

# Hexaalkynylbenzol-Derivate, erste Kohlenwasserstoffe als neuartige columnar- oder nematisch-discotische Flüssigkristalle\*\*

Bernd Kohne und Klaus Praefcke\*

**Abstract:** The first disc-shaped thermotropic liquid-crystalline hydrocarbons, the hexaalkynylbenzene derivatives **2** and **3**, have been synthesized. These newly designed radial-symmetric mesogens contain the hexaethynylbenzene (**2a**, **2b**) or the super-disc-like hexaphenylethynylbenzene unit (**3b**), respectively, as novel types of unsaturated «cores». These three hydrocarbons are monomesomorphic. The first two compounds (**2a**, **2b**) exhibit very viscous and probably highly ordered columnar-discotic mesophases (not yet identified), whereas compound **3b** shows enantiotropically the rarely observed fluid  $N_D$  nematic phase over a temperature range of about 16 K.

Während im «Kern»- und Lateralbereich völlig heteroatomfreie calamitische Flüssigkristalle bereits bekannt sind<sup>[1-6]</sup>, haben analoge Beispiele auf dem weniger entwickelten Gebiet der Discogene bisher gefehlt. Bei Untersuchungen zu Struktur/Eigenschafts-Korrelationen scheibenförmiger Verbindungen haben wir nun nach einer kürzlich beschriebenen einstufigen Ethinylierungsmethode<sup>[7,8]</sup> unter anderem die zum Teil langkettig substituierten Ethinylbenzolderivate **2** und **3** synthetisiert (Schema 1) und dabei mit **2a**, **2b** und **3b** die ersten discotischen Kohlenwasserstoffe mit thermotrop flüssigkristallinen Eigenschaften erhalten. Die phenylsubstituierten Verbindungen **3a** und **3b** zeigen in Lösung ( $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ) starke, blaugrüne Fluoreszenz.

Die radialsymmetrischen Zentralteile – Hexaethinylbenzol in **2a** und **2b** sowie Hexaphenylethynylbenzol in **3a** und **3b** – betrachten wir als neuartige «Discogenerne»<sup>[9]</sup> mit Durchmessern (nach Dreiding-Modellen) von maximal 11 bzw. 19.5 Å<sup>[10]</sup>. Beim «Kern» im Nematodiscogen **3b**

handelt es sich um eine neuartige «Superdisc»-Struktur<sup>[9]</sup> mit sechs in seiner Ebene befindlichen, rotierbaren, im «Kernbereich» peripheren Benzolringen<sup>[11]</sup>. Infolge völlig

Schema 1

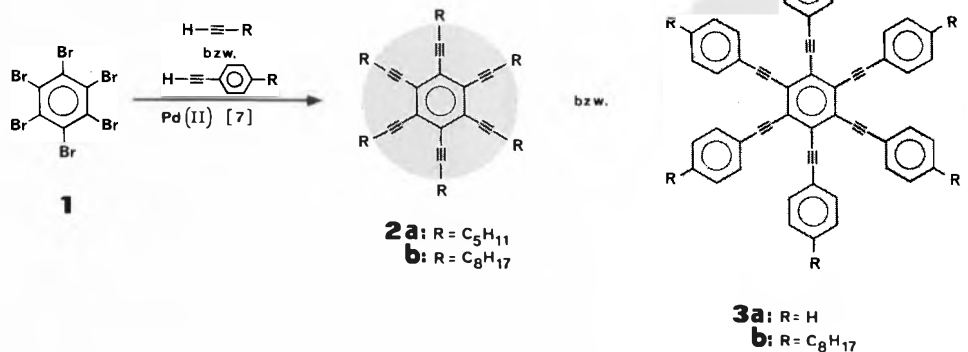


Tabelle 1. Phasenumwandlungstemperaturen<sup>[a]</sup> [°C] und -enthalpien<sup>[b]</sup> [kJ/mol] der Hexaethinylbenzol-Derivate **2** und **3** (K = kristalline, D = discotische,  $N_D$  = nematisch-discotische, I = isotrope Phase).

