



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **254 589 A5**4(51) C 09 K 19/06
C 09 K 19/42**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 09 K / 299 943 7

(22) 16.02.87

(44) 02.03.88

(31) P3604905.0

(32) 17.02.86

(33) DE

P3630771.8

10.09.86

(71) siehe (73)

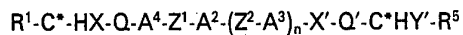
(72) Geelhaar, Thomas, Dr.; Wächtler, Andreas, Dr.; Scheuble, Bernhard, Dr.; Kurmeier, Hans-Adolf, Dr., DE

(73) Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(54) Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase

(55) Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase, zwei flüssigkristalline Komponenten, optisch, aktiv, Verbindung, Formel

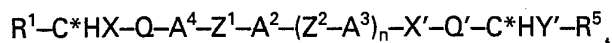
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel



enthält. 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.

Patentansprüche:

1. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel 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 $-CH=-$ -Gruppen und/oder $-CH-Halogen$ - und/oder $-CHCN$ -Gruppen und/oder $-O-CO-CHHalogen$ - und/oder $-O-CO-CHCN$ -Gruppen ersetzt sein können,

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,

A^2, A^3 und A^4 jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome 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 eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

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

X Halogen, CN oder CH_3 ,

n 0 oder 1,

Q Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-CH=CH-COO-$, $-CH=CH-$, $CHHalogen$ und/oder $-CHCN-$ ersetzt sein können, oder eine Einfachbindung,

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, und

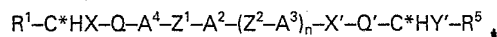
Y' CN, Halogen, Methyl oder Methoxy

bedeutet, mit der Maßgabe, daß R^1 und/oder R^5 eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 12 C-Atomen ist, falls $-C^*HX-Q-$ $-CHHalogen-CO-O-$ und/oder $-X'-Q'-C^*HY'-O-CO-CHHalogen$ bedeutet, enthält.

2. Verwendung der Verbindungen an der Formel I nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Komponenten flüssigkristalliner Phasen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel 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 -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -O-CO-CHCN-Gruppen ersetzt sein können,
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,
A ² , A ³ und A ⁴	jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome 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 eine oder zwei nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,
Z ¹ und Z ²	jeweils -CO-O-, -O-CO-, -CH ₂ CH ₂ -, -OCH ₂ -, -CH ₂ O-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,
X	Halogen, CN oder CH ₃ ,
n	0 oder 1,
Q	Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen, worin auch eine CH ₂ -Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CH Halogen und/oder -CHCN- ersetzt sein können, oder eine Einfachbindung
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, und
Y'	CH, Halogen, Methyl oder Methoxy
	bedeutet, mit der Maßgabe, daß R ¹ und/oder R ⁵ eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 12 C-Atomen ist, falls -C*HX-Q-CHHalogen-CO-O- und/oder -X'-Q'-C*HY'-O-CO-CHHalogen bedeutet, enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in DE-OS 35 15373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

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 chiralen 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 diese beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrehten 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-Haltfeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J. M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Ziel der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten derartiger Phasen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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 und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisation und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisation in nC/cm².

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

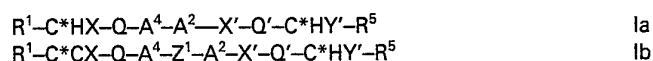
der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um 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 niedrige 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 chiral getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponente flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I. Gegenstand der Erfindung sind ferner Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

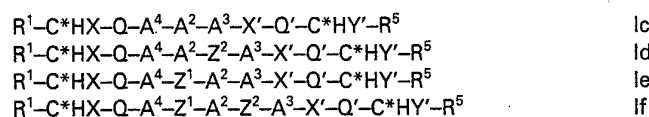
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylgruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

Vor- und nachstehend haben R¹, R⁵, n, A², A³, A⁴, Q, X, X', Q', Y', Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib (mit zwei Ringen)

