



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁶: **C 07 C 53/134**
C 07 C 69/24
C 09 K 19/30

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 07 C / 225 945 3	11. 12. 80	12. 05. 82	20. 02. 97

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Demus, Dietrich, Doz. Dipl.-Chem. Dr. habil., 06118 Halle, DE; Zschke, Horst, Dipl.-Chem., 06128 Halle, DE; Rashid, Rehana, Dipl.-Chem., 16120 Halle, DE; Altmann, Heinz, Dipl.-Chem., 06114 Halle, DE; Pelzl, Gerhard, Dipl.-Chem., 06122 Halle, DE

(73) Patentinhaber: Chisso Corporation, Makuhari Office, WGB Marrison West 24F, 6-2 Nakase, Mihama-ku, 261-71 Chiba, JP

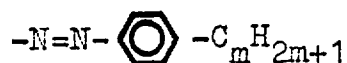
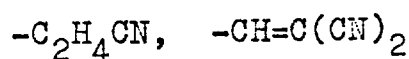
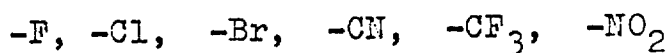
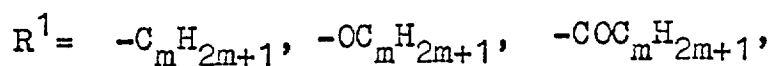
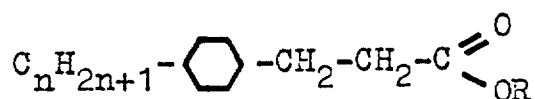
(74) Vertreter: Dipl.-Chem. Klaus W. Gulde; Dipl.-Chem. Jürgen D. Hengelhaupt; Dipl.-Chem. Dr. M. K. Ziebig, Pat.-Anwälte, 10785 Berlin

(54) Verfahren zur Herstellung von trans-3-[4-Alkyl-cyclohexyl]-propansäuren und ihren Estern

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 2 617 672 A 1
DEUTSCHER, H.-J. u. a.: Kristallin-flüssige trans-4-n-Alkylcyclohexancarbonsäure-[4-cyanophenylester].
In: Z. Chem., 1977, Jg. 17, Heft 2, S. 64-65
NIYAZOV, A. N. u. a.: Reakcionaja Zpозobnost cycloalkylkarbonowych Kislot. In: Izv. Akad. Nauk Turkm.
SSR, Ser. Fiz-Tekn., Khim. Geol. Nauk 1975, S. 119-120

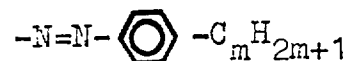
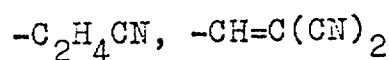
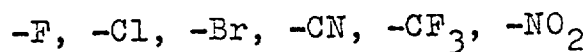
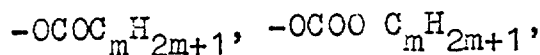
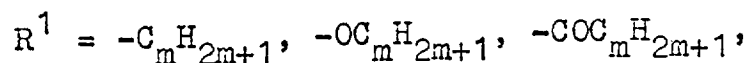
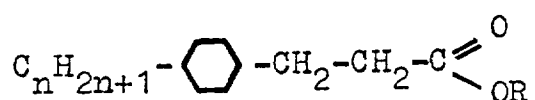
Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger trans-3-[4-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihrer Ester der allgemeinen Formel



mit m = 1 bis 10 und n = 2 bis 10 bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß 3-[4-Alkylphenyl]-propansäuren oder deren Alkalisalze unter wäßrigen alkalischen Reaktionsbedingungen und Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei 100 bis 300 °C und 5 bis 20 MPa unter Hochdruck katalytisch hydriert und gegebenenfalls verestert werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen kristallin-flüssigen trans-3-[4-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihren Estern der allgemeinen Formel



mit m = 1 bis 10 und n = 2 bis 10 bedeuten.

Die flüssigen Kristalle sind als Dielektrika in optoelektronischen Displays anwendbar.

In der Literatur sind bisher trans-4-n-Alkylcyclohexancarbonsäuren /H. Schubert, V. Uhlig, R. Dehne; Z. Chem. **12**, 219 (1972/ und ihre Ester /H. J. Deutscher, D. Laaser, W. Dölling, H. Schubert: J. prakt. Chem. **320**, 191 (1978); H. J. Deutscher, F. Kuschel, S. König, H. Kresse, D. Pfeiffer, A. Wiegeleben, J. Wulf, D. Demus: Z. Chem. **17**, 64 (1977); H. Zschke: Wiss. Z. Univ. Halle XXIX 80 M (3), 35 (1980)/ bekannt, ferner Cyclohexyl- und 3-[4-Methylcyclohexyl]-propansäure /A. N. Niyazov, K. M. Mavyer, N. P. Pavlova: Izv. Akad. Nauk Turkm. SSR, Ser. Fiz.-Tekh., Khim. Geol. Nauk **1975**, 119; **1972**, 38/3-[4-Isopropylcyclohexyl]-propansäure /B. E. Witzel, N. Grier, R. A. Dybas, R. A. Strelitz: Ger. Offen 2617 672/ und 3-[4-Aminocyclohexyl]-propansäure /I. D. Pletneva, R. S. Muromova, I. V. Pervuktina: Zh. Obshch. Khim. **34**, 1815 (1964).

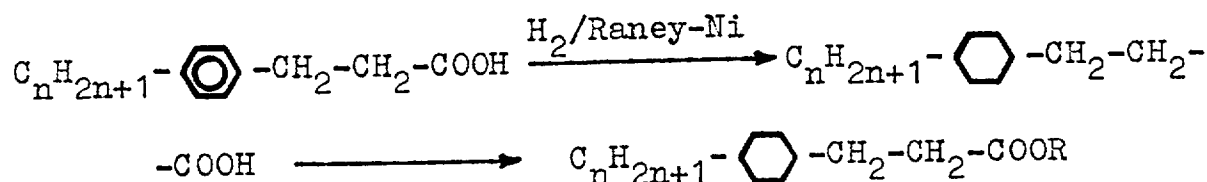
Die angeführten substituierten Cyclohexylpropansäuren, die durch katalytische Hydrierung der entsprechenden aromatischen Substanzen an PtO₂- oder Rh-Pt-Katalysatoren gewonnen werden, wobei unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt das cis-Isomere entsteht, sind jedoch nicht kristallin-flüssig.

trans-3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäure, die länger-kettigen trans-3-[4-n-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihre substituierten Phenyl- und Cyclohexylester sind neu, infolge dessen sind Verfahren zu ihrer Herstellung nicht bekannt.

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von neuen kristallin-flüssigen trans-3-[4-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihren Estern.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kristallin-flüssigen trans-3-[4-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihren Estern.

Es wurde gefunden, daß neue kristallin-flüssige trans-3-[4-Alkylcyclohexyl]-propansäuren und ihre Ester durch katalytische Hochdruckhydrierung von 3-[4-Alkylphenyl]-propansäuren oder deren Alkalisalzen unter wäßrigen alkalischen Reaktionsbedingungen und Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei 100 bis 300 °C und 5 bis 20 MPa und gegebenenfalls anschließende Veresterung hergestellt werden können nach dem allgemeinen Schema:



Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen bevorzugt die trans-Isomere. Eine vollständige Trennung der trans-Isomere von dem cis-Isomeren gelingt durch fraktionierte Kristallisation des cis-trans-Isomerengemisches der substituierten Cyclohexylpropansäuren bzw. deren Ester aus Methanol, Ethanol, n-Hexan oder Petrolether.

Ausführungsbeispiele

1. 3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäure

66 g (0,3 mol) 3-[4-n-Pentylphenyl]-propansäure wurden in 300 ml 10%iger wäßriger Kalilauge und 25 g Raney-Nickel bei 200 bis 240 °C und 13–14 MPa in einem Hochdruck-Schüttelautoklaven 3 bis 6 Tage hydriert.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit konz. HCl angesäuert. Danach wurde mit Ether sorgfältig aufgenommen, mit Wasser gründlich gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 61 g (90 % d. Th., cis-trans-Gemisch)

Kp: 129–138 °C/0,1 mm

Mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie wurde die Abwesenheit von aromatischen Bestandteilen bestätigt.

Durch 5faches Umkristallisieren aus n-Hexan wurde die reine trans-3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäure erhalten.

Ausbeute: 34 g = 50 % d. Th.

Die Verbindung ist zwischen 53 °C (Schmelzpunkt) und 103,5 °C (Klärpunkt) nematisch.

2. 3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäurechlorid

113 g (0,5 mol) 3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäure (Rohprodukt) wurden bei Raumtemperatur mit 71,5 g (0,6 mol) Thionylchlorid langsam versetzt und über Nacht stehengelassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch 8 Stunden am Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abdestilliert und das Säurechlorid fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 111 g (85 % d. Th.)

Kp: 176–180 °C/20 mm

3. trans-3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäureester (Tabelle 1)

Zu einer Lösung von 0,01 mol des substituierten Phenols bzw. Cyclohexanols in 15 ml abs. Pyridin wurden 2,6 g (0,01 mol) 3-[4-n-Pentylcyclohexyl]-propansäurechlorid getropft. Der Ansatz wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf eine Mischung von Eis/konz. H_2SO_4 (100 g/7 ml) gegossen. Der Ester wurde in Ether aufgenommen, mit 1 n NaOH-Lösung, verd. H_2SO_4 und Wasser gründlich gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand (Öl bzw. Niederschlag) wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert, wobei eine vollständige Trennung der cis-trans-isomeren Ester erfolgte. Die cis-Ester sind im angewandten Lösungsmittel leichter löslich und befinden sich in der Mutterlauge.

Die Ausbeuten an trans-Produkt betragen 50–60 % d. Th.

4. 3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäure

62 g (0,35 mol) 3-[4-Ethylphenyl]-propansäure wurden in 400 ml 10%iger wäßriger Kalilauge gelöst und nach Zugabe von Raney-Nickel (aus 25 g Legierung hergestellt) bei 200 bis 290 °C und 10 bis 11 MPa in einem Hochdruck-Schüttelautoklaven 2 bis 3 Tage hydriert. Danach wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit konz. HCl angesäuert. Die Säure (Öl) wurde in Ether aufgenommen, mit Wasser gründlich gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 59,9 g (93 % d. Th., cis-trans-Gemisch)

Kp: 123–130 °C/0,8 mm

F: 44–56 °C

IR- und 1H -NMR-spektroskopisch wurde die Abwesenheit aromatischer Bestandteile bestätigt.

5. 3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäurechlorid

92 g (0,5 mol) 3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäure (Rohprodukt) wurden bei Raumtemperatur mit 71,5 g (0,5 mol) Thionylchlorid langsam versetzt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 8 Stunden am Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpen-Vakuum abdestilliert und das Säurechlorid fraktioniert destilliert.

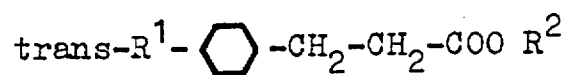
Ausbeute: 93,9 g (86 % d. Th.)

Kp: 120–122 °C/11 mm

6. trans-3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäureester (Tab. 1)

0,01 mol substituiertes Phenol bzw. Cyclohexanol wurden in 15 ml abs. Pyridin gelöst und langsam 2,2 g (0,01 mol) 3-[4-Ethylcyclohexyl]-propansäurechlorid hinzugefügt. Der Ansatz wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis/konz. H_2SO_4 (100 g/7 ml) gegossen. Danach wurde mit Ether aufgenommen, die etherische Phase mit 100 ml 1-n-NaOH, 100 ml verd. H_2SO_4 und Wasser gründlich gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert, wobei eine vollständige Trennung der cis-trans-isomeren Ester erfolgte. Die cis-Ester sind im angewandten Lösungsmittel leichter löslich und können aus der Mutterlauge isoliert werden. Die Ausbeuten an trans-Produkt betragen 53–61 % d. Th.

Tabelle 1



R ¹	R ²	K	N	I
C ₅ H ₁₁	- C ₆ H ₄ -CN	. 47 .	79	.
C ₅ H ₁₁	- C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -CN	. 68 (S _A 43) .		
C ₂ H ₅	- C ₆ H ₄ -N=N-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	. 69 .	146	.
C ₅ H ₁₁	- C ₆ H ₄ -N=N-C ₆ H ₄ -CH ₃	. 99 .	228	.
C ₂ H ₅	H	. 56	-	.
C ₅ H ₁₁	H	. 53 .	103,5	.
C ₅ H ₁₁	- C ₆ H ₄ -C ₅ H ₁₁	. 36 .	46	.
C ₅ H ₁₁	- C ₆ H ₄ -OC ₈ H ₁₇	. 27 S _A 56 N 68 .		

K = Kristallin-fest

N = nematisch

I = isotrop-flüssig