

Symmetrische flüssigkristalline Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoate, Synthese und Charakterisierung [1, 2]

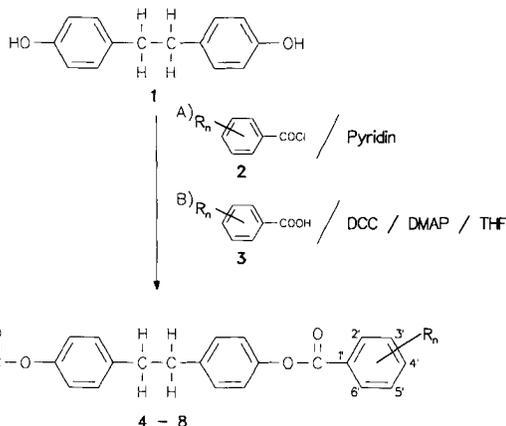
Joachim Kußerow und Friedrich Boberg

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

Eingegangen am 30. September 1993 bzw. 14. April 1994

Symmetric Liquid Crystalline Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoates, Syntheses and Characterisation

Bibenzyl-4,4'-diyl-bisbenzoate **5a–5j** mit Alkyloxygruppen an den äußeren Benzolringen in p-Stellung sind flüssigkristalline Verbindungen [3, 4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über flüssigkristalline GC-Phasen für die Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen (PASH) und für Aussagen über Zusammenhänge zwischen Konstitution und flüssigkristallinen Eigenschaften von Bibenzyl-Derivaten [2, 5] haben wir das unsubstituierte Bibenzyl-bisbenzoat **4** sowie die Bibenzyl-bisbenzoate **5a–5y**, **6n**, **7n** und **8y** aus Bibenzyl-4,4'-diol (**1**) nach Weg A



4: $R_n = H$; **5a–5y:** $R_n = 4-$ und $4'-R$; **6n:** $R_n = 2-$ und $2'-R$; **7n:** $R_n = 3-$ und $3'-R$; **8y:** $R_n = 3,5-$ und $3',5'-R$

a–i R	Lit. j–r R für 3	Lit. s–y R für 3	Lit. für 3
a OCH ₃	j OC ₁₀ H ₂₁	s CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ [10]	
b OC ₂ H ₅ [6]	k OCH ₂ -CH=CH ₂ [8]	t F	
c OC ₃ H ₇ [6]	l O(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂ [8]	u Cl	
d OC ₄ H ₉	m OCH(CH ₃) ₂ [9]	v Br	
e OC ₅ H ₁₁ [6]	n CH ₃	w I	
f OC ₆ H ₁₃ [6]	o C ₂ H ₅	w CN	
g OC ₇ H ₁₅ [7]	p C ₃ H ₇	y NO ₂	
h OC ₈ H ₁₇ [7]	q C ₄ H ₉		
i OC ₉ H ₁₉	r C ₆ H ₅		

oder Weg B mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Tetrahydrofuran (THF) synthetisiert.

Konstitutionsbeweise für **4–8** sind Bildungsweisen, Elementaranalysen, IR- und ¹H-NMR-Daten. – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1720–1730\text{ cm}^{-1}$ für **4**, **5a–5x**, **6n**, **7n**, 1740 für **5y**, **8y**; $\nu_{C=C} = 1610$ für **5k**, 1670 für **5l**; $\nu_{O_2} = 1520, 1530$ für **5y**, $1540, 1340$ für **8y**; $\nu_{CN} = 2230$ für **5g**. – ¹H-NMR-Daten können beim Korrespondenzautor angefordert werden.

Zur Bestimmung der flüssigkristallinen Eigenschaften der Verbindungen mit dem Polarisationsmikroskop und durch DSC-Messungen wird auf [5] verwiesen.

Wir kommen zu folgenden Ergebnissen.

1) Phasenübergangstemperaturen für **4–8** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die mit dem Polarisationsmikroskop bestimmten Werte für Schmelz- und Klärpunkt liegen im allgemeinen höher als die DSC-Werte.

2) Das Bibenzylbisbenzoat **4** ohne Reste an den äußeren Benzolringen (Flügelgruppen) und die Bibenzylbisbenzoate **6–8** mit Flügelgruppen in o- oder m-Stellung haben keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Dagegen haben alle Bibenzylbisbenzoate **5** mit Flügelgruppen in p- und p'-Stellung flüssigkristalline Bereiche.