Verbindung	Schmelzpunkt	Klärpunkt	stabiler Mesophasenbereich $\Delta T$ [K]	$\Delta H$ [kJ/mol]	
				Schmelzen	Klären
<b>2a</b>	K → I : -5.3 (-4.5)	<sup>[c]</sup> D → I : -16.4 <sup>[d]</sup>	—	— <sup>[e]</sup>	— <sup>[d]</sup>
<b>2b</b>	K → I : 17.2 (21.1)	<sup>[c]</sup> D → I : -8.2 <sup>[d]</sup>	—	92.2	— <sup>[d]</sup>
<b>3a</b>	K → I : ≈ 310 (≈ 310) Zers. <sup>[f]</sup>	—	—	—	—
<b>3b</b>	K → $N_D$ : 80.1 (79.6)	<sup>[c]</sup> $N_D$ → I: 95.7 (96.6)	15.6 (17.0)	77.4	≈ 0.1

<sup>[a]</sup>Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Heitzisch Mettler FP 82 (Heizgeschwindigkeit 1 K/min); thermoanalytisch ermittelte Temperaturen in Klammern ().

<sup>[b]</sup>DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 (Heizgeschwindigkeit 10 K/min).

<sup>[c]</sup>Zuvor kann bei aufheizender Untersuchung der schnell abgekühlten Schmelze eine weitere, metastabile feste Phase mit Schmelzpunkt bei **2a**: -12.5°C, **2b**: 12.6°C, **3b**: 52.5°C beobachtet werden; die in der Tabelle angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf die thermodynamisch stabile Hochtemperaturmodifikation.

<sup>[d]</sup>Monotrope Phasenumwandlung D → I; die Umwandlungstemperatur und -enthalpie konnte durch DSC wegen beginnender Kristallisation nicht bestimmt werden.

<sup>[e]</sup>Der Enthalpiewert für diese Umwandlung konnte durch DSC wegen Überlagerung mit dem Schmelzpeak der festen Tieftemperaturmodifikation (vgl. <sup>[c]</sup>) nicht ermittelt werden.

<sup>[f]</sup>Die DSC-Kurve zeigt bei dieser Temperatur einen exothermen Zersetzungspeak; im Mikroskop ist Verflüssigung unter Verfärbung nach Rotbraun zu beobachten.

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

\*\*43. Mitteilung über flüssigkristalline Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Firma E. Merck (Darmstadt) und der Technischen Universität Berlin (K und PA 1) unterstützt. Der Firma Mettler Instrumenten GmbH (Gießen) danken wir für die mehrwöchige Bereitstellung eines Thermoanalysegerätes vom Typ TA 3000 im Frühjahr 1987. Herrn K. Turgay danken wir für Mitarbeit im Rahmen seines organisch-chemischen Praktikums und Frau S. Völzke für Assistenz im Laboratorium. - 42. Mitteilung: H. W. Neuling, H. Stegemeyer, K. Praefcke, B. Kohne, Z. Naturforsch. A 42 (1987), im Druck.

Tiefemperaturmodifikationen (siehe Tabelle 1, dort Fussnote<sup>[6]</sup>) aus den unterkühlten Schmelzen schwierig. Insbesondere die Temperatur- und Enthalpiebestimmung durch DSC-Messung scheitert aus dem letztgenannten Grund (siehe Tabelle 1, dort Fussnote<sup>[6]</sup>). Mikroskopisch, in dünnen Schichten zwischen Objektträgern und gekreuzten Polarisatoren, sind die Mesophasen von **2a** und **2b** bei Abkühlung ihrer Schmelzen auf ca.  $-19^{\circ}\text{C}$  bzw. ca.  $-14^{\circ}\text{C}$  durch Bildung dendritisch wachsender, schneeflockenähnlicher Sternchen mit im Idealfall sechszähliger Symmetrieachse gekennzeichnet, die sich zu einer Mosaiktextur vereinigen und im Anfangsstadium den für smektische G-Phasen ( $S_G$ ) typischen, sternförmigen Domänen<sup>[14]</sup> ähneln (Fig. 1, Bilder 1–3). Wird wieder aufgeheizt (1K/min), verschwinden diese Texturen bei  $-16.4^{\circ}\text{C}$  (**2a**) bzw.  $-8.2^{\circ}\text{C}$  (**2b**). Die Zugehörigkeit der Mesophasen von **2a** und **2b** zum gleichen Strukturtyp ist bisher nicht gesichert, wie auch die Identifizierung dieser wahrscheinlich columnar-discotischen Mesophasen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Mischungsuntersuchungen zum Nachweis des Isomorphismus nach der Kontaktmethode<sup>[15]</sup> scheiterten bisher an der vorzeitigen Kristallisation der Proben<sup>[16]</sup>.

Sehr einfach ist dagegen die Identifizierung der vom 4-Octylphenylethynyl-Derivat **3b** gebildeten  $N_D$ -Phase. Beim Aufheizen der Probe auf über  $80^{\circ}\text{C}$  wird im Mi-

kroskop eine fluide, doppelbrechende Mesophase mit starken thermischen Fluktuationen und Schlieren- oder Marmorstruktur<sup>[14]</sup> beobachtet (Fig. 1, Bild 4). Dabei neigt die Phase bei längerem Tempern oder bei sehr langsamer Abkühlung der isotropen Schmelze unter die Klärtemperatur zur bevorzugten Formierung nicht-doppelbrechender, pseudoisotroper Bereiche.

Mit nematischen Phasen calamitischer Flüssigkristalle ist diese  $N_D$ -Phase nicht mischbar, was durch Kontaktpräparate von **3b** mit kommerziellen nematischen Mischungen unterschiedlicher Polarität (ZLI 1132 und ZLI 3086, Fa. E. Merck), aber auch mit einer reinen Substanz (4-Hexyloxy-thiobenzoesäure-S-4'-pentylphenylester<sup>[17]</sup>) nachgewiesen werden konnte.

Wird die Schmelze von **3b** schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, so kristallisiert sie zu einer metastabilen, zweiten festen Modifikation, die beim Aufheizen bei  $52.5^{\circ}\text{C}$  (siehe Tabelle 1, dort Fussnote<sup>[6]</sup>) wieder in die  $N_D$ -Phase übergeht.

Die für den Klärvorgang ( $N_D \rightarrow I$ ) von **3b** durch DSC-Messung ermittelte molare Umwandlungsenthalpie hat mit  $\approx 0.1$  kJ einen auffällig niedrigen Wert (Tabelle 1), wie er in ähnlicher Grösse ( $\approx 0.2$  kJ/mol) bisher für ein Triphenylderivat angegeben wurde<sup>[18]</sup>.

Nach vorläufigen Untersuchungen lässt sich in der  $N_D$ -Phase von **3b** durch Mischung (Kontaktpräparat<sup>[15]</sup>) mit der discotischen, flüssigkristallinen (?)<sup>[19]</sup>, chi-

ralen Penta-*O*-decanoyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>[9]</sup> eine *verdrillte* nematische Phase ( $N_D^*$ <sup>[19]</sup>) induzieren.

Das heteroatomfreie Hexaphenylethynylbenzol-Derivat **3b** könnte sich wegen seiner enantiotropen  $N_D$ -Phase sowie wegen seines stark ungesättigten Charakters als Modellsubstanz<sup>[20]</sup> zum Studium der in Pechen und anderen Pyrolyseprodukten von Kohlenwasserstoffen auftretenden «carbonaceous» Mesophasen<sup>[21]</sup> eignen.

### Experimentelles

Herstellung der neuen Hexakis(1-alkinyl)benzol-Derivate **2** und **3** in 1- bis 6-millimolaren Ansätzen aus Hexabrombenzol (**1**) mit im Überschuss verwendeten monosubstituierten Ethinen (vgl. Schema 1) nach dem CC-Kupplungsprinzip<sup>[7, 8]</sup> bei 5 bis 96 h Rückfluss (ca.  $120^{\circ}\text{C}$ ) und Isolierung nach mehrmaliger Flash-Chromatographie an 80–120 mL Silicagel 60 (E. Merck, 230–400 mesh) in Gemischen von Petrolether (30–70 $^{\circ}\text{C}$ ) bzw. *n*-Heptan und Ethylacetat (50 bis 150:1) im Falle **2a**, **2b** bzw. **3b** sowie Umkristallisation (**3b**) oder mehrmalige Umkristallisation (**3a**) aus den angegebenen Lösungsmitteln. Die Phasenumwandlungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

*Hexakis(1-heptynyl)benzol (2a, C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>)*: Ausbeute 25%, gelboranges Öl (Tabelle 1); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2240$  cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.49$  (t,  $J \approx 7$  Hz; 12 H, C=CCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Bruker AM 270, off-resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 127.52$  (s; 6 C, arom. C), 98.89 und 78.72 (2 s; 2  $\times$  6 C, C=C); MS (Varian MAT 711, 70 eV, 110 $^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 642 ( $M^+$ , 57), 57 (100). – Bei einem Vorversuch zur Synthese von **2a** konnte 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(1-heptynyl)benzol (C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>) isoliert werden: Ausbeute 9%, *m.p.* 48–49 $^{\circ}\text{C}$  (farblose Nadeln aus Ethanol); IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2238$  cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (wie vorstehend):  $\delta = 2.52$  (t,  $J \approx 7$  Hz; 8 H, C=CCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (wie vorstehend):  $\delta = 128.24$ , 127.11 (2 s; insgesamt 6 C, arom. C), 101.24, 79.25 (2 s; 2  $\times$  4 C, C=C); MS (wie vorstehend, 110 $^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 612 ( $M^+ + 2$ , 100), 610 ( $M^+$ , 50).

*Hexakis(1-deciny)benzol (2b, C<sub>66</sub>H<sub>102</sub>)*: Ausbeute 27%, gelboranges Öl (Tabelle 1); IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2235$  cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (wie vorstehend):  $\delta = 2.48$  (t,  $J \approx 7$  Hz; 12 H, C=CCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (wie vorstehend):  $\delta = 127.49$  (s; 6 C, arom. C), 98.92, 78.70 (2 s; 2  $\times$  6 C, C=C); MS (wie vorstehend, 320 $^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 894 ( $M^+$ , 100).

*Hexakis(phenylethynyl)benzol (3a, C<sub>54</sub>H<sub>30</sub>)*: Ausbeute 65%, zitronengelbe Nadeln (1  $\times$  aus Chloroform und 2  $\times$  aus *p*-Xylol; Tabelle 1); UV (Cary 118, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda = 265.5$  nm ( $\epsilon = 47000$ ), 348 (106000); <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR wegen zu geringer Löslichkeit nicht messbar; MS (wie vorstehend, 310 $^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 678 ( $M^+$ , 14), 207 (Fremdpeak, 100).

*Hexakis(4-octylphenylethynyl)benzol (3b, C<sub>102</sub>H<sub>126</sub>)*: Ausbeute 67%, gelbe Blättchen (2  $\times$  aus Aceton/Ethanol; Tabelle 1); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 2209$  cm<sup>-1</sup>; UV (wie vorstehend):  $\lambda = 270$  nm ( $\epsilon = 57000$ ), 357 (155000); <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.56$ , 7.18 (2 d,  $J \approx 8$  Hz; 2  $\times$  12 H, AA'BB'-System), 2.64 (t,  $J \approx 7.5$  Hz; 12 H, Aryl-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Bruker AM 270, off-resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 143.93$  (s; 6 C, arom. C-CH<sub>2</sub>), 131.83, 128.51 (2 d; 2  $\times$  12 C, arom. CH), 127.31, 120.60 (2 s; 2  $\times$  6 C, arom. C-C=C), 99.40, 87.15 (2 s; 2  $\times$  6 C, C=C) 36.07 (t; 6 C, Aryl-CH<sub>2</sub>); MS (wie vorstehend, 400 $^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) =  $M^+ < 1\%$ , 92 (100).

Eingegangen am 3. April 1987 [FC 105]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

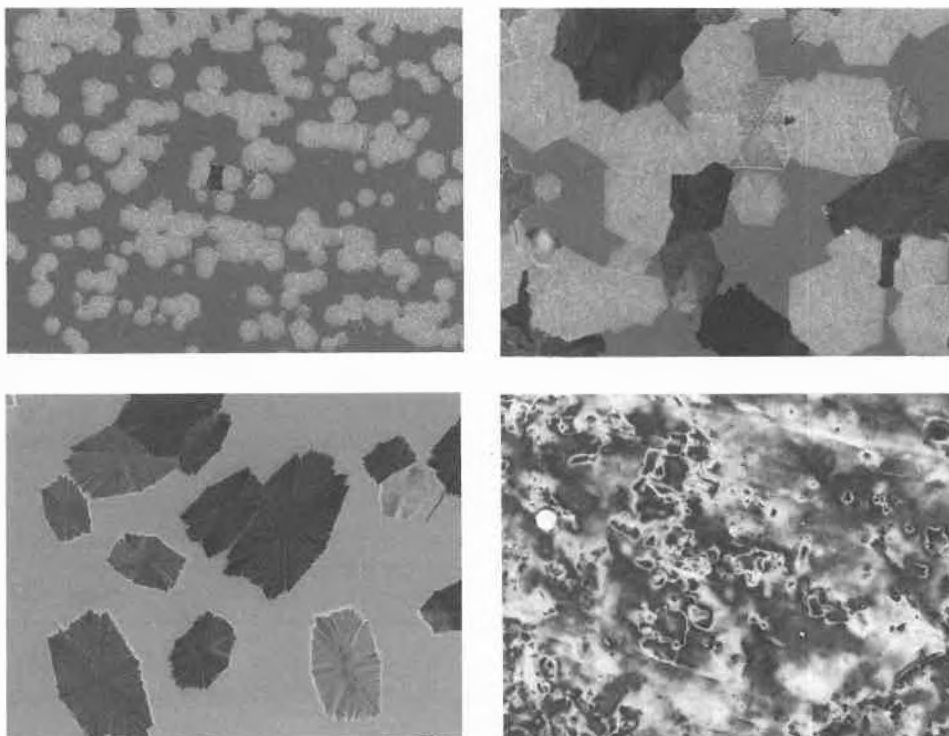


Fig. 1. Texturphotographien (32fache Vergrößerung in der  $24 \times 36$  mm Mikroskopkamera Photoautomat Wild MPS 51, gekreuzte Polarisatoren; vgl. Fussnote<sup>[6]</sup> der Tabelle 1), von links oben nach rechts unten: 1) Mesophase der Heptynylverbindung **2a**, schnell gekühlt ( $\geq 10$  K/min), bei  $-21^{\circ}\text{C}$  im circular polarisierten Licht; 2) wie 1), jedoch langsam ( $\approx 2$  K/min) gekühlt; 3) Mesophase der Decinylylverbindung **2b**, langsam gekühlt ( $\approx 2$  K/min), bei  $-14^{\circ}\text{C}$  im circular polarisierten Licht; 4)  $N_D$ -Phase der 4-Octylphenylethynylverbindung **3b**, aufheizend bei  $82^{\circ}\text{C}$ .

- [1] H. Schubert, H. Dehne, *Z. Chem.* 12 (1972) 241.
- [2] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim (1980), Kap. 2.13, und zit. Lit.
- [3] K. Praefcke, D. Schmidt, G. Heppke, *Chem. Ztg.* 104 (1980) 269.
- [4] H.-J. Deutscher, H.-M. Vorbrodt, H. Zschke, *Z. Chem.* 21 (1981) 9.
- [5] V. Reiffenrath, F. Schneider, *Z. Naturforsch.* A36 (1981) 1006.

- [6] R. Eidenschink, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 168.
- [7] R. Diercks, J.C. Armstrong, R. Boese, K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 268; vgl. auch R. Diercks, K.P.C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3150; *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 319.
- [8] Vorversuche in 3- bzw. 6-millimolaren Ansätzen mit 1,3,5-Tribrombenzol und 1-Heptin bzw. Phenylethin im Überschuss lieferten nach dem CC-Kupplungsprinzip<sup>[7]</sup> bei 1 h Rückfluss (ca. 120 °C), üblicher Aufarbeitung und einmaliger Filtration der Rohprodukte über 25 mL Silicagel 60 (Fa. E. Merck, 230–400 mesh) in Petrolether (30–70 °C) bzw. Benzol und zweimaliger Kugelrohrdestillation bzw. zweimaligem Kochen über Aktivkohle in Isopropanol und Umkristallisation aus Isopropanol die erwartungsgemäss nicht-flüssigkristallinen, neuen Kohlenwasserstoffe (auszugsweise Angabe von Spektraldaten):  
 1,3,5-Tris(1-heptynyl)benzol (C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>): Ausbeute 88%, hellgelbes Öl; b.p. (0.4 Torr): ca. 240 °C; IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{C=C}$  = 2242 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WM 400, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.30 (s; 3 H, Aryl-H), 2.37 (t,  $J \approx 7$  Hz; 6 H, C=CCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Varian CFT 20, off-resonance, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 133.55 (d; 3 C, arom. CH), 124.55 (s; 3 C, arom. C), 91.15 und 79.53 (2 s; 6 C, C=C); MS (Varian MAT 711, 70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%) = 360 (M<sup>+</sup>, 61), 55 (100); bzw.  
 1,3,5-Tris(phenylethynyl)benzol (C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>): Ausbeute 54%, m.p. 147.5 °C (schwach gelbe Nadeln aus Isopropanol); <sup>1</sup>H-NMR (wie vorstehend):  $\delta$  = 7.67 (s; 3 H, Aryl-H), 7.58–7.52 und 7.39–7.35 (2 m; insgesamt 15 H, Aryl-H); <sup>13</sup>C-NMR (wie vorstehend):  $\delta$  = 134.03, 131.73, 128.60, 128.42 (4 d; insgesamt 18 C, arom. CH), 124.07, 122.89 (2 s; 2 × 3 C, arom. C-C≡C), 90.58, 87.89 (2 s; 2 × 3 C, C=C); MS (wie vorstehend, 200 °C):  $m/z$  (%) = 378 (M<sup>+</sup>, 100).
- [9] Bezüglich bisher bekannter (etwa ein Dutzend) sowie einiger potentieller aromatischer oder ungesättigter bzw. gesättigter ali- oder heterocyclischer «Kerne» in discotischen und thermomesomorphen Verbindungen siehe a) J. Billard, in W. Helfrich, G. Heppke (Ed.): *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, Springer-Verlag, Berlin (1980), p. 383; b) S. Chandrasekhar, *Philos. Trans. R. Soc. London A309* (1983) 93; c) P. Le Barny, J. Billard, J.-C. Dubois, in A.C. Griffin, J.F. Johnson (Ed.): *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 4, Plenum, New York (1984), p. 57; d) J.-C. Dubois, J. Billard, *ibid.*, p. 1043; e) C. Destrade, N.H. Tinh, L. Mamlok, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 114 (1984) 139; f) N.H. Tinh, R. Cayuela, C. Destrade, *ibid.* 122 (1985) 141; g) C. Piechocki, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 259; D. Guillon, P. Weber, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 130 (1985) 223; h) C. Piechocki, J. Simon, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 159; bzw. i) J.D. Bunning, J.E. Lydon, C. Eaborn, P.M. Jackson, J.W. Goodby, G.W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 713; k) B. Kohne, K. Praefcke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 82; l) B. Kohne, K. Praefcke, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 121; m) B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 1036; n) R.G. Zimmermann, G.B. Jameson, R.G. Weiss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 1 (1985) 183; o) J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1794.
