

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 145 912

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11) 145 912 (44) 14.01.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 D 237/18
21) WP C 07 D / 211 829 (22) 28.03.79

71) siehe (72)

72) Zaschke, Horst, Dr.sc. Dipl.-Chem.; Hyna, Claus,
Dipl.-Chem.; Schubert, Hermann, Prof. Dr.sc. Dipl.-Chem.;
Demus, Dietrich, Dr.habil. Dipl.-Chem., DD

73) siehe (72)

74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für
Neuererbewegung und Schutzrechte, 4020 Halle, Domplatz 4

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen 4-Subst.-thiobenzoessäure-
S-[6-alkyloxy-pyridazinyl-(3)-estern]

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen kristallin-flüssigen 4-Subst.-thiobenzoessäure-S-[6-alkyloxy-pyridazinyl-(3)-estern]. Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von neuen 4-Subst.-thiobenzoessäure-S-[6-alkyloxy-pyridazinyl-(3)-estern]. Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 4-Subst.-thiobenzoessäure-S-[6-alkyloxy-pyridazinyl-(3)-ester] der allgemeinen Formel mit $R = C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n+1}O, C_nH_{2n+1}COO, C_nH_{2n+1}NH, C_nH_{2n+1}(CH_3)N, C_nH_{2n+1}OCOO, F, Cl, Br, NO_2, CN, CF_3$ mit $n = 1$ bis 10 hergestellt werden können durch Umsetzen von 6-Alkyloxy-3-chlor-pyridazinen 1 mit Thioharnstoff in siedendem Alkohol, oder durch Reaktion von 1 mit Alkalihydrogensulfid oder durch Umsetzung von 6-substituierten 3(2H)-Pyridazinonen mit Phosphorpentasulfid in Xylol, Pyridin oder einem anderen hochsiedenden organischen Lösungsmittel zu 6-Alkoxy-3(2H)-pyridazinthionen und nachfolgende Veresterung. Die Erfindung kann zur technischen Herstellung der neuen Verbindungen, z.B. in der chemischen Industrie, genutzt werden. - Formel -

211829 -1-

Verfahren zur Herstellung von neuen
4-Subst.-thiobenzoessäure-S- [6-alkyloxy-pyridazinyl-
(3)-estern]

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von neuen 4-Subst.-thiobenzoessäure-S- [6-alkyloxy-
pyridazinyl-(3)-estern] . Diese kristallin-flüssigen
Verbindungen sind für verschiedene praktische Anwen-
dungen geeignet, insbesondere für den Einsatz in
10 optoelektronischen Bauelementen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Substanzen, die erfindungsgemäß hergestellt wer-
den, sind neu. Verfahren zu ihrer Herstellung können
daher nicht angegeben werden.

15 Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung
von neuen 4-Subst.-thiobenzoessäure-S- [6-alkyloxy-
pyridazinyl-(3)-estern] .

Darlegung des Wesens der Erfindung

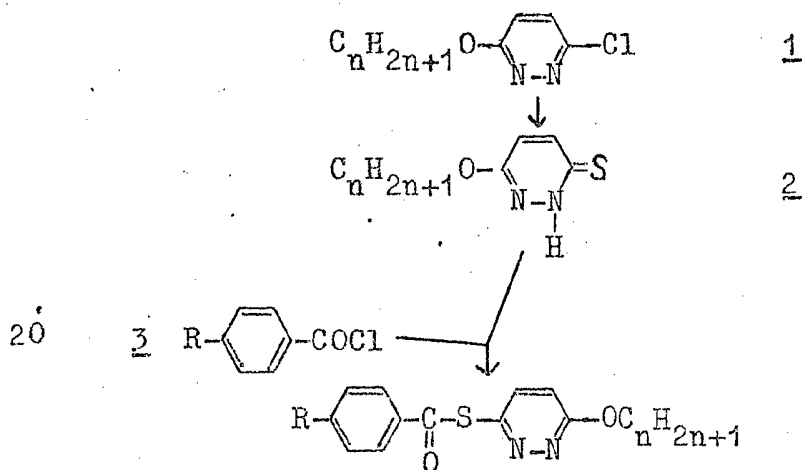
- 20 Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 4-Subst.-
thiobenzoessäure-S- [6-alkyloxy-pyridazinyl-(3)-ester]
der allgemeinen Formel



