



RAN 6220/2-000

411901

F. E. 29-10-75

Int. Cl.: C07E // G 02 B

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

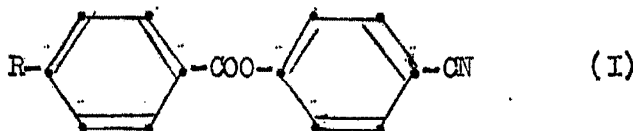
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES LIQUIDOS
CRISTALINOS" a favor de la firma suiza F. HOFFMANN-LA ROCHE
& CIE., S.A. residente en BASILEA(Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a ésteres líquidos cristalinos. Mas concretamente el invento se refiere a ésteres líquido cristalinos, a un procedimiento para su preparacion, a mezclas nemáticas para fines electro-ópticos que contienen dichos ésteres y a un procedimiento para la producción de mezclas nemáticas. Asimismo, el invento se refiere a dieléctricos para fines electro-ópticos y a su producción.

Los ésteres líquido cristalinos del presente
10. invento son compuestos de la fórmula general



en la que

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

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

15. En un campo eléctrico se orientan por sí mismos los cristales líquidos nemáticos según la invención (a causa de que $\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$) con la dirección de su constante dieléctrica mayor, (es decir con su eje longitudinal) paralelo a la dirección del campo. Este efecto se utiliza entre otros en la acción recíproca entre moléculas incluidas y las moléculas líquido cristalinas (interacción de Guest-Host) descrita por J.H. Heilmeyer y L.A. Zanoni [Applied Physics Letters 13, 91 (1968)]. Otra aplicación interesante de la orientación dieléctrica de campo se presenta en la célula giratoria descubierta por M. Schadt y W. Helfrich [Applied Physics Letters 18, 127 (1971)].

Esta célula giratoria electro-óptica es esencial-

411901



mente un condensador con electrodos transparentes, cuyo dieléctrico se forma de una sustancia nemática con $\epsilon \parallel \epsilon_1$. Los ejes longitudinales de las moléculas del cristal líquido están dispuestos en estado exento

5. de campo en forma de hélice entre las placas del condensador, con lo que la estructura en forma de hélice está determinada por la orientación de pared precalculada de las moléculas. Después de la aplicación de un potencial eléctrico a las placas del condensador se ajustan las moléculas con sus ejes longitudinales en dirección del campo (es decir vertical a la superficie de las placas), con lo que ya no gira más la luz polarizada lineal en el dieléctrico (el cristal líquido es uniaxial vertical a la superficie de las placas). Este efecto es reversible y puede utilizarse por ello para dirigir eléctricamente la transparencia óptica del condensador.

10. En tales células giratorias es deseable utilizar compuestos, que posean un punto de fusión bajo y escasa viscosidad. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los compuestos según la invención de la fórmula general I anterior poseen propiedades líquido cristalinas que corresponden a estos requisitos. Muestran no sólo la gran anisotropía positiva requerida de las constantes dieléctricas sino que individualmente o
15. en forma de sus mezclas entre sí o con otras sustancias nemáticas o no nemáticas, son líquido cristalinos y muestran escasa viscosidad a temperatura relativamente baja. El servicio de los dispositivos electro-ópticos es por consiguiente posible con tensión baja y la reactividad es
- 20.
- 25.

411901

más breve. Una ventaja de los compuestos de la fórmula I frente a los compuestos utilizados hasta ahora para este objeto es su estabilidad mucho mayor, que posibilita una manipulación mucho mejor de las sustancias. Otra

5. ventaja de los compuestos de la fórmula I reside en que forman fases nemáticas incoloras, blanco lácteas.

De preferencia, los compuestos de la fórmula I se utilizan en forma de sus mezclas entre sí o con otras sustancias nemáticas o no nemáticas. Pueden formarse

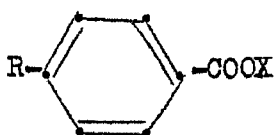
10. mezclas binarias o ternarias. Son en especial ventajosas, las mezclas cuya composición corresponde a un eutéctico.

