

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 619 A5

4(51) C 07 C 121/52 C 07 D 239/26
 C 07 C 121/64 C 07 D 239/34
 C 07 D 213/06 C 09 K 19/08
 C 07 D 213/26 C 09 K 19/34
 C 07 D 213/65

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 307 129 8
 (31) P3632411.6

(22) 22.09.87
 (32) 24.09.86

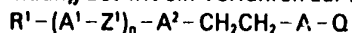
(44) 08.03.89
 (33) DE

(71) siehe (73)
 (72) Wächtler, Andreas, Dr.; Krause, Joachim, Dr.; Pauluth, Detlef, Dr., DE
 (73) Merck Patent GmbH, Darmstadt, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Ethanderivaten

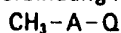
(55) Herstellungsverfahren, Ethanderivate

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanderivaten der Formel II



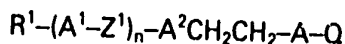
II

worin R^1 , A^1 , Z^1 , n , A^2 , Q und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, bei welchem eine reaktionsfähige Methylenverbindung mit einer Verbindung der Formel I



I

in Gegenwart einer Base umgesetzt wird.

Patentansprüche:**1. Verfahren zur Herstellung von Etherderivaten der Formel II**

II,

worin

Q CN, 5-R²-Pyrimidin-2-yl, 5-R²-Pyridin-2-yl, oder falls A Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl ist, auch p-R²-Phenyl,

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H, eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen bedeutet, die geradkettig oder verzweigt sein kann, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -O-CO- und/oder -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A unsubstituiertes oder ein oder mehrmals durch F, Cl oder CN substituiertes 1,4-Phenylen, oder im Falle von Q = CN unsubstituiertes oder ein oder mehrmals durch F, Cl oder CN substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

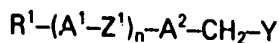
A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander eine unsubstituierte oder durch F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃- und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylengruppe oder 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, oder im Falle von Q 5-R²-Pyrimidin-2-yl, 5-R²-Pyridin-2-yl oder p-R²-Phenyl oder falls R¹ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, A² auch eine Einfachbindung,

Z¹ -CO-O-, -O-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O- oder eine Einfachbindung,

und

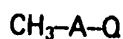
n 0, 1 oder 2

bedeutet, mit der Maßgabe, daß n = 0 ist, wenn A² eine Einfachbindung bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine reaktionsfähige Methylenverbindung der Formel III



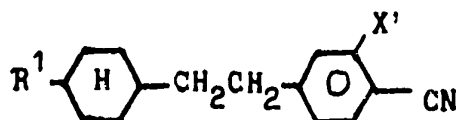
III,

worin R¹, A¹, Z¹, n und A² die angegebene Bedeutung haben und Y eine reaktionsfähige Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel I



I,

worin A und Q die angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Etherderivaten der Formel IV

IV,

worin

R¹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, die geradkettig oder verzweigt sein kann, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -O-CO- und/oder -Co-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind

und

X' F, Cl oder CN

bedeutet.

3. Verfahren zur Verwendung von Verbindungen als Ausgangsverbindungen zur Synthese vom flüssigkristallinen Substanzen und Zwischenprodukten, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verbindungen diejenigen der Formel I nach Anspruch 1 verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanderivaten der Formel II



worin

- Q CN, 5-R²-Pyrimidin-2-yl, 5-R²-Pyrimidin-2-yl, oder, falls A Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl ist, auch p-R²-Phenyl,
- R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H, eine Alkylgruppe mit 1–12 C-Atomen bedeutet, die geradkettig oder verzweigt sein kann, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder –CO-Gruppen und/oder –O–CO– und/oder –CO–O– und/oder –CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
- A unsubstituiertes oder ein oder mehrmals durch F, Cl oder CN substituiertes 1,4-Phenyl, oder im Falle Q = CN unsubstituiertes oder ein oder mehrmals durch F, Cl oder CN substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander eine unsubstituierte oder durch F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₂- und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylengruppe oder 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, oder im Falle von Q 5-R²-Pyrimidin-2-yl, 5-R²-Pyridin-2-yl oder p-R²-Phenyl oder falls R¹ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, A² auch eine Einfachbindung,
- Z¹ –CO–O–, –O–CO–, –CH₂CH₂–, –OCH₂–, –CH₂O– oder eine Einfachbindung, und
- n 0, 1 oder 2

