



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **273 643 A5**

4(51) C 09 K 19/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 09 K / 320 086 1
(31) P3732284.2

(22) 23.09.88
(32) 25.09.87

(44) 22.11.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Kurmeier, Hans-Adolf, Dr.; Scheuble, Bernhard, Dr.; Poetsch, Eike, Dr.; Finkenzeller, Ulrich, Dr., DE

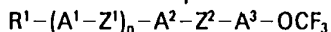
(73) MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG, Darmstadt, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Flüssigkristalline Phase enthaltend substituierte Phenyltrifluormethylether

(55) flüssigkristalline Phase, Komponenten, substituierte Phenyltrifluormethylether, elektrooptische Anzeigeelemente

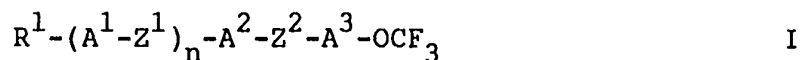
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Phasen mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, wobei mindestens eine Komponente ein substituiertes Phenyltrifluormethylether der Formel I



darstellt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssig-kristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente ein substituierter Phenyl-trifluormethylether der Formel I



worin

R^1 H oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen ersetzt sein können durch -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder Perfluoralkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CF_2 -Gruppen ersetzt sein können durch $-CH_2-$, -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

E $CH=CX$, $CX=CH$, $C\equiv C$, CHY , $\begin{array}{c} CX-CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH-CX \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$,

X Y, CH_3 , H,

Y CN, NCS, NCO, Halogen,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2.2.2)octylen oder Piperidin-1,4-diyl,

Z^1 und Z^2 jeweils -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$ oder eine Einfachbindung,

A^3 eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe

und

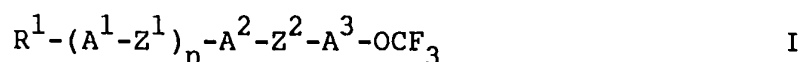
n 0, 1 oder 2

bedeutet, mit der Maßgabe, daß im Falle $n = 0$ oder 1, $R^1 = \text{Alkoxy}$ und $A^1 = A^2 = A^3 = \text{unsubstituiertes 1,4-Phenylen}$, Z^2 $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$ oder eine Einfachbindung bedeutet, ist.

2. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man sie als Komponenten flüssigkristalliner Phasen einsetzt.

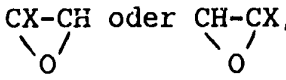
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Phasen enthaltend
5 neue substituierte Phenyltrifluormethylether der Formel I



worin

R^1 H oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch
eine oder mehrere CH_2 -Gruppen ersetzt sein
10 können durch -E-, -O-, -S- und/oder -CO-,
wobei zwei Heteroatome nicht direkt mit-
einander verknüpft sind, oder Perfluoralkyl
mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder
mehrere CF_2 -Gruppen ersetzt sein können
15 durch $-CH_2-$, -E-, -O-, -S- und/oder -CO-,
wobei zwei Heteroatome nicht direkt mit-
einander verknüpft sind,

E $CH=CH$, $CX=CH$, $C\equiv C$, CHY , $CX-CH$ oder $CH-CX$,


X Y, CH_3 , H,

20 Y CN, NCS, NCO, Halogen,

5 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2.2.2)octylen oder Piperidin-1,4-diyl,

Z^1 und Z^2 jeweils -CO-O-, -O-CO-, - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,

15 A^3 eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe

und

n 0, 1 oder 2

20 bedeutet, mit der Maßgabe, daß im Falle $n = 0$ oder 1, $R^1 =$ Alkoxy und $A^1 = A^2 = A^3 =$ unsubstituiertes 1,4-Phenylen, Z^2 - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeutet.

25 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Che eine 1,4-Cyclohexenylen-
gruppe, Dic eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dit eine

273643

- 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe, Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe und Bi eine Bicyclo(2,2,2)-octylengruppe, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder
- 5 durch ein oder mehrere Halogenatome und/oder CH₃-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiert sein können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ähnliche Verbindungen sind z.B. aus Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978, Vol. 47, pp. 1-5 bekannt.

- 10 Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung
- 15 beruhen.

Ziel der Erfindung

- Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind und insbesondere eine vergleichsweise geringe
- 20 Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe dielektrische Anisotropie.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als
- 25 Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedere Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische
- 30 Anisotropie erhalten.

- Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssig-
- 35 kristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum
 5 überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu
 10 beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

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

Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie als Komponenten
 20 flüssigkristalliner Phasen einsetzt.