mit $R = C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n+1}O, C_nH_{2n+1}COO, C_nH_{2n+1}NH,$
 $C_nH_{2n+1}(CH_3)N, C_nH_{2n+1}OCOO, F, Cl, Br, NO_2,$
 CN, CF_3

mit $n = 1$ bis 10

- 5 hergestellt werden können durch Umsetzen von
 6-Alkoxy-3-chlor-pyridazinen 1 mit Thioharnstoff
 in siedendem Alkohol, wobei die Umsetzung dünn-schicht-
 chromatographisch kontrolliert wird, oder durch Reak-
 tion von 1 mit Alkalihydrogensulfid oder durch Umsetzung
 10 von 6-substituierten 3(2H)-Pyridazinonen mit Phosphor-
 pentasulfid in Xylol, Pyridin oder einem anderen hoch-
 siedenden organischen Lösungsmittel zu 6-Alkoxy-3(2H)-
 pyridazinthionen 2 und nachfolgende Veresterung von 2
 mit einem reaktionsfähigen 4-substituierten Benzoesäure-
 15 derivat 3, vorzugsweise Säurechlorid, nach der Schotten-
 Baumann- oder Einhorn-Variante entsprechend dem allge-
 meinen Schema:



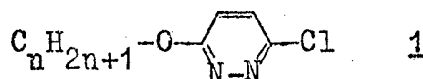
- Die als Ausgangsverbindungen dienenden Substanzen 1
 sind aus 3,6-Dichlorpyridazin durch Umsetzung mit
 äquimolaren Mengen Natriumalkoholat in Benzol unter
 25 stark exothermen Reaktionsablauf leicht zugänglich.

Beispiel 1Herstellung der 6-Alkoxy-3-chlor-pyridazine 1

In 100 ml Benzol werden 2,3g (0,1 g-Atome) Natrium und 0,3 Mol des entsprechenden Alkohols bis zur Lösung des Natriums gekocht. Danach kühlt man auf 5°C ab, gibt langsam unter Rühren und Kühlen 15 g (0,1 Mol) 3,6-Dichlor-pyridazin ¹⁾²⁾ hinzu und erhitzt nach Abklingen der heftigen Reaktion 0,5 Std. am Rückfluß. Anschließend wird am Rotationsverdampfer eingeengt, 1 mit Äther aufgenommen, der Ätherextrakt gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und mit Al₂O₃ entfärbt. Das Lösungsmittel destilliert man ab und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan. Die Ausbeute beträgt 75 - 90 % der Theorie

Tabelle 1

15



20

n	F
4	53,5
5	59
6	52
7	50,5
8	36,5
9	55

Beispiel 2Herstellung der 6-Alkoxy-3(2H)-pyridazinthione 2

25 8,3 g (0,11 Mol) Thioharnstoff, 0,1 Mol eines 6-Alkoxy-3-chlor-pyridazins 1, 20-50 ml Alkohol werden auf dem Wasserbad erhitzt und die Reaktion dünnschicht-chromato

1) Fener, H.; White, E.H.; Wyman, J.R.: J. Amer. Chem. Soc. 80, 3790 (1958)

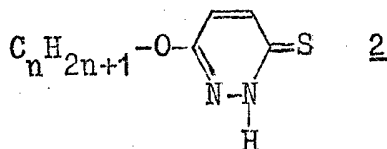
2) Coad, P.; Coad, R.A.; Clough, S.; Hyepock, J.; Salisbury, R.; Wilkins, C.: J. Org. Chem. 28, 248 (1

graphisch verfolgt ^{x)}. Die Reaktion wird sofort abgebrochen, wenn 1 nicht mehr nachgewiesen werden kann. Danach versetzt man mit 200 ml 1-n Natronlauge, kocht kurz auf, fügt Aktivkohle hinzu und rührt 1 Stunde.

5 Nach der Filtration wird mit verd. HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus n-Hexan oder n-Hexan/CCl₄ umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 60 - 80 % der Theorie (Tab. 2).

