

Arbeitsvorschriften und Meßwerte · Procedures and Data

Flüssigkristalle Bisphenyl-4,4'-bibenzyl-di-thiocarboxylate und -dithiocarboxylate, Synthese und Charakterisierung [1,2]

Friedrich Boberg, Joachim Kußerow, Enno Müller und Wolfram Reddig

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

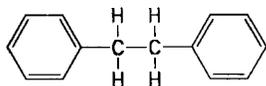
Eingegangen am 17. Februar bzw. 9. Juli 1993

Liquid Crystalline Bisphenyl-4,4'-bibenzyl-di-thiocarboxylates and -dithiocarboxylates, Syntheses and Characterization

Nach Dewar und Riddle [3] haben Phenylenbis(thiobenzoate) breitere flüssigkristalline Bereiche als entsprechende Benzoate. Wir haben geprüft, ob eine Analogie für entsprechende Bisphenyl-4,4'-dicarboxylate und -4,4'-di(thiocarboxylate) besteht. Angestrebt wurden Verbindungen mit breiten flüssigkristallinen Bereichen bei Temperaturen über 200°C [2].

Bisphenyl-4,4'-dicarboxylate (2, 3 mit X = O) haben wir früher beschrieben [2]; hier wird über entsprechende Di(thiocarboxylate) 2, 3 und 7 berichtet.

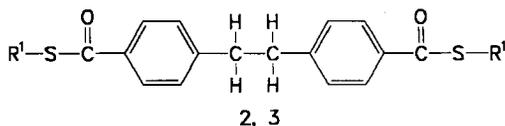
Die Bibenzyl-di(thiocarboxylate) 2a – 2o, 3 werden aus Bibenzyl (1) und den entsprechenden Thiolen 4, 5 in einer Eintopfsynthese nach Schema 1 in Ausbeuten von 32–72% erhalten.



1

1) (COCl)<sub>2</sub> / AlCl<sub>3</sub>

2) 4 oder 5



2, 3

2: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R<sup>2</sup> (p)

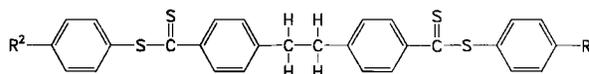
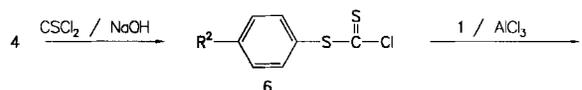
4: HS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R<sup>2</sup> (p)

3: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (cyclo)

5: HS-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (cyclo)

2, 4	R <sup>2</sup>	2, 4	R <sup>2</sup>	2, 4	R <sup>2</sup>
a	H	f	OCH <sub>3</sub>	k	F
b	CH <sub>3</sub>	g	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	l	Cl
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	h	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	m	Br
d	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n	J
e	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	j	SCH <sub>3</sub>	o	CN

Die Bibenzyl-4,4'-di(dithiocarboxylate) 7a – 7c haben wir nach Schema 2 dargestellt [4]. 7b ist auch durch Schwefelung von 2f mit 2,4-Bis(4-phenyloxyphenyl)-2,4-dithioxo-1,3,2,4-dithiodiphosphetan dargestellt worden.



7

6, 7	4	R <sup>2</sup>
a	a	H
b	f	OCH <sub>3</sub>
c	o	CN

Wir kommen zu folgenden Aussagen über die flüssigkristallinen Eigenschaften von 2, 3, 7.

Mit Ausnahme von 2a und 7a bilden die in Tabelle 1 zusammengestellten Di(thiocarboxylate) 2 und Di(dithiocarboxylate) 7 flüssigkristalline Phasen. Die Flügelgruppen R<sup>2</sup> sind danach wie bei den entsprechenden Dicarboxylaten [2] für flüssigkristalline Phasen erforderlich. – Das Dicyclohexyl-di(thiocarboxylat) 3 hat wie das entsprechende Dicyclohexyl-dicarboxylat keine flüssigkristallinen Eigenschaften: Der Ersatz eines Sauerstoffatoms der Carboxylat-Gruppe durch ein Schwefelatom bringt keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Die Klärpunkte der Di(thiocarboxylate) 2 liegen höher als die Klärpunkte entsprechender Dicarboxylate. Das wird auch mit Abbildung 1 belegt.

Keine allgemeine Aussage kann über die relativen Breiten der flüssigkristallinen Phasen gemacht werden. Der Befund von Dewar und Riddle [3] gilt nicht für Di(thiocarboxylate) 2 und entsprechende Dicarboxylate: Von 14 Verbindungen der

**Tabelle 1** 4,4'-Bibenzyl-di(thiocarboxylate) **2**, **3** und **7**, Systematische Namen, Summenformeln, Ausbeuten, Lösungsmittel (LM) zum Umkristallisieren und Phasenumwandlungstemperaturen (c = kristallin, s = smektische Phase<sup>b)</sup>; n = nematische Phase, h = homöotrop, i = isotrop)

