



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑬ Gesuchsnummer: 5757/82

⑭ Inhaber:
F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft,
Basel

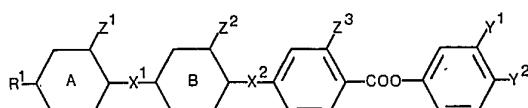
⑮ Anmeldungsdatum: 30.09.1982

⑯ Patent erteilt: 30.08.1985

⑰ Erfinder:
Petrzilka, Martin, Dr., Kaiseraugst
Schadt, Martin, Dr., Seltisberg
Villiger, Alois, Dr., Basel

⑲ Tetra- und pentacyclische Ester und ihre Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Gemische.

⑳ Verbindungen der Formel

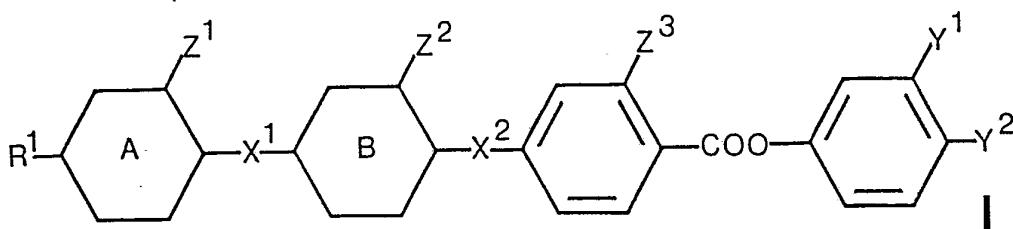


deutet, deren Herstellung und Verwendung in flüssigkristallinen Gemischen werden beschrieben.

worin X^2 eine einfache Kovalenzbindung oder die Estergruppe -COO- bezeichnet; X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe -COO-, die Äthylengruppe - CH_2CH_2 - oder, sofern X^2 die Estergruppe -COO- bezeichnet, auch p-Phenylen bedeutet; Ring A für einen Benzolring oder für trans-1,4-Cyclohexylen steht; Ring B einen Benzolring oder, sofern X^2 die Estergruppe -COO- und X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe -COO- oder die Äthylengruppe - CH_2CH_2 - bezeichnet, auch trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; die Reste Z^1 , Z^2 und Z^3 Wasserstoff oder an einem Benzolring, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung direkt verknüpft ist, auch Halogen, Cyano oder Methyl bedeuten; Y^2 Cyano, Nitro oder 2,2-Dicyanovinyl darstellt; Y^1 Halogen, Cyano, C_1-C_{12} -Alkyl oder, sofern X^1 für p-Phenylen und/oder Y^2 für Nitro steht auch Wasserstoff bezeichnet; und R^1 C_1-C_{12} -Alkyl oder an einem Benzolring auch C_1-C_{12} -Alkoxy be-

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin X^2 eine einfache Kovalenzbindung oder die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet; X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe $-COO-$, die Äthylengruppe $-CH_2CH_2-$ oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet, auch p-Phenylen bedeutet; Ring A für einen Benzolring oder für trans-1, 4-Cyclohexylen steht; Ring B einen Benzolring oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ und X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe $-COO-$ oder die Äthylengruppe $-CH_2CH_2-$ bezeichnet, auch trans-1, 4-Cyclohexylen darstellt; die Reste Z^1 , Z^2 und Z^3 Wasserstoff oder an einem Benzolring, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung direkt verknüpft ist, auch Halogen, Cyano oder Methyl bedeuten; Y^2 Cyano, Nitro oder 2,2-Dicyanovinyl darstellt; Y^1 Halogen, Cyano, C_1-C_3 -Alkyl oder, sofern X^1 für p-Phenylen und/oder Y^2 für Nitro steht auch Wasserstoff bezeichnet; und R^1 C_1-C_{12} -Alkyl oder an einem Benzolring auch C_1-C_{12} -Alkoxy bedeutet.

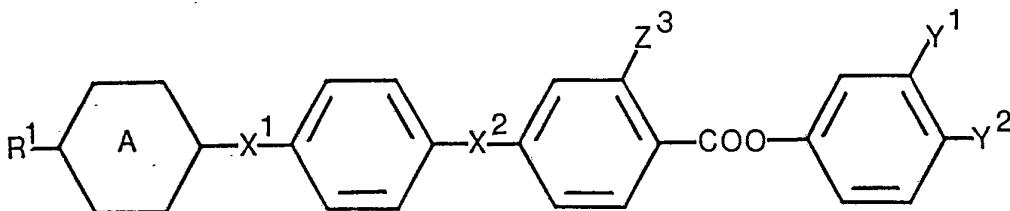
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ring B einen Benzolring darstellt.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste Z^1 , Z^2 und Z^3 Wasserstoff oder einer dieser Reste an einem Benzolring, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung direkt verknüpft ist, auch Chlor bedeuten.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X^1 eine einfache Kovalenzbindung oder p-Phenylen bedeutet.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 Fluor, Chlor, Cyano oder Methyl bedeutet.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel



entsprechen

worin R^1 , X^2 und Y^2 die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben; X^1 eine einfache Kovalenzbindung oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet, auch p-Phenylen bedeutet; Ring A für p-Phenylen oder trans-1, 4-Cyclohexylen steht; Z^3 Wasserstoff oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet, auch Chlor darstellt; und Y^1 Fluor, Chlor, Cyano, Methyl oder, sofern X^1 für p-Phenylen und/oder Y^2 für Nitro steht. auch Wasserstoff bezeichnet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y^2 Cyano oder Nitro bedeutet.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 Chlor oder Cyano bezeichnet.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 Wasserstoff und Y^2 Nitro bezeichnen.

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y^1 Wasserstoff, X^1 p-Phenylen und X^2 die Estergruppe $-COO-$ bezeichnen.

11. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 eine geradkettige Alkylgruppe bedeutet.

12. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

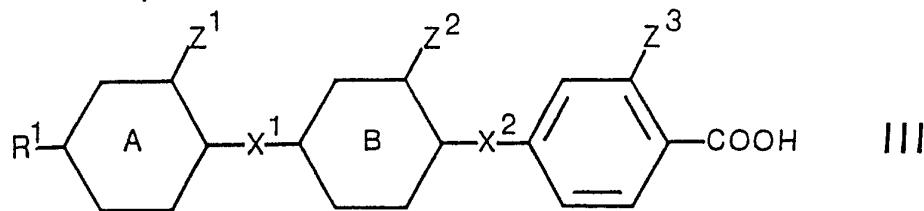
dadurch gekennzeichnet, dass die Alkyl- bzw. Alkoxygruppe R^1 3 bis 10, vorzugsweise 5 bis 9 Kohlenstoffatome enthält.

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

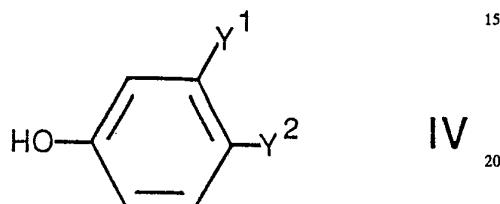
14. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus 3 Komponenten A, B und C besteht, welche jeweils eine oder mehrere Verbindungen enthalten, und dass Komponente A eine Viskosität von höchstens 40 cp, einen Klärpunkt von mindestens $40^\circ C$ und eine dielektrische Anisotropie zwischen -2 und $+1$ aufweist, Komponente B eine dielektrische Anisotropie unterhalb -2 besitzt, Komponente C eine dielektrische Anisotropie oberhalb $+10$, einen Klärpunkt von mindestens $100^\circ C$ und eine Cross-over-Frequenz im Gesamtgemisch von höchstens 15 kHz bei $20^\circ C$ aufweist, und dass Komponente C mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

15. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 14, bestehend aus mindestens 30 Gew.-% Komponente A, 3-50

Gew.-% Komponente B und 5-40 Gew.-% Komponente C.
16. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Säure der allgemeinen Formel



worin R^1 , A, B, X^1 , X^2 , Z^1 , Z^2 und Z^3 die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit einem Phenol der allgemeinen Formel

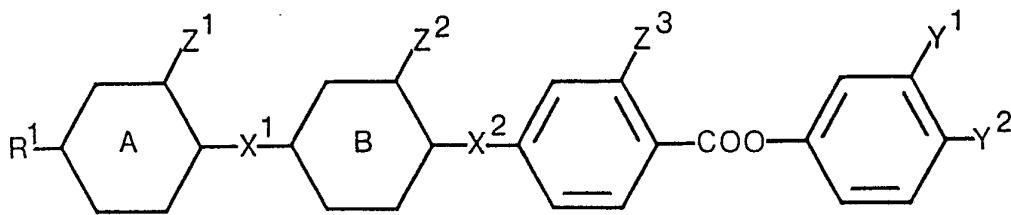


worin Y^1 und Y^2 die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, verestert.

10 17. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, worin Z^1 , Z^2 oder Z^3 Cyanogen bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I, worin Z^1 , Z^2 oder Z^3 Brom bedeutet, mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid umsetzt.

15 18. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I für elektro-optische Zwecke.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue flüssigkristalline 25 Verbindungen, nämlich die tetra- und pentacyclischen Ester der allgemeinen Formel



worin X^2 eine einfache Kovalenzbindung oder die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet; X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe $-COO-$, die Äthylengruppe $-CH_2CH_2-$ oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ bezeichnet, auch p-Phenylen bedeutet; Ring A für einen Benzolring oder für trans-1,4-Cyclohexylen steht; Ring B einen Benzolring oder, sofern X^2 die Estergruppe $-COO-$ und X^1 eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe $-COO-$ oder die Äthylengruppe $-CH_2CH_2-$ bezeichnet, auch trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; die Reste Z^1 , Z^2 und Z^3 Wasserstoff oder an einem Benzolring, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung direkt verknüpft ist, auch Halogen, Cyano oder Methyl bedeuten; Y^2 Cyano, Nitro oder 2,2-Dicyanovinyl darstellt; Y^1 Halogen, Cyano, C_1-C_3 -Alkyl oder, sofern X^1 für p-Phenylen und/oder Y^2 für Nitro steht, auch Wasserstoff bezeichnet; und $R^1 C_1-C_{12}$ -Alkyl oder an einem Benzolring auch C_1-C_{12} -Alkoxy bedeutet.

Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung der Verbindungen der obigen Formel I, deren Verwendung für elektro-optische Zwecke und flüssigkristalline Gemische, welche Verbindungen der Formel I enthalten.

In der obigen Definition bedeutet der Ausdruck «Benzolring» p-Phenylen, welches gegebenenfalls einen lateralen Halogen-, Cyano- oder Methyl-Substituenten aufweist.

Der Ausdruck «Halogen» steht für Fluor, Chlor und Brom und der Ausdruck « C_1-C_3 -Alkyl» für Methyl, Äthyl, Propyl und Isopropyl.

Der Ausdruck « C_1-C_{12} -Alkyl» umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen, insbesondere die n-Alkylgruppen Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl und die Isoalkylgruppen Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isoheptyl, Isooctyl, Isononyl, Isoundecyl und Isododecyl. Der Ausdruck « C_1-C_{12} -Alkoxy» umfasst Alkyloxygruppen, worin der Alkylteil die obige Bedeutung hat.

Die lateralen Gruppen Z^1 , Z^2 und Z^3 bedeuten Wasserstoff oder, sofern sie an einen «isolierten» Benzolring gebunden sind, d.h. an einen p-Phenylenring, welcher nicht über eine einfache kovalente Bindung direkt mit einem weiteren Ring verknüpft ist, auch Halogen, Cyano oder Methyl.

Flüssige Kristalle haben in den letzten Jahren vor allem 55 als Dielektrika in Anzeigegeräten stark an Bedeutung gewonnen, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektro-optische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann gut bekannt und können 60 auf verschiedenen Effekten beruhen, wie beispielsweise der dynamischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen (DAP-Typ), dem Schadt-Helfrich-Effekt (Drehzelle), dem «Guest-Host-Effekt» oder einem cholesterisch-nematischen Phasenübergang.

65 Der herkömmliche, statische Betrieb von Flüssigkristall-Anzeigegeräten wurde in der Vergangenheit in zunehmendem Maße durch die sogenannte Multiplex-Ansteuerung ersetzt. Hierbei wird meist ein amplitudenselektives

Multiplexverfahren angewendet, wobei jedoch durch die üblicherweise verwendeten Verfahren im allgemeinen nur Multiplexverhältnisse von etwa 1:8 bis 1:10 erreicht werden. Um zu höheren Multiplexraten bei der Ansteuerung von Flüssigkristall-Displays zu gelangen, wurde deshalb ein Zwei-Frequenz-Matrix-Addressierungsverfahren vorgeschlagen (z.B. Deutsche Offenlegungsschriften 2 856 134 und 2 907 940).

