

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C07C 43/188, 43/215, 121/75 C07C 43/115, 43/21 C07D 239/26, 319/06 C09K 19/30, 19/20, 19/18 C09K 19/34</p>	A2	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 04426</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Juli 1987 (30.07.87)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00754</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1986 (16.12.86)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 01 452.4</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 20. Januar 1986 (20.01.86)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WÄCHTLER, Andre- as [DE/DE]; Goethestr. 34, D-6103 Griesheim (DE). KRAUSE, Joachim [DE/DE]; Samuel-Morse-Str. 14, D-6110 Dieburg (DE). EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Kornblumenstr. 1, D-6115 Münster (DE). SCHEUBLE, Bernhard [DE/JP]; Bluff 100, 100-1, Yamate-cho, Naka-ku, Yokohama-shi,</p>	<p>Kanagawa 231 (JP). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>	
<p>(54) Title: VINYL COMPOSITIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: VINYLEN-VERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Vinyl compositions having formula (I): $R^1-(A^1-Z^1)_m-(A^2-Z^2)_n-(A^3)_o-Q-CH=CH-R^2$, in which R^1, R^2, A^1, A^2 and A^3, Z^1 and Z^2, m and o, n, Q and p have the definitions given in claim 1, are useful as components of liquid crystal phases.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Vinylenverbindungen der Formel (I): $R^1-(A^1-Z^1)_m-(A^2-Z^2)_n-(A^3)_o-Q-CH=CH-R^2$, worin R^1, R^2, A^1, A^2 und A^3, Z^1 und Z^2, m und o, n, Q und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.</p>		

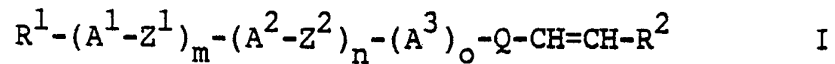
LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Vinylen-Verbindungen

Die Erfindung betrifft neue Vinylen-Verbindungen der Formel I



worin

- 5 R^1 H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -O-CO-, -CO-O-, -CO- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, F, Cl, Br oder CN,
- R^2 H oder Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,
- 10 A^1, A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-
und A^3 Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin
15 ersetzt sein können, unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine
20 oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Naphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl oder trans-Dekahydronaphthalin-2,6-diyl,
- 25 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -O- CH_2 -, - CH_2 -O-, CH_2CH_2 -, -CH=N-, -N=CH-, -C \equiv C- oder eine Einfachbindung,

- 2 -

- m und o 1 oder 2,
- n 0 oder 1,
- Q -O-(CH₂)_p- oder, falls R¹ eine direkt mit
 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei
 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome
 ersetzt sein können, 1,3-Dithian-2,5-diyl
 oder 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen verknüpfte
 Alkoxy-oder Alkanoyloxy-Gruppe ist und/oder
 -(A¹-Z¹)_m-(A²-Z²)_n-(A³)_o-4,4"-trans, trans,
 10 trans-Tercyclohexyl ist und/oder mindestens
 einer der Ringe A¹, A² oder A³ mindestens einfach
 lateral substituiert ist, auch -(CH₂)_p- oder
 eine Einfachbindung und

p 1 oder 2

- 15 bedeuten, wobei für m = 2 und/oder o = 2 die beiden
 Gruppen A¹ bzw. A³ gleich oder voneinander verschieden
 sein können, sowie deren Verwendung als Komponenten
 flüssigkristalliner Phasen.

- Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Phe eine
 20 1,4-Phenylengruppe, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe,
 Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Bi eine Bicyclo-
 (2,2,2)-octylengruppe und Pyr eine Pyrimidin-2,5-diyl-
 gruppe, wobei diese Gruppen, insbesondere die 1,4-
 Phenylengruppe und die 1,4-Cyclohexylgruppe, unsub-
 25 stituiert oder substituiert sein können.

- Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten
 flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbeson-
 dere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten
 Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deforma-
 30 tion aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dyna-
 mischen Streuung beruhen.

- 3 -

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile Flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika geeignet sind.

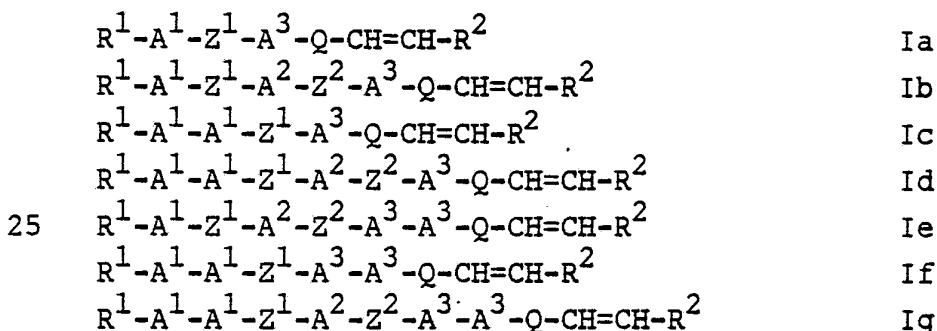
- 5 Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem überraschend großen Temperaturbereich bilden und als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich, mit guter
10 Löslichkeit gegenüber dichroitischen Farbstoffen und/oder polaren Zusätzen, vergleichsweise niedriger Viskosität, teilweise besonders niedriger optischer Anisotropie und günstigen elastischen Eigenschaften herstellbar.
- 15 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 nematischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.
- 20 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
25 aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu senken. Die Verbindungen der Formel I eignen sich
30 ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich beispielsweise als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

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

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline
 10 Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie elektrooptische Anzeigeelemente, die als Dielektrika derartige flüssigkristalline Phasen enthalten.

Vor- und nachstehend haben R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 , Z^2 ,
 15 m , n , o und Q die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformel Ia (mit zwei Ringen), Ib und Ic (mit jeweils drei Ringen), Id, Ie und If (mit
 20 jeweils vier Ringen) sowie Ig (mit fünf Ringen):



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen solche der Teilformeln Iaa bis Iaj:

	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	Iaa
	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	Iab
5	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	Iaa
	$R^1\text{-Pyr-Z}^1\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	Iad
	$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	Iae
	$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	Iaf
	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	Iag
10	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	Iah
	$R^1\text{-Pyr-Z}^1\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	Iai
	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Pyr-Q-CH=CH-R}^2$	Iaj

Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa, Iag und Iah besonders bevorzugt.

15 Von den Verbindungen der Teilformeln Ib, Ic, Id, Ie und If sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I 40 besonders bevorzugt:

	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I1
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I2
20	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I3
	$R^1\text{-Cy-Phe-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I4
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	I5
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^2\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	I6
	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	I7
25	$R^1\text{-Cy-Phe-Z}^2\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	I8
	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I9
	$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-Z}^2\text{-Cy-Q-CH=CH-R}^2$	I10
	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I11
	$R^1\text{-Dio-Phe-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I12
30	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Dio-Z}^2\text{-Phe-Q-CH=CH-R}^2$	I13

	R^1 -Phe- Z^1 -Phe- Z^2 -Dio-Q-CH=CH- R^2	I14
	R^1 -Cy- Z^1 -Phe- Z^2 -Dio-Q-CH=CH- R^2	I15
	R^1 -Dio- Z^1 -Cy- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I16
	R^1 -Dio-Cy-Phe-Q-CH=CH- R^2	I17
5	R^1 -Dio- Z^1 -Phe- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I18
	R^1 -Pyr- Z^1 -Phe- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I19
	R^1 -Cy- Z^1 -Pyr- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I20
	R^1 -Dio- Z^1 -Pyr- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I21
	R^1 -Cy- Z^1 -Phe- Z^2 -Pyr-Q-CH=CH- R^2	I22
10	R^1 -Dio- Z^1 -Phe- Z^2 -Pyr-Q-CH=CH- R^2	I23
	R^1 -Dio- Z^1 -Cy- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I24
	R^1 -Cy- Z^1 -Dio- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I25
	R^1 -Cy- Z^1 -Cy- Z^2 -Dio-Q-CH=CH- R^2	I26
	R^1 -Dio- Z^1 -Cy- Z^2 -Dio-Q-CH=CH- R^2	I27
15	R^1 -Cy-Phe-Phe- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I28
	R^1 -Cy-Phe-Phe- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I29
	R^1 -Dio-Phe-Phe- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I30
	R^1 -Pyr-Phe-Phe- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I31
	R^1 -Cy-Phe- Z^1 -Phe- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I32
20	R^1 -Cy-Phe- Z^1 -Cy- Z^2 -Cy-Q-CH=CH- R^2	I33
	R^1 -Cy-Phe- Z^1 -Cy- Z^2 -Phe-Q-CH=CH- R^2	I34
	R^1 -Cy-Phe- Z^2 -Phe-Cy-Q-CH=CH- R^2	I35
	R^1 -Cy-Phe- Z^2 -Phe-Phe-Q-CH=CH- R^2	I36
	R^1 -Dio-Phe- Z^2 -Phe-Phe-Q-CH=CH- R^2	I37
25	R^1 -Dio-Phe- Z^2 -Pyr-Phe-Q-CH=CH- R^2	I38
	R^1 -Dio-Phe- Z^2 -Cy-Phe-Q-CH=CH- R^2	I39
	R^1 -Dio-Phe- Z^2 -Ph-Cy-Q-CH=CH- R^2	I40

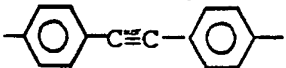
30 In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R^1 vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy oder eine andere Oxaalkylgruppe, F oder CN.

A^1 , A^2 und A^3 sind bevorzugt Cy, Dio oder Phe, ferner bevorzugt Pyr; bevorzugt enthält die Verbindung der Formel I nicht mehr als einen der Reste Dio, Bi oder Pyr. A^3 ist vorzugsweise Cy.

35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin A^1 , A^2 und A^3 jeweils unabhängig voneinander Cy oder Phe bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I enthalten unsubstituierte trans-1,4-Cyclohexylengruppen.

Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Einfachbindungen oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, in zweiter Linie bevorzugt $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin $-(\text{A}^2-\text{Z}^2)_n-(\text{A}^3)_o-$ eine Gruppe der Formel  bedeutet.

10 Q ist vorzugsweise $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt $-\text{OCH}_2-$. Q ist vorzugsweise direkt mit einer trans-1,4-Cyclohexylengruppe verknüpft.

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, worin auch eine (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) oder zwei (Alkoxyalkoxy bzw. Dioxaalkyl) nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-
 15 Atome und/oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein können, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy,
 20 Hexoxy, Heptoxy, 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, trans-1-Propenyl, trans-3-Propenyl, trans-1-Butenyl, trans-3-Butenyl, trans-1-Pentenyl, trans-3-Pentyl, trans-1-Hexenyl, trans-3-Hexenyl, trans-1-Heptenyl, trans-3-Heptenyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy,
 30 Decoxy, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl, 1,3-Dioxabutyl (= Methoxymethyl), 1,3-, 1,4- oder 2,4-Dioxapentyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dioxahexyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,6- oder 4,6-Dioxaheptyl, trans-1-Octenyl, trans-3-Octenyl, trans-1-Nonenyl, trans-3-Nonenyl,
 35 trans-1-Decenyl oder trans-3-Decenyl.

R^2 ist vorzugsweise H oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen und bedeutet demnach bevorzugt H, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Besonders bevorzugte Bedeutungen für R^2 sind H, Methyl, Ethyl und Propyl.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 bzw. R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

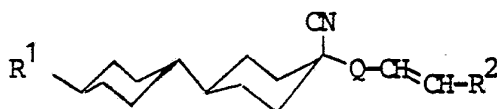
Falls die Verbindungen der Formel I ein asymmetrisches C-Atom enthalten, umfaßt die Formel I Racemate und auch optisch aktive Enantiomeren und Enantiomerengemische.

Unter den Verbindungen der Formeln I sowie Ia bis Ig, Iaa bis Iaj und Il bis I40 sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat. Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Formel I 41 bis I63:

	R^1 -Cy-Cy-Q-CH=CH- R^2	I41
30	R^1 -Cy-Cy-Cy-Q-CH=CH- R^2	I42
	R^1 -Cy-Phe-Q-CH=CH- R^2	I43
	R^1 -Pyr-Phe-Q-CH=CH- R^2	I44

- | | | |
|----|--|-----|
| | R^1 -Phe-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I45 |
| | R^1 -Cy-Phe-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I46 |
| | R^1 -Dio-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I47 |
| | R^1 -Cy-Phe-Phe-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I48 |
| 5 | R^1 -Cy-Phe-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I49 |
| | R^1 -Phe-Phe-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I50 |
| | R^1 -Phe-OCO-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I51 |
| | R^1 -Phe-COO-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I52 |
| | R^1 -Cy-COO-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I53 |
| 10 | R^1 -Phe-OCO-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I54 |
| | R^1 -Cy-COO-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I55 |
| | R^1 -Cy-OCO-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I56 |
| | R^1 -Cy-Pyr-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I57 |
| | R^1 -Cy-CH ₂ CH ₂ -Cy-Q-CH=CH- R^2 | I58 |
| 15 | R^1 -Phe-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I59 |
| | R^1 -Phe-Pyr-Q-CH=CH- R^2 | I60 |
| | R^1 -Phe-Pyr-Phe-Q-CH=CH- R^2 | I61 |
| | R^1 -Phe-Pyr-Cy-Q-CH=CH- R^2 | I62 |
| | R^1 -Phe-Dio-Q-CH=CH- R^2 | I63 |
- 20 Unter den Verbindungen der Formeln I41 bis I63 sind diejenigen bevorzugt, in denen R^1 Alkyl oder CN und/oder Cy oder Phe unsubstituiertes 1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen bedeutet.
- 25 Unter den Verbindungen der Formel I, die eine oder mehrere der Gruppen Cy und/oder Dio enthalten, sind die in 1,4- bzw. 2,5-Stellung trans-substituierten Isomeren bevorzugt. Trägt die 1,4-Cyclohexylengruppe in 1- und/oder 4-Stellung einen oder zwei weitere Substituenten, so sind diese bevorzugt in axialer Position.
- 30 Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Pyr und/oder 1,3-Dithian-2,5-diyl enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-Stellungsisomeren.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I 41 mit axial durch Nitril substituierter 1,4-Cyclohexylen-
gruppe, d.h. solche der Unterformel I 41a,



I 41a

5 worin R^1 vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7
C-Atomen ist und R^2 vorzugsweise H oder geradkettiges
Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet. Q ist vorzugsweise
- CH_2CH_2 -, - CH_2 - oder eine Einfachbindung. Die Synthese
10 dieser Materialien erfolgt in an sich bekannter Weise
(z.B. analog den Verfahren in DE-OS 32 31 707, 33 20 024
und 34 07 013) durch Umsetzung von 4-(trans-4- R^1 -cyclo-
hexyl)-cyclohexancarbonitril mit Allylhalogenid bzw.
aliphatischen Aldehyden (Q = Einfachbindung) oder durch
Umsetzung von 4-(trans-4- R^1 -cyclohexyl)-cyclohexancar-
15 bonitril mit Ethylenoxid als Alkylierungsmittel, Oxi-
dation des erhaltenen primären Alkohols zum Aldehyd und
nachfolgende Wittig-Reaktion zu I 41a (Q = CH_2). Als
Beispiel für Verbindungen der Formel I 41a seien folgen-
de besonders bevorzugten Vertreter genannt:

- 20 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
cyclohexan
r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
cyclohexan
r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
25 cyclohexan
r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
cyclohexan

- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
cyclohexan
- 5 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
10 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan
- 15 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
20 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
- 25 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
30 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan

- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
cyclohexan
- 5 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
10 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
cyclohexan
- 15 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
20 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- 25 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
30 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan

- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
cyclohexan
- 5 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
10 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
cyclohexan
- 15 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
20 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan
- 25 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
30 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
- 35 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
cyclohexan

- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
cyclohexan
- 5 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
10 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan
- 15 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(1-propenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-1-butenyl)-
20 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-1-pentenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-1-hexenyl)-
cyclohexan
- 25 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-1-heptenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-1-octenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(2-propenyl)-
30 cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-2-butenyl)-
cyclohexan
- r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-2-pentenyl)-
cyclohexan
- 35 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(3-butenyl)-
cyclohexan

r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-3-pentenyl)-
cyclohexan

r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-3-hexenyl)-
cyclohexan

5 r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-1-(E-3-octenyl)-
cyclohexan

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iaa,
worin Z^1 $-C\equiv C-$ und Q $-O-CH_2-$ oder $-O-CH_2-CH_2-$ bedeutet,
d.h. solche der Formel Iaa1

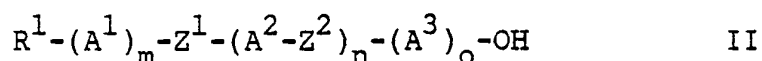


R^1 und R^2 bedeuten hier vorzugsweise n-Alkyl mit jeweils
2 bis 10, insbesondere 2 bis 7, C-Atomen.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich be-
kannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur
15 (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
20 nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

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

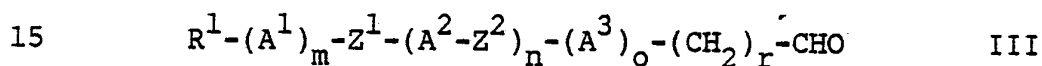
25 So können die Verbindungen der Formel I, worin Q
 $-O-(CH_2)_p-$ bedeutet, hergestellt werden, in dem man
eine Verbindung der Formel II,



worin R^1 , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 , Z^2 , m , n und o die angegebene
30 Bedeutung haben, mit einer entsprechenden Alkenylverbin-
dung verethert.

Hierbei wird die Hydroxyverbindung der Formel II zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkenylhalogenid, -sulfonat oder Dialkenylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wässriger oder wässrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20 °C und 100 °C.

Verbindungen der Formel I, worin Q -(CH₂)_p oder eine Einfachbindung bedeutet, können beispielsweise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel III



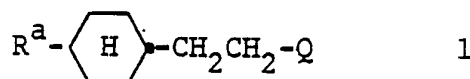
worin R¹, A¹, A², A³, Z¹, Z², m, n und o die angegebene Bedeutung haben und r 0, 1 oder 2 bedeutet, in Gegenwart einer Base mit Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid umgesetzt.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid in Gegenwart einer Base, z.B. Kaliumcarbonat, kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen. Der Ausdruck "Halogenid" steht hier für Chlorid, Bromid oder Jodid, vorzugsweise für Bromid. Die Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan und dergleichen durchgeführt. Temperatur und Druck sind nicht kritisch; im allgemeinen wird jedoch bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von Raumtemperatur bis Rückflusstemperatur gearbeitet.

Die Verbindungen der Formeln II und II sind entweder bekannt, oder sie können ohne Schwierigkeiten nach an sich bekannten Methoden in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

- 5 Bei der Synthese der Hydroxyverbindungen der Formel II können im Prinzip alle Methoden angewendet werden, die für die Verbindungen bekannt sind, die an Stelle der OH-Gruppe andere Substituenten tragen. Der Fachmann kann die erforderlichen Synthesevarianten nach Routine-
10 methoden ableiten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls neue Ethanderivate der Formel 1,

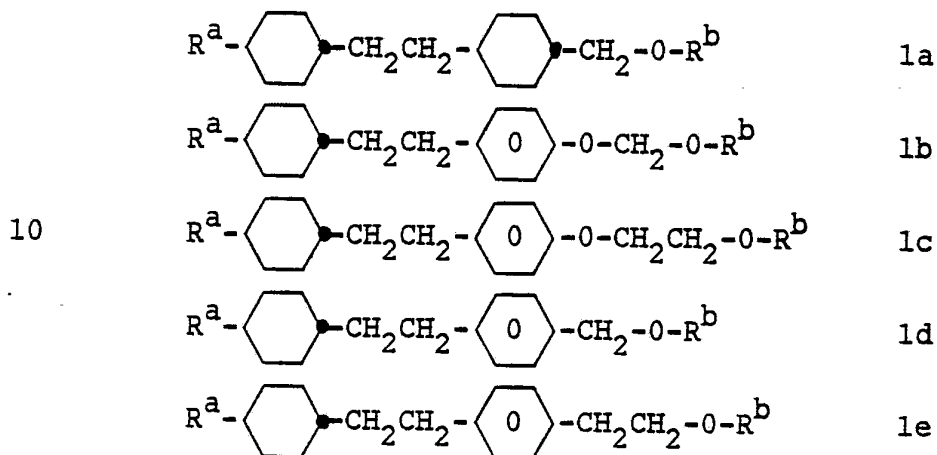


- worin R^a geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,
15 $Q - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - R^b$ oder $-(\text{O})_n - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - R^b$ ($m = 1$ oder 2; $n = 0$ oder 1) und R^b geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte und jeweils nicht endständige CH_2 -Gruppe(n) durch $-\text{O}-$ ersetzt sein können, sowie die Herstellung
20 der Verbindungen der Formel 1, flüssigkristalline Phasen enthaltend Verbindungen der Formel 1 und deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

- Die Verbindungen der Formel 1 besitzen eine hohe chemische Stabilität und nur geringe Leitfähigkeit. Sie
25 sind farblos und gut mischbar mit allen gebräuchlichen Flüssigkristallen. Ihr Einsatz in flüssigkristallinen Phasen führt zu breiteren Mesophasenbereichen und verringerter Viskosität. Die erfindungsgemäßen Verbin-

dungen der Formel 1 eignen sich somit sehr gut für flüssigkristalline Phasen für elektrooptische Anzeigevorrichtungen, wie beispielsweise TN-Zellen oder Guest-Host-Zellen.

- 5 R^a bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit zwei bis 5 C-Atomen. Formel 1 umfaßt Verbindungen der Formeln 1a bis 1e:



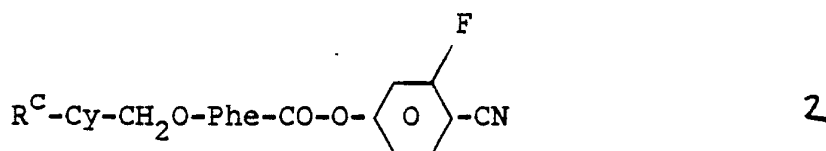
Die Verbindungen der Teilformeln 1a, 1c und 1d sind jeweils besonders bevorzugt.

- 15 R^b ist in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 1d und 1e vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 1 bis 5, insbesondere mit 1 bis 3, C-Atomen. In den Verbindungen der Teilformeln 1b und 1c bedeutet R^b vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere bevorzugt Methyl oder Ethyl. Falls R^b eine Alkylgruppe
- 20 bedeutet, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte und jeweils nicht endständige CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sind, sind Reste der Formel -CH₂-CH₂-O-Alkyl oder -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₂-O-Alkyl bevorzugt. Verbindungen
- 25 der Formel 1 mit derartigen Resten sind ebenfalls bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel 1 können durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen hergestellt werden. Entsprechende Hydroxyverbindungen sind entweder bekannt oder in an sich bekannter Weise herstellbar.

- 5 Zur Veretherung kann die Hydroxyverbindung zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit Na, K, NaH, KH oder K_2CO_3 in das entsprechende Alkalimetallalkoholat bzw. -phenolat umgewandelt werden. Dieses kann dann z.B. mit einem Alkylhalogenid oder
- 10 -sulfonat oder einem Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, THF, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 100°.

- 15 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin neue Cyclohexanderivate der Formel 2,



- 20 worin R^C Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -O-CO-, -CO-O-, -CO- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

- 25 und Cy und Phe die bei Formel I angegebenen Bedeutung haben, sowie die Herstellung der Verbindungen der Formel 2, flüssigkristalline Phasen enthaltend Verbindungen der Formel 2 und deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

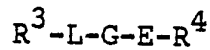
Die Verbindungen der Formel 2 besitzen eine hohe chemische Stabilität und nur geringe Leitfähigkeit. Sie sind farblos und gut mischbar mit allen gebräuchlichen Flüssigkristallen. Ihr Einsatz in flüssigkristallinen Phasen führt zu breiteren Mesophasenbereichen und gleichzeitig deutlich verringerter Schwellenspannung. Die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel 2 eignen sich somit sehr gut für flüssigkristalline Phasen für elektrooptische Anzeigevorrichtungen, wie beispielsweise TN-Zellen oder Guest-Host-Zellen.

R^C bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen.

Die Verbindungen der Formel 2 können durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren mit 3-Fluor-4-cyanphenol hergestellt werden. Entsprechende Carbonsäuren sind entweder bekannt oder in an sich bekannter Weise herstellbar.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I, 1 bzw. 2. 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 -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

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



VI

- 5 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-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 10 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe

15	G	-CH=CH-	-N(O)=N-
		-CH=CY	-CH=N(O)-
		-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
		-CO-O-	-CH ₂ -O-
		-CO-S-	-CH ₂ -S-
		-CH=N-	-COO-Phe-COO

- 20 oder eine C-C-Einfachbindung, Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R³ und R⁴ Alkyl, Alkoxy, Alkanoxyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

- 25 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R³ und R⁴ voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist 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 30 sind nach an sich bekannten Methoden herstellbar.

- 22 -

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 1 bis 30 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, 1 bzw. 2.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

10 Durch geeignete Zustände 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-dodecylammonium-
15 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, dichroistische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-
20 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,
25 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

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
30 angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt

Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

5 Beispiel 1

Zu einer Alkoholatlösung aus 225 g trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanol und 5,8 g Natrium gibt man 29,6 g Allylbromid und kocht unter Rühren 5 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan, F. 18,8°, K. 35,8°.

Analog werden hergestellt:

trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan
trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan
15 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan,
F. 6°, K. 38°
trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan,
F. 26°, K. 54°
trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan
20 trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-allyloxycyclohexan
trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
25 trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
30 cyclohexan

- trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-E-2-buten-1-yloxy-
cyclohexan
- 5 trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
10 cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- 15 trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-E-2-penten-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
20 cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
cyclohexan
- 25 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
30 cyclohexan
- trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-E-2-hexen-1-yloxy-
cyclohexan

Beispiel 2

Eine Lösung von 16 g p-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-phenol in 20 ml Methylenchlorid wird unter Rühren in eine Natriumalkohollösung aus 2,1 g Na in 80 ml Methanol getropft. Anschließend werden 9,2 g Allylbromid zugegeben. Das Gemisch wird 5 Stunden gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält trans-1-p-Allyloxyphenyl-4-propylcyclohexan, F. 25°.

Analog werden hergestellt:

- 10 trans-1-p-Allyloxyphenyl-4-ethylcyclohexan
 trans-1-p-Allyloxyphenyl-4-butylcyclohexan
 trans-1-p-Allyloxyphenyl-4-pentylcyclohexan, F. 32°, K. 41°
 trans-1-p-Allyloxyphenyl-4-heptylcyclohexan
- trans-1-p-(E-2-Penten-1-yloxyphenyl)-4-ethylcyclohexan
 15 trans-1-p-(E-2-Penten-1-yloxyphenyl)-4-propylcyclohexan
 trans-1-p-(E-2-Penten-1-yloxyphenyl)-4-butylcyclohexan
 trans-1-p-(E-2-Penten-1-yloxyphenyl)-4-pentylcyclohexan
- trans-1-p-(E-2-Buten-1-yloxyphenyl)-4-ethylcyclohexan
 trans-1-p-(E-2-Buten-1-yloxyphenyl)-4-propylcyclohexan,
 20 F. 42°, K. 57°
 trans-1-p-(E-2-Buten-1-yloxyphenyl)-4-butylcyclohexan
 trans-1-p-(E-2-Buten-1-yloxyphenyl)-4-pentylcyclohexan,
 F. 32°, K. 67°
- 2-p-Allyloxyphenyl-5-butylpyrimidin, F. 56°
 25 2-p-Allyloxyphenyl-5-pentylpyrimidin
 2-p-Allyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin
 2-p-Allyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin, F. 43°, K. 50°
 2-p-Allyloxyphenyl-5-octylpyrimidin
 2-p-Allyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 30 2-p-Allyloxyphenyl-5-decylpyrimidin
 2-p-(3-Butenyloxy)-phenyl-5-butylpyrimidin, F. 37°
 2-p-(4-Pentenyloxy)-phenyl-5-butylpyrimidin, F. 36°
 2-p-Allyloxyphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan, F. 42°

- 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(p-allyloxyphenyl)-ethan
1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(p-allyloxyphenyl)-ethan,
F. 24°, K. 25°
- 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(p-allyloxyphenyl)-ethan
5 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-allyloxyphenyl)-ethan,
F. 15°, K. 41°
- 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-allyloxyphenyl)-ethan
1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(p-E-2-buten-1-yloxyphenyl)-
ethan, F. 44°, K. 52°
- 10 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(3-butenyloxyphenyl)-
ethan, F. 6°, K. 16°
- 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4-pentenyl-oxyphenyl)-
ethan, F. 32°, K. 30°

Beispiel 3

- 15 Ein Gemisch aus 41,2 g p-(E-2-Penten-1-yloxy)-benzoesäure
(herstellbar durch Alkylierung von p-Hydroxybenzoesäure
mit (E)-2-Penten-1-ylbromid (erhältlich aus (E)-2-Pen-
tenol (A.E. Gastaminzu et al., J.Org.Chem. 49, 3859
(1984) durch Bromierung mit PPh₃/Br₂ (analog R. Machinek,
20 W. Lüttke, Synthesis 1975, 225)) und 23,8 g p-Hydroxyben-
zonitril in 250 ml CH₂Cl₂ wird unter Feuchtigkeitsaus-
schluß nach W. Steglich et al., Angew.Chem. 90, 556
(1978) bei 5 °C mit 2,4 g DMAP versetzt. Dazu tropft man
dann unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 45,3 g DCC
25 in 50 ml CH₂Cl₂. Die Temperatur darf dabei +5 °C nicht
überschreiten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch
5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der aus-
gefallene Harnstoff abgesaugt und das Filtrat mit kalter,
verdünnter HCl gewaschen. Die organische Phase wird an-
30 schließend mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet.
Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand
durch Kristallisation gereinigt. Man erhält p-(E-2-Penten-
1-yloxy)-benzoesäure-p-cyanophenylester.

Analog wurden hergestellt:

- p-(E-2-Hepten-1-yloxy)-benzoesäure-p-cyanophenylester
- p-(E-2-Hexen-1-yloxy)-benzoesäure-p-cyanophenylester
- p-(E-2-Buten-1-yloxy)-benzoesäure-p-cyanophenylester
- 5 p-(Allyloxy-1-yloxy)-benzoesäure-p-cyano-m-fluorphenyl-
ester.

Beispiel 4

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen trans-2-Butenylbromid mit 4-Jodphenol und Kaliumcarbonat in Dimethylformamid
10 erhält man 4-(2-Buten-1-yl-oxy)-jodbenzol. Man löst 4,1 g dieser Verbindung und 2,6 g (4-n-Pentyl)-phenyl-acetylen /
darstellbar aus 4-n-Pentylacetophenon durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und anschließende Dehydrohalo-
genierung mittels Kalium-tert.-butylat⁷ in 60 ml Tri-
15 ethylamin, fügt 0,2 g Bis-(triphenylphosphin)-palladium-(II)-chlorid und 0,03 g Kupfer(I)-jodid hinzu und rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit Ether versetzt, über Kieselgel filtriert, zum Rückstand eingeengt und aus Ethanol umkristallisiert. Man
20 erhält 4-(E-2-Buten-1-yl-oxy)-4'-n-pentyltolan.

Analog werden hergestellt:

- 4-(Allyloxy)-4'-ethyltolan
- 4-(Allyloxy)-4'-propyltolan
- 4-(Allyloxy)-4'-butyltolan
- 25 4-(Allyloxy)-4'-pentyltolan
- 4-(Allyloxy)-4'-heptyltolan
- 4-(2-Buten-1-yl-oxy)-4'-butyltolan
- 4-(2-Buten-1-yl-oxy)-4'-propyltolan
- 4-(2-Buten-1-yl-oxy)-4'-ethyltolan
- 30 4-(2-Buten-1-yl-oxy)-4'-heptyltolan

- 4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-dodecyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-undecyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-decyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-nonyltolan
5 4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-octyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-heptyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-hexyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-pentyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-butyltolan
10 4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-propyltolan
4-(2-Penten-1-yl-oxy)-4'-ethyltolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-decyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-nonyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-octyloxytolan
15 4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-heptyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-hexyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-pentyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-butyloxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-propyloxytolan
20 4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-ethoxytolan
4-(2-Hexen-1-yl-oxy)-4'-methoxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-ethyltolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-propyltolan

4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-butyltolan
25 4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-decyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-nonyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-octyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-heptyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-hexyloxytolan
30 4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-pentyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-butyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-propyloxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-ethoxytolan
4-(2-Hepten-1-yl-oxy)-4'-methoxytolan

- 4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-ethyltolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-propyltolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-butyltolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-decyloxytolan
5 4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-nonyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-octyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-heptyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-hexyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-pentyloxytolan
10 4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-butyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-propyloxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-ethoxytolan
4-(2-Octen-1-yl-oxy)-4'-methoxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-ethyltolan
15 4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-propyltolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-butyltolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-detyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-nonyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-octyloxytolan
20 4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-heptyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-hexyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-pentyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-butyloxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-propyloxytolan
25 4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-ethoxytolan
4-(2-Nonen-1-yl-oxy)-4'-methoxytolan

Beispiel 5

Analog Chesterfield et al. (J. Chem. Soc. 4590(1960))
wird 2-p-Bromphenyl-5-hydroxypyrimidin hergestellt. Man
alkyliert dieses mit E-2-Hexen-1-yl-bromid in DMF in
5 Gegenwart von K_2CO_3 und führt dann mit CuCN einen Brom-
Nitril-Austausch durch: 33,1g 2-p-Bromphenyl-5-(E-2-
hexen-1-yloxy)-pyrimidin und 16,5 g CuCN werden unter
Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffatmosphäre in
100 ml N-Methylpyrrolidon 8 Stunden lang auf 140 °C
10 erhitzt. Dann rührt man das noch nicht ganz erkaltete
Reaktionsgemisch (ca. 100 °C) in 300 ml Ammoniaklösung
(halbkonzentriert) ein und extrahiert mit Toluol. Die
Toluolphase wird noch mehrmals mit Ammoniaklösung und
mit verdünntem HCl gewaschen, dann getrocknet und ein-
15 geengt. Der Rückstand wird durch Kristallisation und
Chromatographie gereinigt. Man erhält 2-p-Cyanophe-
nyl-5-(E-2-hexen-1-yloxy)-pyrimidin .

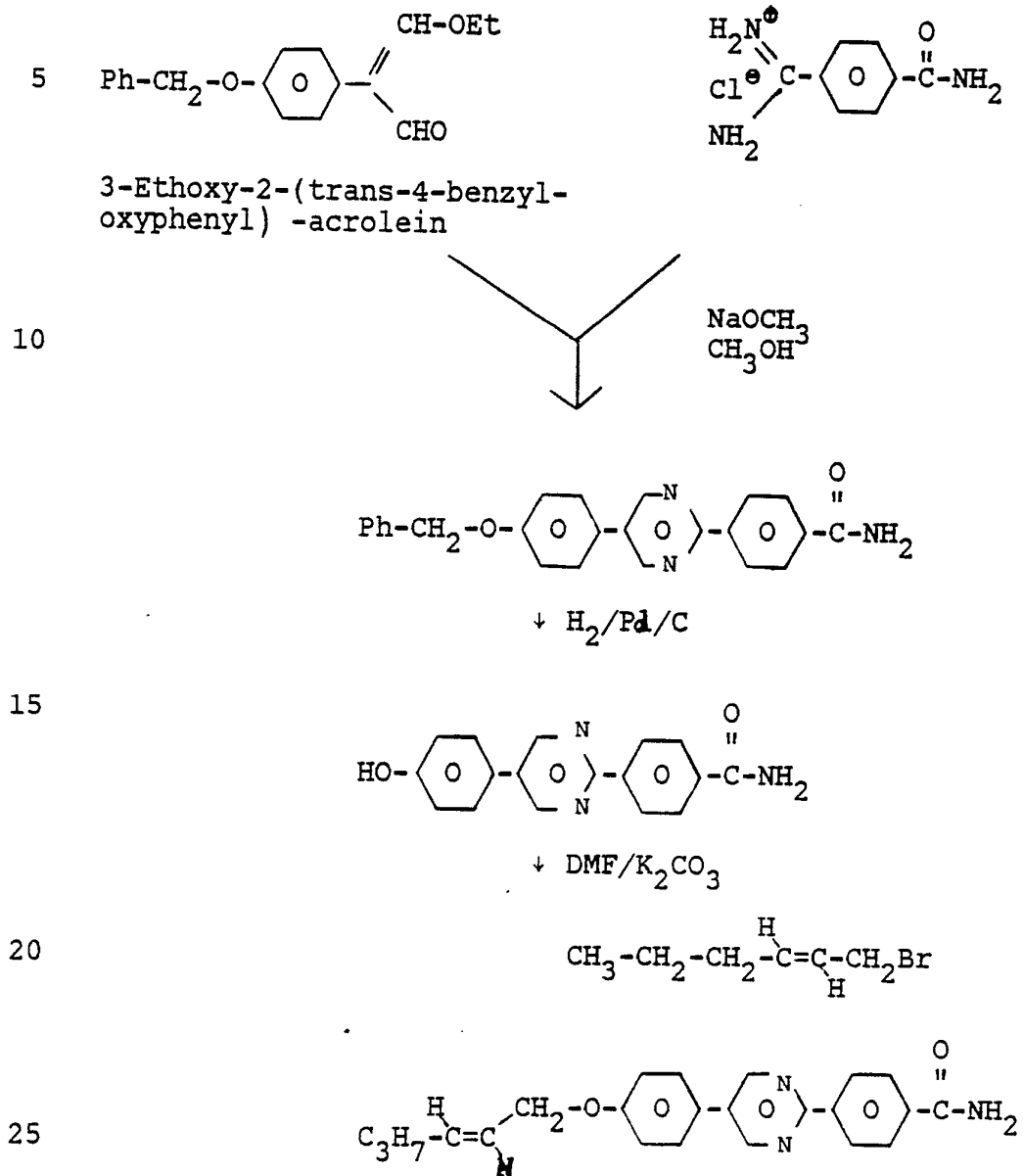
Analog werden hergestellt:

2-p-Cyanophenyl-5-(E-2-penten-1-yloxy)-pyrimidin
20 2-p-Cyanophenyl-5-(E-2-buten-1-yloxy)-pyrimidin
2-p-Cyanophenyl-5-(allyloxy)-pyrimidin
2-p-Cyano-m-fluorphenyl-5-(allyloxy)-pyrimidin

Beispiel 6

Zu 59,7 g 5-[4-(E-2-Hexenyl-1-oxy)-phenyl]-2-[4-carbonyl-
25 phenyl]-pyrimidin in 70 ml DMF gibt man nach G.A. Olah et
al. Synthesis 1980, 657 unter Stickstoffatmosphäre nach
Feuchtigkeitsausschluß 9,8 g Cyanurchlorid und rührt dann
das Reaktionsgemisch unter gelindem Erwärmen. Nach
12 Stunden wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält
30 5-[4-[E-2-Hexen-1-yloxy)-phenyl]-2-[4-cyanophenyl]-
pyrimidin.

Das Ausgangsmaterial kann man nach folgendem Syntheschema in Analogie zu bekannten Verfahren darstellen:



Analog wurden hergestellt:

- 5-[4-(E-2-Penten-1-yloxy)-phenyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin
 5-[4-(E-2-Buten-1-yloxy)-phenyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin
 30 5-[4-(Allyloxy)-phenyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin

- 5-[trans-4-(E-2-Hexen-1-yloxy)-cyclohexyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin
- 5-[trans-4-(E-2-Penten-1-yloxy)-cyclohexyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin
- 5 5-[trans-4-(E-2-Buten-1-yloxy)-cyclohexyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin
- 5-[trans-4-(Allyloxy)-cyclohexyl]-2-[4-cyanophenyl]-pyrimidin

Beispiel 7

Zu einem Gemisch von 22 g n-Butyljodid und 4,8 g NaH
10 in 250 ml THF tropft man bei 50° unter Rühren eine Lösung von 25,7 g 1-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-hydroxymethylcyclohexyl)-ethan [erhältlich durch Reduktion der aus 1-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-cyancyclohexyl)-ethan (DE-OS 31 00 142) durch Verseifung zugänglichen Carbonsäure mit Lithiumaluminium-
15 hydrid] in 200 ml THF und rührt noch 4 Stunden bei 50°. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxa-hexyl)-cyclohexyl]-ethan.

20 Analog werden hergestellt:

- 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapropyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxabutyl)-cyclohexyl]-ethan
- 25 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapentyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapropyl)-cyclohexyl]-ethan
- 30 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxabutyl)-cyclohexyl]-ethan

- 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapentyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxahexyl)-cyclohexyl]-ethan
5 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapropyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxabutyl)-cyclohexyl]-ethan
10 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapentyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxahexyl)-cyclohexyl]-ethan
15 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapropyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxabutyl)-cyclohexyl]-ethan
20 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxapentyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxahexyl)-cyclohexyl]-ethan
25 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2-oxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxahexyl)-cyclohexyl]-ethan
1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
30

- 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 5 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 10 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan
- 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[trans-4-(2,5-dioxaheptyl)-cyclohexyl]-ethan

Beispiel 8

- 15 Ein Gemisch von 26 g p-[2-(trans-4-n-Butylcyclohexyl)-ethyl]-phenol (DE-OS 32 01 721), 6,9 g K_2CO_3 , 16,5 g 2-Bromethylmethylether und 250 ml DMF wird unter Rühren 16 Stunden auf 80° erhitzt, dann abgekühlt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 1-(trans-4-n-Butylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxapentyl)-phenyl]-ethan.

- 20 Analog werden hergestellt:

- 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxaheptyl)-phenyl]-ethan
- 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxaheptyl)-phenyl]-ethan
- 25 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-[p-(1,3-dioxapentyl)-phenyl]-ethan

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxahexyl)-phenyl]-ethan

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxaheptyl)-phenyl]-ethan

5 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxahexyl)-phenyl]-ethan

1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxaheptyl)-phenyl]-ethan

10 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxahexyl)-phenyl]-ethan

1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[p-(1,4-dioxaheptyl)-phenyl]-ethan

Beispiel 9

15 Man gibt 50 ml Thionylchlorid zu 0,01 Mol p-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure, kocht eine Stunde am Rückfluß, destilliert überschüssiges Thionylchlorid ab, gibt 1,4 g 3-Fluor-4-cyanphenol, 50 ml Toluol und 2 g Pyridin zu, kocht unter Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Man erhält p-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-
20 methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester.

p-(trans-4-Methylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

p-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

25 p-(trans-4-Butylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

30 p-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

p-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

p-(trans-4-Octylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-3-fluorphenylester

p-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-
3-fluorphenylester

p-(trans-4-Decylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-
3-fluorphenylester

5 p-(trans-4-Undecylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-
3-fluorphenylester

p-(trans-4-Dodecylcyclohexyl)-methoxybenzoesäure-4-cyan-
3-fluorphenylester

10 Die nachfolgenden Beispiele betreffen erfindungsgemäße
flüssigkristalline Phasen:

Beispiel A

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 12 % trans,trans-4'-Allyloxycyclohexyl-4-propylcyclohexan
16 % trans,trans-4'-Methoxycyclohexyl-4-pentylcyclohexan
15 10 % trans,trans-4'-Ethoxycyclohexyl-4-pentylcyclohexan
10 % trans,trans-4'-Propylcyclohexyl-4-butyryloxycyclo-
hexan
3 % trans,trans-4'-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-propylcyclohexylester,
20 3 % trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-pentylcyclohexylester,
3 % trans,trans-4-Butylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-propylcyclohexylester,
3 % trans,trans-4-Butylcyclohexylcyclohexyl-4'-carbon-
25 säure-trans-pentylcyclohexylester,
3 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
3 % 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
3 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-
30 cyclohexyl)-biphenyl,
4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-
cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl
15 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzonnitril und
7 % trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan

hat bis -40° keinen Phasenübergang smektisch/nematisch, eine dielektrische Anisotropie von +2,8, eine optische Anisotropie von 0,0830 und eine Schwellenspannung von 3,1 Volt.

5 Beispiel B

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

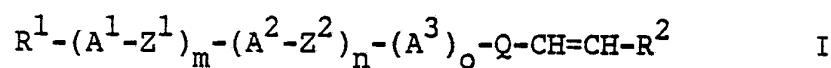
- 20 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-1-(E-2-heptenyl)-cyclohexan,
- 21 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-pentyl-
10 cyclohexan,
- 11 % trans,trans-4'-Methoxycyclohexyl-4-propylcyclohexan,
- 10 % trans,trans-4'-Ethoxycyclohexyl-4-propylcyclohexan,
- 4 % trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-propylcyclohexylester,
- 15 4 % trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-pentylcyclohexylester,
- 4 % trans,trans-4-Butylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-propylcyclohexylester,
- 4 % trans,trans-4-Butylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-trans-4-pentylcyclohexylester und
- 20 22 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-
4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan

hat eine optische Anisotropie von 0,0437.

- 25 Die Phase ist ein ausgezeichneter Host für pleochroitische Farbstoffe, insbesondere für Azofarbstoffe. Die Guest-Host-Mischungen eignen sich vorzüglich für GH-Displays mit positivem Kontrast.

Patentansprüche:

1. Vinylen-Verbindungen der Formel I



worin

- 5 R^1 H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -O-CO-, -CO-O-, -CO- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, F, Cl, Br oder CN,
- 10 R^2 H oder Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,
- 15 A^1, A^2
und A^3 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen

5 durch N-Atome ersetzt sein können, unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Naphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-10 naphthalin-2,6-diyl oder trans-Dekahydro-naphthalin-2,6-diyl,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -O-CH₂-, -CH₂-O-, CH₂CH₂-, -CH=N-, -N=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

15 m und o 1 oder 2,

n 0 oder 1,

Q -O-(CH₂)_p- oder, falls R¹ eine direkt mit 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, 1,3-Dithian-2,5-diyl oder 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen verknüpfte Alkoxy-oder Alkanoyloxy-Gruppe ist und/oder -(A¹-Z¹)_m-(A²-Z²)_n-(A³)_o-4,4"-trans, trans, trans-Tercyclohexyl 20 ist und/oder mindestens einer der Ringe A¹, A² oder A³ mindestens einfach lateral substituiert ist, auch -(CH₂)_p- oder eine Einfachbindung und

25

p 1 oder 2

bedeuten, wobei für $m = 2$ und/oder $0 = 2$ die beiden Gruppen A^1 bzw. A^3 gleich oder voneinander verschieden sein können.

2. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.
3. Flüssigkristalline Phase mit mindestens 2 flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
4. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 3 enthält.
5. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 3 enthält.