

Flüssigkristalline aromatische Cholesterin-Derivate

V. Vill and J. Thiem

Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Deutschland

P. Rollin

LCBA, Université d'Orléans, B. P. F-45067 Orléans Cedex 2, Frankreich

Z. Naturforsch. **47a**, 515–520 (1992); eingegangen am 8. November 1991

Liquid Crystalline Aromatic Cholesterol Derivates

A series of aromatic cholesteryl ethers, esters, phenylcarbonates and benzylcarbonates were prepared and their liquid crystalline properties studied. The occurrence of ferroelectric phases as well as properties of cholesteric and blue phases alternate with the number of linking atoms between steroid and aromatic system.

Key words: Cholesterol carbonates, Aromatic cholesterol esters, Ferroelectric liquid crystals.

Die Cholesterin-Abkömmlinge lieferten im letzten Jahrhundert die ersten bekannten Flüssigkristalle [1]. Weil sie leichter zugänglich waren und ein höheres Verdrillungsvermögen besaßen als andere bekannte chirale Flüssigkristalle (z. B. Abkömmlinge des natürlichen sekundären Amylalkohols), stellten sie bis weit in die siebziger Jahre dieses Jahrhunderts auch die wichtigste Quelle für chirale Flüssigkristalle dar. Heute sind sie aber wegen ihrer geringen chemischen Stabilität in fast allen technischen Anwendungen durch resistenter Substanzen verdrängt worden. Allerdings haben sie noch immer eine besondere wissenschaftliche Bedeutung als Quell-Substanzen für die Untersuchung der blauen Phase.

Die Steroide als Naturstoffe weisen zahlreiche Chiralitätszentren, den aliphatischen Charakter und den für Flüssigkristallverhältnisse etwas voluminösen Aufbau (für „rod-like“ sehr viele seitliche Substituenten) auf. Bei diesen Verbindungen gibt es noch interessante, bisher ungelöste Fragestellungen. Zwar können mit reinen Cholesterinderivaten alle Formen der cholesterischen und der blauen Phase realisiert werden, ferroelektrische Phasen sind aber erst kürzlich gefunden worden [2]. Soweit die flüssigkristallinen Phasen von Cholesterinverbindungen bisher identifiziert wurden, handelte es sich fast ausschließlich um Ch, S_A oder blaue Phasen.

Eine besonders interessante Erscheinung der cholesterischen Phase ist die temperaturabhängige Helixinversion. Heppke et al. konnten dieses Phänomen erstmalig bei induzierten cholesterischen Phasen mit Butandiolethern realisieren [3, 4]. Kurz darauf konnte nachgewiesen werden, daß auch Dianhydritester als Dotierstoffe diese ungewöhnliche Eigenschaft zeigen [5]. Ende 1989 konnten nun Stegemeyer et al. [6] das Steroidderivat 18,19,21,27-Tetranorcholesteryl-anissäureester präsentieren, das diese Helixinversion als Reinsubstanz zeigt.

In der älteren Literatur findet man des öfteren den Hinweis auf eine cholesterisch-cholesterischen Phasenumwandlung [7]. Für diese erstaunliche Feststellung kann es mehrere Erklärungen geben. Entweder handelt es sich um einen Schmutzeffekt oder die Tieftemperaturphase ist in Wirklichkeit eine smektische Phase. Es ist möglich, daß eine Texturumwandlung innerhalb der cholesterischen Phase fälschlich als Phasenumwandlung interpretiert wurde. Schließlich kann auch eine Helixinversion bei der angegebenen Temperatur auftreten, und es wandelt sich wirklich die eine in die andere cholesterische Phase mit entgegengesetztem Drehsinn um, wie bei der von Stegemeyer et al. untersuchten Substanz.

Von Interesse war daher hier die Untersuchung einer Palette sehr unterschiedlicher Cholesterinderivate, die überwiegend einen Phenylring enthalten. Variiert wird die Kettenlänge zwischen Phenylring und Steroid sowie die Polarität, Position und Länge des zweiten Substituenten. Daneben werden noch einige

Reprint requests to Dr. V. Vill, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

0932-0784 / 92 / 0300-0515 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



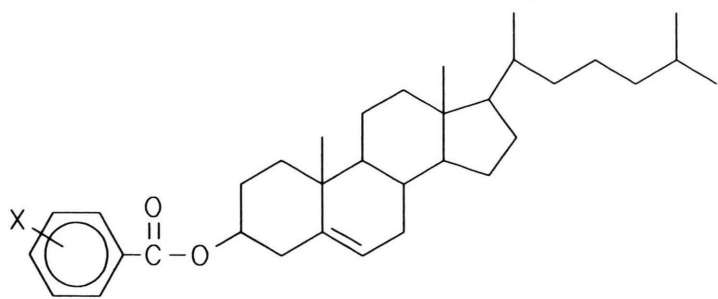
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

