

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 132 867

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 03 05 /P. 235323/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 09 12

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej (1984)

Int. Cl.³ C07C 107/00
C09K 3/34

Twórcy wynalazku: Zygfryd Witkiewicz, Roman Dąbrowski,
Jarosław Szulc, Jerzy Dziaduszek, Anna Ziółek

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna
im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA NOWYCH CIEKŁOKRYSTALICZNYCH AZOZWIĄZKÓW Z PIERŚCIENIEM NAFTALENOWYM

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych azozwiązków z pierścieniem naftalenowym, nadających się do stosowania jako faza stacjonarna w chromatografii gazowej.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku przedstawione są wzorem ogólnym 1, w którym B oznacza rodnik alkilowy, alkoksylowy, alkilofenylowy, alkilocykloalkilowy, przy czym we wszystkich przytoczonych rodnikach grupa alkilowa zawiera 1-5 atomów węgla, jak też B oznacza grupę nitrową, nitrylową lub atom chlorowca, zaś A oznacza grupę alkoksylową z alkilem zawierającym 1-5 atomów węgla lub grupę o wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie.

Według wynalazku związki te otrzymuje się na drodze dwuazowania 4-podstawionej aniliny o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, zawierający 1-5 atomów węgla, i następnego sprzęgania tak otrzymanego związku dwuazoniowego z 1-naftolem, w środowisku alkalicznym. Utworzony przy tym związek azowy o wzorze 4, w którym X ma wyżej podane znaczenie, przeprowadza się znanymi metodami w odpowiednią pochodną estrową, najkorzystniej działając chlorkiem kwasowym o wzorze 5, w którym B ma wyżej podane znaczenie, w środowisku pirydyny i benzenu lub pirydyny i chloroformu.

Przebieg reakcji przedstawiony jest na załączonym schemacie, na którym X i B mają wyżej podane znaczenie.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku są ciekłokrystaliczne i charakteryzują się tym, że bezpośrednio po stopieniu tworzą fazę nematyczną, która tylko w nielicznych przypadkach poprzeczona jest fazą smektyczną w wąskim zakresie temperatur. Mają one wystarczającą dla potrzeb chromatografii gazowej zakres mezofazy, który może być poszerzony przez przechłodzenie, ponieważ fazy te wykazują dużą tendencję do przechładzania się, nawet do temperatury otoczenia.

Związki te, zastosowane jako ciekłokrystaliczne fazy stacjonarne, umożliwiają przeprowadzenie rozdziału mieszanin wielu związków organicznych, w tym wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych, jak np. fenantrenu, antracenu oraz izomerów różnych pochodnych naftalenu.

Niżej przytoczone przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie stanowiąc jednak jego ograniczenia.

P r z y k ł a d I. Otrzymywanie 4-n-butylobenzoesanu 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-naftalenu. W zlewce o pojemności 1000 cm³ przyrządzono roztwór chlorowodoru p-anizydy z 73,8 g /0,6 mola/ p-anizydy, 136 cm³ stężonego kwasu solnego i 374 cm³ wody. Roztwór oziębiono do temperatury 0-5°C i następnie przy intensywnym mieszaniu wkroplono do niego 45,5 g /0,66 mola/ azotynu sodowego w 100 cm³ wody. Osobno w zlewce o pojemności 4000 cm³ rozpuszczonego 90,7 g /0,63 mola/ 1-naftolu w roztworze otrzymanym z 64,8 g /2,62 mola/ wodorotlenku sodowego i 1500 cm³ wody. Po rozpuszczeniu roztwór ten chłodzono do temperatury 10°C i wlewano do niego porcjami uprzednio zdwuazowaną p-anizydy. Mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez dwie godziny i następnie zakwaszono kwasem solnym do pH < 7. Wytrącił się osad hydroksyazozwiązku, który odsączono i krystalizowano z metanolu. Otrzymano 100 g 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-hydroksynaftalenu /60% wydajności/ o temperaturze topnienia 164-166°C. Związek ten w ilości 24 g /0,086 mola/ oraz 13 g /0,172 mola/ pirydyny i 700 cm³ benzenu wprowadzono do kolby trój szyjnej /1500 cm³/, po czym do mieszaniny tej wkroplono 17 g /0,086 mola/ chlorku 4-n-butylobenzoilu. Temperatura podniosła się o około 5°C.

Po wkropleniu całej ilości chlorku zawartość kolby ogrzewano w temperaturze 50-60°C przez dwie godziny i pozostawiono na noc w temperaturze otoczenia. Następnego dnia mieszaninę wylano do wody zakwaszonej kwasem solnym, dodano 500 cm³ benzenu i warstwę benzenową oddzielono. Następnie warstwę tę wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym i przesączono przez żel krzemionkowy. Po odpędzeniu benzenu pozostałość krystalizowano trzykrotnie z mieszaniny metanol-aceton. Otrzymano 4-n-butylobenzoesan 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-hydroksynaftalenu w ilości 26,5 g /70%/ o następujących temperaturach przejść fazowych: $T_{K \rightarrow N}$ 126°C $T_{N \rightarrow J}$ 195°C.

P r z y k ł a d II. Otrzymywanie 4-tollilanu 1'-metoksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu. W kolbie trój szyjnej /2 dcm³/ umieszczono 140 g /0,5 mola/ 1'-metoksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu otrzymanego jak w przykładzie I, 80 g /0,5 mola/ pirydyny i 1 dcm³ benzenu, po czym wkroplono 94 g /0,6 mola/ chlorku 4-metoksybenzoilu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej podniosła się o około 20°C. Po wkropleniu całej ilości chlorku ogrzewano mieszaninę w temperaturze 50-60°C przez 2 godziny i pozostawiono przez noc. Następnie wylano do wody zawierającej kwas solny, dodano dalsze 3 dcm³ benzenu i warstwę benzenową oddzielono. Wysuszono ją nad siarczanem magnezowym i przesączono przez żel krzemionkowy. Po odpędzeniu benzenu pozostałość krystalizowano z mieszaniny benzen-metanol. Otrzymano 140 g /70% wydajności/ 4-tollilanu 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-hydroksynaftalenu.

Po kolejnym przekrystalizowaniu z acetonu wykazywał on następujące temperatury przejść fazowych: $T_{K \rightarrow N}$ 167°C, $T_{N \rightarrow J}$ 212°C. Postępując analogicznie, lecz stosując zamiast chlorku 4-metoksybenzoilu chlorek 4-n-heksylobenzoilu, 4-nitrobenzoilu i chlorek kwasu 4-pentyllobifenylowego otrzymano odpowiednio 4-n-heksylobenzoesan 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-hydroksynaftalenu / $T_{K \rightarrow N}$ 131°C, $T_{N \rightarrow J}$ 204°C/, 4-nitrobenzoesan 1'-metoksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu / $T_{K \rightarrow N}$ 202°C, $T_{N \rightarrow J}$ 247°C/ oraz 4-n-pentyllobifenylan 1'-metoksybenzeno-/4'azo-4/-1-hydroksynaftalenu / $T_{K \rightarrow N}$ 177°C, $T_{N \rightarrow J}$ 295°C/.

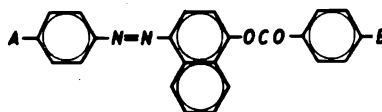
P r z y k ł a d III. Otrzymywanie bis 4-n-butylobenzoesanu [1-hydroksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu]. W zlewce o pojemności 1500 cm³ przyrządzono roztwór chlorowodoru 4-aminofenolu z 81,75 g /0,75 mola/ 4-aminofenolu, 170 cm³ stężonego kwasu solnego i 468 cm³ wody. Roztwór oziębiono do temperatury 0-5°C i następnie przy intensywnym mieszaniu wkroplono do niego 51,8 g /0,75 mola/ azotynu sodowego w 100 cm³ wody, wciąż utrzymując

