-I) = 1,9$ kJ/mol und $\Delta H(S_C-N) = 1,6$ kJ/mol des HEPTOAB [21]. Ausgehend vom reinen HEPTOAB nimmt die Umwandlungsenthalpie S_C -N durch Zusatz des **7** CBP linear mit dem Molenbruch ab, während die Umwandlungstemperatur bis zum Tripelpunkt S_A - S_C -N deutlich

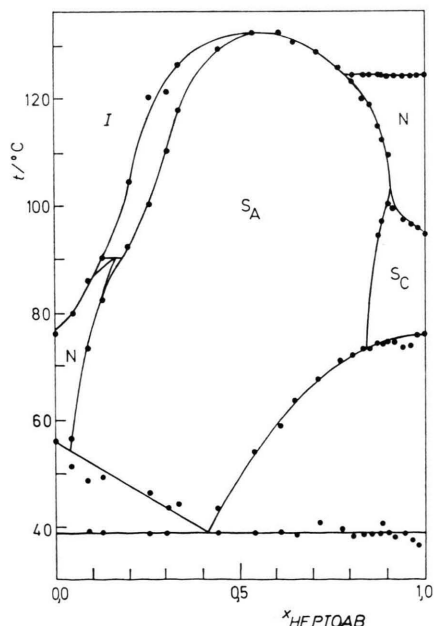


Abb. 1. Phasendiagramm der Mischung 4-*n*-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyl (**7** CBP)/4,4'-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol (HEPTOAB).

ansteigt. Jenseits des Tripelpunktes setzt sich die lineare Abnahme der Umwandlungsenthalpie in den Werten für die Phasenumwandlung S_C - S_A ohne Sprung fort. Eine Extrapolation ergibt den Wert $\Delta H = 0$, für $x_{\text{HEPTOAB}} \approx 0,87$. In diesem Konzentrationsbereich verläuft die Phasengrenze allerdings so steil, daß nicht entschieden werden kann, ob hier tatsächlich in einem endlichen Konzentrationsintervall ein Phasenübergang S_C - S_A zweiter Ordnung vorliegt. Eine entsprechende Aussage gilt für die Phasengrenze S_A -N in der Nähe des Tripelpunktes.

Wie das Phasendiagramm (Abb. 1) zeigt, tritt nur ein Eutektikum auf, so daß kein Hinweis auf eine Verbindungsbildung im festen Zustand gegeben ist. Beim Aufheizen der festen Proben wird ein weiterer Umwandlungspunkt beobachtet, der im gesamten Konzentrationsbereich konstant etwa 5 K unterhalb der eingezeichneten eutektischen Temperatur von 39 °C liegt. Möglicherweise wird die Umwandlung durch eine zweite, stabilere feste Modifikation des 7 CBP hervorgerufen [22].

Für die weiteren Untersuchungen des Einflusses der Alkylkettenlänge der Mischungskomponenten auf den Induktionseffekt werden die Phasendiagramme nach der Kontaktmethode [23] aufgenommen, ergänzt durch unter dem Polarisationsmikroskop durchgeführte Messungen der Umwandlungstemperaturen an jeweils mehreren Mischungen definierter Zusammensetzung.

Mischungen des 7 CBP mit den Verbindungen HEXOAB ($n=6$) und OCTOAB ($n=8$), die wie HEPTOAB eine smektische C-Phase aufweisen, ergeben ähnliche Phasendiagramme, die dem in Abb. 1 gezeigten Verhalten entsprechen. Insbesondere ergibt sich auch hier ein Tripelpunkt, in dem die Phasengrenzen zwischen induzierter smektischer Phase, S_C und N in gleicher Weise zusammenlaufen, so daß wiederum die Klassifizierung der induzierten Phase als S_A gefolgert werden kann. Überraschenderweise zeigen auch die Alkyloxyazoxybenzole mit kürzeren Kettenlängen, bei denen selbst keine smektische Phase zu beobachten ist, die Induktion einer smektischen Phase, die nach dem Texturbild ebenfalls vom Typ S_A sein dürfte. Die maximale Umwandlungstemperatur T_{max} der smektischen Phase fällt mit abnehmender Alkylkettenlänge der Alkyloxyazoxybenzole. Beim PROPOAB ($n=3$) wird dabei erstmals oberhalb

der smektischen Phase ein schmaler nematischer Bereich beobachtet, der die nematischen Phasen der beiden reinen Komponenten verbindet. Nur bei den Mischungen des 7 CBP mit METHOAB ist keine smektische Phase festzustellen.

