



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 924 A5

4(51) C 09 K 19/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 09 K / 273 317 3
(31) P3405914.8

(22) 15.02.85
(32) 18.02.84

(44) 12.02.86
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Krause, Joachim, Dr.-Chem.; Wächtler, Andreas, Dr.-Chem.; Hittich, Reinhard, Dr.-Chem.; Weber, Georg; Scheuble, Bernhard, Dr.-Phys., DE

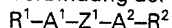
(73) Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(54) Flüssigkristalline Phase

(57) Verbindungen der Formel I $R^1-A^1-Z^1-A^2-R^2$ worin R^1 und R^2 jeweils H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit jeweils 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2-$, A^1-A- , $-A^4-A-$ oder $-A-A^4-$, A eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl- oder eine 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe, A^2 , A^3 und A^4 jeweils eine 1,4-Cyclohexylen-, 1,3-Dioxan-2,5-diyl-, 1,3-Dithian-2,5-diyl-, Piperidin-1,4-diyl- oder 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen-Gruppe oder eine unsubstituierte oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenyl-, Pyrimidin-2,5-diyl- oder Pyridazin-3,6-diyl-Gruppe, Z^1 und Z^2 jeweils $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O$ oder eine Einfachbindung, und R^3 H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit jeweils 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br oder CN bedeutet, mit der Maßgabe, daß (a) mindestens eine Gruppe A^2 , A^3 und/oder A^4 lateral substituiert ist, (b) 1,3-Dioxan-2,5-diyl- und 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppen nicht in 2-Stellung und Piperidin-1,4-diyl-Gruppen nicht in 1-Stellung durch Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$ substituiert sind, (c) Z^1 nicht $-CH_2CH_2-$ bedeutet, falls A^1-A- ist, und (d) Z^1 nicht $-CO-O-$ bedeutet, falls A^1-A-A^4- und $-A^2-R^2$ 3-Chlor-4-cyanphenoxy-carbonyl ist, können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

Patentanspruch:

Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I



worin

R^1 und R^2 jeweils H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit jeweils 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$,

A^1 –A–, –A⁴–A– oder –A–A⁴–,

A eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl- oder eine 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe,

A^2, A^3 jeweils eine 1,4-Cyclohexylen-, 1,3-Dioxan-2,5-diyl-, 1,3-Dithian-2,5-diyl-, Piperidin-1,4-diyl- oder

und A^4 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen-Gruppe oder eine unsubstituierte oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenyl-, Pyrimidin-2,5-diyl- oder Pyridazin-3,6-diyl-Gruppe,

Z^1 und Z^2 jeweils –CO–O–, –O–CO–, –CH₂CH₂–, –OCH₂–, –CH₂O oder eine Einfachbindung, und

R^3 H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit jeweils 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br oder CN bedeutet, mit der Maßgabe, daß

a) mindestens eine Gruppe A^2, A^3 und/oder A^4 lateral substituiert ist,

b) 1,3-Dioxan-2,5-diyl- und 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppen nicht in 2-Stellung und Piperidin-1,4-diyl-Gruppen nicht in 1-Stellung durch Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$ substituiert sind,

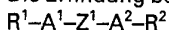
c) Z^1 nicht –CH₂CH₂– bedeutet, falls A^1 –A– ist, und

d) Z^1 nicht –CO–O– bedeutet, falls A^1 –A–A⁴– und –A²–R² 3-Chlor-4-cyanphenoxy-carbonyl ist,

ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Phasen enthaltend neue Verbindungen der Formel I



worin

R^1 und R^2 jeweils H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$,

A^1 –A–, –A⁴–A– oder –A–A⁴–,

A eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl- oder eine 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe,

A^2, A^3 jeweils eine 1,4-Cyclohexylen-, 1,3-Dioxan-2,5-diyl-, 1,3-Dithian-2,5-diyl-, Piperidin-1,4-diyl- oder 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen-Gruppe oder eine unsubstituierte oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenyl-, Pyrimidin-2,5-diyl- oder Pyridazin-3,6-diyl-Gruppe,

Z^1 und Z^2 jeweils –CO–O–, –O–CO–, –CH₂CH₂–, –OCH₂–, –CH₂O oder eine Einfachbindung, und