Más especialmente preferidas son las mezclas de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-heptilbenzoico con éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butylbenzoico o éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico en una proporción molar de 2:1; de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-octilbenzoico con éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butylbenzoico o éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico en una proporción molar de 2:1; o de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico con éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butylbenzoico en una proporción molar de 2:1.

- 20.

Los compuestos de la fórmula general I anterior pueden prepararse según el procedimiento del presente invento.

25. a) al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general



(II)



411901

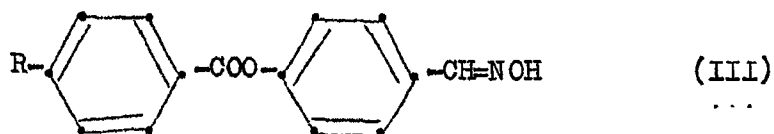
en la que

R tiene el significado indicado antes y

X significa un átomo o un grupo partiente,

con p-hidroxibenzonitrilo, o

5. b) al deshidratar un compuesto de la fórmula general

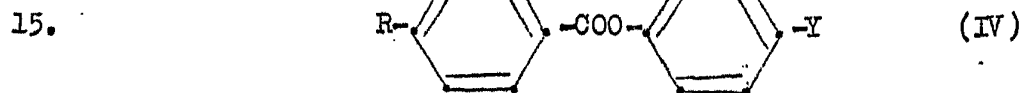


en la que

10. R posee la significación indicada anteriormente,

o

- c) al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula general



en la que

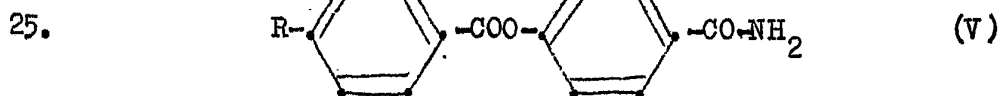
R posee la significación indicada anteriormente

e

20. Y significa un átomo de halógeno o un grupo aril-sulfoniloxílico

con cianuro de cobre o cianuro sódico, o

- d) al deshidratar un compuesto de la fórmula general





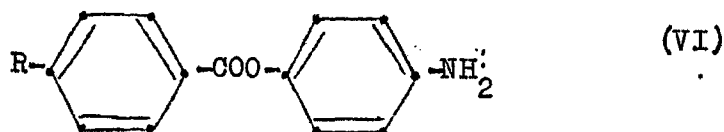
411901

en la que

R posee la significación indicada anteriormente,

o

5. e) al diazoar un compuesto de la fórmula general



en la que

10. R posee la significación indicada anteriormente, y al hacer reaccionar la sal de diazonio obtenida con cianuro de cobre.

15. El átomo o grupo partiente denotado con X en la fórmula II puede ser un átomo de halógeno o un grupo de alcoxilo inferior (de preferencia metoxilo o etoxilo), alcancioxilo inferior (de preferencia formiloxilo o acetoxilo), arilalcoxilo inferior (de preferencia benciloxilo), arilalcancioxilo inferior (de preferencia benzoiloxilo), alquilsulfoniloxilo inferior (de preferencia mesiloxilo), o arilsulfoniloxilo (de preferencia tosiloxilo).
- 20.

25. En la realización a) del procedimiento según la invención se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II con p-hidroxibenzonitrilo. Esta reacción se realiza convenientemente en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo un éter (como el éter dietílico, o el tetrahidrofureno) o la dimetilformamida, el benceno, el tolueno, el ciclohexano o el tetracloruro de carbono.