temperaturę 0-5°C. Osobno w zlewce o pojemności 5 l rozpuszczono 108g /0,75 mola/ 1-naftolu w roztworze otrzymanym z 120 g /3 mola/ wodorotlenku sodowego i 2000 cm³ wody. Po rozpuszczeniu roztwór ten ochłodzono do temperatury 10°C i wlewano do niego porcjami, przy intensywnym mieszaniu, uprzednio zdwuzowany 4-aminofenol. Mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 2 godziny, pozwalając temperaturze wzrosnąć do temperatury otoczenia i następnie mieszaninę zakwaszono kwasem solnym do pH < 7. Wytrącił się osad w ilości 13,6 g /70% / 1-hydroksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu. Związek ten w ilości 37,5 g /0,15 mola/ umieszczono w kolbie o pojemności 2,5 dcm³ wraz z 1,5 dcm³ bezwodnego chloroformu i 47,4 g /0,6 mola/ bezwodnej pirydyny. Przy mieszaniu wkroplono 29,5 g /0,15 mola/ chlorku 4-n-butylobenzoilu, przy czym temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła o kilka stopni. Po zakończeniu wkraplania, zawartość kolby ogrzano do temperatury 50°C i w tej temperaturze ogrzewano przez 2 godziny. Po ostudzeniu mieszaninę reakcyjną wylano do 3 dcm³ wody zakwaszonej kwasem solnym i wymieszano.

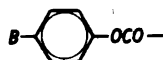
Warstwę chloroformową oddzielono, przemyto dwukrotnie 5% roztworem kwasu solnego i kilkakrotnie wodą. Roztwór chloroformowy wysuszono bezwodnym siarczanem magnezu i przesączono przez warstwę żelu krzemionkowego. Chloroform oddestylowano na wyparce próżniowej, a pozostałość krystalizowano dwukrotnie z acetonu. Otrzymano 44,5 g /52,5% wydajności/ bis 4-n-butylobenzoesu [1-hydroksybenzeno-/4'-azo-4/-1-hydroksynaftalenu] o następujących temperaturach przejść fazowych: $T_{K \rightarrow N}$ 141°C, $T_{N \rightarrow J}$ 275°C.

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

Sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych azo związków z pierścieniem naftalenowym o wzorze ogólnym 1, w którym B oznacza rodnik alkilowy, alkoksylowy, alkilofenyłowy, alkilocykloalkilowy, przy czym we wszystkich przytoczonych rodnikach grupa alkilowa zawiera 1-5 atomów węgla, jak też B oznacza grupę nitrową, nitrylową lub atom chlorowca, zaś A oznacza grupę alkoksylową z alkilem zawierającym 1-5 atomów węgla lub grupę o wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, z n a m i e n n y t y m, że 4-podstawioną anilinę o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy, zawierający 1-5 atomów węgla, dwuazuje się, a otrzymany związek dwuazoniowy sprzęga z 1-naftolem w środowisku alkalicznym i utworzony związek azowy o wzorze 4, w którym X ma wyżej podane znaczenie, przeprowadza się znanymi metodami w odpowiednią pochodną estrową, najkorzystniej działając chlorkiem kwasowym o wzorze 5, w którym B ma wyżej podane znaczenie, w środowisku pirydyny i benzenu lub pirydyny i chloroformu.



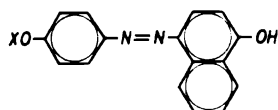
Wzór 1



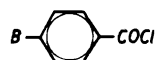
Wzór 2



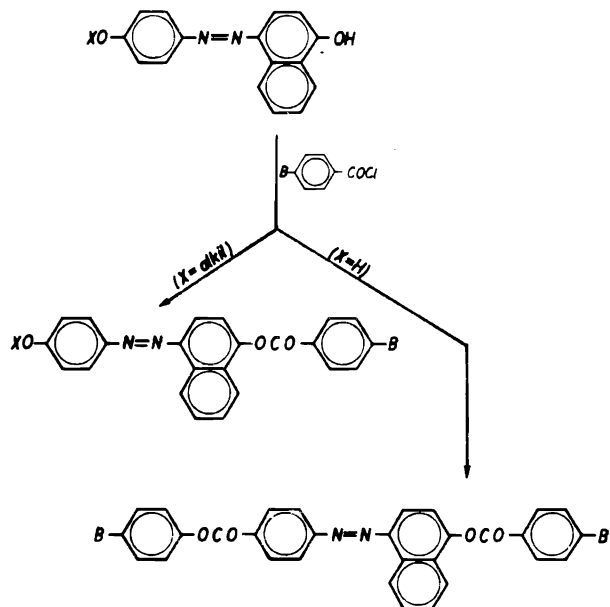
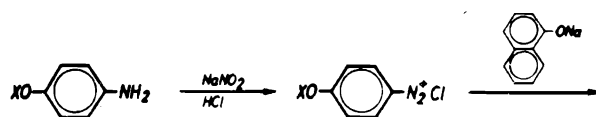
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Schemat