Bei diesem Zwei-Frequenz-Verfahren wird der Umstand ausgenutzt, dass die dielektrische Anisotropie von Flüssigkristallen, welche beim Anlegen einer niederfrequenten Spannung eine positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) besitzen, bei hohen Frequenzen negativ wird. Dieser Effekt wurde der Behinderung der Rotation der langen Molekülachse um die kurze Achse der Flüssigkristallmoleküle zugeschrieben (M. Schadt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 66 (1981) 319–336). Im Gegensatz zu ϵ_{\parallel} treten bei ϵ_{\perp} infolge der kaum behinderten Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen Dispersionseffekte erst im Mikrowellenbereich in Erscheinung. Im hier interessierenden Frequenzbereich ist somit ϵ_{\perp} konstant, während ϵ_{\parallel} und somit auch $\Delta\epsilon$ frequenzabhängig sind. Die dielektrische Relaxationsfrequenz, bei welcher $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ist, wird in der Fachsprache als «Cross-over-Frequenz» (f_c) bezeichnet. Die gebräuchlichsten nematischen Flüssigkristalle besitzen im allgemeinen Cross-over-Frequenzen von etwa 100 kHz und mehr bei Raumtemperatur.

Zum Betrieb einer Anzeigevorrichtung nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren werden 2 Wechselstromquellen verwendet, wobei die Frequenz der einen oberhalb und die Frequenz der andern unterhalb der Cross-over-Frequenz des flüssigkristallinen Dielektrikums liegen muss. Zudem muss das Spannungsverhältnis der Signale für den Ein- und den Aus-Zustand über einem bestimmten Wert liegen. Je grösser dieses Spannungsverhältnis ist, desto mehr Zeilen können beschrieben werden. d.h. desto grösser ist die Multiplexrate.

Das Zwei-Frequenz-Verfahren bietet ferner den Vorteil, dass nicht nur der Einschaltvorgang, sondern auch der Abschaltvorgang durch Anlegen einer entsprechenden Wechselspannung direkt beeinflusst werden kann, wodurch eine Beschleunigung des Abschaltvorganges erzielt wird. Beispielsweise kann bei einem Flüssigkristall-Anzeigeelement mit verdrillter nematischer Struktur (Drehzelle) der homogen orientierte Flüssigkristall durch Anlegen einer Spannung niedriger Frequenz ($f < f_c$) in Feldrichtung ausgerichtet und durch Anlegen einer Spannung hoher Frequenz ($f > f_c$) wieder in die verdrillte, homogene Orientierung übergeführt werden.

Weiterhin ist mit Flüssigkristallzellen, die auf Guest-Host-Effekten beruhen (Applied Physics Letters 13 (1968) 91; J. Appl. Phys. 45 (1974) 4718 u.a.), bei Verwendung von Flüssigkristallen mit positiver dielektrischer Anisotropie im allgemeinen nur die Anzeige farbloser Bildelemente auf farbigem Untergrund möglich, da die verwendbaren Farbstoffe

meist positiven Dichroismus aufweisen. Durch homöotrope Wandorientierung und Ansteuerung nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren können nun auch mit derartigen Flüssigkristallen farbige Bildelemente (homogen orientiert durch

5 Anlegen einer Spannung hoher Frequenz) auf farblosem Untergrund erzeugt werden.

Das Zwei-Frequenz-Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass der Energieverbrauch hoch ist, da sowohl die Amplitude der angelegten Wechselspannung als auch die Frequenz 10 hoch sind. Um den Energieverbrauch zu verringern, ist es deshalb wichtig, dass die Betriebsspannung niedrig gehalten werden kann. Die Cross-over-Frequenz sollte aus demselben Grunde relativ niedrig liegen (dadurch werden die kapazitiven Verluste klein).

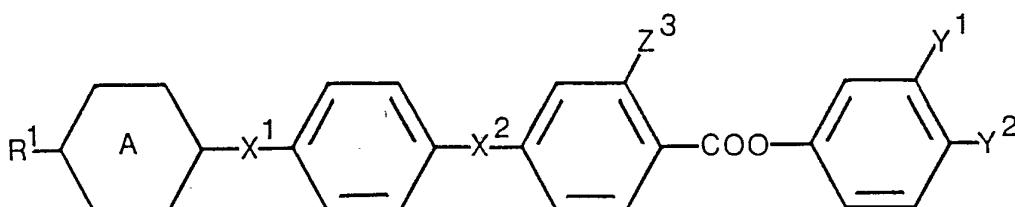
15 Es wurde nun gefunden, dass die erfundungsgemässen Verbindungen grosse Mesophasenbereiche mit hohen Klärpunkten besitzen, wobei die optisch aktiven Verbindungen (mit asymmetrischem C-Atom in der Seitenkette R¹) im allgemeinen eine cholesterische und die übrigen Verbindungen 20 im allgemeinen eine nematische Mesophase aufweisen. Die erfundungsgemässen Verbindungen besitzen ferner eine grosse positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, eine gute Löslichkeit in andern Flüssigkristallen und eine gute chemische und photochemische Stabilität. Zudem zeichnen 25 sie sich durch sehr niedrige Cross-over-Frequenzen aus.

Die erfundungsgemässen Verbindungen können grundsätzlich in beliebigen flüssigkristallinen Mischungen angewendet werden, wobei sie sich aufgrund der obigen Eigenschaften vor allem zur Erhöhung der dielektrischen Anisotropie und der Klärpunkte eignen. Besonders geeignet sind die erfundungsgemässen Verbindungen jedoch als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika, welche nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren angesteuert werden.

In obiger Formel I stellt Ring B vorzugsweise einen Benzolring dar. Die Reste Z¹, Z² und Z³ bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder einer dieser Reste an einem Benzolring, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung direkt verknüpft ist, auch Chlor. Die Gruppe X¹ bedeutet vorzugsweise eine einfache Kovalenzbindung oder p-Phenylen, besonders bevorzugt eine einfache Kovalenzbindung. Bevorzugte Gruppen Y² sind Cyano und Nitro. Bevorzugte Gruppen Y¹ sind Fluor, Chlor, Cyano und Methyl, insbesondere Chlor und Cyano. Ferner sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin Y¹ 45 Wasserstoff und Y² Nitro bezeichnen, oder Y¹ Wasserstoff, X¹ p-Phenylen und X² die Estergruppe –COO– bezeichnen.

R¹ bedeutet vorzugsweise eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe oder eine Isoalkyl- oder Isoalkoxygruppe. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind die geradkettigen Alkyl- 50 und Alkoxygruppen, insbesondere die geradkettigen Alkylgruppen. Vorzugsweise enthält der Rest R¹ 3 bis 10 und besonders bevorzugt 5 bis 9 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugte Reste R¹ sind Hexyl und Heptyl.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I 55 sind die Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R¹, X² und Y² die obigen Bedeutungen haben; X¹ eine einfache Kovalenzbindung oder, sofern X² die Estergruppe -COO- bezeichnet, auch p-Phenylen bedeutet; Ring A für p-Phenylen oder trans-1, 4-Cyclohexen steht; Z³ Wasserstoff oder, sofern X² die Estergruppe -COO- bezeichnet, auch Chlor darstellt; Y¹ Fluor, Chlor, Cyano, Methyl oder, sofern X¹ für p-Phenylen und/oder Y² für Nitro steht, auch Wasserstoff bezeichnet.

Beispiele bevorzugter erfundungsgemässer Verbindungen sind die Verbindungen der obigen Formel II, worin R¹, Ring A, X¹, X², Z³, Y¹ und Y² die in Tabelle 1 gegebenen Bedeutungen haben (C₆H₄ bezeichnet p-Phenylen, C₆H₁₀ trans-1,4-Cyclohexen und ein Strich – eine einfache Konvalenzbindung), sowie die weiteren in den Synthesebeispielen genannten Verbindungen der Formel I.

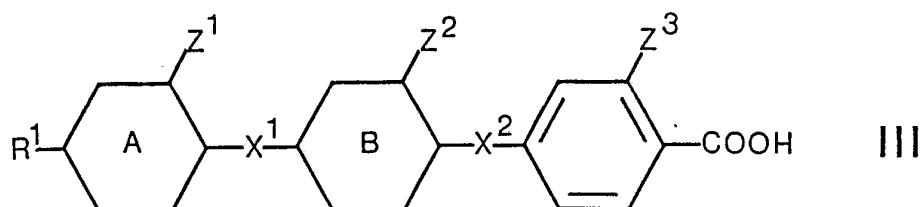
Tabelle 1

R ¹	Ring A	X ¹	X ²	Z ³	Y ¹	Y ²
Pentyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	CN	CN
Hexyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	CN	CN
Pentyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	CN	CN
Hexyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	-	H	CN	CN
Pentyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	CN	CN
Hexyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	CN	CN
Pentyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	CN	CN
Hexyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	CN	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	Cl	CN	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	COO	H	CN	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	-	H	CN	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	CN	CN
Pentyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	CN
Hexyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	CN
Pentyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	Cl	CN
Hexyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	-	H	Cl	CN
Pentyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	CN
Hexyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	CN
Pentyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	Cl	CN
Hexyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	Cl	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	Cl	Cl	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	-	H	Cl	CN
Pentyloxy	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	CN
Pentyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	H	NO ₂
Hexyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	H	NO ₂
Pentyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	H	NO ₂
Hexyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	-	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	H	Cl	NO ₂

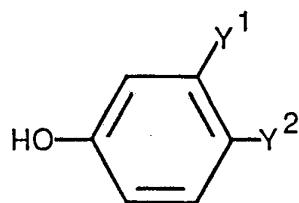
Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	Ring A	X ¹	X ²	Z ³	Y ¹	Y ²
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	-	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	-	COO	Cl	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	Cl	H	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	Cl	Cl	NO ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	H	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	COO	Cl	H	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	F	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	F	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	CH ₃	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	F	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	CH ₃	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	F	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	F	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	CH ₃	CN
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	H	Cl	CH=C(CN) ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	COO	Cl	Cl	CH=C(CN) ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	-	-	H	Cl	CH=C(CN) ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	H	Cl	CH=C(CN) ₂
Heptyl	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	COO	Cl	Cl	CH=C(CN) ₂

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



worin R¹, A, B, X¹, X², Z¹, Z² und Z³ die in Formel I gegebenen Bedeutungen haben, oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit einem Phenol der allgemeinen Formel



worin Y¹ und Y² die in Formel I gegebene Bedeutung haben, verestert. Gewünschtenfalls kann eine erhaltene Verbindung der Formel I, worin Z¹, Z² oder Z³ Brom bedeutet, mit

Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid umgesetzt werden.

Die Veresterung einer Säure der Formel III oder eines reaktionsfähigen Derivates hiervon (z. B. Säurechlorid oder -anhydrid) mit einem Phenol der Formel IV kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Eine bevorzugte Methode ist die Umsetzung des Säurechlorids (welches aus der Säure der Formel III z. B. durch Erhitzen mit Thionylchlorid erhältlich ist) mit dem Phenol der Formel IV. Diese Umsetzung wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Benzol, Toluol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und dergleichen durchgeführt. Um den bei der Reaktion frei werdenden Chlorwasserstoff zu binden, benutzt man zweckmäßig ein Säurebindemittel, beispielsweise tertiäre Amine, Pyridine und dergleichen. Vorzugsweise wird das Säurebindemittel in grossem Überschuss verwendet, so dass es gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

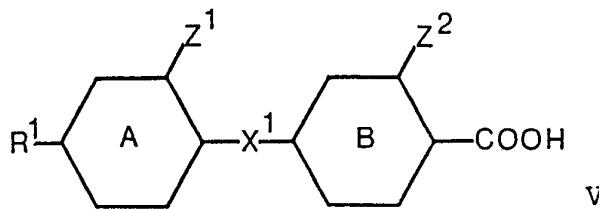
Temperatur und Druck sind nicht kritisch und im allgemeinen werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches angewendet.

Auf diese Weise können grundsätzlich auch die Verbindungen der Formel I erhalten werden, worin Z¹, Z² oder Z³ Cyano bedeutet. Vorzugsweise wird jedoch in diesem Fall zuerst die entsprechende Bromverbindung der Formel I hergestellt (wie oben beschrieben) und anschliessend die Bromverbindung in an sich bekannter Weise mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid zur Cyanoverbindung umgesetzt. Diese Umsetzung wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise in Äthylenglykol, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin oder Acetonitril durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung mit Kupfer-(I)-cyanid in Dimethylformamid. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches angewendet.