2, 3, 7	Name	Summenformel	Ausb. [%] LM	Phasenumwandlungstemperaturen [°C]
<b>2a</b>	Bisphenyl-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	43 Dichlormethan	c 230 i
<b>2b</b>	Bis(p-tolyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	57 Dichlormethan	c 291 h 332 i
<b>2c</b>	Bis(p-ethylphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	60 Dichlormethan	c 240 n 310 i
<b>2d</b>	Bis(p-propylphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	58 1-Butanol	c 216 s 275 n 302 i
<b>2e</b>	Bis(p-butylphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	68 Toluol	c 205 s 284 n 294 i
<b>2f</b>	Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	72 Toluol	c 239 n 325 i
<b>2g</b>	Bis(p-ethoxyphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	59 1-Butanol	c 229 s 253 n 345 i
<b>2h</b>	Bis(p-propoxyphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	32 Dichlormethan	c 216 s 293 n 327 i
<b>2i</b>	Bis(p-butoxyphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	66 Hexan	c 164 s 209 s 311 n 319 i
<b>2j</b>	Bis(p-methylthiophenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	27 1-Butanol	c 254 n 335 i
<b>2k</b>	Bis(p-fluorphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	34 1-Butanol	c 200 n 293 i
<b>2l</b>	Bis(p-chlorphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	48 Dichlormethan	c 248 h 320 i
<b>2m</b>	Bis(p-bromphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	42 Dichlormethan	c 277 n 332 i
<b>2n</b>	Bis(p-jodphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> J <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	36 Toluol	c 296 n 320 i
<b>2o</b>	Bis(p-cyanphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	70 Toluol	c 250 n 347 i
<b>3a</b>	Biscyclohexyl-4,4'-bibenzyl-di(thiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	52 Dichlormethan	c 190 i
<b>7a</b>	Bisphenyl-4,4'-bibenzyl-di(dithiocarboxylat)	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> S <sub>4</sub>	9 a)	c 185 i
<b>7b</b>	Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(dithiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	24 a)	c 234 n 280 Zers.
<b>7c</b>	Bis(p-cyanphenyl)-4,4'-bibenzyl-di(dithiocarboxylat)	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	29 a)	c 213 Zers.

a) nicht umkristallisiert, b) smektische Phasen wurden nicht zugeordnet.

Verbindungsklasse **2** haben nur acht breitere flüssigkristalline Phasen als entsprechende Dicarboxylate.

Die flüssigkristallinen Di(dithiocarboxylate) **7** zersetzen sich bei Temperaturen unterhalb des Klärpunktes und kommen damit als stationäre GC-Phasen nicht infrage.

Mit hohen Klärpunkte und breiten flüssigkristallinen Bereichen bieten sich besonders die Di(thiocarboxylate) **2** in Abb. 1 als stationäre GC-Phasen an.

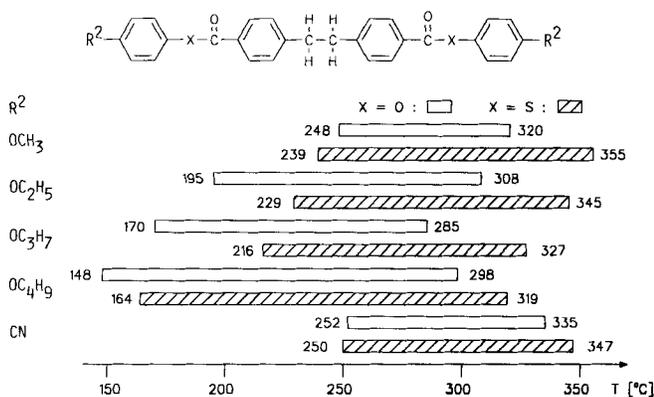
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Allgemeine spektroskopische Angaben und Angaben zur Polarisationsmikroskopie stehen in [2]. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen **2**, **3** und **7** ist mit Elementaranalysen, IR-Daten und mit <sup>1</sup>H-NMR-Daten belegt, Einzelheiten siehe [9] und [10].

#### Thiole **4** und **5**

Thiophenol (**4a**), p-Methylthiophenol (**4b**), p-Methoxythiophenol (**4f**), p-(Methylthio)thiophenol (**4j**), p-Flourthiophenol



**Abb. 1** Flüssigkristalline Bereiche von Bisphenyl-4,4'-bibenzylidi(thiocarboxylaten) (**2**, X=S) und entsprechenden Bisphenyl-4,4'-dicarboxylaten (X=O)

(**4k**), p-Chlorthiophenol (**4l**), p-Bromthiophenol (**4m**) und Cyclohexanthiol (**5a**): Präparate der Fa. ALDRICH  
 p-Ethylthiophenol (**4c**), p-Propylthiophenol (**4d**), p-Butylthiophenol (**4e**), p-Ethoxythiophenol (**4g**), p-Propoxythiophenol (**4h**), p-Butoxythiophenol (**4i**), p-Jodthiophenol (**4n**): Darstellung nach [5].  
 p-Cyanthiophenol (**4o**): Darstellung nach [6].