De preferencia X, en el compuesto de la fórmula

411901



- II, representa un átomo de halógeno, en especial un átomo de cloro. Para ligar el haluro de hidrógeno que se libera durante la reacción se encuentra presente convenientemente un agente ligador de ácido en la mezcla reaccional. Agentes ligadores de ácido apropiados son las aminas terciarias, la piridina, etc. De preferencia el agente ligador de ácido se encuentra presente en un gran exceso, de forma que puede servir simultáneamente como un disolvente y como un agente ligador de ácido. La temperatura y la presión no son aspectos críticos en esta reacción, sin embargo, la reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica y temperaturas entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional.
- 5.
- 10.

15. El compuesto de la fórmula II, en el que X representa un átomo de cloro, puede prepararse por reacción del ácido benzoico correspondiente con cloruro de tionilo. Sin embargo no es necesario que este compuesto de la fórmula II se aisle de la mezcla en la que se prepara antes de la reacción con p-hidroxibenzonitrilo.

20. En la realización b) del procedimiento según la invención se deshidrata un compuesto de la fórmula III. La deshidratación se efectúa convenientemente utilizando anhídrido acético o acetato sódico anhidro en ácido acético glacial. La deshidratación se lleva a cabo a la temperatura de reflujo de la mezcla. La presión no es crítica pero la deshidratación se realiza con ventaja a presión atmosférica.
- 25.

Los compuestos de la fórmula III pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

411901



II con p-hidroxibenzaldehído y llevando a reacción el éster obtenido con hidroxilamina. El compuesto de la fórmula III obtenido de este modo no precisa aislarse de la mezcla en la que se prepara, sino que puede deshidratarse in situ.

5.

En la realización c) del procedimiento según la invención se hace reaccionar un compuesto de la fórmula IV con cianuro de cobre o cianuro sódico. Esta reacción se realiza convenientemente en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo en etilenglicol, tetrahidrofurano, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, piridina o acetonitrilo. La temperatura y la presión no son aspectos críticos en esta reacción. Es conveniente llevar a cabo la reacción a la presión atmosférica y a una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional.

10.

15.

De preferencia en los compuestos de la fórmula IV, X representa un átomo de halógeno, en especial un átomo de bromo. Estos compuestos que pueden prepararse, por ejemplo, al hacer reaccionar un compuesto de la fórmula II con p-bromofenol no precisan aislarse de la mezcla reaccional, sino que pueden hacerse reaccionar in situ con el cianuro de cobre o el cianuro de sodio.

20.

En la realización d) del procedimiento según la invención se deshidrata un compuesto de la fórmula general V. La deshidratación puede efectuarse mediante ebullición de un compuesto de la fórmula V con anhídrido acético en ácido acético glacial o utilizando pentóxido de fósforo, pentacloruro de fósforo, oxiclорuro de fósforo,

25.

411901



5. cloruro de tionilo, etc. Esta deshidratación se efectúa convenientemente sin disolvente, pero cuando se utiliza un disolvente los apropiados son el benceno, la dimetilformamida, la piridina, el dicloruro etilénico, etc. La deshidratación se lleva a cabo en forma ventajosa a la temperatura de reflujo de la mezcla o a la temperatura de ebullición del producto. La deshidratación se realiza a presión atmosférica o presión reducida.

10. El compuesto de la fórmula V puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II con ácido p-hidroxibenzoico, convirtiendo el producto en un cloruro de ácido y tratando éste con amoníaco. Los compuestos de la fórmula V no precisan aislarse de la mezcla en la que se preparan, sino que pueden deshidratarse in situ.

15. En la realización e) del procedimiento según la invención se utiliza un compuesto de la fórmula VI como material de partida y se diazoa convenientemente y la sal de diazonio resultante se somete a una reacción de Sandmeyer. La diazotación se efectúa en agua a una temperatura de 0 - 5°C bajo adición de ácido clorhídrico y nitrito sódico. El cloruro de diazonio obtenido se somete luego a una reacción de Sandmeyer. Esta reacción se realiza convenientemente utilizando una solución de 20. por ejemplo cianuro de cobre o una sal compleja de éste. La reacción se efectúa a una temperatura entre 0°C-100°C, ventajosamente entre 70°C-80°C.

25. La presión no es crítica pero la reacción se realiza con ventaja a presión atmosférica.

411901

- 10 -

22 FEB.



411901

5. Los compuestos de la fórmula VI pueden prepararse mediante reacción de un compuesto de la fórmula II con N-benciliden-p-hidroxianilina y subsiguiente desdoblamiento de la base de Schiff con un ácido mineral acuoso.

Las propiedades físicas de los compuestos nemáticos de la fórmula I según la invención se ilustran en la tabla siguiente:

Tabla

10.

R	Punto de fusión	Punto de clarificación
A n-butilo	67°C	(51,5°C) [Ⓜ]
B n-pentilo	60,5°C	(56,5°C) [Ⓜ]
15. C n-hexilo	45°C	48°C
D n-heptilo	44°C	56,5°C
E n-octilo	46,5°C	53,5°C

[Ⓜ] punto de clarificación monótropo.

20.

Los compuestos de la fórmula I se utilizan, de preferencia, en forma de sus mezclas entre sí, con mezclas que corresponden a un autético que se prefieren en especial.

25.

Ejemplos de algunas mezclas se ofrecen en la tabla siguiente:



411901

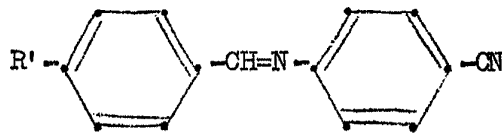
Tabla

Mezcla	Punto de fusión	Punto de clarificación
67 % D + 33% A	24º - 26ºC	50ºC
67 % D + 33% B	30º - 30.5ºC	56ºC
67 % E + 33% A	22º - 24ºC	48,5ºC
67 % E + 33% C	22º - 23ºC	51ºC
67 % C + 33% A	22º - 23ºC	45º - 45.5ºC

5.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse asimismo en forma de mezclas con otras sustancias nemáticas o no nemáticas, como por ejemplo con bases Schiff de la fórmula general

10.



(VII)

15.

en la que

R' representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcóxilico de cadena lineal que contiene de 4 a 7 átomos de carbono o un grupo alcanciloxílico de cadena lineal que contiene de 2 a 8 átomos de carbono.

20.

Las bases Schiff de la fórmula VII en la que R'

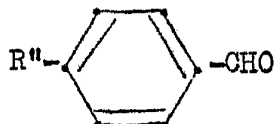
representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 2 a 8 átomos de carbono son nuevos y pueden prepararse,

25.

por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



411901



(VIII)

en la que

5. R'' representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, con p-aminobenzonitrilo.

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

EJEMPLO 1

15. 5,6 g (28,5 milimoles) de cloruro de ácido p-n-butiril benzoico en 12 cc de benceno absoluto se adicionan a 3,1 g (26 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo y 25 cc de piridina absoluta. Se agita la mezcla por la noche a temperatura ambiente y a continuación todavía durante 2 horas a 50°C. Después del enfriado se extrae la mezcla con éter y el extracto se lava con ácido clorhídrico diluido y agua. Se obtiene finalmente 9 g de éster p'-ciano-
20. fenílico del ácido p-n-butirilbenzoico bruto. Este producto bruto se disuelve en tolueno y se cromatografía en 250 g de gel de sílice. De la fracción uniforme en la capa delgada se obtienen, después de recristalización en hexano, 4 g de producto. Punto de fusión 67°C, punto de clarificación monótrono 41,5°C. Los espectros de resonancia magnética nuclear y de infrarrojos corresponden a la estructura esperada.

25. El producto de partida puede prepararse como sigue:

411901



5. 50 g de ácido p-n-butylbenzoico se disuelven en 150 cc de cloruro de tionilo y la mezcla se hierve a reflujo durante 1 hora. Luego se elimina a presión normal el exceso de cloruro de tionilo y por último se destila el cloruro de ácido p-n-butylbenzoico al alto vacío. El cloruro de ácido tiene un punto de ebullición de 100-105°C/2-5 mm.