3) Einige Dialkoxyverbindungen **5** sind bekannt, Literaturangaben dazu stehen in Tabelle 2. Unsere Schmelz- und Klärpunkte von **5a–5j** sind in Abbildung 1 gegenübergestellt. Danach nimmt der Klärpunkt mit zunehmender Kettenlänge der Flügelgruppe ab. Eine endständige Doppelbindung erniedrigt den Klärpunkt: Der Klärpunkt der Hexyloxyverbindung **5l** (243°C) liegt zwischen den Klärpunkten der Hexyloxy- und Heptyloxyverbindung (**5f** und **5g**); der Klärpunkt der Allyloxyverbindung **5k** (254°C), bei der die Doppelbindung mehr Gewicht hat, liegt zwischen den Klärpunkten der Pentyloxy- und Hexyloxyverbindung (**5e** und **5f**). Abbildung 1 zeigt die Tendenz für die Abnahme der Breite der flüssigkristallinen Bereiche mit zunehmender Kettenlänge der Flügelgruppen. Regeln können für die Breite und den Schmelzpunkt nicht aufgestellt werden. – In Übereinstimmung mit der Regel über die Verzweigung von Flügelgruppen [14] hat **5m** einen niedrigeren Klärpunkt als **5c**.

4) Die flüssigkristallinen Bereiche von **5n–5s** mit Kohlenwasserstoffresten als Flügelgruppen sind in Abbildung 2 gegenübergestellt. Für **5n–5q** mit C₁- bis C₄-Resten wird der Even-Odd-Effekt [11] für den Klärpunkt gefunden. Die Anknüpfung von 2 Benzolringen an das Bibenzylbisbenzoat-System als Flügelgruppen bringt mit **5r** eine deutliche Erhöhung des Schmelz- und Klärpunktes und des flüssigkristallinen Bereiches. Die Erhöhung des Klärpunktes durch einen terminalen Phenylrest ist für andere Systeme bekannt [14]. Für **5s** mit Ethylgruppen zwischen den äußeren Ringen ist der Effekt nicht zu erkennen.

5) Die flüssigkristallinen Bereiche von **5t–5y** mit polaren Gruppen in p- und p'-Stellung sind in Abbildung 3 gegenübergestellt. Damit kommen wir für die Klärpunkte zu der Reihe CN > NO₂ > Cl > Br > I > F, die mit der von Gray [14] für verschiedene andere Systeme genannten Reihe ohne Iod übereinstimmt. Dazu ist zu bemerken, daß die Unterschiede der Klärpunkte von **5u**, **5v**, **5w** klein sind

und für die Klärpunkte von p-Halogenphenyl-4-(trans-4'-n-pentylcyclohexyl)benzoaten von Dubrowski und Mitarb. [15] die Reihe Br > Cl > I > F genannt wird. – Beim Erhitzen von **5x** und **5y** sind unter dem Polarisationsmikroskop bei 324°C und 358°C Dunkelfärbung und Entwicklung von Gasblasen zu erkennen; möglicherweise tritt die Zersetzung schon bei tieferen Temperaturen ein.

6) Voraussetzungen für die Verwendung der flüssigkristallinen Bibenzylbisbenzoate als stationäre GC-Phasen für die Trennung von PAH und PASH sind hohe Schmelzpunkte und breite flüssigkristalline Bereiche ohne Zersetzungserscheinungen. Diese Voraussetzungen erfüllen die bekannten Bibenzylbisbenzoate **5** mit kurzen Alkyloxyflügelgruppen und die neuen Bibenzylbisbenzoate **5r** und **5u** mit Phenyl- oder Chlorflügelgruppen. Die verschiedenen Flügelgruppen lassen verschiedene Trenneigenschaften erwarten.

