

## Л и т е р а т у р а

- [1] Ягупольский Л. М., Кремлев М. М., Храповский В. А., Фиалков Ю. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 6, с. 1372.  
 [2] Ягупольский Л. М., Кремлев М. М., Фиалков Ю. А., Храповский В. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 7, с. 1589.  
 [3] Elvik E. — Bull. Soc. chim., 1964, N 9, p. 2258—2262.  
 [4] Brooker G. S., Sprague R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1941, vol. 63, p. 3203—3213.  
 [5] Ягупольский Л. М., Ильченко А. Я., Кульчицкий М. М. — Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 138—140.  
 [6] Ягупольский Л. М., Севастьян А. П., Кремлев М. М., Храповский В. А., Фиалков Ю. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 9, с. 1967—1973.

Институт органической химии  
 Академии наук Украинской ССР  
 Киев

Поступило 6 II 1987

УДК 547.595.3

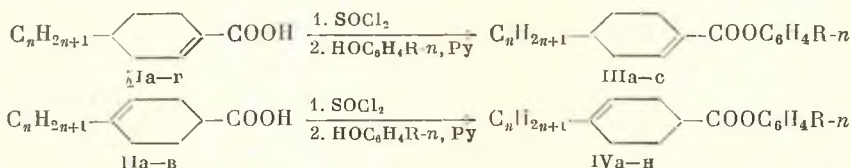
Журнал органической химии,  
 том XXIV, вып. 3 (1988)

### СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4-АЛКИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-КАРБОНОВЫХ И 4-АЛКИЛ-3-ЦИКЛО- ГЕКСЕН-1-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. С. Безбородов, В. А. Коновалов, В. И. Лапаник,  
 Ю. Л. Иташников

При взаимодействии хлорангидридов 4-алкил-1-циклогексен-1-карбоновых, 4-алкил-3-циклогексен-1-карбоновых кислот с 4-замещенными фенолами получены мезоморфные эфиры, характеризующиеся соответственно более высокими и более низкими температурами образования, более узким температурным интервалом существования нематической фазы, чем аналогичные производные транс-4-алкилциклогексан-1-карбоновых кислот.

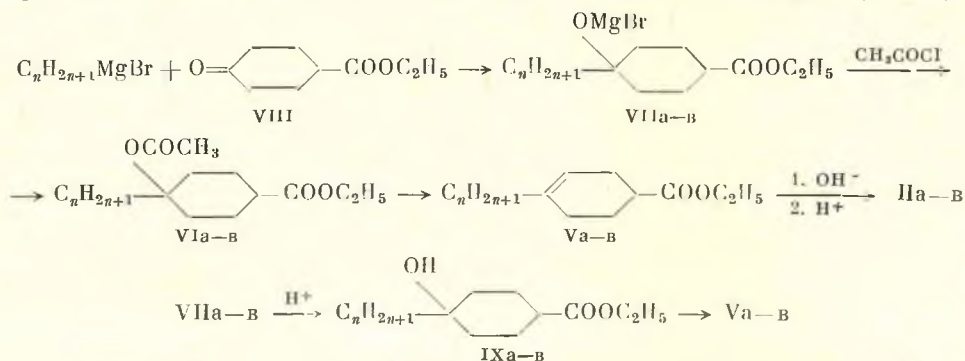
В продолжение исследований жидкокристаллических свойств 4-алкилциклогексен-1-карбоновых кислот, их производных [1] при взаимодействии хлорангидридов 4-алкил-1-циклогексен-1-карбоновых (Ia—г), 4-алкил-3-циклогексен-1-карбоновых кислот (IIa—в) с 4-замещенными фенолами в присутствии пиридина нами получены соответствующие эфиры (IIIa—с, IVa—н), изучены мезоморфные свойства и возможность использования их в качестве компонентов жидкокристаллических (ЖК) композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации.



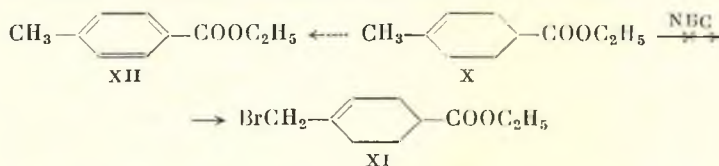
R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IIIa, в, г, IVa, в), OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IIIб, г, IVб, г), CN (IIIд, з, и, л, IVг, ж), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN (IIIж, и, к, м, IVд, з), COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IIIп, р, IVк, и), COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (IIIо, IVи, л), COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (IIIн, с, IVй, м); n = 3 (Ia, IIa, IIIз, б, д, ж, н, о, IVa, б, г, д, и, й), 4 (Iб, IIб, IIIв, з, и, и, IVв, ж, к, л, м), 5 (Iв, IIв, IIIг, й, к, р, с, IVз, и), 8 (Iг, IIIл, м).

4-Алкил-1-циклогексен-1-карбоновые кислоты (Ia—г) синтезировали или дегидробромированием 1-бром-1-алкилциклогексан-1-карбоновых кислот, полученных по Геллю—Фольгарду—Зелинскому из транс-4-алкилциклогексан-1-карбоновых кислот [2], или щелочным гидролизом N-(1-трихлорметил-4-алкил-1-циклогексил)морфолинов — продуктов взаимодействия N-(4-алкил-1-циклогексен-1-ил)морфолинов с трихлоруксусной кислотой [3].

4-Алкил-3-циклогексен-1-карбоновые кислоты (IIa—в) получали щелочным гидролизом продуктов пиролиза (Va—в) эфиров 4-алкил-4-ацетилксициклогексан-1-карбоновых кислот (VIa—з), синтезированных взаимодействием алкилмагниибромидов с этиловым эфиром 4-циклогексанон-1-карбоновой кислоты (VIII), и затем разложением магниевых производных (VIIa—в) хлористым ацетиллом. Следует отметить, что разложение магниевых производных (VIIa—в) разбавленной соляной кислотой, последующая дегидратация оксипроизводных (IXa—в) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, бисульфата калия, фосфорной, серной кислот приводят только к 3—5%-ному выходу непредельных эфиров (Va—в).



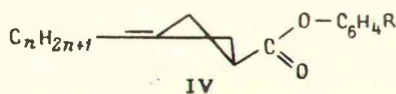
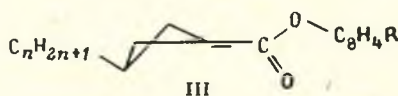
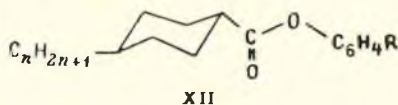
Синтез 4-алкил-3-циклогексен-1-карбоновых кислот (IIa—в) конденсацией 2-алкил-1,3-бутадиенов с акриловой кислотой, ее эфиром оказался менее эффективным, чем рассмотренный выше метод. 2-Алкил-1,3-бутадиены [4] труднодоступны, неустойчивы и образуют при взаимодействии с акриловой кислотой, ее эфиром значительное количество полимерных продуктов, снижающих выход и затрудняющих выделение аддуктов (IIa—в, Va—в). Попытка получения 4-замещенных-3-циклогексен-1-карбоновых кислот бромированием бромсукцинимидом по метильной группе этилового эфира 4-метил-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты (X) с последующей модификацией бромметилового фрагмента соединения (XI) не удалась. Алкильное бромирование эфира (X) идет только в кольцо с образованием неустойчивых продуктов, легко превращающихся в процессе реакции в этиловый эфир 4-толуиловой кислоты (XII).



Этиловый эфир 4-циклогексанон-1-карбоновой кислоты (VIII) получали из диэтилового эфира малоновой кислоты и этилового эфира акриловой кислоты согласно [5]. Взаимодействием этилового эфира 4-хлор-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты с концентрированной серной кислотой [6] синтезировать эфир (VIII) не удалось.

Состав и строение полученных соединений (Ia—г, IIa—в, IIIa—с, IVa—н) подтверждены результатами элементного анализа, данными ИК, ПМР спектров. Так, в спектрах ПМР кислот (Ia—г) наблюдается при 6.64 м. д. мультиплетный сигнал протона, расположенного при двойной связи циклогексенового кольца. Аналогичному протону эфиров (IVa—н) в спектрах ПМР соответствует сигнал при 5.18 м. д. Сигналы ароматических протонов эфиров (IIIa—с, IVa—н) проявляются в спектрах ПМР в области 6.47—8.13 м. д. В ИК спектрах эфиров (IIIa—с) и (IVa—н) интенсивные полосы 1735 и 1770 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям карбониллов сложноэфирных групп; полоса валентных колебаний нитрильной группы эфиров расположена при 2230 см<sup>-1</sup>.

Исследование жидкокристаллических свойств полученных соединений (IIIa—с, IVa—н) и сопоставление их с аналогичными параметрами ариловых эфиров транс-4-алкилциклогексан-1-карбоновых кислот (XII) (см. таблицу) показали, что появление в цикле двойной связи в положениях 1 или 3 по отношению к сложноефирному фрагменту, вызывающее сильное искажение стержнеобразной формы молекул, сопровождается не только значительным сокращением температурного интервала существования нематической фазы (до 50 °C), но и изменением температуры ее образования — увеличением у эфиров (IIIa—с), уменьшением у эфиров (IVa—н).



При изучении жидкокристаллических композиций, содержащих ариловые эфиры 4-алкил-1-циклогексан-1-карбоновых кислот, было установлено, что константы, выходы, данные элементного анализа ариловых эфиров (IIIa—с, IVa—н)

№ соединения	Выход, %	$n_D^{20}$	Температурный интервал существования жидкокристаллической фазы, т. пл. °C <sup>a</sup>	Найдено %		Формула	Вычислено %	
				С	Н		С	Н
IIIa	39	—	44 (41.5—72.5)	76.08	8.97	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	75.95	8.86
IIIб	42	—	36 (38—68)	76.12	9.14	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	76.36	9.09
IIIв	36	—	34—39 (38—68.5)	76.50	9.22	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	76.36	9.09
IIIг	47	—	45—51 (49—81)	76.91	9.18	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	76.74	9.30
IIIд	56	—	71 (54—69.5)	76.02	7.15	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	75.84	7.06
IIIж	62	—	109—224 (94—248)	80.13	6.81	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	80.00	6.67
IIIз	73	—	57 (55.8—67.9)	76.21	7.20	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	76.33	7.42
IIIи	67	—	113—223 (79.8—241.9)	80.05	6.93	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	80.22	6.96
IIIй	56	—	42—44 (47—79.2)	76.92	7.95	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	76.77	7.74
IIIк	64	—	104—218 (85—240)	80.61	7.48	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	80.43	7.24
IIIл	43	—	44.5—52	78.06	8.65	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub>	77.88	8.55
IIIм	52	—	87—185	81.11	8.16	C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>	80.96	7.95
IIIн	43	—	67—173	77.65	7.73	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	77.42	7.83
IIIо	49	—	69—170	77.05	7.49	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	77.14	7.62
IIIп	38	—	104—175	77.02	7.21	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	76.85	7.39
IIIр	37	—	99—181	77.27	7.83	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	77.14	7.62
IIIс	47	—	67—177	78.13	8.47	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	77.92	8.23
IVa	43	—	8 (41.5—72.5)	75.81	8.72	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	75.95	8.86
IVб	38	—	5 (38—68)	76.25	9.12	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	76.36	9.09
IVв	63	—	20 (38—68.5)	76.41	9.31	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	76.36	9.09
IVг	62	1.5238	(54—69.5)	76.01	7.21	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	75.84	7.06
IVд	20	—	63—172 (94—248)	79.83	6.82	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	80.00	6.67
IVж	47	1.5196	(55.8—67.9)	76.12	7.27	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	76.33	7.42
IVз	34	—	64—165 (85—240)	80.43	7.03	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	80.43	7.24
IVи	63	—	61—144	77.24	7.77	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	77.14	7.62
IVй	56	—	39—163	77.52	7.98	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	77.42	7.83
IVк	32	—	48—146	76.73	7.30	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	76.85	7.39
IVл	36	—	45—146	77.31	8.04	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	77.42	7.83
IVм	43	—	41—140	77.75	8.20	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	77.68	8.04
IVн	27	—	70—142	76.96	7.51	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	77.14	7.62

Примечание. <sup>a</sup> В скобках приведены температурные интервалы существования нематических фаз соответствующих производных транс-4-алкилциклогексан-1-карбоновых кислот [7-9].

повлено, что на основе этих соединений могут быть получены жидкокристаллические смеси с удовлетворительными электрооптическими параметрами.

Например, смесь, состоящая из 65 % 4-пентил-4-цианодифенила и 35 % 4-цианодифенилового эфира 4-пентил-1-циклогексен-1-карбоновой кислоты, характеризуется при 20 °С пороговым напряжением и напряжением насыщения, равными 1.58 и 2.54 В. Однако отсутствие жидкокристаллических свойств или узкий температурный интервал существования нематической фазы у эфиров (IIIа—д, з, й, л), довольно высокая температура образования жидкокристаллической фазы у эфиров (IIIж, и, к, м, н—с) ограничивают применение этих соединений в электрооптических устройствах отображения информации.

При изучении жидкокристаллических композиций, содержащих арilloвые эфиры 4-алкил-3-циклогексен-1-карбоновых кислот, найдено, что эфиры (IVд, з, и—н) перспективны в качестве компонентов жидкокристаллических смесей, поскольку позволяют получать композиции с удовлетворительными электрооптическими параметрами (например, смесь, состоящая из 65 % 4-пентил-4-цианодифенила и 35 % 4-цианодифенилового эфира 4-пентил-3-циклогексен-1-карбоновой кислоты, характеризуется при 20 °С соответственно пороговым напряжением и напряжением насыщения, равными 1.46 и 2.46 В) и обеспечивают создание смесей с низкими температурами образования жидкокристаллических фаз при довольно широком температурном интервале их существования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры 0.1 М. растворов веществ в  $\text{CCl}_4$  записывали на спектрофотометре Spеcord 75-IR. Спектры ПМР растворов веществ 10%-ной концентрации в  $\text{CCl}_4$  (внутренний стандарт — ГМДС) получали на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц). Температуры фазовых переходов определяли с помощью термометра или термомары медь—константан, помещенной в тонкий слой вещества, фазовые переходы которого визуально наблюдали при помощи поляризационного микроскопа МП-3.

Измерение электрооптических параметров смесей проводили при комнатной температуре в твистованных ячейках с толщиной зазора 10 мкм при переменном поле с частотой следования 65 Гц (проводящее покрытие — окись олова, ориентирующее покрытие — полиамидная смола).

4-Алкил-1-циклогексен-1-карбоновые были получены согласно [2, 3] и имели следующие параметры: 4-пропил-1-циклогексен-1-карбоновая кислота (Iа), т. пл. 105 °С. Найдено %: С 71.28; Н 9.76.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 71.43; Н 9.52. 4-Бутил-1-циклогексен-1-карбоновая кислота (Iб), температурная область существования нематической фазы 82—117 °С. Найдено %: С 72.74; Н 10.03.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 72.53; Н 9.89. 4-Пентил-1-циклогексен-1-карбоновая кислота (Iв), температурная область существования нематической фазы 73—119 °С. Найдено %: С 73.52; Н 10.07.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 73.47; Н 10.20. 4-Октил-1-циклогексен-1-карбоновая кислота (Iг), температурная область существования нематической фазы 58—103 °С. Найдено %: С 75.84; Н 11.07.  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 75.63; Н 10.92.

4-Пропил-3-циклогексен-1-карбоновая кислота (IIа). К раствору реактива Гриньяра из 0.2 моля бромистого пропила и 0.2 моля магния в 300 мл безводного диэтилового эфира при интенсивном перемешивании приливали 0.18 моля этилового эфира 4-циклогексанон-1-карбоновой кислоты в 100 мл диэтилового эфира и затем после перемешивания в течение 1.5—2 ч добавляли 0.2 моля хлористого ацетила. Реакционную смесь оставили на ночь, обрабатывали разбавленной соляной кислотой. Органический слой промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, нагревали до 350 °С и собирали продукты пиролиза, пере-

гоняющиеся до 200 °С при давлении 100 мм рт. ст. Полученный дистиллят кипятили в спиртовом растворе щелочи в течение 5—6 ч, разбавляли водой, подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выделившееся маслообразное вещество экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из гексана. Выход 20 %, т. пл. 59—60 °С. Найдено %: С 71.64; Н 9.46.  $C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 71.43; Н 9.52. Аналогичным образом были получены кислоты (IIб, в), которые без тщательной очистки использовали в дальнейших синтезах.

4-Бутоксифениловый эфир 4-пропил-3-циклоксен-1-карбоновой кислоты (IVa). Смесь 0.05 моля хлорангирида 4-пропил-3-циклоксен-1-карбоновой кислоты, 0.06 моля 4-бутоксифенола, 0.01 моля пиридина в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали 6 ч, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 62 %, т. пл. 8 °С. Найдено %: С 75.81; Н 8.72.  $C_{20}H_{28}O_3$ . Вычислено %: С 75.95; Н 8.86. Аналогично были получены и другие эфиры (IIIа—с, IVа—н), температуры фазовых переходов и данные элементного анализа которых представлены в таблице.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Пат. 2847639, ФРГ. — С. А., 1979, vol. 91, 107793f.
- [2] Вейганд—Хильгетег. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969, с. 163.
- [3] Alt G. H., Speziale A. J. — J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 1340—1341.
- [4] Marvel C. S., Myers R. L., Saunders J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 1694—1699.
- [5] Black R. M. — Synthesis, 1981, p. 829—830.
- [6] Тумов Ю. А., Кузнецов А. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, с. 1810—1819.
- [7] Gray G. W., McDonnell D. G. — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, vol. 53, p. 147—166.
- [8] Deutscher H.-J., Laaser B., Dolling W., Schubert H. — J. pr. Chem., 1978, Bd 320, S. 191—205.
- [9] Deutscher H.-J., Kuschel F., König S., Kresse H., Pfeifer D., Wiegeleben A., Wulf J., Demus D. — Z. Chem., 1977, Bd 17, S. 64—65.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
имени А. Н. Севченко  
Минск

Поступило 28 XI 1986

УДК 547.539.1+547.622+532.783

Журнал органической химии,  
том XXIV, вып. 3 (1988)

## ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТОР

### XI.\* ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА МЕЗОМОРФИЗМ 4'-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ПЕРФТОРАЛКИЛДИФЕНИЛОВ

С. В. Шеляженко, М. И. Дронкина, Ю. А. Фиалков,  
Л. М. Ягульский

Синтезированы 4-перфторгексилдифенилы, содержащие в положении 4' заместители различной электронной природы. Указанные соединения проявляют жидкокристаллические свойства только при значительном различии электронных эффектов концевых групп.

Замена атомов водорода фтором в концевых группах жидких кристаллов приводит к кардинальному изменению электронной природы заместителей — из электронодонорных они становятся электроноакцептор-

\* Сообщение X см. [1].