EJEMPLO 2

10. 3,1 g (26 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo se disuelven en 40 cc de piridina absoluta. Luego se adicionan a gotas a temperaturas ambiente 6 g (28,5 milimoles) de cloruro de ácido p-n-pentylbenzoico en 20 cc de benceno y a continuación se agita durante la noche. Después de breve calentamiento se elabora la mezcla como en,
15. el ejemplo 1 y así se obtienen 7,5 g de éster bruto. Este se cromatografía con tolueno/acetona 19:1 en gel de sílice. De la fracción uniforme se obtienen, después de recristalización en hexano, 2,6 g de éster p'-ciano-fenílico de ácido p-n-pentylbenzoico con un punto de fusión de 60,5°C
20. y un punto de clarificación monótrofo de 56,5°C.

El producto de partida puede prepararse como sigue:

25. 15 g de ácido p-n-pentylbenzoico se disuelven en 100 cc de cloruro de tionilo y la mezcla se hierve a reflujo durante 1 hora. Luego el cloruro de tionilo en exceso se elimina mediante destilación y el cloruro de ácido deseado se destila al alto vacío. El cloruro de ácido tiene un punto de ebullición de 104°C/2 mm.

EJEMPLO 3



411901

5. 1,4 g (11,75 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo en 25 cc de piridina absoluta y 2,9 g (13 milimoles) de cloruro de ácido p-n-hexilbenzoico en 12 cc de benceno absoluto se mezclan, se agitan por la noche a temperatura ambiente y a continuación todavía durante 2 horas a 50°C. La mezcla reaccional enfriada se vierte sobre agua helada y luego se extrae con éter. Se lava la mezcla con ácido clorhídrico diluido, hidróxido sódico diluido y por último con agua hasta reacción neutra. Después del secado
10. y de la concentración de la solución se obtienen 3,7 g de producto bruto, que primeramente se cromatografía con tolueno/acetona 19:1 en gel de sílice. Por último se obtiene 1,4 g de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, de punto de fusión 45°C; punto de clarificación 48°C.
- 15.

El producto de partida puede prepararse como sigue:

20. 9,4 g de ácido p-n-hexilbenzoico y 50 cc de cloruro de tionilo se mezclan y se calientan durante 1 hora a 80°. Luego se destila primeramente el cloruro de tionilo en exceso a presión normal y por último el cloruro de ácido p-n-hexilbencénico al alto vacío. El cloruro de ácido tiene un punto de ebullición de 110°/0,05 mm.

25. EJEMPLO 4

6,6 g (28 milimoles) de cloruro de ácido p-n-heptilbenzoico se disuelven en 25 cc de benceno absoluto y se adicionan a gotas a 3 g (25 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo en 50 cc de piridina absoluta. La mezcla reac-



411901

- cional se agita a temperatura ambiente por la noche y luego todavía durante 2 horas a 50°C. Después del enfriado se adiciona agua helada y el producto se extrae con éter. Se lava el extracto con ácido clorhídrico diluido, hidróxido sódico diluido y agua y por último se obtienen 7,6 g de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-heptilbenzoico bruto. Este se cromatografía en 300 g de gel de sílice y se eluye con hexano/éter 4:1. Después de recrystalizar en hexano se obtienen 6,0 g del producto deseado con punto de fusión 44°C y punto de clarificación 56,5°C.

El producto de partida puede prepararse como sigue:

15. 15 g de ácido p-n-heptilbenzoico y 100 cc de cloruro de tionilo se hierven a reflujo hasta que finaliza la generación de gas. Luego se destila el cloruro de tionilo en exceso a presión normal y por último se destila el cloruro de ácido p-n-heptilbenzoico al alto vacío. Se obtienen 13,2 g de cloruro de ácido de punto de ebullición 165^o-167^oC/5 mm.

