



**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

**202 302**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 09 K 3/34

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(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)-biphenyl-derivate der Formel (I), worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> 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

239383 6

<sup>1</sup>  
- 3 -

Fluorhaltige 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenyl-derivate,  
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 verdrehten 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  $+10^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ , 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 Benzoessäurephenylester 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  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  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

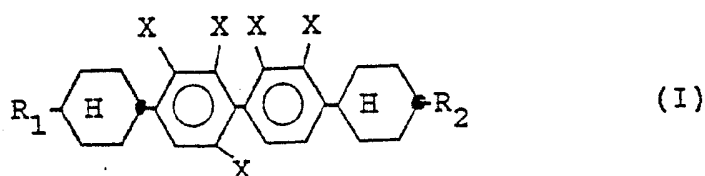
liegt, während der Klärpunkt zwischen den Klärpunkten der Komponenten liegt. Trotzdem bereitet die Herstellung optimaler Dielektrika immer wieder Schwierigkeiten, da die Komponenten mit den hohen Schmelz- und Klärpunkten den Gemischen häufig auch eine hohe Viskosität verleihen. Dadurch werden die Schaltzeiten der damit hergestellten elektrooptischen Anzeigeelemente 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)-biphenyl-derivate 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  
5 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 herzu-  
10 stellen oder die Größe der dielektrischen Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen.

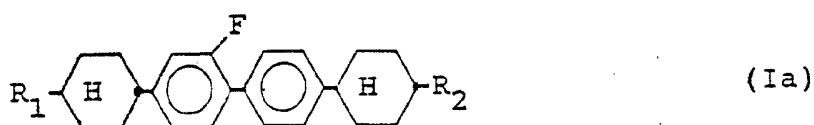
Durch geeignete Auswahl der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  sowie der bzw. den Positionen der Fluoratome lassen sich mit den Verbindungen der Formel (I) sowohl Dielektri-  
15 ka mit positiver dielektrischer Anisotropie zur Verwendung in Anzeigeelementen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle oder des cholesterisch-nematischen Phasenübergangs herstellen, es können aber auch Di-  
20 elektri-ka 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 farb-  
25 los, und bilden niederviskose nematische Mesophasen in einem erstaunlich breiten und für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich.

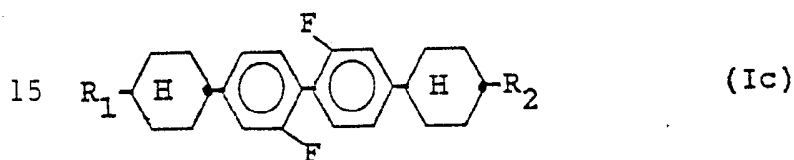
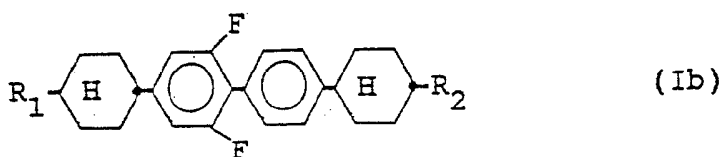
Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Dielek-  
30 trika mit einem Gehalt an mindestens einem 4,4'-Bis-(cyclohexyl)-biphenyl-derivat der Formel (I).

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 ortho-Position zu der Bindung zwischen den beiden Phenylringen steht.



Wenn die Verbindungen der Formel (I) zwei Fluoratome enthalten, sind darunter ebenfalls diejenigen bevorzugt, 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):



$R_1$  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

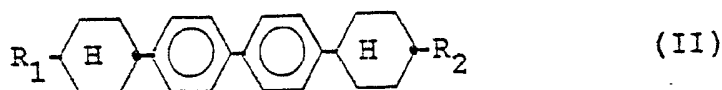
Die nicht von den Teilformeln (Ia) bis (Ic) umfaßten Verbindungen der Formel (I) besitzen zwar die gleichen vorteilhaften Eigenschaften wie die der herausgehobenen Gruppen, jedoch ist ihre Herstellung schwieriger und daher weniger wirtschaftlich; die Verbindungen der Teilformeln (Ia) bis (Ic) sind daher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

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

239383 6 - <sup>7</sup>/<sub>9</sub> -

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 Aminoverbindungen 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,



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.

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.

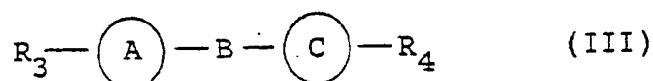
Die Diazotierung, Umsetzung zum Diazoniumtetrafluoborat und thermische Zersetzung (Schiemann-Balz-Synthese) werden gleichfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt, zum Beispiel nach einer der in "Organic Reactions", Band 5 (1949), Seiten 193 - 228 beschriebenen Verfahrensvarianten.

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

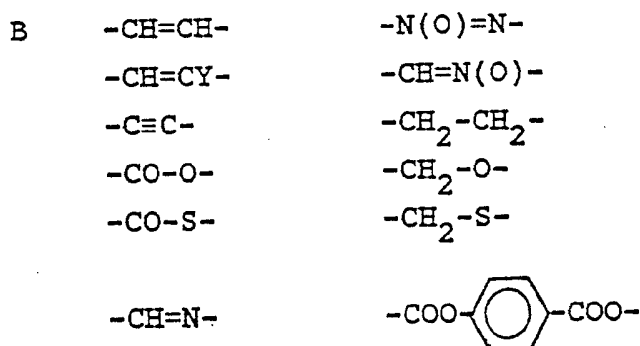
Ausgangsmaterial verwendet. Dies wird nacheinander mit Magnesium, einem 4-Alkyl- bzw. -Alkoxycyclohexanon und einer Säure umgesetzt, und dann das so erhaltene 4-[4-Alkyl- oder -Alkoxycyclohexen-1-yl]-mono- oder -difluorbiphenyl zum 4-(4-Alkyl- oder -Alkoxycyclohexyl)-mono- oder -difluorbiphenyl hydriert. Dieses Zwischenprodukt wird bromiert und in dem erhaltenen 4'-Brom-4-(4-Alkyl- oder -Alkoxycyclohexyl)-mono- oder -difluorbiphenyl das Bromatom auf die vorstehend beschriebene Weise gegen eine 4-Alkyl- oder -Alkoxycyclohexylgruppe 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-Cyclohexylderivaten 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'-Bis-(cyclohexyl)-biphenylderivat

der Formel (I). Die anderen Bestandteile werden ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzyldenylaniline, 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 Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,



oder eine C-C- Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und  
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl-  
oxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoff-  
atomen, oder einer dieser Reste auch -CN, -NC, -NO<sub>2</sub>,  
-CF<sub>3</sub>, F, Cl oder Br bedeuten. Bei den meisten dieser  
Verbindungen sind R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> 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 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, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

e) Ausführungsbeispiele:

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 Gewichts- teile 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 Salpetersäure und 24 ml 96 %iger Schwefelsäure eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1 Std. bei 60° gerührt und auf 300 g Eis gegossen. Das auskristallisierte 4,4'-Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-nitrobiphenyl wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

- b) 20 g 4,4'-Bis(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2-nitrobiphenyl werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 3 g Palladium-Kohle (10 % Pd) wird 1 Std. lang bei Normaldruck und Raumtemperatur Wasserstoff eingeleitet. 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 vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet; das pulvertrockne 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:

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,  
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-  
20 schließend wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml  
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  
1 - 2 g in ein Gemisch aus 118 ml Salpetersäure  
25 (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.  
30 Das Zweiphasensystem wird mit Dichlormethan extra-  
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 vermindertem Druck gereinigt; Kp. 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 zugeotropft. 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 wäBriger Tetra-



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 abfil-  
 triert, mit Eiswasser gewaschen und bei Raum-  
 temperatur im Vakuum getrocknet. Das getrocknete  
 Pulver wird auf 120° erhitzt. Nach Beendigung der  
 BF<sub>3</sub>-Entwicklung wird das zurückbleibende 4,4'-  
 Bis-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-2,2'-difluorbi-  
 phenyl umkristallisiert.

Analog werden hergestellt:

4,4'-Bis-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2,2'-difluorbi-  
 phenyl,  
 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'-difluorbi-  
 phenyl.

#### Beispiel 1

Eine flüssigkristalline Mischung aus

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°.

239383 6 - <sup>17</sup>/<sub>19</sub> -

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

#### Beispiel 2

Eine flüssigkristalline Mischung aus

21,1 % 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-benzonitril,  
22,2 % 4-(trans-4-n-Butylcyclohexyl)-benzonitril,  
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

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

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  $-12^{\circ}$  bis  $+80^{\circ}$  und eine Viskosität von  $33 \cdot 10^{-3}$  Pa · s bei  $20^{\circ}$ .

#### 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

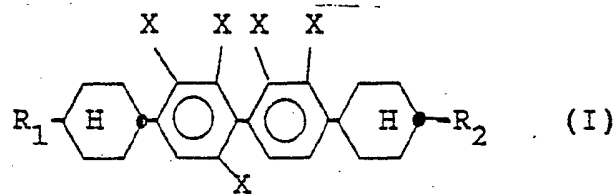
hat eine nematische Mesophase im Temperaturbereich von -5°  
bis +62° und eine Viskosität von  $35 \cdot 10^{-3}$  Pa · s bei 20°.

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-  
weiterten 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  $R_1$  und  $R_2$  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.