

PATENTSCHRIFT 140 567

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

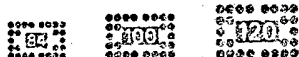
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	140 567	(44)	12.03.80 3(51) C 09 K 3/34
(21)	AP C 09 K / 209 223	(22)	21.11.78
(31)	139 610/77 67938/78	(32)	21.11.77 06.06.78
		(33)	JP

-
- (71) siehe (73)
- (72) Inukai, Takashi; Inoue, Hiromichi; Sato, Hideo; Furukawa, Kenji; Sugimori, Shigeru, JP
- (73) Chisso Corporation, Osaka, JP
- (74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristall-Verbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Alkyl-cyclohexenen, welche in der 1-Stellung eine p-Cyanophenylgruppe oder eine 4'-Cyano-4-biphenylylgruppe aufweisen, gemäß der allgemeinen Formel, worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, sowie nematische Flüssigkristallzusammensetzungen, welche mindestens eine der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen enthalten. Die genannten Verbindungen, die einen Cyclohexenring aufweisen, besitzen eine niedrigere Viskosität als übliche Flüssigkristallverbindungen und sind auf Grund ihrer kurzen Ansprechzeit für Flüssigkristall-Anzeigergeräte geeignet. Sie sind in besonderem Maße kompatibel mit anderen Flüssigkristallverbindungen unter Bildung geeigneter Flüssigkristallgemische. Auf Grund des Verfahrens gemäß der Erfindung ist es nicht erforderlich, die cis- und trans-Formen im Zwischenschritt der Herstellung aufzutrennen, wie es bei den bekannten Verfahren der Fall ist. - Formel -



Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristall-Verbindungen

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen von N_p -Flüssigkristallen (nematische Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie) zur Verwendung in Flüssigkristall-Anzeigen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In den letzten Jahren fanden Anzeigegeräte, die Flüssigkristalle verwenden, auf verschiedenen Gebieten praktische Anwendung, insbesondere werden nematische Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie häufig für Flüssigkristallzellen vom sogenannten getwisteten bzw. verdrillten nematischen Typ verwendet. Diese Flüssigkristalle müssen dazu verschiedene charakteristische Eigenschaften aufweisen, wie z.B. einen breiten Temperaturbereich, eine gute Stabilität, eine niedrige Betätigungsschwellspannung, kurze Ansprechzeit etc. Es ist jedoch für einen Typ einer Flüssigkristallverbindung schwierig, sämtliche Anforderungen zu erfüllen. Es werden daher heute für die praktische Anwendung verschiedene Verbindungen mit verschiedenen charakteristischen Eigenschaften vermischt, um den gestellten Anforderungen gerecht zu werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von neuen Flüssigkristallverbindungen, die sich für die oben genannten Zwecke gut verwenden lassen, zur Verfügung zu stellen.

Wesen der Erfindung

Von E. Eidenschink et al wurde kürzlich berichtet, dass 4(Trans-4-alkylcyclohexyl)benzonitril gemäss der nachfolgenden Formel (II) einen überlegenen nematischen Flüssigkristall mit niedriger Viskosität (Angw.Chem. 89 (1977) S. 103) darstellt:

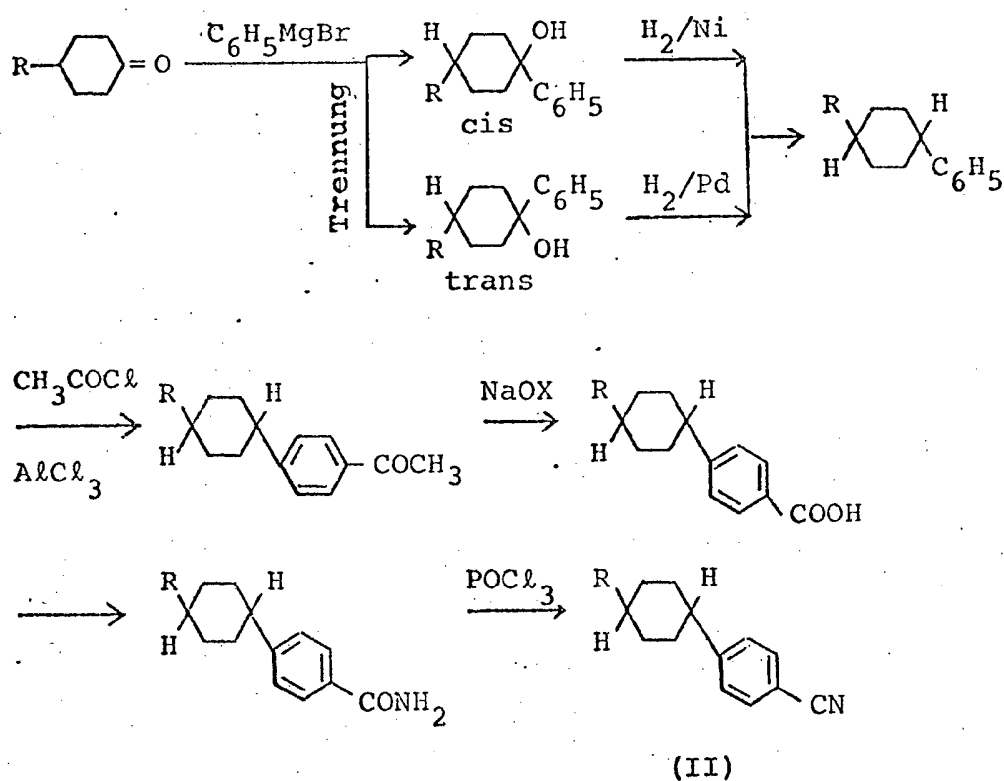


(II)

(worin R eine geradkettige Alkylgruppe bedeutet).

Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung ist jedoch sehr kompliziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Alkylgruppe R und die Cyanophenylgruppe im Cyclohexanring notwendigerweise in Trans-Stellung angeordnet sind, damit diese Verbindung einen festen Kristallzustand einnimmt; zur Gewinnung dieser Verbindung ist es daher erforderlich, die Trans-Verbindung allein abzutrennen. Gemäss der oben genannten Druckschrift wird diese Verbindung (II) durch Umsetzung von 4-Alkylcyclohexanon mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von cis- und trans-4-Alkylphenylcyclohexanolen erhalten, worauf diese cis- und trans-Verbindung durch Silicagel-Chromatografie getrennt wird, die erhaltene cis-Verbindung (worin

R und die OH-Gruppen in Cis-Stellung sind) in Gegenwart eines Raney-Nickel-Katalysators hydriert wird, während die erhaltene trans-Verbindung in Gegenwart eines Palladium-Katalysators hydriert wird, unter Bildung des gleichen trans-4-Alkyl-1-phenylcyclohexans, worauf eine Acetylierung und dann eine Oxidation entsprechend der Haloformreaktion unter Bildung einer entsprechenden Carbonsäure durchgeführt wird, woran sich eine Amidierung und Dehydratisierung zum Nitril anschließt. Das oben genannte Verfahren wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt:



Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass, wenn anstelle des Cyclohexanringes in der oben angegebenen Formel (II) ein Cyclohexenring vorliegt, ein einziges Cyclohexen-

Derivat erhalten wird, selbst dann, wenn eine Verbindung im Schritt Hexanol als solche dehydratisiert wird, ohne dass die Cis- und Trans-Verbindungen voneinander getrennt werden. Dadurch wird die Herstellung sehr einfach, wobei trotzdem das erhaltene Produkt einen stabilen flüssigen Kristallzustand aufweist.

Die Erfindung umfasst

ein Verfahren zur Herstellung von 1-(p-Cyanophenyl)-4-alkylhexenen oder 1-(4'-cyano-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexenen entsprechend der genannten Formel (I), gekennzeichnet durch Umsetzung eines 4-Alkylcyclohexanons mit p-Bromphenylmagnesiumbromid oder p-Bromphenyllithium zur Herstellung eines Gemisches von cis- und trans-Formen von 1-(p-Bromphenyl)-4-alkylcyclohexanolen oder

Umsetzung eines 4-Alkylcyclohexanons mit 4-Brom-4'-biphenyllithium unter Bildung eines Gemisches der cis- und trans-Formen von 1-(4'-Brom-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexanolen; Umwandlung des genannten Gemisches aus cis- und trans-Formen

in 1-(p-Bromphenyl)-4-alkylcyclohexen oder 1-(4'-Brom-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexen nach einer Dehydratisierungsreaktion; und Substitution der Br-Gruppe des genannten Alkylcyclohexens durch eine Cyanogruppe, sowie

eine nematische Flüssigkristallzusammensetzung, welche mindestens eine der 1-(p-Cyanophenyl)-4-alkylcyclohexen-Verbindungen entsprechend der genannten Formel (I) enthält.

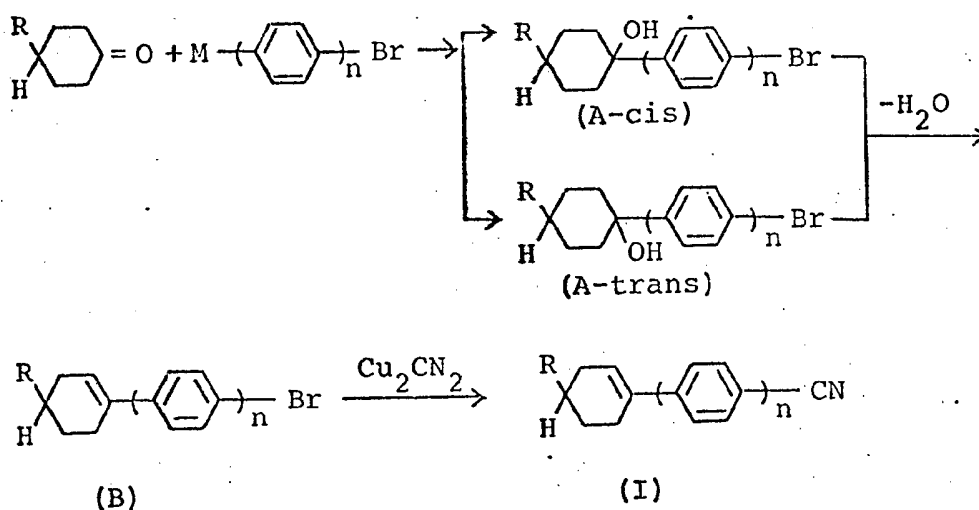
Die Verbindungen der Formel (I) gemäss der Erfindung zeichnen sich durch eine niedrigere Viskosität als die üblicher Flüssigkristallverbindungen aus, ähnlich den Verbindungen der genannten Formel (II) mit einem Cyclohexanring; daraus ergibt sich der Effekt einer kurzen Ansprechzeit, wenn diese Verbindungen in einem Flüssigkristall-Anzeigegerät verwendet werden. Darüber hinaus stellen die Verbindungen gemäss der Erfindung einen N_p-Flüssigkristall dar, und es ist möglich, ein Gemisch von Verbindungen dieser Gruppe allein, für sich, für eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ zu verwenden. Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindungen hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit anderen flüssigen Kristallsubstanzen, wie flüssige Kristallverbindungen der Azoxibenzolgruppe, der Alkylbiphenylgruppe, der Cyanophenyl-alkylbenzoatgruppe und dergleichen, überlegen sind, ist es auch möglich, dieses Gemisch effektiv mit diesen anderen flüssigen Kristallsubstanzen als einen Flüssigkristall vom gemischten Typ zu verwenden.

Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäss Formel (I) beschrieben.

Im ersten Schritt wird ein 4-Alkylcyclohexanon mit p-Bromphenylmagnesiumbromid oder p-Bromphenyllithium unter Bildung (A) eines Gemisches aus cis-Formen und trans-Formen von 1-(p-Bromphenyl)-4-alkylcyclohexanolen umgesetzt oder ein 4-Alkylcyclohexanon wird mit 4-Brom-4'-biphenyllithium zur Herstellung von (A) eines Gemisches aus cis-Form und trans-Form von 1-(4'-Brom-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexanolen (erster Schritt) umgesetzt; und daraufhin wird im zweiten Schritt dieses Rohgemisch, sowie es ist, direkt einer Dehydratisierungsreaktion zur Herstellung von (B) eines 1-(p-Bromphenyl)-4-alkylcyclohexens oder eines 1-(4'-Brom-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexens (zweiter Schritte) unterworfen. Dieser zweite Schritt lässt sich besonders gut durchführen, indem ohne Verwendung eines Lösungsmittels erwärmt wird oder vorzugsweise unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie Toluol, Xylol und dergleichen, in Gegenwart eines Säurekatalysators, wie Kaliumhydrogensulfat, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure oder dergleichen. In diesem Fall wird, da das gleiche Alkylcyclohexan (B) entweder aus der genannten cis-Form von (A) (A-cis) oder der genannten trans-Form von (A) (A-trans) gebildet wird, ist es überhaupt nicht notwendig, die cis-Form und trans-Form bei diesem Schritt des genannten Alkylcyclohexanols voneinander zu trennen. Dies ist ein charakteristisches Merkmal für die Herstellungsmethode gemäss der Erfindung. Die 4-Alkylcyclohexanone, die in diesem Fall als Rohmaterial verwendet werden, werden durch Oxidation eines Gemisches aus cis- und trans-Formen von 4-Alkylcyclohexanolen erhalten, die wiederum durch Hydrierung eines p-Alkylphenols erhalten wurden, und zwar in der vorliegenden Form, mit wasserfreier Chromsäure,

Natriumbichromat und dergleichen. Ausserdem kann p-Bromphenylmagnesiumbromid auf einfache Weise durch Umsetzung von p-Dibrombenzol mit einer äquivalenten Menge von metallischem Magnesium hergestellt werden, während p-Bromphenyllithium oder 4'-Brom-4-biphenyllithium auf einfache Weise durch Umsetzung von p-Dibrombenzol oder 4,4'-Dibrombiphenyl mit einer äquivalenten Menge von n-Butyllithium entsprechend hergestellt werden kann. Das erhaltene 1-(p-Bromphenyl)-4-alkylcyclohexen oder 1-(4'-Brom-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexen (B) wird in einem hochsiedenden Lösungsmittel mit Kupfer-I-Cyanid umgesetzt, vorzugsweise in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylformamid oder dergleichen, wobei das gewünschte 1-(p-Cyanophenyl)-4-alkylcyclohexen oder 1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexen (I) erhalten wird (dritter Schritt).

Das oben beschriebene Verfahren wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt:



worin M MgBr oder Li bedeutet und n die Zahl 1 oder 2 darstellt.

Zur Herstellungsmethode der intermediäre Verbindung (B) gibt es neben dem oben beschriebenen Verfahren ein weiteres: Dieses Verfahren sieht die Umsetzung eines Alkylcyclohexanons mit Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium unter Bildung eines 1-Phenyl-4-alkylcyclohexanols oder eines 1-(4-Biphenyl)-4-alkylcyclohexanols (beide Hexanole stellen ein Gemisch aus cis- und trans-Formen dar) vor, welches dann bromiert wird und im weiteren einer Dehydratisierungsreaktion unter Bildung von (B) unterworfen wird. Bei diesem Verfahren ist jedoch, aufgrund der Tatsache, dass die Bromierungsreaktion auch in anderen Stellungen als in der p-Stellung erfolgt, die Reinigung der genannten Verbindung (B) schwierig.

Neben diesen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) kann z.B. auch folgendes Verfahren in Betracht gezogen werden, welches nicht über die intermediäre Verbindung (B) erfolgt, und das darin besteht, dass ein 1-Phenyl-4-alkylcyclohexanol unter Bildung eines 1-Phenyl-4-alkylcyclohexens dehydratisiert wird, welches dann unter Bildung eines 1-(p-Acetylphenyl)-4-alkylcyclohexens acetyliert wird, daraufhin unter Bildung eines 1-(p-Carboxyphenyl)-4-alkylcyclohexens eine Oxidation durchgeführt wird, worauf sich eine Umwandlung der Carboxylgruppe in eine Cyanogruppe über eine Carboxyamidgruppe anschliesst. Nachdem dieses Verfahren jedoch über viele Schritte erfolgt, ist es praktisch nicht von Vorteil.

Die auf diese Weise hergestellten Verbindungen (I) haben die in Tabelle 1 aufgeführten nematischen Temperaturbereiche und können als eine Komponente der Flüssigkristallzusammensetzung, welche in einer Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ verwendet wird, eingesetzt werden.

Tabelle 1.

In (I)		C-N-Punkt (Schmelzpunkt) (°C)	N-I-Punkt (Klärpunkt) (°C)	
n	R			
1	CH ₃	55 (C-I-Punkt)**	(-30)***	Beispiel 3
1	C ₂ H ₅	22 (C-I-Punkt)**	(10)*	" 1
1	n-C ₃ H ₇	31	44	" 4
1	n-C ₄ H ₉	32.5	41.5	" 5
1	n-C ₅ H ₁₁	42	57	" 2
1	n-C ₆ H ₁₃	46	53.5	" 6
1	n-C ₇ H ₁₅	47.5	61	" 7
1	n-C ₈ H ₁₇	32.5 (C-S-Punkt) 46 (S-N-Punkt)	60	" 8
2	CH ₃	157	186	" 10
2	n-C ₃ H ₇	110	232	" 9
2	n-C ₄ H ₉	113	225	" 11
2	n-C ₅ H ₁₁	109	225	" 12

*: N-I-Punkt eines monotropen Flüssigkristalls

**: Da diese Verbindungen einen monotropen Flüssigkristall darstellen, gibt es keinen C-N-Punkt.

***: Die Werte wurden durch die Extrapolationsmethode erhalten.

Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten Werten der nematischen Temperaturbereiche ersichtlich ist, sind die Verbindungen mit $R = C_2H_5 - C_7H_{15}$ unter denen mit $n = 1$ in (I) als Flüssigkristallkomponente für Flüssigkristall-Anzeigeelemente besonders bevorzugt und können dafür als Hauptkomponente verwendet werden. Darüber hinaus weisen die Verbindungen mit $n = 2$ in einem verhältnismässig hohen Temperaturbereich einen flüssigen Kristallzustand auf und eignen sich zur Herstellung von Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem breiten nematischen Temperaturbereich, wie dies in den nachfolgend beschriebenen Beispielen gezeigt wird, indem diese im Gemisch mit den genannten Verbindungen mit $n = 1$ verwendet werden.

Ausserdem dienen die Verbindungen mit $n = 2$ in der Formel (I) dem Zweck einer Erweiterung des nematischen Temperaturbereiches, und zwar nicht nur für diejenigen mit $n = 1$, sondern auch für andere nematische Flüssigkristallsubstanzen mit einer positiven dielektrischen Anisotropie, wenn sie zusammen mit diesen im Gemisch verwendet werden. Als solche Substanzen, wie sie oben erwähnt werden, eignen sich z.B. 4-Alkyl-4'-cyanobiphenyle, 1-(4-Cyanophenyl)-4'-alkylcyclohexane, 4-Alkylbenzolsäure-4'-cyanophenylester, 4-Alkylbenzyliden-4'-cyanoaniline etc.. Ausserdem ist es möglich, durch Zugabe derselben zu Flüssigkristallverbindungen mit einer negativen dielektrischen Anisotropie, die allein in einer Flüssigkristall-Anzeigezelle vom getwisteten nematischen Typ nicht verwendet werden können, diese in Flüssigkristalle mit einer positiven dielektrischen Anisotropie (siehe nachfolgendes Beispiel 13) umzuwandeln.

Im folgenden werden die Herstellungsmethoden gemäss der Erfindung erläutert sowie Beispiele zur Anwendung der erhaltenen Verbindungen angegeben, wobei diese Beispiele und Erläuterungen die Erfindung nicht einschränken sollen.

Beispiel 1

(Herstellung der Verbindungen mit $n = 1$ und $R = C_2H_5$ in der Formel (I))

30,4 g (1,25 Mol) metallisches Magnesium werden in einen 2-l-Dreihals-Kolben eingeführt, und nachdem die Innenseite des Kolbens mit Hilfe von trockenem Stickstoff in genügendem Masse getrocknet wurde, werden 50 ml wasserfreies Tetrahydrofuran und eine Spur Jod zugegeben. Während dieses Gemisch gerührt wird, wird eine Lösung, die durch Auflösung von 283,1 g (1,2 Mol) p-Dibrombenzol in 600 ml Tetrahydrofuran erhalten wird, durch einen Tropftrichter innerhalb etwa 1,5 h tropfenweise zu dem Gemisch gegeben; während dieser Zeit wird die Reaktionstemperatur mittels Wasserkühlung auf 30 bis 35°C gehalten. Nach dem tropfenweisen Zugeben des genannten Gemisches wird die Temperatur ca. weitere 1 1/2 h auf 30 bis 35°C gehalten, um die Bildungsreaktion von p-Bromophenylmagnesiumbromid zum Abschluss zu bringen, worauf sich eine Eiskühlung anschliesst und dann innerhalb von 20 Min. tropfenweise 128,2 g (1 Mol) 4-Äthylcyclohexanon zugegeben werden. Daraufhin wird auf Zimmertemperatur eingestellt und tropfenweise eine kleine Menge von 6N Salzsäure zugegeben, um die erhaltene Lösung anzusäuern. Das in diesem Fall verwendete 4-Äthylcyclohexanon wurde durch Oxidation eines handelsüblichen 4-Äthylcyclohexanols mit dem Jones-Reagens hergestellt und weist einen Siedepunkt von 87 bis 89°C/26 mmHg auf. Zu dem

oben genannten Reaktionsprodukt wurden 200 ml Wasser und 200 ml Hexan gegeben. Nach Auftrennung der Schichten wurde die Wasserschicht mit 200 ml Hexan extrahiert, die auf diese Weise erhaltenen Hexanschichten gesammelt, einmal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Rückstand stellte ein Gemisch der rohen Cis- und Trans-Form von 1-(p-Bromophenyl)-4-äthylcyclohexanolen (d.h. Verbindungen mit $R = C_2H_5$ und $n = 1$ in dem genannten (A)) dar. Zu diesem Gemisch wurden 50 mg Kaliumhydrogensulfat gegeben, und die Temperatur in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren allmählich erhöht; die Dehydratisierungsreaktion wurde durch 3-stündiges Erwärmen auf 230 bis 250°C durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde Hexan zugegeben, um das gewünschte Produkt herauszulösen. Nach dem Abdestillieren des Hexans wurde die Destillation im Vakuum durchgeführt, um eine Fraktion mit einem Siedepunkt von 126 bis 134°C/1 mmHg (143 g) zu erhalten, die dann zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurde, wobei etwa 110 g eines farblosen Kristalls von 1-(p-Bromophenyl)-4-äthylcyclohexen mit einem Schmelzpunkt von 53 - 54°C (einer Verbindung mit $R = C_2H_5$ und $n = 1$ in dem genannten (B)) erhalten wurden. 100 g dieser Verbindung wurden zusammen mit 41 g Kupfer-I-Cyanid (cuprous cyanide) in 300 ml N-methyl-2-pyrrolidon unter Rückfluss 4 h lang erwärmt, daraufhin etwa 200 ml N-methyl-2-pyrrolidon unter Atmosphärendruck abdestilliert, der erhaltene Rückstand mit einer wässrigen Lösung aus Eisen-III-Chlorid bei 60°C behandelt, mit Hexan extrahiert, mit Säure gewaschen, mit Alkali gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert, wobei 52 g eines farblosen Kristalls der gewünschten Verbindung 1-(p-Cyanophenyl)-4-äthylcyclohexen (Ausbeute: 65 %) erhalten wurden. Dieses Produkt stellte einen monotropen Flüssigkristall

mit einem C-I-Punkt (Schmelzpunkt) von 22°C und einem N-I-Punkt von 10°C dar. Darüber hinaus zeigten die Werte der Elementaranalyse dieses Produktes gute Übereinstimmung mit den nachfolgend aufgeführten theoretischen Werten.

	Analytische Werte	Theoretische Werte (als C ₁₅ H ₁₇ N)
C	85,1 %	85,26 %
H	8,2 %	8,11 %
N	6,5 %	6,63 %

Darüber hinaus waren die NMR-Spektren und Infrarot-Spektren dieses Produktes in Übereinstimmung mit der entsprechenden Verbindung der Formel (I) ($R = C_2H_5$ und $n = 1$).

Beispiel 2

(Herstellung einer Verbindung mit $R = C_5H_{11}$ und $n = 1$ der genannten Formel (I))

236 g (1 Mol) p-Dibrombenzol und 1 l trockenes Toluol wurden in einen Dreihalskolben in trockener Stickstoffatmosphäre eingeführt, um deren Auflösung unter Rühren bei 50°C zu bewirken. Zu der erhaltenen Lösung wurden tropfenweise 525 ml einer Hexanlösung aus 1,67 N handelsüblichem n-Butyllithium (0,88 Mol) innerhalb von 30 Min. zugegeben. Nach der tropfenweise Zugabe wurde die Temperatur weitere 30 Min. auf 50°C gehalten, und dann auf 25°C abgesenkt. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise eine Lösung, die durch Auflösen von 135 g (0,8 Mol) 4-n-Pentylcyclohexanon in 125 ml Toluol erhalten wurde, innerhalb 30 Min. zugegeben, daraufhin wurde 30 Min. lang kontinuierlich bei 30°C gerührt und dann 250 ml 6N Salzsäure tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur auf 30°C oder niedriger gehalten wurde (erster Schritt). Die erhaltene organische

Schicht wurde abgetrennt, 25 g Kaliumhydrogensulfat zu dieser zugegeben und nach dem Abdestillieren des Hexans unter Rühren wurde der erhaltene Rückstand konzentriert, bis die Temperatur der Flüssigkeit 110°C erreichte, um die Dehydratisierungsreaktion zum Abschluss zu bringen (zweiter Schritt). Das erhaltene Konzentrat wurde unter vermindertem Druck destilliert und eine Fraktion von 160 bis $170^{\circ}\text{C}/1$ mmHg abgenommen, wobei 160 g 1-(p-Bromophenyl)-4-n-pentylcyclohexen ($\text{R} = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $n = 1$ der genannten Formel (B)) erhalten wurden (Ausbeute: 62,4 %). Diese Verbindung wurde dann zweimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei ein Kristall mit einem Schmelzpunkt von 67 bis 68°C erhalten wurde.

Das genannte Rohmaterial, 4-n-Pentylcyclohexanon, wurde durch Hydrierung von p-n-Pentylphenol in Gegenwart von Raney-Nickel-Katalysator unter Bildung von 4-n-Pentylcyclohexanol (Siedepunkt 122 bis $130^{\circ}\text{C}/10$ mmHg) und anschliessender Oxidation dieses Materials mit dem Jones-Reagens erhalten (Siedepunkt des Produktes: 130 bis $134^{\circ}\text{C}/22$ mmHg).

Die Reaktion zur Cyanbildung (dritter Schritt) wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 angegeben durchgeführt, wobei das gewünschte Produkt (Siedepunkt: 153 bis $161^{\circ}\text{C}/0,5$ mmHg) (Ausbeute: etwa 90%) erhalten wurde, welches dann aus Methanol unter Bildung eines farblosen Kristalls umkristallisiert wurde. Dieser stellte einen Np-Flüssigkristall dar und wies einen C-N-Punkt von $42 - 42,4^{\circ}\text{C}$ und einen N-I-Punkt von $56,7^{\circ}\text{C}$ auf. Ausserdem stimmte die Elementaranalyse dieses Produktes sehr gut mit den theoretischen Werten überein, wie dies nachfolgend aufgeführt wird.

	Analytische Werte	Theoretische Werte (als $C_{18}H_{23}N$)
C	85,1 %	85,32 %
H	9,2 %	9,15 %
N	5,5 %	5,53 %

Darüber hinaus waren die NMR- und Infrarot-Spektren dieses Produktes nicht abweichend von denen des entsprechenden gewünschten Produktes.

Beispiele 3 - 8

Diese Beispiele wurden auf die gleiche Weise durchgeführt, wie dies in Beispiel 1 oder Beispiel 2 beschrieben ist, mit der Ausnahme, dass 4-Alkylcyclohexanole, welche als Rohmaterial verwendet wurden, eine den infrage kommenden Produkten entsprechende Alkylgruppe aufwiesen. Dabei wurden Produkte mit $n = 1$ und $R = CH_3$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_7H_{15}$ oder $n-C_8H_{17}$ der genannten Formel (I) erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindungen als Flüssigkristalle werden zusammen mit denen anderer Verbindungen in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 9

(Herstellung der Verbindung der Formel (I), worin $R=n-C_3H_7$ und $n = 2$)

312 g (1 Mol) 4,4-Dibrombiphenyl und 1,5 l trockenes Toluol werden in einen 3-l-Dreihalskolben in trockener Stickstoffatmosphäre eingeführt, daraufhin bei 55°C unter Bildung einer Lösung gerührt. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise 660 ml einer Hexanlösung von 1,67 N handelsüblichem n-Butyllithium (1,1 Mol) innerhalb von 30 Min. gegeben, während die Temperatur der Lösung auf 50 bis 55°C gehalten wurde. Nach Abkühlung des erhaltenen Gemisches auf 25°C wurden 140 g (1 Mol) 4-n-Propylcyclohexanon unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 25 bis 30°C innerhalb von 30 Min. zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurden unter Rühren bei 30°C innerhalb von 30 Min. tropfenweise 50 ml Wasser zugegeben, worauf 200 ml 6N Salzsäure unter Einhaltung einer Temperatur von 30°C oder darunter tropfenweise zugegeben wurden.

Die erhaltenen Schichten wurden aufgetrennt und die untere, wässrige Schicht verworfen. Die obere, organische Schicht, d.h. eine Lösung, die in der Hauptsache aus 1-(4-Brombiphenyl)-4-n-propylcyclohexanolen der Cis- und Trans-Formen bestand, wurden 20 g Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) gegeben, daraufhin das Lösungsmittel unter Erwärmung abdestilliert und die Lösung konzentriert, bis die Lösungstemperatur auf 110°C anstieg. Während dieser Zeit wurde die Dehydratisierungsreaktion durchgeführt. Die erhaltene Lösung wurde noch im heißen Zustand in einen Erlenmeyer-Kolben überführt, um die genannte Verbindung (B) ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ und $n=2$), welche eine geringe Menge an 4,4'-Dibrombiphenyl enthält, auszufällen, die dann filtriert und gesammelt wurde. Durch Vakuumdestillation wurde eine Fraktion von 220 bis 250°C/3 mmHg erhalten, die aus Toluol umkristallisiert wurde, wobei 206 g der genannten Verbindung (B) ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ und $n=2$) in einer Ausbeute von 58 %, erhalten wurden.

bezogen auf das Ausgangsmaterial, erhalten wurden. Dieses Produkt stellte einen blass-gelben Kristall dar und schmolz bei 165°C unter Bildung eines smektischen Flüssigkristalls, während es bei 235°C eine isotrope Flüssigkeit bildete.

195,4 g (0,55 Mol) dieser Verbindung (B), nämlich 1-(4'-Bromo-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen, 57,5 g (0,32 Mol) Kupfer-I-Cyanid (Cu_2Cn_2) und 550 ml N-methyl-2-pyrrolidon wurden zusammen unter Rückfluss und Rühren 5 h lang in einem Dreihalskolben erwärmt. Nach Zugabe von 500 ml Toluol wurde das Gemisch gekühlt und eine Lösung, bestehend aus 65 g Eisen-III-chlorid, 16 ml konzentrierter Salzsäure und 750 ml Wasser, unter Rühren innerhalb von 30 Min. bei einer Temperatur von 60 bis 70°C zugegeben. Die sich bildenden zwei Schichten wurden getrennt, die erhaltene organische Schicht mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünntem wässrigen Natriumhydroxid und daraufhin mit Wasser gewaschen. Nachdem durch Filtration eine geringe Menge eines Niederschlages eliminiert worden war, wurde das Toluol abdestilliert und eine Vakuumdestillation durchgeführt, wobei 127 g einer Fraktion aus 200 bis 210°C / 1 mmHg als Rohprodukt (I) ($\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$ und $\text{n}=2$) in einer Ausbeute von 76 %, bezogen auf die genannte Verbindung (B) erhalten wurden, welche dann wiederum in Toluol aufgelöst wurden. Nachdem die erhaltene Lösung zur Chromatografie durch eine Aluminiumoxidschicht geleitet worden war, wurde die Toluollösung konzentriert und umkristallisiert, wobei 105 g einer gereinigten Verbindung (I), nämlich 1-(4-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen erhalten wurden. Dieses Produkt wies einen Schmelzpunkt (C-N-Punkt) von 110°C und einen Klärpunkt (N-I-Punkt) von 232°C auf. Die Elementaranalyse dieses Produktes stimmte gut mit den berechneten Werten überein, wie nachfolgend angegeben wird.

Analytische Werte		Berechnete Werte (als $C_{22}H_{23}N$)
C	87,5 %	87,66 %
N	7,7 %	7,69 %

Darüber hinaus wiesen die Infrarot-Spektren dieses Produktes keine Abweichung von denen der gewünschten Verbindung auf.

Darüber hinaus wurde das in diesem Herstellungsbeispiel als Rohmaterial bzw. Ausgangsmaterial verwendete 4-Propylcyclohexanon wie folgt hergestellt: Ein im Handel erhältliches p-n-Propylphenol wurde in Gegenwart von Äthanol, Natrium-äthoxid und Rapex-Nickel-Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von 100 atm bei 150°C unter Bildung von 4-n-Propylcyclohexanol hydriert, das dann mit dem Jones-Reagens ($CrO_3/H_2SO_4/H_2O$) in Azeton oxidiert wurde, wobei 4-n-Propylcyclohexanon mit einem Siedepunkt von 110 bis 113°C/ 26 mmHg erhalten wurde.

Beispiele 10 bis 12

Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass das in Beispiel 9 verwendete Rohmaterial 4-n-Propylcyclohexanon durch 4-Methyl-, 4-n- C_4H_9 - oder 4-n- C_5H_{11} -Cyclohexanon ersetzt wurde. Dabei wurden Verbindungen erhalten, die entsprechend in der genannten Formel (I) enthielten: $R=CH_3$, n- C_4H_9 oder n- C_5H_{11} und $n=2$. Die Eigenschaften dieser genannten Verbindungen als Flüssigkristalle werden zusammen mit denen anderer Verbindungen in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 13

(Anwendungsbeispiel 1)

Ein Gemisch aus 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-pentylcyclohexen, wie es in Beispiel 2 erhalten wurde, und 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-heptylcyclohexen, wie es in Beispiel 7 erhalten wurde, stellt im Mischungsverhältnis 1 : 1 (bezogen auf das Gewicht) einen nematischen Flüssigkristall mit einer positiven dielektrischen Anisotropie (Np-Flüssigkristall) dar und bildet eine isotrope Flüssigkeit bei 59°C. Die Viskosität dieses Gemisches beträgt bei 25°C 36 cp; dieser Wert ist wesentlich niedriger als der für übliche Flüssigkristallzusammensetzungen. Dieses Gemisch wurde in einer Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von 10 µm eingeschlossen und dessen Aktuationsschwellenspannung zu 1,8 V und dessen Sättigungsspannung zu 3,0 V bestimmt.

Beispiel 14

(Anwendungsbeispiel 2)

Ein Flüssigkristallgemisch aus 23 Teilen 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-äthylcyclohexen, wie in Beispiel 1 erhalten, 38,5 Teilen 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-pentylcyclohexen, wie in Beispiel 2 erhalten, und 38,5 Teilen 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-heptylcyclohexen, wie in Beispiel 7 erhalten, hat einen Flüssigkristall-Temperaturbereich von -15 bis 48°C. Ausserdem beträgt seine Viskosität bei 25°C nur 25 cp. Es wurde eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von 8,5 µm unter Verwendung des genannten Gemisches hergestellt. Die Aktuationsschwellenspannung ergab sich zu 1,5 V und die Aktuationssättigungsspannung betrug 2,2 V. Ausserdem war die Ansprechzeit so kurz wie eine Anstiegszeit von 70 m sec. und eine Zerfallszeit von 5 m sec. bei 25°C; sogar bei 0°C betrugen die Anstiegszeit und die Zerfallszeit entsprechend 500 m sec.

und 250 m sec. Demzufolge ist es bei Verwendung dieses Flüssigkristallgemisches auch bei 0°C möglich, eine Ein-Aus-Regelung einer Anzeige innerhalb von Sekunden durchzuführen. Eine derart kurze Ansprechzeit ist auf die niedere Viskosität dieses Flüssigkristallgemisches zurückzuführen.

Beispiel 15

(Anwendungsbeispiel 3)

Ein Flüssigkristallgemisch aus 17 Teilen 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-pentylcyclohexen, wie in Beispiel 2 erhalten, und 17 Teilen 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-heptylcyclohexen, 24 Teilen 4-Methoxy-4'-äthylazoxybenzol und 42 Teilen 4-Methoxy-4'-n-butylazoxybenzol, wie in Beispiel 7 erhalten, kristallisierte auch bei -20°C nicht und behielt den Zustand eines Flüssigkristalles bis zu 60°C bei. Eine Flüssigkristallzelle vom gewisteten nematischen Typ mit einer Dicke von 10 µm, die unter Verwendung des oben genannten Flüssigkristallgemisches hergestellt worden war, wies eine Betätigungsschwellspannung von 2,5 V und eine Betätigungssättigungsspannung von 3,5 V auf. Dieses Flüssigkristallgemisch lässt sich gut als Flüssigkristall für Multiplexbetrieb verwenden.

Beispiel 16

(Anwendungsbeispiel 4)

Es wurde eine Flüssigkristallzusammensetzung wie folgt hergestellt:

1-(p-Cyanophenyl)-4-propylcyclohexen (worin
 $R = n-C_3H_7$, $n = 1$ in der Formel (I)) 0,38 Mol
 1-(p-Cyanophenyl)-4-pentylcyclohexen (worin
 $R = n-C_5H_{11}$, $n = 1$ in der Formel (I)) 0,29 Mol

- 1-(p-Cyanophenyl)-4-hexylcyclohexen (worin
 $R = n-C_6H_{13}$, $n = 1$ in der Formel (I)) 0,16 Mol
- 1-(p-Cyanophenyl)-4-heptylcyclohexen (worin
 $R = n-C_7H_{15}$ und $n = 1$ in der Formel (I)) 0,12 Mol
- 1-(4-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen
 (worin $R = n-C_3H_7$, $n=2$ in der Formel (I)) 0,043 Mol

Diese Flüssigkristallzusammensetzung wies einen Klärpunkt von $60^{\circ}C$ auf; auch wenn diese Zusammensetzung mehrere Monate lang bei $-10^{\circ}C$ aufbewahrt wurde, fiel kein Kristall aus. Die Viskosität dieser Flüssigkristallzusammensetzung betrug bei $25^{\circ}C$ 35 cp. Diese Zusammensetzung wurde in eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von 10μ eingeschlossen und ihre Betätigungsschwellspannung sowie ihre Betätigungssättigungsspannung bestimmt, die entsprechend 1,5 V und 2,2 V betrugen. Ausserdem wurde die Ansprechzeit bestimmt; die Anstiegszeit und die Zerfallszeit betrugen jeweils 90 m sec. und 70 m sec. (bestimmt bei 3 V, 32 Hz, $25^{\circ}C$).

B e i s p i e l 17

(Anwendungsbeispiel 5)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung mit folgenden Verbindungen und Anteilen wurde hergestellt:

- 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-propylcyclohexen 0,45 Mol
- 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-pentylcyclohexen 0,34 Mol
- 1-(p-Cyanophenyl)-4-n-heptylcyclohexen 0,16 Mol
- (1-(p-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propyl-
 cyclohexen 0,053 Mol

Die erhaltene Zusammensetzung wies einen Klärpunkt von 61°C auf; die untere Grenze ihres nematischen Temperaturbereiches war -4°C . Die Viskosität betrug bei 25°C 35 cp. Diese Zusammensetzung wurde in eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von $9,5\,\mu\text{m}$ eingeschlossen; die Betätigungsschwellspannung und die Betätigungssättigungsspannung wurden jeweils zu 1,5 V und 2,2 V bestimmt. Messungen in bezug auf die Ansprechzeit ergaben eine Anstiegszeit und eine Zerfallszeit von jeweils 90 m sec. und 75 m sec. (gemessen bei 25°C , 3 V, 32 Hz).

B e i s p i e l 18
(Anwendungsbeispiel 6)

Es wurde eine Flüssigkristallzusammensetzung folgender Zusammensetzung hergestellt:

1-(p-Cyanophenyl)-4-n-propylcyclohexen	 0,32 Mol
1-(p-Cyanophenyl)-4-n-butylcyclohexen	 0,26 Mol
1-(p-Cyanophenyl)-4-n-pentylcyclohexen	 0,23 Mol
1-(p-Cyanophenyl)-4-n-heptylcyclohexen	 0,094 Mol
1-(p-Cyano-4-biphenyl)-4-methylcyclohexen	 0,029 Mol
1-(4-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen	 0,034 Mol
1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-n-butylcyclohexen	 0,029 Mol

Die erhaltene Zusammensetzung hatte einen Klärpunkt von 78°C ; auch wenn die Zusammensetzung über mehrere Monate bei -10°C aufbewahrt wurde, erfolgte keine Kristallniederschlagsbildung. Diese Zusammensetzung wurde in einer Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von $10\,\mu\text{m}$ verschlossen und deren Betätigungscharakteristika bestimmt, wobei sich eine Betätigungsschwellspannung bei 25°C von 1,4 V

und eine Betätigungssättigungsspannung bei 25°C von 2,2 V ergab. In bezug auf die Ansprechzeit ergaben sich eine Anstiegsansprechzeit und eine Zerfallszeit von jeweils 110 m sec. und 90 m sec. (gemessen bei 25°C, 3 V, 32 Hz).

Beispiel 19

(Anwendungsbeispiel 7)

Ein Flüssigkristallgemisch aus 15 Gew.-Teilen 4,4'-n-Butylazoxybenzol, 23 Gew.-Teilen 4-Methoxy-4'-äthylazoxybenzol und 47 Gew.-Teilen 4-Methoxy-4'-n-butylazoxybenzol zeigte eine negative dielektrische Anisotropie und kann daher nicht für eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ verwendet werden.

Demgegenüber wies eine Flüssigkristallzusammensetzung, die durch weitere Zugabe von 8 Teilen 1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen und 8 Teilen 1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-n-pentylcyclohexen der Formel (I) gemäss der Erfindung eine positive dielektrische Anisotropie auf; diese Zusammensetzung kristallisiert auch bei -15°C nicht und behält ihren nematischen Zustand bis zu 93°C bei. Unter Verwendung dieser Flüssigkristallzusammensetzung wurde eine Flüssigkristallzelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Durchgangsdicke von 9,5 µm hergestellt und die Betätigungscharakteristika bestimmt, wobei eine Betätigungsschwellspannung von 2,5 V und eine Betätigungssättigungsspannung von 3,4 V bestimmt. Diese Flüssigkristallzusammensetzung lässt sich gut als Flüssigkristall für Multiplexbetrieb verwenden.

Beispiel 20

(Anwendungsbeispiel 8)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung aus
4-n-Pentyl-4'-cyanophenyl (11 Teile)
4-n-Heptyl-4'-cyanobiphenyl (27 Teile)
4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl (16 Teile) und
1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen (11 Teile)
hat einen nematischen Flüssigkristall-Temperaturbereich von
-15°C bis 62°C und eine Viskosität von 45 cp bei 25°C.
Diese Zusammensetzung wurde in eine Flüssigkristallzelle vom
getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von 10 µm einge-
schlossen und deren Betätigungsschwellspannung und Betäti-
gungssättigungsspannung bestimmt, wobei jeweils Werte von
1,5 V und 2,2 V erhalten wurden. Ausserdem betrugen die An-
stiegsansprechzeit und Verfallsansprechzeit jeweils 90 m sec.
und 90 m sec. (gemessen bei 3 V, 32 Hz, 25°C).

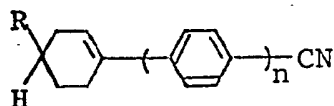
Beispiel 21

(Anwendungsbeispiel 9)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung aus
4-n-Propylcyclohexyl-4'-cyanobenzol (34 Teile)
4-n-pentylcyclohexyl-4'-cyanobenzol (34 Teile)
4-n-Heptylcyclohexyl-4'-cyanobenzol (22 Teile) und
1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-n-propylcyclohexen (10 Teile)
hat einen nematischen Flüssigkristalltemperaturbereich von
-10°C bis 68°C und eine Viskosität von 25 cp bei 25°C. Diese
Flüssigkristallzusammensetzung wurde in einer Flüssigkristall-
zelle vom getwisteten nematischen Typ mit einer Dicke von
10 µm eingeschlossen und die Betätigungsschwellspannung und
die Betätigungssättigungsspannung dieser Zelle bestimmt, wobei
Werte von jeweils 1,5 V und 2,4 V erhalten wurden. Die An-
stiegsansprechzeit und die Zerfallsansprechzeit betrugen jeweils
110 m sec. und 60 m sec. (gemessen bei 3 V, 32 Hz, 25°C).

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Alkylcyclohexenen, die eine p-Cyanophenylgruppe oder eine 4'-Cyano-4-biphenylylgruppe in der 1-Position aufweisen, entsprechend der allgemeinen Formel



worin R eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n die Zahl 1 oder 2 darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man für $n = 1$

im ersten Schritt ein 4-Alkylcyclohexanon, wobei die Alkylgruppe eine lineare Kette mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt, mit p-Bromophenylmagnesiumbromid oder p-Bromophenyllithium unter Bildung der cis- und trans-Formen der 1-(p-Bromophenyl)-4-alkylcyclohexanolen umsetzt;

im zweiten Schritt das genannte Gemisch der cis- und trans-Formen, so wie es ist, einer Dehydratisierungsreaktion unter Bildung eines 1-(p-Bromophenyl)-4-alkylcyclohexens unterwirft; und

im dritten Schritt die Br-Gruppe der auf diese Weise hergestellten Verbindung durch eine Cyanogruppe ersetzt;

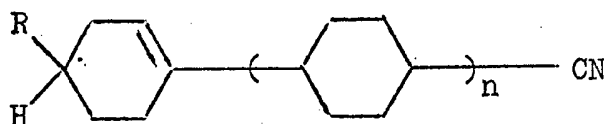
bzw. für den Fall $n = 2$,

im ersten Schritt ein 4-Alkylcyclohexanon, worin die Alkylgruppe eine lineare Kette mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt, mit 4-Bromo-4'-biphenyllithium unter Bildung eines Gemisches der cis- und trans-Formen der 1-(4'-Bromo-4-biphenylyl)-4-alkylcyclohexanolen umsetzt;

im zweiten Schritt das genannte Gemisch aus cis- und trans-Formen einer Dehydratisierungsreaktion unterwirft, wobei 1-(4'-Bromo-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexen gebildet wird; und

im dritten Schritt die Br-Gruppe, der auf diese Weise hergestellten Verbindung durch eine Cyanogruppe ersetzt wird.

2. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff mindestens ein 1-(p-Cyanophenyl)-4-alkylcyclohexen und/oder ein 1-(4'-Cyano-4-biphenyl)-4-alkylcyclohexen, entsprechend der allgemeinen Formel gemäß Punkt 1



worin R eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n die Zahl 1 oder 2 darstellt, enthält.