



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 650 238 A5

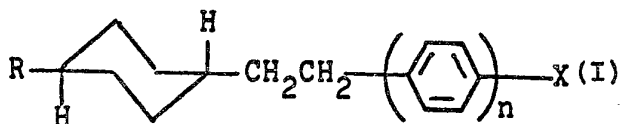
⑤① Int. Cl.4: C 07 C 25/18
C 09 K 19/30
G 09 F 9/35

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer:	5397/82	⑦③ Inhaber:	Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokyo (JP)
⑳② Anmeldungsdatum:	10.09.1982		
⑳③ Priorität(en):	10.09.1981 JP 56-141728 10.09.1981 JP 56-141730	⑦② Erfinder:	Takatsu, Haruyoshi, Kodaira-shi/Tokyo (JP) Sato, Hisato, Kita-ku/Tokyo (JP)
⑳④ Patent erteilt:	15.07.1985		
⑳⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.07.1985	⑦④ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

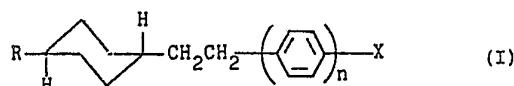
⑤④ 1-Cyclohexyl-2-phenyläthane und -biphenyläthane.

⑤⑦ Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben. Von diesen neuen Verbindungen zeigen diejenigen, worin n in der Strukturformel I für die ganze Zahl 1 steht, schwachpositive dielektrische Anisotropie und diejenigen, worin in der Formel I n für die ganze Zahl 2 steht, sind Flüssigkristallverbindungen niedriger Viskosität mit einer hohen Phasenübergangstemperatur von der nematischen zur isotrop flüssigen Phase. Die Verbindungen der Formel I sind hervorragend geeignet, um im Gemisch mit bekannten anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen die Phasenübergangstemperatur von der nematischen zur isotrop flüssigen Phase wesentlich zu erhöhen, ohne dabei gleichzeitig die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs wesentlich zu erhöhen. Solcherart erhaltene Flüssigkristallgemische eignen sich für die Verwendung in praktisch allen bekannten elektrooptischen Anzeigegeräten, die über einen weiten Temperaturbereich, einschliesslich Zimmertemperatur, bei niedriger Betriebsspannung betrieben werden können.



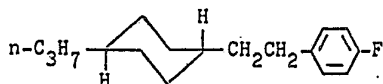
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel

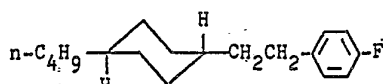


worin R lineares Alkyl mit 1–7 C-Atomen bedeutet und n für die ganze Zahl 1 oder 2 steht, und X Fluor bedeutet, wenn n für 1 steht, oder Fluor oder Chlor bedeutet, wenn n die Zahl 2 ist.

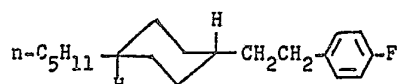
2. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



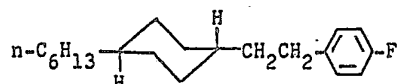
3. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



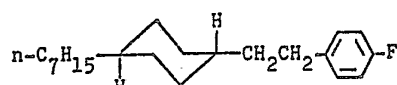
4. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



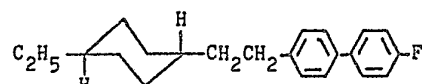
5. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



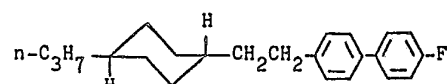
6. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



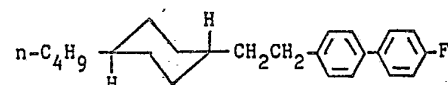
7. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



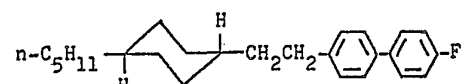
8. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



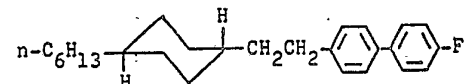
9. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



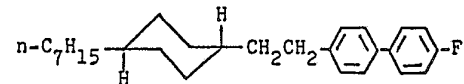
10. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



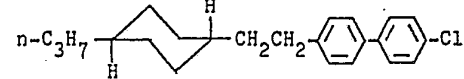
11. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



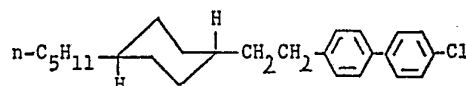
12. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



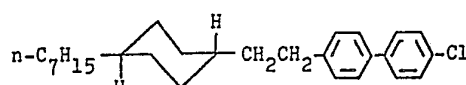
13. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



14. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



15. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel



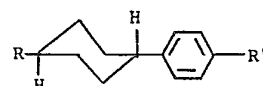
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue nematische Halogenverbindungen, die als Flüssigkristallmaterial für die Verwendung in elektrooptischen Anzeigegegeräten geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung sind die im Patentanspruch 1 definierten trans(äquatorial-äquatorial)-4-n-Alkylcyclohexyl-äthane der Formel I.

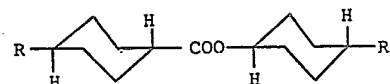
Typische Flüssigkristall-Anzeigezellen sind beispielsweise die von M. Schadt «Applied Physics Letters», 18, S. 127–128 (1971) beschriebenen Anzeigesysteme nach dem Prinzip der Deformation homogenorientierter, verdrehter nematischer Schichten, die von G.H. Heilmeier et al. in «Proceedings of the I.E.E.E.», 56, S. 1162–1171 (1968) beschriebenen Anzeigesysteme nach dem Prinzip der dynamischen Streuung und die von G.H. Heilmeier et al. «Applied Physics Letters», 13, S. 91 (1968) und D.L. White et al. «Journal of Applied Physics», 45, S. 4718 (1974) beschriebenen Anzeigesysteme nach dem Gast/Wirt-Prinzip.

Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 1 steht, d. h. 1-Cyclohexyl-2-phenyläthane, zeigen niedrige Viskosität und sind dadurch wirksam, um im Gemisch mit verschiedenen nematischen Flüssigkristallmaterialien deren Viskosität herabzusetzen.

Viele der bisher für die Herabsetzung der Viskosität verwendeten Verbindungen zeigen schwach negative dielektrische Anisotropie, wie beispielsweise 4-Alkyl-4'-alkyl-phenyl-cyclohexane der Formel



worin R und R' Alkyl bedeuten, oder 4-Alkylcyclohexyl-4'-alkylcyclohexan-carboxylate der Formel



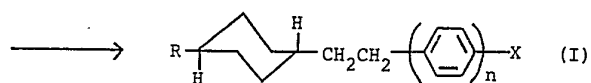
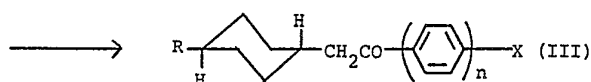
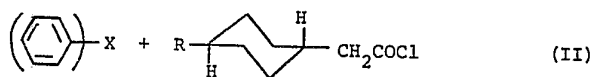
worin R und R' Alkyl bedeuten.

Diese Verbindungen zeigen somit den Nachteil, dass sie im Gemisch mit verschiedenen anderen nematischen Flüssigkristallmaterialien auch die dielektrische Anisotropie dieser Materialien herabsetzen. Demzufolge ist der Betrieb von Anzeigesystemen nach dem Prinzip der Deformation homogenorientierter, verdrehter nematischer Schichten bei niedriger Betriebsspannung, was für den Fachmann ein wichtiges Problem darstellt, schwierig. Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 1 steht, d. h. 1-Cyclohexyl-2-phenyläthane, sind neue Verbindungen mit schwach positiver dielektrischer Anisotropie und zeigen daher den vorstehend angeführten Nachteil nicht. Spezifisch vermindern die vorstehend angeführten bekannten Verbindungen zur Herabsetzung der Viskosität bei der Herstellung von Flüssigkristallgemischen der gewünschten Viskosität im Gemisch mit mindestens einer anderen nematischen Flüssigkristallverbindung die dielektrische Anisotropie des erhaltenen Flüssigkristallgemischs, wogegen die Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 1 steht, in einem solchen Gemisch entweder dessen dielektrische Anisotropie erhöhen oder zumindest dessen Herabsetzung auf ein Minimum vermindern.

Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, d. h. 1-Cyclohexyl-2-biphenyläthane, sind Flüssigkristallverbindungen niedriger Viskosität mit einer hohen Übergangstemperatur von der nematischen zur isotrop flüssigen Phase (N-I-Übergangstemperatur). Die Beibehaltung einer nematischen Phase über einen weiten Temperaturbereich, einschliesslich Zimmertemperatur, ist eine wichtige, im allgemeinen für alle Anzeigeelementen verlangte Eigenschaft. Viele Materialien mit derartiger Eigenschaft und praktischer Verwendbarkeit werden hergestellt, indem man mindestens eine Verbindung, die bei Zimmertemperatur eine nematische Phase aufweist, mit mindestens einer Verbindung mischt, die oberhalb Zimmertemperatur eine nematische Phase aufweist. Von vielen der vorstehend angeführten, heute kommerziell verwendeten Flüssigkristallgemischen wird verlangt, dass sie eine nematische Phase über mindestens den gesamten Temperaturbereich von -30°C bis $+65^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Um diese Anforderung zu erfüllen, werden üblicherweise oft Verbindungen mit einer Übergangstemperatur von kristalliner zu nematischer Phase (C-N Punkt) von etwa 100°C und einer Übergangstemperatur von nematischer zu isotrop flüssiger Phase (N-I Punkt) von etwa 200°C verwendet, wie 4,4'-substituiertes-Therphenyl, -Biphenylcyclohexan oder Phenyl-4,4'-substituiertes-benzoyloxybenzoat, als Verbindung mit einer nematischen Phase bei einer Temperatur oberhalb Zimmertemperatur. Wenn jedoch derartige Verbindungen in genügend hohem Mengenanteil beigemischt werden, um den N-I Punkt eines Flüssigkristallgemischs auf 65°C oder höher einzustellen, erhöhen sie die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs in unerwünschtem Ausmass und verlangsamen damit deren Schaltgeschwindigkeit.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, d. h. 1-Cyclohexyl-2-biphenyläthane, sind neue Verbindungen, welche diese Eigenschaft nicht aufweisen. Spezifisch erhöhen bei Vermischen der vorstehend genannten bekannten Flüssigkristallverbindungen mit mindestens einer anderen nematischen Flüssigkristallverbindung zur Erzielung eines praktisch verwendbaren Flüssigkristallgemischs mit einem N-I Punkt von mindestens 65°C diese bekannten Verbindungen die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs in hohem Ausmass, wogegen bei Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemischs vermindert oder auf ein geringes Ausmass eingeschränkt wird.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können beispielsweise nach dem nachstehenden Reaktionsschema hergestellt werden, indem zuerst ein p-Halogenbenzol oder p-Halogenbiphenyl mit einer Verbindung der Formel II und wasserfreiem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol zur Reaktion gebracht wird und danach die erhaltene Verbindung der Formel III mit Hydrazin und Calciumhydroxid in Di- oder Triäthylenglykol umgesetzt wird.



In Tabelle 1 sind die Übergangstemperaturen von typischen Beispielen von wie vorstehend beschrieben hergestellten erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I angeführt. In der Tabelle bedeuten C eine kristalline Phase, N eine nematische Phase, I eine isotrop flüssige Phase und die Pfeile den Phasenübergang.

Tabelle 1

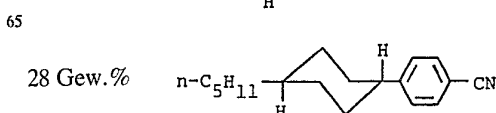
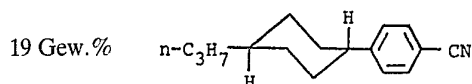
$\text{R}-\text{Cyclohexyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_n\text{X}$					
10 Nr.	n	R	X	Übergangstemperatur, $^{\circ}\text{C}$	
1	1	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	F	$5(\text{C} \rightarrow \text{I})$	$-25(\text{I} \rightleftharpoons \text{N})$
2	1	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	F	$7(\text{C} \rightarrow \text{I})$	$-28(\text{I} \rightleftharpoons \text{N})$
3	1	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	F	$9(\text{C} \rightarrow \text{I})$	$-8(\text{I} \rightleftharpoons \text{N})$
15 4	1	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	F	$12(\text{C} \rightarrow \text{I})$	$-11(\text{I} \rightleftharpoons \text{N})$
5	1	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	F	$13(\text{C} \rightarrow \text{I})$	$-1(\text{I} \rightleftharpoons \text{N})$
6	2	C_2H_5	F	$68(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$96(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
7	2	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	F	$76(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$125(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
8	2	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	F	$69(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$113(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
20 9	2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	F	$82(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$121(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
10	2	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	F	$75(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$109(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
11	2	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	F	$87(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$119(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
12	2	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Cl	$100(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$158(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
13	2	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Cl	$110(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$152(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$
25 14	2	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	Cl	$114(\text{C} \rightleftharpoons \text{N})$	$147(\text{N} \rightleftharpoons \text{I})$

Die Verbindungen der Formel I sind nematische Flüssigkristallverbindungen mit schwach positiver dielektrischer Anisotropie. Demzufolge kann ein Gemisch davon mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen negativer dielektrischer Anisotropie ein für Anzeigeelementen nach dem Prinzip der dynamischen Streuung geeignetes Flüssigkristallmaterial ergeben. Auch im Gemisch mit anderen nematischen Flüssigkristallverbindungen mit starker positiver dielektrischer Anisotropie ergibt sich ein für Anzeigeelementen nach dem Prinzip der Deformation homogen orientierter, verdrillter nematischer Schichten geeignetes Flüssigkristallmaterial.

Typische Beispiele von bevorzugten nematischen Flüssigkristallverbindungen, die im Gemisch mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I verwendet werden können, sind Phenyl-4,4'-substituierte-benzoate, Phenyl-4,4'-substituierte-cyclohexan-carboxylate, Biphenyl-4,4'-substituierte-cyclohexan-carboxylate, 4'-substituierte-Phenyl-4(4-substituierte-cyclohexyl)-benzoate, 4'-substituierte-Phenyl-4(4-substituierte-cyclohexyl)-benzoate, 4,4'-Biphenyl-4,4'-phenylcyclohexan, 4,4'-substituiertes-Therphenyl-4,4'-biphenylcyclohexan, 2-(4'-substituierte-Phenyl)-5-substituierte-pyrimidine.

In Tabelle 2 sind die Viskositäten und dielektrischen Anisotropien von Flüssigkristallgemischen aus 80 Gew. % eines heute weit verbreitet verwendeten Flüssigkristallgemischs A und 20 Gew. % der erfindungsgemässen, in Tabelle 1 angeführten Verbindungen 55 Nr. 1-5, worin n für die ganze Zahl 1 steht, zusammengefasst. Für Vergleichszwecke sind auch Viskosität und dielektrische Anisotropie des Flüssigkristallgemischs A angeführt.

Das Flüssigkristallgemisch A zeigt die nachstehende Zusammensetzung der mit ihren Strukturformeln identifizierten, 60 bekannten Verbindungen:



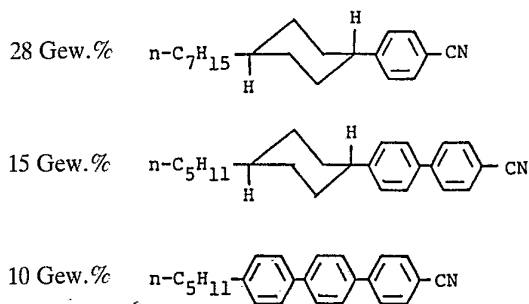


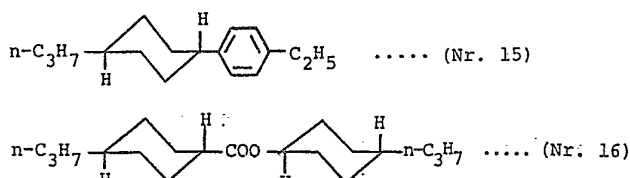
Tabelle 2

	Viskosität bei 20°C, mPa.s	Dielektrische Anisotropie, (-)
(A)	37,0	8,1
(A) + (Nr. 1)	30,8	7,3
(A) + (Nr. 2)	30,9	7,3
(A) + (Nr. 3)	31,0	7,4
(A) + (Nr. 4)	31,2	7,2
(A) + (Nr. 5)	31,3	7,3

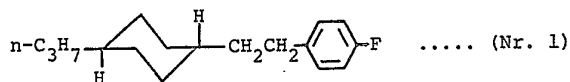
Aus Tabelle 2 geht hervor, dass durch Beimischung von Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 1 steht, die Viskosität des erhaltenen Flüssigkristallgemisches herabgesetzt wird, ohne die dielektrische Anisotropie wesentlich zu vermindern.

Diese Wirkung ist auch aus dem nachstehenden Vergleichsversuch ersichtlich.

Zur Herabsetzung der Viskosität von Flüssigkristallgemischen wurde je eine der nachstehend angeführten bekannten Verbindungen in variierenden Mengenanteilen mit dem vorstehend definierten, bekannten Flüssigkristallgemisch A vermischt.



Gleichermassen wurde das bekannte Flüssigkristallgemisch A mit variierenden Mengenanteilen der erfindungsgemässen Verbindung der Formel



vermischt.

Von den erhaltenen drei Sorten Flüssigkristallgemischen wurden die Viskositäten und dielektrischen Anisotropien bestimmt.

Aus den erhaltenen Messresultaten wurden in den Zeichnungen in:

Fig. 1 das Diagramm des Verhältnisses zwischen Viskosität und dem Mengenanteil der jeweiligen Verbindung im Gemisch;

Fig. 2 das Diagramm des Verhältnisses zwischen dielektrischer Anisotropie und dem Mengenanteil der jeweils beigemischten Verbindung; und

Fig. 3 das Diagramm des Verhältnisses zwischen dielektrischer Anisotropie und Viskosität erstellt.

In diesen drei Diagrammen sind die Kurve für das Vergleichsgemisch A + die bekannte Verbindung Nr. 15 gestrichelt, für das Vergleichsgemisch A + die bekannte Verbindung Nr. 16 strichpunktirt, und für das Gemisch A + die erfindungsgemässe Verbindung Nr. 1 ausgezogen dargestellt.

Aus den Diagrammen gemäss Fig. 1-3 geht hervor, dass durch Beimischung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 1 steht, bei gleichzeitiger Herabsetzung der Viskosität eine viel geringere Herabsetzung der dielektrischen Anisotropie erfolgt, als bei Beimischung der bekannten, für die Herabsetzung der Viskosität verwendeten Verbindungen.

In Tabelle 3 sind die N-I Punkte und Viskositäten von Flüssigkristallgemischen aus 80 Gew. % einer Matrix eines heute weitverbreiteten Flüssigkristallgemischs B und 20 Gew. % einer der in Tabelle 1 angeführten, erfindungsgemässen Verbindungen Nr. 6-14 der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, angeführt. Für Vergleichszwecke sind ebenfalls der N-I Punkt und die Viskosität des bekannten Flüssigkristallgemischs B angeführt.

Das Matrix-Flüssigkristallgemisch B zeigt die nachstehende Zusammensetzung der durch ihre Strukturformeln definierten bekannten Flüssigkristallverbindungen:

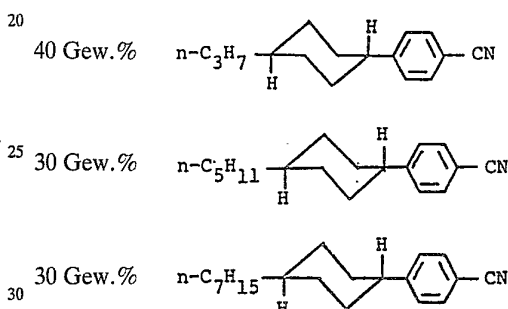


Tabelle 3

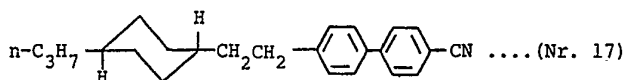
	N-I Punkt °C	Viskosität bei 20°C, mPa.s
(B)	51,0	22,6
(B) + (Nr. 6)	60,0	22,0
(B) + (Nr. 7)	65,7	22,0
(B) + (Nr. 8)	63,3	22,2
(B) + (Nr. 9)	65,0	22,2
(B) + (Nr. 10)	62,6	22,4
(B) + (Nr. 11)	64,9	22,5
(B) + (Nr. 12)	72,1	24,6
(B) + (Nr. 13)	71,2	24,9
(B) + (Nr. 14)	70,2	25,4

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass durch die Beimischung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, die Viskosität von Flüssigkristallgemischen herabgesetzt oder höchstens geringfügig erhöht, der N-I Punkt des Flüssigkristallgemischs jedoch in kommerziell genügendem Ausmass erhöht wird. Eine Viskosität bei 20°C von etwa 25 mPa.s ist viel niedriger, als die Viskositäten von verschiedenen Flüssigkristallgemischen mit einem N-I Punkt von mindestens 65°C, was gegenwärtig einen Durchschnittswert für praktische Verwendbarkeit darstellt. Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, zeigen hohen Gebrauchswert, da sie zu Flüssigkristallgemischen derartig niedriger Viskosität führen.

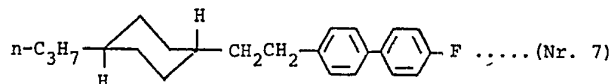
Die Auswirkung der Erfindung ist auch aus dem nachstehenden Vergleichsversuch ersichtlich.

Eine bekannte Verbindung der nachstehenden Strukturformel Nr. 17 mit ähnlicher chemischer Struktur wie eine erfindungsgemässe Verbindung der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, und die zur Erhöhung des N-I Punktes von Flüssigkristall-

gemischen verwendet werden kann, wurde in variierenden Mengenanteilen mit dem vorstehend definierten Matrix-Flüssigkristallgemisch B vermischt.



Gleicherweise wurde die erfindungsgemäße Verbindung der Strukturformel



in variierenden Mengenanteilen mit dem Matrix-Flüssigkristallgemisch B vermischt.

Von den erhaltenen Flüssigkristallgemischen wurden die N-I Punkte und Viskositäten bestimmt. Aus den erhaltenen Messresultaten wurden Diagramme hergestellt und in den Zeichnungen zeigen:

Fig. 4 das Verhältnis von N-I Punkt und dem jeweils eingesetzten Mengenanteil der beigemischten Verbindung;

Fig. 5 das Verhältnis zwischen der Viskosität und dem jeweils eingesetzten Mengenanteil der beigemischten Verbindung; und

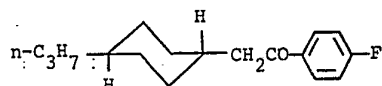
Fig. 6 das Verhältnis zwischen N-I Punkt und Viskosität.

In den Diagrammen ist die jeweilige Kurve des Vergleichsgemischs aus Flüssigkristallgemisch B und der bekannten Verbindung Nr. 17 gestrichelt und die Kurve des Flüssigkristallgemischs aus dem Gemisch B und der erfindungsgemäßen Verbindung Nr. 7 ausgezogen dargestellt.

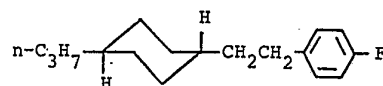
Aus den Diagrammen gemäß Fig. 4–6 geht hervor, dass durch Beimischung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, worin n für die ganze Zahl 2 steht, bei gleichzeitiger Erhöhung des N-I Punktes, eine viel geringere Erhöhung der Viskosität eintritt, als bei Beimischung der bekannten Verbindung Nr. 17.

Beispiel 1

16,0 g (0,120 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ml Schwefelkohlenstoff gegeben und dann unter Rühren bei Zimmertemperatur 20,3 g (0,100 mol) trans-4-n-Propylcyclohexylacetyl-chlorid eingetropft. Das Gemisch wurde auf 10°C abgekühlt, dann wurden unter Rühren 9,6 g (0,100 mol) p-Fluorbenzol graduell eingetropft und bei 10°C während 5 h und dann bei Zimmertemperatur während 2 h reagieren gelassen. Nach Abdestillieren von Schwefelkohlenstoff wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegeben und das Gemisch während 1 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit Diäthyläther extrahiert, die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand unter Vakuum destilliert, wobei 18,1 g (0,0691 mol) einer Verbindung der Formel



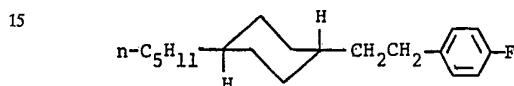
erhalten wurden. Diese erhaltene Verbindung wurde mit 100 ml Triäthylenglykol, 12,1 g (0,193 mol) 80%-igem Hydrazinhydrid und 22,8 g (0,346 mol) 85%-iger Kalilauge versetzt. Unter Rühren wurde die Temperatur graduell erhöht und die Reaktion während 3 h bei 150°C ausgeführt. Nach Abkühlung wurden 150 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch wurde dann mit n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das n-Hexan wurde abdestilliert und der Rückstand unter Vakuum destilliert, wobei mit 53,2 % Ausbeute 13,2 g (0,0532 mol) einer Verbindung der Formel



5 der folgenden Phasenübergangstemperaturen erhalten wurden:
5°C (C → I)
-25°C (I ⇌ N)

Beispiel 2

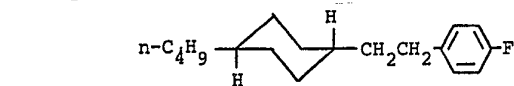
10 Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 57,1 % die Verbindung der nachstehenden Formel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.



9°C (C → I)
-8°C (I ⇌ N)

Beispiel 3

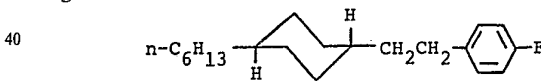
Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 53,8 % die Verbindung der nachstehenden Formel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.



7°C (C → I)
-28°C (I ⇌ N)

Beispiel 4

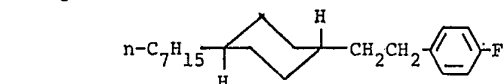
35 Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 56,4 % die Verbindung der nachstehenden Formel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.



12°C (C → I)
-11°C (I ⇌ N)

Beispiel 5

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 55,9 % die Verbindung der nachstehenden Formel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

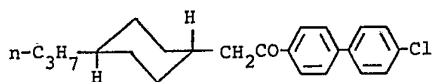


55 13°C (C → I)
-1°C (I ⇌ N)

Beispiel 6

16,0 g (0,120 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ml Schwefelkohlenstoff gegeben und unter Rühren bei Zimmertemperatur wurden 20,3 g (0,100 mol) trans-4-n-Propylcyclohexylacetyl-chlorid eingetropft. Das Gemisch wurde auf 10°C gekühlt und unter Rühren wurde eine Lösung von 18,9 g (0,100 mol) p-Chlorbiphenyl in 30 ml Schwefelkohlenstoff eingetropft. Die Reaktion wurde bei 10°C während 5 h und dann bei Zimmertemperatur während 2 h ausgeführt. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben und das Gemisch während 1 h bei 60°C gerührt.

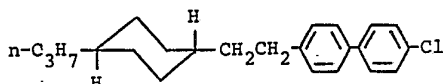
Nach Abkühlung wurde das Gemisch mit Diäthyläther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, wobei 23,4 g (0,0660 mol) der Verbindung der nachstehenden Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen erhalten wurden.



143°C (C → I)

137°C (I ⇌ N)

Zu dieser erhaltenen Verbindung wurden 200 ml Triäthylenglykol, 11,6 g (0,185 mol) 80%-iges Hydrazinhydrid und 21,7 g (0,330 mol) 85%-ige Kalilauge gegeben. Unter Rühren wurde die Temperatur graduell erhöht und die Reaktion während 3 h bei 160°C ausgeführt. Nach Abkühlung wurden dem Reaktionsgemisch 300 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch dann mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan/Äthanol umkristallisiert, wobei mit einer Ausbeute von 48,8 % 16,6 g (0,0488 mol) der Verbindung mit der nachstehenden Strukturformel und den angegebenen Phasenübergangstemperaturen erhalten wurden.

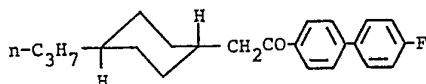


100°C (C ⇌ N)

158°C (N ⇌ I)

Beispiel 7

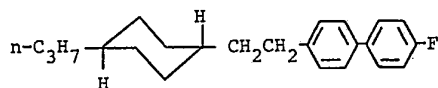
16,0 g (0,120 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ml Schwefelkohlenstoff gegeben und unter Rühren bei Zimmertemperatur wurden 20,3 g (0,100 mol) trans-4-n-Propylcyclohexylacetylchlorid eingetropft. Das Gemisch wurde auf 10°C abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 17,2 g (0,100 mol) p-Fluorbiphenyl in 30 ml Schwefelkohlenstoff eingetropft. Die Reaktion wurde bei 10°C während 5 h und dann bei Zimmertemperatur während 2 h ausgeführt. Nach Abdestillieren von Schwefelkohlenstoff wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegeben und das Gemisch während 1 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlung wurde das Gemisch mit Diäthyläther extrahiert und die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, wobei 21,6 g (0,0639 mol) der Verbindung der nachstehenden Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen erhalten wurden.



108°C (C → I)

104°C (I ⇌ N)

Zu dieser erhaltenen Verbindung wurden 150 ml Triäthylenglykol, 11,2 g (0,179 mol) 80%-iges Hydrazinhydrid und 21,0 g (0,320 mol) 85%-ige Kalilauge gegeben. Unter Rühren wurde die Temperatur graduell erhöht und die Reaktion während 3 h bei 150°C ausgeführt. Nach Abkühlung wurden 200 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch wurde mit n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das n-Hexan wurde abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan/Äthanol umkristallisiert, wobei mit 52,0 % Ausbeute 16,8 g (0,0520 mol) der Verbindung der nachstehenden Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen erhalten wurden.

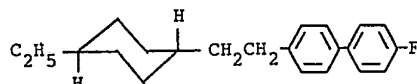


76°C (C ⇌ N)

125°C (N ⇌ I)

Beispiel 8

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 49,5 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

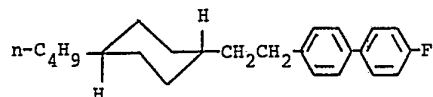


68°C (C ⇌ N)

96°C (N ⇌ I)

Beispiel 9

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 50,8 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

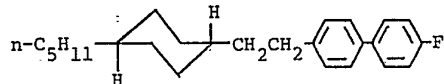


69°C (C ⇌ N)

113°C (N ⇌ I)

Beispiel 10

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 55,2 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

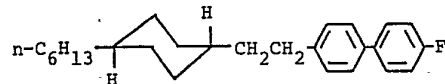


82°C (C ⇌ N)

121°C (N ⇌ I)

Beispiel 11

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 52,2 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

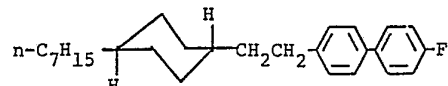


75°C (C ⇌ N)

109°C (N ⇌ I)

Beispiel 12

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 53,7 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.

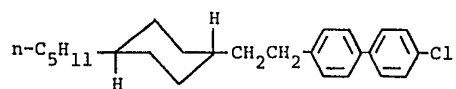


87°C (C ⇌ N)

119°C (N ⇌ I)

Beispiel 13

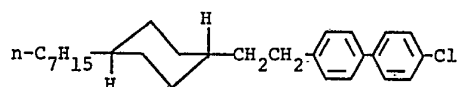
Nach dem in Beispiel 6 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 54,2 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.



110°C (C ⇌ N)
152°C (N ⇌ I)

Beispiel 14

Nach dem in Beispiel 6 beschriebenen Vorgehen wurde mit einer Ausbeute von 52,9 % die Verbindung der nachstehend angeführten Strukturformel mit den angegebenen Phasenübergangstemperaturen hergestellt.



10

114°C (C ⇌ N)
147°C (N ⇌ I)

Fig. 1

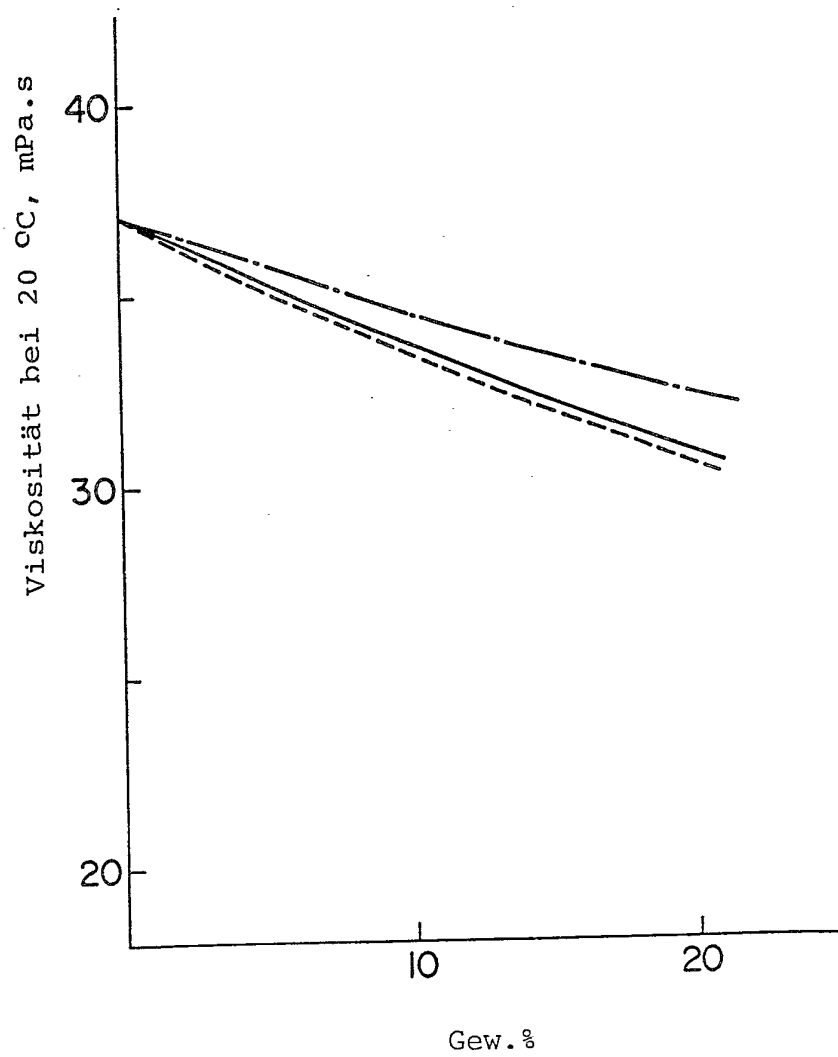


Fig. 2

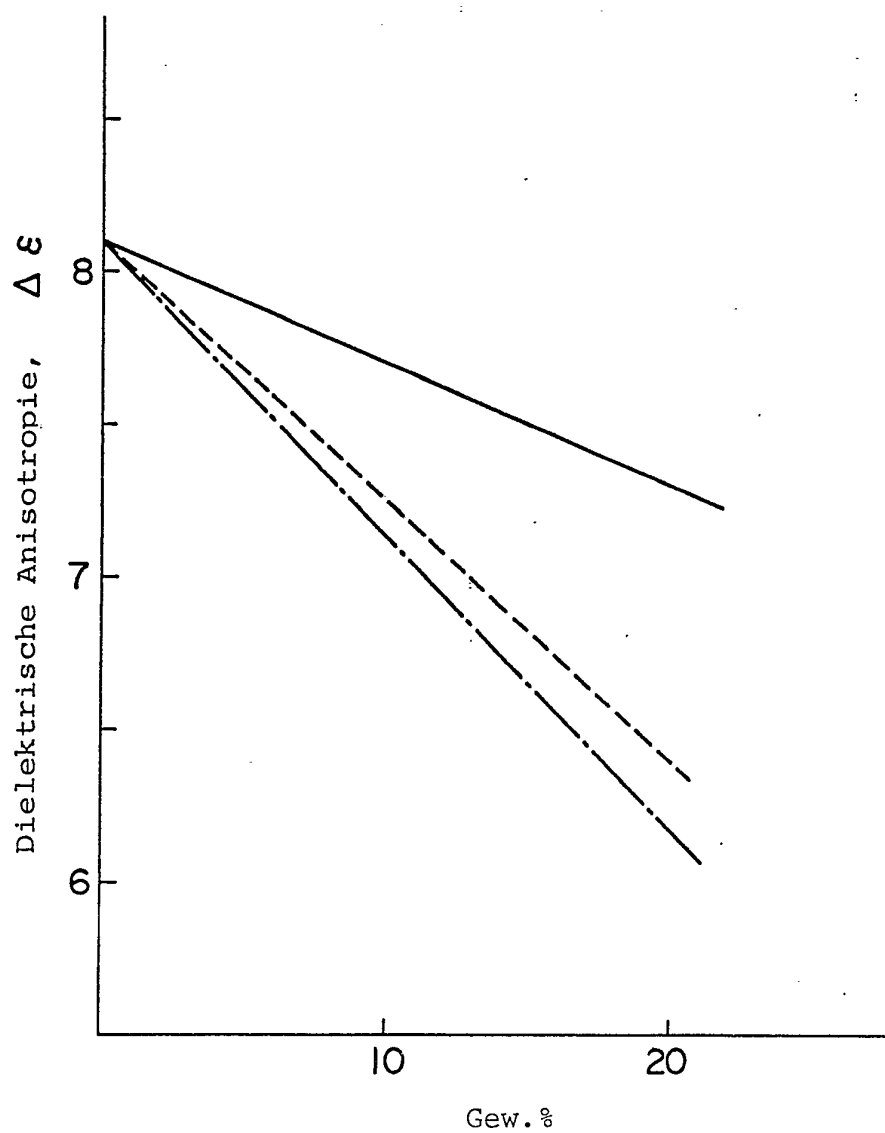


Fig. 3

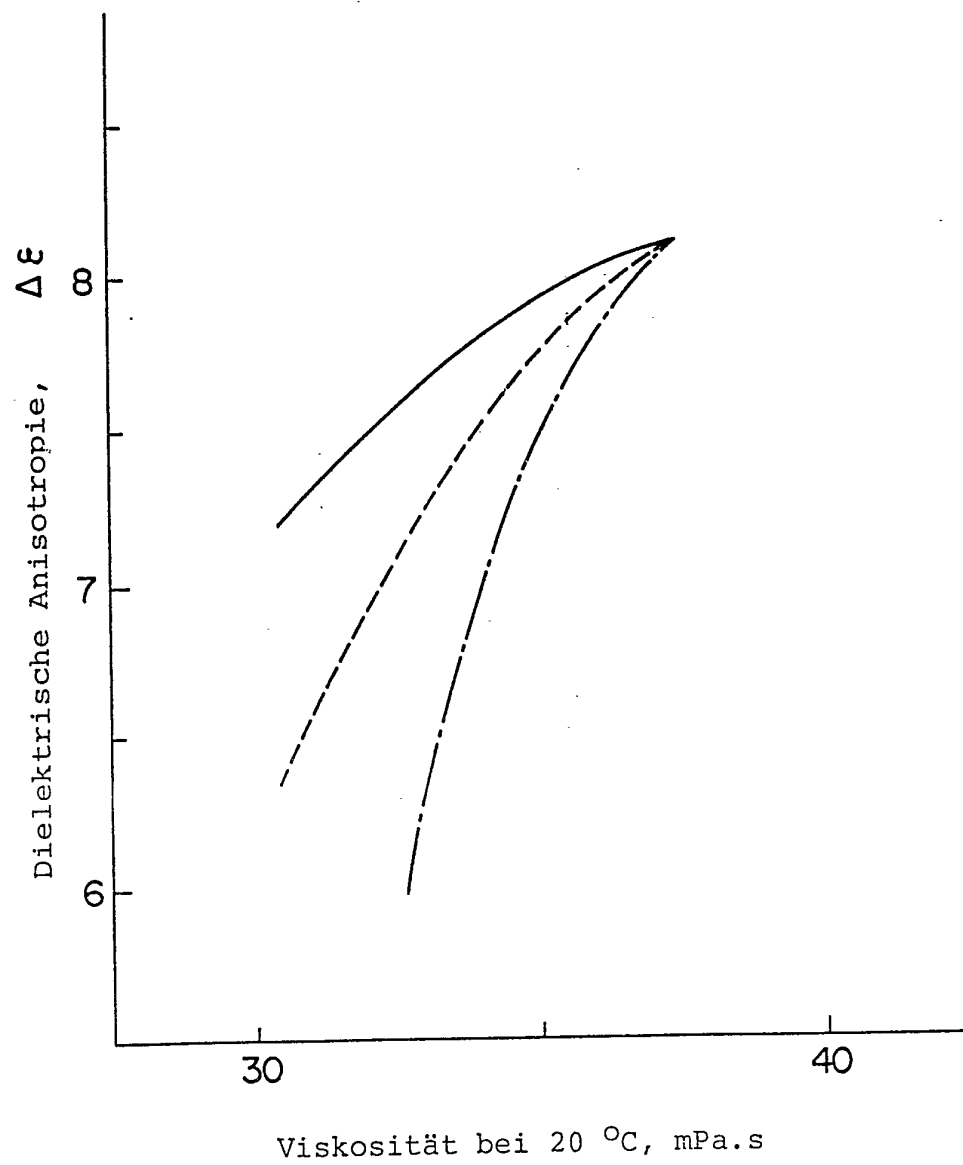


Fig. 4

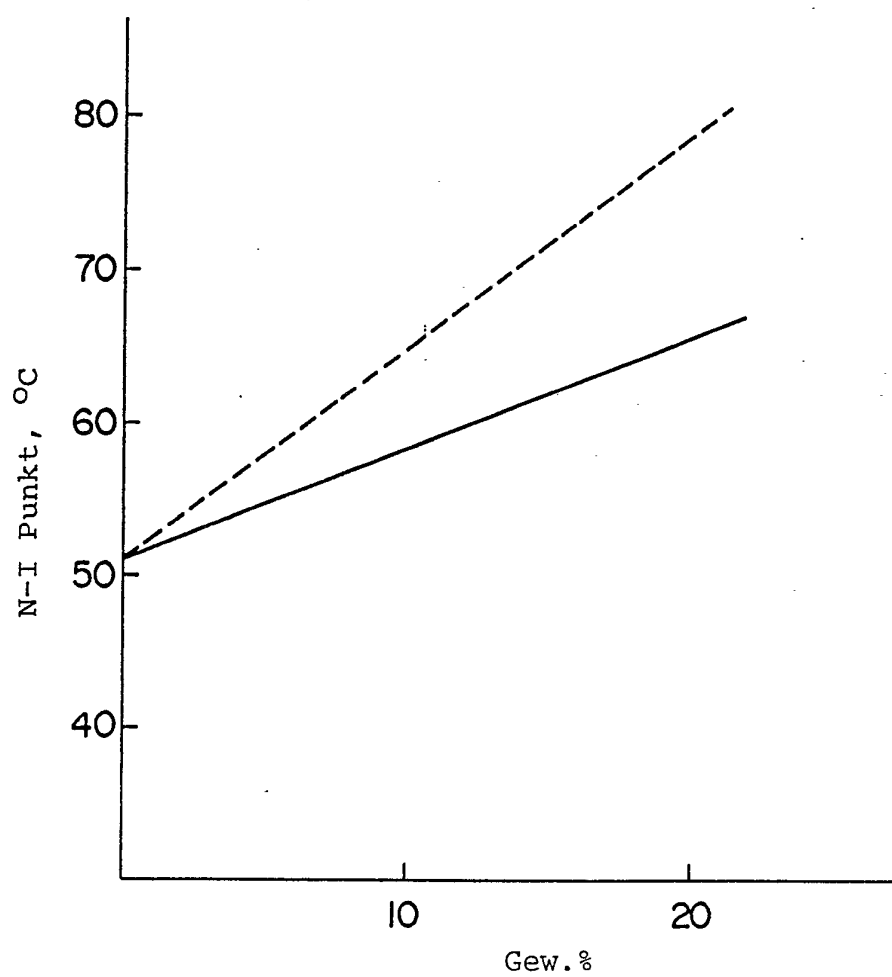


Fig. 5

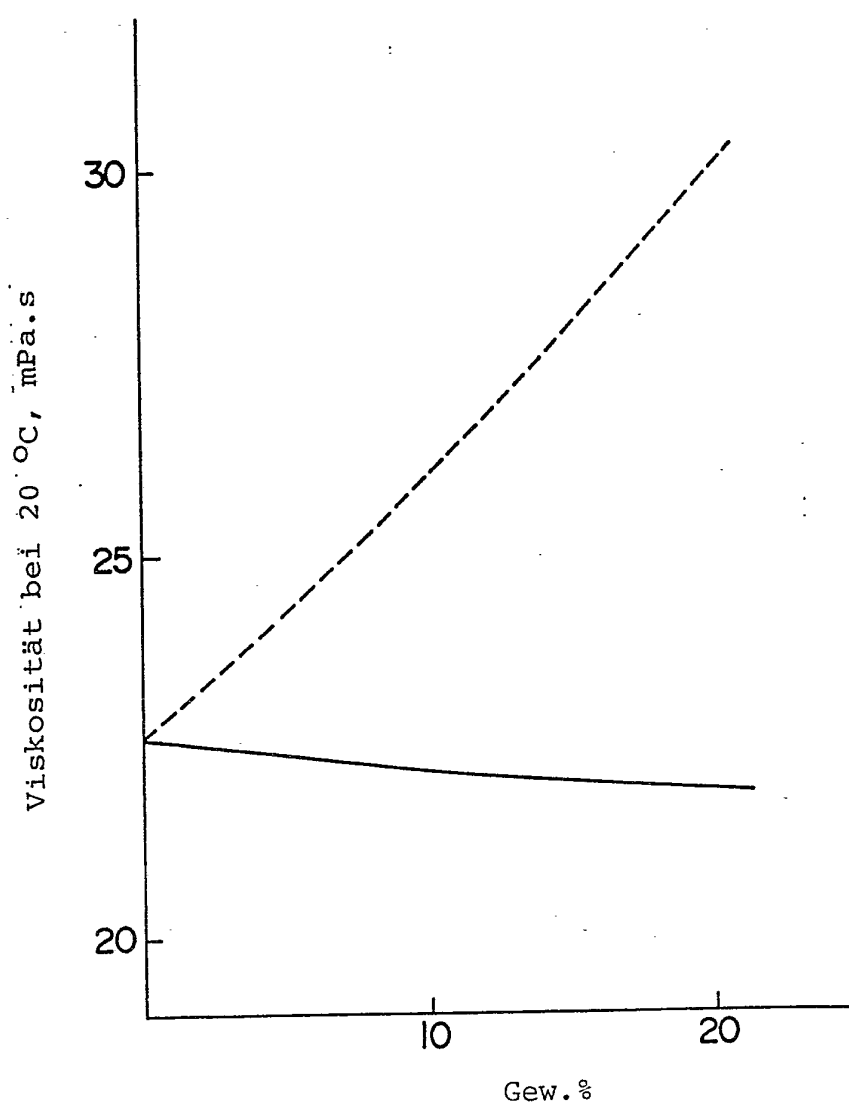


Fig. 6

