



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 720 A1**4(51) C 09 K 19/34  
C 09 K 319/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 09 K / 268 412 2	(22)	16.10.84	(44)	25.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72)	Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Zschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dipl.-Chem.; Hettrich, Maïke, Dipl.-Chem., DD

---

**(54) Verfahren zur Herstellung von kristallin-flüssigen 2,5-disubstituierten-trans-1,3-Dioxadecalinen**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger 1,3-Dioxadecalinderivate (Formel 1), die in optoelektronischen Bauelementen genutzt werden können. Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung neuer kristallin-flüssiger Substanzen. Erfindungsgemäß werden kristallin-flüssige 2,5-disubstituierte trans-1,3-Dioxadecaline hergestellt durch Reaktion von substituierten Benzaldehyden, substituierten Cyclohexancarbaldehyden oder Alkanalen bzw. deren Acetalen mit trans-2-Hydroxymethylcyclohexanol oder 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexanen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart eines sauren Katalysators. Erfindungsgemäß werden weiterhin die 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2-(e)-hydroxymethylcyclohexane durch Umsetzung von Metall-Enolaten der 4-Alkylcyclohexanone mit gasförmigem Formaldehyd zu 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanon, Equilibrierung dieser in Gegenwart oder Abwesenheit basischer Katalysatoren ( $Al_2O_3$ , Amine) und anschließende Reduktion zu 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexanen hergestellt.

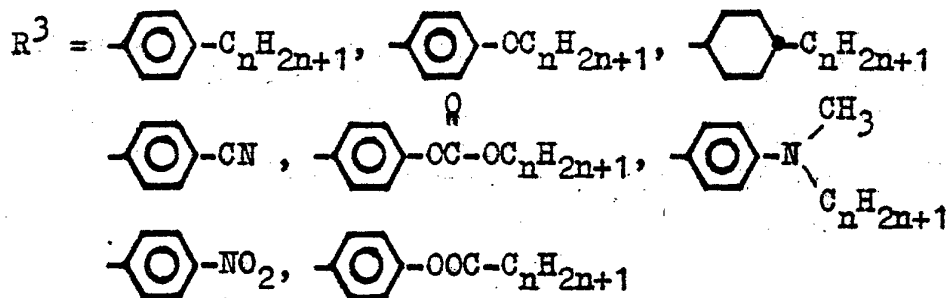
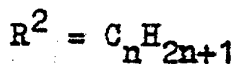
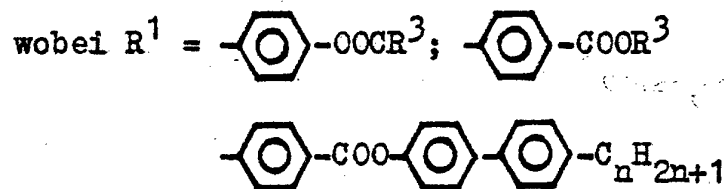
Verfahren zur Herstellung von kristallin-flüssigen  
2,5-disubstituierten-trans-1,3-Dioxadecalinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger 2,5-disubstituierter-trans-1,3-Dioxadecaline der allgemeinen Formel I



wobei X = H und Y = R<sup>1</sup>  
 oder X = R<sup>2</sup> und Y = R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>



mit n = 1 bis 10 bedeuten, die in elektrooptischen Bauelementen zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Bildern genutzt werden können.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren synthetisierten 2,5-disubstituierten trans-1,3-Dioxadecaline sind neu und Verfahren zu ihrer Synthese bisher nicht bekannt.

