



411900

RAN 4090/46-000

COTC/HOB

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BASES SCHIFF LIQUIDO CRISTALINAS", a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A., residente en BASILEA (Suiza)

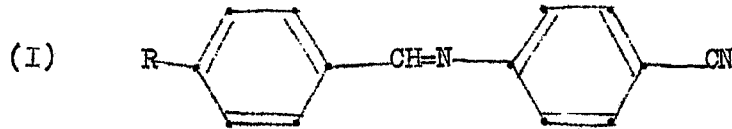
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a bases Schiff líquido cristalinas. Más concretamente, el invento se refiere a bases Schiff, a un procedimiento para su preparación, a mezclas nemáticas para fines electro-ópticos que las contienen y a un procedimiento para la producción de mezclas nemáticas. El invento se refiere, asimismo, a dieléctricos útiles para fines electro-ópticos y a un procedimiento para su obtención.

Las bases Schiff que proporciona el presente invento son compuestos de la fórmula general

411900



en la que

5. R representa el grupo etílico, n-propílico, n-butílico, n-pentílico, iso-hexílico, n-hexílico n-heptílico o n-octílico.

10. Los compuestos de la fórmula I poseen, en la forma líquido cristalina, una anisotropía positiva de las constantes dieléctricas ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ donde ϵ_{\parallel} significa la constante dieléctrica a lo largo del eje longitudinal de la molécula y ϵ_{\perp} significa la constante dieléctrica vertical a dicho eje.

15. En un campo eléctrico, los cristales líquidos nemáticos conformes a este invento se orientan por sí mismos (a causa de que $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$) con el sentido de su constante mayor dieléctrica (es decir, con su eje longitudinal) paralelo a la dirección del campo. Este efecto se utiliza, entre otros, en la acción alternativa entre las moléculas incluídas y las moléculas líquido cristalinas (guest-host interaction) descrita por J.H.Heimeyer y L.A. Zenoni [Applied Physics Letters 13, 91 (1968)]. Otro empleo interesante de la orientación dieléctrica del campo se halla en la célula giratoria descubierta por M. Schadt y W. Helfrich [Applied Physics Letters 18, 127 (1971)].

20.

25.

Esta célula giratoria electro-óptica es fundamentalmente un condensador con electrodos transparentes, cuyo dieléctrico está formado, esencialmente, por una sustancia nemática con $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$. Los ejes longitudinales de



los cristales líquidos están dispuestos, en el estado sin campo, en forma helicoidal entre las placas del condensador y la estructura helicoidal está determinada por la orientación preestablecida de la pared de las moléculas.

5. Después de aplicar una tensión eléctrica a las placas del condensador, las moléculas se disponen con sus ejes longitudinales en el sentido del campo (es decir, perpendicularmente a la superficie de las placas), con lo cual la luz polarizada lineal ya no gira en el dieléctrico (el cristal líquido es monoaxil perpendicular a la superficie de las placas). Este efecto es reversible y puede emplearse para gobernar eléctricamente la transparencia óptica del condensador.
- 10.

- En las "células giratorias de luz" de este tipo resulta deseable utilizar compuertas que tengan punto de fusión bajo y escasa viscosidad. Los compuestos empleados hasta ahora para este fin tienen el inconveniente de que no manifiestan propiedades nemáticas a temperaturas relativamente altas, de modo que los aparatos electroópticos provistos de estos cristales líquidos deben ser caldeados, y en ocasiones termostatizados. Por otra parte, los compuestos conocidos tienen gran viscosidad, lo que, por ejemplo en el caso de los aparatos electroópticos acarrea los considerables inconvenientes de que su funcionamiento exige tensiones relativamente grandes y tiempos de respuesta prolongados.
- 15.
- 20.
- 25.

Ahora se ha comprobado, sorprendentemente, según el presente invento, que los compuestos de la fórmula I no sólo presentan la necesaria gran anisotropía positiva de



las constantes dieléctricas, sino que individualmente o en forma de sus mezclas entre sí o con otras sustancias nemáticas o no nemáticas son líquido cristalino y muestran escasa viscosidad a temperaturas relativamente bajas.