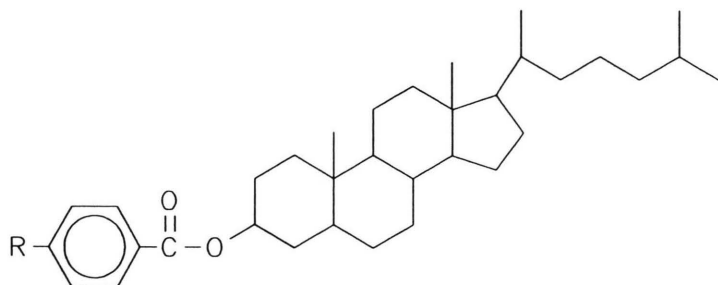
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Phasenschemata der untersuchten Verbindungen.



Nr.	X	Phasenschemata	Literaturangaben
1	2-Cl	K 106.6	Ch 148.0 BP K 96 Ch 144.8 I [7] K 106 Ch 146 I [13]
2	3-Cl	K 146.3	Ch 147.2 BP K 147 Ch 146 I [13] K 144 Ch 142 I [7]
3	4-Br	K 178.3	Ch 254.1 BP K 179 Ch 267.5 I [14] K 177.6 Ch 251.6 I [15] K 175 Ch 245.3 I [7]
4	4-NO ₂	K 190.5 S _A 143	Ch 270 Z K 195 Ch 265 I [13] K 187 S _A 140 Ch 250 I [16]
5	4-C ₁₆ H ₃₇	K 97.8 S _C 62.8 S _A 172.8	Ch 182.1 BP K 92 S 170.5 Ch 179.5 I [9]

Kommentare: **1** – Helix der Ch-Phase deutlich temperaturabhängig – induziert BP,
2 – BP I ist grün, BP II ist blau-violett,
3 – BP ist grün/blau/rot.



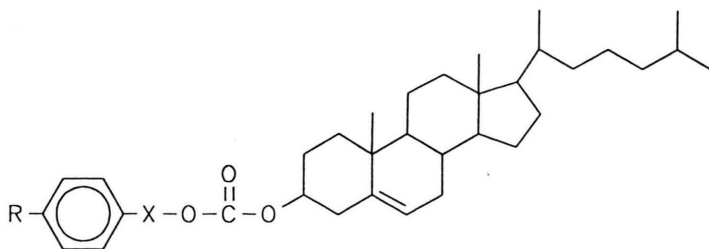
Nr.	R	Phasenschema
6	Br	(142) K 180.4 Ch 238.2 I
7	C ₁₆ H ₃₃	(65) K 73.6 S _A 159 Ch 167.5 I

Epicholesterin-, Epicholestan- und Cholesterinderivate für die Untersuchungen einbezogen.

Die Benzoate **1** bis **4** bilden hoch verdrehte cholesterische Phasen aus, die, wenn sie sich nicht zersetzen, am Klärpunkt blaue Phasen zeigen. Lediglich **1** zeigt beim starken Unterkühlen eine deutliche Veränderung der Helixganghöhe, die aber vermutlich nicht auf eine Helixinversion, sondern auf eine sich bildende S_A-Phase hinweist. So tritt generell bei der cholesteri-

schen Phase ein „pretransitional effect“ auf, bei dem sich die Helix einige Grade oberhalb einer cholesterisch-smektischen Phasenumwandlung abwindet [8].

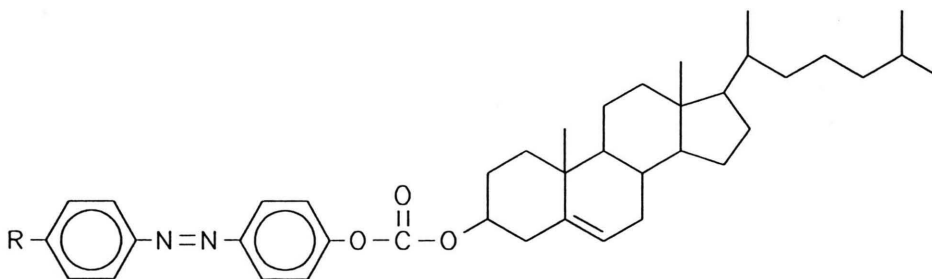
Die in der Literatur beschriebenen cholesterisch-cholesterischen Umwandlungen [7] sind offenbar an unreinen Verbindungen gefunden worden, wie die niedrigen Schmelz- und Klärpunkte zeigen. Bekanntlich stellt die Reinheit ein großes Problem für Cholesterinderivate dar. Die chromatographisch gereinig-



Nr.	R	X	Phasenschemata	Literatur
8	CH ₃	—	—	K 115 X 122 I ^a [17]
9	C ₉ H ₁₉ —	—	—	K 80 Ch 92 I [18]
10	CH ₃ -O—	—	K 150.8	Ch 155 I
11	C ₄ H ₉ -O—	—	—	K 115 Ch 160 I [18]
12	C ₇ H ₁₅ -O—	—	K 113.0	S _A 133.7 Ch 139 I
13	C ₁₈ OOO—	—	K 39.9	P 65 S _A 93.1 I
14	C ₂ H ₅ -O—	CH ₂	K 124.8	Ch 92 I
15	C ₁₆ H ₃₃ -O—	CH ₂	K 64.8 S _C 52.1 S _A 69.7	Ch 72 I

^a Sintert bei 115 °C.

Kommentare: 10 – induziert BP, bei 92 °C: BP I rot, BP II grün/blau, BP III,
 12 – induziert BP in grün/rot,
 14 – Ch reflektiert sichtbares Licht, aber keine BP,
 – induziert keine BP.



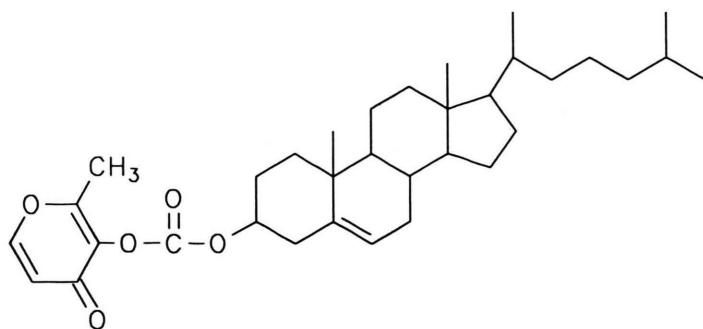
Nr.	R	Phasenschema	Literaturangaben
16	H—	—	K 166 X 208 I [17]
17	C ₄ H ₉ —	(76) K 134.5 S _A 191.9 Ch 245 I	—

Kommentare: 17 – induziert BP: 107 °C: BP I grün/rot, BP II blau.

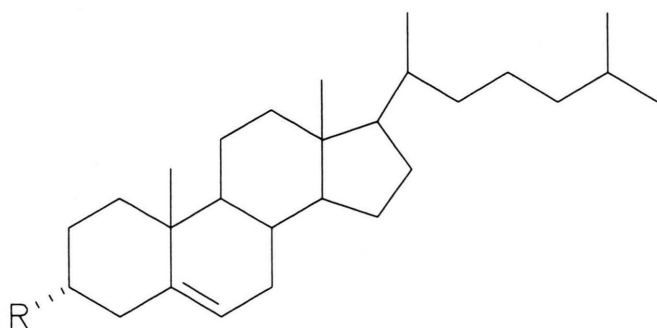
ten, DC-sauberen Verbindungen zeigen meist breite Phasenumwandlungen. Erst mehrfaches Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln ergibt verlässliche Daten. Ist das eingesetzte Cholesterin bereits durch andere Steroide verunreinigt, lassen sich saubere Produkte praktisch nicht erhalten. Bei der Untersuchung muß man schließlich der leichten Zersetzlichkeit Rechnung tragen, so daß für die Bestimmung jeder einzelnen Temperatur frische Substanz verwendet werden muß.

Das p-Brombenzoyloxycholestan 6 hat nahezu den gleichen Schmelzpunkt wie die Cholesterinverbindung 3, klärt aber niedriger, läßt sich nur bis 142 °C unterkühlen und zeigt auch keine blaue Phase.

Dave et al. [9] stellten die Reihe der p-Alkoxybenzoesäure-cholesterylester vor, bei denen sie neben einer cholesterischen auch eine nicht weiter spezifizierte smektische Phase fanden. Bei einer genaueren Untersuchung [2] der langkettigen Vertreter dieser Reihe (vgl. Verbindung 5) fand man neben der Ch- und



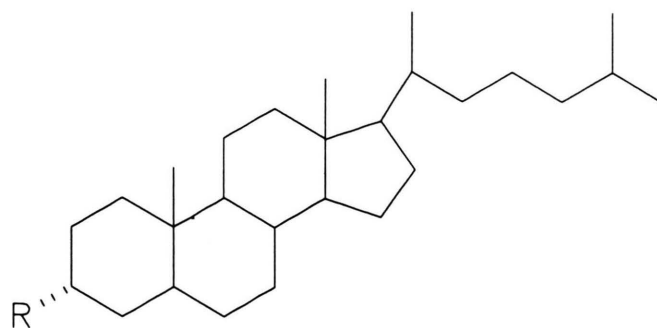
Nr.	Phasenschema		
18	(96) K 148	(S ≈ 105) I,	induziert BP



Nr.	R	Phasenschemata	Literaturangaben
19	C ₆ H ₁₃ -O-Ph-O	(<0) K 92 I ^a	–
20	NO ₂ -Ph-S	(108) K 153.9 I ^b	–
21	N ₃ [–]	(53) K 110 I	K 106 I [12]

^a Induziert BP.

^b Metastabile Kristallmodifikation in Sphärolithen beim Abkühlen.



Nr.	R	Phasenschemata	Literaturangaben
22	C ₆ H ₁₃ -O-Ph-O	(70) K 88.2 I	–
23	N ₃ [–]	(<0) K 61.8 I	K 61–62 I [12]

Abkürzungen: K = kristallin, S_x = smektisch X, N = nematisch, I = isotrop, Ch = cholesterisch, BP = blaue Phase, Z = Zersetzung am Klärpunkt, X = unbestimmt flüssigkristallin, Temperaturen alle in °C.

der S_A -Phase blaue Phasen und eine monotrope ferroelektrische S_C -Phase, die sich gut bistabil schalten lassen [10].

Die Arylcarbonate **10** und **12** sind Vertreter einer bisher wenig untersuchten Verbindungsklasse, von denen die Verbindungen **8**, **9** und **11** literaturbekannt sind. Im Gegensatz zu den Benzoaten, die selbst eine blaue Phase ausbilden, im Kontakt aber keine induzieren, können die Carbonate diese Phase nur induzieren.

Diese Art homologe Reihe setzt sich bei **14** fort, bei dem ein weiteres Kettenglied Steroid und Phenylring trennt. Wieder tritt eine hochverdrillte cholesterische Phase auf, die keine blaue Phase induzieren kann. Allerdings zeigt sich selbst keine blaue Phase. Mit der Zahl der Kettenelemente n alternieren also die chiralen Eigenschaften, mit sich abschwächender Tendenz für längere Ketten.

Bei **13** tritt eine sehr ungewöhnliche Phase auf (noch mit P bezeichnet). Sie hat eine hohe Viskosität und neigt sehr zur homeotropen Orientierung. Kühlt man die S_A -Phase schnell ab, so kann man die Umwandlung ca. 8 °C unterkühlen. Die neue Phase erscheint dann als optisch isotrope, scheinbar kubische Phase.

Kühlt man dagegen sehr langsam ab (0.1 °C pro Minute) kann sie eine paramorphe Fächertextur annehmen. Strukturvorschläge für diese Phase können noch nicht vorgelegt werden, ähnliche Befunde bei solchen unpolaren Verbindungen sind bisher nicht bekannt.

Das langkettige Carbonat **15** liegt bei Raumtemperatur in einer glasartigen ferroelektrischen S_C^* -Phase vor. Erst nach mehrstündigem Tempern bei ≥ 40 °C kann es zur Kristallisation gebracht werden. Wie das ebenfalls ferroelektrische **5** hat es eine gerade Anzahl an Verknüpfungsatomen zwischen dem Steroidgerüst und dem Benzolkern. **13** mit einer ungeraden Anzahl zeigt diese Phase nicht.

Alle bisher bekannten flüssigkristallinen Steroide sind 3β -konfiguriert. Bei den 3α -Steroiden steht der Substituent axial und damit senkrecht auf dem gesamten Ringsystem. Um zu überprüfen, ob ein kleiner polarer Substituent zu neuen Phasen führt oder ein über einen Tetraederwinkel angeschlossener Ring die längliche Form wieder herstellen kann, wurden die Verbindungen **19** bis **23** untersucht. Sie sind selbst nicht flüssigkristallin, möglicherweise aber interessante Dotierstoffe. Hergestellt werden die Verbindungen günstig nach einer modifizierten Mitsunobu-Reaktion

[11], die auch bei Steroiden [12] vorteilhaft zur Konfigurationsumkehr genutzt werden kann.

Die Untersuchungsergebnisse an den Steroidderivaten stellen sich zusammengefaßt so dar:

Temperaturabhängige Helix-Inversionen traten bei keiner der Reinsubstanzen auf. Mit der Variation der Kettenglieder zwischen Steroidgerüst und Phenylring änderte sich der Charakter der cholesterischen Phase sprunghaft. Manchmal zeigten sich hochverdrillte cholesterische Phasen mit anschließender blauer Phase, dann wieder traten nur wenig verdrillte cholesterische Phasen auf, die im Kontaktpräparat aber ein besonders hohes Verdrillungsvermögen zeigten. Ferner konnten auch blaue Phasen mit Selektivreflexion im roten Bereich des sichtbaren Lichtes induziert werden. Die in der älteren Literatur aufgeführten cholesterisch-cholesterischen Phasenübergänge sind dagegen als Schmutzeffekte anzusehen.

War die Suche nach der Helixinversion nicht erfolgreich, so konnte bei den ferroelektrischen Verbindungen das Ziel erreicht werden, denn sowohl die langkettigen Vertreter der homologen Reihe der p-Alkoxybenzoate als auch der p-Alkoxybenzylcarbonate zeigten S_C^* -Phasen. Höhergeordnete smektische Phasen wurden nicht gefunden; vermutlich erlaubt das sperrige Cholesterinmolekül keine Dichtestpackung innerhalb der Mesophase. Eine ungewöhnliche, neue Phase konnte aber beim langkettigen Carbonat **13** beschrieben werden.

Die Cholesterinderivate zeigten die gleichen Phasen (Ch , S_A , S_C) wie die analogen Cholesterinderivate bei etwas tieferer Temperatur, allerdings mit Ausnahme der blauen Phase. Da erstere zudem höhere Schmelztemperaturen haben und sich schwieriger unterkühlen lassen, zeigen sie deutlich geringere Anwendungsbreite als die Cholesterinverbindungen.

Experimentelles

Die Cholesterin-Ester wurden durch Veresterung von Cholesterin mit dem jeweiligen Säurechlorid in Pyridin dargestellt. Die Carbonate wurden entsprechend aus dem Cholesterylchlorformiat und den Alkoholen bzw. Phenolen erhalten. 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. Induzierte Phasen wurden mit nematischer Phase IV erzeugt.

- [1] D. Vorländer u. W. Selke, *Z. Phys. Chem.* **129**, 435 (1928).
- [2] V. Vill u. J. Thiem, *Z. Naturforsch.* **45a**, 1205 (1990).
- [3] G. Heppke, D. Löttsch, F. Oestreicher, G. Scherowsky u. P. Schreiber, 17. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 1987.
- [4] G. Heppke, D. Löttsch u. F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **42a**, 279 (1987).
- [5] V. Vill, F. Fischer u. J. Thiem, *Z. Naturforsch.* **43a**, 1119 (1988).
- [6] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Sucrow u. L. Appel, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1127 (1989).
- [7] E. M. Barrall, K. E. Bredfeldt u. M. J. Vogel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **18**, 195 (1972).
- [8] G. S. Chilaya u. L. N. Lisetski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140**, 243 (1986).
- [9] J. S. Dave u. R. A. Vora, *Liquid Crystals and Ordered Fluids* **1**, 477 (1970).
- [10] V. Vill u. A. Jandausch, *Ferroelectrics*, eingesandt.
- [11] M. C. Viaud u. P. Rollin, *Synthesis* 130 (1990).
- [12] H. Loibner u. E. Zbiral, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2100 (1976).
- [13] R. M. Cherkashina, L. A. Kutulya, A. V. Tolmachev u. V. G. Tishchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **56**, 454 (1986).
- [14] I. I. Gorina, M. J. Rubtsova u. I. G. Christjakov, *J. Physique Colloq.* **40**, C3, 229 (1979).
- [15] M. J. S. Dewar u. A. C. Griffin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 713 (1976).
- [16] S. Takenaka, M. Koden, H. Sugiura u. S. Kusabayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **141**, 97 (1986).
- [17] E. Schadendorff u. A. Verdino, *Monatsh. Chem.* **65**, 338 (1935).
- [18] N. N. Goldberg, DE-OS 2.019.864 (1970); *Chem. Abstr.* **74**, 16773t (1971).