PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 4 : C07C 69/63, C09K 19/12, 19/30 C09K 19/34, C07C 69/92, 69/76 C07D 239/26, 213/55

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/09764

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 1989 (19.10.89)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00354

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1989 (01.04.89)

(30) Prioritätsdaten:
P 38 12 191.3 13. April 1988 (13.04.88) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder;und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestraße 34, D-6103 Griesheim (DE). STAHL, Klaus-Peter [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Strasse 50, D-6100 Darmstadt 13 (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Trajanstraße 12, D-6500 Mainz (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstraße 18, D-6101 Roßdorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CHIRAL OR ACHIRAL CYCLIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: CHIRALE ODER ACHIRALE RINGVERBINDUNGEN

(57) Abstract

Chiral or achiral cyclic compounds of formula R^1-$(A^1$-$Z^1)_m$-A^2-Q^1-C*R°CF_3-X, wherein R^1 denotes alkyl or perfluoralkyl which can be interrupted by O- and/or -CO- and/or -CO-O- and/or -CH=CH- and/or -CH halogen- and/or -CHCN- and/or -O-CO-CH halogen- and/or -CO-O-CHCN-, F, Cl, Br, CN or -Q^1-C*R°CF_3-X; A^1 and A^2 denote unsubstituted 1,4-phenylene or 1,4-phenylene substituted with one or two F and/or CH_3 and/or CN, wherein one or two CH groups can also be replaced by 1,4-cyclohexane, wherein one or two non-neighbouring CH_2 groups can be replaced by O and/or S, 1-(4-) cyano-1,4-cyclohexylene, piperidin-1,4-diyl, 1,4-bicyclo(2,2,2)-octylen, 1,3,4-thiadiazol-2,5-diyl naphthalen-2,6-diyl, decahydronaphthalen-2,6-diyl or 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-2,6-diyl; Z^1 denotes -CO-O-, -O-CO-, -CH_2CH_2-, -OCH_2-, -CH_2O, -C≡C-, or a single bond; X denotes H or CH_3; C* denotes a carbon atom bonded to four different substituents; or m = 1, 2 or 3; Q^1 denotes -O-, -O-CO-, -CO-O- or a single bond, and in the case in which at least one of the rings A^1 and A^2 is replaced by 1,4-phenylene substituted by one or two F atoms or A^1 is unsubstituted 1,4-phenylene, wherein one CH group is replaced by N, also denotes -O-$(CH_2)_n$-, -O-CO-$(CH_2)_n$- or -CO-O-$(CH_2)_n$, where n = 1, 2, 3 or 4; R° is alkyl different from X, or, if Q is a single bond, alkoxy or alkanoyloxy. Said compounds can be used as chirally oriented smectic liquid crystal phases.

(57) Zusammenfassung

Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel R^1-$(A^1$-$Z^1)_m$-A^2-Q^1-C*R°CF_3-X, worin R^1 Alkyl oder Perfluoralkyl gegebenenfalls unterbrochen durch O- und/oder -CO- und/oder -CO-O- und/oder -CH=CH- und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN- und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-CHCN-, F, Cl, Br, CN, oder -Q^1-C*R°CF_3-X, A^1 und A^2 unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F und/oder CH_3 und/oder CN substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1-(4-)Cyano-1,4-cyclohexylen, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Z^1 -CO-O-, -O-CO-, -CH_2CH_2-, -OCH_2-, -CH_2O-, -C≡C- oder eine Einfachbindung, X H oder CH_3, C* ein mit vier verschiedenen Substituenten verknüpftes Kohlenstoffatom, m 1, 2 oder 3, Q^1 -O-, -O-CO-, -CO-O- oder eine Einfachbindung, im Falle daß mindestens einer der Ringe A^1 und A^2 durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen oder A^1 unsubstituiertes 1,4-Phenylen, worin eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist, bedeutet auch -O-$(CH_2)_n$-, -O-CO-$(CH_2)_n$- oder -CO-O-$(CH_2)_n$, worin n 1, 2, 3 oder 4 bedeutet. R° eine von X verschiedene Alkyl oder, falls Q eine Einfachbindung bedeutet, auch Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe bedeuten, können als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Chirale oder achirale Ringverbindungen

Die Erfindung betrifft chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I

$$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-Q^1-C^*R^\circ CF_3-X \qquad I$$

worin

R^1 eine Alkyl-oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2- bzw. CF_2-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl, Br, CN, oder $-Q^1-C^*R^\circ CF_3-X$, wobei Q^1, R° und X die angegebene Bedeutung haben,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder CH_3-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein

oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1-(4-)Cyano-1,4-cyclohexylen, eine Piperidin-1,4-diyl-, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen-, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diylgruppe,

Z^1 jeweils -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

X H oder CH_3,

C* ein mit vier verschiedenen Substituenten verknüpftes Kohlenstoffatom,

m 1,2 oder 3

Q^1 -O-, -O-CO-,-CO-O- oder eine Einfachbindung, im Falle daß mindestens einer der Ringe A^1 und A^2 durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen oder A^1 unsubstituiertes 1,4-Phenylen, worin eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist, bedeutet auch $-O-(CH_2)_n-$, $-O-CO-(CH_2)_n-$ oder $-CO-O-(CH_2)_n$, worin n 1,2,3 oder 4 bedeutet, und

R^o eine von X verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, oder, falls Q eine Einfachbindung bedeutet, auch eine Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen

bedeuten, mit den Maßgaben, daß

a) X CH_3 bedeutet, wenn Q^1 -O-CO- ist und

b) Q^1, -O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung ist und/oder R^1 $-Q^1-C^*R^oCF_3-X$ bedeutet und/oder X CH_3 bedeutet, falls m 1 oder 2 ist, Z^1-CO-O- oder eine Einfachbindung bedeutet und die Gruppen A^1 und A^2 unsubstituiertes 1,4-Phenylen bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in DE-OS 35 15 373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

Von J.W. Goddby und T.M. Leslie (Liquid Crystals and ordered Fluids, Vol. 4, Proceedings of an American Chemical Society Symposium, Las Vegas, March 29 to April 1, 1982, New York, Plenum Press, 1984 Seite 1-32) wird der chirale 4'-Octyloxybiphenyl-4-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyl)-heptylester beschrieben welcher jedoch aufgrund seiner orthogonalen smektischen Phasen (S_A, S_E) als Dotierstoff für chiral getiltete Phasen (S_C*) ungeeignet ist.

In der DE-OS-35 34 777 und 35 34 778 wurden ähnliche chirale Dotierstoffe beschrieben, die sich allerdings von 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanol, bzw. 2,2,2-Trifluor-1-(9'-anthryl)ethanol ableiten und aufgrund der 1-Phenyl- bzw. 1-(9'-Anthryl)-gruppe relativ hohe Viskositäten aufweisen.

Die von K. Yoshino et al. (z.B., Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 26 (Suppl. 26-2) 97-103, 1987) beschriebenen, optisch aktiven 3-Ethoxy-3-oxo-1-(trifluormethyl)-propyl- und 3-Phenyl-1-(trifluormethyl)-propylester der 4'-Alkoxybiphenyl-4-ylcarbonyloxybenzoesäure weisen ebenfalls relativ hohe Viskositätswerte auf.

Aus den Europäischen Patentanmeldungen EP-A1-0300497 und EP-A1-0301511 sind ähnliche Verbindungen bekannt, worin jedoch eine chirale C*H-CF_3-Gruppe über eine Alkylengruppe an einen mesogenen Rest gebunden ist. Die dort beschriebenen mesogenen Reste weisen jedoch keine fluorierten 1,4-Phenylengruppen oder Pyridin-2,5-diylgruppen auf.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiral getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 µm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch

Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrillten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte bedingten nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere mit breiten Sc*-Phasenbereichen, negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe, niedriger

Viskosität und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisation in nC/cm^2.

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

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisation und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

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

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

Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einem mit vier verschiedenen Substituenten verknüpften Kohlenstoffatom.

Gegenstand der Erfindung sind ferner solche Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

Wobei die 1,4-Phenylengruppe durch ein oder zwei F-Atome und/oder CH_3- und/oder CN-Gruppen substiuiert sein kann.

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

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformel Ia (mit zwei Ringen)

$$R^1\text{-}A^1\text{-}Z^1\text{-}A^2\text{-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ia}$$

und Ib (mit drei Ringen):

$$R^1\text{-}(A^1\text{-}Z^1)_2\text{-}A^2\text{-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ib}$$

und Ic (mit vier Ringen):

$$R^1\text{-}(A^1\text{-}Z^1)_3\text{-}A^2\text{-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ic}$$

Darunter sind diejenigen der Formeln Ia und Ib besonders bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel I, worin der Ring A^1 eine Pyridin-2,5-diylgruppe oder mindestens einer der Ringe A^1 und A^2 eine 2-Fluor-, 3-Fluor, bzw. 2,3-Difluorphenylengruppe bedeutet, sind diejenigen bevorzugt, worin Q^1 eine Gruppe $-O-(CH_2)_n-$, $-O-CO-(CH_2)_n-$ oder $-CO-O-(CH_2)_n-$ bedeutet.

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

$$R^1\text{-Ph-}Z^1\text{-Ph-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ia1}$$
$$R^1\text{-Ph-}Z^1\text{-Cy-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ia2}$$
$$R^1\text{-Cy-}Z^1\text{-Ph-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ia3}$$
$$R^1\text{-Cy-}Z^1\text{-Cy-}Q^1\text{-}C^*R^\circ CF_3X \qquad \text{Ia4}$$

Darunter sind diejenigen der Teilformeln Ia1 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib1 bis Ib9:

R^1-Ph-Z^1-Ph-Z^1-Ph-Q^1-C*R°CF_3X Ib1

R^1-Ph-Z^1-Ph-Z^1-Cy-Q^1-C*R°CF_3X Ib2

R^1-Cy-Z^1-Ph-Z^1-Cy-Q^1-C*R°CF_3X Ib3

R^1-Ph-Z^1-Cy-Z^1-Ph-Q^1-C*R°CF_3X Ib4

R^1-Ph-Z^1-Cy-Z^1-Cy-Q^1-C*R°CF_3X Ib5

R^1-Cy-Z^1-Cy-Z^1-Ph-Q^1-C*R°CF_3X Ib6

R^1-Cy-Z^1-Ph-Z^1-Cy-Q^1-C*R°CF_3X Ib7

R^1-Cy-Z^1-Cy-Z^1-Cy-Q^1-C*R°CF_3X Ib8

R^1-Cy-Z^1-Ph-Z^1-Ph-Q^1-C*R°CF_3X Ib9

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I worin R° eine von X verschiedene Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen ist. Besonders bevorzugt sind Hexyl, Pentyl, Butyl, i-Butyl, Propyl, i-Propyl, Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl. Q^1 bedeutet vorzugsweise -O-CO- (wobei das Carbonylkohlenstoffatom mit dem asymmetrischen C-Atom C* verknüpft ist), -O-, -CO-O- (wobei diese Gruppe über das Sauerstoffatom mit dem asymetrischen C-Atom C* verknüpft ist) oder eine Einfachbindung (-).

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln, in denen Q^1 eine Einfachbindung bedeutet, ist R° eine von X verschiedene Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, eine Alkoxy- oder eine Alkanoyloxygruppe mit vorzugsweise jeweils 1 bis 7 C-Atomen.

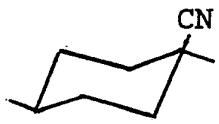
Besonders bevorzugte Alkylgruppen sind Hexyl, Pentyl, Butyl, i-Butyl, Propyl, i-Propyl, Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl (X = H); besonders bevorzugte Alkoxygruppen sind Hexoxy, Pentoxy, i-Butoxy, Propoxy, i-Propoxy, Methoxy und Ethoxy, inbesondere Methoxy; besonders bevorzugte

Alkanoyloxygruppen sind Hexanoyloxy, Pentanoyloxy, Butyryloxy, Propionyloxy, Acetyloxy und Formyloxy, insbesondere Acetyloxy.

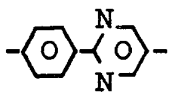
In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH_2-Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

A^1 und A^2 sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- (Phe), eine ein- oder zweifach durch F, CN und/oder CH_3 substiuierte 1,4-Phenylengruppe (PheX) eine Pyrimidin-2,5-diyl- (Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl- (Pyn), eine Pyrazin-3,6-diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere bevorzugt Phe, PheX, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind. Cy bedeutet vorzugsweise eine 1,4-Cyclohexylengruppe. Insbesondere bevorzugt sind jedoch Verbindungen der Formel I, worin eine der Gruppen A^1 und A^2 eine in 1- oder 4-Position durch CN sub-

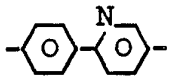
stituierte 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet und die Nitrilgruppe sich in axialer Position befindet, d.h. die Gruppe A^2 bzw. A^2 die folgende Konfiguration aufweist:



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



und



, sowie

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

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und der nachstehenden Teilformeln, die eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe enthalten.

Die Gruppen Z^1 bedeuten jeweils unabhängig voneinander bevorzugt eine Einfachbindung, in zweiter Linie bevorzugt -O-CO-, -CO-O-, -C≡C- oder $-CH_2CH_2-$ Gruppen. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I bzw. der Teilformeln Ib1 bis Ib9 worin eine Gruppe Z^1-CH_2CH_2- und die andere -O-CO- oder -CO-O- bedeutet.
X bedeutet in den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln, vorzugsweise CH_3.

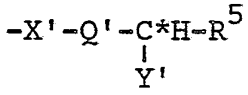
Die bevorzugte Bedeutung von Q^1 ist -O-, -O-CO-, -CO-O- und eine Einfachbindung.

In den Verbindungen der Formel I, in denen Q^1 eine Einfachbindung bedeutet, und X ein Wasserstoffatom ist, bedeutet die dem asymetrischen C-Atom C* benachbarte Gruppe A^2 vorzugsweise Cy.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R^1 können von Bedeutung sein. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R^1 ist vorzugsweise eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 5-Methylhexyl, 2-Propylpentyl, 6-Methylheptyl, 7-Methyloctyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

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



worin X' -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -O-, -S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO- oder eine Einfachbindung,

Q' Alkylen mit 1 bis 5 C-Atomen, worin auch eine nicht mit X' verknüpfte CH_2-Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, oder eine Einfachbindung,

Y' CN, Halogen, Methyl oder Methoxy, und

R^5 eine von Y verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

bedeutet.

X' ist vorzugsweise -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-COO- (trans) oder eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind -CO-O-/-O-CO- oder eine Einfachbindung.

Q' ist vorzugsweise $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.

Y' ist vorzugsweise CH_3, -CN, F oder Cl, insbesondere bevorzugt CN oder F.

R^5 ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen.

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

In den Verbindungen der Formel I sowie in den vor- und nachstehenden Teilformeln ist $-(A^1-Z^1)_m-A^2-$ vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formeln 1 bis 39 oder deren Spiegelbild:

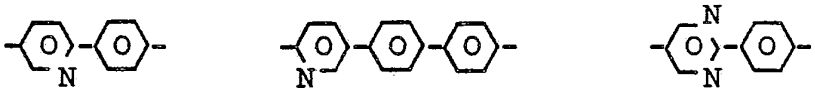


(p = 1, 2, 3, oder 4;
q = 0, 1, 2 ,3 oder 4)

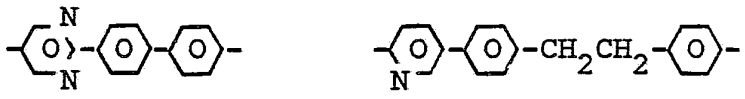
1 2



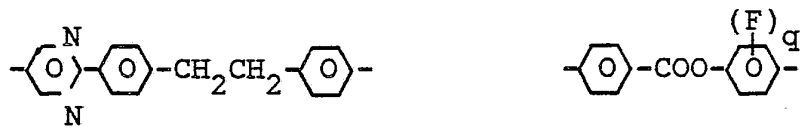
3 4



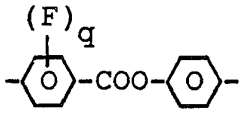
5 6 7



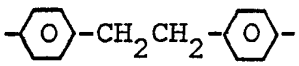
8 9



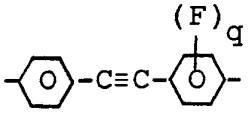
10 11



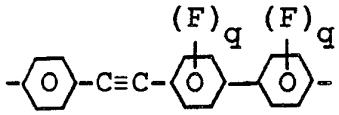
12



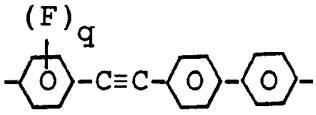
13



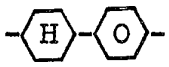
14



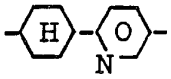
15



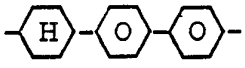
16



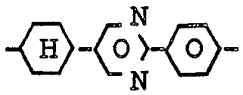
17



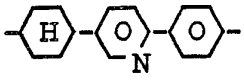
18



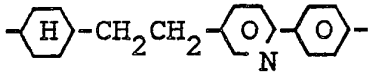
19



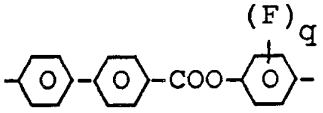
20



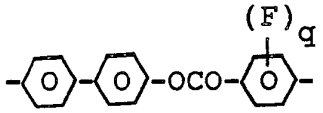
21



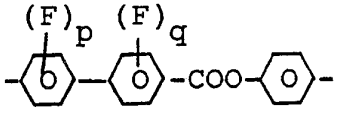
22



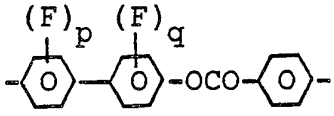
23



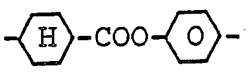
24



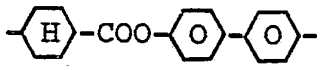
25



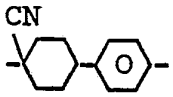
26



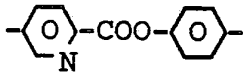
27



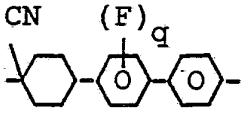
28



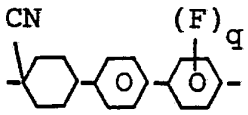
29



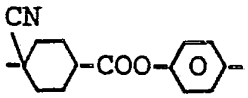
30



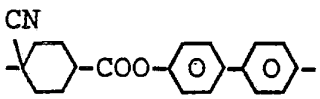
31



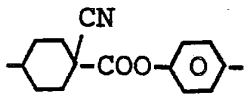
32



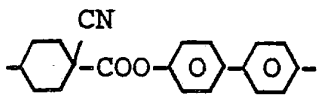
33



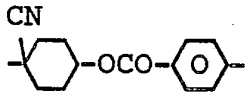
34



35

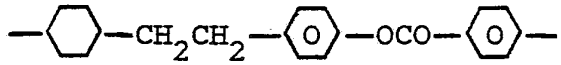


36



37

38



39

Gruppen der Formeln 1, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 22 und 39 insbesondere diejenigen der Formeln 5 und 7, sind besonders bevorzugt.

Einige weitere bevorzugte kleinere Gruppe von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln B, C, D, E, F, G, H, J und K:

$R^1-(A^1)_m-A^2-OOC-C^*(CH_3)(CF_3)-R^\circ$ B

$R^1-(A^1)_m-A^2-O-C^*(CH_3)(CF_3)-R^\circ$ C

$R^1-(A^1)_m-A^2-C^*(CH_3)(CF_3)-OCO-R^\circ$ D

$R^1-(A^1)_m-A^2-C^*(CH_3)(CF_3)-O-R^\circ$ E

$R^1-(A^1)_m-A^2-C^*(CH_3)(CF_3)-R^\circ$ F

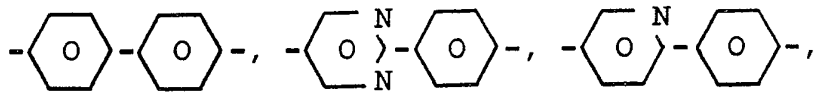
$R^1-(A^1)_m-A^2-C^*H-(CF_3)-O-CO-R^\circ$ G

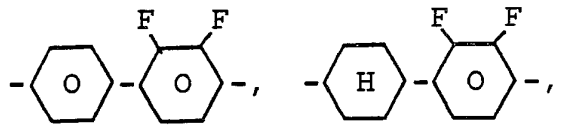
$R^1-(A^1)_m-A^2-C^*H-(CF_3)-O-R^\circ$ H

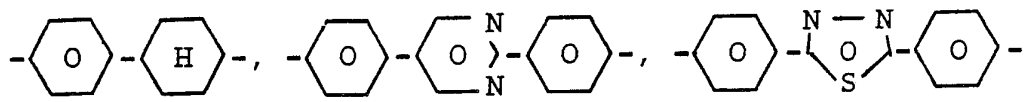
$R^1-(A^1)_m-A^2-CO-O-C^*H-(CF_3)-R^\circ$ J

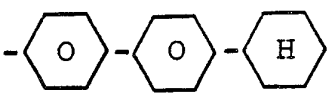
$R^1-(A^1)_m-A^2-O-C^*H-(CF_3)-R^\circ$ K

worin R^1, R°, A^1 und A^2 die bei Formel I angegebene Bedeutung haben. m ist vorzugsweise 1 oder 2. $-(A^1)_m-A^2-$ bedeutet vorzugsweise







oder  oder ein Spiegelbild dieser Formeln.

Im Falle der Verbindungen der Formel J ist entsprechend der Maßgabe b) $-(A^1)_m-A^2-$ nicht



Weitere bevorzugte kleine Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilgruppen L bis Z,

R^1-Pyd-A^2-O-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° L

R^1-Pyd-A^2-OOC-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° M

R^1-Pyd-A^2-COO-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° N

R^1-Pyd-A^2-COO-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° O

R^1-Pyd-A^2-OOC-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° P

R^1-Pyd-A^2-O-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° Q

R^1-PheF-A^2-O-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° R

R^1-PheF-A^2-OOC-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° S

R^1-PheF-A^2-COO-$(CH_2)_n$-C*H(CF_3)-R° T

R^1-PheF-A^2-COO-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° U

R^1-PheF-A^2-OOC-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° V

R^1-PheF-A^2-O-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° W

R^1-A^1-PheF-O-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° X

R^1-A^1-PheF-OCO-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° Y

R^1-A^1-PheF-COO-$(CH_2)_n$-C*$(CH_3)(CF_3)$-R° Z

worin R^1, R°, A^1 und n die bei Formel I angegebene Bedeutung besetzen und Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe und PheF eine 2-Fluor-1,4-phenylen-, eine 3-Fluor-1,4-phenylen oder eine 2,3-Difluorphenylengruppe bedeutet.

R^1 ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 5 bis 12 C-Atomen. R° ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen.

Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-(Dio, Dit, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip).

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

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

So können die Verbindungen der Formel I oder zu deren Herstellung geeignete Vorstufen hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise -CH=CH-gruppen in Betracht, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen, aromatisch gebundene Halogenatome oder Carbonylgruppen. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle einer $-CH_2CH_2$-Gruppe eine -CH=CH-Gruppe und/oder an Stelle einer $-CH_2$-Gruppe eine -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.

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, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2, PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von 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 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, die Alkylgruppen und/oder $-CH_2CH_2-$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 THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit $NaBH_4$ oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden; so entstehen z.B. aus 1-Cyancyclohexenderivaten die entsprechenden Cyclohexanderivate.

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

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

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

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

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedinungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure

wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z.B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa -25° und +20°.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol (oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, alle können ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, $NaNH_2$, 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 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°.

Verbindungen der Formel I, die eine 2,3-Difluor-1,4-phenylengruppe enthalten, können ausgehend von 1,2-Difluorbenzol analog der in der DE 3807910 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die optisch aktiven Ether der Formel I (worin Q^1 = O) erhält man aus den optisch aktiven Carbonsäuren der Formel $R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-O-C^*R^\circ(CO_2H)-X$ durch Umsetzung mit Schwefeltetrafluorid nach dem US-Patent 4,187,381.

Diese optisch aktiven Carbonsäuren können aus den entsprechenden Benzylestern durch hydrogenolytische Spaltung hergestellt werden. Diese Benzylester erhält man durch Umsetzung der Alkohole oder Phenole der Formel $R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-OH$ mit den optisch aktiven 2-Hydroxycarbonsäurebenzylestern nach der Methode von O. Mitsunobu, Synthesis 1981, 1.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I oder zur Herstellung von geeigneten Vorstufen können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I oder geeignete Vorstufen mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem 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°.

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

Ester der Formel I, worin Q^1 -O-CO- bedeutet und das Carbonylkohlenstoffatom direkt mit dem asymmetrischen C-Atom C* verknüpft ist, können leicht aus den entsprechenden optisch aktiven 2-Trifluormethyl-2-methylcarbonsäuren (X = CH_3) durch Veresterung mit mesogenen Alkoholen oder Phenolen, z.B. der Formel $R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-OH$ bzw. mit Alkoholen der Formel R°-OH hergestellt werden. Die Veresterung kann nach einer der vorstehend genannten Methoden durchgeführt werden. Vorzugsweise bedient man sich jedoch der in den Beispielen angegebenen DCC-Methode.

Die optisch aktiven 2-Trifluormethylcarbonsäuren erhält man aus den optisch aktiven dialkylierten Malonsäurehalbestern nach dem US-Patent 4,187,381 durch Umsetzung mit Schwefeltetrafluorid und anschließende Verseifung des Esters.

Auch durch Umsetzung der optisch aktiven dialkylierten 2-Cyanocarbonsäuren (hergestellt nach DE-OS 36 38 026) mit Schwefeltetrafluorid, Reduktion der Cyano-Gruppe mit z.B. Diisobutylaluminiumhydrid und anschließender Oxidation erhält man optisch aktive 2-Trifluormethylcarbonsäuren.

Die optisch aktiven bzw. dialkylierten Malonsäurehalbester können z.B. nach F. Bjorkling et al., Tetrahedron Letters durch enzymatische Spaltung der entsprechenden Malonsäurediester z.B. mit Schweineleberesterase hergestellt werden.

Weiterhin ist es möglich die racemischen Malonhalbester durch Racematspaltung mittels optisch aktiver Basen zu trennen. Als bevorzugte Basen seien hier Ephedrin, Chinin, Threobase und Dehydroabietylamin genannt. Eine bevorzugte Ausführungsform dieser Racematspaltung ist es, nach erfolgter Abtrennung des gewünschten Diastereomers, das verbleibende durch eine intramolekulare Umesterung in das Racemat überzuführen und dieses erneut einer Racematspaltung zu unterziehen. (vgl. DE-OS 35 41 450).

Ester der Formel I, worin Q^1 -CO-O- oder R° eine Alkanoyloxy-Gruppe bedeutet können leicht aus den entsprechenden optisch aktiven 1-Trifluormethylalkan-1-olen durch Veresterung mit mesogene Carbonsäuren z.B. der Formel R^1-$(A^1$-$Z^1)_m$-A^2-CO_2H oder mit Carbonsäuren der Formel R°-CO_2H hergestellt werden. Die Veresterung kann nach einer der vorstehend genannten Methoden durchgeführt werden. Vorzugsweise bedeint man sich jedoch der in den Beispielen angegebenen DCC-Methode.

Die optisch aktiven 1-Trifluormethylalkan-1-ole können durch Reduktion der entsprechenden Trifluormethylalkylketone mit optisch aktiven Reduktionsmitteln oder enzymatisch mit Dehydrogenasen erhalten werden.

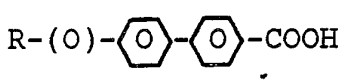
Auch lassen sie sich durch Racematspaltung aus dem racemischen 1-Trifluoralkan-1-olen, wie in Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds, Vol. 3, Manhattan College, Riverdale, New York 10471 beschrieben, erhalten.

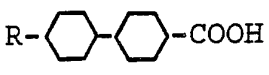
Weiterhin können optisch aktive 1-Trifluoralkan-1-ole durch enzymatische Spaltung der racemischen 2-Acetyloxy-1,1,1-trifuoralkane mit Lipasen nach J.T. Lin, T. Yamazaki, T. Kitazume J. Org. Chem., 52 3211-3217 (1987) hergestellt werden.

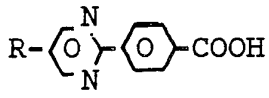
Die als Ausgangsstoffe benötigten Trifluormethylketone können z.B. nach E.T. McBee, O.R. Pierce, D.O. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 77, 917 (1955) durch Umsetzung von Lithiumorganylen bzw. Grignard-Reagenzien mit Trifluoressigsäure oder ihren Derivaten erhalten werden.

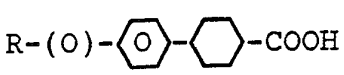
Die racemischen 1-Trifluormethylalkan-1-ole können z.B. nach T. Kitazume et al., J. of Fluorine Chemistry, 24, 419 (1984) auch durch Umsetzung von Lithiumorganylen mit Trifluoracetaldehyd erhalten werden.

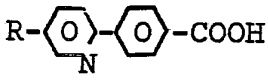
Beispiele für geeignete mesogene Säuren sind im folgenden aufgeführt:

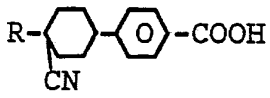




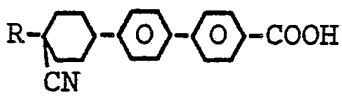


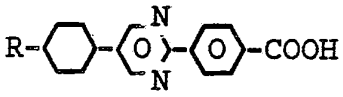


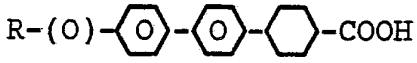


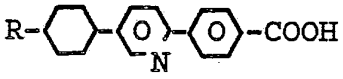


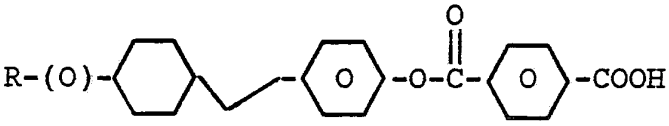


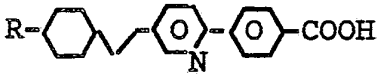


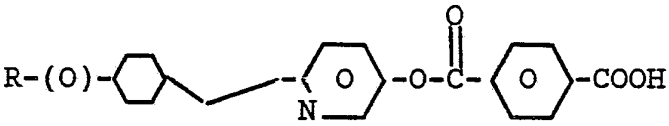


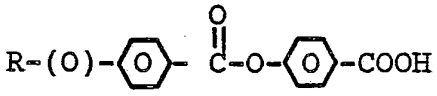


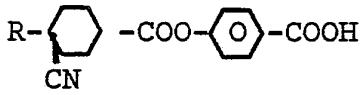


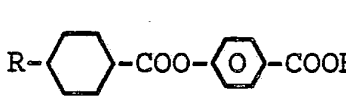


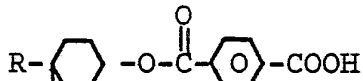


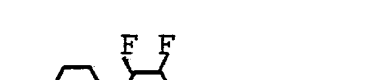


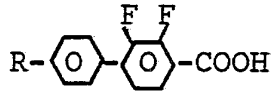


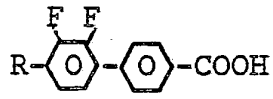


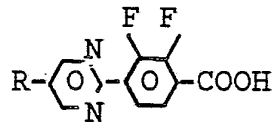




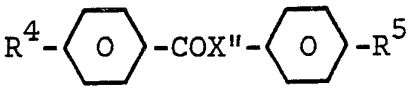




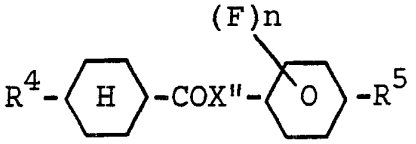




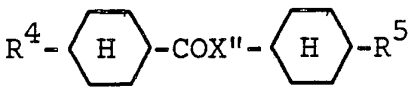
Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Die Chiralität beruht vorzugsweise teilweise oder vollständig auf chiralen Verbindungen der Formel I. Diese Phasen enthalten vorzugseise eine oder zwei chirale Verbindungen der Formel I. Es können jedoch auch achirale Verbindungen der Formel I (zum Beispiel in Form eines Racemates) eingesetzt werden, wobei dann die Chiralität der Phase durch andere optisch aktive Verbindungen hervorgerufen wird. Falls chirale Verbindungen der Formel I zum Einsatz kommen, eignen sich neben den reinen optischen Antipoden auch Gemische mit einem Enantiomerenüberschuß. Die oben erwähnten weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vq:



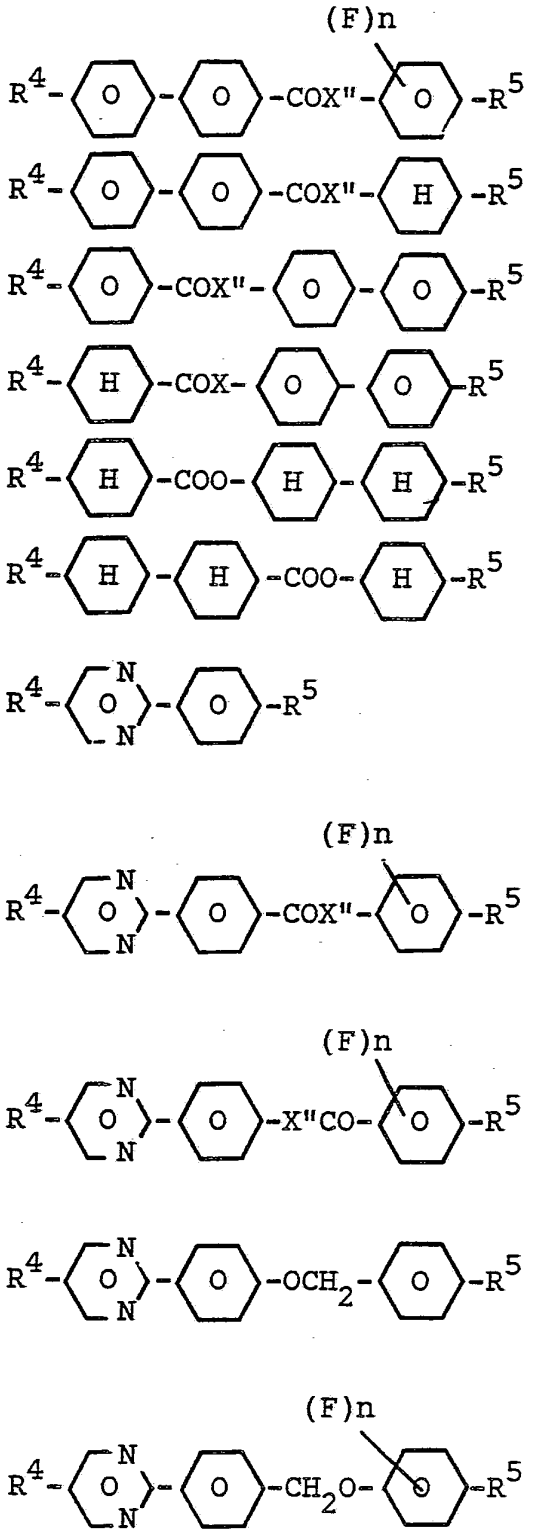
Va



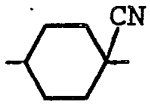
Vb



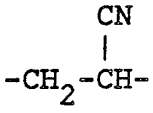
Vc


(F)n
R4-O-O-COX"-O-R5
Vd
R4-O-O-COX"-H-R5
Ve
R4-O-COX"-O-O-R5
Vf
R4-H-COX-O-O-R5
Vg
R4-H-COO-H-H-R5
Vh
R4-H-H-COO-H-R5
Vi
R4-N O N-O-R5
Vj
(F)n
R4-N O N-O-COX"-O-R5
Vk
(F)n
R4-N O N-O-X"CO-O-R5
Vl
R4-N O N-O-OCH2-O-R5
Vm
(F)n
R4-N O N-O-CH2O-O-R5
Vn

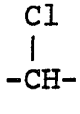
Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



M

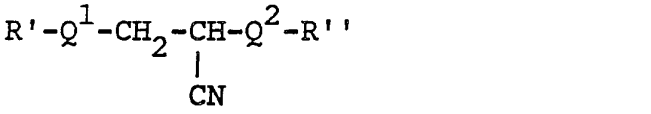


N



O

Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



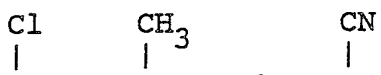
VIb



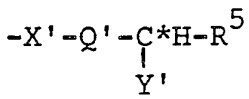
VIc

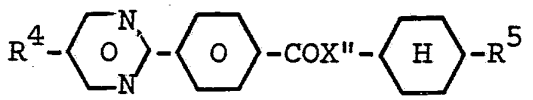
R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q^1 und Q^2 bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q^1 und Q^2 auch eine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

Q^3 und Q^4 bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q^3 und Q^4 kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

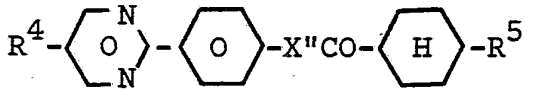


der Struktur -CH*-, -CH*- oder -CH*-. R''' hat vorzugsweise die Formel

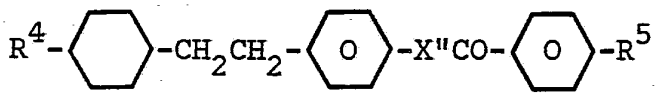




Vo



Vp

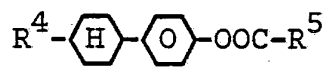


Vq

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

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

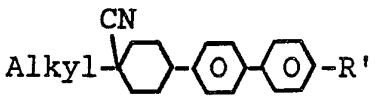
Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunkterniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges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



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

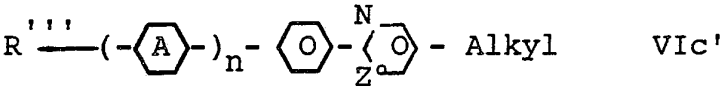
mit den vorgehend genannten bevorzugten Bedeutungen.

Besonders bevorzugte Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie sind die in der WO 86-00529 beschriebenen Verbindungen mit dem Strukturelement M oder N. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Formel VId



VId

worin Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen ist und R' die oben angegebene Bedeutung hat. Ferner bevorzugt sind Verbindungen entsprechend der Formel VId, worin eine oder beide die Ringe verknüpfenden Einfachbindungen durch eine Gruppe ausgewählt aus $-CH_2CH_2-$, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sind. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel VIc':



VIc'

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

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

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungs-

Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexyl-cyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyl-dioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Di-phenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclo-hexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R"	1
R'-L-COO-E-R"	2
R'-L-OOC-E-R"	3
R'-L-CH_2CH_2-E-R"	4
R'-L-C≡C-E-R"	5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den

Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R" -CN, $-CF_3$, F, Cl oder -NCS; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:

Gruppe 1: 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %,
Gruppe 2: 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 50 %,

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100 % ergeben.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, insbesondere 45 bis 90 % an erfindungegemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

Beispiel 1

Zu einem Gemisch aus 0,1 mol optisch aktiver 2-Methyl-2-trifluormethyloctansäure (hergestellt aus dem optisch aktiven 2-Methoxy-2-hexylmalonsäuremonomethylester mit Schwefeltetrafluorid und anschließender Verseifung mit Kaliumhydroxid in Ethanol), 0,1 mol 4-Hexyloxy-4'-hydroxybiphenyl, 150 ml Dichlormethan und 1 mmol 4-N,N-Dimethylaminopyridin gibt man ein Gemisch aus 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 50 ml Dichlormethan. Nach 24 stündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltration der festen Bestandteile und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktives 4-(2-Methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl.

Analog werden folgende optisch aktiven Verbindungen hergestellt:

4-(2-Methyl-2-trifluormethylpropionyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-4'-hexyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylpentanoyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylheptanoyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-4'-hexyloxybiphenyl

4-(2-Methyl-2-trifluormethylpropionyloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylpentanoyloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylheptanoyloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-4'-octyloxybiphenyl
4-(2-Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-4'-octyloxybiphenyl

Analog erhält man mit 4-(trans-Alkylcyclohexyl)-phenolen optisch aktive 4-(2-Methyl-2-trifluormethylalkanoyloxy)-1-(trans-4-alkylcyclohexyl)-benzole:

4-(2-Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylpropionyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylpentanoyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylheptanoyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol

Mit 4-Alkyl-2',3'-difluor-4'-hydroxybiphenyl (hergestellt aus 4'-Alkyl-2,3-difluorbiphenyl durch ortho-Lithiierung mit n-Butyllithium, Umsetzen mit Borsäure-trimethylester und anschließender Spaltung mit H_2O_2 in Essigsäure) erhält man analog optisch aktive 4-(2-Methyl-2-trifluormethylalkanoyloxy)-2,3-difluor-4'-alkylbiphenyle:

4-(Methyl-2-trifluormethylpropionyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethylpentanoyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethylheptanoyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl
4-(Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-2,3-difluor-4'-propylbiphenyl

Mit 4-(5-Alkylpyrimidin-2-yl)-phenolen erhält man analog optisch aktive 4-(2-Methyl-2-trifluormethylalkanoyloxy)-1-(5-alkylpryrimidin-2-yl)-benzole:

4-(2-Methyl-2-trifluormethylpropionyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylpentanoyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol

4-(2-Methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylheptanoyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol
4-(2-Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-1-(5-pentyl-pyrimidin-2-yl)-benzol

Beispiel 2

Zu einem Gemisch aus 0,1 mol 4-Octyloxy-2',3'-difluor-biphenyl-4'-ylcarbonsäure (hergestellt aus 4-Octyloxy-2', 3'-difluorbiphenyl durch ortho-Lithierung und n-Butyl-litium und anschließender Carboxylierung mit Trockeneis), 0,1 mol optisch aktiven 1-Trifluormethylethanol (hergestellt nach J.W. Crawford J. Chem. Soc. 1965, 4280), 1 mmol 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 150 ml Dichlormethan gibt man ein Gemisch aus 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 50 ml Dichlormethan. Nach 10stündigem Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren der festen Bestandteile und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktiven 4-Octyl-oxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluor-methylethyl)-ester.

Analog werden folgende optisch aktiven Verbindungen herge-stellt:

4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-tri-fluormethylpropyl)-ester
4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-tri-fluormethylbutyl)-ester

4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester
4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpropyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylbutyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpropyl)-ester
4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylbutyl)-ester
4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester
4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

Analog erhält man mit 4-Alkyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäuren (hergestellt aus 4-Alkyl-2',3'-difluorbiphenylen durch ortho-Lithiierung mit n-Butyllithium und Carboxylierung mit Kohlendioxid) optisch aktive 4-Alkyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylalkyl)-ester:

4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylethyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpropyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylbutyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-Pentyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylethyl)-ester
4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpropyl)-ester
4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylbutyl)-ester
4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester

4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-Octyl-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

Mit 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-benzoesäuren enthält man analog optisch aktive 4-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylalkyl)-ester:

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylethyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylpropyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylbutyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylpentyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylhexyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethylheptyl)-ester
4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(1-trifluormethyloctyl)-ester

Beispiel 3

0,1 mol 4-(2-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-phenyl-4-hydroxybenzoesäureester (hergestellt durch hydrogenolytische Spaltung des entsprechenden Benzylethers, der durch Veresterung von 4-Benzyloxybenzoesäure mit 4-(2-(trans-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-phenol mit Dicylcocarbodiimid erhalten wird) wird analog Beispiel 1 mit 0,1 ml

optisch aktiver 2-Methyl-2-trifluormethyloctansäure verestert. Man erhält nach üblicher Aufarbeitung optisch aktives 1-(2-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.

Analog werden folgende optisch aktiven Verbindungen hergestellt:

1-(2-trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Propylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Butylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Hexylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Octylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethyloctanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.

1-(2-trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Propylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Butylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Hexylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.

1-(2-trans-4-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Octylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylbutyryloxy)-benzoyloxy)-benzol.

1-(2-trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Propylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Butylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexyanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Pentylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Hexylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Heptylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.
1-(2-trans-4-Octylcyclohexyl)-ethyl)-4-(4-(2-methyl-2-trifluormethylhexanoyloxy)-benzoyloxy)-benzol.

Beispiel 4

Zu einem Gemisch aus 4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure (hergestellt nach Beispiel 2), 0,1 mol (+)-3-Trifluormethyl-1-nonanol (hergestellt aus (+)-3-Trifluormethylnonancarbonsäure durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid), 1 mmol 4-N,N-Dimethylamino-pyridin und 150 ml Dichlormethan gibt man ein Gemisch aus 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 50 ml Dichlorethan. Nach 10 stündigem Rühren bei Raumtemperatur und üblicher Aufarbeitung erhält man den optisch aktiven 4-Octyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester.

Analog werden folgende optisch aktiven Verbindungen hergestellt:

4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Propyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Butyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Pentyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Heptyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Nonyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Decyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester

4-Ethyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Propyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Butyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Pentyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Hexyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Heptyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester

4-Nonyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester
4-Decyloxy-2',3'-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylheptyl)-ester

4-Ethoxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Propyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Butyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Pentyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Hexyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Heptyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Nonyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester
4-Decyloxy-2,3-difluorbiphenyl-4'-ylcarbonsäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester

Beispiel 5

4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-benzoesäure (hergestellt durch Verseifung des entsprechenden Benzonitrils, das in der FR-A-2558831 beschrieben ist) wird analog Beispiel 4 mit (+)-3-Trifluormethyl-1-nonanol verestert. Man erhält 4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethylnonyl)-ester

Analog werden hergestellt:

4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Propylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Butylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Octylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester
4-(5-Decylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-nonyl)-ester

4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Propylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Butylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Octylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester
4-(5-Decylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-trifluormethyl-heptyl)-ester

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 0,1 mol 2-(p-Hydroxyphenyl)-5-heptyl-pyridin (hergestellt nach EP-A2-0247804), 0,1 mol (+)-3-Trifluormethylnonancarbonsäure, 1 mmol 4-N,N-Diethyl-aminopyridin, 0,1 mol Dicyclohexylcarbodiimid und 200 ml Dichlormethan wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 2-(p-(3-Trifluor-methylnonanoyloxy)-penyl)-5-heptylpyridin.

Analog werden hergestellt:

2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-ethylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-propylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-butylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-octylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-nonylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylnonanoyloxy)-phenyl)-5-decylpyridin

2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-ethylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-propylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-butylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-octylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-nonylpyridin
2-(p-(3-Trifluormethylheptanoyloxy)-phenyl)-5-decylpyridin

Mischungsbeispiel A

Ein flüssigkristallines Gemisch bestehend aus folgenden Komponenten:

4 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
5 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
4 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
10 % 4-Octylthio-4'-(4-heptylbenzoyloxy)-biphenyl
8 % 4-Octylthio-4'-(4-nonylbenzoyloxy)-biphenyl
10 % 4-Octylthio-4'-(4-octyloxybenzoyloxy)-biphenyl und

12 % 4-(2-Methyl-2-trifluormethylnonanoyloxy)-4'-hexyl-oxybiphenyl

weist einen breiten S_C-Bereich und eine hohe Spontanpolarisation auf.

Patentansprüche

1. Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I

$$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-Q^1-C^*R^\circ CF_3-X \qquad I$$

worin

R^1 eine Alkyl-oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2- bzw. CF_2-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, F, Cl, Br, CN, oder $-Q^1-C^*R^\circ CF_3-X$, wobei Q^1, R° und X die angegebene Bedeutung haben,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder CH_3-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein

oder zwei nicht benachbarte CH_2-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1-(4-)Cyano-1,4-cyclohexlyen, eine Piperidin-1,4-diyl-, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen-, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl-Decahydronaphthalin-2, 6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2, 6-diylgruppe,

Z^1 jeweils -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

X H oder CH_3,

C* ein mit vier verschiedenen Substituenten verknüpftes Kohlenstoffatom,

m 1,2 oder 3

Q^1 -O-, -O-CO-,-CO-O- oder eine Einfachbindung, im Falle daß mindestens einer der Ringe A^1 und A^2 durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen oder A^1 unsubstituiertes 1,4-Phenylen, worin eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist, bedeutet auch $-O-(CH_2)_n-$, $-O-CO-(CH_2)_n-$ oder $-CO-O-(CH_2)_n$, worin n 1,2,3 oder 4 bedeutet,
und

R° eine von X verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, oder, falls Q^1 eine Einfachbindung bedeutet, auch eine Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen

bedeuten,

b) Q^1 -O-, -O=CO- oder eine Einfachbindung ist, und/oder R^1-Q^1-C*R°-CF_3-X bedeutet und/oder X CH_3 bedeutet, falls m 1 oder 2 ist, Z^1 -COO- oder eine Einfachbindung bedeutet und die Gruppen A^1 und A^2 unsubstituiertes 1,4-Phenylen bedeuten.

2. Ringverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Q^1 -CO-O- oder -O- bedeutet.

3. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist.

4. Flüssigkristallanzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 3 enthält.

5. Elektrooptisches Anzeigeelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 3 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00354

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[4] C 07 C 69/63; C 09 K 19/12; C 09 K 19/30; C 09 K 19/34; C 07 C 69/92; C 07 C 69/76; C 07 D 239/26; C 07 D 213/55

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[4]	C 07 C 69/00; C 09 K 19/00; C 07 D 239/00; C 07 D 213/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	Chemical Abstracts, volume 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), J. W. Goodby et al.: "Some novel ferroelectric smectic liquid crystals", page 497, abstract 46191v, & Liq. Cryst. Ordered Fluids 1984, 4, 1-32 cited in the application	1-5
P,X	EP , A, 0301511 (CANON K.K.) 1 February 1989 see the whole document cited in the application	1-5
P, X	EP , A, 0294852 (CANON K.K.) 14 December 1988 see pages 37-39 and claims	1-5

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
20 June 1989 (20.06.89)	06 July 1989 (06.07.89)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

V.☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [1] comments on the claims which were found not to be fully searchable

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1.☐ Claim numbers....., because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2.☒ Claim numbers 1, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

In claim 1, 2 lines are missing between the end of page 53 and the beginning of page 54. Compare with end of page 2.
The search is carried out according to the definition for the 2 lines as given on page 2.

3.☐ Claim numbers....., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI.☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [2]

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1.☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2.☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3.☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4.☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 8900354 SA 27665

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/06/89
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0301511	01-02-89	None	
EP-A- 0294852	14-12-88	JP-A- 63311231	20-12-88
		JP-A- 1010214	13-01-89
		JP-A- 1033526	03-02-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 89/00354

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int Cl 4 C 07 C 69/63; C 09 K 19/12; C 09 K 19/30; C 09 K 19/34; C 07 C 69/92; C 07 C 69/76; C 07 D 239/26; C 07 D 213/55

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int. Cl.4	C 07 C 69/00; C 09 K 19/00; C 07 D 239/00; C 07 D 213/00

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	Chemical Abstracts, Band 101, 1984, (Columbus, Ohio, US), J.W. Goodby et al.: "Some novel ferroelectric smectic liquid crystals", Seite 497, Zusammenfassung 46191v, & Liq. Cryst. Ordered Fluids 1984, 4, 1-32 in der Anmeldung erwähnt --	1-5
P,X	EP, A, 0301511 (CANON K.K.) 1. Februar 1989 siehe das ganze Dokument in der Anmeldung erwähnt --	1-5
P,X	EP, A, 0294852 (CANON K.K.) 14. Dezember 1988 siehe Seiten 37-39 und Ansprüche --------	1-5

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Juni 1989	06. 07. 89
Internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: P.C.G. VAN DER PUTTEN

WEITERE ANGABEN ZU BLATT 2

V. BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT volständig recherchierbar erwie

Gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a sind bestimmte Ansprüche aus folgenden Gründen nicht Gegenstand der internationalen Recherche gewesen: hat

1. ☐ Ansprüche Nr. ....., weil sie sich auf Gegenstände beziehen, die zu recherchieren die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. ...1....., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

In Anspruch 1 sind 2 Linien abwesend zwischen Seite 53 unten und Seite 54 oben. Vergleich mit Seite 2 unten.
Die Recherche wird durchgeführt gemäss die Definition für die 2 Linien wie als in Seite 2.

3. ☐ Ansprüche Nr. ....., weil sie abhängige Ansprüche und nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) PCT abgefaßt sind.

VI. ☐ BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG[2]

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.

2. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, nämlich

3. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

4. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche eine Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde eine solche Gebühr nicht verlangt.

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8900354
SA 27665

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/06/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0301511	01-02-89	Keine	
EP-A- 0294852	14-12-88	JP-A- 63311231	20-12-88
		JP-A- 1010214	13-01-89
		JP-A- 1033526	03-02-89