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

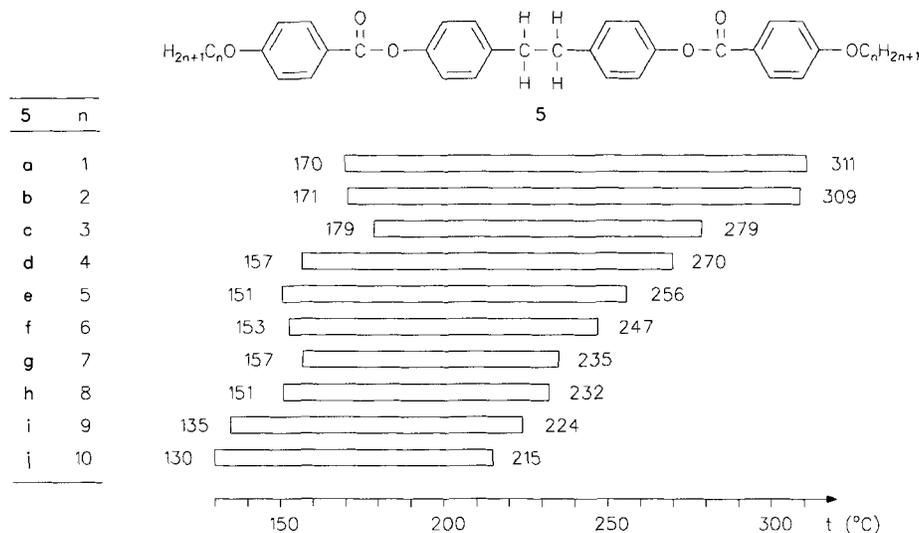


Abb. 1 Polarisationsmikroskopisch bestimmte flüssigkristalline Bereiche von Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoaten **5** mit Alkyloxyresten als Flügelgruppen in p- und p'-Stellung

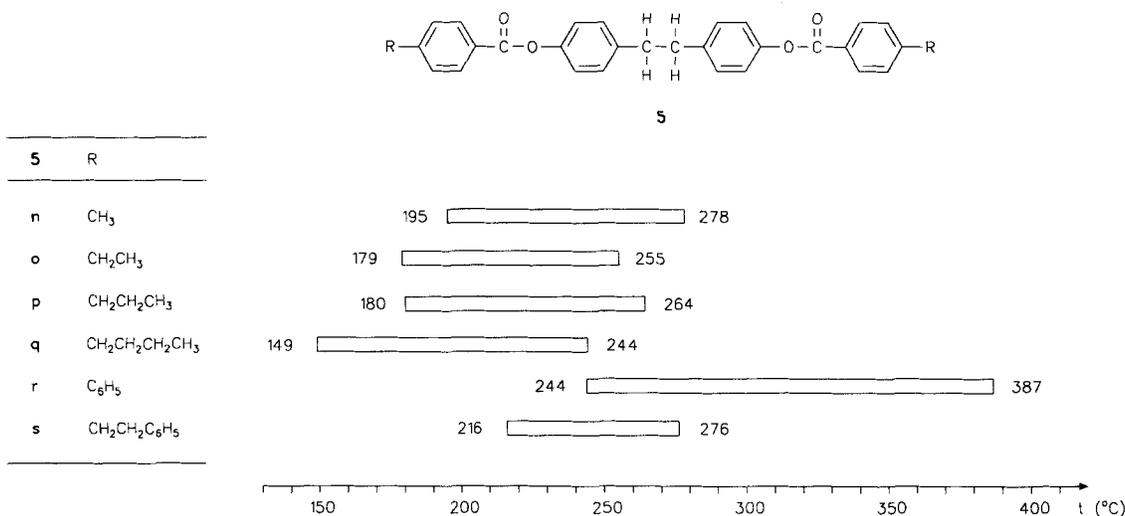


Abb. 2 Polarisationsmikroskopisch bestimmte flüssigkristalline Bereiche von Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoaten **5** mit Kohlenwasserstoffresten als Flügelgruppen in p- und p'-Stellung

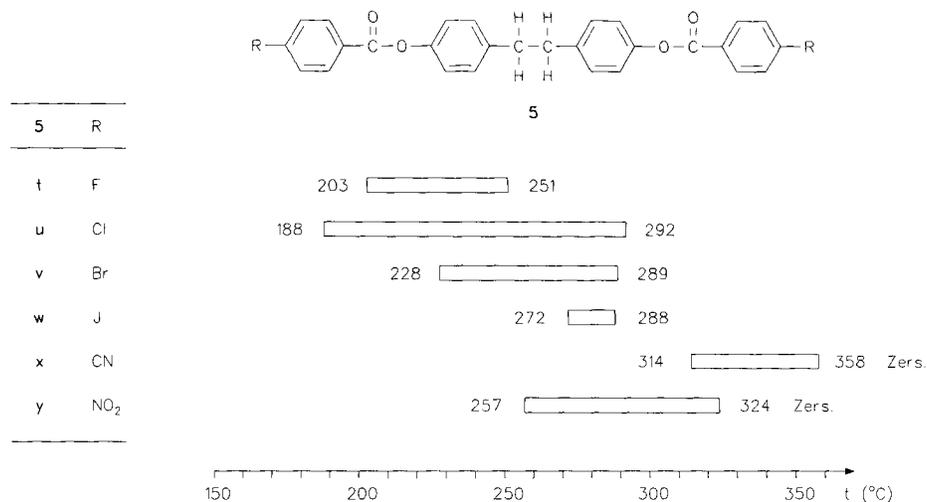


Abb. 3 Polarisationsmikroskopisch bestimmte flüssigkristalline Bereiche von Bibenzyl-4,4'-diylbisbenzoaten **5** mit polaren Gruppen als Flügelgruppen in p- und p'-Stellung

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben zu DC, SC, IR, DSC und Polarisationsmikroskopie stehen in [5]. ¹H-NMR: VARIAN-Gerät A60-A und XL-200; Einzelheiten siehe [12].

Einige durch Polarisationsmikroskopie und/oder DSC erkennbare Umwandlungen im festen Zustand (c-c) werden nicht genannt.

Bibenzyl-4,4'-diol (**1**)

Darstellung nach [13].

Carbonsäurechloride (**2**)

Präparate der Fa. ALFA, ALDRICH oder MERCK-SCHUCHARDT oder Darstellung aus den entsprechenden Carbonsäuren **3**: 0.02 mol **3** werden mit 20 ml Thionylchlorid 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Carbonsäuren (**3**)

Präparate der Fa. ALDRICH, EGA, MERCK oder MERCK-SCHUCHARDT oder Darstellung nach Literaturangaben, die beim Reaktionsschema stehen.

Bibenzyl-4,4'-diyl-bisbenzoate (**4-8**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **4-8** aus Bibenzyl-4,4'-diol (**1**) und Benzoylchloriden (**2**)

(Schema 1, Weg A)

Zu einer auf 0°C gekühlten gerührten Lösung von 1.07 g (0.005 mol) **1** in 25 ml trockenem Pyridin werden unter Rühren 0.02 mol **2** in 20 ml trockenem Pyridin getropft. Danach wird 7 h weitergerührt. Man destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum ab, gibt den Rückstand in 200 ml Eiswasser und säuert die Mischung mit 10 proz. Salzsäure an. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Reinigung von **5u-5w**, **5y**, **8y**: Man gibt das getrocknete Rohprodukt in 50 ml Aceton, rührt die Suspension 10 min, saugt ab und prüft im Filtrat mit DC auf die dem Säurechlorid entsprechende Carbonsäure. Diese Operation wird wiederholt, bis der DC-Test negativ ausfällt. Dann wird aus Pyridin umkristallisiert, abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Reinigung von **4**, **5a-5t**, **5x**, **6n**, **7n**: Man chromatographiert an Kieselgel mit Dichlormethan und kristallisiert aus dem in Tabelle 1 genannten Lösungsmittel um.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **4-8** aus Bibenzyl-4,4'-diol (**1**) und Carbonsäuren (**3**)

(Schema 1, Weg B)

Die Lösung von 1.07 g (0.005 mol) **1**, 2.47 g (0.012 mol) DCC, 40 mg DMAP und 0.012 mol **3** in 40 ml THF wird 12 h bei 0°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird 4mal mit 70 ml Chloroform extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Die Reinigung erfolgt durch SC an Kieselgel mit Dichlormethan und durch Umkristallisieren aus dem in Tabelle 1 genannten Lösungsmittel.

Literatur

- [1] Flüssigkristalline GC-Phasen zur Trennung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und polycyclischen Schwefelheterocyclen. III. Mitteilung
- [2] II. Mitt.: F. Boberg, J. Kußerow, E. Müller, W. Reddig, J. Prakt. Chem. **336** (1994) 263
- [3] V. Hlotzek, H. Guttwillinger, Chromatographia **13** (1980) 234
- [4] N. Kuai, S. Guo, G. Li, J. East China Inst. Chem. Technol. **11** (1985) 487 [Chem. Abstr. **106** (1986) 131 000]
- [5] I. Mitt.: F. Boberg, J. Kußerow, E. Müller, W. Reddig, J. Prakt. Chem. **335** (1993) 316
- [6] B. Jones, J. Chem. Soc. **1935**, 1874
- [7] G. W. Gray, B. Jones, J. Chem. Soc. **1953**, 4179
- [8] S. M. Kelly, R. Buchecker, Helv. Chim. Acta **71** (1988) 461
- [9] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, E III

