



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.09.78 (P. 191302)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.²

C07C 121/64

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mikołaj Jawdosiuk, Wojciech Ćwikiewicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli, o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy. Związki te wykazują właściwości ciekłokrystaliczne i są stosowane w urządzeniach elektrooptycznych, szczególnie przydatnych w przemyśle elektronicznym.

Znany z opisu patentowego RFN nr 2356085 sposób otrzymywania 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli polega na sekwencji przemian, która obejmuje przemianę dwufenylu w 4-nitrodwufenyl, dalej w 4-nitro-4'-bromodwufenyl, 4-amino-4'-bromodwufenyl, 4-hydroksy-4'-bromodwufenyl, 4-alkoksy-4'-bromodwufenyl aż do 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenilu.

W przedstawionej powyżej sekwencji niektóre reakcje przebiegają z niewielką wydajnością i wiążą się z powstawaniem produktów ubocznych, przez co sumaryczna wydajność całego procesu jest niezadowalająco niska.

Sposoby wytwarzania produktu pośredniego 4'-bromo-4-hydroksydwufenilu z 4-hydroksydwufenilu polegają na zdezaktywowaniu pierścienia zawierającego grupę hydroksylową przez acylowanie, bromowaniu otrzymanego estru, a następnie hydrolizie produktu tej reakcji (J. Am. Chem. Soc., 59, 287 (1937) i 59, 1087 (1937). Jednakże sposób ten również zawiera szereg niedogodności. Reakcja bromowania estrów przebiega mało selektywnie i obok produktu przedstawionego w pozycji 4 po-

2

wstają znaczne ilości produktów podstawionych w pozycji orto. Hydroliza estrów wymaga długotrwałego ogrzewania a wydzielanie produktu reakcji po hydrolizie może stwarzać dodatkowe trudności, polegające głównie na usunięciu kwasu powstającego podczas hydrolizy.

Znany jest również sposób otrzymywania 4-alkoksy-4'-bromodwufenilu z 4-benzenosulfoniano-4'-bromodwufenilu, w którym hydroliza estru połączona jest z alkilowaniem powstającego fenolu (G. W. Gray, A. Mosley, J. Chem. Soc. Perkin II, 1967, 97). W sposobie tym grupą zabezpieczającą jest grupa benzenosulfonowa, czynnikiem alkilującym jest jodek alkilowy, a proces prowadzi się w dioksanie.

Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli według wynalazku polega na tym, że 4-hydroksydwufenyl acyluje się bezwodnikiem kwasowym, korzystnie octowym użytym w nadmiarze, który jednocześnie jest rozpuszczalnikiem, następnie powstający w wyniku tej reakcji 4-acyloksydwufenyl bez wydzielania z mieszaniny reakcyjnej poddaje się bromowaniu bromem. W sposobie tym estryfikacja 4-hydroksydwufenilu przebiega ilościowo i cały produkt bez strat wchodzi do następnego etapu reakcji bromowania. W wyniku reakcji bromu z bezwodnikiem np. kwasu octowego, w środowisku reakcji powstaje podbromin acetylu, który bromuje 4-acyloksydwufenyl wyłącznie w pozycji para, przez co nie powstają niepożądane

produkty uboczne. Wydzielonego 4-acyloksy-4'-bromodwufenylnu nie poddaje się odrębnej hydrolizie lecz używa się do reakcji prowadzonej w układzie dwufazowym, w którym jedną fazę stanowi wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego, drugą zaś rozpuszczalnik organiczny alkilujący. Ponadto w układzie znajduje się katalizator będący czwartorzędową solą amoniową.

Jako czynnik alkilujący stosuje się w sposobie według wynalazku jodki, bromki, chlorki i siarczany alkilu, w których rodnik alkilowy ma taką samą budowę jak rodnik R we wzorze ogólnym 1; korzystnie rodnik alkilowy ma 1 lub więcej atomów węgla. Katalizatorami reakcji są halogenki czteroalkiloamoniowe o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru, bromu, lub jodu, zaś R' oznacza rodnik alkilowy zawierający od 1 do 20 atomów węgla, przy czym podstawniki R' mogą być jednakowe albo różne. Ilość katalizatora wystarczająca do szybkiego zakończenia reakcji wynosi 1–20% molowych. Reakcję alkilowania prowadzi się w zakresie od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, przy czym szczególnie korzystnie reakcja przebiega w temperaturze 60–100°C. Jako rozpuszczalniki korzystnie jest stosować węglowodory aromatyczne lub chlorowcowane węglowodory aromatyczne, jak na przykład toluen, chlorobenzen itp. Można stosować także wysokowrzące rozpuszczalniki alifatyczne.

W wyniku reakcji w układzie dwufazowym następuje hydroliza estru i jednocześnie alkilowanie powstającego 4-bromo-4'-hydroksydwufenylnu. Taki sposób prowadzenia reakcji pozwala na dodatkową oszczędność czasu związaną z pominięciem odrębnej operacji hydrolizy. Prowadzenie reakcji alkilowania w układzie dwufazowym przynosi dodatkowe korzyści związane ze skróceniem czasu reakcji i podniesieniem wydajności procesu.

Dzięki zmianie warunków prowadzenia reakcji sposobem według wynalazku, w dwóch operacjach uzyskuje się wysoką wydajność 4-alkoksy-4'-bromodwufenylnu, które następnie w znany sposób przekształca się w 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyle. W pierwszej operacji dzięki użyciu bezwodnika octowego w charakterze rozpuszczalnika następuje estryfikacja, a otrzymany ester udaje się selektywnie podstawić bromem w pozycji 4'. W drugiej operacji następuje równocześnie hydroliza estru i alkilowanie powstającego przejściowo fenolu.

Przykład I. W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000 ml umieszcza się 100 g 4-hydroksydwufenylnu (0,588 mola), 300 ml bezwodnika octowego i 1 ml stężonego kwasu siarkowego, a następnie mieszaninę ogrzewa się w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po zakończeniu mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i dodaje się w niewielkich porcjach 90 ml bromu (1,76 mola) oraz kilka kryształków jodu. Mieszaninę ogrzewa się przez następne 10 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym destyluje się najpierw pod normalnym, a potem zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku destylacji próżniowej otrzymuje się dwie frakcje; pierwszą frakcję o temperaturze wrzenia 205–215°C/1995 Pa składającą się głównie z 4-ace-

toksydwufenylnu i drugą frakcję o temperaturze wrzenia 215–230°C/1995 Pa, składającą się głównie z 4-acetoksy-4'-bromodwufenylnu. Pierwsza frakcja może być użyta do powtórnego bromowania, drugą natomiast poddaje się krystalizacji z etanolem. Otrzymuje się 111 g 4-acetoksy-4'-bromodwufenylnu o temperaturze topnienia 126–128°C. Wydajność wynosi 65%.

Przykład II. Reakcję prowadzi się identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast trzykrotnego nadmiaru bromu używa się nadmiar półtorakrotny, to jest 45 ml. Po destylacji i krystalizacji otrzymuje się 94 g 4-acetoksy-4'-bromodwufenylnu o temperaturze topnienia 126–128°C. Wydajność wynosi 55%.

Przykład III. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 14,6 g 4-acetoksy-4'-bromodwufenylnu (0,05 mola); 12,4 ml bromku amylu (0,1 mola), 3,2 g bromku czterobutyloamoniowego, 30 ml chlorobenzenu, 200 ml wody i 11,2 g wodorotlenku potasowego (0,2 mola). Mieszaninę miesza się w ciągu jednej godziny w temperaturze 95°C, po czym warstwę organiczną oddziela się od warstwy wodnej dodając przy tym nieco chloroformu. Warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem magnezu, sączy i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość krystalizuje się z mieszaniny acetonu i alkoholu etylowego otrzymując 15,9 g 4-bromo-4'-pentoksydwufenylnu o temperaturze topnienia 132–134°C, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Reakcję prowadzi się identycznie jak w przykładzie III, używając zamiast bromku amylu 11,2 ml chlorku heptylu (0,07 mola). Reakcję prowadzi się w ciągu 16 godzin w temperaturze 85°C. W wyniku analogicznego postępowania wydziela się 15,8 g 4'-bromo-4-heptoksydwufenylnu o temperaturze topnienia 126°C, co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, używając 43,7 g 4-acetoksy-4'-bromodwufenylnu (0,15 mola); 26 ml bromku heptylu (0,15 mola); 0,5 g bromku czterobutyloamoniowego (0,0015 mola); 33,6 g wodorotlenku potasowego; 300 ml wody, 50 ml chlorobenzenu prowadząc reakcję w ciągu 6 godzin w temperaturze 95°C otrzymuje się 50 g 4'-bromo-4-heptoksydwufenylnu o temperaturze topnienia 126°C, co stanowi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 91 g 4-pentoksy-4'-bromodwufenylnu (0,296 mola) rozpuszcza się w 300 ml bezwodnego dwumetyloformamidu, dodaje się 45 g cyjanku miedziawego (0,5 mola). Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 12 godzin pod chłodnicą zwrotną a następnie przerabia w znany sposób. Otrzymuje się 54 g 4-pentoksy-4'-cyjanodwufenylnu o temperaturze wrzenia 234–239°C/106, 4 Pa i o temperaturze topnienia K–N 48°C. Wydajność wynosi 71%.

Przykład VII. 33,5 g 4-heptoksy-4'-bromodwufenylnu (0,0965 mola) ogrzewa się z 13,5 g cyjanku miedziawego (0,15 mola) w 100 ml bezwodnego dwumetyloformamidu pod chłodnicą zwrotną, a następnie przerabia się w znany sposób. Otrzymuje się 19,6 g 4-heptoksy-4'-cyjanodwufenylnu

o temperaturze topnienia K—N 53°C. Wydajność wynosi 69,5%.

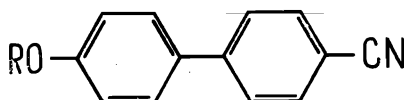
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyli o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy z 4-hydroksydwufenyli poprzez 4-hydroksy-4'-bromodwufenyl, **znamienny tym**, że 4-hydroksydwufenyl poddaje się reakcji acylowania bezwodnikiem kwasowym, korzystnie octowym, następnie produkt reakcji bez wydzielania z mieszaniny reakcyjnej bromuje się bromem i otrzymany 4-acyloksy-4'-bromodwufenyl poddaje się równoczesnej reakcji hydrolizy i alkilowania wobec katalizatora, którym jest czwartorzędowa sól amoniowa, w układzie dwufazowym, w którym jedną fazę stanowi wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego, zaś drugą warstwę stanowi

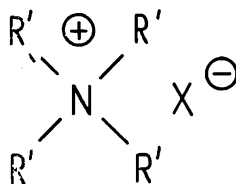
roztwór 4-acyloksy-4'-bromodwufenyli i czynnika alkilującego w rozpuszczalniku organicznym, zaś otrzymane w wyniku reakcji 4-alkoksy-4'-bromodwufenyle w znany sposób przekształca się w 4-alkoksy-4'-cyjanodwufenyle.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymane w wyniku reakcji bromowania 4-acyloksy-4'-bromodwufenyle poddaje się równoczesnej reakcji hydrolizy i alkilowania wobec katalizatora czteroalkiloamoniowego o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu zaś R' oznacza rodnik alkilowy zawierający od jednego do dwudziestu atomów węgla, przy czym podstawniki mogą być jednakowe albo różne.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynniki alkilujące stosuje się jodki, bromki, chlorki i siarczany alkilu, w którym rodnik alkilowy ma jeden lub więcej atomów węgla.



WZÓR 1



WZÓR 2