

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 139 575

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 139 575 (44) 09.01.80 Int. Cl.³ 3 (51) C 07 C 69/76
C 07 C 69/84
C 07 C 67/14
C 09 K 3/34

(21) WP C 07 C / 208 943 (22) 08.11.78

(71) siehe (72)

(72) Weißflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich,
Dr.sc. Dipl.-Chem.; Möckel, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für
Neuererbewegung und Schutzrechte, 402 Halle, Domplatz 4

(54) Verfahren zur Herstellung von
1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzolen

(57) Nematische flüssige Kristalle werden in elektrooptischen Anordnungen zur Modulation des Lichtes sowie zur Wiedergabe von Ziffern, Zeichen und Abbildungen eingesetzt. Ziel der Erfindung ist die Herstellung neuer kristallin-flüssiger

1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzole.

Es wurde gefunden, daß die genannten Substanzen nach der allgemeinen Formel hergestellt werden können durch Umsetzung einer entsprechend substituierten Benzoesäure oder eines reaktionsfähigen Derivates davon bei 0 °C bis +250 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, mit 2-tert.-Butyl-hydrochinon - auch in Form eines Phenolates.

- Formel -



Verfahren zur Herstellung von
1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzolen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzolen, die als kristallin-flüssige nematische Substanzen vielseitig einsetzbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Diese Substanzen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bisher nicht bekannt.

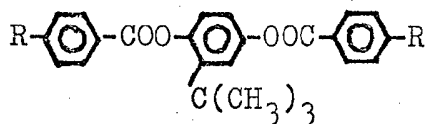
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung neuer kristallin-flüssiger nematischer 1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzole .

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige nematische 1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzole der allgemeinen Formel

5



10

hergestellt werden können durch Umsetzung einer entsprechend substituierten Benzoesäure oder eines reaktionsfähigen Derivates davon bei 0° bis +250 °C gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels mit 2-tert.-Butyl-hydrochinon - auch in Form seines Phenolates.

15

Die Reaktionsbedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren werden von der Reaktivität des eingesetzten Derivates bestimmt. So reagieren die freien Carbonsäuren in Gegenwart einer starken Säure, z.B. Schwefelsäure, mit 2-tert.-Butyl-hydrochinon; geeignet sind ebenfalls stark wasserabspaltende Reagenzien wie Dicyclohexyl-carbodiimid. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines substituierten Benzoylchlorids mit 2-tert.-Butyl-hydrochinon in

20

Gegenwart organischer Basen, wie z.B. Pyridin, Triäthylamin, Chinolin, oder anorganischer Basen, z.B. Kalium- oder Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat.

25

Die Umsetzungen werden vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Geeignet sind insbesondere Dibutyläther, Dioxan, Benzol, Toluol oder Cyclohexanon. Ein Überschuß der verwendeten organischen Base, z.B. Triäthylamin, Pyridin oder Chinolin, kann ebenfalls als Lösungsmittel dienen.

30

Die Reaktionstemperatur kann zwischen 0° und +250 °C

liegen, vorzugsweise zwischen 100 °C und 140 °C. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 30 Minuten bis 24 Stunden beendet.

Beispiel 1

- 5 Herstellung von
1,4-Bis-[4-n-hexyloxy-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzol.

10 Zu einer Lösung von 1,66 g (0,01 mol) 2-tert.-Butyl-hydrochinon in 50 ml trockenem Pyridin werden bei 0 °C unter Rühren 4,81 g (0,02 mol) 4-n-Hexyloxy-benzoylchlorid zuge-
15 tropft. Man läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit stehen, erwärmt anschließend 30 Minuten auf 110 °C und gießt nach dem Abkühlen in eine Mischung aus 200 g Eis und 100 ml konz. Salzsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und wenig kaltem Äthanol nachgewaschen und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,13 g = 72,0 %.

F. 79 - 80 °C, nematisch bis 93 °C.

Beispiel 2

Herstellung von

1,4-Bis-[4-n-heptyl-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzol.

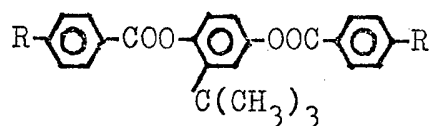
- 5 Zu einer Lösung von 1,66 g (0,01 mol) 2-tert.-Butylhydrochinon und 3 g Pyridin in 50 ml Toluol wird bei 100 °C unter Rühren eine Lösung von 4,77 g (0,02 mol) 4-n-Heptylbenzoylchlorid in 20 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Das
- 10 Filtrat wird mit je 50 ml Wasser, 5%-iger wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der zurückbleibende Ester wird aus Äthanol umkristallisiert.
- 15 Ausbeute: 3,82 g = 67 %.
F. 79 - 80 °C, nematisch bis 84 °C.

Beispiel 3

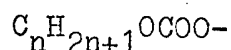
Beispiele für die erfindungsgemäß hergestellten Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Bis-[4-subst.-benzoyloxy]-2-tert.-butyl-benzolen der allgemeinen Formel

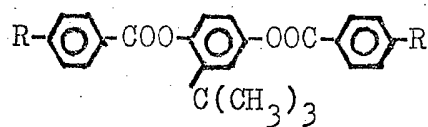


- 5 wobei R = $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}-$,



- mit $n = 1$ bis 10 bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß eine entsprechend substituierte Benzoesäure oder ein reaktionsfähiges Derivat davon bei 0°C bis $+250^\circ\text{C}$ gegebenenfalls in Gegenwart einer inerten organischen Lösungsmittels mit 2-tert.-Butyl-hydrochinon - auch in Form seines Phenolats - umgesetzt wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die freien substituierten Benzoesäuren in Gegenwart einer starken Säure oder eines wasserabspaltenden Reagenzes umgesetzt werden.
- 15 3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die substituierten Benzoylchloride in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.
- 20 4. Verfahren gemäß Punkten 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Basen Pyridin, Triäthylamin oder Chinolin eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Tabellen

Tabelle 1

Verb.Nr.	R	F. (°C)	Klp. (°C)
1	CH ₃ O	134 - 135	(112)
2	C ₂ H ₅ O	150 - 151	(137)
3	C ₃ H ₇ O	108 - 109	(106)
4	C ₄ H ₉ O	98 - 99	110
5	C ₅ H ₁₁ O	93 - 94	(89)
6	C ₆ H ₁₃ O	79 - 80	93
7	C ₇ H ₁₅ O	79 - 80	84
8	C ₈ H ₁₇ O	83 - 84	85
9	C ₉ H ₁₉ O	58 - 59	79
10	C ₁₀ H ₂₁ O	67 - 68	79
11	C ₆ H ₁₃	83 - 84	(35)
12	C ₇ H ₁₅	79 - 80	(47)

In Klammern: monotrope Umwandlungen