



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 257 638 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 09 K 19/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

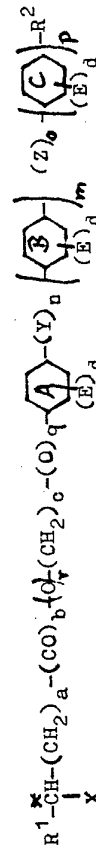
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 300 041 1 (22) 19.02.87 (44) 22.06.88

(71) Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, Universitätsplatz 10, Halle, 4020, DD
 (72) Mohr, Kristina, Dr. Dipl.-Chem., DD; Köhler, Saskia, Dipl.-Chem., DD; Zschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD; Weißflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD; Paschke, Reinhard, Dipl.-Chem., DD; Kampa, Barbara, Dipl.-Chem., DD; Scherf, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem., DD; Schäfer, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD; Rosenfeld, Ulrich, Dipl.-Chem., DD; Tschierske, Carsten, Dipl.-Chem., DD; Bak Gun Yong, Dipl.-Chem., KP; Joachimi, Detlev, DD; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD; Pelzl, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem., DD; Barth, Petra, DD

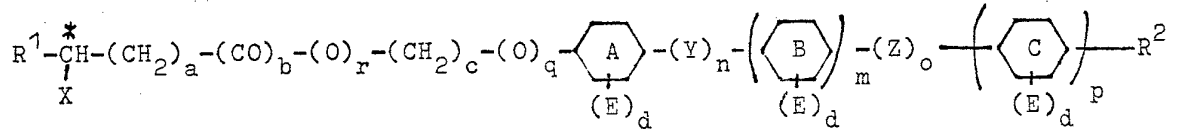
(54) Ferroelektrische Flüssigkristalle

(55) Flüssigkristalle, ferroelektrische Flüssigkristalle, smektische Phasen, chirale Halogenalkylderivate, Displays, Speicherdisplays, Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen, elektrooptische Anordnung, optoelektronische Bauelemente
 (57) Ziel der Erfindung sind schnell schaltende Displays mit Speichereigenschaften zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen, die chemisch und thermisch stabile ferroelektrische kristallin-flüssige Substanzen enthalten. Erfindungsgemäß werden kristallin-flüssige Derivate, die einen chiralen Halogenalkylrest enthalten entsprechend der allgemeinen Formel in Gemischen untereinander sowie mit anderen kristallinflüssigen oder nicht kristallin-flüssigen Substanzen eingesetzt. Formel



Erfindungsanspruch:

Ferroelektrische Flüssigkristalle für Displays, **gekennzeichnet dadurch**, daß kristallin-flüssige Derivate, die einen chiralen Halogenalkylrest enthalten entsprechend der allgemeinen Formel;



wobei a = 0, 1, 2

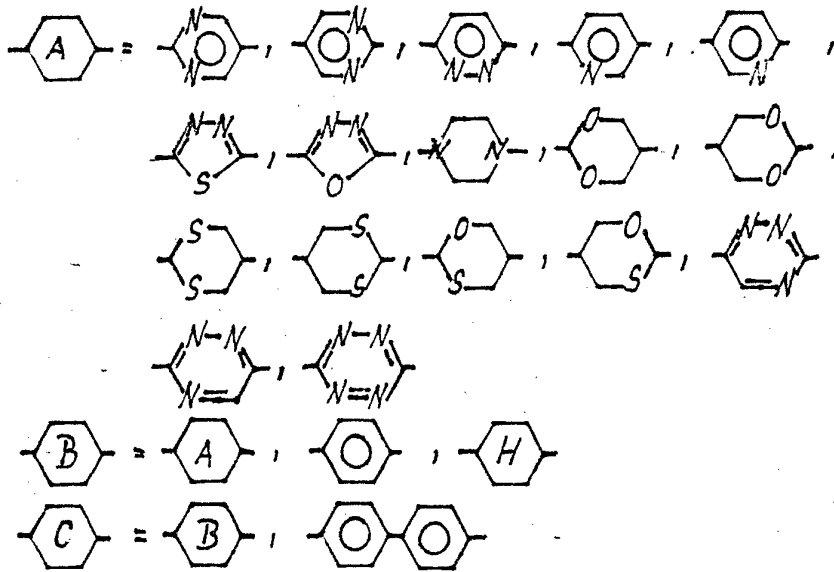
b, c, d, n, m, o, p, q, r = 0, 1

X = F, Br, Cl

Y = -COO-, -OOC-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-O-, -O-CH₂-

Z = Y, -CH₂-, -N=N-, -N=N(O)-

E = Halogen, -CN, -CH₃, -NO₂, -OCH₃



R¹ = C_lH_{2l+1}, (CH₃)₂CH-, (CH₃)₂CH-CH₂-, C₂H₅-CH(CH₃)-

R² = C_kH_{2k+1}-, C_kH_{2k+1}O-, C_kH_{2k+1}S-, C_kH_{2k+1}CO-,

C_kH_{2k+1}COO-, C_kH_{2k+1}OOC-, C_kH_{2k+1}NH-,

l = 3 bis 12, k = 1-12 bedeuten sowie,

- wenn n = 0 und nur gleich ist, dann

kann auch ein Benzenring sein,

ist b = 0, muß a = 1 sein

bedeuten, in Gemischen untereinander sowie mit anderen kristallin-flüssigen oder nicht kristallin-flüssigen Substanzen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ferroelektrische Flüssigkristalle für die Herstellung schnell schaltender Displays mit Speichereigenschaften zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es wurde bereits vorgeschlagen, ferroelektrische flüssige Kristalle zur Herstellung schnell schaltbarer Displays mit Speichereigenschaften zu nutzen (N. A. Clark, S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. **36**, 899 [1980]);

Die Zahl der ferroelektrischen Flüssigkristallverbindungen hat sich in jüngster Zeit stark erweitert, jedoch gibt es immer noch keine reinen Stoffe mit optimalen Eigenschaften (S. T. Lagerwall, J. Wahl, N. A. Clark, Proceed. SID Symposium October 1985 San Diego USA; J. W. Goodby Science **231**, 350 [1986], F. Dahl, S. T. Lagerwall, Ferroelectrics **58**, 215 [1984], D. Demus, H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen II Leipzig 1984).

Viele ferroelektrische Flüssigkristalle sind chemisch und thermisch wenig stabil, besitzen hohe Schmelztemperaturen oder ihre spontane Polarisierung ist nicht ausreichend.

Wegen der zu kleinen Dipolmomente und der damit verbundenen geringen spontanen Polarisierung sind die Derivate der 2-Methyl-butylgruppe und anderer chiraler verzweigter Alkylketten für die praktische Nutzung infolge der zu hohen Schaltzeiten ungünstig.

Andere ferroelektrische Flüssigkristalle enthalten die Azomethin-Gruppierung und sind als Schiff'sche Basen wenig stabil gegenüber Wärme, Feuchtigkeit und Säuren.

Einige von chiralen α -Chlorcarbonsäuren abgeleitete ferroelektrische Flüssigkristalle (J. W. Goodby et al., Proceed. of 1983 A. C. S. Meeting Las Vegas, Nevada 1982. Liquid Crystals and Ordered Fluids Vol 4 F1) zeigen zu hohe Schmelztemperaturen.

Es wurde vorgeschlagen (EP 0 159 872 [1985], chirale Ester von α -Halogen-carbonsäuren mit 4-Hydroxy-4'-alkyloxy-biphenyl als ferroelektrische Flüssigkristalle zu nutzen. Wegen der zu hohen Schmelztemperaturen sind diese Substanzen im reinen Zustand nicht geeignet und auch ihre Gemische untereinander erfüllen nicht alle Forderungen. Dasselbe gilt für die in EP 0 174 816 vorgeschlagenen Biphenyl-derivate chiraler Carbonsäuren.

Weitere Ester chiraler Halogen-carbonsäuren wurden vorgeschlagen in EP 0 191 600 in DD 240 385 und DD 240 386. Hiermit wird die Palette verfügbarer Substanzen mit ferroelektrischen Eigenschaften erheblich erweitert, genügt jedoch nicht allen Anforderungen hinsichtlich Existenzbereich, spontane Polarisierung, Orientierbarkeit, Viskosität, elastische Eigenschaften.

Um die in allen Fällen zu hohen Schmelzpunkttemperaturen zu senken, werden eutektische Gemische unter Ausnutzung der dabei erhältlichen Schmelzpunktserniedrigung verwendet. In Multikomponentensystemen ist die Schmelzpunktserniedrigung besonders groß, wobei jedoch eine größere Zahl von Komponenten benötigt wird, die keine Mischkristalle bilden dürfen. Deshalb wird ständig nach neuen Komponenten gesucht, um für die Herstellung von Multikomponentengemischen eine hinreichend große Zahl geeigneter Stoffe zur Verfügung zu haben.

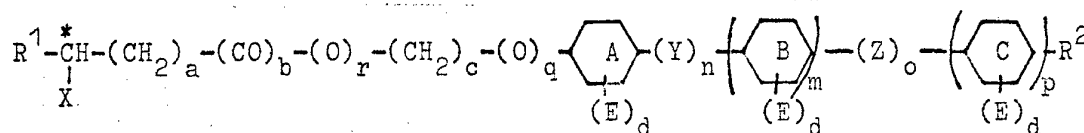
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind schnell schaltende Displays mit Speichereigenschaften, die chemisch und thermisch stabile ferroelektrische kristallin-flüssige Substanzen enthalten.

Darstellung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung sind neue ferroelektrische Flüssigkristalle, die in schnell schaltenden Displays mit Speichereigenschaften eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß sind kristallin-flüssige Derivate, die einen chiralen Halogenalkylrest enthalten entsprechend der allgemeinen Formel;



wobei $a = 0, 1, 2$

$b, c, d, n, m, o, p, q, r = 0, 1$

$X = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$

$Y = -\text{COO}-, -\text{OOC}-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{O}-, -\text{O}-\text{CH}_2-$

$Z = \text{Y}, -\text{CH}_2-, -\text{N}=\text{N}-, -\text{N}=\text{N}(\text{O})-$

$E = \text{Halogen}, -\text{CN}, -\text{CH}_3, -\text{NO}_2, -\text{OCH}_3$

Tabelle 1

		K	S _x	S _c [*]	S _A	CH	I
Nr.1	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	·108	·137	·158	·196	---	·
Nr.2	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	·140			·190	---	·
Nr.3	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	·110	(·95)	·145	·172	---	·
Nr.4	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_5\text{H}_{11}$	·148	---	·179	·186,5	---	·
Nr.5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_5\text{H}_{11}$	·132	---	·159	·168	---	·
Nr.6	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_5\text{H}_{11}$	·153	---	---	·172	·185	·
Nr.7	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{*}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_9\text{H}_{19}$	·105	---	·158	---	·162	·
Nr.8	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	·137	---	·138	·238(Z)	---	·
Nr.9a	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_5$	·75	---	---	---	---	·
Nr.9b	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	·150	(·133)	---	---	---	·
Nr.9c	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	·63	---	---	---	·87	·
Nr.9d	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	·55	·58	·66 ¹⁾	---	·93	·
Nr.9e	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	·96	(·95)	·108 ¹⁾	---	---	·
Nr.9f	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{CHCl}}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	·106	·136	·154 ¹⁾	---	·220	·

¹⁾ nicht klassifizierte smektische Phase

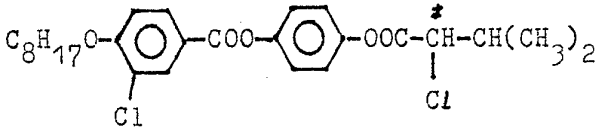
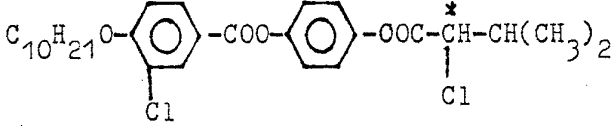
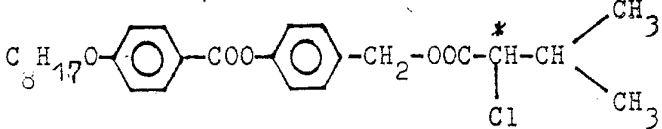
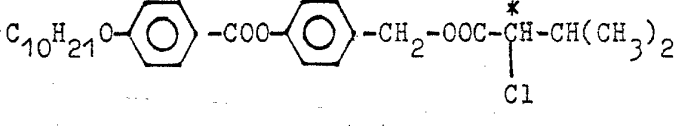
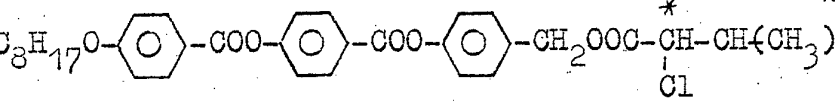
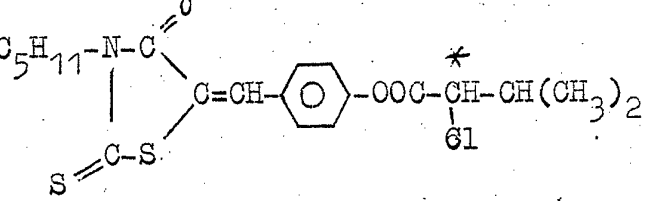
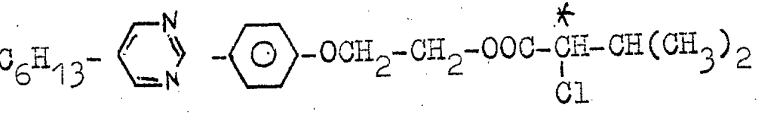
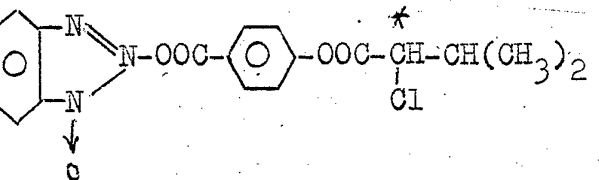
Tabelle 2

		K	S _c	S _A	CH	I
Nr. 9g	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_9\text{H}_{19}$	· 73	(· 69)	---	· 157	·
Nr. 9h	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_9\text{H}_{17}$	· 87	· 154	---	· 188	·
Nr. 10	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	· 86	· 132	---	· 196	·
Nr. 11	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	· 49	· 58	---	· 72 BP74	·
Nr. 12	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	· 66	(· 45)	· 68	· 70 BP72	·
Nr. 13	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\ast}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	· 62	(· 42)	· 69	---	·

Tabelle 3

		K	S _c	S _A	N	I
Nr. 14	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	· 34	· 34	---	· 56	·
Nr. 15	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	· 55	· 66	---	· 89,5	·
Nr. 16	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_9\text{H}_{19}$	· 33	· 56,5	· 74,5	---	·
Nr. 17	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_9\text{H}_{19}$	· 24	· 43	· 69,5	· 70,5	·

Tabelle 4

Nr. 18		K	I
		· 80	
Nr. 19			
		· 73	
Nr. 20			
		· 41	
Nr. 21			
		· 37	
Nr. 22		K	S _C S _A CH I
		72	(· 54) · 118 · 124.5
Nr. 23		· 108	-----
Nr. 24		· 44	-----
Nr. 25		· 142	----- · 165

Beispiel 2

Aus den erfindungsgemäßen Substanzen in Tabelle 1 und den in Tabelle 2 und 3 angeführten Verbindungen wurden folgende Mischungen hergestellt:

Mischung 1

Die Mischung besteht aus:

(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	40 Mol-%
4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-n-nonylphenylester)	60 Mol-%

Mischung 2

Die Mischung besteht aus:

4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-n-nonylphenylester)	60 Mol-%
(S)-4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-(2-chlor-3-methylbutyryl-oxy)-phenylester)	40 Mol-%

Mischung 3

Die Mischung besteht aus:

(S)-5-(4-n-Hexyloxy-phenyl)-2-(4-(2-chlor-3-methylbutyryloxy)-phenyl)-pyrimidin	40 Mol-%
(S)-4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	60 Mol-%

Mischung 4

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	73 Mol-%
(S)-4-n-Dodecyloxybenzoesäure-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	13 Mol-%
(S)-5-(4-n-Decyl-phenyl)-2-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenyl)-pyrimidin	14 Mol-%

Mischung 5

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	46 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	15 Mol-%
4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-n-hexyloxy-phenylester)	16 Mol-%
4-n-Octyloxy-carbonyloxy-benzoesäure-(4-n-nonylphenylester)	23 Mol-%

Mischung 6

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	46 Mol-%
(S)-5-(4-n-Decyl-phenyl)-2-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenyl)-pyrimidin	15 Mol-%
4-n-Octyloxybenzoesäure-(4-n-hexyloxy-phenylester)	16 Mol-%
4-n-Octyloxy-carbonyloxy-benzoesäure-(4-n-nonylphenylester)	23 Mol-%

Mischung 7

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	12 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	32 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	8 Mol-%
5-n-Nonyl-2-(4-n-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	48 Mol-%

Mischung 8

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	13 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	49 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	18 Mol-%
5-n-Nonyl-2-(4-n-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	20 Mol-%

Mischung 9

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	18 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	49 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	13 Mol-%
2-(4-n-Hexyloxyphenyl)-5-n-nonyl-pyrimidin	20 Mol-%

Mischung 10

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	12 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	32 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	8 Mol-%
5-n-Nonyl-2-(4-n-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	20 Mol-%
(S)-4-n-Decyloxy-benzoesäure-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	28 Mol-%

Mischung 11

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	16 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	43 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	10 Mol-%
5-n-Nonyl-2-(4-n-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	20 Mol-%
(S)-4-n-Decyloxy-benzoesäure-(4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	11 Mol-%

Mischung 12

Die Mischung besteht aus:

(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-octyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	16 Mol-%
(S)-4-(2-Chlor-3-methyl-butiryloxy)-4'-(4-n-hexyloxy-benzoyloxy)-biphenyl	43 Mol-%
(S)-5-n-Nonyl-2-(4-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-benzoyloxy)-phenyl)-pyrimidin	10 Mol-%
2-(4-n-Hexyloxy-phenyl)-5-n-nonyl-pyrimidin	20 Mol-%
(S)-4-n-Decyloxy-benzoesäure-(4-(2-chlor-3-methyl-butiryloxy)-phenylester)	11 Mol-%

Diese Mischungen besitzen die folgenden Umwandlungstemperaturen:

Mischung	K	S _c *	S _A	CH	I
1	· 22,5	· 47	—	· 90	·
2	· 34	· 37	· 56	· 110	·
3	· 36	· 66	—	· 99	·
4	· 33	· 35,5	· 75	· 77,5	·
5	· 16	· 41	· 43	· 81,5	·
6	· 18	· 35	· 76	· 86,5	·
7	· 19	· 80	· 93	· 114	·
8	· 44	· 100	· 108	· 135	·
9	· 32	· 100,5	· 106	· 191	·
10	· 30	· 66	· 95	· 113	·
11	· 38	· 91,5	· 104	· 129	·
12	· 32	· 80	· 103	· 127,5	·

Beispiel 3

Herstellung von (S)-2-(4-(2-Chlor-3-methyl-butyryloxy)-phenyl)-5-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin (Nr. 1)

A. 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin

0,01 mol 4-Hydroxybenzamidin-hydrochlorid und 0,01 mol 3-Dimethylamino-2-(4-hexyloxyphenyl)-N,N-dimethylpropen-(2)-immoniumperchlorat werden in 100 ml Triethylamin 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis/konz. H_2SO_4 (200 g/25 ml) gegossen, der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,6 g (75 % d. Th.)

F: 155°C

B. (S)-2-(4-(2-Chlor-3-methyl-butyryloxy)-phenyl)-5-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin

Zu einer Lösung von 0,005 mol 2-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-hexyloxyphenyl)-pyrimidin, 0,6 ml Triethylamin und 50 ml absoluten Toluol werden 0,77 g/0,005 mol (S)-2-Chlor-3-methylbutyrylchlorid hinzugefügt. (Das Säurechlorid wurde nach dem bekannten Verfahren aus den optisch aktiven α -Aminosäuren hergestellt).

Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur stehen und erwärmt anschließend eine Stunde bei 80°C auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen 60–70% der Theorie.

Das kristallin-flüssige Schmelzverhalten ist in den Tabellen angegeben.

Beispiel 4

A. Herstellung von (S)-(+)-3-Hydroxybutansäureethylester

200 g frische Bäckerhefe werden mit einer 30°C warmen Lösung von 300 g Saccharose in 1,6 l frischem Wasser aufgeschlämmt und bei 30°C leicht gerührt. Nach einer Stunde werden unter starkem Rühren 0,15 mol destillierter Acetessigester zugegeben und die Mischung wird 24 h bei 25–30°C leicht gerührt. Anschließend wird eine 35°C warme Lösung von 200 g Saccharose in 1 l Wasser portionsweise hinzugefügt und nach einstündigem kräftigen Rühren werden nochmals 0,15 mol Acetessigester zugesetzt. Die Mischung wird 50 h bei 25–30°C gerührt. Danach wird über Kieselgur abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit NaCl gesättigt und fünfmal mit je 500 ml Ether extrahiert. Nach Abtrennung und Trocknung der organischen Phase über Na_2SO_4 wird am Rotationsverdampfer auf 50–80 ml eingengt. Fraktionierte Destillation des Rückstandes liefert (S)-(+)-3-Hydroxybutansäureethylester in einer Ausbeute von 65–75% der Theorie.

ee = 84%

$K_{p12} = 73^\circ\text{C}$

$(\alpha)_D^{25} = +36,2^\circ\text{C}$

(CHCl_3 ; C = 1,3)

B. Herstellung von (R)-(–)-3-Chlorbutansäureethylester

0,24 mol (S)-(+)-3-Hydroxybutansäureethylester werden in 100 ml Benzen unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 0,07 mol wasserfreiem ZnCl_2 versetzt. Anschließend werden 0,72 mol SOCl_2 zugegeben und bei Raumtemperatur wird 2 Tage gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung behandelt. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Dabei wird (R)-(–)-3-Chlorbutansäureethylester in einer Ausbeute von 65% erhalten.

$K_{p16} = 68^\circ\text{C}$

$(\alpha)_D^{25} = -14,36^\circ\text{C}$

(CHCl_3 ; C = 4,7)

C. Herstellung von (R)-(–)-3-Chlorbutyrylchlorid

0,07 mol (R)-(–)-3-Chlorbuttersäureethylester werden mit 100 ml konzentrierter Salzsäure bis zu klaren Lösung kräftig gerührt und anschließend 3 Tage unter leichtem Rühren bei 37–40°C gehalten. Danach wird mit 100 ml Wasser verdünnt, mit NaCl gesättigt und dreimal mit je 100 ml Ether ausgeethert. Nach Trocknung der organischen Phase mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Ausbeute an (R)-(–)-3-Chlorbutansäure beträgt 70–75% der Theorie.

$K_{p30} = 125^\circ\text{C}$

0,04 mol (R)-(–)-3-Chlorbutansäure werden mit 0,06 mol SOCl_2 versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird die Temperatur der Mischung 1½ Stunden bei 42°C gehalten, anschließend wird bei eisgekühlter Vorlage fraktioniert abdestilliert.

Ausbeute: 70–75% der Theorie

$K_{p15} = 45^\circ\text{C}$

$(\alpha)_D^{25} = -13,7^\circ\text{C}$

(CHCl_3 ; C = 7,34)

D. Veresterung von (R)-(–)-3-Chlorbutyrylchlorid mit Phenolen und Alkoholen

In einem 50-ml-Erlenmeyerkolben mit CaCl_2 -Rohr werden $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol des betreffenden Alkohols oder Phenols in 15–30 ml THF vorgelegt. Nach Abkühlung der Lösung auf -30°C werden unter Rühren nacheinander $2,13 \cdot 10^{-3}$ mol (R)-(–)-3-Chlorbutyrylchlorid und $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol Pyridin zugegeben. Nachdem 10 min bei -30°C gerührt wurde, läßt man die Reaktionsmischung 2 Tage bei -20°C stehen. Anschließend wird das Gemisch in 300 ml eiskalte 5%ige Salzsäure gegeben. Fällt der Ester dabei aus, wird abgesaugt und aus Methanol, Hexan oder Benzin umkristallisiert. Kristallisiert der Ester nicht in der 5%igen Salzsäure aus, wird dreimal ausgeethert, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend destilliert. Die Ausbeute an den entsprechenden Estern beträgt 30–70% der Theorie.