Journal für praktische Chemie Chemiker-Zeitung

© Johann Ambrosius Barth 1995

Flüssigkristalline asymmetrische Bisphenyl-4,4'-bibenzyldicarboxylate und Polysiloxane mit Bisphenyl-4,4'-bibenzyldicarboxylat-Bausteinen in den Seitenketten, Synthese und Charakterisierung [1, 2]

Friedrich Boberg, Enno Müller und Wolfram Reddig

Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität, Sonderforschungsbereich 134, Erdöltechnik-Erdölchemie, Institut für Organische Chemie

Eingegangen am 16. Juni bzw. 18. August 1994

Liquid Crystalline Asymmetric Bisphenyl-4,4'-bibenzyldicarboxylates and Polysiloxanes with Bisphenyl-4,4'-bibenzyldicarboxylat Components in the Side Chains, Synthesis and Characterisation [1, 2]

Abstract. Asymmetric bisphenyl bibenzyl-4,4'-dicarboxylates with an alkenyloxy- or the 10-undecenoylgroup in the p-position of one terminal benzene ring and the butyl-, an alkoxy- or the thiomethylgroup in the p-position of the other terminal benzene ring (12-14) are synthesized. The olefins

12-14 are added to a poly(methylhydrogensiloxane) 15 to give mesomorphic side chain polysiloxanes 16-18.

Data of liquid crystalline properties of 12-14, 16-18 and precursors are discussed.

Nach Untersuchungen unseres Arbeitskreises sind symmetrische Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate und -dithiocarboxylate (1 and 2) GC₂Phasen für die Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH).

$$\begin{array}{c} R & \xrightarrow{\bigcirc} X - \overset{\bigcirc}{C} & \xrightarrow{\bigcirc} CH_2 - CH_2 - \overset{\bigcirc}{C} - X - \overset{\bigcirc{C}{C} - X - \overset{C}{C} - X - \overset{C}{C} - X - \overset{C}{C} - X - \overset{C}{C} - X - \overset{C}{$$

Die GC-Analyse von PAH und PASH mit mehr als drei Ringen erfordert so hohe Arbeitstemperaturen, daß bei Säulen mit den bisher von uns untersuchten 1 und 2 [3, 4] Säulenbluten auftritt. Mit der Konzeption, daß die guten Trenneigenschaften von Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylaten erhalten bleiben, wenn sie in Seitenketten von Polysiloxanen stehen und die Seitenkettenpolysiloxane eine geringere Flüchtigkeit besitzen als 1 und 2, haben wir die Synthese von Seitenkettenpolysiloxanen aus einem handelsüblichen Poly(methylhydrogensiloxan) und unsymmetrischen Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylaten 12–14 studiert. Die Synthese von 12–14, bei denen an einem terminalen Benzolring in p-Stellung ein Rest mit einer endständigen Doppelbindung steht, zeigt Schema 1.

Die Darstellung der Bibenzyl-4-carbonsäure (5) aus Bibenzyl (3) durch Acetylierung zum 4-Acetylbibenzyl

(4) und Oxidation von 4 mit Hypobromit haben *Meisters* und *Wailes* [5] beschrieben, die 4 aus dem Acetylierungsgemisch durch Vakuumdestillation abtrennen. Durch Oxidation des Acetylierungsgemisches und Auftrennung des Oxidationsgemisches durch Umkristallisieren aus Chloroform konnten wir die Ausbeute an 5 von 14 auf 40 % (bez. 3) erhöhen.

Die Allylverbindungen 13 gehen beim Schmelzen, schneller bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, nach folgenden Befunden die *Claisen*-Umlagerung zu Allylphenolen [6] ein: Aus dem Reaktionsgemisch von 13b haben wir das entsprechende o-Allylphenol isoliert. Nach 15 min. Erhitzen von 13b auf 230°C zeigt das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches die Flecken von 13b und des Allylphenols. 13c–13e liefern nach der gleichen Temperaturbehandlung entsprechende Dünnschichtchromatogramme. Nach dem Schmelzen, weiterem Erhitzen auf 250°C, Abkühlen auf Zimmertemperatur und erneutem Aufheizen der wieder festgewordenen Probe werden für 13b–13e niedrigere Schmelz- und Klärpunkte gefunden als beim ersten Aufheizen.

Die Olefine **12a**, **12b**, **13b–13d**, **14b–14d** haben wir nach der Methode von *Laub* et al. [7], die mit einem Platin-Katalysator arbeitet, an das Poly(methylhydrogensiloxan) **15** angeknüpft.