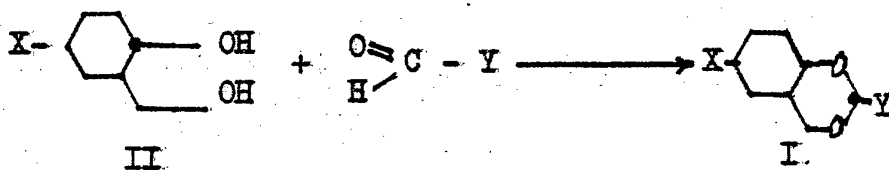
### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung neuer kristallin-flüssiger Substanzen, die in optoelektronischen Bauelementen eingesetzt werden können und die Eigenschaften von Mischungen hinsichtlich der jeweiligen Verwendung positiv beeinflussen.

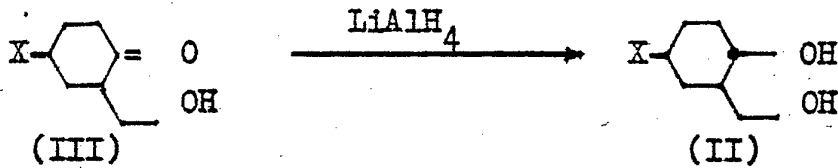
### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger 2,5-disubstituierter trans-1,3-Dioxadecaline.

Erfindungsgemäß werden kristallin-flüssige 2,5-disubstituierte trans-1,3-Dioxadecaline hergestellt durch Reaktion von Alkanalen, substituierten Benzaldehyden, substituierten Cyclohexancarbaldehyden bzw. deren Acetalen mit trans-2-Hydroxymethylcyclohexanol oder 4(e)-Alkyl-1(e)hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexanen, die durch Umsetzung von Metall-Enolaten der 4-Alkylcyclohexanone mit gasförmigem Formaldehyd, Equilibrierung der 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanone und anschließende Reduktion mit komplexen Hydriden erhalten werden, in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart eines sauren Katalysators, z. B.  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , p-Toluensulfonsäure,  $AlCl_3$ ,  $BF_3 \cdot Et_2O$  nach dem allgemeinen Schema 1:

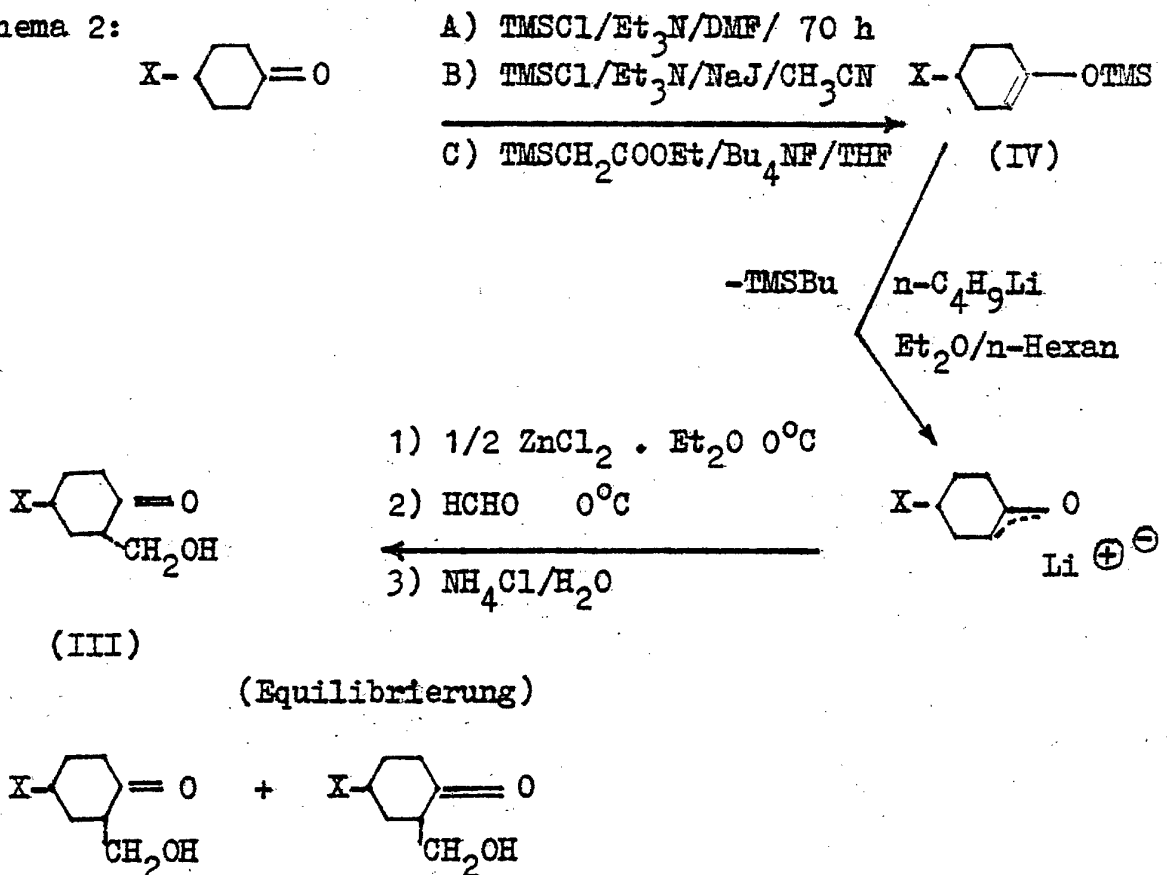


Die noch nicht bekannten 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2-(e)-hydroxymethylcyclohexane werden durch Reduktion eines Gemisches der stereoisomeren 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanone (III) mit komplexen Hydriden, vorzugsweise  $\text{LiAlH}_4$ , und anschließende fraktionierte Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzen, Petrolether oder n-Hexan, in reiner Form erhalten.



Die 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanone (III) werden entsprechend Schema 2 synthetisiert:

Schema 2:

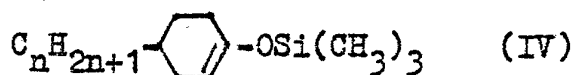


Beispiel 1

Herstellung der 4-Alkyl-1-trimethylsilyloxycyclohex-1-ene (IV) (Variante B) (s. Tabelle 1)

In einem 500 ml-Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 65 g (0,43 Mol) NaJ 44 g (0,43 Mol) Triethylamin und 0,35 Mol 4-Alkyl-cyclohexanon in 350 ml absolutem Acetonitril unter Eiskühlung und Rühren 48 g (0,43 Mol) Trimethylchlorsilan (TMSCl) bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird 20 min bei 25 °C gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der feste Rückstand mit 200 ml Petrolether versetzt und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Dieser wird fünfmal mit je 100 ml Petrolether gewaschen. Die Petroletherlösungen werden im Vakuum eingengt und der Silylenolether (IV) im Vakuum fraktioniert destilliert.

Tabelle 1



n	Ausbeute (%)	Kp °C/Torr
4	91	74/0,08
5	91	82/0,06
6	96	92...93/0,06

Beispiel 2

Herstellung der 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanone (III) (s. Tabelle 2)

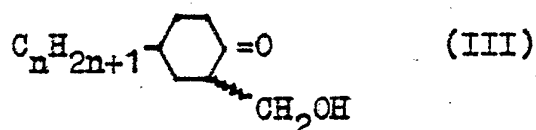
Zu einer Lösung von 0,1 Mol 4-Alkyl-1-trimethylsilyloxycyclohex-1-en (IV) und 10 mg  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl in 50 ml absolutem Ether werden unter Rühren und Eiskühlung in einer Argonatmosphäre 110 ml einer 1,0-molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Pentan bei 20 bis 25 °C innerhalb 1/4 h zugetropft. Nach 1- bis 2-stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 110 ml einer 0,5-molaren ZnCl<sub>2</sub>-Lösung in wasserfreiem Ether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 20 min bei 0 °C bis 10 °C gerührt.

