



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89101330.X

[51] Int.Cl⁵

C07C 69/94

[43] 公开日 1990年2月28日

[22] 申请日 89.3.10

[30] 优先权

[32]88.3.10 [33]DE [31]P3807801.5

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 联邦德国 6100 达姆施塔特

[72] 发明人 沃尔克·赖夫拉恩 乔基姆·克劳斯
安得拉斯·瓦赫特拉尔 乔治·韦伯
托马斯·吉奥哈尔 大卫·考特斯,
安·查理斯·辛格
斯莫恩·格林弗尔德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 张元忠

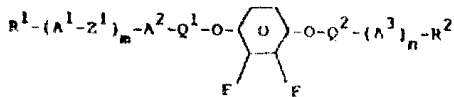
C07C 69/92 C07C 69/75 C07C 43/225
C07D 239/26 C07D 285/12 G02F 1/13
C09K 19/20

说明书页数: 32 附图页数:

[54] 发明名称 2,3-二氟酚衍生物

[57] 摘要

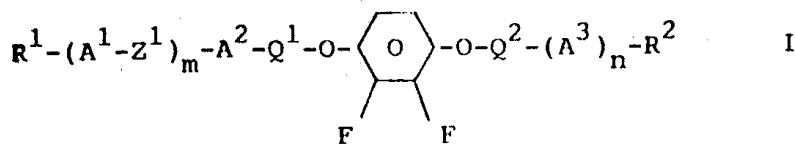
化学式 1 所示的 2,3-二氟对苯二酚的衍生物适
合作液晶相的组分, 式中 $R^1, R^2, A^1, A^2, A^3, Z^1, Q^1,$
 Q^2, m 和 n 的意义如权利要求 1 所述。



<20>

权 利 要 求 书

1. 化学式 I 所示的 2,3-二氟对苯二酚的衍生物



式中 R^1 和 R^2 各不相关地为未被取代的、被氟一次或被氟或氯至少一次取代的具有 1 至 15 个碳原子的烷基或具有 3 至 15 个碳原子的烯基，在这些基中一个 CH_2 - 基也可被 $- \text{O}-$ 、 $- \text{CO}-$ 、 $- \text{CO}- \text{O}-$ 、 $- \text{O}- \text{CO}-$ 或 $- \text{O}- \text{CO}- \text{O}-$ 取代，

A^1 、 A^2 和 A^3 各互不相关地为：

(a) 反式-1,4-亚环己基，其中一个 CH_2 -基或二个不相邻的 CH_2 基也可被 $- \text{O}-$ 和/或 $- \text{S}-$ 取代；

(b) 1,4-亚苯基，其中一个或二个 CH - 基也可被 N 取代；

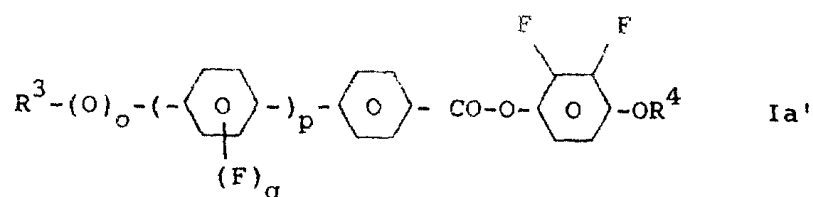
(c) 选自由哌啶-1,4-二基，1,4-二环(2,2,2)亚辛基，1,3,4-噻二唑-2,5-二基，萘-2,6-二基，十氯化萘-2,6-二基和 1,2,3,4-四氢化萘-2,6-二基组成的组中的基，

其中 (a) 基或 (b) 基可被 F 、 Cl 、 CH_3 或 CN 一次或多次取代，

Z^1 为 $- \text{CO}- \text{O}$ 、 $- \text{O}- \text{CO}$ 、 $- \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ 、 $- \text{OCH}_2$ 、 $- \text{CH}_2\text{O}-$ 、 $- \text{C} \equiv \text{C}-$ 或一个单键，

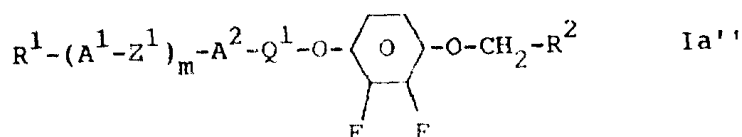
Q^1 和 Q^2 各互不相关地为 $- \text{CO}-$ 或 $- \text{CH}_2 -$ ， m 和 n 各为 0、1 或 2，而 $(m+n)$ 为 0、1 或 2。

2. 化学式 Ia' 所示的 2,3-二氟对苯二酚的衍生物



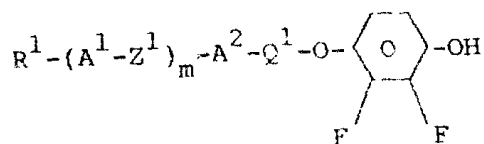
式中 R^3 和 R^4 各互不相关地为具有1至15个碳原子的烷基，而 o 、 p 和 q 为0或1。

3. 化学式 Ia'' 所示的2,3-二氟对苯二酚的衍生物



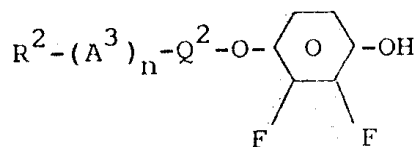
式中 R^1 、 R^2 和 Q^1 有权利要求1中所说明的意义， m 为0或1， Z^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或一个单键， A^1 和 A^2 各为反式-1,4-亚环己基。

4. 权利要求1所述的2,3-二氟对苯二酚衍生物的制备方法，其特征在于：用化学式 $R^2-(A^3)_n-Q^2-OH$ 所示的一种化合物或这种化合物的有反应能力的一种衍生物将化学式



所示的一种羟基化合物或这种羟基化合物的有反应能力的一种衍生物进行酯化 ($Q^2 = \text{CO}$ 时) 或醚化 ($Q^2 = \text{CH}_2$ 时)，或者用化学式 $R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-Q^1-OH$ 所示的一种化合物或这种化合物的

有反应能力的一种衍生物将化学式



所示的一种羟基化合物或这种羟基化合物的有反应能力的一种衍生物进行酯化($Q^1 = \text{CO}$ 时)或醚化($Q^1 = \text{CH}_2$ 时)。

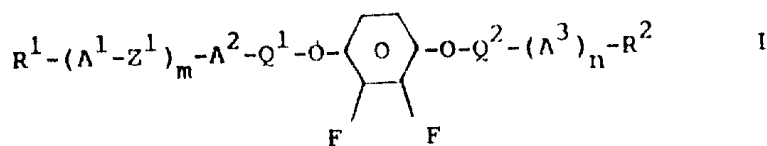
5. 将权利要求1所述的衍生物用作液晶介质的组份。

6. 最少有两种液晶组份的液晶介质，其特征在于：至少一种组份是权利要求1所述的一种衍生物。

7. 光电显示元件，其特征在于：作为电介质它含有权利要求6所述的一种介质。

2,3-二氟酚衍生物

本发明涉及化学式 1 所示的 2,3-二氟对苯二酚衍生物



其中

R^1 和 R^2 各不相关地为未被取代的、被氟一次或被氟或氟至少一次取代的具有 1 至 15 个碳原子的烷基或具有 3 至 15 个碳原子的烯基, 在这些基中一个 CH_2 - 基也可被 - O- , - CO- , - CO- O- , - O- CO- 或 - O- CO- O- 取代,

A^1 , A^2 和 A^3 各互不相关地为:

(a) 反式-1,4-亚环己基, 其中一个 CH_2 -基或二个不相邻的 CH_2 基也可被 - O- 和/或 - S- 取代,

(b) 1,4-亚苯基, 其中一个或二个 CH - 基也可被 N 取代,

(c) 选自由哌啶-1,4-二基, 1,4-二环(2,2,2)亚辛基, 1,3,4-噻二唑-2,5-二基, 萘-2,6-二基, 十氢化萘-2,6-二基和 1,2,3,4-四氢化萘-2,6-二基组成的组中的基,

其中(a)基或(b)基可被 F、Cl、 CH_3 或 CN 一次或多次取代,

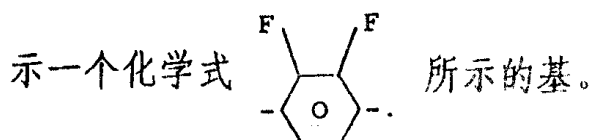
Z^1 为 - CO- O- , - O- CO- , - CH_2 - CH_2 - , - OCH_2 - , - CH_2O - , - $\text{C}\equiv\text{C}$ - 或为一个单键,

Q^1 和 Q^2 各互不相关地为 $-CO-$ 或 $-CH_2-$,

m 和 n 各为 0, 1 或 2 ,

($m+n$) 为 0, 1 或 2 .

为简单起见, 下面的 Cy C 表示一个 1,4-亚环己基, phe F₂ 表



化学式 I 所示的化合物可用作液晶介质的组份, 特别是用作为显示器。这些显示器以扭转晶胞原理为基础, 以客体—主体效应 (Guest- Host - Effekt) , 以矫正相的变形效应或以动力扩散效应为基础。

化学式 I 所示化合物的特点是介电常数的明显阴性各向异性, 在电场中以其分子纵轴垂直指向场方向。此效应是已知的并利用它来调节各种液晶显示中的光学透明度, 例如光扩散型 (动力扩散) 的液晶晶胞中的光学透明度, 所谓 D A P- 型 (矫正相的变形) 或 E C B- 型 (电控双折射) 或客体 / 主体型, (客体主体相互作用) 的液晶晶胞中的光学透明度。

化学式 I 所示的化合物也适于作向列型的或手性向列型的液晶介质的组份, 此液晶介质具有全部阳性介电的向异性。这里用化学式 I 所示的化合物来提高 ϵ_{\perp} 。这里通过添加介电强的阳性组份将本发明化合物的阴性介电各向异性加以过渡补偿。这样的一些介质用作扭转 90° 的调谐器 (TN) 显示器或特别是用作扭转更多的调谐器 (TN) 一元件, 因为这些介质在那儿有特别陡的特征曲线。

此外, 化学式 I 所示的化合物还适于作手性斜置的近晶状液晶分子的介质组份。将一种或几种具有合适的手性添加物的斜置近晶状液

晶分子的介质加到基础混合物中，可制备具有铁电性质的手性斜置近晶状液晶分子的液晶介质(见 L. A. Veresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 89, 372 (1982); H. R. Brand et al.,) Physique 44(lett), L- 771 (1983)。这样的一些介质可用作迅速接通显示器的电介质。此显示器按照 Clark 和 Lagerwall 所说明的 S S F L C- 工艺原理(见 N. A. Clark, und S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980); usp 4367,924) 是以手性斜置近晶状液晶分子介质的铁电性质为基础的。

迄今已合成一系列具有强阴性介电各向异性的液晶化合物。与此相反，还有相当少量的具有较大的阴性介电常数的各向异性液晶组份是已知的，但后者一般有缺点，例如在混合物中的可溶性差，粘度高，熔点高和化学的不稳定性。因此需要具有阴性介电的各向异性的其它一些化合物，这些化合物能使作为各种光—电应用的混合物性质得到进一步改善。

从 D E2240864，D E2613293，D E2835662，D E2836086 和 E P023728 中已知具有阴性介电的各向异性液晶化合物，这些化合物有两个或三个通过羧基或共价键连结的环和一个或几个侧基，例如卤素、氰基或硝基。

在 E P084194 中，在一个很长的化学式中包含着这里要求的一些化合物。但那儿没有提到本发明的化学式所示的单个化合物。因此专业人员从技术现有既不能得知以简单的方式方法合成所要求的化合物的可能性，也无法认识到本发明化合物主要好处是有合适的中间相区域，而特点是有大量的阴介电各向异性，同时粘度低。

那儿也没指出本发明化合物在以 A A F L C- 工艺为基础的显示

器中的应用可能性，因为那儿所要求的化合物只有微不足道的近晶状液晶趋势。

此外，2,3-二氯对苯二酚的二苯甲酸酯是已知的（例如 Bristol et al., J. Org. Chem. 39, 3138 (1974) 或 Clanderman et al., J. Am. Chem. Soc. 97, 1585 (1975)），这些当然都是单晶的或只有很小的中间相区域。由 Eidenschink et al, 说明了的4-羟基-2,3-二氯苯酸的酯（见 Angew. Chem. 89, 103 (1977)）同样只具有狭窄的中间相区域。

从 DE O S2933563 中已知的4-烷基-2,3-二氯苯基-4'-烷基二环己基-4-羧酸酯，因其粘度高没有技术上的用途。

本发明的目的是提出具有大量阴性电介质的各向异性且同时粘度很低的稳定的液晶或介晶化合物。

已发现化学式 I所示的化合物非常适合作液晶介质的组份。特别是借助于这些化合物可以制出中间相区域宽和粘度相当低的稳定的液晶介质。

此外，化学式 I所示的化合物还适合作手性斜置近晶状液晶分子的液晶介质。

除此以外，由于提供了化学式 I所示的化合物、通常在不同的技术使用观点下适于做液晶介质的这种液晶物质的调色板也得到了重要的推广。

化学式 I所示的化合物有广泛的使用领域。取决于所选择的取代基，这些化合物可用作基础原料，由这些基础原料组成液晶介质的基本部分，但也可将化学式 I所示的化合物加到由其它类化合物组成的液晶基础原料中，为的是例如改变这类电介质的介电各向异性和/或光学各向异性和/或粘度和/或自发极化和/或相区域和/或斜置角

和/或强度。

此外，化学式 I 所示的化合物还适于作制备其它物质的中间产品，这些其它物质可用作液晶介质的成份。

化学式 I 所示的纯净化合物为无色，在光电使用合适的温度范围内形成液晶中间相。这些化合物的化学性质很稳定、很耐热、耐光。

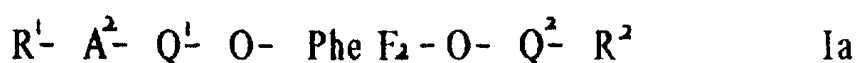
因此本发明的对象是化学式 I 所示的化合物及其制备方法，其特征在于：使一种相应的羧酸或羟基化合物或这些化合物的有反应能力的一种衍生物和一种相应的羟基化合物或羟基化合物的一种有反应能力的衍生物发生反应。

此外，本发明的对象是化学式 I 所示的化合物作为液晶介质组份的应用。其次，本发明的对象是含有化学式 I 所示的至少一种化合物的液晶介质，以及含有这样一些介质的显示元件。这样的一些介质有特别优良的弹性常数，并由于它们的 $\Delta \epsilon / \epsilon_{\perp}$ 值低，特别适于作薄膜晶体管混合物 (T F T - Mischungen) 。

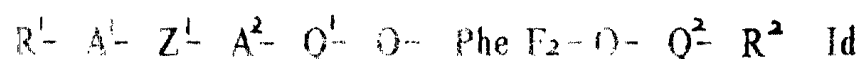
再者，本发明的对象是制备本发明化合物的所有新的中间产品。

前面和后面如果无其它明确注明， R^1 ， R^2 ， A^1 ， A^2 ， A^3 ， Z^1 ， Q^1 ， Q^2 ， n 和 m 有已给定的意义。

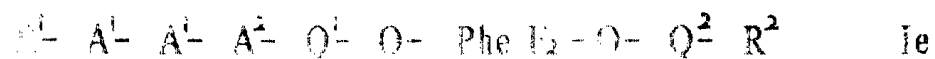
化学式 I 所示的化合物相应地包括以下一些优先选用的化合物：部分化学式 Ia 所示的二环化合物：



部分化学式 Ib 至 Id 所示的三环化合物：



以及部分化学式 Ie 和 If 所示的四环化合物：



其中部分化学式 Ia、Ib 和 Ic 所示的一些化合物特别被优先选用。

在上述和下述化学式所示的化合物中， R^1 和 R^2 最好为烷基或烷氧基。

此外，优先选用的是上述和下述化学式所示的一些化合物，在这些化合物中 R^1 和 R^2 其中之一为烯基或恶烷基（例如烷氧甲基）。

在上述和下述化学式中 R^1 和 R^2 最好有 2—12 个碳原子，尤其为 3—10 个碳原子。在 R^1 和 R^2 中也可以有一个 CH_2 -基或两个 CH_2 -基被取代，最好是只有一个 CH_2 -基被 -O- 或 -CH=C H- 取代。

在上述和下述化学式中 R^1 和 R^2 最好为烷基，烷氧基或一个其它的恶烷基，其次还有其中一个 CH_2 -基可被 -CH=C H- 取代的烷基。

如果 R^1 和 R^2 为烷基，其中一个（“烷氧基”或“恶烷基”）或两个（“烷氧烷氧基”或二恶烷基）不相邻的 CH_2 -基

可被氧原子取代，那么这些烷基可能是直链的或支链的。最好是直链的，有2,3,4,5,6 或7 个碳原子，因此它们优先为乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基或庚氧基，其次为甲基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、甲氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

恶烷基最好为直链的2-恶丙基(= 甲氧基甲基)，2-(= 乙氧基甲基) 或3-恶丁基(= 2-甲氧基乙基)，2-，3-或4-恶戊基，2-，3-，4-或5-恶己基，2-，3-，4-，5-或6-恶庚基，2-，3-，4-，5-，6-或7-恶辛基，2-，3-，4-，5-，6-，7-或8-恶壬基，2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-或9-恶癸基，1,3-二恶丁基(= 甲氧甲氧基)，1,3-，1,4-，2,4-二恶戊基，1,3-，1,4-，1,5-，2,4-，2,5-或3,5-二恶己基，1,3-，1,4-，1,5-，2,4-，2,5-，2,6-，3,5-，3,6-或4,6-二恶庚基。

如果 R^1 和 R^2 为一个烷基，其中一个 CH_2 - 基已被 $-CH-CH-$ 取代，那么反式体是优选的。这种烯基可以是直链的或分支的，最好是直链的并有2 — 10个碳原子。因此它最好是乙烯基，丙-1-，或丙-2- 烯基，丁-1-，丁-2- 或丁-3- 烯基，戊-1-，2-，3- 或戊-4- 烯基，己-1-，2-，3-，4-或己-5- 烯基，庚-1-，2-，3-，4-，5- 或庚-6- 烯基，辛-1-，2-，3-，4-，5-，6-或辛-7- 烯基，壬-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-或壬-8- 烯基，癸-1-，2-，3-，4-，5-，6-，7-，8-或癸-9- 烯基。

如果 R^1 和 R^2 单一地被氟或至少单一地被氟或氯取代，那么它们最好是有1 — 12个碳原子 ω - 氟- 正烷基或 ω - 氟- 正烷基，或是在仲碳原子上被氟、氯或氟取代的有2 — 12个碳原子的正烷基或是有

1—12个碳原子的全氟-正烷基，其中也可有一个或几个 CF_2 -基被-O-和/或-CH-取代。

化学式 I所示的具有分支的翼形基 R^1 和/或 R^2 的一些化合物，由于在普通的液晶基础原料中有较好的可溶性，有时可能是重要的。但如果它们具有光学活性，作手性辅助物质尤其重要。此类近晶状液晶分子的化合物适合作铁电性原料的组份。

这类分支基含有一般不多于一个分支链。优选的分支基 R^1 和/或 R^2 有异丙基，2-丁基 (= 1-甲基丙基)，异丁基 (= 2-甲基丙基)，2-甲基丁基，异戊基 (= 3-甲基丁基)，2-甲基戊基，3-甲基戊基，2-乙基己基，2-丙基戊基，异丙氧基，2-甲基丙氧基，2-甲基丁氧基，3-甲基丁氧基，2-甲基戊氧基，3-甲基戊氧基，2-乙基己氧基，1-甲基己氧基，1-甲基庚氧基，2-恶-3-甲基丁基，3-恶-4-甲基戊基，4-甲基己基，2-甲基壬基，2-甲基癸基，2-甲基十二烷基，6-甲基辛氧基。

化学式 I不但包含了这些化合物的外消旋体，也包含了旋光异构体以及它们的混合物。

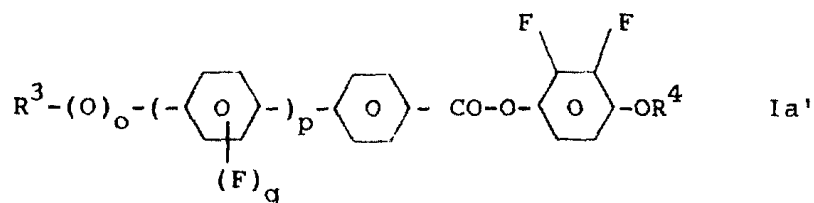
A^1 ， A^2 和 A^3 各互不相关地最好为反式-1,4-亚环己基，1,4-亚苯基，2-或3-氟-1,4-亚苯基，2,3-二氟-1,4-亚苯基，嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基。本发明化合物最好只含有一个2-氟-1,4-亚苯基，3-氟-1,4-亚苯基，吡啶-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基。对 A^1 ， A^2 和 A^3 来说特别有优先选用意义的是反式-1,4-亚环己基和1,4-亚苯基。

m 和 n 最好各为0或1， Z^1 最好为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或为一单键。如果 A^2 -基(a) [也就是说例如1,4-亚环己基]，那么 Q^1 为 $-\text{C}-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-$ ，在这里 $-\text{CH}_2-$ 被优先选用。如果 A^2 -基(b)

[也就是说, 例如1,4-亚苯基] 那么 Q^1 最好为 $-CO-$ 。

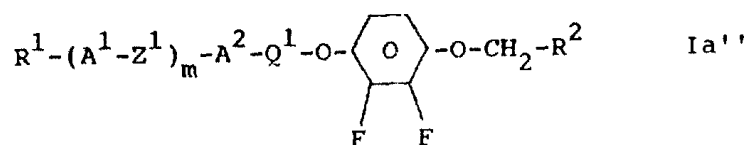
在化学式 I 以及 Ia 至 If 所示的化合物中, 这样一些化合物受到优先选用: 在这些化合物中至少其中所含的一种基有已说明被优先选择的意义。

特别受到优先选用的是化学式 Ia' 所示的2,3-二氟对苯二酚的衍生物,



式中 R^3 和 R^4 各不相关地为具有1—15个碳原子的烷基, 而 o , p 和 q 为0 或1,

以及化学式 Ia'' 所示的2,3-二氟对苯二酚的衍生物



式中 R^1 , R^2 和 Q^1 有在权利要求1 中所说明的意义, m 为0 或1, Z^1 为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或一个单键, 而 A^1 和 A^2 各为反式-1,4-亚环己基。

化学式 I 所示的化合物按文献中 (例如在标准著作中如 Houben-Weyl 有机化学方法, stuttgart, Georg-Thieme 出版社出版) 说明了的已知方法进行生产, 也就是说在对上述反应来说是已知的和适宜的反应条件下生产。也可使用本身已为人所知, 而在这儿不详细说明的变更方法。

如有要求，原料也可就地这样产生：不把原料从反应混合物中分离，而是立即继续将它转化成化学式 I 所示的化合物。

从 1,2-二氟苯出发可得到化学式 I 所示的化合物。此种 1,2-二氟苯按已知方法和金属化合（见例如 A. M. Roe et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 22, 582 (1965) 并用适当的亲电子试剂使其转化。用得到的 1-被取代的 2,3-二氟苯，例如和作亲电子试剂的叔丁基过氧化氢进行第二次反应得到 1-被取代的 2,3-二氟酚。使 1,2-二氟苯或 1-被取代的 2,3-二氟苯在一种惰性溶剂中，必要时添加一种络合剂在 -100°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ 的温度下，最好在 -78°C 至 0°C 的温度进行反应，所用的惰性溶剂例如有乙醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、叔-丁基甲基醚或二恶烷，碳氢化合物如己烷、庚烷、环己烷、苯或甲苯或这些溶剂的混合物，所用的络合剂例如有四甲基乙二胺 (TMEDA) 或带苯基锂的六甲基磷酸三酰胺，四甲基哌啶锂，正丁基锂，仲丁基锂或叔丁基锂。

锂-2,3-二氟苯基化合物在 -100°C 至 0°C ，最好在 -50°C 可与相应的亲电子试剂发生反应。合适的亲电子试剂有醛、酮、腈、环氧化物，羧酸衍生物例如酯、酸酐或卤化物、卤代甲酸酯或二氧化碳。

为了和脂肪族卤化物或芳香族卤化物发生反应，将锂-2,3-二氟苯基化合物进行反式金属化并在过渡金属催化作用下进行偶联。特别适合于此用途的是锌-2,3-二氟苯基化合物（参见 DE O S363241 0）或钛-2,3-二氟苯基化合物（参见 DE O S3736489）。

化学式 I 所示的化合物可通过用醇或酚（或它们有反应能力的衍生物）酯化相应的羧酸（或其有反应能力的衍生物）制得。

特别适合作上述羧酸的有反应能力的衍生物是一些酸卤化物，首先是氯化物和溴化物，其次为酸酐例如混合酸酐，叠氮化物或酯、特

别是烷基中的有1—4个碳原子的烷基酯。

特别适合作上述醇或酚的有反应能力的衍生物、在考虑之列的为相应的金属醇化物或酚化物，最好是碱金属例如钠或钾的醇化物或酚化物。

酯化在一种惰性溶剂中进行有利。特别适合的溶剂有醚，例如乙醚、正丁醚、四氢呋喃（THF）、二恶烷或苯甲醚；酮，例如丙酮，丁酮或环己酮；酰胺，例如二甲基甲酰胺或磷酸-六甲基三酰胺；碳氢化合物，例如苯，甲苯或二甲苯，卤代烃，例如四氯化碳或四氯乙烯和亚砷例如二甲基亚砷或环丁砷。为了同时有利地共沸蒸馏除去酯化时生成的水份，可使用与水不可混合的溶剂。有时也可用过量的有机碱例如吡啶、喹啉或三乙基胺作为酯化溶剂。酯化作用也可在没有溶剂存在下进行，例如在有醋酸钠存在下通过简单加热要酯化的组份进行酯化。反应温度通常在-50℃和+250℃之间，最好在-20℃和+80℃之间。在此温度下，酯化反应通常在15分钟至48小时后结束。

各酯化作用的反应条件完全取决于所用原料的性质。因此游离的羧酸和游离的醇或酚通常在强酸，例如无机酸如盐酸或硫酸存在下进行反应。一种优先选用反应方式是一种酸酐或特别是一种酰基氯和一种醇进行反应，最好在碱性介质下进行反应。在这里作为碱，特别重要的有：碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠或氢氧化钾；碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐，例如碳酸钠，碳酸氢钠，碳酸钾或碳酸氢钾；碱金属醋酸盐，例如醋酸钠或醋酸钾；碱土金属氢氧化物，例如氢氧化钙；或有机碱，例如三乙基胺，吡啶，二甲基吡啶，甲基乙基氮杂苯或喹啉。酯化的其它优先选择的实施形式在于：将醇或酚，例如通过用乙醇的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液处理，先转化成醇化钠或醇化

钾或苯酚钠或苯酚钾 分离出此产品并和碳酸氢钠或碳酸钠一起在搅拌下悬浮在丙酮或乙醚中，并在悬浮液中加酰基氯或酞酐的乙醚、丙酮或二甲基甲酰胺溶液。适宜的温度约为-25 和20℃之间。

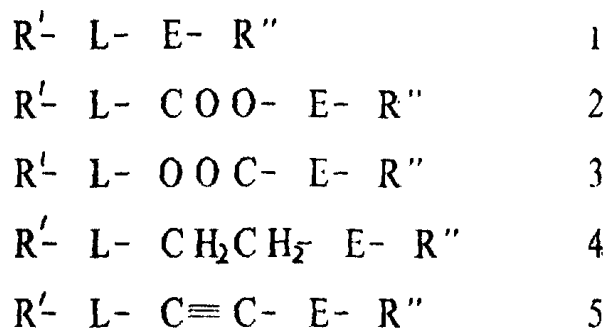
化学式 I所示的甲基醚可通过已知的醚化作用制备，例如制备方法是將化学式： $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - A^2 - Q^1 - O - phe - F_2 - Z_A$ 或 $R^2 - (A^3)_n - Q^2 - O - phe - F_2 - Z_A$ 所示的一种化合物[其中 Z_A 为 OH或 OMe，SH或 SMe，此处 Me 为一当量金属阳离子，而 Hal为一个卤素原子，最好为氯或溴(有反应能力的酚衍生物)]与化学式： $R^2 - (A^3)_n - Z_B$ 或 $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - A^2 - Z_B$ 所示的一种化合物[其中 Z_B 为 $-CH_2 - OH$ 或 $-CH_2 - Hal$ (有反应能力的衍生物)]在一种碱存在下进行反应。这里 R^1 ， R^2 ， A^1 ， A^2 ， A^3 ， Z^1 ， m ， n ， Q^1 和 Q^2 有化学式 I中所说明的意义。合成醚的反应条件是这类反应的普通条件，用作溶剂的是极性溶剂，质子惰性溶剂，例如二甲亚砜、N，N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮，用作碱的最好为弱酸的碱金属盐，例如醋酸钠，碳酸钾或碳酸钠。反应可在0℃和沸腾温度最低的反应混合物组份的沸点之间进行，已证明用60℃至120℃之间的温度为特别有利。一部分原料是已知的，另一部分类似于已知的一些化合物可按有机合成化学的标准方法进行制备。

合成本发明化合物时产生的一种新的重要中间产品为2,3-二氯对苯二酚。同样也是本发明对象的这种新化合物可按已知方法通过氧化已知的2,3-二氯酚获得，例如通过用过氧化焦硫酸钾在碱水溶液中氧化已知的2,3-二氯酚。

本发明的液晶介质，除了含有一种或几种本发明的化合物以外，最好还含有2至40种其它成份，尤其是含有4至30种组份。特别优先

选用的是，这些介质除了含有一种或几种本发明的化合物以外，还含有7至25种组份。这些其它的成份最好从向列型的物质中或从线形体（单晶的或各向同性的）的物质中，尤其是从以下这些类别的物质中选出。这些类别的物质有：氧化偶氮苯，苯亚甲基苯胺，联苯，三联苯，苯基苯甲酸酯或环己基苯甲酸酯，环己烷-羧酸苯酯或环己基酯，环己基苯甲酸苯酯或环己基苯甲酸的环己基酯，环己基环己烷羧酸的苯酯或环己基环己烷羧酸的环己酯，苯甲酸的环己基苯酯，环己烷羧酸的环己基苯酯或环己基环己烷羧酸的环己基苯酯，苯基环己烷，环己基联苯，苯基环己基环己烷，环己基环己烷，环己基环己烯，环己基环己基环己烯，1,4-双-环己基苯，4,4-双-环己基联苯，苯基嘧啶或环己基嘧啶，苯基吡啶或环己基吡啶，苯基二恶烷或环己基二恶烷，苯基-1,3-二噻烷或环己基-1,3-二噻烷，1,2-联苯基乙烷，1,2-二环己基乙烷，1-苯基-2-环己基乙烷，1-环己基-2-(4-苯基-环己基)-乙烷，1-环己基-2-联苯基乙烷，1-苯基-2-环己基苯基乙烷，必要时还有卤代1,2-二苯乙烯，苯基苯基醚，二苯乙炔和已被取代的肉桂酸。这些化合物中的1,4-亚苯基也可被氟化。

作为本发明介质的其它组份可以考虑的最重要化合物可用化学式1,2,3,4和5来表征：



在化学式1,2,3,4和5中，可以相同或不相同的L和E彼此各互不相

关地为一个二价基，此二价基有 - Phe- ， - Cyc- ， - Phe- Phe- ， - Phe- Cyc- ， - Cyc- Cyc- ， - Pyr- ， - Dio- ， - G- Phe- 和 - G- Cyc- 以及由它们的镜像形成的基，此处phe表示未被取代的或已被氟取代的1,4-亚苯基，Cyc表示反式-1,4-亚环己基或1,4-亚环己烯基，Pyr表示嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基，Dio表示1,3-二恶烷-2,5-二基和G表示2-(反式-1,4-环己基)-乙基，嘧啶-2,5-二基，吡啶-2,5-二基或1,3-二恶烷-2,5-二基。

L基和E基中之一最好为Cyc，Phe或Pyr。E最好为Cyc，Phe，或Phe-Cyc。本发明介质最好含有一种或几种从化学式1,2,3,4和5所示的化合物中选出的组份，在这些式中L和E是从Cyc，Phe和Pyr基中选出的，而且同时一种或几种组份是从化学式1,2,3,4,和5所示的化合物中选出的，在这些化学式中L基和E基中之一是从Cyc，Phe和Pyr基中选出的，另一基是从 - Phe- Phe- ， - Phe- Cyc- ， - Cyr- Cye- ， - G- Phe- 和 - G- Cyc- 基中选出的，必要时一个或几个组份从化学式1,2,3,4和5所示的化合物中选出，在这些化学式中L和E基是从 - Phe- Cyc- ， Cyc- Cyc- ， - G- Phe- 和 - G- Cyc- 基中选出的。

R' 和 R'' 在部分化学式1 a ， 2 a ， 3 a ， 4 a 和5 a 所示的化合物中各互不相关地为烷基，烯基，烷氧基，烯氧基或直到18个碳原子的烷酰氧基。在大多数的这些化合物中R' 和 R'' 是彼此不同的，这些基中之一通常是烷基和烯基。在部分化学式1 b ， 2 b ， 3 b ， 4 b 和5 b 所示的化合物中R'' 为 - CN， CF₃ ， F， Cl 或 - NC S； R有在部分化学式1a至5a所示的化合物中所说明的意义，最好为烷基或烯基。但在化学式1 ， 2 ， 3 ， 4 和5所示的化合物中预先规定的取代基的其它变体也是常见的。许多这样的物质或其混合

物是可买到的。所有这些物质按文献已知的方法或与其类似的方法都可得到。

本发明的介质除了含有来自化合物1 a , 2 a , 3 a , 4 a 和 5 a 组(第一组) 的组分以外, 最好也含有来自化合物1 b , 2 b 3 b , 4 b 和5 b 组(第二组) 的组份, 它们的份额最好如下:

第一组: 20至90% 特别是30—90% ,

第二组: 10—80% 特别是10—50% 。

此处本发明化合物的份额加上来自第一组和第二组化合物的份额得到总额为100 % 。

本发明的介质最好含有1—40% 本发明的化合物, 尤其是含5—30%。此外含有大于40% , 特别是含有45—90% 本发明化合物的介质是被优先选用的。这些介质最好含有三种、四种或五种本发明的化合物。

制备本发明的介质按普通方法进行。一般是在适当提高温度的情况下使组份相互溶解。通过适当的添加剂可将按发明所述的液晶相进行改性, 以致能将此液晶相应用到迄今已知所有品种的液晶显示元件上。这样一些添加剂, 专业人员是知道的, 并在文献中做了详细说明(见H. Kelker / R. Hatz 所著液晶手册, 1980年Weinheim 化学出版社出版)。例如为了制造有色的宾- 主- 体系(Guest- Host - Systeme) 或制造改变介电各向异性, 改变粘度和/ 或改变向列相取向的物质, 可添加多色的染料。

以下的一些实例可以解释本发明, 但不限于这些实例。mp= 熔点, cp= 澄清点, 上述和下述百分数数据为重量百分数; 所有温度规定为摄氏度。“普通加工”意指: 加水, 用二氯甲烷萃取, 分离, 干燥有

机相，蒸发和通过结晶和/或色层分离法来精制产品。

此外，K表示结晶固态，S表示近晶状液晶相(指数标明相型)，N表示向列型液晶相，Ch表示胆甾型液晶相，I表示各向同性相。两符号之间的数字指出以摄氏度计算的转变温度。

例1：

把0.1摩尔2,3-二氟-4-乙氧基酚(可用2,3-二氟酚通过用硫酸二乙酯和碳酸钾在二甲基甲酰胺中进行烷基化，在-70—80℃与锂化合，和N-二甲基哌啶反应并按Baeyer-Villiger法用过氧甲酸氧化醛制得)和0.1摩尔吡啶溶在100毫升甲苯中。在80℃滴加0.1摩尔反式-4-戊基环己烷羧酸酐和搅拌3小时。吸滤沉淀出吡啶氢氯化物，蒸去甲苯，而留下的(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-戊基环己酸酯通过在乙醇中结晶提纯，mp. 48°，K. 62.5°。

用类似的方法制出：

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-丙基环己酸酯。mp. 50°，K. 52°。

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-乙基环己酸酯

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-丁基环己酸酯

K59℃ N(48℃) I

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-庚基环己酸酯

K53℃ N66℃ I

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-乙基环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-丙基环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-丁基环己酸酯

(2,3-二氟-4- 甲氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 甲氧苯基) - 反式-4- 庚基环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- 乙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- 丙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- 丁基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- 庚基环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- 乙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- 丙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- 丁基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- 庚基环己酸酯

(2,3-二氟-4- 己氧苯基) - 反式-4- 乙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 己氧苯基) - 反式-4- 丙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 己氧苯基) - 反式-4- 丁基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 己氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 己氧苯基) - 反式-4- 庚基环己酸酯

(2,3-二氟-4- 辛氧苯基) - 反式-4- 乙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 辛氧苯基) - 反式-4- 丙基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 辛氧苯基) - 反式-4- 丁基环己酸酯
(2,3-二氟-4- 辛氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-反式-4-庚基环己酸酯

K43 · N64 · I

例2：

类似例1的方法，由同样的酚通过与4-(反式-4-丙基环己基)-环己烷羧酸酰氯反应得到(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-(反式-4-丙基环己基)环己酸酯。K88 · S_A 100 · N223 · I

用类似的方法制成：

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己酸酯 K91 · S_B 109 · S_A 128 · N217 · I

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己酸酯 K95 · S_B 119 · S_A 143 · N220 · I

(2,3-二氟-4-乙氧苯基)-反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-(反式-4-丙基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4-甲氧苯基)-反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己酸酯

(2,3-二氟-4- 甲氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 庚基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 乙基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 丙基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 丁基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 戊基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 庚基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 乙基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 丙基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 丁基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 戊基环己基)
- 环己酸酯

(2,3-二氟-4- 丁氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 庚基环己基)
- 环己酸酯

例3

将0.1 摩尔4-己氧苯甲酸，0.01摩尔二甲基氨基吡啶和0.1 摩尔2,3-二氟-4-辛氧基苯酚(可由2,3-二氟辛氧基苯在-70—-80 °C通过和锂化合并将一种由0.12摩尔叔丁基过氧化氢和0.12摩尔丁基锂配成的锂-叔丁基过氧化物溶液滴加到乙醚中制成)先加到150 毫升二氯甲烷中，在10°C于搅拌下滴入在30毫升二氯甲烷中有0.1 摩尔二环己基碳化二亚胺基的溶液，接着在室温下搅拌15小时。通过硅胶过滤，蒸发溶剂得到(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-4-己氧苯基甲酸酯沉淀物。

用类似的方法制成：

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-对-(4-庚氧基-3-氟苯基)-苯甲酸酯，K69.3 ° Sc 146.9 ° S_A 152.7 ° N156 ° I

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-对-(4-辛氧基-3-氟苯基)-苯甲酸酯，

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-对-(4-壬氧基-3-氟苯基)-苯甲酸酯，K71.7 ° Sc 146 ° S_A 149.8 ° N150.2 ° I

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-对-(4-癸氧基-3-氟苯基)-苯甲酸酯，

(2,3-二氟-4-辛氧苯基)-对-(4-庚基-3-氟苯基)-苯甲酸酯，K81 ° Sc 121 ° S_A 128.5 ° N148 ° I

(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-己基苯甲酸酯

(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-庚基苯甲酸酯

(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-辛基苯甲酸酯 mp43.5 °

(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-壬基苯甲酸酯
(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-癸基苯甲酸酯
(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-己氧基苯甲酸酯
(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-庚氧基苯甲酸酯
(4-庚氧基-2,3-二氟苯基)-对-辛氧基苯甲酸酯
K53 ° (Sc 39 °) N57 ° I

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-己基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-庚基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-辛基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

K60 ° Sc 150 ° SA 155 ° N157 ° I

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-己苯基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-庚苯基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-辛苯基-3-氟苯基)-苯甲酸酯

K86 ° Sc 125 ° SA 131 ° N145 ° I

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-己氧苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基)-对-(4-庚氧苯基)-苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-庚氧苯基) - 对- (4-辛氧苯基) - 苯甲酸酯

K94 · Sc 157 · SA 166 · N174 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 己基苯甲酸酯

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 庚基苯甲酸酯

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 辛基苯甲酸酯

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 壬基苯甲酸酯

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 己氧苯甲酸酯

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 庚氧苯甲酸酯

K45 · N53 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 辛氧苯甲酸酯

K53 · Sc (39°) N59.8 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 对- 壬氧苯甲酸酯

K53.6 · Sc (49°) N59.3 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 反式-4-戊基环己羧酸酯

K30 · N60 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) - 反式, 反式-4'-戊基二环己基-4-戊基二环己基羧酸酯

K58 · Sc (38°) SA 167 · N182.5 · I

(4-辛氧基-2,3-二氟苯基) -4- (反式-4-戊基环己基) - 苯甲酸酯

K62 · Sc 63 · SA 100 · N152.2 · I

(2,3-二氟-4-辛氧苯基) - 对- (4-庚氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-壬氧苯基) - 对- (4-辛氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-壬氧苯基) - 对- (4-壬氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-壬氧苯基) - 对- (4-癸氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-癸氧苯基) - 对- (4-庚氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-癸氧苯基) - 对- (4-辛氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-癸氧苯基) - 对- (4-壬氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

(2,3-二氟-4-癸氧苯基) - 对- (4-癸氧基-3-氟苯基) - 苯甲酸酯

例4

将1 摩尔2,3-二氟酚溶于2 升10% 的氢氧化钠溶液中, 在20 ° 下于3 —4 小时内滴入一种饱和的过(二) 硫酸钾水溶液, 静置过夜后, 将溶液弱酸化(pH3 —4) 并用乙醚萃取未反应的原料。水相用碳酸氢钠中和并在真空下浓缩至干。用90% 的乙醇从余渣中浸提出2,3-二氟-4- 羟基苯硫酸钾并蒸去乙醇。

在25克(0.1 摩尔) 粗产品的水- 乙醇氢氧化钠溶液(7 克NaOH溶于100 毫升50% 的乙醇) 中, 于搅拌和加热回流下滴加14克苄基氯。让其反应两小时, 用盐酸弱酸化, 继续加热两小时。冷却后萃

取出4-苄氧基-2,3-二氟酚并在排出溶剂后蒸馏。

用类似方法通过2,3-二氟-4-羟基苯硫酸钾与烷基溴化物和烷基硫酸盐的反应得到2,3-二氟对苯二酚的单烷基醚。

将0.1摩尔2,3-二氟-4-苄氧基酚用0.1摩尔吡啶和0.1摩尔4-乙氧苯酰氯在甲苯中进行酯化，分离出产生的酯，接着以钨/炭为催化剂对二苄醚进行氢裂解。

通过用丁酸/二环己基碳化二亚胺酯化自由羟基得到(2,3-二氟-4-丁酰氧苯基)-4-乙氧苯甲酸酯。

例5：

通过用2-氟-4-(5-己基嘧啶-2-己基嘧啶基)-苯甲酸(通过经亚胺酸酯皂化腈制成)和二环己基碳化二亚胺酯化2,3-二氟-4-苄氧基酚，加氢裂解此二苄醚并类似于例4的方法用辛酸重新加以酯化得到(2,3-二氟-4-辛酰氧苯基)-2-氟-4-(5-己基嘧啶-2-己基嘧啶基)-苯甲酸酯。

例6：

将0.1摩尔2,3-二氟-4-(反式-4-戊基环己基)-甲氧基酚，0.1摩尔丁基溴和0.11摩尔碳酸钾在100毫升二甲基甲酰胺(DMF)中在100°加热十六小时，冷却后吸滤出无机盐，浓缩滤液并加水。通过用二氯甲烷萃取得到1-丁氧基-2,3-二氟-4-(反式-4-戊基环己基)-甲氧基苯。

用类似方法制成：

1-乙氧基-2,3-二氟-4-(反式-4-戊基环己基)-甲氧基-苯

K38° N(0°) I

1-乙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丙基- 环己基)-
环己基] 甲氧基- 苯

K63 · N153 · I

1-乙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丁基- 环己基)-
环己基] 甲氧基- 苯

1-乙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 戊基- 环己基)-
环己基] 甲氧基- 苯

1-甲氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 乙基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-甲氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丙基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-甲氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丁基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-甲氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 戊基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-甲氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 庚基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-丙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 乙基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-丙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丙基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-丙氧基-2,3- 二氟-4- [反式-4- (反式-4- 丁基环己基)-环
己基] 甲氧基- 苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己基]甲氧基-苯 K63 ° N153 ° I

1-乙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-乙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-甲氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-甲氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)-环己基]甲氧基-苯

1-甲氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-甲氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-甲氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丙氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-乙基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-丁基环己基)-环己基]甲氧基苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-戊基环己基)-环

己基] 甲氧基苯

1-丁氧基-2,3-二氟-4-[反式-4-(反式-4-庚基环己基)-环己基] 甲氧基苯

例7：

按例6的操作法从0.1摩尔2,3-二氟-4-(反式-4-戊基环己基)-甲氧基酚，0.1摩尔反式-4-(反式-4-丙基环己基)环己基-甲基碘和0.1摩尔碳酸钾得到1-[反式-4-(反式-4-丙基环己基)环己基甲氧基]-2,3-二氟-4-(反式-4-戊基环己基甲氧基)-苯。

例8：

将1摩尔2,3-二氟酚溶在1升10%的氢氧化钠溶液中并在四小时内于冰冷却下滴入1.1摩尔过(二)硫酸钾饱和水溶液。同时温度不应超过20°。在室温下搅拌过夜，用盐酸中和并用乙醚萃取未反应的原料。在水相中加3升甲苯和2摩尔亚硫酸钠，用1升浓盐酸进行强酸化，加热回流20分钟。冷却后分离甲苯层，在多孔板萃取柱中用乙醚萃取水相，并通过浓缩合并的甲苯萃取物和乙醚萃取物得到2,3-二氟对苯二酚。

例9：

将0.05摩尔2,3-二氟对苯二酚和0.1摩尔吡啶溶在100毫升甲苯中。在80°下滴入0.1摩尔反式-4-丁基环己酸酐氯并搅拌3小时，经过通常的加工得到2,3-二氟-1,4-双(反式-4-丁基环己基)-苯。

用类似方法制成：

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-丙基环己羧基)-苯

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-戊基环己羧基)-苯

K 87 · N 208 · I

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-己基环己羧基)-苯

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-庚基环己羧基)-苯

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-辛基环己羧基)-苯

K 80 · S_F 94 · S_I 105 · S_C 124 · N 176 · I

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-壬基环己羧基)-苯

2,3-二氟-1,4-双-(反式-4-癸基环己羧基)-苯

例 10：

类似于例 4 的方法，通过用反式-4-丙基环己羧酸酐/吡啶和 2,3-二氟-4-苄氧酚反应，通过二苄基醚的氢裂解和用反式-4-戊基环己羧酸/二环己基碳化二亚胺在 4-二甲基氨基吡啶存在下重新酯化得到 2,3-二氟-1-(反式-4-丙基环己酰氧基)-4-(反式-4-戊基环己酰氧基)-苯。

以下实例涉及至少含有本发明化合物之一的液晶相：

例 A：

一种由 6 % 4-辛氧苯基-4-癸氧基苯甲酸酯，

9 % 4-壬氧苯基-4-癸氧基苯甲酸酯，

14 % 4-癸氧苯基-4-癸氧基苯甲酸酯，

5 % 2,3-二氟-4-辛氧苯基-4-辛氧基苯甲酸酯，

7 % 2,3-二氟-4-辛氧苯基-4-癸氧基苯甲酸酯，

9 % 2,3-二氟-4- 癸氧苯基-4- 癸氧基苯甲酸酯,
4 % 2,3-二氟-4- 壬氧苯基-4- 辛氧基苯甲酸酯,
10% 4'- 戊氧联苯-4- 戊氧联苯基-4- 辛氧基苯甲酸酯,
8 % 4'- 庚氧联苯-4- 庚氧基苯基-4- 辛氧基苯甲酸酯,
17% 右旋-1- 氰- 顺式-4- (4'- 辛氧联苯-4- 辛氧联苯基)-1-
辛基环己烷和11% 手性2-氯-3- 甲基丁酸- [对-(5-庚基嘧啶-2- 庚
基嘧啶基)-苯酯组成的液晶相显示。 $S_C^* 62^\circ$ $S_A 68^\circ$ $Ch 81^\circ$ I和
在室温下显示13nc/cm 自发偏振化。

例 B:

一种由8 % 2-对- 辛氧苯基-5- 辛基嘧啶,
10% 2-对- 壬氧苯基-5- 辛基嘧啶,
12% 2-对- 辛氧苯基-5- 壬基嘧啶,
20% 2-对- 壬氧苯基-5- 壬基嘧啶,
7 % 2,3-二氟-4- 癸氧苯基-4- 癸氧基苯甲酸酯,
7 % 2,3-二氟-4- 辛氧苯基-4- 癸氧基苯甲酸酯,
9 % 2-(对- 庚苯基)-5-(对- 己氧苯基)-1,3,4-噻二唑,
9 % 2-(对- 庚苯基)-5-(对- 辛氧苯基)-1,3,4-噻二唑,
8 % 2,3-二氟-4- 辛酰氧苯基-4- (5- 己基嘧啶-2- 己基嘧啶基)
-2- 氟苯甲酸酯和10% 手性异丙基-2- [对-(对- 癸氧苯基)-苯氧基]
- 丙酸酯组成的液晶相显示 $S_C^* 58^\circ$ S_A 和在室温下显示11nc/cm 自
发偏振化。

例 C:

一种由7 % 2-对- 氰苯基-5- 丙基-1,3- 二恶烷,

7 % 2-对- 氟苯基-5- 丁基-1,3- 二恶烷,
 6 % 2-对- 氟苯基-5- 戊基-1,3- 二恶烷,
 10% 反式-1- 对- 丙苯基-4- 戊基环己烷,
 8 % 4-氟-4'-(反式-4- 戊基环己基)-联苯,
 6 % 4-乙基-4'-(反式-4- 戊基环己基)-联苯,
 4 % 4-乙基-4'-(反式-4- 丙基环己基)-联苯,
 5 % 2-对- 戊氧苯基-5- 己基嘧啶,
 6 % 2-对- 庚氧苯基-5- 己基嘧啶,
 5 % 2-对- 甲氧苯基-5- 庚基嘧啶,
 8 % 2-对- 庚氧苯基-5- 庚基嘧啶,
 8 % 2-对- 壬氧苯基-5- 庚基嘧啶,
 4 % 反式-4- 丙基环己酸-(对- 甲氧苯酯) ,
 7 % (2,3- 二氟-4- 乙氧苯基) - 反式-4- 戊基环己酸酯,
 5 % (2,3- 二氟-4- 乙氧苯基) - 反式-4- (反式-4- 丙基环己基)-环己酸酯和4 % 丁酸-(对- 反式-4- 丙基环己基- 苯酯) 组成的
 向列型液晶的特点是有良好的复合性质。

例 D:

一种由12.5% 4-庚氧基-2,3- 二氟苯基 4'-辛氧基联苯-4- 辛氧联苯基羧酸酯,

14.2% 4-庚氧基-2,3- 二氟苯基 4'-辛氧基甲酸酯,

12.5% 4-庚基-2- 氟苯基 4'-庚氧联苯-4- 庚氧联苯基羧酸酯,

12.5% 4-庚基-2- 氟苯基 4'-庚氧基-2'-氟联苯-4- 氟联苯基羧酸酯,

14.2% 4-辛氧基-3- 氟苯基 4'-辛氧基甲酸酯,

12.34 % 4-戊基-2- 氟苯基 4'-辛氧基甲酸酯,

14.24 % 4-辛氧基-3- 氟苯基 4'-庚氧基甲酸酯,

5.04% 手性的4-(2- 甲基丁基)-苯基 4'-辛基联苯-4- 辛基联苯基羧酸酯和2.48% 手性的1-氟基-2- 甲基丙基 4'-辛氧基联苯-4- 辛氧基联苯基羧酸酯组成的液晶相显示 $S_c^* 66.4^\circ$ $S_A 73^\circ$ $Ch 97.2^\circ$ I 和在 30° 显示9 nc/cm 的自发偏振化。

例 E:

一种由16.87 % 4-庚基-2- 氟苯基 4'-庚氧基联苯-4- 庚氧基联苯基羧酸酯,

16.87 % 4-庚基-2- 氟苯基 4'-庚氧基-2'-氟联苯-4- 氟联苯基羧酸酯,

16.87 % 4-辛基-2- 氟苯基 4'-辛氧基-2',3'- 二氟联苯-4- 二氟联苯基羧酸酯,

14% 4-辛氧基-3- 氟苯基 4'-辛氧基甲酸酯,

14% 4-己氧基-3- 氟苯基 4'-辛氧基甲酸酯,

10% 4-辛氧基-2- 氟苯基 4'-戊基苯甲酸酯,

9 % 4-庚基-3- 氟苯基 4'-辛氧基-2',3'- 二氟联苯-4- 二氟联苯基羧酸酯和2.4 % 手性的1-氟基-2- 甲基丙基 4'-辛氧基联苯-4- 辛氧基联苯基羧酸酯组成的液晶相显示 $S_c^* 71.8^\circ$ $S_A 81^\circ$ $Ch 103.8^\circ$ I和一高自发偏振化。