bedeutet, mit der Maßgabe, daß n = 0 ist, wenn A² eine Einfachbindung bedeutet.

Verbindungen der Formel II sind als Ausgangsmaterialien zur Synthese von Flüssigkristallen und/oder als Flüssigkristalle selbst geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Solche Ethanderivate werden bisher meist durch Reduktion einer entsprechenden Ketoverbindung oder durch Hydrierung entsprechender Vinyl-Verbindungen hergestellt. Eine endständige Cyanogruppe muß dabei meist am Schluß der Synthese durch Substitutionsreaktionen nachträglich eingeführt werden.

Da für diese Ausgangsmaterialien selbst schon aufwendig und über mehrere Stufen verlaufende Synthesewege notwendig sind, wurde dringend ein neuer Lösungsweg zur Herstellung solcher Verbindungen mit einer Ethylengruppe benötigt.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Ethanderivaten zur Verfügung gestellt, das durch einen einfachen präparativen Zugang charakterisiert ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen einfachen präparativen Zugang zu flüssigkristallinen Ethanderivaten zu finden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die im Prinzip bekannte Alkylierung von Tolunitril, beschrieben von F. H. Rash, S. Boatman, C. R. Hauser in J. Org. Chem. 32 (2), 372-5 (1967) oder E. M. Kaiser, J. D. Petty in J. Organometallic Chem., 107 (1976), 219, für die Synthese von Ethanderivaten, die als Flüssigkristallmaterialien und/oder als Zwischenstufen für die Herstellung von Flüssigkristallen geeignet sind, einen präparativ einfachen Zugang ermöglicht. Insbesondere überraschend war, daß Cyclohexylmethyl-derivate zur Alkylierung von Tolunitril eingesetzt werden können. Bei dieser Verbindungsklasse ist das reaktive Zentrum durch den Cyclohexanring sterisch abgeschirmt. Als Folge dieser sterischen Abschirmung tritt bei der Alkylierung von starken Basen (Lithium-, Magnesium- und Kupferorganischen Verbindungen sowie Phosphoryliden) mit Cyclohexylmethylhalogeniden überwiegend Eliminierung ein. Das ist überraschenderweise bei der Alkylierung von Tolunitril mit den entsprechenden Cyclohexylmethylhalogeniden nicht der Fall. Weiterhin ist überraschend, daß auch Verbindungen, die anstelle der Cyanogruppe im Tolunitril eine 5-R²-Pyrimidin-2-yl- oder 5-R²-Pyridin-2-yl-Gruppe tragen, nach diesem Verfahren alkyliert werden können. Des weiteren ist überraschend, daß auch Verbindungen, in welchen A Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl und Q p-R²-Phenyl bedeuten, ebenfalls nach diesem Verfahren alkyliert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Etherderivaten der Formel II bei welchem eine reaktionsfähige Methylenverbindung der Formel III



worin R^1 , A^1 , Z^1 , n und A^2 die angegebene Bedeutung haben und Y eine reaktionsfähige Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel I,

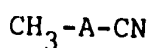


worin A und Q die in Formel II angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umgesetzt wird.

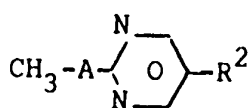
Weiter ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Ausgangsverbindungen zur Synthese von flüssigkristallinen Substanzen und Zwischenprodukten.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht entweder von den leicht zugänglichen Tolunitrildderivaten (Formel Ia) oder von den entsprechenden Pyrimidin- oder Pyridinderivaten (Formel Ib bis Ie) aus, die mit den reaktionsfähigen Methylenverbindungen der Formel III umgesetzt werden.