20. EJEMPLO 5

25. A 3 g (25 milimoles) de p-hidroxibenzonitrilo en 50 cc de piridina absoluta se adicionan a gotas 7 g (27,5 milimoles) de cloruro de ácido p-n-octilbenzoico en 25 cc de benceno absoluto. Luego se agita la mezcla por la noche a temperatura ambiente y durante 2 horas a 50°C. La mezcla de reacción se vierte sobre agua helada y el producto se aísla como se describe en el ejemplo 4. 8,7 g de éster bruto se cromatografía en benceno en gel de sílice. Se obtiene después de recrystalización en hexano 5,2 g

411901

de éster p'-cianofenílico de ácido p-n-octilbenzoico puro con punto de fusión 46,5°C y punto de clarificación 53,5°C.

Los productos de partida pueden prepararse como sigue:

5. 20 g de ácido p-n-octilbenzoico en 100 cc de cloruro de tionilo se hierven a reflujo durante 1 hora. El cloruro de tionilo en exceso se destila a presión normal, el residuo se mezcla con tolueno absoluto y se concentra en vacío. El cloruro de ácido p-n-octilbenzoico bruto puede utilizarse sin purificación ulterior.
10. EJEMPLO 6

4,5 g (37 milimoles) de p-hidroxibenzaldehído se disuelven en 50 cc de piridina. A ello se adiciona a gotas y temperatura ambiente, 8 g (40,5 milimoles) de cloruro de ácido p-n-butylbenzoico en 25 cc de benceno. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se agita todavía durante 2 horas a 50°C. Luego la mezcla se vierte sobre agua helada y se extrae con éter. Se lava el extracto con agua, ácido clorhídrico diluído y agua y por último se obtiene, después del secado y concentrado de la solución, 10,2 g éster bruto y, después de recristalización en éter/hexano 8,2 g de éster cristalino.
15. 8 g (27,5 milimoles) de este éster se hierven a reflujo durante 16 horas con 2,85 g (41 milimoles) de clorhidrato de hidroxilamina y 4,5 g (55 milimoles) de acetato sódico anhidro en 100 cc de ácido acético glacial. Se deja enfriar la mezcla, se destila la mayor parte del ácido acético glacial en vacío, se adiciona agua al residuo y el producto se extrae con éter. De los extractos después de la-
- 20.
- 25.

411901



- vados con agua y secados con sulfato sódico, se obtiene 7,0 g de producto bruto. Este se cromatografía con benceno en gel de sílice. De las fracciones uniformes se obtiene, después de recristalización en hexano, el éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butylbenzoico, que es idéntico al
5. obtenido en el ejemplo 1.

EJEMPLO 7

- 3,7 g (9,5 milimoles) de éster p'-bromofenílico de ácido p-n-octilbenzoico se hierven en reflujo con 1,1 g (12,5 milimoles) de cianuro de cobre en 5 cc de dimetilformamida. Luego la mezcla reaccional se vierte sobre 2 cc de etilendiamina y 6 cc de agua, se sacude fuertemente durante 5 minutos y luego se extrae dos veces con benceno. Los extractos orgánicos se lavan de nuevo con etilendiamina en agua y luego varias veces con agua. Se obtiene 1,9 g de producto bruto cristalino pero éste contiene todavía un poco del material de partida, que se elimina mediante cromatografía con tolueno en gel de sílice. El éster p'-cianofenílico de ácido p-n-octilbenzoico obtenido mediante
10. recristalización tiene un punto de fusión de 46,5°C y un punto de clarificación de 54°C y es idéntico al producto obtenido en el ejemplo 5.
- 15.
- 20.

El material de partida puede prepararse como sigue:

25. 4,5 g (26 milimoles) de p-bromofenol se disuelven en 50 cc de piridina absoluta y se mezclan con 7 g (28 milimoles) de cloruro de ácido p-n-octilbenzoico en 25 cc de benceno absoluto. A continuación se agita la mezcla por la noche a temperatura ambiente, luego se vierte en agua



- helada y se extrae con éter. La fase orgánica se lava con ácido clorhídrico diluido, hidróxido sódico diluido y agua, se seca con sulfato sódico y se concentra. Se obtienen 8,4 g de éster p^t-bromofenílico de ácido p-n-octilbenzoico que resulta prácticamente puro en capa delgada.

5.

EJEMPLO A

- Una mezcla de 5,9 g (0,05 mol) de p-aminobenzonitrilo y 6,7 g (0,05 mol) de p-etilbenzaldehído se gasea con nitrógeno en 100 cc de benceno después de la adición de 150 mg de ácido p-toluensulfónico y se calienta la mezcla bajo reflujo durante 1 hora (temperatura del baño 120°C). El agua que se forma se elimina por medio de un separador de agua. Durante una hora más, el benceno condensado en el condensador de reflujo se devuelve al recipiente de reacción por medio de una fase de 50 g de óxido de aluminio (actividad I). Después del enfriamiento se adicionan 2 g de carbonato potásico sólido, se filtra la mezcla y se libera del disolvente el filtrado por medio de vacío a 50°C (temperatura del baño). De este modo se obtienen 11,5 g de un aceite amarillo que cristaliza con el enfriamiento.

10.

15.

20.

- La purificación se lleva a cabo por medio de varias recrystalizaciones en isopropanol hasta obtener un punto de fusión constante y hasta que ya no se observan subproductos en el cromatograma gaseoso. El p- \int (p-etilbenziliden)amino \int benzonitrilo puro funde a 76,2° - 77,0°C y es líquido cristalino con el enfriamiento a 63,0° - 59,7°C; U.V. (etanol): $\epsilon_{277} = 25800$ (inflexión en 316 milimicras). La resonancia magnética nuclear, el espectro de

25.



la masa, los rayos infrarrojos y el microanálisis confirman la estructura del producto .

- . . -

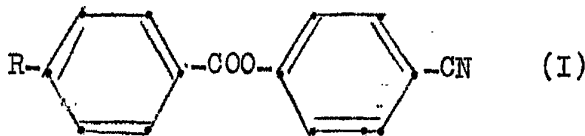
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes

5. reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 2586/72 del 23.2.72.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres líquidos cristalinos, de la fórmula general

10.



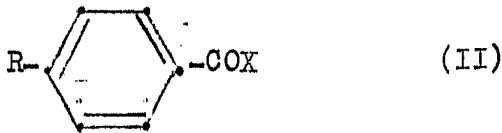
en la que

R representa un grupo alquílico de cadena lineal que contiene de 4 a 8 átomos de carbono,

15.

caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general

20.



en la que

R tiene el significado indicado antes y X significa un átomo o un grupo partiente,



22 FEB. 1973

411901

con p-hidroxibenzonitrilo.

5. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente en la consecución del éster p'-cianofenílico de ácido p-n-butilbenzoico, se hace reaccionar el cloruro de ácido p-n-butilbenzoico con p-hidroxibenzonitrilo o se deshidrata el éster p'-oximinofenílico de ácido p-n-butilbenzoico.

10. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque particularmente en la consecución del éster p'-cianofenílico de ácido p-n-pentilbenzoico, se hace reaccionar el cloruro de ácido p-n-pentilbenzoico con p-hidroxi-benzonitrilo.

15. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque particularmente en la consecución del éster p'-cianofenílico de ácido p-n-hexilbenzoico, se hace reaccionar el cloruro de ácido p-n-hexilbenzoico con p-hidroxibenzonitrilo.

20. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque también particularmente, en la consecución del éster p'-cianofenílico de ácido p-n-heptilbenzoico, se hace reaccionar el cloruro de ácido p-n-heptilbenzoico con p-hidroxi-benzonitrilo.

6. Procedimiento para la preparación de ésteres líquidos cristalinos.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y

411901

- 21 -

411901



escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Febrero 1973

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado JOSE L. MORA