



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 302

Int.Cl.³

3(51) C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 09 K/ 2393 836
(31) P3117152.4(22) 28.04.82
(32) 30.04.81(44) 07.09.83
(33) DE

(71) siehe (73)
 (72) EIDENSCHINK, RUDOLF, DR.; ROEMER, MICHAEL, DR.; POHL, LUDWIG, DR., DE
 (73) MERCK PATENT GMBH, DARMSTADT, DE
 (74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60706/18/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) FLUORHALTIGE 4,4'-BIS-(CYCLOHEXYL)-BIPHENYLDERIVATE ENTHALTENDE DIELEKTRIKA

(57) Fluorhaltige 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenylderivate der Formel (I), worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 C-Atomen, und einer oder zwei Substituenten X Fluor und die übrigen Wasserstoff bedeuten, sind farblose Verbindungen, die in einem breiten und für die Verwendung in elektrooptischen Anzeigeelementen günstig liegenden Temperaturbereich eine niederviskose flüssigkristalline Mesophase ausbilden. Sie sind wertvolle Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika. Formel

Fluorhaltige 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenylderivate,
enthaltende Dielektrika

a) Anwendungsgebiet der Erfindung:

- 5 Für elektrooptische Anzeigeelemente werden in großem
Umfang die Eigenschaften nematischer oder nematisch-
cholesterischer flüssigkristalliner Materialien ausge-
nutzt, ihre optischen Eigenschaften wie Lichtabsorption,
Lichtstreuung, Doppelbrechung, Reflexionsvermögen oder
Farbe unter dem Einfluß elektrischer Felder signifikant
10 zu verändern. Die Funktion derartiger Anzeigeelemente
beruht dabei beispielsweise auf den Phänomenen der dyna-
mischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen,
auf dem Schadt-Helfrich-Effekt in der verdrillten Zelle
oder auf dem cholesterisch-nematischen Phasenübergang.
- 15 Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektro-
nischen Bauelementen werden flüssigkristalline Dielektrika

benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von technisch verwendbaren flüssigkristallinen Dielektrika eine flüssigkristalline Mesophase im Temperaturbereich von mindestens $+10^{\circ}$ C bis $+50^{\circ}$ C, bevorzugt von 0° C bis 60° C, und eine möglichst niedrige Viskosität bei Raumtemperatur, die vorzugsweise nicht mehr als $70 \cdot 10^{-3}$ Pa.s betragen soll, gefordert. Schließlich dürfen sie im Bereich des sichtbaren Lichtes keine Eigenabsorption aufweisen, d.h. sie müssen farblos sein.

b) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:
Es ist bereits eine Anzahl von flüssigkristallinen Verbindungen bekannt, die den an Dielektrika für elektronische Bauelemente gestellten Stabilitätsanforderungen genügen und auch farblos sind. Hierzu gehören insbesondere die in der DE-OS 2 139 628 beschriebenen p,p'-disubstituierten Benzoesäurephenylester und die in der DE-OS 2 636 684 beschriebenen p,p'-disubstituierten Phenylcyclohexanderivate. In beiden genannten Verbindungsklassen wie auch in anderen bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es keine Einzelverbindungen, die in dem geforderten Temperaturbereich von 10° C bis 60° C eine flüssigkristalline nematische Mesophase ausbilden. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei oder mehreren Verbindungen hergestellt, um als flüssigkristalline Dielektrika verwendbare Substanzen zu erhalten. Hierzu mischt man gewöhnlich mindestens eine Verbindung mit niedrigem Schmelz- und Klärpunkt mit einer anderen mit deutlich höherem Schmelz- und Klärpunkt. Hierbei wird normalerweise ein Gemisch erhalten, dessen Schmelzpunkt unter dem der niedriger schmelzenden Komponente

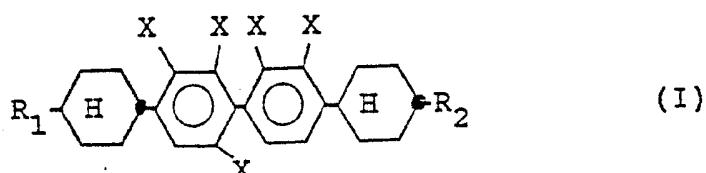
liegt, während der Klärpunkt zwischen den Klärpunkten der Komponenten liegt. Trotzdem bereitet die Herstellung optimaler Dielektrika immer wieder Schwierigkeiten, da die Komponenten mit den hohen Schmelz- und Klärpunkten den Gemischen häufig auch eine hohe Viskosität verleihen. Dadurch werden die Schaltzeiten der damit hergestellten elektro-optischen Anzeigeelementen in unerwünschter Weise verlängert. Ferner treten oft Probleme dadurch auf, daß die Löslichkeit der verschiedenen Komponenten ineinander, insbesondere bei Raumtemperatur oder tieferen Temperaturen nur sehr begrenzt ist.

