



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 667 083 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 43/225

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 5110/86

㉔ Anmeldungsdatum: 19.12.1986

㉓ Priorität(en): 19.12.1985 JP 60-286322
03.10.1986 JP 61-235854

㉒ Patent erteilt: 15.09.1988

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1988

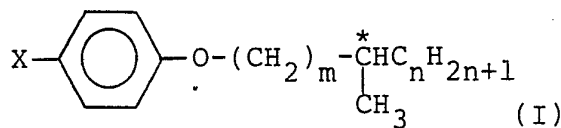
㉒ Inhaber:
Seiko Epson Corporation, Shinjuku-ku/Tokyo-to
(JP)
Adeka Argus Chemical Co., Ltd.,
Arakawa-ku/Tokyo-to (JP)

㉓ Erfinder:
Shionozaki, Yoshio, Suwa-shi/Nagano-ken (JP)
Shibata, Toshihiro, Urawa-shi/Saitama-ken (JP)

㉒ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

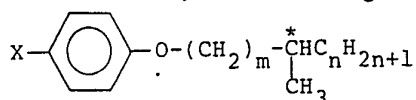
⑤④ **Chirale Phenylether-Verbindungen.**

⑤⑦ Die chiralen Polyether-Verbindungen der Formel I, worin X Halogen ist, m eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, n eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist und *C ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedeutet, sind nützlich als Zwischenprodukte zur Herstellung von ferroelektrischen, smektischen Flüssigkristallmaterialien.



PATENTANSPRÜCHE

1. Chirale Polyether-Verbindung der Formel I



worin X für Halogen steht, m für eine ganze Zahl von 3 bis 5 steht und n eine ganze Zahl von 3 bis 12 bedeutet und *C ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedeutet.

2. 4-Methyldecyl-4'-bromphenyl-ether als Verbindung nach Anspruch 1.

3. 4-Methyldodecyl-4'-bromphenyl-ether als Verbindung nach Anspruch 1.

4. 6-Methyldecyl-4'-bromphenyl-ether als Verbindung nach Anspruch 1.

5. 6-Methylnonyl-4'-bromphenyl-ether als Verbindung nach Anspruch 1.

6. 5-Methyltridecyl-4'-bromphenyl-ether als Verbindung nach Anspruch 1.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft spezifische, chirale, halogenierte Phenylether-Verbindungen, die eine Alkylgruppe aufweisen, die mindestens ein asymmetrisches C-Atom aufweist.

Kürzlich wurde das Interesse auf eine Alkylbenzol-Verbindung gelenkt, welche asymmetrische Kohlenstoffatome aufwies und als Zwischenprodukt für Flüssigkristall-Material diente. Insbesondere sind eine Alkoxydiphenyl-Verbindung, eine Alkoxyphenylpyrimidin-Verbindung, ein Alkoxybenzoesäure-Derivat usw. als ferroelektrische, smektische Flüssigkristalle bekannt.

Die 6-Methyloctoxy-Gruppe, die 2-Methylbutoxy-Gruppe etc. sind im allgemein als Alkoxy-Gruppen in diesen Flüssigkristallverbindungen bekannt. Diese Verbindungen sind jedoch für den praktischen Gebrauch nicht zweckmässig da der Temperaturbereich und ihre Stabilität bei weitem nicht befriedigend sind.

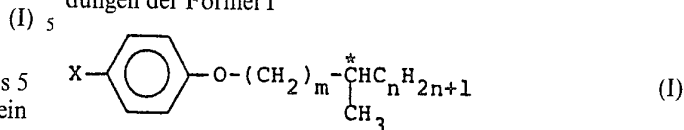
Demzufolge sind intensive Studien an ferroelektrischen Flüssigkristallverbindungen, einschliesslich des Basisgerüsts dieser Verbindungen, vorgenommen worden.

Es wurden deshalb gründliche Studien an Alkoxybenzol-Verbindungen durchgeführt und gefunden, dass die Verbindungen der Formel I eine ausgezeichnete optische Aktivität besitzen.

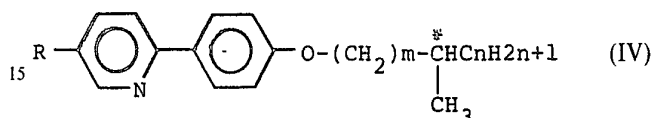
Im übrigen weisen die Verbindungen der Formel I ein Halogenatom am Benzolkern auf, welches von hoher Reaktivität ist und demzufolge können sie auch als Zwischenpro-

dukte für ferroelektrische Flüssigkristallverbindungen verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel I



10 Die erfindungsgemässen Verbindungen können beispielsweise als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen



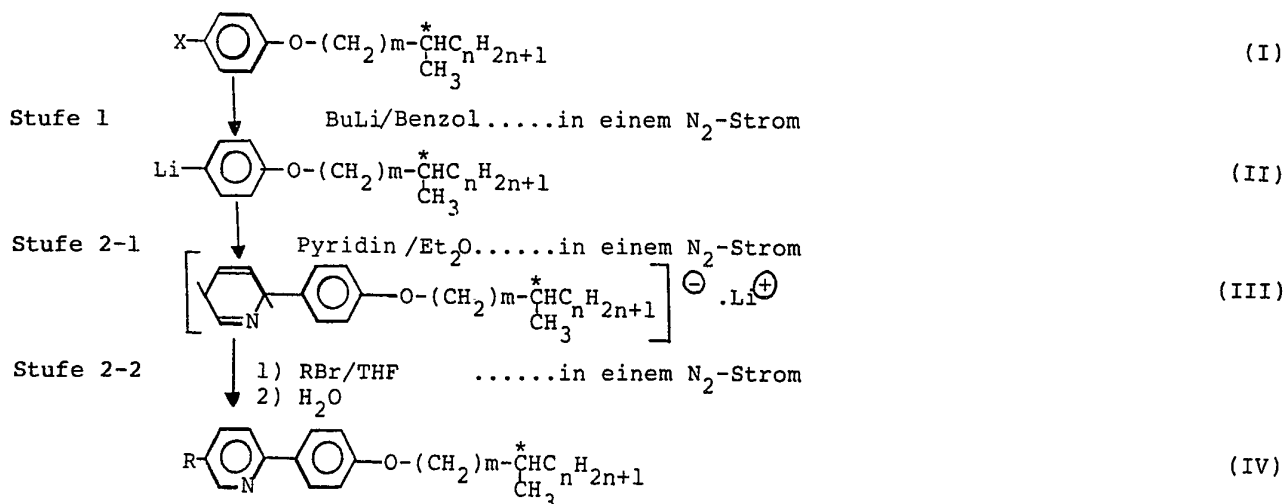
worin R einen aliphatischen oder aromatischen Rest und insbesondere einen Alkylrest darstellt, welche eine chirale, smektische Phase C zeigt (die nachstehend als SmC* bezeichnet wird). Wie allgemein bekannt ist, ist SmC* ein ferroelektrischer Flüssigkristall, dessen elektro-optischen Schalt- und Gedächtniseigenschaften viel besser sind, als diejenigen von anderen Verbindungen des Standes der Technik (N.A. Clark et al.: Appl. Phys. Lett., 36: 899 (1980)).

Für den praktischen Einsatz von ferroelektrischen Flüssigkristallen ist der weite Flüssigkristalltemperaturbereich ein wesentliches Erfordernis. Die Verbindungen der Formel IV sind äusserst zweckmässig für den praktischen Gebrauch, da sie über den Bereich von extrem tiefen Temperaturen bis zu verhältnismässig hohen Temperaturen verwendet werden können, wie dies in Tabelle I dargestellt ist. Beispielsweise zeigen die Verbindungen Nr. 6 und Nr. 7 eine SmC* bei extrem tiefer Temperatur, nämlich bei 36,4 bis -2,7 °C bzw. 46,8 bis 4,1 °C. Die Verbindungen der Nr. 11 und Nr. 15 weisen eine SmC* bei relativ hohen Temperaturen auf, nämlich bei 70,6 bis 58,5 °C bzw. 73,0 bis 50,5 °C. Bei solchen Flüssigkristallen kann der Temperaturbereich willkürlich ausgewählt werden, indem die Stellung des asymmetrischen C-Atoms der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I geändert wird. Die Temperatureigenschaften der Flüssigkristalle hängt nämlich von der Anordnung von m und n ab.

Unter Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können die Verbindungen der Formel IV sehr leicht durch ein kurzes Verfahren hergestellt werden.

Reaktionsverfahren

50



Die Reaktionsstufen sind nachstehend kurz beschrieben:

Stufe 1 Die erfindungsgemässe Verbindung der Formel I wird mit Butyllithium in Benzol unter einem Stickstoffstrom umgesetzt, wobei die Verbindung der Formel II erhalten wird.

Stufe 2-1 Die Verbindung der Formel II wird mit Pyridin in Ethylether umgesetzt, wobei die Verbindung der Formel III erhalten wird.

Stufe 2-2 Die Verbindung der Formel III wird in Ether aufgelöst. Dann wird Tetrahydrofuran und 1-Bromalkan zur Lösung zugegeben und die Reaktion wird im Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann hydrolysiert, wobei die Verbindung der Formel IV erhalten wird (siehe Tabelle 1).

In der Tabelle 1 steht K für die kristalline Phase. SMX und SMY stehen für nicht identifizierte smektische Phasen. SmA steht für die smektische Phase A. Ch steht für die cholesterische Phase. Iso steht für die isotrope, flüssige Phase. Die Zahlen in Klammern bedeuten den monotropen Phasenübergang. . bedeutet das Übereinstimmen jeder Phase. - bedeutet, dass die Verbindung keine isotrope, flüssige Phase aufweist.

Das weitere bezieht sich auf die Anwendung von praktischen Mischungen des ferroelektrischen Flüssigkristalles der Formel IV, welcher aus den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I hergestellt werden kann.

Die Flüssigkristallverbindung, die in der Tabelle 2 dargestellt ist, wurde thermisch in einen Zwischenraum zwischen zwei Glas-Substraten versiegelt, welche eine transparente Elektrode aufwiesen und deren Oberfläche geschliffen war. Die Substraten bildeten ein elektro-optisches Element mit ei-

ner Dicke von 1 bis 2 μm und das Element war zwischen einem Polarisator und einem Analysator, deren Richtungen sich kreuzten, angeordnet und dann wurde ein alternierendes elektrisches Feld von $\pm 12 \text{ V}$ angelegt. Als Resultat reagierte das flüssigkristalline Material entsprechend der Richtung des elektrischen Feldes. Der Übergangspunkt von SmA zu SmC* war verhältnismässig hoch, d.h. bei 58°C . Die Temperatur der SmC* war breit. Um Zimmertemperatur (25°C) war der Betriebs-Temperaturbereich sehr gut, d.h. bei $\pm 5^\circ\text{C}$. Der Kontrast war ebenfalls sehr gut, d.h. 1:10 in gleichem Temperaturbereich. Zusätzlich war das Im/Ip-Verhältnis, nämlich das Verhältnis der Lichtdurchlässigkeit Im, wenn das elektrische Feld entfernt wurde (im Speicherbetrieb)/Lichtdurchlässigkeit Ip beim Ansetzen des elektrischen Feldes, grösser als 0,9, d.h. $\text{Im/Ip} > 0,9$ und die Speicher (memory)-Eigenschaft war gut. Wie oben erwähnt, weist eine ferroelektrische Flüssigkristallzusammensetzung, welche eine Verbindung der Formel IV enthält, die aus einer Verbindung der Formel I hergestellt werden kann, einen extrem breiten Betriebstemperaturbereich, gute Kontrast- und sehr gute Speicher-Eigenschaften auf, sogar wenn die Zelldicke etwa 1 bis 2 μm beträgt.

Solche Verbindungen können in einer Flüssigkristall-Lichtblende oder in einer hoch Multiplex-Flüssigkristallanzeige etc. verwendet werden (vgl. Tabelle 2).

Wie erwähnt, können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Flüssigkristallverbindungen verwendet werden und insbesondere als Zwischenprodukte bei der Herstellung von ferroelektrischen Flüssigkristallverbindungen.

Tabelle 1

Verbindung Nr.	Verbindung (IV)			Phasenübergangstemperatur ($^\circ\text{C}$)						
	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	R	m	K	SmX	SmY	SmC*	SmA	Ch	Iso
1	C_3H_7	C_9H_{19}	3	.42,3 (33,8.)	.58,0 (47,7.)		.64,4 (60,5)	-	-	.
2	C_3H_7	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	3	.36,2 (20,5.)	.55,8 (43,0.)		.58,7 (52,6)	-	-	.
3	C_4H_9	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	3	.62,2 (33,5.)	(40,5.)	-	(57,2.)	-	-	.
4	C_5H_{11}	C_8H_{17}	3	.35,0 (11,6.)	.47,1 (46,5.)	-	.62,4 (58,5)	-	-	.
5	C_5H_{11}	C_8H_{17}	3	.28,8 (0,4.)	.39,9 (39,0.)	-	.55,1 (54,8.)	-	-	.
6	C_4H_{11}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	3	.35,3 (-2,7.)	.54,7	-	(38,4.)	-	-	.
7	C_6H_{13}	C_8H_{17}	3	.50,0 (-15,4.)	(4,1.)	-	(46,8.)	-	-	.
8	C_6H_{13}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	3	.50,7 (28.)	.54,8 (38,6.)	-	(61,7.)	-	-	.
9	C_8H_{17}	C_8H_{17}	3	.48,2 (-6,5.)	(27,3.)	-	(43,3.)	-	-	.
10	C_8H_{17}	C_9H_{19}	3	.42,2 (-1,4.)	.50,1 (34,5.)	-	(48,4.)	-	-	.
11	C_8H_{17}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	3	.45,0 (38,0.)	.59,0 (58,5.)	-	.7,5 (70,6.)	-	-	.
12	C_3H_7	C_9H_{19}	5	.30,5 (0,2.)	.42,5 (36,3.)		.56,0 (53,2.)	-	-	.
13	C_3H_7	C_9H_{19}	5	.33,0 (8,1.)	.52,2 (51,9.)		.68,1	-	-	.
14	C_3H_7	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	5	.28,4 (-4,0.)	.55 (17,5.)	(36,8.)	(47,0.)	-	-	.
15	C_4H_9	C_7H_{13}	5	.43,4	.59,8		.73,5	-	-	.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Verbindung (IV)		Phasenübergangstemperatur (°C)						
	C_nH_{2n+1}	R	m	K	SmX	SmY	SmC*	SmA	Ch Iso
16	C_4H_9	C_9H_{19}	5	(28,6.) .37,2 (12,0.)	.56,8 (61,4.)	(50,5.) (50,4.)	(73,0.) .53,7	—	—
17	C_4H_9	$C_{11}H_{23}$	5	.26,6 (11,5.)	.45,1 (32,0.)	— (54,7.)	.58,9 (68,7.)	.71,2	—

Tabelle 2

Verbindung	Gehalt in der Zusammensetzung (Gew.-%)	
ferroelektrische Flüssigkristallverbindung CS-1000 (hergestellt von Chisso Corporation)	70	
$C_6H_{18}^*CH(CH_2)SO$ CH_3	$C_{12}H_{25}$	20
(Verbindung Nr. 8) C_8H_{17} —O O O— $CA_2^*CHC_2H_9$ CH_8		10
Phasenübergangspunkt (°C)	SmC* 58	SmA 71
	Ch 77	Iso

Im einzelnen wird die vorliegende Erfindung nachstehend erläutert.

Das Halogenatom X umfasst Chlor, Brom, Jod oder Fluor, wobei insbesondere Brom die meistbevorzugte Bedeutung für X ist. Weiter steht n für eine ganze Zahl von 3 bis 12, wobei 4 bis 10 bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel I können leicht durch bekannte Veresterungsverfahren hergestellt werden. Beispielsweise wird 4-Methylalkanol in das entsprechende Sulfonat übergeführt und anschliessend mit 4-halogeniertem Phenol umgesetzt, wobei die Verbindung der Formel I erhalten wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch die Ausführungsformen, die in den nachstehenden Beispielen dargestellt sind, erläutert:

Beispiel 1

Herstellung von 4-Methyldecyl-4'-bromphenylether

172 g (1,0 mol) 4-Methyldecanol und 151,5 g (1,5 mol) Triethylamin wurden in 1300 ml Dichlormethan aufgelöst und die Mischung wurde auf eine Temperatur von 0 bis -10 °C abgekühlt. 149 g (1,3 mol) Methansulfonylchlorid wurden tropfenweise zur Mischung gegeben und die Mischung wurde bei der gleichen Temperatur während 2 Stunden gerührt. Dann wurde 100 ml Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde mit Eiswasser, 10%iger Salzsäure, gesättigter Natriumcarbonatlösung und gesättigter Salzlösung nacheinander gewaschen und anschliessend durch Magnesiumsulfat getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels ergab 4-Methyldecyl-methansulfonat.

Eine Mischung von 125 g (0,5 mol) 4-Methyldecyl-methansulfonat wurde wie oben angegeben hergestellt, 95,1 g (0,55 mol) 4-Bromphenol, 30 g (0,75 mol) gepulvertes Natriumhydroxid und 800 ml Dioxan wurden zugemischt und

die Mischung wurde unter Rückfluss während 8 Stunden gerührt. Die Abwesenheit des Sulfonates wurde durch Gas-Chromatographie nachgewiesen. Das resultierende Natrium-methansulfonat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit 1000 ml Toluol extrahiert und die Lösung wurde mit 5% Salzsäure und gesättigter Salzlösung gewaschen und das Lösungsmittel wurde entfernt.

Der Rückstand wurde abdestilliert, wobei ein Destillat bei 165 °C/1,33.10² Pa (1 mmHg), nämlich 4-Methyldecyl-4'-bromphenylether, erhalten wurde.

Das Resultat der Infrarot-Spektral-Analyse bei der charakteristischen Absorption entsprach den Anforderungen und zeigte folgende Werte:

1590 cm⁻¹ und 820 cm⁻¹ (Benzolring)

1380 cm⁻¹ (Methyl-Gruppe)

1250 cm⁻¹ (Ether)

Zusätzlich wurde die spezifische optische Drehung des erhaltenen Produktes bestimmt:

$[\alpha]_D = +2,84$ (Chloroform)

Beispiel 2

Herstellung von 4-Methyldecyl-4'-bromphenylether

Das Verfahren war das gleiche wie dasjenige in Beispiel 1, jedoch wurde 4-Methyldecanol durch 200 g (1,0 mol)

4-Methyldecanol ersetzt. Der 4-Methyldecyl-4'-bromphenylether destillierte bei 175 °C/1,33.10² Pa (1 mmHg).

Das Resultat der Infrarot-Spektral-Analyse bei den charakteristischen Absorptionswerten entsprach den Anforderungen und zeigte folgende Werte:

1590 cm⁻¹ und 820 cm⁻¹ (Benzolring)

1380 cm⁻¹ (Methyl-Gruppe)

1250 cm⁻¹ (Ether)

Zusätzlich zeigte das Produkt die folgende spezifische optische Drehung:

$[\alpha] = +1,99$ (Chloroform)

Beispiel 3

Herstellung von 6-Methyldecyl-4'-bromphenylether

51,7 g (0,3 mol) 6-Methyl-1-decanol, dessen spezifische optische Drehung $[\alpha]_D -0,62$ (1,612% Chloroformlösung bei 27 °C) betrug, 62,9 g (0,33 mol) Paratoluolsulfonylchlorid und 36,4 g (0,36 mol) Triethylamin wurden in Toluol als Lösungsmittel aufgelöst und die Tosylierung wurde nach üblichen Methoden durchgeführt, wobei 92,1 g Paratoluolsulfonat erhalten wurde.

6,53 g (0,02 mol) des Sulfonatesters, wie oben hergestellt, und 5,19 g (0,03 mol) 4-Bromphenol wurden homogen in 30 ml Dioxan aufgelöst. Dann wurde 1,6 g (0,04 mol) gepulvertes Natriumhydroxid zur Lösung gegeben und die Mischung wurde unter Rückfluss während 3 Stunden umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 100 ml Toluol extrahiert und mit 5% kaustischem Soda in wässriger Lösung,

5% Salzsäure in wässriger Lösung und gesättigter Kochsalzlösung nacheinander gewaschen. Die Lösung wurde getrocknet und anschliessend wurde das Lösungsmittel entfernt. Als Resultat wurden 6,18 g einer gelblichen, transparenten Flüssigkeit erhalten und die Gas-Chromatographie ergab eine Reinheit der Hauptkomponente von 94,8%. Die Lösung wurde mit Hexan, welches als Entwicklungsmittel diente, verdünnt und die Lösung wurde durch Entwicklung auf einer Silicium-Dioxid-Säule gereinigt und die gereinigte Lösung wurde einer Kugelrohr-Destillation unterworfen, wobei 4-Methyldecyl-4'-bromphenylether mit einem Siedepunkt von 138 bis 141 °C/0,5 mmHg (66 Pa) erhalten wurde.

Das Resultat der Infrarot-Spektral-Analyse bei den charakteristischen Absorptionswerten entsprach den Anforderungen und zeigte folgende Werte:

1595 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} und 825 cm^{-1} (Benzolring)

1380 cm^{-1} (Methyl-Gruppe)

1250 cm^{-1} (Ether)

Zusätzlich zeigte das erhaltene Produkt die folgende spezifische optische Drehung:

$[\alpha]_D = -0,39^\circ$ (bei 26 °C, 1,538% Chloroformlösung)

Beispiel 4

Herstellung von 6-Methylnonyl-4'-bromphenylether

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 3 durchgeführt, wobei anstelle von 6-Methyl-1-decanol der 6-Methyl-1-nonanol mit der spezifischen Drehung von $[\alpha]_D = +1,67^\circ$ (bei 28 °C, 1,432% Chloroformlösung) verwendet wurde. Es wurde 6-Methylnonyl-4'-bromphenylether erhalten, bei der Destillation betrug der Siedepunkt 165 °C/20 Pa (0,15 mmHg).

Das Resultat der Infrarot-Spektral-Analyse bei den charakteristischen Absorptionswerten entsprach den Anforderungen und zeigte folgende Werte:

1595 cm^{-1} und 820 cm^{-1} (Benzolring)

1380 cm^{-1} (Methyl-Gruppe)

1250 cm^{-1} (Ether)

Zusätzlich wurde vom erhaltenen Produkt die spezifische optische Drehung bestimmt. Sie betrug:

$[\alpha]_D = +0,85^\circ$ (bei 26 °C, 1,412% Chloroformlösung)

Beispiel 5

Herstellung von 5-Methyltridecyl-4'-bromphenylether

I) Herstellung von 5-Methyltridecanol

2 g Magnesiumspäne wurden in 8 ml wasserfreien Ether unter einem Argonstrom dispergiert. 4 g 4-Methyl-1-dodecylbromid welches in 4 ml wasserfreiem Ether ausgelöst worden war, wurde tropfenweise zur Lösung gegeben, um das Grignard-Reagenz herzustellen. Nach der Zuleitung von gasförmigem Formaldehyd zum Grignard-Reagenz während 90 Minuten bei Zimmertemperatur wurde die Temperatur auf 0 °C gesenkt. 20 ml eiskaltes Wasser und 6 ml konzentrierte Schwefelsäure wurde zur Lösung gegeben und der Niederschlag wurde vollständig aufgelöst. Die organische Phase wurde mit 5% Salzsäure gewaschen und das Lösungsmittel entfernt.

10 ml Ethanol und 0,4 ml konzentrierte Salzsäure wurde zum Rückstand gegeben und das Erwärmen der Mischung unter Rückfluss wurde während 4 Stunden fortgesetzt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Produkt wurde mit Benzol extrahiert. Das erhaltene Rohrprodukt wurde einer Kugelrohr-Destillation unterworfen, wobei das Destillat einen Siedepunkt von 112 bis 114 °C/33 Pa (0,25 mmHg) aufwies. Dann wurde das Destillat chromatographisch gereinigt unter Verwendung einer Silicium-Dioxid-Säule, nachdem es mit Hexan/Ethylacetat (85:15) als Entwicklungslösung verdünnt wurde. Als Resultat wurde

5-Methyltridecanol mit einer Reinheit von 97,3% erhalten.

II) Herstellung des Phenylethers

In gleicher Weise, wie in Beispiel 3, jedoch mit der Ausnahme, dass 5-Methyltridecanol das gemäss Verfahren (I) erhalten wurde, eingesetzt wurde. Das Destillat wurde bei einem Siedepunkt von 150 bis 151 °C/27 Pa (0,2 mmHg) erhalten. Dann wurde das Destillat zur Entwicklung mit Hexan verdünnt und die Lösung wurde unter Verwendung einer Silicium-Dioxidgel-Säule gereinigt, wobei 5-Methyltridecyl-4'-bromphenylether erhalten wurde.

Das Resultat der Infrarot-Spektral-Analyse entsprach den Anforderungen und zeigte folgende Absorptionswerte:

1595 cm^{-1} und 820 cm^{-1} (Benzolring)

1380 cm^{-1} (Methylgruppe)

1250 cm^{-1} (Ether)

Zusätzlich wurde die spezifische optische Rotation des erhaltenen Produktes bestimmt. Sie betrug:

$[\alpha]_D = -0,206^\circ$ (bei 29 °C, 1,512% Chloroformlösung)