

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : C07C 22/08, 25/18, 49/813 C09K 19/30, G02F 1/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 91/11418</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1991 (08.08.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00102 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 1991 (21.01.91)  (30) Prioritätsdaten: P 40 02 375.3 27. Januar 1990 (27.01.90) DE P 40 02 376.1 27. Januar 1990 (27.01.90) DE P 40 29 602.4 19. September 1990 (19.09.90) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BARTMANN, Ekkehard [DE/DE]; Dieburger Weg 12a, D-6106 Erzhausen (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal (DE). FINKENZELLER, Ulrich [DE/DE]; Waldpfad 74, D-6831 Plankstadt (DE). RIEGER, Bern- hard [DE/DE]; Hauptst. 31, D-6115 Münster (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Reuteallee 44, D-6100 Darmstadt (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELL- SCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro- päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro- päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), KR, LU (europäisches Patent), NL (euro- päisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PARTIALLY FLUORINATED COMPOUNDS (54) Bezeichnung: PARTIELL FLUORIERTE VERBINDUNGEN (57) Abstract  Partially fluorinated compounds of formula (I): <math>R^1-A^1-Z^1-(A^2-Z^2)_m-A^3-(Y)_n-Q-R^2</math> where <math>R^1, R^2, A^1, A^2, A^3, Z^1, Z^2, Y, m</math> and <math>n</math> have the meanings given in claim 1 and <math>Q</math> stands for <math>(CFH)_o-CF_2-CFH_p</math> and if <math>n = 0</math>, for <math>-CF_2-CF_2-</math>, <math>-CH_2CF_2-</math> or <math>-CH_2-CHF-</math>, and <math>o</math> and <math>p</math> are each equal to 0 or 1, can be used as constituents of liquid crystalline media.  (57) Zusammenfassung  Partiell fluorierte Verbindungen der Formel I: <math>R^1-A^1-Z^1-(A^2-Z^2)_m-A^3-(Y)_n-Q-R^2</math>, wobei <math>R^1, R^2, A^1, A^2, A^3, Z^1, Z^2, Y, m</math> und <math>n</math> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und <math>Q</math> <math>(CFH)_o-CF_2-(CFH)_p</math>, im Falle <math>n = 0</math> auch <math>-CF_2-CF_2-</math>, <math>-CH_2CF_2-</math> oder <math>-CH_2-CHF-</math> bedeutet, worin <math>o</math> und <math>p</math> jeweils 0 oder 1 ist, können als Komponenten flüssigkristalline Medien verwendet werden.</p>		

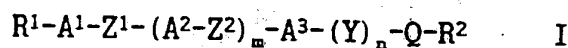
**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

## Partiell fluorierte Verbindungen

Die Erfindung betrifft partiell fluorierte Verbindungen der Formel I,



wobei

$A^1$ ,  $A^2$

und  $A^3$

jeweils unabhängig voneinander einen

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- (b) 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- (c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutylen, 1,3-Bicyclo(1,1,1)pentylen, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a) und (b) durch CN oder Halogen substituiert sein können,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN, Halogen oder CF<sub>3</sub> substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -S-, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß S- und/oder O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch H,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CC-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N-, -N=CH-, -CH<sub>2</sub>S-, -SCH<sub>2</sub>-, eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CHHa- Halogen- oder -CHCN- ersetzt sein kann, und

Y O, S, CO, CO-O oder O-CO,

Q (CHF)<sub>o</sub>-CF<sub>2</sub>-(CHF)<sub>p</sub>, im Falle n = 0 auch -CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-,  
-CH<sub>2</sub>-CFH- oder -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-,

m 0, 1 oder 2,

n 0 oder 1, und

o, p 0 oder 1

bedeuten,

- 3 -

mit der Maßgabe, daß falls  $R^2 H$  bedeutet, die Summe  $o + p$  1 oder 2 ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle einschließlich deren hochverdrehten Varianten, wie z.B. STN oder SBE, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine mittlere positive dielektrische Anisotropie.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedere Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile

flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten, welche sich gleichzeitig durch sehr günstige Werte für den spezifischen Widerstand auszeichnen. Hierdurch lassen sich insbesondere bei Medien für Aktive-Matrix-Displays oder Supertwistdisplays deutliche Vorteile erzielen.

Ähnliche Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften mit terminalen Gruppen, welche eine  $(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m$ , eine CHF oder eine  $\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Gruppierung aufweisen, sind bereits bekannt.

Aus der WO 88/05803 sind flüssigkristalline Mischungen bekannt, welche als Dotierstoffe zur Herabsetzung des Brechungsindex dieser Mischungen Verbindungen mit  $(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m$ -Strukturelemente enthalten. Diese Verbindungen sind meist nicht flüssigkristallin und weisen mindestens eine Methylengruppe zwischen den Ringgliedern und den Perfluoralkylengruppen auf.

Aus der DE-OS-37 14 043 sind Flüssigkristallanzeigeelemente bekannt, die zur Herabsetzung der Schaltzeit fluorhaltige Verbindungen mit mindestens einer Tetrafluorethylengruppe enthalten, bekannt.

Flüssigkristalline Verbindungen mit einer Alkylgruppe, welche eine CHF-Gruppe aufweisen, sind z. B. aus der DE-OS-33 32 692 bekannt. Daneben werden solche optisch aktive

Verbindungen als chirale Dotierstoffe für ferroelektrische flüssigkristalline Phasen eingesetzt, z. B. EP-A-0 237 007.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I mit einer chiralen  $-\text{CH}_2-\text{CHF}^*$ - oder  $\text{CF}_2-\text{CHF}^*$ -Gruppe eignen sich insbesondere als Dotierstoffe für chirale getiltete smektische Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

- 6 -

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I. Insbesondere solche Verbindungen der Formel I, worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, und

Q  $CF_2$

bedeuten, insbesondere solche

partiell fluoriierte Verbindungen,

worin

$(Y)_n-Q-CO-CF_2-$

bedeutet.

Eine bevorzugte Ausführungsform stellen die Verbindungen der Formel I' und I" dar,

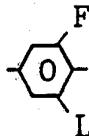
wobei

n 0,

Q  $CF_2$ , und einer der Ringe  $A^2$  und  $A^3$



- 7 -



mit L = H oder F bedeuten.

Weiterhin sind insbesondere solche partiell fluorierte Verbindungen der Formel I, worin mindestens einer der Reste A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> gegebenenfalls durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet, Gegenstand der Erfindung.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung sind partiell fluorierte Verbindungen der Formel I, worin R<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und m die vorgegebene Bedeutung besitzen, n 0 ist, R<sup>2</sup> Alkoxy, Thioalkyl, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 14 C-Atomen bedeutet und A<sup>3</sup> unsubstituiertes oder durch ein oder zwei Fluoratome substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet.

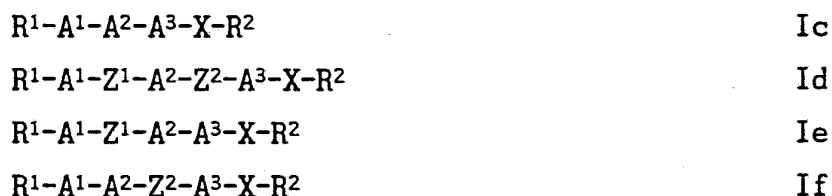
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden X  $-(Y)_n-Q$ , -Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylenrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylene- rest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert sein können.

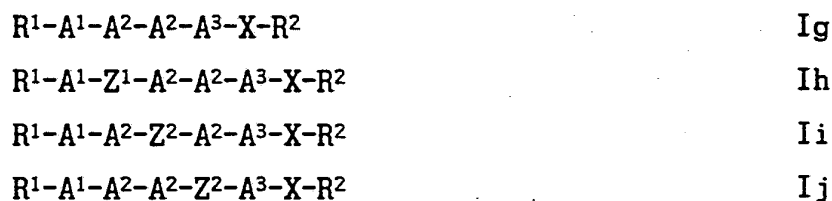
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia bis Ib:



Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:



sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis In:



$R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^2-A^3-X-R^2$	Ik
$R^1-A^1-Z^1-A^2-A^2-Z^2-A^3-X-R^2$	Il
$R^1-A^1-A^2-Z^2-A^2-Z^2-A^3-X-R^2$	Im
$R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^2-Z^2-A^3-X-R^2$	In

Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii und Il bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iah:

$R^1-Phe-Phe-X-R^2$	Iaa
$R^1-Phe-Cyc-X-R^2$	Iab
$R^1-Dio-Phe-X-R^2$	Iac
$R^1-Pyr-Phe-X-R^2$	Iad
$R^1-Pyd-Phe-X-R^2$	Iae
$R^1-Cyc-Phe-X-R^2$	Iaf
$R^1-Cyc-Cyc-X-R^2$	Iag
$R^1-Che-Phe-X-R^2$	Iah

Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa, Iab, Iac, Iad, Iaf und Iag besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibo:

$R^1-Phe-CH_2CH_2-Phe-X-R^2$	Iba
$R^1-Phe-OCH_2-Phe-X-R^2$	Ibb

- 10 -

R <sup>1</sup> -Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibc
R <sup>1</sup> -Cyc-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ibd
R <sup>1</sup> -Cyc-COO-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibe
R <sup>1</sup> -Cyc-COO-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ibf
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibg
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ibh
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> O-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibi
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -OCH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibj
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -COO-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibk
R <sup>1</sup> -A <sup>1</sup> -OCO-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibl
R <sup>1</sup> -Che-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibm
R <sup>1</sup> -Phe-CC-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibn
R <sup>1</sup> -Phe-COO-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ibo

Darunter sind diejenigen der Formel Iba, Ibc, Ibe, Ibn und Ibo besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icm:

R <sup>1</sup> -Phe-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ica
R <sup>1</sup> -Phe-Phe-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Icb
R <sup>1</sup> -Phe-Dio-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icc
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icd
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ice
R <sup>1</sup> -Pyd-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icf

R <sup>1</sup> -Pyr-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icg
R <sup>1</sup> -Phe-Pyr-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ich
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ici
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Icj
R <sup>1</sup> -Dio-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ick
R <sup>1</sup> -Che-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icl
R <sup>1</sup> -Phe-Che-Phe-X-R <sup>2</sup>	Icm

Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icc, Icd, Ice, Ici und Icj besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idm:

R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ida
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Idb
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Dio-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idc
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idd
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ide
R <sup>1</sup> -Pyd-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idf
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Pyd-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idg
R <sup>1</sup> -Pyr-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idh
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Pyr-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idi
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idj
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Idk
R <sup>1</sup> -Dio-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idl
R <sup>1</sup> -Che-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Idm

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Iek:

R <sup>1</sup> -Pyr-Z <sup>1</sup> -Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iea
R <sup>1</sup> -Dio-Z <sup>1</sup> -Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ieb
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iec
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ied
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Cyc-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iee
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ief
R <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ieg
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Dio-Phe-X-R <sup>2</sup>	Ieh
R <sup>1</sup> -Pyr-Z <sup>1</sup> -Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iei
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Pyr-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iej
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Che-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iek
R <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>1</sup> -Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iel

Darunter sind diejenigen der Formeln Iec, Ief und Iel besonders bevorzugt, insbesondere worin Z<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-O- oder -O-CO- bedeutet.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifp

R <sup>1</sup> -Pyr-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifa
R <sup>1</sup> -Pyr-Phe-OCH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifb
R <sup>1</sup> -Phe-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifc
R <sup>1</sup> -Phe-Phe-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ifd
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ife

R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Iff
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifg
R <sup>1</sup> -Pyd-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifh
R <sup>1</sup> -Dio-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifi
R <sup>1</sup> -Phe-Cyc-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifj
R <sup>1</sup> -Phe-Cyc-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ifk
R <sup>1</sup> -Phe-Pyd-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifl
R <sup>1</sup> -Che-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifm
R <sup>1</sup> -Phe-Che-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifn
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-X-R <sup>2</sup>	Ifo
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Z <sup>2</sup> -Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ifp

Darunter sind diejenigen der Formeln Ifc, Ife, Ifg und Ifo besonders bevorzugt, insbesondere worin Z<sup>2</sup> -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CO-O- oder -O-CO- bedeutet.

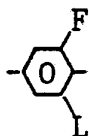
Die bevorzugten Verbindungen der Formeln Ig umfassen diejenigen der Formeln Iga bis Igf:

R <sup>1</sup> -Phe-Phe-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Iga
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Igb
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Phe-Phe-X-R <sup>2</sup>	Igc
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Cyc-Phe-X-R <sup>2</sup>	Igd
R <sup>1</sup> -Cyc-Cyc-Cyc-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Ige
R <sup>1</sup> -Cyc-Phe-Phe-Cyc-X-R <sup>2</sup>	Igf

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln

bedeutet X vorzugsweise  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CO-CF}_2$ ,  $\text{O-CF}_2$ ,  $\text{CHF-CF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{-CHF}$  oder  $\text{O-CF}_2\text{-CHF}$  bedeutet.

Insbesondere bevorzugt sind diejenigen, wobei X  $\text{CF}_2$  bedeutet und eine der Gruppen Phe, vorzugsweise die direkt mit der Gruppe  $\text{XR}^2$  verknüpfte Gruppe, einen Rest der Formel



bedeutet, worin L H oder F ist.

In den Verbindungen der Formeln I, die eine terminale Gruppe  $-\text{X-R}^2$  aufweisen, bedeutet  $\text{R}^2$  vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{O}-$  ersetzt sein kann.

Somit bedeutet die endständige Gruppe  $\text{X-R}^2$  vorzugsweise Gruppen die Formeln 1 bis 17

$-\text{CF}_2\text{-Alkyl}$	1
$-\text{O-CF}_2\text{-Alkyl}$	2
$-\text{CHF-CF}_2\text{-Alkyl}$	3
$-\text{O-CHF-CF}_2\text{-Alkyl}$	4
$-\text{CF}_2\text{-CHF-Alkyl}$	5
$-\text{O-CF}_2\text{-CHF-Alkyl}$	6
$-\text{CHF-CHF}_2$	7
$-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-F}$	8



-Q-CHF-CHF <sub>2</sub>	9
-Q-CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> F	10
-CF <sub>2</sub> -Q <sup>1</sup> -alkyl	11
CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	12
CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	13
CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	14
CH <sub>2</sub> -CHF-oxaalkyl	15
CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -oxaalkyl	16
CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -oxaalkyl	17

In den Gruppen 1 bis 6 bedeutet Alkyl vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

In den Gruppen 2, 4 und 6 bedeutet Q vorzugsweise -O-, -CO- oder -O-CO-; in der Gruppe 11 bedeutet Q<sup>1</sup> -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -S-, insbesondere -CO- oder -S-.

R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy. R<sup>2</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, und/oder A<sup>3</sup> bedeuten bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, un/oder A<sup>3</sup> ein- oder zweifach durch F oder einfach durch CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen sowie 2-Cyan-1,4-phenylen und 3-Cyan-1,4-phenylen.

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, -CO-O-, -O-CO- und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, in zweiter Linie bevorzugt -CH<sub>2</sub>O- und -OCH<sub>2</sub>-.

Falls R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> einen Alkenylrest bedeuten, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  einen Alkylrest bedeuten, in dem eine  $CH_2$ -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhaltet diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^2$  einen Alkenylrest bedeuten, in dem eine  $CH_2$ -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO-ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl,

4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen  $R^1$  und/oder  $R^2$  verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer. Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen  $R^1$  und/oder  $R^2$  können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verbindungen der Formel I mit  $S_A$ -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste  $R^1$  und/oder  $R^2$  sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctadecyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy,

3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

Falls R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

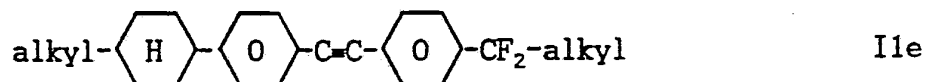
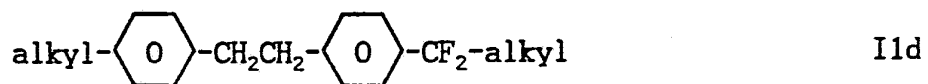
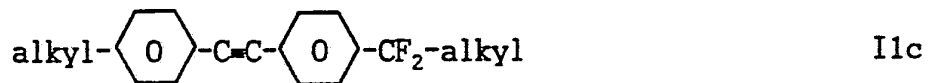
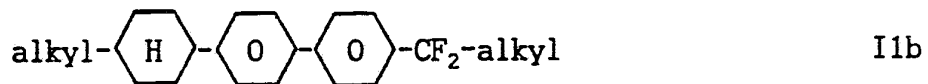
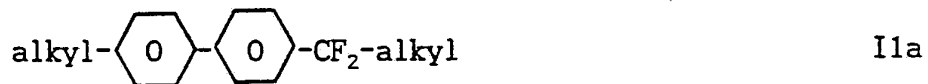
Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

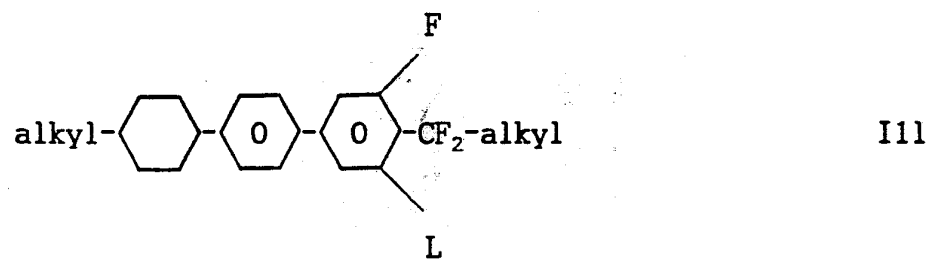
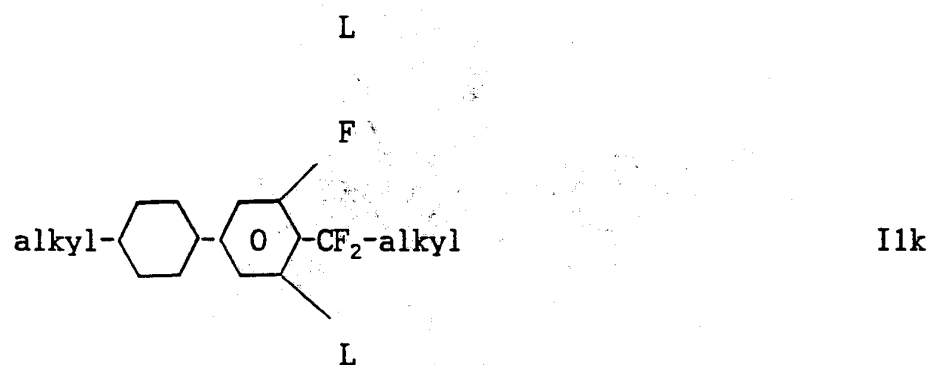
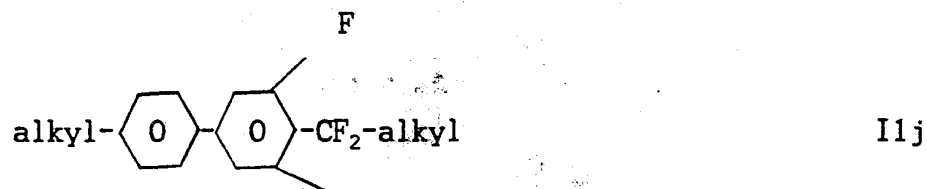
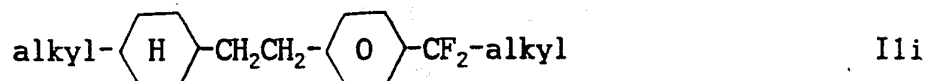
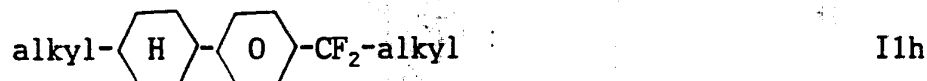
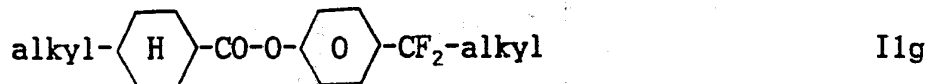
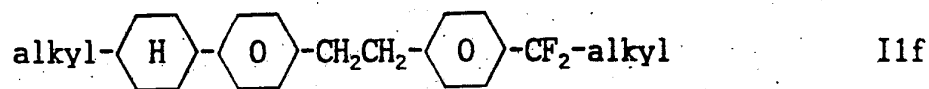
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

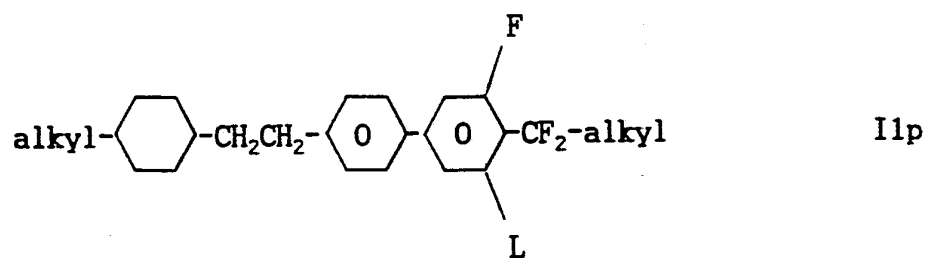
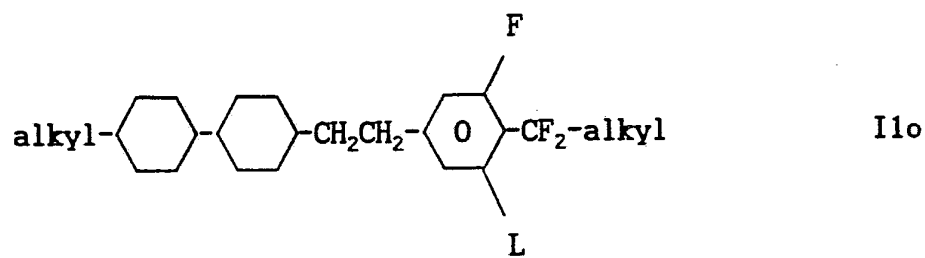
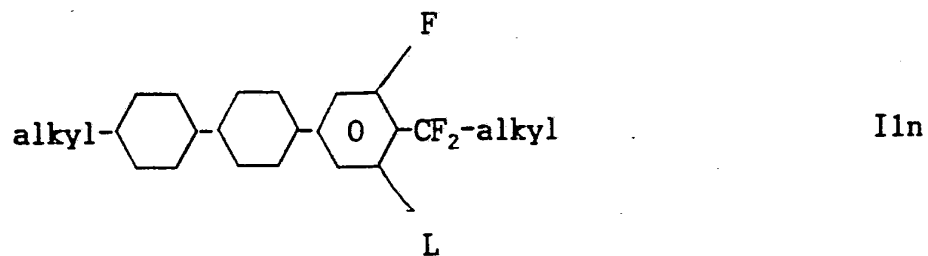
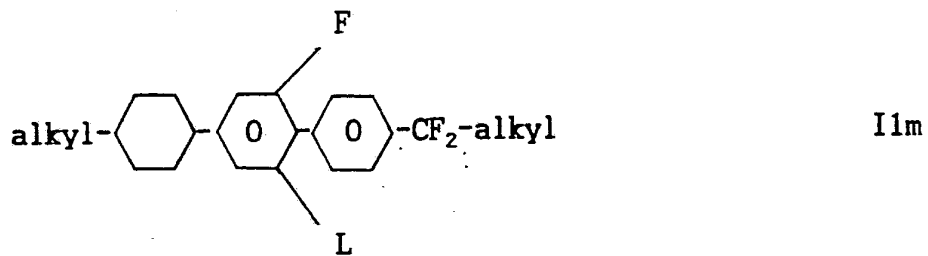
Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

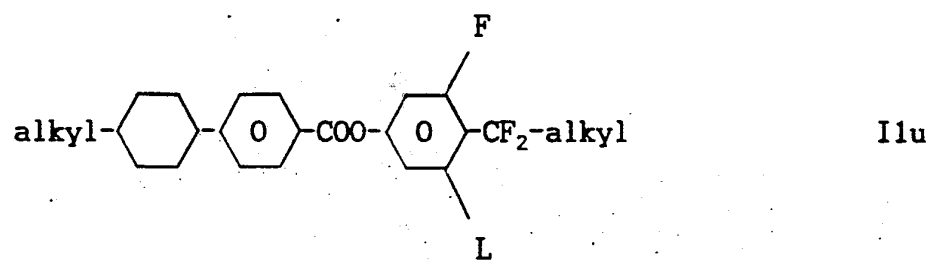
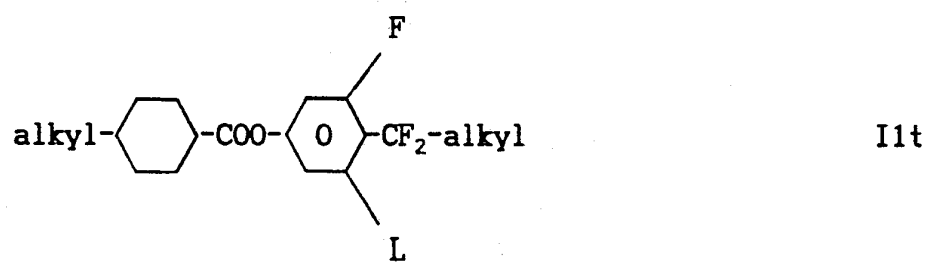
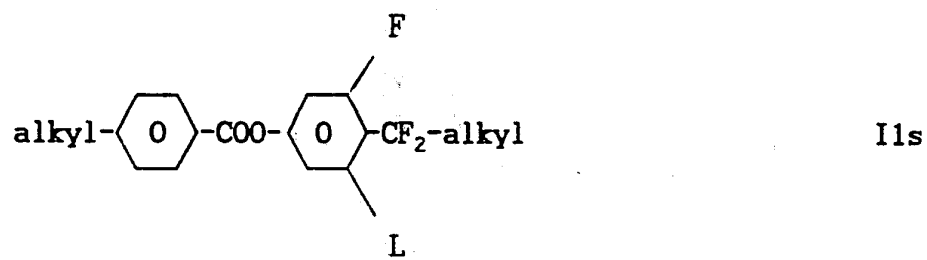
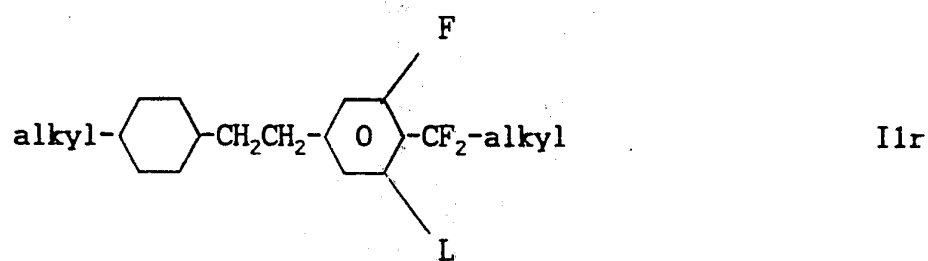
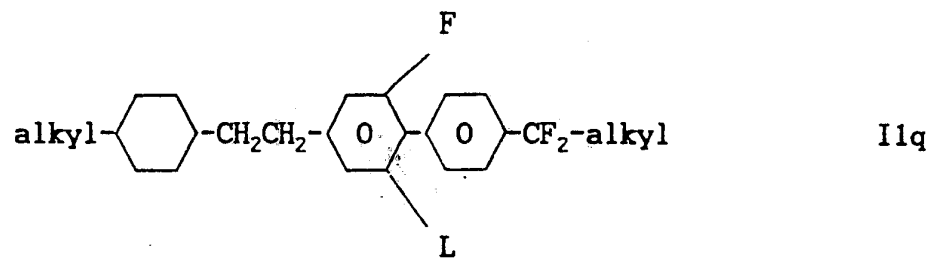
Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 1 sind die der Teilformeln I1a bis I1y:



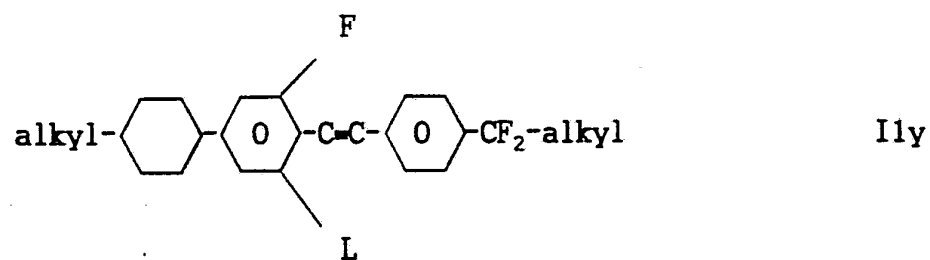
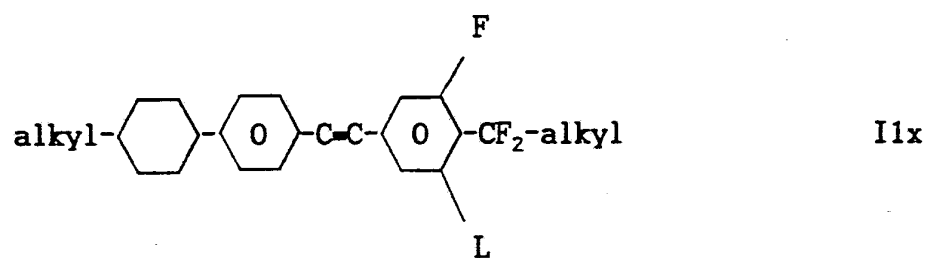
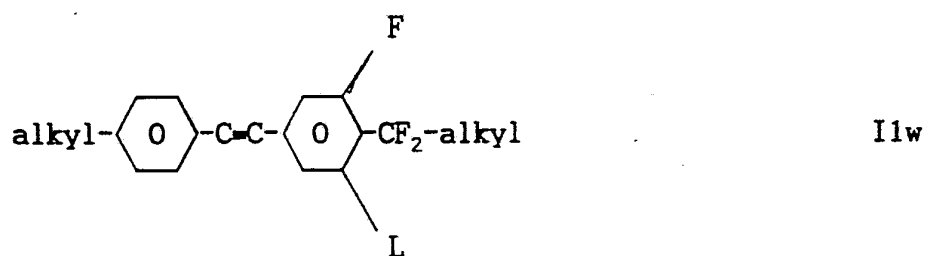
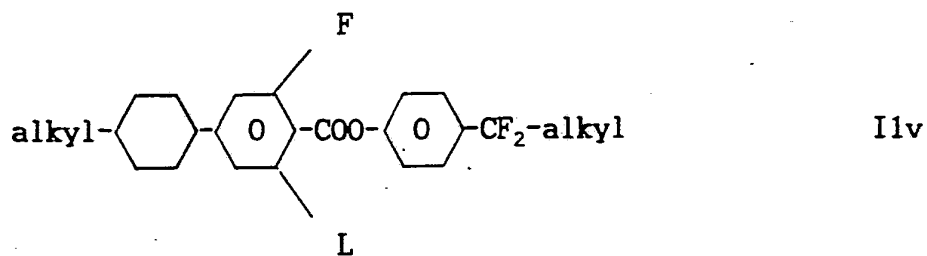




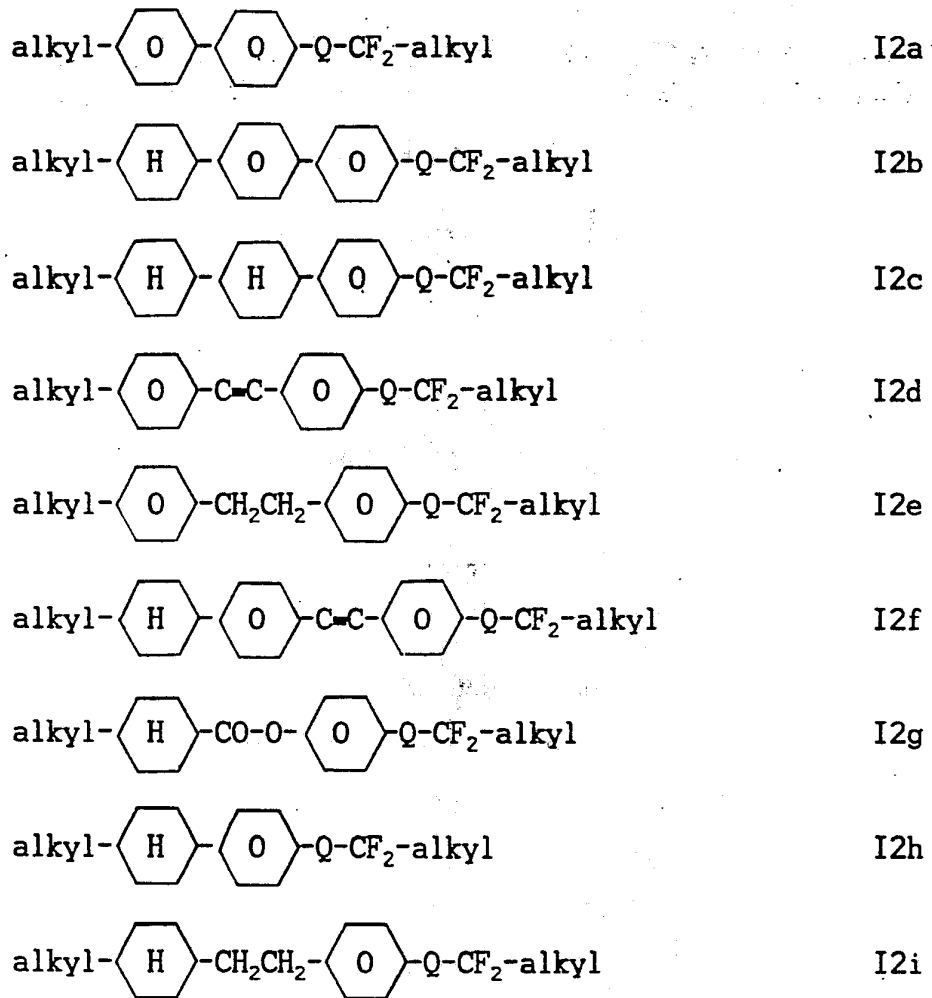




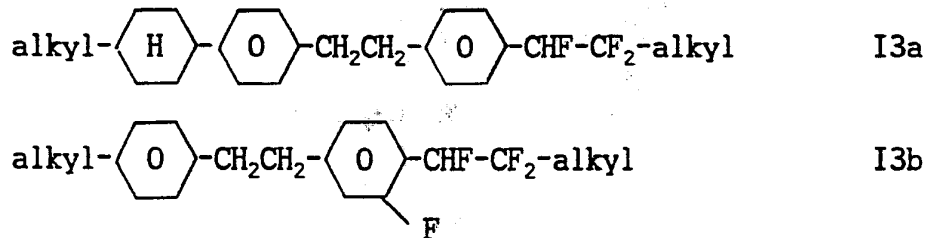
- 24 -

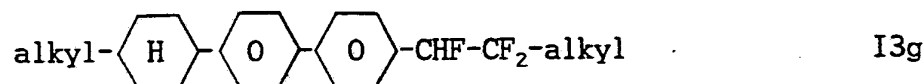
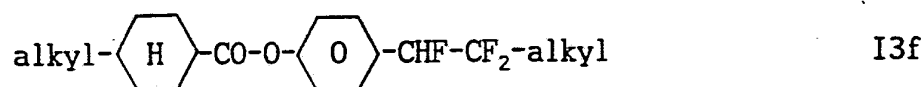
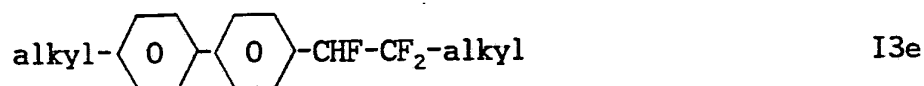
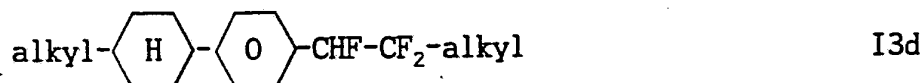
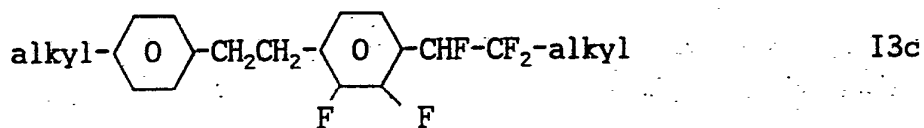


Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 2 sind diejenigen der Teilformeln I2a bis I2i:

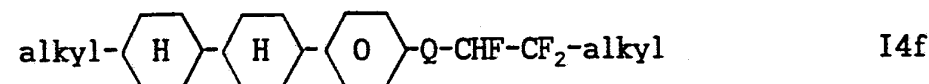
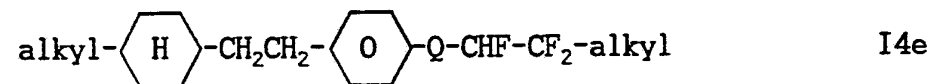
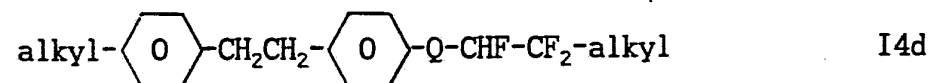
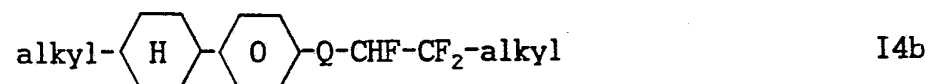
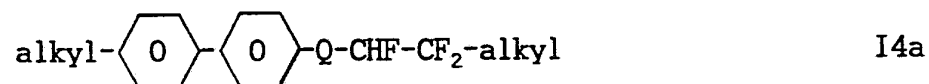


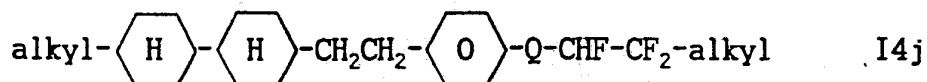
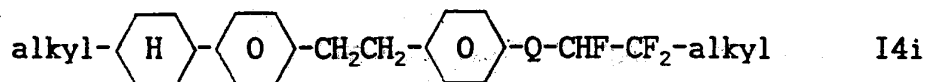
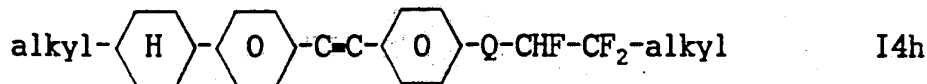
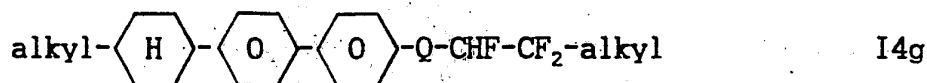
Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I mit den Flügelgruppen der Formeln 3 sind diejenigen der Teilformeln I3a bis I3g:



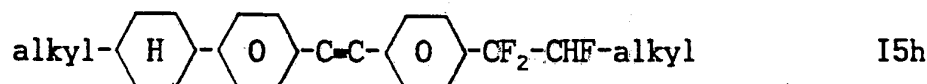
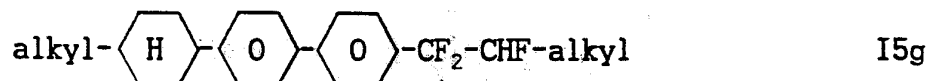
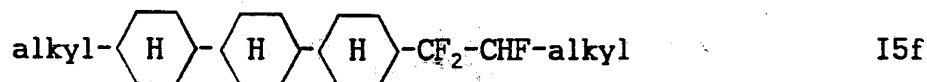
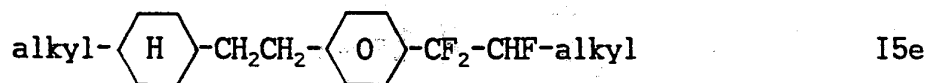
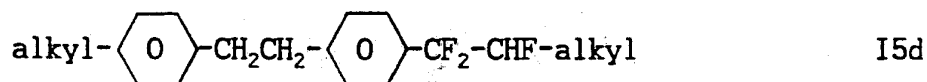
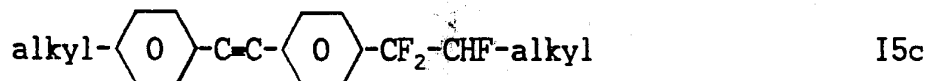
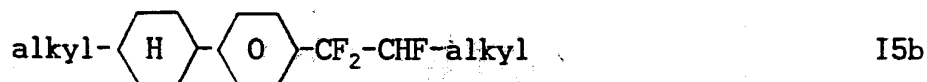
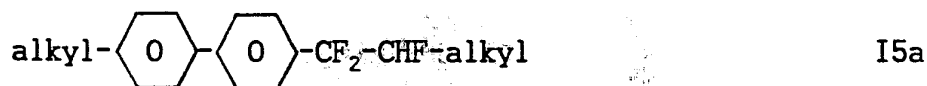


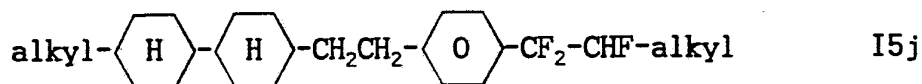
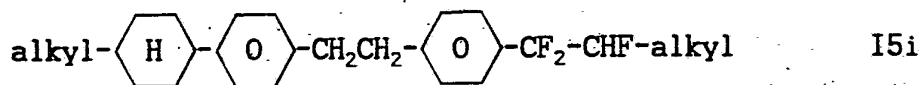
Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 4 sind diejenigen der Teilformeln I4a bis I4j:



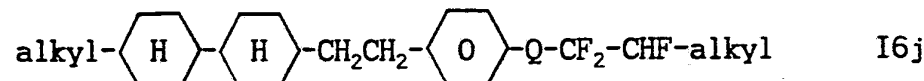
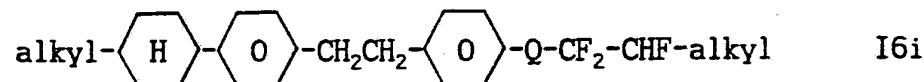
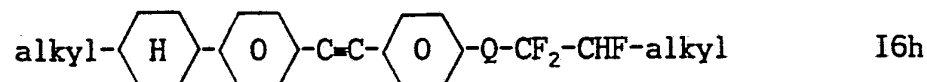
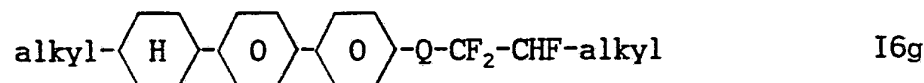
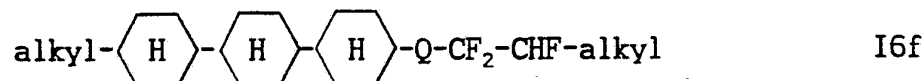
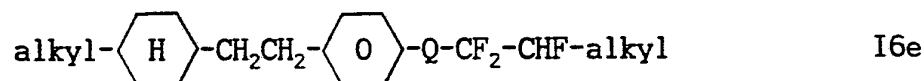
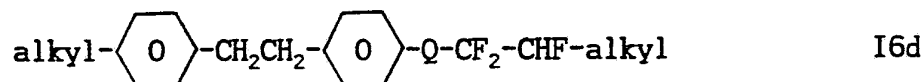
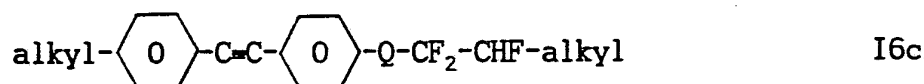
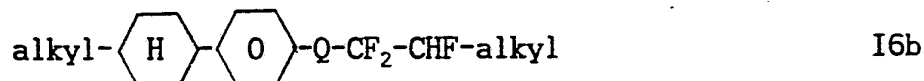
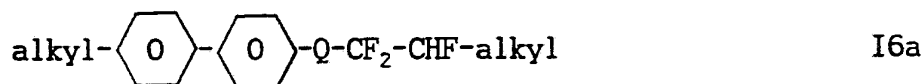


Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 5 sind diejenigen der Teilformeln I5a bis I5j:

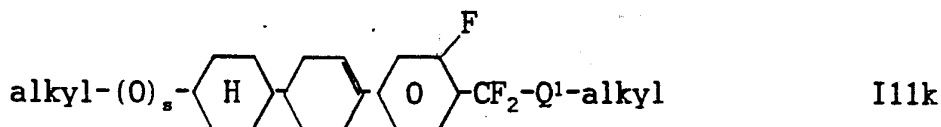
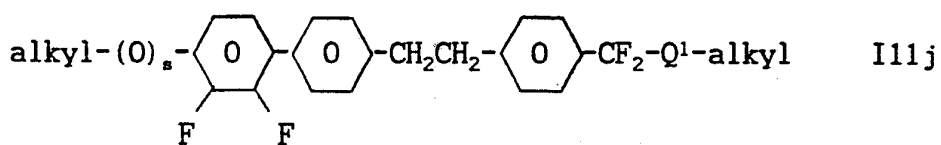
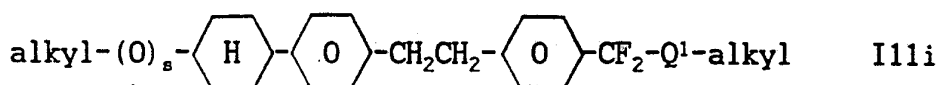
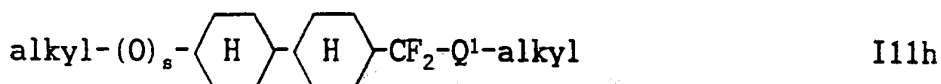
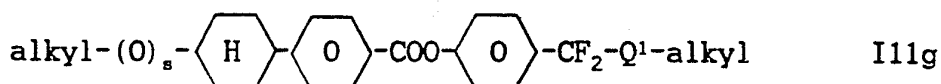
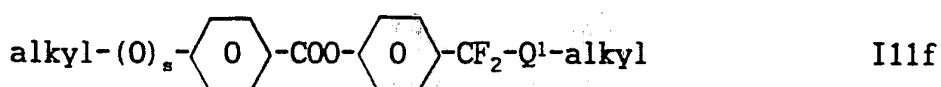
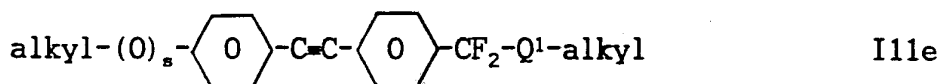
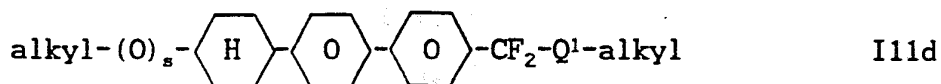
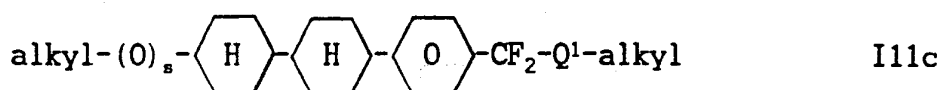
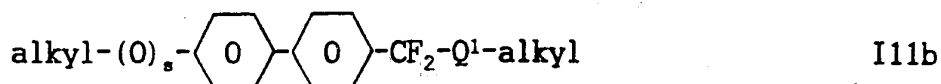
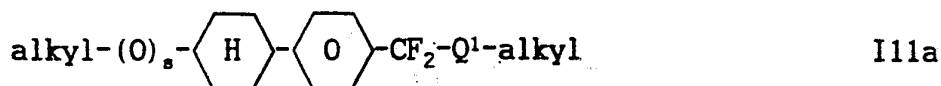




Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 6 sind diejenigen der Teilformeln I6a bis I6j:



Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formeln I mit den Flügelgruppen der Formeln 11 sind diejenigen der Teilformeln I11a bis I11k:



Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 12 aufweisen, sind die der Teilformeln I12a bis I12m:

alkyl-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12a
alkyl-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12b
alkyl-Cyc-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12c
alkyl-Cyc-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12d
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12e
alkyl-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12f
alkyl-Phe-CO-O-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12g
alkyl-Cyc-CO-O-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12h
alkyl-Cyc-Phe-CC-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12i
alkyl-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12j
alkyl-Cyc-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12k
alkyl-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12l
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> -CHF-alkyl	I12m

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 13 aufweisen, sind diejenigen der Teilformeln I13a bis I13n:

alkyl-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -alkyl	I12a
alkyl-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -alkyl	I13b
alkyl-Cyc-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13c



alkyl-Cyc-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13d
alkyl-Phe-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13e
alkyl-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13f
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13g
alkyl-Cyc-CO-O-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13h
alkyl-Phe-CO-O-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13i
alkyl-Cyc-Phe-CC-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13j
alkyl-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13k
alkyl-Cyc-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13l
alkyl-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13m
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I13n

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 14 aufweisen, sind diejenigen der Formeln I14a bis I14n:

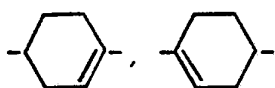
alkyl-Phe-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14a
alkyl-Cyc-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14b
alkyl-Cyc-Phe-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14c
alkyl-Cyc-Cyc-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14d
alkyl-Phe-Phe-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14e
alkyl-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14f
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14g
alkyl-Cyc-CO-O-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14h
alkyl-Phe-CO-O-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14i

alkyl-Cyc-Phe-CC-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14j
alkyl-Cyc-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14k
alkyl-Cyc-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14l
alkyl-Phe-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14m
alkyl-Cyc-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cyc-Phe-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -alkyl	I14n

In den voranstehenden Verbindungen der Teilformeln I1a bis I1y, I2a bis I2i, I3a bis I3g und I4a bis I4j, I5d bis I5j, I6a bis I6j, I12a bis I12m, I13a bis I13n und I14a bis I14n bedeuten alkyl- jeweils Alkyl- bzw. Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen.

In den voranstehenden Verbindungen der Formeln I11a bis I11k bedeuten alkyl jeweils Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, 0 oder 1 und Q<sup>1</sup> -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -S-.

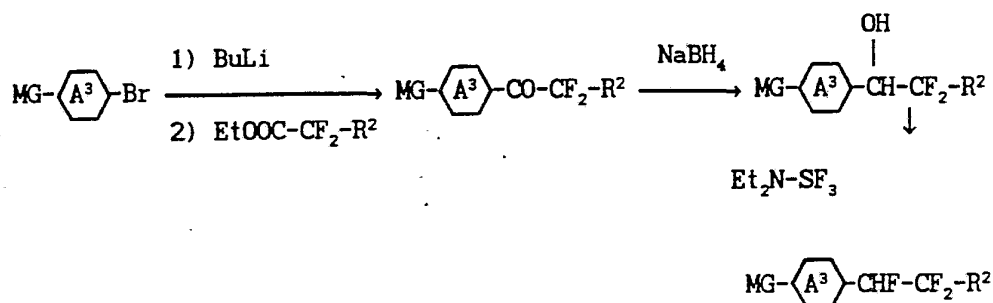
Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart Bd IX, S. 867 ff.) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Verbindungen der Formel I, worin  $-(Y)_n-Q-CO-CF_2$  bedeutet, können durch Umsetzung von Metallorganischen Verbindungen der Formel  $R^1-A^1-Z^1-(A^2-Z^2)-A^3-Met$ , worin Met vorzugsweise Li, Na, K, MgBr, MgCl oder ZnBr, insbesondere Li, bedeutet, mit 2,2-Difluoralkansäurealkylestern hergestellt werden. Aus diesen erhält man durch Reduktion mit komplexen Hydriden wie z. B. Natriumborhydrid, Lithiumborhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid und anschließende Fluorierung mit einem Dialkylaminoschwefeltrifluorid, beispielsweise DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid), die Verbindungen der Formel I, worin  $-(Y)_n-Q-CHF-CF_2$  bedeutet (vgl. Schema I).

## Schema I



(13-17)

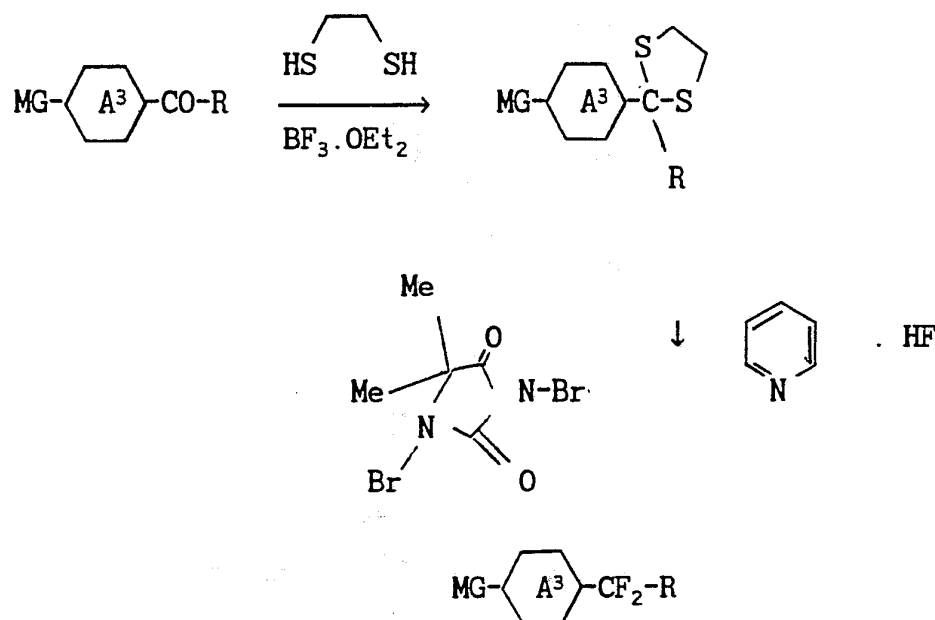
MG bedeutet vor- und nachstehend eine mesogene Gruppe der Formel  $\text{R}^1-\text{A}^1-\text{Z}^1-(\text{A}^2-\text{Z}^2)_m$ .

Die 2,2-Difluoralkanoylarylverbindungen der Formel I, wobei  $(\text{Y})_n-\text{Q} = \text{CO}-\text{CF}_2$  und  $\text{A}^3$  ein gegebenenfalls substituierter 1,4-Phenylrest bedeutet, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, können auch hergestellt werden, indem man die entsprechende Arylverbindung, worin  $(\text{Y})_n-\text{Q}-\text{R}^2$  H bedeutet, z. B. mit 2,2-Difluoracylchloriden unter Friedel-Crafts-Bedingungen miteinander umsetzt [z. B. J.H. Simmons, E.O. Ramler J.Am.Chem. Soc. 65 (1943), 389].

Die Verbindungen der Formel I, worin  $n = 0$  ist und Q  $\text{CF}_2$  bedeutet, können aus den entsprechenden Ketonen, worin  $(\text{Y})_n-\text{Q}$

CO bedeutet, nach Überführung in die entsprechenden Thioacetale durch Umsetzen mit einem Bromierungsmittel wie z. B. 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (NDBDH) oder N-Bromsuccinimid (NBS) und einem Fluorierungsmittel wie z. B. Pyridiniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, DAST oder Cäsiumfluorid, z. B. gemäß Schema II hergestellt werden.

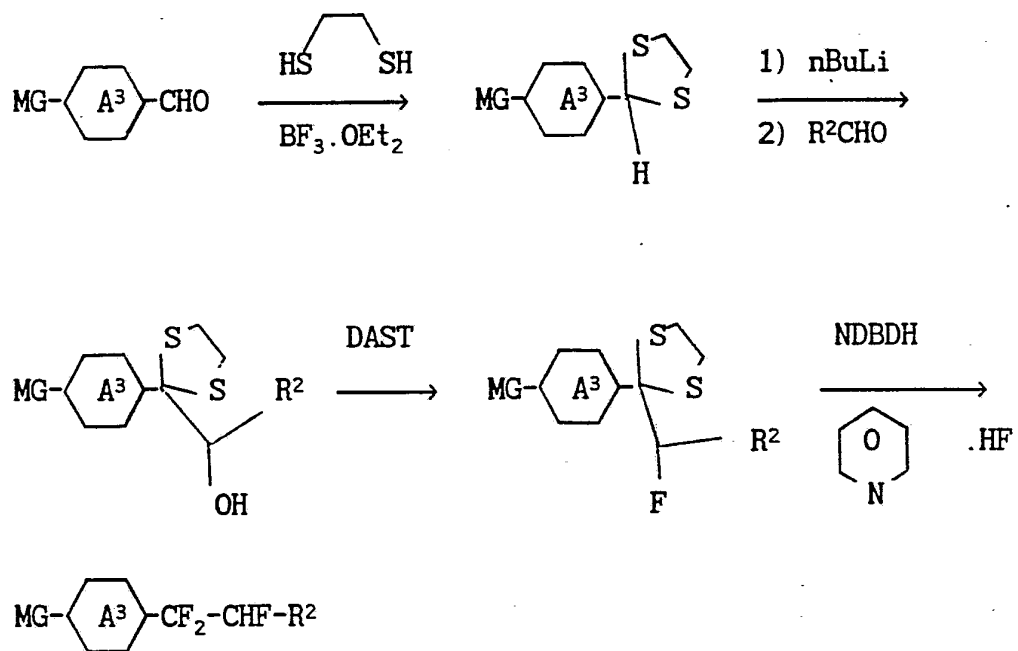
Schema II



Die Verbindungen der Formel I, worin  $n = 0$  ist und Q CF<sub>2</sub>-CHF bedeutet, lassen sich durch Umsetzung der aus den entsprechenden Formylverbindung (worin (Y)<sub>n</sub>-Q-R<sup>2</sup>CO-H bedeutet) erhältlichen Thioacetale durch Deprotonierung und Umsetzung mit Aldehyden der Formel R<sup>2</sup>-CHO, anschließende Fluorierung der so erhaltenen Hydroxygruppe mit z. B. DAST und

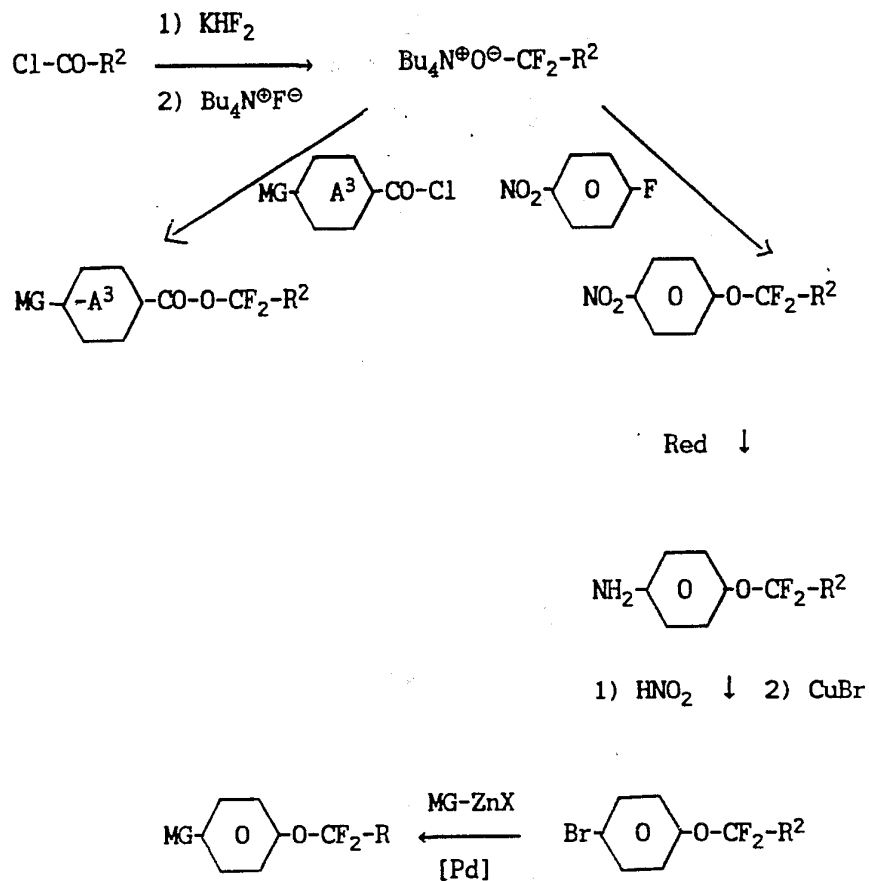
schließlich durch Umsetzung mit einem Bromierungsmittel und einem Fluorierungsmittel gemäß Schema III erhalten

Schema III

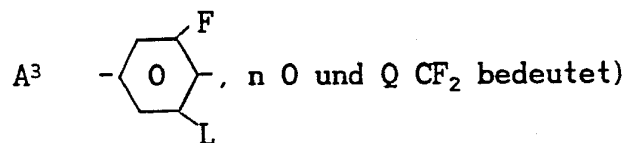


Die Verbindungen der Formel I, worin Y -COO- oder -O-bedeutet, lassen sich z. B. gemäß Schema IV herstellen.

Schema IV

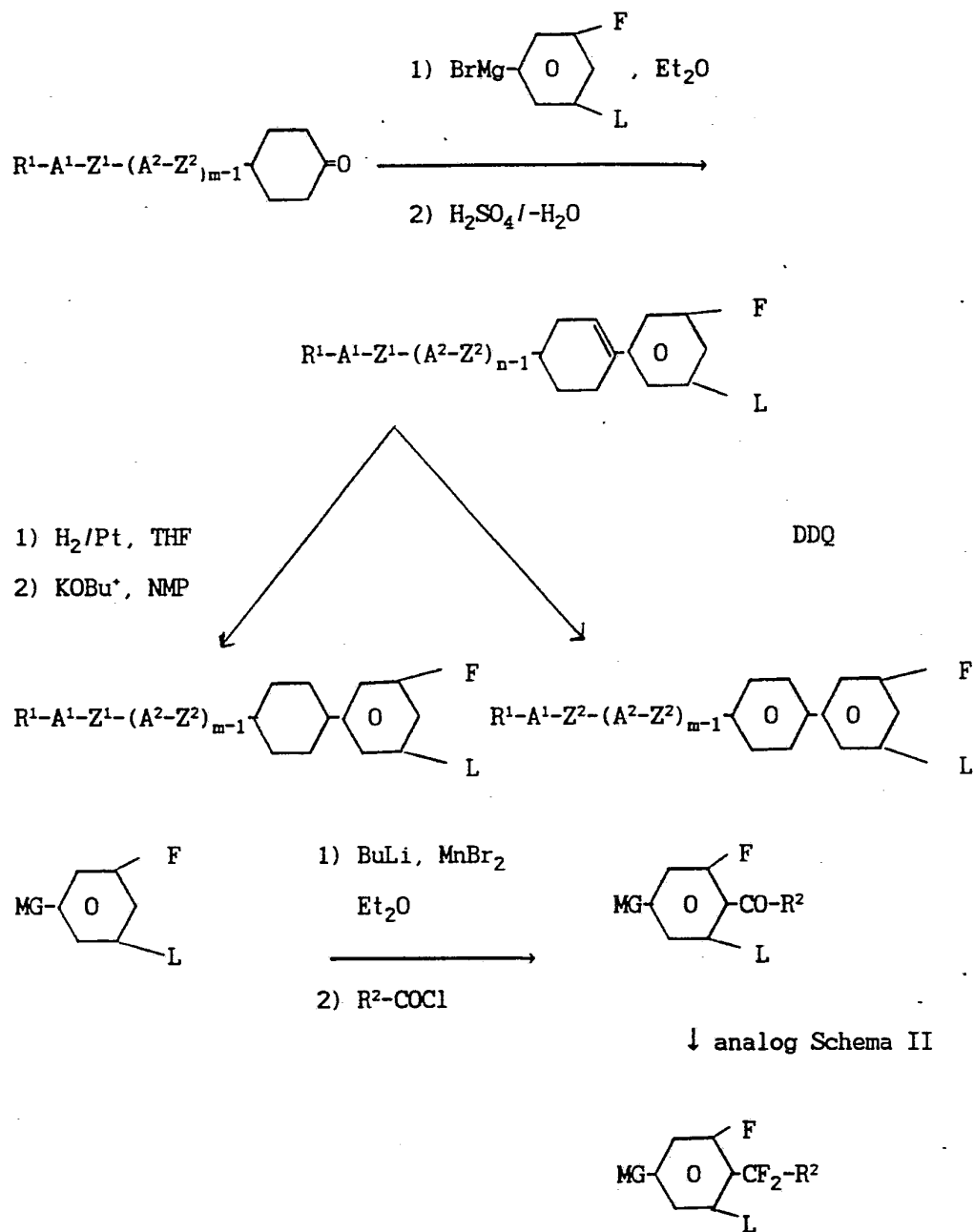


Die Verbindungen der Formel I' (worin



können z.B. entsprechend Schema V hergestellt werden.