c) Ziel der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssigkristalline Dielektrika herzustellen, die eine nematische Phase im geforderten Temperaturbereich aufweisen und in Flüssigkristallzellen bei Raumtemperatur ausreichend kurze Schaltzeiten ermöglichen.

d) Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde nun gefunden, daß die 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenylderivate der Formel (I)



worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 C-Atomen, und einer oder zwei der Substituenten X Fluor und die übrigen Wasserstoff bedeuten,

vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Dielektrika geeignet sind. Dabei besitzen diese Verbindungen einen außerordentlichen breiten Anwendungsbereich:

in Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können die Verbindungen der Formel (I) sowohl als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Dielektrika zum überwiegenden Teil bestehen, es können aber auch Verbindungen der Formel (I) in geringeren Anteilen von beispielsweise 2 bis 45 Gewichtsprozent flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um so Dielektrika mit einer verbreiterten flüssigkristallinen Mesophase herzustellen oder die Größe der dielektrischen Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen.

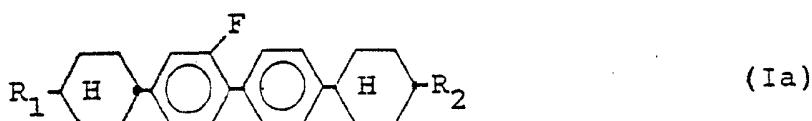
Durch geeignete Auswahl der Substituenten R_1 und R_2 sowie der bzw. den Positionen der Fluoratome lassen sich mit den Verbindungen der Formel (I) sowohl Dielektrika mit positiver dielektrischer Anisotropie zur Verwendung in Anzeigeelementen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle oder des cholesterisch-nematischen Phasenübergangs herstellen, es können aber auch Dielektrika mit von Null nur wenig verschiedener oder auch mit negativer dielektrischer Anisotropie hergestellt werden, die in Anzeigeelementen auf der Basis der dynamischen Streuung oder der Deformation aufgerichteter Phasen (DAP-Effekt) verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand farblos, und bilden niederviskose nematische Mesphasen in einem erstaunlich breiten und für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich.

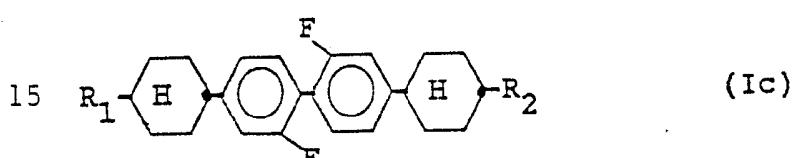
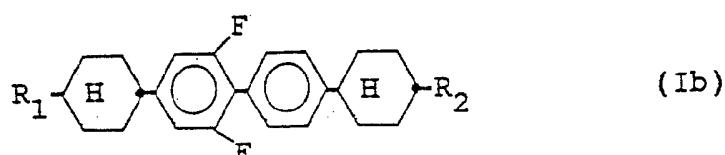
Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Dielektrika mit einem Gehalt an mindestens einem 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenylderivat der Formel (I).

In den 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenyl-

derivaten der Formel (I) ist der Biphenylteil durch ein oder zwei Fluoratome substituiert. Wenn nur ein Fluoratom im Molekül enthalten ist, sind die Verbindungen der Formel (Ia) bevorzugt, in denen das Fluoratom in einer 5 ortho-Position zu der Bindung zwischen den beiden Phenylringen steht.



Wenn die Verbindungen der Formel (I) zwei Fluoratome enthalten, sind darunter ebenfalls diejenigen bevorzugt, 10 in denen die Fluoratome in ortho-Positionen zu der Bindung zwischen den beiden Phenylringen angeordnet sind, das sind die Verbindungen der Formeln (Ib) und (Ic):



5

R_1 und R_2 haben in diesen Teilformeln die gleiche Bedeutung wie in der Formel (I). Die Substituenten in den 1- und 4-Positionen der Cyclohexanringe sind immer trans- ständig angeordnet; dies ist in den Formelbildern durch den verstärkten schwarzen Punkt an der rechten Seite der Cyclohexanringe kenntlich gemacht

10

Die nicht von den Teilformeln (Ia) bis (Ic) umfassten Verbindungen der Formel (I) besitzen zwar die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie die der herausgehobenen Gruppen, jedoch ist ihre Herstellung schwieriger und daher weniger wirtschaftlich; die Verbindungen der Teilformeln (Ia) bis (Ic) sind daher bevorzugt.

15

20

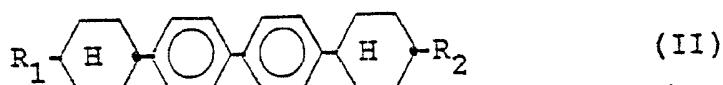
25

30

In den Verbindungen der Formel (I) können die Alkyl- bzw. Alkoxyreste R_1 und R_2 geradkettig oder verzweigt sein. Wenn sie geradkettig sind, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl, bzw. die entsprechenden Alkoxygruppen bedeuten, besitzen die dadurch charakterisierten Verbindungen in der Regel höhere Klärpunkte als die mit verzweigten Flügelgruppen R_1 und/oder R_2 . Deswegen enthält gewöhnlich höchstens eine der Flügelgruppen R_1 und R_2 eine verzweigte Kohlenstoffkette. Verbindungen der Formel (I) mit einer verzweigten Flügelgruppe R_1 oder R_2 sind gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie durch die Kettenverzweigung optische Aktivität besitzen. Solche verzweigten Flügelgruppen enthalten nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Kohlenwasserstoffreste sind

die, in denen sich an einer längeren Kohlenstoffkette in 1-, 2- oder 3-Stellung eine Methyl- oder Ethylgruppe befindet, beispielsweise 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl oder 1-Methylhexyl. Zusammen können die Flügelgruppen R_1 und R_2 bis zu 16 Kohlenstoffatome enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind darunter diejenigen bevorzugt, in denen R_1 und R_2 zusammen 3 bis 14, insbesondere von 4 bis zu 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Vorzugsweise ist mindestens eine der Flügelgruppen eine Alkylgruppe.

Die Verbindungen der Formel (I) werden in für derartige Substanzen üblicher Weise hergestellt. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß Verbindungen der Formel (II),



worin R_1 und R_2 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, mit einem Nitrierungsmittel behandelt werden, die dabei entstehenden Mono- und Dinitro-4,4'-bis-(cyclohexyl)-biphenyle in an sich üblicher Weise abgetrennt werden und zu den entsprechenden Mono- und Diaminoverbindungen reduziert werden; diese Amino-Verbindungen werden dann diazotiert, durch Umsetzung mit einem Fluoborat in die entsprechenden Diazoniumfluoborate überführt und daraus durch thermische Zersetzung die fluorhaltigen 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenyle der Formel (I) hergestellt. Soweit dabei Gemische der Mono- und Difluorverbindungen bzw. Isomeren erhalten werden, werden diese dann in an sich üblicher Weise,

5

zum Beispiel durch fraktionierte Kristallisation, Extraktion oder auf chromatographischem Wege getrennt. Selbstverständlich kann eine derartige Trennung auch bereits auf eine der vorhergehenden Synthesestufen, zum Beispiel nach der Nitrierung oder im Anschluß an die Reduktion oder an die Herstellung der Diazonium-tetrafluoborate erfolgen.

10

15

20

25

30

Die Nitrierung der Ausgangsmaterialien der Formel (II) erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, mit Essigsäure/Salpetersäure oder mit einem Acylnitrat wie Benzoylnitrat oder Acetylnitrat. Durch geeignete Wahl der an sich aus der Literatur bekannten Nitrierungsbedingungen, z.B. Art und Konzentration des nitrierenden Agens, Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionsdauer und/oder Katalysator, kann die Isomerenverteilung in dem entstehenden Gemisch von Nitrierungsprodukten in Richtung auf die hauptsächlich gewünschten Produkte beeinflußt werden. Die Reduktion der Nitroverbindungen zu den Aminoverbindungen wird nach Standardmethoden durchgeführt, zum Beispiel durch katalytische Hydrierung, durch Behandlung mit Natriumsulfid, mit wäßrigem Dithionit oder mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure.

Die Diazotierung, Umsetzung zum Diazoniumtetrafluoborat und thermische Zersetzung (Schiemann-Balz-Synthese) werden gleichfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt, zum Beispiel nach einer der in "Organic Reactions", Band 5 (1949), Seiten 193 - 228 beschriebenen Verfahrensvarianten.

Bei einem anderen Syntheseverfahren wird ein ein- oder zweifach durch Fluor substituiertes 4-Brombiphenyl als

Ausgangsmaterial verwendet. Dies wird nacheinander mit Magnesium, einem 4-Alkyl- bzw. -Alkoxy-cyclohexanon und einer Säure umgesetzt, und dann das so erhaltene 4-[4-Alkyl- oder -Alkoxy-cyclohexen-1-yl]-mono- oder -di-fluor-biphenyl zum 4-(4-Alkyl- oder -Alkoxy-cyclohexyl)-mono- oder -di-fluor-biphenyl hydriert. Dieses Zwischenprodukt wird bromiert und in dem erhaltenen 4'-Brom-4-(4-Alkyl- oder -Alkoxy-cyclohexyl)-mono- oder -di-fluor-biphenyl das Bromatom auf die vorstehend beschriebene Weise gegen eine 4-Alkyl- oder -Alkoxy-cyclohexylgruppe ausgetauscht. Anstelle der Umsetzung mit Magnesium zur intermediären Grignard-Verbindung können die Bromatome in den Zwischenprodukten auch durch Behandlung mit einer metallorganischen Verbindung, zum Beispiel Butyllithium, und anschließende Umsetzung mit den Cyclohexanonderivaten gegen die Cyclohexylgruppen ausgetauscht werden. Soweit dabei Gemische von cis- und trans-Cyclohexyl-derivaten entstehen, können diese in an sich üblicher Weise, zum Beispiel durch Behandlung mit Kalium-tert.butylat in Dimethylformamid in die thermodynamisch stabileren trans-Verbindungen umgewandelt werden. Eventuell im Gleichgewichtsgemisch noch enthaltene Anteile der unerwünschten Cis-Isomeren können anschließend durch fraktionierte Kristallisation oder mit chromatografischen Methoden abgetrennt werden.

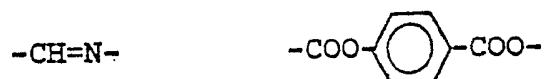
Die erfindungsgemäßen Dielektrika bestehen aus 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 12 Komponenten, darunter mindestens einem fluorhaltigen 4,4'-(cyclohexyl)-biphenyl-derivat

der Formel (I). Die anderen Bestandteile werden ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, ggf. halogenierte Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Dielektrika in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel (III) charakterisieren.



worin A und C je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydro-naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

B	-CH=CH-	-N(O)=N-
	-CH=CY-	-CH=N(O)-
	-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
	-CO-O-	-CH ₂ -O-
	-CO-S-	-CH ₂ -S-



oder eine C-C- Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R₃ und R₄ Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy carbonyl-oxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoff-atomen, oder einer dieser Reste auch -CN, -NC, -NO₂, -CF₃, F, Cl oder Br bedeuten. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R₃ und R₄ voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxy-gruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Dielektrika enthalten in der Regel mindestens 30, vorzugsweise 50 - 99, insbesondere 60 - 98 Gewichtsteile der Verbindungen der Formel (I) und (III). Hiervon entfallen bevorzugt mindestens 5 Gewichtsteile, meist auch 10 oder mehr Gewichtsteile auf eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I). Jedoch werden von der Erfindung auch solche flüssigkristallinen Dielektrika umfaßt, denen beispielsweise zu Dotierungs-zwecken nur weniger als 5 Gewichtsteile, zum Beispiel 0,1 bis 3 Gewichtsteile einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) zugesetzt worden sind. Andererseits können die Verbindungen der Formel (I) bis zu 60 Ge-wichtsprozent der erfindungsgemäßen Dielektrika aus-machen. Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung 10 bis 30 Gewichtsprozent einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dielektrika erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die ge-wünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Kompo-nenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Kompo-nente gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Wenn dabei eine Temperatur oberhalb des Klärpunkts des Hauptbestandteils gewählt wird, kann die Vollständig-

keit des Lösevorgangs besonders leicht beobachtet werden.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von 5 Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und sind in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können dichroitische Farbstoffe oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität, der Leitfähigkeit und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind zum Beispiel in den DE-OS 22 09 127, 10 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

15 e) Ausführungsbeispiele:

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen bedeuten F. den Schmelzpunkt und K. den Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius; Siedetemperaturen sind mit Kp. bezeichnet. Wenn nichts anderes angegeben ist, bedeuten Angaben von Teilen oder Prozent Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent.

Beispiel A

a) 45,8 g 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-biphenyl werden in eine 40° warme Mischung aus 20 ml 65 %iger 25 Salpetersäure und 24 ml 96 %iger Schwefelsäure einge- tragen. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Std. bei 60° gerührt und auf 300 g Eis gegossen. Das auskristallisierte 4,4'-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-nitrobiphenyl wird abfiltriert und aus Äthanol 30 umkristallisiert.

- b) 20 g 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-nitrobi-phenyl werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 3 g Palladium-Kohle (10 % Pd) wird 1 Std. lang bei Normaldruck und Raumtemperatur Wasserstoff eingleitet. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-aminobiphenyl wird aus Petrolether (Siedebereich 40-60°) umkristallisiert.
- c) 15,0 g 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-amino-biphenyl werden in 10 ml 36 %iger wässriger Salzsäure aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 10 ml Dioxan wird bei 0° C die Lösung von 3,8 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser zugetropft. Unmittelbar darauf wird, ebenfalls bei 0° C eine Lösung von 12 g Natriumtetrafluoroborat in 20 ml Wasser zugetropft. Der sich bildende Niederschlag wird nach 30 Minuten abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und unter verminderter Druck bei Raumtemperatur getrocknet; das pulvergetrocknete Diazoniumtetrafluoroborat wird bis zum Ende der Gasentwicklung auf 120° erhitzt und das zurückbleibende 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl aus Ethanol umkristallisiert. Analog werden hergestellt:

25 4,4'-Bis-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4-(trans-4-Methylcyclohexyl)-4'-(trans-4-n-butylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-4'-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
30 4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-4'-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,

4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-n-propyl-
cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4-(trans-4-Ethoxycyclohexyl)-4'-(trans-4-n-propyl-
cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
5 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-4'-(trans-4-n-butyl-
oxycyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4-(trans-4-n-Heptylcyclohexyl)-4'-(trans-methylcyclo-
hexyl)-2-fluorbiphenyl,
4-(trans-4-Methoxycyclohexyl)-4'-(trans-4-(2-methyl-
10 butyl)-cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-n-Butylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-2,5-difluorbi-
phenyl.

15 Beispiel B

- a) Eine Lösung von 24,5 g 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-
anilin in 100 ml Toluol wird nacheinander mit 35 ml
Pyridin und dann tropfenweise mit einer Lösung von
12 g Acetylchlorid in 25 ml Toluol versetzt. An-
schließend wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml
20 Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abge-
trennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.
20 g des zurückbleibenden Acetyl-N-4-(trans-4-n-
pentylcyclohexyl)-anilids werden in Portionen von
25 1 - 2 g in ein Gemisch aus 118 ml Salpetersäure
(d = 1,40) und 47 ml Schwefelsäure (d = 1,84) so
eingetragen, daß die Temperatur zwischen 30°C und 40°
bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Minuten
gerührt und dann in 700 ml kaltes Wasser gegossen.
Das Zweiphasensystem wird mit Dichlormethan extra-
30 hiert, wonach die organische Phase durch Destil-

lation vom Lösungsmittel befreit wird. Der Rückstand wird in 100 ml siedendem Ethanol gelöst, danach wird eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser zugesetzt und noch 20 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Eingießen in 500 ml Wasser wird wiederum mit Dichlormethan extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-2-nitroanilin durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt; K_p ._{0,3} mbar 139 - 143°.

- b) 12,0 g 4-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-nitroanilin werden in 10 ml 36 %iger Salzsäure aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 10 ml Dioxan wird bei 0° C eine Lösung von 2,8 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser zugeropft. Hierauf lässt man unter starkem Rühren eine Lösung von 4,5 g Kupfer(I)-chlorid in 17 ml 36 %iger Salzsäure einfließen. Nach einstündigem Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet, eingedampft und das zurückbleibende 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2,2'-dinitrobiphenyl aus Ethanol umkristallisiert.
- c) Zu einer Lösung von 7,5 g 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2,2'-dinitrobiphenyl in 100 ml Tetrahydrofuran werden 2 g Palladium-Kohle (10 % Pd) gegeben und in diese Suspension 1 Std. lang bei Raumtemperatur Wasserstoff eingeleitet. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingedampft. 4,0 g des zurückbleibenden 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2,2'-diaminobiphenyls werden in 15 ml 26 %iger wässriger Tetra-

5

10

fluorborsäure suspendiert. Nach Zugabe von 5 ml Dioxan wird bei 0° C die Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser zugetropft. Der sich bildende Niederschlag wird nach 1 - 2 Stunden abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Pulver wird auf 120° erhitzt. Nach Beendigung der BF_3 -Entwicklung wird das zurückbleibende 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2,2'-difluorphenyl umkristallisiert.

Analog werden hergestellt:

15

20

4,4'-Bis-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2,2'-difluorphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-2,2'-difluor-
biphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-n-butylcyclohexyl)-2,2'-difluor-
biphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-n-hexylcyclohexyl)-2,2'-difluor-
biphenyl,
4,4'-Bis-(trans-4-ethoxycyclohexyl)-2,2'-difluor-
phenyl.

Beispiel 1

Eine flüssigkristalline Mischung aus

25

23,9 % 4-(trans-4-n-Propylhexyl)-benzonitril,
36,1 % 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-benzonitril,
25,0 % 4-(trans-4-n-Heptylcyclohexyl)-benzonitril, und
15,0 % 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-4'-cyanobiphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -6°, einen Klärpunkt von +70° und eine Viskosität von $29 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

Ein flüssigkristallines Dielektrikum aus 90 % dieser Mischung und 10 % 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl hat einen Schmelzpunkt von -15°, einen Klärpunkt von 86° und eine Viskosität von $27 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

Beispiel 2

Eine flüssigkristalline Mischung aus

21,1 % 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-benzonitril,
22,2 % 4-(trans-4-n-Butylcyclohexyl)-benzonitril,
0 13,9 % 4-Ethyl-4'-cyanobiphenyl,
17,8 % 4-n-Butyl-4'-cyanobiphenyl,
16,1 % 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-4'-cyanobiphenyl, und
8,9 % 4-n-Pentyl-4"-cyano-p-terphenyl

5 hat eine nematische Phase im Temperaturbereich von -6° bis +64° und eine Viskosität von $32 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

Ein Flüssigkristallines Dielektrikum aus 90 % dieser Mischung und 10 % 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl hat eine nematische Phase in dem erweiterten Temperaturbereich von -12° bis +80° und eine Viskosität von $33 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

Beispiel 3

Die flüssigkristalline Mischung aus

38,2 % 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-benzonitril,
15,3 % 4-(trans-5-n-Propyl-1,3-dioxanyl-2-)-benzonitril,

15,9 % 4-(trans-5-n-Pentyl-1,3-dioxanyl-2-)-benzonitril,
18,8 % 4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxanyl-2-)-benzonitril, und
11,8 % 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-4'-cyanobiphenyl

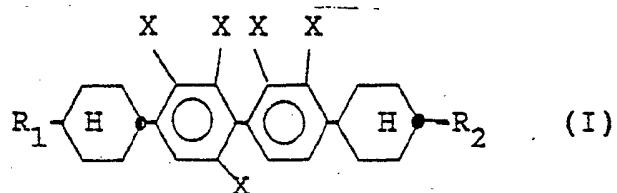
5 hat eine nematische Mesophase im Temperaturbereich von -5°
bis +62° und eine Viskosität von $35 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

10

Ein flüssigkristallines Dielektrikum aus 85 % dieser
Mischung und 15 % 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-
2-fluorbiphenyl hat eine nematische Phase in dem er-
weiternten Temperaturbereich von -15° bis +86° und eine
Viskosität von $26 \cdot 10^{-3}$ Pa · s bei 20°.

Patentanspruch:

Flüssigkristallines Dielektrikum für elektrooptische Anzeigeelemente mit mindestens 2 flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine dieser flüssigkristallinen Komponenten eine Verbindung der Formel (I) ist,



worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und
Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 C-Atomen und
einer oder zwei der Substituenten X Fluor
und die übrigen Wasserstoff bedeuten.