Tabelle 1 Bibenzyl-4,4'-diyl-bisbenzoate **4-8**, Angaben zur Synthese und Analysendaten, LM = Lösungsmittel zum Umkristallisieren

4-8	Syntheseweg (LM)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalysen		
				C	H	O
4	A (Dichlormethan)	69	C ₂₈ H ₂₂ O ₄ (422.5)	79.60	5.25	15.15
				Ber.	79.77	5.13
5a	A (Dichlormethan)	69	C ₃₀ H ₂₆ O ₆ (482.5)	74.68	5.43	19.89
				Gef.	74.64	5.53
5b	A (Dichlormethan)	26	C ₃₂ H ₃₀ O ₆ (510.6)	75.28	5.92	18.80
				Ber.	75.13	6.03
5c	A (Toluol)	58	C ₃₄ H ₃₄ O ₆ (538.6)	75.82	6.36	17.82
				Gef.	76.21	6.22
5d	A (Dichlormethan)	63	C ₃₆ H ₃₈ O ₆ (566.7)	76.30	6.76	16.94
				Ber.	76.23	7.17
5e	A (Pyridin)	53	C ₃₈ H ₄₂ O ₆ (594.8)	76.74	7.12	16.14
				Gef.	76.94	7.24
5f	B (Aceton)	83	C ₄₀ H ₄₆ O ₆ (622.8)	77.14	7.44	15.42
				Ber.	77.19	7.38
5g	B (Aceton)	55	C ₄₂ H ₅₀ O ₆ (650.9)	77.51	7.74	14.75
				Gef.	77.71	7.84
5h	A (Ethanol)	18	C ₄₄ H ₅₄ O ₆ (678.9)	77.84	8.02	14.14
				Ber.	77.71	8.01
5i	B (Ethanol)	35	C ₄₆ H ₅₈ O ₆ (706.9)	78.15	8.27	13.58
				Gef.	78.25	8.33
5j	A (Ethanol)	22	C ₄₈ H ₆₂ O ₆ (735.0)	78.43	8.50	13.06
				Ber.	78.51	8.14
5k	A (Ethanol)	88	C ₃₄ H ₃₀ O ₆ (534.6)	76.39	5.66	17.96
				Gef.	76.35	5.74
5l	A (Ethanol)	41	C ₄₀ H ₄₂ O ₆ (618.8)	77.64	6.84	15.51
				Ber.	77.24	6.78
5m	A (Toluol)	76	C ₃₄ H ₃₄ O ₆ (538.6)	75.82	6.36	17.82
				Gef.	75.81	6.37
5n	A (Toluol)	58	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.3)	79.98	5.82	14.20
				Ber.	79.99	5.82
5o	A (Toluol)	14	C ₃₂ H ₃₀ O ₄ (478.6)	80.31	6.32	13.37
				Gef.	80.55	6.84
5p	A (Toluol)	76	C ₃₄ H ₃₄ O ₄ (506.6)	80.60	6.76	12.63
				Ber.	80.86	6.84
5q	A (Toluol)	20	C ₃₆ H ₃₈ O ₄ (534.7)	80.87	7.16	11.97
				Gef.	80.98	7.05
5r	A (Toluol)	67	C ₄₀ H ₃₀ O ₄ (574.7)	83.60	5.26	11.14
				Ber.	83.73	5.29
5s	A (Aceton)	71	C ₄₄ H ₃₈ O ₄ (630.8)	83.78	6.07	10.15
				Gef.	83.76	5.96
5t	A (Toluol)	86	C ₂₈ H ₂₀ F ₂ O ₄ ^{a)} (458.5)	73.36	4.40	13.96
				Ber.	73.49	4.12
5u	A (Pyridin)	76	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ O ₄ ^{b)} (491.4)	68.44	4.10	13.02
				Gef.	68.40	4.39
5v	A (Pyridin)	53	C ₂₈ H ₂₀ Br ₂ O ₄ ^{c)} (580.3)	57.96	3.47	11.03
				Ber.	57.81	3.57
5w	A (Pyridin)	49	C ₂₈ H ₂₀ J ₂ O ₄ ^{d)} (674.3)	49.88	2.99	9.49
				Gef.	49.87	3.03
5x	A (Pyridin)	17	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ ^{e)} (472.5)	76.26	4.27	13.54
				Ber.	76.06	4.63
5y	A (Pyridin)	79	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₈ ^{f)} (512.5)	65.62	3.93	24.98
				Gef.	65.58	3.90
6n	A (Toluol)	92	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.3)	79.98	5.82	14.20
				Ber.	79.85	5.82
7n	A (Toluol)	94	C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.3)	79.98	5.82	14.20
				Gef.	80.11	5.99
8y	A (Pyridin)	72	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ O ₁₂ ^{g)} (602.5)	55.82	3.01	31.86
				Ber.	56.20	3.08

^{a)}F: Ber. 8.29 Gef. 8.2; ^{b)}Cl: Ber. 14.43 Gef. 14.39; ^{c)}Br: Ber. 27.54 Gef. 27.62; ^{d)}I: Ber. 37.64 Gef. 37.55; ^{e)}N: Ber. 5.93 Gef. 5.87; ^{f)}N: Ber. 5.74 Gef. 5.53; ^{g)}N: Ber. 9.30 Gef. 9.42

Tabelle 2 Phasenübergangstemperaturen von Bibenzyl-4,4'-diyl-bisbenzoaten **4-8**; Bestimmung Polarisationsmikroskop/DSC; C = kristallin; s = smektische Phase (in einigen Fällen sind verschiedene smektische Phasen zu erkennen); n = nematische Phase; i = isotrop

4-8	Phasenübergangstemperaturen [°C]					
4	c	192.9/193.1	i			
5a	c	170.1/165.8	n	311/309.5	i	
	c	168-169	n	302-5	i	[3]
5b	c	172.9/170	n	309/304	i	
	c	171	n	309-13	i	[3]
5c	c	181/177	n	281/277	i	
	c	151	n	267	i	[4]
5d	c	162/157	s	164/159	n	270/265 i
	c	154	s	158	n	266 i [3]
5e	c	150.6/150.4	s	151.7	n	256/248.3 i
	c	136	s	140	n	243 i [4]
5f	c	137/131.1	s	142/135.1	n	246/239.9 i
	c	136	s	143	n	237 i [4]
5g	c	157/156.6	s	168/166	n	235/229.5 i
	c	129	s	148	n	227 i [4]
5h	c	150.7/149	s	184.7/181.5	n	232/223.8 i
	c	130	s	155	n	216 i [4]
5i	c	135.4/132.9	s	192/190.2	n	224/215.7 i
	c	123	s	168	n	211 i [4]
5j	c	130.3/129.7	s	196.3/194.7	n	215/211.3 i
	c	116	s	168	n	212 i [4]
5k	c	172.5/170.5	n	254/250.8	i	
5l	c	145/143.6	n	243/239.8	i	
5m	c	206/204.6	n	230/228.1	i	
5n	c	195/191.3	n	278/276.9	i	
5o	c	179/176.4	n	255/253.1	i	
5p	c	180/174.3	n	264/255.8	i	
5q	c	149/147.2	s	160/159.8	n	244/236.5 i
5r	c	244/245.9	s	249	n	387/373 i
5s	c	216/214.1	n	276/271.1	i	
5t	c	203/203.4	n	251/249.8	i	
5u	c	206/206.3	n	292/290	i	
5v	c	228/211	n	289/288.4	i	
5w	c	272/273.4	s	276	n	228/284.4 i
5x	c	314/300	n	358/357	i	
5y	c	257/252.1	s	274/270.6	n	324/>300 i Zers.
6n	c	134.7/132.1	i			
7n	n	153.8/152.3	i			
8y	c	316/312	i	Zers.		

10, 283, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-Tokio-New York, 1971

- [10] A. Meisters, P. C. Wailers, Aust. J. Chem. **19** (1966) 1215
 [11] H. Kelker, R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1980
 [12] J. Kußerow, Dissertation, Techn. Univ. Clausthal, 1991
 [13] E. M. Richardson, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **62** (1940) 413
 [14] G. W. Gray in Liquid Crystals & Plastic Crystals, Vol. 1 (Ed.: G. W. Gray und P. A. Winsor), Ellis Horwood, Chichester, 1974, S. 103
 [15] R. Dabrowski, J. Dziaduszek, T. Szczucinski, Z. Raszewski, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **107** (1984) 411

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. F. Boberg

Technische Universität Clausthal; Sonderforschungsbereich 134, Erdöltechnik - Erdölchemie; Institut für Organische Chemie; Leibnizstraße 6; D-38678 Clausthal-Zellerfeld