DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **235 257 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 D 213/04**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

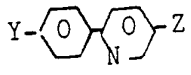
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 D / 278 518 4	(22)	11.07.85	(44)	30.04.86
(31)	144848/84	(32)	12.07.84	(33)	JP
	213073/84		11.10.84		
	62553/85		27.03.85		

(71) siehe (73)
(72) Shionozaki, Yoshio; Mukai, Hiroshi; Obikawa, Tsuyoshi; Yamada, Shuhei, JP
(73) Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha, Tokyo-to, JP

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylpyridinderivaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel in der Y und Z die im Anspruch angegebene Bedeutung haben. Diese Verbindungen stellen wertvolle Zusätze dar, mit denen die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkristallzusammensetzungen beeinflußt werden können.



Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylpyridinderivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt im Bereich der Flüssigkristallverbindungen und insbesondere im Bereich der nematischen Flüssigkristallverbindungen, die als Bestandteil von Flüssigkristallzusammensetzungen in elektrooptischen Anzeigevorrichtungen Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Flüssigkristallanzeigevorrichtungen haben viele Vorteile. Eine Flüssigkristallanzeigeeinheit ist einschliesslich ihrer Treiberschaltung klein und flach, kann mit niedrigen Spannungen bei geringem Energieverbrauch betrieben werden und liefert eine Anzeige, die auch in heller Umgebung deutlich zu erkennen ist, da es sich bei der Flüssigkristallanzeige um ein passives Element handelt. Schliesslich hat eine Flüssigkristallanzeige auf den Betrachter keinen ermüdenden Einfluss.

Angesichts dieser Vorteile haben Flüssigkristallanzeigevorrichtungen eine weite Verbreitung als Anzeigeeinheiten in verschiedensten Geräten wie Kleinuhren, elektronischen Taschen- und Tischrechnern etc. gefunden. In der letzten

Zeit hat man sich besonders darauf konzentriert, Flüssigkristallanzeigevorrichtungen zu schaffen, mit denen Zeichen aller Art oder Grafik dargestellt werden kann und die anstelle herkömmlicher Kathodenstrahlröhren als Anzeigen beispielsweise für Computerterminals, für Registrierkassenterminals und ähnliches eingesetzt werden können. Wegen der Anforderungen, die in diesen Bereichen an die Flüssigkristallanzeige gestellt werden, sind leistungsfähige Flüssigkristallanzeigevorrichtungen sehr gesucht.

Vor diesem Hintergrund hat man die Multiplexansteuerung, der auf dem Prinzip der verdrillten nematischen Zelle (nachfolgend in der üblichen Weise als TN-Zelle bezeichnet) beruhenden Flüssigkristallanzeigeeinheiten, die gegenwärtig am meisten verwendet werden, weiterentwickelt, um ihre Leistungsfähigkeit zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass die Leistungsfähigkeit der Multiplexansteuerung von TN-Zellen massgeblich von den dynamischen Eigenschaften des verwendeten Flüssigkristallmaterials abhängt. Man wünscht sich, dass der Temperaturbereich der Flüssigkristallphase des Materials gross genug ist, um die bei der praktischen Benutzung der TN-Zellen auftretenden Betriebstemperaturen abzudecken, dass das Material chemisch und elektrisch stabil gegen Wärme und Licht ist, dass es ein ausgezeichnetes elektro-optisches Ansprechverhalten besitzt und dass es farblos ist. Im Hinblick auf das elektro-optische Ansprechverhalten kommt es insbesondere auf eine Verringerung der Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel und auf die Steilheit der Spannungs-Helligkeits-Kennlinie an.

Es gibt viele Flüssigkristallverbindungen, die farblos sind und den Stabilitätsanforderungen genügen. Unter diesen Verbindungen gibt es jedoch keine, die für sich die Anforderungen an den Temperaturbereich der Flüssigkristallphase und das elektro-optische Ansprechverhalten erfüllt. Deshalb verwendet man in Flüssigkristallanzeigeeinheiten

allgemein Flüssigkristallzusammensetzungen, die durch Mischen von wenigstens zwei nematischen Flüssigkristallverbindungen erhalten werden und denen bedarfsweise eine nicht-nematische Flüssigkristallverbindung zugesetzt wird.

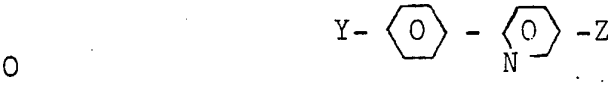
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von für Flüssigkristallzusammensetzungen geeigneten 2-Phenylpyridinderivaten zur Verfügung zu stellen.

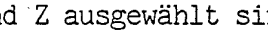
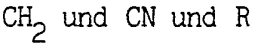
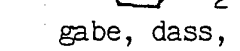
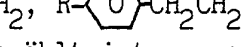
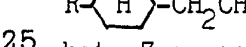
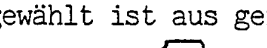
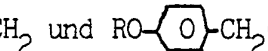
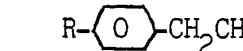
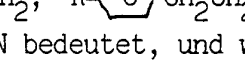
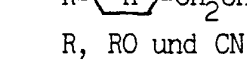
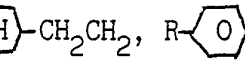
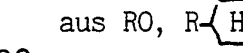
Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Syntheseweg zur Herstellung von 2-Phenylpyridinderivaten zur Verfügung zu stellen, der zu Flüssigkristallverbindungen führt, die wertvolle physikalische Eigenschaften besitzen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel i



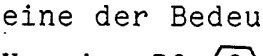
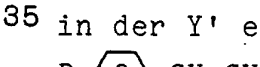
(i)

in der Y und Z ausgewählt sind aus R, RO,  ,  ,  und CN und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet, mit der Massgabe, dass, wenn Y die Bedeutung R hat, Z ausgewählt ist aus R, RO,  ,  und  , wenn Y die Bedeutung RO hat, Z ausgewählt ist aus geradkettigem Pentyl,  ,  und  und CN, wenn Y eine der Bedeutungen  ,  und  hat, Z einen der Reste R, RO und CN bedeutet, und wenn Y die Bedeutung CN hat, Z ausgewählt ist aus RO, ,  und  , gekennzeichnet dadurch, dass man

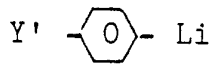
A. ein p-substituiertes Brombenzol der allgemeinen Formel ii



(ii)

in der Y' eine der Bedeutungen H, R, RO, ,  oder  hat und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet, mit Lithium umsetzt,

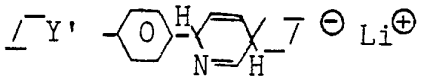
das erhaltene p-subst.-Phenyllithium der allgemeinen Formel iii



(iii)

mit Pyridin umsetzt,

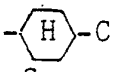
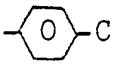
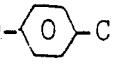
das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen Formel iv



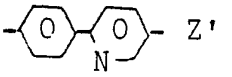
(iv)

mit einem Bromid der allgemeinen Formel v umsetzt

$$Z'Br \qquad (v)$$

wobei Z' ausgewählt ist aus R, R-  , R-  , RO-  und Br und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet

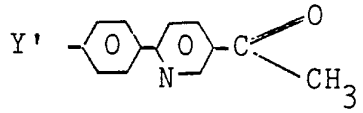
und anschliessend das erhaltene Produkt unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel ia hydrolysiert



(ia)

B. das Zwischenprodukt der vorstehenden allgemeinen Formel iv gemäss A ketonisiert und anschliessend reduziert,

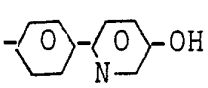
die erhaltene Acetylverbindung der allgemeinen Formel vi



(vi)

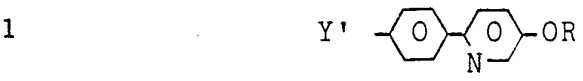
einer Beckmann-Umlagerung unterwirft, anschliessend diazotiert und anschliessend einer Sandmeyer-Reaktion unterwirft und

die erhaltene Hydroxyverbindung der allgemeinen Formel vii



(vii)

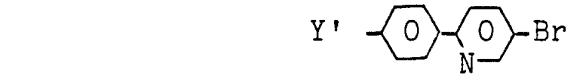
mit einem Alkylhalogenid unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel ib



(ib)

oder

C. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia'



(ia')

unter den 2-Phenylpyridinderivaten der vorstehenden allgemeinen Formel ia gemäss A mit einem Alkalimetallalkoxid unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel ib gemäss B veräthert oder

D. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia' gemäss C unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel ic



(ic)

cyanisiert, oder

E. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia"



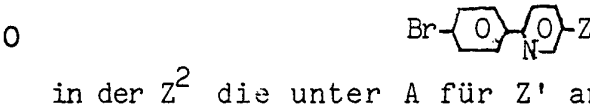
(ia")

unter den 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel ia gemäss A oder eine Verbindung der allgemeinen Formel ib'



(ib')

unter den 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel ib gemäss B unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel viii bromiert



(viii)

in der Z^2 die unter A für Z' angebene Bedeutung besitzt oder RO bedeutet und R einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, und

die Verbindung der allgemeinen Formel viii unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel id



(id)

cyanisiert.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallverbindungen erfüllen hohe Stabilitätsanforderungen, sind farblos, können mit existierenden Flüssigkristallzusammensetzungen oder nematischen Flüssigkristallverbindungen gemischt werden und sind darüberhinaus im Hinblick auf den Temperaturbereich der Flüssigkristallphase und/oder das elektro-optische Ansprechverhalten, das die Leistungsfähigkeit einer mit Multiplexansteuerung betriebenen TN-Zelle erhöht, verbessert.

Die meisten der erfindungsgemässen Verbindungen stellen Flüssigkristallverbindungen mit nematischer oder smektischer Phase dar und sind farblos und chemisch und elektrisch sehr stabil gegen Wärme- und Lichteinwirkung.

Ferner zeichnen sich die Verbindungen der Erfindung dadurch aus, dass sie untereinander oder in anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen sehr gut löslich sind, so dass sie gut zur Herstellung neuer Flüssigkristallzusammensetzungen verwendet werden können.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezug auf Ausführungsbeispiele näher erläutert. In den Figuren zeigen:

Fig. 1	das Infrarotabsorptionsspektrum einer Verbindung gemäß der Erfindung,
Fig. 2a	die Spannungs-Lichtdurchlässigkeitskennlinie einer üblichen TN-Zelle,
Fig. 2b	eine Darstellung zur Erläuterung des Betrachtungswinkels Θ,
Fig. 3	das Infrarotabsorptionsspektrum einer anderen Verbindung gemäß der Erfindung,

Fig. 4 den Zusammenhang zwischen der Kenngrösse ß und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 1 bzw. der herkömmlichen Zusammensetzung 1,

Fig. 5 den Zusammenhang zwischen der Ansprechzeit T und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 1 bzw. der herkömmlichen Zusammensetzung 1,

Fig. 6 den Zusammenhang zwischen der Steilheit ß und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 1 bzw. des Vergleichsbeispiels 1,

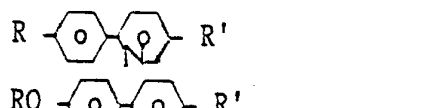
Fig. 7 den Zusammenhang zwischen der Ansprechzeit T und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 1 bzw. des Vergleichsbeispiels 1,

Fig. 8 den Zusammenhang zwischen der Steilheit ß und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 2 bzw. des Vergleichsbeispiels 2,

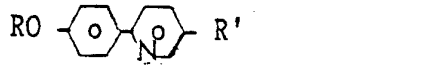
Fig. 9 den Zusammenhang zwischen der Ansprechzeit T und der Zellendicke d für den Fall der Zusammensetzung nach Beispiel 2 bzw. des Vergleichsbeispiels 2 und

Fig. 10 die benutzte Meßanordnung.

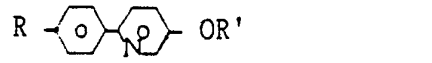
Nachstehend sind bevorzugte Verbindungsgruppen der Erfindung mit den Formeln II bis XX aufgeführt, die nicht nur die Multiplexeigenschaften besitzen, die für als elektro-optische Anzeigevorrichtungen verwendete Flüssigkristallmaterialien erforderlich sind, sondern auch zumindest in einem Teil des Flüssigkristallbereichs erforderliche Eigenschaften in bezug auf dielektrische Anisotropie, Reflexionsanisotropie, Viskosität und dergl., aufweisen.



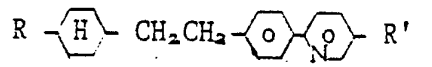
II



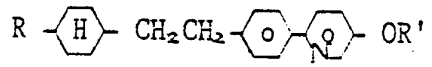
III



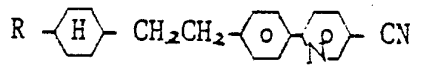
IV



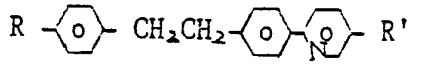
V



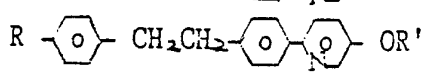
VI



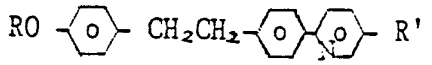
VII



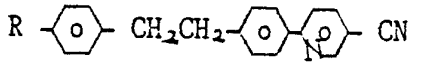
VIII



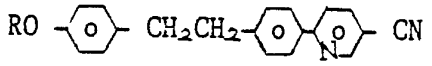
IX



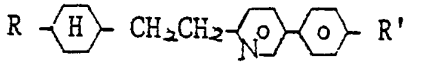
X



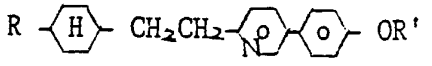
XI



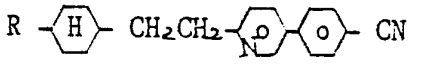
XII



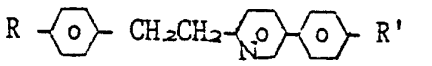
XIII



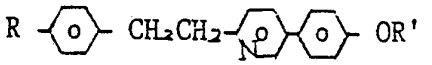
XIV



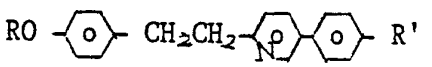
XV



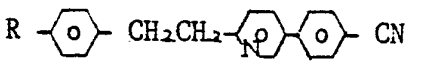
XVI



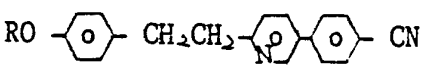
XVII



XVIII



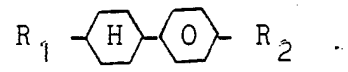
XIX



XX

In den vorstehenden allgemeinen Formeln bedeuten R und R' geradkettige Alkylreste.

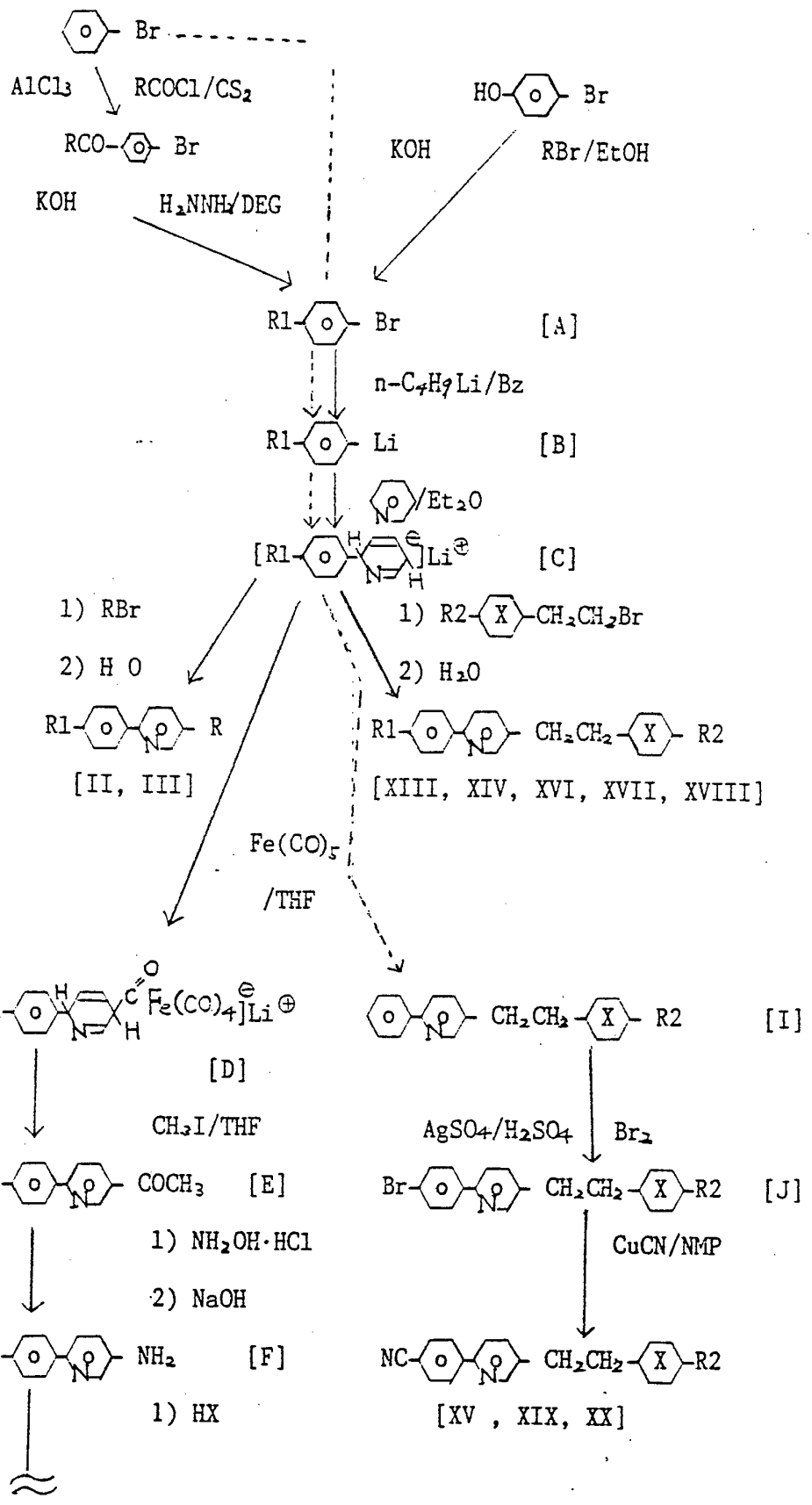
Die Verbindungen der vorstehenden Formel II besitzen zusätzlich den Vorteil, dass sie trotz ihres hohen Clear-Punkts, der über 60°C liegt, eine geringe Viskosität besitzen. Im allgemeinen ist der Clear-Punkt von niedrigviskosen Flüssigkristallverbindungen der allgemeinen Formel

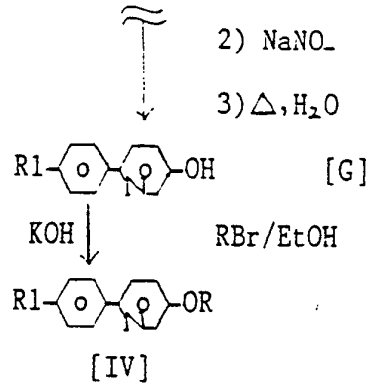


äusserst nieder. Die Flüssigkristallverbindungen mit hohem Clear-Punkt, die üblicherweise mit derartigen niedrigviskosen Verbindungen vermischt werden, bewirken in der Regel eine Viskositätserhöhung. Demzufolge sind die vorgenannten Verbindungen insofern vorteilhaft, als sie zur Bildung von Flüssigkristallzusammensetzungen mit ausgezeichneten elektrooptischen Ansprecheigenschaften beitragen, ohne dass sie zu einer Senkung des erwünschten Clear-Punkts führen. Somit eignen sich diese Verbindungen insbesondere als Grundbestandteile von Flüssigkristallzusammensetzungen.

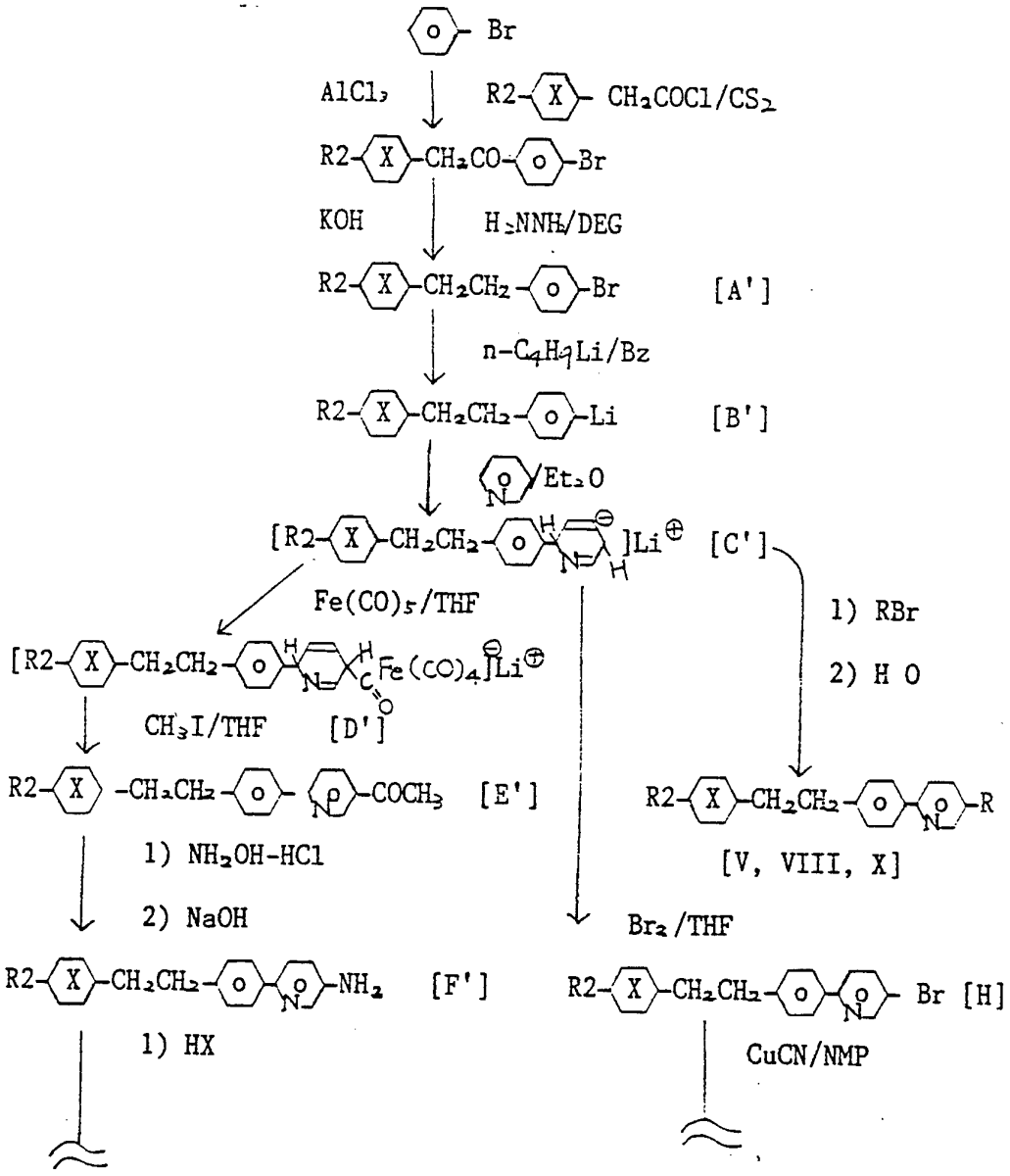
Die vorstehend aufgeführten Verbindungen lassen sich aus entsprechend ausgewählten p-substituierten Brombenzolen gemäss C.S. Giam, J.L. Stout, Chem. Commun., 1970, S. 478 nach den folgenden Reaktionsschemata herstellen:

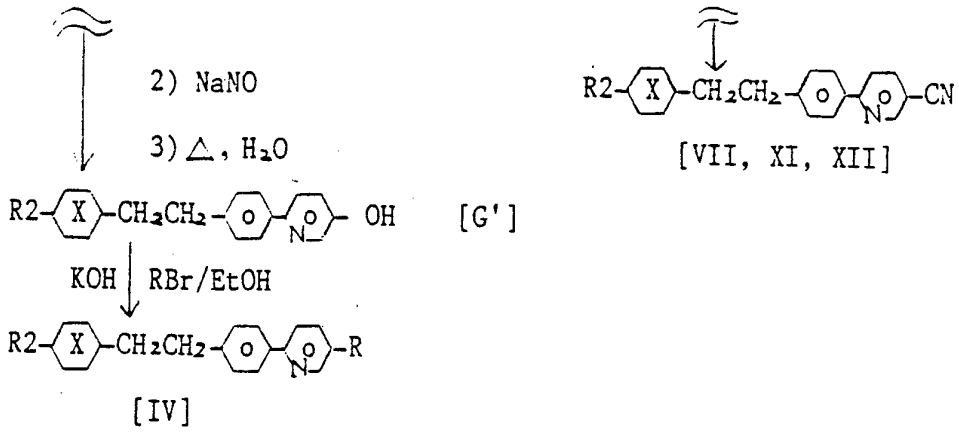
(Schema I)


Br
AlCl3
RCOCl/CS2
RCO
Br
KOH
H2NNH2/DEG
HO
Br
KOH
RBr/EtOH
R1
Br
[A]
n-C4H9Li/Bz
R1
Li
[B]
/Et2O
[R1
]Li⊕
[C]
1) RBr
2) H O
R1
R
[II, III]
1) R2
X
CH2CH2Br
2) H2O
R1
CH2CH2
X
R2
[XIII, XIV, XVI, XVII, XVIII]
Fe(CO)5
/THF
[R1
Fe(CO)4]Li⊕
[D]
CH3I/THF
R1
COCH3
[E]
1) NH2OH·HCl
2) NaOH
R1
NH2
[F]
1) HX
[I]
AgSO4/H2SO4
Br2
Br
CH2CH2
X
R2
[J]
CuCN/NMP
NC
CH2CH2
X
R2
[XV , XIX, XX]


2) NaNO2
3) Δ, H2O
R1
OH
[G]
KOH
RBr/EtOH
R1
OR
[IV]

(Schema II)


Br
AlCl3
R2
CH2COCl/CS2
R2
CH2CO
Br
KOH
H2NNH2/DEG
R2
CH2CH2
Br
[A']
n-C4H9Li/Bz
R2
CH2CH2
Li
[B']
Et2O
[R2
CH2CH2
]Li⊕
[C']
Fe(CO)5/THF
[R2
CH2CH2
Fe(CO)4]Li⊕
[D']
CH3I/THF
R2
CH2CH2
COCH3
[E']
1) NH2OH-HCl
2) NaOH
R2
CH2CH2
NH2
[F']
1) HX
1) RBr
2) H2O
R2
CH2CH2
R
[V, VIII, X]
Br2/THF
R2
CH2CH2
Br
[H]
CuCN/NMP



In den vorstehenden Schemata bedeuten R Alkyl, R1 und R2 Alkyl oder Alkoxy und -⟨X⟩- 1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen.

Die vorstehenden Reaktionsschemata werden nachstehend näher erläutert:

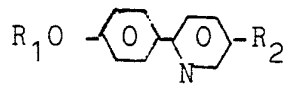
Gemäss dem vorerwähnten Verfahren von C.S. Giam et al. wird in trockenem Benzol p-substituiertes Phenyllithium aus Butyllithium und p-substituiertem Brombenzol (A, A' im obigen Schema) hergestellt, z.B. Brombenzol, p-Alkylbrombenzol, p-/2-(trans-4'-Alkylcyclohexyl)-ethyl/brombenzol, p-/2-(p'-Alkylphenyl)-ethyl/brombenzol und p-/-2-(p'-Alkoxyphenyl)-ethyl/brombenzol, die aus Brombenzol durch Friedel-Crafts-Acylierung und Wolff-Kishner-Reduktion erhältlich sind, und p-Alkoxybrombenzol, das durch die Williamson-Reaktion aus p-Bromphenol erhältlich ist. Das erhaltene p-substituierte Phenyllithium der Formeln B oder B' wird in trockenem Diäthyläther gelöst und mit gründlich getrocknetem Pyridin unter Bildung des Zwischenprodukts der Formeln C oder C' umgesetzt. Die Verbindung C oder C' wird mit 1-Bromalkan, 2-substituiertem Bromethan bzw. Brom unter entsprechenden Bedingungen umgesetzt (die vorstehenden Reaktionen werden in einem Reaktionssystem, das wirksam getrocknet und mit inaktivem Gas gefüllt ist, durchgeführt). Die erhaltene Verbindung wird unter Bildung der Verbindungen

der allgemeinen Formeln II, III, V, VIII, X, XIII, XIV, XVI, XVII und XVIII und der Formeln A und I hydrolysiert.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die durch Bromierung der Verbindung I mit Brom in Silbersulfat/Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen H bzw. J unter Verwendung von Kupfer(I)-cyanid auf bekannte Weise zu cyanieren, wodurch man die Verbindungen der Formeln VII, XI, XII, XV, XIX und XX erhält.

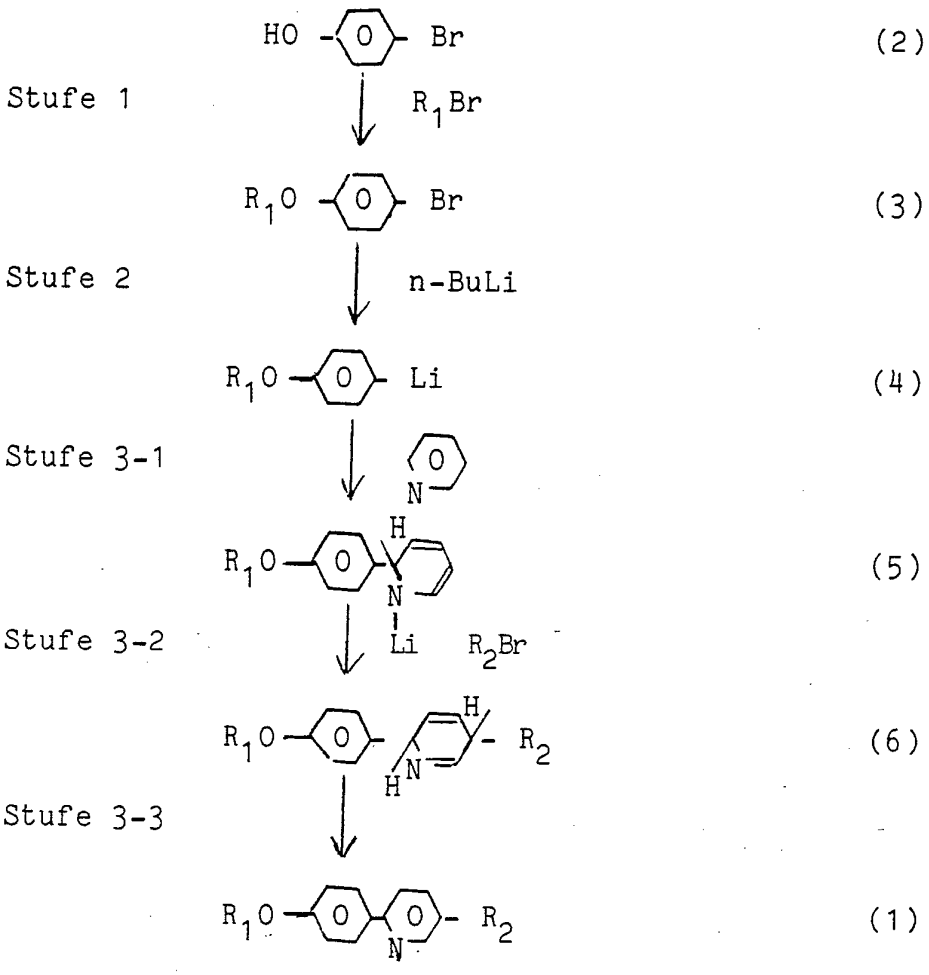
Die Verbindung C oder C' wird mit Eisenpentacarbonyl unter entsprechenden Bedingungen zum Zwischenprodukt der Formeln D oder D' umgesetzt. Anschliessend wird die erhaltene Verbindung E oder E', die durch Umsetzung des Zwischenprodukts D oder D' mit Methyljodid unter geeigneten Bedingungen erhalten worden ist, mit Hydroxylamin-hydrochlorid behandelt, wobei man durch Beckmann-Umlagerung die Aminoverbindung F bzw. F' erhält. Die Verbindung F oder F' wird diazotiert und mittels der Sandmeyer-Reaktion zur Bildung der Verbindung G oder G' umgesetzt. Anschliessend wird die Verbindung G oder G' gemäss der Williamson-Reaktion mit 1-Bromalkan zur Bildung der Verbindungen der Formeln IV, VI und IX umgesetzt.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Erfindung, nämlich 2-(4-Alkoxyphenyl)-5-alkylpyridine der allgemeinen Formel 1



(1)

in der R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene geradkettige Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten, lassen sich nach dem nachstehenden Reaktionsschema herstellen:



Stufe 1 ist wieder die bekannte Williamson-Ethersynthese, Stufe 2 ist eine Verdrängungsreaktion von organischem Lithium/Halogen und die Stufen 3-1 und 3-3 werden gemäss der Literatur durchgeführt (C.S. Giam, J.L. Stout, Chem., Commun. 1970, S. 478).

Nachstehend werden Einzelheiten für diese Reaktionsstufen angegeben:

Stufe 1: In Ethanol wird p-Bromphenol (2) mit 1-Bromalkan und Natrium zur Verbindung (3) umgesetzt.

Stufe 2: 4-Alkyloxybrombenzol (3) wird in Benzol gelöst. Die erhaltene Lösung wird in einem Stickstoffstrom mit Butyllithium unter Bildung der Verbindung (4) umgesetzt.

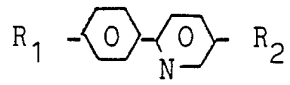
Stufe 3-1: 4-Alkoxyphenyllithium (4) wird in Diethylether gelöst. Die erhaltene Lösung wird unter 5°C gekühlt und mit

Pyridin unter Bildung der Verbindung (5) umgesetzt.

Stufe 3-2: Die in Stufe 3-1 erhaltene Reaktionslösung mit einem Gehalt an Verbindung (5) wird mit 1-Bromalkan, das in Tetrahydrofuran gelöst ist, unter Bildung der Verbindung (6) umgesetzt.

Stufe 3-3: Die Reaktionslösung mit einem Gehalt an der in Stufe 3-2 erhaltenen Verbindung (6) wird mit Wasser unter Bildung von 2-(4-Alkyloxyphenyl)-5-alkylpyridin (1) hydrolysiert.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Erfindung weist die allgemeine Formel 1' auf

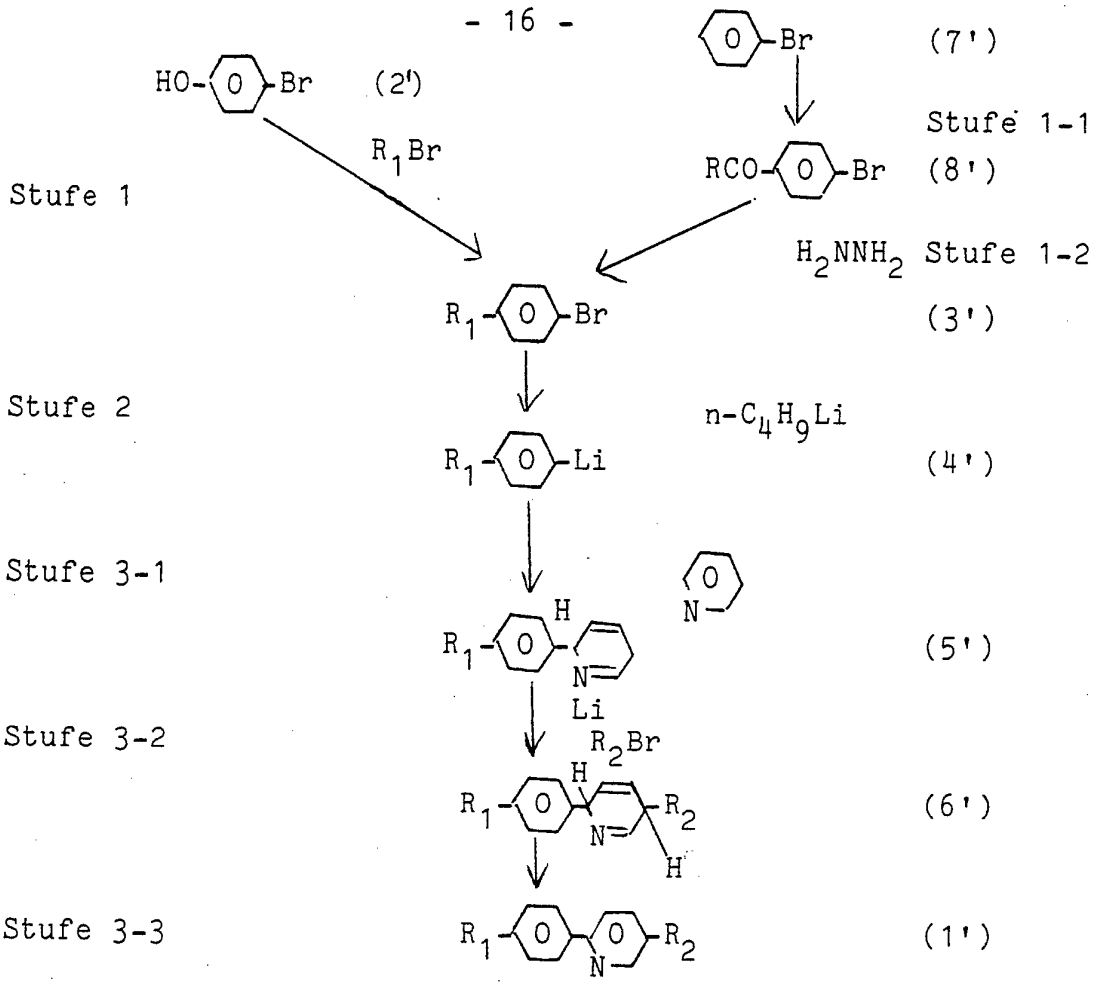


(1')

in der R_1 geradkettige Alkyloxyreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder geradkettige Alkylreste mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und R_1 und R_2 jeweils gleich oder verschieden sind.

Diese Verbindungsgruppen lassen sich durch eine Verdrängungsreaktion zwischen einer organischen Lithiumverbindung und Halogen an 4-Alkyloxybrombenzol, das aus p-Bromphenol durch die Williamson-Ethersynthese erhalten worden ist, und an 4-Alkylbrombenzol, das aus Brombenzol durch Friedel-Crafts-Reaktion und Wolff Kishner-Reaktion erhalten worden ist, und anschliessende Weiterverarbeitung gemäss der Literatur (C.S. Giam, J.L. Stout, Chem. Commun., 1970, S. 478) erhalten.

Diese Verfahrensweisen werden durch das nachstehende Reaktionsschema erläutert:



Stufe 1: In Ethanol wird p-Bromphenol (2') mit 1-Bromalkan und Natriumhydroxid unter Bildung der Verbindung (3') umgesetzt.

Stufe 2: 4-Alkyloxybrombenzol (3') wird in Benzol gelöst und mit Butyllithium in einem Stickstoffstrom unter Bildung der Verbindung (4') umgesetzt.

Stufe 3-1: 4-Alkyloxyphenyllithium (4') wird in Diäthyläther gelöst. Die erhaltene Lösung wird auf 5°C oder darunter gekühlt und unter Bildung der Verbindung (5') mit Pyridin umgesetzt.

Stufe 3-2: Die in Stufe 3-1 erhaltene Reaktionslösung wird mit 1-Bromalkan, das in Tetrahydrofuran gelöst ist, unter Bildung der Verbindung (6') umgesetzt.

Stufe 3-3: Die in Stufe 3-2 erhaltene Reaktionslösung mit einem Gehalt an der Verbindung (6') wird durch Zugabe von Wasser unter Bildung von 2-(4-Alkyloxyphenyl)-5-alkylpyridin (1') hydrolysiert.

Stufe 1-1: Brombenzol (7') wird mit Alkanoylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Bildung von 4-Alkanoylbrompentan (8') umgesetzt.

Stufe 1-2: In Diethylenglykol wird 4-Alkanoylbrombenzol mit Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid unter Bildung von 4-Alkylbrombenzol (3') erwärmt.

Anschliessend wird das 4-Alkylbrombenzol gemäss den vorstehenden Stufen 2 bis 3-3 unter Bildung von 2-(4-Alkylphenyl)-5-alkylpyridin (1') behandelt.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

50,0 g (0,290 Mol) p-Bromphenol werden in 300 ml Ethanol gelöst und mit 14,2 g (0,340 Mol) Natriumhydroxid und 49,5 g (0,300 Mol) 1-Bromhexan versetzt. Die erhaltene Lösung wird 4 Stunden bei 70°C bis zur vollständigen Umsetzung gerührt, und das Lösungsmittel wird durch Destillation entfernt. Sodann werden 150 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird mit 200 ml Hexan extrahiert. Das Hexan wird anschliessend durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 63,4 g 4-Hexyloxybrombenzol vom Kp. 139°C/7 Torr.

24,0 g (0,093 Mol) 4-Hexyloxybrombenzol werden in 30 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur in einem Stickstoffstrom gerührt. Die erhaltene Lösung wird tropfenweise mit 50 ml einer Hexanlösung mit einem Gehalt an 15 Prozent Butyllithium innerhalb von 30 Minuten versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden gerührt. Der gebildete Niederschlag wird in einem Stickstoffstrom abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält 11,1 g 4-Hexyloxyphenyllithium.

11,1 g (0,060 Mol) 4-Hexyloxyphenyllithium werden in 100 ml Diethylether unter einem Stickstoffstrom gelöst. Anschliessend werden 5,1 g (0,065 Mol) Pyridin unter Rühren bei 5°C oder darunter innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Sodann wird die Temperatur auf Raumtemperatur angehoben und die Lösung 3 Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wird auf -5°C unter einem Stickstoffstrom gerührt. Anschliessend wird innerhalb von 20 Minuten eine Lösung von 9,5 g (0,063 Mol) 1-Brompentan in 100 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Sodann wird die Temperatur auf Raumtemperatur angehoben, und die Lösung wird 40 Minuten gerührt.

Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Wasser versetzt und eine Zeit lang gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt. Der Ether wird durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert.

Die Fraktion mit einem Siedepunkt von 210 bis 225°C/4 mbar (3 Torr) wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 4,4 g 2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-pentylpyridin.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist in Fig. 1 dargestellt.

Nachstehend sind die Übergangstemperaturen dieser Verbindung angegeben:

$$C \rightleftarrows N \quad 64{,}5^{\circ}C, \quad N \rightleftarrows I \quad 72{,}0^{\circ}C$$

(C = kristalline Phase, N = nematische Phase und I = isotrope flüssige Phase. Die gleichen Symbole werden auch im nachstehenden Text verwendet, wobei S die Abkürzung für die smektische Phase ist.

Nachstehend sind weitere Beispiele für Verbindungen der Erfindung aufgeführt, die gemäss dem Verfahren dieses Beispiels erhältlich sind.

2-(4-Ethyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

C $\rightarrow$ N 60,5°C, C $\leftarrow$ N 47,0°C, N $\rightleftarrows$ I 62,0°C

2-(4-Butyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

C $\rightarrow$ N 60,0°C, N $\rightleftarrows$ I 65,0°C

2-(4-Pentyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

C $\rightleftarrows$ N 55,5°C, N $\rightleftarrows$ I 62,0°C

2-(4-Propyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Heptyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

C $\rightarrow$ S 56,9°C, S $\rightleftarrows$ N 61,8°C, N $\rightleftarrows$ I 68,2°C

2-(4-Octyloxyphenyl)-5-pentylpyridin

Beispiel 2

104,5 g (0,76 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 92,1 g (0,76 Mol) Valeroylchlorid werden zu 350 ml auf 0°C gekühltem Schwefelkohlenstoff gegeben. Das erhaltene Gemisch wird unter Kühlen und Rühren mit 100 g (0,64 Mol) Brombenzol versetzt. Die Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wird das erhaltene Gemisch zu 400 ml kalter 4 n Salzsäure gegeben. Der Aluminiumchloridkomplex wird zersetzt. Anschliessend wird die organische Phase mit Chloroform extrahiert und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 95 g 4-Pentanoylbrombenzol vom Kp. 105 bis 110°C/2,7 mbar (2 Torr).

95 g (0,39 Mol) 4-Pentanoylbrombenzol, 300 ml Diethylenglykol, 40 ml (0,80 Mol) 100% Hydrazinhydrat und 45 g (0,80 Mol) Kaliumhydroxid werden 1 Stunde auf 130°C erwärmt und anschliessend 3 Stunden bei 180°C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen der extrahierten Phase mit Wasser wird das Chloroform durch Destillation entfernt. Anschliessend wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 75,4 g

4-Pentylbrombenzol vom Kp. 87 bis 90°C/2,7 mbar (2 Torr).

18,35 g (0,081 Mol) 4-Pentylbrombenzol werden in 30 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird unter einem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wird tropfenweise innerhalb von 30 Minuten mit 50 ml (0,081 Mol) einer Hexanlösung mit einem Gehalt an 15 Prozent Butyllithium versetzt. Die Lösung wird 2 Stunden gerührt. Sodann wird der gebildete Niederschlag unter einem Stickstoffstrom abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält 9,2 g 4-Pentylphenyllithium.

9,2 g (0,06 Mol) 4-Pentylphenyllithium werden unter einem Stickstoffstrom in 100 ml Diethylether gelöst. 5,1 g (0,065 Mol) Pyridin werden innerhalb von 30 Minuten bei 5°C oder darunter unter Rühren zugesetzt. Anschliessend wird die Temperatur auf Raumtemperatur angehoben. Die Lösung wird 3 Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wird auf -5°C gekühlt und gerührt. Sodann wird innerhalb von 20 Minuten eine Lösung von 9,5 g (0,063 Mol) 1-Brompentan in 100 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Sodann wird die Temperatur auf Raumtemperatur angehoben, und die Lösung wird 40 Minuten gerührt.

Die Reaktionslösung wird mit 200 ml Wasser versetzt, und die Lösung wird eine Zeit lang gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt. Der Ether wird durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion vom Siedepunkt 190 bis 205°C/2,7 mbar (2 Torr) wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 2,6 g 2-(4-Pentylphenyl)-5-pentylpyridin.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Nachstehend sind die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung angegeben:

$C \rightarrow I$ 33°C, $I \rightarrow S$ 32°C, $S \rightarrow C$ 9°C

Nachstehend sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemäss dem Verfahren dieses Beispiels erhältlich sind.

2-(4-Propylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Hexylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-ethylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Hexylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-propylpyridin

2-(4-Ethylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-butylypridin

2-(4-Butylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Hexylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-butylpyridin

2-(4-Ethylphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-pentylpyridin

$C \rightleftarrows I$ 42° C

2-(4-Hexylphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-pentylpyridin

2-(4-Ethylphenyl)-5-hexylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-hexylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-hexylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-hexylpyridin

2-(4-Hexylphenyl)-5-hexylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-hexylpyridin

C→S 38°C, S→I 60,5°C

2-(4-Ethylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-heptylpyridin

C→S 31,5°C, S⇄I 6,5°C, S→C 4,0°C

2-(4-Hexylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Ethylphenyl)-5-heptylpyridin

2-(4-Ethylphenyl)-5-octylpyridin

2-(4-Propylphenyl)-5-octylpyridin

2-(4-Butylphenyl)-5-octylpyridin

2-(4-Pentylphenyl)-5-octylpyridin

C→S 37,5°C, S→I 52°C, I→S 8°C

2-(4-Hexylphenyl)-5-octylpyridin

2-(4-Heptylphenyl)-5-octylpyridin

2-(4-Octylphenyl)-5-octylpyridin

Beispiel 3

Eine Diethyletherlösung, die das Reaktionsprodukt von 18,4 g gemäss Beispiel 2 erhaltenem p-Pentylphenyllithium und 10,2 g Pyridin enthält, wird auf -65°C gekühlt. Diese Lösung wird unter Rühren tropfenweise mit 500 ml trockenem Tetrahydrofuran, in dem 128 g Eisenpentacarbonyl gelöst sind, versetzt. Anschliessend wird die Temperatur der Lösung auf Raumtemperatur angeboben. Die Lösung wird 1 Stunde gerührt. Unter Kühlen und Rühren wird die Lösung innerhalb von 30 Minuten mit 1,8 g Methyljodid/10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Umsetzung werden unter Rühren 200 ml Wasser zugesetzt. Anschliessend wird der Grossteil des Ethers und Tetrahydrofurans durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und unter verringertem Druck destilliert. Die Fraktion vom Siedebereich 170 bis 185°C/ 2,7 mbar (2 Torr) wird gewonnen und aus Methanol umkristallisiert.

9 g des erhaltenen 2-(p-Pentylphenyl)-5-acetylpyridins werden mit 3,7 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 70 ml 85 % Phosphorsäure und 30 ml Polyphosphorsäure versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren 3 Stunden auf 160°C erwärmt. Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch auf 200 g Eis gegossen. Die abgschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Sodann werden die Kristalle mehrmals mit Wasser gewaschen und in eine Lösung von 16,8 g Natriumhydroxid in 100 ml Wasser gebracht. Die Lösung wird 3 Stunden gerührt. Sodann werden die Kristalle wieder abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Kristalle werden unter vermindertem Druck unter Bildung einer Fraktion vom Siedebereich 170 bis 175°C/etwa 2,7mbar (etwa 2 Torr) destilliert.

3,2 g des erhaltenen 2-(p-Pentylphenyl)-5-aminopyridins werden mit 30 ml 20 % Schwefelsäure vermischt, um das Schwefelsäuresalz zu bilden. Dieses Gemisch wird unter Kühlen (auf 0 bis 5°C) und Rühren tropfenweise mit einer

Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 3 ml Wasser versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird eine geringe Menge an Harnstoff zugesetzt. Die Lösung wird gerührt. Sodann werden unlösliche Bestandteile aus der Lösung abfiltriert. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird 1 Stunde auf etwa 70°C erwärmt. Anschliessend werden die Kristalle durch Kühlen abfiltriert. Die Kristalle werden gründlich mit Wasser gewaschen und aus Hexan umkristallisiert.

2,8 g des erhaltenen 2-(p-Pentylphenyl)-5-hydroxypyridins, 2 g 1-Brombutan und 0,8 g Kaliumhydroxid werden in 60 ml Äthanol gegeben und 4 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das bei der Umsetzung ausgefallene Kaliumbromid wird abfiltriert und das Ethanol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Sodann wird der Ether durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion mit einem Siedebereich von 185 bis 187°C/2,7 mbar (2 Torr) wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 1,7 g 2-(p-Pentylphenyl)-5-butyloxypyridin.

Die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung sind nachstehend angegeben:

C → I 38°C, I → S 34°C

Nachstehend sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemäss dem Verfahren von Beispiel 3 erhältlich sind.

2-(p-Propylphenyl)-5-ethoxypyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-propyloxypyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-butyloxypyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-pentyloxypyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-hexyloxypyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-heptyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-ethoxypyridin

C→I 29,5°C

2-(p-Butylphenyl)-5-propyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-butyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-pentyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-hexyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-heptyloxypyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-octyloxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-ethoxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-propyloxypyridin

C→I 42°c

2-(p-Pentylphenyl)-5-butyloxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-pentyloxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-hexyloxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-heptyloxypyridin

2-(p-Pentylphenyl)-octyloxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-ethoxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-propyloxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-butyloxypyridin

C→S 26°C, S→I 44,5°C

2-(p-Hexylphenyl)-pentyloxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-hexyloxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-heptyloxypyridin

2-(p-Hexylphenyl)-octyloxypyridin

2-(p-Heptylphenyl)-5-ethoxypyridin

2-(p-Heptylphenyl)-5-propyloxypyridin

2-(p-Heptylphenyl)-5-butyloxypyridin

2-(p-Heptylphenyl)-5-pentyloxypyridin

2-(p-Heptylphenyl)-5-hexyloxypyridin

2tylphenyl)-5-heptyloxpyridin

2tylphenyl)-5-octylpyridin

2ylphenyl)-5-ethoxypyridin

2-lphenyl)-5-propyloxypyridin

2-lphenyl)-5-butyloxypyridin

2-lphenyl)-5-pentyloxypyridin

2-lphenyl)-5-hexyloxypyridin

2-phenyl)-5-heptyloxypyridin

2-phenyl)-5-heptyloxypyridin

2-phenyl)-5-octyloxypyridin

Be 4

Eing von 100 ml Tetrahydrofuran mit einem Gehalt an 14trans-4'-Propylcyclohexyl)-1-bromethan wird tropfenwe einer Diethyletherlösung mit einem Gehalt an 9,2 g gebispiel 2 erhaltenem p-Pentylphenyllithium und 5,idin gegeben. Die erhaltene Lösung wird gemäss denielen 1 und 2 aufgearbeitet. Man erhält 8,5 g 2-(ylphenyl)-5-/2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)-ethridin.

Die nübergangstemperaturen dieser Verbindung sind nachnd angegeben:

C → S 137,5°C, S → I 159,5°C.

Nachnd sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemässVerfahren von Beispiel 4 erhältlich sind.

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

C→S 127°C, S→I 151°C

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

C→S 139,5°C, S→I 155°C

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethy]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(P-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-propyophenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(p'-propylpehnyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Propylphenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

C→I 147°C, I→S 146.8°C

2-(p-Butylphenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

C→I 151°C

2-(p-Pentylphenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Hexylphenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

Beispiel 5

75 g Brombenzol werden unter den Bedingungen von Beispiel 2 mit 101,3 g (trans-4-Propyl)-cyclohexylacetylchlorid acyliert. Man erhält 85,3 g p-/(trans-4-Propyl)-cyclohexylacetyl/brombenzol. Diese Verbindung wird unter den Bedingungen von Beispiel 2 reduziert. Man erhält 25 g p-/2-(trans-4'-Propylcyclohexyl)-ethyl/brombenzol. Diese Verbindung wird unter den Bedingungen von Beispiel 2 mit n-Butyllithium unter Bildung von p-/2-(trans-4'-Propylcyclohexyl)-ethyl/phenyllithium aufgearbeitet. Eine Lösung mit einem Gehalt an 14,2 g der erhaltenen Verbindung und 5,1 g Pyridin wird unter Kühlen und Rühren mit 7,75 g 1-Brompropan umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird die erhaltene Zusammensetzung durch Zugabe von 200 ml Wasser hydrolysiert. Die Etherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Sodann wird die Etherphase abgetrennt und zur Bildung von Kristallen mehrere Stunden ruhig stehengelassen. Die Kristalle

werden abfiltriert und wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 4,8 g 2-{ p-/¯p-2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl¯/phenyl } -5-propylpyridin.

Die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung sind nachstehend angegeben:

C → N 81,2°C, N → I 149°C.

Nachstehend sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemäss dem Verfahren von Beispiel 5 erhältlich sind.

2- p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-octylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

C→N 87,6°C, N→I 142,5°C

2- p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

C→N 93,4°C, N→I 156,2°C

2- p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-octylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-ethylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-propylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

C→N 102°C, N→I 137°C

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]henyl -5-octylpyridin

C→S 79°C, S→N 148°C, N→I 153°C

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-ethylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-propylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

C→S 98,5°C, S→N 140,5°C, N→I 146°C

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-octylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-ethylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-propylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-octylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-ethylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-propylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-pentylpyridin

2-p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-hexylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-heptylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-octylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-ethylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-propylpyridin

2- p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl -5-butylpyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcychlohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcychlohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcychlohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcychlohexyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]penyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]-phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Propyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyphenyl)ethyl]phenyl}-5-oxtylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Butlyoxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-oxtylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butlypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

C→S 113°C, S→N 118°C, N→I 120°C

2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-propylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-butylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl)phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin
2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-octylpyridin

Beispiel 6

Diethylether mit einem Gehalt am Umsetzungsprodukt aus 28,4 g gemäss Beispiel 5 erhaltenem p-[2-(trans-4'-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyllithium und 10,2 g trockenem Pyridin wird zunächst mit Eisenpentacarbonyl und sodann mit Methyljodid gemäss Beispiel 3 behandelt. Anschliessend wird die Fraktion mit dem Siedebereich von 245 bis 250°C/2,7 mbar (2 Torr) aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 16 g 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-acetylpyridin.

Diese Verbindung wird mit Hydroxylamin-hydrochlorid, 85 % Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und wässriger Natriumhydroxidlösung behandelt. Man erhält 5,7 g 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexylethyl]phenyl}-5-aminopyridin vom Siedebereich 220 bis 225°C/2,7 mbar (2 Torr).

Diese Verbindung wird mit Schwefelsäure und Wasser und Natriumnitrit zu 4,5 g 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hydroxypyridin verarbeitet.

Die erhaltene Verbindung wird mit 1,7 g 1-Bromethan zu 3,5 g 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)-ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin umgesetzt.

Die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung sind nachstehend angegeben:

C → S 120,5°C, S → N 142°C, N → I 157°C.

Nachstehend sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemäss dem Verfahren von Beispiel 6 erhältlich sind.

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypypyridin

C→S 111°C, S→N 135°C, N→I 142°C

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxyyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-oxtyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-ethoxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-propyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-butyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-pentyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-hexyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-heptyloxypyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-octyloxypyridin

Beispiel 7

Eine Diethyletherlösung mit einem Gehalt an dem Reaktionsprodukt aus 28 g p-[2-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]-phenyllithium und 10,2 g trockenem Pyridin wird auf -20°C gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 24 g Brom in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran versetzt. Anschliessend erhöht man die Temperatur der Lösung auf Raumtemperatur und rührt weitere 2 Stunden. Nach beendeter Umsetzung werden 200 ml Wasser zugesetzt. Die Etherphase

wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Ether wird durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. 9,3 g des Gemisches mit einem Gehalt an etwa 60 Prozent des erhaltenen 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-brompyridin und 1,75 g Kupfer(I)-cyanid werden 5 Stunden in 80 ml N-Methylpyrrolidon auf 180°C erwärmt. Das erhaltene Gemisch wird zu einer Lösung von 6,8 g Eisen(III)-chlorid, 15 ml Salzsäure und 80 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten unter Rühren auf 60°C erwärmt.

Nach Kühlen des Gemisches wird die Ölphase mit Chloroform extrahiert und mit 5 n Salzsäure und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Chloroform wird durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert, wobei zunächst Hexan und sodann Benzol verwendet wird. Sodann wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,8 g 2-{p-[2'-(trans-4"-Propylcyclohexyl)ethyl]-ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin.

Nachstehend sind die Phasenübergangstemperaturen für diese Verbindung angegeben:

C → S 96,5°C, S → N 163,5°C, N → I 176,5°C.

Nachstehend sind weitere Verbindungen aufgeführt, die gemäss dem Verfahren von Beispiel 7 erhältlich sind.

2-{p-[2'-(trans-4"-Ethylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Butylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

C→S 130,5°C, S→N 165°C, N→I 168°C

2-{p-[2'-(trans-4"-Pentylcychlohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

C→S 96°C, S→N 165°C, N→I 172°C

2-{p-[2'-(trans-4"-Hexylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Heptylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(trans-4"-Octylcyclohexyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-4"-Ethylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Propylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Butylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Octylphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Ethoxyphenyl)ethylphenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Propyloxphenyl)ethl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Butyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Pentyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Hexyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Heptyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

2-{p-[2'-(p'-Octyloxyphenyl)ethyl]phenyl}-5-cyanopyridin

Beispiel 8

Gemäss den vorstehenden Beispielen werden 157 g Brombenzol zunächst mit n-Butyllithium und sodann mit Pyridin und 2-(trans-4'-Propylcyclohexyl)-1-bromethan umgesetzt. Man erhält 49 g 2-Phenyl-5-/2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)-ethyl/pyridin. 16,6 g 2-Phenyl-5-/2'-(trans-4"-propyl-cyclohexyl)ethyl/pyridin werden mit 7,8 g Silbersulfat und 60 ml 98 % Schwefelsäure vermischt. Dieses Gemisch wird tropfenweise unter Rühren mit 8 g Brom versetzt. Der Rührvorgang wird 4 Stunden fortgesetzt.

Nach beendeter Reaktion wird der Niederschlag durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird durch Zugabe von 60 ml Wasser verdünnt. Sodann wird eine geringe Menge an Natrium-

sulfat zugesetzt. Nach Extraktion mit Chloroform und gründlichem Waschen der Chloroformphase wird das Chloroform durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion mit dem Siedebereich von 140 bis 145°C/etwa 2,7 mbar (etwa 2 Torr) wird extrahiert und aus Ethanol umkristallisiert. 4,5 g des erhaltenen 2-(p-Bromphenyl)-5-/2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl/pyridins werden gemäss Beispiel 7 mit Kupfer(I)-cyanid und N-Methylpyrrolidon umgesetzt. Man erhält 1,5 g 2-(p-Cyanophenyl)-5-/2'-(trans-4"-propylcyclohexyl)ethyl/-pyridin.

Die Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung sind nachstehend angegeben:

C → S 145°C, S → I 170,5°C.

Nachstehend sind weitere Verbindungen, die gemäss dem Verfahren dieses Beispiels erhältlich sind, aufgeführt:

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-ethylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-butylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-pentylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-hexylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-heptylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(trans-4"-octylcyclohexyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-ethylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-propylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-butylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-pentylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-hexylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-heptylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-octylphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-ethoxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-propyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-butyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-pentyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-hexyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-heptyloxyphenyl)ethyl]pyridin

2-(p-Cyanophenyl)-5-[2'-(p'-octyloxyphenyl)ethyl]pyridin

Anwendungsbeispiel:

Die nachstehend angegebenen Zusammensetzungen A und B werden hergestellt:

Zusammensetzung A

	Gew.-%
4-n-Propylcyclohexyl-1-carbonsäure-4-ethoxyphenylester	8,94
4-n-Propylcyclohexyl-1-carbonsäure-4-n-butoxyphenylester	23,38
(4-n-Butylcyclohexyl-1-carbonsäure-4-methoxyphenylester)	17,88
4-n-Butylcyclohexyl-1-carbonsäure-4-ethoxyphenylester	18,56
4-n-Pentyl-4"-cyanoterphenyl	6,24
4-Ethylbenzoesäure-4-cyanophenylester	12,25
4-n-butylbenzoesäure-4-cyanophenylester	12,25
4-(2-Methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl	0,5

F.<5°C, Clear-Punkt 67,2°C

Zusammensetzung B

	Gew.-%
Zusammensetzung A	80
2-(4-Ethoxyphenyl)-5-pentylpyridin	6,8
2-(4-Pentyloxyphenyl)-5-pentylpyridin	6,6
2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-pentylpyridin	6,6

F.$<5^{\circ}$C, Clear-Punkt 64,5°C

Die Zusammensetzungen A und B wurden getrennt voneinander jeweils in TN-Zellen mit einer Dicke von 10 µm eingeschlossen. Die Zellen wurden statisch mit Wechselstrom betrieben. Die Spannungs-Lichtdurchlässigkeits-Eigenschaften (vgl. Fig. 2a) bei 25°C wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung	V10	τr(ms)	τd(ms)	α	ß
A	1,667	100,2	178,8	1,264	1,346
B	1,889	93,6	169,6	1,242	1,358

In der vorstehenden Tabelle bedeuten V10 die Spannung, die einer Lichtdurchlässigkeit von 10 Prozent entspricht, τr und τd die Anstiegs- bzw. Abfallansprechzeit, die bei einem Betrachtungswinkel von $\theta = 90^{\circ}$ der TN-Zelle gemessen wurden, und α und ß Faktoren, die die Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel und die Steilheit gemäss folgender Definition zeigen:

$$\alpha = V50\ (\theta\ 90^{\circ})\ /\ V50\ (\theta\ 50)$$

$$ß = V10\ (\theta\ 90)\ /\ V90\ (\theta\ 90)$$

Fig. 2a zeigt zwei Kennlinien (relative Lichtdurchlässigkeit über der angelegten Spannung) für zwei verschiedene Betrachtungswinkel θ, nämlich $\theta = 90^{\circ}$ und $\theta = 50^{\circ}$. Die Definition des Betrachtungswinkels θ geht aus Fig. 2b hervor. In den obigen Gleichungen bedeuten V10 (θ 90°), V50 (θ 90°), V50 (θ 90°), V50 (θ 50°), V90 (θ 90°) die ange-

legte Spannung, die zu einer relativen Lichtdurchlässigkeit von 10 Prozent, 50 Prozent bzw. 90 Prozent führt. Der Zusatz "(θ 90°)" bzw."(θ 50°)" gibt an, auf welche der beiden Kennlinien die jeweilige Spannung sich bezieht.

Die erfindungsgemässen Untersuchungen ergaben, dass ein Zusatz von Verbindungen der Erfindung zu den üblicherweise verwendeten Flüssigkristallzusammensetzungen die Abhängigkeit des Betrachtungswinkels und/oder die elektro-optischen Ansprecheigenschaften stark verbessert. In dieser Hinsicht stellen die Verbindungen der Erfindung wertvolle Grundbestandteile für Flüssigkristallzusammensetzungen in verschiedenen TN-Zellen dar.

Die Verbindungen der Erfindung können untereinander oder mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen oder vorhandenen Flüssigkristallzusammensetzungen vermischt werden, um dadurch die Eigenschaften der elektro-optischen Flüssigkristallanzeige weiter zu verbessern.

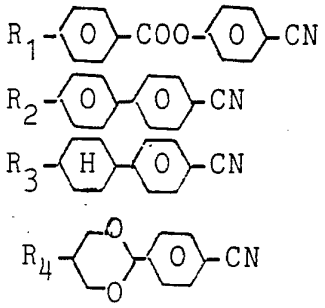
Nachstehend finden sich Ausführungen über bevorzugte Zusammensetzungen mit einem Gehalt an den Verbindungen der Erfindung.

Zur Herstellung von derartigen Zusammensetzungen werden die Verbindungen der Erfindung mit herkömmlichen nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen, die aus Nn-Flüssigkristallverbindungen (Nn = nematisch mit negativer dielektrischer Anisotropie) und Np-Flüssigkristallverbindungen (Np = nematisch mit positiver dielektrischer Anisotropie) bestehen, vermischt, um die Steilheit der Durchlass-Kennlinie und die Ansprechgeschwindigkeit der Verbindungen zu verbessern. Beträgt der Anteil der erfindungsgemässen 2-Phenylpyridinderivate in den Gemischen weniger als 2 Gewichtsprozent, so ist keine volle Entwicklung der entsprechenden Eigenschaften zu erwarten. Je grösser die Konzentration an den 2-Phenylpyridinderivaten ist, desto besser ist die Wirkung. Übersteigt deren Anteil jedoch 80 Ge-

wichtsprozent, so sind derartige Zusammensetzungen aber nicht mehr eutektisch und die gefrierpunktserniedrigende Wirkung wird beseitigt, so dass es infolgedessen zu einer Abscheidung bei niedrigen Temperaturen kommt. Demzufolge beträgt der geeignete Konzentrationsbereich für die erfindungsgemässen 2-Phenylpyridinderivate 2 bis 80 Gewichtsprozent.

Gelegentlich ist es wünschenswert, Flüssigkristallverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie zuzusetzen, um die Betriebsspannung entsprechend einzustellen. Beispiele für geeignete Np-Flüssigkristallverbindungen sind Verbindungen der allgemeinen Formel B (nachstehend als "Verbindungen B" bezeichnet)

B...



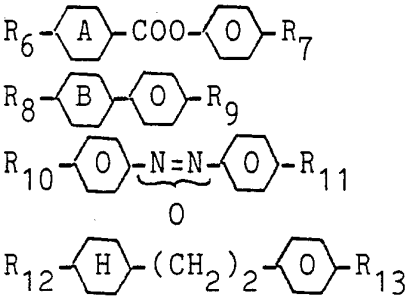
wobei R_1 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R_2, R_3 und R_4 geradkettige Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Bei den vorstehenden Verbindungen B handelt es sich um Np-Flüssigkristallverbindungen, die entsprechend ihrer Konzentration eine Senkung der Schwellenspannung hervorrufen. Ist die Schwellenspannung niedriger, so wird die maximale Ausgangsnennspannung der Treiberschaltung des Flüssigkristalls proportional dazu ebenfalls nieder, woraus sich eine sehr vorteilhafte billige integrierte Schaltung ergibt. Ist die Konzentration der Verbindungen B zu hoch, so können sich unerwünschte Wirkungen dahingehend ergeben, dass andere elektro-optische Eigenschaften, wie die Steilheit der Durchlass-Kennlinie, beeinträchtigt werden, der Flüssigkristall-Temperaturbereich verengt wird und dergl.. Demzufolge ist die Konzentration der Verbindungen B vorzugsweise gering und liegt beispielsweise im

Bereich von 2 bis 80 Gewichtsprozent.

Gelegentlich ist es auch wünschenswert, Verbindungen der allgemeinen Formel C (nachstehend als Verbindungen "C" bezeichnet) zuzusetzen, um den Zusammensetzungen einen breiten nematischen Flüssigkristall-Temperaturbereich zu verleihen:

C ...



wobei R_6 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen geradkettigen Acyloxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R_7 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen geradkettigen Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R_8 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R_9 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen geradkettigen Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, R_{10} einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen geradkettigen Alkoxyrest mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, R_{11} und R_{12} einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R_{13} einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen geradkettigen Alkoxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  1,4-disubstituiertes Cyclohexan oder 1,4-disubstituiertes Benzol und  trans-1,4-disubstituiertes Cyclohexan, trans-2,5-disubstituiertes 1,3-Dioxan oder 2,5-disubstituiertes Pyrimidin bedeutet.

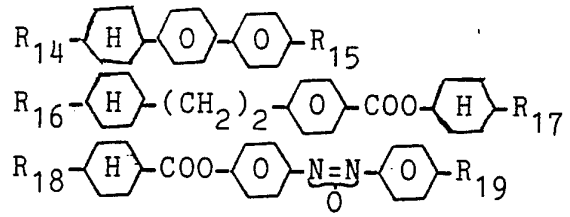
Die Verbindungen C sind insofern wichtig, als sie keinen mit den Verbindungen A vollständig löslichen Feststoff darstellen. Da nämlich die Verbindungen C mit den 2-Phenylpyridinderivaten ein Eutektikum bilden, weisen die Zusammensetzungen eine nematische Flüssigkristallphase auf, die

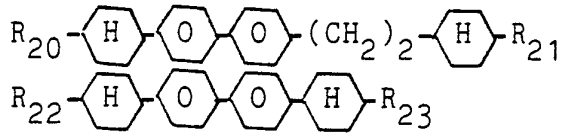
auch bei wesentlich unter dem Schmelzpunkt der übrigen Bestandteile liegenden Temperaturen nicht einfriert.

Ausserdem liegt der Clear-Punkt der Verbindungen C zwischen etwa Raumtemperatur und etwa 60°C. Somit führen die Verbindungen C nicht zu einer Erniedrigung des Clear-Punkts der nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen.

Aufgrund der vorstehend erwähnten beiden Wirkungen der Verbindungen C wird der nematische Flüssigkristall-Temperaturbereich sowohl zu niedrigeren als auch zu höheren Temperaturen erweitert. Für eine Anwendung der Flüssigkristallzusammensetzungen im üblichen Temperaturbereich, beispielsweise zwischen 0 und 40°C, ist ein Zusatz der Verbindungen C nicht erforderlich. Bei einer Verwendung in einem breiteren Temperaturbereich, beispielsweise zwischen -20 bis 60°C, werden vorzugsweise die Verbindungen C in Mengen von mehr als 2 Gewichtsprozent zugesetzt. Beträgt der Anteil der Verbindungen C in den Zusammensetzungen mehr als 86 Gewichtsprozent, so ergibt sich kein Eutektikum und die gefrierpunktserniedrigende Wirkung wird nicht erzielt. Demzufolge beträgt die Konzentration der Verbindungen C vorzugsweise 0 bis 86 Gewichtsprozent und insbesondere 2 bis 86 Gewichtsprozent.

Bei Anwendung der Flüssigkristallzusammensetzung innerhalb sehr breiter Temperaturbereiche, z.B. bei Verwendung in Kraftfahrzeugen, ist es gelegentlich wünschenswert, Verbindungen der allgemeinen Formel D (nachstehend als "Verbindungen D" bezeichnet) zuzusetzen, um den nematischen Flüssigkristall-Temperaturbereich der Zusammensetzungen noch weiter zu vergrössern:

D ... 



wobei R_{14} und R_{15} geradkettige Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_{16} und R_{17} geradkettige Alkylreste mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, R_{18} und R_{19} geradkettige Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_{20} und R_{21} geradkettige Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und R_{22} und R_{23} geradkettige Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Bei den Verbindungen D ist die Molekülform länger als bei den übrigen Verbindungen. Die Verbindungen besitzen einen hohen Clear-Punkt. Demzufolge wird durch Zusatz der Verbindungen D der Clear-Punkt der Flüssigkristallzusammensetzungen erhöht.

Ausserdem bewirken die Verbindungen D ähnlich wie die Verbindungen C eine verminderte Neigung zur Niederschlagsbildung bei niedrigen Temperaturen.

Jedoch ist bei den Verbindungen D die erforderliche Betriebsspannung für die Flüssigkristalle hoch, und es ist daher notwendig, die Verbindungen B in grösseren Mengen als üblich zuzusetzen. Demzufolge sollte die Konzentration der Verbindungen D möglichst gering gehalten werden.

Beispiele von Zusammensetzungen

Bevor die Eigenschaften beispielshafter Flüssigkristallzusammensetzungen für TN-Zellen beschrieben werden, soll die zur Ermittlung der Eigenschaften verwendete Meßanordnung erläutert werden.

Fig. 10 zeigt diese Meßanordnung schematisch in Form eines Blockschaltbildes. Eine TN-Zelle 4 ist aus zwei Glasplatten aufgebaut, von denen jede auf einer Seite eine tranparente Elektrode aufweist, die mit einem organischen Dünnfilm bedeckt ist, dessen Oberfläche eine Ausrichtung aufweist. Die transparente Elektrode kann etwa aus Bleioxid bestehen und beispielsweise durch eine Dampfabscheidung aufgebracht werden. Die beiden Glasplatten sind unter Zwischenschaltung eines Abstandhalters einander gegenüberliegend miteinander verbunden. Der Abstandhalter wird von einem Rahmen aus einem Nylonfilm gebildet und hält den Abstand zwischen den beiden Glasplatten so, daß sich die gewünschte Dicke des zwischen den Glasplatten eingeschlossenen Flüssigkristallmaterials ergibt. Auf beiden Seiten der TN-Zelle befindet sich ein Polarisator, deren Polarisationsachsen so eingestellt sind, daß die TN-Zelle bei nicht angelegter Spannung Licht durchläßt, bei angelegter Spannung hingegen sperrt.

Bei der nachfolgenden Erläuterung wird der Abstand zwischen den beiden Glasplatten, das heißt die Dicke der Flüssigkristallschicht als Zellendicke d bezeichnet.

Das von einer Lichtquelle 1 ausgehende weiße Licht 2 durchläuft eine Linse 3 und tritt dann rechtwinklig in die TN-Zelle 4 ein. Ein Detektor 5 (Fotovervielfacher) ist auf der Rückseite der TN-Zelle 4 angeordnet und erfaßt das von dieser durchgelassene Licht. Unter der Steuerung durch

eine Steuerschaltung 8 wird an die TN-Zelle 4 mit Hilfe einer Stromversorgung 7 und einer Treiberschaltung 6 eine Rechteckwechselspannung mit einer Frequenz von 1 kHz und einem beliebigen Effektivwert angelegt. Zur Ermittlung der Lichtdurchlässigkeit der TN-Zelle 4 nimmt der Detektor 5 das durchgelassene Licht auf und setzt es in ein elektrisches Signal um. Dies wird mittels eines Verstärkers 9 verstärkt und von einem Analog/Digital-Umsetzer 10 in ein digitales Signal umgesetzt. Ein Aufzeichnungsgerät 11 dient dazu, die Meßergebnisse aufzuzeichnen.

Es sei nun Bezug genommen auf die schon früher erwähnte, in Fig. 2a gezeigte Kennlinie, wie sie sich als Ergebnis einer Messung mit Hilfe der beschriebenen Meßanordnung von Fig. 8 einstellt, wenn der Effektivwert der an die TN-Zelle 4 angelegten Spannung kontinuierlich erhöht wird. In Fig. 2a ist die Lichtdurchlässigkeit innerhalb des üblichen Betriebsspannungsbereichs für den Fall, wo die Zelle am hellsten erscheint, mit 100% und für den Fall, wo sie am dunkelsten erscheint, mit 0% bezeichnet. Wird der Effektivwert der Betriebsspannung ausgehend von einem Wert, bei dem die Lichtdurchlässigkeit 100% beträgt, allmählich erhöht, dann erreicht man einen Wert, bei dem die Lichtdurchlässigkeit um 10%, das heißt also auf 90% gesunken ist. Die zugehörige Betriebsspannung wird optische Schwellenspannung Vth genannt (in diesem Text vereinfacht lediglich als Schwellenspannung bezeichnet). Wird der Effektivwert der Betriebsspannung weiter erhöht, dann kommt man zu einem Wert, bei dem die Lichtdurchlässigkeit um 90%, also auf 10% gesunken ist. Die zugehörige Betriebsspannung wird optische Sättigungsspannung Vsat genannt (in diesem Text vereinfacht als Sättigungsspannung bezeichnet). Eine Kenngröße ß, die zur Steilheit der Lichtdurchlässigkeitskennlinie in Beziehung steht, ist wie folgt definiert:

$$\beta = \frac{Vsat}{Vth}$$

Aus der Literatur ergibt sich, daß die Kenngröße ß minimal wird, wenn das Produkt $\Delta n \cdot d$ aus der Brechungsanisotropie Δn und der Zellendicke d in µm einen Wert zwischen 0,8 und 1,0 ergibt (Proceedings of the Third International Display Research Conference "Japan Display '83", page 320, 1983, Yoshio Yamazaki, Hiroshi Takeshita, Mitsyo Nagata and Yukio Miyachi, C SID). Wenn demnach ein hoher Kontrast angestrebt wird, ist es günstig, die Zellendicke d in der Flüssigkristallanzeigeeinheit so zu wählen, daß $\Delta n \cdot d$ zwischen 0,8 und 1,0 liegt. Vor diesem Hintergrund wurde es als zweckmäßig angesehen, für die Flüssigkristallzusammensetzungen die Kenngrößen ß unter der Verwendung einer Zelle zu messen, für die die vorgenannte Bedingung erfüllt war, und die so gewonnenen ß-Werte zu vergleichen.

In den folgenden Tabellen sind die Kenngröße ß, die Ansprechzeit T und die Schwellenspannung Vth für den Wert der Zellendicke d aufgeführt, für den die Kenngröße ß minimal ist. Dieser Wert der Zellendicke wird als optimale Zellendicke dopt bezeichnet und der zugehörige Minimalwert von ß als ßmin.

Die Ansprechgeschwindigkeit bei einer Änderung der Betriebsspannung wurde folgendermaßen ermittelt. Die an der Zelle anliegende Effektivspannung wurde plötzlich und unter üblichen Bedingungen von der Schwellenspannung Vth zur Sättigungsspannung Vsat geändert und die Zeit gemessen, die verging, bis die Lichtdurchlässigkeit sich um 90% der Differenz der zu Vth bzw. Vsat im statischen Fall gehörenden Lichtdurchlässigkeiten geändert hatte, das heißt also die Zeit, die verging, bis die Lichtdurchlässigkeit von 90% auf 18% abgenommen hatte. Diese Zeit wurde als Ton bezeichnet und in Millisekunden gemessen. In ähnlicher Weise wurde die an der Zellen anliegende Effektivspannung plötzlich und unter üblichen Bedin-

gungen von der Sättigungsspannung Vsat zur Schwellenspannung Vth geändert und die Zeit gemessen, die verging, bis die Lichtdurchlässigkeit sich um 90% der oben schon erwähnten Differenz der Lichtdurchlässigkeiten von Vsat und Vth geändert hatte, die Zeit also, bis die Lichtdurchlässigkeit von 10% auf 82% angestiegen war. Diese Zeit wurde als Toff bezeichnet und ebenfalls in Millisekunden gemessen. Die Summe von Ton und Toff wird als Ansprechzeit T bezeichnet. und stellt ein Kriterium für die Ansprechgeschwindigkeit dar.

Da die jährliche Durchschnittstemperatur in Tokyo 15°C und in Naha 22°C ist, wurden 20°C als Raumtemperatur angenommen und die Messungen bei dieser Temperatur durchgeführt.

Zur Verbesserung der Gleichförmigkeit der Ausrichtung wurde dem Flüssigkristallmaterial gemäß der Erfindung eine geringe Menge einer cholesterischen Substanz zugesetzt, bevor es in die TN-Zelle dicht eingeschlossen wurde.

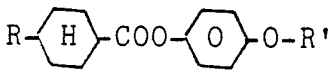
Die Stabilität der nematischen Flüssigkristallphase zeigte sich bei hohen und bei niedrigen Temperaturen, wenn das Flüssigkristallmaterial in eine Zelle eingeschlossen wurde. Um dies zu untersuchen, wurde die Zelle in eine temperaturgeregelte Kammer gegeben. Die Stabilität der nematischen Phase des Flüssigkristallmaterials bei über der Referenztemperatur von 20°C liegenden Temperaturen wurde ermittelt. Das Vorliegen einer stabilen nematischen Phase bei der entsprechenden Temperatur wurde mit einem ○ und das Vorliegen einer isotropen flüssigen Phase mit I bezeichnet. Ferner wurde die Temperatur der temperaturgeregelten Kammer, in der sich die Zelle befand, ausgehend von 20°C pro Tag um 5°C gesenkt. Dann wurde die Stabilität der nematischen Flüssigkristallphase bei Temperaturen unter 20°C (d.h. die Temperatur der temperaturgeregelten Kammer betrug 0°C bzw. -20°C) als die untere Temperatur der Flüssigkristallphase bezeichnet. Das Vorliegen einer sta-

bilen nematischen Phase wurde mit einem ○ bezeichnet. Ein fester Zustand oder ein Zustand, bei dem es zu Ablagerungen kam, wurde mit X bezeichnet. Die smektische Phase wurde mit Sm bezeichnet.

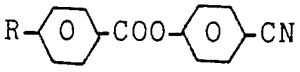
Der Clear-Punkt wurde gemessen, indem man das zwischen Glasträgern eingeschlossene Material mikroskopisch betrachtete und die Temperatur mittels der Heizvorrichtung um $2^{\circ}C$ pro Minute erhöhte.

Zusammensetzung Beispiel 1

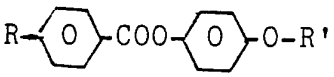
Bei der herkömmlichen Zusammensetzung 1 handelt es sich um eine nematische Flüssigkristallzusammensetzung aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R und R' geradkettige Alkylreste mit einer willkürlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen (nachstehend haben R und R' die gleiche Bedeutung) bedeuten (nachstehend als ECH-Flüssigkristall bezeichnet) und einer Verbindung der allgemeinen Formel

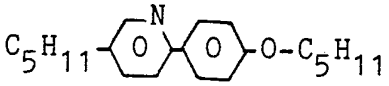


(nachstehend als p-E bezeichnet). ECH und p-E gehören zu den Verbindungen C bzw. B. Zur Zeit werden im allgemeinen nematische Flüssigkristalle mit etwa der gleichen Zusammensetzung, wie sie vorstehend angegeben ist, oder Gemische mit weiteren Verbindungen, entsprechend der allgemeinen Formel



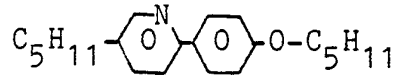
verwendet.

Beim Beispiel 1 wird eine Verbindung A der Formel



zur vorstehend angegebenen üblichen nematischen Flüssigkristallzusammensetzung gegeben. Mit anderen Worten, 20 Ge-

wichtsprozent ECH in der herkömmlichen Zusammensetzung 1 werden durch die Verbindung der Formel



ersetzt. In diesem Fall ist die Konzentration von p-E sowohl bei der herkömmlichen Zusammensetzung 1 als auch bei der Zusammensetzung gemäss Beispiel 1 gleich gross (12 Gewichtsprozent). Demzufolge sind diese beiden Zusammensetzungen in ihrer positiven dielektrischen Anisotropie und der optischen Schwellenspannung praktisch gleich. Somit lassen sich die elektro-optischen Eigenschaften der beiden Zusammensetzungen leicht miteinander vergleichen.

Die Eigenschaften der gegenüberstehenden Zusammensetzungen sind in Tabelle I und Fig.4 und 5 verglichen. Fig. 4 bis 9 erläutern die Wirkungen der Verbindungen der Erfindung.

Wie aus Tabelle I und Fig. 5 hervorgeht, beträgt die optimale Kenngrösse β von Beispiel 1, bei dem die Verbindung A zur herkömmlichen Zusammensetzung zugesetzt worden ist, 1,265 und 1,242, was eine starke Verbesserung darstellt. Um die Flüssigkristallzelle dynamisch zu betreiben, so dass die Lichtdurchlässigkeit an den ausgewählten Elektroden und den nicht-ausgewählten Elektroden 10 Prozent oder weniger bzw. 90 Prozent oder mehr beträgt, ergibt sich eine maximale Anzahl der Abtastelektroden bei herkömmlichen Zusammensetzungen von 18, während sie in Beispiel 1 22 beträgt.

Wie aus Fig. 5 hervorgeht, ist die Ansprechgeschwindigkeit bei Beispiel 1 in bezug zur gesamten Zelldicke grösser als bei herkömmlichen Zusammensetzungen.

Bezüglich der Ansprechgeschwindigkeit ist auf folgende bekannten Tatsachen hinzuweisen. Ton ist die Zeit, die erforderlich ist, um die Lichtdurchlässigkeit von 0 auf 90 Prozent, gemessen vom Schalten der angelegten Spannung von 0 auf einen beliebigen Wert V (V), zu verändern. Toff ist die Zeit, die erforderlich ist, um die Lichtdurchlässig-

keit von 100 auf 10 Prozent, gemessen vom Schalten der angelegten Spannung von $\mathcal{V}$ auf 0, zu verändern. Ton und Toff werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben (vgl. M. Schadt, Japan Learning and Stury Advancement Society, Organic Material for Sience, The 142nd Committee A Group (Liquid Crystal Group), The Material for the 11th Seminar, 1978)

$$\text{Ton} = \gamma / (\varepsilon_0 \Delta\varepsilon \, E^2 - K(\tfrac{\pi}{d})^2) = d^2 \cdot \eta / (\varepsilon_0 \Delta\varepsilon V^2 - K\pi^2) \qquad \text{Gleichung 2}$$

$$\text{Toff} = \eta / K(\tfrac{\pi}{d})^2 = d^2 \cdot \eta / K\pi^2 \qquad \text{Gleichung 3}$$

wobei η die Massenviskosität, ε_0 die Vakuumdielektrizitätskonstante, $\Delta\varepsilon$ die relative dielektrische Anisotropie, E das elektrische Feld, K die Elastizitätskonstante von $(K_{11} + K_{22} - 2K_{22})/4$ und d die Zelldicke bedeuten. η, $\Delta\varepsilon$ und K sind Eigenwerte der Flüssigkristalle.

Aus der Literatur (a.a.O., The Material for the 31st. Joint Seminar, 1984) geht hervor, dass Toff proportional zur Rotationsviskosität γ_1 und nicht zur reinen Massenviskosität ist, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$\text{Toff} \sim \gamma_1 / K \qquad \text{Gleichung 4}$$

Wie vorstehend gezeigt, besteht eine Beziehung zwischen der Ansprechgeschwindigkeit, der Viskosität, der dieelektrischen Anisotropie und der Elastizitätskonstanten der Flüssigkristallzusammensetzung. Erfindungsgemäss werden durch Zugabe der Verbindung A die physikalischen Eigenschaften der nematischen Flüssigkristallzusammensetzung so verändert, dass die Ansprechgeschwindigkeit durch den Gesamteffekt ("Effekt I" in bezug zur Ansprechgeschwindigkeit) verkürzt wird.

Wie aus den Gleichungen 2 und 3 hervorgeht, werden Ton und Toff proportional mit d^2 länger . Die in der vor-

stehenden Beschreibung definierte Ansprechzeit T weist eine enge Beziehung zur Zelldicke auf. Die Figuren 5, 7 und 9 zeigen, dass T umso kürzer ist, je dünner die Zelle ist und andererseits T umso länger ist, je dicker die Zelle ist. Demzufolge wird bei der Herstellung einer Flüssigkristallanzeige unter Verwendung der gleichen Flüssigkristallzusammensetzung die Ansprechzeit durch eine dünnere Ausgestaltung der Zelle verkürzt.

Wie vorstehend in Verbindung mit Gleichung 1 erwähnt, ist die Steilheit der Durchlass-Kennlinie optimal, wenn $\Delta n.d$ zwischen etwa 0,8 und etwa 1,0 liegt. Somit ist die optimale Zelldicke folgendermassen definiert:

$$d_{opt} \approx 1/\Delta n \qquad \text{Gleichung 5}$$

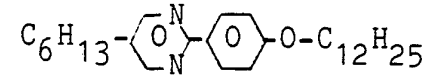
Aus der vorstehenden Gleichung geht hervor, dass die nematische Flüssigkristallzusammensetzung mit grossem Δn insofern vorteilhaft ist, als die Zelldicke verringert und dadurch die Ansprechgeschwindigkeit verbessert werden können.

Δn der herkömmlichen Zusammensetzung 1 beträgt 0,093. Die experimentell bestimmte optimale Zelldicke für die Zusammensetzung beträgt 10,6 µm (der mittels Gleichung 5 berechnete Wert beträgt 10,8 µm, was dem experimentellen Ergebnis sehr nahe kommt). Δn für Beispiel 1 beträgt aufgrund des Effekts der Zusammensetzung A 0,110. Infolgedessen verringert sich die Zelldicke auf 8,9 µm. Somit erweist sich Beispiel 1 in bezug auf die Ansprechgeschwindigkeit als vorteilhaft ("Effekt II" in bezug auf die Ansprechgeschwindigkeit).

Wie vorstehend erläutert, weist das erfindungsgemässe Zusammensetzungsbeispiel 1 eine stark verbesserte Ansprechgeschwindigkeit im Vergleich zur herkömmlichen Zusammensetzung 1 auf, was auf die sich verstärkenden Effekte I und II zurückzuführen ist.

Nachstehend wird das Vergleichsbeispiel 1 näher erläutert:

Gemäss Zusammensetzungsbeispiel 1 wird die Zusammensetzung durch Zugabe des Pyrimidinderivats der Formel



hergestellt. Dieses Pyrimidinderivat ist als die Verbindung mit dem kleinsten Wert für das Verhältnis der Elastizitätskonstanten K_{33}/K_{11} von 0,5 bekannt (K_{33} und K_{11} sind die Biege- bzw. Spray-Elastizität in der Continuum-Theorie von F.C. Frank, Disc. Faraddy Soc., Bd. 29 (1933), S. 883 für die in der Praxis verwendeten Flüssigkristallverbindungen (vgl. B.S. Scheuble, G. Bauer, Proceedings of the 3rd International Display Research Conference "Japan Display 1983", S. 224 (C SID). Aus der Literatur geht auch hervor, dass die Steilheit der Durchlass-Kennlinie umso kleiner ist, je kleiner der Wert K_{33}/K_{11} für die nematische Flüssigkristallzusammensetzung ist (vgl. M. Schadt, P.R. Gerber, Z. Naturforsch., Bd. 37a (1982), S. 165).

Somit ist experimentell belegt, dass im Vergleichsbeispiel 1, in dem das Pyrimidinderivat zugesetzt worden ist, die Steilheit der Durchlass-Kenngrösse im Vergleich zur herkömmlichen Zusammensetzung 1 verbessert worden ist. Jedoch wird beim Zusammensetzungsbeispiel 1, bei dem ein erfindungsgemässes 2-Phenylpyridinderivat zugesetzt worden ist, diese Kenngrösse im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 weiter verbessert. Fig. 6 zeigt die Beziehung zwischen der Kenngrösse ß und der Zelldicke für Zusammensetzungsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1.

Wie vorstehend erwähnt, wird die Ansprechzeit beim Zusammensetzungsbeispiel 1, bei dem das 2-Phenylpyridinderivat zugesetzt worden ist, sehr stark verkürzt. Beim Vergleichsbeispiel 1 (mit Zusatz des Pyrimidinderivats) ist trotzdem Δn relativ gross, wodurch die Zelldicke nur wenig verringert wird. Der Effekt I auf die Ansprechzeit T ist gering.

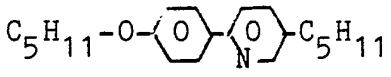
Demzufolge ist die Ansprechzeit für Vergleichsbeispiel 1 geringer als für Zusammensetzungsbeispiel 1. Fig. 7 zeigt die Beziehung zwischen der Ansprechzeit und der Zelldicke d für das Zusammensetzungsbeispiel 1 bzw. das Vergleichsbeispiel 1.

Die Schwellenspannung für die optimale Zelldicke von Zusammensetzungsbeispiel 1 besitzt wie die der herkömmlichen Zusammensetzung 1 und beim Vergleichsbeispiel 1 einen Wert von 2,55 bis 2,59 V. Der Clear-Punkt dieser drei Zusammensetzungen liegt über 60°C. Die Hochtemperatur-Flüssigkristallphase ist überall stabil.

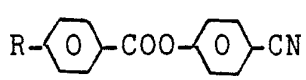
Die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase bei -20°C ist bei Vergleichsbeispiel 1 und bei der herkömmlichen Zusammensetzung 1 instabil. Bei Vergleichsbeispiel 1 ergibt sich ein Niederschlag auch bei etwa 0°C. Andererseits ist die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase von Zusammensetzungsbeispiel 1 stabil. Die nematische Phase bleibt auch bei -30°C stabil.

Wie erläutert, erweist sich das Zusammensetzungsbeispiel 1 im Vergleich zur herkömmlichen Zusammensetzung 1 und zum Vergleichsbeispiel 1 als ausgezeichnet in bezug auf die Kenngrösse ß und die Ansprechgeschwindigkeit und besitzt eine verbesserte Niedertemperatur-Flüssigkristallphase. Demzufolge erweist sich der Zusatz an 2-Phenylpyridinderivaten gemäss Zusammensetzungsbeispiel 1 als wertvoll zur Verbesserung der genannten Eigenschaften der Flüssigkristallzusammensetzung.

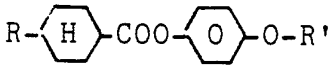
Wie vorstehend erläutert, wird im Zusammensetzungsbeispiel 1 als 2-Phenylpyridinderivat die Verbindung der folgenden Formel



als Verbindung B die Verbindung der folgenden Formel



und als Verbindung C die Verbindung der folgenden Formel



in der R und R' geradkettige Alkylreste mit einer beliebigen Anzahl an Kohlenstoffatomen bedeuten, verwendet. Jedoch gibt es hinsichtlich der erfindungsgemässen 2-Phenylpyridinderivate, der Verbindung B und der Verbindung C keine Beschränkung auf die vorgenannten Verbindungen, vielmehr können auch unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Verbindungen nematische Flüssigkristallzusammensetzungen mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden.

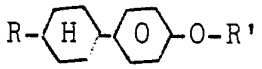
Tabelle I

Zusammensetzung (Gew.-%)			herkömmliche Zusammensetzung 1	Verbindung von Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
	A	C_5H_{11}-(o)-(o)-O-C_5H_{11}	0	20,0	0
		C_6H_{13}-(o)-(o)-O-$C_{12}H_{25}$	0	0	20,0
	B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	6,0	6,0	6,0
		C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	6,0	6,0	6,0
	C	C_3H_7-(H)-COO-(o)-O-C_2H_5	1,6	1,2	1,2
		C_3H_7-(H)-COO-(o)-O-C_4H_9	5,6	4,3	4,3
		C_4H_9-(H)-COO-(o)-O-CH_3	4,1	3,2	3,2
		C_4H_9-(H)-COO-(o)-O-C_2H_5	3,5	2,7	2,7
		C_4H_9-(H)-COO-(o)-O-C_5H_{11}	4,2	3,3	3,3
		C_4H_9-(H)-COO-(o)-O-C_6H_{13}	18,1	14,0	14,0
		C_5H_{11}-(H)-COO-(o)-O-CH_3	4,4	3,4	3,4
		C_5H_{11}-(H)-COO-(o)-O-C_4H_9	11,8	9,1	9,1
		C_5H_{11}-(H)-COO-(o)-O-C_5H_{11}	8,6	6,7	6,7
		C_5H_{11}-(H)-COO-(o)-O-C_6H_{13}	16,3	12,6	12,6
		C_6H_{13}-(H)-COO-(o)-O-C_4H_9	9,7	7,5	7,5
		Δn	0,93	0,110	0,104
		d opt (μm)	10,6	8,9	10,2
		V th (V)	2,59	2,57	2,55
		β min	1,265	1,241	1,254
		T (ms)	444	325	495
		Hochtemperatur-Flüssigkristallphase (60°C)	O	O	O
		Niedertemperatur-Flüssigkristallphase (-20°C)	×	O	×

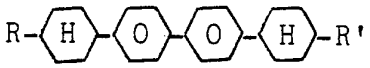
Nachstehend sind weitere Beispiele für erfindungsgemässe Zusammensetzungen angegeben.

Zusammensetzung Beispiel 2

In Tabelle II sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzung angegeben. Die herkömmliche Zusammensetzung 2 wird als nematische Flüssigkristallzusammensetzung mit hoher Ansprechgeschwindigkeit verwendet. Die herkömmliche Zusammensetzung 2 unterscheidet sich von der herkömmlichen Zusammensetzung 1 dahingehend, dass als Verbindung C eine Verbindung der allgemeinen Formel

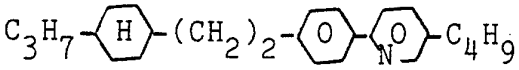


verwendet wird und dass eine Verbindung der allgemeinen Formel



zusätzlich als Verbindung D zugesetzt wird.

Im Zusammensetzungsbeispiel 2 ist die Verbindung der Formel



auf die gleiche Weise wie in Zusammensetzungsbeispiel 1 zugesetzt.

Fig. 8 zeigt die Beziehung zwischen der Kenngrösse ß und der Zelldicke der herkömmlichen Zusammensetzung 2 und des Zusammensetzungsbeispiels 2. Die Kenngrösse ß ist für Zusammensetzungsbeispiel 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 günstiger. ß min ist um 0,011 verbessert.

Fig. 9 zeigt, dass die Ansprechzeiten für Zusammensetzungsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 praktisch identisch sind. Wie aus Tabelle II hervorgeht, ist jedoch die Doppelbrechung Δn in Zusammensetzungsbeispiel 2 grösser als in Vergleichsbeispiel 2 und infolgedessen ergibt sich im Zu-

sammensetzungsbeispiel 2 eine Verringerung der optimalen Zelldicke um etwa 2 µm. Demzufolge ist die Ansprechzeit in Zusammensetzungsbeispiel 2 mehr als 40 ms kürzer als im Vergleichsbeispiel 2.

Die herkömmliche Zusammensetzung 2 besitzt einen Clear-Punkt von 66°C und zeigt keine Niederschlagsbildung bei Temperaturen von mehr als -20°C. Somit sind bei der herkömmlichen Zusammensetzung 2 sowohl die Hochtemperatur-Flüssigkristallphase bei 60°C und die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase vollkommen stabil. Jedoch sind die genannten Stabilitäten bei noch drastischeren Bedingungen, z.B. bei 80°C bzw.-40°C nicht zufriedenstellend. Demgegenüber ergibt sich gemäss Vergleichsbeispiel 2 ein Clear-Punkt von 82°C. Bei Temperaturen bis unter -40°C tritt kein Niederschlag auf. Demzufolge ergibt sich im Zusammensetzungsbeispiel 2 eine zufriedenstellende Hochtemperatur-Flüssigkristallphase und eine zufriedenstellende Niedertemperatur-Flüssigkristallphase bei 80°C bzw. -40°C. Somit eignet sich das Produkt von Zusammensetzungsbeispiel 2 auch für Anwendungen unter sehr drastischen Temperaturbedingungen, z.B. für Anzeigen in Kraftfahrzeugen.

Bei den vorerwähnten Effekten I und II auf die Ansprechgeschwindigkeit handelt es sich um physikalische Eigenschaften der 2-Phenylpyridinderivate selbst. Es ist zu erwarten, dass diese Effekte bei üblicherweise verwendeten Flüssigkristallverbindungen und Flüssigkristallzusammensetzungen eintreten. Demzufolge wird ab Vergleichsbeispiel 3 auf diese Effekte nicht mehr näher eingegangen. Dagegen sind die übrigen Werte und insbesondere die Kenngrösse ß aufgeführt.

Tabelle II

		herkömmliche Zusammensetzung	Zusammensetzungsbeispiel
		2	2
A	C_3H_7-(H)-$(CH_2)_2$-(o)-(o)-C_4H_9	0	20,0
B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	6,1	6,1
	C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	6,1	6,1
C	C_3H_7-(H)-(o)-O-C_2H_5	19,3	10,0
	C_3H_7-(H)-(o)-O-C_4H_9	19,0	9,8
	C_3H_7-(H)-(o)-O-C_5H_{11}	21,2	10,9
	C_4H_9-(H)-(o)-O-CH_3	11,3	5,8
	C_4H_9-(H)-(o)-O-C_2H_5	12,3	6,4
	C_5H_{11}-(H)-(o)-O-C_2H_5	16,8	8,7
D	CH-(H)-(o)-(o)-(H)-C_3H_7	16,2	16,2
	Δn	0,105	0,126
	d opt (μm)	12,0	9,9
	V th (V)	2,64	2,98
	β min	1,269	1,258
	T (ms)	268	224
	(60°C)	O	O
	(80°C)	I	O
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(-20°C)	O	O
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(-40°C)	×	O

Zusammensetzung Beispiele 3 bis 6

In Tabelle III sind die Bestandteile und die physikalischen Eigenschaften für die Zusammensetzungsbeispiele 3 bis 6 aufgeführt.

Im Vergleichsbeispiel 3 sind nur 2-Phenylpyridinderivate enthalten. Der nematische Flüssigkristall-Temperaturbereich dieses Produkts ist so beschaffen, dass die Flüssigkristallphase bei hohen Temperaturen stabil ist. Der Clear-Punkt dieser Zusammensetzung beträgt 64°C. Da jedoch der Schmelzpunkt 52°C beträgt, ist die nematische Flüssigkristallphase nur bei hohen Temperaturen stabil. Bei 20°C liegt diese Zusammensetzung in festem Zustand vor und spricht infolgedessen auf das elektrische Feld nicht an, so dass die elektro-optischen Eigenschaften nicht gemessen werden können.

Im Vergleichsbeispiel 4 ist nur p-E enthalten. Die nematische Flüssigkristallphase liegt im Temperaturbereich zwischen 10 und 42°C vor. Somit ist eine Messung der elektro-optischen Eigenschaften möglich. Die Schwellenspannung Vth beträgt 0,74 V und ist somit sehr nieder. Jedoch beträgt ß min 1,28, was schlechter als bei der herkömmlichen Zusammensetzung 1 gemäss Tabelle I ist.

Die nur aus 2-Phenylpyridinderivaten und p-E bestehenden Zusammensetzungen weisen enge Flüssigkristall-Temperaturbereiche auf. Die elektro-optischen Eigenschaften können bei Raumtemperatur nicht gemessen werden oder es ergeben sich schlechte Werte für die Kenngrösse ß.

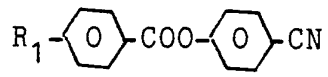
Bei den Zusammensetzungsbeispielen 3 bis 6 handelt es sich um Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem Gehalt an erfindungsgemässen 2-Phenylpyridinderivaten (nachstehend kurz auch als PRD bezeichnet) und p-E. Das Mischungsverhältnis von PRD und p-E variiert im Bereich von 80:20 bis 20:80 Gewichtsprozent. Bei den Beispielen 3 bis 6 ergeben sich nematische Flüssigkristallphasen bei 0 und

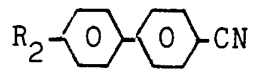
40°C sowie auch bei Raumtemperatur. Die Schwellenspannung besitzt relativ niedere Werte, z.B. 2,05 bis 1,0 V. Das Beispiel mit einem Gehalt an p-E mit positiver dielektrischer Anisotropie in der grössten Menge von den in Tabelle I aufgeführten Produkten hat die äusserst geringe Schwellenspannung von 1,01 V. Die Kenngrösse ß dieser Beispiele beträgt 1,24 bis 1,26 und ist sehr günstig. Insbesondere Herstellungsbeispiel 1 mit einem Gehalt an PRD in der grössten Menge unter den in Tabelle I aufgeführten Produkten weist die besonders günstige Kenngrösse ß min von 1,24 auf.

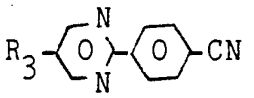
Vergleicht man die vorstehenden Zusammensetzungsbeispiele 3 bis 6 mit den Vergleichsbeispielen 3 und 4, die nur die Zusammensetzung A bzw. nur p-E enthalten, so ergeben sich die folgenden Vorteile für die Zusammensetzungsbeispiele 3 bis 6: Der nematische Flüssigkristall-Temperaturbereich wird beträchtlich ausgedehnt, und die Anzeigezelle unter Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann in einem Temperaturbereich von 20° unter bis 20° über Raumtemperatur betrieben werden.

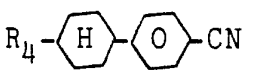
Obgleich der Aufbau der erfindungsgemässen Zusammensetzungen äusserst einfach ist, wobei sog. Nn-Flüssigkristallverbindungen und Np-Flüssigkristallverbindungen vermischt werden und wobei man die Verbindung A als Nn-Flüssigkristallverbindung verwendet, wird die Kenngrösse ß min im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 4 und zur herkömmlichen Zusammensetzung 1 erheblich verbessert.

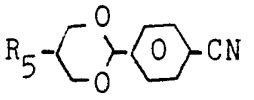
Unter den erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen B sind die nachstehend aufgeführten Verbindungen unter Einschluss des in den Herstellungsbeispielen 3 bis 6 verwendeten p-E besonders wirksam.

B ...  (p-E wie vorstehend erwähnt)

 (nachstehend als p-B bezeichnet)


(nachstehend als p-Py bezeichnet)


(nachstehend als p-P bezeichnet)


(nachstehend als p-D bezeichnet)

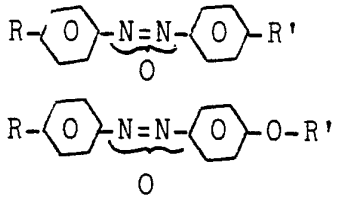
dabei bedeuten R_2 einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R_2, R_3, R_4 und R_5 geradkettige Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Tabelle III

			Vergleichsbeispiel	Zusammensetzungsbeispiele				Vergleichsbeispiel
			3	3	4	5	6	4
	A	C_2H_5-(0)-(0)-O-C_6H_{13}	6,2	5,0	3,7	2,5	1,2	0
		C_5H_{11}-(0)-(0)-O-C_2H_5	0,8	0,6	0,4	0,3	0,2	0
		C_5H_{11}-(0)-(0)-O-C_4H_9	1,4	1,2	0,9	0,6	0,3	0
		C_5H_{11}-(0)-(0)-O-C_5H_{11}	8,0	6,4	4,8	3,2	1,6	0
		C_5H_{11}-(0)-(0)-O-C_6H_{13}	29,4	23,5	17,7	11,7	5,9	0
		C_4H_9-(0)-(0)-O-C_6H_{13}	15,7	12,6	9,4	6,3	3,1	0
		C_4H_9-(0)-(0)-O-C_5H_{11}	38,5	30,7	23,1	15,4	7,7	0
	B	C_2H_5-(0)-COO-(0)-CN	0	10,0	20,0	30,0	40,0	0
		C_4H_9-(0)-COO-(0)-CN	0	10,0	20,0	30,0	40,0	0
		V th (V)	–	2,05	1,44	1,17	1,01	0,74
		β min	–	1,24	1,25	1,25	1,26	1,28
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase		(40°C)	○	○	○	○	○	I
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase		(0°C)	×	○	○	○	○	×

Zusammensetzung Beispiele 7 bis 17

In den Zusammensetzungsbeispielen 7 bis 17 werden Verbindungen der allgemeinen Formeln



oder

als Verbindung C verwendet. Die Bestandteile und die physikalischen Eigenschaften dieser Zusammensetzungen sind in den Tabellen IIIa bis VIII zusammengestellt.

Als Verbindungen B werden die im letzten Absatz der Zusammensetzungsbeispiele 3 bis 6 beschriebenen verschiedenen Flüssigkristallverbindungen verwendet. Die Konzentrationen dieser Verbindungen werden entsprechend den gemachten Angaben variiert. Es ergeben sich Schwellenspannungen von 1,25 bis 3,16 V.

ß min der Zusammensetzungsbeispiele 7 bis 17 beträgt 1,24 bis 1,26, was eine Überlegenheit gegenüber den herkömmlichen Produkten bedeutet.

Die Hochtemperatur-Flüssigkristallphase bei 40°C sowie die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase bei 0°C sind bei diesen Beispielen sehr gut.

Tabelle IIIa

Zusammensetzungsbeispiel / Zusammensetzung (Gew.-%)		7
A	C_6H_{13}-O-(o)-(o)-C_5H_{11}	10,0
B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	5,0
	C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	5,0
C	C_4H_9-(o)-N=N(O)-(o)-C_4H_9	17,5
	C_5H_{11}-(o)-N=N(O)-(o)-C_5H_{11}	17,5
	C_6H_{13}-(o)-N=N(O)-(o)-C_6H_{13}	17,5
	C_7H_{15}-(o)-N=N(O)-(o)-C_7H_{15}	17,5
D	C_5H_{11}-H-(o)-(o)-H-C_3H_7	10,0
Vth (V)		2,97
βmin		1,24
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase (40°C)		○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase (0°C)		○

Tabelle IV

Zusammensetzungsbeispiel / Zusammensetzung (Gew.-%)		8	9
A	C_6H_{13}-O-(o)-(o)(N)-C_5H_{11}	10,0	10,0
B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	2,8	8,7
	C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	3,2	9,6
	C_6H_{13}-(o)-COO-(o)-CN	3,3	10,1
C	C_2H_5-(o)-N=N(O)-(o)-O-CH_3	1,2	0,9
	C_4H_9-(o)-N=N(O)-(o)-O-CH_3	16,7	12,8

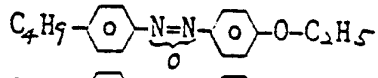
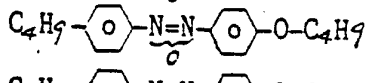
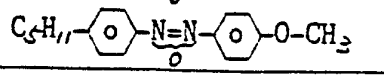
		18,4	14,0
		8,4	6,4
		36,0	27,5
	Vth (V)	2,59	1,25
	β min	1,26	1,26
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)		
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	-	

Tabelle V

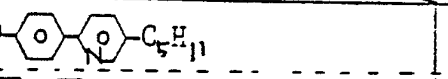
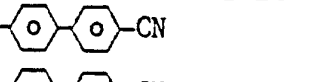
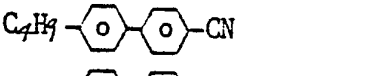
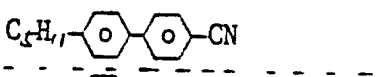
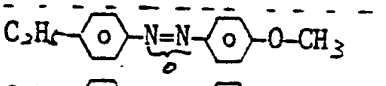
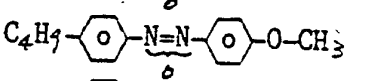
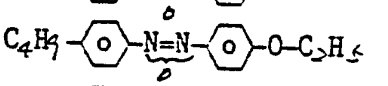
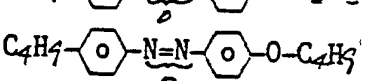
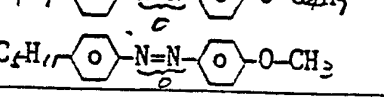
Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		10	11
A		10,0	10,0
B		1,5	4,8
		4,9	15,2
		1,7	5,4
C		1,2	0,9
		17,0	13,4
		18,7	14,7
		8,5	6,8
		36,5	28,8
	Vth (V)	3,08	1,74
	β min	1,25	1,24
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)	O	O
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	O	O

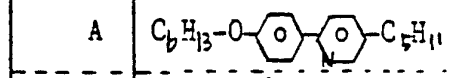
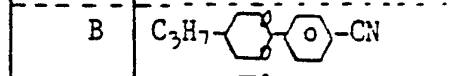
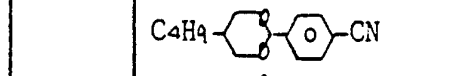
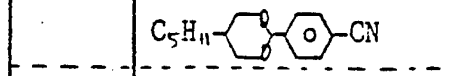
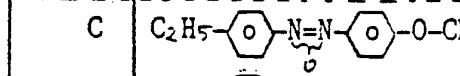
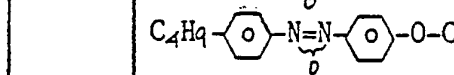
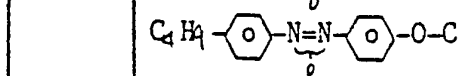
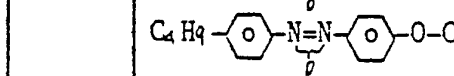
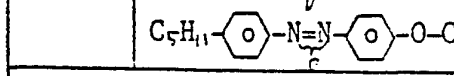
Tabelle VI

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		12	13
A	C_6H_{13}-O-(Py)-C_5H_{11}	10,0	10,0
B	C_3H_7-(Py)-CN	1,5	4,8
	C_4H_9-(Py)-CN	4,9	15,2
	C_5H_{11}-(Py)-CN	1,7	5,4
C	C_2H_5-(Ph)-N=N(O)-(Ph)-O-CH_3	1,2	0,9
	C_4H_9-(Ph)-N=N(O)-(Ph)-O-CH_3	17,0	13,4
	C_4H_9-(Ph)-N=N(O)-(Ph)-O-C_2H_5	18,7	14,7
	C_4H_9-(Ph)-N=N(O)-(Ph)-O-C_4H_9	8,5	6,8
	C_5H_{11}-(Ph)-N=N(O)-(Ph)-O-CH_3	36,5	28,8
	Vth (V)	2.35	1,69
	β min	1,25	1,24
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	○	○

Tabelle VII

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		14	15
A	C_6H_{13}-O-(Py)-C_5H_{11}	10,0	10,0
B	C_3H_7-(H)-(o)-CN	1,5	4,8
	C_4H_9-(H)-(o)-CN	5,0	15,5
	C_5H_{11}-(H)-(o)-CN	1,8	5,4
C	C_2H_5-(o)-N=N(O)-(o)-O-CH_3	1,2	0,9
	C_4H_9-(o)-N=N(O)-(o)-O-CH_3	17,0	13,3
	C_4H_9-(o)-N=N(O)-(o)-O-C_2H_5	18,6	14,6
	C_4H_9-(o)-N=N(O)-(o)-O-C_4H_9	8,5	7,0
	C_5H_{11}-(o)-N=N(O)-(o)-O-CH_3	36,4	28,5
	Vth (V)	3,16	1,61
	βmin	1,25	1,26
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	○	○

Tabelle VIII

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		16	17
A		10,0	10,0
B		1,9	4,9
		5,0	15,7
		1,7	5,5
C		1,2	0,9
		16,9	13,3
		18,5	14,5
		8,5	6,7
		36,3	28,5
	Vth (V)	2,75	1,49
	β min	1,25	1,25
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	○	○

Zusammensetzungsbeispiele 18 bis 21

In Tabelle IX sind die Zusammensetzungsbeispiele 18 bis 21 wiedergegeben. Es handelt sich um nematische Flüssigkristallzusammensetzungen unter Verwendung von ECH als Verbindung C und von p-E als Verbindung B mit unterschiedlichen Konzentrationen davon, um die Schwellenspannung zu variieren. Durch Veränderung der p-E-Konzentration von 2 Gewichtsprozent in Zusammensetzungsbeispiel 18 auf 32 Gewichtsprozent in Zusammensetzungsbeispiel 21 ergibt sich eine Senkung der Schwellenspannung von 6,47 V bis 1,36 V.

Die Sättigungsspannung in Zusammensetzungsbeispiel 21 beträgt 1,70 V. Beim Zusammensetzungsbeispiel 21 kann bei Verwendung einer Kohlenstoffluorid-Knopfbatterie (3 V) ohne Anwendung einer Booster-Schaltung, die Zelle mit 1/2 Vorspannung bis 1/4 Tastverhältnis betrieben werden.

Im Gegensatz zur Schwellenspannung ist beim Zusammensetzungsbeispiel 18 mit p-E in der geringsten Menge die Kenngrösse ß besonders günstig. Demzufolge soll zur Erhöhung der Anzahl der Bildzeilen, die bei Aufrechterhaltung eines guten Anzeigekontrasts betrieben werden können, die Kenngrösse ß verbessert werden. Somit sind Zusammensetzungen mit einer möglichst geringen p-E-Konzentration erwünscht. Da jedoch die Obergrenze der Schwellenspannung und der Sättigungsspannung durch die maximale Ausgangsnennspannung der Treiberschaltung begrenzt ist, sollte die Untergrenze für die p-E-Konzentration ebenfalls begrenzt werden.

Wie durch die Zusammensetzungsbeispiele 18 bis 21 - ähnlich den anderen Beispielen 3 bis 6 und 8 bis 17 - belegt, wird auch bei Verwendung von ECH als Verbindung C die Schwellenspannung frei gemäss der Konzentration der Verbindung B verändert. Demzufolge wird die Kenngrösse ß verbessert und der nematische Flüssigkristallbereich im Vergleich zu herkömmlichen Zusammensetzungen erweitert.

Tabelle IX

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		18	19	20	21
A	C_5H_{11}-(O)-(O)-O-C_5H_{11}	10,0	10,0	10,0	10,0
	C_5H_{11}-(O)-(O)-O-C_6H_{13}	10,0	10,0	10,0	10,0
B	C_2H_5-(O)-COO-(O)-CN	1,0	3,0	8,1	16,0
	C_4H_9-(O)-COO-(O)-CN	1,0	3,0	8,1	16,0
C	C_3H_7-(H)-COO-(O)-O-C_2H_5	1,4	1,3	1,2	0,9
	C_3H_7-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	4,9	4,7	4,0	3,0
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-CH_3	3,6	3,4	2,9	2,2
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_2H_5	3,1	2,9	2,5	1,9
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_5H_{11}	3,8	3,6	3,1	3,7
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_6H_{13}	16,1	15,3	13,1	9,9
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-CH_3	3,9	3,7	3,2	2,4
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	10,5	9,9	8,6	6,3
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_5H_{11}	7,6	7,3	6,3	4,6
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_6H_{13}	14,5	13,7	11,8	8,8
	C_6H_{13}-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	8,6	8,2	7,1	5,3
	Vth (V)	6,47	3,74	2.18	1,36
	β min	1,23	1,24	1.25	1,25
	Hochtemperatur-Flüssigkristallphase (60°C)	○	○	○	○
	Niedertemperatur-Flüssigkristallphase (-20°C)	○	○	○	○

Zusammensetzungsbeispiel 22

Tabelle X erläutert das Zusammensetzungsbeispiel 22, bei dem es sich um eine nematische Flüssigkristallzusammensetzung mit 4 PRD-Verbindungen handelt. Die Schwellenspannung der Zusammensetzung 22 beträgt 2,6 V. Dies ist der gleiche Wert wie bei Zusammensetzungsbeispiel 1 mit einer PRD-Verbindung und stellt einen sehr günstigen Wert dar. Ausserdem zeigt diese Zusammensetzung eine stabile nematische Flüssigkristallphase bei niederen Temperaturen (-20°C) sowie bei hohen Temperaturen (60°C). Sogar bei Temperaturen unter -30°C ist die nematische Flüssigkristallphase stabil.

Wie vorstehend erläutert, weisen die nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen unabhängig von der Anzahl der PRD-Verbindungen und unabhängig von Unterschieden in den Alkyl- oder Alkoxyresten von PRD verbesserte elektro-optische Eigenschaften und eine verbesserte Stabilität der Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Flüssigkristallphase auf.

Tabelle X

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		22
A	C_5H_{11}-(Py)-(Ph)-O-C_4H_9	5,0
	C_5H_{11}-(Py)-(Ph)-O-C_5H_{11}	5,0
	C_4H_9-(Py)-(Ph)-O-C_6H_{13}	5,0
	C_5H_{11}-(Py)-(Ph)-O-C_6H_{13}	5,0
B	C_2H_5-(Ph)-COO-(Ph)-CN	6,0
	C_4H_9-(Ph)-COO-(Ph)-CN	6,0
C	C_3H_7-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_2H_5	1,2
	C_3H_7-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_4H_9	4,3
	C_4H_9-(Cy)-COO-(Ph)-O-CH_3	3,2
	C_4H_9-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_2H_5	2,7
	C_4H_9-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_5H_{11}	3,3
	C_4H_9-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_6H_{13}	14,0
	C_5H_{11}-(Cy)-COO-(Ph)-O-CH_3	3,4
	C_5H_{11}-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_4H_9	9,1
	C_5H_{11}-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_5H_{11}	6,7
	C_5H_{11}-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_6H_{13}	12,6
	C_6H_{13}-(Cy)-COO-(Ph)-O-C_4H_9	7,5
Vth (V)		2,60
β min		1,24
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(60°C)	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(-20°C)	○

Zusammensetzungsbeispiele 23, 24 und 25

In Tabelle XI sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzungsbeispiele 23, 24 und 25 angegeben, wobei die Verbindung, die durch Substitution der 5- oder 5'-Stellung von 2-Phenylpyridin durch Benzol oder Cyclohexan über eine Ethanbrücke erhalten wird, als Verbindung A (diese Verbindung wird nachstehend als Verbindung A-II bezeichnet) verwendet wird.

Bei der Verbindung A von Beispiel 23 liegt ein über die Ethanbrücke gebundener Cyclohexanring vor. An beiden Enden befinden sich geradkettige Alkylreste.

Bei der Verbindung A von Beispiel 24 liegt ein über die Ethanbrücke gebundener Benzolring vor. An einem Ende befindet sich ein geradkettiger Alkylrest und am anderen Ende ein geradkettiger Alkoxyrest.

Die Schwellenspannung beträgt bei den Zusammensetzungsbeispielen 23 und 24 etwa 1,2 bis 3,0 V. Beide Zusammensetzungen weisen ausgezeichnete Werte für die Kenngrösse ß von 1,25 bzw. 1,24 auf.

Die Verbindung A von Beispiel 25 weist an einem Ende eine Cyanogruppe auf. Diese Verbindung besitzt die Eigenschaft, dass sie eine nematische Phase aufweist, in der die Dielektrizitätskonstante parallel zur Molekülachse grösser als die Dielektrizitätskonstante senkrecht zur Molekülachse ist, was auf ihre Struktur zurückzuführen ist (es handelt sich um eine sog. Np-Flüssigkristallverbindung). Demzufolge ist im Zusammensetzungsbeispiel 25, bei dem eine derartige Verbindung enthalten ist, die Schwellenspannung niedriger als bei den Zusammensetzungsbeispielen 24 oder 25.

Die Verbindung A-II weist einen hohen Clear-Punkt (150°C oder darüber) auf. Infolgedessen hat die nematische Flüssigkristallzusammensetzung mit einem Gehalt an der

Verbindung A-II ebenfalls einen hohen Clear-Punkt. Der Clear-Punkt bei den Zusammensetzungsbeispielen 23 bis 25 beträgt 82,7°C. Die Hochtemperatur-Flüssigkristallphase ist bei 80°C stabil. Ferner ist auch die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase verbessert. Bei -40°C weist die Zusammensetzung in der Zelle eine stabile nematische Flüssigkristallphase auf. Wird somit die erfindungsgemässe nematische Flüssigkristallzusammensetzung in einer Anzeige verwendet, so kann diese innerhalb des breiten Temperaturbereichs von 60°C über und 60°C unter Raumtemperatur (definiert als 20°C) betrieben werden. Eine derartige Anzeige eignet sich auch für drastische Temperaturbedingungen, die beispielsweise in Kraftfahrzeugen herrschen.

Wie vorstehend erwähnt, wird bei Verwendung der Verbindung A-II die Kenngrösse ß verbessert und der Flüssigkristall-Temperaturbereich erweitert.

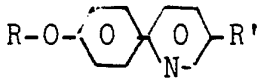
In der Verbindung A-II ist die 5- oder 5'-Stellung von 2-Phenylpyridin durch einen Benzol- oder Cyclohexanring, der über eine Ethanbrücke gebunden ist, substituiert. Bei den endständigen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Alkylreste, Alkoxyreste oder Cyanogruppen. Insbesondere bei endständigen Cyanogruppen wird die Schwellenspannung gesenkt. Ausserdem kann, wie in den Zusammensetzungsbeispielen 3 bis 6 und 8 bis 17 erläutert, die Schwellenspannung beliebig durch Veränderung der Konzentration von B gewählt werden.

Tabelle XI

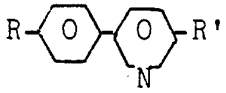
Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		23	24	25
A	C_3H_7-(H)-$(CH_2)_2$-(O)-(O,N)-C_5H_{11}	10,0	0	0
	C_5H_{11}-O-(O)-(O,N)-$(CH_2)_2$-(O)-C_4H_9	0	10,0	0
	C_6H_{13}-(H)-$(CH_2)_2$-(O,N)-(O)-CN	0	0	10,0
B	C_2H_5-(O)-COO-(O)-CN	6,0	6,0	6,0
	C_4H_9-(O)-COO-(O)-CN	6,0	6,0	6,0
C	C_3H_7-(H)-COO-(O)-O-C_2H_5	1,4	1,4	1,4
	C_3H_7-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	4,9	4,9	4,9
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-CH_3	3,6	3,6	3,6
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_2H_5	3,1	3,1	3,1
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_5H_{11}	3,8	3,8	3,8
	C_4H_9-(H)-COO-(O)-O-C_6H_{13}	16,1	16,1	16,1
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-CH_3	3,9	3,9	3,9
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	10,5	10,5	10,5
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_5H_{11}	7,6	7,6	7,6
	C_5H_{11}-(H)-COO-(O)-O-C_6H_{13}	14,5	14,5	14,5
	C_6H_{13}-(H)-COO-(O)-O-C_4H_9	8,6	8,6	8,6
Vth (V)		3,02	2,87	2,54
β min		1,25	1,24	1,25
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(80°C)	○	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(-40°C)	○	○	○

Zusammensetzungsbeispiele 26, 27 und 28

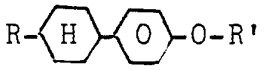
In Tabelle XII sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzungsbeispiele 26, 27 und 28 zusammengestellt, wobei eine Verbindung der allgemeinen Formeln



oder



als Verbindungen A und eine Verbindung der allgemeinen Formel



als Verbindung C (die letztgenannte Verbindung wird nachstehend als n-PCH bezeichnet), enthalten sind.

Durch Kombination von Verbindung A mit n-PCH erhält man eine Flüssigkristallzusammensetzung mit einer ausgezeichneten Kenngrösse ß. Insbesondere ergibt sich bei den Beispielen 27 und 28, in denen die Verbindung A in grosser Menge enthalten ist, ein ausgezeichneter ß min-Wert von 1,22.

Die Doppelbrechung Δn von n-PCH selbst beträgt nur etwa 0,09. Jedoch ist die Viskosität dieser Verbindung bei 20°C mit etwa 30 Cp sehr gering. n-PCH trägt zur Verkürzung der Ansprechzeit der Zusammensetzung bei. Beispielsweise liegt beim Zusammensetzungsbeispiel 28 eine sehr kurze Ansprechzeit T von 170 ms vor.

Tabelle XII

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		26	27	28
A	C_5H_{11}-O-⟨o⟩-⟨o⟩-C_5H_{11}	20,0	30,0	10,0
	C_6H_{13}-O-⟨o⟩-⟨o⟩-C_5H_{11}	0	0	10,0
	C_6H_{13}-O-⟨o⟩-⟨o⟩-C_5H_{11}	0	0	10,0
	C_5H_{11}-O-⟨o⟩-⟨o⟩-C_5H_{11}	0	0	10,0
B	C_2H_5-⟨o⟩-COO-⟨o⟩-CN	6,2	6,0	6,1
	C_4H_9-⟨o⟩-COO-⟨o⟩-CN	6,2	5,0	6,1
	C_3H_7-⟨o⟩-⟨o⟩-CN	0	4,0	0
	C_5H_{11}-⟨o⟩-⟨o⟩-CN	0	4,0	0
C	C_3H_7-⟨H⟩-⟨o⟩-O-C_2H_5	9,3	7,9	6,1
	C_3H_7-⟨H⟩-⟨o⟩-O-C_4H_9	9,2	7,8	6,0
	C_3H_7-⟨H⟩-⟨o⟩-O-C_5H_{11}	10,3	8,7	6,7
	C_4H_9-⟨H⟩-⟨o⟩-O-CH_3	6,5	4,6	3,6
	C_4H_9-⟨H⟩-⟨o⟩-O-C_2H_5	7,0	5,1	3,9
	C_5H_{11}-⟨H⟩-⟨o⟩-O-C_2H_5	9,1	6,9	5,3
D	C_5H_{11}-⟨H⟩-⟨o⟩-⟨o⟩-⟨H⟩-C_3H_7	16,2	0	16,2
	C_5H_{11}-⟨H⟩-⟨o⟩-⟨o⟩-$(CH_2)_2$-⟨o⟩-C_4H_9	0	10,0	0
Vth (V)		2,56	2,28	2,97
β min		1,25	1,22	1,22
Hochtemperatur-Flüssigkristall-phase	(60°C)	○	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristall-phase	(-40°C)	○	○	○

Zusammensetzungsbeispiele 29 und 30

In Tabelle XIII sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzungsbeispiele 29 und 30 zusammengestellt, wobei eine Verbindung, bei der die 5- oder 5'-Stellung von 2-Phenylpyridin durch einen über eine Ethanbrücke gebundenen Benzol- oder Cyclohexanrest substituiert ist, und n-PCH als Verbindung C enthalten.

Die ß min-Werte der Zusammensetzungsbeispiele 29 und 30 betragen 1,22 bzw. 1,23 und sind somit ausgezeichnet. Die Ansprechgeschwindigkeit ist rasch. Beispielsweise ergibt sich für Beispiel 29 eine Ansprechzeit T von 217 ms.

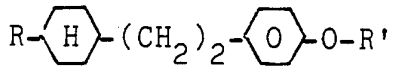
Die Clear-Punkte der Zusammensetzungsbeispiele 29 und 30 betragen 90,9°C bzw. 91,2°C, d.h. es handelt sich jeweils um sehr hohe Werte. Somit ist die Hochtemperatur-Flüssigkristallphase bei 90°C stabil. Bei Beispiel 29 ist die Niedertemperatur-Flüssigkristallphase bei -40°C gut. Andererseits ist bei Beispiel 30 die nematische Phase bis -30°C stabil. Bei -40°C liegt jedoch die smektische Phase vor, und die Zusammensetzung lässt sich bei dieser Temperatur nicht betreiben. Ist die Zusammensetzung jedoch in einer Zelle eingeschlossen, so kann die Zelle auch bei -40°C ohne Beschädigung gelagert werden, da eine die Zelle schädigende Niederschlagsbildung nicht auftritt.

Tabelle XIII

Zusammensetzungsbeispiel / Zusammensetzung (Gew.-%)		29	30
A	C_3H_7-H-$(CH_2)_2$-O-N-O-C_5H_{11}	20,0	0
	C_5H_{11}-O-O-N-$(CH_2)_2$-O-C_5H_{11}	0	20,0
B	C_2H_5-O-COO-O-CN	6,1	6,1
	C_4H_9-O-COO-O-CN	6,1	6,1
C	C_3H_7-H-O-$O-C_2H_5$	9,4	9,4
	C_3H_7-H-O-$O-C_4H_9$	9,3	9,3
	C_3H_7-H-O-$O-C_5H_{11}$	10,3	10,3
	C_4H_9-H-O-$O-CH_3$	6,5	6,5
	C_4H_9-H-O-$O-C_2H_5$	7,0	7,0
	C_5H_{11}-H-O-$O-C_2H_5$	9,1	9,1
D	C_5H_{11}-H-O-O-H-C_3H_7	16,2	16,2
Vth (V)		2,96	2,73
β min		1,22	1,23
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(90°C)	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(-30°C)	○	○
	(-40°C)	○	Sm

Zusammensetzungsbeispiel 31

In Tabelle XIV ist das Zusammensetzungsbeispiel 31 wiedergegeben, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel



(nachstehend als CAPO bezeichnet) als Verbindung C in Kombination mit n-PCH enthalten ist.

Die Viskosität von CAPO beträgt etwa 10 Cp, was einen sehr kleinen Wert darstellt; vgl. M. Schadt, M. Petrzilka, P.R. Gerber, A. Villiger und G. Trickes, Mol. Cryst. Liq. Chryst., Bd. 94 (1983), S. 139 bis 153. Demzufolge hat CAPO die gleiche Wirkung auf die Ansprechgeschwindigkeit wie n-PCH.

Bei diesem Beispiel ergibt sich auch ein günstiger Wert für die Kenngrösse ß, d.h. 1,24.

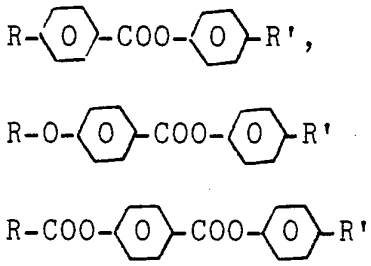
Tabelle XIV

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		31
A	C_5H_{11}-O-(o)(o)-C_5H_{11}	10,0
B	C_2H_5-(o)(o)-CN	6,3
	C_3H_7-(o)(o)-CN	7,2
C	C_3H_7-(H)(o)-O-C_2H_5	8,1
	C_3H_7-(H)(o)-O-C_4H_9	8,1
	C_4H_9-(H)(o)-O-C_2H_5	5,4
	C_5H_{11}-(H)(o)-O-CH_3	5,4
	C_3H_7-(H)-$(CH_2)_2$-(o)-O-C_2H_5	13,5
	C_3H_7-(H)-$(CH_2)_2$-(o)-O-C_4H_9	4,5
	C_5H_{11}-(H)-$(CH_2)_2$-(o)-O-C_2H_5	9,0
	C_5H_{11}-(H)(o)(o)-C_2H_5	18,0
	C_5H_{11}-(H)(o)(o)-$(CH_2)_2$-(H)-C_4H_9	4,5
Vth (V)		2,21
β min		1,24
Hochtemperatur-Flüssigkristall-phase	(50°C)	○
Niedertemperatur-Flüssigkristall-phase	(-10°C)	○

Zusammensetzungsbeispiele 32 und 33

In den Tabellen XV und XVI sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzungsbeispiele 32 und 33 zusammengestellt.

Als Verbindungen C sind auch die Ester der allgemeinen Formeln



(nachstehend als n-E bezeichnet) wirksam. n-E besitzt eine hohe Doppelbrechung Δn von etwa 0,15. Ausserdem besitzt n-E einen hohen Clear-Punkt von etwa 80°C und weist eine stabile nematische Flüssigkristallphase über einen relativ breiten Temperaturbereich hinweg auf. Demzufolge wird durch Kombination von n-E und einer Verbindung A die Kenngrösse ß der Zusammensetzung unter Beibehaltung der Eigenschaften von n-E verbessert.

In den Zusammensetzungsbeispielen 32 und 33 ist eine derartige n-E-Verbindung enthalten.

Tabelle XV

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		32
A	C_5H_{13}-O-(o)-(o)-C_5H_{11}	10,0
B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	5,0
	C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	5,0
C	C_2H_{11}-(o)-COO-(o)-C_3H_7	8,0
	CH_3-O-(o)-COO-(o)-C_5H_{11}	12,4
	C_5H_{13}-O-(o)-COO-(o)-C_5H_{11}	12,4
	C_5H_{13}-O-(o)-COO-(o)-C_6H_{13}	12,4
	C_6H_{13}-O-(o)-COO-(o)-C_7H_{15}	12,4
	C_5H_{13}-O-(o)-COO-(o)-C_8H_{17}	12,4
D	C_5H_{11}-(H)-(o)-(o)-(H)-C_3H_7	10,0
Vth (V)		3,12
β min		1,26
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase (50°C)		○
Niedertemperatur-Flüssigkristall-phase (-10°C)		○

21.10.85- 290245

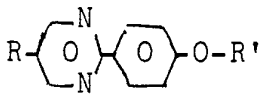
Tabelle XVI

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		33
A	C_6H_{13}-O-(o)-(o)-C_5H_{11} (N)	10,0
B	C_2H_5-(o)-COO-(o)-CN	5,0
	C_4H_9-(o)-COO-(o)-CN	5,0
C	C_5H_{11}-COO-(o)-COO-(o)-C_3H_7	17,5
	C_5H_{11}-COO-(o)-COO-(o)-C_5H_{11}	17,5
	C_7H_{15}-COO-(o)-COO-(o)-C_5H_{11}	17,5
	C_7H_{15}-COO-(o)-COO-(o)-C_7H_{15}	17,5
D	C_5H_{11}-(H)-(o)-(o)-(H)-C_3H_7	10,0
Vth (V)		2,94
βmin		1,25
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase (50°C)		○
Niedertemperatur-Flüssigkristall-phase (-10°C)		○

Zusammensetzungsbeispiel 34

In Tabelle XVII sind die Bestandteile und die Eigenschaften von Zusammensetzungsbeispiel 34 zusammengestellt.

Wie bei der vorstehenden Beschreibung von Zusammensetzungsbeispiel 1 erwähnt, besitzen Verbindungen der allgemeinen Formel



(nachstehend als n-P bezeichnet) die günstigsten Eigenschaften unter den im allgemeinen verwendeten Flüssigkristallverbindungen, z.B. einen relativ grossen Δn-Wert und ein niedriges Elastizitätsverhältnis K_{33}/K_{11}.

In ähnlicher Weise wie bei den Beispielen 32 und 33 werden durch Kombination von n-P und einer Verbindung A die Kenngrösse ß und die Ansprechzeit der Zusammensetzungen stark verbessert und der Flüssigkristall-Temperaturbereich erweitert.

Im Zusammensetzungsbeispiel 34 ist eine derartige n-P-Verbindung enthalten.

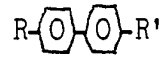
Tabelle XVII

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		34
A	C_6H_{13}-O-(O)-(O)-C_5H_{11}	10,0
B	C_2H_5-(O)-COO-(O)-CN	5,0
	C_4H_9-(O)-COO-(O)-CN	5,0
C	C_4H_9-(O)-(O)-O-C_4H_9	7,0
	C_5H_{11}-(O)-(O)-O-C_4H_9	10,5
	C_5H_{11}-(O)-(O)-O-C_5H_{11}	14,0
	C_5H_{11}-(O)-(O)-O-C_6H_{13}	14,0
	C_6H_{13}-(O)-(O)-O-C_5H_{13}	7,0
	C_6H_{13}-(O)-(O)-O-C_6H_{13}	17,5
D	C_5H_{11}-H-(O)-(O)-H-C_3H_7	10,0
Vth (V)		2,57
β min		1,22
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(60°C)	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(-20°C)	○

Zusammensetzungsbeispiele 35 und 36

In Tabelle XVIII sind die Bestandteile und die Eigenschaften der Zusammensetzungsbeispiele 35 und 36 aufgeführt.

Es erweist sich als wirkungsvoll, von den Verbindungen A, B, C und D abweichende Verbindungen, die eine Flüssigkristallphase gewährleisten, der erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzung zuzusetzen. Beispielsweise weisen Verbindungen der allgemeinen Formel



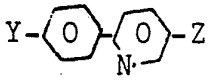
die Flüssigkristallphase auf, wenn man sie zu den erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen gibt, obwohl diese Verbindungen selbst keine nematische Flüssigkristallphase aufweisen und in wachsähnlichem festen Zustand vorliegen. Die biphenylähnliche Molekülform der vorgenannten Verbindung ist fast eben, so dass leicht eine regelmässige Ausrichtung erreicht wird und dabei eine stabile solide Phase vorliegt. Jedoch ist die Form der Moleküle insgesamt lang und dünn. Werden die Verbindungen somit zur Flüssigkristallzusammensetzung gegeben, so bleiben sie darin unter Aufrechterhaltung der Flüssigkristallphase stabil. In den Zusammensetzungsbeispielen 35 und 36 sind Zusammensetzungen angegeben, denen eine derartige Verbindung zugesetzt worden ist.

Tabelle XVIII

Zusammensetzung (Gew.-%) \ Zusammensetzungsbeispiel		35	36
A	C_5H_{11}-O-(O)(N)-C_5H_{11}	5,0	10,0
B	C_3H_7-(O)(O)-CN	6,6	6,3
	C_5H_{11}-(O)(O)-CN	7,6	7,2
C	C_3H_7-(H)(O)-O-C_2H_5	15,6	14,8
	C_3H_7-(H)(O)-O-C_4H_9	15,7	14,9
	C_4H_9-(H)(O)-O-C_2H_5	10,4	9,9
	C_5H_{11}-(H)(O)-O-CH_3	10,5	9,9
D	C_5H_{11}-(H)(O)(O)-C_2H_5	14,2	13,5
	C_5H_{11}-(H)(O)(O)(H)-C_3H_7	4,8	4,5
	C_5H_{11}-(O)(O)-C_4H_9	4,8	4,5
	C_5H_{11}-(O)(O)-C_3H_7	4,8	4,5
Vth (V)		2,81	2,92
β min		1,22	1,23
Hochtemperatur-Flüssigkristallphase	(40°C)	○	○
Niedertemperatur-Flüssigkristallphase	(0°C)	○	○

Nachstehend sind die erfindungsgemäss erzielten Effekte nochmals zusammengestellt.

Wie bereits erläutert, wird erfindungsgemäss durch Kombination bestimmter 2-Phenylpyridinderivate der allgemeinen Formel



mit anderen geeigneten Verbindungen die Kenngrösse ß der Zusammensetzungen erheblich verbessert. Diese Zusammensetzungen sind ferner für den dynamischen Betrieb gut geeignet.

Ferner werden erfindungsgemäss verschiedene weitere Vorteile erzielt, z.B. ergibt sich eine hohe Doppelbrechung Δn, die Ansprechzeit wird durch Verringerung des Verhältnisses zwischen Viskosität und Elastizität verbessert, der Flüssigkristall-Temperaturbereich umfasst mindestens den Bereich von jeweils 20°C über- und unterhalb von Raumtemperatur (20°C) und maximal von 60°C über- und unterhalb von Raumtemperatur und die Schwellenspannung kann je nach Bedarf variiert werden.

Ferner sind die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen chemisch stabil gegen Einwirkung von Licht, Wärme, Feuchtigkeit und dergl.. Demzufolge haben Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem Gehalt an diesen Verbindungen geeignete Eigenschaften für den dynamischen Betrieb.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen erweisen sich als besonders wirksam bei der Verwendung in Anzeigen vom verdrillten nematischen Typ und in Anzeigen vom Guest-Host-Typ.

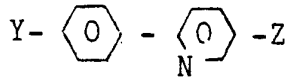
Ausserdem können die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen auch für verschiedene Anzeigen verwendet werden, z.B. für Flüssigkristalle vom cholesterisch-nemati-

schen Phasenübergangstyp oder für Flüssigkristalle für den Doppelfrequenz-Betrieb, indem man cholesterische Flüssigkristallverbindungen bzw. Flüssigkristallverbindungen mit hoher Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zusetzt.

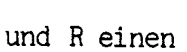
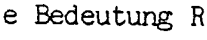
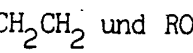
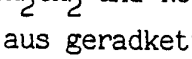
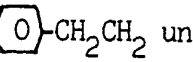
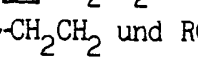
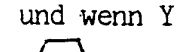
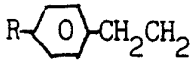
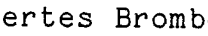
Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von

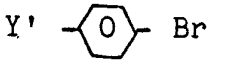
2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel i



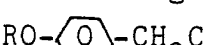
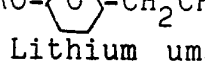
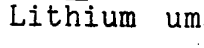
(i)

in der Y und Z ausgewählt sind aus R, RO,  , ,  und CN und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet, mit der Massgabe, dass, wenn Y die Bedeutung R hat, Z ausgewählt ist aus R, RO,  ,  und , wenn Y die Bedeutung RO hat, Z ausgewählt ist aus geradkettigem Pentyl,  ,  und und CN, wenn Y eine der Bedeutungen  ,  und hat, Z einen der Reste R, RO und CN bedeutet, und wenn Y die Bedeutung CN hat, Z ausgewählt ist aus RO, , und  , gekennzeichnet dadurch, dass man

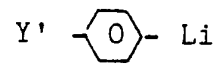
A. ein p-substituiertes Brombenzol der allgemeinen Formel ii



(ii)

in der Y' eine der Bedeutungen H, R, RO,  ,  oder  hat und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet, Lithium umsetzt,

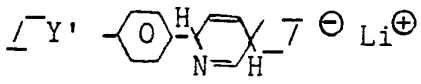
das erhaltene p-subst.-Phenyllithium der allgemeinen Formel iii



(iii)

mit Pyridin umsetzt,

das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen Formel iv

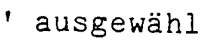
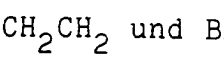


(iv)

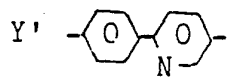
mit einem Bromid der allgemeinen Formel v umsetzt



(v)

wobei Z' ausgewählt ist aus R,  ,  , und Br und R einen C_{1-12}-Alkylrest bedeutet

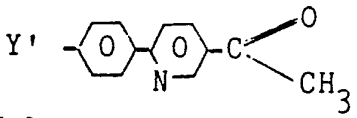
und anschliessend das erhaltene Produkt unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel ia hydrolysiert



(ia)

B. das Zwischenprodukt der vorstehenden allgemeinen Formel iv gemäss A ketonisiert und anschliessend reduziert,

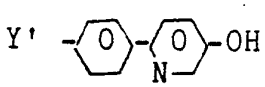
die erhaltene Acetylverbindung der allgemeinen Formel vi



(vi)

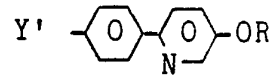
einer Beckmann-Umlagerung unterwirft, anschliessend diazotiert und anschliessend einer Sandmeyer-Reaktion unterwirft und

die erhaltene Hydroxyverbindung der allgemeinen Formel vii



(vii)

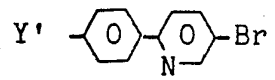
mit einem Alkylhalogenid unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel ib



(ib)

oder

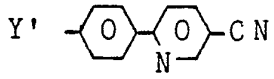
C. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia'



(ia')

unter den 2-Phenylpyridinderivaten der vorstehenden allgemeinen Formel ia gemäss A mit einem Alkalimetallalkoxid unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel ib gemäss B veräthert oder

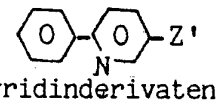
D. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia' gemäss C unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel ic



(ic)

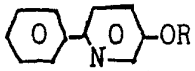
cyanisiert, oder

E. eine Verbindung der allgemeinen Formel ia"



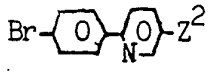
(ia")

unter den 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel ia gemäss A oder eine Verbindung der allgemeinen Formel ib'



(ib')

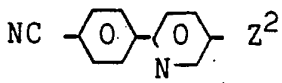
unter den 2-Phenylpyridinderivaten der allgemeinen Formel ib gemäss B unter Bildung einer Verbindung der allgemeinen Formel viii bromiert



(viii)

in der Z^2 die unter A für Z' angegebene Bedeutung besitzt oder RO bedeutet und R einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, und

die Verbindung der allgemeinen Formel viii unter Bildung eines 2-Phenylpyridinderivats der allgemeinen Formel id



(id)

cyanisiert.

07 005 077970 10 Seiten Zeichnungen

FIG.1

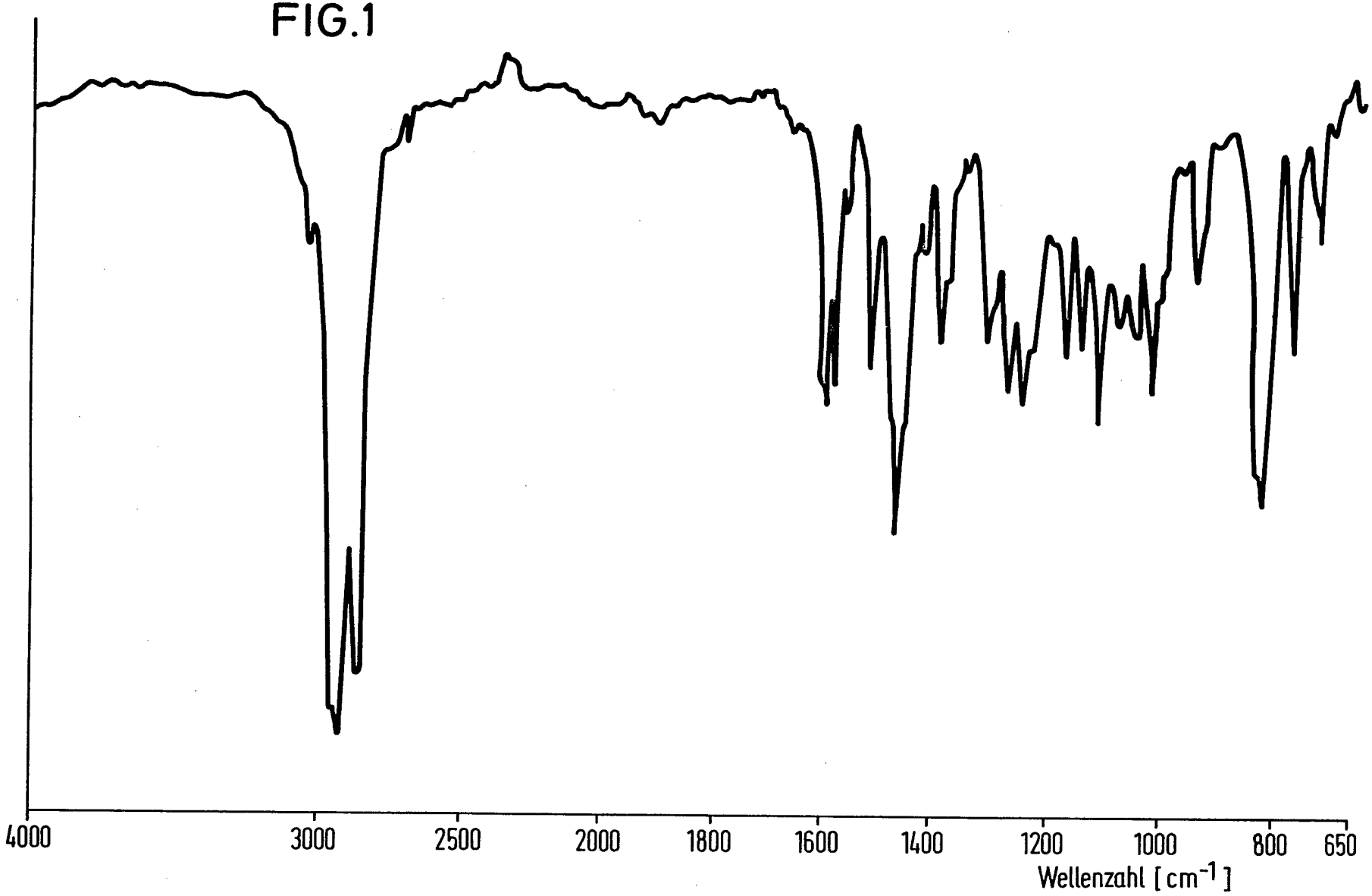

4000
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650
Wellenzahl [cm^{-1}]

FIG.2a

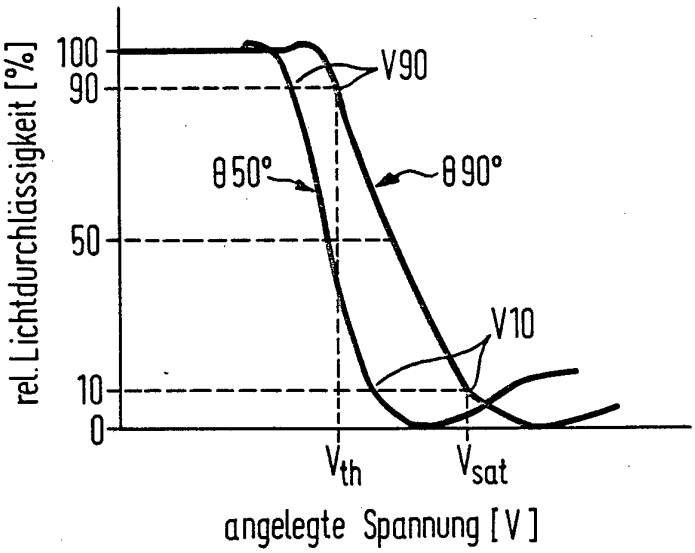

100
90
50
10
0
rel. Lichtdurchlässigkeit [%]
V90
θ 50°
θ 90°
V10
V_{th}
V_{sat}
angelegte Spannung [V]

FIG.2b

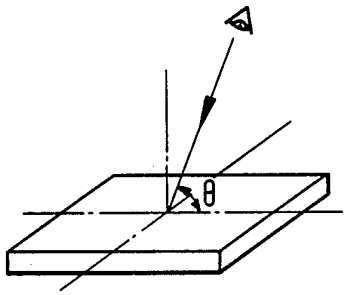

θ

FIG.3

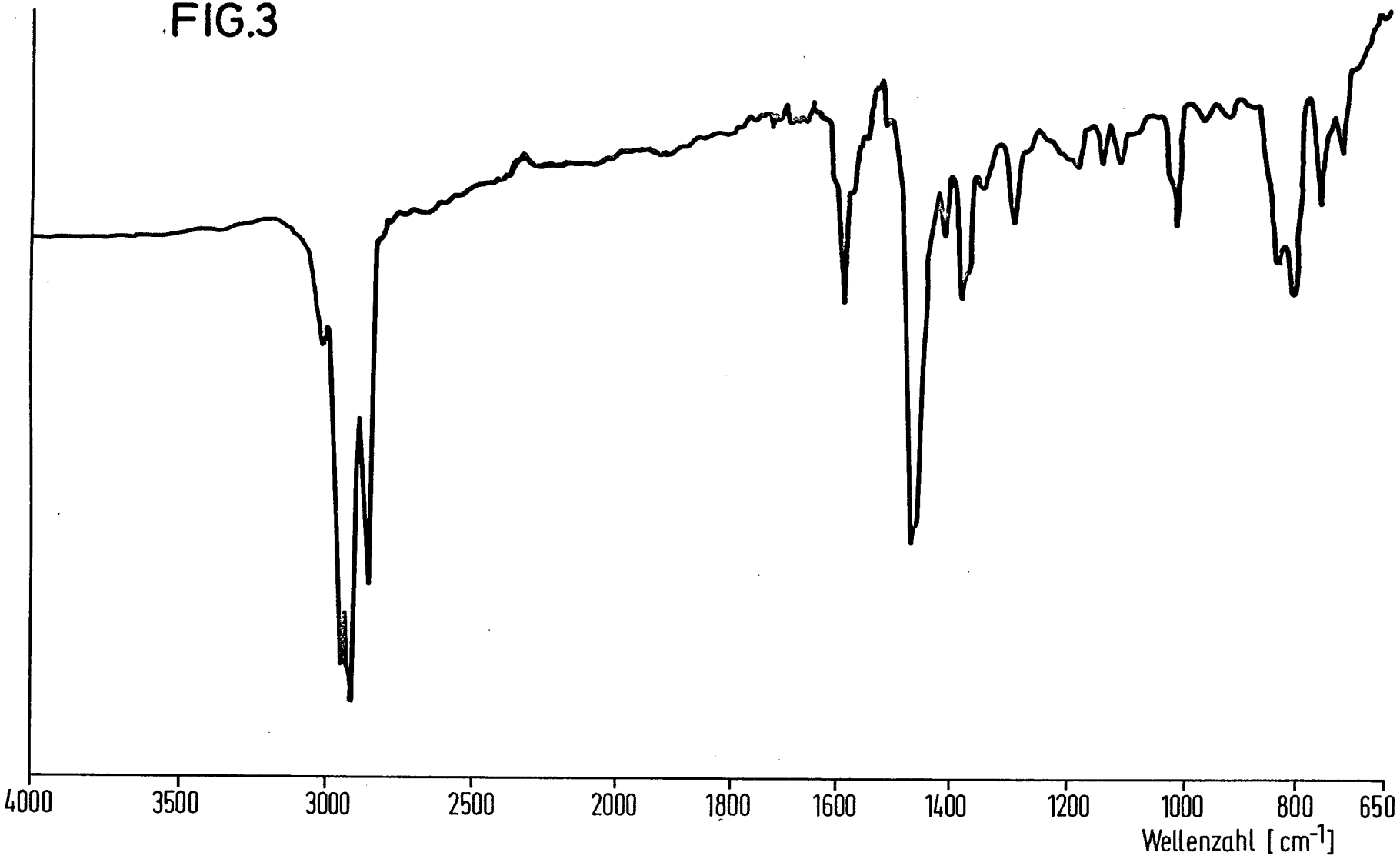

4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650
Wellenzahl [cm-1]

FIG.4

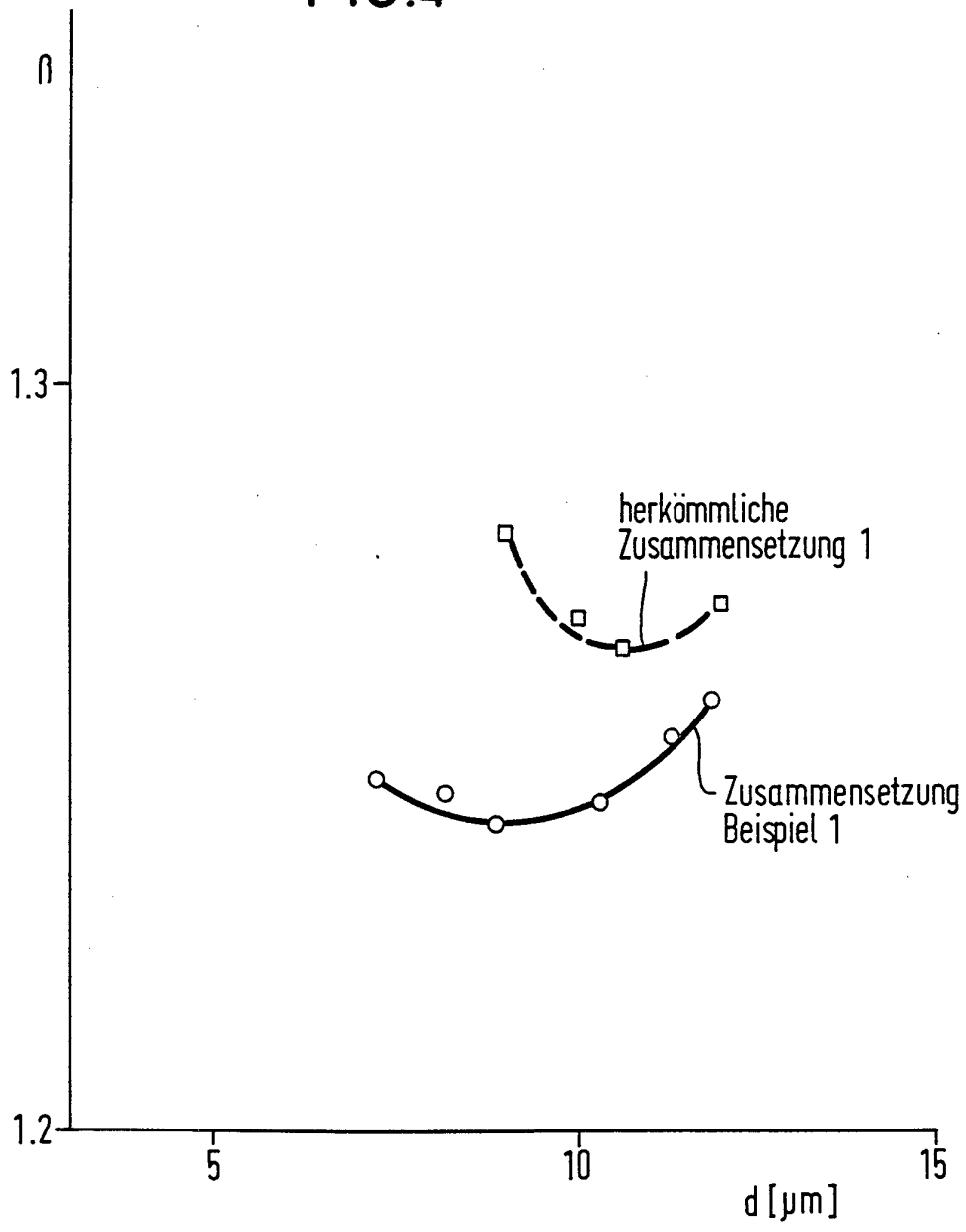

n
1.3
1.2
5
10
15
d [µm]
herkömmliche
Zusammensetzung 1
Zusammensetzung
Beispiel 1

FIG.5

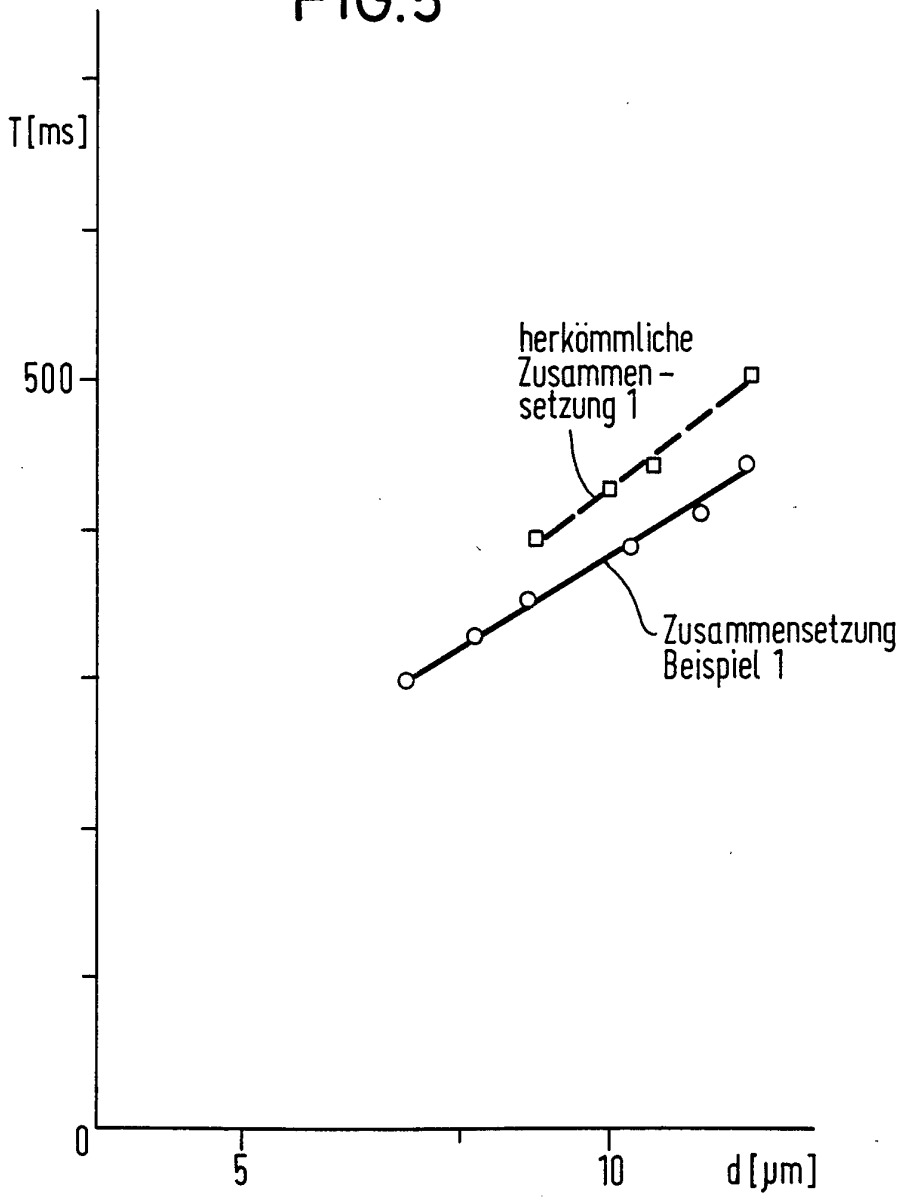

T[ms]
500
0
5
10
d[μm]
herkömmliche Zusammen-setzung 1
Zusammensetzung Beispiel 1

FIG.6

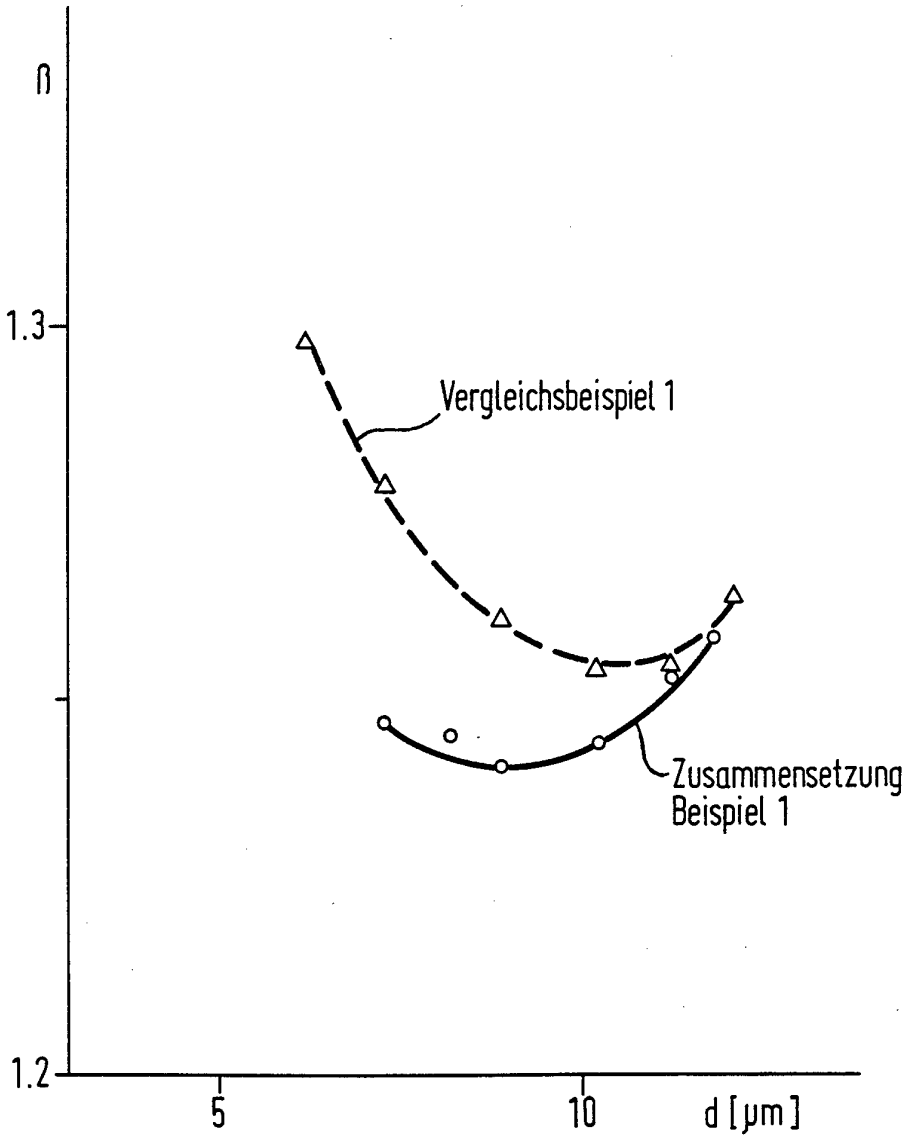

n
1.3
1.2
5
10
d [µm]
Vergleichsbeispiel 1
Zusammensetzung
Beispiel 1

FIG.7

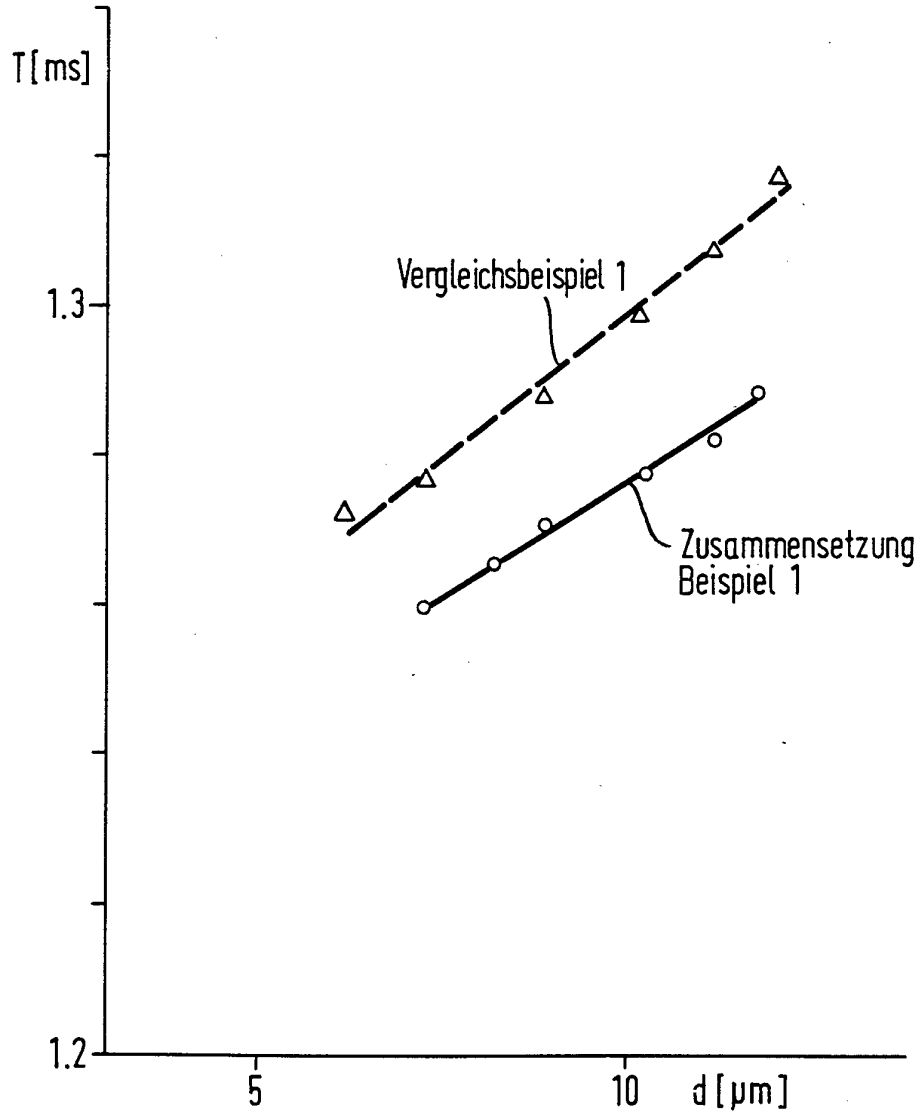

T[ms]
1.3
1.2
5
10
d[μm]
Vergleichsbeispiel 1
Zusammensetzung
Beispiel 1

FIG. 8

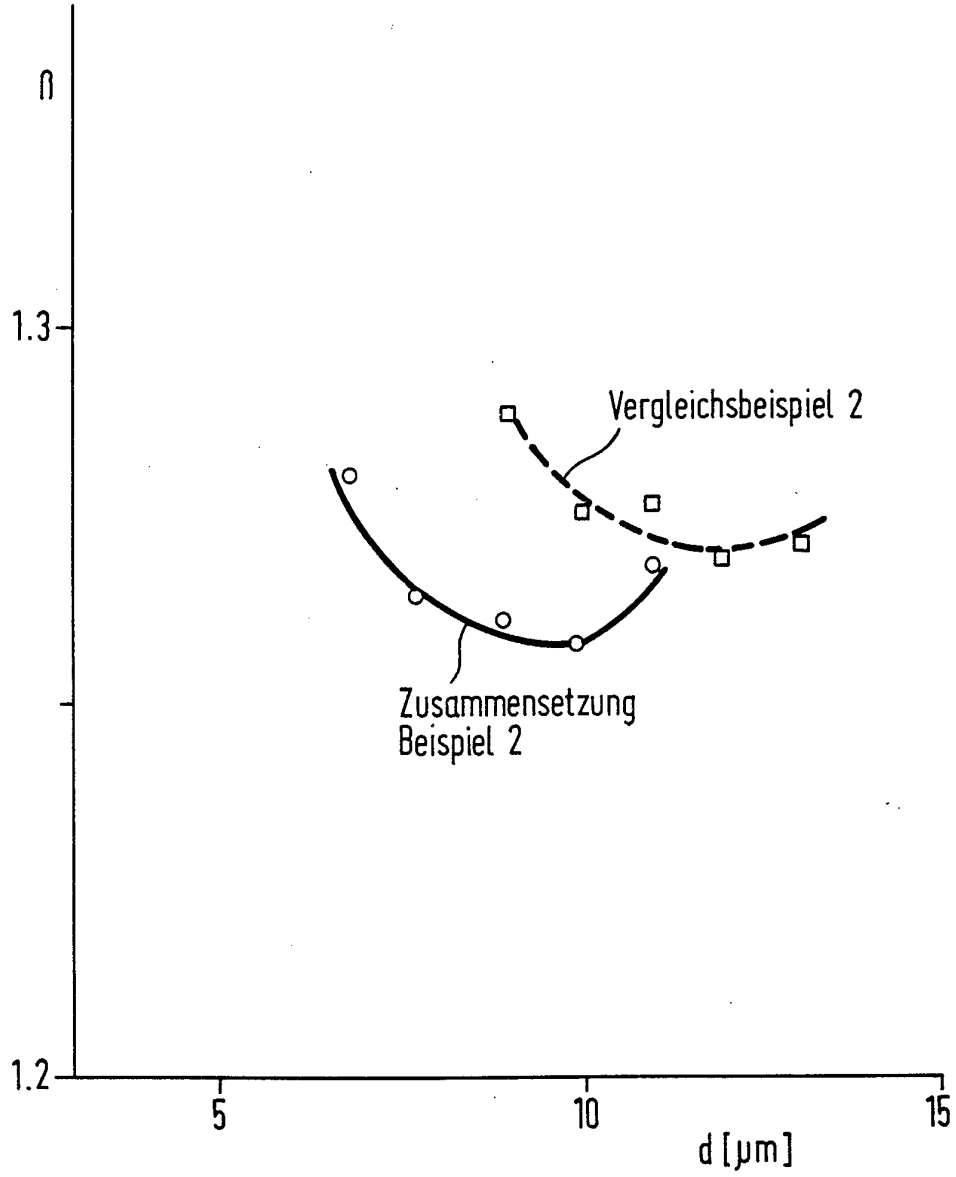

n
1.3
1.2
5
10
15
d [µm]
Vergleichsbeispiel 2
Zusammensetzung
Beispiel 2

FIG.9

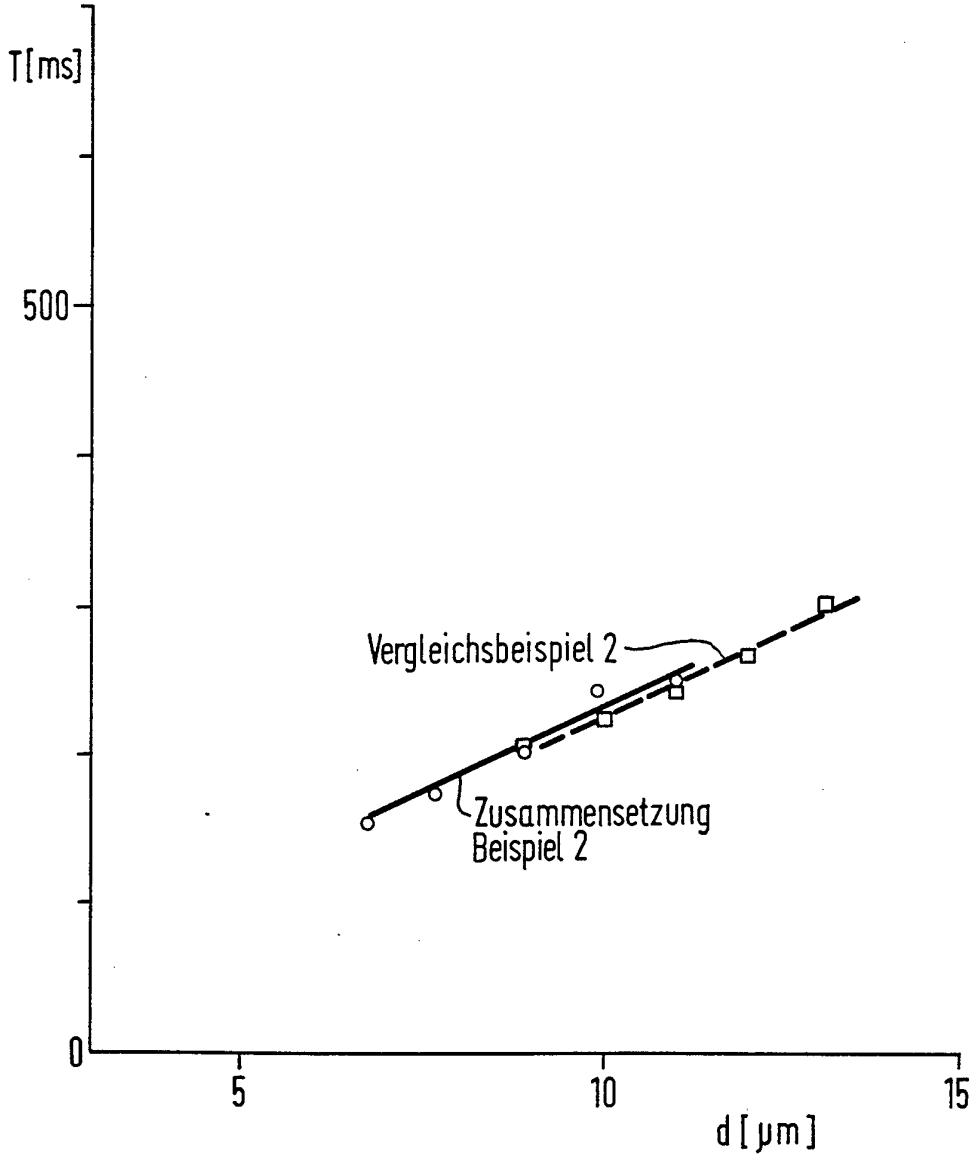

T[ms]
500
0
5
10
15
d[μm]
Vergleichsbeispiel 2
Zusammensetzung
Beispiel 2

FIG.10