Trägt man die jeweils höchsten Umwandlungstemperaturen der in den Mischungen induzierten smektischen Phasen (ISP) über der Alkylkettenlänge der Alkyloxyazoxybenzole auf (Abb. 2), so ergibt sich bemerkenswerterweise keine Korrelation mit den Klärpunkten der reinen Verbindungen. Im Vergleich zu den ebenfalls eingetragenen Umwandlungstemperaturen S_C -N zeigt sich dagegen ein nahezu paralleler Verlauf der Kurve, die aber zu kürzeren Alkylkettenlängen und höheren Umwandlungstemperaturen verschoben ist. Im Unterschied zu den reinen Alkyloxyazoxybenzolen treten demzufolge in Mischungen mit 7 CBP die durch den Induktionseffekt hervorgerufenen smektischen Phasen bereits bei Verbindungen auf, deren Alkylkettenlänge auf beiden Seiten um 4 bis 5 Kohlenstoffatome geringer ist.

Eine entsprechende Variation der Moleküllänge der Cyanobiphenyle ist mit den kommerziell erhältlichen Verbindungen nur in geringerem Umfang als bei Alkyloxyazoxybenzolen möglich. Kontaktpräparate von HEPTOAB mit den zur Ver-

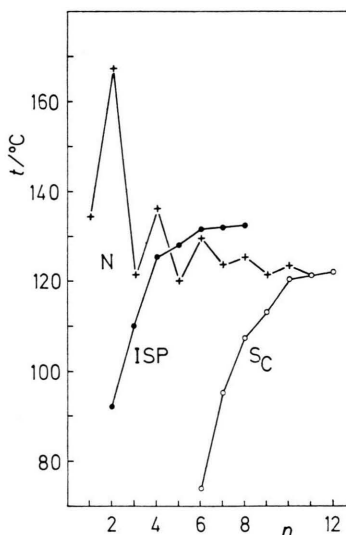


Abb. 2. Maximale Umwandlungstemperatur (●) der in Mischungen mit 7 CBP induzierten smektischen Phase (ISP) sowie Klärpunkte (+) und Umwandlungstemperatur (○) der smektischen C-Phasen der reinen Alkyloxyazoxybenzole als Funktion der Alkylkettenlänge n .

fügung stehenden 4-Alkyloxy-4'-cyanobiphenyle (\bar{n} CBP) bzw. 4-Alkyl-4'-cyanobiphenyle (n CBP) ergeben für diese Mischungen sehr ähnliche Phasendiagramme, die dem in Abb. 1 für das System 7 CBP/HEPTOAB abgebildeten entsprechen. In allen Fällen ist die thermische Stabilisierung der smektischen Phase so stark, daß diese sich im Temperaturmaximum direkt in die isotrope Phase umwandelt. Die maximale Umwandlungstemperatur (Tab. 1) steigt auch hier monoton mit der Alkylkettenlänge an und zeigt keine Korrelation mit dem Alternieren der Klärpunkte der reinen Cyanobiphenyle. Im Vergleich zu den 4-Alkyloxy-4'-cyanobiphenylen (\bar{n} CBP) erniedrigt sich bei den Mischungen des HEPTOAB mit den 4-Alkyl-4'-cyanobiphenylen (n CBP), deren Klärpunkt durchschnittlich 37 K geringer ist, das Temperaturmaximum der induzierten smektischen Phase im Mittel um 12,5 K, also weit weniger, als man bezüglich einer mittleren Klärpunktgeraden erwarten würde.

Tabelle 1. Klärpunkte T_K der reinen Cyanobiphenyle und die max. Klärpunkte T_{\max} der in Mischungen mit HEPTOAB induzierten smektischen Phase (aus Kontaktpräparaten).

Cyanobiphenyl	$T_K/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
3 CBP	71,5	124,5
5 CBP	67,9	128,5
6 CBP	76,5	130,9
7 CBP	75,5	132,0
8 CBP	80,0	132,0
5 CBP	35,8	114,8
6 CBP	28,7	115,3
7 CBP	42,8	117,3
8 CBP	40,3	120,0

Die Verbindungen 8 CBP und 3 CBP weisen eine enantiotrope smektische A-Phase auf. Da in beiden Mischungen mit HEPTOAB eine nicht unterbrochene smektische Phase beobachtet wird, ergibt sich nach der Mischbarkeitsauswahlregel [20] hier ebenfalls die Klassifizierung der induzierten Phase als S_A . Das gleiche gilt auch für die Mischungen von 4-Cyanobenzyliden-4'-*n*-octyloxyanilin (CBOOA) mit HEXOAB und HEPTOAB, wobei eine noch stärkere thermische Stabilisierung der smektischen A-Phase mit Temperaturmaxima von 139 °C bzw. 138 °C zu beobachten ist.

Schlußbemerkung

Die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß der Induktionseffekt einer smektischen Phase weniger durch die thermische Stabilität der nematischen Phasen der Einzelkomponenten beeinflusst wird, als durch die den Komponenten eigene Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen. Weitere Messungen haben ergeben [24], daß die Induktion einer smektischen Phase (ISP) von einer großen Zahl weiterer binärer Mischsysteme gezeigt wird, sofern die eingesetzten mesogenen Komponenten unterschiedliche terminale Polarität aufweisen.

In den meisten Fällen wird dabei eine smektische A-Phase ausgebildet. Auch bei den in zwei kürzlich erschienenen Arbeiten [11, 12] beschriebenen Mischsystemen dürfte es sich um das Auftreten des ISP-Effektes handeln. Bei dem von Oh [12] untersuchten System 8 CBP/4-*n*-Decyloxybenzoesäure-4'-nitrophenylester wird nach dem angegebenen Texturbild ebenfalls eine smektische Phase (vermutlich S_A) induziert, und nicht, wie aufgrund einer unkorrekten Anwendung der Mischbarkeitsauswahlregel geschlossen wird, eine quasi-feste Phase. Wie Engelen und Schneider [25] bei Röntgenuntersuchungen fanden, weist das von Park, Bak und Labes [11] beschriebene System 5 CBP/N-(4-Methoxybenzyliden)-4'-*n*-butylanilin (MBBA) nicht eine durch Komplexbildung verursachte thermisch stabilisierte feste Phase auf, sondern eine smektische B-Phase. Dieses abweichende Ergebnis läßt sich leicht durch die Untersuchung eines Kontaktpräparates sowie einer 1:1 molaren Mischung bestätigen, wobei zudem noch eine weitere Phasenumwandlung im smektischen Bereich zu beobachten ist, ohne daß es gelingt, durch langsames Abkühlen die Probe zum Erstarren zu bringen.

Die bisher untersuchten terminal polaren Flüssigkristalle, die eine Ausbildung des ISP-Effektes bewirken, weisen stets eine Cyano- oder Nitroendgruppe auf. Derartige Flüssigkristalle bilden smektische Nahordnungsbereiche in der nematischen Phase aus bzw. weisen smektische Phasen auf, deren Schichtabstand bis zum 1,4fachen der Moleküllänge beträgt [25–29]. Erste Röntgenuntersuchungen [10, 25, 30] zeigen, daß in binären Mischsystemen mit ISP-Effekt der Schichtabstand im mittleren Konzentrationsbereich ein Minimum aufweist, vermutlich eine Folge der die smektische Phase ther-

misch stabilisierenden intermolekularen Wechselwirkung.

Die Natur der zwischen den terminal polaren und terminal unpolaren Flüssigkristallen zusätzlich auftretenden Wechselwirkung ist noch ungeklärt. Für die von Park, Bak und Labes vorgeschlagene Deutung als Charge-Transfer-Wechselwirkung [11] hat sich bisher keine Bestätigung finden lassen [31, 32]. Betrachtet man die Untersuchungen der thermischen Stabilität der von Einzelkomponenten gebildeten smektischen Phasen, so fällt auf, daß hier die permanenten Dipolmomente der Moleküle von wesentlich größerer Bedeutung sind, als im Hinblick auf die Stabilität der nematischen Phasen [33]. Insofern ist zu vermuten, daß sich der ISP-Effekt auf den Einfluß permanenter Dipolmomente der Mischungskomponenten zurückführen lassen

wird. Eine den ISP-Effekt beschreibende Theorie dürfte jedoch nicht nur die intermolekulare Wechselwirkung zu erklären haben, sondern auch die Tatsache, daß in Flüssigkristallen mit hoher terminaler Polarität bei gleichzeitigem Aufbau einer Doppelschichtstruktur die thermische Stabilität der smektischen Phase verringert und ein großer nematischer Phasenbereich ausgebildet wird. Insofern sollten die Untersuchungen des ISP-Effektes von großem Interesse für die Theorie [34, 35] der einkomponentigen smektischen Phasen mit Doppelschichtstruktur sein.

Wir danken Herrn F. Oestreicher für die Anfertigung der Abbildungen und Herrn Dr. F. Schneider für zahlreiche Diskussionen sowie die Überlassung des OCTOAB [36].

- [1] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.
- [2] D. Demus, *Nonemissive Electrooptic Displays*, A. R. Kmetz u. F. K. von Willisen (Hrsg.), Plenum Press, New York 1976, S. 83.
- [3] E. C.-H. Hsu u. J. F. Johnson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 177 (1973).
- [4] G. Heppke u. F. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] E.-J. Richter, Diplomarbeit TU Berlin 1976.
- [6] J. S. Dave, P. R. Patel u. K. L. Vasanth, *Ind. J. Chem.* **4**, 505 (1966).
- [7] J. P. Schroeder u. D. C. Schroeder, *J. Org. Chem.* **33**, 591 (1968).
- [8] J. S. Dave, P. R. Patel u. K. L. Vasanth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8**, 93 (1969).
- [9] J. S. Dave u. P. R. Patel, *J. Ind. Chem. Soc.* **47**, 815 (1970).
- [10] B. K. Vainshtein, I. G. Chistyakov, G. G. Maidachenko, L. A. Gusakova, V. D. Belilovskii, V. M. Chaikovskii, L. K. Vistin u. S. P. Chumakova, *Doklady Phys. Chem.* **220**, 154 (1975).
- [11] J. W. Park, C. S. Bak u. M. M. Labes, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4398 (1975).
- [12] Chan S. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 1 (1977).
- [13] M. Bock, G. Heppke, E.-J. Richter u. F. Schneider, *Sixth Int. Liq. Cryst. Conf. Kent, Ohio, August 1976*; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [14] J. W. Park u. M. M. Labes, *J. Appl. Phys.* **48**, 22 (1977).
- [15] G. Heppke u. F. Schneider, 6. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, April 1976.
- [16] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Archard u. H. Gasparoux, *Solid State Comm.* **22**, 343 (1977).
- [17] G. Sigaud, F. Hardouin u. M. F. Archard, *Solid State Comm.* **23**, 35 (1977).
- [18] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 111 (1973).
- [19] G. W. Gray, *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 2, G. H. Brown (Hrsg.), Academic Press, New York 1976, S. 1.
- [20] H. Sackmann, *Pure Appl. Chem.* **38**, 505 (1974).
- [21] H. Arnold, *Z. Phys. Chem.* **226**, 146 (1964).
- [22] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, J. Constant, D. S. Hulme, J. Kirton u. E. P. Raynes, *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 2, J. F. Johnson u. R. S. Porter (Hrsg.), Plenum Press, New York 1974, S. 617.
- [23] L. Kofler u. A. Kofler, *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [24] G. Heppke u. R. Hopf, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [25] B. Engelen u. F. Schneider, Chemiedozenten-Tagung, Marburg 1977.
- [26] G. W. Gray u. J. E. Lydon, *Nature London* **252**, 221 (1974).
- [27] A. J. Leadbetter, R. M. Richardson u. C. N. Colling, *J. Phys.* **36**, C 1—37 (1975).
- [28] J. E. Lydon u. C. J. Coakley, *J. Phys.* **36**, C 1—45 (1975).
- [29] A. C. Griffin u. J. F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4859 (1977).
- [30] B. Engelen u. F. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] F. Schneider, private Mitteilung.
- [32] Ch. Goedicke u. G. Heppke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] J. Malthete, J. Billard, J. Canceill, J. Gabard u. J. Jaques, *J. Phys.* **37**, C 3—1 (1976).
- [34] P. J. Photinos u. A. Saupe, *Phys. Rev.* **A13**, 1926 (1976).
- [35] R. B. Meyer, u. T. C. Lubensky, *Phys. Rev.* **A 14**, 2307 (1976).
- [36] Die weiteren Verbindungen wurden kommerziell bezogen: Die Alkyloxyazoxybenzole von E. Merck und Eastman Kodak, die Cyanobiphenyle von BDH, CBOA von Eastman Kodak und MBBA von Riedel de Haën.