



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 649 766 A5

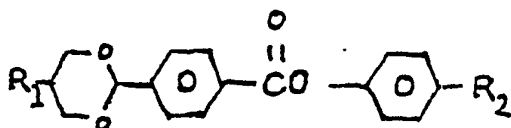
⑤① Int. Cl.4: C 07 D 319/06
C 09 K 19/34
C 09 K 19/46
G 09 F 9/35

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	7315/81	⑦③ Inhaber:	Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darmstadt 1 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	13.11.1981		
③⑦ Priorität(en):	03.12.1980 US 212303	⑦② Erfinder:	Hsu, Ying Yen, Los Altos/CA (US)
②④ Patent erteilt:	14.06.1985		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.06.1985	⑦④ Vertreter:	Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ Substituierte Benzoessäurephenylester, Flüssigkristallmischungen diese enthaltend und Verwendung derselben in Anzeigeeinheiten.

⑤⑦ Die Verbindungen entsprechen der folgenden Strukturformel:

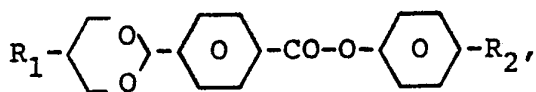


wobei R₁ = eine Alkylgruppe und R₂ eine Alkyl-, eine Alkoxy-, eine Acyloxy- oder eine Alkylcarbonat-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder CN oder NO₂ ist. Sie sind nützlich als Flüssigkristallmaterialien für elektrooptische Anzeigeeinheiten.

Ferner bilden diese Verbindungen mit Cyanophenyldioxan-Verbindungen Gemische, welche besonders für im Multiplex-Betrieb betriebene elektrooptische Anzeigeeinheiten nützlich sind. Bevorzugte Gemische enthalten dabei mindestens etwa 40 Gew.-% der genannten Benzoat-Verbindungen und mindestens etwa 40 Gew.-% der Cyanophenyldioxan-Verbindungen, wobei weitere flüssigkristalline Verbindungen, wie z.B. Phenylcyclohexancarboxylat, Biphenyl- und/oder Phenylbenzoat zusätzlich in Mengen von bis zu etwa 20 Gew.-% vorgesehen sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Substituierte Benzoessäurephenylester der allgemeinen Formel



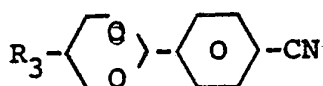
worin

R_1 eine Alkylgruppe und R_2 eine Alkyl-, Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonat-, Nitril- oder Nitrogruppe bedeutet.

2. Substituierte Benzoessäurephenylester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1–10 C-Atomen bedeutet.

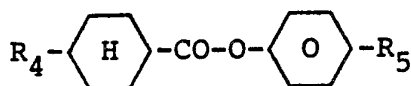
3. Flüssigkristallmischung, insbesondere nematische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 enthält und mindestens eine weitere Verbindung aus der Gruppe der Cyanphenyldioxane, aus der Gruppe der Phenylcyclohexancarboxylate, aus der Gruppe der Biphenylverbindungen oder aus der Gruppe der Phenylbenzoate.

4. Flüssigkristallmischung nach Patentanspruch 3, insbesondere nematische Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 enthält und mindestens eine weitere Verbindung der Formel



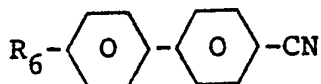
enthält, worin R_3 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

5. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem mindestens eine Verbindung der Formel



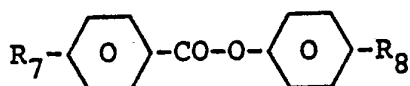
enthält, worin R_4 eine Alkyl- oder eine Alkoxygruppe und R_5 eine Alkyl- oder eine Alkoxy- oder eine Cyangruppe bedeutet.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens eine weitere Verbindung der Formel



enthält, worin R_6 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

7. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine weitere Verbindung der Formel



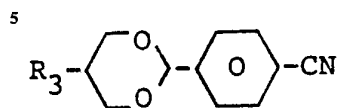
enthält, worin R_7 und R_8 gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten.

8. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 Gew.% einer Verbindung nach Anspruch 1 enthält.

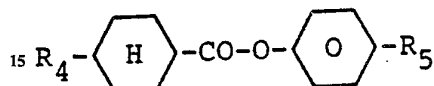
9. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung nach Anspruch 1 in

einer Menge zwischen 40 und 50 Gew.% enthält.

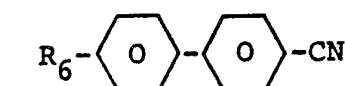
10. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 40 Gew.% einer weiteren Verbindung der Formel



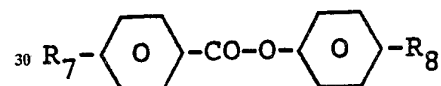
enthält, worin R_3 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, und ausserdem als Rest eine der folgenden Verbindungen der Formel



enthält, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, oder eine der Verbindungen der Formel

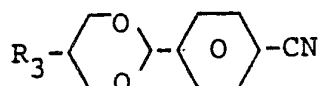


enthält, worin R_6 eine Alkyl- oder eine Alkoxygruppe bedeutet, oder eine der Verbindungen der Formel

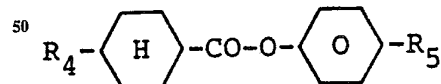


enthält, worin R_7 und R_8 gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten.

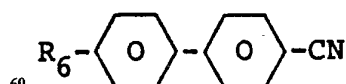
11. Flüssigkristallmischung, insbesondere Flüssigkristallmischung für eine im Multiplex-Betrieb betriebene elektronische Anzeigeeinheit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, dass 40 bis 50 Gew.% einer weiteren Verbindung der Formel



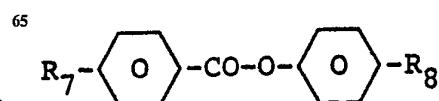
enthalten sein können, worin R_3 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, und dass bis zu 20 Gew.% einer der folgenden Verbindungen enthalten sein können, die der Formel



entsprechen, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten, oder der Formel



entsprechen, worin R_6 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, oder der Formel



entsprechen, worin R₇ und R₈ gleich oder verschieden sein können und eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeuten.

12. Verwendung einer Flüssigkristallmischung nach Anspruch 3 bis 11 zur Herstellung einer elektrooptischen Anzeigeeinheit.

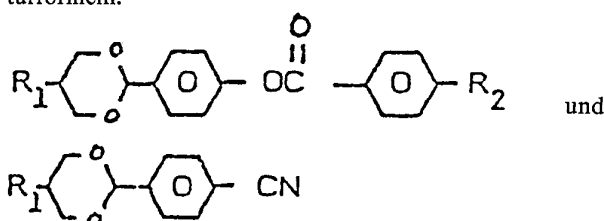
13. Verwendung einer Flüssigkristallmischung nach Anspruch 12 zur Herstellung einer im Multiplex-Betrieb betreibbaren elektrooptischen Anzeigeeinheit.

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Benzoessäurephenylester, Flüssigkristallmischungen diese enthaltend und deren Verwendung in elektrooptischen Anzeigeeinheiten, die im Multiplexbetrieb betrieben werden. Dabei geht es im Rahmen der Erfindung nicht nur um flüssigkristalline Verbindungen, sondern auch um Gemische solcher flüssigkristalliner Verbindungen.

Es ist bekannt, nematische flüssigkristalline Verbindungen in elektrooptischen Anzeigeeinheiten zu verwenden. Derartige Anzeigeeinheiten können von unterschiedlicher Bauart sein und beispielsweise als sogenannte nematische Drehzellenanordnungen und im Multiplex-Betrieb betriebene Anzeigeeinheiten ausgebildet sein und werden in zunehmender Anzahl als Anzeigeeinheiten verwendet.

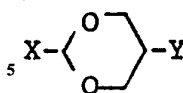
Eines der Probleme beim Einsatz von nematischen Flüssigkristallmaterialien in derartigen Anzeigeeinheiten ist die Verfügbarkeit stabiler nematischer Verbindungen mit niedriger Viskosität, die im Bereich der Zimmertemperatur flüssig sind und relativ niedrige Übergangstemperaturen besitzen, so dass sie für die praktische Verwendung in elektrooptischen Anzeigeeinheiten geeignet sind. Weiterhin ist es wünschenswert, dass das jeweilige nematische Flüssigkristallmaterial zur Erzielung der gewünschten Umschalteffekte nur ein minimales elektrisches Potential benötigt, damit so der Leistungsbedarf der Anzeigeeinheit auf einem Minimum gehalten wird. Diese wünschenswerten Eigenschaften besitzt derzeit in gewissem Umfang nur eine kleine Zahl von nematischen Flüssigkristallverbindungen.

Zwei Verbindungen, bei denen die geforderten Eigenschaften recht gut verwirklicht sind, sind beispielsweise in den US-PS 4 200 580 und 4 322 354 beschrieben. Die genannten Verbindungen haben folgende allgemeine Strukturformeln:



Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung Nr. 55-85583 und die veröffentlichte GB-Patentanmeldung

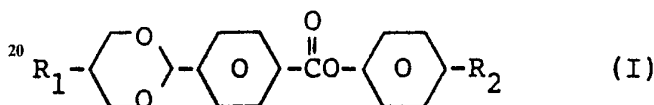
Nr. 2 041 354A beschreiben ferner Dioxanverbindungen mit folgender Strukturformel:



wobei X und Y durch eine Reihe von Substituenten gebildet sein können.

Ausgehend vom Stande der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen und Verbindungsgemische mit verbesserten Eigenschaften für optimierte Anzeigeeinheiten anzugeben, insbesondere für Drehzellen mit nematischem Flüssigkristallmaterial, die im Multiplex-Betrieb angesteuert werden.

15 Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung durch substituierte Benzoessäurephenyläther gelöst, die gekennzeichnet sind durch folgende Strukturformel:



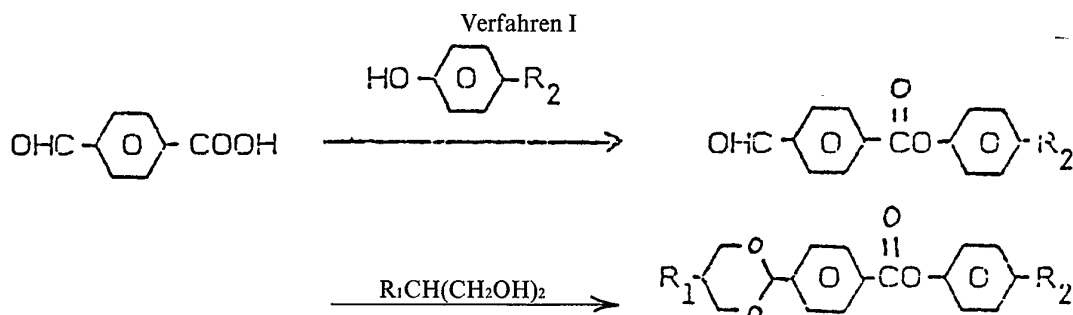
worin R₁ = eine Alkylgruppe und R₂ = eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Alkylcarbonatgruppe, CN oder NO₂ bedeuten. Der entscheidende Vorteil einer solchen chemischen Verbindung besteht darin, dass sie ein stabiles Flüssigkristallmaterial ergibt, bei dem in aromatischen Estermolekülen eine Dioxanhälfte vorhanden ist. Vorteilhaft ist es ferner, dass neuartige Flüssigkristallgemische, welche diese Verbindungen enthalten, für im Multiplex-Betrieb arbeitende bzw. mit niedriger Spannung arbeitende elektrooptische Anzeigeeinheiten hervorragend geeignet sind.

Vorteilhaft ist es dabei, wenn R₁ = eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R₂ = eine Alkyl-, eine Alkoxy-, eine Acyloxy- oder eine Alkylcarbonat-Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder CN oder NO₂.

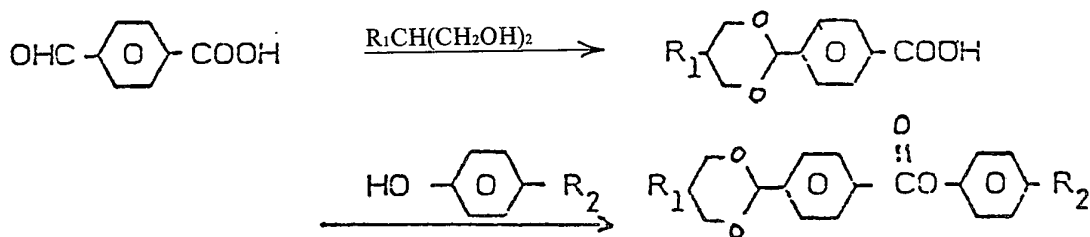
Die Verbindungen gemäss der Erfindung zeichnen sich durch einen breiten nematischen Temperaturbereich, durch niedrige Schmelzpunkte und durch eine geringe Temperaturabhängigkeit aus und werden in Flüssigkristallgemischen gemäss den Patentansprüchen 3, 4 und 11 vorzugsweise in Mengen von mindestens etwa 40 Gew.% verwendet.

Bevorzugte Flüssigkristallgemische enthalten die angegebene Verbindung (I) sowie Cyanphenyldioxan, vorzugsweise in gleichen Mengen, insbesondere in einer Menge von jeweils mindestens etwa 40 Gew.% und sind besonders nützlich für im Multiplex-Betrieb arbeitende elektrooptische Anzeigeeinheiten. Bevorzugte Flüssigkristallgemische enthalten dabei ausserdem Flüssigkristallverbindungen in Form von Phenylcyclohexancarboxylat, Biphenyl- und/oder Phenylbenzoat, und zwar in Mengen bis zu etwa 20 Gew.%.

Die Verbindungen gemäss der Erfindung können nach mindestens zwei Verfahren hergestellt werden:



Verfahren II



Bei den vorstehend angegebenen Reaktionen gilt für R₁ und R₂ die oben angegebene Definition.

Die Verbindungen gemäss der Erfindung werden in Form zweier Isomere erhalten. Da die Trans-Konfiguration länglich ist, handelt es sich bei ihr wohl um die Komponente, auf die der Flüssigkristallcharakter zurückzuführen ist.

Die Erfindung wird nachstehend noch anhand von repräsentativen Beispielen erläutert, die das Wesen der Erfindung verdeutlichen sollen, ohne dass die Erfindung auf die Beispiele beschränkt wäre.

Beschreibung spezieller Ausführungsbeispiele

Präparation 1

4-n-Butylphenyl-4'-(5-n-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat.

Herstellung nach Verfahren I

4-n-Butylphenyl-4'-formylbenzoat

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (54,8 g, 0,266 m) wurden unter Umrühren einer Lösung von 4-Carboxybenzaldehyd (39 g, 0,26 m), 4-n-Butylphenol (40 g, 0,266 m), 4-Dimethylaminopyridin (1,2 g) in N,N-Dimethylformamid (250 ml) bei 0°C zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Rühren bei 0°C noch für eine Stunde und bei 20°C für vier weitere Stunden fortgesetzt. Anschliessend wurde dem Reaktionsgemisch Methylenchlorid (300 ml) zugesetzt. Die ausgefallte Harnsäure wurde abfiltriert und das Filtrat wurde mit 0,5 N HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Die resultierende Lösung wurde durch eine Silicagel-Säule unter Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel eluiert. Die Teile, die im Gaschromatogramm eine einzige Spitze zeigten, wurden gesammelt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand wurde aus Äthanol auskristallisiert, wobei 4-n-Butylphenyl-4'-formylbenzoat (35,5 g, 47%), Schmelzpunkt 60,7°C erhalten wurde.

4-n-Butylphenyl-4'-(5-n-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat

Eine Mischung aus 2-n-Butylpropan-1,3-Diol (2,64 g, 0,02 m), 4-n-Butylphenyl-4'-formylbenzoat (5,64 g, 0,02 m), Benzen (100 ml) und einer katalytischen Menge von 4-Toluolsulfonsäure wurde azeotrop im Rücklaufverfahren umgewälzt, bis kein Wasser mehr gesammelt wurde. Das kalte Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und über kristallwasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde dann verdampft und der Rückstand wurde gereinigt, wobei eine Silicagel-Säule verwendet und Hexanmethylenchlorid als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert, wobei 4-n-Butylphenyl-4-(5-n-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-

benzoat (3,8 g, 42%) erhalten wurde. Dabei lag die Übergangstemperatur CN von der kristallinen in die nematische Phase bei 75,5°C und die Übergangstemperatur NI von der nematischen Phase in eine isotrope Flüssigkeit bei 162,4°C.

Präparation 2

4-Cyanophenyl-4'-(5-n-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat.

Herstellung nach Verfahren II

4-(5-n-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure

Eine Mischung aus 2-n-Pentylpropan-1,3-diol (8 g, 0,054 m), 4-Carboxybenzaldehyd (8 g, 0,053 m), Benzen (200 ml) und einer katalytischen Menge von 4-Toluolsulfonsäure wurde azeotropisch im Rücklaufverfahren umgewälzt bis kein Wasser mehr gesammelt wurde. Das kalte Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und dann über kristallwasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 4-(5-n-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure (12 g, 80%) erhalten wurde,

CN = 213°C

NI = 219°C.

4-Cyanophenyl-4-(5-n-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat

Einer Lösung aus 4-(5-n-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)benzoesäure (5,56 g, 0,02 m), 4-Cyanophenol (2,6 g, 0,022 m) und 4-Dimethylaminopyridin (0,2 g) in N,N-Dimethylformamid (30 ml) mit einer Temperatur von 0°C, die umgerührt wurde, wurde N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (4,12 g, 0,02 m) zugesetzt. Das Umrühren wurde zunächst für eine Stunde bei 0°C und dann für vier Stunden bei 20°C fortgesetzt. Dann wurde dem Reaktionsgemisch Methylenchlorid (50 ml) zugesetzt. Der ausgefallte Harnstoff wurde weggefiltert und das Filtrat wurde mit 0,5-normaler HCl-Säure, mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Anschliessend erfolgte eine Trocknung über Natriumsulfat. Die resultierende Lösung wurde unter Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel durch eine Silicagel-Säule eluiert. Die Teile, welche einen einzigen Punkt auf einem Dünnschicht-Chromatogramm zeigten, wurden gesammelt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand wurde aus Äthanol auskristallisiert, wobei 4-Cyanophenyl 4-(5-n-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat (3,3 g 44%) erhalten wurde.

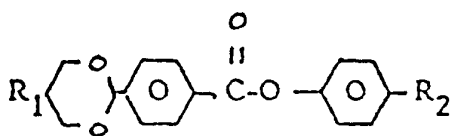
CN = 138,3°C

NI = 231°C.

Weitere Beispiele für Verbindungen gemäss der Erfindung sind nachstehend zusammen mit ihren Übergangstemperaturen in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Phasenübergangstemperatur für 4-substituiertes
Phenyl-4'-(5-n-Alkyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat



Verbindung	Übergangstemperaturen °C				
	R ₁	R ₂	CN(CS)	SN	NI
1	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	85,0		188,0
2	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	68,0		173,0
3	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	63,3		174,3
4	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	65,5		161,1
5	C ₃ H ₇	C ₇ H ₁₅	60,0		159,1
6	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	80,0		178,0
7	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	75,5		162,4
8	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	(79,5)	91,0	175,0
9	C ₅ H ₁₁	OC ₄ H ₉	85,6		192,0
10	C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅	(63,0)	118,3	153,8
11	C ₇ H ₁₅	C ₃ H ₇	(75,9)	121,0	162,0
12	C ₃ H ₇	CN	164,0		234,5
13	C ₄ H ₉	CN	147,4		217,0
14	C ₅ H ₁₁	CN	138,3		231,0
15	C ₃ H ₇	NO ₂	160,0		206,0

(CN = Übergangstemperatur von der kristallinen in die nematische Phase, NI = Übergangstemperatur von der nematischen Phase in eine isotrope Flüssigkeit, CS = Übergangstemperatur von der kristallinen in die smektische Phase und SN = Übergangstemperatur von der smektischen in die nematische Phase).

Man sieht, dass die Verbindungen gemäss der Erfindung nicht nur einen breiten Temperaturbereich überdecken und relativ niedrige Schmelzpunkte haben; vielmehr können diese Verbindungen, wenn sie mit Cyanophenyldioxanen und Phenylcyclohexancarboxylaten, Biphenyl- oder Phenylbenzoaten gemischt werden, als besonders vorteilhafte Flüssigkristallmaterialien für im Multiplexbetrieb arbeitende elektro-optische Anzeigeeinheiten verwendet werden. Beispielsweise wurde für eine im Multiplex-Betrieb arbeitende Einheit folgendes Gemisch hergestellt:

Beispiel 1

2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan: 50,77 Mol-%
(40 Gew.%)

4-n-Pentylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
15,73 Mol-% (20 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
14,65 Mol-% (20 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-äthylcyclohexancarboxylat: 18,85
Mol-% (20 Gew.%)

Cholesterylnonanoat: 0,1 Mol-%.

Diese Mischung hatte eine Übergangstemperatur CN von der kristallinen in die nematische Phase von -4°C und eine Übergangstemperatur NI für den Übergang von der nematischen Phase in eine isotrope Flüssigkeit von 79,8°C. Es ergaben sich bei einer 10 µm dicken Zelle bei kleinem Neigungswinkel folgende elektrooptische Eigenschaften für dieses Gemisch:

10% Sättigungsspannung (V₁₀): 1,72 Volt
90% Sättigungsspannung (V₉₀): 2,30 Volt

Ansprechzeit beim Einschalten: 31 ms
Ansprechzeit beim Ausschalten: 95 ms.

Beispiel 2

2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan: 56,95 Mol-%
(45 Gew.%)

4-n-Pentylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
17,60 Mol-% (22,5 Gew.%)

10 4-n-Heptylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
16,45 Mol-% (22,5 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-n-propylcyclohexancarboxylat:
9,00 Mol-% (10 Gew.%)

15 CN = -4°C; NI = 90,5°C
V₁₀ = 1,70 Volt; V₉₀ = 2,3 Volt.

Beispiel 3

2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan: 47,85 Mol-%
20 (40 Gew.%)

4-n-Pentylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
14,80 Mol-% (20 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
25 13,80 Mol-% (20 Gew.%)

4-Cyano-4'-n-pentylbiphenyl: 23,55 Mol-% (20 Gew.%)

CN = -6°C; NI = 86,2°C
V₁₀ = 1,7 Volt; V₉₀ = 2,6 Volt.

30

Beispiel 4

2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan: 62,55 Mol-%
(50 Gew.%)

35 4-n-Pentylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
19,35 Mol-% (25 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
18,10 Mol-% (25 Gew.%)

40 CN = -2°C; NI = 98°C
V₁₀ = 1,5 Volt; V₉₀ = 2,0 Volt.

Beispiel 5

2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan: 51,28 Mol-%
45 (40 Gew.%)

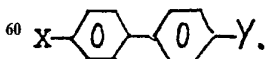
4-n-Pentylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
15,88 Mol-% (20 Gew.%)

4-n-Heptylphenyl-4'-(5-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoat:
50 14,80 Mol-% (20 Gew.%)

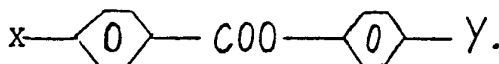
4-n-Pentylphenyl-4'-n-pentylbenzoat: 18,04 Mol-%
(20 Gew.%)

55 CN = -3°C; NI = 80°C.

Die allgemeine Klasse der Biphenylverbindungen, die bei der Herstellung chemischer Gemische gemäss der Erfindung nützlich sind, hat die allgemeine Strukturgleichung



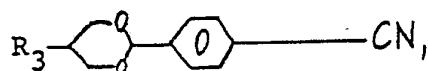
Diese Verbindungen sind in der US-PS 3 947 375 detailliert beschrieben. Die allgemeine Klasse der brauchbaren Phenylbenzoate hat die allgemeine Formel



Diese Verbindungen sind in den US-PSen 4 011 137 und 4 002 670 detailliert beschrieben.

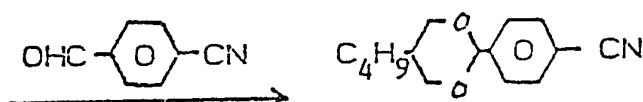
Die allgemeine Klasse der in den erfindungsgemässen

Gemischen brauchbaren Cyanophenyldioxane hat die allgemeine Formel



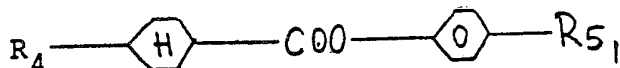
wobei R_3 typischerweise eine Alkyl- oder eine Alkoxy-Gruppe ist. Für das 2-(4-Cyanophenyl)-5-n-butyl-1,3-dioxan,

welches gemäss Beispiel 1 bis 5 verwendet wird, ist die folgende Synthese exemplarisch:



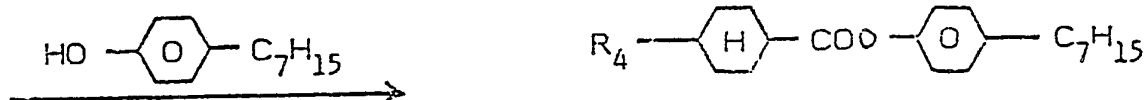
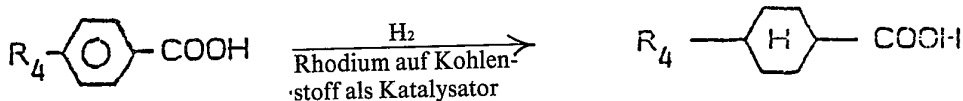
Diese Cyanophenyldioxane sind Gegenstand der US-PS 4 322 354.

Die allgemeine Klasse der brauchbaren Phenylcyclohexancarboxylate hat die allgemeine Strukturformel:



wobei R_4 typischerweise eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe ist und R_5 typischerweise eine Alkyl-, Alkoxy- oder Cyano-Gruppe. Die Synthese dieser Verbindungen, bei denen R_4

Äthyl ist (Beispiel 1) oder Propyl (Beispiel 2) und bei denen R_5 Heptyl ist, erfolgt folgendermassen:



Die Phenylcyclohexancarboxylate sind in den DD-PS 105 701 und 132 591 beschrieben.