



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 982 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 69/75
C 07 C 69/773
C 09 K 19/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 3806/83

㉔ Anmeldungsdatum: 11.07.1983

㉔ Priorität(en): 09.07.1982 JP 57-119481
09.07.1982 JP 57-119482
28.07.1982 JP 57-131836
28.07.1982 JP 57-131837

㉔ Patent erteilt: 31.01.1986

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1986

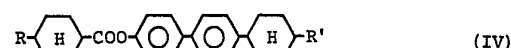
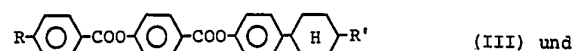
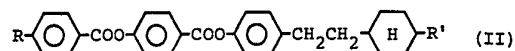
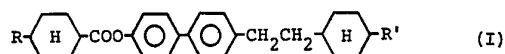
㉔ Inhaber:
Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokyo (JP)

㉔ Erfinder:
Takatsu, Haruyoshi, Kodaira-shi/Tokyo (JP)
Sato, Hisato, Kita-ku/Tokyo (JP)

㉔ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

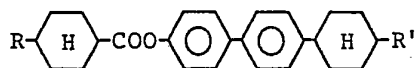
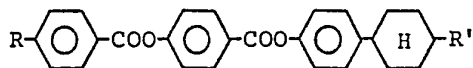
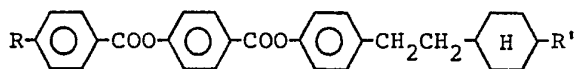
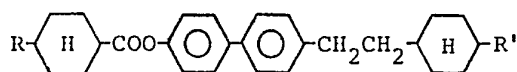
⑤④ **Nematische Flüssigkristallverbindungen.**

⑤⑦ Die neuen nematischen Flüssigkristallverbindungen sind Cyclohexan-carbonsäurederivate der Formeln I - IV. Diese neuen Verbindungen eignen sich für die Verwendung in Flüssigkristallgemischen für elektrooptische Anzeigeelemente. Bekannten Flüssigkristallgemischen in geringem Mengenanteil beigemischt sind sie dazu befähigt, die obere Grenze des Betriebs-Temperaturbereichs solcher Anzeigeelemente in grossem Ausmass hinaufzusetzen. Verbindungen der Formeln I und IV sind nematische Flüssigkristallverbindungen mit schwacher negativer dielektrischer Anisotropie und Verbindungen der Formeln II und III solche mit schwacher positiver dielektrischer Anisotropie und eignen sich für die Vermischung mit anderen nematischen Flüssigkristallmaterialien negativer oder schwacher positiver dielektrischer Anisotropie bzw. starker positiver dielektrischer Anisotropie.



PATENTANSPUCH

Nematische Flüssigkristallverbindungen der Formeln



worin R und R' unabhängig voneinander geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten und jeder Cyclohexanring in (äquatorial)-trans Form vorliegt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf nematische Flüssigkristallverbindungen in Form von bestimmten Cyclohexan-Carbonsäurederivaten, die als Flüssigkristallmaterial für elektrooptische Anzeigegeräte geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die im Patentanspruch 1 definierten Flüssigkristallverbindungen.

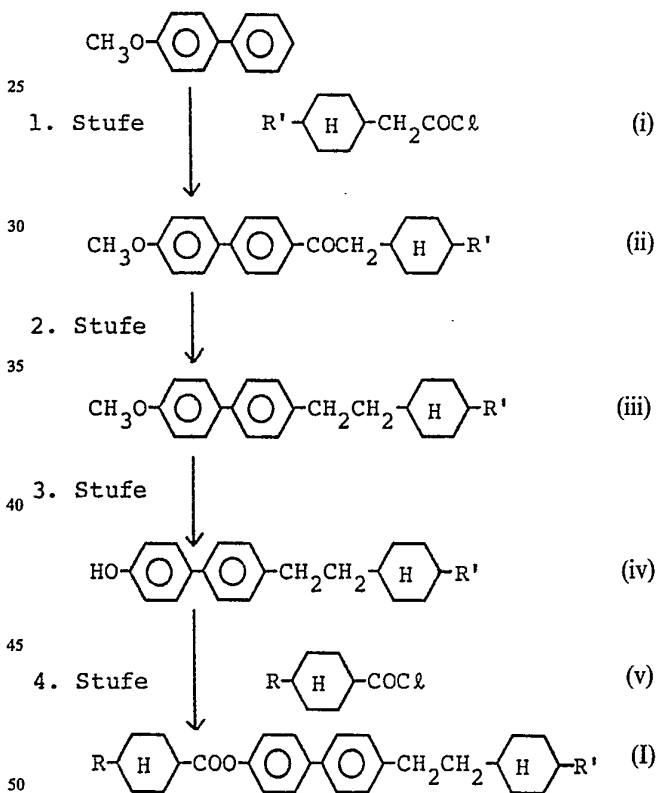
Typische elektrooptische Anzeigesysteme mit Flüssigkristallen sind beispielsweise solche nach dem Feldeffekt-Prinzip, beschrieben von M. Schadt et al. in «Applied Physics Letters» 18, 127-128 (1971); nach dem Prinzip der dynamischen Streuung, beschrieben von G.H. Heilmeyer in «Proceedings of the I.E.E.E.»,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

An die Eigenschaften von in derartigen Flüssigkristall-Anzeigesystemen verwendeten Flüssigkristallmaterialien werden verschiedene Anforderungen gestellt. Eine von derartigen Anzeigeelementen allgemein verlangte wichtige Eigenschaft besteht darin, dass die Flüssigkristallmaterialien über einen weiten Temperaturbereich einschliesslich Zimmertemperatur eine nematische Phase aufweisen sollen. Viele in der Praxis verwendete Materialien mit dieser Eigenschaft werden üblicherweise hergestellt durch Mischen mindestens einer Verbindung mit einer nematischen Phase in der Umgebung von Zimmertemperatur mit mindestens einer Verbindung, die oberhalb Zimmertemperatur eine nematische Phase aufweist. Von vielen der in der Praxis verwendeten derartigen Flüssigkristallgemischen wird verlangt, dass sie über einen zusammenhängenden Temperaturbereich von -30°C bis $+65^\circ\text{C}$ eine nematische Phase aufweisen. Um diese Anforderung zu erfüllen, werden oft Verbindungen mit einer Übergangstemperatur von kristalliner zu nematischer Phase (C-N-Punkt) von etwa 100°C und einer Übergangstemperatur von nematischer zu isotrop flüssiger Phase (N-I-Punkt) von etwa 200°C verwendet, beispielsweise 4,4'-substituiertes Terphenyl- und -Biphenyl-cyclohexan sowie Phenyl-4,4'-substituiertes Benzoyloxybenzoat.

In den letzten Jahren wurden Flüssigkristall-Anzeigeelemente für Mehrfach-Verwendungszwecke, wie Verwendung im Freien, eingesetzt, und es wurde verlangt, dass die obere

Grenze des nematischen Temperaturbereichs oberhalb $+65^\circ\text{C}$ liege. Zu diesem Zweck wurden Verbindungen mit höheren Übergangstemperaturen von nematischer zu isotrop flüssiger Phase (N-I-Punkt) als die konventionellen Verbindungen verlangt. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I-IV erfüllen diese Anforderung. Durch Beimischung eines geringen Mengenanteils einer derartigen erfindungsgemässen Verbindung zu bekannten Flüssigkristallgemischen, kann die Übergangstemperatur von nematischer zu isotrop flüssiger Phase des erhaltenen Flüssigkristallgemisches stark erhöht werden. Da ausserdem die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I-IV mit den in der US-PS 4 372 871 als nematische Flüssigkristallmaterialien mit hervorragenden Eigenschaften für Multiplex-Ansteuerung beschriebenen Phenyl-4,4'-substituierten Cyclohexylcarboxylaten sehr gut verträglich sind, können sie diesen bekannten Verbindungen zur Erzielung von besseren Flüssigkristallgemischen beige-mischt werden.

Die Verbindungen der Formel I können nach dem nachstehenden Reaktionsschema folgendermassen hergestellt werden:



1. Stufe:

Eine Verbindung der Formel (i) wird in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol zur Bildung einer Verbindung der Formel (ii) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht.

2. Stufe:

Die in der 1. Stufe erhaltene Verbindung der Formel (ii) wird zur Bildung einer Verbindung der Formel (iii) in Di- oder Triäthylenglykol mit Hydrazin und Kaliumhydroxid zur Reaktion gebracht.

3. Stufe:

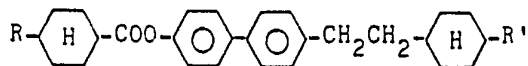
Die in der 2. Stufe erhaltene Verbindung der Formel (iii) wird zur Bildung einer Verbindung der Formel (iv) in Wasser oder Essigsäure mit einer wässrigen Lösung von Jod- oder Bromwasserstoff zur Reaktion gebracht.

4. Stufe:

Die in der 3. Stufe erhaltene Verbindung der Formel (iv) wird zur Bildung einer Verbindung der Formel I in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Benzol oder Toluol, in Gegenwart einer basischen Verbindung, wie

Pyridin, als Katalysator, mit einer Verbindung der Formel (v) mit einer Verbindung der Formel (v) zur Reaktion gebracht. Die Übergangstemperaturen solcherart hergestellter Verbindungen der Formel I sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

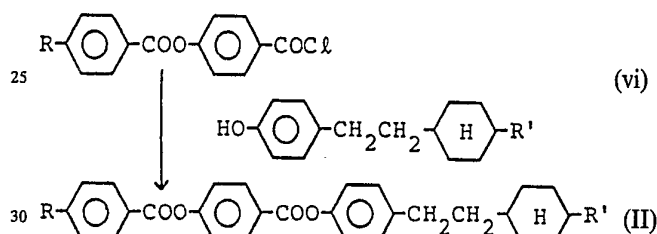
Tabelle 1



Nr.	R	R'	Übergangstemperatur, °C		
1	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	174(C→S)	195(S⇌N)	281(N⇌I)
2	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	167(C→S)	170(S⇌N)	270(N⇌I)
3	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₃ H ₇ -	170(C→S)	195(S⇌N)	272(N⇌I)
4	n-C ₇ H ₁₅ -	C ₂ H ₅ -	164(C→S)	222(S⇌N)	252(N⇌I)
5	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	172(C→S)	203(S⇌N)	270(N⇌I)
6	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	170(C→S)	182(S⇌N)	274(N⇌I)

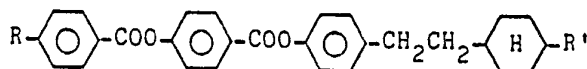
In Tabelle 1 bedeuten C eine kristalline, S eine smectische, N eine nematische, und I eine isotrop flüssige Phase. In den nachfolgenden Tabellen 2, 3 und 4 werden dieselben Abkürzungen verwendet.

Die Verbindungen der Formel II können hergestellt werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel (vi) mit einer Verbindung der Formel (vii) in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Benzol oder Toluol, unter Verwendung einer basischen Verbindung, wie Pyridin als Katalysator, entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema.



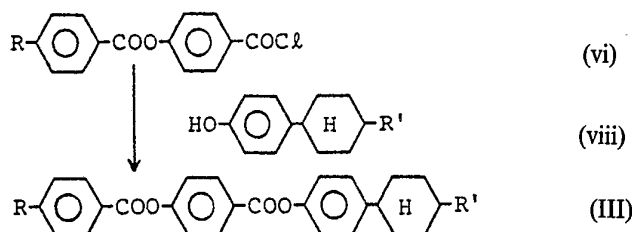
Die Übergangstemperaturen solcherart hergestellter Verbindungen der Formel II sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2



Nr.	R	R'	Übergangstemperatur, °C		
7	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	120(C→S)	122(S⇌N)	267(N⇌I)
8	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	113(C→S)	117(S⇌N)	269(N⇌I)
9	n-C ₄ H ₉ -	n-C ₃ H ₇ -	112(C→S)	116(S⇌N)	269(N⇌I)
10	n-C ₄ H ₉ -	n-C ₄ H ₉ -	113(C→S)	121(S⇌N)	264(N⇌I)
11	n-C ₄ H ₉ -	C ₂ H ₅ -	108(C→S)	111(S⇌N)	258(N⇌I)
12	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	117(C→S)	125(S⇌N)	274(N⇌I)
13	n-C ₅ H ₁₁ -	C ₂ H ₅ -	112(C→S)	118(S⇌N)	268(N⇌I)

Die Verbindungen der Formel III können hergestellt werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel (vi) mit einer Verbindung der Formel (viii) in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Benzol oder Toluol, unter Verwendung einer basischen Verbindung als Katalysator, entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema:



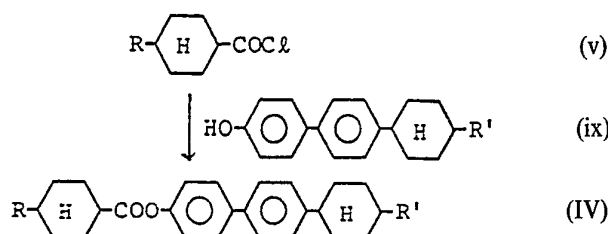
Die Übergangstemperaturen solcherart hergestellter Verbindungen der Formel III sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$$

Nr.	R	R'	Übergangstemperatur, °C		
14	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	139(C→S)	141(S⇌N)	289(N⇌I)
15	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	133(C→S)	136(S⇌N)	291(N⇌I)
16	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	138(C→S)	146(S⇌N)	293(N⇌I)
17	n-C ₄ H ₉ -	C ₂ H ₅ -	127(C→S)	130(S⇌N)	280(N⇌I)
18	n-C ₄ H ₉ -	n-C ₃ H ₇ -	132(C→S)	135(S⇌N)	292(N⇌I)
19	n-C ₄ H ₉ -	n-C ₄ H ₉ -	133(C→S)	140(S⇌N)	287(N⇌I)
20	n-C ₅ H ₁₁ -	C ₂ H ₅ -	132(C→S)	137(S⇌N)	290(N⇌I)

Die Verbindungen der Formel IV können hergestellt werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel (v) mit einer Verbindung der Formel (ix) in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Diethylether, Benzol oder Toluol, unter Verwendung einer basischen Verbindung, wie Pyridin als Katalysator, entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema:



Die Übergangstemperaturen solcherart hergestellter Verbindungen der Formel IV sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$$

Nr.	R	R'	Übergangstemperatur, °C		
21	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	186(C→S)	189(S⇌N)	308(N⇌I)
22	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	194(C→S)	214(S⇌N)	319(N⇌I)
23	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₄ H ₉ -	190(C→S)	203(S⇌N)	313(N⇌I)
24	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₅ H ₁₁ -	191(C→S)	225(S⇌N)	309(N⇌I)
25	n-C ₅ H ₁₁ -	n-C ₃ H ₇ -	189(C→S)	215(S⇌N)	311(N⇌I)
26	n-C ₇ H ₁₅ -	C ₂ H ₅ -	182(C→S)	241(S⇌N)	289(N⇌I)

Die Verbindungen der Formeln I und IV sind nematische Flüssigkristallverbindungen mit schwacher negativer dielektrischer Anisotropie. Die Verbindungen der Formeln II und III sind nematische Flüssigkristallverbindungen mit schwacher positiver dielektrischer Anisotropie. Somit können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I–IV im Gemisch, beispielsweise mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen mit negativer bzw. schwacher positiver dielektrischer Anisotropie, als Flüssigkristallmaterialien für Anzeigezellen nach dem Prinzip der dynamischen Steuerung, oder im Gemisch mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen mit starker positiver dielektrischer Anisotropie auch als Flüssigkristallmaterialien für Anzeigezellen nach dem Feldeffekt-Prinzip verwendet werden.

Andere nematische Flüssigkristallverbindungen, die vorzugsweise in Kombination mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I–IV verwendet werden können, sind beispielsweise Phenyl-4,4'-substituierte Benzoate und -Cyclohexancarboxylate, Biphenyl-4,4'-substituierte Cyclohexancarboxylate, 4'-substituierte Phenyl-4(4-substituierte-cyclohexan-carbonyloxy)-benzoate, 4'-substituierte Phenyl-4(4-substituierte-cyclohexyl) benzoate, 4'-substituierte Cyclohexyl-4(4-substituierte-cyclohexyl) benzoate, 4,4'-Biphenyl, -Phenylcyclohexan, -Terphenyl, -Biphenylcyclohexan, und 2(4'-substituiertes-Phenyl)-5-substituiertes-Pyrimidin.

In Tabelle 5 sind die N-I-Punkte von verschiedenen Flüssigkristallgemischen, zusammengesetzt aus 90 Gew.-% des zur Zeit weit verbreitet als nematisches Flüssigkristallmaterial

mit hervorragenden Multiplex-Ansteuerungseigenschaften verwendeten Matrix-Flüssigkristallgemisches A und jeweils 10 Gew.-% einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel I Nr. 1–6 gemäss Tabelle 1, sowie zum Vergleich der N-I-Punkt des Matrix-Flüssigkristallgemisches A allein angegeben.

Das Matrix-Flüssigkristallgemisch A ist gewichtsmässig aus 9 bekannten Flüssigkristallverbindungen der nachstehend angegebenen Strukturformeln in den angegebenen Mengenanteilen zusammengesetzt:

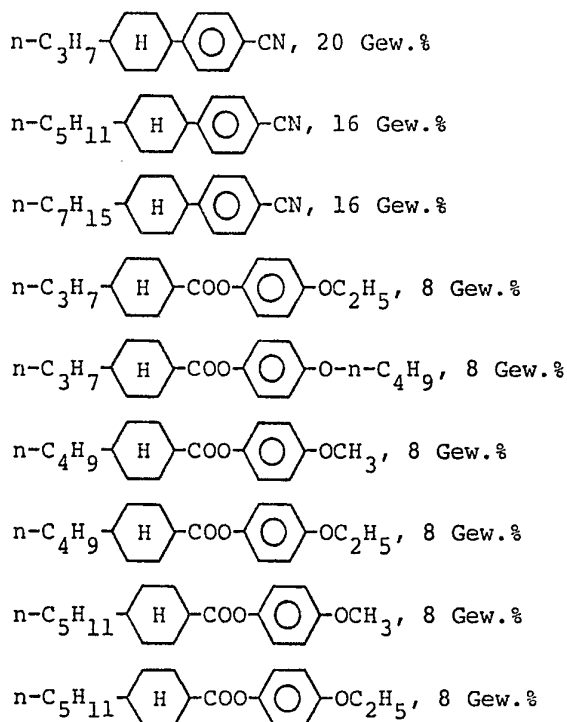


Tabelle 5

	N-I-Punkt °C
(A)	54,0
(A) + (Nr. 1)	76,6
(A) + (Nr. 2)	75,4
(A) + (Nr. 3)	75,8
(A) + (Nr. 4)	73,7
(A) + (Nr. 5)	75,6
(A) + (Nr. 6)	75,9

In Tabelle 6 sind die N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen aus 90 Gew.-% des Matrix-Flüssigkristallgemisches A und jeweils einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel II Nr. 7–13 gemäss Tabelle 2 sowie zum Vergleich der N-I-Punkt des Matrix-Flüssigkristallgemisches A allein angegeben.

Tabelle 6

	N-I-Punkt °C
(A)	54,0
(A) + (Nr. 7)	75,2
(A) + (Nr. 8)	75,4
(A) + (Nr. 9)	75,4
(A) + (Nr. 10)	75,0
(A) + (Nr. 11)	74,3
(A) + (Nr. 12)	75,9
(A) + (Nr. 13)	75,1

In Tabelle 7 sind die N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen aus 90 Gew.-% des Matrix-Flüssigkristallgemisches A und jeweils einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel III Nr. 14–20 gemäss Tabelle 3 und zum Vergleich der N-I-Punkt des Matrix-Flüssigkristallgemisches A allein angegeben.

Tabelle 7

	N-I-Punkt °C
10 (A)	54,0
(A) + (Nr. 14)	74,4
(A) + (Nr. 15)	74,5
(A) + (Nr. 16)	74,7
15 (A) + (Nr. 17)	73,9
(A) + (Nr. 18)	74,7
(A) + (Nr. 19)	74,3
(A) + (Nr. 20)	74,5

20 In Tabelle 8 sind die N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen aus 90 Gew.-% des Matrix-Flüssigkristallgemisches A und jeweils 10 Gew.-% einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel IV Nr. 21–26 gemäss Tabelle 4 sowie zum Vergleich der N-I-Punkt des Matrix-Flüssigkristallgemisches A allein angegeben.

Tabelle 8

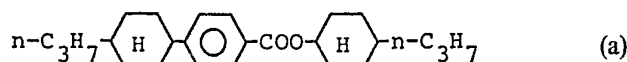
	N-I-Punkt °C
30 (A)	54,0
(A) + (Nr. 21)	78,2
(A) + (Nr. 22)	79,4
(A) + (Nr. 23)	78,8
(A) + (Nr. 24)	78,3
35 (A) + (Nr. 25)	78,6
(A) + (Nr. 26)	76,6

40 Aus den Tabellen 5–8 geht hervor, dass durch die Beimischung von 10 Gew.-% einer erfindungsgemässen Verbindung der Formeln I–IV der N-I-Punkt des Matrix-Flüssigkristallgemisches A um mindestens 20 °C erhöht wird. Der hohe Gebrauchswert der erfindungsgemässen Verbindungen besteht darin, dass durch Beimischung eines geringen Mengenanteils jeder beliebigen dieser Verbindungen die obere Grenze des Betriebs-Temperaturbereichs heraufgesetzt werden kann.

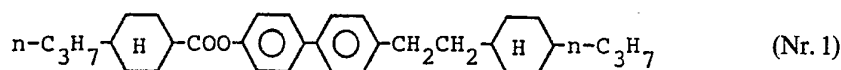
Die durch die erfindungsgemässen Verbindungen erzielten Vorteile sind, unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, in 50 den nachstehenden Vergleichsversuchen erläutert. Fig. 1–4 der Zeichnungen sind Diagramme der jeweiligen N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen aus dem Matrix-Flüssigkristallgemisch A und jeweils einer erfindungsgemässen Verbindung bzw. einer bekannten Vergleichsverbindung in Abhängigkeit 55 vom jeweiligen Mengenanteil in Gew.-% der erfindungsgemässen Verbindung bzw. der bekannten Vergleichsverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs. In den Diagrammen gemäss Fig. 1–4 entsprechen die ausgezogenen Kurven dem die erfindungsgemässe Verbindung und die gestrichelten Kurven dem die bekannte Vergleichsverbindung enthaltenden Flüssigkristallgemisch. In den nachstehenden Vergleichsversuchen und in den entsprechenden Diagrammen gemäss Fig. 1–4 entspricht die Numerierung der jeweiligen erfindungsgemässen Verbindung der Numerierung in den vorstehenden Tabellen 1–4 und die jeweilige bekannte Vergleichsverbindung der in den Vergleichsversuchen angegebenen Strukturformel ist mit den Buchstaben (a), (b) bzw. (c) bezeichnet.

Vergleichsversuch I

Die bekannte, weit verbreitet zur Erhöhung der N-I-Punkte von Flüssigkristallgemischen verwendete Vergleichs-
verbindung der Formel



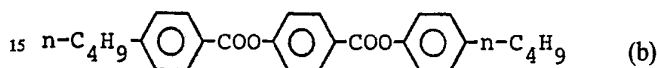
bzw. die erfindungsgemässe Verbindung der Formel



wurde in variierenden Mengenanteilen dem Matrix-Flüssigkristallgemisch A beigemischt.

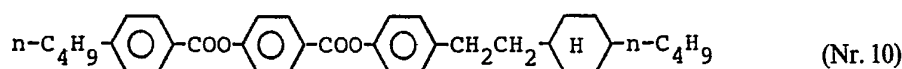
Von den erhaltenen Flüssigkristallgemischen wurden die N-I-Punkte bestimmt und mit den erhaltenen Resultaten wurde das Diagramm gemäss Fig. 1 erstellt.

derholt, dass als bekannte Vergleichsverbindung die Verbindung der Formel

Vergleichsversuch II

Der Vergleichsversuch I wurde mit den Ausnahmen wie-

und als erfindungsgemässe Verbindung die Verbindung der Formel

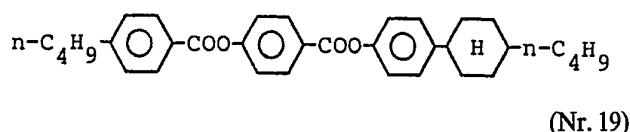


verwendet wurde.

Aus den erhaltenen Messresultaten wurde das Diagramm gemäss Fig. 2 erstellt.

Vergleichsversuch III

Vergleichsversuch I wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass als bekannte Vergleichsverbindung die Verbindung der Formel (b) gemäss Vergleichsversuch II und als erfindungsgemässe Verbindung die Verbindung der Formel

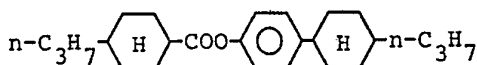


verwendet wurde.

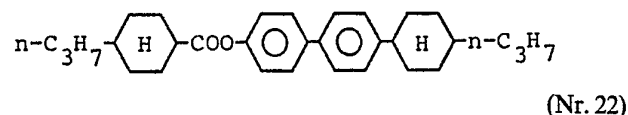
Mit den erhaltenen Messresultaten wurde das Diagramm gemäss Fig. 3 erstellt.

Vergleichsversuch IV

Vergleichsversuch I wurde mit den Ausnahmen wiederholt, dass als Vergleichsverbindung die Verbindung der Formel



und als erfindungsgemässe Verbindung die Verbindung der Formel



verwendet wurden.

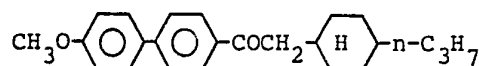
Mit den erhaltenen Messresultaten wurde das Diagramm gemäss Fig. 4 erstellt.

Aus den Vergleichsversuchen I-IV geht hervor, dass mit den erfindungsgemässen Verbindungen die N-I-Punkte der jeweiligen Flüssigkristallgemische in viel grösserem Ausmass erhöht werden, als bei Verwendung typischer bekannter Vergleichsverbindungen in gleichen Mengenanteilen.

25

Beispiel 1

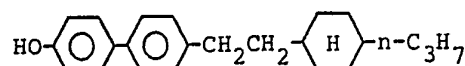
16,0 g (0,120 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ml Schwefelkohlenstoff gegeben und unter Rühren bei Zimmertemperatur 20,3 g (0,100 mol) trans-4-n-Propylcyclohexylacetylchlorid eingetropt. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur während 1 h gerührt, dann auf 5 °C gekühlt und dann eine Lösung von 18,4 g (0,100 mol) p-Methoxybiphenyl in 100 ml Schwefelkohlenstoff graduell eingetropt. Nach der Zugabe wurde das Gemisch während 3 h bei 10 °C reagieren gelassen, dann in Eiswasser gegossen und danach zur Verdampfung von Schwefelkohlenstoff erwärmt. Der Rückstand wurde während 1 h bei 60 °C gerührt und das Reaktionsprodukt nach Abkühlung mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Toluol verdampft und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert, wobei 15,8 g (0,0451 mol) der Verbindung der Formel



45

erhalten wurden.

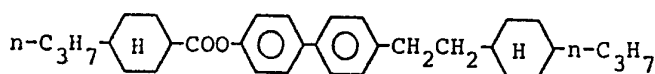
Die erhaltene Verbindung wurde mit 180 ml Triethylenglykol, 7,88 g (0,126 mol) 80%igem Hydrazinhydrid und 10,1 g (0,153 mol) 85%igem Kaliumhydroxid versetzt, unter Rühren die Temperatur graduell erhöht und das Gemisch wurde bei 180 °C während 5 h zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlung wurden 20 ml Wasser und 80 ml einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid zugegeben. Das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen. Nach Verdampfung des Diethylethers wurden 100 ml Eisessig und 17 ml einer 47%igen wässrigen Lösung von Bromwasserstoff zugegeben. Das Gemisch wurde während 8 h bei Rückflusstemperatur zur Reaktion gebracht, nach Abschluss der Reaktion gekühlt, mit 200 ml Wasser versetzt und dann mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und Diethylether abgedampft. Der Rückstand wurde aus n-Hexan umkristallisiert, wobei 10,6 g (0,0329 mol) der Verbindung der Formel



erhalten wurden.

Die erhaltene Verbindung wurde in 70 ml Toluol gelöst und mit 5,20 g (0,0658 mol) Pyridin versetzt. Unter Rühren bei Zimmertemperatur wurden 6,20 g (0,0329 mol) trans-4-n-Propylcyclohexanocarbonylchlorid eingetropft. Nach der Zugabe wurde das Gemisch während 3 h bei Rückflusstempera-

tur zur Reaktion gebracht und dann mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, Toluol abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert, wobei mit 26,8% Ausbeute 12,7 g (0,0268 mol) der Verbindung der Formel

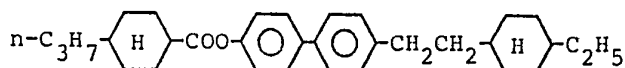


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten wurden:

174 °C (C→S)
195 °C (S⇌N)
281 °C (N⇌I)

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 25,3% die Verbindung der Formel

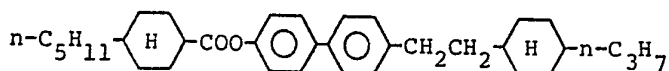


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

167 °C (C→S)
170 °C (S⇌N)
270 °C (N⇌I)

Beispiel 3

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 26,2% die Verbindung der Formel

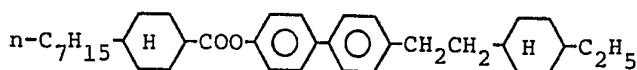


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

170 °C (C→S)
195 °C (S⇌N)
272 °C (N⇌I)

Beispiel 4

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 25,7% die Verbindung der Formel

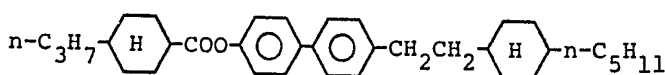


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

164 °C (C→S)
222 °C (S⇌N)
252 °C (N⇌I)

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 27,1% die Verbindung der Formel

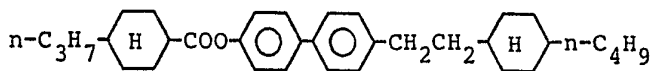


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

172 °C (C→S)
203 °C (S⇌N)
270 °C (N⇌I)

Beispiel 6

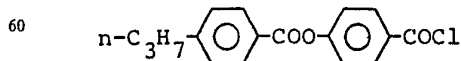
Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 26,3% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

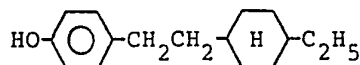
170 °C (C→S)
182 °C (S⇌N)
274 °C (N⇌I)

und 30,3g (0,100 mol) der Verbindung der Formel



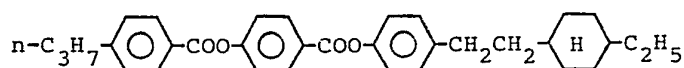
Beispiel 7

23,2 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel



wurden in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren 15,8 g (0,200 mol) Pyridin eingetropft. Nach der Zugabe wurde das Gemisch während 2 h auf Rückflusstemperatur erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Toluol extrahiert und der Extrakt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Toluol wurde verdampft und der Rückstand aus Aceton umkristalli-

siert, wobei mit 70,7% Ausbeute 35,2 g (0.707 mol) der Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten wurden.

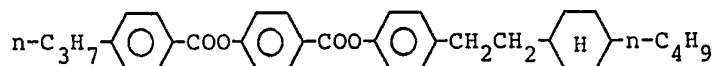
120 °C (C→S)

122 °C (S⇌N)

267 °C (N⇌I)

Beispiel 8

¹⁰ Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 72,4% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

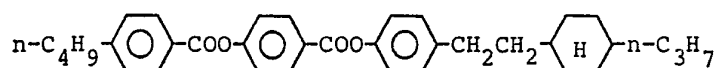
113 °C (C→S)

117 °C (S⇌N)

269 °C (N⇌I)

Beispiel 9

²⁰ Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 71,4% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

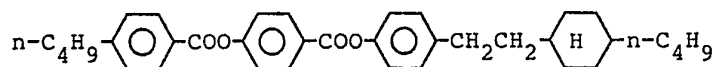
112 °C (C→S)

116 °C (S⇌N)

269 °C (N⇌I)

Beispiel 10

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 69,7% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

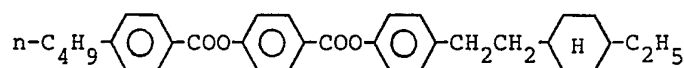
113 °C (C→S)

121 °C (S⇌N)

264 °C (N⇌I)

Beispiel 11

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 70,2% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

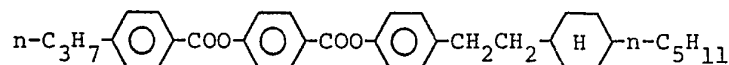
108 °C (C→S)

111 °C (S⇌N)

258 °C (N⇌I)

Beispiel 12

⁵⁰ Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 72,2% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

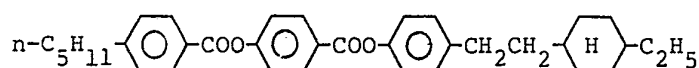
117 °C (C→S)

125 °C (S⇌N)

274 °C (N⇌I)

Beispiel 13

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 70,1% die Verbindung der Formel

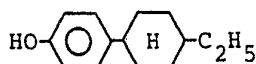


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

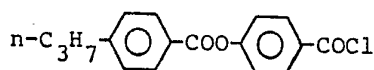
- 112 °C (C→S)
118 °C (S⇌N)
268 °C (N⇌I)

Beispiel 14

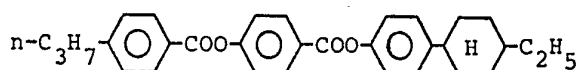
20,4 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel



und 30,3 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel



wurden in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur 15,8 g (0,200 mol) Pyridin eingetropf. Nach der Zugabe wurde das Gemisch während 2 h auf Rückflusstemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch danach mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, Toluol abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert, wobei mit 71,7% Ausbeute 33,7 g (0,0717 mol) der Verbindung der Formel

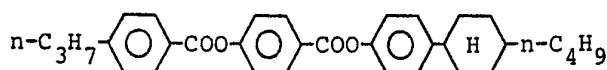


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten wurden:

- 139 °C (C→S)
141 °C (S⇌N)
289 °C (N⇌I)

Beispiel 15

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 73,7% die Verbindung der Formel

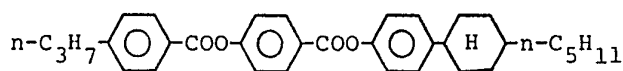


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 133 °C (C→S)
136 °C (S⇌N)
291 °C (N⇌I)

Beispiel 16

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 74,1% die Verbindung der Formel

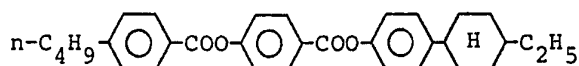


mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 138 °C (C⇌S)
146 °C (S⇌N)
293 °C (N⇌I)

Beispiel 17

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 70,9% die Verbindung der Formel



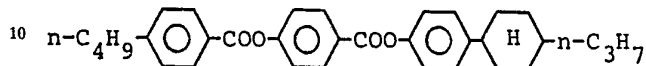
mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 127 °C (C→S)
130 °C (S⇌N)
280 °C (N⇌I)

5

Beispiel 18

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 72,4% die Verbindung der Formel



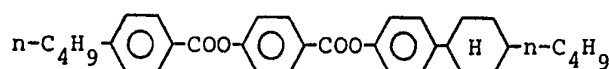
mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 132 °C (C→S)
135 °C (S⇌N)
292 °C (N⇌I)

15

Beispiel 19

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 71,2% die Verbindung der Formel



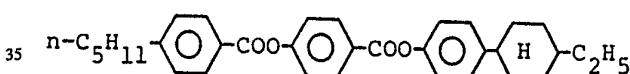
mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 133 °C (C→S)
140 °C (S⇌N)
287 °C (N⇌I)

25

Beispiel 20

Nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 70,5% die Verbindung der Formel



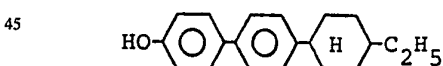
mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

- 132 °C (C→S)
137 °C (S⇌N)
290 °C (N⇌I)

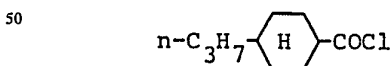
30

Beispiel 21

28,0 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel

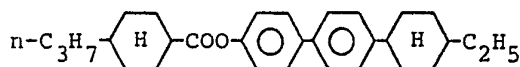


und 18,9 g (0,100 mol) der Verbindung der Formel



wurden in 200 ml Toluol gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur 15,8 g (0,200 mol) Pyridin eingetropf. Das Gemisch wurde während 2 h auf Rückflusstemperatur erwärmt und danach mit Toluol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, Toluol abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert, wobei mit 75,9 Ausbeute 32,8 g (0,0759 mol) der Verbindung der Formel

50



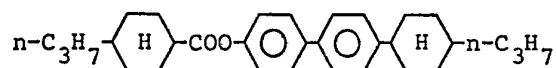
mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten wurden:

- 186 °C (C→S)
189 °C (S⇌N)
308 °C (N⇌I)

65

Beispiel 22

Nach dem in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 76,2% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

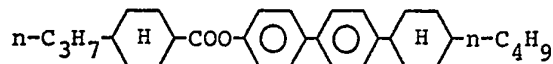
194 °C (C→S)

214 °C (S⇌N)

319 °C (N⇌I)

Beispiel 23

Nach dem in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 73,8% die Verbindung der Formel



mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

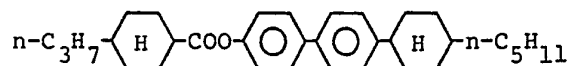
190 °C (C→S)

203 °C (S⇌N)

313 °C (N⇌I)

Beispiel 24

Nach dem in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 75,4% die Verbindung der Formel



10

mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

191 °C (C→S)

225 °C (S⇌N)

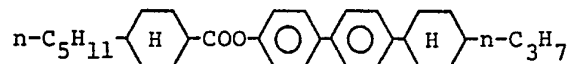
309 °C (N⇌I)

5

Beispiel 25

Nach dem in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 76,1% die Verbindung der Formel

10



15

mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

189 °C (C→S)

215 °C (S⇌N)

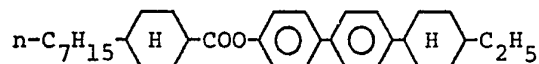
311 °C (N⇌I)

Beispiel 26

20

Nach dem in Beispiel 21 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 74,2% die Verbindung der Formel

25



30

mit den nachstehenden Übergangstemperaturen erhalten:

182 °C (C→S)

241 °C (S⇌N)

289 °C (N⇌I)

Fig. 2

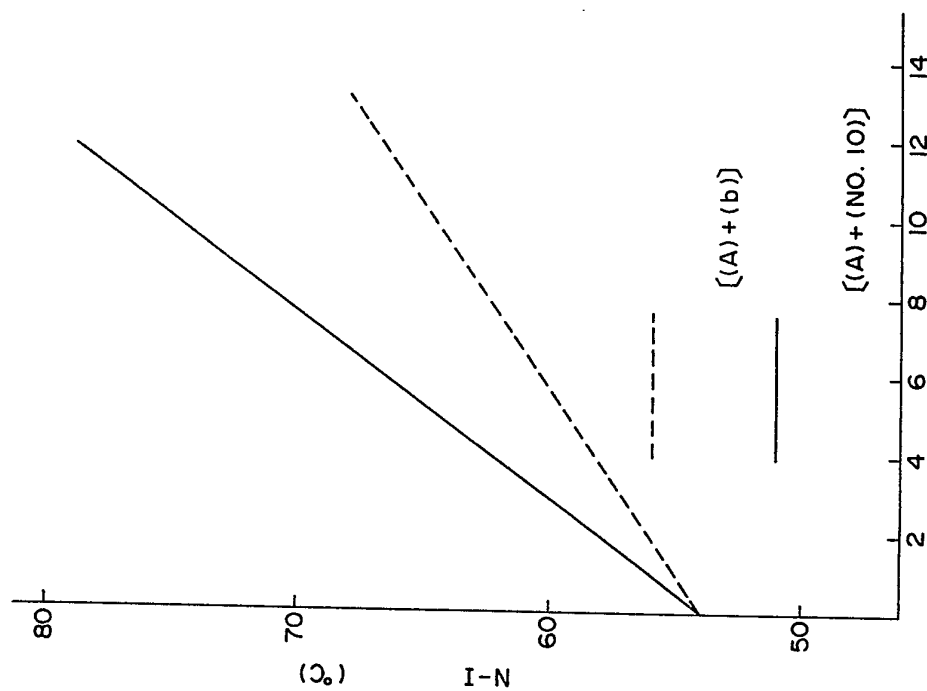


Fig. 1

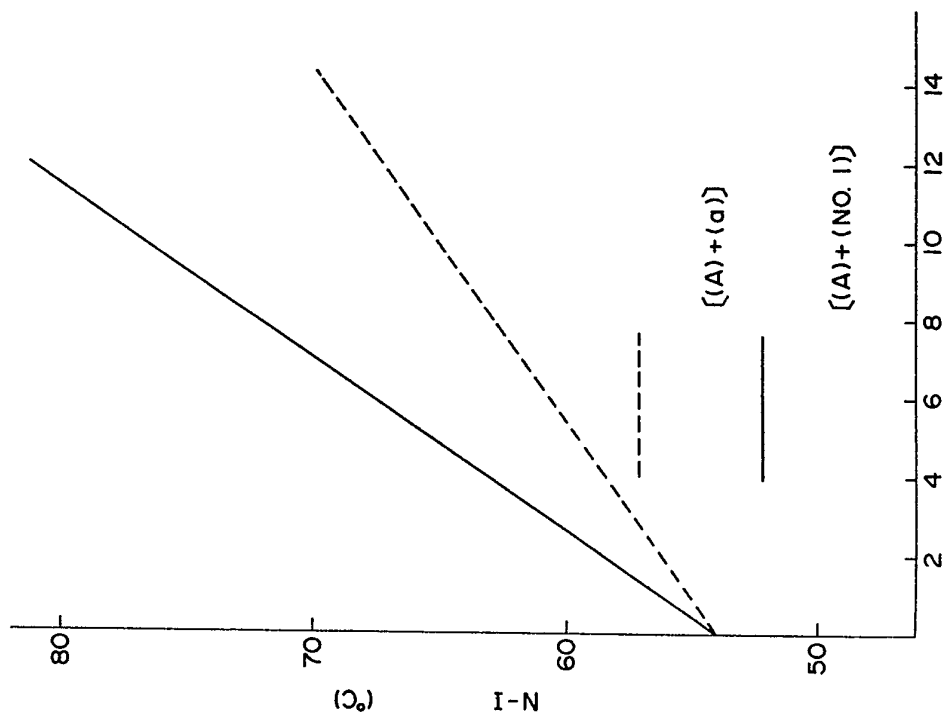


Fig. 4

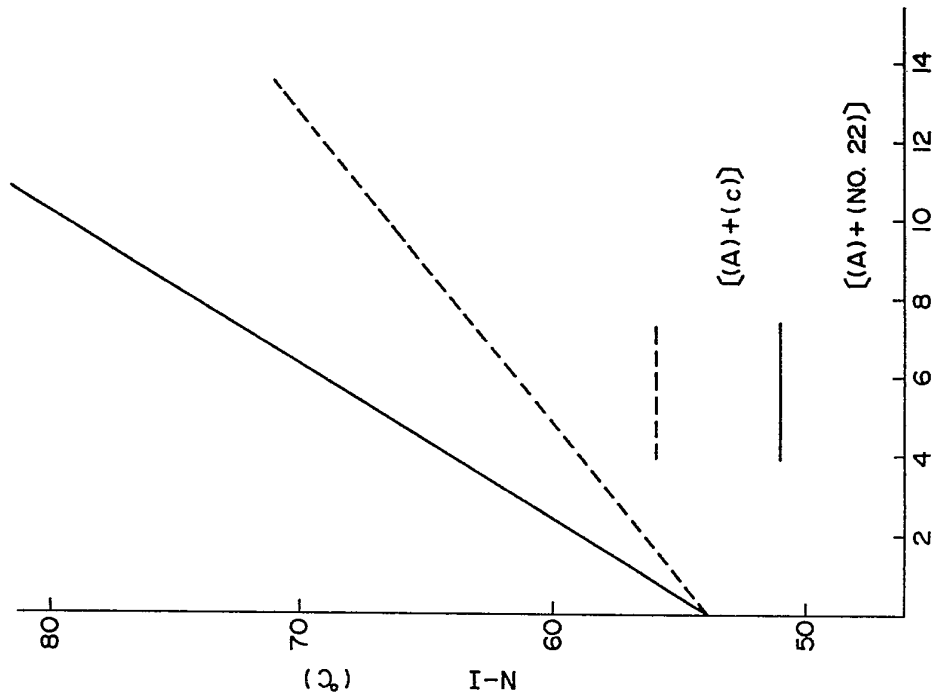


Fig. 3

