



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 590 A5

4(51) C 09 K 19/42
C 09 K 19/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 09 K / 299 941 2
(31) 3604905.0
3630771.8(22) 16.02.87
(32) 17.02.86
10.09.86(44) 02.03.88
(33) DE

(71) siehe (73)

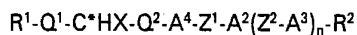
(72) Eidenschink, Rudolf, Dr.; Escher, Claus, Dr.; Geelhaar, Thomas, Dr.; Hittich, Reinhard, Dr.; Kurmeier, Hans-
Adolf, Dr.; Pauluth, Detlef, Dr.; Wächtler, Andreas, Dr., DE

(73) Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(54) Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase

(55) Chirale, getiltete, smektische flüssigkristalline Phase, zwei flüssigkristalline Komponenten, optisch, aktiv, Verbindung, Formel

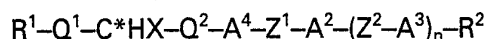
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I



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

Patentansprüche:

1. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel 1,



worin

R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1–12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $O-CO-$, $-O-COO-$, $-CO-O-$, $-CH=CH-$, $-CHHalogen-$ und $-CHCN-$ oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine der Gruppen R^1 und R^2 auch F, Cl, Br oder CN und R^2 und H,

A^2 , A^3 und A^4 jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexyl, worin auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

Z^1 und Z^2 jeweils $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-C\equiv C-$ oder eine Einfachbindung, X Halogen, CN oder CH_3 ,

n 0 oder 1,

Q^1 eine Einfachbindung oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-CH=CH-COO-$, $-CH=CH-$, $-CHHalogen-$ und/oder $-CHCN-$ ersetzt sein kann, und

Q^2 Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-CH=CH-COO-$, $-CH=CH-$, $-CHHalogen$ und/oder $-CHCN-$ ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung bedeutet, mit den Maßgaben, daß

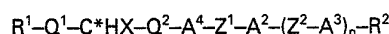
(a) R^1-Q^1- eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und

(b) X CH_3 ist und/oder R^1-Q^1- eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls $-A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und $Q^2-CO-O-$ bedeutet, enthält.

2. Verwendung der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Komponenten flüssigkristalliner Phasen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I,



worin

R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1–12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $O-CO-$, $-O-COO-$, $-CO-O-$, $-CH=CH-$, $-CHHalogen-$ und $-CHCN-$ oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine der Gruppen R^1 und R^2 auch F, Cl, Br oder CN und R^2 auch H,

A^2 , A^3 und A^4 jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexyl, worin auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

Z^1 und Z^2 jeweils $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-C\equiv C-$ oder eine Einfachbindung,

X Halogen, CN oder CH_3 ,

n 0 oder 1,

Q¹ eine Einfachbindung oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen- und/oder -CHCN- ersetzt sein kann, und
 Q² Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen- und/oder -CHCN- ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung bedeutet, mit den Maßgaben, daß
 (a) R¹-Q² eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und
 (b) X CH₃ ist und/oder R¹-Q² eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls -A⁴-Z¹-A²-R² 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q²-CO-O- bedeutet, enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in DE-OS 35 15373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L. A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. **89**, 327 [1982]; H. R. Brand et al., J. Physique **44**, [lett.], L-771 [1983]). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N. A. Clark und S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. **36**, 899 [1980]; USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiralen getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 µm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der spontane Polarisierung aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrehten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren. Eine großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z. B. Sc*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte und/oder relativ niedrige Werte für die Spontanpolarisation bedingt nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J. M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Ziel der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten derartiger Phasen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere mit breiten Sc*-Phasenbereichen, sehr günstigem Verhältnis der Rotationsviskosität zur Spontanpolarisation (γ/P), negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisierung und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisierung in nC/cm².

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung ferroelektrischer 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 und/oder die spontane Polarisierung und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos, weisen relativ niedrige Werte der optischen Anisotropie und sehr günstige Werte für γ/P auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getilte smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

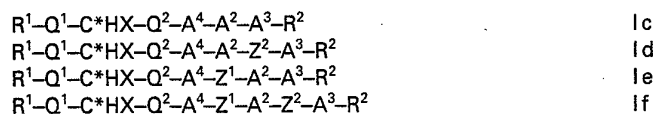
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

Vor- und nachstehend haben R¹, R², n, A², A³, A⁴, Q¹, Q², X, Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. c* ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib (mit zwei Ringen)

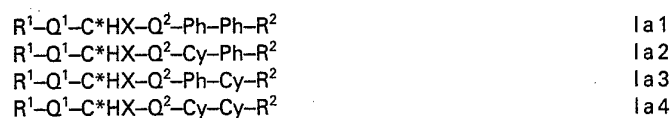


und Ic bis If (mit drei Ringen):



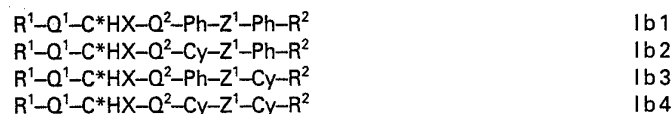
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id und Ie besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ia umfassen solche der Teilformeln Ia1 bis Ia4:



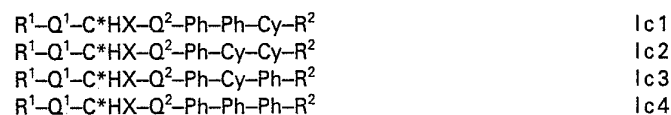
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia1 und Ia3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib1 bis Ib4:

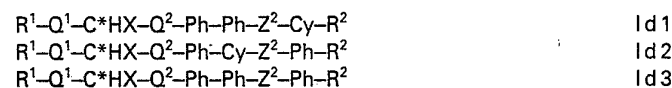


Darunter sind diejenigen der Formeln Ib1 und Ib3 besonders bevorzugt.

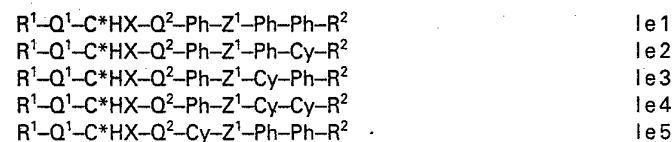
Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ic umfassen solche der Teilformeln Ic1 bis Ic4:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Id umfassen solche der Teilformeln Id1 bis Id3:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ie umfassen solche der Teilformeln Ie1 bis Ie5:



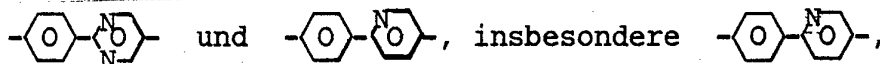
Bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln worin R² Alkyl, -O-Alkyl, -CO-Alkyl, -CO-O-Alkyl, -OCO-Alkyl oder -OCOO-Alkyl bedeutet.

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH₂-Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

A^2 , A^3 und A^4 sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen-(Phe), eine Pyrimidin-2,5-diyl-(Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl-(Pyn), eine Pyrazin-3,6-diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere bevorzugt Phe, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind. Cy bedeutet vorzugsweise eine trans-1,4-Cyclohexylengruppe. Insbesondere bevorzugt sind jedoch Verbindungen der Formel I, worin eine der Gruppen A^2 , A^3 und A^4 eine in 1- oder 4-Position durch CN substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet und die Nitrilgruppe sich in axialer Position befindet, d. h. die Gruppe A^2 , A^3 bzw. A^4 die folgende Konfiguration aufweist.



Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und der vorstehenden Teilformeln, die eine Gruppierung -Ph-Ph- enthalten. -Ph-Ph- ist vorzugsweise -Phe-Phe-, Phe-Pyr oder Phe-Pyn. Besonders bevorzugt sind die Gruppen



sowie ferner unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Fluor substituiertes 4,4'-Biphenyl.

Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-C\equiv C-$ oder $-CH_2CH_2-$ -Gruppen.

Besonders bevorzugt für Z^1 ist $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-C\equiv C-$ oder $-CH_2CH_2-$, insbesondere die $-CH_2CH_2-$ und die $-C\equiv C-$ -Gruppe.

X bedeutet in den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln Halogen, CN oder CH_3 , vorzugsweise Halogen oder CH_3 . Halogen ist vorzugsweise Brom oder Chlor, insbesondere bevorzugt Chlor.

Die bevorzugte Bedeutung von Q^2 ist Alkyl mit 1 bis 2 C-Atomen, $-O-$, $-O-CO-$, $-COO-$ und $-CH_2O-$. Besonders bevorzugt sind $-CO-O-$ und $-CH_2O-$, insbesondere $-CO-O-$. Weitere bevorzugte Bedeutungen von Q^2 , insbesondere im Falle $X=CH_3$, sind $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-CO-O-$, $-(CH_2)_p-O-CO-$ und $-(CH_2)_p-O-$, wobei p 1 bis 3 bedeutet.

Falls $Q^2-CO-O-$ bedeutet und $-A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl ist, bedeutet X CH_3 und/oder R^2-Q^1 ist eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen.

Falls $Q^2-CO-O-$, $A^4-Z^1-A^2$ 4'-Biphenyl-4-yl und X Halogen bedeutet, ist R^2 vorzugsweise Alkyl mit 1-12 C-Atomen (vorzugsweise geradkettiges oder zweifach verzweigtes Alkyl mit 4-10 C-Atomen), Alkenyloxy mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen, Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy mit jeweils vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, worin jeweils auch eine oder mehrere (jedoch nicht mehr als die Hälfte der vorhandenen) CF_2 -Gruppen durch $-CH$ Halogen- und/oder $-CH_2-$ ersetzt sein können.

Q^1 ist vorzugsweise eine Einfachbindung oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ ersetzt sein kann.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, die einer Gruppe



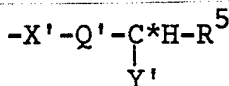
enthalten. Diese Verbindungen zeigen völlig überraschend wesentlich höhere Werte für die Spontanpolarisation als ähnliche Phenylpyrimidin- oder Biphenyl-Verbindungen.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R^1 bzw. R^2 können von Bedeutung sein.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R^1 ist vorzugsweise eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl, 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.

Der Rest R^1-Q^1 ist ein mindestens einfach verzweigter und gegebenenfalls optisch aktiver organischer Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Vorzugsweise ist dann das asymmetrische Kohlenstoffatom mit zwei unterschiedlich substituierten C-Atomen, einem H-Atom und einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen (insbesondere F, Cl oder Br), Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen und CN verknüpft. Der optisch aktive organische Rest hat vorzugsweise die Formel,



worin X'	$-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-COO-$ oder eine Einfachbindung,
Q'	Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, worin auch eine nicht mit X' verknüpfte CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$ oder $-CH=CH-$ ersetzt sein kann, oder eine Einfachbindung,
Y'	CN, Halogen, Methyl oder Methoxy, und
R^5	eine von Y verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$ und/oder $-CH=CH-$ ersetzt sein können,
bedeutet.	
X'	ist vorzugsweise $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-COO-$ (trans) oder eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind $-CO-O-$ / $-O-CO-$ oder eine Einfachbindung.
Q'	ist vorzugsweise $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.
Y'	ist vorzugsweise CH_3 , $-CN$ oder Cl, insbesondere bevorzugt CN.
R^5	ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen.

Unter den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen X und Y' nicht gleichzeitig Methyl bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis Iq sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens eine der darin enthaltenen Reste einer der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine geradkettige Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1–12, vorzugsweise 5–12, C-Atomen ist, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-OCO-$, $-O-COO-$, $-CO-O-$ und $-CH=CH-$ oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

R^2 bedeutet entsprechend vorzugsweise Alkyl-, $-O$ -Alkyl-, $-S$ -Alkyl-, $-O-CO$ -Alkyl oder $-COO$ -Alkyl, worin Alkyl eine geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Perfluoralkyl- oder Polyfluoralkylgruppe mit jeweils 1–12 C-Atomen, vorzugsweise geradkettiges Alkyl, ist.

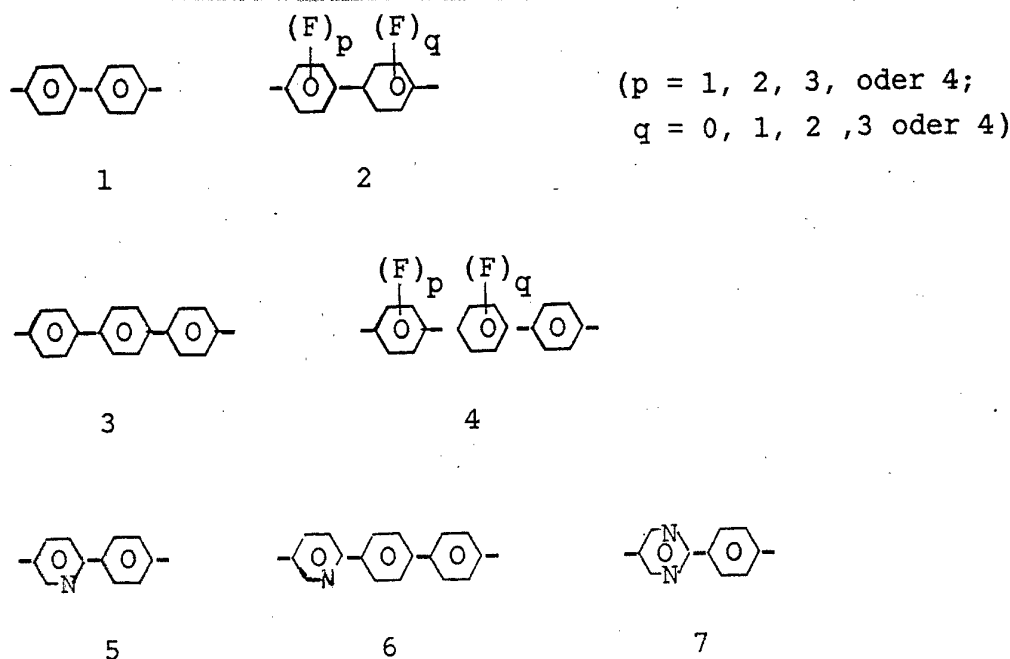
Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Bedeutungen für optisch aktive Reste R^1 in diesen bevorzugten Verbindungen ist im folgenden angegeben:

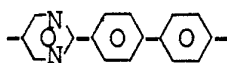
$-O-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-O-CH_2-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-O-CH_2-CH_2-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-CH_2-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-COO-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-COO-CH_2-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-O-C^*HCH_3-COO-n$ -Alkyl, $-O-C^*HCH_3-CH_2-O-n$ -Alkyl, $-OCO-C^*HCH_3-n$ -Alkyl, $-OCO-C^*HCH_3-CH_2-CH_3$, $-OCO-C^*HCH_3-C_2H_5$, $-OCO-C^*HCH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, $-OCO-C^*HCH_3-C(CH_3)_3$, $-COO-C^*HCH_3-COO-n$ -Alkyl, $-O-CO-C^*HCH_3-O-n$ -Alkyl, $-OCH_2-C^*HCH_3-O-n$ -Alkyl, $-COO-C^*HCH_3-CH_2-O-n$ -Alkyl, $-OC^*HCH_3-CH_2-COO-n$ -Alkyl, $-COO-C^*HCH_3-CH_2-COO-n$ -Alkyl, $-OCH_2-C^*HCH_3-COO-n$ -Alkyl, $-COO-CH_2-C^*HCH_3-COO-n$ -Alkyl.

Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formeln I24 bis I45 ist im folgenden aufgelistet:

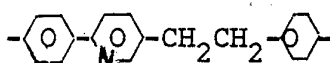
$C_4H_9-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_6H_{13}$	I24
$C_3H_7-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_6H_{13}$	I25
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_7F_{15}$	I26
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OCH_2C_6F_{13}$	I27
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-O-CH_2-CH=CH_2$	I28
$CH_3-CHCH_3-C_2Cl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-O-CH_2CH_2-O-C_3H_7$	I29
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-CH_2-O-C_6H_{11}$	I30
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_8H_{17}$	I31
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_7H_{15}$	I32
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_6H_{13}$	I33
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_9H_{19}$	I34
$(CH_3)_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_6H_{13}$	I35
$(CH_3)_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_6H_{13}$	I36
$CH_3-CHCH_3-C^*HBr-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_7H_{15}$	I37
$CH_3-CHCH_3-C^*HBr-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_7H_{15}$	I38
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_6F_{13}$	I39
$CH_3-CHCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_7F_{13}$	I40
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HF-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC_6H_{13}$	I41
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HF-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_6H_{13}$	I42
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-(CF_2)_5-CH_3$	I43
$C_4H_9-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_9H_{19}$	I44
$C_3H_7-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-C_7H_{14}$	I45

In den Verbindungen der Formel I sowie in den vor- und nachstehenden Teilformeln ist $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-$ vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formeln 1 bis 16 oder deren Spiegelbild:

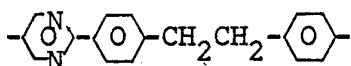




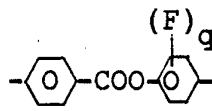
8



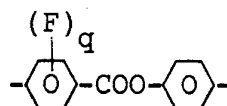
9



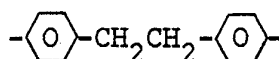
10



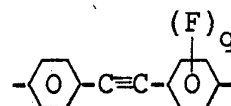
11



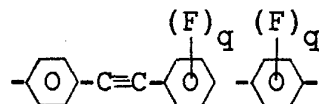
12



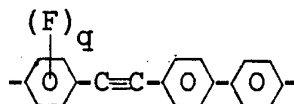
13



14

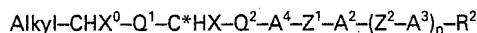


15



16

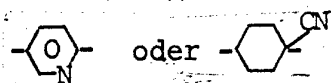
Gruppen der Formeln 1, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 und 14, insbesondere diejenigen der Formeln 5 und 7, sind besonders bevorzugt. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-(Dio, Dit, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip). Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I',



I'

worin Alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen und X^0 Halogen, CN oder CH_3 bedeutet und Q^1 , X, Q^2 , A^4 , Z^1 , A^2 , Z^2 , A^3 , n und R^2 die bei Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit den Maßgaben, daß

- (1) X CH_3 bedeutet, falls
 - (a) $-\text{A}^4-\text{Z}^1-\text{A}^2-(\text{Z}^2-\text{A}^3)_n-\text{R}^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und $\text{Q}^2-\text{CO}-\text{O}-$ bedeutet, oder
 - (b) $-\text{A}^4-\text{Z}^1-\text{A}^2-(\text{Z}^2-\text{A}^3)_n-\text{R}^2$ 4'-Alkanoyloxybiphenyl-4-yl und $\text{Q}^2-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ bedeutet, und
- (2) mindestens eine der Gruppen A^2 , A^3 und A^4

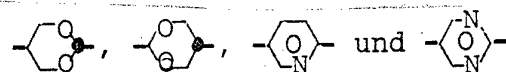


darstellt, falls Alkyl- $\text{CHX}^0-\text{Q}^1-\text{C}^*\text{HX}$ 6-Methyl-2-heptyl und $\text{Q}^2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-$ bedeutet.

X^0 ist vorzugsweise CH_3 , Alkyl ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. Insbesondere bevorzugt sind somit Verbindungen der Formel I', worin R^1 eine Isopropyl-Gruppe ist. In den bevorzugten Verbindungen der Formel I' sind diejenigen besonders bevorzugt, worin X CH_3 bedeutet. Q^1 ist hier vorzugsweise Alkyl mit 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist Q^1 jedoch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I' ist Q^2 vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ und/oder $-\text{CHHalogen}$ (Halogen ist vorzugsweise Cl oder Br) ersetzt sein kann. Bevorzugte Bedeutungen von Q^2 sind somit insbesondere $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CHHalogen}-\text{COO}-$ und $-\text{CHHHalogen}-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I', worin Q^2 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ bedeutet und A^4 ein Ring ausgewählt aus der Gruppe



darstellt.

Die bevorzugten Bedeutungen für A^2 , A^3 , A^4 , Z^1 , Z^2 , n und R^2 sind dieselben wie bei Formel I.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) 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.

Die 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 $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen in Betracht, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen, aromatisch gebundene Halogenatome oder Carbonylgruppen. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eine CH_2CH_2 -Gruppe eine $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe und/oder an Stelle einer CH_2 -Gruppe einer CO -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und etwa 200°C 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. PtO_2 , 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 Clemensen (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°C und 120°C) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylen glykol oder Triethyl glykol bei Temperaturen zwischen etwa 100°C und 200°C) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder CH_2CH_2 -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reaktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 100°C . Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden; so entstehen z. B. aus 1-Cyancyclohexenderivaten die entsprechenden Cyclohexanderivate.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten 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 Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50°C und $+250^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen -20°C und $+80^\circ\text{C}$. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa -25°C und $+20^\circ\text{C}$.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol (oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 20°C und etwa 150°C , vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C . 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, alle können ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z. B. solche in denen an Stelle des Restes X eine CONH₂-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 SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, SO₂Cl₂, COCl₂, ferner P₂O₅, P₂S₅, AlCl₃ (z. B. als Doppelverbindungen mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 150°C arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

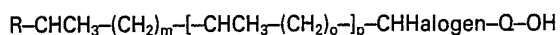
Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80°C und 150°C, vorzugsweise bei 120°C. Nach üblicher 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, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ 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 Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Bei Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C.

Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangsmaterialien und/oder durch Trennung der optischen Antipoden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind aliphatische Halogenverbindungen der Formel 1,



1

worin R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,
 m 2 bis 5,
 o 0 bis 3,
 p 0 oder 1, und
 Q CO oder CH₂ bedeuten, sowie deren reaktionsfähige Derivate,

die Verwendung dieser Verbindungen als Zwischenprodukte zur Synthese von Flüssigkristallverbindungen für ferroelektrische Flüssigkristallmischungen mit hoher Spontanpolarisation, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 mit einer mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclischen Ringe aufweisenden Hydroxy- oder Carboxyverbindung oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate verethert oder verestert. Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.

Die Verbindungen der Formel 1 eignen sich vorzüglich als Zwischenprodukte zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, z. B. insbesondere zur Herstellung von entsprechenden erfindungsgemäßen Flüssigkristallverbindungen der Formel I. Bisher eingesetzte α-Halogensäuren bzw. -Alkohole (zum Beispiel 3-Methyl-2-chlorbuttersäure) wurden in mehreren Reaktionsschritten aus den entsprechenden Aminosäuren hergestellt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, aliphatische Halogenverbindungen und ihre Herstellung anzugeben, die sich durch eine besonders einfache Zugänglichkeit und Eignung zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation eignen.

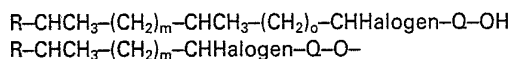
Die Verbindungen der Formel 1 können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Alle Ausgangsmaterialien sind literaturbekannt bzw. nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind im Handel erhältliche optische aktive Alkohole wie z. B. 2-Methylbutanol oder Citronellol. (S)-(-)-Citronellol kann zum Beispiel nach bekannten Methoden hydriert und zur (S)-3,7-Dimethyloctansäure oxidiert werden, deren Umsetzung mit geeigneten Halogenierungsmitteln (zum Beispiel Chlor in Gegenwart von Radikalfängern) (2R, 2S, 3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure liefert. Höhere Homologe sind durch Homologisierung der 3,7-Dimethyloctansäure zugänglich. Entsprechende Halogenierung von optisch aktiver 5-Methylheptansäure (erhältlich durch Malonestersynthese aus 2-Methylbutanol) liefert z. B. 2-Chlor-5-methylheptansäure.

Die nach der Halogenierung der optisch aktiven Carbonsäuren erhaltenen Diastereomerenmischungen können nach an sich bekannten Methoden durch chromatographische Trennung zerlegt werden. Die chromatographische Trennung kann jedoch auch erst beim Flüssigkristallendprodukt erfolgen. Die erhaltenen optisch aktiven Halogencarbonsäuren können nach an sich bekannten Methoden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden.

Aus den Verbindungen der Formel 1 können nach bekannten Methoden, wie z. B. Veresterung oder Veretherung mit einer Vielzahl bekannter mesogener Bausteine, eine Vielzahl flüssigkristalliner Verbindungen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel 1 umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformel 1a und 1b:



1a

1b

Verbindungen der Teilformeln 1a sind bevorzugt. R ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. m ist vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere bevorzugt 3. o ist vorzugsweise 0, 1 oder 2. Insbesondere bevorzugt ist o = 0. Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.

Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind somit Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation enthaltend mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclische Ringe und zwei Flügelgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Flügelgruppe den strukturellen Bestandteil der Formel 1a

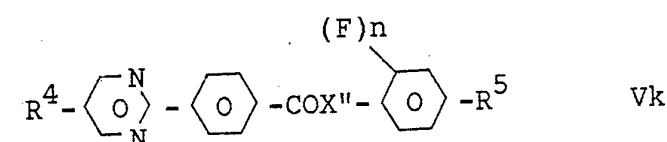
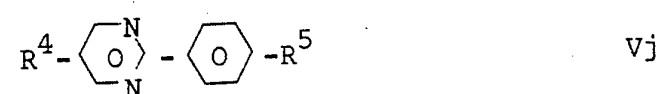
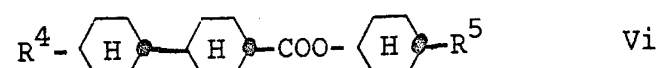
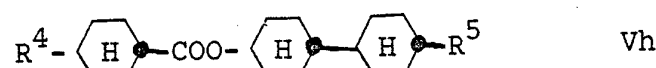
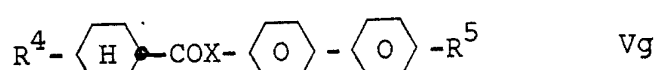
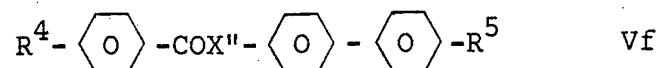
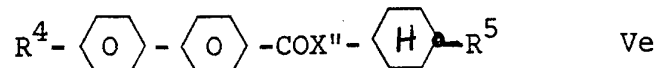
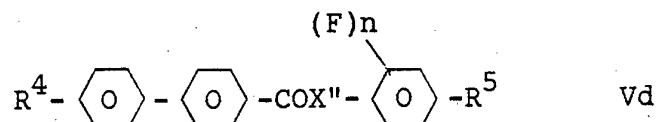
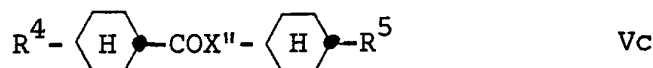
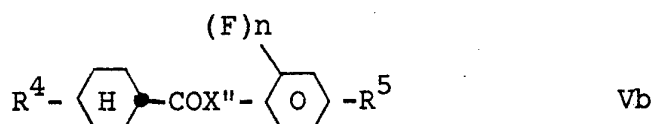
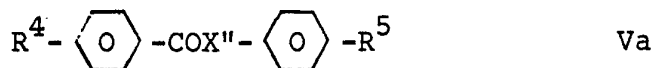


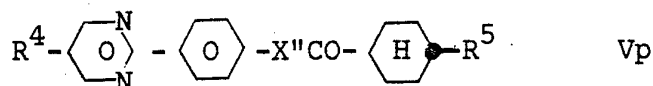
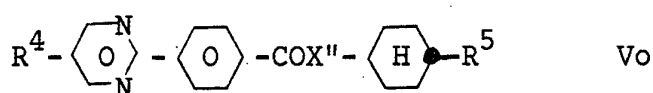
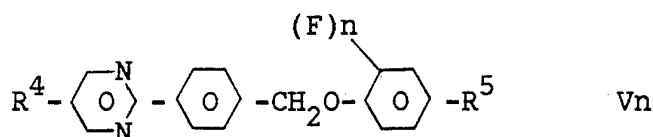
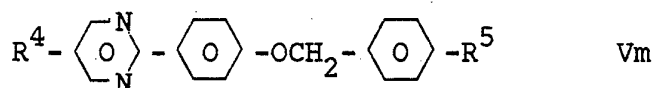
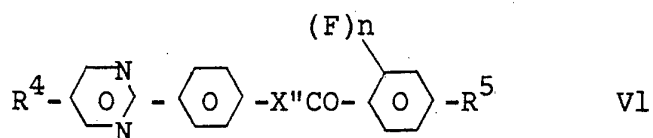
enthält, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie ferroelektrische flüssigkristalline Phasen mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Optimierung der Spontanpolarisation mindestens eine Verbindung enthaltend einen strukturellen Bestandteil der Formel 1a



enthalten, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, und Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere ferroelektrische elektrooptische Anzeigeelemente, die als flüssigkristallines Dielektrikum eine entsprechende Phase enthalten.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der chiralen Basismischung können 1 bis 50%, vorzugsweise 10 bis 25%, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponente mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:

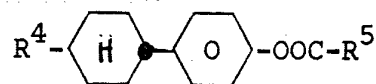




R^4 und R^5 sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X'' ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

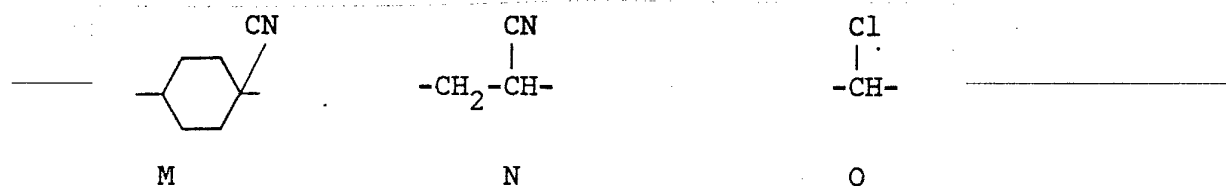
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb und Vf, worin R^4 und R^5 jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5%, vorzugsweise 1 bis 3%, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel

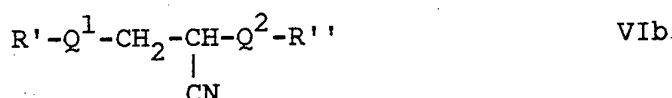


worin R^4 und R^5 die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:

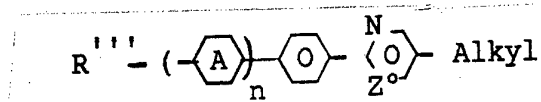


R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem symmetrischen Kohlenstoffatom der Struktur



Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel VIc';

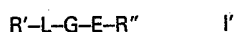


worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, Z° CH oder N oder n 0 oder 1 bedeutet.

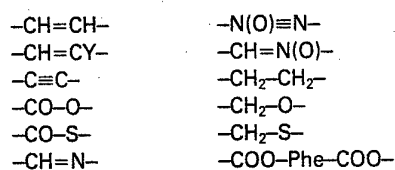
Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z. B. zur Vermeidung von reverse twist.

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthalin, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel I' charakterisieren,



worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituiertem Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vorzugsweise 0,5-30% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen 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. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z. B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249–258 [1973]) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, 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. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. F. = Schmelzpunkt, K. = 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.

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus 8g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure, 16g p-(5-n-Octylpyrimidin-2-yl)phenol, 11,6g N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, 0,6g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harnstoffderivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und H₂O gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 59°, K (–20°)
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 64°, K (–10°)

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 50°
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-decylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-nonylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-octylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-hexylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-pentylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-butylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorbutylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluoroctylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylethylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluoroctanoyloxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-2,2,3,4,4,4-hexafluorbutoxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,7-trihydroperfluorheptoxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,5-trihydroperfluorpentoxypheyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-decylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-nonylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-octylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-hexylphenyl)-phenylester, F. 68°C
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-pentylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-butylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorbutylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylethylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctanoyloxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-2,2,3,4,4,4-hexafluorbutoxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,7-trihydroperfluorheptoxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,5-trihydroperfluorpentoxypheyl)-phenylester
 Beispiel 2:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden bei 0°C zu einem Gemisch von 4,9 g Hydrochinon-4-cyan-4-octylcyclohexancarbonsäureester (erhältlich durch Veresterung von 4-Cyan-4-octylcyclohexancarbonsäure mit Hydrochinonmonobenzylether und anschließende Abspaltung der Benzylgruppe durch katalytische Hydrierung), 1,87 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure und 170 mg 4-N,N'-Dimethylaminopyridin in 30 ml Dichlormethan 3,1 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan zugetropft. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, Filtrieren und üblicher Aufarbeitung des Filtrats erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-octylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester

Beispiel 3:

Man löst 0,1 Mol 4-(p-Pentyloxyphenyl)benzylnitril und 0,3 Mol (S)-1-Brom-2-methylbutan in 70 ml Toluol, versetzt mit 0,11 Mol NaNH₂ (50% in Toluol) und kocht 5 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4'-Pentyloxy-4-(1-cyan-(S)-3-methylpentyl)biphenyl.

Analog werden hergestellt:

4'-Hexyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Heptyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Octyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Nonyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Decyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Pentyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Hexyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Heptyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Octyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Nonyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-Decyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Pentylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Hexylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Heptylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Octylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Nonylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4'-(4-Decylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
 4-(4-Pentylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 4-(4-Hexylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 4-(4-Heptylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 4-(4-Octylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 4-(4-Nonylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 4-(4-Decylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
 5-Pentyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
 5-Hexyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
 5-Heptyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
 5-Octyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
 5-Nonyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
 5-Decyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin.

Beispiel 4:

Ein Gemisch von 5,3 g p-[p-(4-Cyan-4-octyl-cyclohexyl)-phenyl]-phenol (erhältlich durch alkalische Etherspaltung aus r-1-Cyan-cis-4-(4'-propyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan mit Kalium-tert.-butylat in NMP bei 180°C), 1,9 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methyl-buttersäure und 170 g DMAP werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Dann werden bei 0°C 3,1 g DCC in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Dicyclohexylharnstoffes und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methyl-buttersäure-4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester, K. 81 S_A 1381.

Analog werden hergestellt:

2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-2-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decoxybiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonoxybiphenyl-4-yl)cyclohexyl]-ethylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-butoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-propoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester

Beispiel 5:

Durch Veresterung von 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-cyano-1-(2-hydroxypropyl)-cyclohexan (erhältlich aus 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexanbarbonitril durch Alkylierung mit optisch aktivem Propylenoxid und Lithiumdiisopropylamid als Base) mit optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure erhält man optisch aktives 1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-propyl-(2-chlor-3-methylbutyrat).

Analog werden hergestellt:

1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)

Beispiel 6:

0,01 Mol linksdrehende 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure ($\alpha_D^{20} = -2,3^\circ$), erhalten durch Racematspaltung mit (+)-Ephedrin und Synthese der racemischen Säure durch Hydrieren der entsprechenden α -Methylzimtsäure über 5% Pd/Kohle in Tetrahydrofuran, wird mit 0,01 Mol 2-Methylbutanol nach literaturbekannten Methoden verestert. Man erhält nach Aufarbeitung und Reinigung den 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester.

Analog werden hergestellt:

3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Octylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Propyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Butyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Pentyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Hexyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Octyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Nonyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
 3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Octylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Propyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Butyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester
 3-[4-(5-Pentyloxypropylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-octylester

Beispiel 7:

Ein Gemisch aus 8 g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure, 16 g p-(5-n-Octylpyridin-2-yl)phenol, 11,6 g N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, 0,6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harnstoffderivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und H₂O gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester, F. 61°C.

Analog werden hergestellt:

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester, F. 66°C
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-phenylester
 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylester

Beispiel 8:

21,3 g (0,07 mol) 4-trans-4-Octyloxyphenyl-cyclohexanol, 20,2 g (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure (0,07 mol) und 1 g (0,001 mol) DMAP werden in 150 ml Toluol gelöst. Man tropft eine Lösung von 16,0 g DCC in 40 ml Toluol zu, rührt über Nacht nach, chromatographiert mit Toluol über Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure-[4-(4-octyloxyphenyl)]-cyclohexylester, K 76 S_B 77 S_A 86 Ch 901.

Beispiel 9:

9,1 g (0,03 mol) 4-(trans-4-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol (F. 94,3–95,3°C, erhältlich durch Umsetzung von 4-Octyloxyphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung, Ketalspaltung und anschließende Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid [DIBAL] in Toluol), 5,1 g (0,03 mol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure und 0,14 g (0,13 mmol) 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 15 ml Toluol gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur eine Lösung von 6,8 g (0,033 mol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 10 ml Toluol zu und rührt über Nacht, chromatographiert mit Toluol an Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält (S)-3,7-Dimethyloctansäure-[4-(4-octyloxyphenyl)]-cyclohexylester, F. 54,2–55°C.

Analog werden hergestellt:

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-pentyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-hexyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-heptyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-octyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-nonyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-decyloxybiphenyl-4-ylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 44°C (monotrop S_C)
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-pentyloxyphenyl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-hexyloxyphenyl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-heptyloxyphenyl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-octyloxyphenyl)benzylester, F. 40–41°C
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-nonyloxyphenyl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-decyloxyphenyl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)benzylester
 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)benzylester

Beispiel 10:

20,4 g (50 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexancarbonsäure (erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung mit H₂/Pd-C, Ketalsspaltung, Bildung des Tosylhydrazons, Addition von HCN an die Doppelbindung, anschließendes Erhitzen in Decalin auf 180°C und Verseifung des Nitrils mit KOH in Diethylen glycol), 7,9 g (S)-3,7-Dimethyloctanol und 0,12 g (1 mmol) DMAP werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Man tropft unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 9,9 g (55 mmol) DCC in 15 ml Toluol zu, rührt über Nacht und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Man kristallisiert aus Toluol um und erhält trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 104 S_B 105 S_A 1151.

Analog werden hergestellt:

trans-4-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(4'-Pentylloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Decyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Nonyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Octyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Heptyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Hexyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 trans-4-(p-Pentylloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, F. 40,8–42,3°C
 p-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Dodecyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 59 S_A (52) I
 p-(p-Undecyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Decyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Nonyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Octyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 45 S₈ 48 S_A 58 I
 p-(p-Heptyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Hexyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Pentylloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester,
 p-(p-Dodecyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Undecyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Decyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Nonyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Octyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Heptyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(p-Hexyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 44 S_A 50 I
 p-(p-Pentylloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Dodecylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Undecylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Decylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Octylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, S_B-9 I
 p-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
 p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

Beispiel 11:

Zu einer Lösung von 26,4 g (120 mmol) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol in 200 ml Toluol werden 30 ml (60 mmol) einer 2 m Lösung von Trimethylaluminium in Hexan getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur und kühlt dann auf –78°C ab (Journ. Am. Chem. Soc., **107**, 4573–4576 [1985]). Nacheinander werden eine Lösung von 7,6 g (20 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexanon in 22 ml Toluol und 38 ml (60 mmol) einer 1,6 m Lösung von MeLi in Diethylether zugetropft. Man rührt 2 h bei –78°C und tropft die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in 1 m Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, getrocknet (Na₂SO₄) und mit Toluol an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Kristallisation aus Essigsäureethylester ergibt das reine 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-ol (**20**). Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80% in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 4,0 g (15 mmol) (S)-3,7-Dimethyl-1-jodooctan und 3,9 g (10 mmol) (**20**) gelöst in 8 ml THF gegeben. Man rührt 20 h bei 50°C, hydrolysiert mit gesättigter NaCl-Lösung, trennt die organische Phase ab und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Nach Einengen erhält man 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl-1-(3,7-dimethyloctyl)-ether.

Beispiel 12:

Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80% in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 3,6 g (15 mmol) 1-Jodooctan und 4,2 g (10 mmol) 1-Methyl-4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexan-1-ol [erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenylol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodooctan, Umsetzung mit Cyclohexandionmonoethylenketal und MAD wie in Beispiel 11 beschrieben] gelöst in 8 ml THF gegeben. Man rührt 20 h bei 50°C, arbeitet wie üblich auf und erhält 1-Methyl-4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl-1-octylether.

Beispiel 13:

42,2 g (100 mmol) 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-carbonsäure (**25**) (erhältlich durch Verseifung der entsprechenden Carbonitrilverbindung entsprechend DE-OS 3520 115 bzw. der europäischen Patentanmeldung 85 101 858.0) werden analog zu vorhergehenden Beispielen mit 15,8 g (100 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctanol zu 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexan-1-carbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester verestert. Analog werden hergestellt:
4-[trans-4-(4-Octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester.

Beispiel 14:

31,0 g (100 mmol) 4'-Octyloxybiphenylcarboxaldehyd (erhältlich durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit DIBAH), 18,8 g (100 mmol) (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-propan-1,3-diol (erhältlich durch LiAlH₄-Reduktion von (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-malonsäuredimethylester, welcher durch Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodooctan in Methylenchlorid/H₂O/NaOH/Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zugänglich ist) und 1,9 g p-Toluolsulfonsäurehydrat werden in einer Mischung aus 150 ml Cyclohexan und 15 ml Petroleumbenzin (Siedebereich 40–60°C) erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Aluminiumoxid und Kristallisation erhält man optisch aktives trans-2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan.

Beispiel 15:

35,7 g 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-propan-1,3-diol (erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenyl-4-yl-bromid mit deprotoniertem Cyanessigester unter Pd(PPh₃)₄-Katalyse (J. Chem. Soc. Chem. Commun. 932, **1984**), Verseifung des Nitrils mit HCl/Ethanol zu **35** und Reduktion mit LiAlH₄ in THf) werden mit (S)-2,7-Dimethyloctanal (erhältlich durch Umsetzung von (S)-Dihydrocitronellol mit Pyridiniumchlorochromat in Methylenchlorid) und p-Toluolsulfonsäure in Cyclohexan/Petroleumbenzin wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben zu optisch aktivem trans-5-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-2-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 16:

33,9 g (100 mmol) 4'-(3,7-Dimethyloctyloxy)-biphenylcarboxaldehyd (erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenylol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodooctan, Brom/Cyan-Austausch und Reduktion des Nitrils mit DIBAH) werden mit 2-Octylpropan-1,3-diol und p-Toluolsulfonsäure wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben zu optisch aktivem trans-2-[4'-(3,7-dimethyloctyloxybiphenyl-4-yl)-5-octyl-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 17:

34,7 g (100 mmol) (S)-1,1,3,3-Tetraethoxy-2-(2,6-dimethylheptyl)-propan (erhältlich durch Umsetzung von (S)-3,7-Dimethyloctanal mit Piperidin in Gegenwart von K₂CO₃ und anschließende Umsetzung des (S)-N-(3,7-Dimethyl-1-octenyl)-piperidins mit Orthoameisensäuretriethylester/FeCl₃) werden mit 36 ml Ethanol und 2 ml 5% H₂SO₄ 7 h bei 40°C gerührt. Dann tropft man diese Lösung zu einer Lösung von 24,7 g (220 mmol) Kalium-tert.-butylat und 13,8 g 4-Hydroxyphenylamidin-Hydrochlorid in 60 ml Ethanol. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, säuert mit konz. Salzsäure an, saugt vom ausgefallenen KCl ab, engt die Lauge eine und bringt sie zur Kristallisation. Die rohen Kristalle werden aus CH₂Cl₂ umkristallisiert zu reinem p-[5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin-2-yl]-phenol. Davon werden 29,8 g (50 mmol) zu einer Suspension von 5 g KOH in 50 ml Toluol und 2,1 g Polyethylenglycol gegeben. Bei 50°C werden 14,5 g 1-Bromooctan zugetropft. Man rührt über Nacht bei 50°C, arbeitet wie üblich auf und erhält 2-p-Octyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin.

Analog werden hergestellt:

- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
 2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
 2-(4-Decyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Nonyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Octyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Heptyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Hexyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Pentyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Decyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Nonyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Octyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Heptyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Hexyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-(4-Pentyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
 2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
 2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
 2-(4-Decyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Nonyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Octyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Heptyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Hexyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Pentyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Decyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Nonyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Octyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Heptyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Hexyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
 2-(4-Pentyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin

Beispiel 18:

Zu einer Lösung von 10,1 g (100 mmol) Diisopropylamin in 100 ml THF tropft man bei -10°C 62,5 ml (100 mmol) einer 1,6 m Lösung von Butyllithium in Hexan. Man rührt 15 min bei -10°C , kühlt dann auf -78°C ab und tropft eine Lösung von 28,9 g (100 mmol) trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexancarbonitril in 100 ml THF zu. Man rührt 15 min bei -78°C nach und tropft dann 26,8 g (S)-3,7-Dimethyljodooctan bei -78°C zu. Es wird bei -78°C 3 h gerührt. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, gießt auf 0,5 l in Salzsäure, schüttelt mit Toluol aus und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Umkristallisation aus Methanol ergibt optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexan, K45 S₈ (42) l.

Beispiel 19:

Durch Umsetzung von optisch aktivem α -(2-Methylbutyloxy)-propionsäurechlorid (erhältlich durch Umsetzung von L-(+)-Ethyllactat mit optisch aktivem 2-Methylbutyljodid in Gegenwart von Ag₂O, Esterspaltung und Überführung in das Säurechlorid mit Thionylchlorid) mit 4-(n-Octyloxy)-4'-hydroxybiphenyl erhält man 4-(n-Octyloxy)-4'-[α -(2-methylbutyloxy)-propanoxyloxy]-biphenyl.

Beispiel 20:

Im Dunkeln wird bei 140°C in eine Lösung von 6,20 g (60 mmol) Chlorsulfonsäure und 0,743 g (3 mmol) p-Chloranil in 103,36 g (600 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure für 2 h ein Gemisch aus Chlor und Sauerstoff eingeleitet. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt in CH₂Cl₂ auf und schüttelt nacheinander mit einer Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser aus. Die organische Phase wird getrocknet (Na₂SO₄) und eingeeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R, 2S, 3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure.

Beispiel 21:

Zu einer Suspension von 7,97 g (210 mmol) LiAlH₄ in 400 ml Ether wird bei 0°C unter N₂ eine Lösung von 41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure getropft. Man rührt 15 Minuten nach und hydrolysiert durch Zutropfen eines Gemisches aus 20 ml Wasser und 80 ml THF. Man versetzt mit 600 ml verdünnter H₂SO₄, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether aus. Die vereinigte organische Phase wird mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung geschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanol.

Beispiel 22:

Zu 27,56 g (160 mmol) (S)-3,7-dimethyloctansäure gibt man unter Rühren 46,4 ml (640 mmol) Thionylchlorid und erwärmt anschließend auf 70°C . Nach 1 h kühlt man auf 20°C ab und gibt 42,73 g (320 mmol) N-Chlorsuccinimid und 5 Tropfen konz. Salzsäure zu der Lösung. Die Suspension wird wieder auf 70°C erhitzt. Nach 1,5 h destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab (im Vakuum), nimmt den Rückstand in 80 ml CCl₄ auf und saugt vom Succinimid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäurechlorid als hellgelbes Öl.

IR(Film): 1808 cm^{-1} (COCl)

¹H-NMR (200 MHz): 0,80–0,95 (6H, 2 d, 2 CH₃); 0,97–1,16 (3H, 2 d, CH₃); 1,16–1,66 (7H, m, 3 CH₂ und 1 CH); 2,24–2,53 (1H, m, CH₃CH CHCl); 4,40–4,66 (1H, 2 d, CHCHClCOCl).

Beispiel 23:

41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure, 59,69 g (200 mmol) p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol und 2,44 g 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 320 ml Toluol gelöst. Man tropft eine Lösung von 41,27 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 46 ml Toluol zu und rührt 20 h. Man filtriert mit Toluol über 1 kg Kieselgel und engt zur Trockne ein. Das so erhaltene Diastereomergemisch wird chromatographisch getrennt. Die beiden Diastereomeren werden aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-nonylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyrimidin

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-undecyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-decyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-nonyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-octyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-heptyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-hexyloxybiphenyl
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-undecyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-decyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-nonyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-octyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-heptyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-hexyloxyphenylester

Beispiel 24:

Zu einer Lösung von 32,83 g (110 mmol) p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol, 23,32 g (121 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanol und 28,85 g Triphenylphosphin in 270 ml THF werden 18,8 ml (121 mmol) Diethylazodicarboxylat getropft. Man rührt 18 h bei Raumtemperatur und engt dann ein. Durch Umkristallisation aus Toluol entfernt man das Triphenylphosphinoxid. Das Diastereomeregemisch wird chromatographisch getrennt und die beiden Diastereomeren werden aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-nonylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyridin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyrimidin
 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyrimidin
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-nonyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxybiphenyl
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-undecyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-decyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-nonyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-octyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-heptyloxyphenylester
 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-hexyloxyphenylester

Beispiel 25:

Zu einer Lösung von 16,2 g Natriummethylat und 0,2 mol p-(5-n-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol in 150 ml Methanol werden in der Siedehitze 80,5 g (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan getropft. Nach 5 h wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält optisch aktives 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-nonylpyrimidin, K₂₇ S_A 40 l.

Analog werden hergestellt:

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyrimidin

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyridin
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyl-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyloxy-biphenyl

Beispiel A:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

3,3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3,3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3,3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7,8% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 25,6% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 31,1% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 15,6% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6,7% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan

wird mit jeweils 10% der optisch aktiven Verbindungen A, B und C versetzt:

A: 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

B: 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

C: 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

Die beobachteten Phasenübergangstemperaturen und die Werte für die Spontanpolarisation bei 20° sind in der folgenden Tabelle angegeben:

opt. aktive Verbindung	S_C^*/S_A	S_A/Ch	Ch/l	P_s
A	73	78	95	14,3
B	76	77	85	12,7
C	74	78	95	6,5

Beispiel B:

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her, bestehend aus

3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 10% 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester.

Beispiel C:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 10% 4,4'-Bis-(2-Chlor-3-methylbutyryloxy)-biphenyl
 hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 38 nC/cm² und eine S_C^*/Ch -Umwandlung bei 68°.

Beispiel D:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 10% 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester
 hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 18 nC/cm^2 .

Beispiel E:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 10% 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester
 hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 19 nC/cm^2 .

Beispiel F:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 6% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 25% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 3% r-1-Cyan-cis-4-[4'-trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl]-1-pentylcyclohexan,
 15% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-nonylcyclohexan
 15% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 10% 2-Chlor-3-methylbuttersäure-[4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl]-ester (optisch aktiv),
 6% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan (optisch aktiv) und
 8% r-1-Cyan-cis-4-[4'-(7-cyan-octyloxy)-biphenyl-4-yl]-1-hexylcyclohexan (optisch aktiv)
 zeigt S_A^*/S_A 60°, S_A/Ch 63°, Ch/I 84° und $P_s = 20 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel G:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
 25% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 15% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
 5% p-(4-Cyan-4-heptylcyclohexyl)-benzoesäure-p-heptyl-phenylester,
 5% r-1-Cyan-cis-4-pentylcyclohexancarbonsäure-p-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenylester,
 5% r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptylcyclohexan und
 12% 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester (optisch aktiv)
 zeigt S_A^*/S_A 61°, S_A/Ch 64°, Ch/I 82° und $P_s = 16 \text{ nC/cm}^2$.