Tabelle 2

10



15

n	F
4	133
5	110
6	105,5
7	97
8	105
9	99,5

Beispiel 3

20

Herstellung der 4-Subst.-thiobenzoessäure-S-[6-alkoxy-pyridazinyl-(3)-ester]

Synthesevariante 1 (Schotten-Baumann)

25

0,01 Mol 2 und 0,6 g KOH werden in 10 ml Wasser gelöst. Zur Lösung werden langsam 0,01 Mol entsprechendes Benzoylchlorid und 2 - 6 ml Dioxan hinzugefügt, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird 1 - 2 mal aus Alkohol und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 40 - 80 % der Theorie.

^{x)} Laufmittel ist Chloroform, Entwicklung mit Joddampf oder unter UV-Lampe.

Synthesevariante 2 (Einhorn)

0,01 Mol 2 werden in 10 ml Pyridin gelöst und mit 0,01 Mol entsprechendem Säurechlorid versetzt. Man schüttelt öfters die Lösung und läßt 1 Tag bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Alkohol und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 40 - 80 % der Theorie.

10 Beispiele für die Verbindungen sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Abkürzungen bedeuten:

K = kristallin-fest

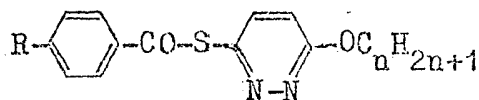
S_C = smektisch C

N = nematisch

15

I = isotrop-flüssig

Tabelle 3



3

	R	n	K	S _C	N	I
	C ₄ H ₉	8	. 54	-	.	69 .
20	C ₆ H ₁₃	4	. 89	τ	(. 72)	.
	"	5	. 76	-	(. 70,5)	.
	"	6	. 72	-	.	76,5 .
	"	7	. 71,5	-	.	75,5 .
	"	8	. 75,5	-	.	78,5 .
25	"	9	. 77,5	-	(. 77)	.
	C ₅ H ₁₁ O	4	. 86,5	-	.	104,5 .
	"	5	. 77	-	.	98 .
	"	6	. 75	-	.	104,5 .
	"	7	. 74	(. 71)	.	104,5 .
30	" 1)	8	. 72	. 72,5	.	105 .
	"	9	. 79	. 80,5	.	106 .

Fortsetzung Tabelle 3

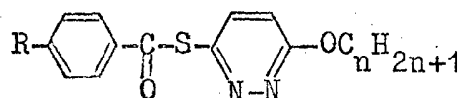
	R	n	K	S_C	N	I
5	$C_6H_{13}O$	4	.	97 (. 88,5)	.	110,5 .
	"	5	.	84,5 . 91,5	.	109,5 .
	"	6	.	80,5 . 93,5	.	112 .
	"	7	.	73 . 96	.	111,5 .
	"	8	.	73 . 99	.	113,5 .
	"	9	.	71 . 101	.	112 .
10	$C_6H_{13}OCO_2$	4	.	74 -	.	88 .
	"	5	.	59 (. 32)	.	83,5 .
	"	6	.	63,5 (. 42)	.	89,5 .
	"	7	.	61 (. 55)	.	86,5 .
	"	8	.	66,5 (. 65,5)	.	90 .
	"	9	.	68,5 . 69,5	.	89 .
15	NO_2	6	.	123 . 127,5	.	131,5 .
	CN	6	.	137 -	(. 134,5)	.

- 1) Von der Verbindung mit $R = C_5H_{11}O$ und $n = 8$ ist die dielektrische Anisotropie $\Delta \epsilon = -0,45$ ($\epsilon_{||} 5,76$, $\epsilon_{\perp} 6,21$) gemessen worden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger
4-Subst.-thiobenzoessäure-S- [6-alkyloxy-pyrida-
zinyl-(3)-ester] der allgemeinen Formel

5



mit $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH},$
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)\text{N}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCOO}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br},$
 $\text{NO}_2, \text{CN}, \text{CF}_3$

mit $n = 1$ bis 10 ,

10

g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,
 daß 6-Alkyloxy-3-chlor-pyridazine 1 mit Thioharn-
 stoff zu 6-Alkyloxy-3(2H)-pyridazinthionen 2 umge-
 setzt und mit einem reaktionsfähigen 4-subst.
 Benzoessäurederivat 3, vorzugsweise dem Säure-
 chlorid, verestert werden.

15