Die Anknüpfung von 13e, mit einem schwefelhaltigen Rest R², an 15 ist nicht gelungen. Damit werden



Schema 1

$$CH_{2} - CH_{2} - R^{!}$$
3: $R^{1} = H$
4: $R^{1} = CO - CH_{3}$

$$CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$$

$$CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$$
1) $SOCl_{2}$
2) $HO - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3}$

$$CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{3}$$
1) $(COCl)_{2} / AICl_{3}$
2) $H_{2}O$

$$HO - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{3}$$
8

1) $SOCl_{2}$
2) $R^{3} - O - CH_{3} - CH_{3} - CH_{4} - CH_{4} - CH_{5} - CH_{5}$

9–14	\mathbb{R}^3
9, 12	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₈ -CO
10, 13	H ₂ C=CH-CH ₂
11, 14	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₄

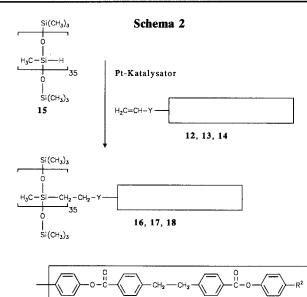
6-8, 12-14	R ²
6a-8a, 12a	C ₄ H ₉
6b-8b, 12b-14b	OCH ₃
6c-8c, 13c, 14c	OC ₄ H ₉
6d-8d, 13d, 14d	OC ₇ H ₁₅
6e-8e, 13e	SCH ₃

vergebliche Versuche von Feder-Holz [8] und Kußerow [9] zur Addition von anderen schwefelhaltigen Olefinen an Poly(methylhydrogensiloxane) nach dieser Methode bestätigt. Die Vergiftung des Katalysators durch die schwefelhaltigen Verbindungen ist die Erklärung.

Konstitutionsbeweise für 7, 8, 12-14 und 16-18 sind Elementaranalysen, IR und ¹H NMR Daten. 8e haben wir nicht rein isoliert; ¹H NMR Daten und die Reaktion zu 13e beweisen die Struktur. – IR (KBr): $\nu_{C=O}$ = 1717–1725 cm⁻¹ für **7**, **8**, **12–14**, **16–18**; $\nu_{\text{COOH}} = 2640$ – 2660, 2520–2540 (breit) für **8**. – ¹H NMR Daten für **7–14** können beim Korrespondenzautor angefordert werden.

Die Carbonsäuren, 8a-8e, Bisphenyl-bibenzyl-4,4'dicarboxylate 12-14 und die Seitenkettenpolysiloxane 16-18 haben flüssigkristalline Eigenschaften. Dazu machen wir folgende Angaben.

1) Die beim Aufheizen bestimmten Phasenübergangstemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



16, 17, 18	Y	\mathbb{R}^3
16a	(CH ₂) ₈ -CO-O	C ₄ H ₉
16b	(CH2)8-CO-O	OCH_3
17b	CH ₂ -O	OCH_3
17c	CH ₂ -O	OC_4H_9
17d	CH ₂ -O	OC_7H_{15}
18b	$(CH_2)_4-O$	OCH ₃
18c	$(CH_2)_4$ -O	OC ₄ H ₉
18d	$(CH_2)_4$ -O	OC ₇ H ₁₅

Tabelle 1 Phasenübergangstemperaturen von Hydrogenphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylaten 8, Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylaten 12-14 und Polysiloxanen 16-18; Bestimmung durch Polarisationsmikroskop / DSC (Aufheizkurven); c = kristallin, s = smektisch, n = nematisch, i = isotrop

8, 12–14, 16–18	Phasenübergangstemperaturen [°C]					
	С	180/-	s	285/-	i	
8b	c	219/221	S	295/296	i	
8c	c	170/167	S	290/288	i	
8d	c	146/144	S	284/281	i	
12 a	c	146/	S	235/-	i	
12b	c	125/-	n	245/-	i	
13b	С	172/168	n	260 ^{a)} /220	i	
13c	С	133/132	S	245 ^{a)} /-	n	256/255 i
13d	С	106/105	S	235 ^{a)} /–	n	250/245 i
13e	С	149/149	n	252 ^{a)} /252	i	
14b	c	135/133	S	229/-	n	237/268 i
14c	c	113/112	S	131/-	n	260/255 i
14d	С	112/110	s	148/-	n	258/256 i
16a	С	157/155	n	340/342	(Z	ers.) i
16b	С	140/131	n	350/362	(Z	ers.) i
17b	С	102/101	b)	388/366	(Z	ers.) i
17c	c	147/149	b)	381/376	(Z	ers.) i
17d	c	169/170	b)	346/344	(Z	ers.) i
18b	c	113/121	b)	351/353	$(\mathbf{Z}$	ers.) i
18c	c	137/141	b)	372/354	(Z	ers.) i
18d	c	168/168	ь)	357/338	(Z	ers.) i

a) höhere Aufheizrate bei der Bestimmung des Klärpunktes

b) keine Festlegung s und / oder n

Diese Daten stimmen nicht immer mit den beim Abkühlen bestimmten überein. Zum Beispiel wird beim Abkühlen der Schmelze von 13b bei 122°C der monotrope Übergang von der nematischen zur smektischen Phase gefunden.

Mit dem Polarisationsmikroskop bestimmte Schmelzund Klärpunkte von 8 und 12–14 liegen im allgemeinen höher als die DSC-Werte.

2) Die Claisen-Umlagerung der Allylverbindungen 13 äußert sich in der starken Abhängigkeit des Klärpunktes von der Erhitzungsgeschwindigkeit; auch die größere Abweichung des DSC-Wertes für 13b von dem polarisationsmikroskopisch bestimmten Wert erklären wir mit der Claisen-Umlagerung. Für andere flüssigkristalline Allylphenylether [7, 10– 15] sind uns keine Angaben zur Claisen-Umlagerung bekannt. Möglicherweise hat die Umlagerung bei den Bedingungen der Klärpunktbestimmung dieser Verbindungen so wenig Gewicht, daß sie sich nicht bemerkbar macht. - Um den Klärpunkten der Allylverbindungen 13 möglichst nahe zu kommen, haben wir die polarisationsmikroskopisch bestimmten Daten mit größeren Aufheizraten bestimmt als die Daten für die anderen Verbindungen aus Tabelle 1 (siehe im experimentellen Teil).

Größere Abweichungen bei den mit der DSC und dem Polarisationsmikroskop bestimmten Werten für die Klärpunkte der Seitenkettenpolysiloxane 16–18 führen wir auf Zersetzungserscheinungen in der Schmelze zurück.

 Im Gegensatz zu den vergleichbaren Phenyl-bibenzyl-4-carboxylaten 7a-7d haben die Hydrogenphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate 8a-8d flüssigkristalline Eigenschaften, die wir auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen 8 zurückführen; dazu wird auf [16] verwiesen.

Nach Abbildung 1 nehmen die Klär- und Schmelzpunkte der Alkoxyverbindungen **8b–8d** mit zunehmender Länge des Alkoxyrestes ab. Diesen Effekt haben wir auch für Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoate mit Alkoxyresten an beiden terminalen Benzolringen gefunden [2].

4) In Abbildung 2 sind die flüssigkristallinen Berei-

- che der unsymmetrischen Bisphenyl-bibenzyl-4,4'dicarboxylate 12–14 zusammengestellt.

 Es werden Daten von Verbindungen mit gleicher
 Alkenyloxy- oder gleicher Alkoxy-Flügelgruppe verglichen. Gleiche Alkenyloxyflügelgruppen (Y=CH₂
 oder (CH₂)₄): Der Schmelzpunkt nimmt mit zunehmender Länge der Alkoxyflügelgruppe R² ab (13b
 > 13c > 13d; 14b > 14c > 14d). Eine Abhängigkeit
 des Klärpunktes von R² ist nicht zu erkennen; dabei
 ist zu bedenken, daß 13b, 13c und 13d die ClaisenUmlagerung eingehen. Gleiche Alkoxyflügelgruppen (OCH₃, OC₄H₉ oder OC₇H₁₅): Es können keine
 Aussagen über die Abhängigkeit der Schmelz- und
 Klärpunkte von Y gemacht werden. Zur Breite
 der flüssigkristallinen Bereiche der Hexenyloxyver-
- 5) In Abbildung 3 sind die flüssigkristallinen Bereiche der Seitenkettenpolysiloxane zusammengestellt. Nach dem Vergleich von Daten aus Abbildung 2 und 3 haben die Seitenkettenpolysiloxane 16–18 breitere flüssigkristalline Bereiche als die entsprechenden un-

bindungen 14b-14d kann gesagt werden, daß diese

mit zunehmender Länge von R^2 zunimmt (14d > 14c

Abb. 1 Flüssigkristalline Bereiche von Hydrogen-phenylbibenzyl-4,4'-dicarboxylaten **8**; **8b–8d** DSC Werte, **8a** mit dem Polarisationsmikroskop bestimmte Werte

			12 - 14
12 - 14	R ²	Y	100 150 200 250 °C
12a	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₈ CO	146
12b	OCH ₃	(CH ₂) ₈ CO	125 245
13b	OCH ₃	CH ₂	168 220 *)
13c	OC ₄ H ₉	CH ₂	132 255 ')
13d	OC ₇ H ₁₅	CH ₂	105 245 *)
13e	SCH ₃	CH ₂	149 252 *1
14b	OCH ₃	(CH ₂) ₄	133 268
14c	OC ₄ H ₉	(CH ₂) ₄	112 255
14d	OC7H15	(CH ₂) ₄	110 256

^{*)} Claisen-Umlagerun

Abb. 2 Flüssigkristalline Bereiche von unsymmetrischen Bisphenylbibenzyl-4,4'-dicarboxylaten 12-14; 13, 14 DSC Werte, 12 mit dem Polarisationsmikroskop bestimmte Werte

$$\begin{array}{c|c} & \text{Si}(CH_3)_3 \\ & \downarrow \\ & \downarrow$$

16 - 18

1	6 - 18	R ²	Y	100 150 200 250 300	350 °C
	16a	C ₄ H ₉	(CH ₂) ₈ CO	155	342
	16b	OCH ₃	(CH ₂) ₈ CO	131	362
	17Ь	OCH ₃	CH ₂	101	366
	17c	OC₄H _g	CH ₂	149	376
	17d	OC ₇ H ₁₅	CH ₂	170	344
	18b	осн3	(CH ₂) ₄	121	□353
	18c	OC ₄ H ₉	(CH ₂) ₄	141	□354
	18d	OC ₇ H ₁₅	(CH ₂) ₄	168	38

Abb. 3 Flüssigkristalline Bereiche von Seitenkettenpolysiloxanen 16–18; DSC Werte, Zersetzungserscheinungen bei allen Klärpunktstemperaturen

symmetrischen Bispheny-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate 12–14 (z.B. 16a > 12a; 17b > 13b). – Die flüssigkristallinen Bereiche der Seitenkettenpolysiloxane 16–18 erfüllen die Voraussetzungen für die Verwendung als stationäre GC-Phasen zur Trennung von PAH und PASH.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die DSC-Messungen von 9 und 12–14 danken wir Herrn Dr. Körner (Institut für Phys. Chemie der Techn. Universität Clausthal), für die DSC-Messungen von 16–18 danken wir Frau Falkenhagen (Institut für Erdölforschung).