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

25 Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:

	$R^1-A^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ic
	$R^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	Id
	$R^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ie
5	$R^1-A^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	If

sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis In:

	$R^1-A^1-A^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ig
	$R^1-A^1-Z^1-A^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ih
10	$R^1-A^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ii
	$R^1-A^1-A^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	ij
	$R^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^2-A^3-OCF_3$	Ik
	$R^1-A^1-Z^1-A^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	Il
	$R^1-A^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	Im
15	$R^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-A^3-OCF_3$	In

Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ih, Ij und Il bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iaf:

20	$R^1-Phe-Phe-OCF_3$	Iaa
	$R^1-Dio-Phe-OCF_3$	Iab
	$R^1-Pyr-Phe-OCF_3$	Iac
	$R^1-Pyd-Phe-OCF_3$	Iad
	$R^1-Cyc-Phe-OCF_3$	Iae
25	$R^1-Che-Phe-OCF_3$	Iaf

Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa, Iab, Iad und Iae besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibl:

	$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Iba
	$R^1\text{-Phe-OCH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ibb
5	$R^1\text{-Cyc-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ibc
	$R^1\text{-Cyc-OCO-Phe-OCF}_3$	Ibd
	$R^1\text{-A}^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ibe
	$R^1\text{-A}^2\text{-CH}_2\text{O-Phe-OCF}_3$	Ibf
	$R^1\text{-A}^2\text{-OCH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ibg
10	$R^1\text{-A}^2\text{-COO-Phe-OCF}_3$	Ibh
	$R^1\text{-A}^2\text{-OCO-Phe-OCF}_3$	Ibi
	$R^1\text{-Che-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ibj
	$R^1\text{-Phe-OCO-Phe-OCF}_3$	Ibk
	$R^1\text{-Cyc-COO-Phe-OCF}_3$	Ibl

15 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Ici:

	$R^1\text{-Phe-Phe-Phe-OCF}_3$	Ica
	$R^1\text{-Phe-Dio-Phe-OCF}_3$	Icb
	$R^1\text{-Cyc-Cyc-Phe-OCF}_3$	Icc
20	$R^1\text{-Pyd-Phe-Phe-OCF}_3$	Icd
	$R^1\text{-Pyr-Phe-Phe-OCF}_3$	Ice
	$R^1\text{-Cyc-Phe-Phe-OCF}_3$	Icf
	$R^1\text{-Dio-Phe-Phe-OCF}_3$	Icg
	$R^1\text{-Che-Phe-Phe-OCF}_3$	Ich
25	$R^1\text{-Phe-Che-Phe-OCF}_3$	Ici

Darunter sind diejenigen der Formeln Icc und Icf besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idk:

30	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ida
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Dio-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idb

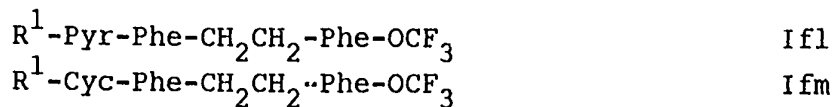
	$R^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-Cyc-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idc
	$R^1\text{-Pyd-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ide
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Pyd-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idf
	$R^1\text{-Pyr-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idg
5	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Pyr-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idh
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cyc-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idi
	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idj
	$R^1\text{-Che-Z}^1\text{-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Idk

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen
 10 diejenigen der Teilformeln Iea bis Iei:

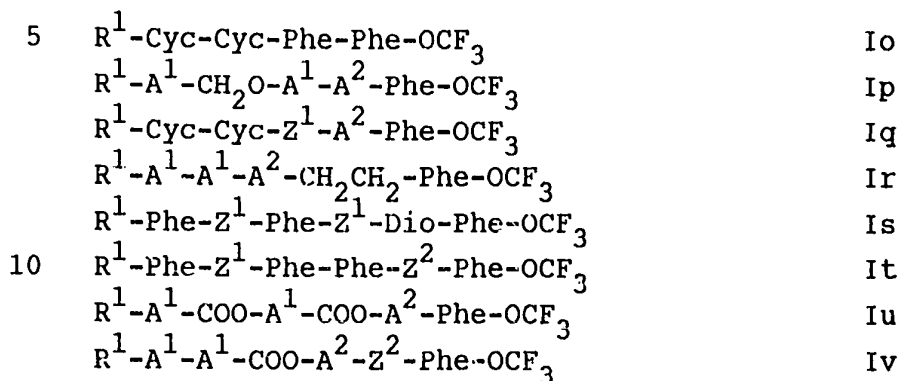
	$R^1\text{-Pyr-Z}^1\text{-Phe-Phe-OCF}_3$	Iea
	$R^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Phe-Phe-OCF}_3$	Ieb
	$R^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-Phe-Phe-OCF}_3$	Iec
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cyc-Phe-OCF}_3$	Ied
15	$R^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-Cyc-Phe-OCF}_3$	Iee
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Dio-Phe-OCF}_3$	Ief
	$R^1\text{-Pyd-Z}^1\text{-Phe-Phe-OCF}_3$	Ieg
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Pyr-Phe-OCF}_3$	Ieh
	$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Che-Phe-OCF}_3$	Iei

20 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen
 diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifm:

	$R^1\text{-Pyr-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifa
	$R^1\text{-Pyr-Phe-OCH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifb
	$R^1\text{-Phe-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifc
25	$R^1\text{-Cyc-Cyc-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifd
	$R^1\text{-Cyc-Cyc-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-OCF}_3$	Ife
	$R^1\text{-Pyd-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Iff
	$R^1\text{-Dio-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifg
	$R^1\text{-Phe-Cyc-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifh
30	$R^1\text{-Phe-Pyd-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifi
	$R^1\text{-Che-Phe-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifj
	$R^1\text{-Phe-Che-Z}^2\text{-Phe-OCF}_3$	Ifk



Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ig bis In umfassen diejenigen der Teilformeln Io bis Iv:



In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R¹ vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy. A¹ und A² sind bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

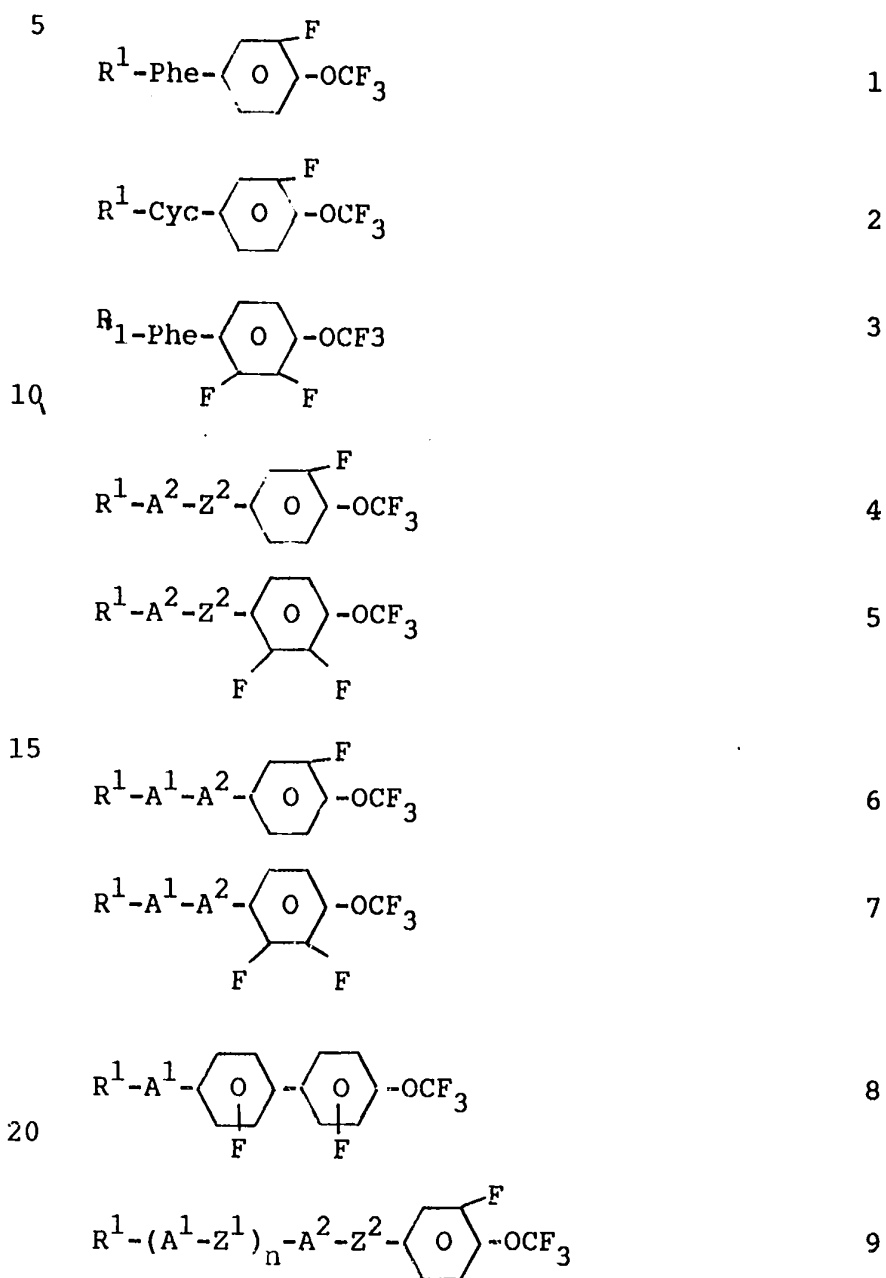
R¹ stellt vorzugsweise auch eine Alkylgruppe dar, in welcher zwei benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und -CO- oder -CO- und -O- ersetzt sind. Ferner ist R¹ bevorzugt eine Alkylgruppe, in der eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- oder -CH=CH- ersetzt ist.

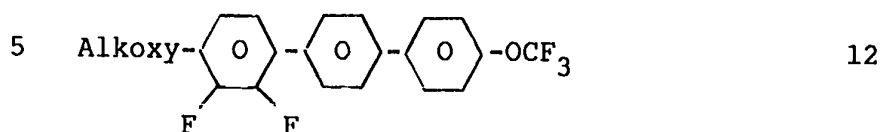
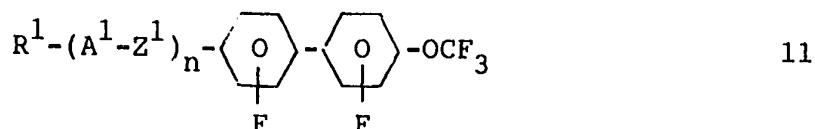
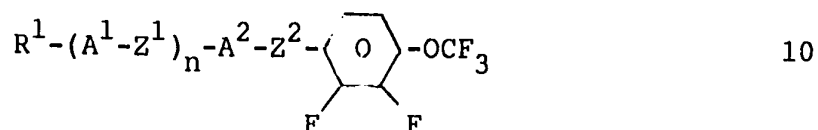
Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A¹ und/oder A² durch ein oder mehrere F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen ist (sind).

Z¹ und Z² sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -CH₂CH₂-, -CH₂O- oder -OCH₂-. Weiterhin sind die Gruppen -COO-, -OCO- oder -CH=CH- für Z¹ und Z² bevorzugt.

A³ ist vorzugsweise eine unsubstituierte oder eine durch ein oder zwei F-Atome substituierte 1,4-Phenylengruppe.

Folgende Verbindungen der Formel 1 bis 13 sind von den lateral substituierten Verbindungen besonders bevorzugt:





Falls R^1 einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet,
 10 so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugs-
 weise ist er geradkettig, hat 2,3,4,5,6,7,8 oder 9-C-Atome
 und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl,
 Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Ethoxy, Propoxy,
 Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy oder
 15 Nonyloxy, ferner auch Methyl, Methoxy, Decyl, Undecyl,
 Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Decyloxy, Undecyloxy,
 Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl
 (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl
 20 (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4-
 oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-,
 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-
 oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-
 Oxadecyl.

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach
5 bevorzugt Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder
10 Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien
15 von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel
20 nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, Iso-
25 propoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyl-
30 oxy, 5-Methylheptyloxy, carbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxa-pentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

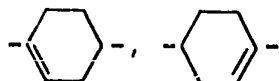
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

- R^1 in Formel I bedeutet ferner bevorzugt auch Perfluoralkyl mit vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 C-Atomen.

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

- 10 In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die
15 beiden 2,5-Stellungsisomeren.

Die 1,4-Cyclohexenyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



- Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart Bd IX, S. 867 ff.) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

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

- 5 So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.
- 10 Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle
- 15 eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.
- 20

- Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol,
- 25 Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B.
- 30 PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 5 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, 10 die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder 15 THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

20 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole 25 sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. 30 auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

- 5 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyl-
- 10 triamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

- 15 Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin A^1 , A^2 und/oder A^3 durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle des Restes CN eine $CONH_2$ -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit
- 20 Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie $SOCl_2$, PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, SO_2Cl_2 , $COCl_2$, ferner P_2O_5 , P_2S_5 , $AlCl_3$ (z.B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in
- 25 Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

- 30 Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon

bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

5 Ether der Formel I (worin R eine Alkoxygruppe bedeutet und/oder worin Z^1 und/oder Z^2 eine $-OCH_2-$ oder eine $-CH_2O-$ Gruppe ist) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch
10 Behandeln mit NaH, $NaNH_2$, NaOH, KOH, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten
15 Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin A^1 , A^2
20 und/oder A^3 durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I (worin A^1 und/oder A^2 und/oder A^3 durch mindestens ein Cl- oder Br-Atom substituiert ist) mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem
25 Metallcyanid wie NaCN, KCN oder $Cu_2(CN)_2$, z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

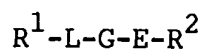
Verbindungen der Formel I, worin A^1 , A^2 und/oder A^3 durch
30 mindestens ein F- oder Cl-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden

Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluor- oder Chloratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

- 5 Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I (worin eine der Gruppen A¹ und/oder A² eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl-Gruppe bzw. 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe bedeutet) werden zwecksmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate)
- 10 mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure
- 15 wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.
- 20 Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispiels-
- 25 weise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.
- 30 Bei der Darstellung der Verbindungen der Formel I ist es besonders vorteilhaft von Ausgangsverbindungen auszugehen, die die -OCF₃-Gruppe bereits enthalten, z.B. p-Trifluormethoxybenzaldehyd oder 1-Brom-4-trifluormethoxy-benzol.

Weitere Herstellungsmöglichkeiten kann der Fachmann aus der genannten Literatur oder aus den Beispielen entnehmen.

- Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyldithiane, 1,2-Bis-phenylethane, 1,2-Biscyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.
- Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel II charakterisieren,



II

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

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

oder eine C-C-Einfachbindung, Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R¹ und R² Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

Bei den meisten dieser Verbindungen sind R¹ und R² voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind flüssigkristalline Phasen, die 0,1 - 50, insbesondere 0,5 - 30 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthalten. Auch isotrope Verbindungen der Formel I können in den erfindungsgemäßen Phasen verwendet werden.

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

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- 5 Derartige Zusätze sind dem Facimann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller
10 et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der
15 nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Ausführungsbeispiele

- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand,
25 N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.

Beispiel 1

- 0,1 mol p-Trifluormethoxybenzaldehyd, 0,1 mol Ethylpro-
pandiol und 0,2 g p-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml
Toluol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen
5 des Lösungsmittels, Vakuumdestillation und anschließen-
der Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-(5-
ethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol mit Fp. = 31° und Kp.
(extr.) = -90°.

Analog werden hergestellt:

- 10 Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol,
Fp. 36,3°, Kp. 35°

Trifluormethoxy-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol

Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol,
Fp. 23°, Kp. 36°

- 15 Trifluormethoxy-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
Trifluormethoxy-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
Trifluormethoxy-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
Trifluormethoxy-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
Trifluormethoxy-4-(5-decyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol

- 20 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-ethylcyclohexyl)-
1,3-dioxan-2-yl]benzol
Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-propylcyclohexyl)-
1,3-dioxan-2-yl]benzol

- Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-butylcyclohexyl)-
25 1,3-dioxan-2-yl]benzol
Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-
1,3-dioxan-2-yl]benzol, K 67° S_B 146° N 150,5° I

Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-hexylcyclohexyl)-
1,3-dioxan-2-yl]benzol

Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-heptylcyclohexyl)-
1,3-dioxan-2-yl]benzol

5 Beispiel 2

In einem Autoklaven, der auf 0° gekühlt ist, füllt man 2 mol wasserfreie Flußsäure. Dann gibt man eine Mischung aus 0,18 mol Tetrachlormethan und 0,06 mol 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenol zu. Die Mischung
10 wird ca. 8 Stunden bei 150° gerührt, abgekühlt, auf Eiswasser gegossen und mit Ether nachgewaschen. Die beiden Phasen werden ca. 30 Minuten gerührt, getrennt und die Etherlösung mit 5 %iger KOH zur alkalischen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen, Abfiltrieren, Ab-
15 destillieren und Reinigung erhält man Trifluormethoxy-4-(trans-ethylcyclohexyl)-benzol.

Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol
20 Trifluormethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-benzol
25 Trifluormethoxy-4-(trans-4-decylcyclohexyl)-benzol

Beispiel 3

Zu einem Gemisch aus 8,6 g trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexylbromid und 50 ml THF/Toluol (1:4) gibt man bei 0° 0,42 g Lithium und 3,5 g ZnBr₂. Die

Reaktionslösung wird 3 h bei 0°-10° mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 7,4 g 1-Brom-4-(trifluormethoxy)-benzol und 0,44 g 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)-dichlorid $[PdCl_2(dppf)]$ wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in 25 ml Wasser (+ 5 ml 1 N HCl) gegossen, 15 Min. gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol extrahiert.

Nach Aufarbeitung der organischen Phasen und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-propyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-benzol, K 39° S 68° N 148.6° I.

Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol
Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-decylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzol.

Beispiel 4

Durch Veretherung von 50 mmol Trifluormethoxy-p-hydroxy-methylbenzol mit 50 mmol 2-(p-Hydroxybenzol)-5-nonyl-pyrimidin in 150 ml THF in Gegenwart von 55 mmol Tri-phenylphosphin und 55 mmol Azodicarbonsäurediethylester erhält man 4-(5-Nonyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether mit Fp. = 56° und Kp. = 155°.

Analog werden hergestellt:

- 4-(5-Ethyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Methyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Propyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Butyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Pentyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Hexyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Heptyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether

Beispiel 5

Äquimolare Mengen an p-Trifluormethoxy-benzimidamid-Hydrochlorid (herstellbar aus dem entsprechenden Nitril über das entsprechende Benzimidsäureethylester-Hydrochlorid) und Heptylmalondialdehydbisdiethylacetal werden 15 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der

Rückstand in Ethanol gelöst. Übliche Aufarbeitung liefert 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-heptylpyrimidin mit Fp. 23° und Kp 34°.

Analog werden hergestellt:

- 5 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-ethylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-propylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-butylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-pentylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-hexylpyrimidin
- 10 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-methoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-ethoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-propoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-butoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-pentyloxypyrimidin
- 15 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-hexyloxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-heptyloxypyrimidin

Beispiel 6

- a) Zu einem Gemisch aus 300 g trans-4-(trans-4-Propyl-
cyclohexyl)cyclohexylmethyl-triphenylphosphonium-
20 iodid, 56 g Kalium-tert.butylat und 500 ml THF gibt
man bei -10° bis -5° innerhalb 2-3 Stunden 95 g
Trifluormethoxybenzaldehyd in 150 ml THF. Man läßt
auf Raumtemperatur kommen, neutralisiert mit 2 N
HCl, gibt Wasser zu und extrahiert mit Methyl-tert.-
25 butyl-ether. Nach Aufarbeitung der organischen
Phase und Reinigung durch Chromatographie an
Kieselgel erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-
2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-
ethen.

- b) 162 g des Ethenderivats werden in 800 ml THF über 40 g Pd/C 5 % bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-ethan mit K 24° K 60° S_G 76° N 133.7° I.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 10 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan, K 44° S_B 108° N 139° I
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 15 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan

Beispiel 7

- Zu einem Gemisch aus 1,2 g Magnesium und 25 ml THF gibt man bei Siedetemperatur 15,5 g 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol in 50 ml THF. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde weiter erhitzt, abgekühlt und das Gemisch zu einer Lösung vor 6,7 g ZnBr₂ in 50 ml THF bei 0°-15° gegeben. Nach 1 Stunde Rühren werden 12,3 g 1-Brom-4-(trifluormethoxy)benzol und 0,75 g PdCl₂ (dppf) zugegeben. Man rührt 15 Min. bei 5°, anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch mit Toluol. Nach Aufarbeitung der organischen Phase und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-benzol, K 43° S_B 128° N 147.4° I.

Analog werden hergestellt:

- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 5 Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 10 Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 15 Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-decylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- 20 Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- 25 Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- 30 Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-phenyl]-benzol

Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-decylcyclohexyl)-phenyl]-benzol.

Beispiel 8

5 Analog Beispiel 7 erhält man aus 4-Brom-4'-pentylbiphenyl und Trifluormethoxy-4-brom-benzol das entsprechende Trifluormethoxy-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol.

Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
10 Trifluormethoxy-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-benzol

Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-
15 benzol
Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
20 Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-
25 benzol
Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-benzol

- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-ethoxybiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-propoxybiphenyl-4-yl)-benzol
5 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-butoxybiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-hexyloxybiphenyl-4-yl)-benzol
10 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-ethylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
15 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol
Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
20 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-heptylbiphenyl-4-yl)-benzol

Beispiel 9

- Zu einem Gemisch aus 12 g 2-Ethoxy-5-brompyridin und
25 50 ml THF gibt man bei -75° 37 ml Butyllithium (15 % in Hexan) und rührt 1 Stunde nach. Anschließend werden 7,5 g ZnBr_2 in 25 ml THF bei -70° bis -65° zugegeben und wiederum 1 Stunde gerührt. Dann werden 14,5 g Trifluormethoxy-4-brombenzol in 25 ml THF und 1 g PdCl_2
30 zugefügt. Man läßt die Temperatur auf Raumtemperatur kommen und rührt dann 16 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 7 und man erhält nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation 2-Ethoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin.
35 mit K 36°S_A ((33°) I.

Analog werden hergestellt:

- 2-Methoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Propoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Butoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 5 2-Pentyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Hexyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Heptyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Octyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Methyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 10 2-Ethyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Propyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Butyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Pentyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Hexyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 15 2-Heptyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Octyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin

Beispiel 10

- Analog Beispiel 9 erhält man durch Umsetzung von 14,0 g
2-(4-Bromphenyl)-5-propylpyrimidin und 12,1 g Trifluor-
20 methoxy-4-brombenzol das entsprechende 2-(4'-Trifluor-
methoxybiphenyl-4-yl)-5-propylpyrimidin mit K 125° S_G 1110 S_A
218° I.

Analog werden hergestellt:

- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-methylpyrimidin
- 25 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-ethylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-butylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-pentylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-hexylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin
- 30 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-octylpyrimidin

- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-methoxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-ethoxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-propoxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-butoxypyrimidin
 5 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-pentyloxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-hexyloxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-heptyloxypyrimidin
 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-octyloxypyrimidin.

Beispiel 11

- 10 a) Ein Gemisch aus 2,8 g 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-
 styrol, 3,7 g Trifluormethoxy-4-brombenzol, 1,4 ml
 Triethylamin, 25 ml Acetonitril, 50 mg Pd-II-acetat
 und 125 mg Tri-o-tolylphosphin wird 36 Stunden am
 Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird eingeeengt und
 15 man erhält nach Reinigung durch Chromatographie
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-heptylpyrimi-
 din-2-yl)phenyl]-ethen mit $K 123^\circ$ $S_C 151^\circ$ $S_A 242^\circ$ I.
- b) Diese Vinylverbindung wird in THF mit Pd (C/5 %) bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach
 20 Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie
 und/oder Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluor-
 methoxyphenyl)-2-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenyl]-
 ethan mit $K 63^\circ$ $S_B 98^\circ$ $S_A 144^\circ$ I.

Analog werden hergestellt:

- 25 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-ethylpyrimidin-
 2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-propylpyrimidin-
 2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-butylpyrimidin-
 30 2-yl)-phenyl]-ethan

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 5 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-ethoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-propoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 10 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-butoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-pentyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 15 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-hexyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-heptyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-octyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 20

Beispiel 12

- a) Ein Gemisch aus 25,7 g 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-styrol, 14,5 g 4-(Trifluormethoxy)-iodbenzol, 100 ml Acetonitril, 7 ml Triethylamin, 0,23 g Pd-II-acetat
 25 und 0,6 g Tri-o-tolylphosphin wird 24 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°, Absaugen der ausgefallenen Substanz, Waschen mit Acetonitril und Wasser, erhält man nach Reinigung durch
 Kristallisation aus Ethanol/Essigester das 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-ethen mit K 72° ϵ_B 168° ϵ_A 194° N 224.1° I.
 30

- b) Das Ethenderivat aus a) wird in THF mit Pd-C bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-ethan.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-methylcyclohexyl)phenyl]-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenyl]-ethan
10 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)phenyl]-ethan
15 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)phenyl]-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)phenyl]-ethan
20

Beispiel 13

- Man stellt eine Grignard-Verbindung her aus 1,2 g Magnesium, 50 ml THF und 11,4 g 4-Pentyl-brombenzol in 25 ml THF. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 1 Stunde unter Rückfluß, kühlt auf 10° ab und gibt 14 g 4-Trifluormethoxy-brombenzol in 25 ml THF und 0,73 g PdCl₂ (dppf) zu. Die Kühlung wird entfernt, die Reaktionsmischung soll aber nicht über 20° steigen. Anschließend rührt man 16 Stunden bei Raumtemperatur, gießt auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung, rührt noch 15 Minuten und arbeitet dann die organische Phase auf. Nach Reinigung durch Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-(4-pentylphenyl)benzol mit K 67° I.

Analog werden hergestellt:

- Trifluormethoxy-4-(4-methylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-ethylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-propylphenyl)benzol
 5 Trifluormethoxy-4-(4-butylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-hexylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-heptylphenyl)benzol

- Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-methylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-ethylphenyl)benzol
 10 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-propylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-butylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-pentylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-ethoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-methoxyphenyl)benzol
 15 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-propoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-butoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-pentyloxyphenyl)benzol

Beispiel 14

- Analog Beispiel 12a) erhält man durch Umsetzung von
 20 7,5 g 4-Ethoxystyrol mit 14,4 g 4-Trifluormethoxyiod-
 benzol, 6,9 ml Triethylamin, 0,23 g Pd-II-acetat und
 0,6 g Tri-o-tolylphosphin in 75 ml Acetonitril das
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethoxyphenyl)-ethen.

Analog werden hergestellt:

- 25 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)-ethen
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butoxyphenyl)-ethen
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-ethen
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexyloxyphenyl)-ethen

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptyloxyphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propylphenyl)-ethen
5 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptylphenyl)-ethen
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-octylphenyl)-ethen

10 Beispiel 15

Durch Hydrierung der Ethenderivate, hergestellt in Beispiel 14, mit Pd/C in THF erhält man die entsprechenden Ethenderivate:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethoxyphenyl)-ethan
15 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butoxyphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexyloxyphenyl)-ethan
20 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptyloxyphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butylphenyl)-ethan
25 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptylphenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-octylphenyl)-ethan.

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-ethoxy-
30 phenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-propoxy-
phenyl)-ethan

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-butoxy-phenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-pentyloxy-phenyl)-ethan
5 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-ethyl-phenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-propyl-phenyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-butyl-phenyl)-ethan
10 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-pentyl-phenyl)-ethan.
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-pentyl-phenyl)-ethan.

Beispiel 16

- Zu einem Gemisch aus 15,4 g trans-4-Pentylcyclohexyl-ethyliodid und 100 ml THF/Toluol (1:4) werden bei 0°
15 0,7 g Lithium und 5,7 g ZnBr₂ gegeben, und man behandelt das Reaktionsgemisch bei 0-10° 4 Stunden mit Ultraschall. Anschließend werden bei 5° 14,8 g 4-Trifluormethoxybrombenzol und 0,88 g PdCl₂(dppf) zugegeben. Man läßt
20 auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 16 Stunden. Dann wird auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegossen und die organische Phase aufgearbeitet. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethan.
25

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethan
1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethan
30 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-butylcyclohexyl)-ethan

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-hexylcyclohexyl)-ethan

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-heptylcyclohexyl)-ethan

5 Beispiel 17

Aus 15,4 g trans-4-Propylcyclohexylbromid und 18,2 g 4-Trifluormethoxybrombenzol erhält man analog Beispiel 16 nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Vakuumdestillation Trifluormethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol.

Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol
15 Trifluormethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)benzol
Trifluormethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)benzol

Beispiel 18

Zu einem Gemisch aus 4 g 4-Trifluormethoxyphenol und
20 20 ml Toluol gibt man zunächst 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid in 80 ml Toluol, fügt dann 0,2 g Dimethylaminopyridin zu, rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur und gibt dann 3,8 g trans-4-Ethylcyclohexancarbonsäure zu. Nach
Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie und/
25 oder Kristallisation erhält man trans-4-Ethylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester.

Analog werden hergestellt:

- trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)-phenylester
- trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)-phenylester
- 5 trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)-phenylester
- trans-4-Hexylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)-phenylester
- 10 trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)-phenylester
- trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
- trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
- 15 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
- trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
- 20 trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
- trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester

Beispiel 19

- 25 Zu einem Gemisch aus 9,1 g 4-Trifluormethoxybenzoesäure, 6,0 g 4-Propylphenol, 2,7 g Dimethylaminopyridin und 30 ml Toluol gibt man unter Wasserkühlung 10,0 g Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml Toluol. Man rührt 2 Stunden, gibt 1 g Oxalsäure zu, rührt noch 1 Stunde und saugt ab.
- 30 Das Filtrat wird mit 1 m HCl ausgeschüttelt, die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit 1 m NaOH aus-

geschüttelt und aufgearbeitet. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-propylphenylester mit K 59° I.

5 Analog werden hergestellt:

- 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-ethylphenylester
- 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-butylphenylester
- 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-pentylphenylester
- 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-hexylphenylester
- 10 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-heptylphenylester
- 4-(Trifluormethoxy)-benzoesäure-4-octylphenylester

Folgende Beispiele betreffen erfindungsgemäße flüssig-kristalline Phasen:

Beispiel A:

- 15 Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
- 16 % p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
 - 4 % p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
 - 9 % Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
 - 9 % Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
 - 20 20 % trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
 - 11 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
 - 11 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
 - 4 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
 - 6 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-
 - 25 cyclohexyl)-biphenyl,
 - 3 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,

- 4 % 2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
und
3 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -17° , einen Klärpunkt von 92° und eine Viskosität von $21 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20° .

Beispiel B

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

- 10 8 % p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
12 % Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
10 % p-trans-4-Butylcyclohexyl-benzonitril,
12 % trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan,
6 % trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
15 13 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
12 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
20 3 % 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
7 % 2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
25 und
4 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von $-20,8^{\circ}$, einen Klärpunkt von 108° und eine Viskosität von $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20° .

Beispiel C:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

- 7 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
- 6 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
- 5 4 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
- 9 % Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-
benzol,
- 9 % Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-
benzol,
- 10 12 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
- 10 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
- 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 5 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 15 4 % 2-p-Propoxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 4 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 4 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 7 % 2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-
propylcyclohexyl)-biphenyl
- 20 und
- 9 % trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan

hat K -17° Sm 30°, N 70° I.