(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 457 105 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.07.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C07D 319/06**, C09K 19/58

(21) Anmeldenummer: **91107070.4**

(22) Anmeldetag: **02.05.91**

(54) Chirale Dioxane als Komponenten flüssigkristalliner Gemische.

(30) Priorität: **15.05.90 CH 1635/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.91 Patentblatt 91/47

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.07.95 Patentblatt 95/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 182 054

(73) Patentinhaber: **F. HOFFMANN-LA ROCHE AG**
Postfach 3255
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder: **Buchecker, Richard, Dr.**
Felsenstrasse 10
CH-8008 Zürich (CH)
Erfinder: **Fünfschilling, Jürg, Dr.**
Weierhofstrasse 138
CH-4045 Basel (CH)
Erfinder: **Schadt, Martin, Dr.**
Liestalerstrasse 77
CH-4411 Seltisberg (CH)

(74) Vertreter: **Cottong, Norbert A. et al**
Grenzacherstrasse 124
Postfach 3255
CH-4002 Basel (CH)

EP 0 457 105 B1

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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue chirale Dotierstoffe für Flüssigkristalle sowie flüssigkristalline Gemische, die solche Dotierstoffe enthalten, und deren Verwendung für optische und elektro-optische Zwecke.

Flüssigkristallmaterialien für elektro-optische Anzeigevorrichtungen enthalten häufig einen oder mehrere optisch aktive Zusatzstoffe zur Induzierung einer chiralen Struktur. Beispielsweise wird zur Verwendung in Anzeigevorrichtungen mit verdrillt nematischer Struktur bevorzugt ein nematischer Flüssigkristall mit optisch aktivem Zusatzstoff dotiert, z.B. um eine Umkehr der Verdrillungsrichtung (reverse twist) in TN-Zellen (twisted-nematic) zu vermeiden oder um eine ausreichende Verdrillung in Zellen mit hoch verdrillter nematischer Struktur, wie STN-Zellen (super twisted-nematic), SBE-Zellen (super birefringence effect) oder OMI-Zellen (optical mode interference) zu erreichen. Ferner können cholesterische Flüssigkristalle für Phase-Change-Zellen vorzugsweise aus einem nematischen Basismaterial und einem oder mehreren optisch aktiven Dotierstoffen bestehen und ferroelektrische Flüssigkristalle für Anzeigevorrichtungen auf der Basis von chiral getilteten smektischen Phasen können vorzugsweise aus einem Material mit getilteter smektischer Phase und einem oder mehreren optisch aktiven Dotierstoffen bestehen.

Die elektro-optischen Kennlinien von Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen sind temperaturabhängig, was insbesondere beim Multiplexbetrieb störend ist. Es ist jedoch bekannt, dass diese Temperaturabhängigkeit mindestens teilweise kompensiert werden kann durch Zusatz von chiralem Dotierstoff, welcher eine mit steigender Temperatur abnehmende Ganghöhe induziert. Eine solche inverse Temperaturabhängigkeit wurde nur für wenige Verbindungen gefunden. Sie kann aber auch durch Verwendung von mindestens 2 chiralen Dotierstoffen erreicht werden, welche eine unterschiedliche relative Temperaturabhängigkeit aufweisen und unterschiedliche Verdrillungsrichtung induzieren (DE-A-2827471). Allerdings erfordert dies meist einen relativ hohen Anteil an chiralen Dotierstoffen.

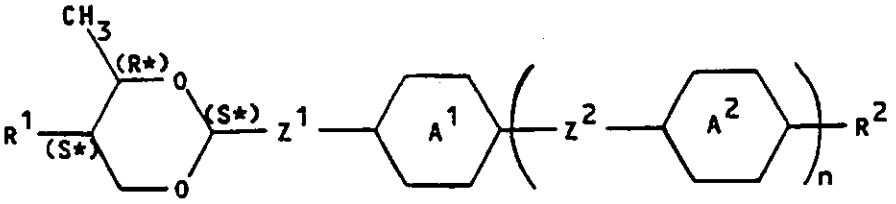
Cholesterische Flüssigkristalle reflektieren Licht in einem Wellenlängenbereich, für den die Wellenlänge etwa gleich der Helixganghöhe ist. Die spektrale Breite dieses Reflexionslichtes kann durch geeignete Wahl des Flüssigkristalles variiert werden. Das reflektierte Licht ist vollständig zirkular polarisiert. Die Drehrichtung des reflektierten Lichts hängt vom Drehsinn der cholesterischen Helixstruktur ab. Das entgegengesetzt zirkular polarisierte Licht wird ungeschwächt transmittiert. Diese Eigenschaften können zur Herstellung von optischen Filtern, Polarisatoren, Analysatoren etc. ausgenutzt werden. Ferner wurden cholesterische Flüssigkristalle auch verschiedentlich für thermochrome Anwendungen und in kosmetischen Präparaten verwendet.

Cholesterische Flüssigkristalle für obige Anwendungen können vorzugsweise aus einem nematischen oder cholesterischen Basismaterial und einem oder mehreren chiralen Dotierstoffen bestehen, was eine einfache Einstellung der gewünschten Helixganghöhe erlaubt.

Um cholesterische Gemische mit einer Ganghöhe im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zu erreichen, sollten die chiralen Dotierstoffe ein hohes Verdrillungsvermögen aufweisen und in üblichen Flüssigkristallmaterialien gut löslich sein. Weiterhin sollten die chiralen Dotierstoffe eine ausreichende Stabilität besitzen, mit dem Mesophasentyp des Flüssigkristallmaterials gut kompatibel sein und den Mesophasenbereich nicht zu stark einschränken. Solche Eigenschaften wären auch für chirale Dotierstoffe zur Erzielung der eingangs genannten, verdrillt nematischen Strukturen erwünscht, da ihr Anteil vergleichsweise niedrig gehalten werden könnte und somit die Eigenschaften des Flüssigkristallmaterials nur unwesentlich beeinflusst würden.

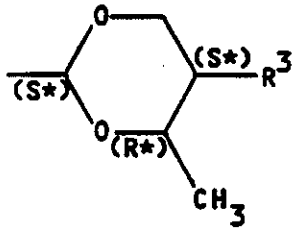
Die Verwendung chiraler Dotierstoffe in ferroelektrischen Flüssigkristallen dient vor allem zur Erzeugung oder Veränderung einer Verdrillung der getilteten smektischen Phase und zur Induzierung einer spontanen Polarisation. Die chiralen Dotierstoffe sollten eine ausreichende Stabilität besitzen, mit dem getilteten smektischen Flüssigkristall gut kompatibel sein und den Mesophasenbereich nicht zu stark einschränken. Ferner wäre es wünschenswert, dass die Verdrillung und die spontane Polarisation möglichst unabhängig voneinander eingestellt werden können und die Viskosität der chiralen Dotierstoffe vergleichsweise niedrig ist. Dem Fachmann sind zahlreiche Dotierstoffe bekannt. So werden beispielsweise in EP-A-0 182 054 flüssigkristalline Derivate von in 2-, 4- oder 5-Stellung substituierten Dioxan-Ringen beschrieben, welche als chirale Dotierstoffe verwendet werden können, wenn sie einen optisch aktiven Rest tragen.

Die Erfindung betrifft optisch aktive 4-Methyl-1,3-dioxan-Derivate der allgemeinen Formel



I

worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; Z^1 eine einfache Kovalenzbindung oder $-CH_2CH_2-$ bezeichnet; Z^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO- oder -OOC- bezeichnet; die Ringe A^1 und A^2 unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, darstellen; R^2 eine Gruppe R^4 oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



II

bezeichnet; R^4 Cyano, Halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ oder eine Alkylgruppe mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeutet, in welcher gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch $-CHY^2-$ ersetzt ist; Y^1 Wasserstoff oder Fluor bezeichnet; Y^2 Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet; R^1 und R^3 Alkyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen bezeichnen, in welchem gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sind; und (S*) und (R*) die relativen Konfigurationen der chiralen Kohlenstoffatome bezeichnen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind farblos, in üblichen Flüssigkristallen gut löslich und insbesondere gut kompatibel mit nematischen, cholesterischen und getilteten smektischen Phasen. Sie sind ausreichend stabil gegen elektrische und magnetische Felder und besitzen häufig selbst flüssigkristalline Eigenschaften. Obwohl der chirale Dioxanring relativ unpolar ist, induzieren sie in getilteten smektischen Phasen eine vergleichsweise hohe spontane Polarisation. Ferner besitzen sie ein hohes Verdrillungsvermögen und sind vergleichsweise niederviskos. Verdrillungsvermögen und spontane Polarisation können gewünschtenfalls durch chirale Endgruppen weiter verstärkt oder modifiziert werden. Ferner kann durch laterale Substitution u.a. die spontane Polarisation relativ zum Verdrillungsvermögen verändert werden; beispielsweise kann durch laterale Substitution (z.B. mit Halogen) an einem Benzolring A^1 in ortho-Stellung zum Dioxanring bei gleicher Helizität das Vorzeichen der spontanen Polarisation umgekehrt werden. Dies ermöglicht eine weitgehend voneinander unabhängig Variierung der Verdrillung und der spontanen Polarisation.

Der Ausdruck "Halogen" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "gegebenenfalls mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind", umfasst Gruppen wie 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Cyano-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl und dergleichen.

Der Ausdruck "Alkylgruppe, in welcher gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch $-CHX^2-$ ersetzt ist", umfasst geradkettige und verzweigte (gegebenenfalls chirale) Reste wie Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl,

Alkenyl mit endständiger Doppelbindung, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy, 3-Alkenyloxy, Alkenyloxy mit endständiger Doppelbindung, Alkoxyalkyl, Alkenyloxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkoxy, Alkoxycarbonylalkoxycarbonyl, Alkanoyloxy, 1-Haloalkyl, 2-Haloalkyl, 2-Haloalkoxy, 2-Haloalkanoyloxy, 1-Cyanoalkyl, 2-Cyanoalkyl, 2-Cyanoalkoxy, 1-Methylalkyl, 2-Methylalkyl, 1-Methylalkoxy, 2-Methylalkoxy und dergleichen. Beispiele bevorzugter Reste sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylbutyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl, 7-Octenyl, Methoxy, Aethoxy, Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, 1-Methylpropyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylbutyloxy, 3-Methylpentyloxy, Allyloxy, 2E-Butenyloxy, 2E-Pentenyloxy, 2E-Hexenyloxy, 3-Butenyloxy, 3Z-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 5-Hexenyloxy, 6-Heptenyloxy, 7-Octenyloxy, Methoxymethyl, Aethoxymethyl, Propyloxymethyl, Allyloxymethyl, Methoxycarbonyl, Aethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl (= 2-Butyloxycarbonyl), 1-Methylpentyloxycarbonyl (= 2-Hexyloxycarbonyl), 1-Methylheptyloxycarbonyl (= 2-Octyloxycarbonyl), 1-(Methoxycarbonyl)äthoxy, 1-(Aethoxycarbonyl)äthoxy, 1-(Methoxycarbonyl)äthoxycarbonyl, 1-(Isobutyloxycarbonyl)äthoxycarbonyl, Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, 2-Fluorhexanoyloxy, 2-Fluorpentyloxycarbonyl, 2-Fluor-3-methylbutyloxycarbonyl, 2-Fluor-4-methylpentyloxycarbonyl und dergleichen.

Der Ausdruck "Alkyl, in welchem gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sind", umfasst Alkyl, Alkenyl (z.B. 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkenyl mit endständiger Doppelbindung), Alkoxyalkyl (z.B. 2-Alkoxyäthyl, 3-Alkoxypropyl), Fluoralkyl und dergleichen. Die Reste können geradkettig oder verzweigt (gegebenenfalls chiral) sein. Beispiele bevorzugter Reste sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylbutyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl, 7-Octenyl, 2-Methoxyäthyl, 3-Methoxypropyl, 1-Fluorpropyl, 2-Fluorpentyl und dergleichen.

Die in Formel I und den folgenden Formeln mit (S*) und (R*) bezeichneten relativen Konfigurationen der chiralen Kohlenstoffatome bedeuten, dass die bezeichneten Kohlenstoffatome wie angegeben die (S)- oder (R)-Konfiguration aufweisen oder, dass alle bezeichneten Kohlenstoffatome die spiegelbildliche Konfiguration aufweisen. Die Formeln umfassen somit jeweils das Diastereoisomer, worin (S*) für die (S)-Konfiguration und (R*) für die (R)-Konfiguration steht, sowie dessen optischen Antipoden, worin (S*) für die (R)-Konfiguration und (R*) für die (S)-Konfiguration steht.

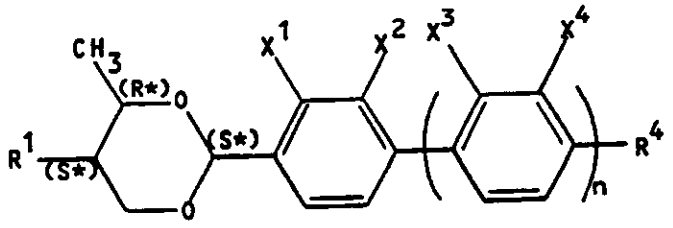
Ring A^2 in obiger Formel I kann vorzugsweise 1,4-Phenylen oder mit Halogen substituiertes 1,4-Phenylen bedeuten. Bevorzugte halogen-substituierte Ringe sind 2-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen.

Z^2 kann vorzugsweise eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$ oder -OOC-, insbesondere eine einfache Kovalenzbindung bezeichnen. Z^1 kann vorzugsweise eine einfache Kovalenzbindung bezeichnen.

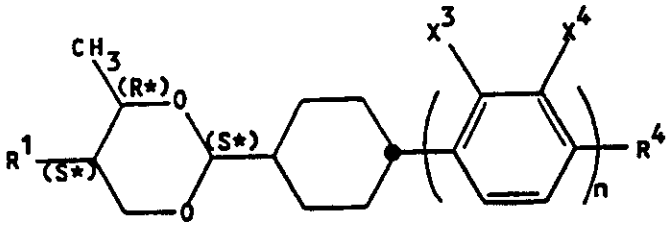
Besonders bevorzugt sind somit im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Ring A^2 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen darstellt und Z^1 und Z^2 einfache Kovalenzbindungen bezeichnen.

Ring A^1 kann vorzugsweise Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen darstellen. Besonders bevorzugte Bedeutungen von Ring A^1 sind trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen und mit Halogen substituiertes 1,4-Phenylen, insbesondere 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen und 2-Chlor-1,4-phenylen.

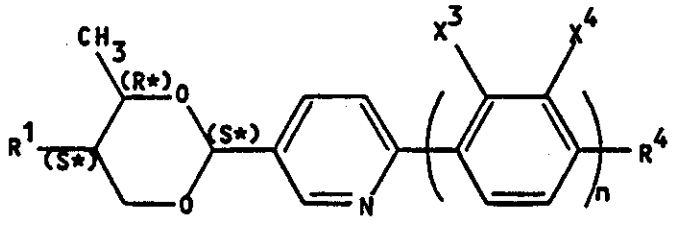
Bevorzugte Untergruppen von Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln



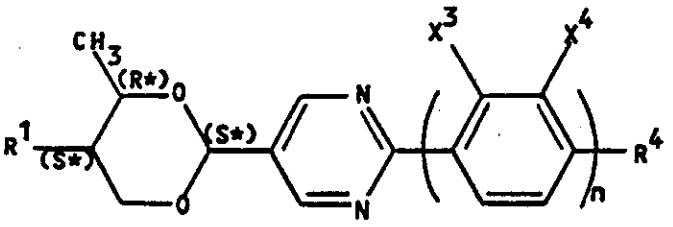
I-1



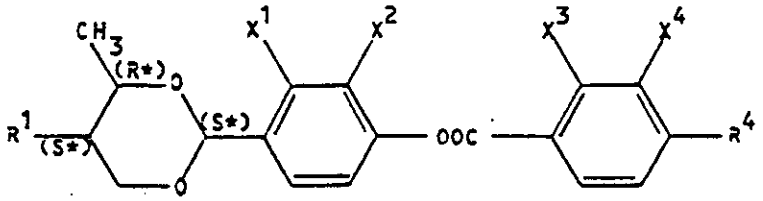
I-2



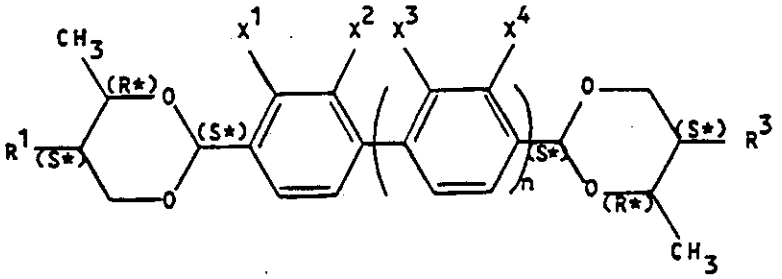
I-3



I-4



I-5



I-6

worin R^4 Cyano,Halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ oder eine Alkylgruppe bedeutet, in welcher gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- esetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch $-CHY^2-$ ersetzt ist; Y^1 Wasserstoff oder Fluor bezeichnet; Y^2 Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet; X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bezeichnen; und n, R^1, R^3, (S*) und (R*) die obigen Bedeutungen haben.

