

Литература

- [1] R. C. Sangster, J. W. Irving, J. chim. phys., 24, 670 (1956). D. G. Ott, Th. Hayes, J. E. Hammel, J. F. Kephart, Nucle, 13, 5 (1955). Дж. Биркс. Сцинтилляционные счетчики. ИИЛ, 94 (1955). Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Ю. М. Винецкая. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ 8 (14). НИИТЭХИМ, М., 58 (1967). Л. Л. Нагорная, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Опт. и спектр., 12, 644 (1962).
- [2] A. Heller, J. Chem. Phys., 40, 2839 (1964).
- [3] А. В. Шубина, Л. Я. Малкес, ЖОрХ, 1, 896 (1965); ЖОХ, 45, 1481 (1975). З. Н. Назарова, И. И. Попов, А. М. Симонов, А. П. Крацова, С. С. Горяев, ХГС, 1973, 870. Швейц. пат. 547243 (1974); РЖХим., 1974, 23Н308П. Швейц. пат. 558768 (1975); РЖХим., 1975, 19Н232П. Японск. пат., (СО9В), № 9140 (1972); РЖХим., 1973, 6Н309П.
- [4] T. W. Campbell, R. N. McDonald, J. Org. Chem., 24, 1246 (1959).
- [5] A. Siegrist, Helv. chim. acta, 50, 906 (1967); A. E. Siegrist, H. R. Meyer, Helv. chim. acta, 52, 1282, 2529 (1969); B. Weickhardt, A. E. Siegrist, Helv. chim. acta, 55, 138 (1972); 57, 1352 (1974). Швейц. пат. 476748 (1973); РЖХим., 1974, 14Н280П.
- [6] С. А. Вартамян, А. Г. Вартамян, М. М. Тарвердян, [С. П. Хрлякян. Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, вып. 5, ч. 1 (Матер. V Всесоюз. конфер. по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов). Ротапринт ВНИИ монокристаллов, Харьков, 127 (1969); С. А. Вартамян, С. П. Барсамян, М. М. Тарвердян, Арм. хим. ж., 24, 414 (1971); С. А. Вартамян, А. Г. Вартамян, С. П. Барсамян, Е. А. Арапатьян, М. М. Тарвердян, Арм. хим. ж., 26, 335 (1973); С. А. Вартамян, А. Г. Вартамян, Е. А. Арапатьян, Арм. хим. ж., 25, 948 (1972).
- [7] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Neyer, K. Weber, Helv. chim. acta, 52, 2521 (1969).
- [8] G. Drefahl, G. Plotner, Chem. Ber., 91, 1276 (1958).
- [9] J. V. Beriman. Organic Scintillators. Acad. Press, N. Y., 25 (1971).
- [10] Л. В. Шубина, Л. Я. Малкес, ЖОрХ, 1, 347 (1965).
- [11] Е. А. Андреев, И. М. Розман, Опт. и спектр., 8, 828 (1960).
- [12] С. Ф. Кулин, Ю. П. Кушакевич, И. М. Розман, Ж. прикл. спектр., 10, 341 (1969).
- [13] К. Вейганд, Г. Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Изд. «Химия», М., 97 (1969).

Поступило 4 I 1977

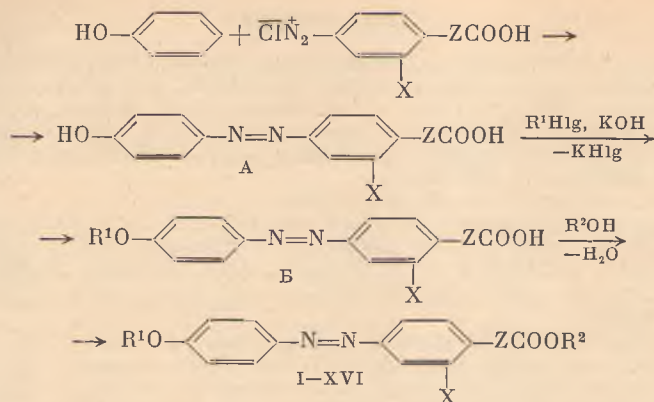
СИНТЕЗ МЕЗОМОРФНЫХ ЭФИРОВ *n*-(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛАЗО)БЕНЗОЙНЫХ, -*o*-ХЛОРБЕНЗОЙНЫХ, КОРИЧНЫХ И α -МЕТИЛКОРИЧНЫХ КИСЛОТ

О. Н. Бубель, В. С. Безбородов, А. З. Абдулин

Взаимодействием *n*-(*n*-оксифенилазо)бензойной, -*o*-хлорбензойной, коричной и α -метилкоричной кислот с галоидными алкилами получены соответствующие алкоксиазокислоты, этерификация которых спиртами приводит к образованию азосоединений, характеризующихся наличием смектических А, С, В и Е фаз.

Открытие в последнее время сегнетоэлектрических свойств у некоторых смектических жидкокристаллических соединений [1] стимулировало расширение исследований по выявлению более тонких закономерностей образования смектических фаз в зависимости от химического строения мезоморфных веществ. Ранее [2] было показано, что производные алифатических эфиров *n*-амино- α -метилкоричной кислоты обладают различными смектическими фазами, в том числе и сегнетоэлектрической хиральной смектической фазой С.

В настоящей работе с целью выяснения влияния азогруппы и удаления сложноэфирной группы от бензольного кольца на смектический мезоморфизм были синтезированы новые рацемические 2-метилбутиловые, амиловые и дециловые эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)бензойных, -*o*-хлорбензойных, коричных и α -метилкоричных кислот (I—XVI (см. таблицу).



$\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}; \text{R}^2 = \textit{d}, \textit{l}\text{-2-CH}_3\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}; \text{X} = \text{H, Cl; Z} = \text{O, CH}=\text{CH, CH}=\text{C}(\text{CH}_3).$

В отличие от данных работы [3] * алкильные радикалы (R^1) вводили алкилированием бромистым или иодистым алкилами оксиазокислот (А) в присутствии спиртовой щелочи. Попытка алкилирования кислот (А) в водной щелочи привела к выделению продуктов (I, VI), одновременно этерифицированных по фенольной и карбоксильной группам. Такое течение реакции объясняется, по-видимому, тем, что алкоксикислоты (Б) и в особенности их эфиры слабо растворимы в воде, что затрудняет гидролиз сложноэфирных групп. Дальнейшее взаимодействие алкоксиазокислот (Б) со спиртами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или реакция хлорангидридов этих кислот со спиртами в присутствии пиридина приводят к образованию соединений (II—V, VII—XVI), причем в последнем случае выход конечных продуктов значительно выше.

В спектрах ПМР соединений (I—XVI) наблюдаются триплеты сигналов метиленовых протонов алкильных радикалов эфирной (3.92—3.94 м. д., J 6.5 Гц) и сложноэфирной (4.08—4.24 м. д., J 6.5 Гц) группировок, триплеты сигналов концевых метильных групп (0.98—0.96 м. д., J 7 Гц), сигналы протонов фенольного ядра, связанного с эфирной группой в виде дублетов с центрами 7.8—8.06 и 7.78—7.98 м. д. (J 7 Гц), и дублеты сигналов протонов бензольного кольца, связанного с карбоксилатной группировкой (7.74—7.82, 6.84—6.89 м. д., J 8 Гц).

Интенсивные полосы поглощения при 1720 и 1260 см^{-1} в ИК спектрах соединений (I—XVI) обусловлены валентными колебаниями сложноэфирной карбонильной группы и валентными колебаниями связи С—О фенолового эфира.

* Все полученные вещества, за исключением (II, XV, XVI), мезоморфны. Для соединения (III) характерен монотропный мезоморфизм, для всех остальных (I, IV—XIV) — энантиотропный. Эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)бензойных кислот (I—VI) обладают только смектической фазой А, эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)- α -метилкоричных кислот (XIII, XIV) — смектическими А и С фазами, а эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)коричных кислот (VII—XII) смектическими А, С, В и Е фазами. Термическая стабильность мезофаз указанных соединений возрастает, а температурная область существования их уменьшается в ряду от эфиров бензойной к эфирам α -метилкоричной и затем к эфирам коричной кислот. 2-Метилбутиловый эфир *n*-(*n*-децилоксифенилазо)- α -метилкоричной кислоты (XIV) характеризуется более низкой температурой перехода к изотропной жидкости, чем соответствующий анил [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры 0.1 М. растворов веществ в CCl_4 записывали на спектрофотометре «UR-20». Спектры ПМР веществ 10% концентрации (эталон — ГМДС) получали на спектрометре «Tesla BS-467». Температуры фазовых переходов определяли с помощью термопары медь—константан, помещен-

Эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)бензойных, *o*-хлорбензойных, коричных и α -метилкоричных кислот
 $R^1OOC_6H_4N=N_4C_6H_3(X)ZCOOR^2$

№ соединения	R ¹	R ²	X	Z	Выход, %	Температуры переходов, °С*					Найдено %			Вычислено %				
						ТК	СЖК Е	СЖК В	СЖК С	СЖК А	Ф	И	Н	С	И	Н		
																	С	И
I	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	H	O	49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	C ₆ H ₁₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	O	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	C ₆ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁	H	O	53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	H	O	58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	C ₁₀ H ₂₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	O	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VI	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	H	O	42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VII	C ₆ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	CH=CH	68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VIII	C ₆ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁	H	CH=CH	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IX	C ₆ H ₁₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	CH=CH	64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
X	C ₁₀ H ₂₁	C ₅ H ₁₁	H	CH=CH	43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	C ₁₀ H ₂₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	CH=CH	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XII	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	H	CH=CH	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XIII	C ₁₀ H ₂₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	CH=C(CH ₃)	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XIV	C ₆ H ₁₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	H	CH=C(CH ₃)	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XV	C ₆ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	Cl	O	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XVI	C ₆ H ₁₁	2-CH ₃ C ₄ H ₉	Cl	O	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. ТК — кристаллическая фаза, СЖК Е — смектическая фаза, СЖК В — смектическая фаза, СЖК С — смектическая фаза, СЖК А — смектическая фаза А, ИФ — изотропная фаза.

ной в тонкий слой вещества, фазовые переходы которого визуальнo наблюдали при помощи поляризационного микроскопа «МП-3».

n-(*n*-Оксифенилазо)бензойную, *o*-хлорбензойную, коричную и α -метилкоричную кислоты получали азосочетанием фенола с диазотированными *n*-аминобензойной, *n*-амино-*o*-хлорбензойной, *n*-аминокоричной и *n*-амино- α -метилкоричной кислотами [4].

Амиловый (дециловый) эфир *n*-[*n*-амил(децил)-оксифенилазо]бензойной кислоты (I, VI). Смесь 0.05 моля *n*-(*n*-оксифенилазо)бензойной кислоты, 0.2 моля едкого натра, 0.25 моля бромистого или иодистого алкила в 400 мл воды кипятили 24 ч. Смесь охлаждали, масляный слой экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили сульфатом магния. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя и галоидного алкила, перекристаллизовывали из гексана. Выход 30—50%.

Эфиры *n*-(*n*-алкоксифенилазо)бензойной, *o*-хлорбензойной, коричной и α -метилкоричной кислот (II—IV, VIII—XVI). Смесь 0.1 моля соответствующей оксиазокислоты, 0.22 моля едкого кали, 0.2 моля соответствующего бромистого или иодистого алкила в 150 мл этанола кипятили при перемешивании 3 суток. Реакционную смесь выливали в 300 мл воды, кипятили и затем подкисляли концентрированной соляной кислотой. Осадок фильтровали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Полученную алкоксиазокислоту без дальнейшей очистки использовали для получения эфиров кислот. Этерификацией кислот спиртами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получали мезоморфные эфиры с выходом 30—40%, взаимодействием хлорангидридов кислот со спиртами в присутствии пиридина — с выходом 50—70%. Все полученные соединения (II—IV, VIII—XVI) хроматографировали на колонке с окисью алюминия. Элюент — петролейный эфир—диэтиловый эфир, 1 : 1.

Литература

- [1] P. Martinot-Lagarde, J. Phys. Colloq., 36, C3-37 (1976).
- [2] Л. В. Володько, О. Н. Бубель, А. З. Абдуллин, В. С. Безбородов, В. С. Рачкевич, Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 5, 63 (1977).
- [3] D. Vorlander, Z. Phys. Chem., A126, 449 (1927).
- [4] Вейланд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. Изд. «Химия», 405 (1969).

Поступило 25 I 1979

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем при
Белорусском государственном
университете имени В. И. Ленина

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ГИДРОГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. М. Власов, В. В. Аксенов, Г. Г. Якобсон

Осуществлен синтез соединений типа $Ar_F^*CH(CF_3)_2$ ($Ar_F = 4-CF_3C_6F_4$, $4-C_5F_4N$ и другие) по двухстадийной схеме. На первой стадии при реакции полифторароматических соединений Ar_F^*F с $CH(CF_3)_2COOEt$ в присутствии CsF или KF и каталитических количеств 18-краун-6-эфира образуются соединения $Ar_F^*C(CF_3)_2COOEt$. На второй стадии последовательный процесс гидролиза и декарбонилирования последних приводит к соединениям $Ar_F^*CH(CF_3)_2$, дегидрофторирование которых открыло путь к синтезу полифторированных производных α -метилстирола $Ar_F^*C(CF_3)=CF_2$.

Полифторароматические соединения, содержащие полифторалкильные группы, получают преимущественно либо преобразованием боковой