DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **253 031 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 D 327/06**
C 07 D 411/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

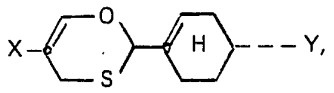
(21)	WP C 07 D / 294 926 8	(22)	02.10.86	(44)	06.01.88

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg Sektion Chemie, Mühlpforte 1, Halle, 4020, DD
(72) Zaschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dr. Dipl.-Chem.; Joachimi, Detlev; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Falkenhagen, Jana, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen

(55) Substituierte 2-Cyclohexyl-1,3-oxathiane, flüssige Kristalle, optoelektronische Bauelemente, Herstellungsverfahren, heterocyclische Verbindungen, chemische Synthese, Equilibrierung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen kristallin-flüssigen trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen der allgemeinen Formel



I

Verbindungen mit kristallin-flüssigen Eigenschaften, die in optoelektronischen Bauelementen genutzt werden können. Es wurde gefunden, daß Verbindungen I hergestellt werden können durch Umsetzen von 2-Subst.-propan-1,3-diolen mit HBr und Heptan zu 2-Subst.-3-brompropan-1-olen, die mit Thioharnstoff in Ethanol umgesetzt, anschließend mit NaOH behandelt und mit HCl angesäuert werden, wobei 2-Subst.-3-mercaptopropan-1-ole entstehen, die mit trans-1-Subst.-4-formylcyclohexanen zu den Endprodukten umgesetzt werden, die zur Erhöhung der Ausbeute einmal oder mehrfach mit Bortrifluorid/Diethylether in Chloroform equilibriert werden.

ISSN 0433-6461

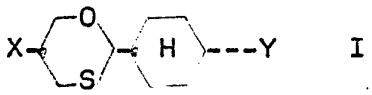
6 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen kristallin-flüssigen trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen, **gekennzeichnet dadurch,** daß 2-Subst.-propan-1,3-diole mit Bromwasserstoffsäure und Heptan zu 2-Subst.-3-brompropan-1-olen umgesetzt werden, die mit Thioharnstoff in Ethanol umgesetzt, anschließend mit Natronlauge behandelt und mit Salzsäure angesäuert werden, wobei 2-Subst.-3-mercapto-propan-1-ole entstehen, die mit trans-1-Subst.-4-formylcyclohexanen umgesetzt und einmal oder mehrfach mit Bortrifluorid/Diethylether in Chloroform equilibriert werden.

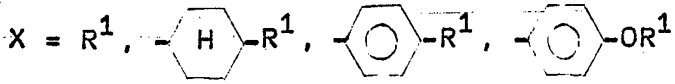
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen kristallin-flüssigen trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen der allgemeinen Formel

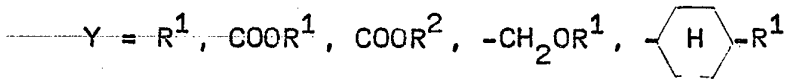


I

mit

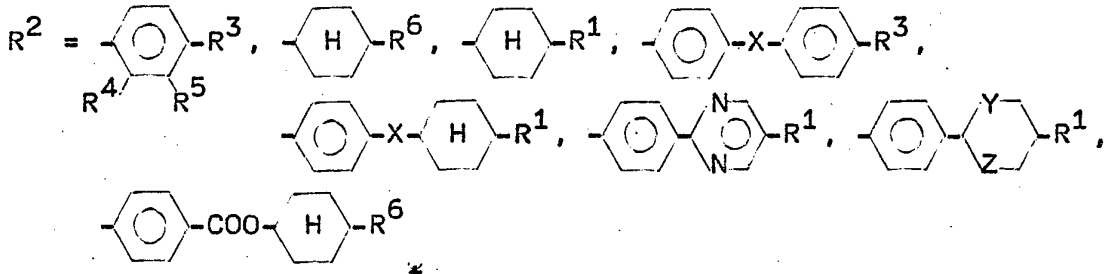


und



wobei

$R^1 = C_nH_{2n+1}$ mit n = 1...12



mit m = 2...8

$R^3 = R^1, OR^1, COOR^1, OOCR^1, OCOOR^1, COR^1, CN$, Halogen
$R^4, R^5 = H,H/CH_3,H/H,CH_3/CN,H/H,CN/CN,CN$, wenn $R^3 \neq CN$
$R^6 = OR^1, CH_2OR^1, CN$, Hal, $COOR^1, OCOR^1$
mit X = –COO–, –OOC–; Einfachbindung
und $X_1 = O, S$ sowie Y = O, S
n = 1 bis 12

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kristallin-flüssige Subst.-2-phenyl-1,3-oxathiane wurden von HARAMOTO et al. beschrieben (Chem. Lett. **1985**, 79; J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1983**, 75; Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 1966, 3175 [1984]).
Aufgrund der hohen Schmelzpunkte sind diese Verbindungen nur begrenzt anwendbar. 2-Cyclohexylsubstituierte kristallin-flüssige 1,3-Oxathiane sind bisher noch nicht bekannt.
HARAMOTO et al. setzen 2-Subst.-propan-1,3-diole mit einem Gemisch aus Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure bei 70–75 °C um. Die nach diesem Verfahren erhaltenen 2-Subst.-3-brompropan-1-ole enthalten noch größere Mengen Ausgangsstoff und 2-Subst.-1,3-dibrompropan, welche nur chromatographisch abgetrennt werden können. Die Durchführung der folgenden Syntheseschritte, ausgehend von den so erhaltenen 2-Subst.-3-propan-1-olen führt nur zu unsauberen Produkten,

die im Falle der 2-Cyclohexyl-1,3-oxathiane wegen der im Vergleich zu den subst. Phenylderivaten zusätzlich möglichen Isomeren nicht durch fraktionierte Kristallisation in reiner Form erhalten werden können.

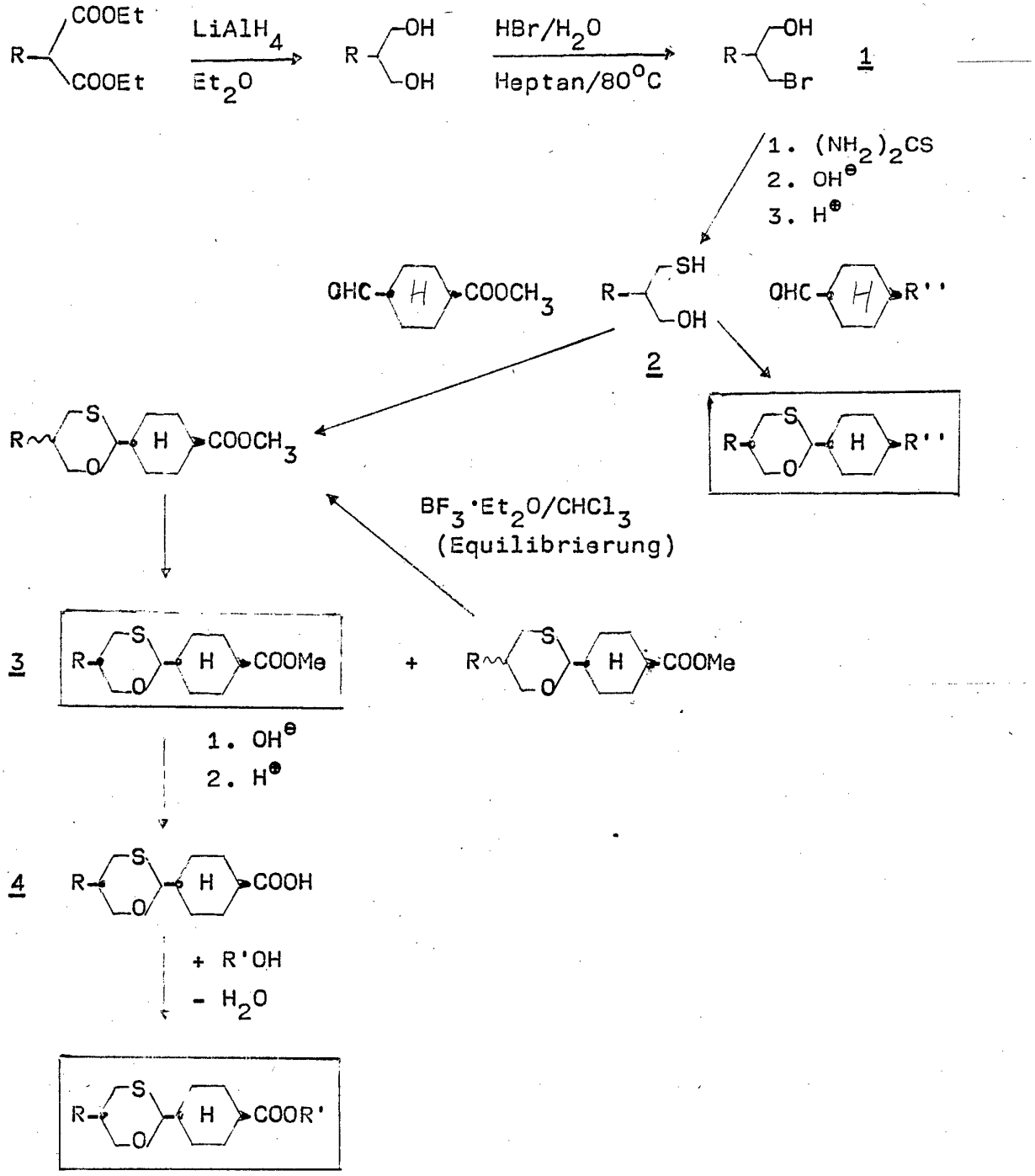
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren, welches bei der Herstellung von trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathianen einen hohen Anteil an trans-trans-Verbindung mit guter Reinheit ergibt.
Es wurde gefunden, daß neue kristallin-flüssige trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathiane der allgemeinen Formel I hergestellt werden können durch Umsetzen von 2-Subst.-propan-1,3-diolen mit Bromwasserstoffsäure und Heptan zu 2-Subst.-3-brompropan-1-olen, die mit Thioharnstoff in Ethanol umgesetzt, anschließend mit Natronlauge behandelt und mit Salzsäure angesäuert werden, wobei 2-Subst.-3-mercaptopropan-1-ole entstehen, die mit trans-1-Subst.-4-formylcyclohexanen zu den gewünschten Endprodukten umgesetzt werden, die zur Erhöhung der Ausbeute einmal oder mehrfach mit Bortrifluorid/Diethylether in Chloroform equilibriert werden.
Die Synthese verläuft nach folgendem allgemeinen Schema:

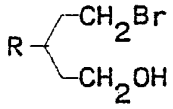
Syntheseschema



Die erfindungsgemäß hergestellten Substanzen sind neu und besitzen ausgeprägte kristallin-flüssige Eigenschaften. Sie sind farblos und haben eine höhere Stabilität gegenüber Licht, Wärme sowie chemischen Einflüssen als analoge Dioxanderivate. Die Erfindung wird nachstehend an Hand von 5 Beispielen erläutert.

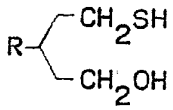
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:
2-Subst.-3-brompropan-1-ole **1**
In einem kontinuierlichen flüssig-flüssig Extraktor (Perforator) von 500 ml Inhalt werden ca. 20 g des entsprechenden 2-Subst.-propan-1,3-diol in 100 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Nach Zugabe von 400 ml n-Heptan wird das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und 48 h mit Heptan kontinuierlich extrahiert. Zur Aufarbeitung wird das Heptan am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert und der Rückstand imVakuum fraktioniert.



R	Ausbeute [%]	Kp [°C/mm]
C_6H_{13}	80	87/0,1
C_5H_{11}	78	83/0,1

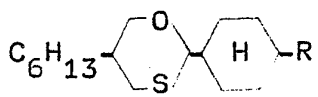
Beispiel 2:
2-Subst.-3-mercaptopropan-1-ole **2**
0,2 mol 2-Subst.-3-brompropan-1-ol und 0,22 mol (16,7 mol) Thioharnstoff werden in 300 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen und der Rückstand mit Ether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag, bestehend aus dem Thiuroniumsalz wird abgesaugt und 2 h mit 200 ml 20%iger Natronlauge unter Inertgasatmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 2 N Salzsäure angesäuert und dreimal mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit 100 ml H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.



R	Ausbeute [%]	Kp [°C/mm]
C_5H_{11}	70	90/0,2
C_6H_{13}	78	104/0,2

Beispiel 3:
trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-oxathian-2-yl)-cyclohexancarbonsäuremethylester **3**
0,05 mol 2-Subst.-3-mercaptopropan-1-ol wird langsam unter Rühren und Schutzgas zu einer am Wasserabscheider unter Rückfluß siedenden Lösung von 0,055 mol (9,3 g) trans-4-Formylcyclohexancarbonsäure-methylester und 100 mg p-Toluensulfonsäure in 250 ml Benzen zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 20 min erhitzt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 100 ml 5%iger $NaHCO_3$-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird bis zur Konstanz der Umwandlungstemperaturen aus Methanol umkristallisiert. Die anfallenden Mutterlaugen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Chloroform aufgelöst. Nach Zugabe von 1 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ wird 72 h bei Raumtemperatur stehengelassen und wie oben aufgearbeitet. Durch wiederholte Equilibrierung unter den angegebenen Bedingungen wird eine Gesamtausbeute von 80% an isomerenreinem Produkt gewonnen.
Die Umwandlungstemperaturen des so erhaltenen 1,3-Oxathianderivates und anderer analog hergestellter 1,3-Oxathiane sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

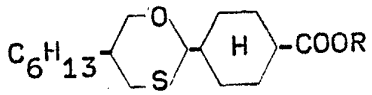


	R	K	S_B	N	Is
1/1	$COOCH_3$	.82	(.73)	— —	.
1/2	C_9H_{19}	. 2	.50	— —	.
1/3	C_5H_{11}	.74	.99,2	— —	.

Beispiel 4:
trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-oxathian-2-yl)-cyclohexancarbonsäure **4**
0,2 mol (11,2 g) KOH werden in 10 ml Wasser aufgelöst und zu einer Lösung von 0,035 mol (12,2 g) trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-oxathian-2-yl)-cyclohexancarbonsäuremethylester in 200 ml Methanol gegeben.
Nach 2stündigem Sieden unter Rückfluß wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ml Wasser aufgelöst, mit 10%iger HCl angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Hexan/Essigester umkristallisiert.
Ausbeute: 85% d. Th.
K 179 N 201 I

Beispiel 5:
trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-oxathian-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(4-cyanphenyl)-ester
0,01 mol (3,14 g) trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-oxathian-2-yl)-cyclohexancarbonsäure, 0,01 mol (1,19 g) 4-Cyanphenol, 100 mg 4-Dimethylaminopyridin und 0,011 mol (3,27 g) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl-carbodiimidmethiodid werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 50 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen.
Zur Aufarbeitung wird mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt, viermal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml 5%iger $NaHCO_3$-Lösung und nochmals mit 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 77% d. Th.
Die Umwandlungstemperaturen dieser Substanz und anderer analog zu dieser Vorschrift synthetisierter Substanzen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2



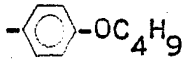
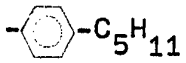
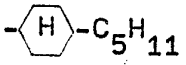
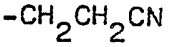
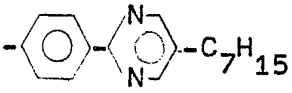
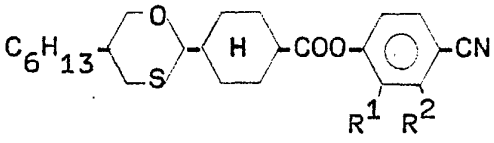
	R	K	S	N	Is
2/1		. < 40	. 141	. 185	.
2/2		. < 20	. 122,5	. 157,5	.
2/3		. 81	. 136,8	. 163,1	.
2/4		. 90	(. 80)	— —	.
2/5		. ?	— —	. 256	.

Tabelle 3



	R^1	R^2	K	S	N.	J_s
3/1	H	H	. 103	(. 70)	. 205	.
3/2	H	CH_3	. 86	(. 58)	. 137	.
3/3	CH_3	H	. 116	— —	. 185	.