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben zu Elementaranalysen, DC und IR stehen in [3].

Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 40-50°C Badtemperatur abdestilliert.

Säulenchromatographie: Kieselgel, Korngröße 0.063-0.200 mm (MERCK).

Polarisationsmikroskopie: OLYMPUS Polarisationsmikroskop BH-2 mit LINKAM Heiztisch THM 600 und Kontroller PR 600. Zuordnung der Phasen durch Vergleich mit Abbildungen von *Gray* und *Goodby* [17] und *Demus* und *Richter* [18]. – Die genauen Schmelz- und Klärpunkte werden mit einer Aufheizrate von 1°C/min bestimmt.

Klärpunkte der Allylverbindungen 13: a) Mit einer Heizrate von 10°C/min werden die Schmelz- und Klärpunkte bestimmt. b) Eine zweite Probe wird mit 50°C/min bis zur Temperatur des nach a) gefundenen Klärpunktes aufgeheizt, dann wird weiter mit 10°C/min bis zur isotropen Schmelze (2. Klärpunkt) erwärmt. Entsprechend a) und b) wird weiter verfahren, bis keine weitere Erhöhung des 2. Klärpunktes festgestellt wird.

Differentialkalorimetrie: PERKIN-ELMER DSC 7, Heizrate 10°C/min für 8 und 12–24; DUPONT DSC 910, Heizrate 5°C/min für 16–18.

Bibenzyl-4-carbonsäure (5)

- a) Zu der gerührten Suspension von 55 g (0.41 mol) AlCl₃ in 150 ml 1,2-Dichlorethan wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung im Eisbad die Lösung von 19.6 ml (0.27 mol) Acetylchlorid in 20 ml 1,2-Dichlorethan so zugetropft, daß die Temperatur unter 5 °C bleibt. Danach wird noch 15 min weiter gerührt.
- b) Die Reaktionsmischung nach a) wird unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 1 h zu der gerührten Lösung von 45.6 g (0.25 mol) Bibenzyl (3, Fa. JANSSEN) in 200 ml 1,2-Dichlorethan getropft, wobei die Temperatur auf 10–15 °C gehalten wird. Danach wird 2 h weiter bei Zimmertemperatur gerührt. Man hydrolysiert mit 250 ml Eiswasser, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase mit 150 ml 1,2-Dichlorethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig Methanol um. Das Kristallisat K besteht nach GC aus ca. 10 % 3, 80 % 4 und 10 % 4,4'-Diacetylbibenzyl.

Entsprechend [19] wird die Menge K, die 0.1 mol Acetylgruppen enthält (GC-Analyse), in 100 ml Dioxan gelöst und mit Hypobromit oxidiert. Das Oxidationsgemisch wird mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über KOH getrocknet, 3mal mit 200 ml Chloroform ausgekocht und filtriert. Von den vereinigten Chloroformextrakten wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, bis das Kristallisat einen Schmp. von 172 °C hat (nach [5] 170–172 °C). Ausb. 10.0 g (55 %) 5.

Phenole (6)

6a: nach [20], 6b: Fa. MERCK, 6e: Fa. ALDRICH. 6c und 6d: Darstellung aus Hydrochinon und den entspre-

J. prakt. Chem. 337 (1995)

chenden Bromiden nach [21] mit folgender Änderung: Nach dem Ansäuern der Reaktionsmischung wird das Gemisch aus 6 und dem zugehörigen Diether durch Ausethern isoliert. Man löst in heißem Methanol, beim Abkühlen kristallisiert der Diether aus. Nach dem Absaugen wird vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand (6) aus n-Hexan umkristallisiert.

4-Butoxyphenol (**6c**): Ausb. 20.0 g (25 %), Schmp. 64 °C, (nach [21] 64–65 °C).

4-Heptyloxyphenol (**6d**): Ausb. 27.1 g (26 %), Schmp. 60 °C, (nach [21] 60–61 °C).

Phenyl-bibenzyl-4-carboxylate (7)

11.3 g (50 mmol) 5 werden mit 25 ml Thionylchlorid und 3 Tropfen DMF 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C zu einer gerührten Lösung von 55 mmol Phenol 6 und 1.22 g (10 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 35 ml Pyridin und 50 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung bleibt 1 h unter Kühlung, danach über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase 2mal mit 100 ml Dichlormethan, vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie 2mal mit 100 ml Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand wird im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet und an 4.5 × 40 cm Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus den in Tab. 2 genannten Lösungsmittel werden die dort genannten Ausbeuten erhalten.

Hydrogen-phenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate (8)

Nach der Methode von Neubert und Fishel [22] tropft man zu einer gerührten Suspension von 4.0 g (30 mmol) AlCl₃ in 50 ml trockenem Dichlormethan bei 20-25 °C 4.3 ml (50 mmol) Oxalylchlorid und danach innerhalb von 0.5 h die Lösung von 10 mmol 7 in 50 ml trockenem Dichlormethan. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung vorsichtig mit einer Mischung aus gesättigter Natriumchloridlösung und Eis hydrolysiert. Danach wird das oxalylchloridhaltige Dichlormethan abdestilliert. Zur zurückbleibenden Mischung mit Wasser werden 10 ml konz. Salzsäure gegeben. Man extrahiert mit 200 ml Dichlormethan, wäscht die organische Phase 2mal mit 100 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat, filtriert, gibt 5 g Kieselgel zu, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an 4.5 × 25 cm Kieselgel mit Dichlormethan zur Abtrennung von Verunreinigungen, dann mit 1,4-Dioxan zur Elution von 8. Nach der üblichen Aufarbeitung wird aus dem in Tab. 2 genannten Lösungsmittel umkristallisiert.

4-Hydroxyphenyl-10-undecenoat (9)

Nach der Methode von *Henecka* [23] tropft man zur gerührten Suspension aus 50.0 g (0.454 mol) Hydrochinon, 25 g Natriumcarbonat und 500 ml Aceton 30.7 g (0.151 mol) 10-Undecenoylchlorid (Fa. ALDRICH). Die Mischung wird 1 h bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit 250 ml Eiswasser

Tabelle 2 Phenyl-bibenzyl-4-carboxylate **7**, Hydrogen-phenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate **8**, unsymmetrische Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate **12–14**; Lösungsmittel (LM) zum Umkristallisieren, Ausbeuten und Daten der Elementaranalysen

7b 7c 7d 7e	n-Heptan Methanol Methanol Methanol Methanol Cthanol	[%] 82 43 47 35 49 43	(Molmasse) C ₂₅ H ₂₆ O ₂ (358.3) C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.4) C ₂₅ H ₂₆ O ₃ (374.5) C ₂₈ H ₃₂ O ₃ (416.6) C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ^{a)} (348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef. Ber.	83.81 83.78 79.50 79.27 80.18 80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	7.26 7.52 6.06 6.03 7.00 7.08 7.74 7.77 5.78 5.78	8.93 8.87 14.44 14.50
7b 7c 7d 7e	Methanol Methanol Methanol Methanol Ethanol	43 47 35 49 43	$\begin{array}{c} (358.3) \\ C_{22}H_{20}O_3 \\ (332.4) \\ C_{25}H_{26}O_3 \\ (374.5) \\ C_{28}H_{32}O_3 \\ (416.6) \\ C_{22}H_{20}O_2S^a) \\ (348.2) \\ C_{26}H_{26}O_4 \end{array}$	Gef. Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef.	83.78 79.50 79.27 80.18 80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	7.52 6.06 6.03 7.00 7.08 7.74 7.77 5.78	8.87 14.44 14.50 - -
7c 7d 7e	Methanol Methanol Methanol Ethanol	47 35 49 43	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.4) C ₂₅ H ₂₆ O ₃ (374.5) C ₂₈ H ₃₂ O ₃ (416.6) C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ^{a)} (348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef. Gef.	79.50 79.27 80.18 80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	6.06 6.03 7.00 7.08 7.74 7.77 5.78	14.44 14.50 - - -
7c 7d 7e	Methanol Methanol Methanol Ethanol	47 35 49 43	$\begin{array}{c} (332.4) \\ C_{25}H_{26}O_3 \\ (374.5) \\ C_{28}H_{32}O_3 \\ (416.6) \\ C_{22}H_{20}O_2S^a) \\ (348.2) \\ C_{26}H_{26}O_4 \end{array}$	Gef. Ber. Gef. Ber. Gef. Gef.	79.27 80.18 80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	6.03 7.00 7.08 7.74 7.77 5.78	14.50
7d 7e	Methanol Methanol Ethanol	35 49 43	C ₂₅ H ₂₆ O ₃ (374.5) C ₂₈ H ₃₂ O ₃ (416.6) C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ^{a)} (348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef.	80.18 80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	7.00 7.08 7.74 7.77 5.78	- - -
7d 7e	Methanol Methanol Ethanol	35 49 43	$\begin{array}{c} (374.5) \\ C_{28}H_{32}O_3 \\ (416.6) \\ C_{22}H_{20}O_2S^a) \\ (348.2) \\ C_{26}H_{26}O_4 \end{array}$	Gef. Ber. Gef. Ber. Gef.	80.10 80.73 80.70 75.83 75.07	7.08 7.74 7.77 5.78	- - -
7e	Methanol Ethanol	49 43	C ₂₈ H ₃₂ O ₃ (416.6) C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ^{a)} (348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Ber. Gef. Ber. Gef.	80.73 80.70 75.83 75.07	7.74 7.77 5.78	_
7e	Methanol Ethanol	49 43	$ \begin{array}{c} (416.6) \\ C_{22}H_{20}O_2S^a) \\ (348.2) \\ C_{26}H_{26}O_4 \end{array} $	Gef. Ber. Gef.	80.70 75.83 75.07	7.77 5.78	-
	Ethanol	43	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ^{a)} (348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Ber. Gef.	75.83 75.07	5.78	
	Ethanol	43	(348.2) C ₂₆ H ₂₆ O ₄	Gef.	75.07		_
8a :		-	$C_{26}H_{26}O_4$			5 70	
8a .		-		Ror			-
	Chloroform	24			77.59		15.90
	Chloroform		(402.5)	Gef.	77.82	6.97	15.35
8b		24	$C_{23}H_{20}O_5$	Ber.	73.39	5.36	21.25
	OI 1 C		(376.4)	Gef.	73.52	5.38	21.13
8c	Chloroform	32	$C_{26}H_{26}O_5$	Ber.	74.62	6.26	19.12
	G1.1 A		(418.5)	Gef.	74.28	6.27	19.30
8d	Chloroform	21	$C_{29}H_{32}O_5$	Ber.	75.63	7.00	-
10	m 1 1	(2	(460.6)	Gef.	75.02	6.89	-
12a	Toluol	62	$C_{42}H_{48}O_6$	Ber.	77.79	7.41	14.80
101	T 1	~~ .	(648.5)	Gef.	78.02	7.33	14.90
12b	Isopropanol	55	$C_{40}H_{42}O_7$	Ber.	75.69	6.67	17.64
121	TC-11	12	(634.8)	Gef.	75.75	6.44	17.85
13b	Toluol	43	$C_{32}H_{28}O_6$	Ber.	75.58	5.55	-
12-	T-11	27	(508.6)	Gef.	75.59	5.54	-
13c	Toluol	27	C ₃₅ H ₃₄ O ₆	Ber.	76.34	6.22	17.43
13d	TD-11	25	(550.6)	Gef.	76.00	6.15	17.40
130	Toluol	25	$C_{38}H_{40}O_6$	Ber.	77.00	6.80	16.20
13e	Toluol	46	(592.7) C ₃₂ H ₂₈ O ₅ S ^{b)}	Gef. Ber.	76.38 73.26	6.72 5.38	16.30
136	Totuoi	40	(524.6)	Gef.	73.20	5.63	_
14b	Toluol	55	` ,		76.34	6.22	- 17.43
140	TOTUOI	33	C ₃₅ H ₃₄ O ₆ (550.6)	Ber. Gef.	75.95	6.25	17.43
14c	Toluol	17		Ber.	77.00	6.80	16.20
140	TOTUOI	Ι/	$C_{38}H_{40}O_6$ (592.7)	Gef.	76.40	6.90	16.50
14d	Toluol	35	C ₄₁ H ₄₆ O ₆	Ber.	77.57	7.30	15.12
140	TOTUOI	33	(634.8)	Gef.	77.39	7.36	15.12

a) S: Ber. 9.20, Gef. 9.56; b) S: Ber. 6.11, Gef. 6.18

verrührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt. 3mal mit verd. Salzsäure gewaschen, an der Luft getrocknet und an 4.5×100 cm Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel chromatographiert. Ausbeute 15.0 g (30 %), Schmp. 113.5 °C. $C_{17}H_{24}O_3$ Ber. C 73.88 H 8.75 O 17.37 (276.3) Gef. C 73.82 H 8.70 O 17.26

4-Alkenyloxyphenole (10 und 11)

Zu der gerührten Lösung von 25 mmol (4-Allyloxyphenyl)-4-methoxybenzoat [24, 25] oder [4-(5-Hexenyloxyphenyl)]-4-methoxybenzoat [24, 25] in 100 ml Methanol wird die Lösung von 3.0 g Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser gegeben. Man erwärmt zum Sieden, rührt 2 h unter Rückfluß, destilliert Methanol ab, säuert dem Kolbenrückstand mit verdünnter Salzsäure an und extrahiert mit 100 ml Diethylether. Die organische Phase wird 2mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über

Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an 4.5×40 cm Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel chromatographiert. Die Alkenyloxyphenole 10, 11 werden aus Petrolether umkristallisiert. Das DC des Kristallisats (CH₂Cl₂) zeigt einen Fleck.

4-Allyloxyphenol (10): Ausb. 3.1 g (82 %), weiße Nadeln, Schmp. 38–39 °C, (nach [26] 31–38 °C, nach [27] 47 °C). 4-(5-Hexenyloxy)phenol (11): Ausb. 3.8 g (78 %), weiße Kristalle, Schmp. 34–36 °C, (nach [28] 44–45 °C).

Bisphenyl-bibenzyl-4,4'-dicarboxylate (12-14)

5 mmol 8 werden mit 25 ml Thionylchlorid und 3 Tropfen DMF 3 h unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erwärmt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert. Man löst den Rückstand in 25 ml trockenem Dichlormethan, tropft die Lösung bei -10 bis 0°C zu einer gerührten Lösung von 7.5 mmol 9, 10 oder 11 und 122 mg (1 mmol) DMAP in 20 ml Pyridin und 25 ml trockenem Dichlormethan, entfernt die Kühlung, rührt weitere 24 h, destilliert das Lösungsmittelgemisch ab, nimmt den Rückstand in 200 ml Dichlormethan auf, gibt 100 ml Wasser und 30 ml 20proz. Salzsäure zu und schüttelt um. Die organische Phase wird abgetrennt, 2mal mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, chromatographiert den Rückstand an 4.5×30 cm Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel und kristallisiert aus dem in Tab. 2 genannten Lösungsmittel um.

Seitenkettenpolysiloxane (16-18)

Poly(methylhydrogensiloxan) 15: Fa. MERCK.

Katalysatorlösung nach [7]: 1 mg/ml Dicyclopentadienylplatin-(II)-chlorid in Dichlormethan.

Unter Stickstoff werden 1.54 mmol 12, 13 oder 14 in 75 ml Toluol (2mal über Natrium destilliert), wenn nötig unter Erwärmen, gelöst. Zur gerührten Lösung werden 91 μl (0.04 mmol) 15 und 100 μl Katalysatorlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 d unter Stickstoff bei 80–100 °C gerührt, wobei alle 24 h weitere 100 μl Katalysatorlösung zugegeben werden.

16a, 16b (Aufarbeitung der Reaktionsmischung entsprechend [7]): Die Trübung der abgekühlten Reaktionsmischung wird durch Zugabe von Toluol zum Verschwinden gebracht. Man gibt das gleiche Volumen Methanol zu, saugt das ausgefallene Produkt ab und trocknet es bei 50°C im Ölpumpenvakuum über Blaugel. Das Produkt enthält noch 12a bzw. 12b, die mittels DC einer in Dichlormethan gelösten Probe nachgewiesen werden. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Toluol, Wiederausfällen mit Methanol und Wiederholung der Operation, bis der DC-Test auf 12 negativ ist.

17, 18: Die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt, heiß in ein Zentrifugenglas überführt und 20 min zentrifugiert. Man dekantiert die Lösung ab, gibt zum Rückstand 50 ml Toluol, erhitzt zum Sieden, zentrifugiert erneut, dekantiert und prüft mittels DC (s.o.), ob der Rückstand noch 13 bzw. 14 enthält. Das Umfällen aus heißem Toluol wird wiederholt, bis der Test auf 13 bzw. 14 negativ ist. 17, 18 werden im Ölpumpenvakuum bei 50-60 °C getrocknet.

Ausbeuten und ¹H NMR-Daten stehen in Tab. 3.

Tabelle 3 Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten von Polysiloxanen **16–18**; NMR: Lösungsmittel CDCl₃, VARIAN A 60-A Gerät für **16b**, Varian XL-200 Gerät für **16a**, **17**, **18**

16–18	Ausb. [%]	δ
16a	67	0.03-0.22 (m, Si-CH ₃), 0.54 (s, Si-CH ₃), 0.92 (t, $J = 8$ Hz, Alkyl-H), 3.00 (s, Benzyl-CH ₂), $7.04-$
16b	67	7.36 (m, aromat. H), 8.00–8.17 (m, aromat. H). 0.80 (s, CH ₃), 1.10–2.00 (m, Alkyl-H), 3.00 (s, Benzyl-CH ₂), 3.77 (s, O-CH ₃), 6.90–7.43 (m,
17b	63	aromat. H), 8.15 (d, <i>J</i> = 4 Hz, aromat. H). 0.21 (Si-CH ₃), 0.70 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -O), 1.85 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O), 2.97 (Benzyl-CH ₂), 3.83 (O-CH ₃ , Si-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -O), 6.93–7.25
17c	30	(m, aromat. H), 8.08 (aromat. H). 0.21 (Si-CH ₃), 0.71 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -O), 0.98 (O-(CH ₂) ₃ -CH ₃), 1.48 (O-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -CH ₃), 1.76 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
17d	53	CH ₃), 2.55 (Benzyl-CH ₂), 3.53 (Si-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃), 6.91–7.24 (m, aromat. H), 8.08 (aromat. H). 0.24 (Si-CH ₃), 0.71 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -O), 0.90 (O-(CH ₂) ₆ -CH ₃), 1.30 (O-(CH ₂) ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃), 1.79 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 2.96 (Benzyl-CH ₂), 3.94 (Si-
18b	46	(CH ₂) ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₃), 6.90–7.26 (m, aromat. H), 8.09 (aromat. H). 0.13 (Si-CH ₃), 0.59 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₅ -O), 1.43 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂) ₂ -O), 1.76 (Si-(CH ₂) ₄ -CH ₂ -CH ₂ -O), 2.99 (Benzyl-CH ₂), 3.84 (OCH ₃), 3.91 (Si-(CH ₂) ₅ -CH ₂ -O), 6.92–7.27 (m, aro-
18c	53	mat. H), 8.10 (aromat. H). 0.12 (Si-CH ₃), 0.60 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₅)-O), 0.99 (O-CH ₂) ₃ -CH ₃), 1.44 (Si-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂) ₂ -O, O-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -CH ₃), 1.76 (Si- (CH ₂) ₄ -CH ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 3.02 (Benzyl-CH ₂), 3.94 (Si-(CH ₂) ₅ -CH ₂ -O,
18d	47	O-C <i>H</i> ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃), 6.92–7.28 (m, aromat. H), 8.10 (oromat. H). 0.15 (Si-CH ₃), 0.61 (Si-C <i>H</i> ₂ -(CH ₂) ₅ -O), 0.91 (O-(CH ₂) ₆ -C <i>H</i> ₃), 1.31–1.44 (m, Si-CH ₂ -(C <i>H</i> ₂) ₃ -(CH ₂) ₂ -O, O-(CH ₂) ₂ -(C <i>H</i> ₂) ₄ -CH ₃), 1.77 (Si-(CH ₂) ₄ -C <i>H</i> ₂ -CH ₂ -O, O-CH ₂ -C <i>H</i> ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃), 2.94 (Benzyl-CH ₂), 3.93 (Si-(CH ₂) ₅ -C <i>H</i> ₂ -O, O-C <i>H</i> ₂ -(CH ₂) ₅ -CH ₃), 6.91–7.29 (m, aromat. H), 8.09 (aromat. H).

Literatur

- [1] Flüssigkristalline GC-Phasen zur Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen, IV. Mitteilung.
- [2] III. Mitteilung: J. Kußerow und F. Boberg, J. Prakt. Chem. 336 (1994) 613
- [3] F. Boberg, J. Kußerow, E. Müller, W. Reddig, J. Prakt. Chem. 335 (1993) 316
- [4] F. Boberg, J. Kußerow, E. Müller, W. Reddig, J. Prakt. Chem. 336 (1994) 263

- [5] A. Meister, P.C. Wailes, Aust. J. Chem. 19 (1966) 1215
- [6] siehe dazu: D.S. Tarbell, The Claisen Rearrangement, Org. React. 2 (1944) 1
- [7] M.A. Apfel, H. Finkelmann, G.M. Jannini, R.J. Laub, B.-H. Lühmann, A. Price, W.L. Roberts, T.J. Shaw, C.A. Smith, Anal. Chem. 1985, 651
- [8] E. Feder-Holz, Dissertation, Techn. Univ. Clausthal, 1994
- [9] J. Kußerow, Dissertation, Techn. Univ. Clausthal, 1991
- [10] H. Richard, M. Mauzac, H.T. Nguyen, G. Sigaud, M.F. Archard, F. Hardouin, H. Gasparoux, Mol. Cryst. Liq. Chryst. 155 (1988) 141
- [11] B. Krücke, M. Schlossarek, H. Zaschke, Acta Polymerica 29 (1988) 607
- [12] B. Krücke, H. Zaschke, S.G. Kostromin, V.P. Shibaev, Acta Polymerica 36 (1985) 639
- [13] Y. Jin, R.Fu, Z. Guan, J. Gong, B. Li, J. Chromatogr. 483 (1989) 394
- [14] V. Percec, C.S. Hsu, D. Thomazos, J. Polym. Sci. A 26 (1988) 2058
- [15] G.M. Janini, R.J. Laub, J.H. Purnell, O.S. Tyagi in Side Chain Liquid Crystal Polymers (Ed.: C.B. Mc Ardle), Loctite LTD, Dublin, 1984, S. 395
- [16] H. Kelker, R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980, S. 59
- [17] G.W. Gray, J.W. Goodby, Smectic Liquid Crystals, Leonhard Hill, Glasgow 1984
- [18] D. Demus, L. Richter, Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1978
- [19] Autorenkollektiv, Organikum, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1986, S. 461

- [20] W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski, C. Krüger, Chem. Ber. 118 (1985) 3332
- [21] D.J. Byron, D. Lacey, R.C. Wilson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 51 (1979) 265
- [22] M.E. Neubert, D.L. Fishel in Organic Synthesis, Verlag Wiley & Sons, Inc., New York, 51 (1983) S. 8; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 101
- [23] H. Henecka, in Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 8 (1985) S. 545
- [24] H. Richard, M. Mauzac, H.T. Nguyen, G. Sigaud, M.F. Archard, F. Hardouin, H. Gasparoux, Mol. Cryst. Liq. Chryst. 155 (1988) 141; Arbeitsvorschrift s. [25]
- [25] E. Müller, Dissertation, Techn. Univ. Clausthal, 1993, S. 92
- [26] J.S.Bradshaw, C. Schregenberger, K.H.-C. Chang, K.E. Markides, M.L. Lee, J. Chromatogr. 358 (1986) 95
- [27] O. Antonsen, T. Benneche, K. Undheim, Acta Chem. Scand. Ser. B, 42 (1988) 515
- [28] S.M. Kelly, R. Buchecker, M. Schadt, Liquid Crystals 3 (1988) 1115

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. F. Boberg

Technische Universität Clausthal

Sonderforschungsbereich 134, Erdöltechnik-Erdölchemie

Institut für Organische Chemie

Leibnizstraße 6

D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany