

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 654 825 A5

⑤1 Int. Cl.⁴: C 07 C 69/75
C 09 K 19/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

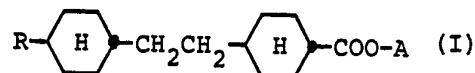
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer:	5884/83	⑦3 Inhaber:	Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokyo (JP)
②2 Anmeldungsdatum:	31.10.1983		
③0 Priorität(en):	30.10.1982 JP 57-191064 17.12.1982 JP 57-221196 17.12.1982 JP 57-221197 18.03.1983 JP 58-44331	⑦2 Erfinder:	Takatsu, Haruyoshi, Kodaira-shi/Tokyo (JP) Sato, Hisato, Kita-ku/Tokyo (JP)
②4 Patent erteilt:	14.03.1986		
④5 Patentschrift veröffentlicht:	14.03.1986	⑦4 Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

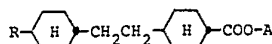
⑤4 Nematische Flüssigkristallverbindungen.

⑤7 Die neuen nematischen Flüssigkristallverbindungen entsprechen der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch angegebene Bedeutung haben. Die neuen Verbindungen zeigen schwachpositive dielektrische Anisotropie und sind für die Verwendung in elektrooptischen Anzeigegegeräten geeignet. Im Gemisch mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen negativer oder schwachpositiver dielektrischer Anisotropie oder mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen starkpositiver dielektrischer Anisotropie eignen sie sich für die Verwendung in Anzeigezellen nach dem Prinzip der dynamischen Streuung bzw. nach dem Feldeffekt-Prinzip mit Zeit-Multiplex-Ansteuerung. Durch Zusatz dieser Verbindungen zu Flüssigkristallgemischen wird der N-I-Punkt des Gemischs in praktisch ausreichendem Ausmass erhöht, ohne gleichzeitig die Viskosität des Gemischs wesentlich zu erhöhen.



PATENTANSPRUCH

Verbindungen der Formel



worin A für $R'-\text{C}_6\text{H}_4-$, $R'-\text{C}_6\text{H}_2-$, $F-\text{C}_6\text{H}_4-$

oder $F-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ steht, wobei R und R' unabhängig voneinander lineares Alkyl mit 1-9 C-Atomen bedeuten, und C_6H_4 ein Cyclohexanring ist, der in (äquatorial-äquatorial)-trans Form vorliegt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf nematische Flüssigkristallverbindungen, die für die Verwendung in elektrooptischen Anzeigegeräten geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung sind die im Patentanspruch definierten, nematischen Flüssigkristallverbindungen der Formel I.

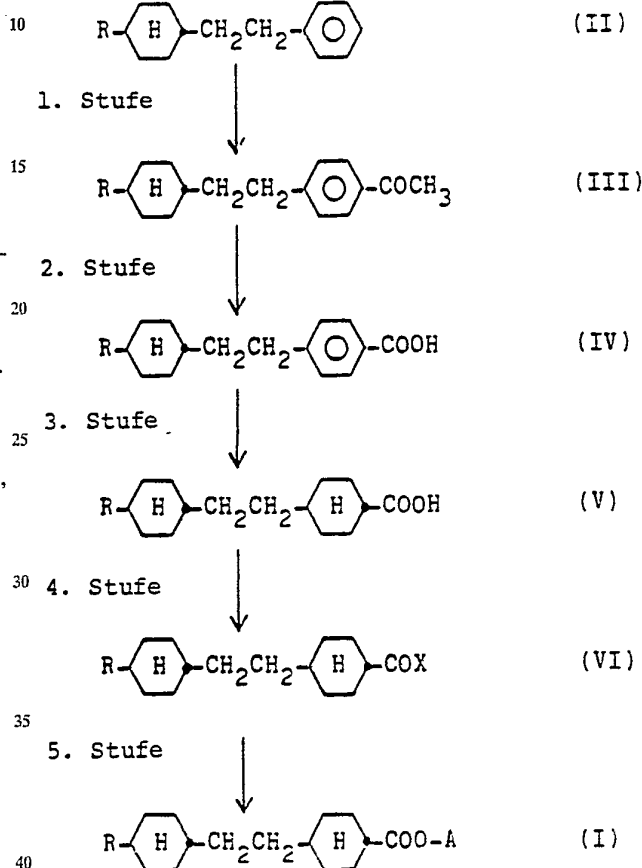
Typische elektrooptische Anzeigesysteme mit Flüssigkristallen sind beispielsweise solche nach dem Feldeffekt-Prinzip, beschrieben von M. Schadt et al. in «Applied Physics Letters», 18, 127-128 (1971); nach dem Prinzip der dynamischen Streuung, beschrieben von G. H. Heilmeier in «Proceedings of the I.E.E.E.», 56, 1162-1171 (1968); und nach dem Gast/Wirt-Prinzip, beschrieben von G. H. Heilmeier in «Applied Physics Letters», 13, 91 (1968) und von D. L. White in «Journal of Applied Physics», 45, 4718 (1974).

Von in diesen Flüssigkristall-Anzeigezellen verwendeten flüssigkristallinen Materialien werden verschiedene Eigenschaften verlangt. Eine im allgemeinen von verschiedenen Anzeigezellen verlangte wichtige Eigenschaft besteht darin, dass das flüssigkristalline Material eine nematische Phase über einen weiten Temperaturbereich, einschliesslich Zimmertemperatur, aufweise. Viele Materialien aus der Praxis mit derartigen Eigenschaften werden üblicherweise hergestellt, indem mindestens eine Verbindung mit einer nematischen Phase in der Umgebung von Zimmertemperatur mit mindestens einer Verbindung mit einer nematischen Phase oberhalb Zimmertemperatur vermischt wird. Von vielen Flüssigkristallgemischen dieser Art, die gegenwärtig in der Praxis verwendet werden, wird verlangt, dass sie eine nematische Phase zumindestens über einen Gesamttemperaturbereich von -30°C bis $+65^\circ\text{C}$ aufweisen. Um diese Anforderungen zu erfüllen werden in vielen Fällen Verbindungen mit einer nematischen Phase oberhalb Zimmertemperatur verwendet, d. h. Verbindungen mit einer Phasenübergangstemperatur von kristalliner zu nematischer Phase (C-N-Punkt) von etwa 100°C und einer solchen von nematischer zur isotropflüssigen Phase (N-I-Punkt) von etwa 200°C , wie 4,4'-substituiertes Terphenyl und -Biphenylcyclohexan, phenyl-4,4'-substituiertes Benzoyloxybenzoat. Diese Verbindungen erhöhen jedoch bei Zumischung in genügendem Mengenanteil zur Erzielung eines N-I-Punkts des Flüssigkristallgemischs von mindestens 65°C die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs bei gleichzeitig unerwünschter Herabsetzung von dessen Ansprechgeschwindigkeit.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind neue Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften, die bei Zumischung zu einer oder mehreren anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen die Herstellung von praktischen Flüssigkristallgemischen mit einem N-I-Punkt von mindestens 65°C ermöglichen und die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs in weit geringerem Ausmass erhöhen als bekannte Flüssigkristallverbindungen. Ausserdem sind die Verbindungen der Formel I sehr gut verträglich mit phenyl-4,4'-substituierten Cyclohexylcarboxylaten, von denen in der US-PS 4372871

berichtet wird, dass sie nematische Flüssigkristallmaterialien mit hervorragenden Eigenschaften für Zeit-Multiplex-Ansteuerung sind. Durch Mischen von Verbindungen der Formel I mit derartigen Verbindungen können daher bessere Flüssigkristallgemische erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können nach dem nachstehenden, 5-stufigen Verfahren hergestellt werden, das im folgenden Reaktionsschema dargestellt ist:



wobei X Halogen bedeutet.

Erste Stufe: Die Verbindung der Formel II wird in Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol mit Acetylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, wobei die Verbindung der Formel III erhalten wird.

Zweite Stufe: Die erhaltene Verbindung der Formel III wird in Dioxan mit einer Lösung von Natriumhypochlorit oder -hypobromit in einer Natriumhydroxid-Lösung zur Reaktion gebracht, wobei die Verbindung der Formel IV erhalten wird.

Dritte Stufe: Die erhaltene Verbindung der Formel IV wird in einer Natriumhydroxid-Lösung mit einem Reduktionskatalysator, wie Ru-C oder dgl., hydriert, dann angesäuert und die freie Carbonsäure thermisch umgewandelt, wobei die Verbindung der Formel V erhalten wird.

Vierte Stufe: Die erhaltene Verbindung der Formel V wird mit einem Halogenierungsmittel zur Verbindung der Formel VI umgesetzt. In der Verbindung der Formel VI bedeutet X vorzugsweise Chlor und als Halogenierungsmittel wird zweckmässig Thionylchlorid eingesetzt.

Fünfte Stufe: Die erhaltene Verbindung der Formel VI wird in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Benzol, Toluol und dgl., unter Verwendung einer basischen Verbindung, wie Pyridin, als Katalysator, mit der Verbindung der Formel A-OH zur Reaktion gebracht, wobei die erfindungsgemässe Verbindung der Formel I erhalten wird.

Solcherart hergestellte, typische Verbindungen der Formel I und deren Übergangstemperaturen sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{A}$			
Nr.	R	A	Übergangstemperaturen, °C
1	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	142(C→N) 155(N⇌I)
2	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	140(C→N) 151(N⇌I)
3	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	153(C→N) 166(N⇌I)
4	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	157(C→N) 169(N⇌I)
5	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₃ H ₇ -	154(C→N) 167(N⇌I)
6	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₅ H ₁₁ -	146(C→S) 155(S⇌N) 161(N⇌I)
7	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	115(C→N) 152(N⇌I)
8	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	112(C→N) 149(N⇌I)
9	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	128(C→S) 131(S⇌N) 165(N⇌I)
10	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	129(C→S) 135(S⇌N) 167(N⇌I)
11	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₃ H ₇ -	127(C→S) 134(S⇌N) 166(N⇌I)
12	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₅ H ₁₁ -	124(C→S) 147(S⇌N) 163(N⇌I)
13	C ₂ H ₅ -	F-	70(C→N) 136(N⇌I)
14	n-C ₃ H ₇ -	F-	81(C→N) 156(N⇌I)
15	n-C ₄ H ₉ -	F-	67(C→N) 148(N⇌I)
16	n-C ₅ H ₁₁ -	F-	83(C→N) 152(N⇌I)
17	C ₂ H ₅ -	F-	145(C→N) 248(N⇌I)
18	n-C ₃ H ₇ -	F-	159(C→N) 260(N⇌I)
19	n-C ₄ H ₉ -	F-	142(C→N) 251(N⇌I)
20	n-C ₅ H ₁₁ -	F-	164(C→N) 258(N⇌I)

In Tabelle 1 bedeuten C eine kristalline Phase, S eine smectische Phase, N eine nematische Phase, I eine isotrope flüssige Phase. Phasenübergänge sind mit einem Pfeil angedeutet.

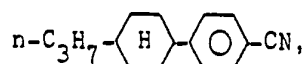
Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind nematische Flüssigkristallverbindungen mit schwachpositiver dielektrischer Anisotropie und können daher verwendet werden, beispielsweise in Flüssigkristallgemischen für Anzeigezellen nach dem Prinzip der dynamischen Streuung im Gemisch mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen negativer oder schwachpositiver dielektrischer Anisotropie, oder in Flüssigkristallgemischen für Anzeigezellen nach dem Feldeffekt-Prinzip im Gemisch mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen stark positiver dielektrischer Anisotropie.

Typische nematische Flüssigkristallverbindungen, die vorzugsweise im Gemisch mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I verwendet werden können, sind beispielsweise phenyl-4,4'-substituierte Benzoate und Cyclohexancarboxylate, biphenyl-4,4'-substituierte Cyclohexancarboxylate, 4'-substituierte-phenyl-4(4-substituierte-Cyclohexancarboxyloxy)-benzoate, 4'-substituierte-phenyl-4(4-substituierte-Cyclohexyl)-benzoate, 4'-substituierte-cyclohexyl-4(4-substituierte-Cyclohexyl)-benzoate, 4,4'-Biphenyl, 4,4'-Biphenylcyclohexan, 2(4'-substituiertes-phenyl)-substituiertes Pyrimidin.

In Tabelle 2 sind die N-I-Punkte und Viskositäten angegeben für Flüssigkristallgemische aus 80 Gew. % einer Matrix (A), die gegenwärtig weitverbreitete Verwendung findet als nematisches Flüssigkristallmaterial mit hervorragenden Eigenschaften für Zeit-Multiplex-Ansteuerung, und 20 Gew. % einer der in Tabelle 1 angeführten erfindungsgemässen Verbindungen Nr. 1-16 der Formel I, wie auch für Flüssigkristallgemische aus 90 Gew. % der Matrix in (A) und 10 Gew. % einer der in Tabelle 1 angeführten erfindungsgemässen Verbindungen Nr. 17-20 der Formel I. In Tabelle 2 sind vergleichsweise auch der N-I-Punkt und die Viskosität der Matrix (A) allein angeführt.

Die Matrix (A) ist ein Gemisch von Flüssigkristallverbindungen der nachstehend angegebenen Strukturformeln in den gewichtsmässig angegebenen prozentualen Mengenanteilen:

30 20%

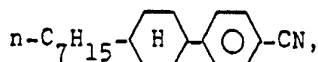


16%

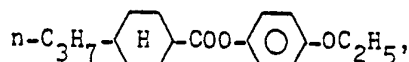


35

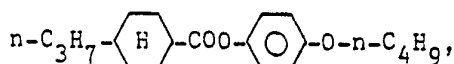
16%



40 8%

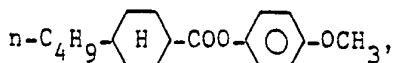


8%

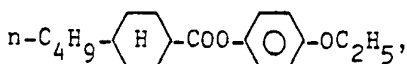


45

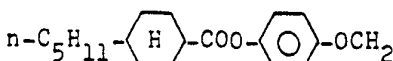
8%



50 8%

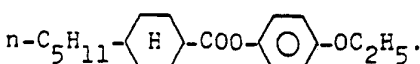


8%



55

8%



60

Tabelle 2

	N-I Punkt °C	Viskosität mPa.s/20°C
65 (A)	54,0	21,0
(A) + (Nr.1)	73,8	22,8
(A) + (Nr.2)	73,0	22,8
(A) + (Nr.3)	76,2	22,9

Tabelle 2 (Fortsetzung)

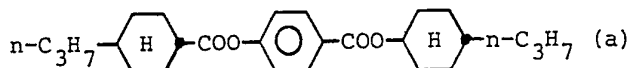
	N-I Punkt °C	Viskosität mPa.s/20° C
(A) + (Nr.4)	76,6	23,1
(A) + (Nr.5)	76,3	23,2
(A) + (Nr.6)	75,0	23,4
(A) + (Nr.7)	73,6	23,0
(A) + (Nr.8)	72,9	23,0
(A) + (Nr.9)	76,0	23,1
(A) + (Nr.10)	76,3	23,3
(A) + (Nr.11)	76,3	23,3
(A) + (Nr.12)	75,1	23,6
(A) + (Nr.13)	70,1	23,4
(A) + (Nr.14)	74,0	23,5
(A) + (Nr.15)	72,5	24,3
(A) + (Nr.16)	73,2	24,1
(A) + (Nr.17)	72,0	23,3
(A) + (Nr.18)	73,2	23,4
(A) + (Nr.19)	72,2	24,1
(A) + (Nr.20)	72,9	24,0

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I dazu befähigt sind, durchgehend die N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen in praktisch genügendem Ausmass zu erhöhen, ohne die Viskosität dieser Gemische stark zu erhöhen. Eine Viskosität von etwa 24 mPa.s/20° C ist viel niedriger als die Viskositäten von verschiedenen Flüssigkristallgemischen mit einem N-I-Punkt von mindestens 65° C, die gegenwärtig in der Praxis als Durchschnittstypen verwendet werden. Der hohe praktische Wert der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I besteht darin, dass sie zur Herstellung von Flüssigkristallgemischen mit derartig niedrigen Viskositäten geeignet sind.

Die durch die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I gebotene Überlegenheit ist in den nachstehenden Vergleichsversuchen A und B dargestellt und in Fig. 1 und 2 der Zeichnungen diagrammatisch aufgezeichnet. In den Diagrammen gemäss Fig. 1 und 2 sind vergleichsweise die Eigenschaften von den in den Vergleichsversuchen unter Verwendung der bekannten Matrix (A) hergestellten Flüssigkristallgemischen aufgezeichnet, wobei in Fig. 1 die gestrichelte Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die bekannte Verbindung (a), die ausgezogene Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 3 und die strichpunktierte Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 9 und analog dazu in Fig. 2 die gestrichelte Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die bekannte Verbindung (b), die ausgezogene Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 14 und die strichpunktierte Kurve Flüssigkristallgemischen, enthaltend die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 18 entsprechen, wobei die Numerierung der erfindungsgemässen Verbindungen der Numerierung in Tabelle 1 entspricht.

Vergleichsversuch A

Zur Herstellung einer Anzahl eine bekannte Verbindung enthaltender Flüssigkristallgemische wurde die bekannte Verbindung der Formel



die eine, den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I ähnliche chemische Struktur aufweist und weitverbreitet Verwendung findet zur Erhöhung des N-I-Punktes von Flüssigkristallgemischen, in variierenden Mengenanteilen mit der vorste-

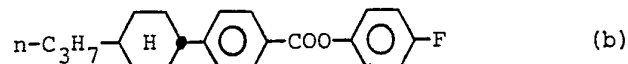
hend beschriebenen flüssigkristallinen Matrix (A) vermischt.

Gleicherweise wurden je eine Anzahl die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 3 bzw. die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 9 enthaltender Flüssigkristallgemische hergestellt.

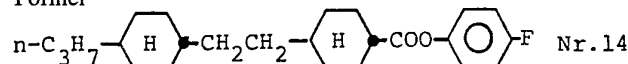
An den erhaltenen Flüssigkristallgemischen wurden die jeweiligen N-I-Punkte und Viskositäten bestimmt und die erhaltenen Daten in das Diagramm gemäss Fig. 1 eingetragen.

Vergleichsversuch B

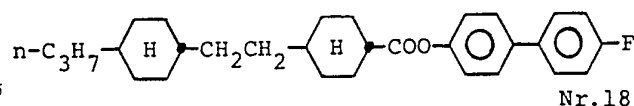
Vergleichsversuch A wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass als bekannte Verbindung die Verbindung der Formel



und als erfindungsgemässe Verbindungen die Verbindung der Formel



bzw. die Verbindung der Formel

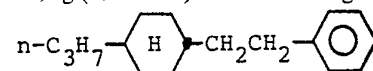


verwendet wurden.

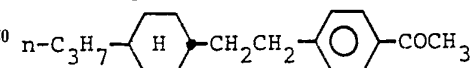
Die erhaltenen Messresultate sind im Diagramm gemäss Fig. 2 eingetragen.

Beispiel 1

16,0 g (0,120 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ml Schwefelkohlenstoff gegeben und bei Zimmertemperatur wurden 7,85 g (0,100 mol) Acetylchlorid eingerührt. Das Gemisch wurde auf 10° C gekühlt, dann wurde eine Lösung von 23,0 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel

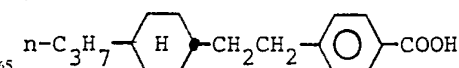


in 50 ml Schwefelkohlenstoff eingetropft und die Reaktion wurde während 5 h bei 10° C ausgeführt. Danach wurde die Temperatur auf Zimmertemperatur zurückgebracht und die Reaktion während weiteren 2 h fortgesetzt. Nach Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegeben und während 1 h bei 60° C gerührt. Nach Abkühlung wurde das erhaltene Produkt mit Toluol extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und gereinigt, wobei 22,9 g (0,0842 mol) der Verbindung der Formel



erhalten wurden.

Die erhaltene Verbindung wurde in 230 ml Dioxan gelöst und bei 30–35° C gehalten. Unter Rühren des Gemischs wurden 150 g einer 12gew. %igen Lösung von Natriumhypochlorit, enthaltend 13,4 g Natriumhydroxid und 13,7 ml Wasser schnell eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion während 2 h bei 40–50° C ausgeführt und das Gemisch dann auf 80° C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 18,7 g (0,0682 mol) der Verbindung der Formel

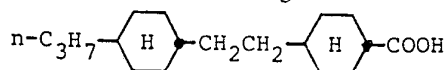


erhalten wurden.

Die erhaltene Verbindung wurde in 300 ml Wasser, enthaltend 3,53 g (0,075 mol) Natriumhydroxid einer Reinheit von 97%

gelöst und die Lösung mit 15 g eines Ru-C-Katalysators, in welchem 5 Gew. % Ruthenium auf der Oberfläche von 70 Gew. % Wasser enthaltenden Kohleteilchen abgelagert waren, versetzt, wonach das Gemisch bei 80°C unter einem Wasserstoffdruck von 3 bar reduziert wurde. Nach Abschluss der Reduktion wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert und der Katalysator entfernt.

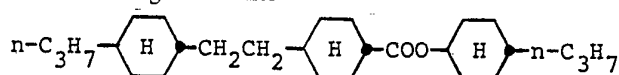
Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Ausfällung wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet und danach Ether abdestilliert. Der Rückstand wurde zwecks thermischer Umwandlung während 24 h im Stickstoffstrom auf 200°C erwärmt. Danach wurde das erhaltene Produkt aus Ethanol umkristallisiert, wobei 13,5 g (0,0482 mol) der Verbindung der Formel



erhalten wurden.

Der erhaltenen Verbindung wurden 100 g Thionylchlorid zugesetzt und das Gemisch wurde während 3 h auf Rückflusstemperatur erwärmt, danach Thionylchlorid abdestilliert und das Reaktionsprodukt in 30 ml Toluol gelöst.

Unter Rühren bei 10°C wurde die erhaltene Lösung in eine Lösung von 6,84 g (0,0482 mol) trans-4-Propylcyclohexanol und 7,6 g Pyridin in 50 ml Toluol eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion während 2 h bei Rückflusstemperatur ausgeführt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt mit Toluol extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei mit 35,6% Ausbeute 14,4 g (0,0356 mol) der Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

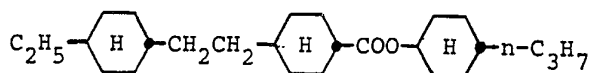
153°C (C→N)

166°C (N⇌I)

erhalten wurden.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit 32,6% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

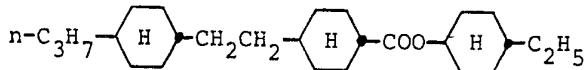
142°C (C→N)

155°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 3

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit 33,7% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

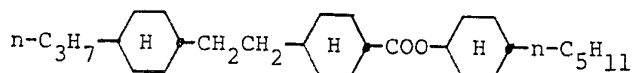
140°C (C→N)

151°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 4

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit 34,8% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

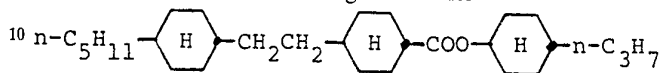
157°C (C→N)

169°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit 34,1% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

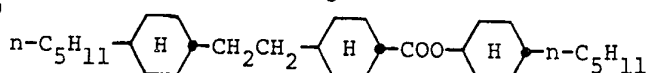
154°C (C→N)

167°C (N⇌I)

hergestellt

Beispiel 6

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit 35,9% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

146°C (C→S)

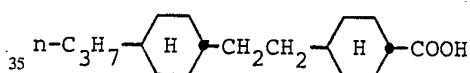
155°C (S⇌N)

161°C (N⇌I)

hergestellt.

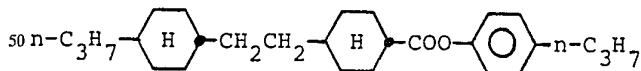
Beispiel 7

Zu 100 g Thionylchlorid wurden 13,5 g (0,0482 mol) der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung der Formel



gegeben. Das Gemisch wurde während 3 h auf Rückflusstemperatur erwärmt, danach Thionylchlorid abdestilliert und das Reaktionsprodukt in 30 ml Toluol gelöst.

Unter Rühren bei 10°C wurde die erhaltene Lösung in eine Lösung von 6,56 g (0,0482 mol) p-Propylphenol und 7,6 g Pyridin in 50 ml Toluol eingetropft. Nach der Zugabe wurde das Gemisch während 2 h bei Rückflusstemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt mit Toluol extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, getrocknet und danach Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei mit 36,7% Ausbeute 14,6 g (0,0367 mol) der Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

128°C (C→S)

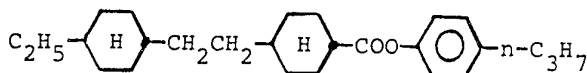
131°C (S⇌N)

165°C (N⇌I)

erhalten wurden.

Beispiel 8

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit 34,9% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

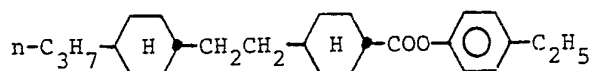
115°C (C→N)

152°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 9

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit 35,1% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

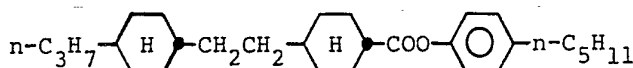
112°C (C→N)

149°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 10

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit 37,1% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

129°C (C→S)

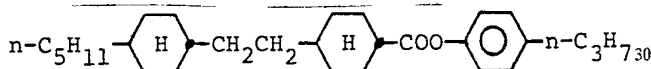
135°C (S⇌N)

167°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 11

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit 36,2% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

127°C (C→S)

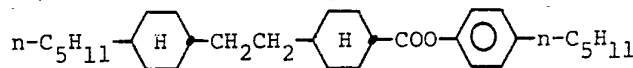
134°C (S⇌N)

166°C (N⇌I)

hergestellt.

Beispiel 12

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit 37,4% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

124°C (C→S)

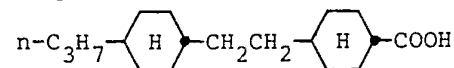
147°C (S⇌N)

163°C (N⇌I)

hergestellt.

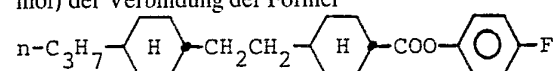
Beispiel 13

100 g Thionylchlorid wurden zu 13,5 g (0,0482 mol) der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung der Formel



gegeben. Das Gemisch wurde während 3 h auf Rückflusstemperatur gehalten, dann Thionylchlorid abdestilliert und das Reaktionsprodukt in 30 ml wasserfreiem Diethylether gelöst.

Unter Rühren bei 10°C wurde die erhaltene Lösung in eine Lösung von 5,4 g (0,0482 mol) p-Fluorphenol und 7,6 g Pyridin in 50 ml wasserfreiem Diethylether eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion während 2 h bei Rückflusstemperatur ausgeführt, danach das Reaktionsprodukt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet und anschliessend Diethylether abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei mit 35,3% Ausbeute 13,2 g (0,0353 mol) der Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

81°C (C→N)

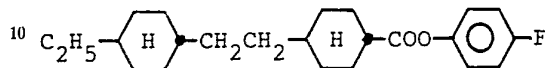
156°C (N⇌I)

erhalten wurden.

5

Beispiel 14

Nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehen wurde mit 33,7% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

70°C (C→N)

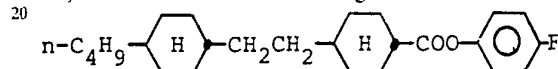
136°C (N⇌I)

hergestellt.

15

Beispiel 15

Nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehen wurde mit 34,7% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

67°C (C→N)

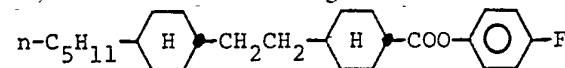
148°C (N⇌I)

hergestellt.

25

Beispiel 16

Nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehen wurde mit 37,2% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

83°C (C→N)

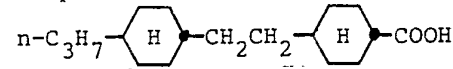
152°C (N⇌I)

hergestellt.

35

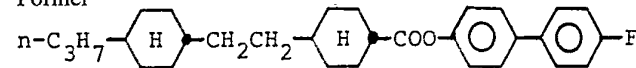
Beispiel 17

100 g Thionylchlorid wurden zu 13,5 g (0,0482 mol) der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung der Formel



gegeben. Das Gemisch wurde während 3 h auf Rückflusstemperatur erwärmt, dann Thionylchlorid abdestilliert und das Reaktionsprodukt in 30 ml Toluol gelöst.

Unter Rühren bei 10°C wurde die erhaltene Lösung in eine Lösung von 9,06 g (0,0482 mol) p-Fluorphenylphenol und 7,6 g Pyridin in 50 ml Toluol eingetropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktion während 2 h bei Rückflusstemperatur ausgeführt, dann das Reaktionsprodukt mit Toluol extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet und danach Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei mit 35,8% Ausbeute 16,1 g (0,0358 mol) der Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:

159°C (C→N)

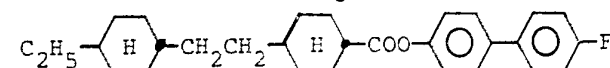
260°C (N⇌I)

erhalten wurden.

60

Beispiel 18

Nach dem in Beispiel 17 beschriebenen Vorgehen wurde mit 32,7% Ausbeute die Verbindung der Formel

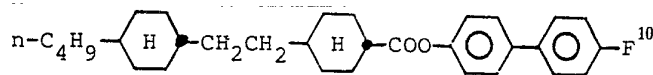


65

mit den Übergangstemperaturen:
 145°C (C→N)
 248°C (N⇌I)
 hergestellt.

Beispiel 19

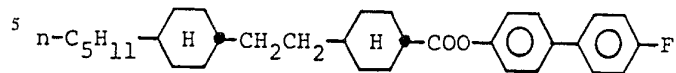
Nach dem in Beispiel 17 beschriebenen Vorgehen wurde mit 33,7% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:
 142°C (C→N)
 251°C (N⇌I)
 hergestellt.

Beispiel 20

Nach dem in Beispiel 17 beschriebenen Vorgehen wurde mit 34,1% Ausbeute die Verbindung der Formel



mit den Übergangstemperaturen:
 164°C (C→N)
 258°C (N⇌I)
 hergestellt.

Fig. 1

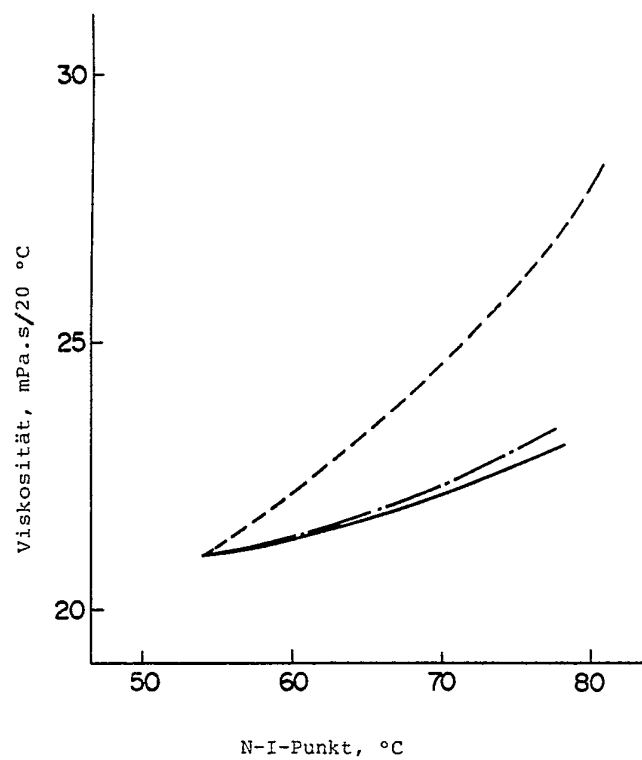


Fig. 2