Anschließend wird 5 Minuten unter kräftigem Rühren und Kühlung bei  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  4 g gasförmiger Formaldehyd im Argonstrom auf die Oberfläche der Reaktionsmischung geleitet. Der Formaldehyd wird durch Depolymerisation von  $\alpha$ -Polyoxymethylen im Argonstrom bei  $175^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Zur Reinigung wird der Formaldehyd durch ein 6 m langes, 1 cm weites Glasrohr geleitet, bevor er das Reaktionsgefäß erreicht.

Das Reaktionsgemisch wird sofort in 500 ml 20 %ige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen und so lange geschüttelt, bis der Niederschlag aufgelöst ist.

Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei das Produkt equilibriert.

Tabelle 2



n	Ansbeute (%)	Kp ( $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ )
4	60	87-90/0,02
5	43	117/0,06
6	40	125/0,08

Beispiel 3

Herstellung der 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexane (II) (Tabelle 3)

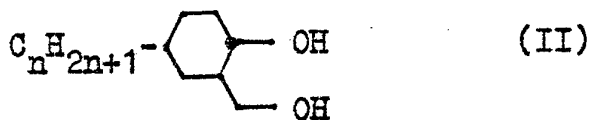
In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 2,1 g (0,05 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 250 ml absolutem Ether vorgelegt.

Unter Eiskühlung und starkem Rühren werden 0,05 Mol 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanon (III) gelöst in 50 ml absolutem Ether langsam hinzugegossen und danach 2 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die Lösung vorsichtig mit 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert, der entstandene Niederschlag durch Zugabe von 150 ml 10 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst.

Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 %iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen.

Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 50 ml n-Hexan gelöst. Die Lösung wird auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, der kristalline Niederschlag abgesaugt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt.

Tabelle 3



n	Ausbeute (%)	Kp ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ )	Fp
5	20	117/0,05	62-64
6	25	146/0,25	65-67

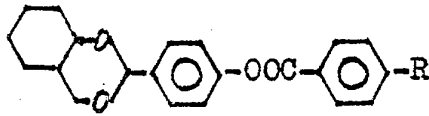
Beispiel 4

Herstellung der 2,5-disubstituierten trans-1,3-Dioxadecaline (I) (Tabellen 4 bis 8)

5 mMol Alkanal bzw. substituierter Benzaldehyd und 5 mMol 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexan (II) oder trans-2-Hydroxymethylcyclohexanol werden in 150 ml Benzen bzw.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  oder Toluol in Gegenwart von 50 mg p-Toluensulfonsäure am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsansatzes wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus Methanol, Ethanol oder n-Hexan bis zur Konstanz der Schmelz- und Klärpunkte umkristallisiert. Die Ausbeuten an (I) betragen 70 bis 95 % d. Th.

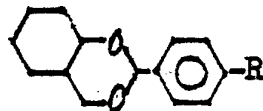
In den Tabellen bedeuten: K = kristallin-fest  
 $\text{S}_A$  = smektisch A  
 N = nematisch  
 I = isotrop-flüssig

Tabelle 4



Verb.	R	K	N	I
4/1	CH <sub>3</sub>	. 137	(. 69)	.
4/2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	. 122	(. 80)	.
4/3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	. 111	(. 90)	.
4/4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 103	(. 91,5)	.
4/5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 95	(. 84)	.
4/6	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 112,5	(. 66)	.
4/7	OCH <sub>3</sub>	. 151,5	(. 118,5)	.
4/8	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	. 112	. 135	.
4/9	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	. 113	(. 112,5)	.
4/10	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 94	. 115	.
4/11	OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 96	. 99	.
4/12	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 98	. 99,5	.
4/13	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	. 96	(. 92)	.
4/14	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	. 68	. 97,2	.
4/15	OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	. 77	. 89,3	.
4/16	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	. 82	. 89	.
4/17	CN	. 193	- -	.

Tabelle 5




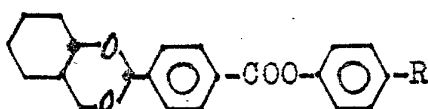
Verb.	R	K	N	I
5/1	CN	. 105	- -	.
5/2	-OOC-  -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 82,5	. 93,8	.

