



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **269 856 A1**4(51) C 09 K 19/06
C 09 K 19/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 K / 313 326 3	(22)	03.03.88	(44)	12.07.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4017, DD

(72) Tschierske, Carsten, Dr. Dipl.-Chem.; Lunow, Andre, Dipl.-Chem.; Zschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Brezesinski, Gerald, Dr. Dipl.-Chem.; Kuschel, Frank, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Pietschmann, Norbert, Dipl.-Chem.; Rettig, Willi, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Flüssig-kristalline Amphiphile

(55) Speicherung, Information, elektrooptische Anordnung, Modulation des Lichtes, Gemischen, niedrige Schmelztemperaturen

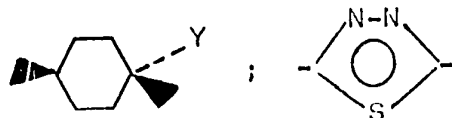
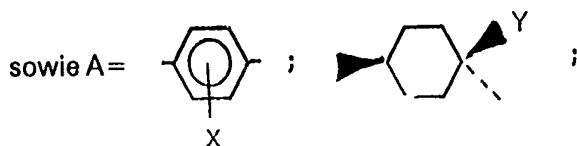
(57) Die Erfindung betrifft eine neue Klasse flüssig-kristalliner Amphiphile, die zur Aufnahme und Speicherung von Informationen, in elektrooptischen Anordnungen sowie zur Modulation des Lichtes genutzt werden können. Erfindungsgemäß werden Mischungen, die aus neuen flüssig-kristallinen Amphiphilen der allgemeinen Formel I oder deren Gemischen untereinander sowie mit anderen flüssig-kristallinen oder nicht flüssig-kristallinen Verbindungen und Wasser bestehen, ausgedehnte flüssig-kristalline Phasen bilden, relativ niedrige Schmelztemperaturen besitzen und die die Herstellung von mono- oder multimolekularen Mischfilmen auf flüssigen oder festen Unterlagen gestatten, zur Aufnahme und Speicherung von Informationen, zur Anwendung in elektrooptischen Anordnungen und zur Modulation des Lichtes eingesetzt.

Erfindungsanspruch:

Flüssig-kristalline Amphiphile zur Aufnahme und Speicherung von Informationen, zur Anwendung in elektrooptischen Anordnungen sowie zur Modulation des Lichtes, **gekennzeichnet dadurch**, daß neue flüssig-kristalline Amphiphile mit nur einem alicyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ring, einer unpolaren und einer polaren, mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenen Flügelgruppe der allgemeinen Formel I



wobei R = geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 2...20 C-Atomen, wobei eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O, S, OOC, OCO, CO oder -CO=CH- ersetzt sein können,



oder ein

1,4-disubstituierter Benzenring, in dem ein oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind,

mit X = F, Cl, Br, OCH₃, CH₃, CN, H

Y = H, CN,

B = -(CH₂)_m-Z-(CH₂)_p-

mit Z = Einfachbindung, O, S, COO, OCO,

m, p = 0...4,

(CH₂)_q-OH

C = -C-(CH₂)_r-OH

(CH₂)_sP

mit P = OH, H, CN, COOCH₃, COOC₂H₅,

q, r, s = 0...5,

wobei jeweils zwei OH-Gruppen oder jeweils eine OH- und eine CN-Gruppe durch mindestens zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sein müssen, bedeuten,

die allein oder in Gemischen untereinander, sowie mit anderen flüssig-kristallinen oder nicht flüssig-kristallinen Verbindungen in Mischungen mit Wasser eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von flüssig-kristallinen Amphiphilen, die für die Herstellung von Filmen oder Schichtanordnungen, welche zur Aufnahme und Speicherung von Informationen sowie zur elektrooptischen Modulation des Lichtes geeignet sind, genutzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß photoaktive Stoffe zur Aufnahme und Speicherung von Informationen oder zur Speicherung von Sonnenenergie angewendet werden können (G. Kämpf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 1179 [1985]; A. Goetzberger, W. Greubel, Appl. Phys. 14 123 [1977]). Die Wirkung dieser Stoffe hängt aber entscheidend von ihrer Konzentration und der Art des gewählten Einbettungsmediums ab (C. S. Paik, H. Morawetz, Macromolecules 5 171 [1972]). Es ist vorgeschlagen worden, photochrome oder fluoreszierende Stoffe chemisch mit Polymeren zu koppeln (G. Smets, Adv. Polym. Sci. 50 17 [1983]) oder sie in Polymeren zu lösen (G. Smets, Pure Appl. Chem. 30 1 [1972]). Solche Mischsysteme haben den Nachteil, daß ihre Herstellung sehr aufwendig ist oder daß die photoaktiven Stoffe nur sehr begrenzt in Polymeren löslich sind. Um diese Nachteile zu umgehen und zugleich eine Effizienzverbesserung und Miniaturisierung zu erreichen, wurde vorgeschlagen, entsprechende Monoschichten

auf flüssigen oder festen Unterlagen herzustellen und anzuwenden, wobei Mischfilme günstigere Eigenschaften aufweisen (H. S. Blair, C. B. McArdle, Polymer 25 999 [1984]). Die Stabilität und Lebensdauer dieser Mischfilme sind aber meist so gering, daß technische Anwendungen bisher nicht bekannt geworden sind.

Es ist ferner bekannt, daß Lösungen von Farbstoffen in flüssigen Kristallen in elektrooptischen Anordnungen zur Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte sowie zur Herstellung von Wellenleiterelementen genutzt werden können (V. C. Y. So, R. Normandin, G. S. Stegman, J. Opt. Soc. Am. 69 1166 [1979]). Diese Anwendung setzt eine entsprechende Löslichkeit der photoaktiven Stoffe im Flüssigkristall sowie die Orientierbarkeit der flüssig-kristallinen Lösungen voraus. Aufgrund der chemischen Struktur der bisher eingesetzten Flüssigkristalle sind diese Löslichkeiten jedoch meist zu gering.

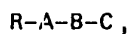
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind flüssig-kristalline Amphiphile, die eine geringe elektrische Leitfähigkeit, eine gute thermische und chemische Beständigkeit und ein gutes Lösevermögen für andere flüssig-kristalline oder nicht flüssig-kristalline Verbindungen, z. B. Farbstoffe, aufweisen, und die die Herstellung von mono- oder multimolekularen Mischfilmen auf flüssigen oder festen Unterlagen gestatten, zur Aufnahme und Speicherung von Informationen und zum Einsatz in elektrooptischen Anordnungen.

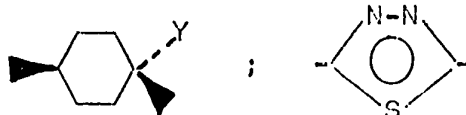
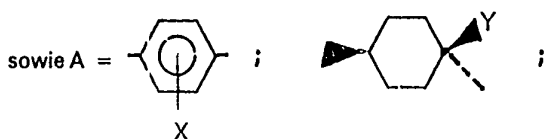
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung sind neue amphiphile Verbindungen, die in Mischungen mit Wasser breite flüssig-kristalline Phasengebiete aufweisen.