Die Verbindungen der Formel IV, worin Y² 2,2-Dicyanovinyl bedeutet, können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man 3-Y¹-Anisol durch Vilsmeier-Reaktion mit Dimethylformamid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu 4-Methoxy-2-Y¹-benzaldehyd umsetzt, dann die Methoxygruppe hydrolysiert (z.B. durch Erhitzen unter Rückfluss mit Pyridiniumchlorid und anschliessende fraktionierte Destillation) und schliesslich den erhaltenen 4-Hydroxy-2-Y¹-benzaldehyd durch Knoevenagel-Kondensation mit Malonitril (z.B. in Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig und Natriumacetat in siedendem Toluol) in die Verbindung der Formel IV, worin Y² 2,2-Dicyanovinyl bedeutet überführt. Die übrigen Verbindungen der Formel IV sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel III sind ebenfalls bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel III, worin X² die Estergruppe -COO- bezeichnet können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin X¹ eine einfache Kovalenzbindung, die Estergruppe -COO-, die Äthylengruppe -CH₂CH₂- oder p-Phenylen bezeichnet und R¹, A, B, Z¹ und Z² die in Formel I gegebenen Bedeutungen haben, in Methylenechlorid in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(Dimethylamino)pyridin mit 4-Hydroxy-2-Z³-benzaldehyd verestert und den erhaltenen Aldehyd durch Jones-Oxidation mit Chromsäure und Schwefelsäure in die entsprechende Säure der Formel III überführt.

Bei der Herstellung der Säuren der Formel III, worin X¹ die Äthylengruppe -CH₂CH₂- und X² eine einfache Kovalenzbindung bedeuten, und der Säuren der Formel V, worin X¹ die Äthylengruppe -CH₂CH₂- bedeutet, erfolgt die Verknüpfung der Ringe A und B zweckmässig durch Fouquet-Schlosser-Reaktion oder durch Wittig-Reaktion. Beispielsweise kann 4-(Brommethyl)-2-Z²-benzonitril, 4'-(Bromme-

thyl)-4-biphenylcarbonitril oder trans-4-(Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril in Gegenwart von Dilithiumtetrachlorkuprat mit (4-R¹-2-Z¹-Phenyl)methylmagnesiumbromid bzw. (trans-4-R¹-Cyclohexyl)methylmagnesiumbromid umgesetzt und das erhaltene Nitril zur gewünschten Säure hydrolysiert werden. Ferner kann beispielsweise 4-R¹-2-Z¹-Benzaldehyd oder trans-4-R¹-Cyclohexancarboxaldehyd in Gegenwart einer Base (z. B. Natriummethylat) mit (4-Methoxy-carbonyl-3-Z²-phenyl)methyl-triphenylphosphoniumbromid (wobei Z¹ und Z² Wasserstoff, Fluor, Cyano oder Methyl bedeuten) ungesetzt, dann die Doppelbindung katalytisch hydriert und schliesslich die Estergruppe verseift werden.

Die für diese Reaktionen benötigten Ausgangsmaterialien sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise kann 4-Alkoxy-2-Z¹-acetophenon durch Haloformabbau zu 4-Alkoxy-2-Z¹-benzoësäure umgesetzt und diese durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Bromierung (z. B. mit Tetra-brommethan und Triphenylphosphin) in 4-Alkoxy-1-(brommethyl)-2-Z¹-benzol übergeführt werden. Aus 2,4-Dimethylbenzoësäuremethylester kann beispielsweise durch Umsetzung mit N-Brom-succinimid und anschliessende Isomerentrennung 4-(Brommethyl)-2-methylbenzoësäure-methylester erhalten werden, welcher in analoger Weise zu Org. Synth. Coll. V. 825 zu 4-Formyl-2-methylbenzoësäure-methylester umgesetzt werden kann; der nach Umsetzung mit Alkyl-triphenylphosphonium-bromid und Base und anschliessender katalytischer Hydrierung der Doppelbindung erhaltene 4-Alkyl-2-methylbenzoësäure-methylester kann dann mit Natronlauge zur Säure verseift oder mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert werden, welcher schliesslich mit Bromwasserstoff zu 4-Alkyl-1-(brommethyl)-2-methylbenzol oder mit Braunstein zum 4-Alkyl-2-methylbenzaldehyd weiter umgesetzt werden kann. 1-Alkyl-3-fluorbenzol kann beispielsweise durch Umsetzung mit Butyllithium und Kohlendioxid und anschliessende Hydrolyse in 4-Alkyl-2-fluorbenzoësäure übergeführt werden und 1-Alkyl-3-chlorbenzol bzw. 1-Alkyl-3-brombenzol kann durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid und anschliessende Oxidation mit Natriumhypobromit in 4-Alkyl-2-(chlor oder brom)benzoësäure übergeführt werden; die erhaltenen Säuren können dann mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol und dieser mit Bromwasserstoff zum Bromid oder mit Braunstein zum Aldehyd weiter umgesetzt werden. Ferner kann beispielsweise 4-Methyl-2-Z¹-benzoësäure der Reihe nach mit Thionylchlorid, Ammoniak und Benzolsulfonylchlorid umgesetzt und das erhaltene 4-Methyl-2-Z¹-benzonitril mit N-Bromsuccinimid zu 4-(Brommethyl)-2-Z¹-benzonitril weiter umgesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel I können in Form von Gemischen mit anderen flüssigkristallinen oder nicht flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden, wie z. B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffsschen Basen, Azo- oder Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenylester und -cyclohexylbester, Zimtsäurederivate, Bi- und Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylphenyle, Phenyl- und Diphenylpyrimidine, Cyclohexylphenylpyrimidine, Phenylidioxane, 2-Cyclohexyl-1-phenyläthane und der gleichen. Derartige Substanzen sind dem Fachmann bekannt und viele davon sind zudem im Handel erhältlich.

Vorzugsweise werden die erfundungsgemässen Verbindungen jedoch als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika verwendet, welche nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren angesteuert werden. Diese flüssigkristallinen Gemische sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 3 Komponenten A, B und C bestehen, welche jeweils eine oder

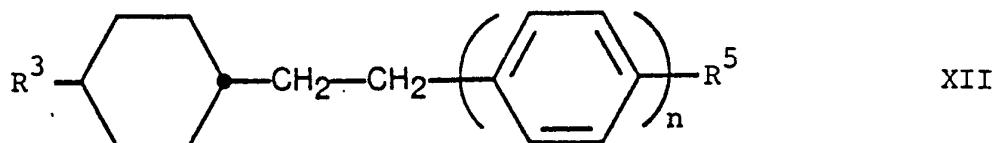
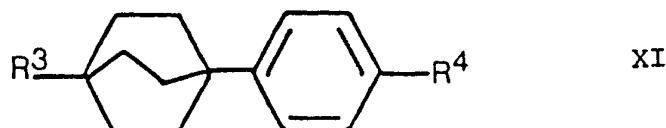
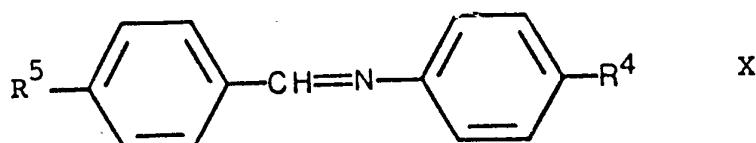
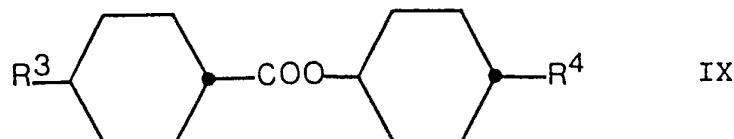
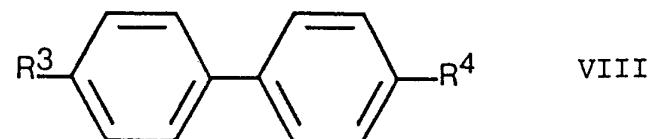
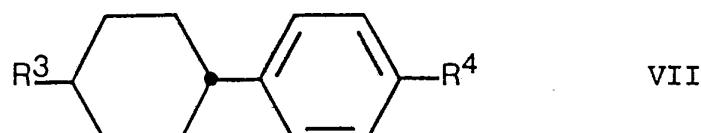
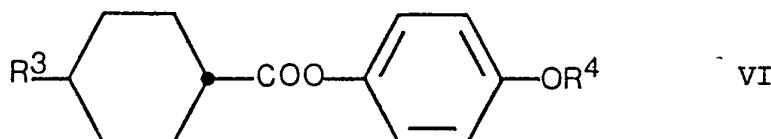
mehrere Verbindungen enthalten, und dass Komponente A eine Viskosität von höchstens etwa 40 cp, einen Klärpunkt von mindestens etwa 40 °C und eine dielektrische Anisotropie zwischen etwa -2 und etwa +1 aufweist, Komponente B eine dielektrische Anisotropie unterhalb etwa -2 besitzt, Komponente C eine dielektrische Anisotropie oberhalb etwa +10, einen Klärpunkt von mindestens etwa 100 °C und eine Cross-over-Frequenz im Gesamtgemisch von höchstens etwa 15 kHz bei 20 °C aufweist, und dass Komponente C mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

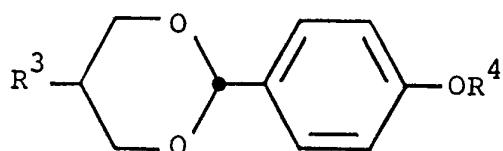
Derartige Mischungen bestehen bevorzugt aus mindestens etwa 30 Gew.-% Komponente A, etwa 3–50 Gew.-% Komponente B und etwa 5–40 Gew.-% Komponente C und besonders bevorzugt aus etwa 30–87 Gew.-% Komponente A, etwa 3–40 Gew.-% Komponente B und etwa 10–30 Gew.-% Komponente C. Der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch beträgt zweckmäßig mindestens etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise mindestens etwa 5 Gew.-%.

Verbindungen und Mischungen mit den oben, für die Komponenten A, B und C geforderten Eigenschaften sind

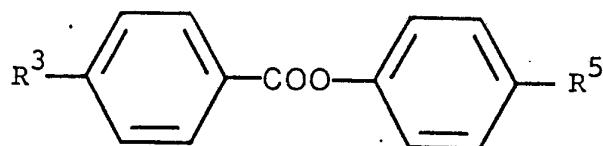
dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Die Gesamtmi-
schung muss nematische oder cholesterische Eigenschaften
aufweisen. Komponente A kann nematisch oder choleste-
risch und Komponente C nematisch, cholesterisch oder – so-
lang die Gesamtmasse nicht smektisch wird – auch
smektisch sein. Die Komponenten A und C müssen minde-
stens monotrop flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen.
Bevorzugt sind jedoch diejenigen Mischungen, worin minde-
stens Komponente C enantiotrop flüssigkristallin ist, und
besonders bevorzugt sind diejenigen Mischungen, worin
Komponente A und C enantiotrop flüssigkristallin sind.
Einzelne Verbindungen in den erfindungsgemäßen Mi-
schungen und Komponente B können jedoch flüssigkristal-
lin oder nicht flüssigkristallin sein, wobei aber im letzteren
Falle darauf geachtet werden sollte, dass der Mesophasenbe-
reich der Gesamtmasse nicht zu stark eingeschränkt
wird.

Verbindungen und Mischungen, die sich als Komponen-
te A eignen, sind in grosser Zahl bekannt und vielfach auch
im Handel erhältlich. Besonders geeignet sind die folgenden
Verbindungen bzw. deren Mischungen:

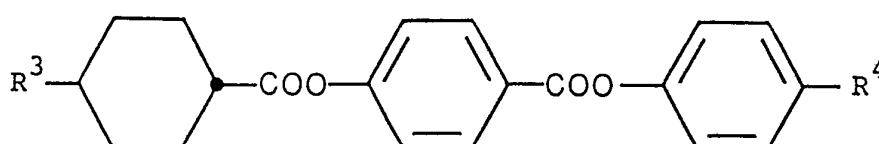




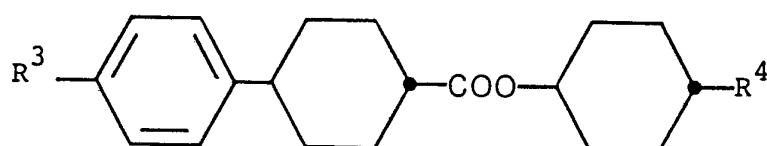
XIII



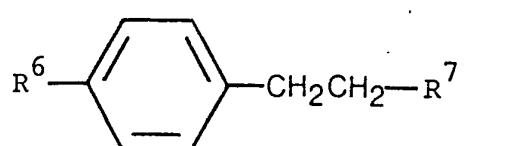
XIV



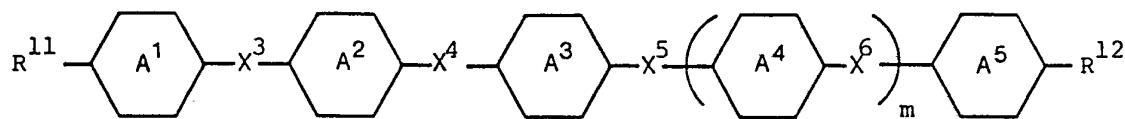
XV



XVI



XVII

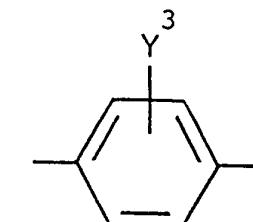


XVIII

worin R³ und R⁴ geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, R⁵ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnet und n 1 oder 2 ist; R⁶ trans-4-Alkylcyclohexyl, 4'-Alkyl-4-biphenyl, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl, 2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-äthyl oder p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-äthyl]phenyl und R⁷ trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, oder R⁶ trans-4-Alkylcyclohexyl und R⁷ p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl, p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)]äthyl]-phenyl oder 4'-(trans-4-Alkylcyclohexyl)äthylphenyl darstellen, oder R⁶ p-Alkylphenyl und R⁷ p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)äthyl]phenyl darstellen, und die Alkylreste in den Substituenten R⁶ und R⁷ geradkettige Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnen; m für die Zahl 0 oder 1 steht; eine der Gruppen X³ oder X⁴ eine Estergruppe -COO- oder -OOC- und die übrigen der Gruppen X³, X⁴, X⁵ und X⁶ eine einfache Kovalenzbindung bedeuten, oder eine dieser Gruppen auch die Äthylengruppe -CH₂CH₂- bedeutet; die Ringe A¹ und A⁵ eine Gruppe der Formel

50

55

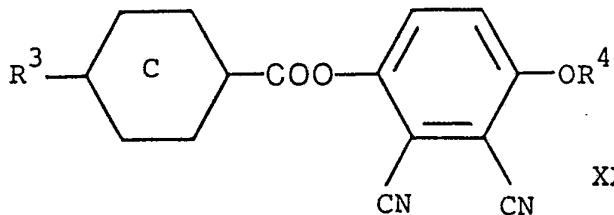


XIX

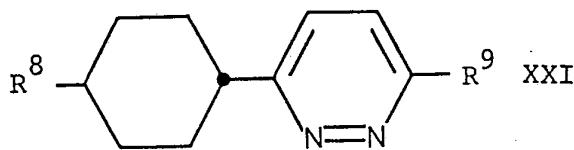
oder trans-1,4-Cyclohexen bezeichnen; die Ringe A², A³ und A⁴ eine Gruppe der Formel XIX oder, sofern sie nicht mit mindestens einem der beiden andern dieser Ringe durch eine einfache Kovalenzbindung verknüpft sind, auch trans-2,4-Cyclohexen darstellen; Y³ Wasserstoff oder an einem der Ringe der Formel XIX, welcher nicht mit einem weiteren Ring über eine einfache Kovalenzbindung verknüpft ist, auch Fluor, Chlor oder Methyl bedeutet; und R¹¹ und R¹² geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder an einem Ring der Formel XIX auch geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnen.

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formeln VII, IX und XV – XVIII und insbesondere die Verbindungen der Formel VI verwendet.

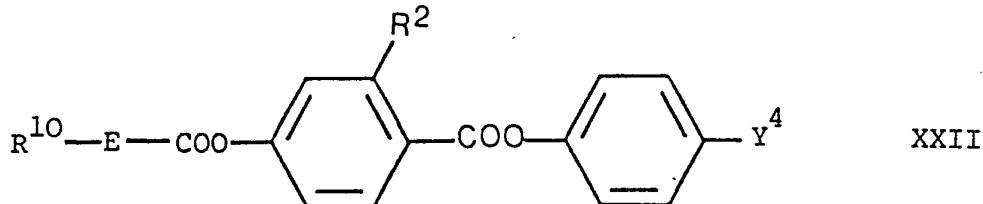
Verbindungen, welche sich für oder als Komponente B eignen, sind beispielsweise Pyridazinderivate, wie z. B. die in Z. Chemie 17, 333 (1977), J. prakt. Chemie, 151, 221 (1938), Z. Chemie 6, 467 (1966) und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 25, 299 (1974) erwähnten Phenyl- und Diphenylpyridazine, und insbesondere die in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 933 563 und 2 937 700 beschriebenen Verbindungen, welche zwei laterale Cyanogruppen an einem Benzolring aufweisen. Besonders bevorzugte Verbindungen sind die Dicyanophenyl-ester der allgemeinen Formel



worin R³ und R⁴ geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und Ring C p-Phenylen oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring bezeichnet, und die Cyclohexylpyridazine der allgemeinen Formel



worin R⁸ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁹ eine Alkyl-, Alkoxy-,



worin R² Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder die Cyanogruppe bezeichnet, Y⁴ 2,2-Dicyanovinyl, 2,2-Dicyano-1-methylvinyl oder Cyano darstellt, R¹⁰ und E zusammen p-R¹⁰-Phenyl, trans-4-R¹⁰-Cyclohexyl, 4'-R¹⁰-4-Biphenyl, p-(trans-4-R¹⁰-Cyclohexyl)-phenyl, p-(5-R¹⁰-2-Pyrimidinyl)phenyl, p-[2-(p'-R¹⁰-Phenyl)-äthyl]phenyl, p-[2-(trans-4-R¹⁰-Cyclohexyl)-äthyl]phenyl, trans-4-[2-(p-R¹⁰-Phenyl)-äthyl]-cyclohexyl oder trans-4-[2-(trans-4-R¹⁰-Cyclohexyl)-äthyl]-cyclohexyl bedeutet, und R¹⁰ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder an einem Benzolring auch eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bezeichnet.

Diese Verbindungen weisen ebenfalls grosse nematische Mesphasenbereiche, niedrige Cross-over-Frequenzen und grosse absolute dielektrische Anisotropien auf.

Erfnungsgemäße Mischungen mit Cross-over-Frequenzen von höchstens etwa 10 kHz bei 20 °C sind bevorzugt und diejenigen mit Cross-over-Frequenzen von höchstens etwa 5 kHz sind besonders bevorzugt.

Die erfungsgemäße Mischungen können ebenfalls optisch aktive Verbindungen, beispielsweise optisch aktive

p-Alkylphenyl-, p-Alkoxyphenyl- oder trans-4-Alkyl-cyclohexylgruppe darstellt und die Alkyl- und Alkoxyreste in R⁹ geradkettige Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind.

Unter der oben erwähnten «dielektrischen Anisotropie»⁵ der Komponente B ist im Falle nicht flüssigkristalliner Komponenten der extrapolierte Wert (aus flüssigkristallinen Mischungen, welche diese Komponente enthalten) der dielektrischen Anisotropie bei einer Temperatur, die 10 °C unter dem extrapolierten (virtuellen) Klärpunkt liegt, zu verstehen. Beispielsweise besitzen die erwähnten Pyridazine dielektrische Anisotropien um etwa –9.

Für oder als Komponente C eignen sich beispielsweise Verbindungen mit 3 oder 4 p-Phenylen- bzw. trans-1,4-Cyclohexylengruppen, einer polaren Endgruppe und gegebenenfalls einem lateralen Halogen- oder Cyanosubstituenten.¹⁵ Derartige Verbindungen sind zum Teil bekannt und beispielsweise in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 63, 129 (1981) und den Deutschen Offenlegungsschriften 2 736 772, 2 752 975 und 3 046 872 beschrieben.

Als besonders geeignete Verbindungen für Komponente C haben sich nun die Verbindungen der obigen Formel I und insbesondere die als bevorzugt genannten Verbindungen der Formel I erwiesen. Diese Verbindungen besitzen grosse nematische bzw. cholesterische Mesphasen mit hohen Klärpunkten,²⁵ eine gute Löslichkeit und Cross-over-Frequenzen, die im allgemeinen deutlich unter 10 kHz liegen. Ferner besitzen sie bei Frequenzen unterhalb der Cross-over-Frequenz eine grosse positive dielektrische Anisotropie und bei Frequenzen oberhalb der Cross-over-Frequenz eine grosse negative dielektrische Anisotropie. Diese Eigenschaften ermöglichen insbesondere höhere Multiplexraten und einen niedrigeren Energieverbrauch beim Betrieb von Anzeigevorrichtungen nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren.

Neben den Verbindungen der Formel I eignen sich für Komponente C insbesondere auch Verbindungen der allgemeinen Formel

Biphenyle, und/oder dichroitische Farbstoffe, beispielsweise Azo-, Azoxy- oder Anthrachinonfarbstoffe, enthalten (je 50 nach Eigenschaften als Bestandteile der Komponenten A, B und C). Der Anteil solcher Verbindungen wird durch die Löslichkeit, die gewünschte Ganghöhe (pitch), Farbe, Extinktion und dergleichen bestimmt. Vorzugsweise beträgt der Anteil optisch aktiver Verbindungen höchstens etwa 4 Gew.-% und der Anteil dichroitischer Farbstoffe höchstens etwa 10 Gewichtsprozenten im Gesamtgemisch.

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

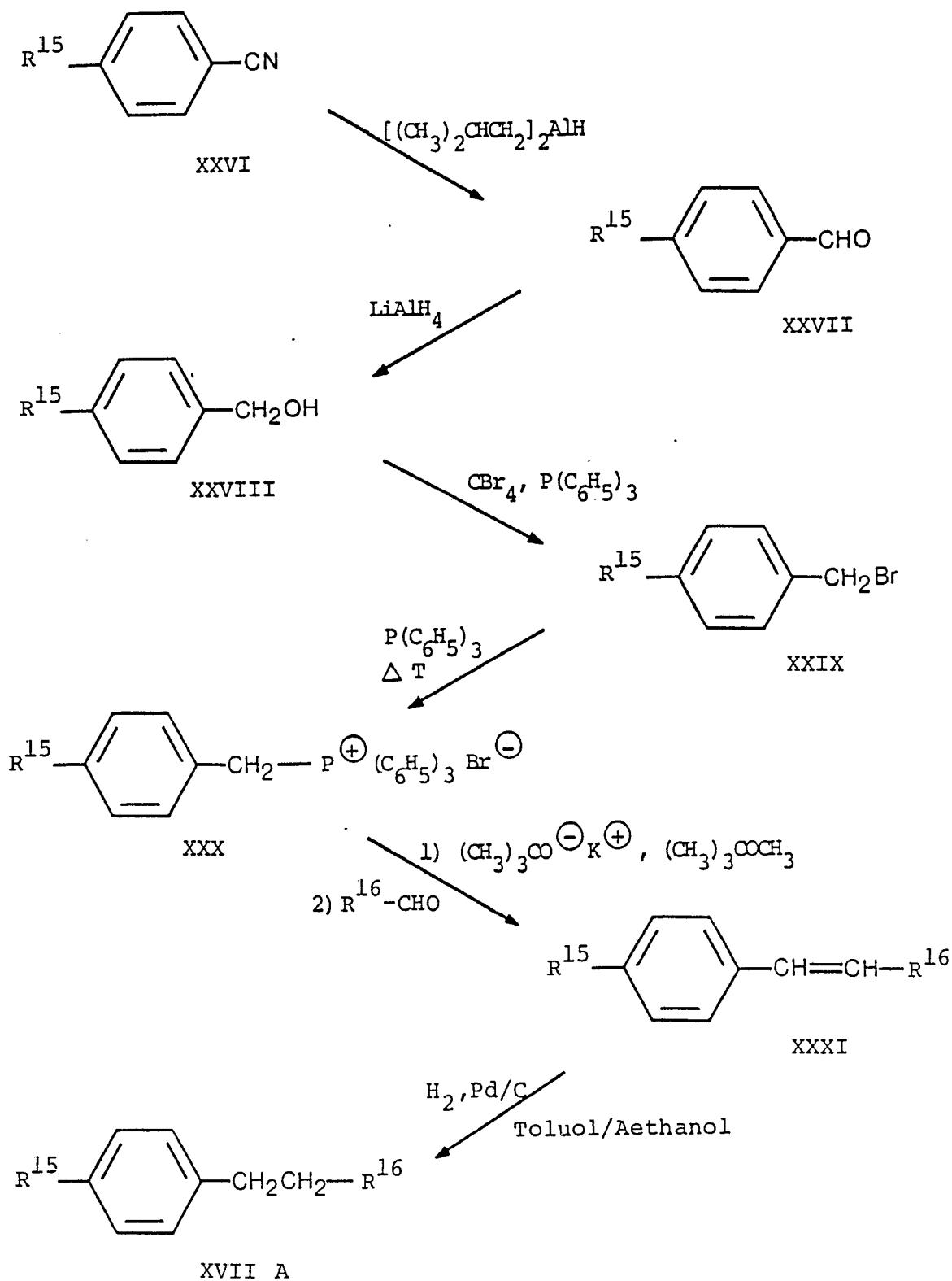
Die Herstellung einer elektro-optischen Vorrichtung enthaltend eine erfungsgemäße Mischung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, z. B. durch Evakuieren einer geeigneten Zelle und Einbringen der Mischung in die evakuierte Zelle.