- [10] Abstände zwischen den jeweils ersten noch in der Scheibenebene liegenden Kohlenstoffatomen der Alkylketten beider Verbindungstypen (vgl. Formelbilder).
- [11] Nicht-thermomesomorph sind hingegen Benzol-derivate, die im Vergleich mit 3b entweder keine Acetylenbrücken zwischen den Phenylringen besitzen (M. Dvolutzky, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 64 (1981) 247) oder als para-substituierte Benzoessäure- bzw. Zimtsäure-Ester des Hexahydroxybenzols statt dessen Carboxy- bzw. Carboxyethenylgruppen aufweisen (S. Chandrasekhar, *Adv. Liq. Cryst.* 5 (1982) 47, dort p. 57. bzw. Ref.<sup>[9c]</sup>, dort p. 64).
- [12] Die wenigen bisher beobachteten N<sub>D</sub>-Phasen treten nach unserer Kenntnis nur bei Flüssigkristallinen discotischer Strukturen mit Esterfunktionen im Lateralbereich auf; zudem haben diese Mesogene als weiteres, unseres Erachtens typisches Strukturmerkmal grossflächige, aromatische «Kerne»; und zwar (Literaturauswahl): 1) *Triphe-nylen*: C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N.H. Tinh, A.M. Levelut, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1984) 121 und N.H. Tinh, J. Malthête, H. Gasparoux, C. Destrade, in A.C. Griffin, J.F. Johnson (Ed.): *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 4, Plenum, New York (1984), p. 1123, mit in beiden Quellen zit. Lit. (incl. über N<sub>D</sub>-Phasen); siehe auch Ref.<sup>[9c]</sup>; 2) *Truxen*: N. H. Tinh, J. Malthête, C. Destrade, *ibid.* 64 (1981, *Lett.*) 291; C. Destrade, H. Gasparoux, A. Ba-beau, N.H. Tinh, J. Malthête, *ibid.* 67 (1981) 37; 3) *Trioxatruxen*: C. Destrade, N.H. Tinh, L. Mamlok, J. Malthête, *ibid.* 114 (1984) 139 und zit. Lit.; 4) *Trithiatruxen*: N.H. Tinh, R. Cayuela, C. Destrade, J. Malthête, *ibid.* 122 (1985) 141. – Monotrop scheinen auch bei p-Alkoxyphenylestern der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure nematisch-artige Discophasen mit gegenüber 3b allerdings sehr hohen Umwandlungsenthalpien (ca. 5 bis 10 KJ/mol!) aufzutreten: S. Takenaka, K. Nishimura, S. Kusabayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 111 (1984) 227; B. Kohne, K. Praefcke, unveröffentlichte Befunde.
- [13] Vgl. das erste Literaturzitat in Ref.<sup>[12]</sup> mit ähnlicher Argumentation bezüglich N<sub>D</sub>-Phasen anderer Verbindungstypen.
- [14] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [15] L. Kofler, A. Kofler: *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1954).
- [16] Auffällig ist allerdings, dass die von 2a im Gegensatz zu den von 2b gebildeten, sternförmigen Domänen sehr häufig praktisch keine Doppelbrechung mehr zeigen (vgl. Fig. 1, Bilder 1, 2 und 3).
- [17] R.M. Reynolds, C. Maze, E. Oppenheim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 36 (1976) 41.
- [18] S. Chandrasekhar, *Adv. Liq. Cryst.* 5 (1982) 47, dort p. 64.
- [19] C. Destrade, N.H. Tinh, J. Malthête, J. Jacques, *Phys. Lett.* 79A (1980) 189; J. Malthête, C. Destrade, N.H. Tinh, J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 64 (1981) 233.
- [20] Vgl. hierzu folgendes, unsere Ansicht stützendes Exzerpt aus Ref.<sup>[9d]</sup>, dort p. 1054: «Interest in the D<sub>F</sub> phase (Anm.: D<sub>F</sub> ≡ N<sub>D</sub>) as a model for the carbonaceous mesophases (H. Gasparoux, C. Destrade, G. Fug, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 59 (1980) 109; 5 · 10<sup>8</sup> tons per year) is understood (C.J. Atkinson, J.R. Lander, H. Marsh, *Br. Polym. J.* 13 (1981) 1), but until now no pure discogenic hydrocarbon has been made. This void will be filled later.»
- [21] J.D. Brooks, G.H. Taylor, *Carbon* 3 (1965) 185; J.E. Zimmer, J.L. White, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 38 (1977) 177; S. Otani, *ibid.* 63 (1981) 249.