



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 451 T2** 2007.10.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 577 286 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 451.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/15547**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 777 258.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/058676**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 43/172** (2006.01)

C07C 43/192 (2006.01)

C07C 43/225 (2006.01)

C07C 69/773 (2006.01)

C07D 239/04 (2006.01)

C07D 319/06 (2006.01)

C09K 19/30 (2006.01)

C09K 19/20 (2006.01)

C09K 19/18 (2006.01)

C09K 19/34 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

C09K 19/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002372303 **24.12.2002** **JP**

2003008467 **16.01.2003** **JP**

(73) Patentinhaber:

Adeka Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Boeters & Lieck, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

SHINANO, Hirokatsu, Saitama-shi, Saitama

336-0022, JP; OTSUKA, Takahiro, Saitama-shi,

Saitama 336-0022, JP; IRISAWA, Masatomi,

Saitama-shi, Saitama 336-0022, JP

(54) Bezeichnung: **PERFLUORALLYLOXYVERBINDUNG UND DIESE VERBINDUNG ENTHALTENDE FLÜSSIGKRISTALLINE ZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet:

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Perfluorallyloxy-Verbindung und eine Flüssigkristall-Zusammensetzung, welche dieselbe enthält. Die Perfluorallyloxy-Verbindung der Erfindung ist nützlich als ein Material für Flüssigkristalle.

Hintergrund des Standes der Technik:

[0002] Eine große Zahl von Flüssigkristall-Anzeigen (liquid crystal displays; LCDs), welche die Eigenschaften der optischen Anisotropie (Brechungsindex; Δn) (nachfolgend manchmal einfach als Δn bezeichnet) und der dielektrischen Anisotropie ($\Delta \epsilon$) (nachfolgend manchmal einfach als $\Delta \epsilon$ bezeichnet) einer Flüssigkristall-Verbindung verwenden, wurden hergestellt. LCDs wurden in großem Umfang eingesetzt für Uhren, Rechner, verschiedene Messinstrumente, Anzeigen in Automobilen, Datenverarbeitungsgeräten, elektronischen Notebooks, Mobiltelefonen, Druckern, Computern, Fernsehgeräten, und dergleichen, mit einer von Jahr zu Jahr steigenden Nachfrage. Eine Flüssigkristall-Verbindung zeigt eine inhärente Flüssigkristall-Phase zwischen einer Festphase und einer Flüssigphase. Die Flüssigkristall-Phase wird grob in eine nematische Phase, eine smektische Phase und eine cholesterische Phase eingeteilt. Für Anwendungen in einer Anzeige wird eine nematische Phase am häufigsten verwendet. Eine Anzahl von Anzeige-Arten wurde für LCD-Anwendungen vorgeschlagen, einschließlich der dynamischen Streuung (dynamic scatter; DS), der Gast-Wirt-Flüssigkristalle (guest host; GH), der twist-nematischen Flüssigkristalle (TN), der super twist-nematischen Flüssigkristalle (STN), des Dünnschicht-Transistors (thin film transistor; TFT) und der ferroelektrischen Flüssigkristalle (FLC). Steuerungssysteme, die für LCD-Anwendungen bekannt sind, umfassen die statische Steuerung, die Zeitunterteilte Steuerung, die Steuerung mittels einer aktiven Matrix und die Steuerung über zwei Frequenzen.

[0003] Es ist bekannt, dass die Schwellenspannung für eine Flüssigkristall-Anzeige nach Art eines elektrischen Feldeffekts unter Verwendung einer Flüssigkristall-Zusammensetzung mit einer positiven dielektrischen Anisotropie $\Delta \epsilon$ im Allgemeinen umgekehrt proportional zur Quadratwurzel von $\Delta \epsilon$ ist. In den letzten Jahren wurde ein Material für Flüssigkristalle mit einem abgesenkten Schwellenwert nachgefragt, insbesondere für die Anwendung in Flüssigkristall-Anzeigen mit einer twist-nematischen (TN) Phase, die nunmehr meistens in ein Batterie-Steuerungssystem eingebaut werden. Um die Nachfrage zu befriedigen, ist ein Material für Flüssigkristalle mit einem großen positiven $\Delta \epsilon$ von Bedeutung.

[0004] Nitrilverbindungen mit einem großen $\Delta \epsilon$, einschließlich 4-(p-Alkylcyclohexyl)benzonnitril wurden als ein Flüssigkristall-Material für LCDs mit TN-Phasen oder LCDs mit Super-Twist-nematischen Phasen (STN-Phasen) verwendet. Da jedoch diese Nitrilverbindungen dazu neigen, ionische Verunreinigungen einzufangen, sind sie für Steuerungen mit einer aktiven Matrix, die hohe Widerstände ($10^{12} \Omega \text{cm}$ oder mehr) erfordern, nicht anwendbar. Daher wird ein Material für Flüssigkristalle mit einer hohen Widerstandsfähigkeit und einem großen $\Delta \epsilon$ erwartet.

[0005] Die Viskosität einer Flüssigkristall-Zusammensetzung beeinflusst die Reaktionszeit der LCDs. Je geringer die Viskosität, desto kürzer ist die Reaktionszeit. Dementsprechend ist es wünschenswert, dass die Verbindungen, die zu Flüssigkristall-Zusammensetzungen verarbeitet werden, geringe Viskositäten aufweisen.

[0006] Die Anisotropie des Brechungsindex' übt einen großen Einfluss auf die visuellen Eigenschaften von LCDs aus. Der Kontrast nimmt mit einem Anstieg der Anisotropie des Brechungsindex' zu, und der Betrachtungswinkel weitet sich mit einer Abnahme der Anisotropie. In den letzten Jahren gab es einen Trend zu Materialien für Flüssigkristalle mit einem kleinen Δn , nämlich mit einem großen Betrachtungswinkel.

[0007] Der NI-Punkt steuert den Temperaturbereich, in welchem ein Material für Flüssigkristalle einen flüssigkristallinen Zustand zeigt. Ein Material für Flüssigkristalle mit einem höheren NI-Punkt zeigt einen flüssigkristallinen Zustand bei höherer Temperatur.

[0008] Die Verbindungen, welche eine Fluoralkyl(oxy)-Gruppe am Ende aufweisen, zeigen eine positive dielektrische Anisotropie und fangen kaum ionische Verunreinigungen ein. Diese sind als Materialien für Flüssigkristalle bekannt, die in der Lage sind, Eigenschaften zu entwickeln, welche insbesondere für Steuerungssysteme mit einer aktiven Matrix erforderlich sind, wie zum Beispiel hohe Widerstandsfähigkeit, ein hohes Spannungs-Aufrechterhaltungs-Verhältnis (voltage holding ratio; VHR) und eine geringe Ionendichte. Viele Verbindungen, die Fluoralkyl(oxy)-Gruppen enthalten, wurden bisher vorgeschlagen. Zum Beispiel schlagen die Pa-

tentdokumente JP-A-55-72 143, JP-A-55-40 660, JP-A-61-197 563, JP-A-56-12 322, JP-A-58-154 532, JP-A-58-177 939, JP-A-58-210 045, JP-A-59-78 129 und JP-T-6-500 343 verschiedene Arten von Fluoralkylgruppen enthaltenden Verbindungen vor. JP-T-1-503 145 offenbart eine elektro-optische Anzeigevorrichtung unter Verwendung einer Verbindung, die eine Fluoralkyl-Gruppe enthält. JP-T-3-502 942 schlägt eine LCD mit einer aktiven Matrix unter Verwendung einer Verbindung mit einer Fluoralkyl(oxy)-Gruppe vor. DE 4 223 501 offenbart ein Benzolderivat mit einer endständigen Difluorallyl-Gruppe. EP 0062 324 offenbart Perfluorglycidylether, die durch Epoxidierung von einem Perfluorallylether der Formel $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OR}$ hergestellt werden.

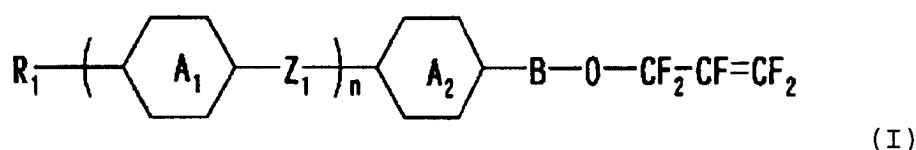
[0009] Dennoch sind die Fluoralkyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen, die insbesondere in diesen Veröffentlichungen beschrieben wurden, nach wie vor unzureichend im Hinblick auf die Nachfrage nach niedriger Viskosität und nach einem breiteren Temperaturbereich bezüglich der nematischen Phase.

Offenbarung der Erfindung:

[0010] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Material für Flüssigkristalle bereitzustellen, das mit einem Material für nematische Flüssigkristalle gemischt werden kann, um eine Flüssigkristall-Zusammensetzung mit einer niedrigen Viskosität, einer niedrigen Anisotropie des Brechungsindex' (Δn), einer hohen dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon$) und mit einem hohen NI-Punkt (d.h. mit einem breiten Bereich bezüglich der nematischen Phase) bereitzustellen.

[0011] Als ein Ergebnis ausführlicher Untersuchungen haben die vorliegenden Erfinder gefunden, dass die vorstehende Aufgabe der Erfindung durch eine Perfluorallyloxy-Verbindung gelöst werden kann.

[0012] Auf der Grundlage des vorstehenden Befundes liefert die vorliegende Erfindung eine Perfluorallyloxy-Verbindung, die durch die allgemeine Formel (I) dargestellt wird, welche nachfolgend gezeigt ist, sowie eine Flüssigkristall-Zusammensetzung, welche die Verbindung enthält.



wobei R_1 einen der Reste R, RO, ROCO oder RCOO darstellt; R eine Alkylgruppe darstellt, welche eine ungesättigte Bindung aufweisen kann, in der eine $-\text{CH}_2-$ Gruppe durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{COO}-$ ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können; A_1 und A_2 jeweils eine 1,4-Phenylengruppe (in der ein Rest $-\text{CH}=\text{}$ durch $-\text{N}=\text{}$ ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können), eine 1,4-Cyclohexylengruppe (in der ein Rest $-\text{CH}_2-$ durch $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$ ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können), eine 2,6-Naphthyl- oder 2,6-Decahydronaphthylengruppe darstellen; Z_1 eine Einfachbindung, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCF}_2-$ darstellt; B eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe darstellt, in der ein Teil der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein kann; und n eine Zahl von 1 bis 3 darstellt; wobei, wenn n gleich 2 oder 3 ist, die Gruppen A_1 und Z_1 jeweils gleich oder verschieden sein können.

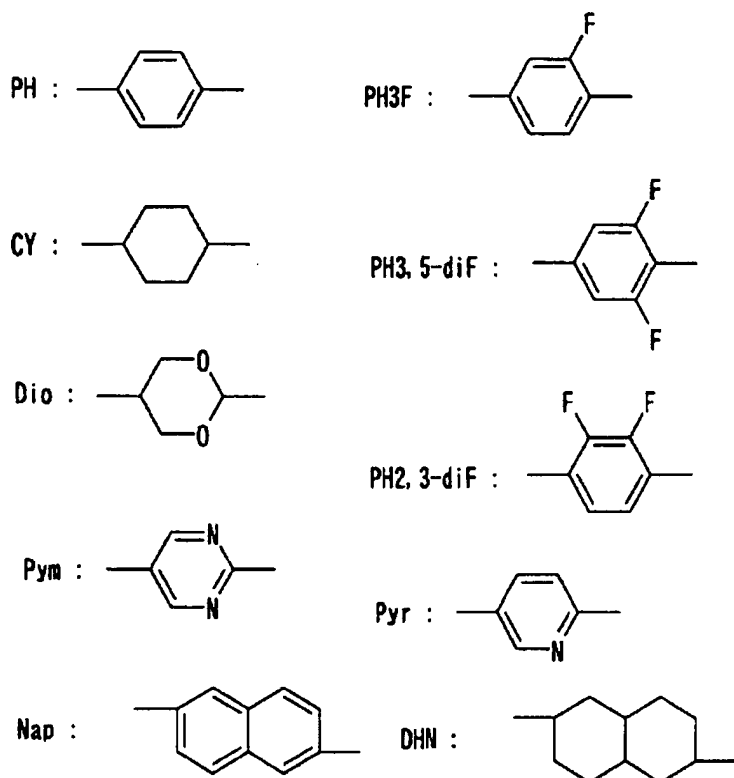
Die beste Art zur Ausführung der Erfindung:

[0013] In der allgemeinen Formel (I), welche die Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung darstellt, stellt R_1 einen der Reste R, RO, ROCO oder RCOO dar. Die durch R dargestellte Alkyl-Gruppe umfasst Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Vinyl, Allyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, Butoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Perfluormethyl, Perfluorethyl, Perfluorpropyl, Monofluormethyl, Difluormethyl, 2,2, 2-Trifluormethyl, Perfluorvinyl, Perfluorallyl, Isopropyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 2-Butylmethyl, 3-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl und 1-Methylpentyl. R_1 ist vorzugsweise eine unsubstituierte Alkyl-Gruppe, eine unsubstituierte Alkenyl-Gruppe oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.

[0014] Die folgende Aufzählung ist eine Liste von Strukturen der Gruppe $-(\text{A}_1-\text{Z}_1)_n-\text{A}_2-$ in der allgemeinen Formel (I). Man bemerke, dass die Perfluorallyloxy-Verbindungen der Erfindung nicht durch die Aufzählung begrenzt werden.

| | | |
|--------------------------------|---|---|
| -CY-CY- | -CY-PH ₃ F-PH- | -CY-CY-COO-PH- |
| -CY-PH- | -CY-PH _{3,5} -diF-PH- | -PH-COO-PH-PH- |
| -PH-PH- | -CY-PH _{2,3} -diF-PH- | -Pym-PH- |
| -CY-PH ₃ F- | -CY-PH-PH-CY- | -Dio-PH- |
| -CY-PH _{3,5} -diF- | -PH-CH ₂ CH ₂ -CY-CY- | -PH-Pym- |
| -CY-PH _{2,3} -diF- | -CY-PH-CH ₂ CH ₂ -PH- | -PH-Dio- |
| -CY-CY-CY- | -CY-CY-CH ₂ CH ₂ -PH- | -PH-Pyr- |
| -CY-CY-PH- | -CY-CH ₂ CH ₂ -CY- | -PH-CF ₂ O-PH- |
| -CY-PH-PH- | -PH-CH ₂ CH ₂ -CY- | -PH-CH ₂ O-PH- |
| -PH-PH-PH- | -PH-C≡C-PH- | -PH-CH=CHCH ₂ O-PH- |
| -CY-CY-PH ₃ F- | -CY-PH-C≡C-PH- | -PH-(CH ₂) ₃ O-PH- |
| -CY-CY-PH _{3,5} -diF- | -PH-COO-PH- | -CY-COO-Nap- |
| -CY-CY-PH _{2,3} -diF- | -CY-COO-PH- | -CY-COO-DHN- |

[0015] Die verwendeten Abkürzungen in der vorstehenden Liste stehen für die folgenden zyklischen Strukturen:

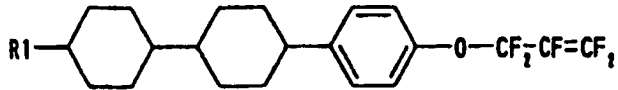


[0016] In der allgemeinen Formel (I) stellen die Reste A₁ und A₂ jeweils vorzugsweise eine unsubstituierte 1,4-Phenylen-Gruppe oder eine unsubstituierte 1,4-Cyclohexylen-Gruppe dar, oder mindestens einer der Reste A₁ und A₂ stellt vorzugsweise eine 1,4-Phenylen-Gruppe dar, die mit einem oder zwei Fluoratomen substituiert ist. Z₁ stellt vorzugsweise eine Einfachbindung oder -CF₂O- dar.

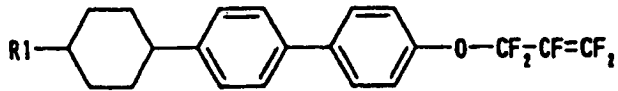
[0017] Die durch B in der allgemeinen Formel (I) dargestellte Alkylen-Gruppe umfasst Methylen, Ethylen, Monofluormethylen, Monofluorethylen, 1,2-Difluorethylen und 1,1,2-Trifluorethylen.

[0018] Konkrete Beispiele für bevorzugte Perfluorallyloxy-Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (I) dargestellt werden, umfassen die Verbindungen Nr. 1 bis 21, die nachfolgend gezeigt sind; sie sind jedoch nicht

darauf beschränkt. In den Verbindungen Nr. 1 bis 21 ist R_1 wie in der allgemeinen Formel (I) definiert.



Verbindung Nr. 1



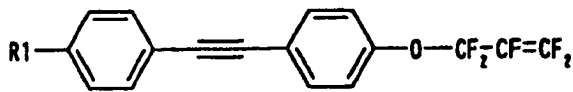
Verbindung Nr. 2



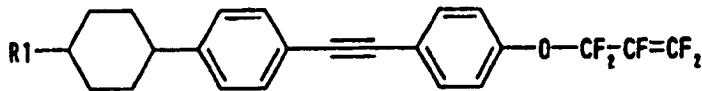
Verbindung Nr. 3



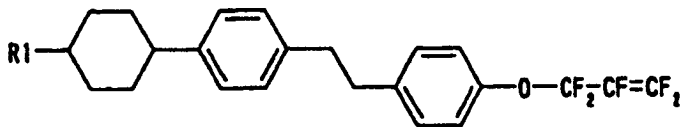
Verbindung Nr. 4



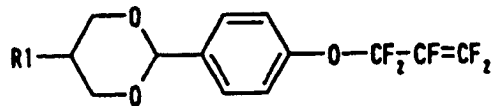
Verbindung Nr. 5



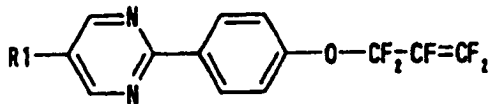
Verbindung Nr. 6



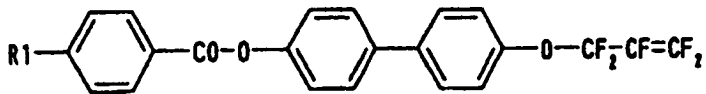
Verbindung Nr. 7



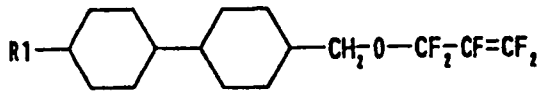
Verbindung Nr. 8



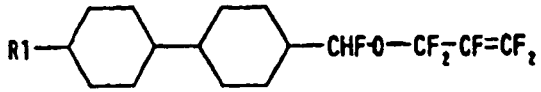
Verbindung Nr. 9



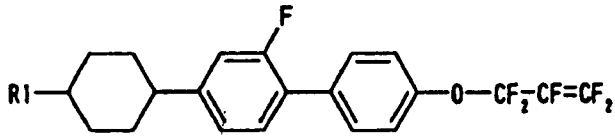
Verbindung Nr. 10



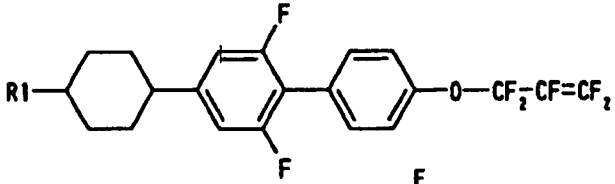
Verbindung Nr. 11



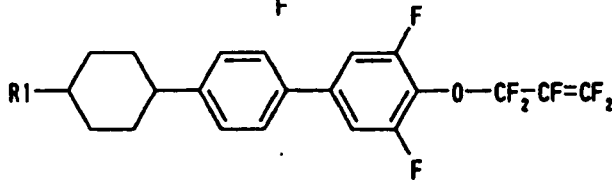
Verbindung Nr. 12



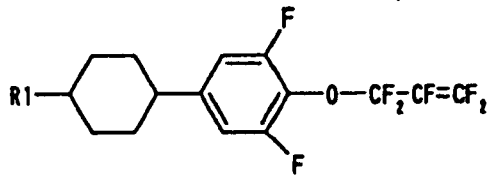
Verbindung Nr. 13



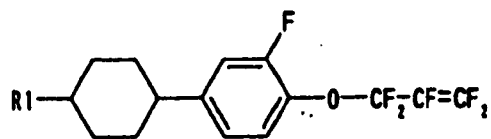
Verbindung Nr. 14



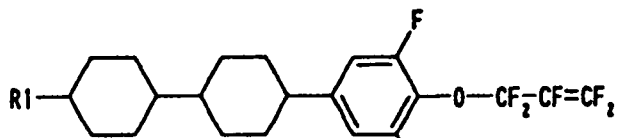
Verbindung Nr. 15



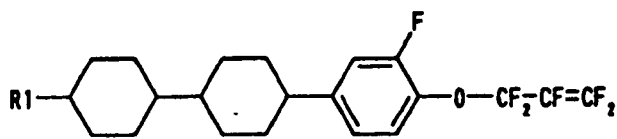
Verbindung Nr. 16



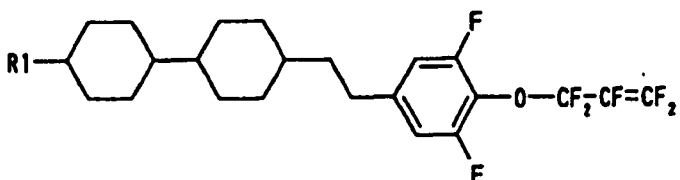
Verbindung Nr. 17



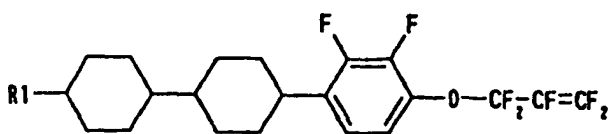
Verbindung Nr. 18



Verbindung Nr. 19



Verbindung Nr. 20

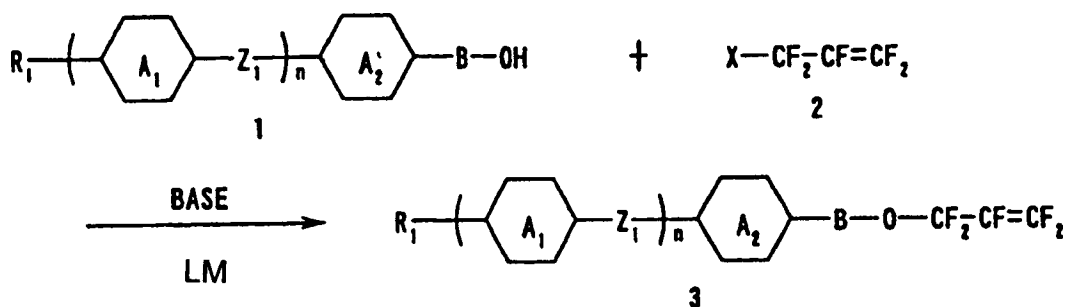


Verbindung Nr. 21

[0019] Von den Perfluorallyloxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen solche Verbindungen mit einem unsubstituierten Benzolring und/oder einem unsubstituierten Cyclohexan-Ring (zum Beispiel die Verbin-

dungen Nr. 1 bis 4, 11 und 12) eine niedrige Viskosität und einen hohen NI-Punkt auf; und solche Verbindungen mit einem Benzolring, der mit einem Fluoratom an einer Seitenposition desselben substituiert ist (zum Beispiel die Verbindungen Nr. 13 bis 21) sind nützlich für ihren breiten Bereich einer Flüssigkristall-Phase. Insbesondere solche Verbindungen mit einem Benzolring, der mit einem Fluoratom sowohl an der 2- als auch an der 3-Position substituiert ist (zum Beispiel die Verbindung Nr. 21) besitzen ein negatives $\Delta\epsilon$ und sind daher verwendbar als ein Material für elektro-optische Anzeigen vom Typ einer senkrechten Ausrichtung oder vom Gast-Wirt-Typ. Die anderen Verbindungen weisen ebenso verschiedene vorteilhafte Eigenschaften auf.

[0020] Das Verfahren zur Herstellung der Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung ist nicht in besonderer Weise beschränkt. Zum Beispiel kann die Verbindung entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:



wobei R_1 , A_1 , A_2 , Z_1 , n und B dieselben Definitionen aufweisen wie in der allgemeinen Formel (I); X stellt ein Halogenatom oder FSO_2O - dar; BASE steht für eine Base, und LM steht für ein Lösungsmittel.

[0021] Die Base, die in der Reaktion verwendet werden kann, umfasst Metalloxide, wie zum Beispiel Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Metallhydride, wie zum Beispiel Lithiumhydrid und Natriumhydrid; und Amine, wie zum Beispiel Triethylamin, Ethyldimethylamin, Propyldimethylamin, N,N'-Dimethylpiperazin, Pyridin, Picolin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-1 (DBU), Benzyl dimethylamin, 2-(Dimethylaminoethyl)phenol (DMP-10) und 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30).

[0022] Bei der Durchführung einer solchen Veretherungsreaktion, wie sie durch das vorstehend gezeigte Reaktionsschema dargestellt wird, wird das Verfahren nach Williamson in großem Umfang verwendet, bei welchem man ein Natriumalkoxid (oder Phenoxid), das aus einer Alkoholverbindung (oder Phenolverbindung) und Natriumhydroxid und dergleichen hergestellt wird, mit einem Alkylhalogenid reagieren lässt. In der vorliegenden Erfindung wird die gewünschte Verbindung vorzugsweise dadurch hergestellt, dass man eine Phenolverbindung und ein Halogenid oder Fluorsulfit des Perfluorpropens in Gegenwart einer Aminverbindung, insbesondere eines tertiärenamins, wie zum Beispiel Triethylamin, reagieren lässt, welches einen hohen Umsatz erzielt. Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit werden in geeigneter Weise aus einem Bereich von -80°C bis 80°C bzw. einem Bereich von 0 bis 20 Stunden ausgewählt.

[0023] Das Lösungsmittel, das in der Reaktion verwendet werden kann, umfasst polare Lösungsmittel, wie zum Beispiel Dimethylimidazolin, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Diethylether und Dimethylsulfon und Lösungsmittel von niedriger Polarität, wie zum Beispiel Toluol und Ethylacetat.

[0024] In dem Verfahren gemäß dem vorstehend gezeigten Reaktionsschema werden die Verbindung (1) und die Perfluor-Verbindung (2) vorzugsweise in einem Massenverhältnis der Verbindungen (1):(2) von 20:1 bis 1:20, noch stärker bevorzugt von 1:1 bis 1:10, eingesetzt.

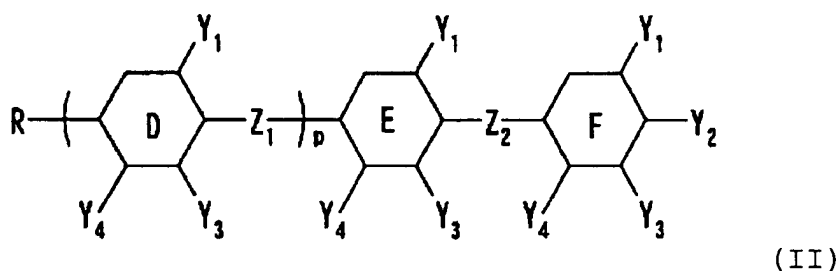
[0025] Die Base wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5,0 mol-%, noch stärker bevorzugt von 1,0 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Hydroxy-Verbindung (1), eingesetzt.

[0026] Die Menge des zu verwendenden Lösungsmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Summe der Hydroxy-Verbindung (1) und der Perfluor-Verbindung (2); sie ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0027] Die Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung wird mit einer bekannten Flüssigkristall-Verbindung oder einer Flüssigkristall-ähnlichen Verbindung oder einer Mischung derselben als ein Mutter-Flüssigkristall vermischt, um eine Flüssigkristall-Zusammensetzung gemäß der Erfindung bereitzustellen. Die Flüssigkristall-Zusammensetzung der Erfindung kann aus der Perfluorallyloxy-Verbindung (den Perfluoral-

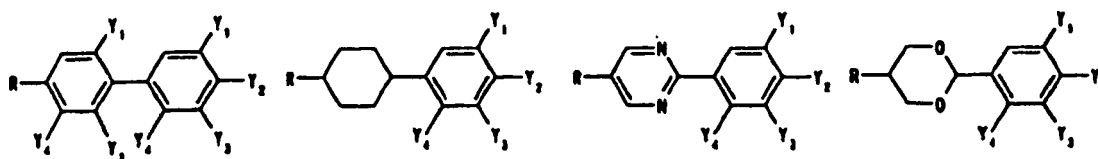
lyoxy-Verbindungen) allein bestehen.

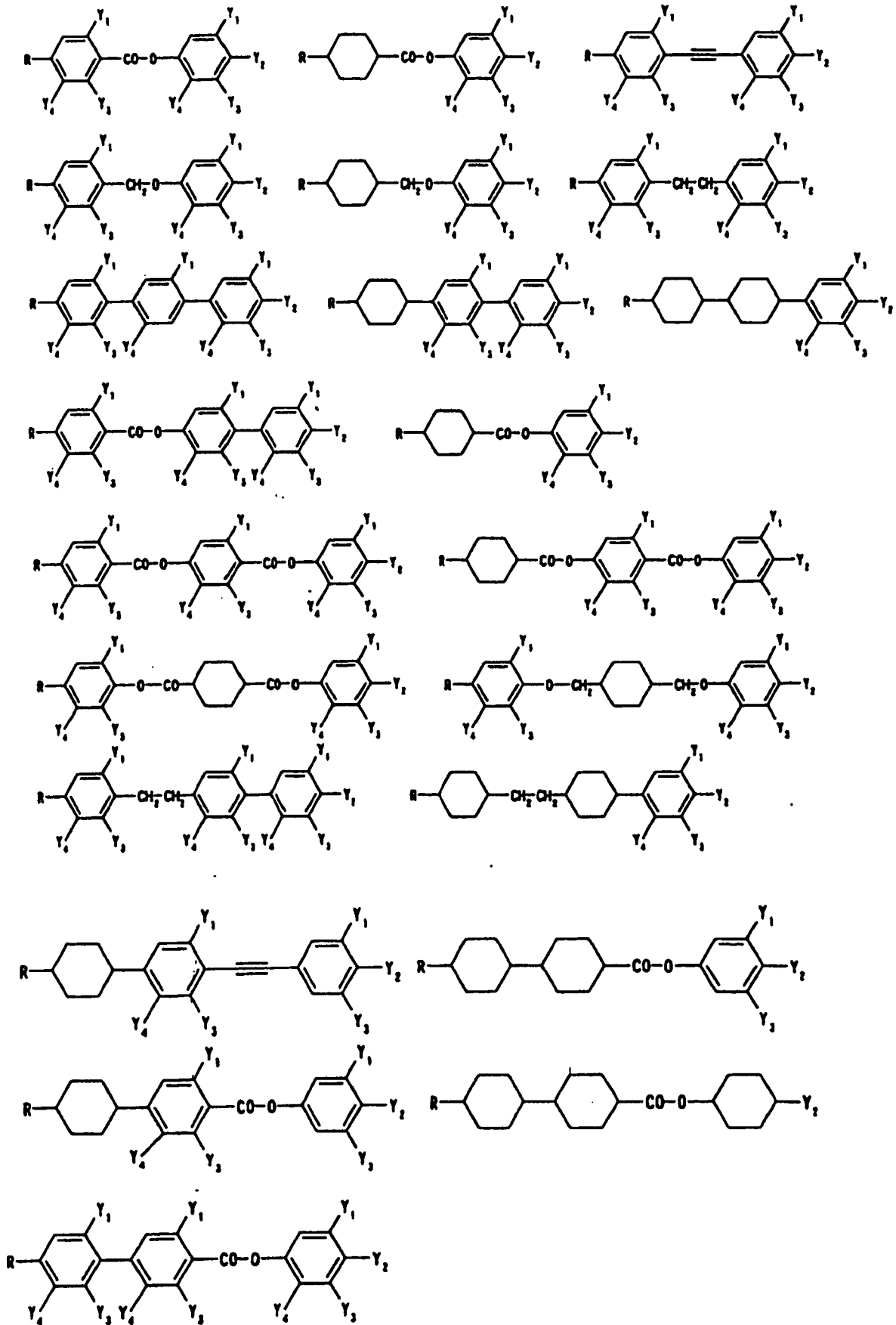
[0028] Die Mutter-Flüssigkristalle umfassen Verbindungen, die durch die nachfolgend gezeigte allgemeine Formel (II) dargestellt werden, und eine Mischung derselben.



wobei R ein Wasserstoffatom, oder solche Gruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt, wie zum Beispiel eine Alkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Alkenyl-Gruppe, eine Alkenyloxy-Gruppe, eine Alkynyl-Gruppe, eine Alkinyloxy-Gruppe, eine Alkoxyalkyl-Gruppe, eine Alkanoyloxy-Gruppe und eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe, wobei solche Gruppen durch ein Halogenatom, eine Cyano-Gruppe und dergleichen substituiert sein können; Y_2 eine Cyano-Gruppe, ein Halogenatom oder eine Gruppe darstellt, die durch R dargestellt wird; Y_1 , Y_3 und Y_4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Cyano-Gruppe darstellen; Z_1 und Z_2 jeweils unabhängig eine Einfachbindung, $-CO-C-$, $-O-CC-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH=CHCH_2O-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$ oder $-C\equiv C-$ darstellen; p die Zahl 0, 1 oder 2 darstellt; der Ring D, Ring E und Ring F jeweils unabhängig einen Benzolring, einen Cyclohexanring, einen Cyclohexenring, einen Pyrimidinring oder einen Dioxanring darstellen.

[0029] Konkrete Beispiele der durch die allgemeine Formel (II) dargestellten Verbindungen sind nachfolgend gezeigt. In den Formeln sind die Reste R, Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 wie in der allgemeinen Formel (II) definiert.





[0030] Die Menge der Perfluoroalkoxy-Verbindung der Erfindung in der Flüssigkristall-Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist nicht in besonderer Weise beschränkt, und sie wird in geeigneter Weise ausgewählt, um die gewünschten Eigenschaften zu gewährleisten. Zum Beispiel wird die Menge vorzugsweise aus einem Bereich von 1 bis 100 Gew.-% ausgewählt, noch stärker bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-%.

[0031] Die Flüssigkristall-Zusammensetzung, welche die Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung enthält, kann in einer Flüssigkristall-Zelle eingeschlossen werden, um verschiedene Arten von elektro-optischen Anzeigevorrichtungen zu ergeben. Die Flüssigkristall-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist für verschiedene Arten von elektro-optischen Anzeigevorrichtungen anwendbar, einschließlich der Flüssigkristalle nach Art einer dynamischen Streuung (dynamic scatter; DS), nach Art einer Gast-Wirt-Beziehung (guest-host; GH), nach Art einer twist-nematischen Phase (twist nematic; TN), nach Art einer super-twist-nematischen Phase (super twist nematic; STN), nach Art eines Dünnschicht-Transistors (thin film transistor; TFT), nach Art einer Dünnschicht-Diode (thin film diode; TFD), nach Art eines ferroelektrischen Flüssigkristalls (ferroelectric liquid crystal; FLC), nach Art eines anti-ferroelektrischen Flüssigkristalls (anti-ferroelectric liquid crystal; AFLC), nach Art eines im Polymer dispergierten Flüssigkristalls (polymer dispersed liquid crystal; PDLC), nach Art einer vertikalen Ausrichtung (vertical alignment; VA) und nach einer Art des Umschaltens in der Ebene (in-plane switching; IPS). Die Steuerungssysteme, für die die Flüssigkristall-Zusammensetzung anwendbar ist, umfassen eine statische Steuerung, eine Zeit unterteilte Steuerung, eine Steuerung mittels einer aktiven Matrix und eine Steuerung über zwei Frequenzen.

[0032] Die Perfluorallyloxy-Verbindung der Erfindung kann mit einer Vielzahl von bekannten Materialien für Flüssigkristalle kombiniert werden, um Flüssigkristall-Zusammensetzungen bereitzustellen, die für verschiedene elektro-optische Anzeigevorrichtungen anwendbar sind, die sich in der Art der Ausrichtung des Films oder der Eigenschaften unterscheiden, wie zum Beispiel dem Verdrehungs-Winkel, dem Kipp-Winkel, der dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon$), der Widerstandsfähigkeit, dem Bereich der nematischen Phase, der Viskosität, der durchschnittlichen Dielektrizitätskonstante, dem Viskositätskoeffizienten und dem Spannungs-Aufrechterhaltungs-Verhältnis.

[0033] In Bezug auf die elektro-optischen Anzeigevorrichtungen und die Flüssigkristall-Zusammensetzungen, die hier verwendet werden, wurden verschiedene Vorschläge gemacht, zum Beispiel in der Patentanmeldung JP-A-10-67 989, JP-T-3-502 942, JP-A-3-85 532, JP-A-4-296 387, JP-T-6-501 517, JP-T-10-512 914, JP-A-9-125 063, JP-A-11-29 771, JP-A-10-245 559, JP-A-2000-351 972, JP-A-2002-285 157, JP-A-2002-302 673, JP-T-2002-533 526, JP-A-2002-114 978, JP-T-5-501 735, JP-A-2002-193 853, JP-A-2002-193 852, JP-T-5-500 683, JP-A-2002-201 474, JP-A-10-204 016, JP-A-2000-73 062, JP-A-2000-96 056, JP-A-2001-31 971, JP-A-2000-80 371, JP-A-2001-354 967, JP-A-2000-351 972, WO 99/21815, WO 99/21816, WO 97/36847, den US-Patenten 5 456 860 und 5 578 241, EP 662 502 und dem Deutschen Patent 101 17 224. Die Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung kann in Verbindung mit diesen elektro-optischen Anzeigevorrichtungen oder Flüssigkristall-Zusammensetzungen verwendet werden.

[0034] Die elektro-optischen Anzeigevorrichtungen, welche die Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung verwenden, sind verwendbar bei folgenden Anwendungen, einschließlich Uhren, Rechnern, Messinstrumenten, der Instrumentenanzeige in Automobilen, Kopiergeräten, Kameras, der Ausstattung zur Büroautomatisierung, für von Hand tragbare Personalcomputer, und für Mobiltelefone. Sie sind ebenso verwendbar für andere Anwendungen, wie zum Beispiel für „intelligente Fenster“ („smart windows“), „optische Fensterläden“ („optical shutter“) und polarisierende Strahlteiler.

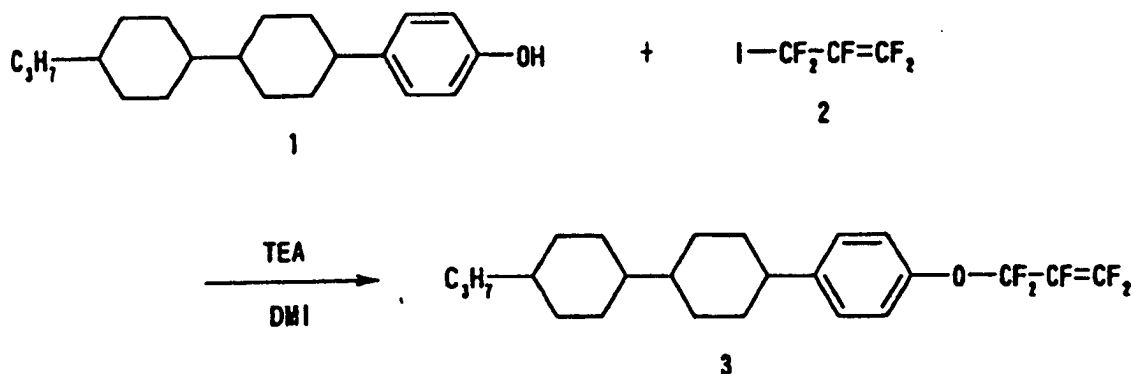
[0035] Die vorliegende Erfindung wird nunmehr in näheren Einzelheiten unter Bezugnahme auf die Beispiele erläutert, jedoch sollte dies nicht so verstanden werden, als sei die Erfindung auf die Beispiele beschränkt.

BEISPIEL 1

Synthese der Verbindung Nr. 1 (R_1 : $n-C_3H_7$)

[0036] Die Verbindung Nr. 1 (R_1 : $n-C_3H_7$) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 1 synthetisiert:

Reaktionsschema 1:



[0037] Unter einem Stickstoffstrom wurden 1,2 g (4 mmol) 4-[4-(4-n-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]phenol (1) in 7 g Dimethylimidazolidon (DMI) gelöst, und 1,03 g (4 mmol) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) wurden zu der Lösung gegeben. Zu der Mischung wurden 0,48 g (4,8 mmol) Triethylamin (TEA) gegeben, und anschließend lies man die Mischung für 2 Stunden reagieren.

[0038] Die Reaktionsmischung wurde der Gaschromatographie unterzogen, um den Reaktionsumsatz aus den Flächen-Prozentsätzen des Chromatogramms zu bestimmen. Der Flächen-Prozentsatz des Rohmaterials (1) betrug 9% und der des Produkts (3) betrug 91%.

[0039] Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von Ethylacetat und Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, mit Wasser gewaschen, bis die Neutralität bestätigt wurde, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde dem Lösungsmittelaustausch durch Toluol unterzogen, mit Siliziumdioxid behandelt, und unter vermindertem Druck eingengt. Das Konzentrat wurde nach und nach durch Kugelrohr-Destillation und Kristallisation gereinigt (erste Stufe: Ethylacetat:Methanol 1:18; zweite Stufe: Aceton), um 0,8 g (Ausbeute: 47%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,9% als weiße Kristalle zu ergeben.

[0040] Die erhaltene Verbindung (3) wurde als Verbindung Nr. 1 (R_1 : n- C_3H_7) durch das Infrarot-Absorptionsspektrum (IR-Spektrum) sowie durch 1H -NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1794 cm^{-1} , 1609 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} und 1196 cm^{-1}

[1H -NMR]

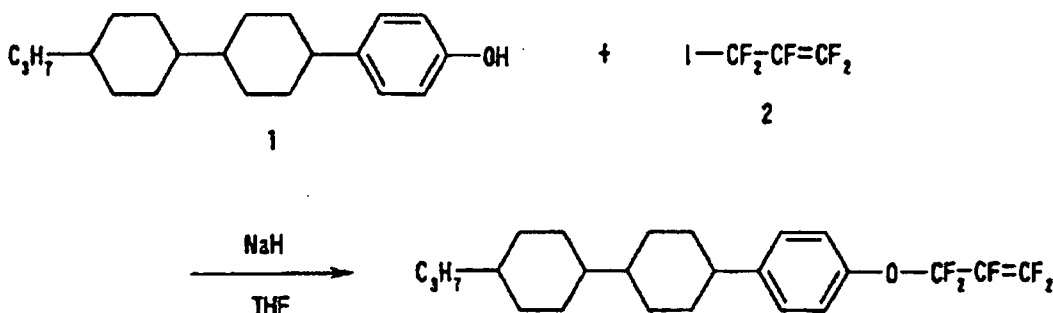
7,3–7,0 (m, 4H), 2,6–2,3 (m, 1H), 2,2–0,4 (m, 26H)

BEISPIEL 2

Synthese der Verbindung Nr. 1 (R_1 : n- C_3H_7)

[0041] Die Verbindung Nr. 1 (R_1 : n- C_3H_7) wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema 2 synthetisiert:

Reaktionsschema 2:



[0042] Unter einem Stickstoffstrom wurden 2,71 g (5,65 mmol) Natriumhydrid und 30 ml Tetrahydrofuran (THF) in einen Reaktor gegeben, und eine Lösung von 13 g (43,5 mmol) 4-[4-(4-n-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]phenol (1) wurde zu der Lösung gegeben.

xy]phenol (1) in 120 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde tropfenweise zugegeben. Nachdem die Mischung für 30 Minuten gerührt wurde, wurden 11,2 g (43,5 mmol) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) tropfenweise zu der Mischung gegeben, und anschließend lies man die Mischung für 3 Stunden reagieren. Die Reaktionstemperatur wurde auf 70°C erhöht, bei welcher die Reaktion für eine weitere Stunde fortgesetzt wurde.

[0043] Die Reaktionsmischung wurde der Gaschromatographie unterzogen, um den Reaktionsumsatz aus den prozentualen Peakflächen des Chromatogramms zu bestimmen. Der Flächen-Prozentsatz des Rohmaterials (1) betrug 53% und der des Produkts (3) betrug 47%.

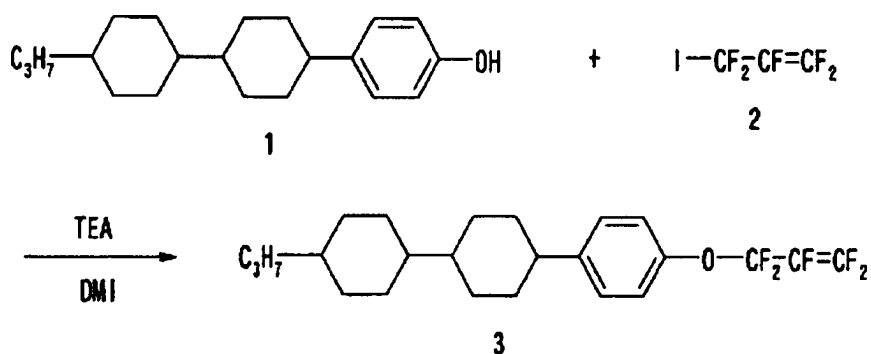
[0044] Die Reaktionsmischung wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 gereinigt, um das Produkt (3) zu ergeben. Die IR- und ¹H-NMR-Analysen des Produkts 3 ergaben im Wesentlichen dieselben Ergebnisse wie in Beispiel 1, wobei das erhaltene Produkt (3) als Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇) identifiziert wurde.

BEISPIEL 3

Synthese der Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇)

[0045] Die Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇) wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema 3 synthetisiert:

Reaktionsschema 3:



[0046] Unter einem Stickstoffstrom wurden 13 g (43,5 mmol) 4-[4-(4-n-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]phenol (1), 24 g (200 mmol) Triethylamin und 84 g Dimethylimidazolidinon (DMI) in einen Reaktor gegeben, und man erhitzte anschließend auf 40°C, um eine Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden tropfenweise 9,2 g (40 mmol) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) gegeben, und man lies anschließend die Mischung für 3 Stunden reagieren.

[0047] Die Reaktionsmischung wurde der Gaschromatographie unterzogen, um den Reaktionsumsatz aus den prozentualen Peakflächen des Chromatogramms zu bestimmen. Der Flächen-Prozentsatz des Rohmaterials (1) betrug 0% und der des Produkts (3) betrug 100%.

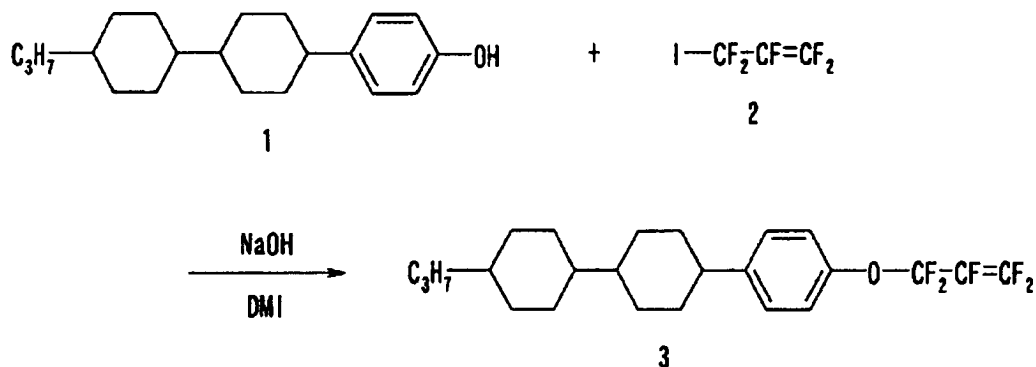
[0048] Die Reaktionsmischung wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 gereinigt, um das Produkt (3) zu ergeben. Die IR- und ¹H-NMR-Analysen des Produkts (3) ergaben im Wesentlichen dieselben Ergebnisse wie in Beispiel 1, wobei das erhaltene Produkt (3) als Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇) identifiziert wurde.

BEISPIEL 4

Synthese der Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇)

[0049] Die Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇) wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema 4 synthetisiert:

Reaktionsschema 4:



[0050] Unter einem Stickstoffstrom wurden 12 g (40 mmol) 4-[4-(4-n-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]phenol (1) und 19 g (40 mmol) Natriumhydroxid in 50 g Dimethylimidazolidinon (DMI) gelöst. Zu der Lösung wurden 10,3 g (40 mmol) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) gegeben, und man liess die Mischung anschließend für 3 Stunden reagieren.

[0051] Die Reaktionsmischung wurde der Gaschromatographie unterzogen, um den Reaktionsumsatz aus den prozentualen Peakflächen des Chromatogramms zu bestimmen. Der Flächen-Prozentsatz des Rohmaterials (1) betrug 66% und derjenige des Produkts (3) betrug 34%.

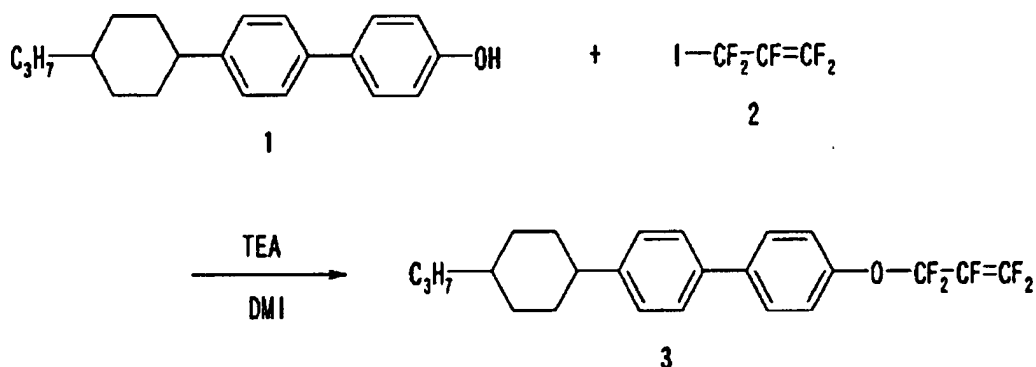
[0052] Die Reaktionsmischung wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 gereinigt, um das Produkt (3) zu ergeben. Die IR- und ¹H-NMR-Analysen des Produkts (3) ergaben im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1, wobei die erhaltene Verbindung (3) als Verbindung Nr. 1 (R₁: n-C₃H₇) identifiziert wurde.

BEISPIEL 5

Synthese der Verbindung Nr. 2 (R₁: n-C₃H₇)

[0053] Die Verbindung Nr. 2 (R₁: n-C₃H₇) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 5 synthetisiert:

Reaktionsschema 5:



[0054] In Dimethylimidazolidinon (DMI) wurden 2,35 g (8 mmol) 4-[4-(4-n-Propylcyclohexyl)phenyl]phenol (1) gelöst, und 2,41 g (9,36 mmol, 1,17 Äq.) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) wurden zu der Lösung gegeben. Zu der Mischung wurden tropfenweise 1,37 g (13,5 mmol, 1,7 Äq.) Triethylamin in einem Zeitraum von 5 Minuten gegeben, während die Mischung mit Wasser gekühlt wurde, und man liess die Mischung anschließend für 2 Stunden reagieren.

[0055] Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von Ethylacetat und Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde eingengt, um einen braunen Feststoff zu ergeben. Der erhaltene Feststoff wurde nach und nach durch Säulenbehandlung (Toluol:Hexan = 1:1), durch Kugelrohr-Destillation und durch Kristallisation (Ethylacetat:Methanol = 4:6) gereinigt, um 1,5 g (Ausbeute: 44%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 100% als weiße Kristalle zu ergeben.

[0056] Die erhaltene Verbindung (3) wurde als Verbindung Nr. 2 (R₁: n-C₃H₇) durch Analyse mittels eines In-

frarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse identifiziert. Die analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} , 1609 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} , 826 cm^{-1} und 791 cm^{-1}

[$^1\text{H-NMR}$]

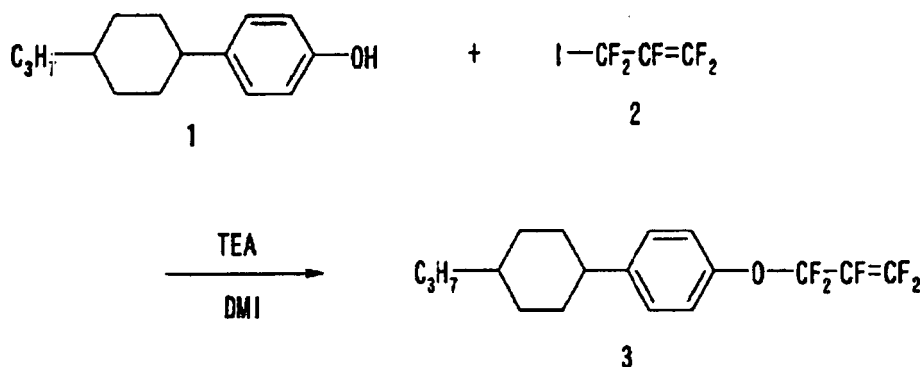
7,7–7,1 (m, 8H), 2,7–2,3 (m, 1H), 2,1–0,8 (m, 16H)

BEISPIEL 6

Synthese der Verbindung Nr. 3 (R_1 : n- C_3H_7)

[0057] Die Verbindung Nr. 3 (R_1 : n- C_3H_7) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 6 synthetisiert:

Reaktionsschema 6:



[0058] In einem Gefäß, das mit Argon gespült wurde, wurden 2,0 g (9,2 mmol) 4-(4-n-Propylcyclohexyl)phenol (1), 2,37 g (9,2 mmol, 1,0 Äq.) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) und 10 g Dimethylimidazolidinon (DMI) gegeben. Während die erhaltene Mischung unter Eiskühlung gerührt wurde, wurden 1,2 g (1,2 mmol, 1,3 Äq.) Triethylamin (TEA) tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe lies man die Mischung darüber hinaus für einen Zeitraum von weiteren 10 Minuten reagieren, während dessen mit Eis gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser behandelt, mit Hexan extrahiert, mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und eingedampft, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der Rückstand wurde nach und nach durch Säulenbehandlung (Hexan), Destillation und Kristallisation (Methanol) gereinigt, um 0,7 g (Ausbeute: 24,1%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,8% als eine farblose Flüssigkeit zu ergeben.

[0059] Das erhaltene Produkt (3) wurde als Verbindung Nr. 3 (R_1 : n- C_3H_7) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2859 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 1851 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} und 1018 cm^{-1}

[$^1\text{H-NMR}$]

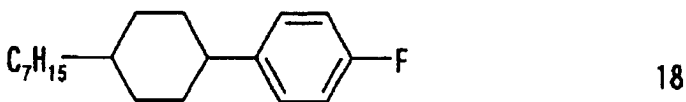
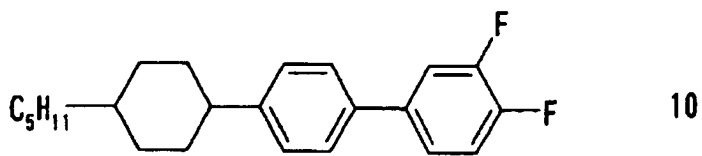
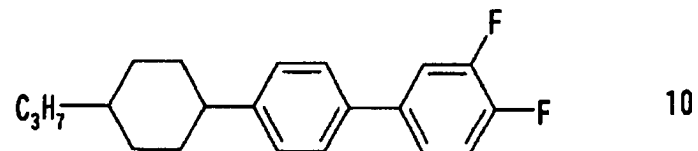
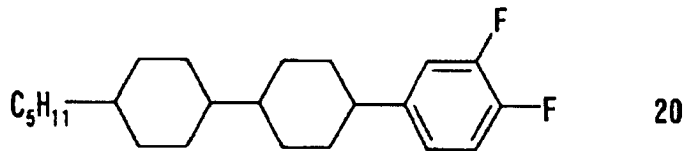
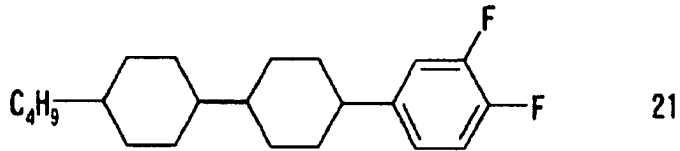
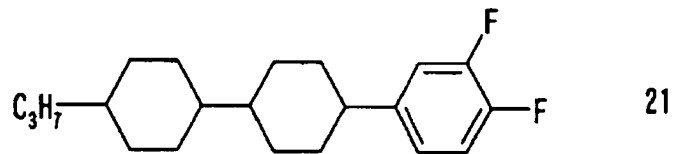
7,3–7,1 (m, 4H), 1,9–0,9 (m, 17H)

BEISPIEL 7

[0060] Jede der Verbindungen Nr. 1 bis 3, die in den Beispielen 1, 5 und 6 erhalten wurden, wurden zu einem Mutter-Flüssigkristall 1 oder 2, dessen Formulierung nachfolgend gezeigt ist, in einer Menge von 10 Gew.-% gegeben, um eine Flüssigkristall-Zusammensetzung herzustellen.

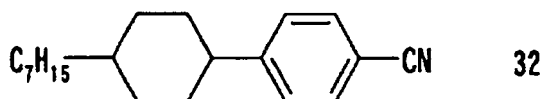
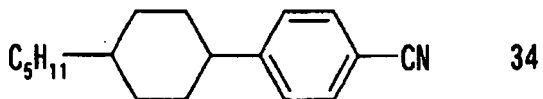
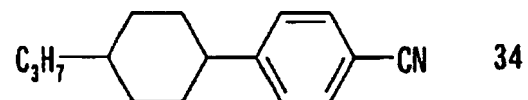
[0061] Die erhaltenen Flüssigkristall-Zusammensetzungen wurden in Bezug auf den NI-Punkt, die optische Anisotropie (Δn), die Viskosität (η) und die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) gemessen. Darüber hinaus wurden extrapolierte Werte dieser Eigenschaften erhalten. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 1 gezeigt, und die extrapolierten Werte sind in Tabelle 2 gezeigt. In den Tabellen steht der Ausdruck NI \uparrow für den NI-Punkt während des Temperaturanstiegs, und das Symbol NI \downarrow für den NI-Punkt während des Temperaturabfalls.

Mutter-Flüssigkristall 1:



[0062] Die rechts von den Strukturformeln angegebenen Zahlenwerte sind Gewichtsteile der Mischung.

Mutter-Flüssigkristall 2:



[0063] Die rechts von den Strukturformeln angegebenen Zahlenwerte sind Gewichtsteile der Mischung.

TABELLE 1

| Mutter-Flüssigkristall | Verbindung Nr. | NI↑ | NI↓ | Δn | η | $\Delta \epsilon$ |
|------------------------|--------------------|------|------|------------|--------|-------------------|
| 2 | - | 52 | 52 | 0,119 | 23 | 10,8 |
| 2 | Nr. 1 (Beispiel 1) | 58 | 57 | 0,112 | 22 | 10,2 |
| 1 | - | 84,3 | 83,4 | 0,0866 | 23,3 | 4,95 |
| 1 | Nr. 1 (Beispiel 1) | 91,8 | 91,0 | 0,0872 | 21,4 | 4,88 |
| 1 | Nr. 2 (Beispiel 5) | 90,1 | 89,6 | 0,0939 | 22,2 | 4,96 |
| 1 | Nr. 3 (Beispiel 6) | 73,9 | 73,0 | 0,0837 | 18,5 | 4,72 |

TABELLE 2

| Mutter-Flüssigkristall | Verbindung Nr. | NI↑ | NI↓ | Δn | η | $\Delta \epsilon$ |
|------------------------|--------------------|-------|-------|------------|--------|-------------------|
| 1 | Nr. 1 (Beispiel 1) | 159 | 159 | 0,0926 | 4,14 | 4,3 |
| 2 | Nr. 1 (Beispiel 1) | 110 | 102 | 0,049 | 12,6 | 4,8 |
| 1 | Nr. 2 (Beispiel 5) | 142 | 145 | 0,1596 | 12,5 | 5,0 |
| 1 | Nr. 3 (Beispiel 6) | -19,7 | -20,7 | 0,0576 | -25,5 | 2,7 |

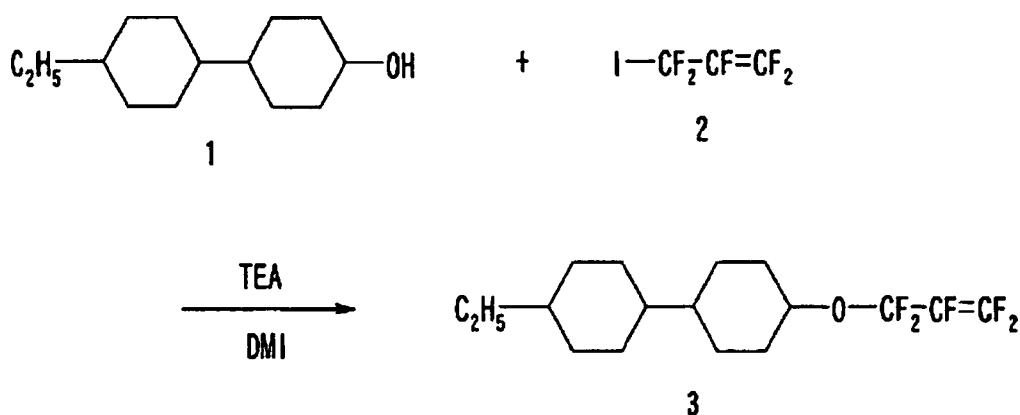
[0064] Man kann aus den Ergebnissen in den Tabellen 1 und 2 ersehen, dass die trizyklischen Beispiele der Perfluorallyoxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine niedrige Viskosität und einen hohen NI-Punkt aufweisen, und dass man erwartet, dass die bicyklischen Beispiele die Viskosität eines Mutter-Flüssigkristalls, zu welchem sie gegeben werden, herabsetzen.

BEISPIEL 8

Synthese der Verbindung Nr. 4 (R_1 : C_2H_5)

[0065] Die Verbindung Nr. 4 (R_1 : C_2H_5) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 7 synthetisiert:

Reaktionsschema 7:



[0066] In ein Gefäß, das mit Argon gespült wurde, wurden 0,57 g (2,71 mmol) 4-(4-Ethylcyclohexyl)cyclohexanol (1) und 1,65 g (16,3 mmol, 6,0 Äq.) Triethylamin (TEA) gegeben und anschließend für 1 Stunde zum Rückflusskochen erhitzt. Die Mischung wurde auf -20°C gekühlt, und eine Lösung von 0,70 g (11,6 mmol, 4,3 Äq.) von 3-Iodperfluorpropen-1 (2) in 1 ml Dimethylimidazolidinon (DMI) wurden dazu tropfenweise während 1 Stunde gegeben, und anschließend wurde bei Raumtemperatur für 14 Stunden gerührt. Eine wässrige Lösung von 4% Chlorwasserstoffsäure und Toluol wurden zu der Reaktionsmischung für die Trennung der Flüssig-Flüssig-Phasen gegeben. Die organische Schicht wurde der Reihe nach mit Wasser, einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser bis zur Neutralität gewaschen, und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde durch Verdampfung entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchroma-

tographie mit Silikagel (Hexan) gereinigt, um 0,26 g (Ausbeute: 27,3%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,9% als eine farblose Flüssigkeit zu ergeben.

[0067] Das erhaltene Produkt (3) wurde als Verbindung Nr. 4 (R_1 : C_2H_5) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch 1H -NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Daten sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2924 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 2360 cm^{-1} , 2341 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 991 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 934 cm^{-1} , 899 cm^{-1} , 795 cm^{-1} und 664 cm^{-1}

[1H -NMR]

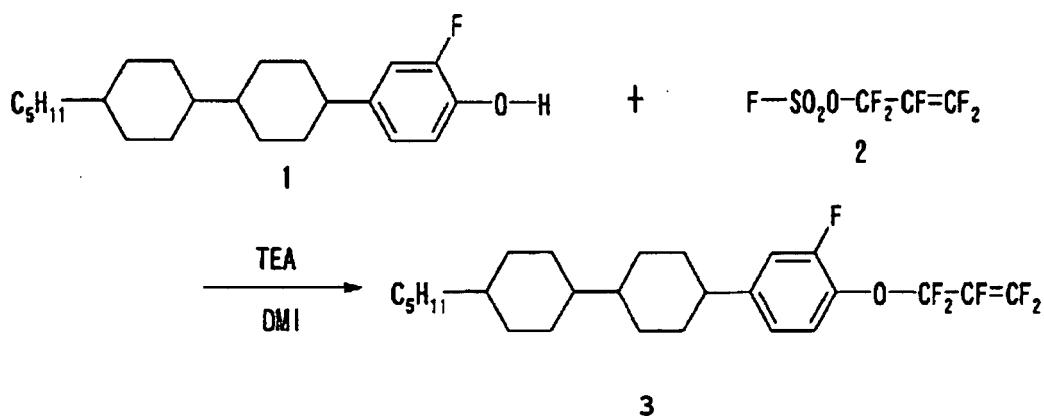
4,5–4,0 (m, 1H), 2,2–0,4 (m, 24H)

BEISPIEL 9

Synthese der Verbindung Nr. 19 (R_1 : $n-C_5H_{11}$)

[0068] Die Verbindung Nr. 19 (R_1 : $n-C_5H_{11}$) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 8 synthetisiert:

Reaktionsschema 8:



[0069] In ein gründlich getrocknetes Gefäß wurden 2 g (5,77 mmol) 4-[4-(4-n-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-fluorphenol (1), 14 g Dimethylimidazolidinon (DMI) und 4 g (3,95 mmol) Triethylamin (TEA) gegeben, und anschließend wurde unter Eiskühlung gerührt. Nachdem die Mischung auf 3°C gekühlt worden war, wurden 2,4 g (1,8 Äq.) Perfluoroallylfuorsulfit (2) langsam tropfenweise zugegeben. Nach 15 Minuten, gerechnet von der Beendigung der tropfenweisen Zugabe, wurden Ethylacetat und Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben, um die Öl- und Wasser-Phase voneinander zu trennen. Die Ölphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurde Hexan zu dem Rückstand gegeben, gefolgt von einer Filtration, um jegliche unlöslichen Bestandteile zu entfernen. Das Filtrat wurde nach und nach durch Säulenchromatographie und Kristallisation aus Ethanol gereinigt, um 0,6 g (Ausbeute: 21,5%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,9% als einen farblosen Feststoff zu ergeben.

[0070] Das erhaltene Produkt (3) wurde als Verbindung Nr. 19 (R_1 : $n-C_5H_{11}$) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch 1H -NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Daten sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2920 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} , 1597 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 953 cm^{-1} , 864 cm^{-1} und 795 cm^{-1}

[1H -NMR]

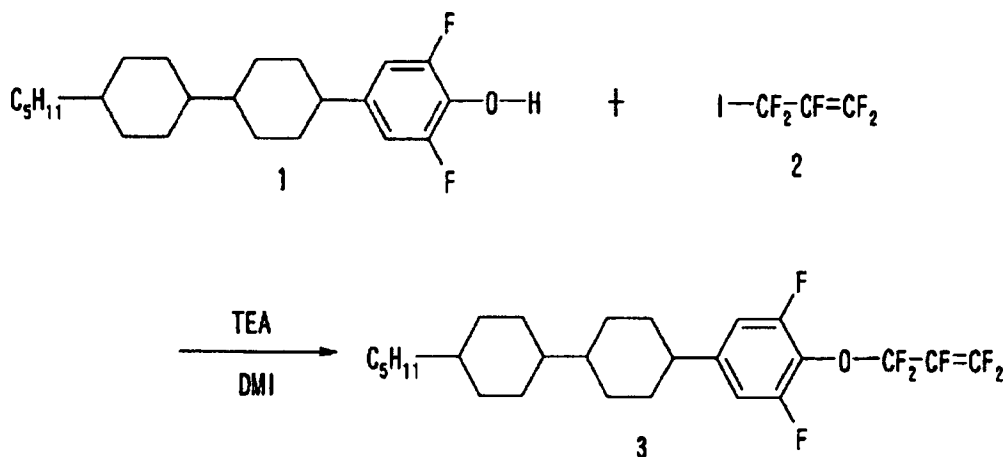
7,2–6,8 (m, 3H), 2,6–2,2 (m, 1H), 2,1–0,7 (m, 1H)

BEISPIEL 10

Synthese der Verbindung Nr. 18 (R_1 : $n-C_5H_{11}$)

[0071] Die Verbindung Nr. 18 (R_1 : $n-C_5H_{11}$) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 9 synthetisiert:

Reaktionsschema 9:



[0072] In ein Gefäß wurden 5 g (13,7 mmol, 1,00 Äq.) 4-[4-(4-n-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-1,6-fluorphenol (1), 2,08 g (20,6 mmol, 1,50 Äq.) Triethylamin (TEA) und 25 g Dimethylimidazolidinon (DMI) gegeben und gelöst, und anschließend wurde mit Eis gekühlt. Zu der Mischung wurden 3,54 g (13,7 mmol, 1,00 Äq.) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung gegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktion für einen Zeitraum von weiteren 10 Minuten fortgesetzt, während dessen mit Eis gekühlt wurde. Chlorwasserstoffsäure wurde hierzu tropfenweise gegeben, und die Reaktionsmischung wurde durch Phasentrennung in eine wässrige Phase und eine ölige Phase getrennt. Die ölige Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde der Reihe nach durch Säulenchromatographie mit Silikagel (Hexan), durch Kugelrohr-Destillation (158–215°C, 0,7–1,0 mm Hg) und durch Kristallisation aus Ethylacetat:Methanol (1:1) gereinigt, um 2,07 g (Ausbeute: 30,5%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,8% als einen farblosen Feststoff zu ergeben.

[0073] Das erhaltene Produkt (3) wurde als Verbindung Nr. 18 (R_1 : n-C₅H₁₁) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch ¹H-NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2924 cm⁻¹, 2853 cm⁻¹, 1790 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1601 cm⁻¹, 1514 cm⁻¹, 1447 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1346 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1202 cm⁻¹, 1148 cm⁻¹, 1113 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹, 959 cm⁻¹, 943 cm⁻¹, 895 cm⁻¹, 851 cm⁻¹, 824 cm⁻¹, 725 cm⁻¹, 708 cm⁻¹, 665 cm⁻¹, 646 cm⁻¹, 619 cm⁻¹ und 527 cm⁻¹

[¹H-NMR]

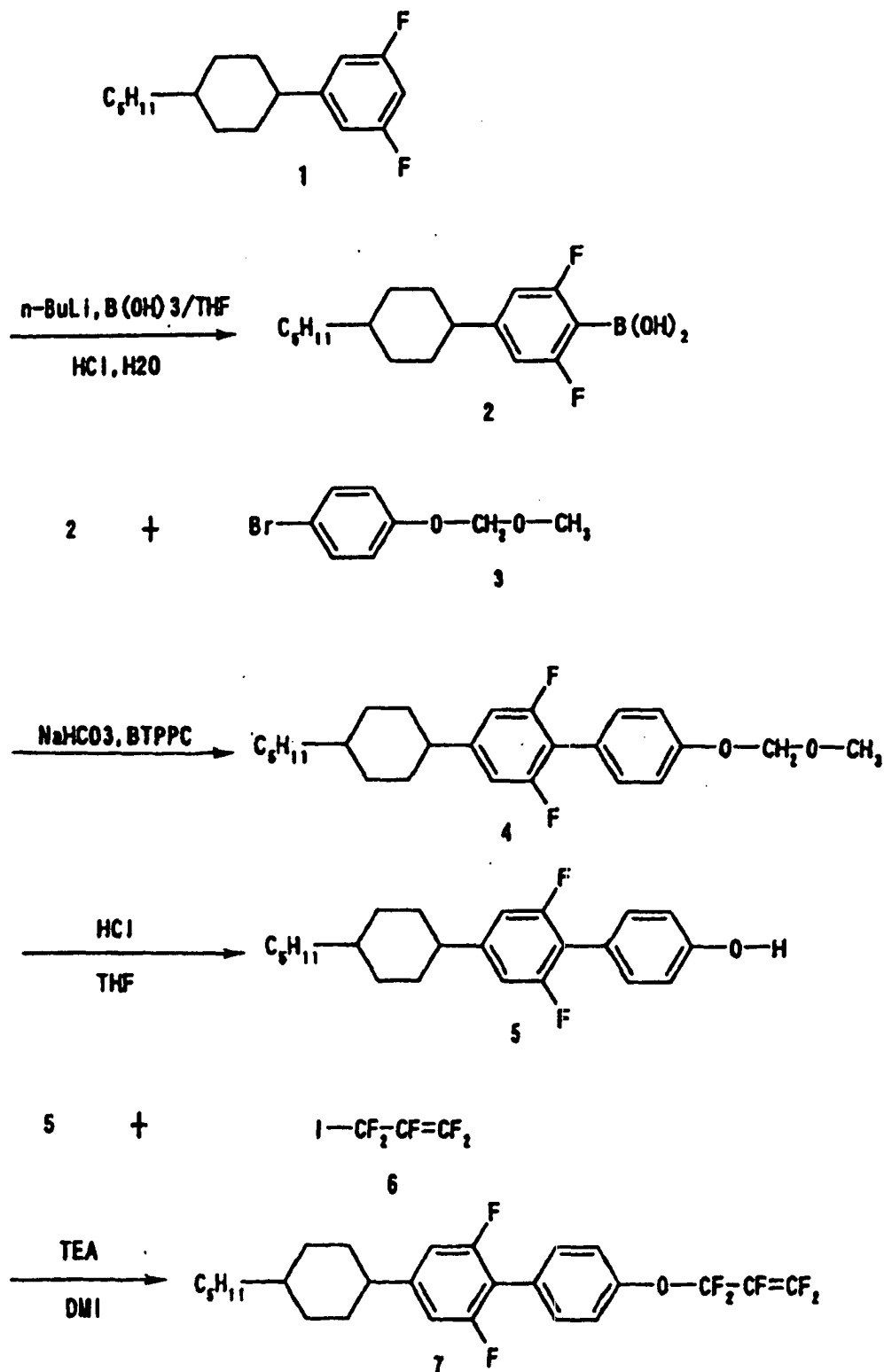
6,9–6,7 (d, 2H), 2,6–0,5 (m, 31H)

BEISPIEL 11

Synthese der Verbindung Nr. 14 (R_1 : n-C₅H₁₁)

[0074] Die Verbindung Nr. 14 (R_1 : n-C₅H₁₁) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 10 synthetisiert:

Reaktionsschema 10:



[0075] In ein Gefäß, das mit Argon gespült wurde, wurden 7,98 g (0,03 mol) 5-(4-n-Pentylcyclohexyl)-1,3-difluorbenzol (1) und 65 ml Tetrahydrofuran (THF) gegeben. Die Mischung wurde mit einem Kühlmittel aus Methanol und Trockeneis auf -50°C oder weniger gekühlt, und 13,5 ml (0,0351 mol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (2,6 mol/l) wurden hierzu gegeben, und anschließend wurde für 1 Stunde gerührt. Zu der Reaktionsmischung, die bei -50°C oder weniger gehalten wurde, wurden anschließend tropfenweise 3,57 g (0,0343 mol, 1,14 Äq.) Dimethoxybor gegeben, und anschließend wurde für 1 Stunde gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden 11 ml einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure (1,2 mol/l) hierzu tropfenweise gegeben, und anschließend wurde die Trennung in eine Öl- und Wasser-Phase vorgenommen. Die ölige Phase wurde dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, um 6,62 g 4-(4-n-Pentylcyclohexyl)-2,6-difluorphenylboronsäure (2) zu ergeben.

[0076] In ein Gefäß wurden 4,56 g (0,021 mol) 4-Methoxymethoxy-1-brombenzol (3), 5,3 g (0,021 mol) Natriumhydrogencarbonat, 0,147 g (0,021 mol) Pd[PPh₃]₂Cl₂-Komplex, 20 ml Toluol und 40 ml Wasser in einem Argonstrom eingefüllt. Die Mischung wurde auf 75 bis 78°C erhitzt, und eine Lösung von 6,51 g (0,021 mol) der Boronsäure (2) in 20 ml Ethanol wurde tropfenweise dazugegeben, und anschließend lies man die Mischung für 1 Stunde reagieren. Nach dem Kühlen wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Phase und eine ölige Phase getrennt. Nachdem sich die Neutralität der öligen Phase bestätigt hatte, wurde die ölige Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, um 8,64 g 4-[4-(4-n-Pentylcyclohexyl)-2,6-fluorphenyl]-1-methoxymethoxybenzol (4) zu ergeben.

[0077] In ein Gefäß wurden 8,45 g der Methoxymethoxy-Verbindung (4), 4,38 g Chlorwasserstoffsäure und 35 ml Tetrahydrofuran (THF) gegeben, und man lies die Mischung bei 70°C für 2 Stunden reagieren, während dessen sie gerührt wurde. Es wurden Toluol und Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben, und anschließend erfolgte eine Trennung in zwei flüssige Phasen. Nachdem sich die Neutralität der organischen Phase bestätigt hatte, wurde diese über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und aus Ethylacetat kristallisiert, um 4,9 g 4-[4-(4-n-Pentylcyclohexyl)-2,6-fluorphenyl]phenol (5) zu ergeben.

[0078] In einem Gefäß wurden 2,87 g (8 mmol) der Phenolverbindung (5) in 15 g Dimethylimidazolidinon (DMI) gelöst. Zu der Lösung wurden 2,06 g (8 mmol) 3-Iodperfluorpropen-1 (6) gegeben, und 1,21 g (8 mmol) Triethylamin (TEA) wurden tropfenweise bei 29 bis 33°C zugegeben. Man lies die Mischung bei 25 bis 30°C für 2 Stunden reagieren. Nach dem Kühlen wurde die Reaktionsmischung in ihre Phasen durch Zugabe von Ethylacetat und Wasser getrennt. Die ölige Phase wurde mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Hexan), Kugelrohr-Destillation (215°C, 0,35 mm Hg) gereinigt und aus Ethylacetat:Methanol (1:3) kristallisiert, um 0,44 g (Ausbeute: 10,2%) der Titelverbindung (7) mit einer Reinheit von 99,8% als einen farblosen Feststoff zu ergeben.

[0079] Das erhaltene Produkt (7) wurde als Verbindung Nr. 14 (R₁: n-C₅H₁₁) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch ¹H-NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2928 cm⁻¹, 2851 cm⁻¹, 1794 cm⁻¹, 1639 cm⁻¹, 1566 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹, 1431 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1315 cm⁻¹, 1218 cm⁻¹, 1188 cm⁻¹, 1161 cm⁻¹, 1057 cm⁻¹, 1011 cm⁻¹, 949 cm⁻¹, 845 cm⁻¹, 791 cm⁻¹, 725 cm⁻¹, 656 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ und 529 cm⁻¹

[¹H-NMR]

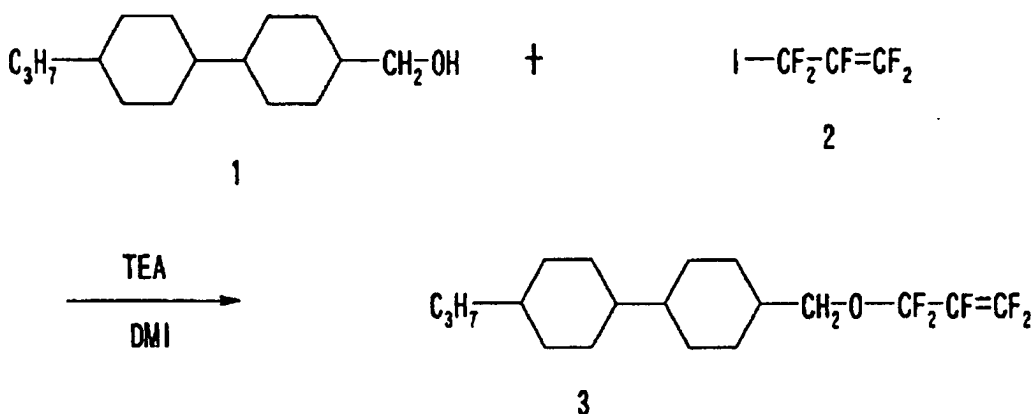
7,7–7,1 (m, 4H), 7,0–6,7 (m, 2H), 2,7–2,3 (m, 1H), 2,2–0,8 (m, 20H)

BEISPIEL 12

Synthese der Verbindung Nr. 11 (R₁: n-C₃H₇)

[0080] Die Verbindung Nr. 11 (R₁: n-C₃H₇) wurde wie folgt gemäß dem Reaktionsschema 11 synthetisiert:

Reaktionsschema 11:



[0081] In ein Gefäß, das mit Argon gespült wurde, wurden 6,2 g (26,1 mmol) 4-(4-Propylcyclohexyl)cyclohexylmethanol (1) und 15,8 g (156 mmol, 6,0 Äq.) Triethylamin (TEA) eingefüllt und anschließend für 1 Stunde zum Rückflusskochen erhitzt. Nach dem Kühlen auf -20°C wurden 7,9 g (30,8 mmol, 1,18 Äq.) 3-Iodperfluorpropen-1 (2) langsam tropfenweise zugegeben, und anschließend wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure (9,6 g Chlorwasserstoffsäure in 24 g Wasser) und 30 ml Toluol in ihre Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde der Säulenchromatographie (Hexan) unterzogen, um 2,1 g (Ausbeute: 21,6%) der Titelverbindung (3) mit einer Reinheit von 99,8% als eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit zu ergeben.

[0082] Das erhaltene Produkt (3) wurde als Verbindung Nr. 11 (R_1 : n-C₃H₇) durch Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und durch ¹H-NMR-Analyse identifiziert. Die erhaltenen analytischen Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

[IR]

2920 cm⁻¹, 2851 cm⁻¹, 2623 cm⁻¹, 1790 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1412 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1315 cm⁻¹, 1211 cm⁻¹, 1173 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹, 964 cm⁻¹, 941 cm⁻¹, 899 cm⁻¹, 806 cm⁻¹, 783 cm⁻¹, 741 cm⁻¹, 664 cm⁻¹, 613 cm⁻¹ und 513 cm⁻¹

[¹H-NMR]

3,9–3,7 (d, 2H), 2,2–0,5 (m, 27H)

BEISPIEL 13

[0083] In Tabelle 3 sind nachfolgend die Phasenübergangs-Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$), die optische Anisotropie (Δn), und die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) der Perfluorallyloxy-Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt. Die optische Anisotropie (Δn) und die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) sind extrapolierte Werte, die aus den Ergebnissen der Messung mit den Flüssigkristall-Zusammensetzungen erhalten wurden, die durch Zugabe von 10 Gew.-% der Testverbindung zu dem vorstehend beschriebenen Mutter-Flüssigkristall 1 hergestellt wurden.

[0084] In der Tabelle 3 sind die Verbindungen Nr. 1 (R_1 : n-C₅H₁₁), 5, 8, 9 und 10 diejenigen, die in Übereinstimmung mit Beispiel 1 hergestellt wurden; die Verbindungen Nr. 17, 19 (R_1 : n-C₃H₇) und 21 sind diejenigen, die in Übereinstimmung mit Beispiel 9 hergestellt wurden, und die Verbindungen Nr. 15, 16, 18 (R_1 : n-C₃H₇) und 20 sind diejenigen, die in Übereinstimmung mit Beispiel 10 hergestellt wurden.

TABELLE 3

| Verbindung Nr. | R ₁ | Phasenübergangs-Temperaturen ($^{\circ}\text{C}$) | Δn | $\Delta\epsilon$ |
|----------------|----------------------------------|---|------------|------------------|
| 1 (Beispiel 1) | n-C ₃ H ₇ | Sm \rightarrow 157,3 \rightarrow N \rightarrow 174,2 \rightarrow I | 0,0926 | 4,3 |
| 1 | n-C ₅ H ₁₁ | Sm \rightarrow 171,7 \rightarrow N \rightarrow 178,7 \rightarrow I | | 4,3 |
| 2 (Beispiel 5) | n-C ₃ H ₇ | C \rightarrow 45,5 \rightarrow Sm \rightarrow 169,6 \rightarrow N \rightarrow 180,4 \rightarrow I | 0,1596 | 5,0 |
| 3 (Beispiel 6) | n-C ₃ H ₇ | Flüssig | 0,0576 | 2,7 |
| 4 (Beispiel 8) | C ₂ H ₅ | Flüssig | 0,0331 | 2,97 |
| 5 | n-C ₃ H ₇ | C \rightarrow 77 \rightarrow I | | |
| 8 | n-C ₄ H ₉ | C \rightarrow 95,6 \rightarrow I | | |

| Verbindung Nr. | R ₁ | Phasenübergangs-Temperaturen (°C) | Δn | Δε |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------|-------|
| 9 | n-C ₆ H ₁₃ | C → 33 → Sm → 53,4 → I | | |
| 10 | n-C ₃ H ₇ | Sm → 195 → I | | |
| 11 (Beispiel 12) | n-C ₃ H ₇ | Flüssig | 0,0141 | 0,238 |
| 14 (Beispiel 11) | n-C ₅ H ₁₁ | C → 67,1 → Sm → 84,9 → N → 114,1 → I | 0,126 | 8,47 |
| 15 | n-C ₃ H ₇ | C → 31,8 → N → 132,4 → I | 0,1458 | 8,00 |
| 16 | n-C ₅ H ₁₁ | Flüssig | 0,0536 | 5,24 |
| 17 | n-C ₅ H ₁₁ | Flüssig | 0,061 | 4,55 |
| 18 | n-C ₃ H ₇ | Sm → 41,2 → N → 166,6 → I | 0,1006 | 7,3 |
| 18 (Beispiel 10) | n-C ₅ H ₁₁ | N → 165,2 → I | 0,0916 | 7,35 |
| 19 | n-C ₃ H ₇ | Sm → 49,8 → N → 170,8 → I | 0,1036 | 5,0 |
| 19 (Beispiel 9) | n-C ₅ H ₁₁ | Sm → 44,4 → N → 170,3 → I | 0,101 | 6,0 |
| 20 | n-C ₃ H ₇ | N → 146,2 → I | | |
| 21 | n-C ₅ H ₁₁ | Sm → 101,5 → N → 168,3 - I | | |

C: Festphase, Sm: smektische Phase, N: nematische Phase, I: isotrope Phase

[0085] Die Ergebnisse in der Tabelle 3 beweisen die Nützlichkeit der Perfluorallyloxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung als ein Material für Flüssigkristalle.

BEISPIEL 14

[0086] Flüssigkristall-Zusammensetzungen wurden unter Verwendung der Perfluorallyloxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung gemäß den in der nachfolgenden Tabelle 4 gezeigten Formulierungen hergestellt. Der NI-Punkt, die optische Anisotropie (Δn), die dielektrische Anisotropie (Δε) und die Viskosität (η) der Zusammensetzungen wurden gemessen. Die Ergebnisse der Messung sind ebenso in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

| Flüssigkristall-Verbindung | Flüssigkristall-Zusammensetzung *1 | | | |
|----------------------------|------------------------------------|----|---|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C2-CY-CY-PH-3,4-diF | 16 | 13 | | 11 |
| C3-CY-CY-PH-3,4-diF | 17 | 14 | | 12 |
| C5-CY-CY-PH-3,4-diF | 16 | 13 | | 12 |
| C3-CY-PH-PH-3,4-diF | 14 | 5 | | |
| C5-CY-PH-PH-3,4-diF | 14 | 5 | | |

| Flüssigkristall-Verbindung | Flüssigkristall-Zusammensetzung *1 | | | | |
|--|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| C2-CY-C≡C-PH-3,4-diF | 2 | | | | |
| C5-CY-PH-Cl | 7 | | | | |
| C3-CY-PH-OCH ₃ | 5 | | | | |
| C7-CY-PH-F | 4 | | | | |
| C5-CY-PH-F | | 5 | | | |
| C3-CY-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 3) | | 14 | 10 | 5 | |
| C3-CY-PH ₃ F-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 17) | | | 15 | | |
| C5-CY-PH ₃ F-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 17) | | 13 | 15 | 25 | |
| C3-CY-CY-PH ₃ F-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 19) | | | 16 | | |
| C5-CY-CY-PH ₃ F-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 19) | | | 16 | | |
| C3-CY-CY-PH _{3,5} -diF-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 18) | | | 14 | 11 | |
| C5-CY-CY-PH _{3,5} -diF-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 18) | 3 | 18 | 14 | 12 | |
| C3-CY-PH-PH _{3,5} -diF-OCF ₂ CF=CF ₂ (Verbindung Nr. 15) | 2 | | | 12 | |
| Ergebnisse der Messung | NI-Punkt (°C) | 83,0 | 94,7 | 88,8 | 85,2 |
| | Δn (25 °C) | 0,0991 | 0,0870 | 0,0852 | 0,0872 |
| | Δε (25 °C) | 5,1 | 4,9 | 4,9 | 5,4 |
| | H (mPa s) | 20 | 17 | 14 | 17 |

CY: 1,4-Cyclohexylen, PH: 1,4-Phenylen, Cn: geradkettige Alkylgruppe mit n Kohlenstoffatomen, und falls nicht anders angegeben, an der 4-Position verknüpft,

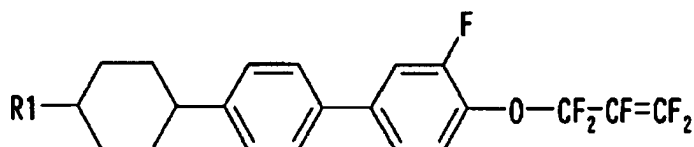
* 1: ausgedrückt als Gewichtsteile

[0087] Es ist aus Tabelle 4 ersichtlich, dass die Verwendung der Perfluorallyloxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung Flüssigkristall-Zusammensetzungen mit einer niedrigen Viskosität, einer geringen Anisotropie des Brechungsindex' (Δn), einer großen dielektrischen Anisotropie ($\Delta \epsilon$) und einem hohen NI-Punkt (breiter Bereich bezüglich einer nematischen Phase) bereitstellt.

BEISPIEL 15

Synthese der Verbindung Nr. 22 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) und Phasenübergangs-Temperaturen

[0088] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 22 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der ¹H-NMR-Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 22 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 22

[IR]

2924 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1794 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} , 1146 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 903 cm^{-1} ,

829 cm⁻¹, 802 cm⁻¹ und 544 cm⁻¹[¹H-NMR]

7,6–7,2 (m, 7H), 2,8–2,3 (m, 1H), 2,1–0,8 (m, 16H)

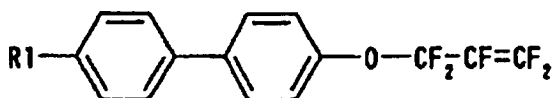
[0089] Die Phasenübergangs-Temperaturen (°C) der erhaltenen Verbindung Nr. 22 (R₁: n-C₃H₇) waren wie folgt:

C → 46 → Sm → 129 → N → 152 → I

BEISPIEL 16

Synthese der Verbindung Nr. 23 (R₁: n-C₅H₁₁)

[0090] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 23 (R₁: n-C₅H₁₁) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der ¹H-NMR-Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 23 (R₁: n-C₅H₁₁) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 23

[IR]

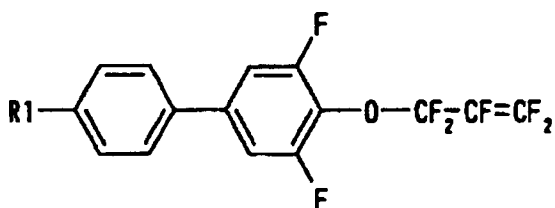
3437 cm⁻¹, 2932 cm⁻¹, 2858 cm⁻¹, 1909 cm⁻¹, 1794 cm⁻¹, 1609 cm⁻¹, 1497 cm⁻¹, 1462 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1153 cm⁻¹, 1064 cm⁻¹, 1011 cm⁻¹, 818 cm⁻¹, 787 cm⁻¹, 733 cm⁻¹, 694 cm⁻¹, 664 cm⁻¹, 629 cm⁻¹, 574 cm⁻¹ und 502 cm⁻¹[¹H-NMR]

7,7–7,1 (m, 8H), 2,8–2,5 (t, 2H), 1,9–0,7 (m, 9H)

BEISPIEL 17

Synthese der Verbindung Nr. 24 (R₁: n-C₃H₇)

[0091] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 24 (R₁: n-C₃H₇) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der ¹H-NMR-Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 24 (R₁: n-C₃H₇) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 24

[IR]

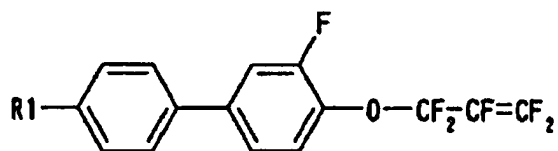
2963 cm⁻¹, 2936 cm⁻¹, 2874 cm⁻¹, 1790 cm⁻¹, 1628 cm⁻¹, 1601 cm⁻¹, 1567 cm⁻¹, 1528 cm⁻¹, 1501 cm⁻¹, 1443 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1277 cm⁻¹, 1234 cm⁻¹, 1207 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹, 1111 cm⁻¹, 1042 cm⁻¹, 1018 cm⁻¹, 895 cm⁻¹, 864 cm⁻¹, 837 cm⁻¹, 667 cm⁻¹ und 536 cm⁻¹[¹H-NMR]

7,5–7,1 (m, 6H), 2,7–2,5 (t, 2H), 1,9–1,5 (m, 2H), 1,1–0,9 (t, 3H)

BEISPIEL 18

Synthese der Verbindung Nr. 25 (R₁: n-C₃H₇)

[0092] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 25 (R₁: n-C₃H₇) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der ¹H-NMR-Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 25 (R₁: n-C₃H₇) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 25

[IR]

2963 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 903 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 833 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 667 cm^{-1} und 532 cm^{-1}

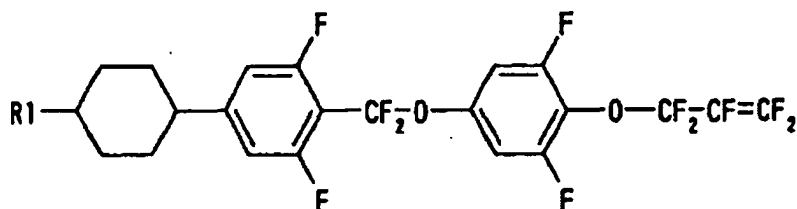
[$^1\text{H-NMR}$]

7,6–7,1 (m, 7H), 2,7–2,5 (t, 2H), 1,9–1,5 (m, 2H), 1,1–0,9 (t, 3H)

BEISPIEL 19

Synthese der Verbindung Nr. 26 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$)

[0093] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 26 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 26 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 26

[IR]

3445 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 1794 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1327 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 949 cm^{-1} , 856 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 799 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 663 cm^{-1} , 629 cm^{-1} , 606 cm^{-1} , 571 cm^{-1} , 544 cm^{-1} , und 525 cm^{-1}

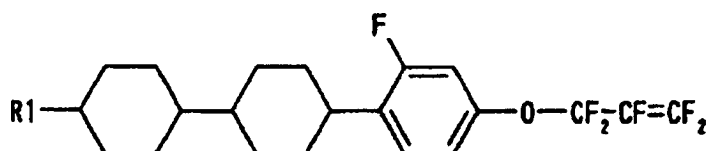
[$^1\text{H-NMR}$]

7,2–6,4 (m, 4H), 2,7–0,5 (m, 17H)

BEISPIEL 20

Synthese der Verbindung Nr. 27 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$)

[0094] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 27 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 27 (R_1 : $n\text{-C}_3\text{H}_7$) identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 27

[IR]

3437 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1794 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} , 957 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , 795 cm^{-1} und 621 cm^{-1}

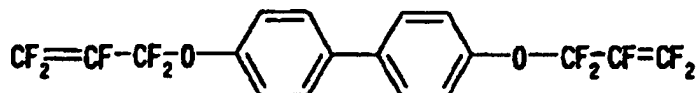
[$^1\text{H-NMR}$]

7,3–6,7 (m, 4H), 2,9–2,5 (m, 1H), 2,1–0,5 (m, 21H)

BEISPIEL 21

Synthese der Verbindung Nr. 28

[0095] Die nachfolgend gezeigte Verbindung Nr. 28 wurde in Übereinstimmung mit Beispiel 9 synthetisiert. Als ein Ergebnis der Analyse mittels eines Infrarot-Absorptionsspektrums (IR-Spektrum) und der ¹H-NMR-Analyse wurde das erhaltene Produkt als Verbindung Nr. 28 identifiziert. Die Ergebnisse der Analyse sind nachfolgend gezeigt.



Verbindung Nr. 28

[IR]

3433 cm⁻¹, 1794 cm⁻¹, 1497 cm⁻¹, 1389 cm⁻¹, 1319 cm⁻¹, 1227 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 1069 cm⁻¹, 1015 cm⁻¹ und 787 cm⁻¹

[¹H-NMR]

7,7-7,1 (m, 8H)

BEISPIEL 22

[0096] In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Phasenübergangs-Temperaturen (°C), die optische Anisotropie (Δn) und die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon$) der Perfluorallyloxy-Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt. Die optische Anisotropie (Δn) und die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon$) sind extrapolierte Werte, die aus den Ergebnissen der Messungen mit Flüssigkristall-Zusammensetzungen erhalten wurden, welche durch Zugabe von 10 Gew.-% der Testverbindung zu dem vorstehend beschriebenen Mutter-Flüssigkristall 1 hergestellt wurden.

[0097] In Tabelle 5 sind die Verbindungen Nr. 15, 18 und 19 diejenigen, die in Übereinstimmung mit Beispiel 9 hergestellt wurden.

TABELLE 5

| Verbindung Nr. | R ₁ | Phasenübergangs-Temperatur (°C) | Δn | $\Delta \epsilon$ |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------|-------------------|
| 15 | C ₂ H ₅ | C → 53,8 → N → 104,6 → I | 0,1374 | 7,1 |
| 15 | n-C ₄ H ₉ | C → 32,4 → N → 127,1 → I | 0,0924 | 6,17 |
| 15 | n-C ₅ H ₁₁ | Sm → 27,9 → N → 132,6 → I | 0,1508 | 8,27 |
| 18 | n-C ₄ H ₉ | C → 33,6 → N → 165,8 → I | 0,0924 | 6,17 |
| 19 | C ₂ H ₅ | Sm → 45,0 → N → 140,8 → I | 0,094 | 4,5 |
| 23 (Beispiel 16) | n-C ₅ H ₁₁ | C → 98,2 → I | 0,1174 | 2,15 |
| 24 (Beispiel 17) | n-C ₃ H ₇ | Flüssig | 0,1024 | 6,3 |
| 25 (Beispiel 18) | n-C ₃ H ₇ | C → 33,4 → I | 0,11 | 3,7 |
| 26 (Beispiel 19) | n-C ₃ H ₇ | C → 37,6 → N → 60,4 → I | 0,0889 | 12,6 |
| 27 (Beispiel 20) | n-C ₃ H ₇ | Sm → 133,7 → N → 159,1 → I | 0,106 | 1,23 |
| 28 (Beispiel 21) | PFA | C → 65,9 → I | 0,103 | 0,9 |

C: Festphase, Sm: smektische Phase, N: nematische Phase, I: isotrope Phase, PFA: -OCF₂CF=CF₂

FORMULIERUNGSBEISPIEL

[0098] Die Formulierungsbeispiele der Flüssigkristall-Zusammensetzungen, welche die Perfluorallyloxy-Verbindungen der vorliegenden Erfindung enthalten, sind in den Tabellen 6 bis 11 gezeigt. In den Tabellen 6 bis 11, steht CY für 1,4-Cyclohexylen, PH für 1,4-Phenylen, Pym für 5,2-Pyrimidin und Cn für eine geradkettige Alkylgruppe mit n Kohlenstoffatomen, und falls nicht anders angegeben, für eine Verknüpfung an der 4-Position.

[0099] Die Flüssigkristall-Zusammensetzungen mit den Formulierungen der Tabellen 6 bis 11 besitzen alle

eine geringe Viskosität, eine geringe Anisotropie des Brechungsindex' (Δn), eine hohe dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon$) und einen hohen NL-Punkt (d.h. einen breiten Bereich bezüglich einer nematischen Phase).

TABELLE 6

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|--|----------------|--------------------------|
| C5-CY-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | 3 | 13 |
| C7-CY-PH-F | | 10 |
| C2-CY-CY-PH-OCF ₃ | | 10 |
| C3-CY-CY-PH-OCF ₃ | | 13 |
| C4-CY-CY-PH-OCF ₃ | | 7 |
| C5-CY-CY-PH3F-OCF ₂ CF=CF ₂ | 19 | 11 |
| C3-CY-CY-CH ₂ CH ₂ -PH-3,4-diF | | 10 |
| C5-CY-CY-CH ₂ CH ₂ -PH-3,4-diF | | 8 |
| C3-CY-CY-CH ₂ CH ₂ -PH-F | | 11 |
| C3-CY-PH-PH2F-CY-C3 | | 3 |
| C5-CY-PH-PH2F-CY-C3 | | 2 |
| C5-CY-PH-PH2F-CY-C5 | | 2 |

TABELLE 7

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|---|----------------|--------------------------|
| C2-CY-CY-PH3F-OCF ₂ CF=CF ₂ | 19 | 13 |
| C3-CY-CY-PH3,4-diF | | 15 |
| C2-CY-PH-CN | | 12 |
| C3-CY-PH3,5-diF-OCF ₂ CF=CF ₂ | 16 | 10 |
| CH ₃ OCH ₂ -CY-PH-CN | | 6 |
| C2-PH-COO-PH-CN | | 6 |
| C2-Pym-PH-C2 | | 4 |
| C6-Pym-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | 9 | 4 |
| C3-CY-CY-PH-CN | | 6 |
| C2-CY-CY-PH3F-CN | | 12 |
| C3-CY-CY-PH3F-CN | | 12 |

TABELLE 8

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|--|----------------|--------------------------|
| C3-CY-PH-CN | | 10 |
| C3-CY-PH3,5-diF-CN | | 10 |
| C2-PH-COO-PH3F-CN | | 2 |
| C3-PH-COO-PH3F-CN | | 3 |
| C5-CY-CY-CH=CH ₂ | | 8 |
| CH ₂ =CH-CY-CY-PH-CH ₃ | | 14,5 |
| C5-CY-CY-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | 1 | 14 |
| C3-PH-C≡C-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | 5 | 5 |
| C2-O-PH-C≡C-PH-CH ₃ | | 5 |
| C3-O-PH-C≡C-PH-CH ₃ | | 5 |
| C2-O-PH-C≡C-PH-F | | 4 |
| CH ₂ =CH-CY-PH-C≡C-PH-C2 | | 10 |
| CH ₃ CH=CH-CY-PH-C≡C-PH-C2 | | 9,5 |

TABELLE 9

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|---|----------------|--------------------------|
| C2-CY-CY-PH3,4-diF | | 8 |
| C3-CY-CY-PH3,4-diF | | 8 |
| C5-CY-CY-PH3F-OCF ₂ CF=CF ₂ | 19 | 8 |
| C2-CY-PH-CN | | 8 |
| C3-CY-PH-CN | | 2 |
| C3-CY-PH-O-C2 | | 7 |
| C3-CY-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | 3 | 7 |
| C3-CY-COO-PH-O-C2 | | 6 |
| CH ₃ OCH ₂ -CY-CY-C3 | | 5 |
| C2-CY-CY-PH-CH ₃ | | 6 |
| C3-CY-CY-PH-C3 | | 14 |
| C3-CY-CY-PH-OCH ₃ | | 4 |
| C3-CY-CY-COO-PH-F | | 3 |
| C5-CY-CY-COO-PH-OCF ₂ CF=CF ₂ | * | 3 |
| C3-CY-CY-PH-F | | 4 |

* Perfluorallyloxy-Verbindung der vorliegenden Erfindung

TABELLE 10

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|----------------------------|----------------|--------------------------|
| C3-CY-CY-C2 | | 10 |
| C3-CY-CY-C5 | | 10 |

| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|--|----------------|--------------------------|
| C7-CY-PH-F | | 5 |
| C3-CY-PH-C4 | | 9 |
| C3-CY-PH _{2,3} -diF-OCF ₂ CF=CF ₂ | * | 11 |
| C5-CY-PH _{2,3} -diF-O-C2 | | 15 |
| C3-CY-CY-PH-2,3-diF-OCF ₂ CF=CF ₂ | 21 | 10 |
| C5-CY-CY-PH-2,3-diF-O-C2 | | 12 |
| C3-CY-CY-PH _{2,3} -diF-CH ₃ | | 7 |
| C5-CY-CY-PH _{2,3} -diF-CH ₃ | | 11 |

TABELLE 11

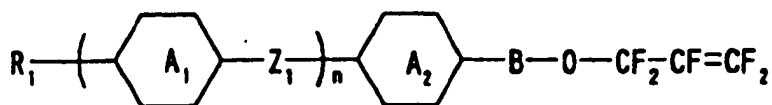
| Flüssigkristall-Verbindung | Verbindung Nr. | Menge (Gewichtsteile) |
|--|----------------|--------------------------|
| C3-CY ₃ E-CY-C3 | | 5 |
| C3-CY-CY-CF ₃ | | 5 |
| CH ₂ =CH-CY-CY-C5 | | 8 |
| C3-CY-PH-O-CF ₂ CF=CF ₂ | 3 | 12 |
| C2-CY-CY-PH ₃ F-O-CF ₂ CF=CF ₂ | 19 | 11 |
| C3-CY-CY-PH ₃ F-O-CF ₂ CF=CF ₂ | 19 | 14 |
| C3-CY-CY-PH _{3,4} -diF | | 13 |
| C3-CY-CY-PH _{3,5} -diF-O-CF ₂ CF=CH ₂ | 18 | 17 |
| C4-CY-CY-PH-CF ₂ H | | 10 |
| C2-CY-PH-PH-3,4,5-triF | | 5 |

Gewerbliche Anwendbarkeit:

[0100] Die Perfluorallyloxy-Verbindung gemäß der vorliegenden Erfindung ist nützlich als ein Material für Flüssigkristalle in einer Flüssigkristall-Zusammensetzung für eine elektro-optische Anzeigevorrichtung für beliebige Arten der Anzeige und für ein beliebiges Steuerungs-System.

Patentansprüche

1. Perfluorallyloxy-Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (I):



(1)

wobei R₁ einen der Reste R, RO, ROCO oder RCOO darstellt; R eine Alkylgruppe darstellt, welche eine ungesättigte Bindung aufweisen kann, in der eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO- oder -COO- ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können; A₁ und A₂ jeweils eine 1,4-Phenylengruppe (in der ein Rest -CH= durch -N= ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können), eine 1,4-Cyclohexylengruppe (in der ein Rest -CH₂- durch -O- oder -S- ersetzt sein kann, und in der ein Teil oder alle Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein können), eine 2,6-Naphthyl- oder 2,6-Decahydronaphthylengruppe darstellen; Z₁ eine Einfachbindung, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -(CH₂)₄-, -CH₂O-, -OCH₂-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃-, -CH=CHCH₂O-, -OCH₂CH=CH-, -C≡C-, -CF₂O- oder -OCF₂- darstellt; B eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe darstellt, in der ein Teil der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe substituiert sein kann; und n eine Zahl von 1 bis 3 darstellt; wobei, wenn n gleich 2 oder 3 ist, die Gruppen A₁ und Z₁ jeweils gleich oder verschieden sein können.

2. Perfluorallyloxy-Verbindung nach Anspruch 1, wobei R₁ eine unsubstituierte Alkylgruppe oder eine un-

substituierte Alkenylgruppe darstellt.

3. Perfluorallyloxy-Verbindung nach Anspruch 1, wobei R_1 -O-CF₂CF=CF₂ ist.
4. Perfluorallyloxy-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei A₁ und A₂ jeweils eine unsubstituierte 1,4-Phenylengruppe oder eine unsubstituierte 1,4-Cyclohexylengruppe darstellen.
5. Perfluorallyloxy-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei mindestens eine der Gruppen A₁ und A₂ eine 1,4-Phenylengruppe darstellt, die mit einem oder zwei Fluoratomen substituiert ist.
6. Perfluorallyloxy-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Z₁ eine Einfachbindung darstellt.
7. Perfluorallyloxy-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Z₁ -CF₂O- darstellt.
8. Flüssigkristall-Zusammensetzung, welche die Perfluorallyloxy-Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
9. Elektrooptische Anzeigevorrichtung mit einer Flüssigkristall-Zusammensetzung nach Anspruch 8, die in einer Flüssigkristall-Zelle derselben eingeschlossen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen