



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 651 025 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 D 237/08
C 09 K 19/34
G 09 F 9/35

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 3014/82

⑫② Anmeldungsdatum: 14.05.1982

⑫④ Patent erteilt: 30.08.1985

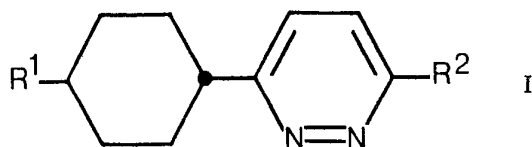
⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.08.1985

⑫③ Inhaber:
F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft,
Basel

⑫⑦ Erfinder:
Schadt, Martin, Dr., Seltisberg
Schleich, Kuno, Dr., Zollikerberg
Petrzilka, Martin, Dr., Kaiseraugst
Trickes, Georg, Dr., Grenzach-Wyhlen (DE)

⑫④ Pyridazine und ihre Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Gemische.

⑫⑦ Verbindungen der Formel

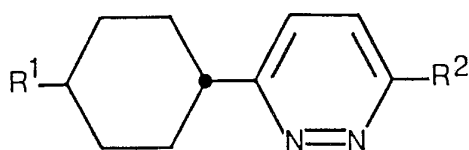


worin R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² eine 1-Alkynylgruppe darstellt, und die 1-Alkynylgruppe in R² eine geradkettige Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

deren Herstellung, flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung für elektrooptische Zwecke werden beschrieben. Die neuen Verbindungen sind wertvolle Komponenten für flüssigkristalline Mischungen und besitzen eine negative dielektrische Anisotropie.

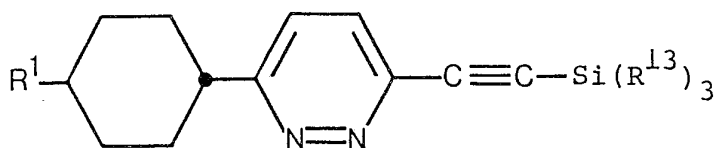
PÄTENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² eine 1-Alkynylgruppe darstellt, und die 1-Alkynylgruppe in R² eine geradkettige Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

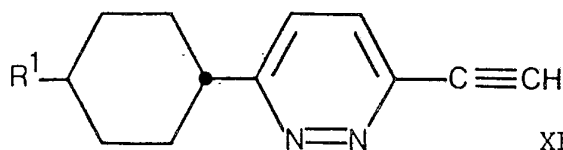
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die 1-Alkynylreste in R² geradkettige Reste mit



XLII

worin R¹³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R¹ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Base umsetzt.

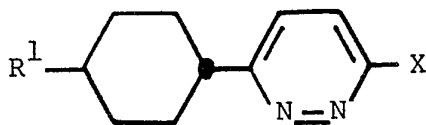
7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, worin R² eine 1-Alkynylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



XLIII

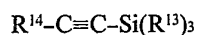
worin R¹ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, mit Base in das entsprechende Äthynylid überführt und mit Alkylbromid oder -jodid alkyliert.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, worin R² eine 1-Alkynylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



III

worin X Chlor oder Brom bezeichnet und R¹ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, in Gegenwart einer Triphenylphosphin-palladiumverbindung, Kupfer-(I)-jodid und eines Amins mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



XLIV

worin R¹⁴ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R¹³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bezeichnet, umsetzt.

9. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I in elektro-optischen Vorrichtungen.

2 bis 7 Kohlenstoffatomen sind.

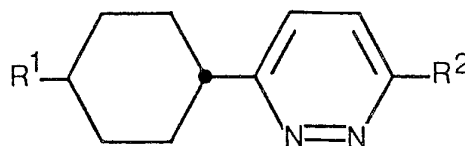
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I ist.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, worin R² die Äthynylgruppe darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung

cyclohexyl)pyridazine der allgemeinen Formel



worin R¹ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² eine Alkyl-, 1-Alkynyl-, Alkoxy-, p-Alkylphenyl-, p-Alkoxyphenyl- oder trans-4-Alkyl-cyclohexylgruppe darstellt, die Alkyl- und Alkoxyreste in R² geradkettige Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind und die 1-Alkynylgruppe in R² eine geradkettige Gruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

Die Verbindungen der Formel I, worin R² eine 1-Alkynylgruppe darstellt, sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die übrigen Verbindungen der Formel I sind Gegenstand älteren Rechts.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Herstellung der neuen Verbindungen der obigen Formel I, flüssigkristalline Gemische, welche solche Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung in elektro-optischen Vorrichtungen.

Der Ausdruck «geradkettige Alkylgruppe» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Beschreibung je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Der Alkylrest R¹ enthält 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Der Rest R² umfasst 1-Alkynylgruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und diejenigen Alkyl-, Alkoxy-, p-Alkylphenyl-, p-Alkoxyphenyl- und trans-4-Alkylcyclohexylgruppen, in denen Alkyl und Alkoxy geradkettige Alkyl- bzw. Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen und Alkyl die obigen Bedeutungen hat.

Die Verbindungen der Formel I sind wertvoll als Komponenten von flüssigkristallinen (insbesondere nematischen und cholesterischen) Mischungen und weisen eine negative Anisotropie der Dielektrizitätskonstante auf ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} < 0$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und $\epsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten).

Nematische und cholesterische Flüssigkristalle mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante werden in einem elektrischen Feld mit ihren Moleküllängsachsen senkrecht zur Feldrichtung ausgerichtet. Dieser Effekt wird zur

Steuerung der optischen Transparenz in verschiedenen Flüssigkristallanzeigen ausgenutzt, so. z.B. in Flüssigkristallzellen vom Lichtstreuungstyp (dynamische Steuerung), vom sogenannten DAP-Typ oder vom Gast/Wirt-Typ (guest host interaction; Applied Physics Letters 13 (1968) 91).

Bei dieser «Guest/Host-Zelle» handelt es sich im wesentlichen um einen Kondensator, wobei mindestens eine Elektrode lichtdurchlässig ist und das Dielektrikum von einem nematischen oder cholesterischen Flüssigkristall gebildet wird, welcher einen oder mehrere dichroitische Farbstoffe enthält. Da die verwendbaren Farbstoffe meist positiven Dichroismus aufweisen, d.h. das Übergangsmoment der Absorption von sichtbarem Licht annähernd in Richtung der Moleküllängsachse liegt, entspricht die Ausrichtung des Flüssigkristalls mit den Moleküllängsachsen parallel zur Plattenoberfläche im allgemeinen dem farbigen Zustand und die homöotrope Ausrichtung (Moleküllängsachsen senkrecht zur Plattenoberfläche) dem farblosen Zustand der Zelle. Bei Verwendung eines Flüssigkristalls mit positiver dielektrischer Anisotropie wird dessen homogene Orientierung (welche durch Behandlung der Plattenoberfläche erreicht wird) durch Anlegen einer Spannung homöotrop ausgerichtet, d.h. die Zelle wird von «farbig» auf «farblos» geschaltet. Auf diese Weise werden farblose Zeichen auf farbigem Untergrund angezeigt. Demgegenüber wird bei Verwendung eines Flüssigkristalls mit negativer dielektrischer Anisotropie dessen homöotrope Orientierung (durch Behandlung der Plattenoberfläche) durch Anlegen einer Spannung parallel zu den Elektrodenoberflächen ausgerichtet, wodurch die Anzeige farbiger Bildelemente auf farblosem Untergrund ermöglicht wird.

Ferner wurde zur Verbesserung des Multiplexverhältnisses bei der Multiplex-Ansteuerung von Flüssigkristallanzeigen, insbesondere von Drehzellen und Guest/Host-Zellen, eine Zwei-Frequenz-Matrix-Adressierung vorgeschlagen (z.B. Deutsche Offenlegungsschriften 28 56 134 und 29 07 940). Hierbei wird der Umstand ausgenutzt, dass die dielektrische Anisotropie von nematischen Flüssigkristallen, welche beim Anlegen einer niederfrequenten Spannung eine positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstante besitzen, bei hohen Frequenzen negativ wird. Um den Energieverbrauch relativ niedrig zu halten, sollte die «Cross-over-Frequenz» f_c (dielektrische Relaxationsfrequenz, bei welcher $\epsilon_{||} = \epsilon_{\perp}$ wird) derartiger Flüssigkristalle um etwa 20 kHz oder kleiner sein. Ferner sollte der absolute Betrag der dielektrischen Anisotropie sowohl unterhalb als auch oberhalb der Cross-over-Frequenz möglichst gross sein. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Substanzen, welche für das Zwei-Frequenz-Verfahren besonders geeignet sind, bei Frequenzen oberhalb der Cross-over-Frequenz im allgemeinen eine kleinere absolute dielektrische Anisotropie aufweisen als unterhalb der Cross-over-Frequenz. Dieser Nachteil könnte behoben werden durch Zusatz einer oder mehrerer Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie und geeignetem Relaxationsverhalten.

Weiterhin können derartige Flüssigkristalle, welche bei hohen Frequenzen eine negative dielektrische Anisotropie besitzen, jedoch auch lediglich durch Ein- und Ausschalten einer Wechselspannung hoher Frequenz angesteuert werden, wobei sie sich wie gewöhnliche Flüssigkristalle mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante verhalten.

Es sind bisher bereits eine Reihe von flüssigkristallinen Verbindungen mit schwach negativer dielektrischer Anisotropie synthetisiert worden. Hingegen sind noch relativ wenig Flüssigkristalle mit grosser negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante bekannt. Zudem weisen letztere im allgemeinen Nachteile auf, wie z.B. schlechte Löslichkeit in Mischungen, hohe Schmelzpunkte, hohe Viskosität, starke

smektische Tendenzen und chemische Instabilität. Es besteht daher ein grosser Bedarf an weiteren Verbindungen mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, die es erlauben, die Eigenschaften von Mischungen für verschiedenste Displayanwendungen zu verbessern.

Es wurde nun gefunden, dass die Verbindungen der Formel I eine grosse negative Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, eine gute Löslichkeit in bekannten Flüssigkristallmischungen und, insbesondere für die Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine Alkyl-, 1-Alkynyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, eine relativ niedrige Viskosität aufweisen. Ferner sind sie farblos und besitzen eine gute chemische Stabilität und nur schwache smektische Tendenzen. Die Verbindungen der Formel I sind somit besonders geeignet, um die Eigenschaften und Flüssigkristallmischungen mit negativer Anisotropie der Dielektrizitätskonstante bzw. von Flüssigkristallmischungen, welche für die Zwei-Frequenz-Matrix-Adressierung geeignet sind, zu verbessern. Sie können aber selbstverständlich auch in Mischungen mit positiver dielektrischer Anisotropie verwendet werden, um die Schwellenspannung an die verwendete elektro-optische Zelle anzupassen.

Die Verbindungen der Formel I, worin R^2 Alkyl, 1-Alkynyl oder Alkoxy bedeutet, besitzen im allgemeinen nur monotrope oder virtuelle Klärpunkte. Es wurde jedoch überraschenderweise festgestellt, dass sie in Mischungen nur geringe Klärpunktsdepressionen ergeben, während die Schmelzpunkte eutektisch stark erniedrigt werden können.

Die übrigen Verbindungen der Formel I, d.h. diejenigen, worin R^2 p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, besitzen hingegen grösstenteils enantiotrope Klärpunkte und vielfach grosse Mesophasenbereiche mit hohen Klärpunkten. Obwohl diese Verbindungen im allgemeinen in reiner Form smektische Mesophasen ausbilden, eignen sie sich überraschenderweise sehr gut als Mischungskomponenten für nematische und cholesterische Mischungen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin R^2 Alkyl, Alkoxy, p-Alkylphenyl oder insbesondere 1-Alkynyl bedeutet. Weiterhin sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin der in R^2 vorhandene Alkyl- oder Alkoxyrest eine geradkettige Gruppemit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnet bzw. der in R^2 vorhandene 1-Alkynylrest eine geradkettige Gruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Bevorzugte Reste R^1 sind die geradkettigen Alkylgruppen mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen und insbesondere diejenigen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt sind somit diejenigen Verbindungen der Formel I, worin R^1 eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet und R^2 eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige 1-Alkynylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt, welche in p-Stellung durch einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

Als Beispiele bevorzugter Verbindungen der Formel I können folgende genannt werden:

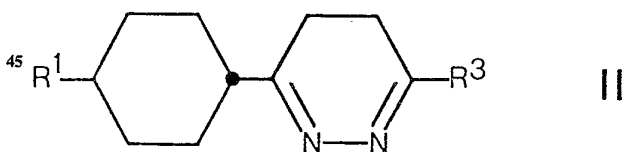
- 3-Methyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Methyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Äthyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Äthyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Propyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Propyl-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Propyl-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
- 3-Butyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,

3-Butyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Butyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyl-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyl-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Hexyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Hexyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Heptyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Heptyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Octyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Methoxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Methoxy-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthoxy-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthoxy-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthoxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthoxy-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthoxy-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Propyloxy-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Propyloxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Butyloxy-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Butyloxy-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Butyloxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyloxy-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyloxy-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Pentyloxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Hexyloxy-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Hexyloxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Methylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Äthylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Propylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Propylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Propylphenyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Butylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Hexylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Hexylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Hexylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Heptylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Äthoxyphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Äthoxyphenyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(p-Propyloxyphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Propyloxyphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Butyloxyphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Butyloxyphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Butyloxyphenyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Pentyloxyphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Hexyloxyphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(p-Hexyloxyphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(trans-4-Äthylcyclohexyl)-6-(trans-4-pentylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-6-(trans-4-pentylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-6-(trans-4-Heptylcyclo-
 hexyl)pyridazin,

3-(trans-4-Butylcyclohexyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(trans-4-propylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(trans-4-butylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3,6-Bis(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)-
 pyridazin,
 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(trans-4-heptylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-6-(trans-4-pentylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-6-(trans-4-propylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-6-(trans-4-pentylcyclo-
 hexyl)pyridazin,
 3-Propyl-6-(trans-4-äthylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthyl-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthyl-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
 3-Äthyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-hexylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Butinyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Butinyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Butinyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Pentinyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Pentinyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 3-(1-Pentinyl)-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin.

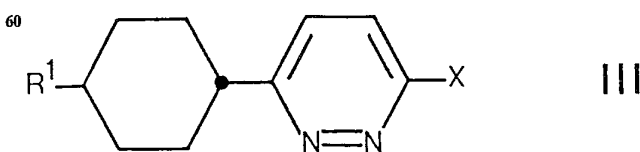
Die Verbindungen der Formel I können dadurch herge-
 stellt werden, das man

a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R² eine Alkyl-, p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder trans-4-
 Alkylcyclohexylgruppe darstellt, eine Verbindung der allge-
 meinen Formel



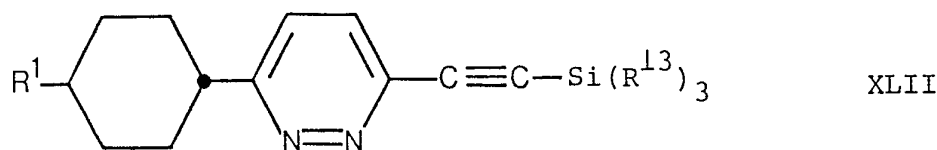
worin R³ eine Alkyl-, p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder
 trans-4-Alkylcyclohexylgruppe darstellt, die Alkyl- und
 Alkoxyreste in R³ geradkettige Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoff-
 atomen sind, und R¹ die obige Bedeutung hat, oder ein tauto-
 meres Dihydropyridazin oxidiert, oder

b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R² eine Alkoxygruppe darstellt, eine Verbindung der allge-
 meinen Formel



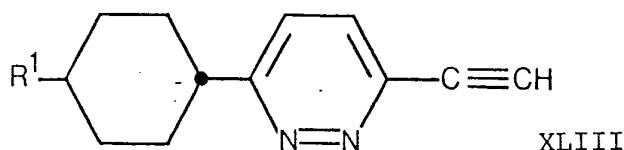
worin X Chlor oder Brom bezeichnet und R¹ die obige Bedeu-
 tung hat, mit einem Alkalimetallalkoholat umgesetzt, oder

c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 die Äthynylgruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^{13} eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R^1 die obige Bedeutung hat, mit Base umgesetzt, oder

d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine 1-Alkynylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^1 die obige Bedeutung hat, mit Base in das entsprechende Äthynylid überführt und mit Alkylbromid oder -jodid alkyliert, oder

e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine 1-Alkynylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, eine Verbindung der Formel III in Gegenwart einer Triphenylphosphin-palladiumverbindung, Kupfer-(I)-jodid und eines Amins mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^{14} eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R^{13} die obige Bedeutung hat, umgesetzt.

Die Oxidation einer Verbindung der Formel II (Verfahrensvariante a)) kann in an sich bekannter Weise z.B. mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-p-benzochinon in Dioxan, mit Natriumnitrit in Eisessig und Äthanol, mit Isopentylnitrit in Eisessig und dergleichen durchgeführt werden. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden jedoch Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur, vorzugsweise etwa Raumtemperatur, angewendet. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel II jedoch durch katalytische Dehydrierung in an sich bekannter Weise zu Verbindungen der Formel I oxidiert. Die Dehydrierung kann mit irgendeinem in Dehydrierungsreaktionen üblicherweise verwendeten Katalysator, wie Palladium, Platin und dergleichen (gegebenenfalls auf einem inerten Trägermaterial, z.B. Kohle), durchgeführt werden. Bevorzugter Katalysator ist Palladium. Als Lösungsmittel können irgendwelche inerte organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Äther, Ester, Carbonsäuren und dergleichen, beispielsweise Äthanol, Dioxan, Essigsäure-äthylester oder Eisessig, verwendet werden. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Äthanol. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches und Atmosphärendruck angewendet.

Die Verbindungen der Formel II können durch Wanderung der Doppelbindungen im Dihydropyridazin-Ring zu

tautomeren Verbindungen umlagern. Derartige Umlagerungen können z.B. durch Anwesenheit einer Spur Säure oder Base ausgelöst werden. Da die tautomeren Dihydropyridazine jedoch ebenfalls unter den obigen Bedingungen zu Verbindungen der Formel I oxidiert werden können, kann gemäss Verfahrensvariante a) sowohl eine Verbindung der Formel II, als auch ein tautomeres Dihydropyridazin oder ein Gemisch solcher Verbindungen umgesetzt werden.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einem Alkalimetallalkoholat kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Bevorzugtes Alkalimetall ist Natrium. Als Lösungsmittel können irgendwelche inerte organische Lösungsmittel, wie Äther, gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe und dergleichen, beispielsweise Benzol, Toluol, Hexan, Diäthyläther oder Dioxan, verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch der dem Alkoholat entsprechende Alkohol als Lösungsmittel verwendet (gegebenenfalls in Kombination mit einem inerten organischen Lösungsmittel). Die alkoholische Lösung des Alkoholates wird hierbei zweckmässigerweise durch Umsetzung eines Überschusses des Alkohols mit Natrium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und dergleichen hergestellt. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte bei der Umsetzung der Verbindungen der Formel III. Zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise etwa 40 bis etwa 60°C angewendet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel XLII mit Base (Verfahrensvariante c)) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignete Basen sind beispielsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Butyllithium, Methyllithium und dergleichen. R^{13} in Formel XLII steht vorzugsweise für Methyl oder Äthyl. Temperatur und Druck sind nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch bei Atmosphärendruck und einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet.

Die Verbindungen der Formel XLII können in an sich bekannter Weise aus den Verbindungen der Formel III hergestellt werden. Die Reaktion kann unter den nachstehend für Verfahrensvariante e) angegebenen Bedingungen mit Äthynyl-trialkylsilan in Gegenwart einer geeigneten Triphenylphosphin-palladiumverbindung, Kupfer-(I)-jodid und eines Amins erfolgen. Vorzugsweise wird von einer Verbindung der Formel III ausgegangen, worin X Brom bedeutet.

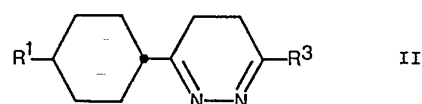
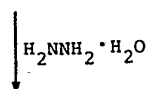
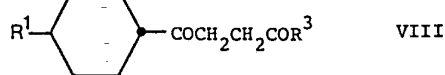
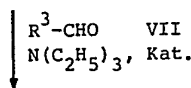
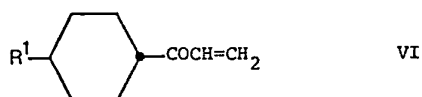
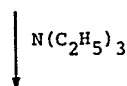
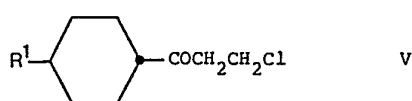
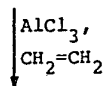
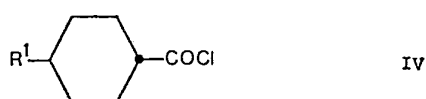
Die Überführung einer Verbindung der Formel XLIII in das entsprechende Äthynylid und die anschliessende Alkylierung mit Alkylbromid oder -jodid (Verfahrensvariante d)) kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignete Basen sind beispielsweise Butyllithium, Methyllithium, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid und dergleichen. Die Alkylierung wird vorzugsweise mit einem Alkyljodid durchgeführt. Temperatur und Druck sind nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch unter Atmosphärendruck und einer Temperatur zwischen etwa -70°C und Raumtemperatur gearbeitet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einer Verbindung der Formel XLIV in Gegenwart einer Triphenyl-

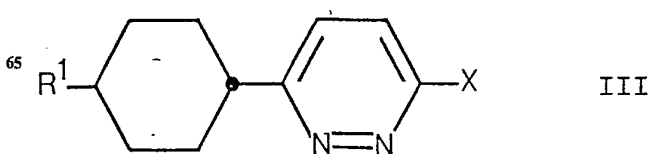
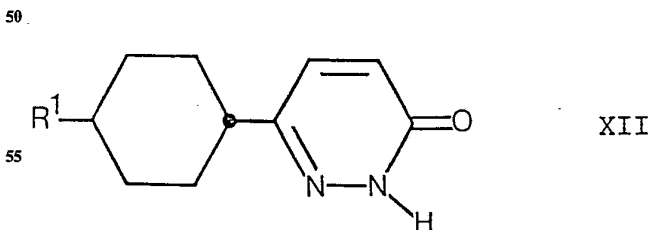
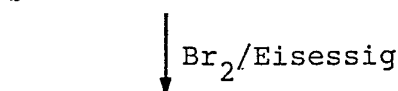
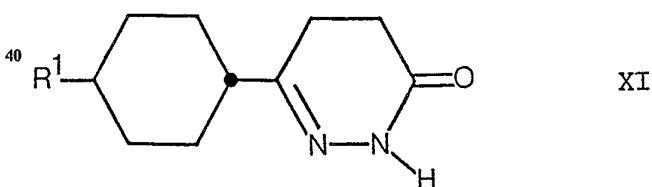
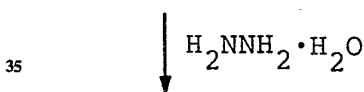
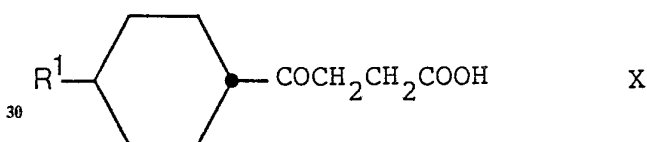
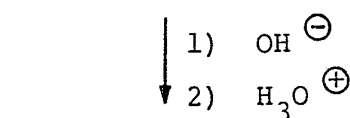
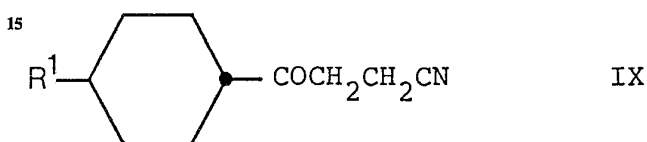
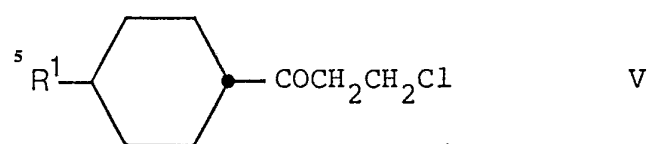
phosphin-palladiumverbindung, Kupfer(I)-jodid und eines Amins kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, beispielsweise in analoger Weise zu den in Chem. Pharm. Bull. 28, 3488 (1980), Synthesis 627 (1980) und J. Org. Chem. 46, 2280 (1981) beschriebenen Reaktionen. R^{13} in Formel XLIV bezeichnet vorzugsweise Methyl oder Äthyl. Geeignete Triphenylphosphin-palladiumverbindungen sind Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid, Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und dergleichen. Als Basen eignen sich beispielsweise Triäthylamin, Piperidin, Diäthylamin und dergleichen. Tertiäre Amine sind bevorzugt. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmäßigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 40°C angewendet.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln II und III sind neu. Sie können anhand der folgenden Reaktionsschemata A-D hergestellt werden, worin R^1 , R^3 und X die obigen Bedeutungen haben und R^4 eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

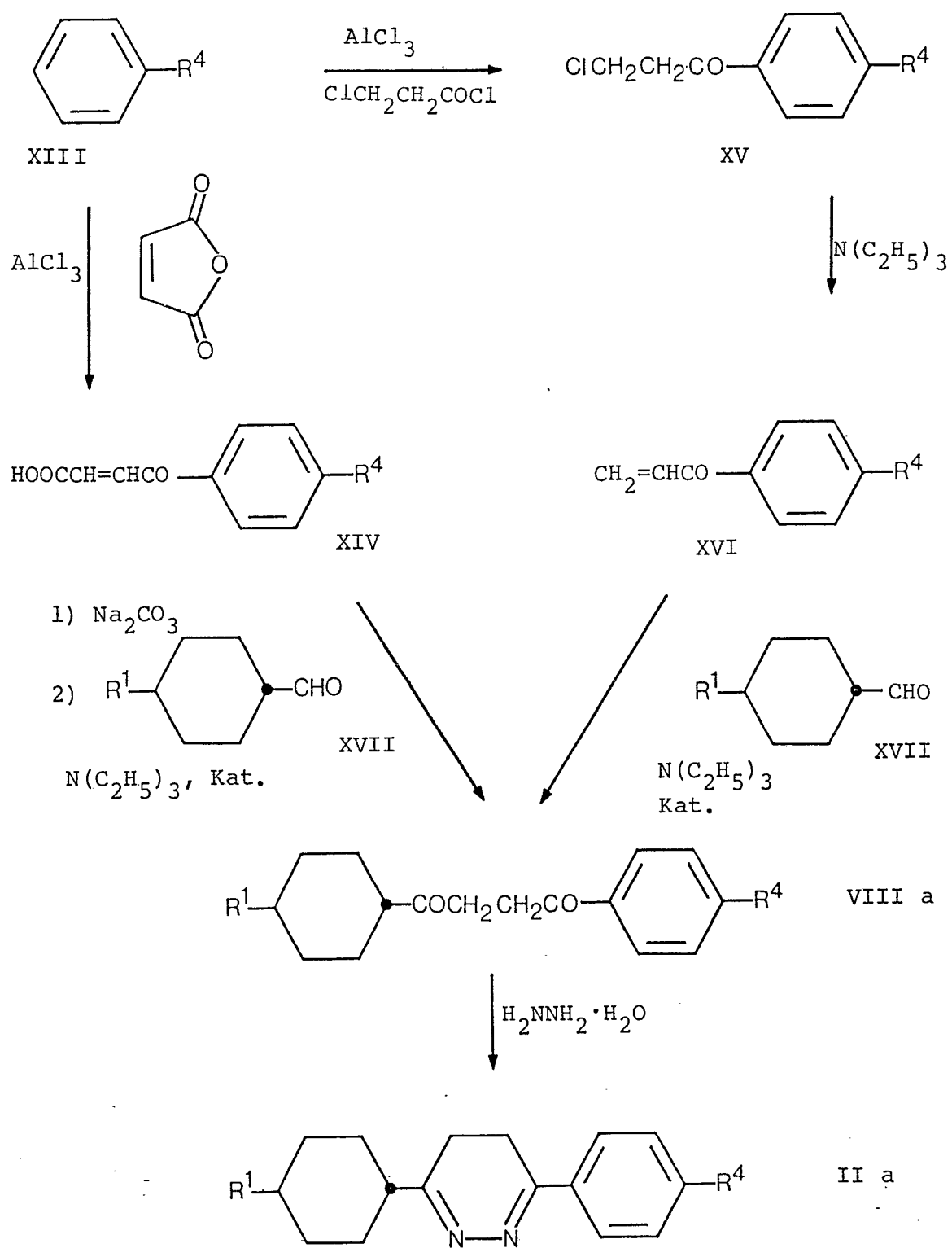
Schema A



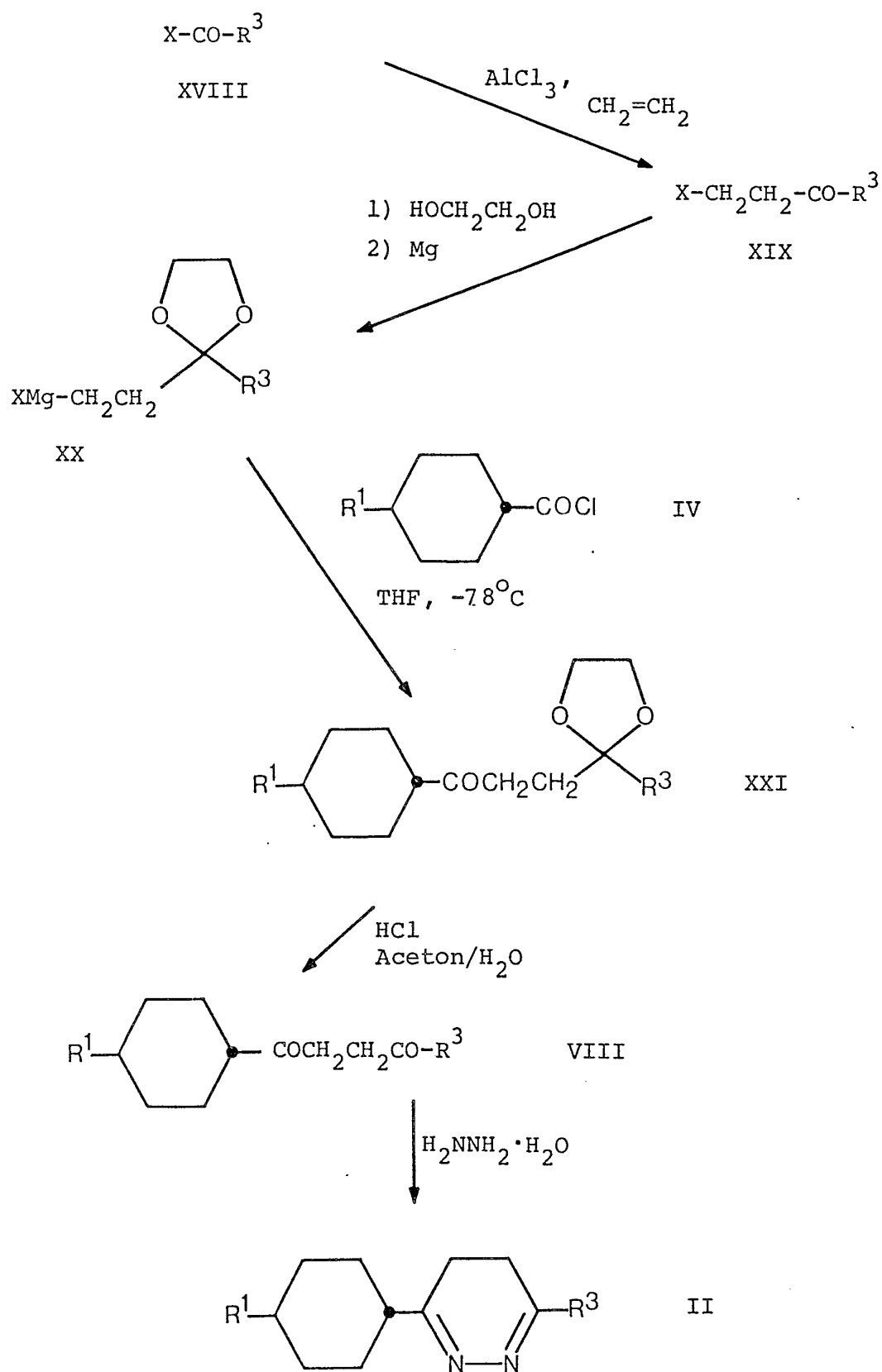
Schema B



Schema C



Schema D



Die Ausgangssubstanzen der Formeln IV, VII, XIII, XVII und XVIII sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen und können in bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise können die Aldehyde der Formel XVII durch Rosenmund-Reduktion der Säurechloride der Formel IV hergestellt werden.

Die Addition eines Aldehydes an eine Verbindung der Formel VI, XIV oder XVI kann nach der Methode von Stetter (Chem. Ber. 114 (1981) 581) in Gegenwart eines 1,3-Thiazoliumsals-Katalysators durchgeführt werden. Bevorzugter Katalysator für die Addition eines Aldehydes der Formel XVII bzw. eines Aldehyds der Formel VII, worin R^3 Alkyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, ist 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid und für die Addition eines Aldehyds der Formel VII, worin R^3 p-Alkylphenyl oder p-Alkoxyphenyl bedeutet, 3,4-Dimethyl-5-(2-hydroxyäthyl)-1,3-thiazoliumjodid.

Die Kopplung einer Verbindung der Formel XX mit einer Verbindung der Formel IV kann nach der von T. Sato et al. in Bull. Chem. Soc. Japan 54 (1981) 505 beschriebenen Methode erfolgen.

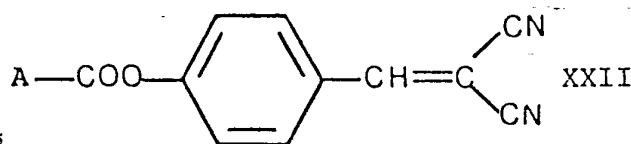
Die Verbindungen der Formel II können auch nach einem Verfahren hergestellt werden, welches sich von dem in Schema A beschriebenen Verfahren lediglich durch Vertauschung des trans-4- R^1 -Cyclohexylrestes und des Restes R^3 unterscheidet.

Die Verbindungen der Formel II können wie bereits weiter oben erwähnt auch in tautomerer Form bzw. als Gemisch tautomerer Formen vorliegen.

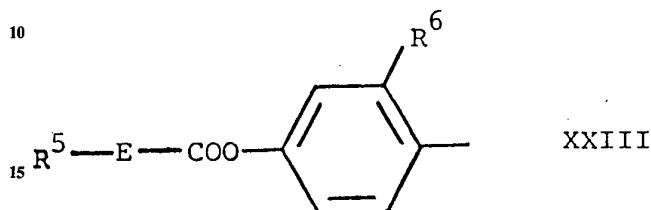
Die Verbindungen der Formel I können in Form ihrer Gemische mit anderen flüssigkristallinen oder nicht flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden, wie z.B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffschen Basen, Azo- oder Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenylester und -cyclohexylester, Bi- und Terphenyle, Phenylcyclohexane, Zimtsäurederivate, Phenyl- und Diphenylpyrimidine, Phenylidioxane, Cyclohexylphenylpyrimidine, Phenylbicyclo[2.2.2]octane, 1-Phenyl-2-cyclohexyläthane, Derivate des Hydrochinons und der 4-Hydroxybenzoesäure und dergleichen. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und viele davon sind zudem im Handel erhältlich.

Grundsätzlich können die Verbindungen der Formel I in Mischungen für beliebige Flüssigkristallanzeigen eingesetzt werden, so z.B. auch in Flüssigkristallmischungen mit positiver dielektrischer Anisotropie zwecks Anpassung der dielektrischen Anisotropie an die verwendete Zelle. Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel I jedoch in Mischungen mit negativer dielektrischer Anisotropie oder in Mischungen mit frequenzabhängiger dielektrischer Anisotropie, welche für die Zwei-Frequenz-Ansteuerung geeignet sind, verwendet.

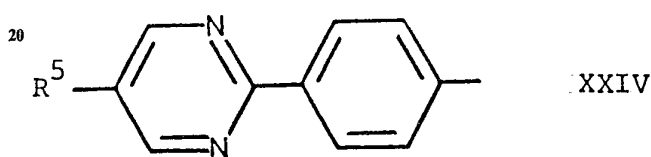
Die Flüssigkristallmischungen für die Zwei-Frequenz-Ansteuerung enthalten, neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I, vorzugsweise eine nematische Matrix mit einer dielektrischen Anisotropie von etwa -3 bis etwa +1 und eine oder mehrere Komponenten mit niedriger Cross-over-Frequenz (etwa 100 Hz bis etwa 20 kHz) und stark positiver dielektrischer Anisotropie ($\Delta 10$) bei Frequenzen, die deutlich unterhalb der Cross-over-Frequenz liegen. Bevorzugte Beispiele für die letztgenannten Verbindungen sind die in der Deutschen Offenlegungsschrift 30 26 965 offenbarten Phenylbenzoate und Diester der 2-Chlor-4-hydroxybenzoesäure und insbesondere die p-(2,2-Dicyanovinyl)phenylester der allgemeinen Formel



worin A einen Rest der allgemeinen Formel

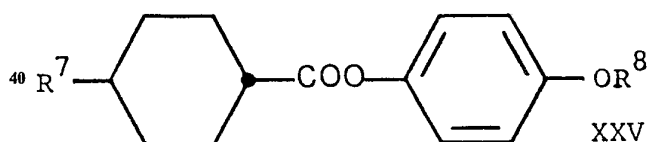


oder einen Rest der allgemeinen Formel

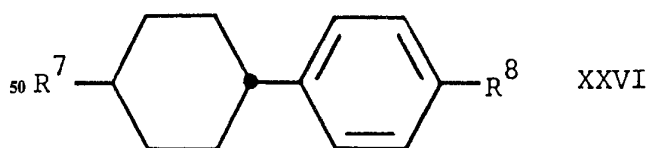


darstellt, R^5 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und R^6 Fluor, Chlor, Brom oder die Cyano-Gruppe bezeichnet und die Gruppe E zusammen mit R^5 p-Alkylphenyl, trans-4-Alkylcyclohexyl, 4'-Alkyl-4-biphenyl, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl oder p-(5-Alkyl-2-pyrimidinyl)phenyl bedeutet.

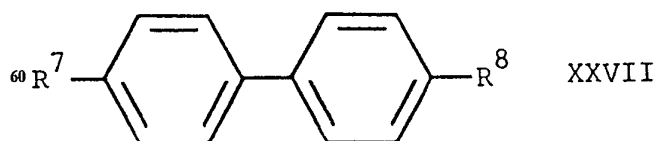
Die oben erwähnte nematische Matrix mit einer dielektrischen Anisotropie von etwa -3 bis etwa +1 enthält vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure-p-alkoxyphenylester der allgemeinen Formel



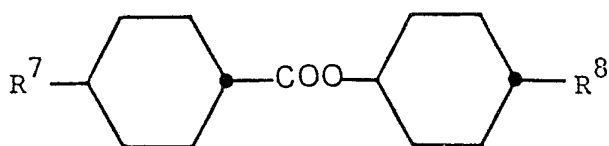
worin R^7 und R^8 geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, trans-4-Alkyl-1-(p-alkylphenyl)cyclohexane der allgemeinen Formel



worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, 4,4'-Dialkylbiphenyle der allgemeinen Formel

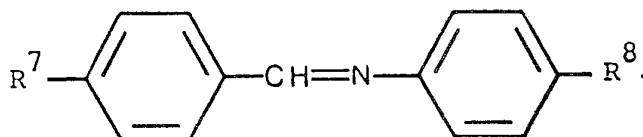


worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure-trans-4-alkylcyclohexylester der allgemeinen Formel



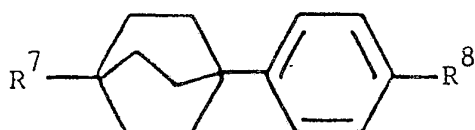
XXVIII

worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, p-Alkylbenzyliden-p'-alkylaniline der allgemeinen Formel



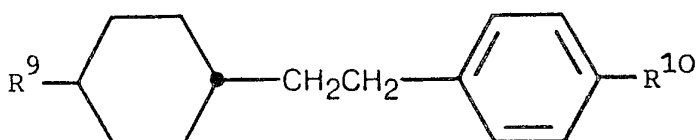
XXIX

worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, 4-Alkyl-1-(p-alkylphenyl)bicyclo[2.2.2]octane der allgemeinen Formel



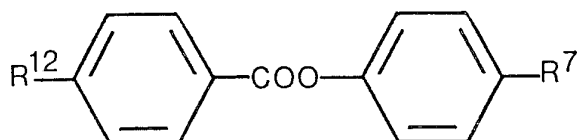
XXX

worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, (trans-4-Alkylcyclohexyl)äthane der allgemeinen Formel



XXXI

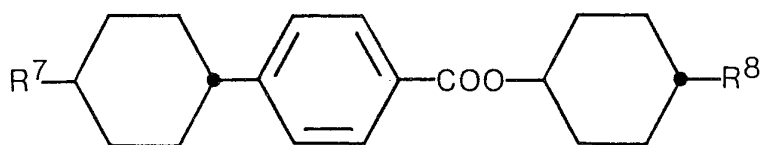
worin R^{10} eine der Gruppen $-R^{11}$ oder $-OR^{11}$ darstellt und R^9 und R^{11} geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, Phenylbenzoate der allgemeinen Formel



XXXII

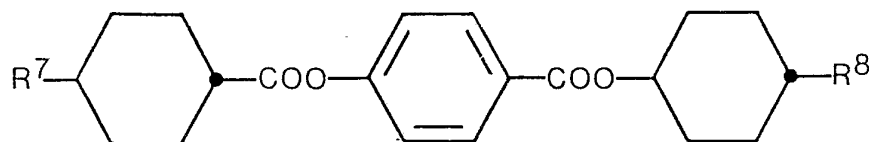
worin R^{12} eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine geradkettige Alkanoyloxygruppe mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt und R^7 die obige Bedeutung hat, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)benzoesäure-trans-4-

alkylcyclohexylester der allgemeinen Formel



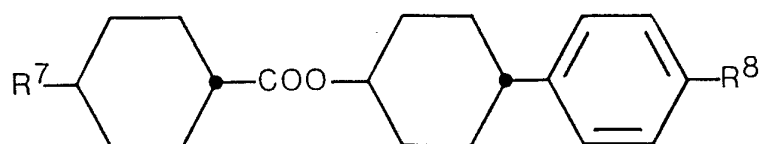
XXXIII

Worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, p-(trans-4-Alkylcyclohexylcarbonyloxy)benzoesäure-trans-4-alkylcyclohexylester der allgemeinen Formel



XXXIV

worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben, und trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure-trans-4-(p-alkylphenyl)cyclohexylester der allgemeinen Formel



XXXV

worin R^7 und R^8 die obigen Bedeutungen haben.

Die Mischungen für die Zwei-Frequenz-Ansteuerung enthalten von den Verbindungen der Formel I vorzugsweise solche, worin R^2 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

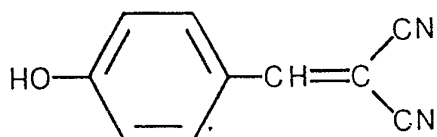
Die Verbindungen der obigen Formeln XXII und XXXI sind neu.

Die Verbindungen der Formel XXII können dadurch hergestellt werden, dass man eine Säure der allgemeinen Formel



XXXVI

worin A einen Rest der obigen Formeln XXIII oder XXIV darstellt, R^6 Fluor, Chlor oder Brom bezeichnet und R^5 und E die obigen Bedeutungen haben, oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit der Verbindung der Formel



XXXVII

verestert und, gewünschtenfalls, eine erhaltene Verbindung der Formel XXII, worin A einen Rest der Formel XXIII und R^6 Brom bedeutet, mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid umsetzt.

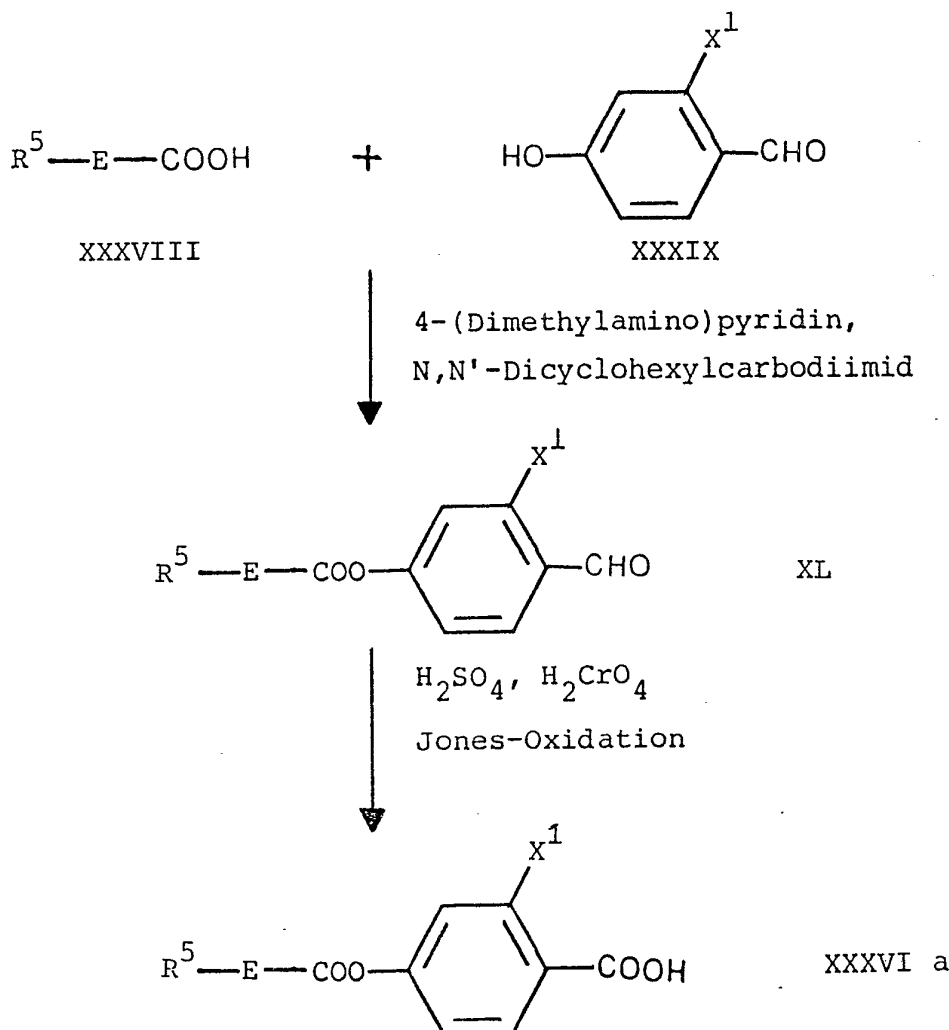
Die Veresterung einer Säure der Formel XXXVI oder eines reaktionsfähigen Derivates hiervon (z.B. Säurechlorid oder -anhydrid) mit dem Phenol der Formel XXXVII kann in an

sich bekannter Weise erfolgen. Bevorzugte Methoden sind, sofern A einen Rest der Formel XXIII bedeutet, Umsetzung des Säurechlorids (welches aus der Säure der Formel XXXVI z.B. durch Erhitzen mit Thionylchlorid erhältlich ist) mit dem Phenol der Formel XXXVII und, sofern A einen Rest der Formel XXIV bedeutet, Umsetzung der Säure der Formel XXXVI mit dem Phenol der Formel XXXVII in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid. Die Umsetzung einer Verbindung der Formel XXII, worin A einen Rest der Formel XXIII und R^6 Brom bedeutet, zur entsprechenden Verbindung, worin R^6 Cyano bedeutet, kann ebenfalls auf an sich bekannte Weise erfolgen. Bevorzugt ist die Umsetzung mit Kupfer-(I)-cyanid in Dimethylformamid.

Die Verbindungen der Formel XXXVI, worin A einen Rest der Formel XXIII und R^5 -E p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen. Die übrigen Verbindungen der Formel XXXVI, d.h. diejenigen, worin A einen Rest der Formel XXIII und R^5 -E 4'-Alkyl-4-biphenyl, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl oder p-(5-Alkyl-2-pyrimidinyl)phenyl darstellen und diejenigen, worin A einen Rest der Formel XXIV bedeutet, sind hingegen neu. Sie besitzen zum grössten Teil ebenfalls flüssigkristalline Eigenschaften.

Die Verbindungen der Formel XXXVI, worin A einen Rest der Formel XXIII darstellt, können anhand des folgenden Reaktionsschemas erhalten werden, worin X^1 Fluor, Chlor oder Brom bezeichnet, und R^5 und E die obigen Bedeutungen haben:

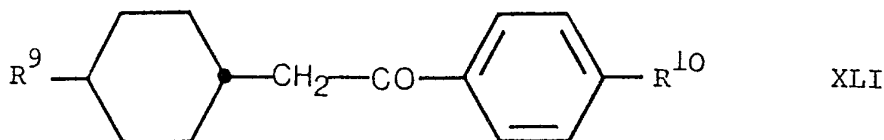
Schema 1



Die Säuren der Formel XXXVI, worin A einen Rest der Formel XXIV darstellt, können in an sich bekannter Weise durch Verseifen (z.B. durch Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Äthylenglykol und anschließende Zugabe einer Mineralsäure) der bekannten, flüssigkristallinen p-(5-Alkyl-2-pyri-

midinyl)benzonitrile hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel XXXI können dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^9 und R^{10} die obigen Bedeutungen haben, in an sich bekannter Weise (z.B. durch Clemmensen-Reduktion oder mit Hydrazin nach dem Huang-Minlon-Verfahren) reduziert. Die Verbindungen der Formel XLI können durch Friedel-Crafts-Acylierung eines Alkyl- oder Alkoxybenzols mit dem Säurechlorid einer (trans-4-Alkylcyclohexyl)essigsäure erhalten werden.

Die Mischungen mit negativer dielektrischer Anisotropie enthalten zusätzlich zu einer oder mehreren Verbindungen der Formel I zweckmässigerweise eine oder mehrere weitere Verbindungen mit negativer und/oder kleiner positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstante (Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie dürfen bei der hier besprochenen Anwendung definitionsgemäss nur in Mengen verwendet werden, welche die Anisotropie der Gesamtmischung nicht positiv werden lassen). Beispiele bevorzugter Mischungskomponenten sind die in der Deutschen Offenlegungsschrift 29 37 700 beschriebenen Derivate des 2,3-Dicyanohydrochinons und die Verbindungen der obigen Formeln XXV-XXXV.

Der Anteil der Verbindungen der Formel I in den Mischungen kann etwa 1 bis etwa 95 Molprozent, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 60 Molprozent betragen. Bei Mischungen, welche Verbindungen der Formel I enthalten, worin R^2 Alkyl, 1-Alkynyl oder Alkoxy bedeutet, sollte jedoch der Anteil dieser Verbindungen zwischen etwa 1 und etwa 70 Molprozent, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 40 Molprozent liegen. Enthält eine Mischung Verbindungen der Formel I, worin R^2 p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, so beträgt der Anteil dieser Verbindungen zweckmässig etwa 1 bis etwa 25 Molprozent und bevorzugt etwa 3 bis etwa 15 Molprozent.

Die Mischungen können ferner geeignete optisch aktive Verbindungen, beispielsweise optisch aktive Biphenyle, und/oder dichroitische Farbstoffe, beispielsweise Azo-, Azoxy- oder Anthrachinonfarbstoffe, enthalten. Der Anteil solcher Verbindungen ist durch die Löslichkeit und die gewünschte Ganghöhe (pitch), Farbe, Extinktion und dergleichen bestimmt. Im allgemeinen liegt jedoch der Anteil optisch aktiver Verbindungen und Farbstoffe je zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Molprozent. Derartige Zusätze können aber selbstverständlich auch fehlen.

Die Herstellung der flüssigkristallinen Mischungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Erhitzen einer Mischung der Komponenten auf eine Temperatur knapp oberhalb des Klärpunktes und anschließendes Abkühlen.

Die Herstellung einer elektro-optischen Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Evakuieren einer geeigneten Zelle und Einbringen der entsprechenden Verbindung oder Mischung in die evakuierte Zelle.

Als Beispiele von bevorzugten Mischungen können die folgenden Mischungsbeispiele 1-3 genannt werden. C bedeutet kristalline, S smektische, N nematische, Ch cholesterische und I isotrope Phase. Entsprechend sind auch die Umwand-

lungspunkte bezeichnet, z.B. N-I für den Klärpunkt eines nematischen Flüssigkristalls.

Mischungsbeispiel 1

17,39 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
20 20,41 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
15,88 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
21,17 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
25 9,45 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
7,46 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
5,50 Mol-% 3-Heptyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
2,74 Mol-% 3-Äthoxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin;
30 C-N ca. 0°C; N-I 52°C; $\Delta\epsilon$ (20°C) = -4,44.

Mischungsbeispiel 2

16,04 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
35 18,83 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
14,65 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
40 19,54 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
11,63 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
9,18 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
45 6,76 Mol-% 3-Heptyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
3,37 Mol-% 3-Äthoxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin;
C-N ca. 0°C; N-I 47°C; $\Delta\epsilon$ (20°C) = -5,9.

Mischungsbeispiel 3

50 16,33 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
19,17 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
55 14,91 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
19,88 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
6,97 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
60 3,48 Mol-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
7,89 Mol-% 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
4,88 Mol-% 3-Heptyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin,
6,49 Mol-% 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin;
65 C-N ca. 0°C; Kl. 64°C.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I wird anhand der folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

Beispiel 1

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Stickstoffbegasung wurden unter Stickstoff 10,0 g 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-p-benzochinon in 100 ml absolutem Dioxan gelöst und durch einen Tropftrichter langsam (innert 20 Minuten) eine Lösung von 12,6 g 4,5-Dihydro-3-pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin in 100 ml absolutem Dioxan zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf 35°C, und der Ansatz färbte sich tiefbraun. Nach beendeter Zugabe wurde 1,5 Stunden am Rückfluss gekocht, dann auf Raumtemperatur gekühlt, das Lösungsmittel vollständig abgedampft und der Rückstand in einem Soxhlet mit Hexan 1,5 Stunden extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform als Eluens chromatographiert, wobei 9,3 g dunkelbraune Kristalle erhalten wurden. Diese wurde aus einer Mischung von 10 ml absolutem Äthanol und 40 ml tiefsiedendem Petroläther durch Kühlen auf -40°C umkristallisiert und 2,1 g helle Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde eingengt und aus einer Mischung von 1 ml absolutem Äthanol und 9 ml tiefsiedendem Petroläther bei -20°C umkristallisiert, wobei weitere 2,4 g helle Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde wiederum eingengt und aus 6 ml tiefsiedendem Petroläther bei -20°C umkristallisiert, wobei nochmals 2,3 g hellbraune Kristalle erhalten wurden. Die drei erhaltenen Kristallisate und weitere 2,1 g Substanz eines anderen Ansatzes (total 8,9 g) wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit Aktivkohle 30 Minuten verrührt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen wurde der Rückstand aus einem Gemisch von 2 ml absolutem Äthanol und 18 ml tiefsiedendem Petroläther bei -20°C umkristallisiert. Dabei wurden 4,5 g weisse Kristalle erhalten. Aus der Mutterlauge konnten durch Umkristallisation mit 6 ml tiefsiedendem Petroläther bei -20°C weitere 2,9 g weisse Kristalle isoliert werden. Beide Kristallisate (7,4 g) wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst, filtriert, eingedampft und erneut umkristallisiert aus einer Mischung von 1,5 ml Isopropanol und 15 ml Pentan bei -20°C. Es wurden 6,6 g weisses 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin erhalten, welches im Hochvakuum bei Raumtemperatur in einem schwachen Stickstoffstrom getrocknet wurde. C-I 76,3°C; virtueller Klp. ca. 3-4°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 10:1) 0,57.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 4,5-Dihydro-3-pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurde wie folgt hergestellt:

a) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tieftemperaturthermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 32,0 g Aluminiumchlorid in 150 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt, auf 0°C gekühlt und dann innert 10 Minuten bei 0 bis 10°C 43,3 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäurechlorid zugetropft. Unter Einleiten von Stickstoff wurde 30 Minuten weitergerührt, dann auf -10°C gekühlt und bis zur Sättigung Äthylen eingeleitet. Nach beendeter Reaktion (ca. 3 Stunden) wurde das überschüssige Äthylen mit Stickstoff verdrängt und der Ansatz durch (anfangs tropfenweise) Zugabe von 70 ml 1N Salzsäure so hydrolysiert, dass die Innentemperatur nicht über 20°C stieg (starke Kühlung erforderlich). Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Lösung mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 30°C eingengt. Das erhaltene, gelb gefärbte Rohprodukt wurde aus 50 ml Äthanol bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute: 31,15 g (64%) weisse Kristalle von 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-chlorpropan-1-on; Smp. 42-43°C; Rf-Wert (Chloroform) 0,63.

b) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden unter Stickstoff [in analoger Weise zu Chem. Ber. 109 (1976) 3426 und 111 (1978) 2825] 12,23 g 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-chlorpropan-1-on und 112 mg Hydrochinon in 120 ml absolutem Dioxan gelöst und innert 10 Minuten 12,6 g Triäthylamin zugetropft. Anschliessend wurde 3,5 Stunden bei 80°C gerührt, auf 15°C gekühlt, das ausgefallene Triäthylamin-hydrochlorid abgenutscht, mit 50 ml Dioxan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgedampft. Das erhaltene Öl wurde in 100 ml Chloroform aufgenommen, zuerst mit 100 ml 5%iger Natriumhydrogen-carbonatlösung und dann mit 100 ml Wasser gewaschen (die wässrigen Phasen wurden jeweils mit wenig Chloroform nachextrahiert), über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene ölige 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-propen-1-on wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

c) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden unter Stickstoff das erhaltene, rohe 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-propen-1-on, 1,35 g 3-Benzyl-5-(2-hydroxy-äthyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid (hergestellt nach H. Stetter et al., Synthesis 1975, 379) und 3,0 g Triäthylamin in 80 ml absolutem Dioxan gelöst bzw. aufgeschlämmt, auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur innert 15 Minuten eine Lösung von 7,5 g Capronaldehyd in 20 ml absolutem Dioxan zugetropft. Anschliessend wurde 22 Stunden am Rückfluss gekocht, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 150 ml Äther aufgenommen und nacheinander mit 100 ml 1%iger Schwefelsäure, 100 ml 1%iger Natronlauge, 100 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen, wobei die wässrigen Phasen jeweils mit wenig Äther nachextrahiert wurden. Nach dem Trocknen der organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene braune Öl, welches nach Kühlen auf 0°C kristallisierte, wurde aus 20 ml Äthanol bei -20°C umkristallisiert. Es wurden 8,8 g hellgelbe Kristalle (Smp. 38-40°C) erhalten. Die Mutterlauge wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert, wobei im Hauptlauf (160-170°C/0,04 mmHg) weitere 4,1 g gelbe Kristalle erhalten wurden. Gesamtausbeute: 12,9 g gelbes 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)nona-1,4-dion [83,8% bezogen auf 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-chlorpropan-1-on]. Durch Umkristallisation aus 20 ml Äthanol bei -20°C wurden 10 g weisse Kristalle erhalten; Smp. 40-41°C; Rf-Wert (Chloroform) 0,64.

d) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler wurden 12,3 g 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)nona-1,4-dion in 90 ml absolutem Äthanol aufgeschlämmt und dann langsam innert 20 Minuten eine Lösung von 2,2 g Hydrazinhydrat in 10 ml absolutem Äthanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stunde bei 50°C gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 250 ml Methylenchlorid gelöst, mit 100 ml Wasser gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene weisse Rückstand (12,6 g) von 4,5-Dihydro-3-pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin; C-I 66,2°C; virtueller Klp. ca. 14°C
 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin; C-I 54,5°C; virtueller Klp. ca. 7°C
 3-Heptyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin; C-I 86,4°C; virtueller Klp. ca. 0°C
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin; C-S 115°C; S-I 201,5°C
 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-6-(trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin; C-S 166,7°C; S-I 196,5°C
 3-Propyl-6-(trans-4-äthylcyclohexyl)pyridazin, Smp. 56,9°C
 3-Propyl-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin, Smp. 76,2°C
 3-(p-Äthylphenyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin, Smp. (C-S) 165,4°C, Klp. (S-I) 192°C
 3-(p-Pentylphenyl)-6-(trans-4-butylcyclohexyl)pyridazin, Smp. (C-S) 153,7°C, Klp. (S-I) 203°C
 3-(p-Propoxyphenyl)-6-trans-4-propylcyclohexyl)pyridazin, Smp. (C-S) 151,7°C, Klp. (S-I) 219,6°C.

Beispiel 2

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Stickstoffbegasung wurden 0,51 g Natrium vorgelegt und langsam 14 ml n-Pentanol so zugetropft, dass der Alkohol leicht siedete (Wasserstoff-Entwicklung). Zuletzt wurde bis zur vollständigen Lösung des Natriums auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 30°C wurde innert 15 Minuten eine Lösung von 5,3 g 3-Chlor-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin in 50 ml absolutem Benzol zugetropft und dann 4 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und die erhaltene Lösung zweimal mit je 100 ml verdünnter Kochsalzlösung gewaschen (die wässrigen Phasen wurden mit wenig Methylenchlorid nachextrahiert). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert und schliesslich mehrmals aus n-Hexan/Isopropanol 9:1 bis zur absoluten Reinheit umkristallisiert. Ausbeute: 4,8 g (75%) weisse Kristalle von 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin (nach einmaliger Umkristallisation). Smp. 67,4°C; virtueller Klp. ca. 6°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 40:1) 0,6.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 3-Chlor-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurde wie folgt hergestellt:

a) In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und Stickstoffbegasung wurden 48,9 g 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-chlorpropan-1-on (hergestellt nach Beispiel 1) in 350 ml Aceton gelöst, 30,0 g Natriumjodid zugegeben und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in 450 ml absolutem Methanol aufgenommen und, nach Zugabe von 14,3 g Kaliumcyanid (spontane Entfärbung der Lösung), 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in 350 ml Diäthyläther aufgenommen und zweimal mit je 150 ml halbkonzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden jeweils zweimal mit 70 ml Diäthyläther nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Umkristallisation aus 40 ml Essigester ergab 27,25 g weisse Kristalle. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkristalli-

sation aus 20 ml Hexan wurden weitere 8,75 g weisse Kristalle erhalten. Gesamtausbeute: 36,0 g (76,6%) γ -Oxo- γ -(Trans-4-pentylcyclohexyl)butyronitril; Smp. 45–46°C; Rf-Wert (Chloroform) 0,45.

5 b) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 36,0 g γ -Oxo- γ -(trans-4-pentylcyclohexyl)butyronitril in 400 ml Methanol gelöst und innert 10 Minuten eine Lösung von 34,5 g Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser und 100 ml Methanol zugetropft. 10 Anschliessend wurde 18 Stunden am Rückfluss gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 300 ml Wasser aufgenommen, mit 75 ml konzentrierter Salzsäure 15 angesäuert und zuerst mit 350 ml und dann mit 150 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 200 ml konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das leicht rot gefärbte Produkt 20 wurde aus einer Lösung von 120 ml Hexan und 110 ml Methylenchlorid bei –20°C umkristallisiert, wobei 27,8 g weisse Kristalle erhalten wurden. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus 50 ml Hexan und 30 ml Methylenchlorid wurden weitere 2,4 g Kristalle erhalten. Gesamt- 25 ausbeute: 30,2 g (77,2%) γ -Oxo- γ -(trans-4-Pentylcyclohexyl)buttersäure; Smp. 113–114°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 2:1) 0,58.

c) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und 30 Rückflusskühler wurden 56,6 g γ -Oxo- γ -(trans-4-pentylcyclohexyl)buttersäure in 500 ml absolutem Äthanol gelöst, mit 25 ml Hydrazinhydrat versetzt und 1,25 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wurde mit 750 ml Wasser verdünnt, der ausgefallene Niederschlag 35 genutscht, mit viel Wasser gewaschen und der noch feuchte Rückstand aus 80 ml absolutem Äthanol bei –20°C umkristallisiert. Ausbeute: 48,7 g (87,4%) weisse Kristalle von 6-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinon; Smp. 152–153°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 2:1) 40 0,46.

d) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 47,5 g 6-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinon in 140 ml 45 Eisessig gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschliessend wurden innert 45 Minuten 33,4 g Brom zugetropft, wobei sofort eine leicht exotherme Reaktion einsetzte, weshalb auf weiteres Heizen verzichtet werden konnte. Nach kurzer Zeit bildete sich ein weisser Niederschlag. Nach beendeter Bromzugabe 50 wurde der Ansatz noch 2 Stunden bei 60°C gerührt, dann auf Raumtemperatur gekühlt, der gelb gefärbte Niederschlag genutscht und mit 200 ml kaltem Essigester gewaschen. Das fast weisse Nutschgut wurde in 150 ml verdünntem Ammoniak gut verrührt, genutscht und mit viel Wasser gewaschen. 55 Das gut abgepresste, noch feuchte Nutschgut wurde in 100 ml absolutem Äthanol heiss gelöst und filtriert und dann durch langsames Kühlen bis –20°C zur Kristallisation gebracht, wobei 41,8 g weisse Kristalle erhalten wurden. Einengen der Mutterlauge und Umkristallisation aus 10 ml absolutem 60 Äthanol ergab weitere 2,1 g Kristalle. Gesamtausbeute: 43,9 g (93%) 6-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3(2H)-pyridazinon; Smp. 124–127°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 2:1) 0,34.

e) In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, 65 Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 19,85 g 6-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3(2H)-pyridazinon in 80 ml absolutem Benzol bei 30°C aufgeschlämmt und unter gutem Rühren innert 30 Minuten 24,6 g Phosphoroxchlorid zugetropft,

wobei sofort exotherme Reaktion und Chlorwasserstoff-Entwicklung einsetzte und die Temperatur auf 45°C stieg. Anschliessend wurde die Temperatur langsam auf 80°C erhöht und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der klare, dunkelbraune Ansatz auf 200 g Eis gegossen, die Benzolphase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen (die wässrigen Phasen wurden mit wenig Diäthyläther nachextrahiert), über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der braun gefärbte Rückstand wurde aus 15 ml Methylenchlorid und 15 ml Hexan bei -20°C umkristallisiert. Es wurden 9,1 g weisse Kristalle erhalten, welche mit auf -20°C gekühltem Hexan gut gewaschen wurden. Einengen der Mutterlauge und Umkristallisation aus 20 ml Hexan ergab weitere 7,25 g weisse Kristalle. Gesamtausbeute: 16,35 g (76,7%) 3-Chlor-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin; Smp. 81–89°C; Rf-Wert (Chloroform/Aceton 2:1) 0,7.

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

3-Äthoxy-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin; Smp. 59,5°C; virtueller Klp. ca. 0°C.

Beispiel 3

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Stickstoffbegasung wurden 6,16 g 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)hepta-1,4-dion (hergestellt analog zu Beispiel 1) in 50 ml absolutem Äthanol gelöst und dann bei 0°C innert 10 Minuten eine Lösung von 1,1 g Hydrazinhydrat in 10 ml absolutem Äthanol zugetropft, wobei sich ein weisser Niederschlag des Dihydropyridazins bildete. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Stunde bei 50–60°C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf 40°C wurde der Ansatz mit 0,5 g Palladium/Kohle versetzt und ca. 2 Stunden auf 60°C erwärmt (Wasserstoffentwicklung). Nach beendeter Reaktion wurde auf Raumtemperatur gekühlt, die Palladium/Kohle abgenutzt und mit Äthanol nachgewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen, nacheinander mit 100 ml 0,2N Salzsäure, 100 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 100 ml Wasser gewaschen (die wässrigen Phasen wurden jeweils mit wenig Methylenchlorid nachextrahiert) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt (6,1 g) an Kieselgel mit Chloroform als Eluens chromatographiert. Dabei wurden 4,7 g (77,6%) 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin erhalten, welche in 50 ml Methylenchlorid mit 1 g Aktivkohle verrührt, genutscht, eingedampft und noch mehrmals aus wenig n-Pentan bei -20°C umkristallisiert wurden. Ausbeute an Reinsubstanz 3,1 g (51%); C-I 54,5°C; virtueller Klp. ca. 7°C.

In analoger Weise können alle in Beispiel 1 genannten Pyridazine hergestellt werden.

Beispiel 4

16,0 g 3-(Trimethylsilyläthynyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin und 150 ml Methanol wurden unter Stickstoff in einem Kolben vorgelegt und dann innert 20 Minuten 49 ml 1N Kalilauge zugetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 40°C gerührt und dann am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen und dreimal

mit je 150 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die Waschlösungen wurden zweimal mit je 150 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Hierbei wurden 12,35 g weisse Kristalle erhalten. Umkristallisation aus 100 ml Hexan und 20 ml Essigester ergab 10,8 g (86,4%) 3-Äthynyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin als weisse Kristalle mit Smp. 114–116°C.

10 Das als Ausgangsmaterial verwendete 3-(Trimethylsilyläthynyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurde wie folgt hergestellt:

a) 24,8 g 6-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3(2H)-pyridazinon (hergestellt nach Beispiel 2) und 150 ml Toluol wurden unter Stickstoff in einem Sulfierkolben suspendiert. Anschliessend wurde innert 7 Minuten eine Lösung von 11,5 g Phosphoroxobromid zugetropft, wobei die Temperatur von 17°C auf 30°C anstieg und eine zähe hellbraune Masse entstand. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml Toluol versetzt und dann langsam auf 68°C aufgeheizt, wobei es sich dunkelgrün verfärbte. Nach 2 Stunden wurde nochmals innert 10 Minuten bei 68°C eine Lösung von 5,7 g Phosphoroxobromid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und nochmals mit einer Lösung von 7,4 g Phosphoroxobromid versetzt. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf 400 ml Eiswasser gegossen und sechsmal mit je 250 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 400 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, anschliessend vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 40°C eingeeengt. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigester/Hexan (1:1) als Laufmittel ergab 24,81 g Rohprodukt. Kristallisation aus 75 ml Essigester/Hexan (2:1) und Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte schliesslich insgesamt 21,7 g 3-Brom-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin als weisse Kristalle mit Smp. 101–103°C.

b) 17,1 g 3-Brom-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurde in einem Sulfierkolben unter Stickstoff in 150 ml Triäthylamin suspendiert. Anschliessend wurde die Suspension mit 772 mg Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-dichlorid und 105 mg Kupfer-(I)-jodid versetzt und dann wurden bei Raumtemperatur innert 5 Minuten 6,75 g Äthyltrimethylsilan zugetropft. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 32–38°C und dann nochmals 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die braune Suspension filtriert, mit Methylenchlorid nachgewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 40°C eingeeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen und einmal mit 150 ml halbgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen. Die Waschwasser wurden noch zweimal mit je 150 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Säulenchromatographie des erhaltenen Rohproduktes (20,6 g) an Kieselgel mit Essigester/Hexan (1:9) als Laufmittel lieferte 16,93 g hellgelbe Kristalle. Kristallisation aus 200 ml Hexan/Essigester (9:1) und Aufarbeiten der Mutterlauge ergab insgesamt 13,5 g (74,6%) 3-(Trimethylsilyläthynyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin als weisse Kristalle mit Smp. 118–119°C.

Beispiel 5

2,56 g 3-Äthynyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin wurden unter Stickstoff in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf -70°C abgekühlt und dann wurden innert

20 Minuten 7,5 ml einer 1,6M Lösung von Butyllithium in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde bei -70°C gerührt und dann wurden innert 5 Minuten 0,74 ml Methyljodid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15,5 Stunden wurde das schwarze Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und mit festem Ammoniumchlorid neutral gestellt. Die erhaltene Lösung wurde dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die Ätherphasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewa-

schen, anschliessend vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Umkristallisation der erhaltenen schwarzen Kristalle in Essigester/Hexan (1:9) ergab 1,87 g (70%) 3-(1-Propinyl)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin als braune Kristalle mit Smp. $103-104^{\circ}\text{C}$ und Klp. (S-I) $99,3^{\circ}\text{C}$.

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

3-(1-Pentiny1)-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin, Smp. $89,1^{\circ}\text{C}$.