5. En consecuencia es posible su empleo con tensión mas baja y el tiempo de respuesta es más breve. Otra ventaja de los compuestos de la fórmula I radica en que pueden formar fases nemáticas superenfriadas, lo cual conduce a una gran estabilidad en la zona nemática. Esto es muy importante desde el punto de vista práctico.
- 10.

De preferencia los compuestos de la fórmula I se emplean en forma de sus sales entre sí o con otras sustancias nemáticas o no nemáticas.

15. Se prefieren, especialmente, las mezclas cuya composición corresponde a la de un eutéctico.

Muy especialmente preferidas son las mezclas de p-[(p-n-hexilbenciliden)-amino]-benzonitrilo con p-[(p-n-butilbenciliden)-amino]-benzonitrilo en una relación molar de 2:1 a 1:2,

20. p-[(p-n-propilbenciliden)-amino]-benzonitrilo con p-[(p-n-hexilbenciliden)-amino]-benzonitrilo en relación molar de 1:2,

p-[(p-n-heptilbenciliden)-amino]-benzonitrilo con p-[(p-n-butilbenciliden)-amino]-benzonitrilo

25. en la relación molar de 2:1,

p-[(p-n-octilbenciliden)-amino]-benzonitrilo con p-[(p-n-pentilbenciliden)-amino]-benzonitrilo

en la relación molar de 2:1 y

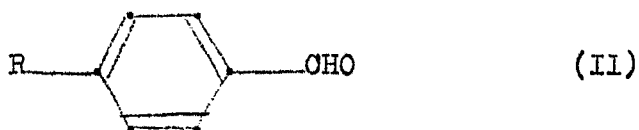
p-[(p-n-butoxibenciliden)-amino]-benzonitrilo con



p-[(p-n-butoxibenciliden)-amino]-benzonitrilo con p-[(p-n-hexilbenciliden)-amino]-benzonitrilo en la relación molar de 1:2.

5. Los compuestos de la fórmula general I pueden prepararse según el procedimiento de este invento

a) haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



10. en la que

R tiene el mismo significado que se le ha atribuído antes,

con p-aminobenzonitrilo

o bien

15. b) deshidrogenando un compuesto de la fórmula general



en la que

20. R tiene el mismo significado que se le ha atribuído antes.

En la modalidad de realización a) del procedimiento de este invento se hace reaccionar un aldehído p-alquilbenzoico de la fórmula II con p-aminobenzonitrilo.

25. Esta reacción se efectúa convenientemente en un disolvente orgánico inerte; por ejemplo, un alcohol (como metanol, etanol, o isopropanol), un hidrocarburo (como benceno, tolueno o xileno) o un hidrocarburo clorado (como cloroformo)



- mo, cloruro de metileno o cloruro de etileno). La temperatura para la reacción se halla entre 0° y 160°C aproximadamente, y de preferencia entre 20° y 130°C. La reacción se realiza con ventaja a la presión normal. Cuando
5. la reacción se lleva a cabo en un disolvente no miscible con el agua, es ventajoso separar por medio de un separador de agua el agua formada. La reacción se acelera por adición de una cantidad catalítica (hasta el 5% del peso del aldehído) de un ácido fuerte, inorgánico (como el ácido sulfúrico o el clorhídrico) o bien un ácido fuerte,
10. orgánico (como el ácido metansulfónico, el ácido p-toluen-sulfónico, el ácido bencensulfónico, etc.).

- En la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento los compuestos de la fórmula I se
15. preparan por deshidrogenación de compuestos respectivos de la fórmula III. Para la deshidrogenación puede utilizarse cualquier agente de deshidrogenación de por sí conocido para deshidrogenaciones análogas, como, por ejemplo, el hipoclorito, el permanganato potásico, el dióxido de selenio,
20. el cloruro férrico, el ácido crómico y el óxido argéntico. Se prefiere particularmente el dióxido de manganeso en un hidrocarburo clorado (como el cloroformo, el cloruro de metileno o el cloruro de etileno) o en un hidrocarburo (como el benceno, el tolueno o el xileno). Según un
25. aspecto preferido, primeramente se calienta bajo reflujo en benceno, durante 5 horas, dióxido de manganeso (8 moles por mol del compuesto de la fórmula III) (se separa por medio de un separador del agua resultante, luego se añade el compuesto de la fórmula III y se calienta en re-



flujo la mezcla durante 10 horas más (se vuelve a separar el agua formada). La reacción se realiza con ventaja a la presión normal.

Las propiedades físicas de los compuestos de la fórmula I se ilustran en la tabla siguiente;

TABLA

R	Punto de fusión °C	Punto de clarificación °C
A etilo	76.2-77.0	63.0-59.7 ⁺
B n-propilo	64.8-65.5	77.6
C n-butilo	38.1-38.7	62.6
D n-pentilo	45.6-46.4	75.0
E n-hexilo	32.2-33.0	64.5
F i-hexilo	37.7-38.5	45.3
G n-heptilo	32.7-33.0	72.3
H n-octilo	32.5-32.8	68.8 ⁺⁺

⁺ monotropo ⁺⁺ esméotico hasta 54,4°

De preferencia los compuestos de la fórm. I se utilizan en forma de sus mezclas éntre sí, y se prefieren especialmente las mezclas que corresponden a un eutéctico.

En la tabla que sigue se compendian algunas mezclas que pueden servir de ejemplo;

TABLA

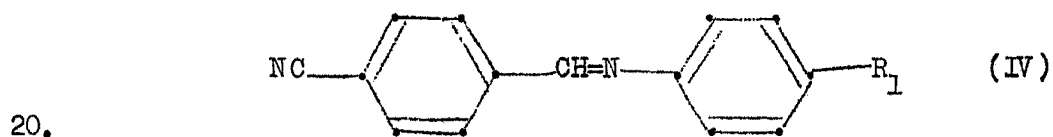
Mezcla (en moles %)	Punto de fusión °C	Punto de clarificación °C
33% A + 67% E	< 10	54.4
33% B + 67% E	< 10	62.7
33% C + 67% E	< 10	56.8



TABLA (Continuación)

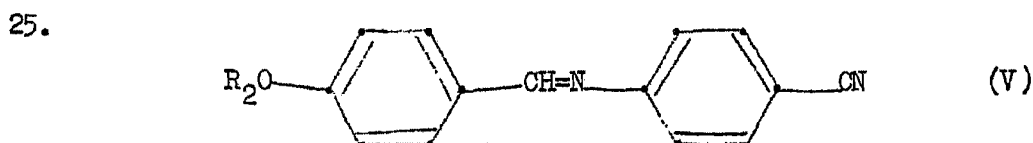
	Mezcla (en moles %)	Punto de fusión °C	Punto de clarificación °C
5.	33% D + 67% E	7	61.7
	33% G + 67% E	10	63.7
	33% H + 67% E	2	62.9
	33% B + 67% G	16	70.8
	33% C + 67% G	< 10	67.5
	33% D + 67% G	12	71.6
10.	33% B + 67% H	< 10	65.1
	33% C + 67% H	< 10	64.5
	33% D + 67% H	< 10	68.4
	33% E + 67% C	< 10	59.6

15. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse también en forma de sus mezclas con otras substancias nemáticas o no nemáticas conocidas, como por ejemplo, con los compuestos de la fórmula general



en la que

R_1 representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 4 a 7 átomos de carbono, o con compuestos de la fórmula general



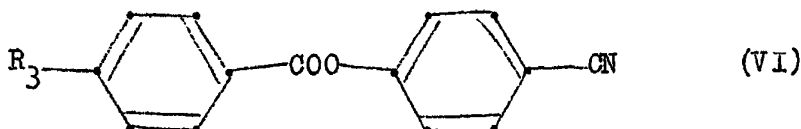


en la que

R_2 representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 4 a 7 átomos de carbono o un grupo alcanóilico de cadena lineal

5. que contiene de 2 a 6 átomos de carbono,

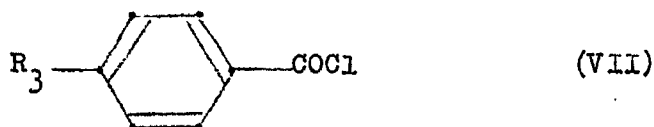
o con los compuestos de la fórmula general



10. en la que

R_3 representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 4 a 8 átomos de carbono o un grupo alcoxílico de cadena lineal que contiene de 5 a 8 átomos de carbono.

