

Lyotrop flüssigkristalline Benzolhexamin-Derivate**

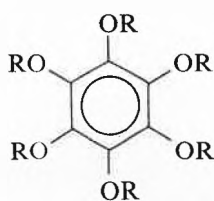
Bernd Kohne, Klaus Praefcke*, Thomas Derz, Heinz Hoffmann und Barbara Schwandner

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

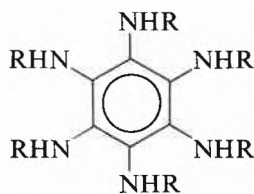
Abstract: Preliminary results of investigations on hexa-amides of benzenehexamine demonstrate that these disc-shaped compounds – as such already known since 1937 – exhibit very interesting lyotropic liquid crystalline properties in various *lipophilic* solvents. At lower concentrations (e.g. about 20 wt. %) a *nematic* phase with an extraordinary wide range of stability (at least 65 °C!) has been found, whereas at higher concentrations a second mesophase exists with *hexagonal* structure.

Die seit 1937 bekannten Hexaester **1** von Hexahydroxybenzol^[1] sind 1977 als thermotrop mesomorph erkannt worden^[2] und gelten seither als der klassische Grundtyp für discotische Flüssigkristalle^[3] mit aromatischen «Kernen».

Auch lyotroper Mesomorphismus scheibenförmiger Verbindungen ist erstmals 1979 bei einer Verbindung des Typs **1** ($n = 5$; selbst nicht thermotrop) im Gemisch mit Benzol am Auftreten eines sehr schmalen Mesophasenbereiches mit hexagonaler Struktur beobachtet worden^[4].



1: $R = CO-C_nH_{2n+1}$, $n = 7-9$



2: $R = H$

3: $R = CO-C_nH_{2n+1}$ (div. n)

Bei Heterocyclensynthesen^[5-7] mit Benzolhexamin (**2**) haben wir gefunden, dass der von Backer et al. im Anschluss an die Mitteilung über die Hexaester **1**^[1] beschriebene Typ von Hexaamiden **3**^[8] in einer Reihe von lipophilen Lösungsmitteln – z. B. in Chloroform sowie in diversen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Kontaktpräparate in offener

Messzelle) bis etwa zu deren Siedetemperaturen – lyotrope Flüssigkristalle zu bilden vermag.

Seinerzeit^[8] wurden einige Hexaamide **3** lediglich als unter Zersetzung hochschmelzend und z. B. **3**, $n = 6$, durch die Tendenz zur Gelbildung^[9] in warmem Decalin charakterisiert. Bei diesen Hexaamiden **3** handelt es sich nun nach unseren Befunden um einen interessanten neuen, lyotrop dimesomorph, scheibenförmigen Verbindungstyp, der im Unterschied zu **1** ($n = 5$) *sehr weite* Mesophasenbereiche aufweist.

Vorläufig können wir mitteilen, dass z. B. das von uns aus **2**^[10] und Palmitylchlorid (Überschuss) in üblicher Weise hergestellte **3** ($n = 15$)^[11] bei polarisationsmikroskopischen Beobachtungen in offener oder geschlossener Zelle folgendes Phasenverhalten zeigt:

In Isooctan, Decalin, Decan sowie Dodecan ist **3** oberhalb ca. 55 °C löslich unter Bildung einer *nematischen* Phase. Für z. B. 5 Gew.-% **3** in Dodecan liegt die Phasengrenze *nematisch/isotrop* bei 55 °C. Hingegen lässt sich für ca. 20 Gew.-% **3** in Dodecan von 55 °C bis ca. 100 °C die *nematische* Struktur beobachten (siehe Fig. 1); oberhalb 100 °C schliesst sich bis 145 °C noch ein Zweiphasengebiet *nematisch/isotrop* an^[12].

Der *nematische* Phasenbereich von **3** in lipophilen Lösungsmitteln ist somit deutlich grösser als z. B. bei scheibenförmigen Tensidaggregaten wässriger Perfluorcarbonatlösungen^[13].

Bei Konzentrationen von 50 Gew.-% **3** in lipophilen Lösungsmitteln bildet sich eine weitere flüssigkristalline Phase (z. B. in Dodecan ab 67 °C), deren extrem hohe Viskosität allerdings die Herstellung dünner Schichten durch Pressen der Präparate vereitelt und die Polarisationsmikroskopie der Texturen erschwert. Die beobachtbaren Texturen gleichen jedoch den Fächerstrukturen einer *hexagonalen* Phase (siehe Fig. 1).

In Cyclohexan ist **3** oberhalb 37 °C löslich, und zwar nach Befunden an Kontaktpräparaten ebenfalls unter Bildung sowohl einer *nematischen* als auch einer *hexagonalen* Phase. Erstere zeigt sich auch im

* Korrespondenz: Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke
Institut für Organische Chemie, C 3
Technische Universität Berlin
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. H. Hoffmann
Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth
(Bundesrepublik Deutschland)

** 33. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Firma E. Merck, Darmstadt, und von der Technischen Universität Berlin (FIP 5/11, Kanzler und PA 1) unterstützt. K. P. dankt Prof. J. Billard, Paris, für Hinweise und für sein Interesse an dem hier vorgestellten lyomesomorphen Substanztyp. – 32. Mitteilung: E. F. Gramsbergen, H. J. Hoving, W. H. de Jeu, K. Praefcke, B. Kohne, *Liq. Cryst.* 1 (1986), im Druck.

^2H -NMR-Spektrum einer Probe mit 19 Gew.-% **3** in Perdeuteriocyclohexan, ihr Stabilitätsbereich erstreckt sich von 35°C bis ca. 100°C; wie für diesen Mesophasentyp erwartet, orientiert sie sich bei Rotationsexperimenten senkrecht zum Magnetfeld^[14].

Aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe löst z.B. Toluol **3** oberhalb 65°C unter Bildung einer *nematischen* und *hexagonalen* Phase.

Kontaktpräparate von **3** in Chloroform zeigen ab 44.5°C *nematisches* Verhalten.

Wir untersuchen jetzt Homologe von **3** ($n = 15$) auf Lyomesomorphismus und erwarten, bei einigen dieser Verbindungen auch thermomesomorphe Eigenschaften zu finden.

Eingegangen am 23. April 1986 [FC 62]

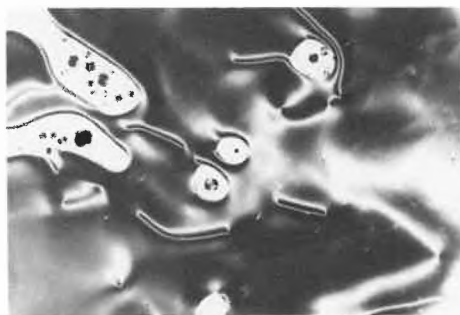


Fig. 1. Texturphotographien von Lyophasen des Hexaamids **3**, $n = 15$, in Dodecan (Polarisationsmikroskop Zeiss Standard Pol 16 mit Heiztisch Mettler FP 82). Links: *Nematische* Textur bei 80°C, 30 Gew.-% **3** (ca. 140fache Vergrößerung). Rechts: *Hexagonale* Textur bei 75°C, 65 Gew.-% **3** (ca. 690fache Vergrößerung).

- [1] H. J. Backer, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 56 (1937) 1161.
- [2] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* 9 (1977) 471; vgl. auch [4].
- [3] Zusammenstellung zahlreicher Übersichtsartikel aus den Jahren 1980–1985 in: B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 82; *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121.
- [4] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. Phys. (Paris)* 40 (1979) C 3–120; J. Billard, B. K. Sadashiva, *Pramana* 13 (1979) 309.
- [5] Derivate des Hexaazacoronens: B. Kohne, K. Praefcke, A. Reichmann, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 17; vgl. auch R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaidis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453.
- [6] Derivate des Dipyrazino(2,3-*f*:2',3'-*h*)chinoxalins: B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* (1985) 522.

- [7] Benzotris(imidazol): B. Kohne, K. Praefcke, T. Derz, T. Gondro, F. Frolow, *Angew. Chem.* 98 (1986) bzw. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986), im Druck.
- [8] H. J. Backer, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 56 (1937) 1175.
- [9] Zitat aus [8], dort S. 1184, bezüglich **3** ($n = 6$): «Le produit peut être recristallisé également dans un grand volume d'anisol. Chauffé avec la décaline, il se gonfle en donnant une gelée.»
- [10] Zur verbesserten Synthesevorschrift für **2** siehe [7]; B. Kohne, K. Praefcke, T. Gondro, noch unveröffentlicht.
- [11] Ausbeute bei 0.012 molarem Ansatz 14.6 g (76%), $\text{C}_{102}\text{H}_{192}\text{N}_6\text{O}_6$ ($M_r = 1598.6$), korrekte Elementaranalyse. – Bis 300°C ohne Bildung einer klaren Schmelze erhitzbar; oberhalb ca. 250°C allmähli-

che Zersetzung unter Gelbfärbung.

- [12] Bei bisher untersuchten lyotropen Systemen ist die *nematische* Phase im allgemeinen nur über einen kleinen Temperaturbereich (ca. 5–10°C) bei gegebener Konzentration und über einen ebenso kleinen Konzentrationsbereich (5–10 Gew.-%) bei konstanter Temperatur stabil. Hingegen erstrecken sich *lamellare* oder *hexagonale* Phasen in einem Konzentrationsbereich von 20–60 Gew.-% oft über einen Temperaturbereich von 50°C und mehr: vgl. Y. Hendriks, J. Charvolin, *J. Phys. (Paris)* 42 (1981) 1427.
- [13] K. Reizlein, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 69 (1984) 83.
- [14] Z. Luz, R. Poupko (The Weizmann Institute of Science, Rehovot), persönliche Mitteilung (31.3.1986); ausführlichere ^2H -NMR-Studien dieses Verbindungstyps sind in Arbeit.