



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.04.76 (P. 188705)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

C07C 25/18

Twórcy wynalazku: Mikołaj Jawdosiuk, Irena Kmiotek-Skarżyńska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli o ogólnym wzorze 1, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 2—20 atomach węgla, stosowanych jako produkty wyjściowe do syntezy 4-alkilo-4'-cyjanodwufenyli, będących substancjami ciekłokrystalicznymi, przydatnymi zwłaszcza w urządzeniach elektrooptycznych.

Znany z opisu patentowego RFN 2 356 085 sposób otrzymywania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli jest wariantem redukcji Kižnera-Wolffa i polega na redukcji odpowiedniego ketonu za pomocą hydrazyny w glikolu dwuetylenowym w obecności wodorotlenku potasowego. Wydajność otrzymywania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli powyższym sposobem na ogół nie przekracza 60%. Obok głównego produktu otrzymuje się duże ilości ketazyn, trudnych do usunięcia prostymi sposobami, co jest szczególnie niekorzystne w przypadku zastosowań produktu końcowego do warstw ciekłokrystalicznych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli o dobrej wydajności i wysokiej czystości.

Według wynalazku sposób otrzymywania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli o ogólnym wzorze 1, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 2—20 atomach węgla, polega na tym, że hydrazon o ogólnym wzorze 2, w którym R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—19 atomach węgla wprowadza się stopniowo przy ciągłym mieszaniu do zawiesiny alkoholu metalu alkalicznego w aprotanowym rozpuszczal-

2

niku niepolarnym lub dipolarnym. Mieszaninę reakcyjną miesza się utrzymując temperaturę w granicach od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia. Postęp reakcji obserwuje się poprzez zbieranie wydzielającego się azotu, a proces kończy się w chwili, gdy azot przestanie się wydzielać.

Jako aprotanowe rozpuszczalniki niepolarne stosuje się korzystnie toluen, ksyleny lub alkiłowe pochodne benzenu co najmniej jedną grupą alkilową. Jako aprotanowe rozpuszczalniki dipolarne korzystnie stosuje się dwumetylosulfotlenek, a jako alkoholan metalu alkalicznego, korzystnie t-butanolan potasowy.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest przykładami.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszadło umieszcza się 3 g sproszkowanego t-butanolanu potasowego w 50 ml ksylenu. Do wrzącej mieszaniny w ciągu 30 minut wkrapla się 5 g hydrazonu, otrzymanego z 4-bromo-4'-walerylodwufenyli, rozpuszczonego w niewielkiej ilości ksylenu. Przez chłodnicę zwrotną odprowadza się wydzielający się azot, który zbiera się w biurecie gazowej. Po zakończeniu wydzielania się azotu przerywa się ogrzewanie i mieszaninę reakcyjną wytrząsa z wodą. Warstwę organiczną oddziela się, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza się środek suszący, a rozpuszczalnik odparowuje. Pozostałość krystalizowana z metanolu daje 3,5 g 4-bromo-4'-

-pentylodwufenyłu o temperaturze topnienia 94—96°C z wydajnością około 83%.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 50 ml dwumetylosulfotlenku i 5 g t-butanolanu potasowego. Do tej mieszaniny wkrapla się przy intensywnym mieszaniu w przeciągu 6 godzin roztwór 7,2 g hydrazonu 4-bromo-4'-pentylodwufenyłu (0,02 mola) utrzymując temperaturę pokojową. W trakcie wkraplania obserwuje się burzliwe wydzielanie azotu. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę pozostawia się do następnego dnia, po czym wylewa się ją na wodę i ekstrahuje benzenem. Ekstrakt benzenowy, po wysuszeniu i odparowaniu, daje olej, który krystalizowany z etanolu daje 5,6 g 4-bromo-4'-heptylodwufenyłu o temperaturze topnienia 81—85° z wydajnością około 85%.

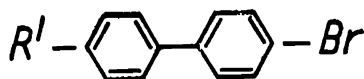
Przykład III. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i mieszadło umieszcza się 3 g sproszkowanego t-butanolanu potasowego w 50 ml ksylenu. Do wrzącej mieszaniny w ciągu 30 minut wkrapla się 5 g hydrazonu otrzymanego z 4-bromo-4'-stearoilodwufenyłu, rozpuszczonego w niewielkiej ilości ksylenu. Przez chłodnicę zwrotną odprowadza się wydzielający się azot, który zbiera się w biurecie gazowej. Po zakończeniu wydzielania się azotu przerywa się ogrzewanie i mieszaninę reakcyjną wytrząsa się z wodą. Warstwę organiczną oddziela się, suszy

bezwodnym siarczanem magnezu, odsącza się środek suszący, a rozpuszczalnik odparowuje się. Pozostałość krystalizowana z metanolu daje 4,0 g 4-bromo-4'-heksadecylodwufenyłu o temperaturze topnienia z wydajnością 83%.

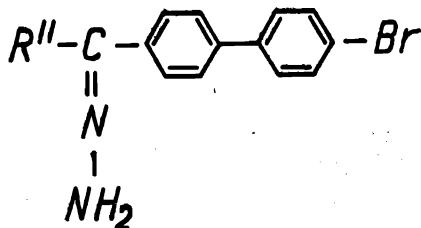
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4-alkilo-4'-bromodwufenyli o wzorze ogólnym 1, w którym R' oznacza rodnik alkilowy o 2—20 atomach węgla, przez rozkład hydrazonu o wzorze ogólnym 2, w którym R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—19 atomach węgla, w rozpuszczalniku organicznym i wobec czynnika zasadowego, **znamienny tym**, że hydrazon o wzorze ogólnym 2, w którym R'' ma wyżej podane znaczenie, wprowadza się stopniowo przy ciągłym mieszaniu zawiesiny alkoholu metalu alkalicznego w aprotanowym rozpuszczalniku niepolarnym takim, jak toluen, ksyleny, alkilowe pochodne benzenu z co najmniej jedną grupą alkilową albo w aprotanowym rozpuszczalniku dipolarnym takim, jak dwumetylosulfotlenek, przy czym temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w granicach od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia, a proces prowadzi się do chwili zaprzestania wydzielania się azotu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkoholany metylu alkalicznego stosuje się korzystnie t-butanolan potasowy.



WZÓR 1



WZÓR 2