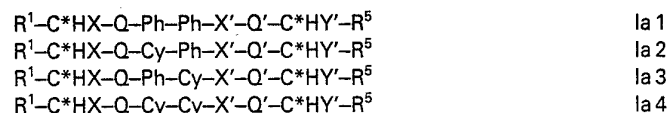


und Ic bis If (mit drei Ringen):



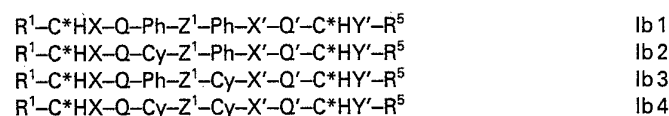
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id und Ie besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ia umfassen solche der Teilformeln Ia 1 bis Ia 4:



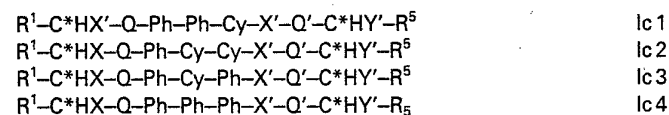
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia 1 und Ia 3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib 1 bis Ib 4:

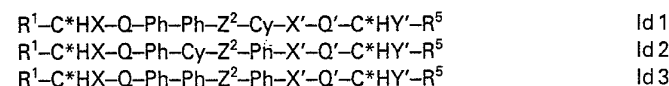


Darunter sind diejenigen der Formeln Ib 1 und Ib 3 besonders bevorzugt.

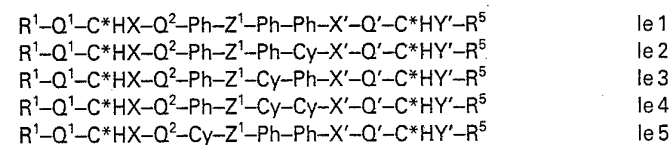
Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ic umfassen solche der Teilformeln Ic 1 bis Ic 4:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Id umfassen solche der Teilformeln Id 1 bis Id 3:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ie umfassen solche der Teilformeln Ie 1 bis Ie 5:



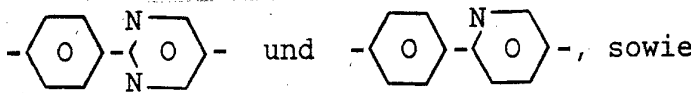
Bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln, worin R¹ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Alkyl bedeuten.

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH₂-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-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

A², A³ und A⁴ sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- (Phe), 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, 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 A², A³ und A⁴ eine in 1- oder 4-Position durch CN substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet und die Nitrilgruppe sich in axialer Position befindet, d. h. die Gruppe A², A³ bzw. A⁴ 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



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

Z¹ und Z² sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -O-CO-, -CO-O-, -C≡C- oder -CH₂CH₂-Gruppen. Besonders bevorzugt für Z¹ ist -CO-O-, -O-CO-, -C≡C- oder -CH₂CH₂-, insbesondere die -CH₂CH₂- und die -C≡C-Gruppe.

X bedeutet in den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln Halogen, CN oder CH₃, vorzugsweise Cl oder CH₃.

Die bevorzugte Bedeutung von Q ist Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen -O-, -O-CO- und -COO-.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Gruppen R¹ bzw. R⁵ können von Bedeutung sein.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R¹ bzw. R⁵ 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, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 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.

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 -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.

Y' ist vorzugsweise CH₃, -CN oder Cl, insbesondere bevorzugt Cl oder CH₃.

R⁵ ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen.

Unter den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen X und Y' nicht gleichzeitig Methyl bedeuten.

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

Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Bedeutungen für die optisch aktiven Reste R¹ (bzw. R¹-C*HX-Q) und -X'-Q'-C*HY'-R⁵ in diesen bevorzugten Verbindungen ist im folgenden angegeben:

-O-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -C*HCH₃-n-Alkyl, -CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-n-Alkyl, -COO-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-C*HCH₃-CH₂-O-n-Alkyl, -OCO-C*HCl-CHCH₃-CH₃, -OCO-C*HCl-C*HCH₃-C₂H₅, -OCO-C*HCl-CH₂-CHCH₃-CH₃, -OCO-C*HCl-C(CH₃)₃, -COO-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-CO-C*HCH₃-O-n-Alkyl, -OCH₂-C*HCH₃-O-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-CH₂-O-n-Alkyl, -OC*HCH₃-CH₂-COO-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-CH₂-COO-n-Alkyl, -OCH₂-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -COO-CH₂-C*HCH₃-COO-n-Alkyl.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I, worin -X'-Q'-C*HY'-R⁵ ein optisch aktiver Rest ist, kann R¹-C*HX-Q gleich oder verschieden von -X'-Q'-C*HY'-R⁵ sein.

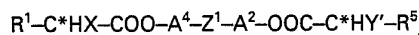
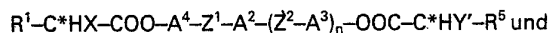
Vorzugsweise sind -X'-Q'-C*HY'-R⁵ und R¹-C*HX-Q verschieden und haben eine für -X'-Q'-C*HY'-R⁵ angegebene bevorzugte Bedeutung.

Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I 1 bis I 23 ist im folgenden aufgelistet:

CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -OOC-C*HCl-CHCH ₃ -CH ₃	11
C ₂ H ₅ -C*HCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -OOC-C*HCl-C*HCH ₃ -C ₂ H ₅	12
CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -O-C*HCH ₃ -COO-C ₂ H ₅	13
CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -O-C*HCH ₃ -CH ₂ -O-C ₂ H ₅	14
CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -O-C*HCH ₃ -CH ₂ -COO-C ₂ H ₅	15
C ₂ H ₅ -C*HCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -OCH ₂ -C*HCH ₃ -COO-C ₃ H ₇	16
CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -OCH ₂ -C*HCH ₃ -C ₂ H ₅	17
C ₂ H ₅ -C*HCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -O-C*HCH ₃ -C ₆ H ₁₃	18
C ₂ H ₅ -C*HCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -C*HCH ₃ -C ₆ H ₁₃	19
CH ₃ -CHCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -COO-C*HCH ₃ -COO-H ₂ H ₅	110
C ₂ H ₅ -C*HCH ₃ -C*HCl-COO-A ⁴ -Z ¹ -A ² -(Z ² -A ³) _n -COO-CH ₂ -C*HCH ₃ -COO-C ₃ H ₇	111

$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OCH_2-C^*HCH_3-O-C_2H_5$	112
$CH_3-CHCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-COO-C^*HCH_3-CH_2-COO-C_4H_9$	113
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OCO-C^*HCl-t-C_4H_9$	114
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OOC-C^*HCl-i-C_4H_9$	115
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-O-C^*HCH_3-COO-C_2H_5$	116
$CH_3-CHCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OCH_2-C^*HCH_3-C_2H_5$	117
$C_2H_5-C^*HCH_3-C^*HCl-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-O-C^*HCH_3-C_6H_{13}$	118
$C_3H_7-OOC-C^*HCH_3-O-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC^*HCH_3-COO-C_3H_7$	119
$C_3H_7-O-CH_2-C^*HCH_3-O-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OC^*HCH_3-CH_2O-C_3H_7$	120
$C_2H_5-OOC-C^*HCH_3-OOC-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-COO-C^*HCH_3-COO-C_2H_5$	121
$C_2H_5-O-C^*HCH_3-COO-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-OOC-C^*HCH_3-O-C_2H_5$	122
$C_2H_5-O-C^*HCH_3-CH_2-O-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-O-CH_2-C^*HCH_3-O-C_2H_5$	123