Die Reste R^1, R^3 und R^4 in den obigen Formeln I und I-1 bis I-6 können unabhängig voneinander vorzugsweise 1 bis etwa 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt sind im allgemeinen Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

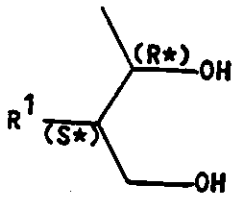
Die Reste R^1 und R^3 bedeuten vorzugsweise Alkyl, insbesondere geradkettiges Alkyl. Gewünschtenfalls können die Reste R^1 und R^3 aber eine Doppelbindung, 1-2 Sauerstoffatome, ein oder mehrere Fluoratome und/oder Kettenverzweigungen aufweisen, beispielsweise wenn eine geringfügige Modifizierung der Eigenschaften oder wenn chirale Reste erwünscht sind. R^1 und R^3 können insbesondere auch identische Reste bedeuten.

Bevorzugte Reste R^4 in den obigen Formeln I und I-1 bis I-5 sind Cyano, Fluor, Chlor, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethyl, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, 1-(Alkoxycarbonyl)-äthoxycarbonyl, Alkanoyloxy, 2-Fluoralkanoyloxy, Alkenyl und Alkenyloxy.

Bevorzugte Reste R^2 sind die für R^4 als bevorzugt genannten Reste sowie die Gruppen der Formel II, worin R^3 die oben als bevorzugt genannten Bedeutungen besitzt.

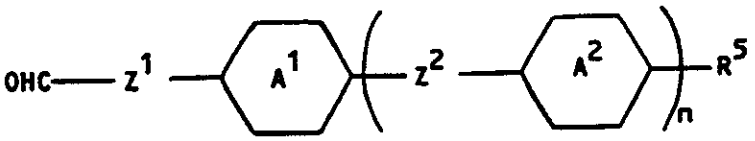
Die Substituenten X^1, X^2, X^3 und X^4 in den obigen Formeln I-1 bis I-6 können unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten. Vorzugsweise sind jeweils höchstens einer oder zwei der Substituenten von Wasserstoff verschieden. Besonders bevorzugt sind im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Formeln I-1 bis I-6, worin X^1 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bezeichnet, X^2 und X^3 Wasserstoff bezeichnen und X^4 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bezeichnet.

Die Verbindungen der Formel I können dadurch hergestellt werden, dass man ein Diol der allgemeinen Formel



III

mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel



IV

worin R^5 eine Gruppe R^2 oder Formyl bezeichnet und R^1, R^2, Z^1, Z^2, n, (R*), (S*) und die Ringe A^1 und A^2 die obigen Bedeutungen haben,
oder einem Acetal hiervon umsetzt.

Die Umsetzung des Aldehyds der Formel IV oder eines geeigneten Acetals (z.B. Dimethylacetal) mit dem Diol der Formel III kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel (beispielsweise einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol oder Xylol) in Gegenwart einer katalytischen Menge einer organischen oder anorganischen Säure, wie p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder trockenem Chlorwasserstoff. Temperatur und Druck sind nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch bei Atmosphärendruck und Rückflusstemperatur unter Abtrennung des gebildeten Wassers gearbeitet.

Wenn R^2 in Formel I eine Gruppe der Formel II bedeutet, kann die Bildung der beiden Dioxanringe wie oben angedeutet nacheinander oder - insbesondere wenn R^1 und R^3 identisch sind - auch gleichzeitig erfolgen.

Wenn Z^2 und/oder R^2 Estergruppen aufweisen, kann vorzugsweise die Veresterung erst nach der Bildung des Dioxanringes erfolgen. Ferner kann, wenn R^1, Z^2 und/oder R^2 Aethergruppen aufweisen, gewünschtenfalls die Verätherung auch nach der Bildung des Dioxanringes erfolgen.

Die Aldehyde der Formel IV sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

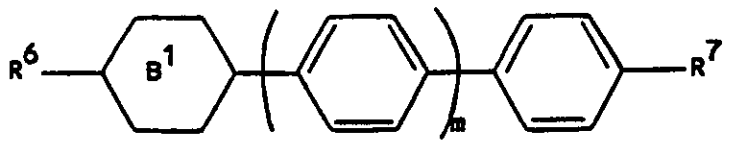
Die Herstellung der Diole der Formel III kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Eine bevorzugte Methode ist die Einführung des Substituenten R^1 in 2-Stellung von 3-Hydroxybuttersäure-alkylester - z.B. durch Umsetzung mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Alkenylhalogenid etc. in Gegenwart einer geeigneten Base in analoger Weise zu Tetrahedron 40, 1269 (1984) - und anschliessende Reduktion der Estergruppe. Beispielsweise kann 3-Hydroxybuttersäure-äthylester mit Alkylbromid, Alkenylbromid und dergleichen in Gegenwart einer Base wie Lithiumdiisopropylamid umgesetzt und der erhaltene 3-Hydroxy-2R^1-buttersäure-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich als chirale Dotierstoffe für flüssigkristalline Gemische. Die Erfindung betrifft daher ebenfalls ein flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Komponente eine optisch aktive Verbindung der Formel I ist.

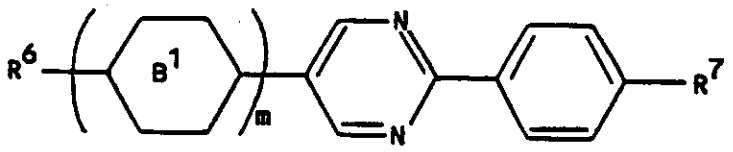
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische ein flüssigkristallines Trägermaterial und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I. Als Trägermaterial eignen sich grundsätzlich alle Flüssigkristallmaterialien, welche eine verdrillbare Flüssigkristallphase mit einem adäquaten Mesophasenbereich aufweisen. Das flüssigkristalline Trägermaterial kann eine Einzelverbindung oder ein Gemisch sein und besitzt vorzugsweise einen Klärpunkt von mindestens etwa 60 °C. Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel I als chirale Dotierstoffe für Trägermaterialien mit nematischer, cholesterischer oder getilteter smektischer (vorzugsweise smektisch C) Phase.

Der Anteil an chiralem Dotierstoff der Formel I ist weitgehend durch das Verdrillungsvermögen, die spontane Polarisation und die gewünschte Ganghöhe bestimmt. Der Anteil an chiralem Dotierstoff kann daher je nach Anwendung in einem breiten Bereich variieren und beispielsweise etwa 0,1-40 Gew.-% betragen. Für Anzeigevorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen mit verdrillt nematischer Struktur ist je nach Zellentyp und -dicke meist eine Ganghöhe von etwa 3-40 µm erforderlich und daher ein entsprechend kleiner Anteil, beispielsweise etwa 0,1-3 Gew.-%, ausreichend. Demgegenüber werden für Anwendungen, welche auf der Reflexion von sichtbarem Licht durch cholesterische Schichten beruhen, Ganghöhen von weniger als 2 µm, beispielsweise etwa 0,4-0,6 µm benötigt, was einen entsprechend höheren Anteil an chiralem Dotierstoff erfordert. Für solche Anwendungen und bei Verwendung in getilteten smektischen Phasen ist im allgemeinen ein Anteil von etwa 3-30 Gew.-%, insbesondere etwa 5-20 Gew.-% an optisch aktiven Dotierstoffen der Formel I bevorzugt.

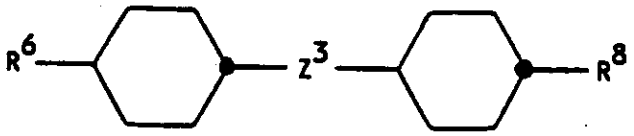
Die erfindungsgemässen Gemische mit cholesterischer Phase können neben einer oder mehreren optisch aktiven Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln als Komponenten des nematischen oder cholesterischen Trägermaterials enthalten:



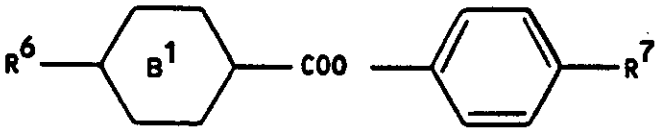
V



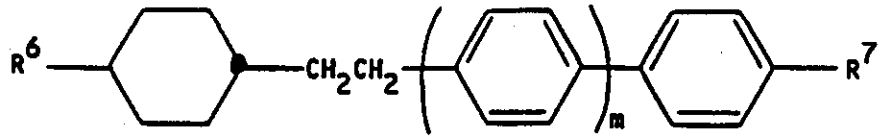
VI



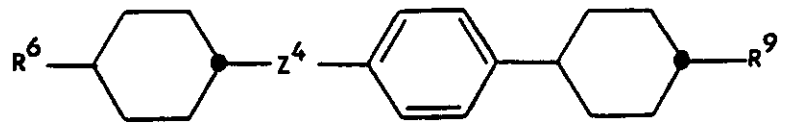
VII



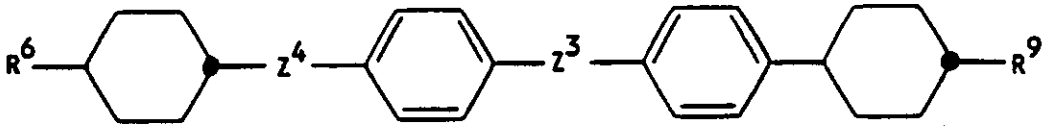
VIII



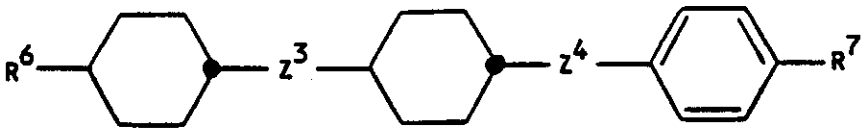
IX



X



XI

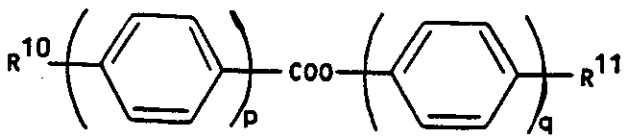


XII

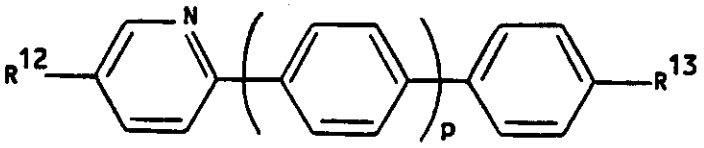
worin m für die Zahl 0 oder 1 steht; Ring B^1 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; R^6 Alkyl, Alkenyl oder an einem Benzolring auch Alkoxy oder Alkenyloxy bezeichnet; R^7 Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet; Z^3 eine einfache Kovalenzbindung oder $-CH_2CH_2-$ bezeichnet; R^8 Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkoxymethyl oder Alkenyloxymethyl bedeutet; Z^4 eine einfache Kovalenzbindung, -COO- oder $-CH_2CH_2-$ bezeichnet; und R^9 Alkyl oder Alkenyl bedeutet.

R^6, R^7, R^8 und R^9 besitzen vorzugsweise höchstens je 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens je 7 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Alkenylgruppen sind 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder an einem Cyclohexan-Ring auch 1E-Alkenyl. Bevorzugte Alkenyloxygruppen sind 2E-Alkenyloxy und 3-Alkenyloxy.

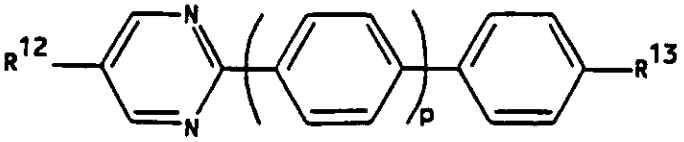
Die erfindungsgemässen Gemische mit chiral getilteter smektischer Phase können neben einer oder mehreren optisch aktiven Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln als Komponenten des Trägermaterials enthalten:



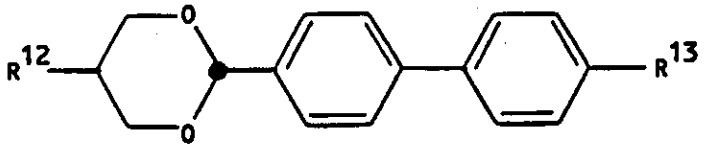
XIII



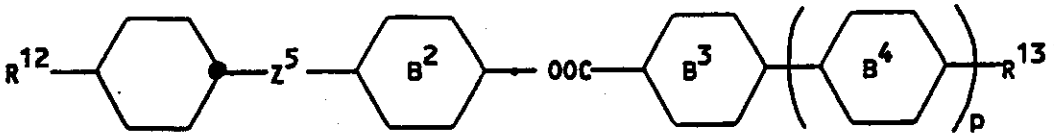
XIV



XV



XVI



XVII

worin p und q unabhängig voneinander für die Zahl 0 oder 1 stehen; R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeuten; R^{12} Alkyl oder Alkenyl bezeichnet; R^{13} Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet; die Ringe B^2, B^3 und B^4 unabhängig voneinander 1,4-Phenylen oder halogen-substituiertes 1,4-Phenylen darstellen; und Z^5 eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, -COO- oder -OOC- bezeichnet.

R^{10}, R^{11}, R^{12} und R^{13} besitzen vorzugsweise höchstens je 18 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt etwa 5-12 Kohlenstoffatome. Bevorzugte halogen-substituierte 1,4-Phenylengruppen sind 2-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen. Im allgemeinen sind diejenigen Verbindungen der Formeln XIII-XVII bevorzugt, worin R^{11} bzw. R^{13} Alkoxy oder Alkenyloxy bedeutet.

Die Herstellung der flüssigkristallinen Gemische und der elektro-optischen Vorrichtungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Optische Antipoden der Verbindungen der Formel I besitzen jeweils die gleichen Phasenumwandlungstemperaturen und induzieren die gleichen Absolutwerte der spontanen Polarisation und der Verdrillung aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die zur Charakterisierung der Phasenumwandlungen verwendeten Abkürzungen stehen für folgende Bedeutungen:

C	für kristallin,
S	für smektisch,
S_A, S_B, S_C etc.	für smektisch A, B, C etc.,
S_C^*, S_F^* etc.	für chiral smektisch C, F etc.,
N	für nematisch,
N*	für cholesterisch,
I	für isotrop.

Beispiel 1

In einem Rundkolben mit Magnetrührer, Wasserabscheider und Kühler wurde unter Stickstoff ein Gemisch von 3,0 g (2S,3R)-2-Octyl-1,3-butandiol, 3,07 g 4'-Cyano-4-biphenylcarboxaldehyd,0,1 ml 1N Schwefelsäure und 30 ml Toluol vorgelegt. Das Gemisch wurde unter Wasserabscheidung 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und mit Methylenchlorid versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Umkristallisation des erhaltenen Rohproduktes (5,84 g) aus einem Gemisch von 200 ml Hexan und 25 ml Aethylacetat ergab 4,97 g 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-cyanobiphenyl mit Smp. (C-S_A) 114,5 °C, Klp. (S_A-I) 128,4 °C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete (2S,3R)-2-Octyl-1,3-butandiol wurde wie folgt hergestellt:

a) Ein Gemisch von 83,5 g Diisopropylamin und 400 ml Tetrahydrofuran wurde bei -20 °C innert 30 Minuten tropfenweise mit 500 ml einer 1,6M Lösung von Butyllithium (0,800 Mol) in Hexan versetzt. Das Gemisch wurde noch 30 Minuten bei -20 °C bis -5 °C weitergerührt. Anschliessend wurde das Gemisch bei -50 °C innert 30 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 50 g (0,378 Mol) (3R)-3-Hydroxybuttersäure-äthylester in 250 ml Tetrahydrofuran versetzt und noch 30 Minuten bei -30 °C weitergerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei -50 °C innert 30 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 108 g 1-Bromoctan (0,560 Mol) in 96,5 g Hexamethylphosphorsäuretriamid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und noch 3 Stunden bei 25 °C gerührt. Anschliessend wurde die braune Reaktionslösung auf 1,3 l Wasser gegossen und dreimal mit Aethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Hochvakuumdestillation des erhaltenen braunen Oeles (128 g) ergab 54 g (2S,3R)-3-Hydroxy-2-octylbuttersäure-äthylester mit Sdp. 99 °C/0,03 Torr und $[\alpha]_D$ = +6,2° (c = 1% in Chloroform).

b) Eine Suspension von 33,5 g (0,883 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 980 ml Diäthyläther wurde bei Raumtemperatur innert 30 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 54 g (2S,3R)-3-Hydroxy-2-octylbuttersäure-äthylester in 250 ml Diäthyläther versetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt und dann auf 0 °C gekühlt. Danach wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 100 ml Aceton und dann mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung versetzt, bis sich ein Niederschlag bildete. Die Aetherphase wurde abgegossen und filtriert. Der Rückstand im Reaktionskolben wurde noch zweimal mit je 1 l Diäthyläther verrührt und dann jeweils die Aetherphase abgegossen und filtriert. Die Aetherphasen wurden vereinigt und zur Trockene eingeengt. Hierbei wurden 45 g Rohprodukt als gelbes Oel erhalten. Hochvakuumdestillation bis zu einer Oelbadtemperatur von 160 °C ergab als Rückstand 40 g (2S,3R)-2-Octyl-1,3-butandiol mit $[\alpha]_D$ = +18,7° (c = 1% in Chloroform).

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

4'-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-cyanobiphenyl, Smp. (C-S_A) 115,2 °C, Klp. (S_A-I) 130,6 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]benzonitril, Smp. (C-N*) 65,3 °C, Klp. (N*-I) 91,2 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]-1-fluorbenzol, Smp. 63,5 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]-1,2-difluorbenzol, Smp. 32,9 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]-1-chlorbenzol, Smp. 66,7 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]-1-chlor-2-fluorbenzol, Smp. 40 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-(2-propenyl)-4-methyl-1,3-dioxan2-yl]-cyclohexyl]benzonitril, Smp. 87,2 °C;

5-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-(4-decyloxyphenyl)pyrimidin, Smp. (C-N*) 67,5 °C, Klp. (N*-I) 106,7 °C;

5-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-(3-fluor-4-hexyloxyphenyl)pyridin, Smp. (C-N*) 72,2 °C, Klp. (N*-I) 87,7 °.

Beispiel 2

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Kühler und Wasserabscheider wurden unter Stickstoffbegasung 8,8 g Terephthalaldehyd mit einer Lösung von 25 g (2S,3R)-2-Octyl-1,3-butandiol in 500 ml Toluol versetzt. Anschliessend wurde das Gemisch mit 1 ml 1N Schwefelsäure versetzt und 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 1,5 ml Trimethylamin versetzt und in 500 ml Diäthyläther und 500 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung verteilt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 300 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 400 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit 400 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Chromatographische Reinigung des erhaltenen Rohproduktes (31 g) an Kieselgel mit Petroläther/Aethylacetat (Vol. 95:5) und zweimalige Umkristallisation aus Hexan ergab 19,1 g 1,4-Bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzol als weisse Kristalle mit Smp. (C-I) 80,4 °C und $[\alpha]_D$ = +32,0° (c = 1% in Chloroform).

Beispiel 3

Ein Gemisch von 4,93 g 4'-[(25,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-biphenylcarbonsäure, 2,28 ml (R)-2-Octanol, 3,72 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 205 mg 4-(Dimethylamino)pyridin und 450 ml Methylenchlorid wurde 4 Stunden unter Stickstoffbegasung gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt (11,28 g) wurde in 150 ml Methylenchlorid suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Kristallisation der erhaltenen gelben Flüssigkeit (7,62 g) bei -20 °C in Hexan, Abtrennung der kristallinen Verunreinigungen durch Filtration, Eindampfen der Mutterlauge und Filtration über basischem Aluminiumoxid mit Methylenchlorid ergab 4,40 g 4'-[(2S,4R, 5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-biphenylcarbonsäure-(R)-2-octylester mit Klp. -25 °C und $[\alpha]_D$ = -13,1° (c = 0,7% in Chloroform).

Die als Ausgangsmaterial hergestellte 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-biphenylcarbonsäure wurde wie folgt hergestellt:

4,97 g 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl) -4-cyanobiphenyl wurde unter Stickstoffbegasung mit einer Lösung von 7,1 g Kaliumhydroxid in 70 ml Diäthylenglykol versetzt. Das Gemisch wurde 2,5 Stunden auf 180 °C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 70 °C abgekühlt, mit 150 ml Wasser verdünnt und mit 1N Salzsäure auf pH 9 eingestellt. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt, mit 250 ml Methylenchlorid versetzt und mit 1N Salzsäure auf pH 3-3,5 eingestellt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Dies ergab 4,93 g 4'[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-biphenylcarbonsäure als gelblichen, festen Rückstand.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

4-[(2S,4R,5S)-5-(2-Propenyl)-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoesäure-(R)-2-octylester, isotropes Oel;

4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoesäure-(R)-2-octylester, isotropes Oel;

4-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzosäure-(R)-2-hexylester, isotropes Oel;

4-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoesäure-(R)-2-octylester, isotropes Oel;

4'-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarbonsaure-(R)-2-octylester, Smp. (C-I) 21,6 °C;

4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarbonsäure-(R)-1-(isobutyloxycarbonyl)-äthylester, Smp. (C-I) 57,5 °C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]cyclohexyl]benzoesäure-(R)-2-octylester, Smp. (C-I) 24,8 °C.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 380 mg 4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenol, 185 mg (S)-2-Fluorcapronsäure, 333 mg N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 20 mg 4-(Dimethylamino)pyridin und 40 ml Methylenchlorid wurde 16,5 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Suspension filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingedampft. Das Rohprodukt (1,0 g) wurde in 50 ml Methylenchlorid suspendiert, die Suspension filtriert und das Filtrat eingedampft. Umkristallisation des weissen, festen Rückstandes (0,5 g) aus Hexan ergab 0,4 g 1-[(2S,4R, 5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-[(S)-2-fluorhexanoyloxy]benzol als weisse Kristalle mit Smp. (C-I) 58,8 °C und $[\alpha]_D$ = +16,7° (c = 1% in Chloroform).

Das als Ausgangsmaterial verwendete 4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenol wurde wie folgt hergestellt:

In einem Rundkolben mit Magnetrührer, Wasserabscheider und Kühler wurde unter Stickstoff ein Gemisch von 320 mg (2S,3R)-2-Octyl-1,3-butandiol, 193 mg p-Hydroxybenzaldehyd, 0,1 ml 1N Schwefelsäure und 20 ml Toluol vorgelegt. Das Gemisch wurde unter Wasserabscheidung 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und mit Diäthyläther versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Umkristallisation des gelblichen, festen Rückstandes (480 mg) aus Hexan/Aethylacetat (Vol. 25:1) ergab 410 mg 4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenol als gelbliche Kristalle mit $[\alpha]_D$ = +27° (c = 1% in Chloroform).

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

4-Octyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenylester, Smp. (C-S) 52°C, S-N* 57,4°C, Klp. (N*-I) 101°C;

4-Hexyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenylester, Smp. (C-N*) 77°C, Klp. (N*-I) 101°C;

4-Hexyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-3-chlorphenylester, Smp. (C-I) 47,5°C.

Beispiel 5

Eine Lösung von 1,7 g 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-cyanobiphenyl in 12 ml Toluol wurde bei 0°C unter Stickstoffbegasung innert 10 Minuten mit 4,6 ml Diisobutylaluminiumhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Stunden ohne Kühlung weitergerührt und dann vorsichtig mit Eis/Wasser versetzt. Das Gemisch wurde in Diäthyläther/Wasser verteilt, mit 1N Schwefelsäure auf pH 6 eingestellt und die wässrige Phase abgetrennt und noch dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der erhaltene, rohe 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] -4-biphenylcarboxaldehyd (1,55 g) wurde in analoger Weise zu Beispiel 1 zu 4,4'-Bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-biphenyl umgesetzt; Smp. (C-N*) 95,3°C, Klp. (N*-I) 120,5°C.

Beispiel 6

Zur Messung der induzierten Ganghöhe (Pitch) und deren Temperaturabhängigkeit in Flüssigkristallmaterialien wurde die folgende FlüssigkristallGrundmischung BM-1 verwendet:

5,36 Gew.% 4'-Aethyl-4-cyanobiphenyl,
3,18 Gew.% 4'-Propyl-4-cyanobiphenyl,
6,08 Gew.% 4'-Butyl-4-cyanobiphenyl,
6,53 Gew.% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)benzonitril,
14,67 Gew.% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril,
5,21 Gew.% 4-Aethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
16,54 Gew.% 4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)äthyl]benzol,
5,60 Gew.% 4"-Pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5,71 Gew.% 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,
15,95 Gew.% 1-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol,
4,74 Gew.% 4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
7,59 Gew.% 4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,1'-äthylendibenzol,
2,84 Gew.% trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]-cyclohexancarbonsäure-4-cyanophenylester;
Smp. <-30°C, Klp. (N-I) 90°C; $\Delta\epsilon$ = 8,5, Δn = 0,139 und η = 22 mPa•s gemessen bei 22°C.

Das Verdrillungsvermögen des optisch aktiven Dotierstoffes und dessen Temperaturabhängigkeit wird charakterisiert durch die Parameter A, B und C entsprechend der Reihenentwicklung.

$$\frac{1}{pc} = A + BT_1 + CT_1^2$$

worin und p, c und T_1 die folgenden Bedeutungen haben:

T_1 = T-22 °C

T = Temperatur in °C

p = Ganghöhe in µm (ein positiver Wert bedeutet rechtsdrehende Helixstruktur und ein negativer Wert bedeutet linksdrehende Helixstruktur)

c = Konzentration des optisch aktiven Dotierstoffes in Gew.-%.

Grundmischung BM-1 (99 Gew.-%) wurde jeweils mit 1 Gew.-% eines der folgenden Dotierstoffe der Formel I gemischt:

D-1 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarbonsäure-(R)-2-octylester,

D-2 = 4-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoesäure-(R)-2-octylester,

D-3 = 4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoesäure-(R)-2-octylester,

D-4 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-cyanobiphenyl,

D-5 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarbonsäure-(R)-2-octylester,

D-6 = 4,4'-Bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]biphenyl,

D-7 = 1,4-Bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzol,

D-8 = 4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-Octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]cyclohexyl]benzonitril.

Die Helixganghöhe p bei 22 °C, die Aenderung ΔT_c des Klärpunktes und die Werte von A, B und C der erhaltenen cholesterischen Gemische sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Dotierstoff	p [µm]	ΔT_c [°C]	A $[10^{-2} \cdot \mu m^{-1} \cdot Gew.-\%^{-1}]$	B $[10^{-4} \cdot \mu m^{-1} \cdot Gew.-\%^{-1} \cdot °C^{-1}]$	C $[10^{-6} \cdot \mu m^{-1} \cdot Gew.-\%^{-1} \cdot °C^{-2}]$
D-1	6,79	-0,9	14,72	1,757	-1,138
D-2	6,5	-1,1	15,42	-2,946	-4,192
D-3	6,30	-4,2	15,864	0,703	0,789
D-4	14,9	-1,5	6,699	0,832	0,444
D-5	7,5	-2,5	13,52	1,315	-1,480
D-6	12,2	-0,3	8,476	2,806	1,028
D-7	7,4	-1,8	16,26	2,729	-2,461
D-8	15,8	-1,4	6,308	-0,328	0,690

Beispiel 7

Die folgenden cholesterischen Mischungen CM-1 bis CM-6 illustrieren die Verwendung mehrerer chiraler Dotierstoffe zur Erzielung einer kurzen Helixganghöhe mit geringer Temperaturabhängigkeit. Hierzu

wurden mehrere nematische Grundmischungen mit einer Kombination von 3 bzw. 4 chiralen Dotierstoffen gemischt. Die erhaltenen cholesterischen Mischungen eignen sich insbesondere für cholesterische Filter und zeichnen sich durch eine geringe Temperaturabhängigkeit der Wellenlänge λ_{max} des selektiv reflektierten, zirkular polarisierten Lichts aus. Die bei verschiedenen Temperaturen T gemessenen Werte von λ_{max} sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die in den Mischungsbeispielen verwendeten Bezeichnungen der Komponenten besitzen folgende Bedeutungen:

2PP =	4'-Aethyl-3-cyanobiphenyl,
3PP =	4'-Propyl-4-cyanobiphenyl,
4PP =	4'-Butyl-4-cyanobiphenyl,
3CP =	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)benzonitril,
5CP =	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril,
3CP2 =	4-Aethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
3CAPO2 =	4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)äthyl]benzol,
5CAPO2 =	4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol,
5PPP =	4"-Pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5CPP =	4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,
5CPAC4 =	1-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol,
5CPPAC4 =	4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
5CPAPAC4 =	4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,1'-äthylendibenzol,
3CACEP =	trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]cyclohexancarbonsäure-4-cyanophenylester,
1d(3)CCO1 =	trans-4-Methoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
1d(1)CC101 =	trans-4-Methoxymethyl-1-[trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
0d(3)CCO2 =	trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
0d(4)CCO2 =	trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
1d(3)CPO2 =	4-Aethoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]benzol,
3CPOd(3)1 =	4-(2E-Butenyloxy)-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
5CPOd(3)1 =	4-(2E-Butenyloxy)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol,
1d(3)CPP2 =	4'-Aethyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
1d(3)CPP3 =	4'-Propyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
3CEPCd(3)1 =	trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]phenylester,
0d(3)CP =	4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]benzonitril,
1d(1)CP =	4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]benzonitril,
4PP(1)P5 =	5-(4-Butylphenyl)-2-(4-pentylphenyl)pyrimidin,
2CP(1)P5 =	5-(trans-4-Aethylcyclohexyl)-2-(4-pentylphenyl)pyrimidin,
3PPt1 =	4-(1-Propinyl)-4'-propylbiphenyl,
D-7 =	1,4-Bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzol,
D-2 =	4-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoesäure-(R)-2-octylester,
D-10 =	(4S,5S)-2-[trans-4-(4-Cyanophenyl)cyclohexyl]-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäurediäthylester,
D-11 =	(S)-4'-(2-Methylbutyl)-4-cyanobiphenyl.

Mischung CM-1

4,350 Gew.-% 2PP
2,580 Gew.-% 3PP
4,930 Gew.-% 4PP
5,300 Gew.-% 3CP
11,900 Gew.-% 5CP
4,230 Gew.-% 3CP2
13,420 Gew.-% 3CAPO2
4,540 Gew.-% 5PPP
4,630 Gew.-% 5CPP
12,940 Gew.-% 5CPAC4
3,850 Gew.-% 5CPPAC4
6,160 Gew.-% 5CPAPAC4
2,310 Gew.-% 3CACEP
7,700 Gew.-% D-7

7,310 Gew.-% D-10
3,850 Gew.-% D-2

Mischung CM-2

4,220 Gew.-% 2PP
2,500 Gew.-% 3PP
4,780 Gew.-% 4PP
5,140 Gew.-% 3CP
11,540 Gew.-% 5CP
4,100 Gew.-% 3CP2
13,020 Gew.-% 3CAPO2
4,410 Gew.-% 5PPP
4,490 Gew.-% 5CPP
12,550 Gew.-% 5CPAC4
3,730 Gew.-% 5CPPAC4
5,970 Gew.-% 5CPAPAC4
2,240 Gew.-% 3CACEP
8,700 Gew.-% D-7
8,260 Gew.-% D-10
4,350 Gew.-% D-2

Mischung CM-3

3,190 Gew.-% 1d(3)CCO1
7,960 Gew.-% 1d(1)CC101
5,570 Gew.-% 0d(3)CCO2
3,180 Gew.-% 0d(4)CCO2
2,390 Gew.-% 1d(3)CPO2
3,980 Gew.-% 3CPOd(3)1
4,780 Gew.-% 5CPOd(3)1
4,780 Gew.-% 3CAPO2
4,780 Gew.-% 5CAPO2
3,980 Gew.-% 1d(3)CPP2
5,570 Gew.-% 1d(3)CPP3
6,370 Gew.-% 5CPAC4
3,980 Gew.-% 3CEPCd(3)1
3,980 Gew.-% 0d(3)CP
3,180 Gew.-% 1d(1)CP
2,390 Gew.-% 4PP(1)P5
2,390 Gew.-% 2CP(1)P5
2,390 Gew.-% 5CPPAC4
4,780 Gew.-% 3PPt1
6,710 Gew.-% D-7
6,320 Gew.-% D-10
4,190 Gew.-% D-2
3,160 Gew.-% D-11

Mischung CM-4

3,070 Gew.-% 1d(3)CO1
7,680 Gew.-% 1d(1)CC101
5,380 Gew.-% 0d(3)CCO2
3,070 Gew.-% 0d(4)CCO2
2,300 Gew.-% 1d(3)CP02
3,840 Gew.-% 3CPOd(3)1
4,610 Gew.-% 5CPOd(3)1
4,610 Gew.-% 3CAPO2

4,610 Gew.-% 5CAPO2
3,840 Gew.-% 1d(3)CPP2
5,370 Gew.-% 1d(3)CPP3
6,140 Gew.-% 5CPAC4
3,840 Gew.-% 3CEPCd(3)1
3,840 Gew.-% 0d(3)CP
3,070 Gew.-% 1d(1)CP
2,300 Gew.-% 4PP(1)P5
2,300 Gew.-% 2CP(1)P5
2,300 Gew.-% 5CPPAC4
4,610 Gew.-% 3PPt1
7,650 Gew.-% D-7
7,200 Gew.-% D-10
4,770 Gew.-% D-2
3,600 Gew.-% D-11

Mischung CM-5

2,970 Gew.-% 1d(3)CCO1
7,420 Gew.-% 1d(1)CC101
5,190 Gew.-% 0d(3)CCO2
2,970 Gew.-% 0d(4)CCO2
2,230 Gew.-% 1d(3)CP02
3,710 Gew.-% 3CPOd(3)1
4,450 Gew.-% 5CPOd(3)1
4,450 Gew.-% 3CAPO2
4,450 Gew.-% 5CAPO2
3,710 Gew.-% 1d(3)CPP2
5,190 Gew.-% 1d(3)CPP3
5,930 Gew.-% 5CPAC4
3,710 Gew.-% 3CEPCd(3)1
3,710 Gew.-% 0d(3)CP
2,970 Gew.-% 1d(1)CP
2,230 Gew.-% 4PP(1)P5
2,230 Gew.-% 2CP(1)P5
2,230 Gew.-% 5CPPAC4
4,450 Gew.-% 3PPt1
8,500 Gew.-% D-7
8,000 Gew.-% D-10
5,300 Gew.-% D-2
4,000 Gew.-% D-11

Mischung CM-6

4,050 Gew.-% 2PP
2,400 Gew.-% 3PP
4,590 Gew.-% 4PP
4,930 Gew.-% 3CP
11,080 Gew.-% 5CP
3,930 Gew.-% 3CP2
12,490 Gew.-% 3CAPO2
4,230 Gew.-% 5PPP
4,310 Gew.-% 5CPP
12,040 Gew.-% 5CPAC4
3,580 Gew.-% 5CPPAC4
5,730 Gew.-% 5CPAPAC4
2,140 Gew.-% 3CACEP
10,000 Gew.-% D-7

9,500 Gew.-% D-10
5,000 Gew.-% D-2

Tabelle 2

T	λ_{max} [nm]					
[°C]	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	CM-6
0	610	527	616	540	467	456
10	610	527	614	540	467	460
20	610	534	613	540		
22					471	464
30	618	535	612	541	471	470
40	621	540	611	540	476	473
50	636	548	624	544	478	477

Beispiel 8

Die in Tabelle 3 aufgeführten, chiral getilteten smektischen Mischungen SM-1 bis SM-3 illustrieren die Verwendung der chiralen Dotierstoffe der Formel I in einem getilteten smektischen Flüssigkristall. 1/(pc) charakterisiert das Verdrillungsvermögen des chiralen Dotierstoffes, wobei p und c die in Beispiel 5 gegebenen Bedeutungen haben. P_s bezeichnet die spontane Polarisation (extrapoliert auf 100 Gew.-%). Die in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen sind in Gew.-%. Die für die Komponenten verwendeten Bezeichnungen besitzen folgende Bedeutungen:

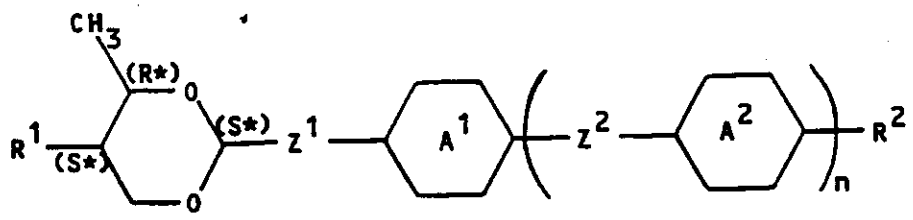
10OPEPAC5 = 4-Decyloxybenzoesäure-4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]phenylester,
11OPEPAC5 = 4-Undecyloxybenzoesäure-4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]phenylester,
12OPEPAC5 = 4-Dodecyloxybenzoesäure-4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]phenylester,
7P(1)PO8 = 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin,
9P(1)PO6 = 2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin,
9P(1)PO9 = 2-(4-Nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin,
10P(1)PO10 = 2-(4-Decyloxyphenyl)-5-decylpyrimidin,
D-12 = 4-Octyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenylester,
D-13 = 4-Hexyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenylester,
D-14 = 4-Hexyloxybenzoesäure-4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-3-chlorphenylester.

Tabelle 3

	SM-1	SM-2	SM-3
10OPEPAC5	23,4%	23,2%	23,4%
11OPEPAC5	11,7%	11,6%	11,7%
12OPEPAC5	11,7%	11,6%	11,7%
7P(1)PO8	4,3%	4,3%	4,3%
9P(1)PO6	14,6%	14,6%	14,7%
9P(1)PO9	14,6%	14,6%	14,7%
10P(1)PO10	12,7%	12,6%	12,8%
D-12	7,0%	-	-
D-13	-	7,5%	-
D-14	-	-	6,5%
1/(pc) $[\mu m^{-1} \cdot Gew.-\%^{-1}]$	+12	+4,5	+8,3
P_s $[nC/cm^2]$	-67	-33	+24
Uebergangs-temperatur[°C]	59,9(S_C*-N*) 98,8 (N*-I)	58(S_C*-S_A)	51(S_C*-S_A)

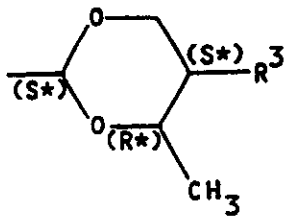
Patentansprüche

1. Optische aktive Verbindungen der allgemeinen Formel



I

worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; Z^1 eine einfache Kovalenzbindung oder $-CH_2CH_2-$ bezeichnet; Z^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO- oder -OOC- bezeichnet; die Ringe A^1 und A^2 unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, darstellen; R^2 eine Gruppe R^4 oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



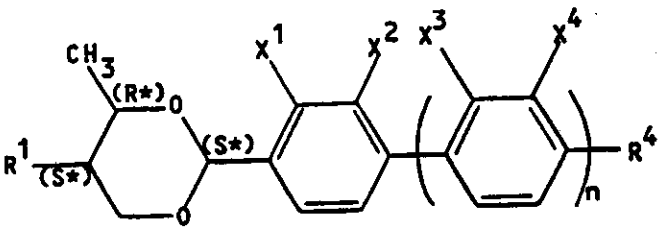
II

bezeichnet; R^4 Cyano, Halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ oder eine Alkylgruppe mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeutet, in welcher gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch $-CHY^2-$ ersetzt ist; Y^1 Wasserstoff oder Fluor bezeichnet; Y^2 Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet; R^1 und R^3 Alkyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen bezeichnen, in welchem gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sind; und (S*) und (R*) die relativen Konfigurationen der chiralen Kohlenstoffatome bezeichnen.

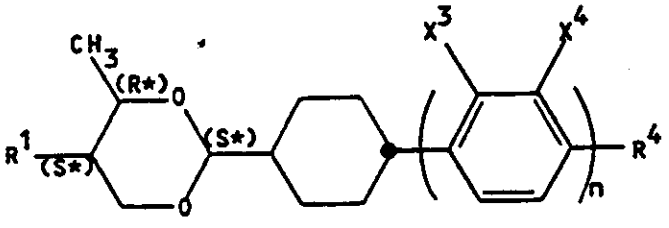
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ring A^2 1,4-Phenylen oder halogensubstituiertes 1,4-Phenylen darstellt, Z^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-CH_2CH_2-$ oder -OOC- bezeichnet und Z^1 eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ring A^1 Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen darstellen.

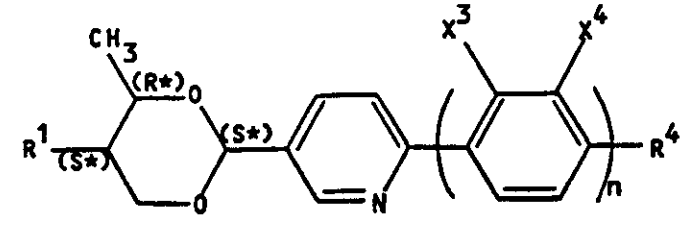
4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die allgemeinen Formeln



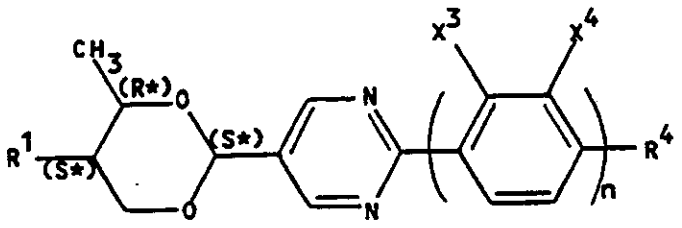
I-1



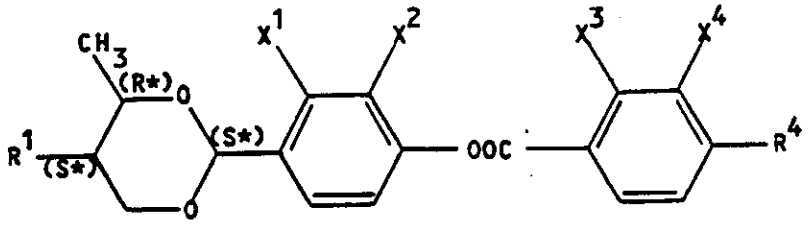
I-2



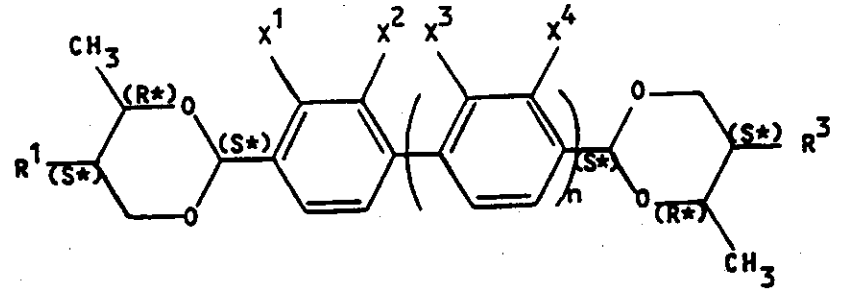
I-3



I-4



I-5



I-6

worin R^4 Cyano,Halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ oder eine Alkylgruppe bedeutet, in welcher gegebenenfalls eine >CH-CH< durch >C=C< ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- esetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch $-CHY^2-$ ersetzt ist; Y^1 Wasserstoff oder Fluor bezeichnet; Y^2 Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bezeichnen; und n, R^1, R^3, (S*) und (R*) die obigen Bedeutungen haben.

5. Verbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass X^1 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeutet, X^2 und X^3 Wasserstoff bedeuten und X^4 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^3 Alkyl bedeuten.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 Cyano, Fluor, Chlor, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethyl, Trifluormethyl, Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, 1-(Alkoxycarbonyl)äthoxycarbonyl, Alkanoyloxy, 2-Fluoralkanoyloxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^3 und R^4 1-18, vorzugsweise 1-12 Kohlenstoffatome aufweisen.

10. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine optisch aktive Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I ist.

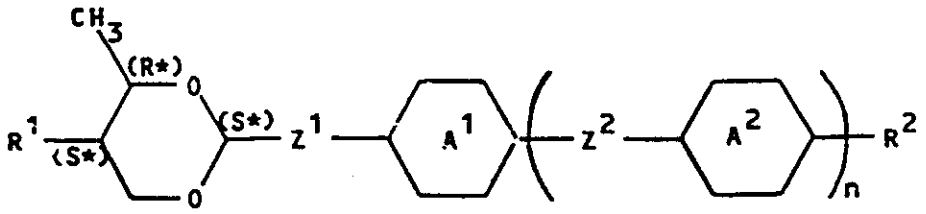
11. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I und ein flüssigkristallines Trägermaterial mit nematischer, cholesterischer oder getilteter smektischer Phase enthält.

12. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I 0,1-40 Gew.-% beträgt.

13. Verwendung flüssigkristalliner Gemische gemäss Anspruch 10 für optische oder elektro-optische Zwecke.

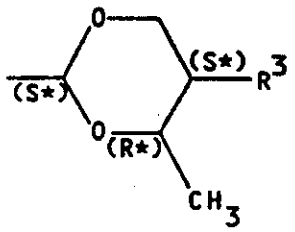
Claims

1. Optically active compounds of the general formula



I

wherein n stands for the number 0 or 1; Z^1 denotes a single covalent bond or $-CH_2CH_2-$; Z^2 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO- or -OOC-; rings A^1 and A^2 each independently represent trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene in which optionally 1 CH or 2 CH groups is/are replaced by nitrogen; R^2 denotes a group R^4 or a group of the general formula



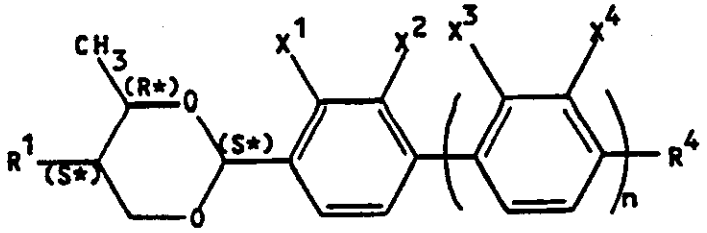
II

R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by $-CHY^2-$; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; R^1 and R^3 denote alkyl with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O- and/or optionally one or more hydrogen atoms is/are replaced by fluorine; and (S*) and (R*) denote the relative configurations of the chiral carbon atoms.

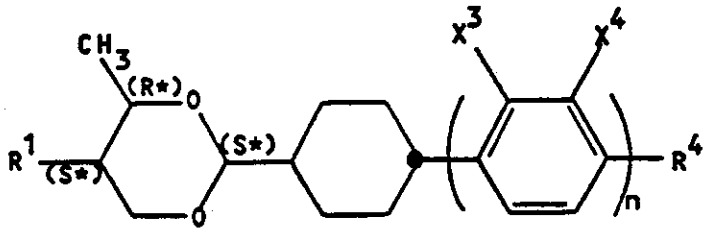
2. Compounds according to claim 1, characterized in that ring A^2 represents 1,4-phenylene or halogen-substituted 1,4-phenylene, Z^2 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$ or -OOC-and Z^1 denotes a single covalent bond.

3. Compounds according to claim 1 or 2, characterized in that ring A^1 represents pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene.

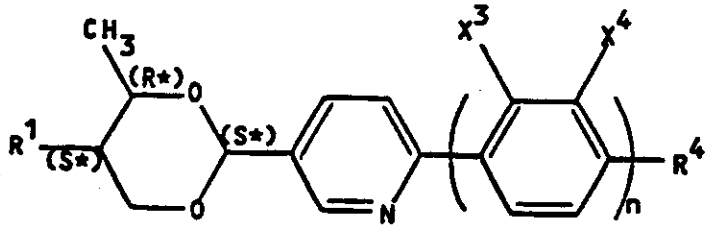
4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized by the general formulae



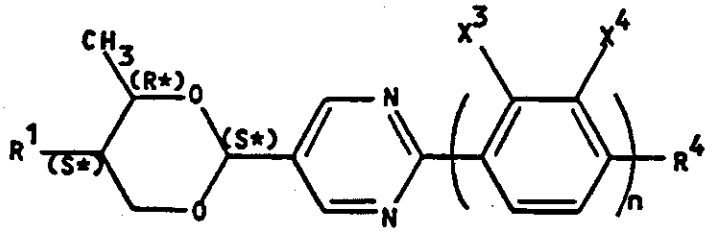
I-1



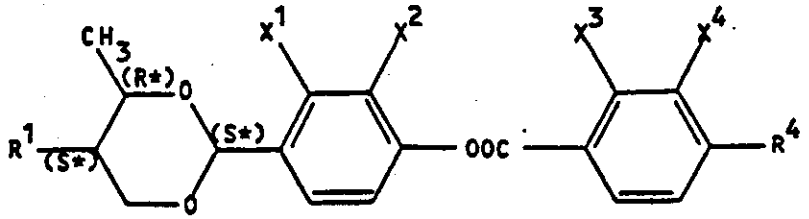
I-2



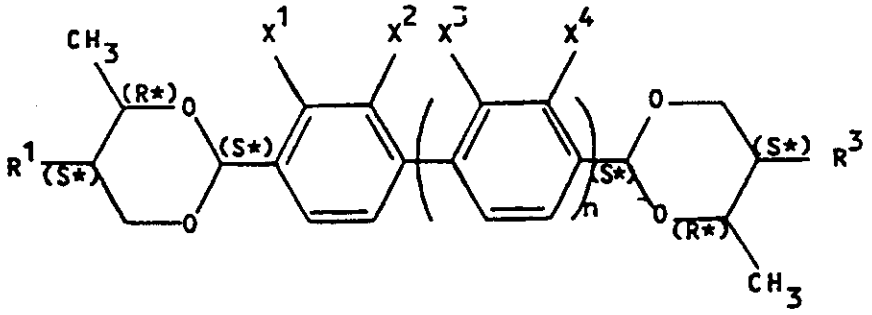
I-3



I-4



I-5



I-6

wherein R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent

methylene groups is/are replaced by -O-, -COO-and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by -CHY^2-; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; X^1, X^2, X^3 and X^4 each independently denote hydrogen or halogen; and n, R^1, R^3, (S*) and (R*) have the above significances.

5. Compounds according to claim 4, characterized in that X^1, X^2, X^3 and X^4 each independently signify hydrogen, fluorine or chlorine.

6. Compounds according to claim 5, characterized in that X^1 signifies hydrogen, fluorine or chlorine, X^2 and X^3 signify hydrogen and X^4 signifies hydrogen, fluorine or chlorine.

7. Compounds according to any one of claims 1 to 6, characterized in that R^1 and R^3 signify alkyl.

8. Compounds according to any one of claims 1 to 7, characterized in that R^4 signifies cyano, fluorine, chlorine, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, difluoromethyl, trifluoromethyl, alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, 1-(alkoxycarbonyl)ethoxycarbonyl, alkanoyloxy, 2-fluoroalkanoyloxy, alkenyl or alkenyloxy.

9. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that R^1, R^3 and R^4 have 1-18, preferably 1-12, carbon atoms.

10. A liquid crystalline mixture having at least two components, characterized in that at least one component is an optically active compound of formula I defined in claim 1.

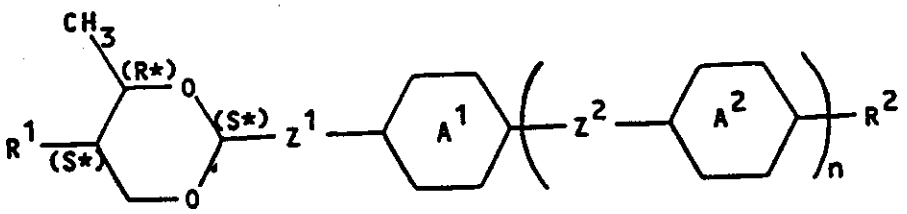
11. A liquid crystalline mixture according to claim 10, characterized in that it contains one or more optically active compounds of formula I and a liquid crystalline carrier material having a nematic, cholesteric or tilted smectic phase.

12. A liquid crystalline mixture according to claim 10 or 11, characterized in that the amount of compounds of formula I amounts to 0.1-40 wt.%.

13. The use of liquid crystalline mixtures in accordance with claim 10 for optical or electro-optical purposes.

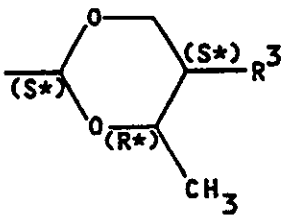
Revendications

1. Composés optiquement actifs de formule générale



I

dans laquelle n représente le nombre 0 ou 1 ; Z^1 représente une liaison de covalence simple ou -CH$_2$CH$_2$- ; Z^2 représente une liaison de covalence simple, -CH$_2$CH$_2$-,-CH$_2$O-, -OCH$_2$-, -COO- ou -OOC- ; les cycles A^1 et A^2 représentent indépendamment l'un de l'autre un trans-1,4-cyclohexylène ou un 1,4-phénylène substitué le cas échéant avec un halogène, cyano et/ou méthyle, dans lequel le cas échéant un ou deux groupes CH sont remplacés par l'azote ; R^2 représente un groupe R^4 ou un groupe de formule générale



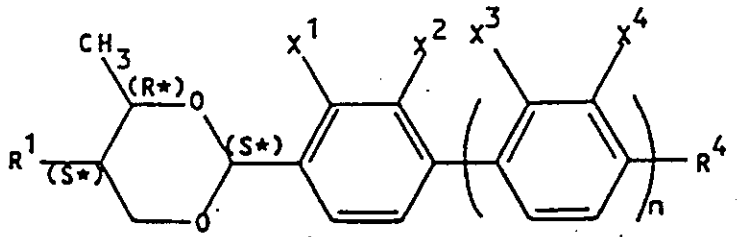
II

R^4 représente un cyano, halogène, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ ou un groupe alkyle ayant 1-18 atomes de carbone, dans lequel le cas échéant un groupe >CH-CH< est remplacé par un groupe >C=C< et/ou le cas échéant un ou deux groupes méthylène non-voisins sont remplacés par -O-, -COO-et/ou -OOC- et/ou le cas échéant un groupe méthylène est remplacé par $-CHY^2-$; Y^1 représente l'hydrogène ou le fluor ; Y^2 représente un halogène, un cyano ou un méthyle ; R^1 et R^3 représentent un alkyle avec 1-18 atomes de carbone, dans lequel le cas échéant un groupe >CH-CH< est remplacé par un groupe >C=C< et/ou le cas échéant un ou deux groupes méthylène non-voisins sont remplacés par -O- et/ou le cas échéant un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un fluor; et (S*) et (R*) représentent les configurations relatives des atomes de carbone chiraux.

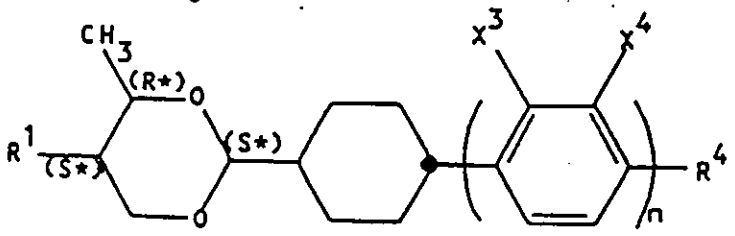
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le cycle A^2 représente un 1,4-phénylène ou un 1,4-phénylène substitué par un halogène; Z^2 est une liaison de covalence simple, $-CH_2CH_2-$ ou -OOC- et Z^1 représente une liaison covalente simple.

3. Composés selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que le cycle A^1 représente un pyridin-2,5-diyle, pyrimidin-2,5-diyle, trans-1,4-cyclohexylène ou un 1,4-phénylène substitué le cas échéant par un halogène, cyano et/ou méthyle.

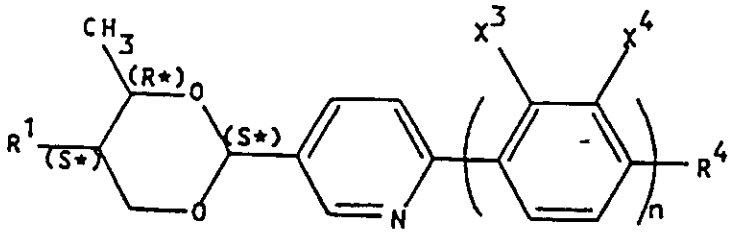
4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés par les formules générales



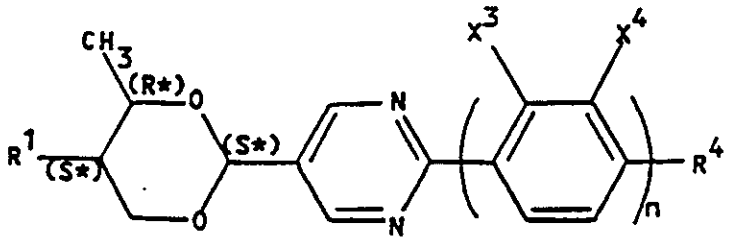
I-1



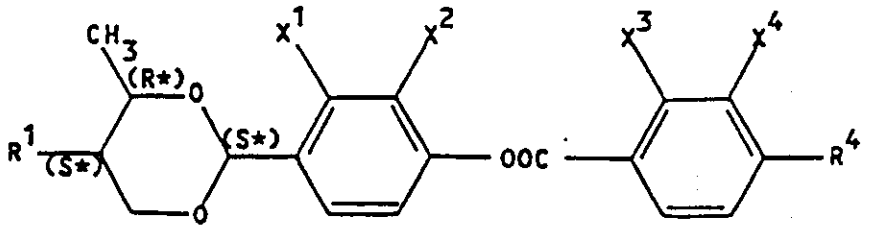
I-2



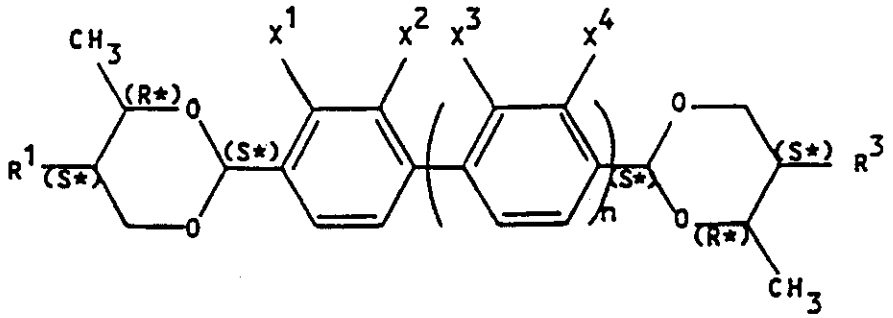
I-3



I-4



I-5



I-6

dans lesquelles R^4 représente un cyano, halogène, OCY^1F_2, CY^1F_2 ou un groupe alkyle, dans lequel le cas échéant un groupe >CH-CH< est remplacé par un groupe >C=C< et/ou le cas échéant un ou deux groupes méthylène non-voisins sont remplacés par -O-, -COO- et/ou -OOC- et/ou le cas échéant un groupe méthylène est remplacé par un $-CHY^2-$; Y^1 représente un hydrogène ou un fluor ; Y^2 représente un halogène, cyano, ou méthyle ; X^1, X^2, X^3 et X^4 indépendamment l'un de l'autre représentent un hydrogène ou un halogène ; et n, R^1, R^3, (S*) et (R*) ont les significations données ci-dessus.

5. Composés selon la revendication 4, caractérisés en ce que X^1, X^2, X^3 et X^4 représentent indépendamment l'un de l'autre un hydrogène, un fluor, ou un chlore.

6. Composés selon la revendication 5, caractérisés en ce que X^1 représente un hydrogène, un fluor ou un chlore, X^2 et X^3 représentent un hydrogène et X^4 un hydrogène, un fluor ou un chlore.

7. Composés selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que R^1 et R^3 représentent un alkyle.

8. Composés selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que R^4 représente un cyano, fluor, chlore, difluorométhoxy, trifluorométhoxy, difluorométhyle, trifluorométhyle, alkyle, alcoxy, alcoxycarbonyle, 1-(alcoxycarbonyl)-éthoxycarbonyle, alcanoyloxy, 2-fluoroalcanoyloxy, alcényle ou alcényloxy.

9. Composés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que R^1, R^3 et R^4 présentent 1-18, de préférence 1-12 atomes de carbone.

10. Mélange de cristaux liquides avec au moins deux composants, caractérisé en ce qu'au moins un composant est un composé optiquement actif qui est défini par la formule I de la revendication 1.

11. Mélange de cristaux liquides selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient un ou plusieurs composés optiquement actifs de formule I et un matériau support de cristaux liquides à phase smectique incliné , cholestérique ou nématique.

12. Mélange de cristaux liquides selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la teneur en composés de formule I représente 0,1-40% en poids.

13. Utilisation de mélanges de cristaux liquides selon la revendication 10 pour des utilisations optiques ou électro-optiques.

Patents Form 54/77

Patents Act 1977
(Rule 80 and Schedule 4)

The Patent Office

54/77

03OCT95 E146519-3 D00399
P54/7709-95 0.00

RECEIVED IN EUROPEAN TRANSLATION

THE PATENT OFFICE
-3 OCT 1995
RECEIVED BY POST

Filing a translation in connection with a European patent or a European patent application

(See the notes on the back of this form)

The Patent Office
Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference — TRAN 6220/77

2. European patent number or publication number of application *(or International publication number (see note (e))* — 0 457 105

3. Full name and address of the or of each applicant for or proprietor of the European patent (UK) — F. HOFFMANN-LA ROCHE AG
CH-4002,
Basle,
Switzerland

   Patents ADP number *(if you know it)*

4. What kind of translated document listed at note (c) are you sending with this form? — 1(i)

   (Answer by writing 1(i), 1(ii), 1(iii) or 2)

5. Date when the European patent (UK) was granted or amended *(See note (f))* — 26.07.95

6. Full name, address and postcode in the United Kingdom to which all correspondence relating to this form and translation should be sent — Roche Products Limited
c/o Patents Department
Broadwater Road
Welwyn Garden City
Herts AL7 3AY

   Patents ADP number *(if you know it)*

7. Do you want the address in part 6 above to be the address for service recorded on the Register or to replace the address for service currently on the Register? *(If so then write 'YES')* — YES

8. Signature — Date 2.10.95

9. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom — MRS. R.J. SUMMERS 01707 366721

PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, IAN ANDREW GREENOCK of 18 Wynchlands Crescent, St. Albans, Hertfordshire declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying document is a true translation of the text on which the European Patent Office granted European Patent No. 0 457 105 in the name of F. Hoffmann-La Roche AG.

Signed this 2nd day of October 1995



Description

The present invention is concerned with novel chiral dopants for liquid crystals as well as liquid crystalline mixtures which contain such dopants and their use for optical and electro-optical purposes.

Liquid crystal materials for electro-optical indicating devices frequently contain one or more optically active additives for the induction of a chiral structure. For example, for use in indicating devices having a twisted nematic structure a nematic liquid crystal is doped with an optically active additive, e.g. in order to prevent a reversal of the twisting direction (reverse twist) in TN cells (twisted-nematic) or in order to achieve a sufficient twisting in cells having a highly twisted nematic structure such as STN cells (super twisted-nematic), SBE cells (super birefringence effect) or OMI cells (optical mode interference). Further, cholesteric liquid crystals for phase-change cells can preferably consist of a nematic basic material and one or more optically active dopants and ferroelectric liquid crystals for indicating devices based on chiral tilted smectic phases can preferably consist of a material having a tilted smectic phase and one or more optically active dopants.

The electro-optical characteristics of liquid crystal indicating devices are temperature-dependent, which is especially troublesome in the case of multiplex operation. It is, however, known that this temperature dependence can be compensated for at least partially by the addition of chiral dopants which induce a decreasing pitch with increasing temperature. Such an inverse temperature dependence has been found only for a few compounds. It can, however, also be achieved by using at least two chiral dopants which have a different relative temperature dependence and which induce a different twisting direction (DE-A-2827471). Of course, this requires for the most part a relatively high amount of chiral dopants.

Cholesteric liquid crystals reflect light in a wavelength range for which the wavelength is approximately equal to the helical pitch. The spectral width of this reflected light can be varied by a suitable choice of the liquid crystal. The reflected light is completely circularly polarized. The direction of rotation of the reflected light depends on the direction of rotation of the cholesteric helical structure. The light circularly polarized in the opposite direction is transmitted unimpaired. These properties can be utilized for the production of optical filters, polarizers,

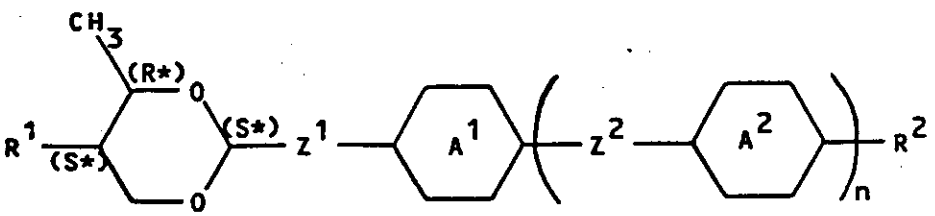
analyzers etc. Further, cholesteric liquid crystals have also variously been used for thermochromic applications and in cosmetic preparations.

Cholesteric liquid crystals for the above applications can preferably consist of a nematic or cholesteric basic material and one or more chiral dopants, which permits a simple adjustment of the desired helical pitch.

In order to produce cholesteric mixtures having a pitch in the range of the wavelength of visible light, the chiral dopants should have a twisting capacity which is a high as possible and should have a good solubility in usual liquid crystal materials. Furthermore, the chiral dopants should have an adequate stability, should have a good compatibility with the mesophase type of the liquid crystal material and should not restrict the mesophase range too stongly. Such properties would also be desirable for chiral dopants for producing the twisted nematic structures referred to earlier, since their amount can be held low in order that the properties of the liquid crystal material are influenced only immaterially.

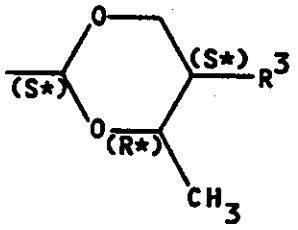
The use of chiral dopants in ferroelectric liquid crystals serves primarily to produce or change a twisting of the tilted smectic phase and to induce a spontaneous polarization. The chiral dopants should have an adequate stability, should have a good compatibility with the tilted smectic liquid crystal and should not restrict the mesophase range too strongly. Further, it would be desirable for the twisting and the spontaneous polarization to be adjusted independently of each other as far as possible and for the viscosity of the chiral dopants to be comparatively low. Numerous dopants will be known to a person skilled in the art. Thus, for example, liquid crystalline derivatives of dioxane rings which are substituted in the 2-, 4- or 5-position and which can be used as chiral dopants when they carry an optically active group are described in EP-A-0 182 054.

The invention is concerned with optically active 4-methyl-1,3-dioxane derivatives of the general formula



I

wherein n stands for the number 0 or 1; Z^1 denotes a single covalent bond or $-CH_2CH_2-$; Z^2 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO- or -OOC-; rings A^1 and A^2 each independently represent trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene in which optionally 1 or 2 CH groups is/are replaced by nitrogen; R^2 denotes a group R^4 or a group of the general formula



II

R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by $-CHY^2-$; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; R^1 and R^3 denote alkyl with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O- and/or optionally one or more hydrogen atoms is/are replaced by fluorine; and (S*) and (R*) denote the relative configurations of the chiral carbon atoms.

The compounds in accordance with the invention are colourless, have a good solubility in usual liquid crystals and have an especially good compatibility with nematic, cholesteric and tilted smectic phases. They have an adequate stability towards electric and magnetic fields and frequently themselves have liquid crystalline properties. Although the chiral dioxane ring is relatively non-polar, in tilted smectic phases they induce a comparatively high spontaneous polarization. Further, they have a high twisting capacity and a comparatively low viscosity. If desired, the twisting capacity and spontaneous polarization can be intensified or modified by chiral end groups. Further, by lateral substitution, inter alia, the spontaneous polarization can be altered relative to the twisting capacity; for example, by lateral substitution (e.g. with halogen) on a benzene ring A^1 in the ortho-position to the dioxane ring the sign of the spontaneous polarization can be reversed with the same helicity. This permits

a variation of the twisting and of the spontaneous polarization which are to a large extent different from each other.

The term "halogen" denotes in the scope of the present invention fluorine, chlorine, bromine and iodine, especially fluorine, chlorine and bromine.

The term "optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene in which optionally 1 or 2 CH groups is/are replaced by nitrogen" embraces groups such as 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 2-chloro-1,4-phenylene, 2-bromo-1,4-phenylene, 2-cyano-1,4-phenylene, 2-methyl-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene, 2,3-dicyano-1,4-phenylene, pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, pyrazine-2,5-diyl, pyridazine-3,6-diyl and the like.

The term "alkyl group in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by -CHX2-" embraces straight-chain and branched (optionally chiral) residues such as alkyl, 1E-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, alkenyl having a terminal double bond, alkoxy, 2E-alkenyloxy, 3-alkenyloxy, alkenyloxy having a terminal double bond, alkoxyalkyl, alkenyloxyalkyl, alkoxycarbonyl, alkoxycarbonylalkoxy, alkoxycarbonylalkoxycarbonyl, alkanoyloxy, 1-haloalkyl, 2-haloalkyl, 2-haloalkoxy, 2-haloalkanoyloxy, 1-cyanoalkyl, 2-cyanoalkyl, 2-cyanoalkoxy, 1-methylalkyl, 2-methylalkyl, 1-methylalkoxy, 2-methylalkoxy and the like. Examples of preferred residues are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, 1-methylpropyl, 1-methylheptyl, 2-methylbutyl, vinyl, 1E-propenyl, 1E-butenyl, 1E-pentenyl, 3-butenyl, 3E-pentenyl, 3E-hexenyl, 3E-heptenyl, 4-pentenyl, 4Z-hexenyl, 5-hexenyl, 6-heptenyl, 7-octenyl, methoxy, ethoxy, propyloxy, butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, nonyloxy, decyloxy, undecyloxy, dodecyloxy, 1-methylpropyloxy, 1-methylheptyloxy, 2-methylbutyloxy, 3-methylpentyloxy, allyloxy, 2E-butenyloxy, 2E-pentenyl- oxy, 2E-hexenyloxy, 3-butenyloxy, 3Z-pentenyloxy, 4-pentenyloxy, 5-hexenyloxy, 6-heptenyloxy, 7-octenyloxy, methoxymethyl, ethoxymethyl, propyloxymethyl, allyloxymethyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propyloxycarbonyl, 1-methylpropyloxycarbonyl (= 2-butyloxycarbonyl), 1-methylpentyloxycarbonyl (= 2-hexyloxycarbonyl), 1-methylheptyloxycarbonyl (= 2-octyloxycarbonyl), 1-(methoxycarbonyl)ethoxy, 1-(ethoxycarbonyl)ethoxy, 1-(methoxycarbonyl)ethoxycarbonyl, 1-(isobutyloxycarbonyl)-

ethoxycarbonyl, acetoxy, propionyloxy, butyryloxy, 2-fluorohexanoyloxy, 2-fluoropentyloxycarbonyl, 2-fluoro-3-methylbutyloxycarbonyl, 2-fluoro-4-methylpentyloxycarbonyl and the like.

The term "alkyl in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O- and/or optionally one or more hydrogen atoms is/are replaced by fluorine" embraces alkyl, alkenyl (e.g. 3E-alkenyl, 4-alkenyl, alkenyl having a terminal double bond), alkoxyalkyl (e.g. 2-alkoxyethyl, 3-alkoxypropyl), fluoroalkyl and the like. The residues can be straight-chain or branched (optionally chiral). Examples of preferred residues are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, 1-methylpropyl, 1-methylheptyl, 2-methylbutyl, 3-butenyl, 3E-pentenyl, 3E-hexenyl, 3E-heptenyl, 4-pentenyl, 4Z-hexenyl, 5-hexenyl, 6-heptenyl, 7-octenyl, 2-methoxyethyl, 3-methoxypropyl, 1-fluoropropyl, 2-fluoropentyl and the like.

The relative configurations of the chiral carbon atoms denoted by (S*) and (R*) in formula I and the following formulae signify that the denoted carbon atoms as indicated have the (S)- or (R)-configuration or that all denoted carbon atoms have the mirror image configuration. The formulae therefore embrace in each case the diastereoisomer in which (S*) stands for the (S)-configuration and (R*) stands for the (R)-configuration as well as their optical antipodes in which (S*) stands for the (R)-configuration and (R*) stands for the (S)-configuration.

Ring A^2 in formula I above can preferably signify 1,4-phenylene or halogen-substituted 1,4-phenylene. 2-Fluoro-1,4-phenylene and 2,3-difluoro-1,4-phenylene are preferred halogen-substituted rings.

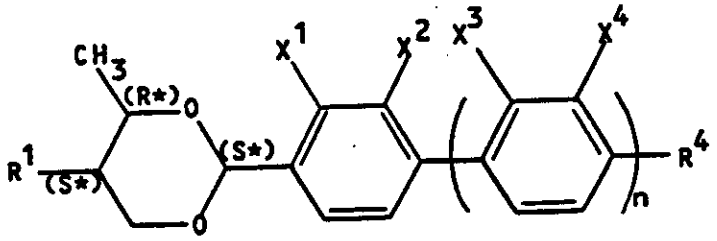
Z^2 can preferably denote a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$ or -OOC-, especially a single covalent bond. Z^1 can preferably denote a single covalent bond.

Accordingly, there are especially preferred in general those compounds of formula I in which ring A^2 represents 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or 2,3-difluoro-1,4-phenylene and Z^1 and Z^2 denote single covalent bonds.

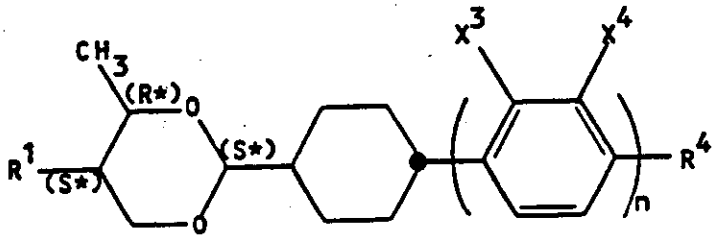
Ring A^1 can preferably represent pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-,

cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene. Especially preferred significances of ring A^1 are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene and halogen-substituted 1,4-phenylene, especially 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene and 2-chloro 1,4-phenylene.

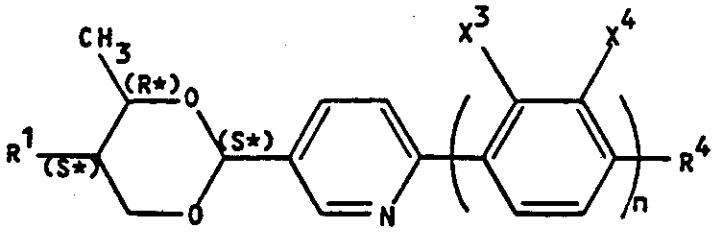
Preferred sub-groups of compounds of formula I are the compounds of the general formulae



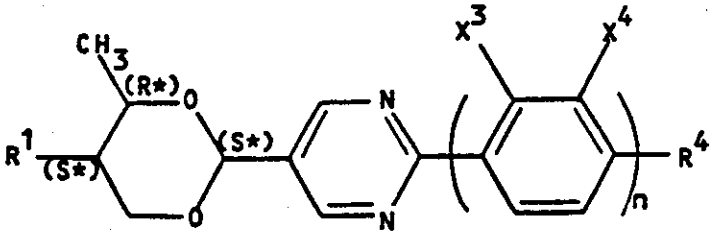
I-1



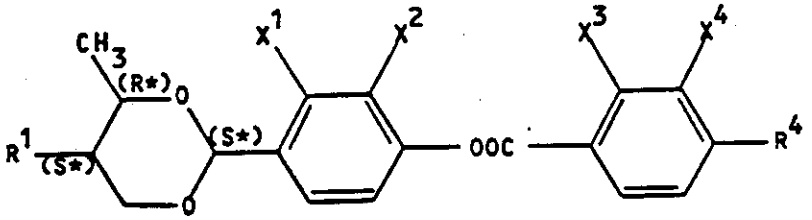
I-2



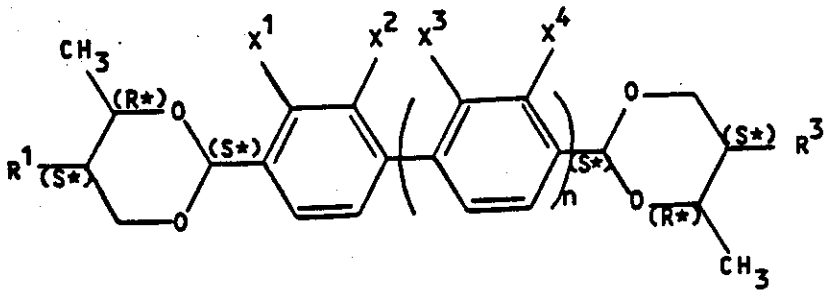
I-3



I-4



I-5



I-6

wherein R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by $-CHY^2-$; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; X^1, X^2, X^3 and X^4 each independently denote hydrogen or halogen; and n, R^1, R^3, (S*) and (R*) have the above significances.

The residues R^1, R^3 and R^4 in formulae I and I-1 to I-6 above can each independently preferably have 1 to about 18 carbon atoms. Residues with 1 to 12 carbon atoms are in general especially preferred.

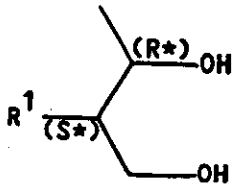
The residues R^1 and R^3 preferably signify alkyl, especially straight-chain alkyl. If desired, however, the residues R^1 and R^3 can have a double bond, 1-2 oxygen atoms, one or more fluorine atoms and/or chain-branchings, for example when a slight modification of the properties is desired or when chiral residues are desired. R^1 and R^3 can especially also signify identical residues.

Preferred residues R^4 in formulae I and I-1 to I-5 above are cyano, fluorine, chlorine, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, difluoromethyl, trifluoromethyl, alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, 1-(alkoxycarbonyl)ethoxycarbonyl, alkanoyloxy, 2-fluoroalkanoyloxy, alkenyl and alkenyloxy.

Preferred residues R^2 are the residues referred to as being preferred for R^4 as well as the groups of formula II in which R^3 has the significances referred to above as being preferred.

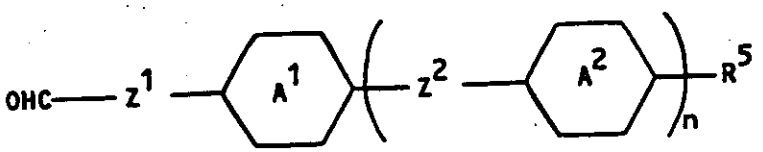
The substituents X^1, X^2, X^3 and R^4 in formulae I-1 to I-6 above can each individually preferably signify hydrogen, fluorine or chlorine. In each case a maximum of one or two of the substituents is preferably different from hydrogen. There are especially preferred in general those compounds of formulae I-1 to I-6 in which X^1 denotes hydrogen, fluorine or chlorine, X^2 and X^3 denote hydrogen and X^4 denotes hydrogen, fluorine or chlorine.

The compounds of formula I can be manufactured by reacting a diol of the general formula



III

with an aldehyde of the general formula



IV

wherein R^5 denotes a group R^2 or formyl and R^1, R^2, Z^1, Z^2, n, (R*), (S*) and the rings A^1 and A^2 have the above significances,
or an acetal thereof.

The reaction of the aldehyde of formula IV or of a suitable acetal (e.g. the dimethyl acetal) with the diol of formula III can be effected in a manner known per se. Preferably, the reaction is effected in an inert organic solvent (for example, an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene) in the presence of a catalytic amount of an organic or inorganic acid such as p-toluene- sulphonic acid, sulphuric acid or dry hydrogen chloride. The temperature and pressure are not critical. However, the reaction is preferably carried out at atmospheric pressure and at the reflux temperature while separating the water which is formed.

When R^2 in formula I signifies a group of formula II, the formation of the two dioxane rings can be effected as indicated above successively or - especially when R^1 and R^3 are identical - also simultaneously.

When Z^2 and/or R^2 have ester groups, the esterification is preferably effected only after the formation of the dioxane ring. Further, when R^1, Z^2 and/or R^2 have ether groups, the etherification can, if desired, also be effected after the formation of the dioxane ring.

The aldehydes of formula IV are known or are analogues of known compounds and can be prepared according to known methods.

The preparation of the diols of formula III can be effected in a manner known per se. A preferred method comprises intro-

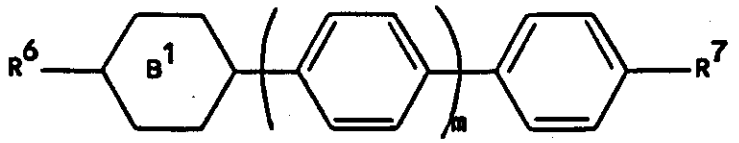
ducing the substituent R^1 in the 2-position of an alkyl 3-hydroxybutyrate - e.g. by reaction with the corresponding alkyl halide, alkenyl halide etc. in the presence of a suitable base in an analogous manner to Tetrahedron 40, 1269 (1984) - and subsequently reducing the ester group. For example, ethyl 3-hydroxybutyrate can be reacted with an alkyl bromide, alkenyl bromide and the like in the presence of a base such as lithium diisopropylamide and the ethyl 3-hydroxy-2R^1-butyrate obtained can be reduced with lithium aluminium hydride.

The compounds in accordance with the invention are suitable as chiral dopants for liquid crystalline mixtures. The invention is therefore also concerned with a liquid crystalline mixture having at least 2 components, which is characterized in that at least one component is an optically active compound of formula I.

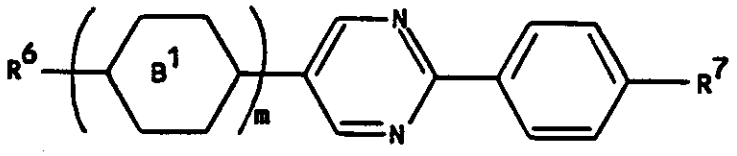
Preferably, the mixtures in accordance with the invention contain a liquid crystalline carrier material and one or more optically active compounds of formula I. Suitable carrier materials are basically all liquid crystal materials which have a twistable liquid crystal phase with an adequate mesophase range. The liquid crystalline carrier material can be a single compound or a mixture and preferably has a clearing point of at least about 60°C. The compounds of formula I are especially suitable as chiral dopants for carrier materials having a nematic, cholesteric or tilted smectic (preferably smectic C) phase.

The amount of chiral dopants of formula I is determined to a large extent by the twisting capacity, the spontaneous polarization and the desired pitch. The amount of chiral dopant can therefore vary in a wide range depending on the application and can, for example, amount to about 0.1-40 wt.%. For indicating devices based on liquid crystals having a twisted nematic structure there is for the most part required, depending on the type of cell and cell thickness, a pitch of about 3-40 µm and therefore a correspondingly smaller amount, for example about 0.1-3 wt.%, is sufficient. On the other hand, for applications which are based on the reflection of visible light by cholesteric layers, pitches of less than 2 µm, for example about 0.4-0.6 µm, are required, which requires a correspondingly higher amount of chiral dopant. For such applications and in the case of use in tilted smectic phases an amount of about 3-30 wt.%, especially about 5-20 wt.%, of optically active dopants of formula I is in general preferred.

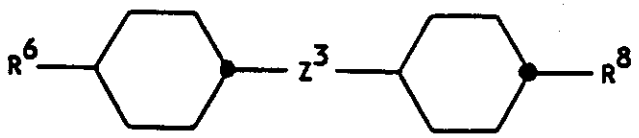
The mixtures in accordance with the invention which have a cholesteric phase can preferably contain, in addition to one or more optically active compounds of formula I, one or more compounds of the following general formulae as components of the nematic or cholesteric carrier material:



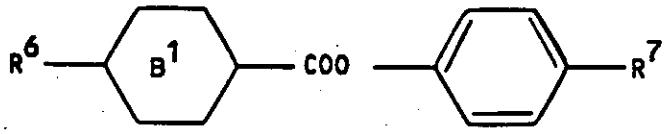
V



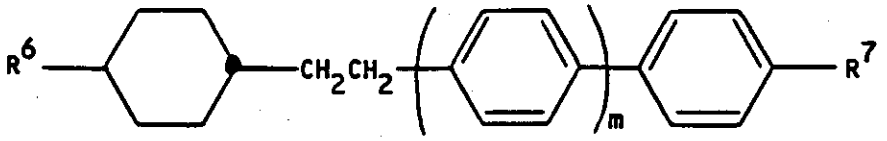
VI



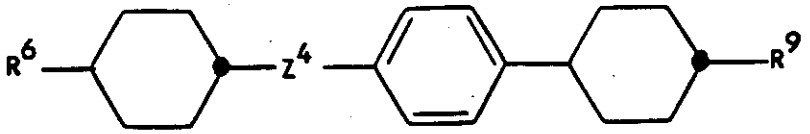
VII



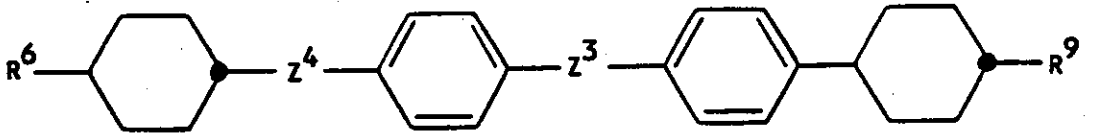
VIII



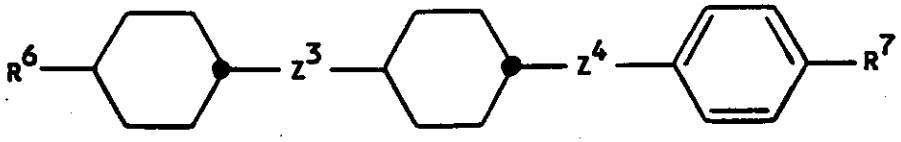
IX



X



XI



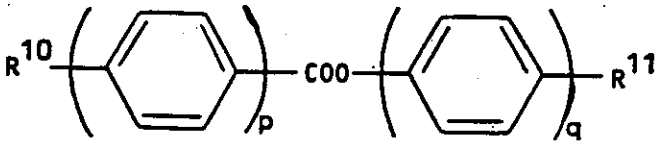
XII

wherein m stands for the number 0 or 1; ring B^1 represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; R^6 denotes alkyl, alkenyl or on a benzene ring also alkoxy or alkenyloxy; R^7

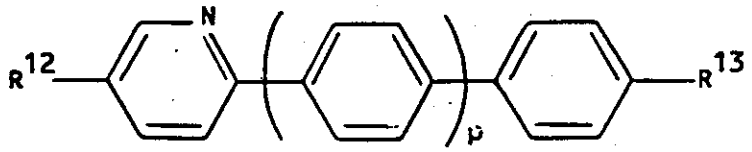
signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; Z^3 denotes a single covalent bond or $-CH_2CH_2-$; R^8 signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkoxymethyl or alkenyloxymethyl; Z^4 denotes a single covalent bond, $-COO-$ or $-CH_2CH_2-$; and R^9 signifies alkyl or alkenyl.

R^6, R^7, R^8 and R^9 each preferably have a maximum of 12 carbon atoms, especially a maximum of 7 carbon atoms. Preferred alkenyl groups are 3E-alkenyl, 4-alkenyl or on a cyclohexane ring also 1E-alkenyl. 2E-Alkenyloxy and 3-alkenyloxy are preferred alkenyloxy groups.

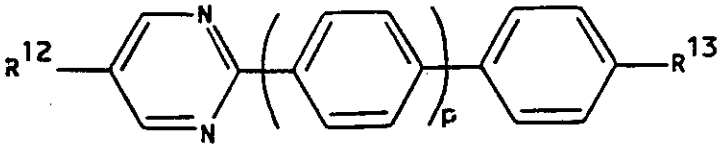
The mixtures in accordance with the invention which have a chiral tilted smectic phase can preferably contain, in addition to one or more optically active compounds of formula I, one or more compounds of the following general formulae as components of the carrier material:



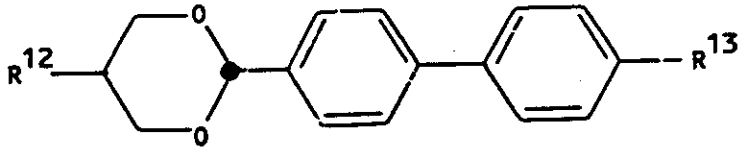
XIII



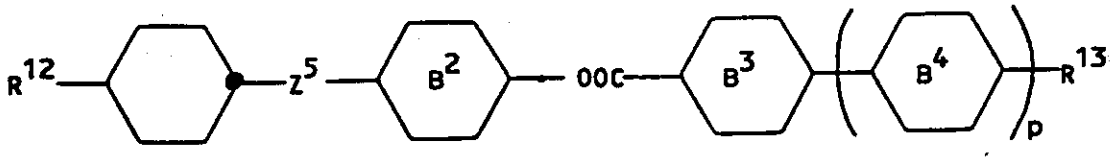
XIV



XV



XVI



XVII

wherein p and q each independently stand for the number 0 or 1; R^{10} and R^{11} each independently signify alkyl, alkoxy, alkanoyloxy, alkoxycarbonyl, alkenyl or alkenyloxy; R^{12} denotes alkyl or alkenyl; R^{13} signifies alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; rings B^2, B^3 and B^4 each independently

represent 1,4-phenylene or halogen-substituted 1,4-phenylene; and Z^5 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, -COO- oder -OOC-.

R^{10}, R^{11}, R^{12} and R^{13} each preferably have a maximum of 18 carbon atoms, especially about 5-12 carbon atoms. 2-Fluoro-1,4-phenylene and 2,3-difluoro-1,4-phenylene are preferred halogen-substituted 1,4-phenylene groups. Those compounds of formulae XIII-XVII in which R^{11} or, respectively, R^{13} signifies alkoxy or alkenyloxy are in general preferred.

The manufacture of the liquid crystalline mixtures and of the electro-optical devices can be effected in a manner known per se.

The invention is illustrated in more detail by the following Examples. Optical antipodes of the compounds of formula I have in each case the same phase transition temperatures and induce the same absolute values of the spontaneous polarization and of the twisting, but with opposite signs. The abbreviations used for the characterization of the phase transitions have the following significances:

C stands for crystalline,
S stands for smectic,
S_A, S_B, S_C etc. stand for smectic A, B, C etc.,
S_C*, S_F* etc. stand for chiral smectic C, F etc.,
N stands for nematic,
N* stands for cholesteric,
I stands for isotropic.

Example 1

A mixture of 3.0 g of (2S,3R)-2-octyl-1,3-butanediol, 3.07 g of 4'-cyano-4-biphenylcarboxaldehyde, 0.1 ml of 1N sulphuric acid and 30 ml of toluene was placed under nitrogen in a round flask having a magnetic stirrer, water separator and condenser. The mixture was heated to reflux for 3 hours while separating water. The cooled reaction mixture was poured into aqueous sodium hydrogen carbonate solution and treated with methylene chloride. The aqueous phase was separated and extracted twice with methylene chloride. The combined organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Recrystallization of the crude product obtained (5.84 g) from a mixture of 200 ml of hexane

and 25 ml of ethyl acetate gave 4.97 g of 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3dioxan-2-yl]-4cyanobiphenyl with m.p. (C-S_A) 114.5°C, cl.p. (S_A-I) 128.4°C.

The (2S,3R)-2-octyl-1,3-butanediol used as the starting material was prepared as follows:

a) A mixture of 83.5 g of diisopropylamine and 400 ml of tetrahydrofuran was treated dropwise at -20°C within 30 minutes with 500 ml of a 1.6M solution of butyllithium (0.800 mol) in hexane. The mixture was stirred at - 20°C to -50°C for a further 30 minutes. Subsequently, the mixture was treated dropwise at -50°C within 30 minutes with a solution of 50 g (0.378 mol) of ethyl (3R)-3-hydroxybutyrate in 250 ml of tetrahydrofuran and stirred at -30°C for a further 30 minutes. Thereafter, the reaction mixture was treated dropwise at -50°C within 30 minutes with a solution of 108 g of 1-bromooctane (0.560 mol) in 96.5 g of hexamethylphosphoric acid triamide. The reaction mixture was left to warm to room temperature and was stirred at 25°C for a further 3 hours. Subsequently, the brown reaction solution was poured into 1.3 l of water and extracted three times with ethyl acetate. The organic phases were washed with saturated sodium chloride solution, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated. High vacuum distillation of the brown oil obtained (128 g) gave 54 g of ethyl (2S,3R)-3-hydroxy-2-octylbutyrate with b.p. 99°C/0.03 Torr and $[\alpha]_D$ = +6.2° (c = 1% in chloroform).

b) A suspension of 33.5 g (0.883 mol) of lithium aluminium hydride in 980 ml of diethyl ether was treated dropwise at room temperature within 30 minutes with a solution of 54 g of ethyl (2S,3R)-3-hydroxy-2-octylbutyrate in 250 ml of diethyl ether. Subsequently, the reaction mixture was heated to reflux for 2.5 hours and then cooled to 0°C. Thereafter, the reaction mixture was treated dropwise with 100 ml of acetone and then with saturated sodium carbonate solution until a precipitate had formed. The ether phase was decanted off and filtered. The residue in the reaction flask was triturated a further twice with 1 l of diethyl ether each time and in each case the ether phase was decanted off and filtered. The ether phased were combined and concentrated to dryness. There were thus obtained 45 g of crude product as a yellow oil. High vacuum distillation up to an oil bath temperature of 160°C gave as the residue 40 g of (2S,3R)-2-octyl-1,3-butanediol with $[\alpha]_D$ = +18.7° (c = 1% in chloroform).

The following compounds can be manufactured in an analogous manner:

4'-[(2S,4R,5S)-5-Decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-cyanobiphenyl, m.p. (C-S_A) 115,2°C, cl.p. (S_A-I) 130.6°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]benzonitrile, m.p. (C-N*) 65.3°C, cl.p. (N*-I) 91.2°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]-1-fluorobenzene, m.p. 63.5°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]-1,2-difluorobenzene, m.p. 32.9°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]-1-chlorobenzene, m.p. 66.7°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]-1-chloro-2-fluorobenzene, m.p. 40°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-(2-propenyl)-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-cyclohexyl]benzonitrile, m.p. 87.2°C;

5-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-(4-decyloxyphenyl)pyrimidine, m.p. (C-N*) 67.5°C, cl.p. (N*-I) 106.7°C;

5-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-(3-fluoro-4-hexyloxyphenyl)pyridine, m.p. (C-N*) 72.2°C, cl.p. (N*-I) 87.7°.

Example 2

8.8 g of terephthalaldehyde were treated with a solution of 25 g of (2S,3)-2-octyl-1,3-butanediol in 500 ml of toluene while gassing with nitrogen in a sulphonation flask having a stirrer, condenser and water separator. Subsequently, the mixture was treated with 1 ml of 1N sulphuric acid and heated to reflux for 18 hours. Thereafter, the reaction mixture was cooled to room temperature, treated with 1.5 ml of trimethylamine and partitioned in 500 ml of diethyl ether and 500 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution. The aqueous phase was separated and extracted twice with 300 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 400 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution each time and once with 400 ml of water, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated. Chromatographic purification of the crude product obtained (31 g) on silica gel with petroleum ether/ethyl acetate (vol. 95:5) and two-fold recrystallization from hexane gave 19.1 g of 1,4-bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzene as white crystals with m.p. (C-I) 80.4°C and $[\alpha]_D$ = +32.0° (c = 1% in chloroform).

Example 3

A mixture of 4.93 g of 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid, 2.28 ml of (R)-2-octanol, 3.72 g of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, 205 mg of 4-(dimethylamino)pyridine and 450 ml of methylene chloride was stirred for 4 hours while gassing with nitrogen. Subsequently, the reaction mixture was filtered and the filtrate was evaporated. The crude product obtained (11.28 g) was suspended in 150 ml of methylene chloride. The suspension was filtered and the filtrate was evaporated. Crystallization of the yellow liquid obtained (7.62 g) at -20°C in hexane, separation of the crystalline impurities by filtration, evaporation of the mother liquor and filtration over basic aluminium oxide with methylene chloride gave 4.40 g of 4'-[(2S,4R, 5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid (R)-2-octyl ester with cl.p. -25°C and $[\alpha]_D$ = -13.1° (c = 0.7% in chloroform).

The 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid used as the starting material was prepared as follows:

4.97 g of 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl)-4-cyanobiphenyl was treated with a solution of 7.1 g of potassium hydroxide in 70 ml of diethylene glycol while gassing with nitrogen. The mixture was heated to 180°C for 2.5 hours. Thereafter, the reaction mixture was cooled to 70°C, diluted with 150 ml of water and adjusted to pH 9 with 1N hydrochloric acid. The solution was cooled with ice, treated with 250 ml of methylene chloride and adjusted to pH 3-3.5 with 1N hydrochloric acid. The aqueous phase was separated and extracted three times with methylene chloride. The combined organic phases were washed three times with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. This gave 4.93 g of 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid as a yellowish, solid residue.

The following compounds can be manufactured in an analogous manner:

4-[(2S,4R,5S)-5-(2-Propenyl)-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoic acid (R)-2-octyl ester, isotropic oil;

4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoic acid (R)-2-octyl ester, isotropic oil;

4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoic acid (R)-2-hexyl ester, isotropic oil;

4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoic acid (R)-2-octyl ester, isotropic oil;

4'-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid (R)-2-octyl ester, m.p. (C-I) 21.6°C;

4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid (R)-1-(isobutyloxycarbonyl)ethyl ester, m.p. (C-I) 57.5°C;

4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl] cyclohexyl]benzoic acid (R)-2-octyl ester, m.p. (C-I) 24.8°C.

Example 4

A mixture of 380 mg of 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenol, 185 mg of (S)-2-fluorocaproic acid, 333 mg of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, 20 mg of 4-(dimethylamino)pyridine and 40 ml methylene chloride was stirred at room temperature under nitrogen for 16.5 hours. Subsequently, the suspension was filtered and the filtrate was evaporated on a rotary evaporator. The crude product (1.0 g) was suspended in 50 ml of methylene chloride, the suspension was filtered and the filtrate was evaporated. Recrystallization of the white, solid residue (0.5 g) from hexane gave 0.4 g of 1-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-[(S)-2-fluorohexanoyloxy]benzene as white crystals with m.p. (C-I) 58.8°C and $[\alpha]_D$ = +16.7° (c = 1% in chloroform).

The 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-phenol used as the starting material was prepared as follows:

A mixture of 320 mg of (2S,3R)-2-octyl-1,3-butanediol, 193 mg of p-hydroxybenzaldehyde, 0.1 ml of 1N sulphuric acid and 20 ml of toluene was placed under nitrogen in a round flask having a magnetic stirrer, water separator and condenser. The mixture was heated to reflux for 3 hours while separating water. The cooled reaction mixture was poured into aqueous sodium hydrogen carbonate solution and treated with diethyl ether. The aqueous phase was separated and extracted three times with diethyl ether. The combined organic phases were washed three times with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Recrystallization of the yellowish, solid residue (480 mg) from hexane/ethyl acetate (vol. 25:1) gave 410 mg of 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3dioxan-2-yl]phenol as yellowish crystals with $[\alpha]_D$ = +27° (c = 1% in chloroform).

The following compounds can be manufactured in an analogous manner:

4-Octyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3dioxan-2-yl]phenyl ester, m.p. (C-S) 52°C, S-N* 57.4°C, cl.p. (N*-I) 101°C;

4-hexyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenyl ester, m.p. (C-N*) 77°C, cl.p. (N*-I) 101°C;

4-hexyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3dioxan-2-yl]-3-chlorophenyl ester, m.p. (C-I) 47.5°C.

Example 5

A solution of 1.7 g of 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3dioxan-2-yl]-4-cyanobiphenyl in 12 ml of toluene was treated with 4.6 ml of diisobutylaluminium hydride at 0°C within 10 minutes while gassing with nitrogen. The reaction mixture was stirred for a further 3 hours without cooling and then treated cautiously with ice/water. The mixture was partitioned in diethyl ether/water, adjusted to pH 6 with 1N sulphuric acid and the aqueous phase was separated and extracted three times with diethyl ether. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. The crude 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxaldehyde obtained (1.55 g) was converted in an analogous manner to Example 1 into 4,4'-bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl1,3-dioxan-2-yl]-biphenyl; m.p. (C-N*) 95.3°C, cl.p. (N*-I) 120.5°C.

Example 6

The following liquid crystal basic mixture BM-1 was used to measure the induced pitch and its temperature dependence in liquid crystal materials:

5.36	wt % of	4'-ethyl-4-cyanobiphenyl,
3.18	"	4'-propyl-4-cyanobiphenyl,
6.08	"	4'-butyl-4-cyanobiphenyl,
6.53	"	4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzonitrile,
14.67	"	4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzonitrile,
5.21	"	4-ethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene
16.54	"	4-ethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]benzene,
5.60	"	4"-pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5.71	"	4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl
15.95	"	1-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]4-(trans-

4-pentylcyclohexyl)benzene,
4.74 " 4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
7.59 " 4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-trans-4-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)ethyl]-
2.84 " cyclohexanecarboxylic acid 4-cyanophenylester
m.p. <-30°C, cl.p. (N-I) 90°C; Δe = 8.5, Δn = 0.139 and η = 22 mPa•s measured at 22°C.

The twisting capacity of the optically active dopant and its temperature dependence is characterized by the parameters A, B and C corresponding to the serial progression:

$$\frac{1}{pc} = A + BT_1 + CT_1^2$$

wherein p, c and T_1 have the following significances:

T_1 = T-22°C
T = temperature in °C
p = pitch in µm (a positive value signifies a clockwise helical structure and a negative value signifies an anticlockwise helical structure)
c = concentration of the optically active dopant in wt.%.

Basic mixture BM-1 (99 wt.%) was in each case mixed with 1 wt.% of one of the following dopants of formula I:

D-1 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid (R)-2-octyl ester,
D-2 = 4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoic acid (R)-2-octyl ester,
D-3 = 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-benzoic acid (R)-2-octyl ester,
D-4 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4--cyanobiphenyl,
D-5 = 4'-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-4-biphenylcarboxylic acid (R)-2-octyl ester,
D-6 = 4,4'-bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan--2-yl]biphenyl,
D-7 = 1,4-bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzene,
D-8 = 4-[trans-4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-

2-yl]cyclohexyl]benzonitrile.

The helical pitch p at 22°C, the change ΔT_C in the clearing point and the values of A, B and C of the cholesteric mixtures obtained are given in Table 1.

Table 1

Dopant	p [μm]	ΔT_C [°C]	A [10^{-2}•μm^{-1}•wt.-%$^{-1}$	B [10^{-4}•μm^{-1}•wt.-%$^{-1}$•°C^{-1}]	C [10^{-4}•μm^{-1}•wt.-%$^{-1}$•°C^{-1}]
C-1	6.79	-0.9	14.72	1.757	-1.138
C-2	6.5	-1.1	15.42	-2.946	-4.192
D-3	6.30	-4.2	15.864	0.703	0.789
D-4	14.9	-1.5	6.699	0.832	0.444
D-5	7.5	-2.5	13.52	1.315	-1.480
D-6	12.2	-0.3	8.476	2.806	1.028
D-7	7.4	-1.8	16.26	2.729	-2.461
D-8	15.8	-1.4	6.308	-0.328	0.690

Example 7

The following cholesteric mixtures CM-1 to CM-6 illustrate the use of several chiral dopants for the production of a short helical pitch with low temperature dependence. For this purpose, several nematic basic mixtures were mixed with a combination of 3 or 4 chiral dopants. The cholesteric mixtures obtained are especially suitable for cholesteric filters and are characterized by a low temperature dependence of the wavelength λ_{max} of the selectively reflected, circularly polarized light. The values of λ_{max} measured at different temperatures T, are compiled in Table 2. The abbreviations of the components used in the Mixture Examples have the following significances:

2PP	=	4'-ethyl-3-cyanobiphenyl,
3PP	=	4'-propyl-4-cyanobiphenyl,
4PP	=	4'-butyl-4-cyanobiphenyl,
3CP	=	4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzonitrile,
5CP	=	4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzonitrile,
3CP2	=	4-ethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene,
3CAPO2	=	4-ethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-benzene,
5CAPO2	=	4-ethoxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethyl]benzene,
5PPP	=	4"-pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5CPP	=	4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,
5CPAC4	=	1-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzene,
5CPPAC4	=	4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
5CPAPAC4	=	4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,1'-ethylene-dibenzene,
3CACEP	=	trans-4-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]cyclohexanecarboxylic acid 4-cyanophenyl ester,
1d(3)CCO1	=	trans-4-methoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)-cyclohexyl]cyclohexane,
1d(1)CC101	=	trans-4-methoxymethyl-1-[trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl]cyclohexane,
0d(3)CCO2	=	trans-4-ethoxy-1-[trans-4-(3-butenyl)-cyclohexyl]cyclohexane,
0d(4)CCO2	=	trans-4-ethoxy-1-[trans-4-(4-pentenyl)-

cyclohexyl]cyclohexane,

1d(3)CPO2	=	4-ethoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]benzene,
3CPOd(3)1	=	4-(2E-butenyloxy)-1-(trans-4-propyl-cyclohexyl)benzene,
5CPOd(3)1	=	4-(2E-butenyloxy)-1-(trans-4-pentyl-cyclohexyl)benzene,
1d(3)CPP2	=	4'-ethyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
1d(3)CPP3	=	4'-propyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
3CEPCd(3)1	=	trans-4-propylcyclohexanecarboxylic acid 4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]phenyl ester,
0d(3)CP	=	4-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]benzonitrile,
1d(1)CP	=	4-[trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl]-benzonitrile,
4PP(1)P5	=	5-(4-butylphenyl)-2-(4-pentylphenyl)-pyrimidine,
2CP(1)P5	=	5-(trans-4-ethylcyclohexyl)-2-(4-pentylphenyl)pyrimidine,
3PPt1	=	4-(1-propynyl)-4'-propylbiphenyl,
D-7	=	1,4-bis-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzene,
D-2	=	4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]benzoic acid (R)-2-octyl ester,
D-10	=	(4S,5S)-2-[trans-4-(4-cyanophenyl)cyclohexyl]-1,3-dioxolane-4,5-dicarboxylic acid diethyl ester,
D-11	=	(S)-4'-(2-methylbutyl)-4-cyanobiphenyl.

Mixture CM-1

4.350	wt.% of	2PP
2.580	"	3PP
4.930	"	4PP
5.300	"	3CP
11.900	"	5CP
4.230	"	3CP2
13.420	"	3CAPO2
4.540	"	5PPP
4.630	"	5CPP
12.940	"	5CPAC4
3.850	"	5CPPAC4

6.160	"	5CPAPAC4
2.310	"	3CACEP
7.700	"	D-7
7.310	"	D-10
3.850	"	D-2

Mixture CM-2

4,220	wt.% of	2PP
2,500	"	3PP
4,780	"	4PP
5,140	"	3CP
11,540	"	5CP
4,100	"	3CP2
13,020	"	3CAPO2
4,410	"	5PPP
4,490	"	5CPP
12,550	"	5CPAC4
3,730	"	5CPPAC4
5,970	"	5CPAPAC4
2,240	"	3CACEP
8,700	"	D-7
8,260	"	D-10
4,350	"	D-2

Mixture CM-3

3.190	wt.% of	1d(3)CCO1
7.960	"	1d(1)CC101
5.570	"	0d(3)CCO2
3.180	"	0d(4)CCO2
2.390	"	1d(3)CPO2
3.980	"	3CPOd(3)1
4.780	"	5CPOd(3)1
4.780	"	3CAPO2
4.780	"	5CAPO2
3.980	"	1d(3)CPP2
5.570	"	1d(3)CPP3
6.370	"	5CPAC4
3.980	"	3CEPCd(3)1
3.980	"	0d(3)CP
3.180	"	1d(1)CP
2.390	"	4PP(1)P5
2.390	"	2CP(1)P5
2.390	"	5CPPAC4
4.780	"	3PPt1

6.710 "	D-7
6.320 "	D-10
4.190 "	D-2
3.160 "	D-11

Mixture CM-4

3.070 wt.% of	1d(3)CO1
7.680 "	1d(1)CC101
5.380 "	0d(3)CCO2
3.070 "	0d(4)CCO2
2.300 "	1d(3)CP02
3.840 "	3CPOd(3)1
4.610 "	5CPOd(3)1
4.610 "	3CAPO2
4.610 "	5CAPO2
3.840 "	1d(3)CPP2
5.370 "	1d(3)CPP3
6.140 "	5CPAC4
3.840 "	3CEPCd(3)1
3.840 "	0d(3)CP
3.070 "	1d(1)CP
2.300 "	4PP(1)P5
2.300 "	2CP(1)P5
2.300 "	5CPPAC4
4.610 "	3PPt1
7.650 "	D-7
7.200 "	D-10
4.770 "	D-2
3.600 "	D-11

Mixture CM-5

2.970 wt.% of	1d(3)CCO1
7.420 "	1d(1)CC101
5,190 "	0d(3)CCO2
2.970 "	0d(4)CCO2
2.230 "	1d(3)CP02
3.710 "	3CPOd(3)1
4.450 "	5CPOd(3)1
4.450 "	3CAPO2
4.450 "	5CAPO2
3.710 "	1d(3)CPP2
5.190 "	1d(3)CPP3
5.930 "	5CPAC4
3.710 "	3CEPCd(3)1

3.710 "	0d(3)CP
2.970 "	1d(1)CP
2.230 "	4PP(1)P5
2.230 "	2CP(1)P5
2.230 "	5CPPAC4
4.450 "	3PPtT
8.500 "	D-7
8.000 "	D-10
5.300 "	D-2
4.000 "	D-11

Mixture CM-6

4.050 wt.% of	2PP
2.400 "	3PP
4.590 "	4PP
4.930 "	3CP
11.080 "	5CP
3.930 "	3CP2
12.490 "	3CAPO2
4.230 "	5PPP
4.310 "	5CPP
12.040 "	5CPAC4
3.580 "	5CPPAC4
5.730 "	5CPAPAC4
2.140 "	3CACEP
10.000 "	D-7
9.500 "	D-10
5.000 "	D-2

Table 2

T [°C]	λ_{max}[nm]					
	CM-1	CM-2	CM-3	CM-4	CM-5	CM-6
0	610	527	616	540	467	456
10	610	527	614	540	467	460
20	610	534	613	540		
22					471	464
30	618	535	612	541	471	470
40	621	540	611	540	476	473
50	636	548	624	544	478	477

Example 8

The chiral tilted smectic mixtures SM-1 to SM-3 set forth in Table 3 illustrate the use of the chiral dopants of formula I in a tilted smectic liquid crystal. 1/(pc) characterizes the twisting capacity of the chiral dopant, with p and c having the significances given in Example 5. P_S denotes the spontaneous polarization (extrapolated to 100 wt.%). The concentrations given in Table 3 are in wt.%. The abbreviations used for the components have the following significances:

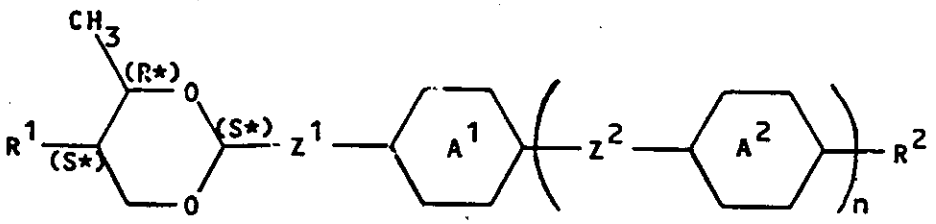
10OPEPAC5	=	4-Decyloxybenzoic acid 4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl ester,
11OPEPAC5	=	4-undecyloxybenzoic acid 4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl ester,
12OPEPAC5	=	4-dodecyloxybenzoic acid 4-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]phenyl ester,
7P(1)PO8	=	2-(4-octyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidine,
9P(1)PO6	=	2-(4-hexyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidine,
9P(1)PO9	=	2-(4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidine,
10P(1)PO10	=	2-(4-decyloxyphenyl)-5-decylpyrimidine,
D-12	=	4-octyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-octyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenyl ester,
D-13	=	4-hexyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]phenyl ester,
D-14	=	4-hexyloxybenzoic acid 4-[(2S,4R,5S)-5-decyl-4-methyl-1,3-dioxan-2-yl]-3-chlorophenyl ester.

Table 3

	SM-1	SM-2	SM-3
10OPEPAC5	23.4%	23.2%	23.4%
11OPEPAC5	11.7%	11.6%	11.7%
12OPEPAC5	11.7%	11.6%	11.7%
7P(1)PO8	4.3%	4.3%	4.3%
9P(1)PO6	14.6%	14.6%	14.7%
9P(1)PO9	14.6%	14.6%	14.7%
10P(1)PO10	12.7%	12.6%	12.8%
D-12	7.0%	-	-
D-13	-	7.5%	-
D-14	-	-	6.5%
1/(pc) [$mm^{-1} \cdot wt.\%^{-1}$].	+12	+4.5	+8.3
P_s [nC/cm^2]	-67	-33	+24
Transition temperature[°C]	59.9(S_C*-N*) 98.8 (N*-I)	58(S_C*-S_A)	51(S_C*-S_A)

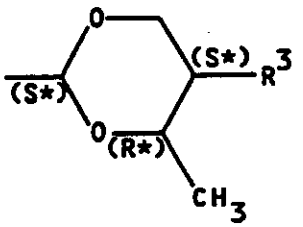
Claims

1. Optically active compounds of the general formula



I

wherein n stands for the number 0 or 1; Z^1 denotes a single covalent bond or $-CH_2CH_2-$; Z^2 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO- or -OOC-; rings A^1 and A^2 each independently represent trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene in which optionally 1 CH or 2 CH groups is/are replaced by nitrogen; R^2 denotes a group R^4 or a group of the general formula



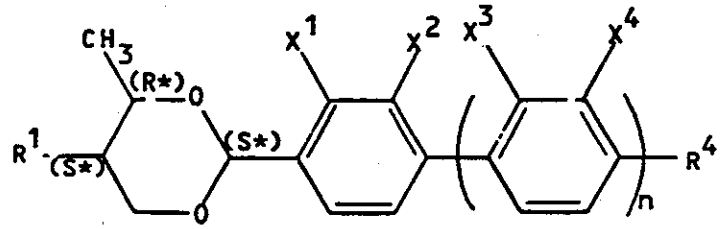
II

R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by $-CHY^2-$; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; R^1 and R^3 denote alkyl with 1-18 carbon atoms in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O- and/or optionally one or more hydrogen atoms is/are replaced by fluorine; and (S*) and (R*) denote the relative configurations of the chiral carbon atoms.

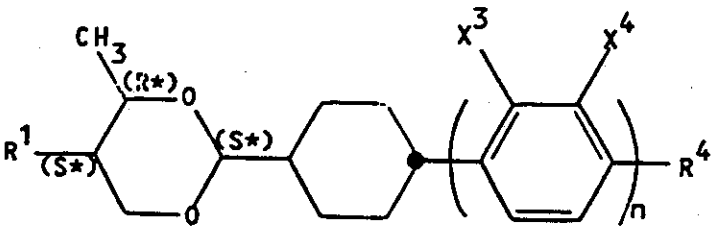
2. Compounds according to claim 1, characterized in that ring A^2 represents 1,4-phenylene or halogen-substituted 1,4-phenylene, Z^2 denotes a single covalent bond, $-CH_2CH_2-$ or -OOC- and Z^1 denotes a single covalent bond.

3. Compounds according to claim 1 or 2, characterized in that ring A^1 represents pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, trans-1,4-cyclohexylene or optionally halogen-, cyano- and/or methyl-substituted 1,4-phenylene.

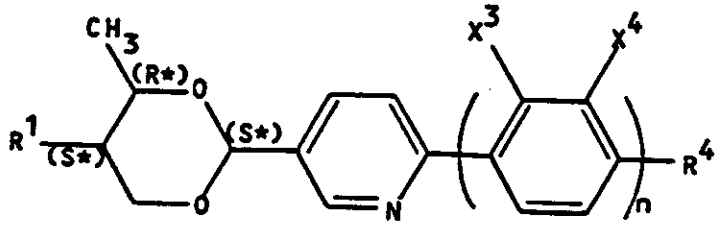
4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized by the general formulae



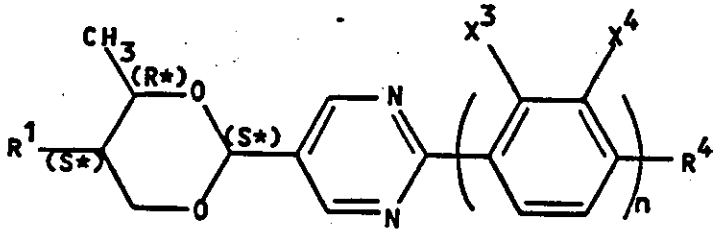
I-1



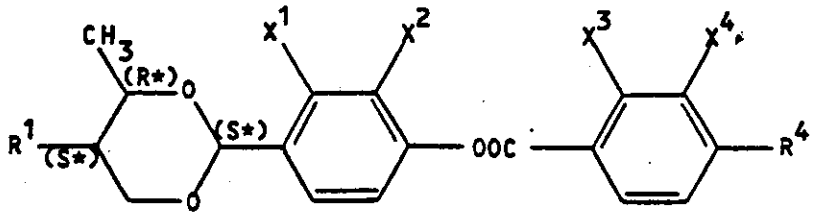
I-2



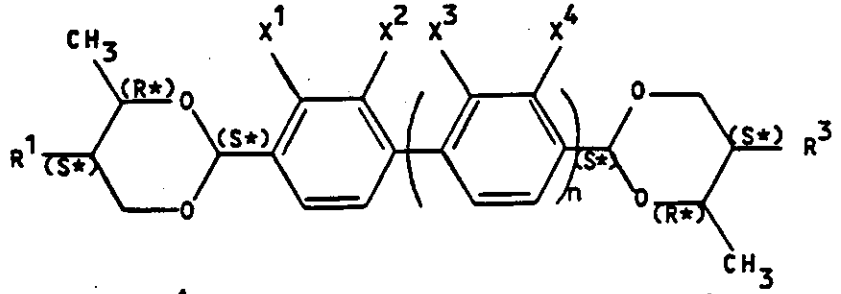
I-3



I-4



I-5



I-6

wherein R^4 signifies cyano, halogen, $-OCY^1F_2$, $-CY^1F_2$ or an alkyl group in which optionally one >CH-CH< is replaced by >C=C< and/or optionally one methylene group or two non-adjacent methylene groups is/are replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or optionally one methylene group is replaced by $-CHY^2-$; Y^1 denotes hydrogen or fluorine; Y^2 signifies halogen, cyano or methyl; X^1, X^2, X^3 and X^4 each independently denote hydrogen or halogen; and n, R^1, R^3, (S*) and (R*) have the above significances.

5. Compounds according to claim 4, characterized in that X^1, X^2, X^3 and X^4 each independently signify hydrogen, fluorine or chlorine.

6. Compounds according to claim 5, characterized in that X^1 signifies hydrogen, fluorine or chlorine, X^2 and X^3 signify hydrogen and X^4 signifies hydrogen, fluorine or chlorine.

7. Compounds according to any one of claims 1 to 6, characterized in that R^1 and R^3 signify alkyl.

8. Compounds according to any one of claims 1 to 7, characterized in that R^4 signifies cyano, fluorine, chlorine, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, difluoromethyl, trifluoromethyl, alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, 1-(alkoxycarbonyl)ethoxycarbonyl, alkanoyloxy, 2-fluoroalkanoyloxy, alkenyl or alkenyloxy.

9. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that R^1, R^3 and R^4 have 1-18, preferably 1-12, carbon atoms.

10. A liquid crystalline mixture having at least two components, characterized in that at least one component is an optically active compound of formula I defined in claim 1.

11. A liquid crystalline mixture according to claim 10, characterized in that it contains one or more optically active compounds of formula I and a liquid crystalline carrier material having a nematic, cholesteric or tilted smectic phase.

12. A liquid crystalline mixture according to claim 10 or 11, characterized in that the amount of compounds of formula I amounts to 0.1-40 wt.%.

13. The use of liquid crystalline mixtures in accordance with claim 10 for optical or electro-optical purposes.

REGISTER ENTRY FOR EP0457105

European Application No EP91107070.4 filing date 02.05.1991

Application in German

Priority claimed:
15.05.1990 in Switzerland - doc: 163590

Designated States CH DE FR GB IT LI NL

Title CHIRAL DIOXANES AS COMPONENTS OF LIQUID CRYSTAL MIXTURES.

Applicant/Proprietor
F. HOFFMANN-LA ROCHE AG Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland
[ADP No. 56779911001]

Inventors
DR. RICHARD BUCHECKER, Felsenstrasse 10, CH-8008 Zürich, Switzerland
[ADP No. 55198063001]

DR. JÜRG FÜNFSCHILLING, Weierhofstrasse 138, CH-4045 Basel, Switzerland
[ADP No. 59132001001]

DR. MARTIN SCHADT, Liestalerstrasse 77, CH-4411 Seltisberg, Switzerland
[ADP No. 52684529001]

Classified to
C07D C09K

Address for Service
ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, WELWYN GARDEN CITY, Herts, AL7 3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]

EPO Representative
NORBERT A. COTTONG, Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland [ADP No. 50406289001]

Publication No EP0457105 dated 21.11.1991 and granted by EPO 26.07.1995.
Publication in German

Examination requested 02.05.1991

Patent Granted with effect from 26.07.1995 (Section 25(1)) with title CHIRAL DIOXANES AS COMPONENTS OF LIQUID CRYSTAL MIXTURES.. Translation filed 03.10.1995

09.10.1995 Patent Granted with effect from 26.07.1995 (Section 25(1)) with title CHIRAL DIOXANES AS COMPONENTS OF LIQUID CRYSTAL MIXTURES. Translation filed 03.10.1995
Entry Type 2.2 Staff ID. LMA2 Auth ID. F54

**** END OF REGISTER ENTRY ****

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0457105

PROPRIETOR(S)

F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland

DATE FILED 02.05.1991

DATE GRANTED 26.07.1995

DATE NEXT RENEWAL DUE 02.05.1997

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 16.04.1996

YEAR OF LAST RENEWAL 06

STATUS PATENT IN FORCE

**** END OF REPORT ****