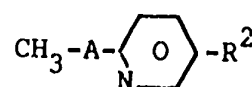
Ia



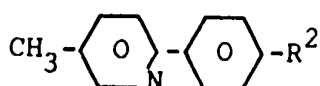
Ib



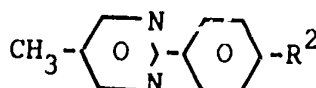
Ic



Id

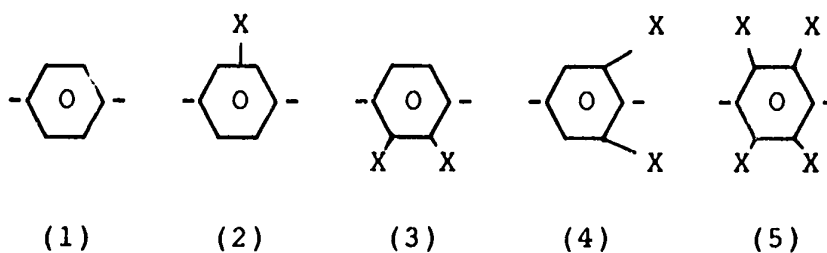
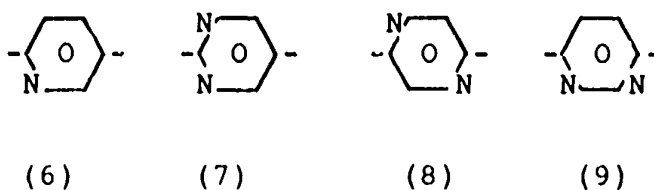


Ie



Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, das in das Reaktionsgeschehen nicht eingreift, wobei die Ausgangsverbindungen Ia bis Ie in einem ersten Schritt in Gegenwart eines stark basischen Reagenzes, wie z. B. Lithiumdiisopropylamid, und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reagenzes, das die Alkylierungsreaktion begünstigt wie z. B. 1,3-Dimethyltetrahydro-2-(1H)-pyrimidinon (DMPU) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), in das entsprechende Carbanion überführt werden und anschließend in einem zweiten Schritt mit einer reaktionsfähigen Verbindung der Formel III alkyliert werden. Die gesamte Reaktion findet vorzugsweise bei Temperaturen von -80 bis $+50^\circ\text{C}$, insbesondere bei -70 bis 0°C statt.

In den Formeln I, Ia, Ib, Ic und II bedeutet A beispielsweise Ringe der Formeln (1) bis (5); für $Q = CN$ kommen auch die Ringe (6) bis (9), für $Q = p\text{-R}^2\text{-Phenyl}$ auch die Ringe (6) und (7) in Frage:



X ist darin F, Cl oder CN, insbesondere bevorzugt ist Fluor. A bedeutet vorzugsweise (1), (2), (4), (5), (6) oder (7), insbesondere bevorzugt (1), (6) oder (7).

Q stellt entweder eine Cyanogruppe, ein $5\text{-R}^2\text{-Pyrimidin-2-yl}$ oder ein $5\text{-R}^2\text{-Pyridin-2-yl}$ dar. Ferner kann Q im Falle von A Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl auch $p\text{-R}^2\text{-Phenyl}$ sein. R^2 ist dann vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1–10 C-Atomen, insbesondere bevorzugt Methoxy.

R^1 und/oder R^2 bedeuten bevorzugt eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit vorzugsweise 2–10 C-Atomen, also Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Dacyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, ferner auch Methyl oder Methoxy. Ferner können eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{CO}-$ und/oder $-\text{CO}-\text{O}-$ und/oder $-\text{O}-\text{CO}-$ und/oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppen ersetzt sein, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

R^1 und/oder R^2 können auch verzweigte Reste sein wie Isopropyl, 2-Butyl, Isopentyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Heptyl, 2-Octyl, Isopropoxy, Isopentoxy, 2-Butoxy oder 1-Methylpentoxy, und asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. In diesem Fall sind die Verbindungen der Formel II vorzugsweise optisch aktiv.

n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1.

Falls $n = 0$ und A^2 eine Einfachbindung bedeutet, dann ist R^1 vorzugsweise Alkyl mit 3–9, insbesondere mit 4–7 C-Atomen.

Z^1 hat vorzugsweise die Bedeutung einer Einfachbindung oder einer $-\text{CO}-\text{O}-$ Gruppe, stellt aber auch $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{OCH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{O}-$ dar.

A^1 und A_2 bedeuten unabhängig voneinander 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O- oder S-Atome ersetzt sein können, oder eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, stellen vorzugsweise also 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,4-Phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl dar.

Falls R^1 optisch aktiv ist, oder O 5- R^2 -Pyrimidin-2-yl oder 5- R^2 -Pyridin-2-yl, oder p- R^2 -Phenyl ist, kann A^2 auch eine Einfachbindung sein.

Y repräsentiert in Formel III eine reaktionsfähige Abgangsgruppe. Dabei kommen alle diejenigen Abgangsgruppen in Frage, die bei Alkylierungsmitteln als reaktionsfähige Gruppen eingesetzt werden können, wie z. B. Jodide, Bromide, Chloride, Tosylate, Mesylate und andere Sulfonate.

Bevorzugt werden die entsprechenden Halogenide eingesetzt. Die Jodide sind leicht aus den entsprechenden Carbonsäuren oder deren Estern durch Reduktion z. B. mit Lithiumaluminiumhydrid und Überführung der daraus resultierenden Alkohole in die entsprechenden Mesylate und nachfolgender Finkelstein-Reaktion herstellbar.

Aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen erhält man Etherderivate der Formel II.

Der Einfachheit halber bedeutet im folgenden Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Cy eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dit eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe und Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder durch F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiert sein können.

Verbindungen der Formel II umfassen Nitrilverbindungen der Teilformeln IIa bis IIf (mit zwei Ringen), IIg bis IIu (mit drei Ringen) und IIv bis IIaa (mit vier Ringen):

$R^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIa
$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIb
$R^1\text{-Dio-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIc
$R^1\text{-Dit-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IId
$R^1\text{-Pyr-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Bi-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIg
$R^1\text{-Cy-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIh
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIi
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIj
$R^1\text{-Phe-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIk
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIl
$R^1\text{-Cy-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIm
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIo
$R^1\text{-Phe-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIp
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIq
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIr
$R^1\text{-Pyr-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIs
$R^1\text{-Dio-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIu
$R^1\text{-Pyr-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIv
$R^1\text{-Dit-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIw
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIx
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Pyr-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Dio-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Dit-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-CN}$	IIf

R^1 , Z^1 und A haben darin die angegebenen Bedeutungen.

Des weiteren umfassen Verbindungen der Formel II Pyrimidin- (Pyr) oder Pyridinetherivate (Py) der Teilformeln IIab bis IIau mit drei Ringen,

$R^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIab
$R^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIac
$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIad
$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIae
$R^1\text{-Dio-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIaf
$R^1\text{-Dio-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIag
$R^1\text{-Dit-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIah

$R^1\text{-Dit-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIai
$R^1\text{-Bi-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIaj
$R^1\text{-Bi-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIak
$R^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIal
$R^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIam
$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIan
$R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIao
$R^1\text{-Dio-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIap
$R^1\text{-Dio-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIaq
$R^1\text{-Dit-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIar
$R^1\text{-Dit-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIas
$R^1\text{-Bi-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIat
$R^1\text{-Bi-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIau

IIav bis IIbz mit vier Ringen,

$R^1\text{-Cy-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIav
$R^1\text{-Cy-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIaw
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIax
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIay
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIaz
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIba
$R^1\text{-Phe-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbb
$R^1\text{-Phe-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbc
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbd
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbe
$R^1\text{-Bi-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbf
$R^1\text{-Bi-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbg
$R^1\text{-Cy-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbh
$R^1\text{-Cy-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbi
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbj
$R^1\text{-Phe-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbk
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIbl
$R^1\text{-Phe-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbm
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIbn
$R^1\text{-Phe-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIbo
$R^1\text{-Phe-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbp
$R^1\text{-Cy-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIbq
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbr
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIbs
$R^1\text{-Phe-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbt
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIbu
$R^1\text{-Bi-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbv
$R^1\text{-Cy-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIbw
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbx
$R^1\text{-Phe-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIby
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIbz

und IIca bis IIcl mit fünf Ringen:

$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIca
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIcb
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIcc
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIcd
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Pyr-R}^2$	IIce
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A-Py-R}^2$	IIcf
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIcg
$R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Cy-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIch
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIci
$R^1\text{-Cy-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIcj
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-Phe-R}^2$	IIck
$R^1\text{-Bi-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-Py-Phe-R}^2$	IIcl

R^1 , R^2 , A und Z^1 haben die angegebenen Bedeutungen.

Falls A^2 eine Einfachbindung darstellt, umfassen die Verbindungen der Formel II auch folgende Verbindungen der Teilformel IIcm,



IIcm

worin R^1 die für R^1 angegebene Bedeutung hat, mit der Maßgabe, daß ein chirales C-Atom enthalten ist und A 1,4-Phenylen bedeutet, welches unsubstituiert oder durch F, Cl oder CN substituiert vorliegen kann oder worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können.

Des weiteren umfassen die Verbindungen der Formel II dann auch die Verbindungen der Teilformeln IIcn und Ilco



worin R^1 , A und R^2 die angegebenen Bedeutungen haben.

Des weiteren umfassen die Verbindungen der Formel II denn auch die Verbindungen der Teilformeln Ilcp und Ilcq



worin R^1 , Pyr, Py und R^2 die angegebenen Bedeutungen haben.

Die Verbindungen der Formel II sowie der vorstehenden Teilformeln sind teilweise bekannt. Sie umfassen jedoch auch neue Verbindungen der Formel IV. Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung der neuen Ethanderivate der Formel IV,



worin

R^1 eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen bedeutet, die geradkettig oder verzweigt sein kann, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -O-CO- und/oder -CO-O- und/oder -CH=CH-Gruppen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

und

X' F, Cl oder CN

bedeutet.

Für R^1 kommen darin die bei Formel II angegebenen Bedeutungen in Frage.

X' bedeutet vorzugsweise Fluor.

Die Verbindungen der Formel IV können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, und zwar z. B. durch Umsetzung der entsprechenden Cyclohexylmethyljodide mit den durch X' substituierten Tolunitril.

Neu sind auch die Verbindungen der Formel V, die sich aus der Teilformel Ilcm durch Verseifen der CN- zur -COOH-Gruppe ableiten.



In Formel V bedeutet A 1,4-Phenylen, das unsubstituiert oder ein oder mehrmals durch F, Cl oder CN substituiert sein kann, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können. Für R^1 gelten die für R^1 angegebenen Bedeutungen mit einem chiralen C-Atom.

Diese Substanzen und auch deren Ester stellen wertvolle Verbindungen zur Synthese von flüssigkristallinen Substanzen dar. Die Verbindungen der Formeln II, IV und V können als Flüssigkristallmaterialien selbst und/oder als Ausgangsmaterialien für die Synthese von flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden.

Beispielsweise können die Benzonitrile zu den entsprechenden Benzoesäuren verseift werden. Daraus lassen sich leicht entsprechende Ester herstellen, nach bekannten Veresterungsverfahren. Des weiteren besteht die Möglichkeit, die Benzoesäuren durch Hydrierung in die entsprechenden Cyclohexancarbonsäuren umzuwandeln, die wiederum verestert werden können.

Aus den Cyclohexancarbonsäuren können die Nitrile hergestellt werden und anschließend der Cyclohexanring in 4-Stellung alkyliert werden. Verbindungen der Formel II und IV eignen sich auch zur Herstellung von Pyrimidinderivaten, indem man das Nitril in das entsprechende Amidin überführt, welches zum Pyrimidinring cyclisiert werden kann.

Zur Herstellung von Dioxanderivaten sind die Ethanderivate der Formeln II und IV ebenfalls geeignet. Dabei wird das Nitrilderivat beispielsweise mit Diisobutylaluminiumhydrid in den entsprechenden Aldehyd überführt und anschließend zum Dioxanring kondensiert.

Des weiteren können die Nitrilgruppen über Grignard-Reaktion und Reduktion in Alkylreste überführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch anwenden auf Cyclohexylmethyljodide, die in 4-Stellung durch Alkyl und CN substituiert sind. Nach Umsetzung mit Tolunitril erhält man daraus die entsprechenden ethylverbrückten Verbindungen, die wiederum als Ausgangsverbindungen für oben genannte Reaktionen zur Verfügung stehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert also über einen präparativ einfachen Weg Ethanderivate z. B. mit endständiger CN-Gruppe, die wiederum als wichtige Zwischenprodukte eine Vielzahl von Synthesemöglichkeiten eröffnen.

Folgende Verbindungen sind beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar:

3-Methylpentylbenzonitril
 3-Methylhexylbenzonitril
 2-(4-Butylphenyl)-5-propylpyrimidin
 2-(4-Butylphenyl)-5-propylpyridin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-propylpyrimidin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-propylpyridin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-pentylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-propylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-propylpyridin
 2-(4-Propylphenyl)-5-propylpyrimidin
 2-(4-Propylphenyl)-5-propylpyridin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-methylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-methylpyridin
 2-(4-Propylphenyl)-5-methylpyrimidin
 2-(4-Propylphenyl)-5-methylpyridin
 2-(4-Butylphenyl)-5-methylpyrimidin
 2-(4-Butylphenyl)-5-methylpyridin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-methylpyrimidin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-methylpyridin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-ethylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-ethylpyridin
 2-(4-Propylphenyl)-5-ethylpyrimidin
 2-(4-Propylphenyl)-5-ethylpyridin
 2-(4-Butylphenyl)-5-ethylpyrimidin
 2-(4-Butylphenyl)-5-ethylpyridin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-ethylpyrimidin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-ethylpyridin
 2-[4-(3-Methylpentyl)phenyl]-5-ethylpyrimidin
 2-[4-(3-Methylpentyl)phenyl]-5-ethylpyridin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-butylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-butylpyridin
 2-(4-Propylphenyl)-5-butylpyrimidin
 2-(4-Propylphenyl)-5-butylpyridin
 2-(4-Butylphenyl)-5-butylpyrimidin
 2-(4-Butylphenyl)-5-butylpyridin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-butylpyrimidin
 2-(4-Pentylphenyl)-5-butylpyridin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-pentylpyrimidin
 2-(4-Ethylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(4-Propylphenyl)-5-pentylpyrimidin
 2-(4-Propylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(4-Butylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(4-Butylphenyl)-5-pentylpyridin
 1-(4-Ethylphenyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Propylphenyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Butylphenyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Pentylphenyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Hexylphenyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Ethylbicyclo(2,2,2)octyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Propylbicyclo(2,2,2)octyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Butylbicyclo(2,2,2)octyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Pentylbicyclo(2,2,2)octyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4-Hexylbicyclo(2,2,2)octyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)phenyl]-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenyl]-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)phenyl]-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenyl]-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)phenyl]-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-[trans-4-(4-Ethylphenyl)cyclohexyl]-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(4-Propylphenyl)cyclohexyl]-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(4-Butylphenyl)cyclohexyl]-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(4-Pentylphenyl)cyclohexyl]-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(4-Hexylphenyl)cyclohexyl]-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(4'-Ethylbiphenyl-4-yl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-(4'-Propylbiphenyl-4-yl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-(4'-Butylbiphenyl-4-yl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan

1-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan
 1-(4'-Hexylbiphenyl-4-yl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan

2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyrimidin

2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethyl-pyridin

2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyrimidin, Fp. 107°, Kp. 151,3°

2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyridin, Fp. 81°, Kp. 149°
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propyl-pyridin

2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyrimidin, Fp. 98°, Kp. 142°
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyrimidin, Fp. 31°, Kp. 140°

2-[4-(2-trans-4-Ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyridin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-heptyl-pyridin

2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butyl-pyridin, Fp. 87°, Kp. 143°
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyridin, Fp. 93°, Kp. 156°
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyrimidin,
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyridin, Fp. 102°, Kp. 137°
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-octyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-octyl-pyridin, Fp. 148°, Kp. 153°
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyridin, Fp. 140°, Kp. 146°
 2-[4-(2-p-Pentylphenylethyl)phenyl]-5-pentylpyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentyl-pyridin, Fp. 118°, Kp. 120°
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethoxy-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethoxy-pyridin, Fp. 142°, Kp. 157°
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butyloxy-pyrimidin
 2-[4-(2-trans-4-Propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butyloxy-pyridin, Fp. 135°, Kp. 142°

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-hexylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyrimidin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-hexylcyclohexylethyl)phenyl]-5-methylpyridin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyrimidin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-ethylpyridin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyrimidin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyrimidin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyrimidin

2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyridin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyridin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyridin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-propylpyridin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-butylpyridin

2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyrimidin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyrimidin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyrimidin
 2-[3-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyrimidin

2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-ethylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-propylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-butylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyridin
 2-[2-Fluor-4-(2-trans-4-pentylcyclohexylethyl)phenyl]-5-pentylpyridin

2-(p-Ethylphenyl)-5-octylpyridin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-octylpyrimidin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-heptylpyridin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-heptylpyrimidin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-hexylpyridin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-hexylpyrimidin

2-(p-Ethylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(p-Ethylphenyl)-5-pentylpyrimidin
 2-(p-Propylphenyl)-5-octylpyridin
 2-(p-Propylphenyl)-5-octylpyrimidin
 2-(p-Propylphenyl)-5-heptylpyridin
 2-(p-Propylphenyl)-5-heptylpyrimidin
 2-(p-Propylphenyl)-5-hexylpyridin
 2-(p-Propylphenyl)-5-hexylpyrimidin
 2-(p-Butylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(p-Butylphenyl)-5-pentylpyrimidin
 2-(p-Butylphenyl)-5-hexylpyridin
 2-(p-Butylphenyl)-5-hexylpyrimidin
 2-(p-Pentylphenyl)-5-pentylpyridin
 2-(p-Pentylphenyl)-5-pentylpyrimidin

e) Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gew.-%; alle Temperaturangaben sind in Grad Celsius angegeben. „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie. C–N bedeutet Übergang von kristallin zu nematisch und N–I von nematisch zu isotrop, Fp. = Schmelzpunkt und Kp. = Klärpunkt.

Beispiel 1

Unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit werden zu 300 ml THF bei –70°C 750 ml einer 1,8 m Lösung von Butyllithium in Hexan, 121,5 g Diisopropylamin, 288 ml 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU) und 150 g Tolunitril in 750 ml THF zugegeben. Nach 20 Minuten gibt man ebenfalls bei –70°C 495 g trans-4-n-Pentylcyclohexylmethyljodid (herstellbar aus trans-4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure durch Reduktion mit LiAlH₄ und Überführung des Alkohols in das entsprechende Sulfonat [Mesylat oder Tosylat] mit anschließender Finkelstein-Reaktion) in 750 ml THF zu. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird noch 14 Stunden gerührt und anschließend wie üblich aufgearbeitet. Die leichtflüchtigen Anteile des Rohprodukts werden im Vakuum bis etwa 120°C abdestilliert. Man erhält 1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)-ethan durch Urkristallisation des Destillationsrückstandes.

Analog werden hergestellt:

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Octylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Decylcyclohexyl)-2-(4-cyanophenyl)ethan

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan, C-N 45°, N-I 54°
 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan, C-N 43,6°, N-I 56°
 1-(trans-4-Octylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Decylcyclohexyl)-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan

1-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Octylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Decylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(4-cyano-phenyl)ethan

1-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan, C-N 115°, N-I 187°
 1-[trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan

1-[trans-4-(trans-4-Octylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Decylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(2-fluor-4-cyanophenyl)ethan

1-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan, C-N 59°, N-I 164,2°
 1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Octylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-[trans-4-(trans-4-Decylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan

Beispiel 2

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden zu 300 ml THF bei -70°C 750 ml einer 1,6 m Lösung von Butyllithium in Hexan, 121,5 g Diisopropylamin, 288 ml 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon und 175 g 3-Fluor-Tolunitril in 750 ml THF zugegeben. Nach 20 Minuten gibt man ebenfalls bei -70°C 495 g trans-4-n-Pentylcyclohexylmethyljodid (herstellbar aus trans-4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure durch Reduktion mit LiAlH₄ und Überführung des Alkohols in das entsprechende Sulfonat [Mesylat oder Tosylat] mit anschließender Finkelstein-Reaktion) in 750 ml THF zu. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 14 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan.

Analog werden hergestellt:

1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan, C-I 19,2° (N-I 7,2°)
 1-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Octylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan
 1-(trans-4-Decylcyclohexyl)-2-(3-fluor-4-cyanophenyl)ethan

Beispiel 3

Zu 50 ml THF werden unter Stickstoff 66,3 ml Butyllithium bei –15°C zugegeben. Dann werden bei –70°C 10,7 g Diisopropylamin und 13,6 g DMPU zugegeben. Anschließend gibt man bei –40°C 19,2 g 2-(p-Methoxyphenyl)-5-methylpyridin in 50 ml THF und danach 17,6 g 1-Bromheptan zu. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 100 ml 1 N HCl zu, rührt und alkalisiert dann mit NaOH. Die organische Phase wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Methanol enthält man 2-(p-Methoxyphenyl)-5-octylpyridin.

Analog werden hergestellt:

2-(p-Methoxyphenyl)-5-octylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-octylpyrimidin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-heptylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-hexylpyrimidin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-pentylpyrimidin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-butylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-butylpyrimidin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-propylpyridin
2-(p-Methoxyphenyl)-5-propylpyrimidin

2-(p-Ethoxyphenyl)-5-octylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-octylpyrimidin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-heptylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-hexylpyrimidin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-pentylpyrimidin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-butylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-butylpyrimidin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-propylpyridin
2-(p-Ethoxyphenyl)-5-propylpyrimidin

2-(p-Propoxyphenyl)-5-octylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-octylpyrimidin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-heptylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-hexylpyrimidin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-pentylpyrimidin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-butylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-butylpyrimidin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-propylpyridin
2-(p-Propoxyphenyl)-5-propylpyrimidin

2-(p-Butoxyphenyl)-5-pentylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-pentylpyrimidin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-hexylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-hexylpyrimidin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-heptylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-octylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-octylpyrimidin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-butylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-butylpyrimidin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-propylpyridin
2-(p-Butoxyphenyl)-5-propylpyrimidin