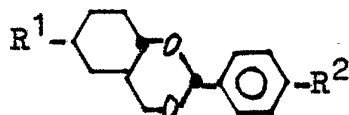


Tabelle 6



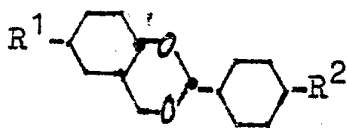
Verb.	R	K	N	I
6/1	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 87,5	(. 70)	.
6/2	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 77,5	(. 56,8)	.
6/3	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 97	. 214	.
6/4	-OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 93	. 94,5	.
6/5	-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 82	. 98	.

Tabelle 7



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K	S <sub>A</sub>	N	I
7/1	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	.77,5	-	-	(.63,5) .
7/2	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 77	-	-	(.74,0) .
7/3	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 61	-	-	. 70 .
7/4	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 61	(.31)	-	- .
7/5	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OOC-CH <sub>3</sub>	. 90	-	-	(.55,5) .
7/6	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OOC-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	. 86	-	-	(. 78) .
7/7	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OOC-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	. 79	-	-	.79,2 .
7/8	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CN	. 87	-	-	(. 85) .
7/9	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-OOC--OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 79	-	-	.234(Z) .
7/10	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	. 53,5	(.36)	-	-
7/11	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-CN	. 87	-	-	(. 80)
7/12	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-OOC--OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	.87,5	-	-	.237(Z)
7/13	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-OOC--CN	. 152	-	-	.258(Z)

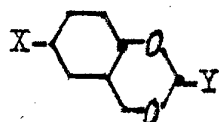
Tabelle 8



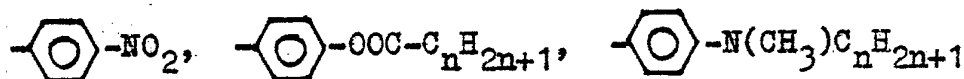
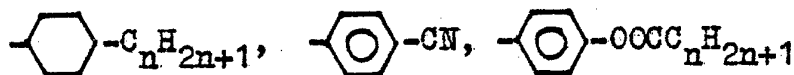
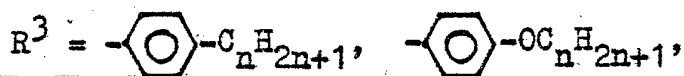
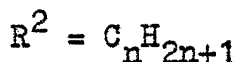
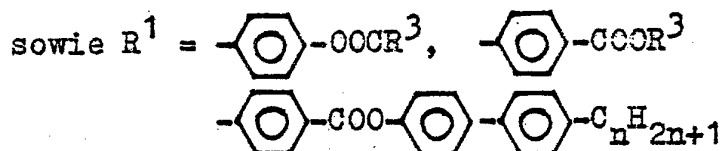
Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K	S <sub>A</sub>	N	I
8/1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 58	. 83	. 94	.
8/2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	. 54	. 87,9	. 88,1	.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger 2,5-di-substituierter trans-1,3-Dioxadecaline der allgemeinen Formel



wobei  $X = H$  und  $Y = R^1$   
 oder  $X = R^2$  und  $Y = R^1, R^3$



mit  $n = 1$  bis  $10$  bedeuten,

g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,

daß Alkanale, substituierte Benzaldehyde, substituierte Cyclohexancarbaldehyde bzw. deren Acetale mit trans-2-Hydroxymethylcyclohexanol oder 4(e)-Alkyl-1(e)-hydroxy-2(e)-hydroxymethylcyclohexanen, die durch Umsetzung von Metall-Enolaten der 4-Alkylcyclohexanone mit gasförmigem Formaldehyd, Equilibrierung der 4-Alkyl-2-hydroxymethylcyclohexanone und anschließende Reduktion mit komplexen Hydriden hergestellt werden, in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt werden.