*Bisphenyl-4,4'-bibenzylidi(thiocarboxylate) (2) und Biscyclohexyl-4,4'-bibenzylidi(thiocarboxylat) (3a) aus Bibenzyl (1) und Thiolen 4 oder 5*

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Calciumchloridrohr, Rührer und Tropftrichter gibt man bei Zimmertemperatur 1,74 ml (0,02 mol) Oxalylchlorid (Aldrich) zu einer gerührten Suspension von 2,7 g (0,02 mol) Aluminiumchlorid (Merck-Schuchardt) in 20 ml trockenem Dichlormethan und tropft danach die Lösung von 1,82 g (0,01 mol) **1** (Janssen) in 10 ml trockenem Dichlormethan so zu, daß das Schäumen nicht zu stark wird. Nach beendeter Zugabe wird die gestättigte Lösung von 0,024 mol **4** oder **5** in Dichlormethan zugetropft; dabei färbt sich die gelbbraune Suspension unter Erwärmen bis zum Sieden tief dunkelrot bis schwarz. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h gerührt und danach mit ca. 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Man saugt den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht ihn 3mal mit 10 ml Salzsäure 1:1, 3mal mit 20 ml Wasser und trocknet an der Luft. Die Reinigung erfolgt durch SC mit Dichlormethan als Elutionsmittel und anschließendes Umkristallisieren aus den in Tabelle 1 genannten Lösungsmitteln.

#### Arylchloridithioformiate (**6**)

Darstellung aus 0,1 mol **4a**, **4f**, **4o** und 7,7 ml Thiophosgen (Merck-Schuchardt) entsprechend [7].

#### Phenylchloridithioformiat (**6a**)

Ausbeute 9,9 g (53 %), Kp. 95°C/1,3 hPa (135°C/20 hPa nach [7]).

#### (p-Methoxyphenyl)chloridithioformiat (**6b**)

Ausbeute 15,3 g (70 %), Kp. 125°C/0,8 hPa.

#### (p-Cyanphenyl)chloridithioformiat (**6c**)

Ausbeute 12,0 g (85 %), Fp. 87°C.

#### Bisphenyl-4,4'-bibenzylidi(dithiocarboxylate) (**7**)

*Bisphenyl-4,4'-bibenzylidi(dithiocarboxylate) (7a-c) aus Bibenzyl (1) und Arylchloridithioformiaten (6)*

In einen 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter gibt man 3,0 g (16,5 mmol) **1** zu einer im Eisbad gekühlten, gerührten Suspension von 8,8 g (66 mmol) Aluminiumchlorid in 30 ml Dichlormethan und tropft danach die Lösung von 33 mmol **6** in 20 ml Dichlormethan so zu, daß die Temperatur unter 10°C bleibt. Danach wird die Kühlung entfernt und 1 h weitergerührt. Man hydrolysiert die Mischung mit 150 g zerstoßenem Eis, gibt 200 ml Dichlormethan zu, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und destilliert das Lösungsmittel ab. Aus dem Rückstand wird **7a** durch SC mit Toluol / Cyclohexan 2 : 1 als Elutionsmittel gewonnen. Für die Darstellung von **7b** und **7c** suspendiert man den Rückstand in wenig Ethylacetat, saugt durch einen Glasfiltertiegel (Porengröße G3) ab, wäscht den Filtrückstand mit wenig Ethylacetat und reinigt ihn durch SC mit Dichlormethan als Elutionsmittel. Einzelheiten zur Darstellung stehen in Tabelle 1.

*Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bibenzylidi(dithiocarboxylat) (7b) durch Schwefelung von Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bibenzylidi(thiocarboxylat) (2f)*

Darstellung aus 0,5 g (1 mmol) **2f** und 1,06 g (2 mmol) 2,4-Bis(4-phenyloxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiodiphosphetan entsprechend der Arbeitsvorschrift von Lawesson und Mitarbeitern [8]. Ausbeute 0,057 g (10 %), nach Schmp. und IR identisch mit **7b** aus **1** und **6b**.

#### Literatur

- [1] Flüssigkristalline GC-Phasen zur Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen, II
- [2] I. Mitt., F. Boberg, J. Kußerow, E. Müller, W. Reddig, J. prakt. Chem. **335** (1993) 316
- [3] M. J. S. Dewar, R. M. Riddle, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 6658
- [4] Zur Methode siehe S. Scheithauer und R. Mayer in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl; J. Falbe, Hrsg.) E5, S. 893, George Thieme Verlag, Stuttgart 1985
- [5] Autorenkollektiv, Organikum, 15. Aufl., S. 683, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981
- [6] C. F. Sheley, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **44** (1979) 193
- [7] H. Viola, S. Scheithauer, R. Mayer, Chem. Ber. **101** (1968) 3517
- [8] N. M. Yousif, U. Pedersen, B. Yde, S.-O. Lawesson, Tetrahedron **40** (1984) 2663
- [9] W. Reddig, Dissertation, Techn. Univ. Clausthal, 1989
- [10] E. Müller, Diplomarbeit, Techn. Univ. Clausthal, 1989

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. F. Boberg

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

Leibnizstr. 6

D-38678 Clausthal-Zellerfeld