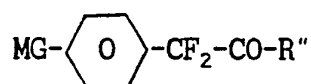
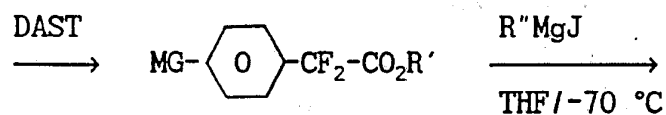
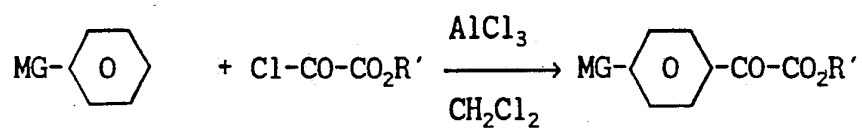
Schema V





Die Verbindungen der Formel I mit den Flügelgruppen der Formel 11, worin Q<sup>1</sup> -CO-O- oder CO bedeutet, können entsprechend Schema VI oder VII hergestellt werden:

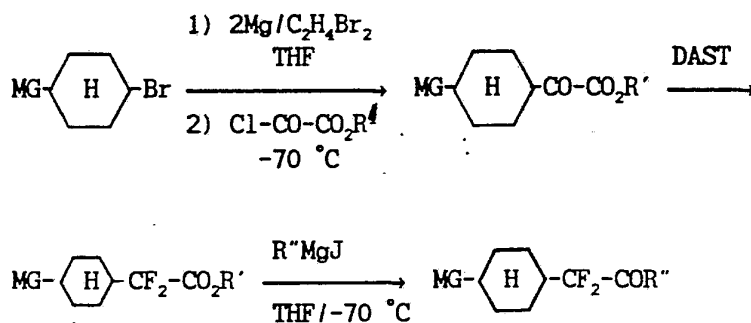
## Schema VI



R' n-Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen

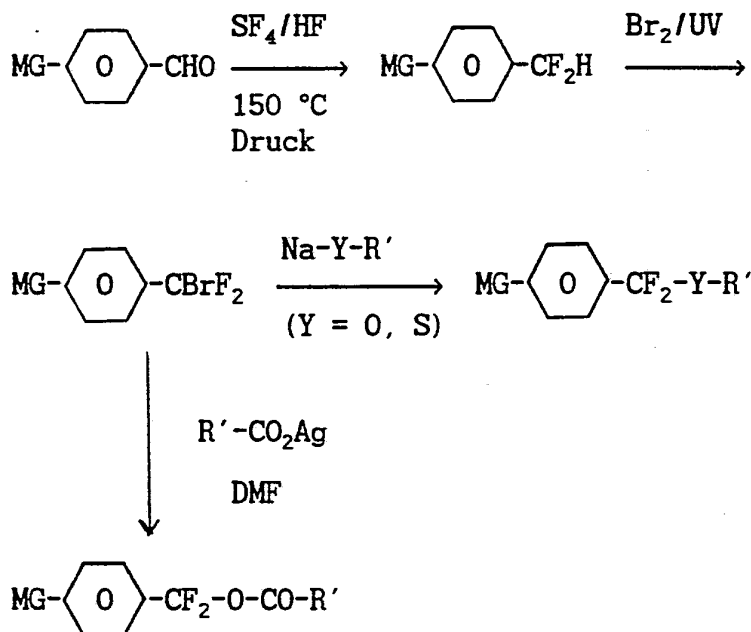
R'' n-Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen

## Schema VII



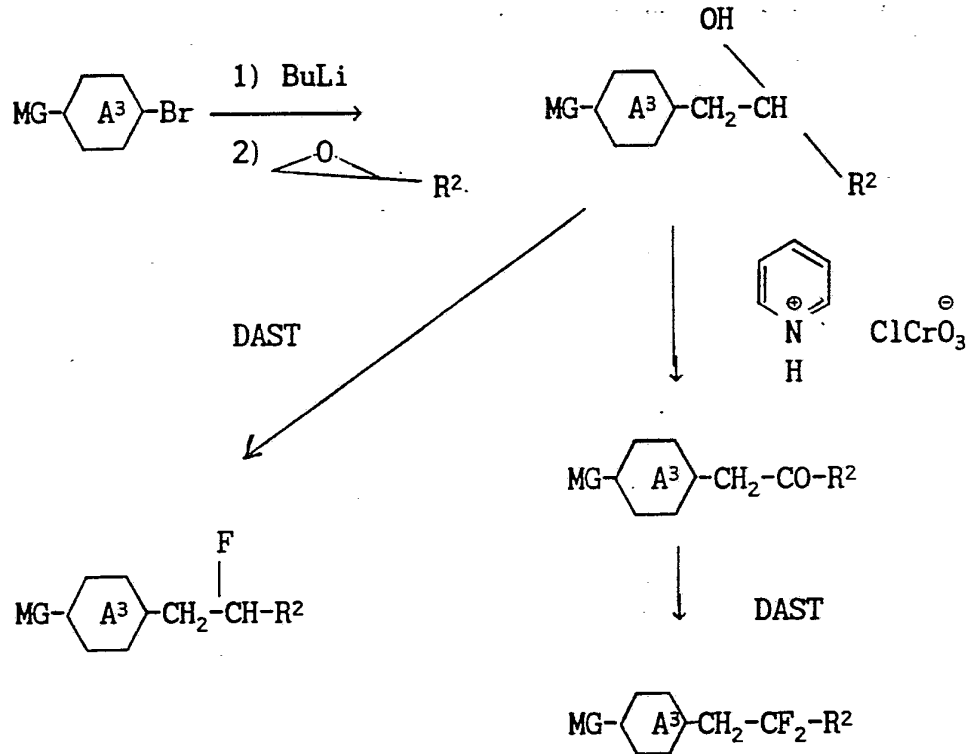
Die Verbindungen der Formel I, mit den Flügelgruppen der Formel 11, worin Q<sup>1</sup> -S- oder -O-CO- bedeutet, bzw. mit den Flügelgruppen der Formel 1, worin CF<sub>2</sub> mit einer Alkoxygruppe verknüpft ist, lassen sich gemäß Schema VIII herstellen:

## Schema VIII



Verbindungen der Formel I, worin  $-(Y)_n-Q-$   $-CH_2-CFH-$  oder  $-CH_2-CF_2-$  bedeutet, können durch Umsetzung von metallorganischen Verbindungen der Formel  $R^1-A^1-Z^1-(A^2-Z^2)_m-A^3-Met$ , worin Met vorzugsweise Li, Na, K, MgBr, MgCl oder ZnBr, insbesondere Li bedeutet, mit Epoxiden hergestellt werden. Aus den so hergestellten Hydroxyverbindungen erhält man, gegebenenfalls nach Oxidation mit z.B. Pyridin im Chlorochromat, durch Fluorierung mit einem Dialkylaminoschwefeltrifluorid, beispielsweise DAST, die entsprechenden Verbindungen der Formel I (vgl. Schema IX):

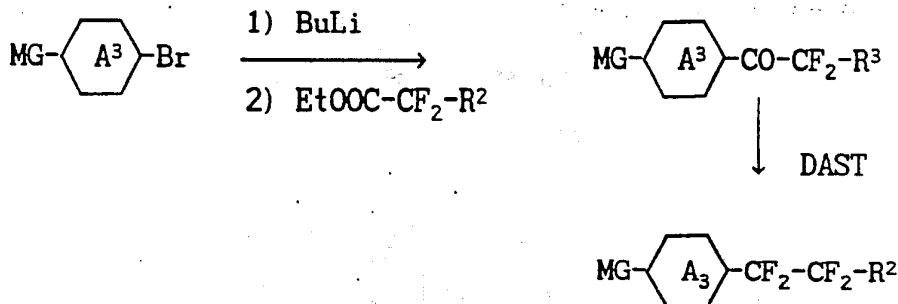
Schema IX



MG bedeutet voranstehend und im folgenden eine der Formel  $\text{R}^1-\text{A}^1-\text{Z}^1-(\text{A}^2-\text{Z}^2)_m$  entsprechende mesogene Gruppe.

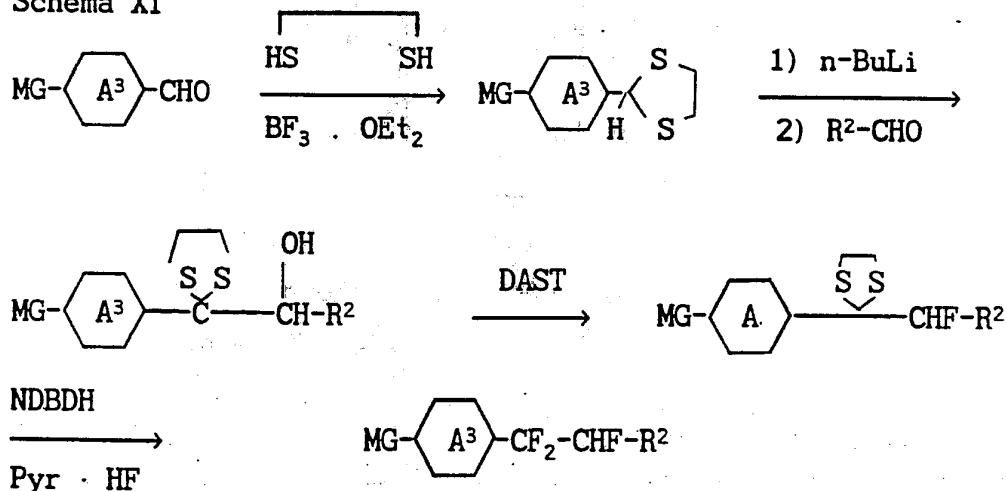
Verbindungen der Formel I, worin  $(\text{Y})_n-\text{Q}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  bedeutet, können durch Umsetzen von metallorganischen Verbindungen der Formel  $\text{MG}-\text{A}^3-\text{Met}$  mit 2,2-Difluoralkansäurealkylester und anschließender Fluorierung gemäß Schema X hergestellt werden:

Schema X



Verbindungen der Formel I, worin  $(Y)_n-Q$   $\text{CF}_2-\text{CHF}-$  bedeutet, können nach Überführung der entsprechenden Formylverbindungen der Formel  $\text{MG}-\text{A}^3-\text{CHO}$  in die Thioacetale, durch Deprotonierung und Umsetzung mit Aldehyden der Formel  $\text{R}^2-\text{CHO}$ , anschließende Fluorierung der so erhaltenen Hydroxygruppe mit z.B. DAST und anschließende Überführung der Thioketale durch Umsetzung mit einem Bromierungsmittel wie z.B. 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (NDBDH) oder N-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart eines Fluorierungsmittels wie z.B. Pyridiniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid, DAST, Xenondifluorid oder Cäsiumfluorid, z.B. nach Schema XI hergestellt werden:

Schema XI



Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2-$ Gruppe eine  $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa  $0^\circ$  und etwa  $200^\circ$  sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder

Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit  $\text{LiAlH}_4$  reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können mit  $\text{NaBH}_4$  oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Verbindungen der Formel I, die ansonsten der Formel I entsprechen, aber an Stelle von 1,4-Phenylresten 1,4-Cyclohexenylreste besitzen, können zum Beispiel mit DDQ (Dichlordicyanobenzochinon) in einem geeigneten Lösungsmittel oxidiert werden.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten



Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie z.B. Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie z. B. Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie z. B. DMF oder Phosanon, Amide wie z. B. DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle des Restes CN eine  $\text{CONH}_2$ -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ , ferner  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  (z.B. als Doppelverbindung mit  $\text{NaCl}$ ), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa  $0^\circ$  und  $150^\circ$  arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH<sub>2</sub>, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, vorzugsweise mit einem Metallcyanid wie z. B. NaCN, KCN oder Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, z. B. in

Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Verbindungen der Formel I, worin A<sup>1</sup> durch mindestens ein F-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie z.B. Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren

der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Dirole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoessäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclo-

hexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R"	1
R'-L-COO-E-R"	2
R'-L-OOC-E-R"	3
R'-L-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -E-R"	4
R'-L-C=C-E-R"	5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr

Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Rest L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R'

und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder  $-(O)_iCH_3-(k+1)F_kCl_1$ , wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub> oder -OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten

gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

- |           |  |
|-----------|--|
| Gruppe A: | 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 % |
| Gruppe B: | 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 65 % |
| Gruppe C: | 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, insbesondere 5 bis 50 %   |

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 %-90 % und insbesondere 10 % bis 90 % beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, insbesondere 45 bis 90 % an



erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

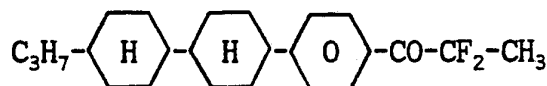
Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	Dichlordicyanobenzochinon
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
KOT	Kalium-tertiär-butanolat
THF	Tetrahydrofuran
pTSH	p-Toluolsulfonsäure
NDBDH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin

## Beispiel 1

1,1-Difluorethyl-4trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl-phenyl-keton



Zu 18,18 g 1-Brom-4-[trans-4(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]benzol in 300 ml Diethylether/THF 1:1 werden bei  $-70^{\circ}$  36 ml einer 15 %igen Lösung Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren werden (weiterhin bei  $-70^{\circ}$ ) 8,0 g 1,1-Difluorpropionsäure-ethylester zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wird (immer noch bei  $-70^{\circ}$ ) eine Mischung auf 5 ml Ethanol und 5 ml 37 %iger Salzsäure zugetropft; das gesamte Gemisch wird dann in eine Mischung aus 200 ml 2 %iger Salzsäure und 100 ml Wasser eingegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde nach Säulenchromatografie über Kieselgel aus Hexan umkristallisiert, K 92 N 197,1 I.

Analog werden hergestellt:

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

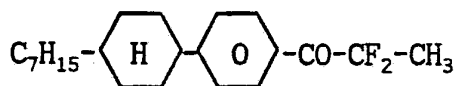
1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[trans-4-(trans-4-oct-3-enylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

#### Beispiel 2

1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton



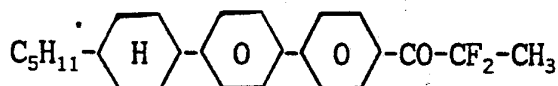
Herstellung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 16,87 g 1-Brom-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)benzol, 40,3 ml 15 %iger Butyllithium-Lösung in Hexan und 9,0 g 1,1-Difluorpropionsäure-ethylester, K 28 N 43,6 I.

Analog werden hergestellt:

1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-alkylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton

Beispiel 3

1,1-Difluorethyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenylphenyl-ke-ton



Herstellung aus 19,3 g 1-Brom-4-[4(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-benzol, sonst entsprechend wie bei Beispiel 2, K 52 S<sub>B</sub> 140 S<sub>A</sub> 169 N 190,7 I.