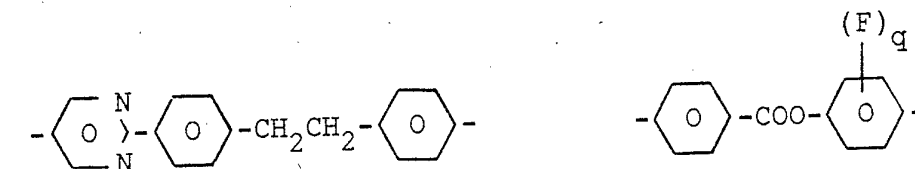
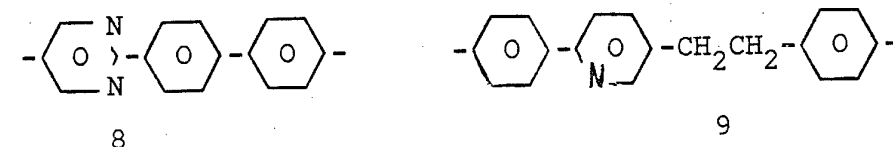
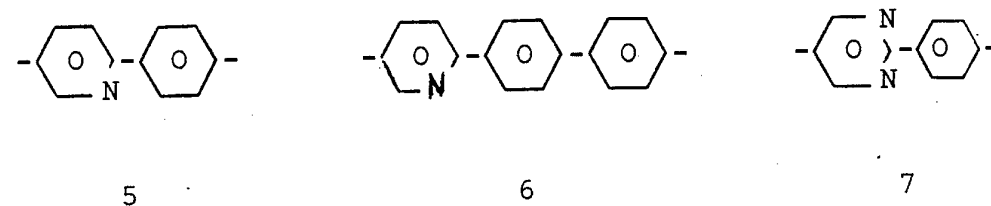
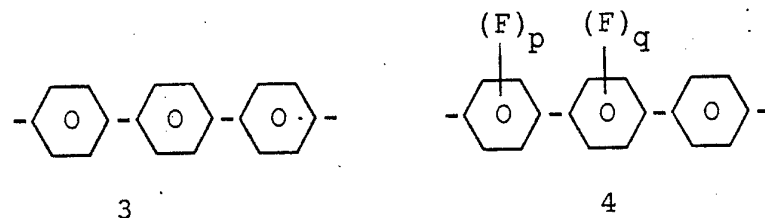
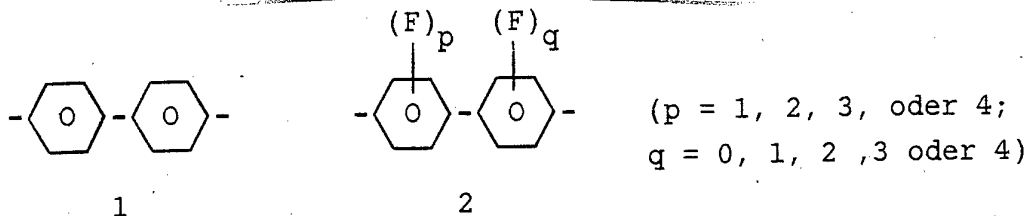
Besonders bevorzugt sind optisch aktive Verbindungen der Formel I, gekennzeichnet durch die Formeln



worin $R^1, R^5, n, X, Y', A^2, A^3, A^4, Z^1$ und Z^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formeln, worin X und Y' Halogen bedeuten, Verbindungen der obigen Formeln, worin A^4 und A^2 1,4-Phenylen bedeuten, und entsprechende Verbindungen, worin Z^1 eine Einfachbindung ist.

In den Verbindungen der Formel I sowie in den vor- und nachstehenden Teilformeln ist $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-$ vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formeln 1 bis 16 oder deren Spiegelbild:



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, 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°C und $+20^{\circ}\text{C}$.

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°C und etwa 150°C , vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C . 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.

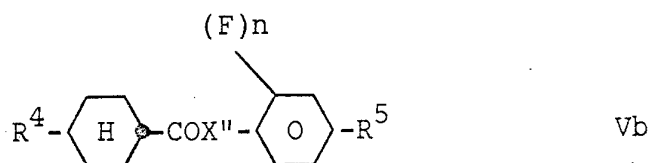
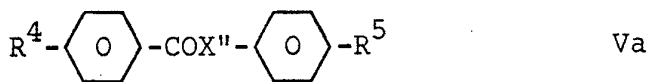
Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z. B. solche in denen an Stelle des Restes X eine CONH_2 -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z. B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende 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 Doppelverbindungen mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und 150°C arbeiten; als Lösungsmittel kommen z. B. Basen, wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, oder Xylol oder Amide, wie DMF in Betracht.

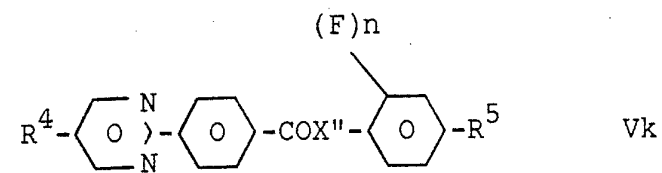
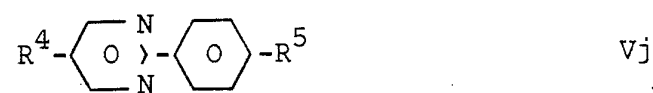
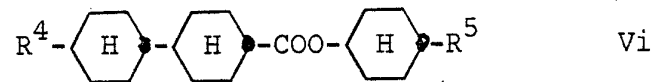
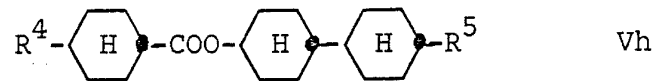
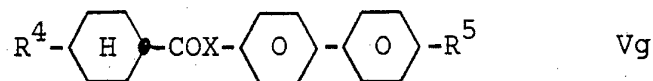
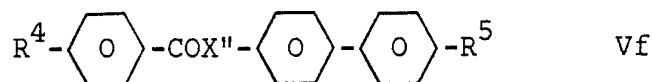
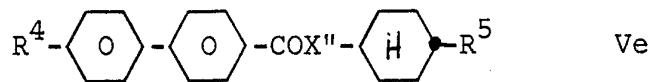
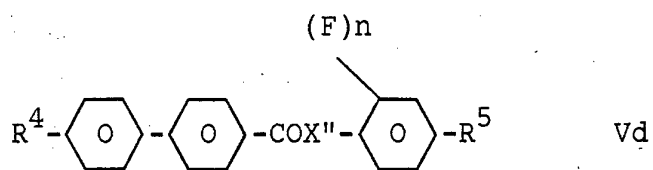
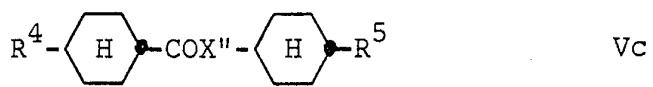
Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetramethylsulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80°C und 150°C , vorzugsweise bei 120°C . Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren. 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 Alkalimethallphenolat 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°C und 100°C .

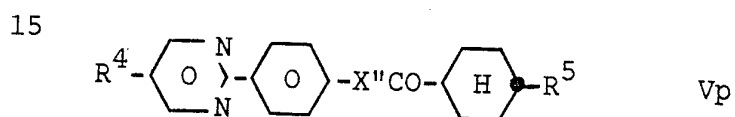
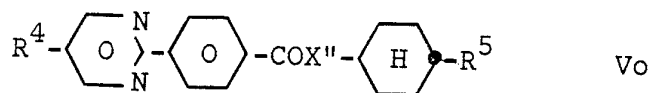
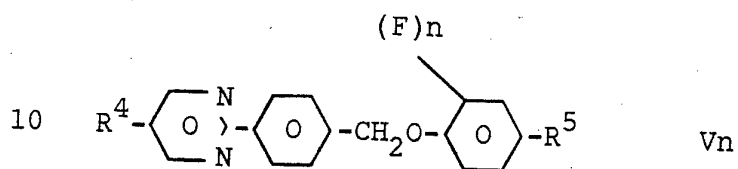
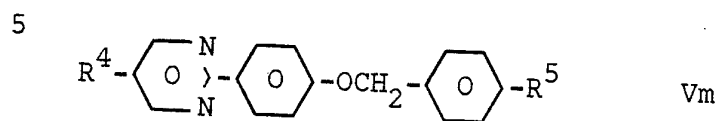
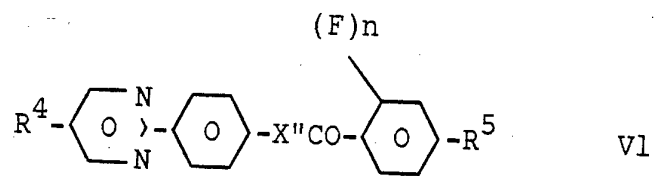
Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C .

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.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getilte smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der chiralen 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 Vp:



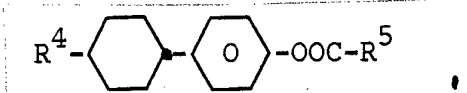




R⁴ und R⁵ sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X'' ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

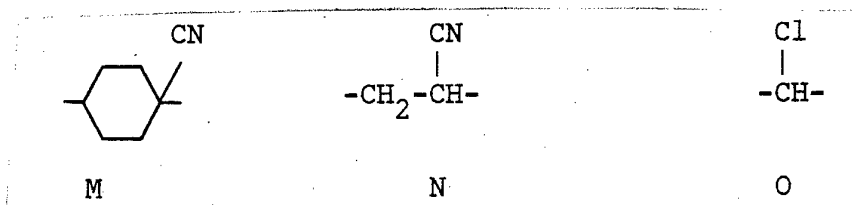
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb, Vd und Vf, worin R⁴ und R⁵ jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5%, vorzugsweise 1 bis 3%, zugesetzt. R⁴ und R⁵ 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 Schmelzpunktniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel

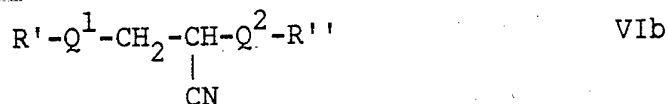


worin R⁴ und R⁵ die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

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



Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:

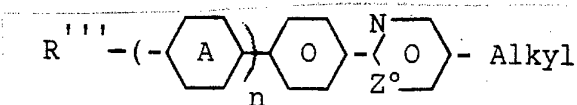


R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ 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



Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel 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 Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 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 I' charakterisieren,



worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenyl-cyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem 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, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auf 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 erhältlich. Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vorzugsweise 0,5-30% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 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, 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.

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. Fp. = Schmelzpunkt, Kp. = 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.

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:

Ein Gemisch aus 8g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure, 16g optisch aktives p-[5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin-2-yl]phenol [erhältlich durch literaturbekannte Kondensation von (S)-1,1,3,3-Tetraethoxy-2-(2,6-dimethylheptyl)-propan mit 4-Hydroxyphenylamidinhydrochlorid], 11,6g N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, 0,6g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 300ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harnstoffderivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und H₂O gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-[5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin-2-yl]-phenylester.

Beispiel 2:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden bei 0°C zu einem Gemisch von 4,9g optisch aktivem Hydrochinon-4-cyan-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexancarbonsäureester [erhältlich durch Veresterung von 4-Cyan-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexancarbonsäure mit Hydrochinonmonobenzylether und anschließende Abspaltung der Benzylgruppe durch katalytische Hydrierung], 1,87g optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure und 170mg 4-N,N'-Dimethylaminopyridin in 30ml Dichlormethan, 3,1g Dicyclohexylcarbodiimid in 5ml Dichlormethan zugetropft. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, Filtrieren und üblicher Aufarbeitung des Filtrats erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-[3,7-dimethyloctyl]-cyclohexylcarbonyloxy)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-3-[2-methylbutyl]-cyclohexylcarbonyloxy)-phenylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-[2-methylbutyl]-cyclohexyl)-phenylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-[3,7-dimethyl-octyl]-cyclohexyl)-phenylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(p-[3-methylpentyl]-benzoyloxy)-phenylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(trans-4-[4,8-dimethylnonyl]-cyclohexancarbonsäure)-phenylester.

Beispiel 3:

Ein Überschuß an (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure wird analog Beispiel 1 mit 4,4'-Bis-hydroxybiphenyl umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktives 4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylpentanoyloxy)-biphenyl.

Analog werden hergestellt:

4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylbutyryloxy)-biphenyl, F. 92°C

4,4'-Bis-(2-chlor-4-methylpentanoyloxy)-biphenyl, F. 70°C

4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylbutyryloxy)-trans,trans-cyclohexylcyclohexan
4,4'-Bis-(2-chlor-4-methylpentanoyloxy)-trans,trans-cyclohexylcyclohexan
4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylpentanoyloxy)-trans,trans-cyclohexylcyclohexan

Beispiel 4:

Ein Gemisch von 5,3g p-[p-(4-Cyan-4-(2-methylbutyl)-cyclohexyl)-phenyl]-phenol (erhältlich durch alkalische Etherspaltung aus r-1-Cyan-cis-4-(4'-propyloxybiphenyl-4-yl)-1-(2-methylbutyl)-cyclohexan mit Kalium-tert.-butylat in NMP bei 180°C), 1,9g optisch aktiver 2-Chlor-3-methyl-buttersäure und 170g DMAP werden in 40ml CH₂Cl₂ suspendiert. Dann werden bei 0°C 3,1g DCC in 5ml CH₂Cl₂ zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Dicyclohexylharnstoffes und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methyl-buttersäure-4'-(4-cyan-4-(2-methylbutyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester.

Beispiel 5:

Durch Veresterung von optisch aktivem 4-(4'-(2-Octyloxy)-biphenyl-4-yl)-1-cyano-1-(2-hydroxypropyl)-cyclohexan (erhältlich aus 4-(4'-(2-Octyloxy)-biphenyl-4-yl)-cyclohexanarbonitril durch Alkylierung mit optisch aktivem Propylenoxid und Lithiumdiisopropylamid als Base) mit optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure erhält man optisch aktives 1-[4-cis-(4'-(2-Octyloxy)-biphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-propyl-(2-chlor-3-methylbutyrat).

Beispiel 6:

Zu einer Lösung von 2,4g von optisch aktivem α -Pentyloxypropionsäurechlorid in 25ml Pyridin tropft man eine Lösung von optisch aktivem 4-(2-Octyloxy)-4'-hydroxybiphenyl in Toluol und erhitzt 2 Stunden am Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(2-Octyloxy)-4'-(α -pentyloxypropanoyloxy)-biphenyl.

Analog werden hergestellt:

4,4'-Bis-(α -pentyloxypropanoyloxy)-biphenyl
4,4'-Bis-(α -butyloxypropanoyloxy)-biphenyl
4,4'-Bis-(α -propyloxypropanoyloxy)-biphenyl
4,4'-Bis-(α -ethyloxypropanoyloxy)-biphenyl

Beispiel 7:

0,035 mol 4,4'-Bis-hydroxybiphenyl, 0,07 ml (S)-3,7-Dimethyloctansäure und 1g 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 150ml Toluol gelöst. Man tropft eine Lösung von 16,0g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 40ml Toluol zu, rührt über Nacht nach, chromatographiert mit Toluol über Kieselgel, kristallisiert um und erhält optisch aktives 4,4'-Bis-(3,7-Dimethyloctanoyloxy)-biphenyl, F. 72–73°C.

Beispiel 8:

25mmol 4,4''-Terphenyldicarbonsäure (erhältlich durch Umsetzung von Dibromterphenyl mit CuCN in NMP und Verseifung des Dinitrils mit KOH in Diethylenglycol), 7,9g (S)-3,7-Dimethyloctanol und 0,12g DMAP werden in 40ml Toluol vorgelegt. Man tropft unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 9,9g DCC in 15ml Toluol zu, rührt über Nacht, chromatographiert mit Toluol an Kieselgel, kristallisiert um und erhält 4,4''-Bis-(3,7-Dimethyloctyloxycarbonyl)-p-terphenyl.

Beispiel 9:

Zu einer Lösung von 16,2g (0,3 mol) Natriummethylat und 24,8g (0,1 mol) 1-Fluor-2,5-di-(4-hydroxyphenyl)-benzol in 150ml Methanol werden in der Siedehitze 80,5g (0,3 mol) (S)-3,7-Dimethyl-1-iodoctan getropft. Nach 5h wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält nach Umkristallisation reines 1-Fluor-2,5-die-[4-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl]-benzol.

Beispiel A:

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her, bestehend aus

3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10% 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-[4-cyan-4-(3,7-dimethylheptyl)-cyclohexyl]-biphenyl-4-yl-ester.

Beispiel B:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10% 4,4'-Bis-(2-Chlor-3-methylbutyryloxy)-biphenyl
hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 38 nC/cm² und eine S₂^{*}/Ch-Umwandlung bei 68°C.

Beispiel C:

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her, bestehend aus

- 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
- 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
- 6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 10% 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-[5-(3-methylpentyl)-pyridin-2-yl]-phenylester.

Beispiel D:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 30% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
 - 15% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan,
 - 8% 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester (optisch aktiv) und
 - 5% 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-[5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin-2-yl]-phenylester (optisch aktiv)
- zeigt S_C^*/S_A 57°C, S_A/Ch 61°C, Ch/I 78°C und $P_s = 13 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel E:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 25% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 30% r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 - 15% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 - 6% 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester (optisch aktiv) und
 - 5% 2,5-Bis-[p-(3-methyl-2-chlorbutyryloxy)-phenyl]-pyridin (optisch aktiv)
- zeigt S_C^*/S_A 61°C, S_A/Ch 64°C, Ch/I 78°C und $P_s = 18 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel F:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 - 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 - 6% r-1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 - 10% optisch aktives 4,4'-Bis-[1-(ethoxycarbonyl)-ethoxy]-biphenyl
- zeigt S_C^*/S_A 54°C, S_A/Ch 58°C, Ch/I 78°C und $P_s = 2 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel G:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
 - 7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
 - 28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 - 14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 - 6% r-1-Cyan-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
 - 10% optisch aktives 4,4'-Bis-(α -butyloxypropanoyloxy)-biphenyl
- zeigt S_C^*/S_A 51°C, S_A/Ch 53°C, Ch/I 76°C und $P_s = 2 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel H:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptylcyclohexan,
6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10% 4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylbutyryloxy)-trans; trans-cyclohexylcyclohexan
(optisch aktiv) zeigt $S_{\text{C}}^{\circ}/S_{\text{A}}$ 53°C, S_{A}/Ch 84°C, Ch/I 92°C und $P_{\text{s}} = 12 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel I:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan,
14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptylcyclohexan,
6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10% 4,4'-Bis-(2-chlor-4-methylpentanoyloxy)-trans,trans-cyclohexylcyclohexan
(optisch aktiv) zeigt $S_{\text{C}}^{\circ}/S_{\text{A}}$ 58°C, S_{A}/Ch 82°C, Ch/I 88°C und $P_{\text{s}} = 14 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel J:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus
3% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
7% 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
23% 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
28% r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octyl-cyclohexan,
14% r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptylcyclohexan,
6% r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10% 4,4'-Bis-(2-chlor-3-methylpentanoyloxy)-trans,trans-cyclohexylcyclohexan
(optisch aktiv) zeigt $S_{\text{C}}^{\circ}/S_{\text{A}}$ 55°C, S_{A}/Ch 83°C, Ch/I 90°C und $P_{\text{s}} = 13 \text{ nC/cm}^2$.