15. Los compuestos de la fórmula VI son nuevos y pueden prepararse, por ejemplo, mediante la esterificación de un compuesto de la fórmula general



20.

en la que

R_3 tiene el significado que se le ha atribuido antes,

con p-hidroxibenzonitrilo, de forma convencional.

25. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento del presente invento.

EJEMPLO 1

Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico, se gasea con nitrógeno y se calienta en reflujo (tempera-



- tura del baño 120°C) durante una hora una mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 6,7 g (0,05 moles) de aldehído p-etilbenzoico en 100 cc de benceno. El agua que se forma se separa con un separador de agua. Durante
5. una hora todavía se hace volver al recipiente de reacción el benceno condensado en el condensador de reflujo, pasándolo por una capa de 50 g de óxido de aluminio (grado de actividad = I). Después del enfriamiento se añaden 2 g de carbonato potásico sólido, se filtra la mezcla y se des-
10. carga del filtrado, en vacío y a 50°C de temperatura del baño, el disolvente. Quedan 11,5 g de un aceite amarillo, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol hasta punto de fusión constante y desaparición de
15. los productos secundarios en el cromatograma de gases. El p-[p-etil-benciliden)amino]benzonitrilo puro funde a 76,2-77,0°C y es líquido cristalino al enfriarlo a 63,0-59,7°C. UV (etanol): $E_{277} = 25800$ (inflexión en 316 milimicras).
20. La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.

EJEMPLO 2

- Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como se describe en el ejemplo 1 una
25. mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 7,4 g (0,05 moles) de aldehído p-n-propilbenzoico en 100 cc de benceno. Después de la evaporación quedan 12,5 g de un aceite amarillo que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizacio-



nes en isopropanol como se describe en el ejemplo 1. El p-[p-n-propil-benciliden)-amino]benzonitrilo puro tiene un punto de fusión de 64,8-65,5°C y un punto de clarificación de 77,6°C. UV (etanol): $\epsilon_{280} = 24300$ (inflexión en 310 milimicras).

5.

La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.

EJEMPLO 3

10. Se trata con 300 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de 11,8 g (0,1 mol) de p-aminobenzonitrilo y 16,2 g (0,1 mol) de aldehído p-n-butilbenzoico en 200 cc de benceno. Después de agregar 3 g de carbonato potásico sólido se filtra la mezcla y se evapora. Se obtienen 27,0 g de aceite amarillo, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol, como se describe en el ejemplo 1. El p-[p-n-butilbenciliden)-amino]-benzonitrilo puro tiene un punto de fusión de 38,1-38,7°C y un punto de clarificación de 62,6°C. UV (etanol): $\epsilon_{280} = 24900$ (inflexión en 314 milimicras).
- 15.
- 20.

La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.

25.

EJEMPLO 4

Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 8,8 g (0,05



moles) de aldehído p-n-pentilbenzoico en 100 cc de bence-
no. Después de la evaporación quedan 13,9 g de un aceite
amarillo que cristaliza con el enfriamiento. La purifica-
ción se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones
5. como se describe en el ejemplo 1. El p-[p-n-pentilben-
ciliden)amino]benzonitrilo puro tiene un punto de fusión
de 45,6-46,4°C y un punto de clarificación de 75,0°C. UV
(etanol): $\epsilon_{279} = 24400$ (inflexión en 314 milimicras).

La resonancia magnética nuclear, el espectro de
10. la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confir-
man la estructura.

EJEMPLO 5

Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico
y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de
15. 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 9,5 g (0,05
mol) de aldehído p-n-hexilbenzoico en 100 cc de benceno.
Después de la evaporación quedan 14,4 g de un aceite par-
dusco, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación
se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en iso-
20. propanol como se describe en el ejemplo 1. El p-[p-n-
hexilbenciliden)amino]benzonitrilo puro tiene un punto de
fusión de 32,2-33,0°C y un punto de clarificación de 64,5°C.
UV (etanol): $\epsilon_{281} = 23500$ (inflexión en 310 milimicras).

