

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 864

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 12 16 /P. 256832/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 07 21

Opis patentowy opublikowano: 1990 01 31



Int. Cl.⁴ C09K 19/14

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Jerzy Dziaduszek, Tomasz Szczuciński,
Witold Drzewiński, Zofia Stolarz, Józef Żmija, Janusz Parka,
Bożenna Sosnowska

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa; Zakłady Kineskopowe
"Unitra-Polkolor", Piaseczno /Polska/

SPOSÓB OTRZYMANIA ZWIĄZKÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH Z TERMINALNĄ GRUPĄ IZOTIOCYJANIANOWĄ

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymania związków ciekłokrystalicznych z terminalną grupą izotiocyjanianową i grupą etylenową między pierścieniami.

Znane dotychczas mieszaniny ciekłokrystaliczne składają się ze związków ciekłokrystalicznych posiadających cechy nematyków lub smektyków. Mieszaniny ciekłokrystaliczne o szerokim zakresie mezofazy uzyskuje się poprzez utworzenie mieszaniny bazowej z małych dwupierścieniowych cząsteczek będących najczęściej pochodnymi azoksybenzenu, bifenylu, fenylocykloheksanu, fenylopirymidyny, fenylodioksanu, do której wprowadza się 5-30% związków trój- lub czteropierścieniowych. Przykłady takich związków omówione są w opisach patentowych: Polski nr 107 551; W. Brytanii nr 1 433 130; RFN nr 2 636 684; Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 322 354; NRD nr 139 852. Do rozszerzenia zakresu mezofazy stosuje się cyjanowe pochodne terfenylu, cykloheksylobifenylu, difenylopirymidyny, estry kwasów cykloheksylobenzoowych lub bifenylowych, których przykłady podane są w opisach patentowych: W. Brytanii nr 1 433 130; RFN nr 2 545 121, 2 701 591, 2 708 276, 2 800 553. Związki te powodują korzystne podwyższenie temperatury klarowania mieszaniny ciekłokrystalicznej, ale towarzyszy temu niekorzystny wzrost jej lepkości. Dla uniknięcia wzrostu lepkości zastosowano wielopierścieniowe niepolarne węglowodory mające giętkie mostki dimetylowe między pierścieniami /M. Schadt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94, 138 /1983//. Związki te charakteryzują się niewielką ujemną lub dodatnią anizotropią dielektryczną i dlatego ich obecność w mieszaninie powoduje zmniejszenie jej wypadkowej dodatniej anizotropii, co prowadzi jednocześnie do zwiększenia napięcia progowego wskaźnika z taką mieszaniną. W opisie patentowym Polski nr 138 287 i nr 137 996 opisana została nowa grupa związków ciekłokrystalicznych 4-/trans-4-n-alkilocykloheksylo/benzoizotiocyjanianów, które charakteryzują się bardzo niską lepkością i niskimi temperaturami topnienia.

Związki te umożliwiają tworzenie mieszanin żazowych o lepkości około 10 mP.s, ale mają anizotropię rzędu $\Delta\epsilon = 7 \cdot 10$. Dlatego wymienione wyżej węglowodory są mało przydatne do rozszerzania zakresu mezofazy mieszanin utworzonych z 4-/trans-4-n-alkilocykloheksylo/-benzenoizotiocyanianów. Natomiast polarne związki trójpierścieniowe zawierające w położeniu terminalnym grupę CN są za słabo w nich rozpuszczalne.