Erfindungsgemäß werden Mischungen, die aus neuen, amphiphilen Verbindungen, bestehend aus nur einem alicyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ring, einer unpolaren und einer, mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden polaren Flügelgruppe der allgemeinen Formel I



wobei R = geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 2...20 C-Atomen, wobei eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O, S, OOC, OCO, CO oder -CH=CH- ersetzt sein können,



1,4-disubstituierter Benzenring, in dem ein oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind,

mit X = F, Cl, Br, OCH₃, CH₃, CN, H

Y = H, CN,

B = -(CH₂)_m-Z-(CH₂)_p-

mit Z = Einfachbindung, O, S, COO, OCO,

m, p = 0...4,

(CH₂)_q-OH

C = -C-(CH₂)_r-OH

(CH₂)_s-P

mit P = OH, H, CN, COOCH₃, COOC₂H₅,

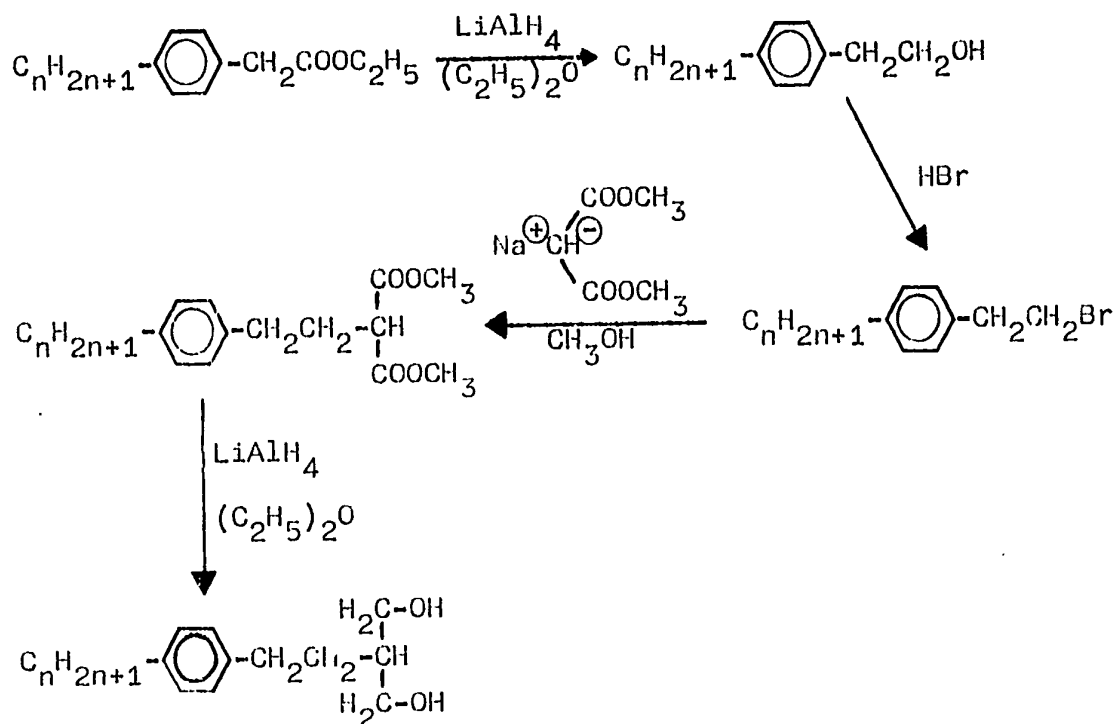
q, r, s = 0...5,

wobei jeweils zwei OH-Gruppen oder jeweils eine OH- und eine CN-Gruppe durch mindestens zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sein müssen, bedeuten,

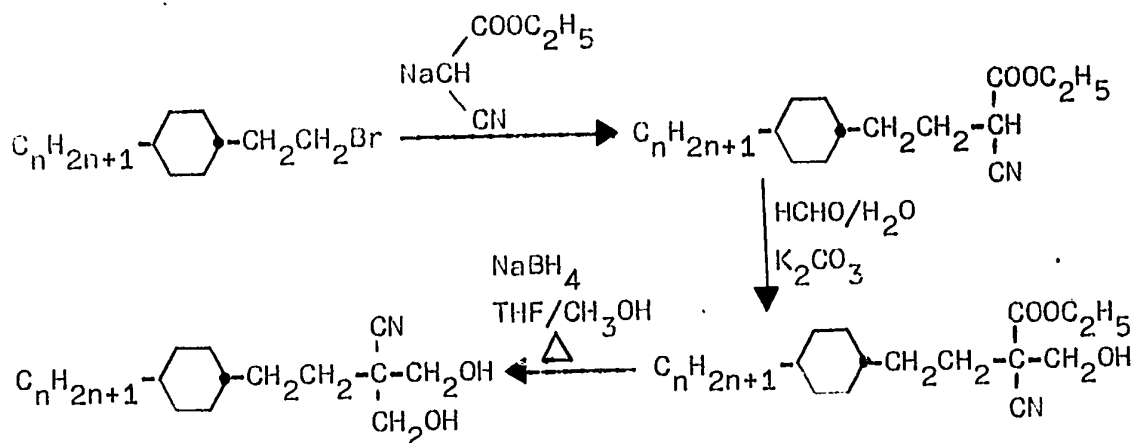
oder aus Gemischen der neuen amphiphilen Verbindungen untereinander sowie mit anderen flüssig-kristallinen oder nicht flüssig-kristallinen Verbindungen und Wasser zusammengesetzt sind, die breite flüssig-kristalline Phasenbereiche aufweisen und relativ niedrige Schmelztemperaturen besitzen, zur Aufnahme und Speicherung von Informationen, zur Anwendung in elektrooptischen Anordnungen sowie zur Modulation des Lichts eingesetzt.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Substanzen kann nach den folgenden Reaktionsschemata durchgeführt werden:

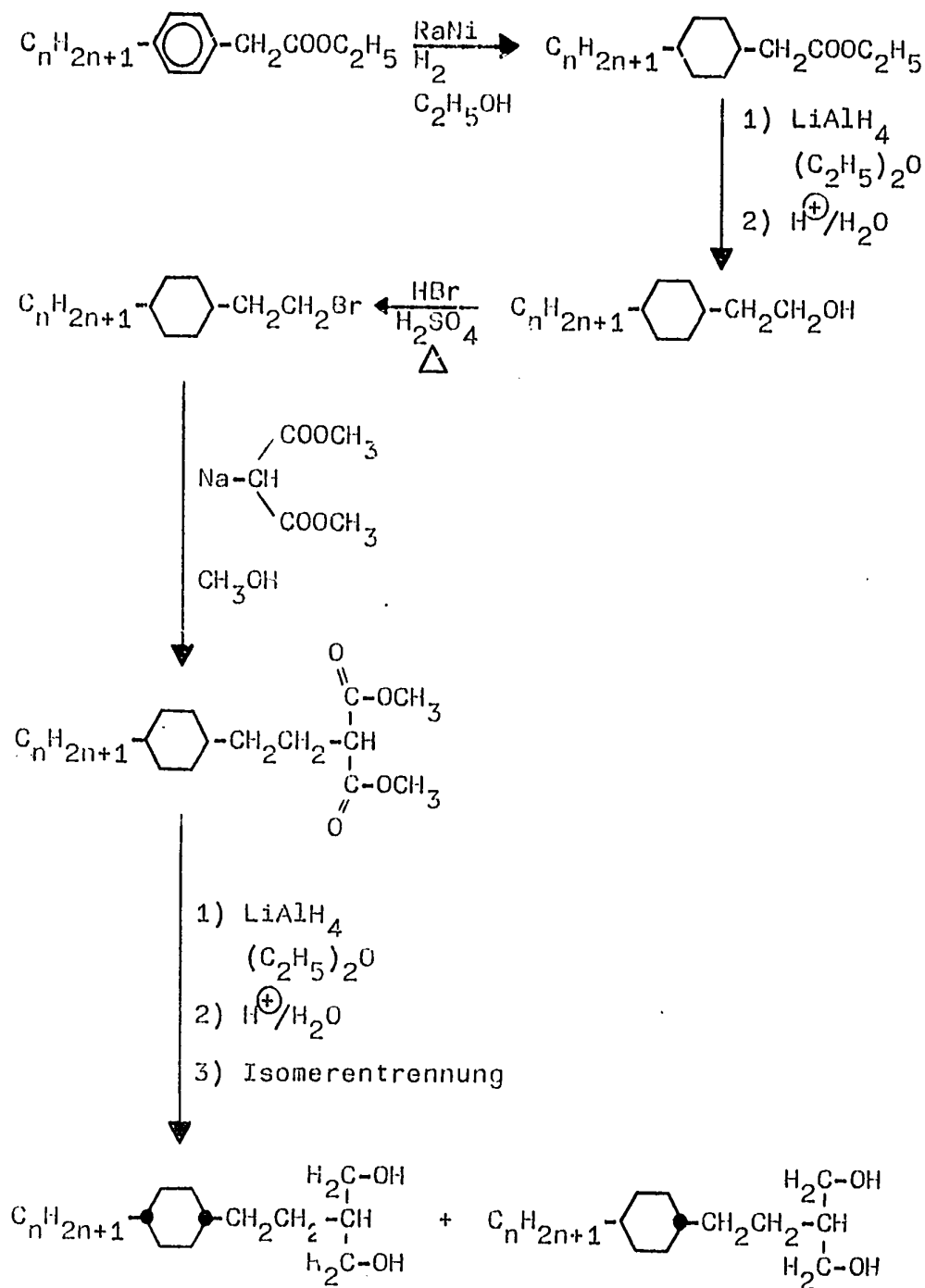
A. 4-(4-n-Alkylphenyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ole



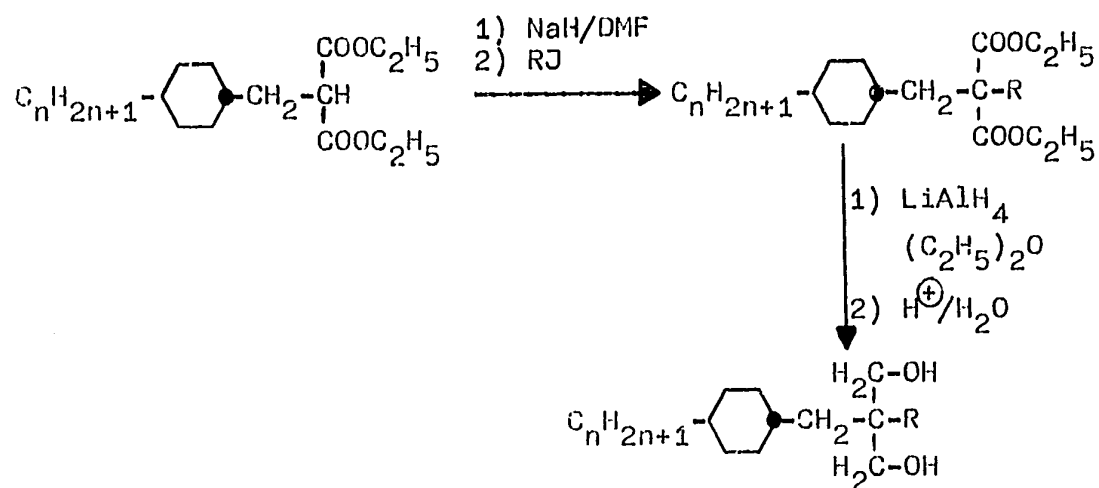
B. 4-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutan-1-ole



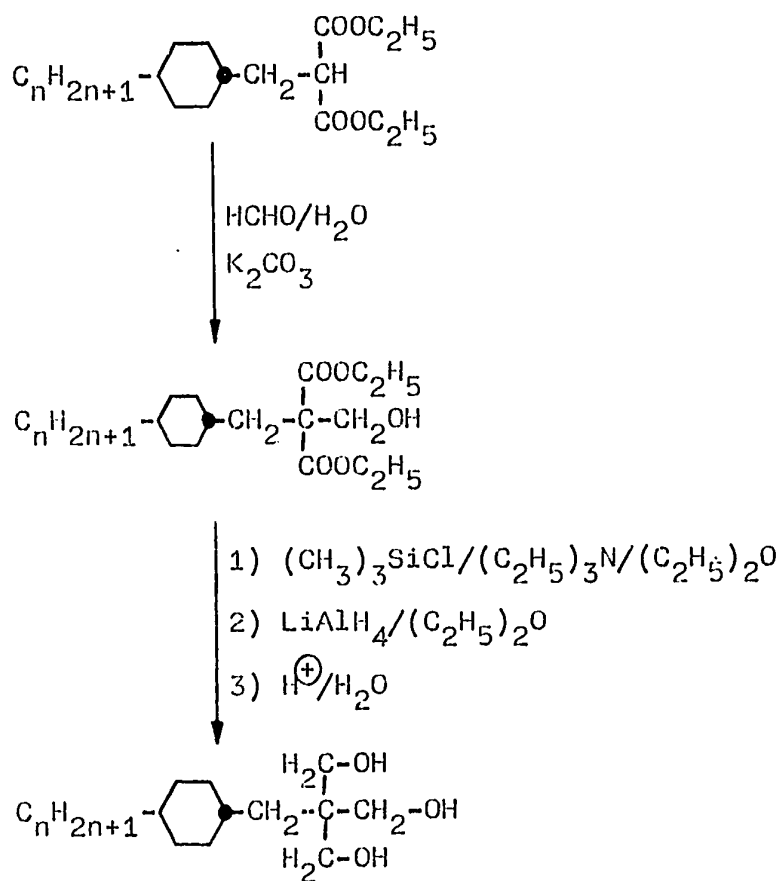
C. 4-(cis-4-n-Alkylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ole und 4-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ole



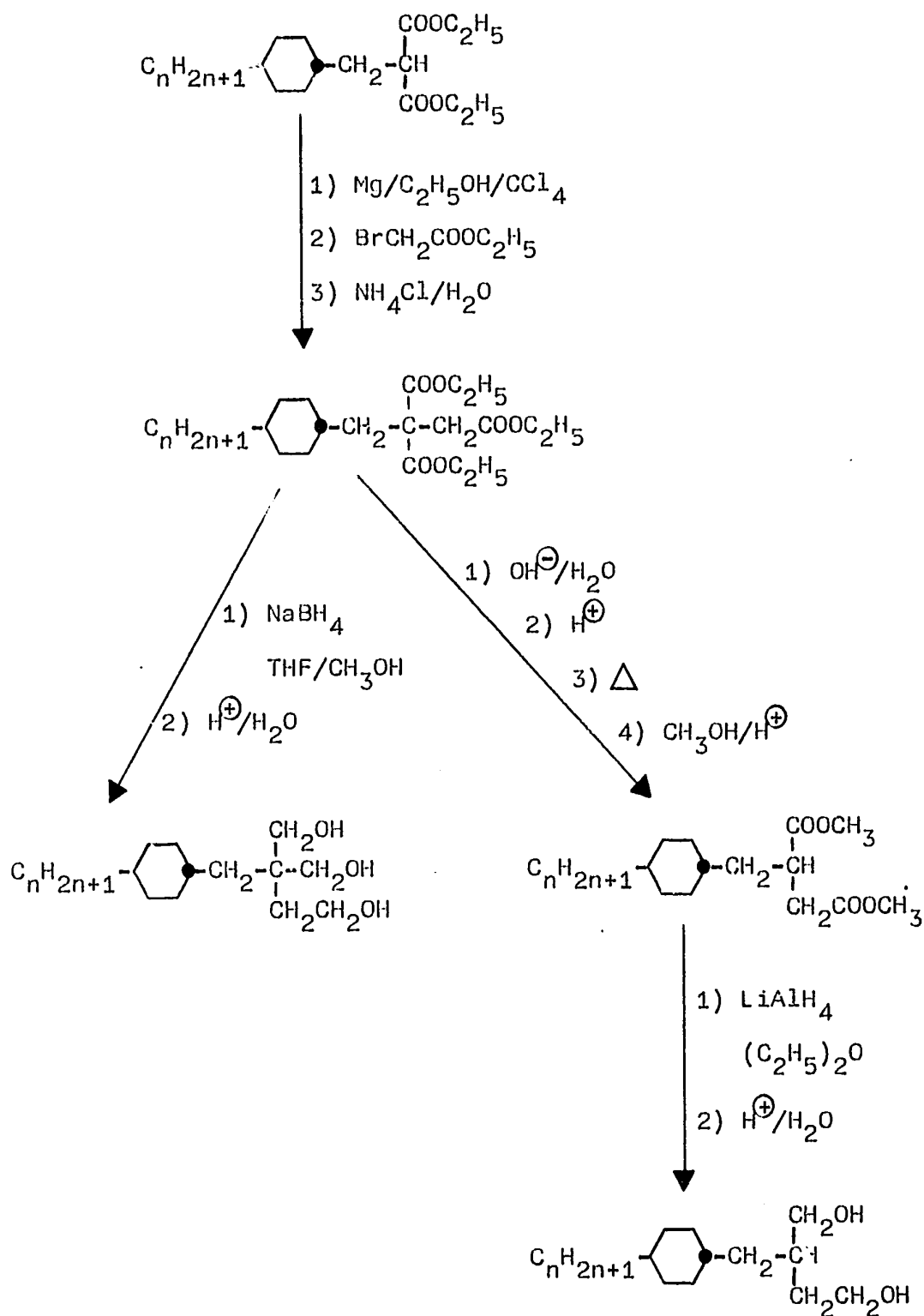
D. 3-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-2-alkylpropan-1-ol



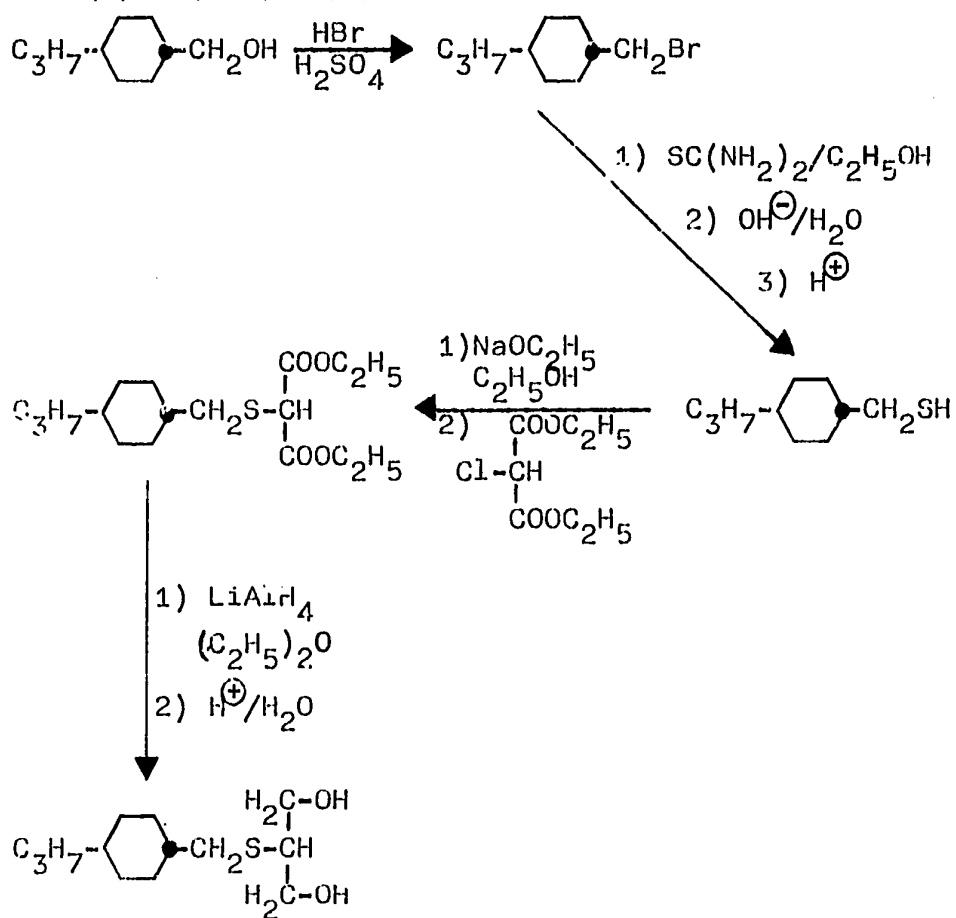
E. 2-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-2,2-bis-hydroxymethyl-propan-1-ol



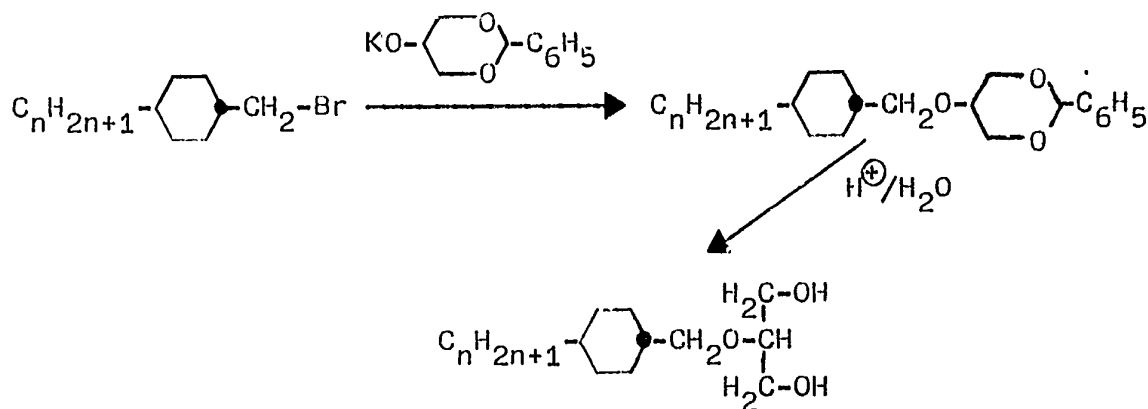
F. 4-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-3,3-bis-hydroxymethylbutan-1-ole und 4-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-3-hydroxymethylbutan-1-ole



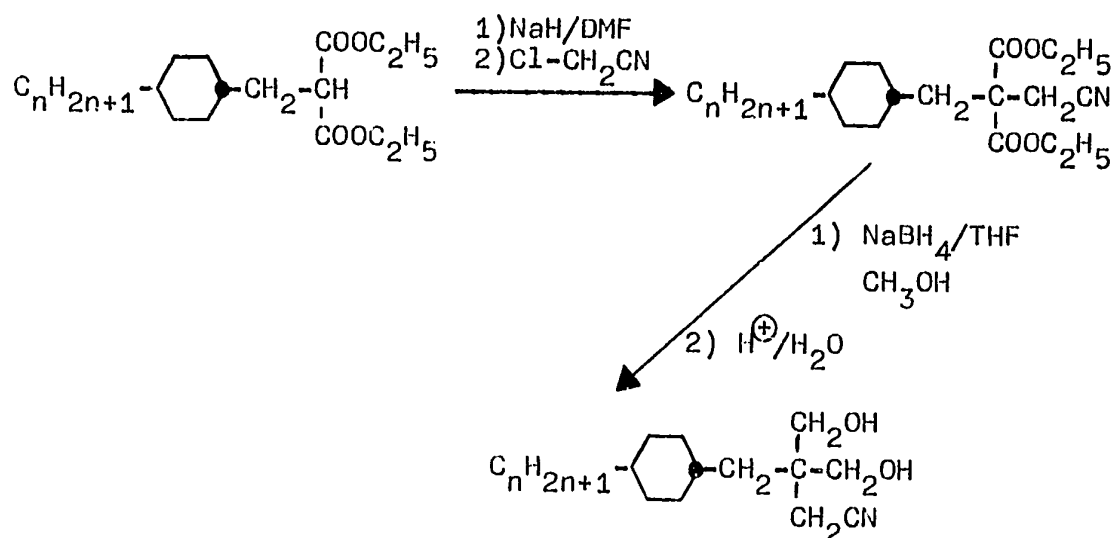
G. 2-(trans-4-n-Alkylcyclohexylmethylthio)-propan-1,3-diole



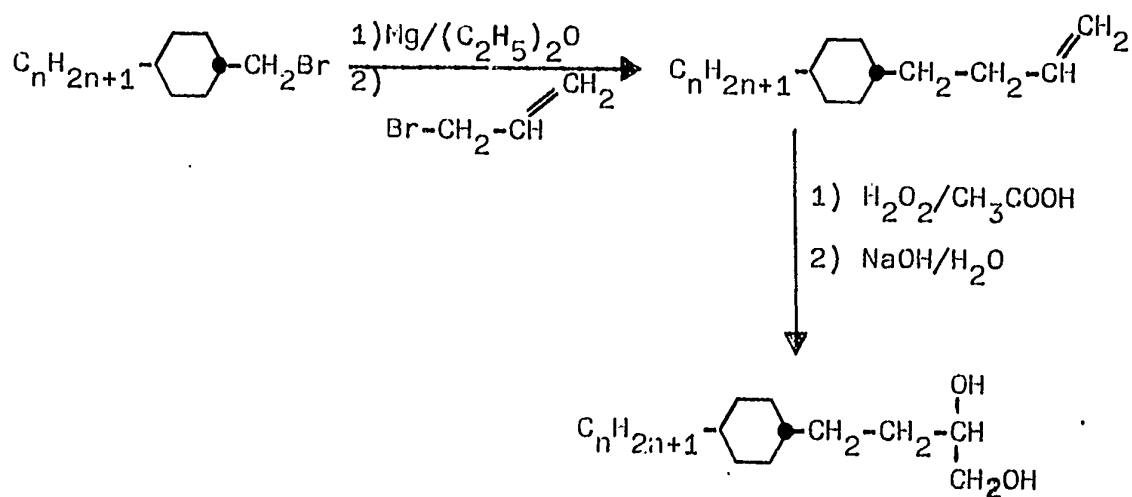
H. 2-(trans-4-n-Alkylcyclohexylmethoxy)-propan-1,3-diole



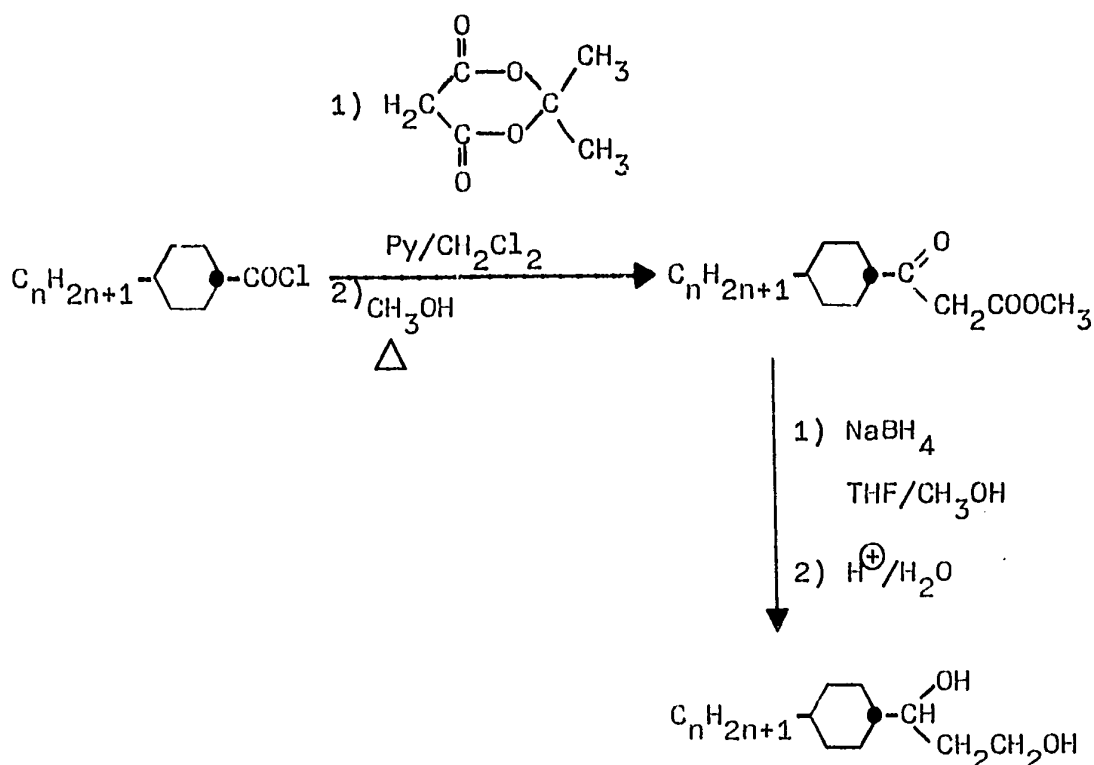
I. 2-(trans-4-n-Alkylcyclohexylmethyl)-2-cyanmethylpropan-1,3-diole



K. 4-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-butan-1,2-diole



L. 1-(trans-4-n-Alkylcyclohexyl)-propan-1,3-diole



Ausführungsbispiele

Beispiel 1

4-(4-n-Hexylphenyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol

Zu einer Suspension von 0,3 ml (11,7 g) Lithiumaluminiumhydrid in 1 l absolutem Ether werden 0,5 ml (124 g) 4-n-Hexylphenyllessigsäureethylester, gelöst in 200 ml Ether, unter Rühren und Rückfluß zugetropft. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung vorsichtig mit 100 ml H_2O und 500 ml 20%iger H_2SO_4 versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O , verdünnter NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum destilliert.

$K_{p0,1} = 143^\circ\text{C}$

Ausbeute: 100,2 g (0,48 mol) 2-(4-n-Hexylphenyl)-ethanol = 97 % d. Th.

Eine Mischung aus 0,25 mol (51,5 g) 2-(4-n-Hexylphenyl)-ethanol, 100 g 48%iger Bromwasserstoffsäure und 50 g konzentrierter H_2SO_4 wird unter heftigem Rühren 8 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit 500 ml H_2O und 250 ml Ether verdünnt, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 200 ml 5%iger NaHCO_3 -Lösung und einmal mit 200 ml H_2O gewaschen.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Feinvakuum fraktioniert.

$K_{p0,1} = 132^\circ\text{C}$

Ausbeute: 53,6 g (0,20 mol) 2-(4-n-Hexylphenyl)-1-bromethan = 80 % d. Th.

0,05 mol (13,5 g) 2-(4-n-Hexylphenyl)-1-bromethan wird zu einer Lösung von 0,05 mol Natrium-malonsäuredimethylester in 20 ml abs. Methanol (hergestellt durch Auflösen von 0,05 g (1,15 g) Natrium in 20 ml absolutem Methanol und Zugabe von 0,05 mol (6,6 g) Malonsäuredimethylester) unter Rühren in der Siedehitze zugetropft. Die Lösung wird 6 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Ether und 100 ml 10%iger HCl gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und mit H_2O und 5%iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

$K_{p0,1} = 205^\circ\text{C}$

Ausbeute: 9,8 g (0,031 mol) 2-(4-n-Hexylphenyl)-ethylmalonsäuredimethylester = 61 % d. Th.

0,05 mol (16,0 g) 2-(4-n-Hexylphenyl)-ethylmalonsäuredimethylester werden in 50 ml absolutem Ether gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von 0,06 mol (2,34 g) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml absolutem Ether zugetropft. Es wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch tropfenweise Zugabe von Wasser hydrolysiert. Nach Zugabe von 200 ml

20%iger H_2SO_4 wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O (100 ml) und 5%iger NaHCO_3 -Lösung (100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzin (K_p 60–85°C) umkristallisiert.

Ausbeute: 9,3 g (0,035 mol) 4-(4-n-Hexylphenyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol = 70% d. Th.

Beispiel 2

4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol

1 mol (248,0 g) 4-n-Hexylphenylethylacetat werden mit 50 g Raney-Nickel in 400 ml absolutem Ethanol unter Zusatz von 0,2 g Natrium im 2-l-Hochdruckautoklaven bei 150°C und 200 atm Anfangsdruck bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels wird im Vakuum fraktioniert.

$K_{p,1} = 115\text{--}120^\circ\text{C}$

Ausbeute: 221 g (0,87 mol) 4-(n-Hexylcyclohexyl)-essigsäureethylester = 87% d. Th.

Entsprechend Beispiel 1 werden 0,1 mol (25,4 g) 4-(n-Hexylcyclohexyl)-essigsäureethylester mit 0,06 mol (2,34 g) Lithiumaluminiumhydrid reduziert und anschließend mit 48%iger $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ in das 2-(4-n-Hexylcyclohexyl)-1-bromethan überführt.

$K_{p,1} = 120\text{--}125^\circ\text{C}$

Ausbeute: 24 g (0,087 mol) 2-(4-n-Hexylcyclohexyl)-1-bromethan = 87% d. Th.

Wie in Beispiel 1 beschrieben werden 0,1 mol (27,5 g) 2-(4-n-Hexylcyclohexyl)-1-bromethan mit 0,1 mol Natriummalonsäuredimethylester umgesetzt. Der so erhaltene 2-(4-n-Hexylcyclohexyl)-ethylmalonsäuredimethylester ($K_{p,1} = 185^\circ\text{C}$; Ausbeute = 24 g (0,075 mol) = 74% d. Th.) wird mit Lithiumaluminiumhydrid entsprechend Beispiel 1 zum 4-(4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol reduziert. Das hierbei anfallende Isomere ngemisch wird durch Umkristallisieren aus n-Hexan getrennt.

Das 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol kristallisiert aus und wird nochmals aus Benzin (K_p 60–85°C) umkristallisiert.

Ausbeute: 7,1 g (0,026 mol) 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol = 26,3% d. Th.

Beispiel 3

4-(cis-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol

Die bei der Isomerentrennung in Beispiel 2 anfallende Mutterlauge besteht vorwiegend aus 4-(cis-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol und wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. 2,0 g des erhaltenen Rückstandes werden an Kieselgel (40–63 µm) mit $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (10:1) chromatographiert.

Es werden 1,3 g eines Öles erhalten, welches nach Wasserzusatz kristallin-flüssige Eigenschaften zeigt (Schmelzpunkt 33°C).

Beispiel 4

4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutan-1-ol

0,1 g-Atom (2,3 g) Na werden in 25 ml absolutem Ethanol aufgelöst. Zu dieser Lösung werden 0,4 mol (45,2 g) Cyanessigsäureethylester zugetropft. Unter Rühren werden in der Siedehitze 0,1 mol (23,3 g) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-1-bromethan zugetropft und 6 h zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml H_2O und mit 100 ml 5%iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird im Kugelrohr destilliert.

$K_{p,1} = 160^\circ\text{C}$

Ausbeute: 21,7 g (0,062 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyanbutansäureethylester = 82% d. Th.

0,05 mol (13,3 g) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyanbutansäureethylester werden in 100 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g K_2CO_3 tropfenweise mit 0,06 mol (6 g einer 30%igen wäßrigen Lösung) Formaldehyd versetzt. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 500 ml Wasser verdünnt und dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden einmal mit H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei 30°C abdestilliert und der Rückstand als Rohprodukt weiterverarbeitet.

Ausbeute: 14,7 g (0,05 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutansäureethylester = 100% d. Th.

0,05 mol (14,7 g) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutansäureethylester und 0,3 mol (11,4 g) NaBH_4 werden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2 h werden in der Siedehitze 100 ml absolutes Methanol langsam zugetropft. Die resultierende Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend mit 100 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherlösungen werden mit 100 ml H_2O , mit 100 ml 5%iger NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus Benzin (K_p 60–85°C)/Essigsäureethylester zweimal umkristallisiert.

Ausbeute: 9,1 g (0,036 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutan-1-ol = 72% d. Th.

Beispiel 5

3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-2-methylpropan-1-ol

0,01 mol (2,98 g) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-malonsäurediethylester werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid gelöst, mit 0,015 mol (0,45 g einer 80%igen Suspension in Paraffinöl) NaH versetzt und bei 30°C gerührt, bis die H₂-Entwicklung beendet ist.

Nach Zugabe von 0,03 mol (4,23 g) Methyljodid wird 12 h bei 40°C gerührt. Die Lösung wird in 200 ml H₂O gegossen und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Der Rückstand wird in 10 ml absolutem Ether gelöst und zu einer Suspension von 0,012 mol (0,47 g) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absolutem Ether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,3 g (0,0057 mol) = 57 % d. Th.

Beispiel 6

2-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2,2-bis-hydroxymethyl-propan-1-ol

0,01 mol (2,98 g) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-malonsäurediethylester werden in 80 ml Methanol gelöst und mit 20 ml einer 40%igen wäßrigen Lösung von Formaldehyd versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g K₂CO₃ wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 25°C am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird mit 100 ml H₂O versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit H₂O und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml absolutem Ether gelöst und mit 0,011 mol (1,19 g) Trimethylchlorsilan sowie 0,011 mol (1,11 g) Triethylamin versetzt. Die Lösung wird 1 h bei 25°C gerührt und der gebildete Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert.

Die erhaltene Lösung wird zu einer Suspension von 0,012 mol (0,47 g) Lithiumaluminiumhydrid getropft. Nach 12 h Rühren wird der Ansatz durch vorsichtige Zugabe von H₂O hydrolysiert und mit 20 ml konz. Salzsäure angesäuert. Die Mischung wird 1 h bei 25°C gerührt, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml H₂O, 50 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung und 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (CHCl₃/CH₃OH 10:1) und aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,15 g (0,0047 mol) = 47 % d. Th.

Beispiel 7

4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3,3-bis-hydroxymethylbutan-1-ol

0,1 mol (29,8 g) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-malonsäurediethylester werden in 30 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 0,1 g-Atom (2,4 g) Mg sowie 1 ml CCl₄ versetzt. Die Mischung wird so lange unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis alles Mg in Lösung gegangen ist. Zu dieser Suspension werden 0,11 mol (18,4 g) Bromessigsäureethylester bei 40°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 6 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 500 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung gegossen und zweimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit NH₄Cl-Lösung und H₂O gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

Kp_{0,05} = 150°C

Ausbeute: 28,7 g (0,078 mol) 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-propan-1,2,2-tricarbonsäuretriethylester = 78 % d. Th.

0,01 mol (3,70 g) 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-propan-1,2,2-tricarbonsäuretriethylester werden entsprechend Beispiel 4 mit 0,05 mol (1,9 g) NaBH₄ in 90 ml absolutem Tetrahydrofuran in der Siedehitze unter langsamem Zutropfen von 20 ml absolutem Methanol reduziert.

Das Reaktionsgemisch wird an Kieselgel mittels CHCl₃/CH₃OH (10:1,7) getrennt und anschließend zweimal aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,05 g (0,0041 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3,3-bis-hydroxymethylbutan-1-ol = 41 % d. Th.

Beispiel 8

4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3-hydroxymethylbutan-1-ol

0,02 mol (7,4 g) 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-propan-1,2,2-tricarbonsäuretriethylester werden mit einer Lösung von 20 g KOH in 200 ml Methanol und 20 ml H₂O 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in H₂O aufgenommen und zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt im Vakuum bei 180°C decarboxyliert, bis keine CO₂-Entwicklung mehr beobachtet wird. Der Rückstand wird mit 200 ml absolutem Methanol und 2 ml konz. H₂SO₄ 4 h unter Rückfluß erhitzt.

Daraufhin wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen, der so erhaltene Ester mit 50 ml H₂O und 100 ml Ether versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und mit H₂O und NaHCO₃-Lösung gewaschen.

Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt im Vakuum fraktioniert.

Es werden 5,0 g (0,0187 mol, 93 % d. Th.) 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-propan-1,2-dicarbonsäuredimethylester vom Siedepunkt Kp_{0,1} = 130°C erhalten.

Der Ester wird entsprechend Beispiel 1 mit 0,02 mol (0,78 g) LiAlH₄ in Ether reduziert.

Ausbeute: 3,9 g (0,017 mol) = 86 % d. Th.

Beispiel 9

2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethylthio)-propan-1,3-diol

0,05 g-Atom (1,15 g) Natrium werden in 30 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 0,05 mol (8,6 g) trans-4-n-Propylcyclohexylmethylmercaptan in 20 ml absolutem Ether versetzt.

Die abgekühlte Mercaptidlösung läßt man unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 0,06 mol (11,7 g) 2-Chlormalonsäurediethylester in 50 ml absolutem Ethanol innerhalb von 10 min eintropfen. Bei Raumtemperatur wird 1,5 h nachgerührt. Danach wird mit 80 ml H₂O verdünnt und der Alkohol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird im Feinvakuum fraktioniert.

K_{p0,01} = 145°C

Ausbeute: 10,5 g (0,033 mol)

Anschließend erfolgt Reduktion mit 0,04 mol (1,56 g) Lithiumaluminiumhydrid entsprechend Beispiel 1.

K_{p0,013} = 135°C

Ausbeute: 3,44 g (0,014 mol) = 28 % d. Th.

Beispiel 10

2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethoxy)-propan-1,3-diol

In 80 ml wasserfreiem Benzen werden 0,03 g-Atom (1,17 g) Kalium vorgelegt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt und das Kalium durch schnelles Rühren zerschlagen.

Zu der siedenden Suspension tropft man unter Rühren innerhalb einer Stunde eine Lösung aus 0,03 mol (5,4 g) 5-Hydroxy-2-phenyl-1,3-dioxan in 60 ml wasserfreiem Benzen zur Reaktionslösung und läßt nach Zugabe von 0,03 mol (6,6 g) trans-4-n-Propylcyclohexylmethylbromid und 1 g KJ weitere 24 h unter Rühren sieden.

Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und mit 50 ml H₂O gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird mit 20 ml H₂O, 13 ml Ethanol sowie 2,6 ml konz. H₂SO₄ versetzt und 5 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Benzaldehyd wird durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt im Kugelrohr destilliert und aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,93 g (0,0094 mol) = 28 % d. Th.

Beispiel 11

2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-2-cyanmethylpropan-1,3-diol

0,01 mol (2,7 g) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-malonsäuredimethylester werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid gelöst und mit 0,012 mol (0,36 g einer 80%igen Suspension) NaH versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung werden bei Raumtemperatur 0,03 mol (2,25 g) Chloracetonitril zugegeben, und es wird über Nacht bei dieser Temperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz mit 500 ml H₂O und 100 ml Ether verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 5%iger NaHCO₃-Lösung und zweimal mit H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand fraktioniert.

K_{p0,1} = 156°C

Ausbeute: 1,5 g (0,0051 mol) 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-2-cyanmethylmalonsäuredimethylester = 51 % d. Th.

Das Produkt wird entsprechend Beispiel 3 mit 0,05 mol (1,9 g) NaBH₄ in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran unter Rückfluß und langsamer Zugabe von 10 ml absolutem Methanol reduziert.

Ausbeute: 0,95 g (0,0038 mol) = 38 % d. Th.

Beispiel 12

4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-butan-1,2-diol

Eine Grignard-Lösung, hergestellt durch Umsetzung von 0,1 mol (21,9 g) trans-4-n-Propylcyclohexylmethylbromid mit 0,1 g-Atom (2,4 g) Mg in 200 ml absolutem Ether wird in der Siedehitze unter Rühren mit 0,2 mol (24,0 g) Allylbromid tropfenweise versetzt. Anschließend wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit 400 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit H₂O sowie mit 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

K_{p0,2} = 70°C

Ausbeute: 11,3 g (0,063 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-but-1-en = 63 % d. Th.

0,05 mol (9,0 g) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-but-1-en werden unter Rühren und Kühlen bei ~ 40°C zu einer Mischung aus 30 ml 90%iger Ameisensäure und 7,0 ml 30%igem H₂O₂ getropft. Es wird 3 h bei 40°C, über Nacht bei Raumtemperatur und 1 h bei 70°C gerührt.

Flüchtige Produkte werden im Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 100 ml 3N KOH 1 h zum Sieden erhitzt.

Die Mischung wird viermal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 90:15) gereinigt.

Ausbeute: 4,3 g (0,020 mol) 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-butan-1,2-diol = 41 % d. Th.

Beispiel 13

1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-propan-1,3-diol

0,022 mol (4,7 g) trans-4-n-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid, gelöst in 10 ml absolutem CH_2Cl_2 wird bei -5°C zu einer Lösung von 0,022 mol (3,2 g) Meldrumsäure und 0,044 mol (3,5 g) Pyridin in 10 ml absolutem CH_2Cl_2 zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei 0°C und 1 h bei 25°C gerührt und anschließend mit 50 ml 10%iger Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei 30°C am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ml absolutem Methanol gelöst und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

$K_{p,1} = 120^\circ\text{C}$

Ausbeute: 3,4 g (0,0134 mol) trans-4-n-Pentylcyclohexoxylelessigsäuremethylester = 61 % d. Th.

0,01 mol (2,54 g) trans-4-n-Pentylcyclohexoxylelessigsäuremethylester werden wie in Beispiel 3 beschrieben mit 0,032 mol (1,2 g) NaBH_4 in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran in der Siedehitze unter langsamer Zugabe von 10 ml absolutem Methanol reduziert. Ausbeute: 1,98 g (0,0094 mol) 1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-propan-1,3-diol = 94 % d. Th.

Beispiel 14

Die Umwandlungstemperaturen der erfindungsgemäßen Substanzen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Dabei bedeuten K = kristallin-fester Zustand, S = smektische Modifikation und I = isotrop-flüssiger Zustand. Eingeklammerte Angaben bezeichnen Umwandlungen im metastabilen Gebiet. Die Umwandlungstemperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

1. 4-(4-n-Hexylphenyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	K 55	(S 53)	I
2. 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	K 87	S 125	I
3. 4-(cis-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	$\chi < 20$		I
4. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutan-1-ol	K 118	(S 112)	I
5. 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-2-methylpropan-1-ol	K 102-104		I
6. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2,2-bis-hydroxymethylpropan-1-ol	K 110	S 159	I
7. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3,3-bis-hydroxymethylbutan-1-ol	K 83	S 102	I
8. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3-hydroxymethylbutan-1-ol	K 40	(S 36)	I
9. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethylthio)-propan-1,3-diol	K 52	S 63	I
10. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethoxy)-propan-1,3-diol	K 70		I
11. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-2-cyanmethylpropan-1,3-diol	K < 20	S 49	I
12. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-butan-1,2-diol	K < 0	S 95	I
13. 1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-propan-1,3-diol	K < 20	S 92	I
14. 5-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-pentan-1,2-diol	K < 20	S 77	I
15. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	K 78	S 105	I
16. 3-(4-n-Heptylphenyl)-2-hydroxymethylpropan-1-ol	K 58	(S 35)	I

Der Zusatz geringer Wassermengen (2 mol H_2O je 1 mol erfindungsgemäßer Substanz) führt zu einer deutlichen Stabilisierung des flüssig-kristallinen Zustandes. Die Klärtemperaturen in Gegenwart von Wasser sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

1. 4-(4-n-Hexylphenyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	S 95	I
2. 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	S > 100	I
3. 4-(cis-4-n-Hexylcyclohexyl)-2-hydroxymethylbutan-1-ol	S 33	I
4. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-cyan-2-hydroxymethylbutan-1-ol	S > 100	I

5. 3-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-2-methylpropan-1-ol
S 82 |
6. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2,2-bis-hydroxymethylpropan-1-ol
S > 100 |
7. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3,3-bis-hydroxymethylbutan-1-ol
S > 100 |
8. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-3-hydroxymethylbutan-1-ol
S 83 |
9. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethylthio)-propan-1,3-diol
S > 100 |
10. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethylthio)-propan-1,3-diol
S > 100 |
11. 2-(trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl)-2-cyanmethylpropan-1,3-diol
S 73 |
12. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-butan-1,2-diol
S > 100 |
13. 1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-propan-1,3-diol
S > 100 |
14. 5-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-pentan-1,2-diol
S > 100 |
15. 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-butan-1-ol
S > 100 |
16. 3-(4-n-Heptylphenyl)-2-hydroxymethyl-propan-1-ol
S 83 |

Die Schmelzpunkte werden in Anwesenheit von Wasser zu tieferen Temperaturen verschoben und liegen unter 0°C.

Beispiel 15

Es wird eine Benzen-Lösung hergestellt, die 0,1 Ma.-% 4-Methoxy-4'-n-hexanoyloxyazobenzen und 0,1 Ma.-% 3-(trans-4-n-Heptylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-propan-1-ol enthält. Nach Aufbringen eines Tropfens (1 Tropfen/100cm²) dieser Lösung auf die Oberfläche von Wasser, welches sich in einem temperierbaren Trog (20°C) befindet, entsteht durch Verdampfung des Lösungsmittels ein Mischfilm. Anschließend wird durch Verschieben einer Barriere ein Oberflächendruck des Mischfilms von 5 mN · m⁻¹ eingestellt. Bei Bestrahlung dieses Films mit dem UV-Licht einer Quecksilberdampflampe findet eine Isomerisierung der Azoverbindung statt, die an der Zunahme des Oberflächendrucks auf 7 mN · m⁻¹ erkennbar ist. Nach dem Ausschalten der UV-Quelle geht der Oberflächendruck auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Die Geschwindigkeit dieser Rückreaktion hängt von der Temperatur und der Konzentration der Azoverbindung ab. Dieser Vorgang ist wiederholbar und kann zur Informationsspeicherung genutzt werden.

Beispiel 16

Es werden jeweils 2 bis 5 Ma.-% folgender Substanzen in 3-(trans-4-n-Heptylcyclohexyl)-2-hydroxymethyl-propan-1-ol, welches vorher im Molverhältnis 1:2 mit Wasser gemischt wurde, gelöst:

- 4-Nitroanilin,
- 4,4'-Dimethylamino-nitrostilben,
- 4,4'-Dimethylamino-cyanstilben.

Mit diesen Lösungen werden zwischen durchsichtigen, mit einer elektrisch leitenden Schicht versehenen Glasscheiben Schichten von etwa 15µm Dicke hergestellt. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes (100V, 5kHz) bei 35°C wird eine homogene Orientierung erzeugt. In diesem Zustand können die Schichten zur Untersuchung von Frequenzverdopplungseffekten und zur Herstellung von Wellenleiterelementen mit nichtlinearem optischem Verhalten verwendet werden.