Die Verbindungen der Formel XVII sind neu. Sie können anhand der folgenden Reaktionsschemata 1 und 2 her-

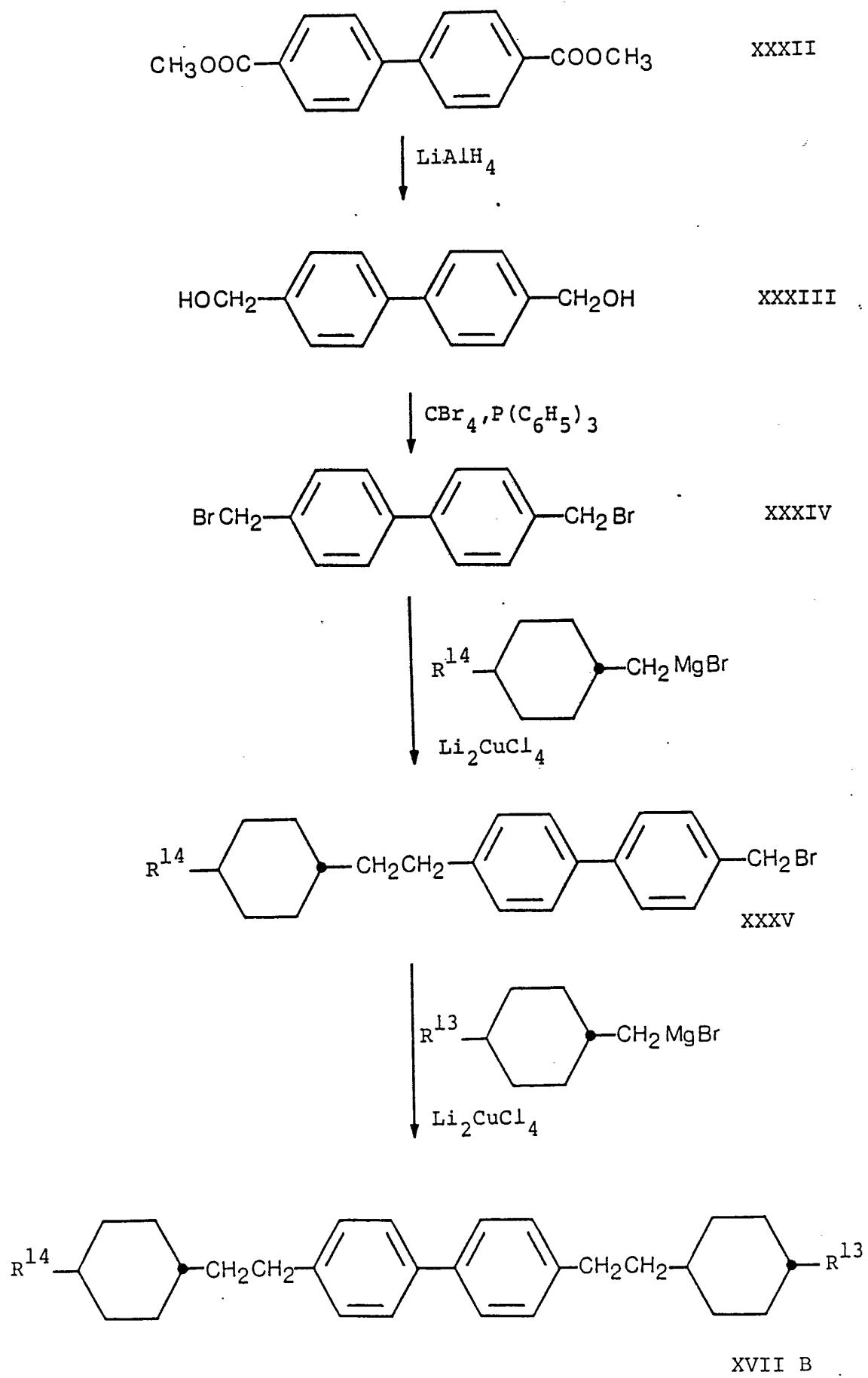
gestellt werden, worin R¹⁵ trans-4-Alkylcyclohexyl, 4'-Alkyl-4-biphenylyl, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl oder 2-trans-4-Alkylcyclohexyläthyl und R¹⁶ trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, oder R¹⁵ trans-4-Alkylcyclohexyl und R¹⁶ p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl, p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyläthyl)phenyl oder 4'-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-4-

biphenylyl darstellen, oder R¹⁵ p-Alkyl-phenyl und R¹⁶ p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyläthyl)phenyl darstellen, und R¹³ und R¹⁴ sowie die Alkylgruppen in den Substituenten R¹⁵ und R¹⁶ geradkettige Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnen.

Schema 1



Schema 2



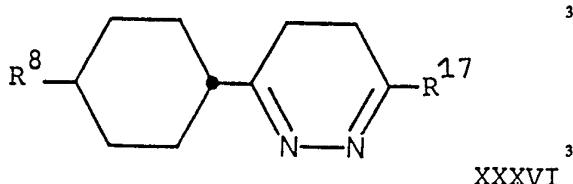
Die Verbindungen der Formel R^{16} -CHO in Schema 1 können in einfacher Weise aus bekannten Verbindungen erhalten werden, z.B. die trans-4-Alkylcyclohexancarboxaldehyde durch Rosenmund-Reduktion der entsprechenden Säurechloride und die übrigen Verbindungen durch Reduktion der entsprechenden Cyanoverbindungen.

Durch Umsetzung der Verbindung der Formel XXXIV mit Grignard-Reagenzien gemäß Schema 2 können Verbindungen der Formel XXXV oder direkt Verbindungen der Formel XXIIIB, worin R^{13} und R^{14} gleiche Bedeutung haben, erhalten werden. Bei Verwendung von mindestens etwa 2 Mol Grignard-Reagens pro Mol der Verbindung der Formel XXXIV wird im allgemeinen vorwiegend direkt eine Verbindung der Formel XXIIIB gebildet.

Die Ester der Formel XVIII sind ebenfalls neu. Sie können nach an sich bekannten Veresterungsmethoden (z.B. in analoger Weise zur Herstellung der Verbindungen der Formel I) erhalten werden. Die hierbei benötigten Ausgangsmaterialien sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

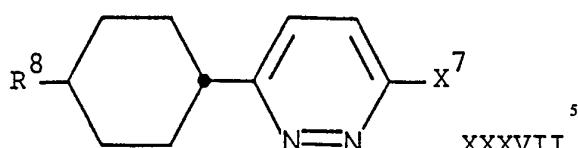
Die Verbindungen der Formel XXI sind ebenfalls neu. Sie können in an sich bekannter Weise dadurch hergestellt werden, dass man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI, worin R^9 eine Alkyl-, p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexylgruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^{17} eine Alkyl-, p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexylgruppe darstellt, die Alkyl- und Alkoxyreste in R^{17} geradkettige Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, und R^8 die obige Bedeutung hat, oder ein tautomeres Dihydropyridazin oxidiert (z.B. mit 2,3-Dichlor-6,6-dicyano-p-benzochinon in Dioxan, mit Natriumnitrit in Eisessig und Äthanol, mit Isopentynnitrit in Eisessig oder vorzugsweise durch katalytische Dehydrierung mit Palladium, Platin und dergleichen), oder

- b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI, worin R^9 eine Alkoxygruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



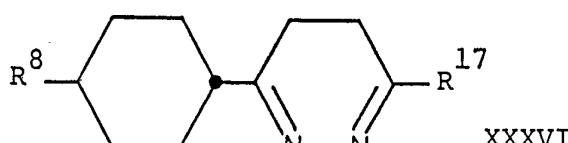
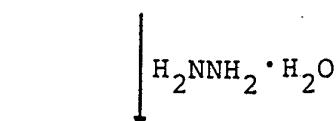
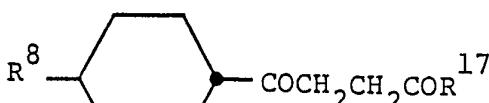
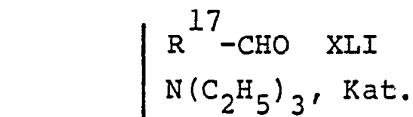
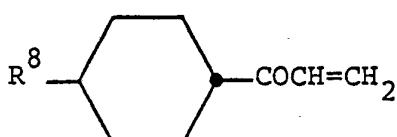
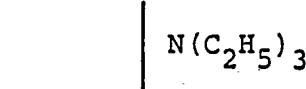
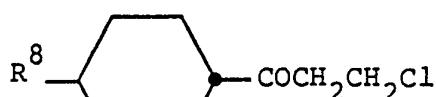
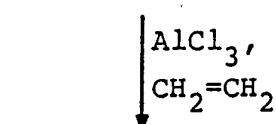
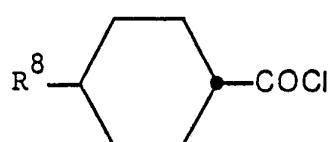
worin X^7 Chlor oder Brom bezeichnet und R^8 die obige Bedeutung hat, mit einem Alkalimetallalkoholat (z.B. Natriummethylat) umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel XXXVI 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 Bedingun-

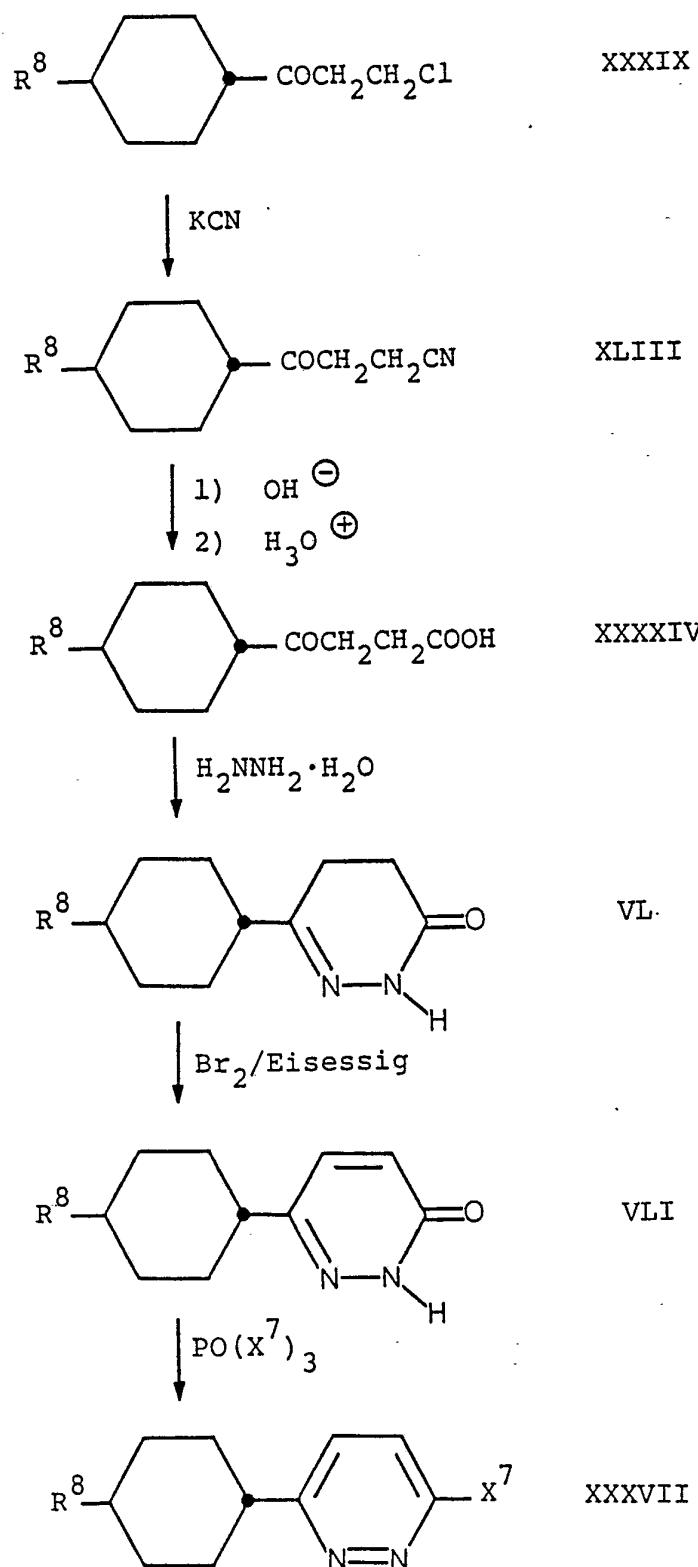
gen zu Verbindungen der Formel XXI oxidiert werden können, kann gemäß Verfahrensvariante a) sowohl eine Verbindung der Formel XXXVI, als auch ein tautomeres Dihydropyridazin oder ein Gemisch solcher Verbindungen umgesetzt werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln XXXVI und XXXVII sind neu. Sie können anhand der folgenden Reaktionsschemata 3-6 hergestellt werden, worin R^8 , R^{17} und X^7 die obigen Bedeutungen haben und R^{18} eine geradkettige 10 Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt.

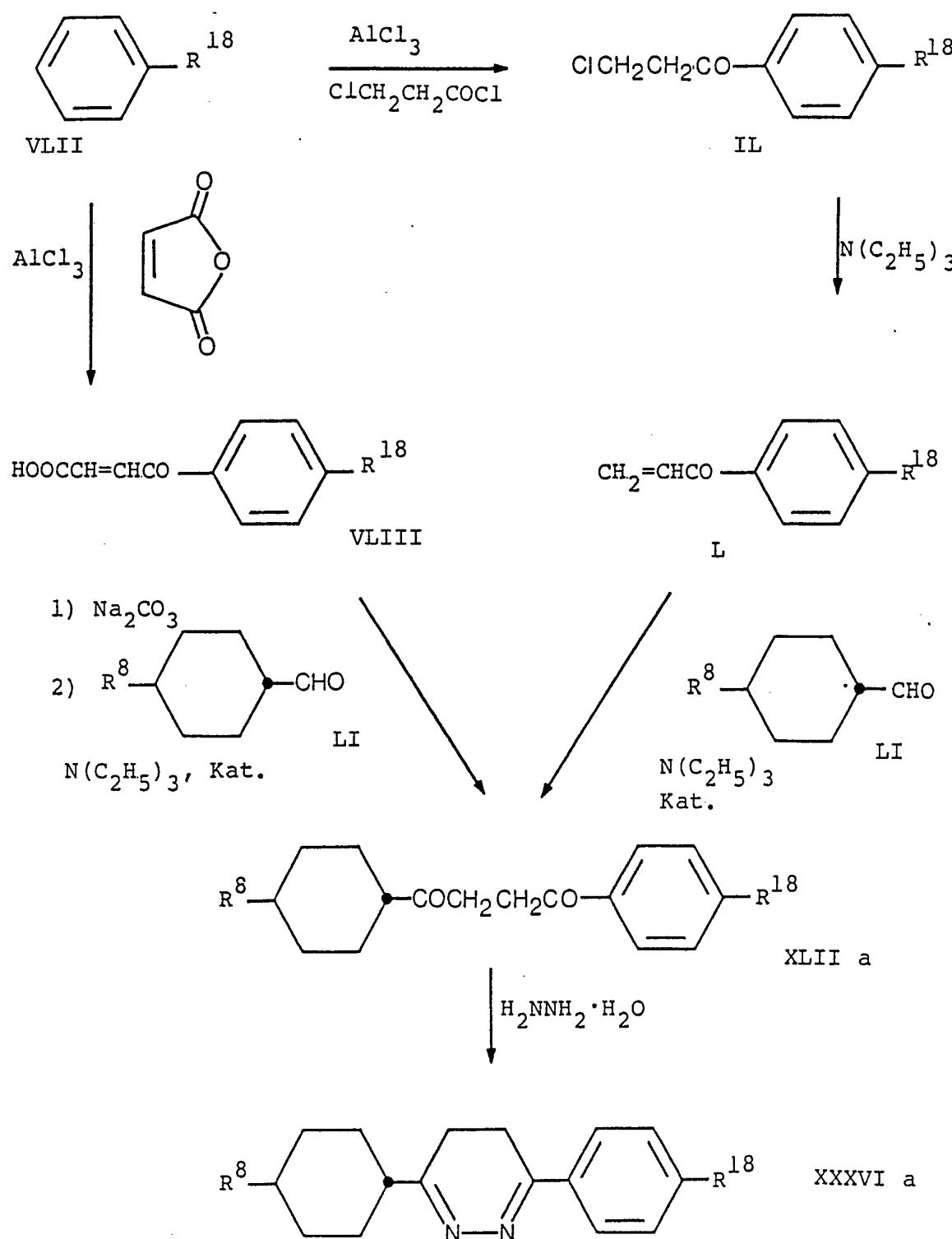
Schema 3



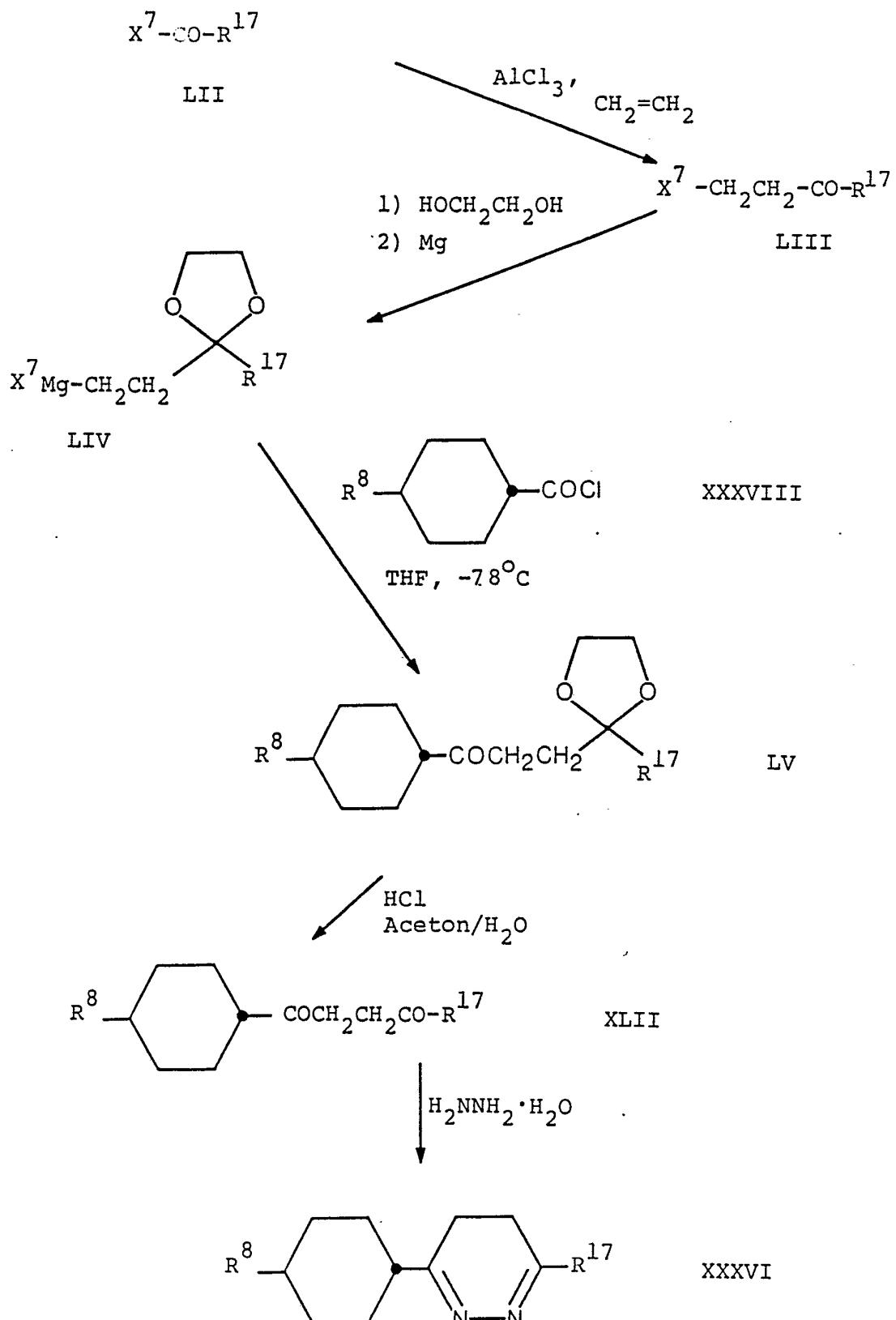
Schema 4



Schema 5



Schema 6



Die Ausgangssubstanzen der Formeln XXXVIII, XLI, VLII, LI und LII sind bekannte oder Analoga bekannter Verbindungen und können in bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise können die Aldehyde der Formel LI durch Rosenmund-Reduktion der Säurechloride der Formel XXXVIII hergestellt werden.

Die Addition eines Aldehyds an eine Verbindung der Formel XL, VLIII oder LI kann nach der Methode von Stetter (Chem. Ber. 114 (1981) 581) in Gegenwart eines 1,3-Thiazoliumsalz-Katalysators durchgeführt werden. Bevorzugter Katalysator für die Addition eines Aldehydes der Formel LI bzw. eines Aldehyds der Formel XLI, worin R^{17} Alkyl oder

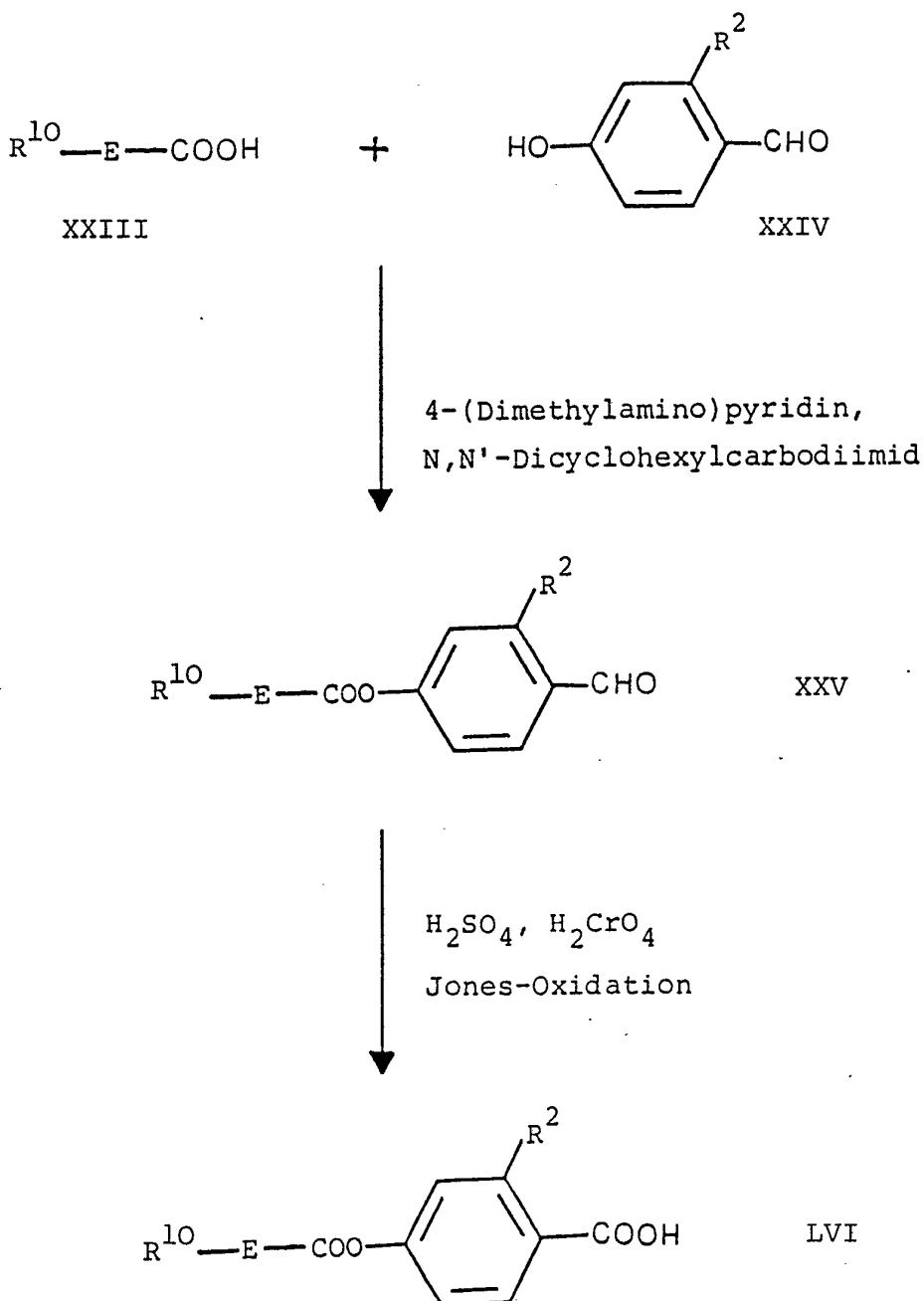
trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, ist 3-Benzyl-5-(2-hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid und für die Addition eines Aldehyds der Formel XLI, worin R¹⁷ p-Alkylphenyl oder p-Alkoxyphenyl bedeutet, 3,4-Dimethyl-5-(2-hydroxyäthyl)-1,3-thiazoliumjodid.

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

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

Die Verbindungen der Formel XXII sind zum Teil ebenfalls neue Verbindungen. Sie können in analoger Weise zu den Verbindungen der Formel I durch Veresterung hergestellt werden. Die hierbei benötigten Säuren können anhand des Reaktionsschemas 7 erhalten werden, worin R², R¹⁰ und E die in obiger Formel XXII gegebenen Bedeutungen haben:

Schema 7



Die Verbindungen der Formeln XXIII und XXIV sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

In den folgenden Mischungs- und Synthesebeispielen bedeutet C eine kristalline, N eine nematische, Ch eine cholesterische und I die isotrope Phase. f_c bezeichnet die Cross-

over-Frequenz, $\Delta\epsilon_l$ die niederfrequente («statische») dielektrische Anisotropie (gemessen bei Frequenzen, die deutlich unterhalb der Cross-over-Frequenz liegen), $\Delta\epsilon_h$ die hochfrequente dielektrische Anisotropie (gemessen bei Frequenzen, die deutlich oberhalb der Cross-over-Frequenz liegen) und die Viskosität (bulk viscosity).

Die folgenden Mischungsbeispiele sind Beispiele bevorzugter erfundungsgemässer Mischungen, welche sich für die Ansteuerung nach dem Zwei-Frequenz-Verfahren eignen. Die Zuordnung der einzelnen Bestandteile der Gesamt-mischungen zu den Komponenten A, B und C ergibt sich aus den obigen Angaben.

Mischungsbeispiel 1

11,4 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
 16,0 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
 10,3 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
 12,4 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
 7,0 Gew.-% 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(p-äthoxy-phenyl)äthan,
 2,8 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-äthylcyclohexyl)pyridazin,
 6,9 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 4,4 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 8,8 Gew.-% 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 10,0 Gew.-% 4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester,
 10,0 Gew.-% 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
 Smp. (C-N) <0 °C, Klp. (N-I) 73 °C; f_c (22 °C) = 3,4 kHz, $\Delta\epsilon_l$ (22 °C) = 8,24, $\Delta\epsilon_h$ (22 °C) = -4,48; η (22 °C) = 73 cP.

Mischungsbeispiel 2

10,0 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
 14,0 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
 9,0 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
 10,9 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
 6,1 Gew.-% 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(p-äthoxyphe-nyl)-äthan,
 4,0 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-äthylcyclohexyl)pyridazin,
 9,6 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 6,1 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 12,3 Gew.-% 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 6,0 Gew.-% 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester,
 6,0 Gew.-% 4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-nitrophenoxy)carbonyl]phenylester,
 6,0 Gew.-% 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-nitrophenoxy)carbonyl]phenylester;
 Smp. (C-N) <0 °C, Klp. (N-I) 63 °C.

Mischungsbeispiel 3

10,2 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,

14,3 Gew.-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-pentyloxy-phenylester,
 9,2 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
 5 11,1 Gew.-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-propyloxy-phenylester,
 6,2 Gew.-% 2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(äthoxyphenyl)äthan,
 9,1 Gew.-% 4-Pentyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
 10 2,6 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-äthylcyclohexyl)pyridazin,
 6,3 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 4,0 Gew.-% 3-Propyl-6-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyridazin,
 8,0 Gew.-% 3-Pentyl-6-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyridazin,
 4,5 Gew.-% 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(p-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester,
 20 4,5 Gew.-% p-[2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)äthyl]benzoësäure-3-chlor-4-[(p-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester,
 3,6 Gew.-% p-[2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)äthyl]benzoësäure-3-chlor-4-[(p-(2,2-dicyano-1-methylvinyl)-phenoxy)carbonyl]phenylester,
 25 6,4 Gew.-% 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;

Smp. (C-N) <0 °C, Klp. (N-I) 70 °C; f_c (22 °C) =

30 3 kHz, $\Delta\epsilon_l$ (22 °C) = 4,39, $\Delta\epsilon_h$ (22 °C) = -4,0.

Die Herstellung der erfundungsgemässen Verbindungen wird anhand der folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

Beispiel 1

35 11,4 g 2-Chlor-4-/[p-(p-hexylphenyl)benzoyl]oxy/-benzoësäure wurden mit 5,35 g Thionylchlorid in 100 ml Benzol 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand noch zweimal in je 50 ml Toluol aufgenommen und eingeeget.

Das erhaltene rohe 2-Chlor-4-/[p-(p-hexylphenyl)-benzoyl]oxy/benzoësäurechlorid wurde in 125 ml Benzol gelöst und dann zu einer Lösung von 4,0 g 3-Chlor-4-cyanophenol in 100 ml Pyridin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei einer Badtemperatur von 65 °C gerührt, dann auf eiskalte, verdünnte Salzsäure gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wurde mehrmals mit 3N Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der erhaltene, rohe 4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester wurde mit Toluol/Dichlormethan 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Die nach Dünnschichtchromatographie praktisch reinen Fraktionen (8,2 g) wurden einmal aus Äthylacetat und einmal aus Äthylacetat und wenig Hexan umkristallisiert; Smp. (C-N) 95 °C, Klp. (N-I) 235 °C.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 2-Chlor-4-/[p-(p-hexylphenyl)benzoyl]oxy/benzoësäure wurde wie folgt hergestellt:

a) Zu einem Gemisch von 42,5 g 4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure, 23,5 g 2-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd und 1,5 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 1500 ml Dichlormethan wurden innert 10 Minuten 37,2 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid portionenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann der ausgefallene N,N'-Dicyclohexylharnstoff abgenutscht. Das Filtrat wurde zweimal mit je 200 ml 2N Natronlauge und viermal

mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt.

b) Der erhaltene, rohe 2-Chlor-4-[p-(p-hexylphenyl)-benzoyloxy/benzaldehyd (67,1 g) wurde in 2500 ml Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurden innert 45 Minuten 80 ml Jones-Reagenz zugetropft, wobei sich das Gemisch leicht erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Stunden gerührt, dann das ausgefallene anorganische Material abgefiltert und das Aceton am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser aufgeschlämmt und die Suspension genutscht. Die erhaltene, rohe 2-Chlor-4-[p-(p-hexylphenyl)benzoyloxy/benzoësäure wurde auf der Nutsche mit Wasser neutral gewaschen, dann zur Reinigung mit Methanol ausgekocht, nach dem Erkalten abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 58,5 g; Smp. 163,8–165,5 °C.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

- 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 95 °C, Klp. (N–I) 229
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-p-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 112 °C, Klp. (N–I) 289 °C.
4'-(Pentyloxy)-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 115,5 °C, Klp. (N–I) 272 °C.
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3,4-dicyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 146 °C, Klp. (N–I) 211,5 °C.
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-p-[(3,4-dicyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 162 °C, Klp. (N–I) 266,5 °C.
4'-Pentyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(4-nitro-phenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 124 °C, Klp. (N–I) > 290 °C.
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(4-nitro-phenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 96,5 °C, Klp. (N–I) > 280 °C.
4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-nitrophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 94 °C, Klp. (N–I) 203 °C.
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-nitrophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 102,5 °C, Klp. (N–I) 199,5 °C.
4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-methyl-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 110 °C, Klp. (N–I) 237 °C.
4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-methyl-4-cyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 101,5 °C, Klp. (N–I) 232 °C.
4'-Hexyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3,4-dicyanophenoxy)carbonyl]phenylester;
Smp. (C–N) 145 °C, Klp. (N–I) 219 °C.

Beispiel 2

Eine Suspension von 2,6 g 4''-Pentyl-4-terphenyl-4'-carbonsäure in 25 ml Thionylchlorid wurde 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde das Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand zweimal in je 50 ml Toluol aufgenommen und eingeengt.

Das erhaltene rohe 4''-Pentyl-4-terphenyl-4'-carbonylchlorid wurde in 50 ml Benzol gelöst und dann zu einer Lösung von 1,15 g 3-Chlor-4-cyanophenol in 30 ml Pyridin gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rühren mit einem Ölbad von 70 °C erwärmt, dann auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde mehrmals mit 3N Salzsäure gewaschen, dann mit 2N Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, ge-

trocknet und eingedampft. Der erhaltene, rohe 4''-Pentyl-4-terphenyl-4'-carbonsäure-3-chlor-4-cyanophenylester wurde mit Toluol/Dichlormethan 4:1 an Kieselgel chromatographiert. Die nach Dünnschichtchromatographie praktisch reinen Fraktionen wurden zweimal aus Äthylacetat umkristallisiert: Ausbeute 2,3 g; Smp. (C–N) 161 °C, Klp. (N–I) 299 °C.

Beispiel 3

16 In analoger Weise zu Beispiel 1 wurde aus 2-Chlor-4-[p-(p-heptylphenyl)benzoyloxy/benzoësäure und 3-Chlor-4-(2,2-dicyanovinylphenol 4'-Heptyl-4-biphenylcarbonsäure-3-chlor-4-[(3-chlor-4-(2,2-dicyanovinyl)phenoxy)-carbonyl]phenylester hergestellt; Smp. (C–N) 120,5 °C, Klp. (N–I) 240,5 °C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 3-Chlor-4-(2,2-dicyanovinyl)phenol wurde wie folgt hergestellt:

Ein Gemisch von 3,2 g 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 1,6 g Malonitril, 0,31 g Ammoniumacetat, 0,23 ml Eisessig 20 und 100 ml Toluol wurde über Nacht am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde erkalten gelassen, wobei das Produkt zum Teil ausfiel. Das ausgefallene Produkt wurde durch Verdünnen mit Diäthyläther wieder in Lösung gebracht. Dann wurde das Reaktionsgemisch 25 mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde in heissem Toluol gelöst und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierten 3,2 g 3-Chlor-4-(2,2-dicyanovinyl)phenol mit Smp. 161–162 °C.

30

Beispiel 4

In analoger Weise zu Beispiel 1 können diejenigen Verbindungen der Formel I hergestellt werden, worin Ring A trans-1,4-Cyclohexen, X¹ die Äthylengruppe –CH₂CH₂– und Ring B p-Phenylen bedeuten.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Carbonsäuren können wie nachstehend für die p-[2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)äthyl]benzoësäure veranschaulicht hergestellt werden:

Eine Lösung von 21,3 g p-[2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)äthyl]benzonitril und 14,0 g Kaliumhydroxid (85%) in 40 500 ml Äthylenglykol wurde 8 Stunden zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 210 °C). Nach dem Erkalten wurde auf Wasser gegossen und mit 3N Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene p-[2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)äthyl]benzoësäure 45 wurde abgenutscht, auf der Nutsche mit Wasser gewaschen und dann in Diäthyläther aufgenommen. Die Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt 22,9 g gemäss Dünnschichtchromatographie reines Produkt; Smp. 184–187 °C, Klp. 220–223 °C.

50

Beispiel 5

In analoger Weise zu Beispiel 1 können diejenigen Verbindungen der Formel I hergestellt werden, worin Ring A p-Phenylen, X¹ die Äthylengruppe –CH₂CH₂–, Ring B 55 trans-1,4-Cyclohexen und X² die Estergruppe –COO– bedeuten.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten trans-4-[2-(p-R¹-Phenyl)äthyl]cyclohexancarbonsäuren können wie nachstehend anhand der Pentylderivat veranschaulicht hergestellt werden.

a) In einem Sulfierkolben wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 2,51 g (p-Pentylphenyl)methyl-triphenylphosphoniumbromid und 615 mg 4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd (cis/trans-Gemisch ca. 1:1) in 30 ml t-Butylmethyläther bei 0 °C vorgelegt, innert 2 Minuten mit 637 mg festem Kalium-t-butylat versetzt und anschliessend noch 1,5 Stunden bei 0 °C gerührt. Dann wurde das rotbraune, heterogene Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und

dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 50 ml Wasser und einmal mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in 150 ml Hexan aufgeschlämmt, durch Filtration von ausgefallenem Triphenylphosphinoxid befreit (Nachwaschen mit Hexan) und das Filtrat eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des resultierenden Öles (1,36 g) an Kieselgel mit 3% Essigester/Petroläther als Laufmittel ergab 1,02 g (81%) 4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonitril als farbloses Öl; Rf-Werte dieses Isomeren-gemisches (10% Essigester/Petroläther): 0,27 und 0,36.

b) 956 mg des erhaltenen 4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonitrils wurden in einem Sulfierkolben in 50 ml Toluol gelöst, mit 150 mg Palladium/Kohle (10%) versetzt und bei Normaldruck und Raumtemperatur bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert (ca. 30 Minuten). Filtration des Reaktionsgemisches (Nachwaschen mit Toluol), Einengen des Filtrates und Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des Rückstandes (890 mg) an Kieselgel mit 5% Essigester/Petroläther ergab 788 mg (82%) 4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonitril als zähflüssiges, farbloses Öl. Obwohl im Dünn-schichtchromatogramm bei Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme als Laufmittel nur ein einziger Fleck erschien, handelte es sich bei diesem Material gemäß gaschromatographischer und NMR-spektroskopischer Analyse um ein cis/trans-Isomeren-gemisch (ca. 1:3). Zweifache Kristallisation dieses Materials aus Pentan bei -20 °C lieferte schliesslich trans-4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonitril von ausreichender Reinheit (gemäß gaschromatographischer Analyse 98,8% trans- und 1,2% cis-Verbindung); Smp. 22,4 °C, Klp. (N-I) -14,1 °C.

c) In einem Rundkolben mit Rückflusskübler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 567 mg trans-4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonitril und 20 ml eines 10:1-Gemisches von 2N Kalilauge und Äthanol während 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktions-gemisch wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und zweimal mit je 30 ml Diäthyläther extrahiert. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit ca. 20 ml 2N Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es resultierten 490 mg (81%) trans-4-[2-(p-Pentylphenyl)äthyl]cyclohexancarbonsäure als farblose Kristalle, welche durch Umkristallisation aus Hexan zusätz-lich gereinigt wurden.

Beispiel 6

In analoger Weise zu Beispiel 1 können diejenigen Verbindungen der Formel I hergestellt werden, worin die Ringe A und B trans-1,4-Cyclohexylen, X¹ die Äthylengruppe -CH₂CH₂- und X² die Estergruppe -COO bedeuten.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten trans-4-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)äthyl]cyclohexancarbonsäuren können wie nachstehend anhand der Pentylierbindung veranschaulicht hergestellt werden:

a) Unter Argonbegasung wurden 3,79 g Lithiumalumi-niumhydrid in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und innert 30 Minuten mit einer Lösung von 19,83 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure in 100 ml absolutem Tetrahy-dofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt, dann vorsichtig auf 200 ml 2N Salzsäure gegeben und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung ge-waschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt.

Destillation des Rückstandes (19,2 g) ergab im Hauptlauf 17,7 g (96%) (trans-4-Pentylcyclohexyl)methanol als farblo-ses Öl (Reinheit 99,9%); Sdp. 89 °C/0,2 mmHg.

b) Unter Argonbegasung wurde eine Lösung von 3,69 g

(trans-4-Pentylcyclohexyl)methanol und 5,51 g Triphenyl-phosphin in 70 ml Methylenchlorid bei -30 °C vorgelegt und innert 15 Minuten portionenweise mit 7,30 g festem Te-trabrommethan so versetzt, dass die Innentemperatur -20 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde das 10 Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch noch 18 Stun-den unter allmählicher Erwärmung auf Raumtemperatur ge-rührt. Dann wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der erhaltene, semikristalline Rückstand mit 200 ml warmem Hexan trituriert, filtriert und das eingeengte Filtrat mit He-xan an einer Säule mit Kieselgel chromatographiert. Es re-sultierten 4,79 g (97%) trans-1-(Brommethyl)-4-pentylcyclo-hexan als farblose Flüssigkeit, welche durch Destillation wei-ter gereinigt wurde; Sdp. 82 °C/0,08 mmHg.

c) Ein Gemisch von 18,9 g 1-Methoxy-3-(trimethylsilyl-oxy)-1,2-butadien (S. Danishefsky et al., J. Amer. Chem. Soc. 96, (1974), 6,4 g Acrylonitril, 100 mg Dibenzoylperoxid und 50 ml Benzol wurde unter Argonbegasung während 23

Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die flüchtigen Anteile (Benzol und Überschuss Acryloni-tril) am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand ist 100 ml Tetrahydrofuran/1N Salzsäure 4:1 während 2 Stun-den zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das abge-kühlte Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 ml Methylen-chlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal 30 mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter

Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrock-net und eingeengt. Es resultierten 10,3 g gelbes Öl, welches zu 87,9% aus 4-Cyano-3-cyclohexen-1-on, zu 4,1% aus 4-Cyano-

3-methoxycyclohexanon (einem intermediär auftretenden Hydrolyseprodukt) bestand. Kugelrohrdestillation (130–140 °C/0,27–0,15 mmHg) des erhaltenen Öles ergab 7,64 g eines Gemisches von 4-Cyano-3-cyclohexen-1-on und 4-Cyano-2-cyclohexen-1-on als oranges, kristallisierendes

40 Öl. Dieses wurde in 70 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 764 mg 10% Palladium/Kohle bei Normaldruck hy-driert (Wasserstoffaufnahme 1425 ml). Nach Abfiltrieren des Katalysators, Waschen mit Methylenchlorid, Einengen des Filtrates und Kugelrohrdestillation (130–150 °C/ 0,11 mmHg) wurden 5,45 g (70%) 4-Cyanocyclohexanon als farbloses Öl erhalten; Rf-Wert (Toluol/Essigester 3:1) 0,25.

d) 9,6 g Triphenyl(methoxymethyl)phosphoniumchlorid wurden unter Argonbegasung in 50 ml t-Butylmethyläther aufgeschlämmt und bei -10 °C portionenweise mit 3,39 g

50 festem Kalium-t-butylat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 0 bis 5 °C gerührt und dann das tieforange, teilweise heterogene Reaktionsgemisch innert 10 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 2,30 g 4-Cyano-cyclohexanon in 20 ml t-Butylmethyläther versetzt. Die In-nentemperatur sollte dabei 5 °C nicht übersteigen. Nach be-ende-ter Zugabe wurde das nun gelb-orange Reaktionsge-misch auf 25 °C erwärmt und noch 2 Stunden gerührt. An-schliessend wurden 50 ml einer 2%igen Natriumhydrogen-carbonat-Lösung zugegeben und die abgetrennte, wässrige

60 Phase noch zweimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert.

Die organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Koch-salzlösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende, semikristalline, orange Öl wurde mit 400 ml Hexan trituriert, auf -20 °C abgekühlt 65 und durch Filtration (Nachspülen mit kaltem Hexan) vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid befreit. Niederdruck-chromatographie (0,4 bar) des eingeengten Rückstandes an Kieselgel unter Verwendung von 10% Essigester/Petroläther

als Laufmittel ergab 1,60 g (56%) 4-(Methoxymethylen)cyclohexancarbonitril als farbloses Öl (Reinheit 97%).

e) Das erhaltene 4-(Methoxymethylen)cyclohexancarbonitril wurde in 100 ml Tetrahydrofuran/0,2N Salzsäure 4:1 während 1,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde dann auf 50 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Diäethyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es resultierten 1,35 g (94%) eines farblosen Öles, welches gemäss gaschromatographischer Analyse 92% eines Gemisches des cis- und trans-4-Cyanocyclohexancarboxaldehydes (im Verhältnis von etwa 1:1) enthielt. Dieses Material wurde ohne zusätzliche Reinigung in der folgenden Reduktion eingesetzt. Rf-Werte (Toluol/Essigester 3:1): cis-4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd 0,36, trans-4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd 0,32.

f) Unter Argonbegasung wurde eine Lösung von 1,34 g 4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd (cis/trans-Gemisch) in 40 ml 0,1N methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung bei 0 °C portionenweise mit 378 mg festem Natriumborhydrid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 20 Minuten bei 0 °C gerührt, dann 50 ml Wasser zugegeben und dreimal mit je 50 ml Methylenechlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des zurückbleibenden Öles an Kieselgel mit Chloroform/Essigester 1:1 ergab 1,22 g (90%) 4-(Hydroxymethyl)cyclohexancarbonitril (ebenfalls als ca. 1:1 Gemisch der beiden Epimeren) als farbloses, zähflüssiges Öl. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung in der folgenden Tosylierung eingesetzt. Rf-Wert von 4-(Hydroxymethyl)cyclohexancarbonitril (Chloroform/Essigester 1:1) 0,29 (länglicher Fleck).

g) Eine Lösung von 1,20 g des erhaltenen 4-(Hydroxymethyl)cyclohexancarbonitrils in 5 ml Pyridin wurde bei Raumtemperatur und unter Argonbegasung portionenweise mit 2,46 g p-Tosylchlorid versetzt. Nach 3,5 Stunden Röhren bei Raumtemperatur (Bildung eines weissen Niederschages) wurde das auf 0 °C gekühlte Reaktionsgemisch mit ca. 2 ml Wasser versetzt, mit ca. 7 ml konzentrierter Salzsäure vorsichtig sauer gestellt und dreimal mit je 30 ml Diäethyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml

Wasser und 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt, wobei 2,31 g semi-kristallines Öl zurückblieben. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) an 480 g Kieselgel unter Verwendung von 30% Essigester/Petroläther als Laufmittel ergab 1,06 g (42%) trans-4-(Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril als farbloses, kristallisierendes Öl (Smp. 84–85 °C) und 1,03 g (41%) cis-4-(Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril als farbloses, zähflüssiges Öl. Rf-Werte (30% Essigester/Petroläther): trans-Produkt 0,25, cis-Produkt 0,20.

h) Unter Argonbegasung wurden 121 mg Magnesiumspäne mit 3 ml absolutem Tetrahydrofuran überschichtet, mit einem Kristall Jod versetzt und dann bei Rückflusstemperatur mit einer Lösung von 989 mg trans-1-(Brommethyl)-4-pentyl-cyclohexan (aus Absatz b) in 7 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch während 45 Minuten zum Rückfluss erhitzt.

Anschliessend wurde das auf –78 °C abgekühlte Reaktionsgemisch mit 0,7 ml einer 0,1N Lösung von Dilithium-tetrachlorocuprat (hergestellt gemäss M. Tamura et al., Synthesis 1971, 303) in Tetrahydrofuran und mit einer Lösung von 587 mg trans-4-(Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril in 9 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Das auf –15 °C erwärmte Reaktionsgemisch wurde noch 21 Stunden gerührt, dann mit ca. 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 50 ml Diäethyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes an Kieselgel mit 3% Essigester/Petroläther ergab, nebst viel Kopplungsprodukt von trans-1-(Brommethyl)-4-pentylcyclohexan, 164 mg (28%) trans-4-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)äthyl]cyclohexancarbonitril (mit 30% Essigester/Petroläther) konnten 353 mg trans-4-(Tosyloxymethyl) cyclohexancarbonitril zurückgewonnen werden). Einmalige Umkristallisation aus 5 ml Methanol lieferte 96 mg trans-4-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)äthyl]cyclohexancarbonitril als farblose Kristalle (Reinheit 99,9%); Fest-fest-Umwandlung 39,3 °C, Smp. 56,3 °C. Klp. 72,3 °C (neutrisch).

i) Das erhaltene Nitril kann in analoger Weise zu Beispiel 5c mit 2N Kalilauge und Äthanol unter Rückfluss zur trans-4-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)äthyl]cyclohexancarbonsäure verseift werden.