

Ferroelektrische Cholesterin-Derivate

V. Vill und J. Thiem

Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, BRD

Z. Naturforsch. **45a**, 1205–1210 (1990); eingegangen am 11. Juli 1990

Ferroelectric Derivatives of Cholesterin

The feature of liquid crystalline phases of p-alkoxybenzoyloxycholesterins was elucidated. In addition to blue, cholesteric and smectic A phases also monotropic, ferroelectric smectic C phases were detected. p-Alkoxybenzoic anhydrides obtained as side products in esterification reactions show highly ordered smectic phases which resemble those of the isosteric propanediones.

Key words: Ferroelectric liquid crystals, Cholesterin derivatives, Acid anhydrides, Smectic, Cholesteric.

Die Cholesterin-Abkömmlinge lieferten im letzten Jahrhundert die ersten bekannten Flüssigkristalle [1, 2]. Weil sie leichter zugänglich waren und ein höheres Verdrillungsvermögen besaßen als andere bekannte chirale Flüssigkristalle (z. B. Abkömmlinge des natürlichen 2-Methyl-butanol-1), stellen sie auch heute noch eine wichtige Quelle für chirale Flüssigkristalle dar. Zwar können mit reinen Cholesterinderivaten alle Formen der cholesterischen und der blauen Phase realisiert werden, ferroelektrische Phasen sind aber bisher nur bei der Verbindung **4n** (Tab. 1) dokumentiert worden [3]. Soweit die flüssigkristallinen Phasen bei Cholesterinverbindungen bisher identifiziert worden sind, handelte es sich sonst immer um Ch, S_A oder blaue Phasen, dagegen wurde nicht über getiltete oder höhergeordnete smektische Phasen berichtet.

Dave et al. [4] stellten die Reihe der p-Alkoxybenzoesäure-cholesterylester vor, bei denen sie neben einer cholesterischen auch eine nicht weiter spezifizierte smektische Phase fanden. Bei den kalamitischen Flüssigkristallen findet man bei langkettigen Homologen häufig neben oder statt einer S_A-Phase auch eine S_C- oder S_B-Phase. Aus diesem Grunde wurden die langkettigen Verbindungen **4j** bis **4p** untersucht (s. Tab. 1, Figur 1). Alle Verbindungen zeigten neben der Ch- und der S_A-Phase blaue Phasen und eine monotrope ferroelektrische S_C^{*}-Phase. Letztere erscheint in der typischen geriffelten Fächertextur. Gerlach [5] konnte das schnelle bistabile Schalten dieser Phase nachweisen. Doch neigen diese Cholesterinderivate

sehr zur homeotropen Orientierung, so daß sich oberflächenstabilisierte ferroelektrische Zellen nur schlecht realisieren lassen. Die Umwandlung S_C → S_A scheint zweiter Ordnung zu sein, da man keine Phasengrenzlinie zwischen ihnen sehen kann und die Umwandlung nur schleichend erfolgt. Die Riffelung der Fächertextur (als Nachweis der Helixstruktur) tritt ohne sonstige Texturveränderungen auf und ist anfänglich so fein, daß man sie nur bei 200facher Vergrößerung unter dem Mikroskop erkennt.

Die Komponente **4p** zeigt als weitere Besonderheit zwei kristalline Phasen, die beim Aufheizen durch eine flüssigkristalline Phase getrennt auftreten. So schmilzt **4p** zuerst bei 82 °C in die S_A-Phase, rekristallisiert aber innerhalb von Sekunden und schmilzt endgültig bei 96,2 °C.

Die S_C-Phase tritt bei allen Verbindungen nur monotrop auf. Deshalb wurde versucht, den Schmelzpunkt durch eine Unsättigung abzusenken. Dennoch zeigte die Verbindung **5** einen höheren Schmelzpunkt bei etwas gesunkenen Phasenübergängen als **4j** (siehe Tabelle 2).

Auch bei den Cholestanderivaten **6a** und **6c** ergeben sich keine besseren Eigenschaften, denn der Schmelzpunkt fällt höher und nur geringfügig unterkühlbar, und der Klärpunkt niedriger aus (s. Tabelle 3). Die S_C-Phase kann nur an kleinen, isolierten, schnell abgekühlten Tröpfchen beobachtet werden. Eine blaue Phase wurde nicht gebildet.

Auf einen gewichtigen Unterschied zwischen Cholesterinderivaten und Cyclohexanderivaten soll hingewiesen werden. Rein aliphatische Cyclohexanderivate ohne stark polare Gruppen (z. B. Cyanogruppen) bilden S_B und andere hochgeordnete smektische bzw.

Reprint requests to Prof. Dr. J. Thiem, neue Adresse: Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13.

0932-0784 / 90 / 0900-1205 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



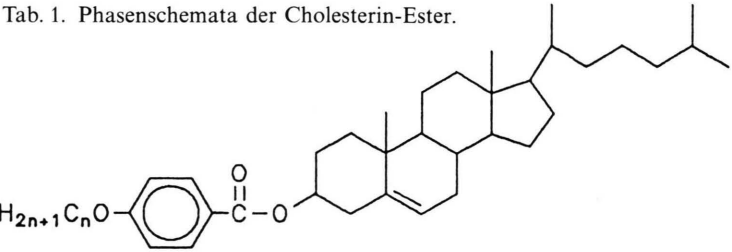
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Phasenschemata der Cholesterin-Ester.



Nr.	n	Phasenschemata ^a				Literaturangaben		
		K	S _C	S _A	Ch	K	S	Ch
4a	1	—				180		268 [4]
						180		268 [10]
4b	2	—				149,5		265 [4]
4c	3	—				141		253 [4]
4d	4	—				134		248 [4]
4e	5	—				148,5		236,5 [4]
4f	6	—				150		234,5 [4]
4g	7	—				138,5	160,5	222 [4]
4h	8	—				138	171,5	220,5 [4]
4i	9	—				128	176	213 [4]
4j	10	110,7	97,7	178,2	208,4 BP	110	177,5	209 [4]
4k	11	115,0	92,3	179,5	204,1 BP	—		
4l	12	126,4	84,5	178,4	198,3 BP	128,5	179,5	200,5 [4]
4m	14	117,0	75,7	176,4	188,9 BP	—		
4n	16	97,8	62,8	172,8	182,1 BP	92	170,5	179,5 [4]
4o	18	105,5	56,5	168,3	174,5 BP	47	161	163 [4]
4p	22	96,2	54	157,3	160 BP	—		

^a K = kristallin, S_X = smektisch, X, N = nematisch, I = isotrop, Ch = cholesterisch, BP = blaue Phase, X = unbestimmt flüssigkristallin, Temperaturen alle in °C.

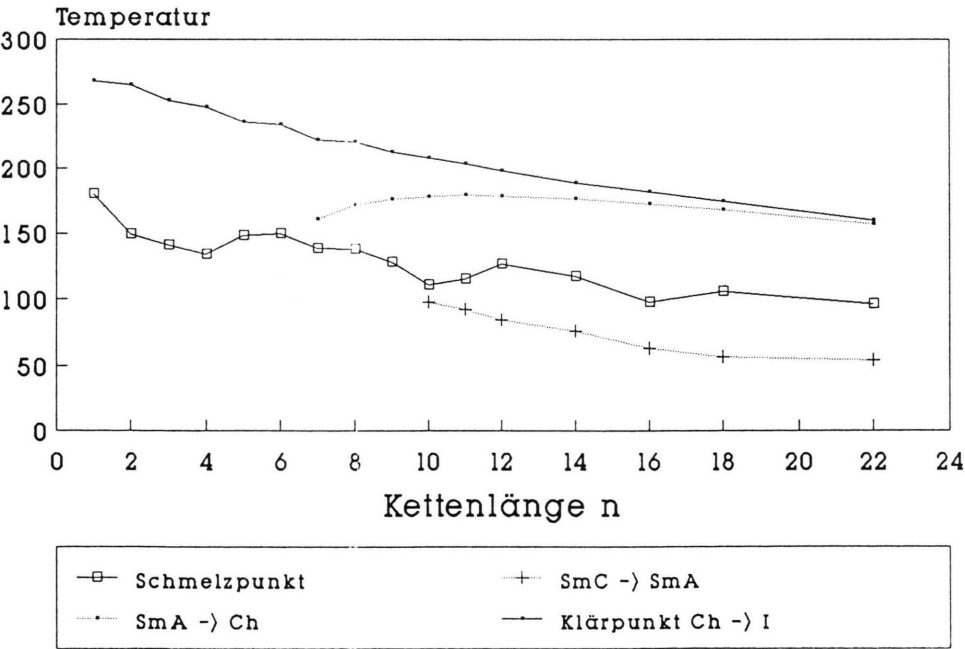
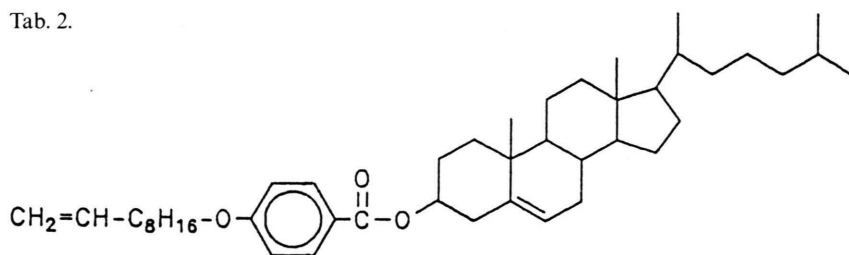


Fig. 1. Flüssigkeitskristalline p-Alkoxybenzoyloxycholesterine.

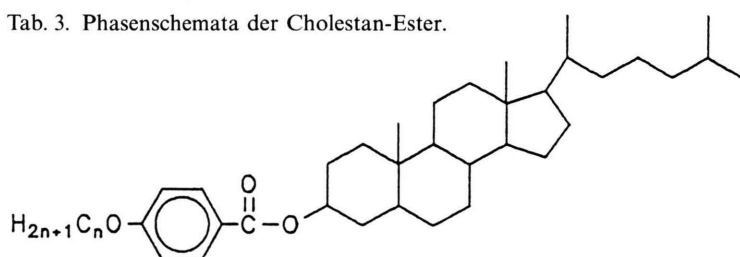
Tab. 2.



Nr.	Phasenschema ^a				
5	K 112,1	S _C 83,7	S _A 171,8	Ch 206,4	BP 206,6 I

^a Abkürzungen siehe Tabelle 1.

Tab. 3. Phasenschemata der Cholestan-Ester.



Nr.	n	Phasenschemata ^{a, b}					Literaturangaben	
6 a	1	—					K 160,5	X 239 I [11]
6 b	10	(97)	K 124,5	S _C < 90	S _A 167,0	Ch 193,3	—	
6 c	16	(65)	K 73,6		S _A 159	Ch 167,5	—	

^a Abkürzungen siehe Tabelle 1.

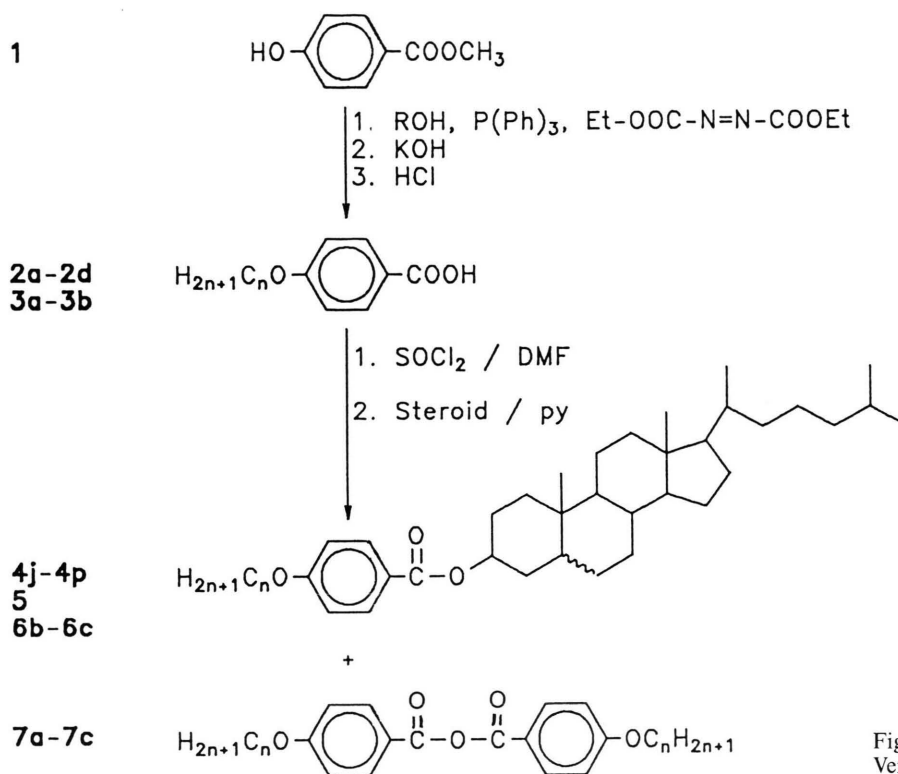
^b Temperaturen in Klammern geben die Erstarrungstemperatur beim Abkühlen an.

plastische Phasen aus. Bei kurzer Kettenlänge kann außerdem noch die nematische Phase auftreten, S_A- und S_C-Phasen dagegen, die zweidimensionalen Flüssigkeiten, werden in keinem Fall ausgebildet. Rein aliphatische Cholesterinderivate zeigen hingegen auch bei großer Kettenlänge noch die cholesterische Phase und daneben die S_A-Phase. Höhergeordnete Phasen werden hier gar nicht beobachtet. Offensichtlich ist der flexible Cyclohexanring dazu prädestiniert, hexagonale Dichtestpackungen (→S_B) auszufüllen, nicht dagegen das starre Cholesteringerüst mit vielen seitlichen Substituenten an Ring und Kette.

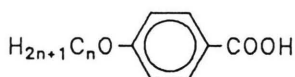
Auch die zur Darstellung der Ester benötigten Säuren wurden auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht. Die flüssigkristallinen p-Alkoxybenzoesäuren wurden schon 1939 von Bennett und Jones [6] dargestellt. Die Standardreaktion dafür ist die Akyli-

erung von Hydroxybenzoesäure mit Alkylhalogeniden [7] bei hoher Temperatur über das Dianion. Für lange Ketten nimmt dabei die Reaktionszeit zu und die Ausbeute ab. Hier konnte nun vorteilhaft die Mitsunobu-Veretherung [8] eines Alkohols mit p-Hydroxybenzoesäuremethylester und anschließender Hydrolyse des Esters eingesetzt werden (s. Figur 2). Die Reaktionszeit ist sehr kurz (ca. fünf Minuten), die Aufarbeitung sehr leicht (nur Absaugen), die Ausbeute hoch (70 bis 90%) und die Reinheit sehr gut.

Die so erhaltenen Säuren **2a** bis **3b** bilden drei verschiedene Phasen aus: N, S_C und S₂ (s. Tabelle 4). Letztere wird erstmalig für die langkettigen **2c**, **2d** und **3b** gefunden. Sie bildet eine paramorphe Textur zu den Schlieren der S_C-Phase aus und sollte damit entweder S_B, S_G, S_I oder S_F sein. Die Tetradecyloxybenzoesäure **2b** zeigt eine nur 0,4 °C breite nematische



Tab. 4. Phasenschemata einiger p-Alkoxybenzoesäuren.



Nr.	n	Phasenschemata ^a				Literaturangaben			
		K	S	S _C	N	K	S _C	N	
2 a	11	97,0	—	129,0	140,3	96 84,5	129 128	140 139,5	[12] [13]
2 b	14	98,4	—	135,1	135,6	96 93,1 97,5	136 132,4 139,5	— — —	[14] [15] [13]
2 c	18	104,4	94,4	131,7	—	102	131	—	[7]
2 d	22	108,5	110,7	127,0	—	—	—	—	

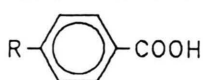
^a Abkürzungen siehe Tabelle 1.

Phase, die bisher immer übersehen wurde. Aus dem gesamten Verlauf der homologen Reihe würde man aber auch eine nematische Phase erwarten.

Bei den Veresterungen werden immer kleine Mengen der Säureanhydride **7a** bis **7c** als Nebenprodukte gebildet (s. Figur 2). Diese sind durch die langen Ketten relativ reaktionsträge, so daß sie sich chromatographisch reinigen lassen und aus Heptan in schönen

Kristallen erhalten werden. Bei diesen Verbindungen können zwei Phasen beobachtet werden, deren Natur zunächst nicht klar war, da beide Phasen wie kristalline Phasen aussahen, die aber durch einen immensen Dichteunterschied auffallen. Beim Aufheizen bläht sich **7a** bei 51,5 °C auf und schmilzt bei 59,0 °C endgültig. Beim Abkühlen tritt ebenfalls bei 59 °C die zweite feste Phase unter Ausbildung einer optisch an-

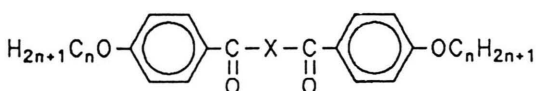
Tab. 5. Phasenschemata weiterer p-substituierter Benzoesäuren.



Nr.	R	Phasenschemata ^a				Literaturangaben		
		K	S	S _C	N			
3 a	C=C-C ₈ H ₁₆ -O	77,8	–	115	135,6	K 77	S _C 116	N 137 I [16]
3 b	Oleyl-O-	43,8	≈ 50	110,4	–	–	–	–

^a Abkürzungen siehe Tabelle 1.

Tab. 6. Phasenschemata der Säureanhydride.



Nr.	n	X	Phasenschemata ^a		Literaturangaben		
7 a	12	O	K 51,5	S 59,0 I	–	–	–
7 b	14	O	K 64,9	S 67,9 I	–	–	–
7 c	22	O	K 80,6	S 88,0 I	–	–	–
8	8	CH ₂	–	–	K 72,3	S 83,6	I 162 [9]

^a Abkürzungen siehe Tabelle 1.

isotropen, aber sehr homogenen Masse wieder auf. Unterhalb von 51,5 °C schrumpft sie aber plötzlich auf 2/3 ihrer Fläche. Die so erhaltene kristalline Phase sieht aus wie zerrissener Papyrus bzw. Birkenborke. Erst durch die Röntgenstreuung konnte die Hochtemperaturphase als Mesophase identifiziert werden. Im Gegensatz zur kristallinen Phase zeigt sie nur drei diffuse Ringe im Röntgenweitwinkelbereich. Ähnliche, sehr hoch geordnete smektische Phasen sind vor einigen Jahren bei den isosterischen Propandionen, z. B. **8**, beschrieben worden [9].

Zusammenfassung

Alle untersuchten Vertreter der homologen Reihe der p-Alkoxybenzoate zeigten ferroelektrische S_C*-Phasen. Höhergeordnete smektische Phasen wurden nicht gefunden; vermutlich erlaubt das sperrige Cholesterinmolekül keine Dichtestpackung innerhalb der Mesophase.

Die Cholesterinderivate zeigten die gleichen Phasen (Ch, S_A, S_C) wie die analogen Cholesterinderivate bei etwas tieferer Temperatur, allerdings fehlt die blaue Phase. Da erstere zudem höhere Schmelztempera-

turen zeigen und sich schwieriger unterkühlen lassen, ergeben sich hier deutlich schlechtere Eigenschaften als bei den Cholesterinverbindungen.

Bei den langkettigen Alkoxybenzoesäuren konnte erstmals unterhalb der S_C-Phase eine weitere smektische Phase entdeckt werden. Auch ihre Anhydride bilden eine hochgeordnete Mesophase aus.

Experimentelles

Die Cholesterinderivate wurden durch Veresterung von Cholesterin mit dem Säurechlorid in Pyridin dargestellt. Die Reinigung geschah durch Säulenchromatographie mit Toluol und Kristallisation aus Isopropanol sowie aus Heptan. Anschließend wurde im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet.

Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR und CH-Analyse charakterisiert.

Die Schmelzpunkte und Phasenumwandlungen wurden an einem Olympus-BH-Mikroskop, ausgerüstet mit einem Mettler-Heiztisch FP 82, gemessen. Für die Bestimmung jeder einzelnen Temperatur wurde jeweils frische Substanz verwendet.

Danksagungen

Wir danken Dipl.-Phys. K.-H. Gerlach für den Nachweis der ferroelektrischen Eigenschaften. Der

Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung dieser Untersuchungen.

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [2] P. Planer, *Liebigs Ann. Chem.* **118**, 25 (1861).
- [3] V. Vill, F. Fischer u. J. Thiem, *Z. Naturforsch.* **43a**, 1119 (1988).
- [4] J. S. Dave u. R. A. Vora, *Liquid Crystals and Ordered Fluids* **1**, 477 (1970).
- [5] K.-H. Gerlach, persönliche Mitteilung.
- [6] G. M. Bennett u. B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1939**, 420.
- [7] G. W. Gray u. B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179.
- [8] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [9] K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto u. K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1099. – K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, K. Muroki u. K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 299 (1985).
- [10] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Sucrow u. L. Appel, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1127 (1989).
- [11] C. Wiegand, *Z. Naturforsch.* **4b**, 249 (1949).
- [12] P. Le Barny, G. Ravaux, J. C. Dubois u. J. P. Parneix, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127**, 413 (1985).
- [13] H. Schubert, unveröffentlicht, zitiert in: D. Demus, H. Demus u. H. Zashke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972.
- [14] A. Blumstein u. L. Patel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 151 (1978).
- [15] T. Hatakeyama u. M. Ikeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, 275 (1978).
- [16] S. M. Kelly u. R. Buchecker, *Helv. Chim. Acta* **71**, 461 (1988).
- [17] K. Ohta, H. Muroki, K.-I. Hatada, A. Takagi, H. Ema, I. Yamamoto u. K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140**, 163 (1986).