La resonancia magnética nuclear, el espectro de
25. la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman
la estructura.

El producto de partida se prepara como sigue:

El aldehído p-n-hexilbenzoico se prepara de
acuerdo con el método de A. Rieche y col., Chem. Ber. 93,

411900



88 (1960):

- En una mezcla enfriada de 42,5 g de n-hexil-benceno (0,274 moles), 146 cc de cloruro de metileno y 48 cc de tetracloruro de titanio (0,437 moles) se instilan, bajo gaseado de nitrógeno, a 0-5°C, agitando y en el curso de 20 minutos, 25,1 g de éter diclorometílico (0,218 moles). Se agita la mezcla durante 15 minutos a 0-5°C y luego durante 15 minutos más a 20°C. Se vierte la solución reaccional, de color pardo oscuro, con 600 g de hielo, se extrae con éter, se lava la fase orgánica con agua, con solución de bicarbonato sódico y otra vez con agua, se seca con sulfato sódico y se expulsa el disolvente en vacío. Se obtienen así 48,7 g de un aceite pardusco, que según el cromatograma de gases está constituido por el 41%, a lo sumo, de n-hexil-benceno, por el 12%, a lo sumo, de aldehído o-hexilbenzoico y por el 47%, a lo sumo, de aldehído p-n-hexilbenzoico. La mezcla se separa por destilación en una columna eficaz. El aldehído p-n-hexilbenzoico puro hierve a 113-115°C/2,7 mm.

20.

EJEMPLO 6

- Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 9,5 g (0,05 moles) de aldehído p-isohexilbenzoico en 100 cc de benceno. Después de la evaporación quedan 14,2 g de un aceite amarillo, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol como se describe en el ejemplo 1. El p-[(p-isohexilbenziliden)amino]benzonitrilo puro tiene un punto de fusión

25.



37,7-38,5°C y un punto de clarificación de 45,3°C. UV
(etanol): $\epsilon_{280} = 23900$ (inflexión en 380 milimicras):

La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.

5.

El material de partida puede prepararse como sigue:

- En una mezcla enfriada de 110,3 g de isohexilbenceno (0,68 moles), 380 cc de cloruro de metileno y 124,5 cc de tetracloruro de titanio (1,13 moles) se instilan, bajo gaseado de nitrógeno, a 0-5°C y en el curso de 20 minutos, 65,0 g de éter diclorometílico (0,565 moles). Se agita la mezcla durante 15 minutos a 0-5°C y luego durante 15 minutos más a 20°C. Se vierte la solución de color pardo oscuro, en 1555 g de hielo y se extrae con éter.
- Después de secar y evaporar el disolvente quedan 121,3 g de un aceite pardusco, que se prepurifica mediante destilación normal en vacío. La fracción que destila a 143°C/13 mm (25,7 g) está constituida por isohexilbenceno, mientras que la fracción que destila a 143-146°C/13 mm (65,0 g) está constituida, según la cromatografía de gases, por el 20% a lo sumo, de aldehído o-isohexilbenzoico y el 78%, a lo sumo, de aldehído p-isohexilbenzoico. Esta mezcla se separa por destilación en una columna eficaz. El aldehído p-isohexilbenzoico puro hierve a 141-145°C/14 mm.

15.

20.

25.

EJEMPLO 7

Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 10,2 g (0,05



- moles) de aldehído p-n-heptilbenzoico en 100 cc de benceno. Después de la evaporación quedan 15,4 g de un aceite amarillo, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol, como se describe en el ejemplo 1. El p-[p-n-heptilbenciliden)amino]benzonitrilo puro tiene un punto de fusión de 32,7-33,0°C y un punto de clarificación de 72,3°C UV (etanol): $\epsilon_{281} = 24100$ (inflexión en 310 milimicras).
- 5.
10. La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.
- El material de partida puede prepararse como sigue:
15. En una mezcla enfriada de 97,3 g de n-heptilbenzeno (0,548 moles), 310 cc de cloruro de metileno y 102 cc de tetracloruro de titanio (0,924 moles) se instilan, bajo gaseado de nitrógeno, a 0-5°C y en el curso de 20 minutos, 53,3 g de éter diclorometílico (0,463 moles). Se agita la mezcla durante 15 minutos a 0-5°C y durante 15 minutos más a 20°C. Se vierte la solución reaccional, de color pardo oscuro, en 1270 g de hielo y se extrae con éter. Después de secar y de evaporar el disolvente, quedan 106,1 g de un aceite pardo que se purifica mediante destilación normal en vacío. La fracción que destila hasta 165°C/17 mm (23,2 g) está constituida por n-heptilbenzeno, mientras que la fracción que destila a 166-168°C/17 mm (55,7 g) está constituida, según la cromatografía de gases, por 20%, a lo sumo, de aldehído o-heptilbenzoico y
- 20.
- 25.

