

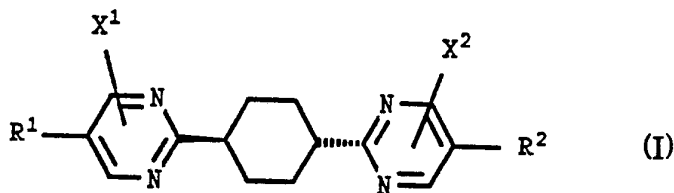


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 19/34, C07D 239/34 C07D 239/26, C09K 19/40</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/12218</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1992 (23.07.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02400</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 1991 (13.12.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 00 176.1 5. Januar 1991 (05.01.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für JP): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ILLIAN, Gerhard [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-6000 Frankfurt am Main 71 (DE). HEMMERLING, Wolfgang [DE/DE]; Billtalstraße 32, D-6231 Sulzbach (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main 1 (DE).</p>		
<p>(74) Anwalt: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>		

(54) Title: PYRIMIDINECYCLOHEXANE DERIVATIVES, A METHOD OF PREPARING THEM AND THEIR USE IN LIQUID-CRYSTALLINE MIXTURES

(54) Bezeichnung: PYRIMIDINCYCLOHEXAN-DERIVATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN FLÜSSIGKRISTALLINEN MISCHUNGEN



(57) Abstract

Disclosed is a liquid-crystalline *bis*-pyrimidinecyclohexane of general formula (I), in which R¹ and R² which may be the same or different, are for example a straight-chain or branched-chain alkyl and X¹ and X², which may be the same or different, are H, F, Cl or CN, which is particularly suitable for use as a component in liquid-crystalline mixtures. In nematic and smectic liquid-crystalline mixtures, such compounds give low melting points and high-width phases.

(57) Zusammenfassung

Ein flüssigkristallines Bispyrimidinylcyclohexan der allgemeinen Formel (I), in der bedeuten: R¹, R² gleich oder verschieden z.B. geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und X¹, X² gleich oder verschieden H, F, Cl, CN, ist besonders als Komponente für Flüssigkristallmischungen geeignet. In nematischen und in smektischen Flüssigkristallmischungen führen diese Verbindungen zu niedrigen Schmelzpunkten und großen Phasenbreiten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Beschreibung

Pyrimidincyclohexan-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

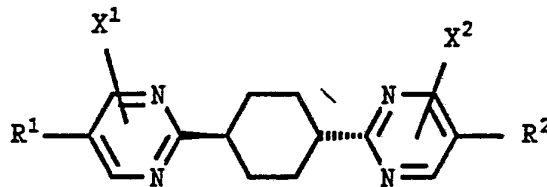
Die ungewöhnliche Kombination von anisotropem und fluidem Verhalten der Flüssigkristalle hat zu ihrer Verwendung in elektro-optischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen geführt. Dabei können ihre elektrischen, magnetischen, elastischen und/oder thermischen Eigenschaften zu Orientierungsänderungen genutzt werden. Optische Effekte lassen sich beispielsweise mit Hilfe der Doppelbrechung, der Einlagerung dichroitisch-absorbierender Farbstoffmoleküle ("guest host mode") oder der Lichtstreuung erzielen.

Zur Erfüllung der ständig steigenden Praxisanforderungen auf den verschiedenen Anwendungsgebieten besteht laufend ein Bedarf an neuen verbesserten Flüssigkristall ("liquid crystal")-Mischungen und somit auch an einer Vielzahl mesogener Verbindungen unterschiedlicher Struktur. Dies gilt sowohl für die Gebiete, bei denen nematische LC-Phasen (z.B. TN = "twisted nematic", STN = "supertwisted nematic", SBE = "supertwisted birefringence effect", ECB = "electrically controlled birefringence") verwendet werden, als auch für solche mit smektischen LC-Phasen (z.B. ferroelektrische, elektrokline).

Viele der für LC-Mischungen geeigneten Verbindungen lassen sich durch ein Aufbauprinzip (Bauschema) beschreiben [siehe z. B. J. Am. Chem. Soc. 108, 4736 (1986), Struktur I; Science 231, 350 (1986), Fig. 1 A; J. Am. Chem. Soc. 108, 5210 (1986), Fig. 3], bei dem Kerne aus cyclischen Verbindungen - Aromaten, Heteroaromaten,

aber auch gesättigte Ringsysteme - mit geradkettigen oder in der Kette durch kleine Gruppen (z.B. Methyl, Chlor) substituierten und somit verzweigten Alkylseitenketten verknüpft sind.

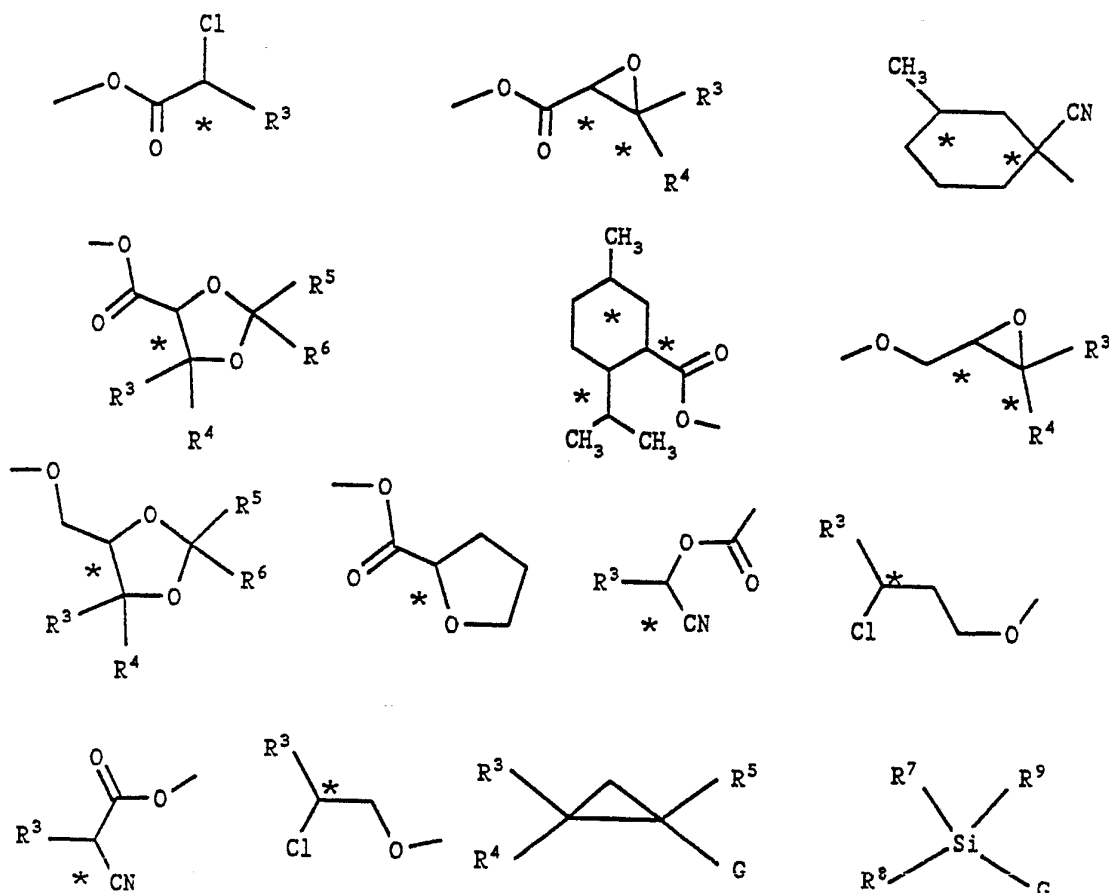
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, mesogene Bis-pyrimidinyl-cyclohexan-Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die mit anderen Komponenten zu neuen LC-Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften für die praktische Anwendung kombiniert werden können. Die nachstehend definierten flüssigkristallinen Bis-pyrimidinyl-cyclohexan-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lösen diese Aufgabe,



(I)

wobei

R¹, R² gleich oder verschieden geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, oder -O-CO-O ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H durch F ersetzt sein können, oder einer der nachfolgenden Reste OCF₃, OCHF₂,

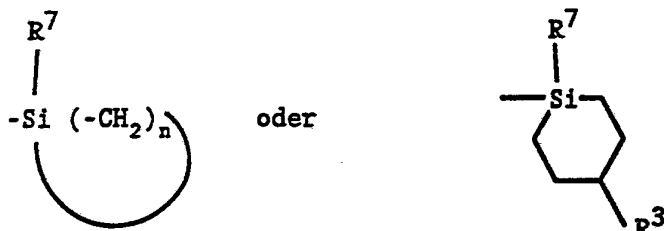


X¹, X² gleich oder verschieden H, F, Cl, CN,
vorzugsweise H oder F,

R³, R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden H,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16
C-Atomen oder Alkenyl mit 2-16 C-Atomen, bei denen auch
eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt
sein können, oder R³ und R⁴ oder R⁵ und R⁶ zusammen
cyclisches Alkyl mit 3-8 C-Atomen

R⁷, R⁸, R⁹ gleich oder verschieden geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenyl mit
2 bis 16 C-Atomen, bei denen auch eine oder zwei nicht
benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O- oder -O-CO-
ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Silizium nur an
ein bzw. mehrere C-Atome gebunden ist, welche H und/oder
C als Nachbaratome haben, oder cyclisches Alkyl mit 3 bis

8 C-Atomen, oder gemeinsam mit dem Si- Atom auch



G geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenylen mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine oder zwei nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -S-CO- oder -CO-S- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Si nur an ein C-Atom gebunden ist, das H und/oder C-Atome als Nachbaratome hat,

n gleich 3 bis 8.

Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen R¹ und R² beide lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 oder Alkyloxy mit 1 bis 15 C-Atomen oder Alkyldimethylsilylalkyl(oxy) der Formel R⁷-Si(CH₃)₂-G bedeuten. Ferner sind Verbindungen bevorzugt, bei denen R¹ gleich lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkyloxy, und R² gleich einem der oben aufgeführten optisch aktiven Substituenten sind. Auch bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen R¹ und R² gleich sind sowie Verbindungen, bei denen X¹=X²=H oder X¹=X²=F sind.

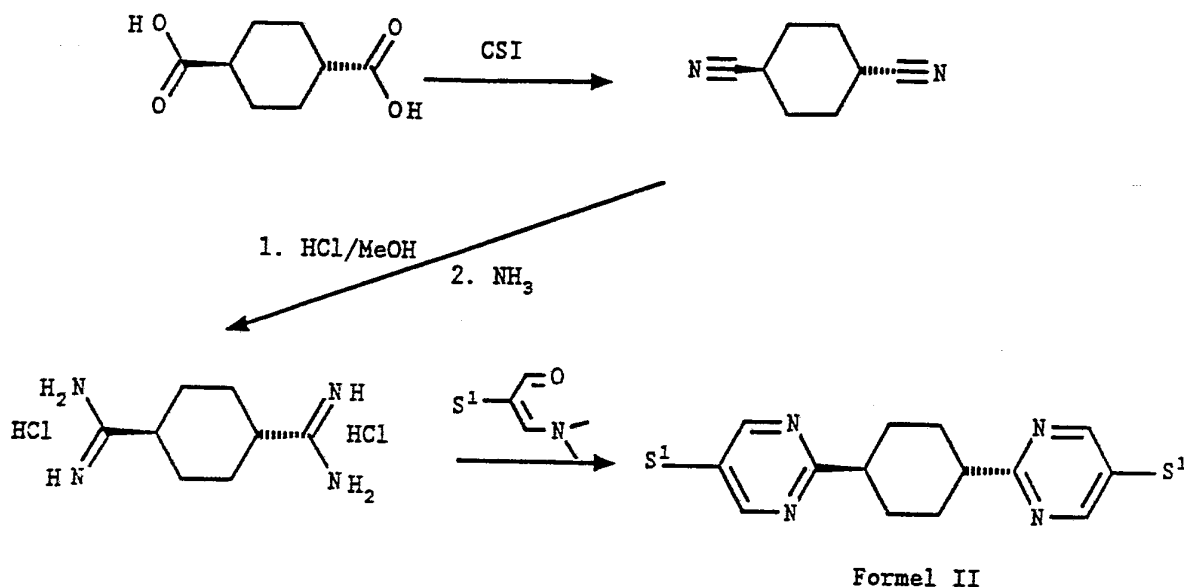
Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich u.a. dadurch aus, daß sie eine breite nematische Phase aufweisen. Diese Eigenschaft macht diese Verbindungen besonders geeignet, um in nematischen und ferroelektrischen Mischungen den Klärpunkt zu erhöhen und den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Außerdem sind diese Verbindungen besonders geeignet, um den effektiven

Schaltwinkel in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen zu optimieren.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Flüssigkristallmischung (mit nematischer, chiral-nematischer, smektischer, chiral-smektischer und/oder ferroelektrischer Phase) bestehend aus mindestens zwei Komponenten - im allgemeinen bestehend aus 2 bis 20 Komponenten - , die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält. Als weitere Komponenten können prinzipiell alle bekannten mesogenen Verbindungen (wie z.B. Phenylbenzoate, Biphenyle, Phenylpyrimidine) verwendet werden. Im allgemeinen enthält eine erfindungsgemäße Mischung 0,1 bis 90, insbesondere 1 bis 60 Mol-% an Pyrimidincyclohexan-Derivaten der Formel (I).

Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine Flüssigkristall-Schalt- und Anzeigevorrichtung (enthaltend die üblichen Komponenten wie Trägerplatten, Flüssigkristallmedium, Orientierungsschicht, Elektroden, Polarisatoren, etc.), bei der das Flüssigkristall-Medium mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach bekannten Standardreaktionen aus trans-Cyclohexandicarbonsäure hergestellt werden, z. B. auf dem im Schema genannten Weg:

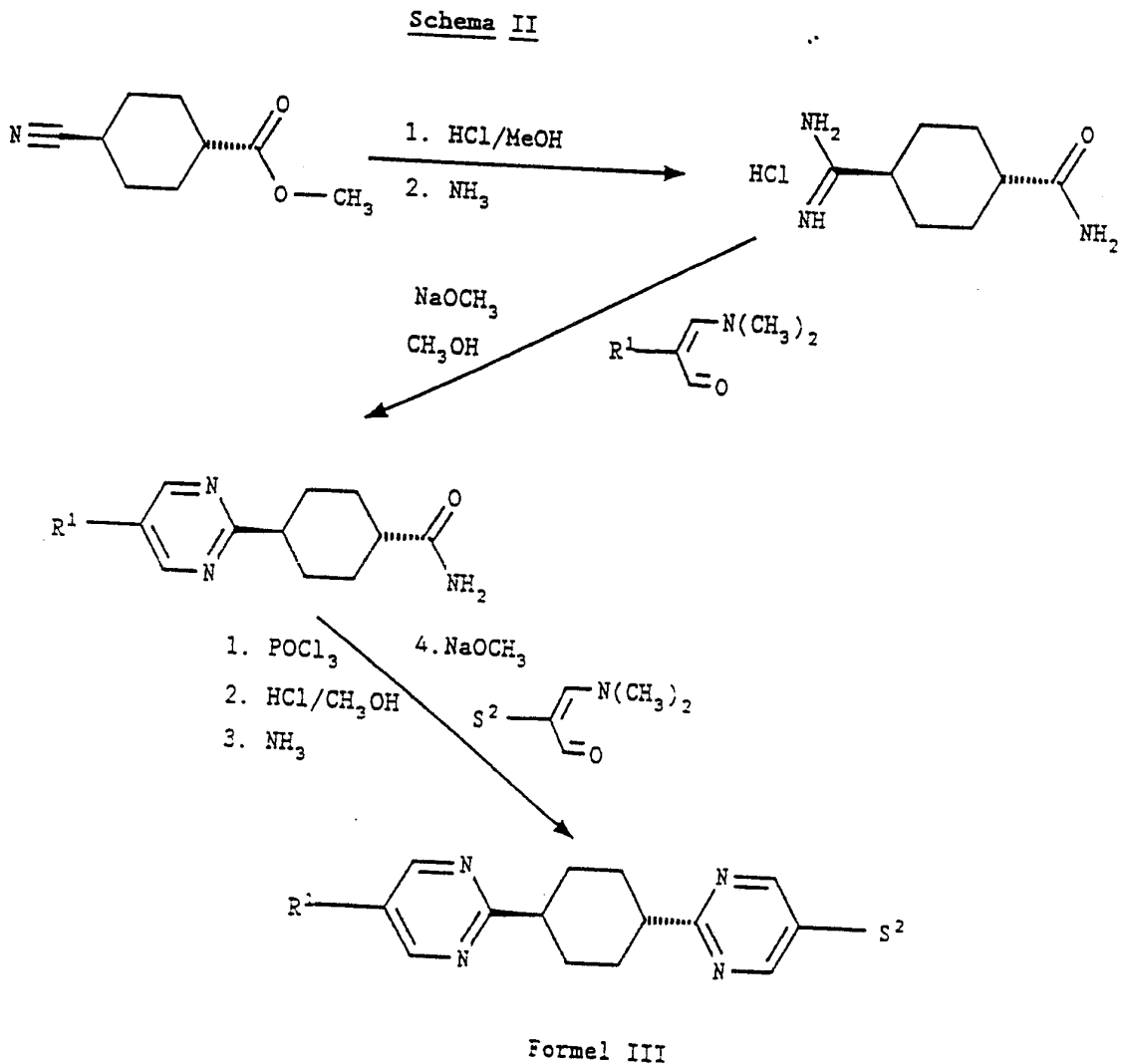
Schema I

S^1 ist gleich R^1 oder entspricht einer Schutzgruppe wie Benzylloxy, Trialkylsilyloxy, Tetrahydropyranyloxy, Acyloxy oder Benzylthio.

Die Synthese erfolgt ausgehend von trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, die mit z.B. Chlorsulfonylisocyanat nach G. Lohaus (Org. Synth. Coll. Vol. VI, 304 (1988)) in das trans-Dinitril umgewandelt wird. Transformation des Dinitrils in das Diamidin und Reaktion mit einem Dimethylamino-acrolein wird analog z.B. H. Schubert und H. Zschke (J. Prakt. Chem. 312, 494 (1970)) durchgeführt.

Die Synthese unsymmetrischer Verbindungen der allgemeinen Formel I kann nach literaturbekannten Methoden [z.B. Z. Naturforsch. 33 b, 433-438 (1978)] erfolgen, indem trans-4-Cyanocyclohexan-1-carbonsäureethylester über ein

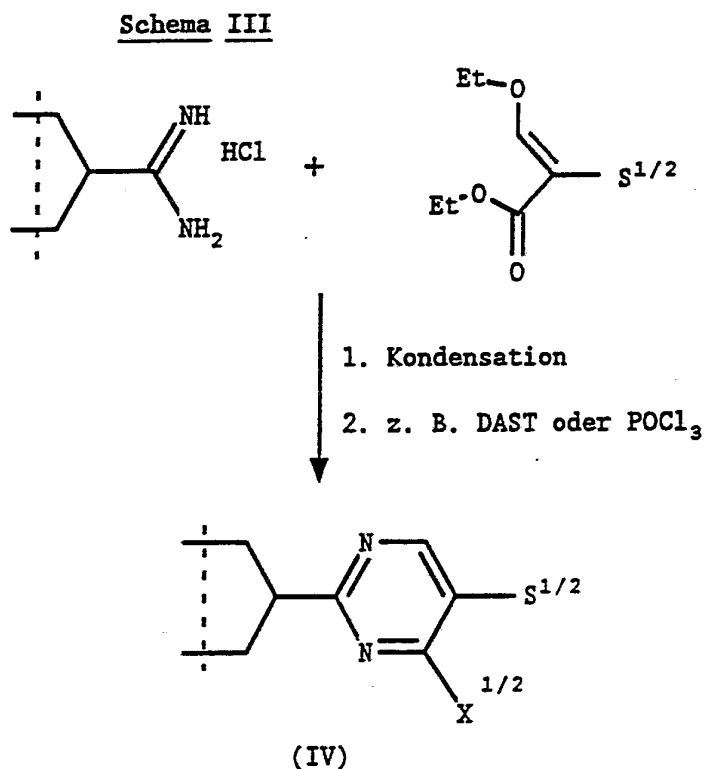
Monoamidin zunächst in trans-4(Pyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäureamid umgewandelt wird. Transformation dessen Amid-Gruppe in das Amidin und Reaktion mit einem weiteren Dimethylamino-acrolein oder äquivalenten C₃-Baustein führt zu dem gewünschten Produkt (siehe Schema II),



wobei S² gleich R² ist (R² ungleich R¹) oder einer Schutzgruppe wie Benzyloxy, Trialkylsilyloxy, Tetrahydropyranyloxy, Acyloxy, Benzylthio oder einer

anderen, in T. W. Greene (Protective Groups in Organic Synthesis, Wiley (1981)) aufgeführten, für Phenole geeigneten Schutzgruppe entspricht. Die Abspaltung der Schutzgruppen kann nach den in derselben Literaturstelle empfohlenen Methoden erfolgen.

Verbindungen der Formel (IV) mit $X^{1/2}$ gleich F oder Cl können auf folgende Weise synthetisiert werden (siehe Schema III),



indem z. B. nach A. Boller et al. (Z. Naturforsch. 33b, 433-438 (1978)) ein geeignetes Amidin mit einem 2-Ethoxymethylencarbonsäureester-Derivat kondensiert wird. Die 4-Hydroxy-Gruppe am Pyrimidinring kann dann mit POCl_3 bzw. Diethylamino-schwefeltrifluorid (DAST) gegen Chlor bzw. Fluor ausgetauscht werden. Um zu $X^{1/2}$ gleich CN zu gelangen, setzt man die Verbindung mit $X^{1/2}$ gleich Br, die analog der Chlor-Verbindung erzeugt wird, mit

Kupfercyanid in einem geeigneten Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon um.

Ether der allgemeinen Formel I können, sofern die Etherstruktur nicht bereits schon vor der Heterocyclen-Bildung vorhanden war, hergestellt werden aus Phenolen der Formel II, III oder IV mit S^1 oder S^2 gleich OH oder O-Alkali durch Reaktion mit monofunktionell reaktionsfähigen Alkyl- oder Alkenylhalogeniden, oder aus monofunktionell reaktionsfähigen Alkoholen - wie sie sich aus den unter R^1 aufgeführten Resten ableiten lassen - bzw. deren Mesylaten oder Tosylaten, wobei die Synthese dieser Reaktionskomponenten bekannt ist.

So können beispielsweise Phenole oder Thiophenole der Formel II, III oder IV mit Hydroxy-Verbindungen in Anwesenheit von Triphenylphosphin/Azodicarbonsäurediester (Mitsunobu-Reaktion, z.B. in J. Chem. Soc. Perkin Trans 1 1975, 461) verknüpft werden.

Es können auch die separat oder intermediär erzeugten Alkali- oder Erdalkalisalze dieser mesogenen Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen mit Halogen-, Toluolsulfonyloxy- oder Methylsulfonyloxy-Verbindungen umgesetzt werden (Williamson-Reaktion, z. B. in Patai, The Chemistry of the Ether Linkage, Interscience Publishers, New York 1967, S. 446-468).

Phenole oder Thiophenole der Formel II, III oder IV können auch mit Carbonsäuren, wie sie sich aus R^1 ableiten lassen, unter Kondensationsbedingungen (z.B. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York 1985, S. 240, 348-353) oder unter den Bedingungen der Williamson-Reaktion zu Estern oder Thioestern umgesetzt werden. In gleicher Weise ist

dies auch mit mesogenen Carbonsäuren (S^1/S^2 gleich COOH) und den aus R^1 abgeleiteten Hydroxy-Verbindungen möglich.

Für die gebrauchsfertigen ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen wurden die Werte für die spontane Polarisation P_s [nC/cm^2], die optische Schaltzeit τ [μs], und den effektiven Schaltwinkel θ_{eff} [$^\circ$] wie folgt bestimmt:

Die P_s -Werte werden nach der Methode von H. Diamant et al. (Rev. Sci. Instr. 28, 30 (1957)) gemessen, wobei Meßzellen mit 2 μm Elektrodenabstand und geriebenem Polyimid als Orientierungsschicht verwendet werden.

Zur Bestimmung von τ und θ_{eff} wird die Meßzelle auf dem Drehtisch eines Polarisationsmikroskops zwischen gekreuztem Analysator und Polarisator befestigt.

Durch Drehen des Tisches wird die Position des Tisches mit minimalem Lichtdurchgang für die beiden Schaltzustände in der Zelle bestimmt. Die Differenz der beiden Positionen am Drehtisch ist gleich dem doppelten effektiven Tiltwinkel.

Mit Hilfe einer Photodiode erfolgt die Bestimmung der Schaltzeit τ , indem die Anstiegszeit des Lichtsignals von 10 auf 90% Signalthöhe gemessen wird. Die Schaltspannung besteht aus Rechteckpulsen und beträgt $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Die Phasenumwandlungstemperaturen werden beim Aufheizen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops anhand der Texturänderungen bestimmt. Die Bestimmung des Schmelzpunkts wurde hingegen mit einem DSC-Gerät durchgeführt. Die Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen zwischen den Phasen

Nematisch (N bzw. N*)

Smektisch-C (S_C bzw. S_C^*)

Smektisch-A (S_A bzw. S_A^*)

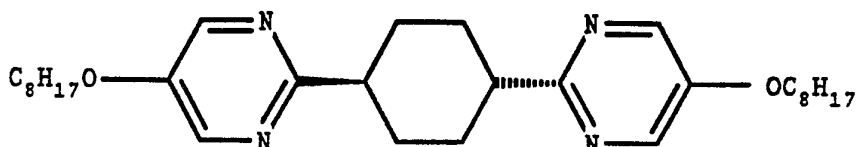
Kristallin (X bzw. K)

erfolgt in $^\circ\text{C}$ und die Werte stehen zwischen den

Phasenbezeichnungen in der Phasenfolge.

Beispiel 1

Synthese von trans-1,4-Bis(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)-cyclohexan



30 g (174 mmol) trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure in 90 ml Dichlormethan werden unter Rückfluß tropfenweise mit 50.4 g (357 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 30 ml Dichlormethan versetzt. Nach Ende der Gasentwicklung rührt man 1.5 h unter Rückfluß weiter. Anschließend tropft man 40 ml (715 mmol) DMF bei -15 bis -20°C zu, rührt 15 Minuten nach und hydrolysiert auf 300 ml Eiswasser. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige mit Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach Kristallisation aus DMF erhält man 8.74 g (37.4%) trans-Cyclohexan-1,4-dinitril.

6.71 g (50 mmol) trans-Cyclohexan-1,4-dinitril in 6,41 g (200 mmol) absolutem Methanol und 100 ml Dioxan werden bei 0°C bis zur Sättigung mit Chlorwasserstoff versetzt. Man rührt 15 h bei 0°C nach. Das ausgefallene Produkt wird unter Stickstoff abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und im Vakuum über KOH bei 50°C getrocknet.

Die so erhaltenen 10.05 g (37.1 mmol = 74% Ausbeute) trans-Cyclohexan-1,4-diiminomethylester Dihydrochlorid werden in 112 ml Ethanol gelöst und mit 81.5 ml

gesättigter ethanolischer Ammoniak-Lösung versetzt. Man rührt 2.5 h bei 60°C und 15 h bei Raumtemperatur. Danach wird fast bis zur Trockne eingeeengt, mit Ether ausgerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 8.45 g (94.5%) trans-Cyclohexan-1,4-diamidin Dihydrochlorid.

230 mg (9.96 mmol) Natrium, in 6.3 ml Ethanol gelöst, werden tropfenweise bei Raumtemperatur mit 2.27 g (9.96 mmol) 2-Octyloxy-3-dimethylaminoacrolein in 5 ml Ethanol sowie mit 1.0 g (4.15 mmol) trans-Cyclohexan-1,4-diamidin Dihydrochlorid versetzt und 120 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen stellt man die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter HCl auf pH 3, engt ein und versetzt den Rückstand mit 30 ml Wasser. Die wässrige Lösung wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel und Kristallisation aus Hexan erhält man 380 mg (18%) des Endprodukts. Das Produkt weist folgende Phasenfolge auf:

X 48 S_x 114,8 N 135 I

Beispiel 2

Herstellung einer LC-Mischung

Es wird eine Mischung bestehend aus 60 Mol-% der Verbindung aus Beispiel 1 und aus 40 Mol-% der Verbindung 4-Ethyl-2-fluoro-4'-[2-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-ethyl]-biphenyl (Komponente B) hergestellt.

Diese weist einen Klärpunkt von 111°C auf. Im Vergleich zur reinen Komponente B (Phasenfolge Komponente B:

X 24 S_B (13) N 103,4 I) wird in dieser Mischung

durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindung der Klärpunkt deutlich erhöht.

Beispiel 3

Anwendung in einer FLC-Mischung

a) Eine Mischung besteht aus den Komponenten (in Mol-%)

5-Octyloxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin	8,1
5-Octyloxy-2-(4-butyloxy-phenyl)-pyrimidin	8,6
5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)-pyrimidin	6,8
5-Octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	3,7
5-Octyl-2-(4-hexyloxy-phenyl)-pyrimidin	12,8
5-Octyl-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyrimidin	11,5
5-Octyl-2-(4-decyloxy-phenyl)-pyrimidin	8,7
trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-	
(4-(5-dodecylpyrimidin-2-yl))-phenylester	12,6
5-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin	2,0
(2S,3S)-2-(4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)-	
phenyloxy)-methyl-3-butyl-oxiran	5,7
(2R,3R)-3-Propyl-oxiran-2-carbonsäure-	
(4-(2-octyloxy-pyrimidin-5-yl)-phenyl)-ester	6,4
(S)-4-(2-Octyloxypyrimidin-5-yl)-phenyl-(spiro-	
(1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan)-4-yl)-methylether	3,3
trans-1,4-Bis(5-octyloxypyrimidin-2-yl)-	
cyclohexan	9,8

zeigt folgende flüssigkristallinen Phasenbereiche:

X -7 S_c^{*} 49 S_A^{*} 58 N^{*} 85 I

und weist bei 25°C eine spontane Polarisierung von 17,5 nC/cm² auf.

Beispiel 4

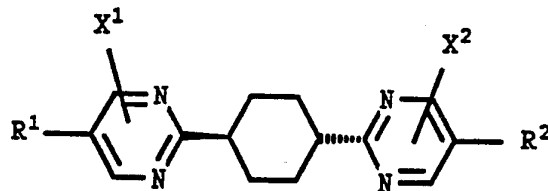
Bau einer Schalt- und Anzeigevorrichtung

Die ferroelektrische Mischung aus Beispiel 3 wird in eine 2 μm dicke, mit Polyimid beschichtete Zelle (Hersteller EHC, Tokyo, Japan) gefüllt und 10 Minuten lang einer Rechteckfeldbehandlung von 15 V/cm^2 und einer Frequenz von 10 Hz ausgesetzt. Anschließend schaltet das FLC-Display bei einer angelegten Pulsfeldstärke von 10 $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$ mit einer Pulsbreite von 190 μs . Der effektive Schaltwinkel der Vorrichtung beträgt 45 Grad.

Dieses Beispiel zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Komponente ferroelektrische Mischungen hergestellt werden können, die sich durch kurze Schaltzeiten und günstige effektive Schaltwinkel in Flüssigkristallzellen auszeichnen.

Patentansprüche:

1. Bispyrimidinyl-cyclohexan der allgemeinen Formel (I)

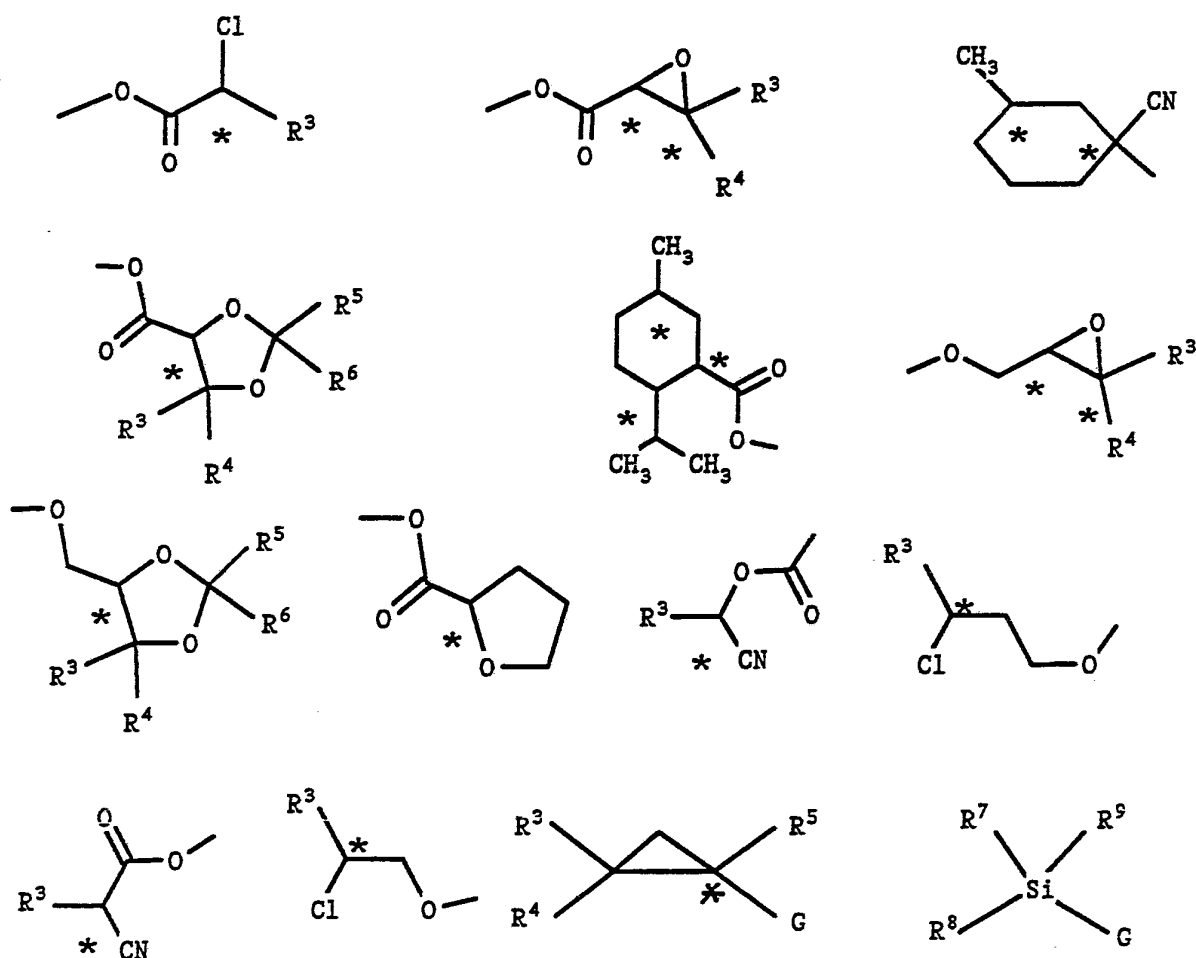


(I)

in der bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, oder -O-CO-O ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H durch F ersetzt sein können, oder einer der nachfolgenden Reste OCF₃, OCHF₂,

16



X¹, X² gleich oder verschieden H, F, Cl, CN

R³, R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden H,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16

C-Atomen oder Alkenyl mit 2-16 C-Atomen, bei denen auch

eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt

sein können, oder R³ und R⁴ oder R⁵ und R⁶ zusammen

cyclisches Alkyl mit 3-8 C-Atomen

R⁷, R⁸, R⁹ gleich oder verschieden geradkettiges oder

verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenyl mit

2 bis 16 C-Atomen, bei denen auch eine oder zwei nicht

benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O- oder -O-CO-

ersetzt sein können, oder cyclisches Alkyl mit 3 bis 8

C-Atomen, oder gemeinsam mit dem Si-Atom auch



- G geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenylen mit 2 bis 16 C-Atomen, bei denen auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2-$ -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{S}-$ ersetzt sein können, und
 n gleich 3 bis 8.
2. Bispyrimidinyl-cyclohexan-Derivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) beide Reste R^1 und R^2 lineares oder verzweigtes Alkyl, Alkyloxy oder Alkyldimethylsilylalkyl(oxy) bedeuten.
 3. Bispyrimidinyl-cyclohexan-Derivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 gleich lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkyloxy ist und R^2 eine mindestens einfach chirale Gruppierung ist.
 4. Verfahren zur Herstellung eines Bispyrimidinyl-cyclohexans gemäß Formel (I) aus Anspruch 1 ausgehend von trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure durch gleichzeitigen oder sukzessiven Aufbau der Pyrimidinringsysteme.
 5. Verwendung eines Bispyrimidinyl-cyclohexan-Derivats der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 als Komponente in Flüssigkristallmischungen.
 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch ist.

7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristalline Mischung bestehend aus mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Bispyrimidinyl-cyclohexan-Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 enthält.

9. Flüssigkristalline Mischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 60 Mol-% mindestens eines Bispyrimidinyl-cyclohexan-Derivats enthält.

10. Flüssigkristall-Schalt- und -Anzeigevorrichtung enthaltend Trägerplatten, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Medium eine Mischung gemäß Anspruch 8 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International Application No **PCT/EP 91/02400**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C09K 19/34; C07D 239/34; C07D 239/26; C09K 19/40		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 09 K; C 07 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0186045 (CHISSO CORP.) 2 July 1986 see the whole document	1-10
A	JP, A, 60193969 (CHISSO CORP) 2 October 1985 see the whole document -----	1-10
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
3 February 1992 (03.02.92)		20 February 1992 (20.02.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102400
SA 54058**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0186045	02-07-86	JP-A- 61152659 US-A- 4640796	11-07-86 03-02-87
-----	-----	-----	-----
JP-A-60193969	02-10-85	None	
-----	-----	-----	-----

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09K19/34; C07D239/34; C07D239/26; C09K19/40		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09K ; C07D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 186 045 (CHISSO CORP.) 2. Juli 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	JP,A,60 193 969 (CHISSO CORP) 2. Oktober 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-10
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
03. FEBRUAR 1992		20. 02. 92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		BESLIER L.M. 

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102400
 SA 54058

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03/02/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0186045	02-07-86	JP-A- 61152659 US-A- 4640796	11-07-86 03-02-87
----- JP-A-60193969	02-10-85	Keine	-----

EPO FORM F0473