R^3 H, eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit jeweils 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br oder CN bedeutet, mit der Maßgabe, daß

a) mindestens eine Gruppe A^2, A^3 und/oder A^4 lateral substituiert ist,

b) 1,3-Dioxan-2,5-diyl- und 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppen nicht in 2-Stellung und Piperidin-1,4-diyl-Gruppen nicht in 1-Stellung durch Alkoxy, Alkanoyl, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl, F, Cl, Br, CN oder $R^3-A^3-Z^2$ substituiert sind,

c) Z^1 nicht –CH₂CH₂– bedeutet, falls A^1 –A– ist, und

d) Z^1 nicht –CO–O– bedeutet, falls A^1 –A–A⁴– und –A²–R² 3-Chlor-4-cyanphenoxy-carbonyl ist,

sowie die Säureadditionssalze der basischen unter diesen Verbindungen.

Der Einfachheit halber bedeutet im folgenden Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dith eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Bi eine Bicyclo-(2,2,2)-octylengruppe, Pip eine Piperidin-1,4-diylgruppe, Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe und Pyn eine Pyridazin-3,6-diylgruppe, wobei Phe und/oder Pyr und/oder Pyn unsubstituiert oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃-Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiert sein können, wobei mindestens eine dieser Gruppen in den Verbindungen der Formel I lateral substituiert ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

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

Ziel der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind. Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I gelöst.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich und vergleichsweise niedriger Viskosität herstellbar.

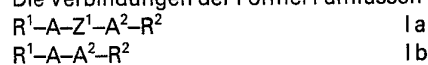
Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

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 eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Dielektrika verwenden lassen.

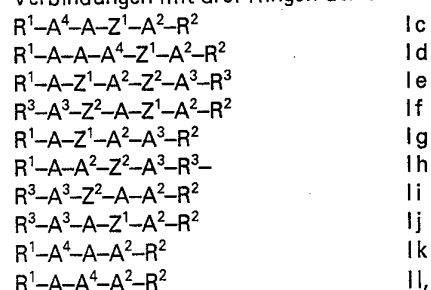
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil. Gegenstand der Erfindung sind flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I. Vor- und nachstehend haben R^1 , R^2 , R^3 , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , A , Z^1 und Z^2 , die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Falls R^1 und R^2 die Bedeutung $R^3-A^3-Z^2-$ haben, umfaßt Formel I Verbindungen in denen R^3 , A^3 und/oder Z^2 gleich oder voneinander verschieden sind.

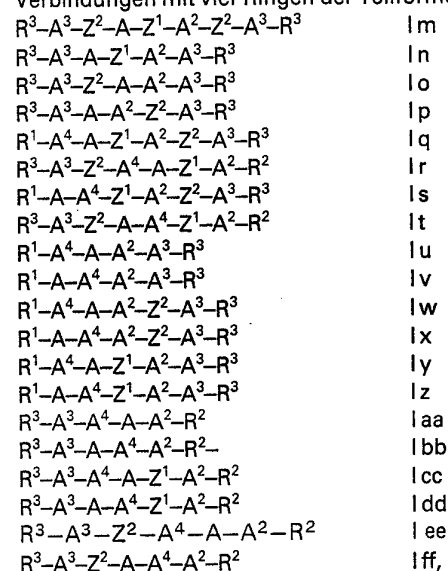
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



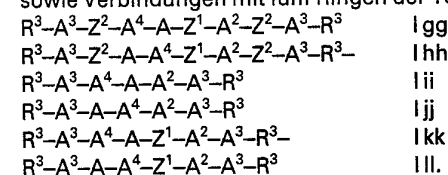
Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis Il:



Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Im bis Iff:



sowie Verbindungen mit fünf Ringen der Teilformeln Igg bis Ill:

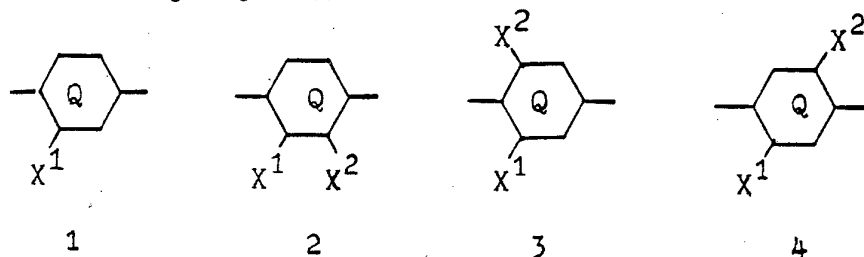


In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten R^1 und R^2 vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln, in denen einer der Reste R^1 und R^2 CN, F oder Cl bedeutet. Vorzugsweise enthalten solche Verbindungen jedoch nur einen Substituenten aus der Reihe Cl und CN.

A^2 , A^3 und A^4 sind bevorzugt Cy, Phe oder Pyr, ferner bevorzugt Dio oder Dit; bevorzugt enthält die Verbindung der Formel I nicht mehr als einen der Reste Dio, Dit, Pip, Bi, Pyn oder Pyr.

Substituierte ungesättigte Gruppen A^2 , A^3 und/oder A^4 umfassen solche der Strukturen 1 bis 4,



worin der Ring Q eine 1,4-Phenylengruppe (Struktur 1 bis 4), eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe (Struktur 1 und 3) oder eine Pyridazin-3,6-diylgruppe (Struktur 1 und 2) bedeutet und X^1 und X^2 jeweils die Bedeutung F und/oder Cl und/oder CH_3 und/oder CN haben. Bei den unsymmetrischen Strukturen 1 bis 4 sind auch deren Spiegelbilder von Formel 1 umfaßt.

Bevorzugte substituierte Gruppen A^2 , A^3 und/oder A^4 sind diejenigen der Strukturen 1 und 2, insbesondere diejenigen der Struktur 1, wobei Q vorzugsweise eine 1,4-Phenylengruppe ist. Bevorzugte Gruppen X^1 und/oder X^2 sind F, CN und CH_3 , wobei F besonders bevorzugt ist. Weiterhin bevorzugt sind Gruppen der Struktur 1, worin X^1 CH_3 bedeutet.

A ist vorzugsweise eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe.

Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ Gruppen.

R^3 ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1–10 C-Atomen oder CN.

Falls R^1 und/oder R^2 Alkylreste und/oder Alkoxyreste bedeuten, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind die geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy.

Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 bzw. R^2 oder R^3 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Formel 1 umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische. Unter den Verbindungen der Formeln I sowie Ia bis I11 sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat. Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Formeln I1 bis I19:

R^1 -Dio-COO-Phe- R^2	I1
R^1 -Dio-OCO-Phe- R^2	I2
R^1 -Dio-Phe-OCO-Phe- R^2	I3
R^1 -Dio-Phe- CH_2CH_2 -Phe- R^2	I4
R^1 -Dio-Phe- CH_2CH_2 -Cy- R^2	I5
R^1 -Dio-Phe- CH_2CH_2 -Phe-Cy- R^3	I6
R^1 -Dio-Phe- CH_2CH_2 -Phe-Dio- R^3	I7
R^1 -Dio-Phe- R^2	I8
R^1 -Dio-Phe-Phe- R^2	I9
R^1 -Dio-Phe-Phe-Cy- R^3	I10
R^1 -Dio-Phe-Phe-Dio- R^3	I11
R^1 -Dit-Phe- R^2	I12
R^1 -Dio-Cy-Phe- R^2	I13
R^1 -Cy-Dio-Phe- R^2	I14
R^1 -Dio-Pyr- R^2	I15
R^1 -Dit-Pyr- R^2	I16
R^1 -Dio- CH_2CH_2 -Phe-Phe- R^2	I17
R^1 -Dio- CH_2CH_2 -Phe-Phe-Cy- R^2	I18
R^1 -Dio- CH_2CH_2 -Phe-Cy- R^2	I19

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I20,

R^1 -Dio- A^4 -CO-O-Q-CN	I20
------------------------------	-----

worin Q 3-Fluor-1,4-phenylen bedeutet und A^4 Phe oder Cy ist.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cy, Dio, Dit und/oder Pip trans-1,4-disubstituiert sind. 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). Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^1 und R^2 jeweils geradkettige oder höchstens einfach verzweigte Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit 1–10 C-Atomen, F, Cl, Br oder CN bedeuten.

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 hergestellt werden, indem man einen entsprechenden Aldehyd oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate mit einem entsprechenden Diol bzw. Dithiol umsetzt.

Der Fachmann kann durch Routinemethoden entsprechende Synthesemethoden aus dem Stand der Technik entnehmen (z. B. DE-OS 2944905; DE-OS 3227916; DD-160061; US 4,322,354; US 4,298,528; US 4,323,504; US 4,200,580; US 4,313,878).

Die Reaktionspartner oder ihre reaktionsfähigen Derivate werden zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, oder einer Lewis-Säure wie Aluminiumchlorid bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°, miteinander umgesetzt.

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, zum Teil können sie 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.

Verbindungen der Formel I sind weiterhin erhältlich, 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 Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanrings einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder 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.

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 $+250^\circ$, vorzugsweise zwischen -20° und $+80^\circ$. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen 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, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kolidin 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 $+20^\circ$.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin R^1 und/oder R^2 CN bedeuten und/oder worin A^2 , A^3 und/oder A^4 durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide, z. B. solche, in denen an Stelle des Restes X eine CONH_2 -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z. B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , COCl_2 , ferner P_2O_5 , P_2S_5 , AlCl_3 (z. B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylsulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150° , vorzugsweise bei 120° . Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I (worin R^1 und/oder R^2 und/oder R^3 eine Alkoxygruppe bedeutet und/oder worin Z^1 und/oder Z^2 eine $-\text{OCH}_2-$ oder eine $-\text{CH}_2\text{O}-$ -Gruppe ist) 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

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin R¹ und/oder R² CN bedeuten und/oder worin A², A³ und/oder A⁴ durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I (worin R¹ und/oder R² Cl oder Br bedeuten und/oder worin A durch mindestens ein Cl- oder Br-Atom substituiert ist) mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Eine Base der Formel I kann mit einer Säure in das zugehörige Säureadditionssalz übergeführt werden. Für diese Umsetzung können anorganische Säuren verwendet werden, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäuren wie Orthophosphorsäure, Sulfaminsäure, ferner organische Säuren, insbesondere aliphatische, alicyclische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische ein- oder mehrbasige Carbon-, Sulfon- oder Schwefelsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Pivalinsäure, Diethylessigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, 2- oder 3-Phenylpropionsäure, Citronensäure, Gluconsäure, Ascorbinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Methan- oder Ethansulfonsäure, Ethandisulfonsäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Naphthalin-mono- und disulfonsäuren, Laurylschwefelsäure.

Umgekehrt ist es möglich, aus einem Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I die Base der Formel I durch Behandeln mit einer Base freizusetzen, z. B. mit einer starken anorganischen Base wie KOH oder NaOH.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexyl-naphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyldithiane, 1,2-Bis-phenylethane, 1,2-Bis-cyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

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

R'-L-G-E-R''

II

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

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

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

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

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

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

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

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z. B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249-258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroische 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. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

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

Beispiel 1

6,2 g Terephthalaldehydsäure-2-cyano-4-butylphenyl-ester (erhältlich durch Umsetzung von Terephthalaldehydsäurechlorid mit 3-Cyano-4-n-butylphenol in Gegenwart von Pyridin) und 3,3 g 2-Pentylpropandiol-1,3 werden in Toluol gelöst, mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure versetzt und am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Bicarbonatlösung säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-cyano-4-butylphenylester), F. 47°, K. 121°.

[illegible]

Analog werden hergestellt durch Veresterung der entsprechenden Carbonsäuren mit 3-Fluor-4-cyanophenol:

- 4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
4-(5-Octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)

4-(5-Nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Decyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Butyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Octyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)
 4-(5-Decyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanophenylester)

Beispiel 2

6,5g 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl-4'-carbaldehyd (erhältlich durch Bromierung von 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl mit Brom in Gegenwart katalytischer Mengen Jod und Umsetzung der aus der Bromverbindung erhaltenen magnesium-organischen Verbindungen mit N-Formylpiperidin) und 3,5g 2-Heptylpropanediol-1,3 werden zusammen mit 1g stark saurem Kationenaustauscher in 100ml Toluol 8Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Toluol abdestilliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl.

Analog werden hergestellt:

4-(trans-4-Ethyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Heptyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Heptyl-cyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Heptyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl, F 79°, K. 269°
 4-(trans-4-Heptyl-cyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Butyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl, F. 83°, K. 272°
 4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-cyan-1-ethyl-benzol
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-cyan-1-propyl-benzol
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-cyan-1-butyl-benzol
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-cyan-1-pentyl-benzol
 4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-cyan-1-heptyl-benzol
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-1-ethyl-benzol
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-1-propyl-benzol
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-1-butyl-benzol
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-1-pentyl-benzol
 4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-1-heptyl-benzol

4-(5-Propyl-1,3-dithian-2-yl)-2-fluor-1-ethyl-benzol
4-(5-Propyl-1,3-dithian-2-yl)-2-fluor-1-propyl-benzol
4-(5-Propyl-1,3-dithian-2-yl)-2-fluor-1-butyl-benzol
4-(5-Propyl-1,3-dithian-2-yl)-2-fluor-1-pentyl-benzol
4-(5-Propyl-1,3-dithian-2-yl)-2-fluor-1-heptyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-2-cyan-1-ethyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-2-cyan-1-propyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-2-cyan-1-butyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-2-cyan-1-pentyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-2-cyan-1-heptyl-benzol
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-ethyl-biphenyl
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-propyl-biphenyl
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-butyl-biphenyl
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-pentyl-biphenyl
4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-fluor-4'-heptyl-biphenyl
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2'-fluor-4'-ethyl-biphenyl
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2'-fluor-4'-propyl-biphenyl
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2'-fluor-4'-butyl-biphenyl
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2'-fluor-4'-pentyl-biphenyl
4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-2'-fluor-4'-heptyl-biphenyl
4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methyl-4'-ethyl-biphenyl
4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methyl-4'-propyl-biphenyl
4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methyl-4'-butyl-biphenyl
4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methyl-4'-pentyl-biphenyl
4-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methyl-4'-heptyl-biphenyl
4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-2'-fluor-4'-ethyl-biphenyl
4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-2'-fluor-4'-propyl-biphenyl
4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-2'-fluor-4'-butyl-biphenyl
4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-2'-fluor-4'-pentyl-biphenyl
4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-2'-fluor-4'-heptyl-biphenyl
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-ethyl-3-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-propyl-3-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-butyl-3-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-pentyl-3-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-heptyl-3-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-ethyl-2-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-propyl-2-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-butyl-2-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-pentyl-2-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-(4-heptyl-2-fluor-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-4-(4-ethyl-2-methyl-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-4-(4-propyl-2-methyl-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-4-(4-butyl-2-methyl-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-4-(4-pentyl-2-methyl-phenyl)-cylohexan
trans-1-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-4-(4-heptyl-2-methyl-phenyl)-cylohexan
2-(4-Ethyl-2-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Propyl-2-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Butyl-2-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Pentyl-2-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Heptyl-2-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Ethyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Propyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Butyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Pentyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Heptyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Ethyl-2-methyl-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Propyl-2-methyl-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Butyl-2-methyl-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Pentyl-2-methyl-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Heptyl-2-methyl-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
2-(4-Ethyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dithian
2-(4-Propyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dithian
2-(4-Butyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dithian
2-(4-Pentyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dithian
2-(4-Heptyl-3-fluor-phenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dithian
5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-cyan-pyrimidin
5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-ethyl-pyrimidin
5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-propyl-pyrimidin
5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-butyl-pyrimidin

5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-pentyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-fluor-2-heptyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-cyan-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-ethyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-propyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-butyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-pentyl-pyrimidin
 5-(5-Pentyl-1,3-dithian-2-yl)-4-fluor-2-heptyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-cyan-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-ethyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-propyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-butyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-pentyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-heptyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-cyan-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-ethyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-propyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-butyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-pentyl-pyrimidin
 5-[4-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-2-heptyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-cyan-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-butyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-pentyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-4-fluor-5-heptyl-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-cyan-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-ethyl-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-propyl-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-butyl-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-pentyl-pyrimidin
 2-[trans-4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexyl]-4-fluor-5-heptyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-cyan-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-butyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-pentyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-heptyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-cyan-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-butyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-pentyl-pyrimidin
 2-[4-(5-Butyl-1,3-dithian-2-yl)-biphenyl-4'-yl]-4-fluor-5-heptyl-pyrimidin

Beispiel 3

6g 3-(4'-Pentyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-propionaldehyd (erhältlich durch Umsetzung von 4-(2-Fluor-4'-pentyl-biphenyl)-magnesiumbromid mit Ethylenoxid und anschließende Oxidation des entstandenen Alkohols mit Pyridiniumchlorochromat) und 3,5g 2-Heptylpropandiol-1,3 werden mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure in 100 ml Toluol am Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildet. Nach dem Abkühlen wäscht man mit Bicarbonatlösung und Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Toluol ab. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1-(4'-Pentyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan.

Analog werden hergestellt:

1-(4'-Ethyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Propyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Butyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Pentyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Heptyl-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Ethoxy-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Propoxy-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Butoxy-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Pentoxo-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Heptoxo-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Nonoxo-2-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Ethyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Propyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Butyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Pentyl-2'-fluorbiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan

[illegible]

1-[4-(trans-4-Ethylcylohexyl)-2-fluor-phenyl]-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Propylcylohexyl)-2-fluor-phenyl]-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Butylcylohexyl)-2-fluor-phenyl]-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Pentylcylohexyl)-2-fluor-phenyl]-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Heptylcylohexyl)-2-fluor-phenyl]-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Ethylcylohexyl)-3-fluor-phenyl]-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Propylcylohexyl)-3-fluor-phenyl]-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Butylcylohexyl)-3-fluor-phenyl]-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Pentylcylohexyl)-3-fluor-phenyl]-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Heptylcylohexyl)-3-fluor-phenyl]-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-methyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan
 1-(4'-Cyan-3'-fluorobiphenyl-4-yl)-2-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-ethan

Beispiel 4

Zu 0,5g 2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure (FR 2521581-A), 10 ml Ether und 0,2 ml Pyridin werden bei 0° 0,3g Thionylchlorid gegeben. Nach zwei Stunden wird vom Pyridinhydrochlorid abgesaugt, das Filtrat mit 2 ml Pyridin und 0,75g 5-Hydroxy-2-propoxybenzonitril versetzt. Nach 3 Stunden wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 2-n-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-3-cyan-4-propoxyphenylester).

Analog werden hergestellt:

2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(3-cyan-4-ethoxyphenylester)
 2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(3-cyan-4-butoxyphenylester)
 2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(3-cyan-4-pentoxypheylester)
 2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(3-cyan-4-heptoxypheylester)
 2-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(3-cyan-4-cyanphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-ethylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-propylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-butylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-pentylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-heptylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-ethoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-propoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-butoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-pentoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-hexoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4-octoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-ethylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-propylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-butylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-pentylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-heptylphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-cyanphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-ethoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-propoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-butoxyphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-pentoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-hexoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-methyl-4-octoxypheylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-ethylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-propylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-butylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-heptylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-cyanbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-ethoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-propoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-butoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-pentoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-hexoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2'-fluor-4'-octoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-ethylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-propylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-butylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl-ester)

2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-heptylbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-cyanbiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-ethoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-propoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-butoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-pentoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-hexoxybiphenyl-4-yl-ester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(2-fluor-4'-octoxybiphenyl-4-yl-ester)

Beispiel 5

Ein Gemisch von 3,0g 4-Cyan-3-fluorbenzaldehyd [erhältlich aus 2-Fluor-4-nitrotoluol durch Oxidation zur entsprechenden Benzoessäure, Umwandlung in das entsprechende Nitril, Reduktion zum 2-Fluor-4-aminobenzonitril und Überführung des entsprechenden Diazoniumsalzes mit Formaldoxim in den Aldehyd nach Beech (J. Chem. Soc. 1297 [1954]); das Zielprodukt ist auch erhältlich aus 2-Fluor-4-aminotoluol durch Umwandlung in 3-Fluor-4-methylbenzonitril nach Sandmeyer, Nitrilverseifung, Seitenkettenbromierung des erhältlichen 3-Fluor-4-methyl-benzoessäureethylesters, Umwandlung in den Aldehyd nach Sommelet, Überführung des daraus erhaltenen Oxims in 3-Fluor-4-cyanbenzoessäureethylester, Reduktion zum 3-Fluor-4-cyanbenzylalkohol und nachfolgender Oxidation zum Zielprodukt] und 3,5g 2-n-Heptylpropandiol-1,3 wird zusammen mit 1g stark saurem Kationenaustauscher in 100ml Toluol 8 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Toluol entfernt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-n-heptyl-1,3-dioxan.

Analog werden hergestellt:

2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-methyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-ethyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-hexyl-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-octyl-1,3-dioxan

Beispiel 6

Ein Gemisch von 2,8g p-(5-n-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure (DE-OS 31 46 249), 1,6g 4-Cyan-4-fluorphenol, 2,1g Dicyclohexylcarbodiimid, 0,1g 4-Dimethylaminopyridin und 30ml N,N-Dimethylformamid wird bei 0°C 8 Stunden gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden 50ml Methylenchlorid zugegeben, der angefallene Harnstoff wird abfiltriert. Das Filtrat wird nacheinander mit Salzsäure, Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält p-(5-n-Pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester).

Analog werden hergestellt:

p-(5-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 p-(5-Octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoessäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)

Beispiel 7

Ein Gemisch von 3,0g 4-Cyan-3-fluorbenzaldehyd und 4,0g 2-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-propandiol-1,3 wird analog Beispiel 5 umgesetzt. Man erhält 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-1,3-dioxan.

Analog werden hergestellt:

2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-methylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-ethylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-butylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1,3-dioxan
 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-octylcyclohexyl)-1,3-dioxan

Beispiel 8

Aus 2-n-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure und 4-Cyan-3-fluorphenol erhält man analog zu Beispiel 6 2-n-Hexyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester).

Analog werden hergestellt:

2-Methyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Ethyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Propyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Butyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Pentyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Heptyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)
 2-Octyl-1,3-dioxan-5-carbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester)

Beispiel 9

Man kocht 2,96 g 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure (hergestellt aus 2-Fluor-4-bromtoluol durch Umsetzung mit Magnesium nach Grignard und Reaktion mit Kohlendioxid zu 3-Fluor-4-methyl-benzoesäure, deren Veresterung mit Ethanol/Schwefelsäure zu 3-Fluor-4-methylbenzoesäureethylester, Bromierung mit Brom oder N-Bromsuccinimid zu 3-Fluor-4-brommethylbenzoesäureethylester, Oxidation mit verdünnter Salpetersäure zu 3-Fluor-terephthalaldehydsäure und deren Ketalisierung mit 2-Pentyl-propan-1,3-diol) 1 Std. mit 2,0 g SOCl_2 , dampft ein, löst das erhaltene rohe Säurechlorid in 20 ml Toluol, versetzt mit 1,5 ml Pyridin und 1,19 g 4-Cyanphenol und kocht 2 Stunden. Das Gemisch wird mit Wasser versetzt. Man trennt ab, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 , dampft ein und erhält 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester.

Analog werden erhalten:

3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-ethyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-propyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-butyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-pentyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-hexyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-heptyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-octyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-octyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-octyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-octyl-phenyl)-ester
 3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-octyl-phenyl)-ester

[illegible]

[illegible]

Beispiel 10

4,4g 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure wird, wie in Beispiel A) beschrieben, mit SOCl_2 in das Säurechlorid überführt. Der nach Entfernen überschüssigen SOCl_2 erhaltene Rückstand wird in wässrige Ammoniaklösung eingetragen und 4 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend saugt man den Niederschlag von Säureamid ab und trocknet. Zur Überführung in das Nitril löst man in 50 ml Pyridin und 10 ml POCl_3 , rührt 20 Stunden bei 20°C und dampft ein. Man erhält 3-Fluor-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril.

Analog werden erhalten:

3-Fluor-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-ethoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-propoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-butoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-pentoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-hexoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril
3-Fluor-4-(5-heptoxy-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril

Die folgenden Beispiele betreffen erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen:

Beispiel A

Eine flüssigkristalline Phase aus

15% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
11% p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
15% trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
5% trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
6% 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
12% 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
8% 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
5% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl,
4% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p-methoxyphenylester),
3% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p-ethoxyphenylester)
und
4% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-(p-methoxyphenylester)
hat einen Klärpunkt von 106° und eine optische Anisotropie Δn von +0,13.

Beispiel B

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her aus

10% 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
11% p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
16% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
8% 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl
7% 4-Propyl-4'-cyanbiphenyl,
13% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl,
8% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl,
9% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-methyl-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl,
8% 4-Cyan-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
und
10% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl.

Beispiel C

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her aus

16% p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
12% p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
15% trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
5% trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
7% 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
13% 4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
8% 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
5% 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
7% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
0,5% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-4'-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-biphenyl,
4,5% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p-methoxyphenylester),
3% trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p-ethoxyphenylester)
und
4% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-(p-methoxyphenylester).