



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 277 A1**

4(51) C 09 K 19/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

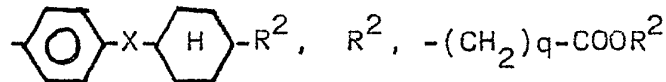
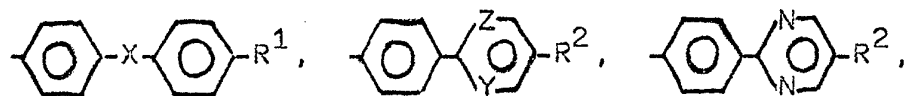
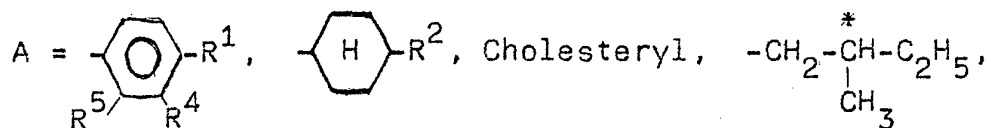
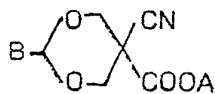
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 K / 290 364 0	(22)	20.05.86	(44)	02.09.87
(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD				
(72)	Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dipl.-Chem.; Zäschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Vorbrodt, Hans-Matthieas, Dr. Dipl.-Chem.; Kresse, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester				

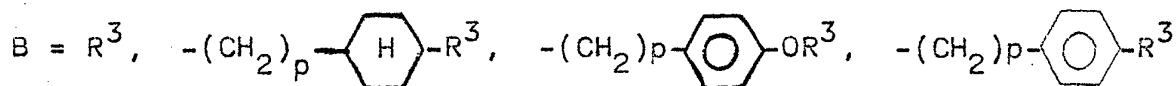
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel. Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung neuer kristallin-flüssiger Ester der r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren. Erfindungsgemäß werden diese Verbindungen hergestellt aus r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren, die durch Umsetzung der entsprechend substituierten Aldehyde mit Bis-(hydroxymethyl)-cyanessigsäureethylestern in Gegenwart saurer Katalysatoren, nachfolgende Hydrolyse der Esterfunktion mit Erdalkalihydroxiden und Veresterung mit Phenolen in Gegenwart eines wasserlöslichen Carbodiimids gewonnen werden.

Erfindungsanspruch:

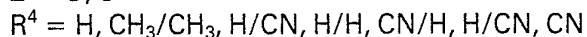
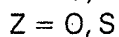
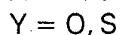
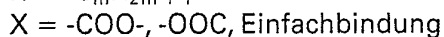
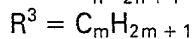
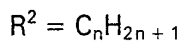
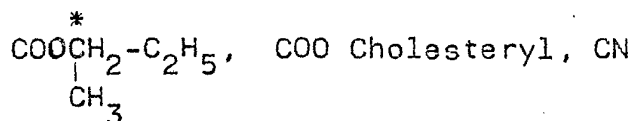
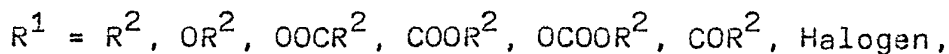
Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel I



und



mit

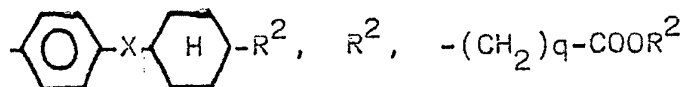
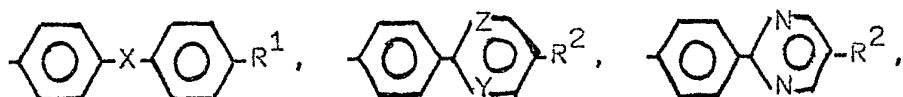
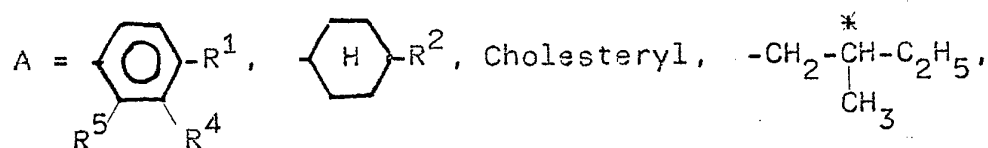
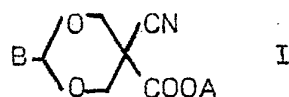


sowie $n = 1$ bis 16 , $m = 1$ bis 16

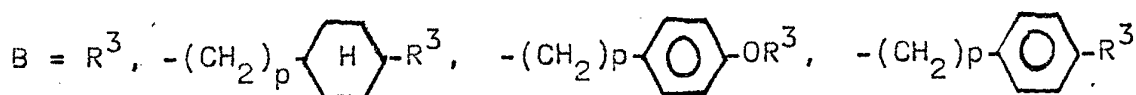
$p = 0, 1$, $q = 2$ bis 8 bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren der allgemeinen Formel II, die durch Umsetzung der entsprechend substituierten Aldehyde der allgemeinen Formel III mit Bis-(hydroxymethyl)-cyanessigsäureethylestern in Gegenwart saurer Katalysatoren und nachfolgende Hydrolyse der Carbonsäureesterfunktion mit Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden in Lösungsmitteln erhalten werden, mit Alkoholen oder substituierten Phenolen der allgemeinen Formel IV in Gegenwart eines wasserlöslichen Carbodiimids und katalytischer Mengen eines Acylierungskatalysators in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Methylenchlorid, verestert und die stereoisomerenreine Form durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gewonnen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

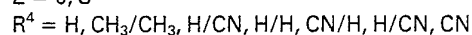
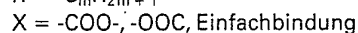
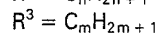
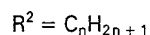
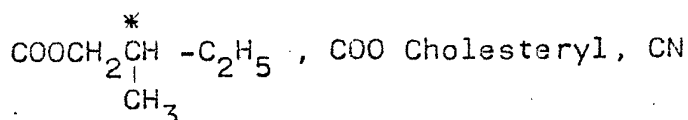
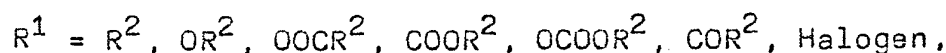
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel:



und



mit



sowie n = 1 bis 16, m = 1 bis 16

p = 0, 1, q = 2 bis 8

bedeuten, die in elektrooptischen Bauelementen zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Bildern, zur Informationsspeicherung, -übertragung und -verarbeitung genutzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren synthetisierten Substanzen sind neu. Bisher ist noch kein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden.

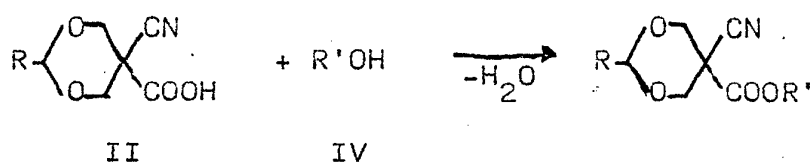
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung neuer kristallin-flüssiger Ester der r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure, die in elektrooptischen Bauelementen eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

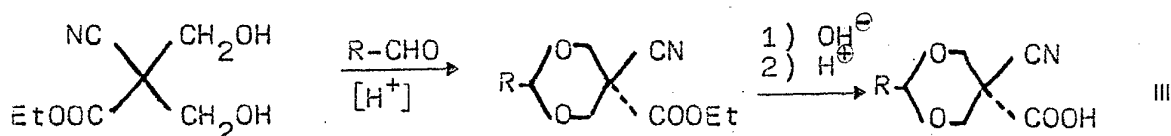
Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester.

Erfindungsgemäß werden kristallin-flüssige r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester hergestellt durch Umsetzen von r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren der allgemeinen Formel II mit Alkoholen oder substituierten Phenolen in Gegenwart eines wasserlöslichen Carbodiimids, z. B. 1-(3-Dimethyl-aminopropyl)-3-ethylcarbodiimidmethiodid und katalytischer Mengen eines Acylierungskatalysators, z. B. 4-Dimethylaminopyridin, in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in CH₂Cl₂. Dabei werden die r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester bereits nach ein- bis zweimaligen Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt sind Ethanol, Essigsäureethylester, Aceton und Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische aus diesen in schmelz- und klärpunktreiner Form in überraschend hohen Ausbeuten (60-95% d. Th.) gewonnen (Gleichung 1).



Andere Veresterungsverfahren ergeben geringere Ausbeuten und Produkte wesentlich geringerer Reinheit. Die in der Literatur nicht bekannten r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren sind zugänglich durch Reaktionen von entsprechenden Aldehyden der allgemeinen Formel III mit Bis-(hydroxymethyl)-cyanessigsäureethylestern in Gegenwart saurer Katalysatoren und nachfolgende selektive Hydrolyse der Carbonsäureesterfunktion mit Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden in geeigneten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Überraschenderweise entsteht dabei bevorzugt das gewünschte Isomere mit axialer Lage der CN-Funktion und equatorialer Lage der COOH-Funktion, welches zur Ausbildung kristallin-flüssiger Existenzgebiete befähigt ist (die anderen Isomeren sind nicht kristallin-flüssig). Dieses Isomere kann durch einfaches Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittelgemisch (z.B. Benzen, Hexan) in reiner Form gewonnen werden.

Gleichung 2



Die Umwandlungstemperaturen erfindungsgemäßer Substanzen sind in den Tabellen 1–4 zusammengefaßt, dabei bedeuten:

K = kristallin-fest
S = smektisch
N = nematisch
I = isotrop-flüssig

Tabelle 1 r-2-n-Alkyl-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure-(trans-4-n-alkylcyclohexyl)-ester

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$		COO		$\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$	
n	m	K	S _B	I	
3	5	·105,5	(·67,5)	.	
5	3	·107	—	.	
5	5	·111	(·91)	.	

Tabelle 2 r-2-n-Alkyl-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure-cholesterylester

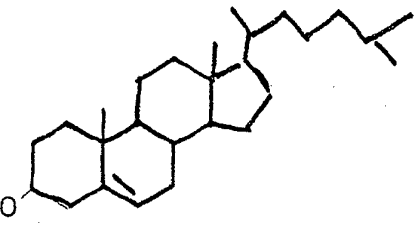
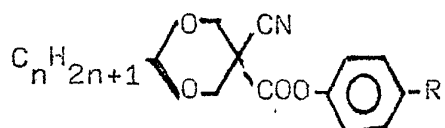
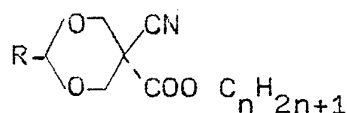
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$					
n	K	S _A	C _H	I	
3	·172	·185,5	·215	.	
5	·180	·219	—	.	

Tabelle 3 r-2-n-Alkyl-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure-(4-subst.-phenyl)-ester



n	R	K	S _A	N	I
3	-OC ₅ H ₁₁	. 82	-	-	.
3	-OC ₈ H ₁₇	. 85	(. 66)	-	.
3	-OOC-  -OC ₄ H ₉	. 146	-	. 162	.
3	-OOC-  -OC ₆ H ₁₃	. 132	. 169	-	.
3	-OOC-  -OC ₈ H ₁₉	. 113	. 153	. 155	.
3	-COO-  -OCH ₃	. 150	-	. 168	.
3	-COO-  -OC ₈ H ₁₇	. 129	. 175	-	.
3	-COO-  -OC ₈ H ₁₇	. 103	(. 100,5)	-	.
3	-  -C ₆ H ₁₃	. 102	. 146	-	.
3	-  -C ₇ H ₁₅	. 151	-	-	.
5	-C ₃ H ₇	. 63	-	-	.
5	-C ₈ H ₁₇	. 62	(. 51)	-	.
5	-OCH ₃	. 68	-	-	.
5	-OC ₈ H ₁₇	. 80,5	. 82	-	.
5	-OOC-  -OCH ₃	. 122	-	. 160,5	.
5	-OOC-  -OC ₄ H ₉	. 136	. 137	. 157	.
5	-COO-  -OCH ₃	. 138	-	. 162	.
5	-COO-  -C ₆ H ₁₃	. 92	. 159	-	.
5	-  -C ₆ H ₁₃	. 92	. 158	-	.
5	-  -CN	. 130	-	(. 74)	.

Tabelle 4 r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure-n-alkylester



R	n	K	S	N	I
-C ₅ H ₁₁	2	. 99	-	-	-

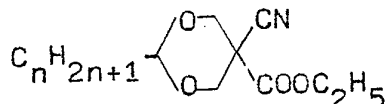
Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

Synthese der 4-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure-ethylester

Eine Mischung aus 0,2 mol (34,6 g) Bishydroxymethylcyanessigsäureethylester, 0,2 mol frisch destilliertem Aldehyd, 5 g p-Toluensulfonsäure und 1 l Benzen wird bis zur Beendigung der Wasserabscheidung unter Rühren am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird diese mit 250 ml ges. NaHCO₃-Lösung und anschließend mit 500 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 ml Petrolether (Kp. 30–60°C) versetzt und auf –20°C abgekühlt, wobei das Produkt auskristallisiert. Es wird nochmals aus n-Hexan/Essigsäureethylester umkristallisiert.

Tabelle 5 r-2-n-Alkyl-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureethylester



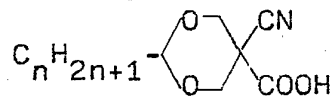
n	Ausb. [%]	Fp [°C]
3	58	41,5
5	62	50,5

Beispiel 2:

Synthese der r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren

0,2 mol r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureethylester wird in 400 ml Methanol gelöst und bei 20°C mit einer Lösung von 0,24 mol (16,4 g — 83%ige KOH) in 200 ml Methanol und 4 ml Wasser versetzt. Nach ca. 10 min ist der Ester vollständig verseift. Das Lösungsmittel wird bei ca. 30°C am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 800 ml Essigsäureethylester gelöst. Bei –15 bis –20°C wird mit 0,236 ml (24 ml — 32%iger) Salzsäure versetzt und ca. 1 min kräftig geschüttelt. Der Niederschlag, bestehend aus KCl, wird abgesaugt und dreimal mit 200 ml Essigester gewaschen. Die Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Petrolether versetzt. Bei –20°C kristallisiert das Produkt aus, welches aus CHCl₃/n-Hexan umkristallisiert wird.

Tabelle 6 r-2-n-Alkyl-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäuren



n	Ausb. [%]	Fp [°C]
3	75	129,5
5	62	101

Beispiel 3:

Synthese der r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäureester

0,021 mol r-2-Subst.-c-5-cyan-1,3-dioxan-t-5-carbonsäure, 0,020 mol 4-substituiertes Phenol oder trans-4-Alkylcyclohexanol sowie 100 mg DMAP werden in 50 ml absolutem Methylenchlorid gelöst.

Unter Eiskühlung und Rühren werden 0,025 mol (7,5 g) 1-(3-Dimethyl-aminopropyl)-3-ethylcarbodiimidmethiodid zugegeben. Anschließend wird 30 min im Eisbad und 12 h bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 250 ml Methylenchlorid verdünnt, viermal mit je 200 ml H₂O, einmal mit 5%iger NaHCO₃-Lösung und einmal mit 100 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 60 bis 95% d. Th.

Die so synthetisierten Verbindungen sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.