Celem wynalazku było otrzymanie związków pozbawionych powyższych wad. Związki ciekłokrystaliczne otrzymane sposobem według wynalazku są to związki o wzorze 1, w którym pierścień oznaczony symbolem A oznacza 1,4-podstawiony pierścień benzenowy, a pierścień oznaczony symbolem B oznacza również 1,4-podstawiony pierścień benzenowy lub 1,4-trans-podstawiony pierścień cykloheksanowy lub 1,4-podstawiony pierścień bicyklo[2,2,2]oktanowy lub 2,5-podstawiony pierścień pirymidynowy lub 2,5-podstawiony pierścień 1,3-dioksanowy lub pierścień B jest 1,4-podstawionym pierścieniem benzenowym, a pierścień A jest 1,4-trans-podstawionym pierścieniem heksanowym lub 2,5-podstawionym pierścieniem pirymidynowym lub 1,4-podstawionym pierścieniem bicyklo[2,2,2]oktanowym lub 2,5-podstawionym pierścieniem 1,3-dioksanowym, R jest normalnym łańcuchem alkilowym C_nH_{2n+1} - lub alkoksylowym $C_nH_{2n+1}O$, lub grupą alkilokarboksylową $C_nH_{2n+1}COO$, lub alkoksylkarboksylową $C_nH_{2n+1}OCOO$, lub rozgałęzionym łańcuchem alkilowym $CH_2-CH_2-CH/CH_3/-/CH_2/k$, lub alkoksylowym $CH_3-CH_2-CH/CH_3/-/CH_2/kO$, n jest liczbą całkowitą od 1 do 12 i k jest liczbą całkowitą od 1 do 3 i l jest liczbą całkowitą 1 lub równa się 0, m jest liczbą całkowitą 1 lub równa się 0 i gdy l=0 i m=0 pierścień A oznacza tylko 1,4-podstawiony pierścień bicyklooktanowy. Otrzymuje się je z amin o wzorze 2, w którym oznaczenia są takie same jak we wzorze 1. Na aminę o wzorze 2 działa się tiofosgenem w środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności związku o charakterze zasadowym. Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje chloroform, a jako związki alkaliczne węglan wapnia lub kwaśny węglan sodowy.

Otrzymany produkt wydziela się i oczyszcza znanymi metodami takimi jak zagęszczanie, krystalizacja, przemycanie, suszenie itp. Aminy o wzorze 2 mogą być otrzymane kilkoma sposobami. Sposób 1 przedstawiony na schemacie 1 polega na ogrzaniu związku, który jest β -podstawionym etanolem lub jego halogenkiem z aniliną w obecności chlorku cynkowego. Dotyczy on otrzymania amin o wzorze 2, w których m=0.

Związek wyjściowy do syntezy może być otrzymany ze związku o wzorze 3 zgodnie z procedurą przedstawioną przez Żytyńskiego w Mol. Cryst. Liq. Cryst., 87, 109 /1982/ dla p-pentylo-p'-/2-chloroetylo/bifenylu. Sposób 2 przedstawiony na schemacie 2 dotyczy otrzymania amin o wzorze 2, w których pierścień B jest pierścieniem benzenowym i l=1.

Wyjściowy związek o wzorze 3 otrzymać można według sposobu opisanego przez R. Dąbrowskiego w Mol. Cryst. Liq. Cryst., 58, 251 /1980/, gdy pierścień A jest pierścieniem benzenowym lub w Mol. Cryst. Liq. Cryst., 85, 55 /1982/, gdy A jest pierścieniem cykloheksanowym lub przez Gray'a w I.C.S. Perkin II, 1981, 26, gdy A jest pierścieniem bicyklooktanu.

Drugi substrat tego sposobu czyli chlorek kwasu nitrofenylooctowego lub nitrobifenylooctowego otrzymany może być przez nitrowanie kwasu fenylooctowego lub bifenylooctowego lub cyjanku benzylu według przepisu podanego w Preparatyce Organicznej A. Vogel WNT. 1984, s.536.

W pierwszym etapie tego sposobu na związek o wzorze 3 działa się chlorkiem kwasu nitrofenylooctowego lub nitrobifenylooctowego otrzymując keto-pochodną, która w drugim etapie w warunkach reakcji Wurtza jest jednocześnie redukowana zarówno, na grupie nitrowej jak i grupie karbonylowej. Aminy o wzorze 2, w którym pierścień B jest pierścieniem benzenowym i l=0 jest korzystnie otrzymywać sposobem przedstawionym na schemacie 3. Węglowodór - benzen /m=0/ lub bifenyl /m=1/ jest traktowany chlorkiem kwasowym uzyskanym z pochodnej kwasu octowego o wzorze 4.

Otrzymany w tej reakcji ketozwiązek jest następnie redukowany w warunkach reakcji Wurtza na pochodną etanu, która jest następnie ogólnie znanymi metodami acetylowana i uzyskany metyloketon w reakcji z hydroksyloaminą tworzy keton, który pod działaniem pięcioclororku fosforu jest przekształcony w acetonilid i następnie hydrolizowany do aminy o wzorze 2.

Sposób 4 przedstawiony na schemacie 4 umożliwia otrzymanie amin o wzorze 2, w których pierścień A jest pierścieniem benzenowym, a pierścień B jest pierścieniem pirymidynowym i $m=0$.

Wyjściowy aldehyd został otrzymany metodą Smitha, J. Organ. Chem. 37, 3972 /1972/ i następnie wykorzystany w etapie 1 prowadzonym według G. Wittiga i M. Schlossena, Chem. Ber., 94, 1373 /1961/. Etap 2 prowadzono analogicznie do Z. Arnolda, Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 305 /1961/. Kondensację N,N-dimetyloakroleiny z amidyną w etapie 3 prowadzono według Zeschke, J. Prakt. Chem., 317, 617 /1979/, zaś pozostały związek w etapie 4 redukowano w standardowy sposób hydrozyną w obecności niklu Raneya.

Sposób 5 przedstawiony na schemacie 5 daje możliwości otrzymania aminy o wzorze 2, w której pierścień A jest pierścieniem benzenowym, pierścień B jest pierścieniem dioksanowym i $m=0$. Etap 1 tego sposobu przeprowadzono według T. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Jap., 25, 54 /1952/, natomiast kondensację z alkilofenylpropandiolem -1,3 /etap 2/ i redukcję grupy nitrowej /etap 3/ według opisu patentowego PRL nr 143 528. Redukcję wiązania podwójnego /etap 4/ przeprowadzono według metody K. Romasamy. Synthesis, 545 /1987/.

Sposób według wynalazku zostanie przedstawiony w przykładach wykonania, w których znaczenia indeksów są następujące:

Cr - faza stała, S_A - faza smektyczna A, S_B - faza smektyczna B, N - faza nematyczna, I - faza izotropowa, a temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

P r z y k ł a d I. 1-[p'-/trans-4-n-heptylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan. Do mieszaniny złożonej z 50 cm³ wody, 50 cm³ chloroformu 4 g węglanu wapniowego i 3,5 g /0,3 mola/ tiofosgeny wkroplono w temperaturze pokojowej roztwór złożony z 50 cm³ chloroformu i 10 g /0,26 mola/ 1-[p'-/trans-4-n-heptylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-aminofenyllo/etanu i energicznie mieszano przez dwie godziny, po czym wkroplono niewielką ilość 5%-ego kwasu solnego /20 cm³/ i rozdzielono warstwy. Warstwę chloroformową przemyto wodą i wysuszono nad siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu chloroformu stałą pozostałość przekrystalizowano z izopropanolu stosując dla odbarwienia węgiel aktywny, a następnie jeszcze dwukrotnie z n-heksanu i jednokrotnie z mieszaniny metanol-chloroform. Otrzymano 3 g /27% wyd./ 1-[p'-/trans-4-n-heptylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etanu o temperaturach przejść fazowych:

Cr₁ 53,5° Cr₂ 71° N 118° I

W analogiczny sposób otrzymano również następujące związki:

1-[p-trans-4-etylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 89° I /N 120°/

1-[p-trans-4-propylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 105° N 120° I

1-[p-trans-4-butylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr₁ 49° Cr₂ 61° N 113,5° I

1-[p-trans-4-pentylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 65° N 126° I

1-[p-trans-4-heksylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr₁ 52° Cr₂ 60,5° N 117° I

1-[p-trans-4-decylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 58° N 110° I

1-[p'-decylocykloheksylo/fenyllo]/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 58° N 110° I

1-/p'-etylobifenyllo/-2-/p-izotiocyanianofenyllo/etan

Cr 129° N 134° I

- 1-/p'-propylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 113° N 134° I
- 1-/p'-butylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 87° N 131° I
- 1-/p'-butylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 96,5° N 140° I
- 1-/p'-heksylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 56° S_B 99,5 N 133,5° I
- 1-/p'-heptylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 70° S_B 103 N 135° I
- 1-/p'-decylobifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 38° S_B 101 N 122° I
- 1- $\overline{p}$ '-/2-metylobutylo/bifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/-etan
Cr 71,5° S_A 98° I
- 1-/trans-4-pentylocykloheksylo/-2-/p'-izotiocyjanianobifenylo/etan
Cr 95,5° N 190° I
- 1-/p-butylofenylo/-2- $\overline{trans}$ -4-/p-izotiocyjanianofenylo/-cykloheksylo/etan
Cr 58° N 110° I
- 1-/p-pentylofenylo/-2- $\overline{trans}$ -4-/p-izotiocyjanianofenylo/cykloheksylo/etan
Cr 68,5° N 119° I
- 1-/p'-pentyloksybifenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 63° S_B 129° N 164,5° I
- 1-/4-heksylobicyklo $\overline{2,2,2}$ oktylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 62° N 105° I
- 1- $\overline{p}$ -/4-propylobicyklo $\overline{2,2,2}$ oktylo/fenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 153,5° I /N 152,5°/
- 1- $\overline{p}$ -/4-heksylobicyklo $\overline{2,2,2}$ oktylo/fenylo/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan
Cr 106° N 156,5° I
- 1- $\overline{p}$ -/4-heksylobicyklo $\overline{2,2,2}$ oktylo/fenylo/-2-/p'-izotiocyjanianobifenylo/etan
Cr 128,5° N 248° I

P r z y k ł a d II. 1- $\overline{5}$ -/p-propylofenylo/pirymidylo-2/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan. Do mieszaniny 50 cm³ wody, 50 cm³ chloroformu, 4 g węglanu wapniowego i 3,5 g tiofosgeny w temperaturze 5° dodano roztwór złożony z 7.88 g /0,025 mola/ 1- $\overline{5}$ -/propylofenylo/pirymidylo-2/-2-/p-aminofenylo/etanu i 50 cm³ chloroformu energicznie mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną mieszało przez dwie godziny, przesączono i rozdzielono warstwy. Warstwę chloroformową suszono nad siarczanem magnezowym i rozpuszczalnik odparowano. Produkt oczyszczono przez krystalizację z roztworu alkohol etylowy-eter /3:1/ oraz przez potrójną krystalizację z roztworu heksan-benzen /95:5/. Otrzymano 4,5 g /50.2% wyd./ 1- $\overline{5}$ -/p-propylofenylo/pirymidylo-2/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan o temperaturach przejść fazowych:

Cr 151° I

W analogiczny sposób otrzymano również następujące związki:

1- $\overline{5}$ -/p-butylofenylo/pirymidylo-2/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan o temperaturach przejść fazowych:

Cr 137,5° S_A 142 I

1- $\overline{5}$ -/4-n-heksylofenylo/pirymidylo-2/-2-/p-izotiocyjanianofenylo/etan o temperaturach przejść fazowych:

Cr 127° S_A 149 I

Przykład III. 1-/p-butylofenylo/-2- $\overline{[trans-2-/p-izotiocyanianofenylo/-1,3-dioksylo-5]etan}$. Mieszaninę 11,2 g węglanu wapniowego, 50 cm³ wody, 35 cm³ chloroformu, 8,4 g /0,087 mola/ tiofosgeny schłodzone do 0° i w tej temperaturze wkroplono roztwór 19 g /0,056 mola/ 1-/p-butylofenylo/-2- $\overline{[2-p-aminofenylo/-1,3-dioksylo-5]etan}$ w 100 cm³ chloroformu, energicznie mieszając. Następnie mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez cztery godziny, po czym rozdzielono warstwy. Warstwę chloroformową przeemyto wodą i wysuszono nad siarczanem magnezowym i przefiltrowano przez silikażel. Produkt oczyszczony był poprzez krystalizację z mieszaniny metanol-czterohydrofuran /1:4/ oraz z heksanu. Otrzymano 10 g /47% wyd./ 1-/p-butylofenylo/-2- $\overline{[trans-2-/p-izotiocyanianofenylo/-1,3-dioksylo-5]etan}$ o temperaturze przejść fazowych:

Cr 94° N 113 I

Analogicznym sposobem otrzymano następujące związki:

1-/p-pentylofenylo/-2- $\overline{[trans-2-/p-izotiocyanianofenylo/-1,3-dioksylo-5]etan}$

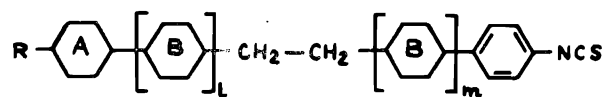
Cr 92° N 118 I

1- $\overline{[5-pentylo-1,3-dioksylo-2]-2-/p'-izotiocyanianobifenylo/etan}$

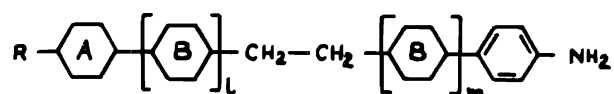
1- $\overline{[5-pentylofenylo/-1,3-dioksylo-2]-2-/p'-izotiocyanianobifenylo/etan}$

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

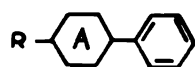
Sposób otrzymania związków ciekłokrystalicznych z terminalną grupą izotiocyanianową o wzorze 1, w którym gdy pierścień A oznacza 1,4-podstawiony pierścień benzenowy, to pierścień B oznacza 1,4-podstawiony pierścień benzenowy lub 1,4-trans-podstawiony pierścień cykloheksanowy lub 1,4-podstawiony pierścień bicyklo $\overline{[2,2,2]}$ oktanowy lub 2,5-podstawiony pierścień pirymidynowy lub 2,5-podstawiony pierścień 1,3-dioksanowy, albo gdy pierścień B oznacza 1,4-podstawiony pierścień benzenowy, to pierścień A oznacza 1,4-trans-podstawiony pierścień heksanowy lub 1,4-podstawiony pierścień bicyklo $\overline{[2,2,2]}$ oktanowy lub 2,5-podstawiony pierścień 1,3-dioksanowy, lub 2,5-podstawiony pierścień pirymidynowy a R oznacza normalny łańcuch alkilowy C_nH_{2n+1}- lub rozgałęziony łańcuch alkilowy CH₃-CH₂-CH/CH₃/-/CH₂/_k, lub nierozgałęzioną grupę alkoksylową H_{2n+1}C_nO- lub rozgałęzioną grupę alkoksylową CH₃-CH₂-CH/CH₃/-/CH₂/_kO, oraz n jest liczbą całkowitą od 1 do 12, k jest liczbą całkowitą od 1 do 3, l i m przyjmuje wartość 1 lub 0, przy czym gdy l=0 i m=0 pierścień A oznacza tylko 1,4-podstawiony pierścień bicyklo $\overline{[2,2,2]}$ oktanowy, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze 2, rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie chloroformie, traktuje się tiofosgenem w obecności rozpuszczalnika organicznego i zasady, korzystnie węglanu wapniowego, a otrzymany produkt wydziela się znanymi metodami.



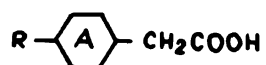
Wzór 1



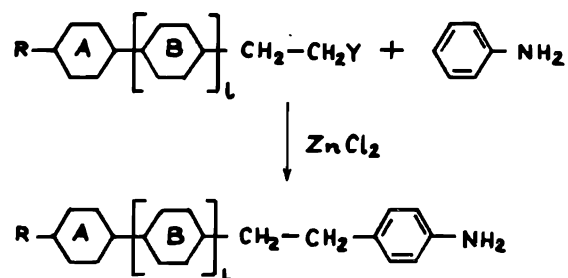
Wzór 2



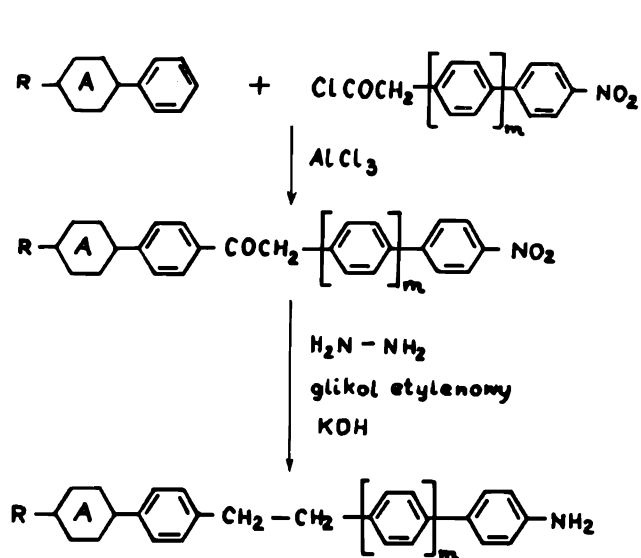
Wzór 3



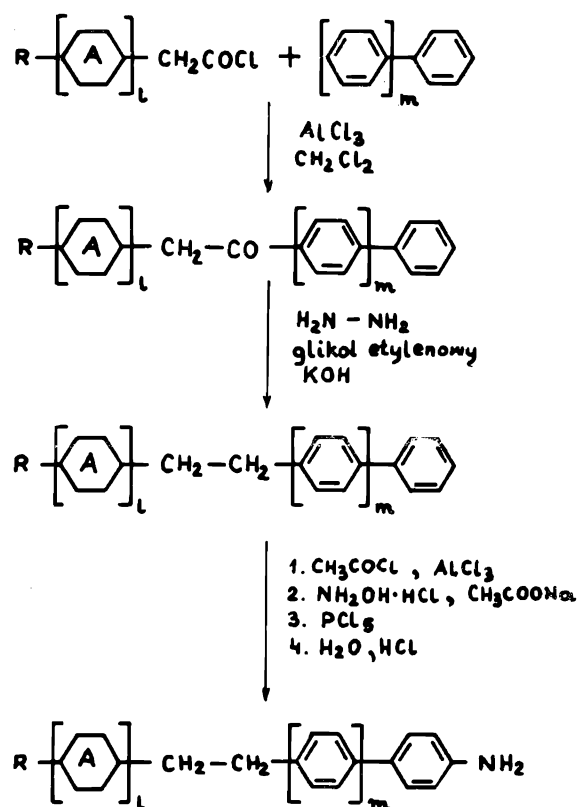
Wzór 4



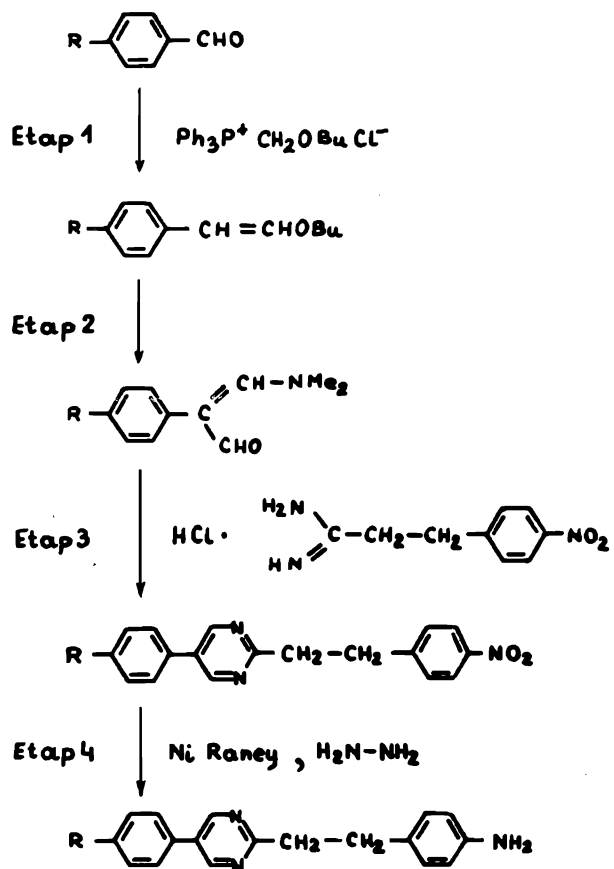
Schemat 1



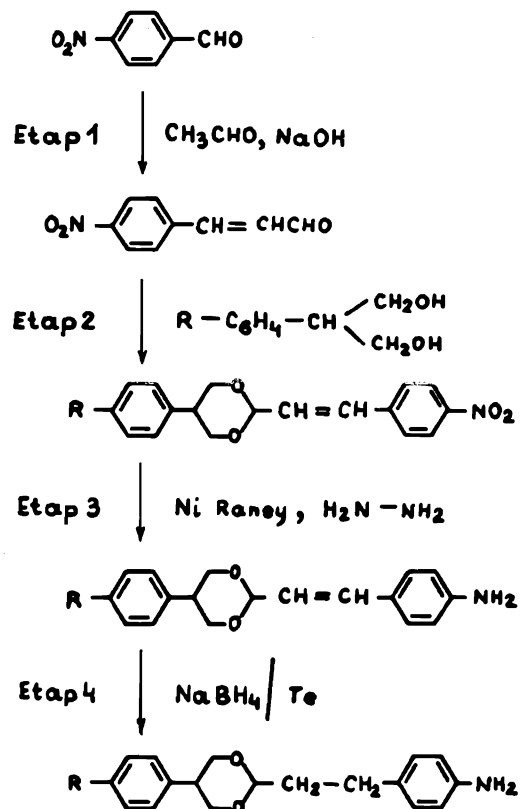
Schemat 2



Schemat 3



Schemat 4



Schemat 5