Analog werden hergestellt:

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-ke-ton  
 1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

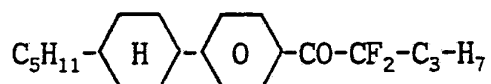
1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

1,1-Difluorethyl-4-[4-(trans-4-but-3-enylcyclohexyl)-phenyl]-phenyl]-keton

#### Beispiel 4

1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl-keton



Herstellung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 15,5 g 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol, 40,3 ml 15 %iger Butyllithium-Lösung in Hexan und 10,8 g 1,1-Difluor-valeriansäure-ethylester, K 20 Sp 33 N 53,9 I.

1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-phenyl-keton

1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl-keton

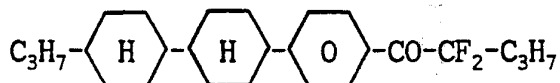
1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-phenyl-keton

1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-phenyl-keton

1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton  
 1,1-Difluorbutyl-4-(trans-4-undecylcyclohexyl)-phenyl-ke-ton

### Beispiel 5

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton



Herstellung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 16,6 g 1-Brom-4-[trans-4(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol, 33 ml 15 %iger Butyllithium-Lösung und 8,86 g 1,1-Difluor-valeriansäure-ethylester, K 73 Sp 152 N 199 I.

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

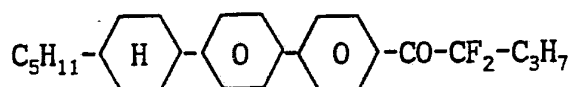
1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[trans-4-(trans-4-decylcyclohexyl)-cyclohexyl]-phenyl-ke-ton

Beispiel 6

1,1-Difluorbutyl-4[4(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton



Herstellung analog Beispiel 1 unter Verwendung von 21,2 g 1-Brom-4-[4(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-benzol, 43,7 ml 15 %iger Butyllithium-Lösung und 11,7 g 1,1-Difluor-valeriansäure-ethylester, K 159 S<sub>B</sub> (158) S<sub>A</sub> 189 N 192,8 I, Δε = +8,5 I

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-ke-ton

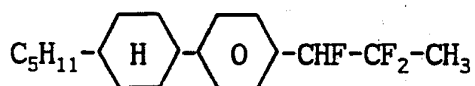


1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-keton

1,1-Difluorbutyl-4-[4-(trans-4-hex-2-enylcyclohexyl)-phenyl-phenyl]-keton

### Beispiel 7

4(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol



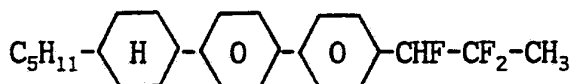
Zu einer Lösung von 14,8 g 1,1-Difluorethyl-4(trans-4-heptyl-cyclohexyl)phenyl-keton (Herstellung analog Beispiel 2) in 80 ml Isopropanol werden 0,7 g (18,5 mmol) Natriumborant zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert; nach Zugabe von 500 ml Wasser wird mit Ether extrahiert und die Etherextrakte im Vakuum eingedampft. 6,8 g des erhaltenen, rohen Zwischenproduktes, 5,0 ml DAST und 5 ml Dichlormethan werden 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird vorsichtig Wasser zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgel-Säule mit Petrolether chromatografiert. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Vakuum (0,1 mbar) destilliert, K 13 I.

Analog werden hergestellt:

4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol  
 4-(trans-4-Allyloxycyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

Beispiel 8

4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1(1,2,2-trifluorpropyl)benzol



Zu einer Lösung von 7,2 g der in Beispiel 3 hergestellten Verbindung in 30 ml Isopropanol werden 0,3 g Natriumborant gegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird auf Wasser gegossen, mit Ether extrahiert und die Etherextrakte im Vakuum eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 4,0 g Zwischenprodukt. Dieses wurde, wie bei Beispiel 7 beschrieben, weiter umgesetzt und aufgearbeitet; der Rückstand wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert, K 147 I.

Analog werden hergestellt:

4-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

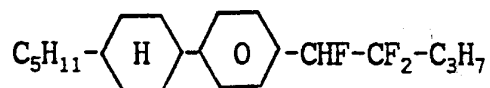
4-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Dodecylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpropyl)-benzol, K 137 N 137,6 I

Beispiel 9

4(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpropyl)benzol



Ausgehend von 4,7 g der in Beispiel 4 hergestellten Verbindung und 0,25 g Natriumborant, ferner 5,0 ml DAST

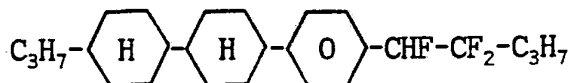
Versuchsdurchführung wie bei Beispiel 7, K 40 I,  $\Delta\epsilon = +2,1$ .

Analog werden hergestellt:

4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-(trans-4-Oct-3-enylcyclohexyl)-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol

Beispiel 10

4[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-1(1,2,2-trifluorpentyl)benzol



Ausgehend von 4,0 g der in Beispiel 5 hergestellten Verbindung und 0,15 g (4,0 mmol) Natriumborant, ferner 5,0 ml (37,8 mmol) DAST Versuchsdurchführung wie bei Beispiel 8, K 56 S<sub>B</sub> 166 I.

Analog werden hergestellt:

4-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol  
 4-[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluorpentyl)-benzol

4-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

4-[trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

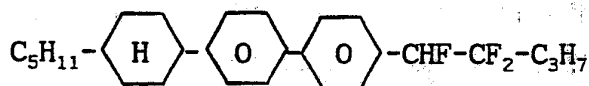
4-[trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

4-[trans-4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

4-[trans-4-(trans-4-Ethoxycyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

#### Beispiel 11

4[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol



Ausgehend von 4,3 g der in Beispiel 6 hergestellten Verbindung und 0,19 g (5,0 mmol) Natriumborant, ferner 5,0 ml (37,8 mmol) DAST Versuchsdurchführung wie bei Beispiel 8, K 148 I,  $\Delta\epsilon = +5,4$ .

Analog werden hergestellt:

4-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluoropentyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpen-  
tyl)-benzol

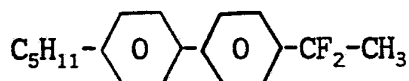
4-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpen-  
tyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluor-  
pentyl)-benzol

4-[4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-phenyl]-1-(1,2,2-trifluorpen-  
tyl)-benzol

#### Beispiel 12

4-(1,1-Difluorethyl)-4'-pentylbiphenyl



Zu einer Mischung aus 15,6 g (4-Acetyl-4'-pentyl-biphenyl und 9,0 ml Ethandithiol werden 7,3 ml Bortrifluorid-Diethyl-ether-Addukt zugetropft. Nach 15 Stunden Rühren wird mit 200 ml Hexan verdünnt und dreimal mit 16 %iger Natronlauge, einmal mit gesättigter Kochsalz-Lösung sowie einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute am Zwischenprodukt: 13,1 g. Zu einer Lösung von 11,0 g 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 100 ml Dichlormethan werden bei -70° 16,8 ml Fluorwasserstoff-Pyridin-Komplex (64 %ig in HF) zugetropft. Dann wird eine Lösung des Zwischenproduktes in 30 ml Dichlormethan zugetropft. Es wird noch 30 min bei -70° gerührt, dann auf Raumtemperatur

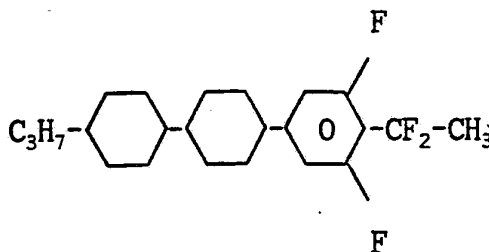
erwärmt, dreimal mit Wasser gewaschen und schließlich die organische Phase im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Hexan chromatografiert. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Analog werden hergestellt:

4-(1,1-Difluorethyl)-4'-ethylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-propylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-butylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-hexylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-heptylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-octylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-ethoxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-propyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-butyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-pentyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-hexyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-heptyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-octyloxybiphenyl  
4-(1,1-Difluorethyl)-4'-oct-3-enylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorpropyl)-4'-pentylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorbutyl)-4'-pentylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorpentyl)-4'-pentylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorhexyl)-4'-pentylbiphenyl  
4-(1,1-Difluorheptyl)-4'-pentylbiphenyl  
4-(1,1-Difluoroctyl)-4'-pentylbiphenyl

## Beispiel 13

4-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluor-ethyl)-2,6-difluorbenzol



13A 3-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl(4-yl)-1,5-difluorbenzol

Zu einer Suspension von 6,0 g Magnesiumspänen in 60 ml Ether gibt man 2 Tropfen Brom. Anschließend wird eine Lösung von 48,2 g 3,5-Difluorbrombenzol in 60 ml Ether zugetropft. Man rührt 0,5 h nach und tropft dann bei 20-25 °C eine Lösung von 44,5 g 4-trans-(4-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon in 50 ml Ether zum Grignardreagenz. Es wird 2 Stunden nachgerührt, auf 500 ml Wasser gegossen, mit 30 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zum Rückstand eingedampft und anschließend mit 1000 ml Toluol und 120 ml 20%iger Schwefelsäure 1 h am Rückfluß gekocht.

Nach Phasentrennung und Neutralisation mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wird mit 10 g Pt/C 5 % bei 1 bar und 60 °C hydriert.



Anschließend wird filtriert und eingeeengt. Nach flash Chromatographie erhält man das reine Produkt 13A.

13B 4-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4'-yl)-2,6-difluoracetophenon

Eine Lösung von 35,3 g in 350 ml Ether wird unter Stickstoff auf -70 °C gekühlt und 69 ml einer 1,6 n Lösung von BuLi in Hexan werden bei dieser Temperatur zugetropft. Es wird 0,5 h nachgerührt. Dann werden 34,0 g (110 mmol) Mangan(II)-jodid zum Reaktionsgemisch gegeben, und es wird 60 min bei -70 °C nachgerührt. Man läßt auf -50 °C erwärmen und tropft dann eine Lösung von 8,6 g (110 mmol) Acetylchlorid in 27 ml Ether zu. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 h nach. Es wird mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und zum Rückstand eingeeengt. Nach Umkristallisation erhält man das reine Acetophenon 13B.

13C 2[4-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4'-yl)-2,6-difluorphenyl]-2-methyl-1,3-dithiolon

In eine Lösung von 30,3 g 13B und 8,5 g 1,2-Ethandithiol in 200 ml Dichlormethan wird über 6 h langsam Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird dreimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Einengen und Umkristallisation erhält man 13C.

13D

Unter Stickstoff werden 5,7 g NDBDH in 40 ml Dichlormethan gelöst. Man kühlt auf -78 °C und gibt nacheinander 12,3 ml einer 65%igen Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin und tropfenweise eine Lösung von 9,0 g 13C in 45 ml Dichlormethan zu. Nach 0,5 h verdünnt man mit Hexan und filtert über basisches Aluminiumoxid. Nach flash Chromatographie erhält man das reine Produkt.

Analog werden hergestellt:

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorethyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-tyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-  
tyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluor-  
pentyl)-2,6-difluorbenzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluorpen-  
tyl)-2,6-difluorbenzol

4'-(4-trans-Propylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Butylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Hexylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Octylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorethyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorpentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Propylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorpentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Butylcyclohexyl)-4-(1,1-difluorpentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Hexylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Octylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-3-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Propylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-flu-  
orbiphenyl

4'-(4-trans-Butylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-flu-  
orbiphenyl

4'-(4-trans-Hexylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-fluor-  
biphenyl

4'-(4-trans-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-flu-  
orbiphenyl

4'-(4-trans-Octylcyclohexyl)-4-(1,1-difluoropentyl)-2'-fluor-  
biphenyl

## Beispiel 14

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(1,1-difluor-2-oxo-propyl)-benzol

Zu einer Suspension von 0,15 mol Aluminiumchlorid in 500 ml Dichlormethan werden unter heftigem Rühren nacheinander 0,1 mol trans-4-Pentylcyclohexylbenzol und 0,1 mol Oxalsäuremonoethylestermonochlorid bei 40 °C gegeben.

Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-2-oxoessigsäureethylester.

8 g des erhaltenen Zwischenproduktes werden mit 5,0 ml DAST und 45 ml Dichlormethan 15 Stunden auf 40 °C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-2,2-difluoressigsäureethylester. 10 mol dieses Produkts werden bei -78 °C zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (hergestellt aus 10 mmol Mg und 10 mmol Jodmethan) in 20 ml THF gegeben und 4 h gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt:

Analog werden hergestellt:

4-(trans-Pentylcyclohexyl)-1-(1,1-difluor-2-oxopentyl)

4-(trans-Heptylcyclohexyl)-1-(1,1-difluor-2-oxobenzol)

4'-Heptyl-4-(1,1-difluor-2-oxopropyl)-biphenyl

4'-Heptyl-4-(1,1-difluor-2-oxopentyl)-biphenyl

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluor-2-oxopropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1-difluor-2-oxopentyl)-benzol

#### Beispiel 15

4-(trans,trans-4'-Propylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

#### Schritt 1

Zu 18,18 g 1-Brom-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol in 300 ml Diethylether/THF 1:1 werden bei -70° 36 ml einer 15%igen Lösung Butyllithium in Hexan zuge-  
tropft. Nach 1 Stunde Rühren werden 8,0 g 1,1-Difluorpropionsäure-ethylester zuge-  
tropft. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wird eine Mischung aus 5 ml Ethanol und 5 ml 37%iger Salzsäure zuge-  
tropft; das gesamte Gemisch wird dann in eine Mischung aus 200 ml 2%iger Salzsäure und 100 ml Wasser eingegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird nach Säulenchromatographie über Kieselgel (mit Petrolether aus Eluens) aus Hexan umkristallisiert.

## Schritt 2

Eine Mischung aus 4,2 g der nach Schritt 1 erhaltenen Verbindung 1,5 ml DAST und 10 ml Hexan wird ca. 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wird auf Wasser gegossen, mit Ether extrahiert, die Etherextrakte im Vakuum eingedampft und der Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Petrolether chromatographiert. Das Eluat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, K 162 I  $\Delta\epsilon = +5,3$ .

Analog werden hergestellt:

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Ethylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-benzol, K 49 S<sub>B</sub> 168 I,  $\Delta\epsilon = +5,1$



4-(trans,trans-4'-Butylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropentyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Pentylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropentyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Hexylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropentyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Heptylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropentyl)-benzol

4-(trans,trans-4'-Octylbicyclohexyl-4-yl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropentyl)-benzol

#### Beispiel 16

4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluoropropyl)-benzol

#### Schritt 1

Herstellung analog Beispiel 15, Schritt 1, unter Verwendung von 16,87 g 1-Brom-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol, 40,3 ml 15%iger Butyllithium-Lösung in Hexan und 9,0 g 1,1-Difluorpropionsäure-ethylester.

#### Schritt 2

Eine Mischung aus 9,0 g dieser Verbindung 3,4 ml DAST und 10 ml Hexan wird 2 Stunden bei 50° gerührt. Dann wird auf Wasser gegossen, mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden im Vakuum eingedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert, K 1 I,  $\Delta\epsilon = +1,8$ .

Analog werden hergestellt:

4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
benzol

4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol

4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol

4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol, K 16 I,  $\Delta\epsilon = +2,9$

4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol

4-(trans-4-Octylcyclohexyl)-1-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
benzol

## Beispiel 17

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

## Schritt 1

Herstellung aus 19,3 g 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-benzol, sonst entsprechend wie bei Beispiel 15, Schritt 1.

## Schritt 2

Ausgehend von 6,3 g dieser Verbindung und 2,1 ml DAST  
Versuchsdurchführung wie bei Beispiel 15, Schritt 2, K 147  
I,  $\Delta\epsilon = +5,8$ .

Analog werden hergestellt:

4'-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpropyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl 4'-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluor-  
pentyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorpentyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl, K 114 I,  $\Delta\epsilon = +10,0$

4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

4'-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4-(1,1,2,2-tetrafluorethyl)-  
biphenyl

Beispiel 18

1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol

Schritt 1

Zu einer Lösung von 30,9 g 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol in 500 ml THF/Diethylether 1:1 werden bei -70° 80 ml einer 15%igen Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren werden weiterhin bei -70° 9,1 ml Propenoxid zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird auf Wasser gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Ether extrahiert und die Etherextrakte im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäure mit Petrolether/Essigester 9:1 chromatographiert. Das Eluat wird aus Hexan umkristallisiert. Das Zwischenprodukt (Ausbeute 9,6 g) wird mit DAST nach Schritt 2 weiterbehandelt.

Schritt 2

Das Zwischenprodukt (9,6 g), 5,0 ml DAST und 5 ml Dichlormethan werden 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird vorsichtig Wasser zugetropft. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Analog werden hergestellt:

1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol

1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorbutyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol

1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol  
1-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol

Beispiel 19

4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

Ausgehend von 38,5 g 1-Brom-4-trans-4-(trans-pentylcyclohexyl)-phenyl-benzol wird verfahren wie bei Beispiel 18;

Schritt 1. 7,58 g des so erhaltenen Zwischenproduktes werden Analog Beispiel 18, Schritt 2, weiter umgesetzt, K 43 Sp 146 N 160,2 I,  $\Delta\epsilon = +6,5$ .

Analog werden hergestellt:

4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpropyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-biphenyl

4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorpentyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-biphenyl

4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl  
4'-(2-Fluorooctyl)-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-biphenyl

## Beispiel 19

4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

5,0 g des in Beispiel 18 erhaltenen Zwischenproduktes werden mit PCC oxidiert.

Eine Mischung des so erhaltenen Ketons, 1,5 ml DAST und 10 ml Hexan wird 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wird auf Wasser gegossen, mit Ether extrahiert, die Etherextrakte im Vakuum eingedampft und der Rückstand über eine Kieselsäule chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, K 148 I,  $\Delta\epsilon = +6,9$ .

Analog werden hergestellt:

4'-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4-(2,2-difluorpropyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Butylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl

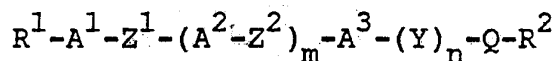
4'-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl

4'-(trans-4-Octylcyclohexyl)-4-(2,2-difluoroctyl)-biphenyl



Patentansprüche

1. Partiiell fluorierte Verbindungen der Formel I,



wobei

5

$A^1$ ,  $A^2$

und  $A^3$

jeweils unabhängig voneinander einen

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

10

- (b) 1,4-Phenylenelement, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

- (c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutylenelement, 1,3-Bicyclo(1,1,1)pentylenelement, 1,4-Cyclohexylenelement, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylenelement, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

15

20

wobei die Reste (a) und (b) durch CN oder Halogen substituiert sein können,

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen un-  
 substituierten oder einen einfach durch  
 CN, Halogen oder  $CF_3$  substituierten Alkyl-  
 oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen,  
 wobei in diesen Resten auch eine oder  
 mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig  
 voneinander durch -S-, -O-, -CO-, -CO-O-,  
 -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein  
 können, daß S- und/oder O-Atome nicht  
 direkt miteinander verknüpft sind, einer  
 der Reste  $R^1$  und  $R^2$  auch H,

$Z^1$  und  $Z^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-CH_2CH_2-$ ,  
 $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  
 $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-SCH_2-$ , eine Ein-  
 fachbindung oder eine Alkylengruppe mit  
 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine  $CH_2$ -  
 Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-,  
 -CHHalogen- oder -CHCN- ersetzt sein kann,  
 und

20 Y O, S, CO, CO-O oder O-CO,

Q  $(CHF)_o-CF_2-(CHF)_p$ , im Falle  $n=0$ , auch  
 $-CH_2-CF_2-$ ,  $-CH_2-CFH-$  oder  $-CF_2-,CF_2,$

m 0, 1 oder 2,

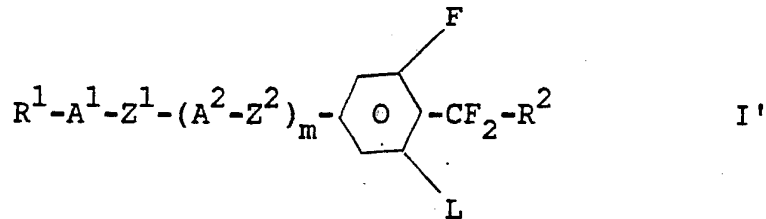
n 0 oder 1, und

25 o, p 0 oder 1

bedeuten,

mit der Maßgabe, daß falls  $R^2$  H bedeutet, die Summe  
 von o + p 1 oder 2 ist.

## 2. Partiiell fluorierte Verbindungen der Formel I'



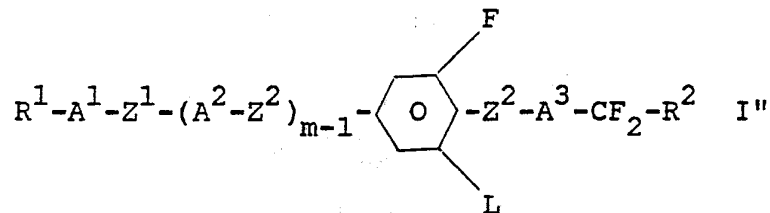
5 wobei

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $m$  die für Formel I angegebene Bedeutung besitzen, und

$L$  H oder F bedeutet.

## 3. Partiiell fluorierte Verbindungen der Formel I''

10



wobei

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$  und  $m$  die für Formel I angegebene Bedeutung besitzen, und

15

$L$  H oder F bedeutet.

## 4. Partiiell fluorierte Verbindungen nach Anspruch 1,

worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, und

Q  $CF_2$

bedeuten.

5 5. Partiiell fluorierte Verbindungen nach Anspruch 1,

worin

$R^1$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ , und m die angegebene Bedeutung besitzen,

n 0,

10  $R^2$  Alkoxy, Thioalkyl, Alkanoyl, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 14 C-Atomen, und

$A^3$  unsubstituiertes oder durch ein oder zwei Fluor substituiertes 1,4-Phenylen

15 bedeuten.

6. Partiiell fluorierte Verbindungen nach Anspruch 2,

worin

$(Y)_n-Q-CO-CF_2-$

bedeutet.

7. Partiiell fluorierte Verbindungen nach mindestens  
einen der Ansprüche 1 bis 6, worin mindestens einer  
der Reste A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> gegebenenfalls durch Fluor  
substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen,  
5 Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet.
8. Verwendung der partiell fluorierten Verbindungen nach  
einem der Ansprüche 1 bis 7 als Komponenten flüssig-  
kristalliner Medien für elektrooptische Anzeige-  
elemente.
- 10 9. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei  
Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens  
eine Komponente eine partiell fluorierten Verbindung  
nach einem der Ansprüche 1 bis 7 ist.
- 15 10. Elektrooptische Anzeige, dadurch gekennzeichnet,  
daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines  
Medium nach Anspruch 9 enthält.
- 20 11. Matrix-Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum  
ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 9  
enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00102

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> C 07 C 22/08, C 07 C 25/18, C 07 C 49/813, C 09 K 19/30, G 02 F 1/13		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 22/08, C 07 C 25/18, C 07 C 49/813, C 07 C 49/792 C 09 K 19/30	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, A2, 0351587 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24 January 1990 (24.01.90), see claims 1-5,7 --	1,8-11
X	Patent Abstracts of Japan, unexamined applications, C section, volume 11, No. 251, 14 August 1987 The Patent Office Japanese Government see pages 52 C 440 Kokai-No. 62-56 444 (DAINIPPON INC & CHEM INC) --	1,8
A	EP, A1, 0325796 (CHISSO CORPORATION) 2 August 1989 (02.08.89) see examples 1-6; claims 1,15,16 -----	1,8,9
<p><sup>9</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search 11 April 1991 (11.04.91)	Date of Mailing of this International Search Report 3 May 1991 (03.05.91)	
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/00102

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>5</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 22/08, C 07 C 25/18, C 07 C 49/813, C 09 K 19/30, G 02 F 1/13	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem		
Klassifikationssymbole		
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 22/08, C 07 C 25/18, C 07 C 49/813, C 07 C 49/792 C 09 K 19/30	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>3</sup>		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruchs Nr. <sup>13</sup>
X	EP, A2, 0 351 587 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 24 Jänner 1990 (24.01.90), siehe Ansprüche 1-5, 7.	1, 8-11
X	Patent Abstracts of Japan, unexamined applications, C Sektion, Band 11, Nr. 251, 14 August 1987 The Patent Office Japanese Government siehe Seite 52 C 440 Kokai-Nr. 62-56 444 (DAINIPPON INC & CHEM INC)	1, 8
A	EP, A1, 0 325 796 (CHISSO CORPORATION) 2 August 1989 (02.08.89), siehe Beispiele 1-6; An-	1, 8, 9
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
11 April 1991	- 3. 05. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Beamteten	
Europäisches Patentamt	M. Peis	
	M. PEIS	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	sprüche 1, 15, 16. -----	



ANHANG  
zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

ANNEX  
to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

ANNEXE  
au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

SA43616

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentedokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP-A2- 351587	24-01-90	JP-A2- 3012483	21-01-91
		JP-A2- 2029491	31-01-90
		EP-A2- 335348	04-10-89
		EP-A2- 347940	27-12-89
		EP-A2- 347941	27-12-89
		EP-A2- 347942	27-12-89
		EP-A2- 347943	27-12-89
		EP-A2- 347944	27-12-89
		EP-A2- 352479	31-01-90
		EP-A2- 352480	31-01-90
		EP-A2- 355313	28-02-90
		EP-A2- 355314	28-02-90
		EP-A3- 335348	05-12-90
		JP-A2- 2275868	09-11-90
		JP-A2- 3012485	21-01-91
		JP-A2- 2038488	07-02-90
		JP-A2- 2038486	07-02-90
		JP-A2- 3012488	21-01-91
		JP-A2- 2024388	26-01-90
		JP-A2- 2002907	08-01-90
		EP-A2- 347942	27-12-89
		JP-A2- 2028288	30-01-90
		JP-A2- 3012480	21-01-91
		JP-A2- 2028289	30-01-90
		JP-A2- 3012484	21-01-91
		JP-A2- 2038485	07-02-90
		JP-A2- 3012477	21-01-91
		JP-A2- 2024385	26-01-90
		JP-A2- 3012487	21-01-91
		JP-A2- 2028287	30-01-90
		JP-A2- 3012478	21-01-91
		JP-A2- 2038487	07-02-90
		JP-A2- 2038489	07-02-90
		JP-A2- 2036298	06-02-90
		JP-A2- 2024389	26-01-90
		JP-A2- 3012482	21-01-91
		JP-A2- 2028285	30-01-90
EP-A1- 325796	02-08-89	JP-A2- 1308239	12-12-89
		NO-A0- 885770	27-12-88
		NO-A - 885770	29-06-89
		US-A - 4877548	31-10-89
		JP-A2- 1175947	12-07-89