

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261639
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 15/14

(22) Přihlášeno 08 10 87
(21) [PV 5862-86.D]

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

VALA JIŘÍ ing., CHRUDIM, KRULIŠ JAN ing., PARDUBICE,
KAISNEROVÁ DANA, BOREK, VRANÁ VĚRA, ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc.,
PARDUBICE

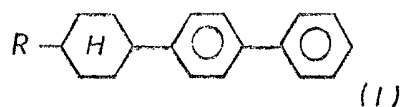
(54) Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů

1

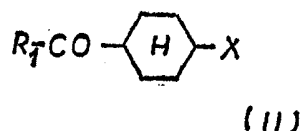
Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů obecného vzorce I, kde R znamená n-alkyl o počtu 2 až 12 atomů uhlíku. Friedel-Craftsovou alkylací bifenylu v roztoku alifatických halogenovaných uhlovodíků, či sirouhlíku tak, že se bifenyl alkyluje acylcyklohexylhalogenidy obecného vzorce II, kde R₁ znamená n-alkyl o počtu 1 až 11 atomů uhlíku, X znamená chlor, brom nebo jod, za přítomnosti Lewisových kyselin, při teplotě 20 °C až 100 °C, vzniklá reakční směs se hydrolyzuje a po oddestilování rozpouštědla se destilační zbytek redukuje.

2

vzorec I



vzorec II



Vynález se týká způsobu přípravy acylcyklohexylbifenylů Friedel-Craftsovou alkylací bifenylu za užití acylcyklohexylhalogenidů jako alkylačních činidel.

Alkylcyklohexylbifenylly jsou významnými komponentami směsných nematických kapalných krystalů, používaných ve funkci di-elektrika při konstrukci elektrooptických zobrazovačů-displejů. Komerční směsné nematické kapalně krystaly jsou eutektickou směsí mnoha komponent různé chemické struktury, přičemž každá komponenta ovlivňuje elektrooptické vlastnosti celé směsi.

Alkylcyklohexylbifenylly jsou přidávány do směsných nematických kapalných krystalů, protože jejich přidavek v rozsahu používaných koncentrací jen málo ovlivňuje viskozitu, dielektrickou a optickou anizotropii nematické směsi, ale výrazně rozšiřuje teplotní interval tvorby mezofáze zvýšením teploty fázového přechodu nematické směsi na isotropní kapalinu a současně přidavek alkylcyklohexylbifenylů snižuje teplotní závislost prahového napětí u nematické směsi. Alkylcyklohexylbifenylly jsou chemicky stabilní látky, odolné vůči oxidaci a působení UV záření.

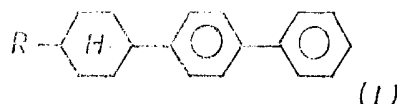
Alkylcyklobifenylly jsou doposud připravovány mnohastupňovou syntézou spojenou s četnými obtížnými separačními operacemi. (US pat. č. 4 154 697, 4 330 426, NSR patent č. 2 701 591, 2 927 277 a 2 948 836.) Při této syntéze je výchozí surovina bifenyl, bromována a vzniklý bromderivát použit k přípravě Grignardova činidla, které dále reaguje s alkylcyklohexanonem na odpovídající alkohol. Alkohol je dehydratací převeden v alkylbifenylcyklohexen, který je hydrogenován a získá se produkt alkylcyklohexylbifenyl.

Nevýhodou výše uvedeného postupu přípravy alkylcyklohexylbifenylů je velký počet syntézních kroků, jejichž meziprodukty musí být zvlášť izolovány, v některých případech za užití speciálních, technicky i ekonomicky náročných, separačních metod, například preparativní kapalinové chromatografie.

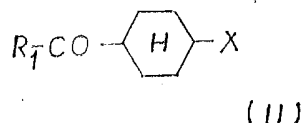
Nyní bylo zjištěno, že nedostatky výše uvedeného syntézního postupu lze odstranit provedením přípravy alkylcyklohexylbifenylů podle vynálezu, založeném na alkylaci bifenylu za užití acylcyklohexylhalogenidů jako alkylačních činidel.

S překvapením bylo totiž zjištěno, že acylcyklohexylhalogenidy již dříve používané k alkylaci derivátů benzenu lze rovněž s výhodou užít k alkylaci bifenylu způsobem podle vynálezu. Syntéza alkylačních činidel acylcyklohexylhalogenidů je obecně známou reakcí, popsanou detailně například v Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982, 88 (1 až 4), 55 až 64.

Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů obecného vzorce I



kde R znamená n-alkyl o počtu 2 až 12 atomů uhlíku, Friedel-Craftsovou alkylací bifenylu v roztoku alifatických halogenovaných uhlovodíků, či sirouhlíku, spočívá podle vynálezu v tom, že se bifenyl alkyluje acylcyklohexylhalogenidy obecného vzorce II



kde R₁ znamená n-alkyl o počtu 1 až 11 atomů uhlíku, X znamená chlor, brom nebo jod, za přítomnosti Lewisových kyselin, při teplotě 20 °C až 100 °C, vzniklá reakční směs se hydrolyzuje a po oddestilování rozpouštědla se destilační zbytek redukuje.

Redukci lze provést buď hydrazinhydrátem, či katalyticky. Jako polyglykol lze s výhodou použít trietylenglykol.

Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů podle vynálezu je ilustrován v následujících příkladech.

Příklad 1

154 g (1 mol) bifenylu se rozpustí v 600 mililitrech dichlormetanu a k tomuto roztoku se přidá 200 g (1,5 molu) bezvodého chloridu hlinitého. Do vzniklé suspenze se pak za míchání zvolna vpouští roztok 174 g (1 mol) 4-propionylcyklohexyl-1-chloridu ve 150 ml dichlormetanu. Reakční směs se promíchává 10 h za varu dichlormetanu a po ochlazení se vpustí do tříště ledu okyselené na 5 % hmot. kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklé dvě fáze se rozdělí a organická fáze se zbaví rozpouštědla oddestilováním. K destilačnímu zbytku se přidá 200 g hydrazinhydrátu (98 % hmot.), 200 g jemně rozetřeného hydroxidu draselného, 1 000 ml trietylenglykolu a vzniklá směs refluxuje dvě hodiny pod zpětným chladičem.

Potom se zpětný chladič nahradí chladičem sestupným a reakční směs se zahřívá zvolna tak, aby oddestilovala směs hydrazinu a vody. Když teplota reakční směsi dosáhne 195 °C, ponechá se na této teplotě dokud neskončí vývoj dusíku. Po ochlazení na teplotu místnosti se reakční směs zředí

stejným objemem vody a extrahuje se třikrát dietyléterem. Spojené éterické extrakty (poměr objemů fází při extrakci, tj. vodné fáze : dietyléteru je 2 : 1), se po promytí 5 % hmot. kyselinou chlorovodíkovou a vodou vysuší chloridem vápenatým.

Po odfiltrování sušidla se dietyléter odpaří a odparek je zpracován vakuovou frakční destilací. Z frakce s vysokým obsahem produktu se po krystalizaci z etylalkoholu vyloučí 90 g finální látky ve formě bílých krystalků o teplotě tání 27 °C. Obsah 4-(4'-propylcyklohexyl)bifenylu ve finální látce bývá průměrně (podle GLC-MS) 95 % hmot., což odpovídá výtěžku 28 % teorie.

Příklad 2

Postupem stejný jako v příkladu 1 se pracuje s 1 molem bifenylu v 600 ml dichlormetanu za přídavku 2 molů chloridu železitého místo bezvodého chloridu hlinitého. Konečným produktem je 4-(4'-propylcyklohexyl)bifenyl s výtěžkem 25 % teorie.

Příklad 3

154 g (1 mol) bifenylu se rozpustí v 600 mililitrech dichlormetanu a k tomuto roz-

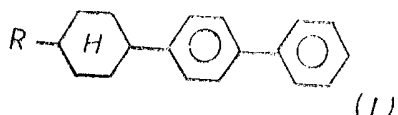
toku se přidá 200 g (1,5 molu) bezvodého chloridu hlinitého. Do vzniklé suspenze se pak za míchání zvolna vpouští roztok 174 g (1 mol) 4-propionylcyklohexyl-1-chloridu ve 150 ml dichlormetanu. Reakční směs se promíchává 10 h za varu dichlormetanu a po ochlazení se vpustí do tříště ledu, okyselené na 5 % hmot. kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklé dvě fáze se rozdělí a organická fáze se zbaví rozpouštědla oddestilováním. Destilační zbytek se hydrogenuje v etanolicém roztoku za přítomnosti 3% Pt/C za atmosférického tlaku a laboratorní teploty. Potom se z reakční směsi oddělí etanol, zředí vodou a extrahuje dietyléterem. Dále se postupuje shodně jako v příkladu 1, s výtěžkem 27 %.

Příklad 4

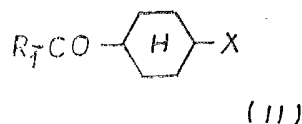
154 g (1 mol) bifenylu se rozpustí v 600 mililitrech dichlormetanu a k tomuto roztoku se přidá 200 g (1,4 molu) bezvodého chloridu hlinitého. Do vzniklé suspenze se pak za míchání zvolna vpouští roztok 1 molu 4-dekanoylcyklohexyl-1-bromidu ve 200 mililitrech dichlormetanu. Dále se postupuje shodně jako v příkladu 1, s výtěžkem 20 procent.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů obecného vzorce (I)



kde R znamená n-alkyl o počtu 2 až 12 atomů uhlíku, Friedel-Craftsovou alkylací bifenylu v roztoku alifatických halogenovaných uhlovodíků, či sirouhlíku, spočívá podle vynálezu v tom, že se bifenyl alkyluje acylcyklohexylhalogenidy obecného vzorce (II)



kde R₁ znamená n-alkyl o počtu 1 až 11 atomů uhlíku, X znamená chlor, brom nebo jod, za přítomnosti Lewisových kyselin, při teplotě 20 °C až 100 °C, vzniklá reakční směs se hydrolyzuje a po oddestilování rozpouštědla se destilační zbytek redukuje.

2. Způsob přípravy alkylcyklohexylbifenylů podle bodu 1, vyznačený tím, že jako Lewisovy kyseliny se použije chlorid hlinitý, chlorid železitý nebo chlorid ciničitý.