411900



77%, a lo sumo, de aldehido p-n-heptilbenzoico. Esta mezcla se separa por destilación en una columna eficaz. El aldehido p-n-heptilbenzoico puro hierve a 166-168°C/12 mm.

EJEMPLO 8

5. Se trata con 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se hace reaccionar como en el ejemplo 1 una mezcla de 5,9 g (0,05 moles) de p-aminobenzonitrilo y 10,9 g (0,05 moles) de aldehido p-n-octilbenzoico en 100 cc de benceno. Después de la evaporación quedan 16,5 g de un aceite amarillo que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol, como se describe en el ejemplo 1. El p-[(p-n-octilbenciliden)amino]benzonitrilo puro tiene un punto de fusión de 32,5-32,8°C y un punto de clarificación de 68,8°C. Hasta 54,4°C el compuesto es esmético.
10. UV (etanol): $\epsilon_{280} = 24200$ (inflexión en 312 milumicras).
15. La resonancia magnética nuclear, el espectro de la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura.
20. El material de partida puede prepararse como sigue:
25. En una mezcla enfriada de 86,8 g de n-octilbenzeno (0,456 moles), 255 cc de cloruro de metileno y 82,6 cc de tetracloruro de titanio (0,748 moles) se instilan, bajo gaseado de nitrógeno, a 0-5°C y en el curso de 20 minutos, 43,2 g de éter diclorometílico (0,375 moles). Se agita la mezcla durante 15 minutos a 0-5°C y durante 15 minutos más a 20°C. Se vierte la solución, de color pardo oscuro, en 1030 g de hielo y se extrae con éter. Después



- de secar y de evaporar el disolvente quedan 96,8 g de un aceite pardo, que se prepurifica mediante destilación normal en vacío. La fracción que destila hasta 160°C con 14 mm (22,9 g) está constituida por n-octilbenceno, mientras que la fracción que destila a 161-180°C/14 mm (52,8 g) está constituida, según la cromatografía de gases, por el 18%, a lo sumo, de aldehído o-n-octilbenzoico y el 76%, a lo sumo, de aldehído p-n-octilbenzoico. Luego esta mezcla se separa por destilación con una columna eficaz. El aldehído p-n-octilbenzoico puro hierve a 170-173°C/13 mm.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 9

- Se hierven en reflujo bajo corriente de nitrógeno y durante 5 horas 34,7 g de dióxido de manganeso (0,40 moles) [preparado según J. Org. Chem. 29, 1540 (1964)] junto con 500 cc de benceno y el agua formada se excluye con un separador de agua. Se añaden luego 11,80 g de p-[(p-etilbencil)amino]benzonitrilo (0,05 moles) [preparado por ejemplo, mediante reacción de 4-fluorobenzonitrilo con p-etil-bencilamina según J. Org. Chem. 31 2319 (1966), se hierve la mezcla en reflujo durante 10 horas más y se separa el agua como se ha descrito antes. Después del enfriamiento se filtra la mezcla con Celite, se vuelve a lavar con benceno y se descarga en vacío (50 °C de temperatura del baño) el disolvente. Se obtienen 10,5 g de un aceite amarillo, que cristaliza con el enfriamiento. La purificación se lleva a cabo mediante varias recristalizaciones en isopropanol, como se describe en el ejemplo 1. Se obtiene así p-[(p-etil-benciliden)amino]benzonitrilo puro, idéntico en todos los aspectos
- 15.
- 20.
- 25.



al producto preparado según el ejemplo 1.

EJEMPLO A

- Se disuelven en 40 cc de piridina absoluta 3,1 g (26 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo. Luego se insti-
5. lan, a la temperatura ambiente, 6 g (28,5 milimoles) de cloruro de ácido p-n-pentilbenzoico en 20 cc de benceno y, a continuación se agita la mezcla durante la noche. La mezcla, después de calentarla durante un corto período de tiempo, se trata como se describe en el ejemplo 1 para
10. obtener 7,5 g de éster bruto. Este se cromatografía en gel de sílice utilizando tolueno/acetona (19:1). De la fracción uniforme se obtienen, después de recristalización en hexano 2,6 g de éster p-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico que tiene un punto de fusión de 60,5°C y un
15. punto de clarificación monotrópica de 56,5°C.

El material de partida de haluro de ácido puede prepararse como sigue:

- Se disuelven en 100 cc de cloruro de tionilo 15 g de ácido p-n-pentilbenzoico y se hierve bajo reflujo du-
20. rante una hora. Luego se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso y se destila en cloruro de ácido en alto vacío. Este tiene un punto de ebullición de 104°C/2 mm.

REIVINDICACIONES

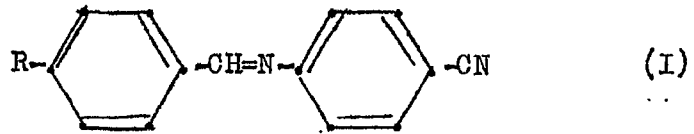
25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza núms. 2585/72 del 23.2.72.

1. Procedimiento para la preparación de bases

[Handwritten mark]



de Schiff líquido cristalinas, de la fórmula general

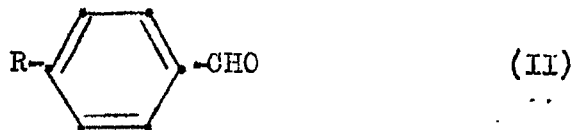


5. en la que

R representa el grupo etílico, n-propílico, n-butílico, n-pentílico, n-hexílico, isohexílico, n-heptílico o n-octílico,

cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto

10. de la fórmula general

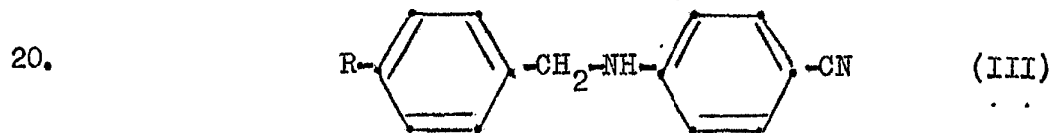


en la que

15. R tiene el significado indicado antes,

con p-aminobenzonitrilo,

y en una variante del mismo, deshidrogenar un compuesto de la fórmula general



en la que

R tiene el significado indicado antes.

25. 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la

411900

- 20 -

411900



preparación de p-[(p-etilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-etilbenzoico con p-aminobenzonitrilo.

5. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-n-propil-benciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-n-propilbenzoico con p-amino-benzonitrilo.

10. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-n-butilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-n-butilbenzoico con p-amino benzonitrilo.

15. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-n-pentilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-n-pentilbenzoico con p-amino-benzonitrilo.

20. 6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-n-hexilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-n-hexilbenzoico con p-amino-benzonitrilo.

25. 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-isohexilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehído p-isohexilbenzoico con p-aminobenzonitrilo.

8. Procedimiento, de conformidad con la reivin-



dicación 1, caracterizada en que particularmente para la preparación de p-[(p-heptilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehido p-n-heptilbenzoico con p-aminobenzonitrilo.

5. 9. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-n-octil-benciliden)amino]benzonitrilo, se hace reaccionar aldehido p-n-octilbenzoico con p-aminobenzonitrilo.
10. 10. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente para la preparación de p-[(p-etilbenciliden)amino]benzonitrilo, se hidrogena p-[(p-etilbencil)amino]benzonitrilo.
15. 11. Procedimiento para la preparación de bases de Schiff líquido-cristalinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 Febrero 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO