

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20521

(54) 4 - (trans - 4 - n - alcoyl - [ou cyano-]cyclohexanoyloxy)-trans-n-alcoyl-[ou cyano-]cyclohexanes, ou 4-(trans - 4 - n - alcoyl - [ou cyano-]cyclohexanoyloxy)-benzoyloxy-3 subst. (trans-4-n-alcoyl-[ou cyano-]cyclohexanes), formant des cristaux liquides.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 69/00, 121/00; C 09 K 3/34.

(22) Date de dépôt..... 24 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 24 septembre 1979, n° WP C 09K/215 742; et 24 septembre 1979, n° WP C 09K/215 743.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIK IM VEB KOMBINAT MIKROELEKTRONIK, résidant en RFA.

(72) Invention de : Herrmann Schubert, Hans-Joachim Deutscher, Horst Kress, Dietrich Demus, Heinz Altmann, Marlies Körber et Ute Böttger.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger, 115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne des substances nématiques formant des cristaux liquides pour des dispositifs électro-optiques, destinés à la modulation de la lumière pour la reproduction de chiffres, signes et images, ainsi qu'un procédé
5 pour leur fabrication.

Il est connu que l'on peut utiliser, dans des dispositifs électro-optiques, différents effets qui se produisent dans les cristaux liquides nématiques (voir Tobias, International Handbook of liquid crystal displays 1975-76,
10 Ovum Ltd, London, 1976). L'effet d'orientation des cristaux liquides peut être exploité pour rechercher les propriétés anisotropes des molécules soumises à examen, et en outre, on peut obtenir des effets spéciaux de séparation en chromatographie gazeuse à l'aide de cristaux liquides comme phase fixe. (voir
15 G. Meier, E. Sackmann, J. G. Grabmaier, Applications of Liquid Crystals, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1975).

On connaît déjà un assez grand nombre de substances que l'on peut en principe utiliser pour obtenir les effets indiqués. (D. Demus in : Kmetz, Willisen, Nonemissive Electro-optic Displays, Plenum Press, New-York 1976, page 104). On ne connaît cependant jusqu'ici aucune substance dont les propriétés relatives à la température de fusion et de limpidité à l'anisotropie diélectrique, à la viscosité et à la stabilité chimique soient suffisantes pour les paramètres nécessaires pour les
25 utilisations pratiques.

Dans des mélanges de substances, en particulier des mélanges eutectiques, on a la possibilité d'étendre, en tirant parti de l'abaissement du point de fusion, le champ d'existence nématique de la substance vers les températures
30 basses d'une façon importante. En outre, on peut, dans des mélanges, modifier les paramètres nécessaires pour les propriétés électro-optiques, comme l'anisotropie diélectrique, la viscosité, la bi-réfringence, et les adapter aux buts poursuivis. La condition à cet effet est naturellement la préparation
35 de composants appropriés pour le mélange. Les composants de mélange connus ne font pas preuve jusqu'ici de valeurs optimales au point de vue de la variabilité des propriétés demandées. Les phénylesters substitués de l'acide benzoïque déjà connu [DD WP 86 26 9 ; R. Steinsträsser, Z. Naturforsch. 27 b 774 (1972)] ;
40 bis-benzoates d'hydroquinone substitués [DD WP 108 022 et 108 023] ;

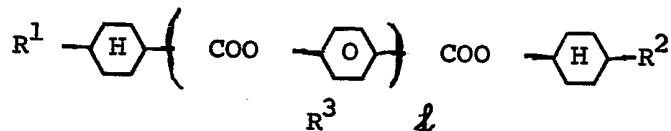
et phénylesters de l'acide benzoyloxy-benzoïque [(Angew. Chemie 84, 636 (1972))] possèdent des viscosités d'une importance excessive, ce qui est la cause, dans les dispositifs électro-optiques, d'une durée défavorablement élevée des temps de connexion et déconnexion, en particulier aux basses températures.

Ces défauts sont surmontés partiellement avec les phénylesters de l'acide 4-n-alcoylcyclohexanecarboxylique substitués en 4 (DD WP 105 701), ainsi qu'avec les combinaisons contenant trois noyaux avec un noyau cyclohexane (DD WP C 09 K/ 197 331). Il existe cependant toujours encore le besoin de composants de mélanges supplémentaires pour pouvoir modifier comme il est recherché les propriétés des mélanges.

L'invention a en conséquence pour objet de réaliser de nouvelles substances nématiques formant des cristaux liquides, possédant des propriétés avantageuses en ce qui concerne les points de fusion et de limpidité, l'anisotropie diélectrique et la viscosité, qui conviennent pour être utilisées dans des dispositifs électrooptiques pour la modulation de la lumière ainsi que pour représenter des chiffres, des signes et des images, ainsi qu'un procédé pour leur fabrication.

Le problème qui se pose pour l'invention consiste à arriver, en partant d'esters à 2 ou 3 noyaux, en remplaçant des noyaux benzéniques par des noyaux cyclohexane, à de nouvelles classes de combinaisons possédant les propriétés de cristaux liquides qui conviennent pour l'utilisation en pratique.

On a constaté que comme combinaisons qui contiennent deux ou trois noyaux reliés par des groupes carboxyliques, de nouvelles substances nématiques en cristaux liquides répondant à la formule générale :



où l'on a $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, CN ; $R^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, CN

$R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$

avec $l = 0$ ou 1 et

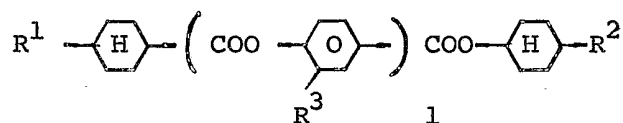
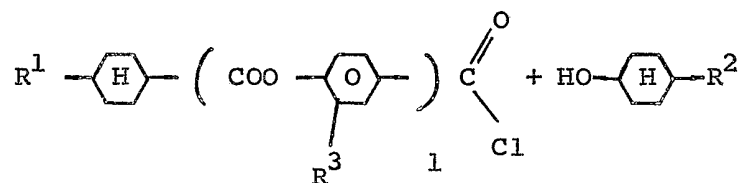
$m, n = 1$ à 10.

conviennent pour des dispositifs électrooptiques destinés à la

modulation de la lumière réfléchie ou incidente, ainsi qu'à la reproduction de chiffres, de signes et d'images. Les nouvelles substances sont incolores, et très stables en présence d'agents chimiques, de chaleur et de rayonnement lumineux. Elles possèdent une anisotropie diélectrique positive, une faible viscosité et, associées à ces propriétés, des propriétés électro-optiques favorables.

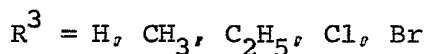
Les combinaisons où $\ell = 0$ possèdent des températures de fusion particulièrement basses, pendant que les substances où $\ell = 1$ présentent un point de limpidité particulièrement élevé. Par suite, ces substances conviennent, pour étendre, dans les mélanges, les zones d'existence de cristaux liquides vers le haut et vers le bas. On peut ajouter aux substances suivant l'invention d'autres substances en cristaux liquides ou ne constituant pas des cristaux liquides, en particulier des colorants.

On a par suite cherché à fabriquer les 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-trans-n-alcoylcyclohexanes et 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-3-subst.-benzoyloxy-(trans-4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanes). On a constaté que l'on peut fabriquer ces 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-trans-n-alcoylcyclohexanes, ou 4-(trans-4-n-alcoylhexanoyloxy)-3 subst.-benzoyloxy-(trans-4-n-alcoylcyclohexanes) par estérification de chlorures d'acides trans-4-n-alcoyl-cyclohexane-carboxyliques, ou des acides 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-3 subst.-benzoïques avec des trans-4-n-alcoylcyclohexanols, dans une base organique sèche, de préférence la pyridine ou la quino-
léine, à des températures se situant entre 0 et 60°C, de préférence à la température ambiante, suivant le schéma général :



où l'on a : $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$R^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$



avec $l = 0, 1$ et

$m, n = 1 \text{ à } 10$

5 L'invention sera mieux comprise en regard des onze exemples donnés ci-après.

Exemple 1 :

Le tableau 1 donne des exemples de substances où $l = 0$, et en même temps les températures de transformation de ces substances. Il est indiqué ici, K = état cristallin :
 10 S = smectique ; N = nématique : I = isotrope-liquide.

Tableau 1

$$R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} - R^2$$

	N°	R^1	R^2	K	S	N	I
	1/1	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	.		.	.
20	1/2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	. 23-24	. 37,5	. 52,5	.
	1/3	CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	.		.	.
	1/4	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 10	. 18	-	.
	1/5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 8-10	. 33,5	. 39	.
25	1/6	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 26-27	. 48	-	.
	1/7	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 25,0	. 57-58	-	.
	1/8	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 18-20	. 60-61	-	.
	1/9	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 14-16	. 65-66	-	.
30	1/10	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	. 32	. 69,5	-	.
	1/11	CH_3	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	.		.	.
	1/12	C_2H_5	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 20-21	. 35	-	.
35	1/13	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 24	. 51,5	. 54	.
	1/14	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 20-21	. 62,0	-	.
	1/15	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 52	. 72,0	-	.
	1/16	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 26	. 75,5	-	.
40	1/17	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 27	. 78,5	-	.
	1/18	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	.	.	.	.

Exemple 2 :

Le tableau 2 donne des exemples des substances

où $\ell = 1$.

Tableau 2

5

$$R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{O}) - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$$

	N°	R ¹	R ²	K	N	I
10	2/1	C ₂ H ₅	CH ₃	.78	. 129	.
	2/2	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	.62	. 162	.
	2/3	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	.59	. 163	.
	2/4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	.72	. 174	.
15	2/5	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	.68	. 182	.

Exemple 3 :

Le tableau 3 donne des exemples de substances

où $\ell = 1$ et R = CH₃

Tableau 3

20

$$R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$$

R ¹	R ²	K	N	I
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	. 53	. 163	.
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	. 75	. 175	.

25

Exemple 4 :

30 Les mélanges de
 Butylcyclobutylester de 1'acide propylcyclohexanecarboxylique
 (comp. 1/5) et de
 4-cyanphénylester de 1'acide pentylcyclohexane carboxylique
 possèdent les températures de transformation indiquées dans
 35 le tableau 4.

Tableau 4

	Composé 1/5	Fp	N/SB smectique a) temp. desc. jusque b) temp. mont. jusque	Klp.	Durée nécessaire pour la cristal- lisation à -16°C
	1	2	3	4	5
5	70	14-19	a) 19,5 b) 22,5	47,7-44,0	80 min
10	60	13-30	a) 6,5 b) 11,5	47,8-48,0	20 min
	50	18-33	a) 12,5 b) 16	51,5-52,8	5 min
	40	17-36,5	-	56,3-58,0	5 min

15 Vitesse de refroidissement pour la cristallisation de tous les mélanges : 4°/min.

Le mélange de 50 mol % possède les propriétés électrooptiques suivantes :

Tension seuil : $U = 1,61 \text{ V}$; $U_{90\%} = 3,3 \text{ V}$

20 Cellule d'orientation : $f = 500 \text{ Hz}$; $\gamma = 24^\circ\text{C}$

Tableau 5

Temps de mise en route et d'arrêt

Cellule d'orientation : $f = 500 \text{ Hz}$; $\gamma = 23^\circ\text{C}$

Epaisseur de couche : 23 μ

	U/V	Temps de mise en route 50 %/ms	Temps d'arrêt 90%/ms
30	3,2	1360	550
	6,5	275	560
	9,7	110	570
	14,6	40	660

Exemple 5 :

La substance N° 2/3 possède un maximum d'absorption à $\lambda = 236,3 \text{ nm}$, la substance aromatique analogue, à

35 $\lambda = 250 \text{ nm}$. Ce décalage hypochrome est très avantageux quand on met la substance en oeuvre comme matériel pour la spectroscopie car le champ de mesures dont on dispose est alors élargi.

Exemple 6 :

Préparation des trans-4-n-alcoylcyclohexanols.

40 Cette préparation s'effectue par hydrogénation

des 4-n-alcoylphénols et séparation subséquente du mélange d'isomères cis et trans.

a) Hydrogénation des 4-n-alcoylphénols

On agite 75 g (0,5 mol) de 4-n-butylphénol dans 200 ml d'éthanol absolu, avec 10 g de nickel de Raney, en autoclave à 160°C et sous une pression d'hydrogène de 120 kg/cm² (mesurée à la température ambiante) pendant une durée suffisante pour qu'en 1 à 1,5 heure la chute de pression calculée se soit produite. Après filtration du catalyseur et élimination du solvant, on fractionne sous le vide fourni par un jet d'eau, les parties constituantes qui ne sont pas ou ne sont que partiellement hydrogénées étant éliminées. Rendement : 90 % de la théorie.

Les autres 4-n-alcoylcyclohexanols s'obtiennent par le même procédé :



	r	Point d'ébullition	sous mm Hg
20	CH ₃	173	745
	C ₄ H ₉	114	11
	C ₅ H ₁₁	131	17

b) Séparation des 4-n-alcoylcyclohexanols cis et trans :

Variante 1 :

On dilue 78 g (0,5 mol) du mélange d'isomères de 4-n-butylcyclohexanol, obtenu au cours de l'hydrogénation dans la pyridine, en agitant et en refroidissant avec de la glace, avec une quantité équimoléculaire de chlorure de dinitrobenzoyle. On fait bouillir cette charge pendant 1,5 h au bain-marie et laisse reposer pendant la nuit. Ensuite on coule le mélange sur de la glace et acidifie avec de l'acide sulfurique concentré. On lave le produit après l'avoir soumis à une aspiration avec une solution diluée de bicarbonate de sodium, avec de l'eau, avec de l'acide chlorhydrique dilué et à nouveau avec de l'eau. On obtient le trans-4-n-alcoylcyclohexylester pur en le faisant recristalliser jusqu'à ce qu'on arrive à un point de fusion constant à partir de méthanol (environ 5 x). Trans-4-méthylcyclohexylester de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque : P.F. = 141°C. Trans-4-n-butylcyclohexylester de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque : P.F. = 115°C.

Après saponification du trans-4-n-alcoylcyclohexylester avec 20 pour cent de KOH méthanolique, on isole et fractionne l'alcool correspondant par entraînement à la vapeur d'eau. Rendement : 25 % de la théorie.

5 Trans-4-méthylcyclohexanol : P. Eb. : 78°C/12 mm Hg

Trans-4-n-butylcyclohexanol : P. Eb. : 107°C/9 mm Hg

Variante 2 :

La distillation fractionnée sur une colonne à bande tournante s'est avérée comme le procédé le plus avantageux et le plus rationnel, au point de vue du rendement, pour la séparation des isomères des 4-n-alcoylcyclohexanols. La colonne possédait 55 plateaux théoriques. Avec un rapport de reflux de 1 : 250, et une charge de la colonne de 1 ml/min, on a prélevé 50 gouttes par heure.

15 Résumé des températures d'ébullition des 4-n-alcoylcyclohexanols au cours de la distillation sur la colonne à bande rotative :

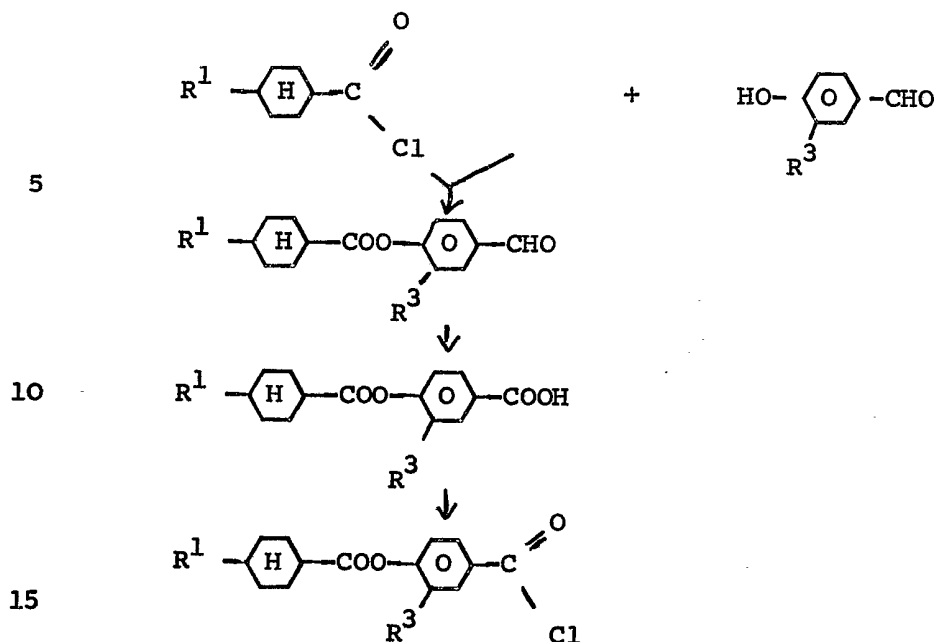
Température (°C)	Pression (Torr)	Répartition des stéréoisomères par spectroscopie ¹ H-NMR
4-n-Butylcyclohexanol :		
61	0,35	cis
64,5	0,38	mélange d'isomères ca. 50 : 50 (évalué)
69,5 - 70	0,45	trans
4-n-Amylcyclohexanol :		
77,5	0,8	cis
80 - 80,5	0,7	mélange d'isomères ca. 50 : 50 (évalué)
85	0,85	trans

Avec ce procédé de séparation des isomères, on est arrivé à fabriquer d'importantes quantités de composés trans pur. La confirmation de la pureté des stéréoisomères a été apportée par la spectroscopie ¹H-NMR.

35 Exemple 7 :

Fabrication du chlorure de l'acide 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-3 subst.-benzoïque.

La fabrication de ces composés s'opère en trois étapes suivant le schéma :



a) Fabrication du 4-(trans-4-n-butylcyclohexanoyloxy)-benzal-
déhyde.

On dissout 12,2 g (0,1 mol) de 4-hydroxybenzal-
20 déhyde, avec 50 ml de lessive de soude caustique 2 n dans 150 ml
d'acétone. Ensuite, on ajoute goutte-à-goutte, à la température
ambiante une solution de 20,3 g (0,1 mol) de chlorure de l'acide
trans-4-n-butylcyclohexanecarboxylique dans 50 ml d'acétone.
Deux heures après, on ajoute 350 ml d'eau, de sorte que le ben-
25 zaldéhyde substitué est chassé. Le produit brut obtenu est
transformé en acide, sans purification, dans un autre traitement.

b) Fabrication de l'acide 4-(trans-4-n-butylcyclohexanoyloxy)-
benzoïque :

On dissout le benzaldéhyde substitué brut obtenu
30 dans 70 ml d'acide acétique à 90 %. A ce mélange, on ajoute,
goutte à goutte, à la température ambiante, une solution de
19 g CrO₃ dans 38 ml d'acide acétique à 60 %. On agite ensuite
pendant douze heures à 40°C, ajoute 200 ml d'eau, sépare par
aspiration l'acide benzoïque substitué précipité, sèche et fait
35 cristalliser à partir d'un mélange de méthanol/éthanol.
Rendement : 80 % de la théorie.

c) Fabrication du chlorure de 4-(trans-4-n-butylcyclohexanoyloxy)-
benzoyle :

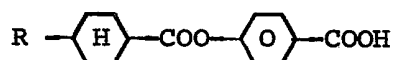
On ajoute à 1,52 g (0,005 mol) d'acide 4-(trans-4-
40 n-butylcyclohexanoyloxy)-benzoïque, 20 ml de chlorure de thionyl

pur et trois gouttes de pyridine. Ensuite, on extrait, sous vide sur le bain-marie, la totalité du chlorure de thionyl en excès. Le chlorure d'acide restant peut être utilisé sans autre purification pour l'estérification. Les chlorures de benzoyl

- 5 substitués où l'on change les substituants alcoyl sont obtenus suivant les mêmes prescriptions en utilisant les chlorures d'acide trans-4-n-alcoylcyclohexanecarboxyliques appropriés.

Acides 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-benzoïques :

10



R	K	N	I
C ₂ H ₅	. 220 - 224	. 226 - 229	.
C ₄ H ₉	. 215 - 220	. 230 - 235	.
15 C ₆ H ₁₃	. 212 - 215	. 227 - 232	.

K = cristallin-solide

N = nématique

I = isotrope-liquide

20 Exemple 8 :

Fabrication du 4-(trans-butylcyclohexanoyloxy)-trans-n-butylcyclohexane :

On ajoute à 1,6 g (0,01 mol) de trans-4-n-butylcyclohexanol dans 30 ml de pyridine sèche, goutte à goutte,

- 25 2 g (0,01 mol) de chlorure de l'acide trans-4-n-butylcyclohexanecarboxylique. On agite la solution jusqu'à précipitation du chlorhydrate de pyridinium. On laisse reposer pendant la nuit et chauffe le lendemain, pendant une heure au bain-marie (60°C).

Après refroidissement, on coule sur glace et 20 ml d'acide sul-

- 30 furique conc.. On reprend l'ester dans de l'éther, et lave avec une solution de bicarbonate de sodium, de l'eau, de l'acide chlorhydrique dilué et à nouveau de l'eau. Ensuite, on dissout dans le méthanol chaud, et congèle soigneusement dans le bain de glace, opération que l'on répète deux fois encore.

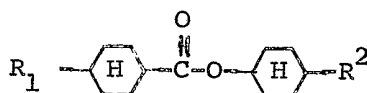
- 35 Rendement : 65 % de la théorie.

Exemple 9 :

Toutes les 4-(trans-alcoylcyclohexanoyloxy)-trans-n-cyclohexanes peuvent être fabriquées suivant les prescriptions de l'exemple 8. Le tableau 1 donne des exemples de ces substan-

40 ces :

Tableau 1



	N°	R ¹	R ²	K	S	N	I
5	1/1	n-C ₄ H ₉	n-C ₂ H ₇	. 10	. 20	. 38	.
	1/2	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇	. 23-24	. 37,5	. 52,5	.
	1/3	n-C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	. 10	. 18	-	.
	1/4	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	. 8-10	. 33,5	- 39	.
10	1/5	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	. 26-27	. 48	-	.
	1/6	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₄ H ₉	. 25,0	. 57-58	-	.
	1/7	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉	. 18-20	. 60-61	-	.
	1/8	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉	. 14-16	. 65-66	-	.
	1/9	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₄ H ₉	. 32	. 69,5	-	.
15	1/10	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	. 20-21	. 35	-	.
	1/11	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁	. 24	. 51,5	. 54	.
	1/12	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁	. 20-21	. 62,0	-	.
	1/13	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	. 52	. 72,0	-	.
	1/14	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁	. 26	. 75,5	-	.
20	1/15	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁	. 27	. 78,5	-	.

Exemple 10 :

Trans-4-n-butylcyclohexylester de l'acide 4-(trans-4-n-butylcyclohexanoyloxy)-benzoïque :

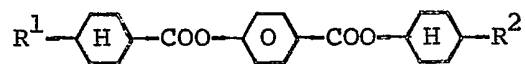
- 25 On ajoute 1,6 g (0,01 mol) de trans-4-n-butylcyclohexanol dans 40 ml de pyridine sèche à 3,3 g (0,01 mol) de chlorure de 4-(trans-4-n-butylcyclohexanoyloxy)-benzoyl. On agite cette charge jusqu'à ce que la solution soit limpide et que finalement le chlorhydrate de pyridinium précipite. Après
- 30 avoir laissé reposer cette charge pendant la nuit, on la chauffe au bain-marie pendant une heure à 60°C. On laisse refroidir puis coule sur glace et 13 ml d'acide sulfurique conc. . On sépare les produits solides par aspiration, lave plusieurs fois avec de l'eau et sèche. On purifie l'ester en le faisant
- 35 recristalliser trois fois à partir du méthanol.
- Rendement : 80 % de la théorie.

Exemple 11 :

- On peut fabriquer tous les 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-3 subst.-benzoyloxy-(trans-4-n-alcoylcyclo-
- 40 hexanes), d'une façon analogue aux prescriptions de l'exemple 10,

en mettant en oeuvre des alcoylcyclohexanols substitués et les chlorures de benzoyles substitués appropriés. Le tableau 2 donne des exemples de substances ainsi obtenues.

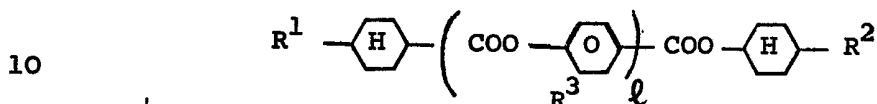
Tableau 2



n°	R ¹	R ²	K	N	I
2/1	C ₂ H ₅	CH ₃	. 78	. 129	.
2/2	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	. 62	. 162	.
2/3	C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	. 59	. 163	.
2/4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	. 72	. 174	.
2/5	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	. 68	. 182	.

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Substances formant des cristaux liquides, caracté-
risées en ce qu'elles sont constituées par des 4-(trans-4-n-
alcoyl ou cyano-cyclohexanoyloxy)-trans-n-alcoyl ou cyano-
5 cyclohexanes, ou 4-(trans-4-n-alcoyl ou cyano-cyclohexanoyloxy)-
benzoyloxy)-3 subst. (trans-4-n-alcoyl ou cyano-cyclohexanes)
répondant à la formule générale :



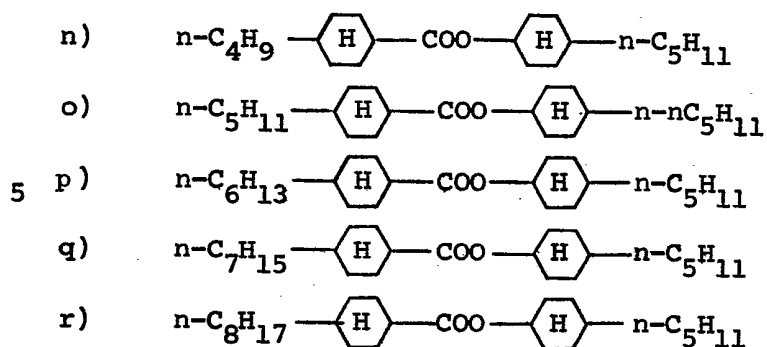
où l'on a $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, CN ; $R^2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, CN

$R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$

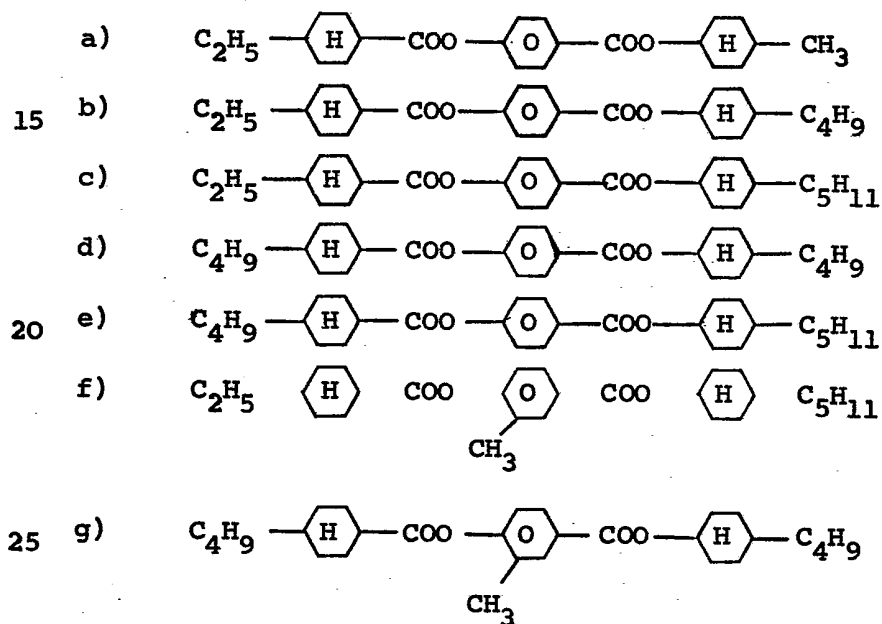
15 avec $\ell = 0$ ou 1 et
 $m, n = 1$ à 10

2°) Substances suivant la revendication 1, caractéri-
sées en ce qu'elles correspondent, quand $\ell = 0$, aux formules
suivantes :

- 20 a) $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_3\text{H}_7$
- b) $n\text{-C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_3\text{H}_7$
- c) $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- 25 d) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- e) $n\text{-C}_3\text{H}_7 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- f) $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- 30 g) $n\text{-C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- h) $n\text{-C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- i) $n\text{-C}_7\text{H}_{15} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- 35 j) $n\text{-C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_4\text{H}_9$
- k) $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
- l) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
- 40 m) $n\text{-C}_3\text{H}_7 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_{10} - n\text{-C}_5\text{H}_{11}$



10 3°) Substances suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles correspondent , ℓ étant égal à 1, aux formules suivantes :



4°) Procédé pour la fabrication de substances suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on estérifie des chlorures des acides trans-4-n-alcoylcyclohexanecarboxyliques, ou des chlorures des acides 4-(trans-4-n-alcoylcyclohexanoyloxy)-3 subst.-benzoïques avec des trans-4-n-alcoylcyclohexanols, dans une base organique sèche, de préférence de la pyridine ou de la quinoléine, à des températures se situant entre 0 et 60°C, de préférence à la température ambiante.

5°) Substances formant des cristaux liquides suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'on les utilise soit seules, soit en mélange entre elles, soit mieux encore en mélanges avec d'autres substances formant ou non des cristaux liquides, en particulier avec des colorants.

6°) Utilisation des substances formant des cristaux liquides suivant la revendication 5, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre un mélange de butylcyclohexylester de l'acide propylcyclohexanecarboxylique et de 4-cyanphénylester de l'acide
5 pentylcyclohexanecarboxylique.