



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 674844 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 07 D 319/08
 C 07 D 327/06
 C 07 D 339/08
 C 09 K 19/34

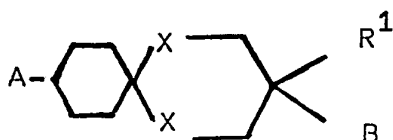
⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer:	758/88	⑦③ Inhaber:	VEB Werk für Fernsehelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik, Berlin-Oberschöneweide (DD)
⑫② Anmeldungsdatum:	01.03.1988		
⑫③ Priorität(en):	03.04.1987 DD 301460	⑦② Erfinder:	Demus, Dietrich, Prof. Dr., Halle (DD) Deutscher, Hans-Joachim, Prof. Dr., Halle (DD) Frach, Roger, Dr., Halle-Neustadt (DD) Tschierske, Carsten, Dr., Halle (DD) Wiegeleben, Adelbert, Dr., Zörbig (DD) Zaschke, Horst, Prof. Dr., Halle (DD)
⑫④ Patent erteilt:	31.07.1990		
⑫⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.07.1990	⑦④ Vertreter:	Jean Hunziker, Zürich

⑤④ Flüssig-kristalline 3- und/oder 9-substituierte 1,5-Diheterospiro(5,5)undecane.

⑤⑦ Beschrieben werden kristallin-flüssige Mischungen für optoelektronische Bauelemente zur Modulation des Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen.

Es werden neue kristallin-flüssige 3- und/oder 9-substituierte 1,5-Diheterospiro-[5.5] undecane der allgemeinen Formel



worin X, A, B und R¹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, in Gemischen untereinander und in Gemischen mit weiteren kristallin-flüssigen sowie nicht kristallin-flüssigen Substanzen in optoelektronischen Displays eingesetzt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue kristallin-flüssige Verbindungen für Gemische für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen, die als Lichtventile sowie als Displays zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen in Uhren, Rechnern, elektronischen Geräten und Bildschirmen dienen.

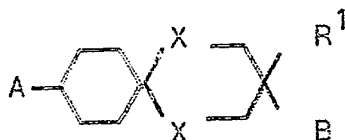
Seit einigen Jahren werden Flüssigkristalle in grossem Umfang zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen genutzt, da letztere zuverlässig arbeiten und einen extrem geringen Energieverbrauch haben. Deshalb sind Flüssigkristallbauelemente für alle batteriegetriebenen Geräte besonders vorteilhaft.

Die Displays werden für unterschiedliche Zwecke eingesetzt und müssen dementsprechend unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Es gibt z.Z. über 15 000 kristallin-flüssige Verbindungen (D. Demus, H. Demus, H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig 1974, Band II, Leipzig 1984). Jedoch keine dieser vielen Verbindungen besitzt auch nur annähernd die Eigenschaften, die für eine Nutzung in den optoelektronischen Bauelementen notwendig sind. Deshalb werden ausschliesslich Gemische angewendet, die etwa 5 bis 15 verschiedene Komponenten enthalten. Die Komponenten beeinflussen durch ihre individuellen Eigenschaften sowie ihren Anteil in der Mischung deren Eigenschaften. Um Mischungen gezielt beeinflussen zu können, sind immer wieder neue Substanzen, die möglichst neuartigen Substanzklassen angehören sollen, erforderlich.

Ziel der Erfindung sind optoelektronische Bauelemente mit einem breiten Temperaturbereich auf der Basis von Flüssigkristallen.

Aufgabe der Erfindung sind Substanzen, die modifizierten Gemischen hohe Klärtemperaturen und geringe Doppelbrechung verleihen.

Erfindungsgemäss wurde gefunden, dass flüssig-kristalline 3- und/oder 9-substituierte 1,5-Diheterospiro(5,5)undecane der allgemeinen Formel I



worin

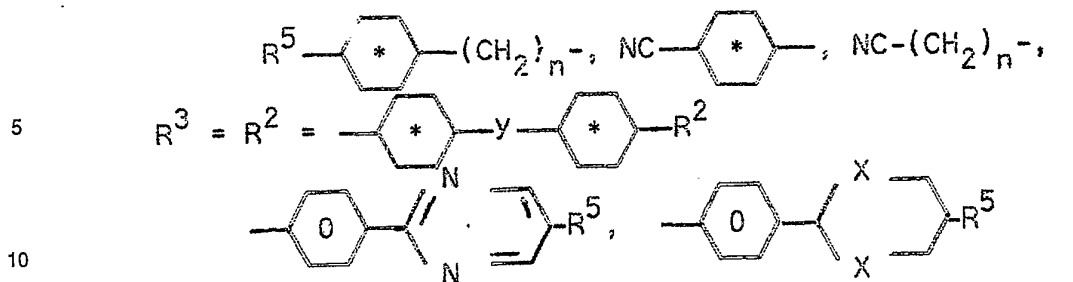
A = R², R²-y-(CH₂)_n- oder -COOR³,

B = R⁴ oder -COOR³,

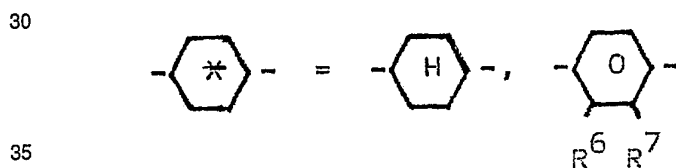
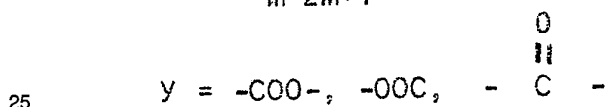
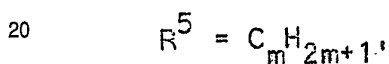
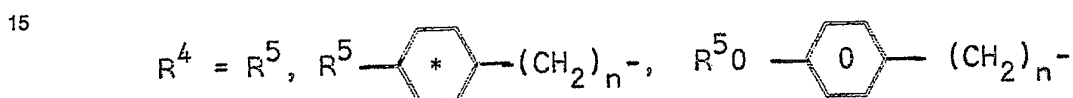
X = gleich oder verschieden O, S,

R¹ = H, CN,

R² = H, R⁵, R⁵O-,



Cholesteryl,

mit $R^6, R^7 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$ oder CN $m = 1-10$ $n = 0-2$

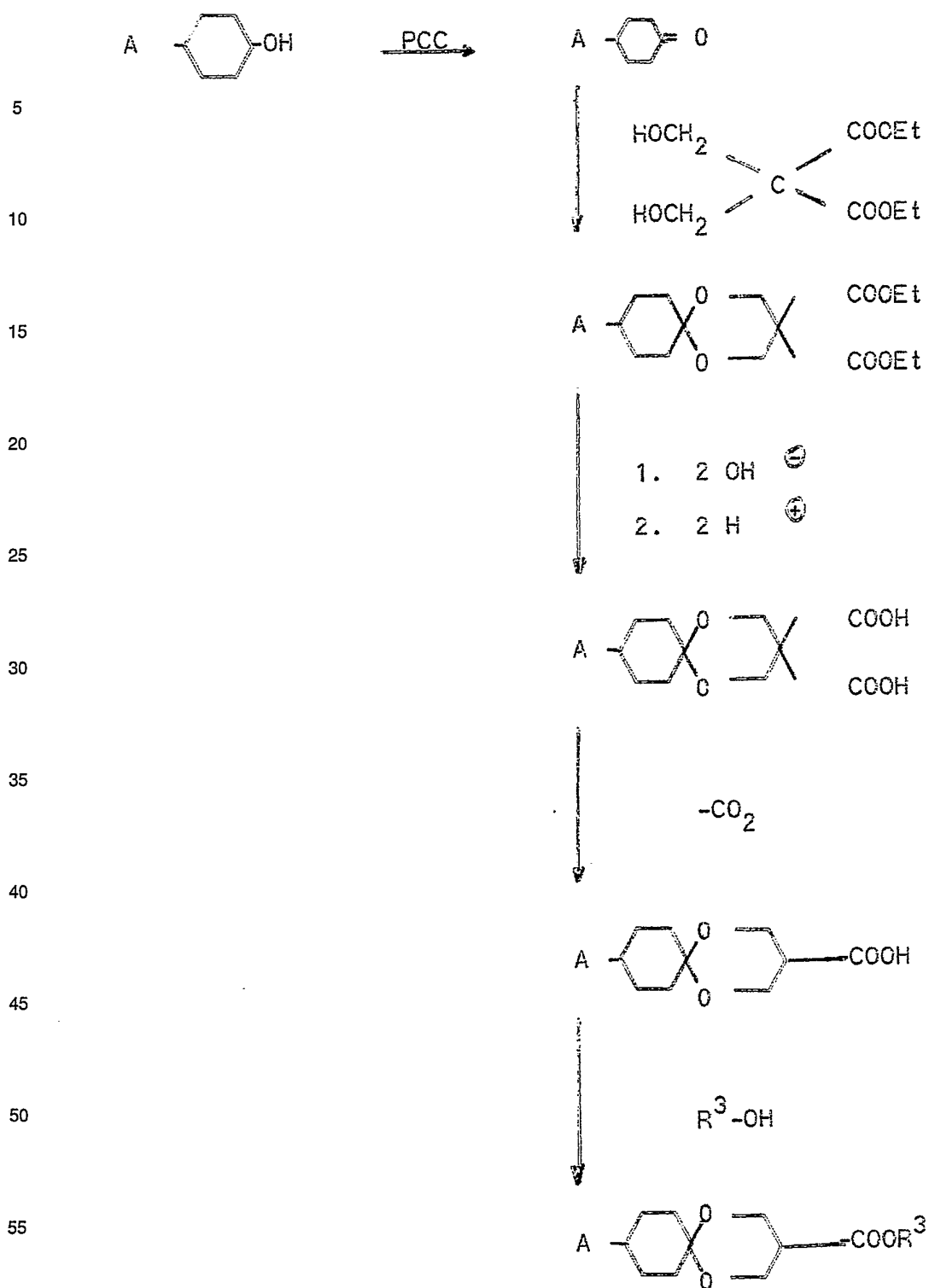
bedeuten, geeignet sind, in Gemischen untereinander sowie in Gemischen mit weiteren kristallin-flüssigen sowie nichtkristallin-flüssigen Substanzen in optoelektronischen Displays eingesetzt zu werden.

Die Substanzen sind chemisch und thermisch stabil und besitzen sehr geringe Werte der Doppelbrechung Δn , was für die Anwendung in Displays mit geringer Winkelabhängigkeit des Kontrastes vorteilhaft ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Substituierte 3-Carbonyloxy-9-subst.-1,5-dioxaspiro-(5,5)-undecane der allgemeinen Formel 5 werden nach dem folgenden Syntheschema hergestellt.



4-(4'-n-Butyl-cyclohexyl)-methyl-cyclohexanon 1.1

Die 4-subst. Cyclohexanone 1 wurden sämtlich durch Oxidation der cis-trans-Gemische entsprechender Cyclohexanole mittels PCC nach bekannten Verfahren (J. C. Colline, N. W. Hess, F. J. Frank, Tetrahedron Lett. 1968, 3363) gewonnen. So erhält man aus 2,8 g (0,011 Mol) 4-(4'-n-Butyl-cyclohexyl)-me-

thyl-cyclohexanol und 10 g (0,046 Mol) PCC in 30 ml Methylenchlorid nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger fraktionierter Vakuumdestillation 2,1 g (76,4% d. Th.) das Cyclohexanon 1.1.
Kp: 132–134°C/0,027 kPa (cis-trans-Gemisch)

5 9-(4'-n-Butyl-cyclohexyl)-methyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-3-carbonsäure 4.1

2,5 g (0,01 Mol) 4-(4'-n-Butyl-cyclohexyl)-methyl-cyclohexanon, 2,4 g (0,011 Mol) Bishydroxymethylmalonsäurediethylester und 100 mg p-Toluensulfonsäure werden in 100 ml Benzen am Wasserabscheider bis zum Ende der Reaktion erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5%iger NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende Rohöl 2.1 wird ohne weitere Reinigung zu 3.1 verseift. Zu diesem Zweck wird es mit 2,24 g (0,04 Mol) gepulverter KOH 4 Stunden in 40 ml Methanol und 2 ml Wasser am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird Methanol vollständig abdestilliert und der feste Rückstand mit wenig Essigester gewaschen. Danach wird in 80 ml Essigester aufgeschlämmt und auf –10°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird mit 10%iger Salzsäure gegen Kongorotindikator unter heftigem Rühren neutralisiert. Die Phasen werden sofort getrennt, die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 3,3 g (83,33% d. Th.) Rohsäure 3.1, die ohne weitere Reinigung durch Erhitzen auf 150°C im Vakuum von 0,27–0,4 kPa decarboxyliert wird zu 4.1.

Das erhaltene Produkt wird aus n-Heptan umkristallisiert.
Ausbeute: 1,2 g (34,1% d. Th.; bezogen auf Cyclohexanon 1.1)
Fp: 156–160°C

9-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-3-carbonsäure-4''-cyanphenylester 5.1

25 0,28 g (0,8 mMol) 9-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-3-carbonsäure, 0,1 g (0,8 mMol) 4-Cyanphenol, 0,3 g (1 mMol) 1-(3-Dimethylaminopropyl-3-ethyl-carbo-diimidmethiodid und 50 mg DMAP werden bei Raumtemperatur in 10 ml Methylenchlorid gelöst und nach kräftigem Rühren 24 Stunden stehen gelassen. Es wird mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt, 3× mit 30 ml H₂O und 1× mit 30 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittel aus Ethanol bis zur Klärpunktkonstanz fraktioniert kristallisiert.

30 Ausbeute: 0,3 g (82,8% d. Th.) nach 1. Umkristallisation
Tabelle 1 zeigt die Umwandlungstemperaturen von verschiedenen 3 Carbonyloxy-9-subst.-1,5 dioxaspiro-(5,5)-undecanen.

35

40

45

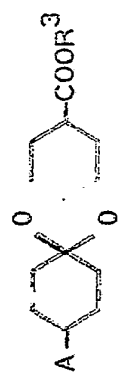
50

55

60

65

Tabelle 1



A	R ³	K	S	N	I
4.1 n-C ₄ H ₉ -		. 156-160	-	-	-
5.1 n-C ₄ H ₉ -		. 126,5	(.103,2.116,5)	-	-
5.2 n-C ₄ H ₉ -		. 87-88	.152.168.189	. 207	.
5.4 n-C ₄ H ₉ -		. 127	-	. 178,5	.
5.5 n-C ₄ H ₉ -		. 80	. 111	-	-
5.6 n-C ₄ H ₉ -		. 105	. 159	-	-
4.2 n-C ₆ H ₁₃	-H	. 110 . 115	-	-	-
5.10 n-C ₆ H ₁₃		. 90	. 130,5 A	. 115,5	.
5.11 n-C ₆ H ₁₃		. 108	. 138,5	. 141,5	.

Hierbei bedeuten:

K = kristallin-flüssig

S = smektische Phase

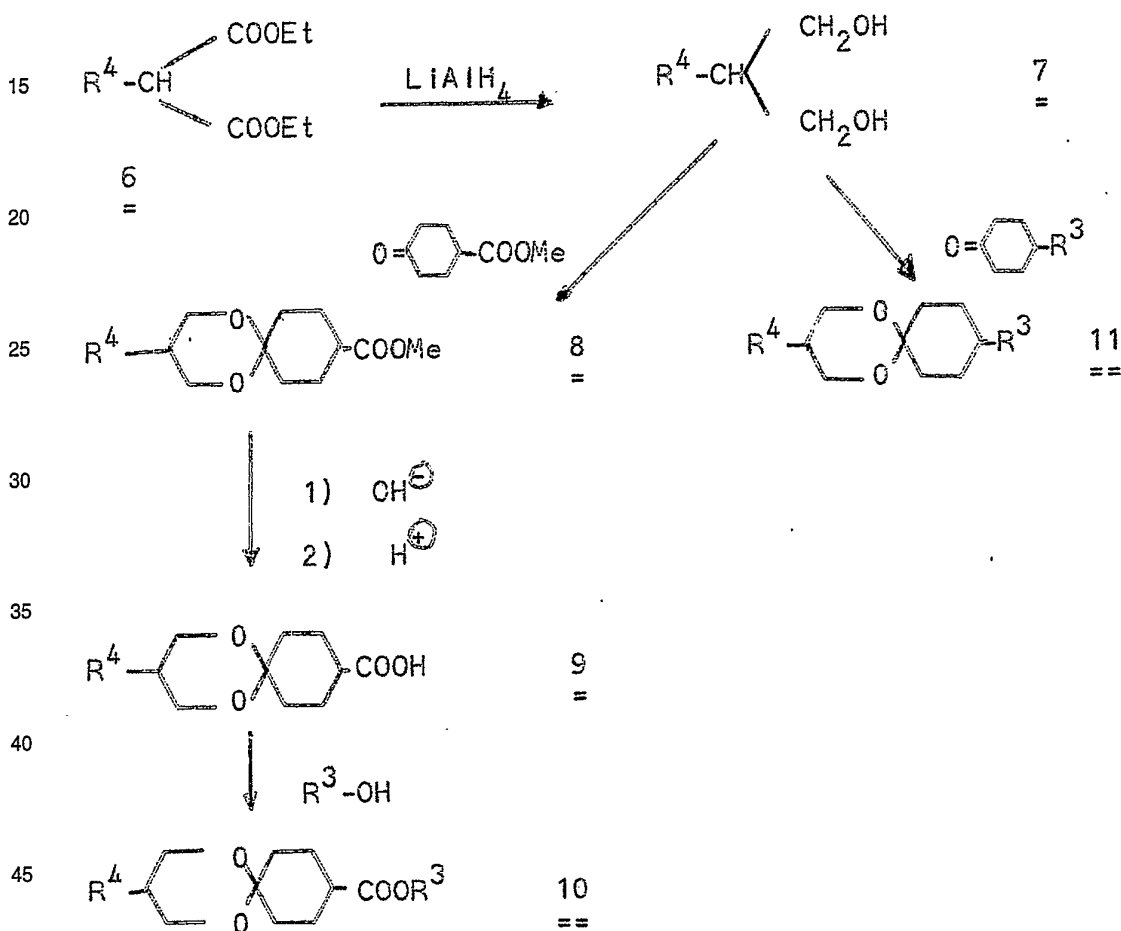
N = nematische Phase

I = isotrop-flüssig

Die Zahlen zwischen den Phasen bedeuten Umwandlungstemperaturen in °C.

Beispiel 2

3-subst.-9-carboxyloxy-subst.-1,5-dioxaspiro (5,5)undecane der allgemeinen Formel 10 werden nach dem folgenden Syntheschema hergestellt.



(4-n-Butylcyclohexyl)-methyl-malonsäurediethylester 6.1

Zu einer heissen Alkoholatlösung, hergestellt aus 4,6 g (0,2 Mol) Natrium in 150 ml molsiebgetrocknetem Ethanol, werden 32 g (0,2 Mol) Malonsäurediethylester getropft. Bei ständigem Rückfluss werden danach 49 g (0,21 Mol) 4-n-Butylcyclohexyl-methylbromid zugetropft und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird unter ständigem Rühren die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Das abgeschiedene Natriumbromid wird nach dem Abkühlen in der gerade erforderlichen Menge Eiswasser aufgelöst und die organische Phase abgetrennt. Nach zweimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Ether werden die organischen Phasen getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohöl durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 34,4 g (55% d. Th.)

Kp: 160–162°C/0,16 kPa (cis-trans-Gemisch)

2-(4-n-Butylcyclohexyl)-methyl-propan-1,2-diol 7.1

46,8 (0,15 Mol) (4-n-Butylcyclohexyl)-methylmalonsäurediethylester werden mit 9,5 g (0,25 Mol) Lithiumalanat in 300 ml abs. Ether bei Raumtemperatur (Wasserkühlung) reduziert. Nach Stehen über

Nacht, Hydrolyse mit Eiswasser, Auflösen der organischen Salze mit 25%iger Schwefelsäure wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser und 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers erhält man nach einmaliger Umkristallisation aus n-Hexan 13 g (38% d. Th.) kristallin-flüssiges Diol 7.1 (K 70 S 111 I). Eine mehrmals aus n-Hexan umkristallisierte Probe weist die Charakteristik K 71 S 115,5 I auf.

3-n-Nonyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure 9.2

4,68 g (0,03 Mol) Cyclohexan-4-on-carbonsäuremethylester, 6,67 g (0,033 Mol) 2-n-Nonyl-propan-1,3-diol und 250 mg p-Toluensulfonsäure werden in 100 ml Benzen am Wasserabscheider erhitzt bis zum Ende der Reaktion. Nach Abkühlen, Waschen mit 2,5%iger NaHCO₃-Lösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhält man den rohen 3-n-Nonyl-1,5-dioxaspiro (5,5) undecan-9-carbonsäuremethylester 8.2. Dieser wird ohne weitere Reinigung zusammen mit 3,36 g (0,06 Mol) gepulverter KOH, 60 ml Methanol und 3 ml H₂O drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird Methanol weitgehend abdestilliert und der verbleibende weissgelbe feste Rückstand nach Waschen in etwas Essigester in 100 ml Essigester aufgeschlämmt, auf 0 bis 10°C gekühlt, und bei Einhaltung dieser Temperatur und Rühren mit 5%iger HCl gegen Kongorot neutralisiert. Die freie Säure 9.2 wird nach Phasentrennung, Extraktion der wässrigen Phase mit 20 ml Essigester, Trocknen der Essigesterextrakte und Abdestillieren des Lösungsmittels als schnell kristallisierendes, hellbraunes Öl erhalten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Heptan erhält man die einheitlich schmelzende Säure 3.2.

Ausbeute: 5,8 g (56,8% d. Th.)

Fp: 65–66°C

3-n-Nonyl-1,5-dioxaspiro (5,5) undecan-9-carbonsäure-4'-(5''-n-heptyl-pyrimidyl-2)-phenylester 10.7

0,27 g (0,8 mMol) 3-n-Nonyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure, 0,21 g (0,8 mMol) 4-(5'-n-Heptyl-pyrimidyl-2)-phenol, 0,3 g (1 mMol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl-carbodiimid-methiodid und 50 mg DMAP werden, wie für 5.1 beschrieben, umgesetzt.

Nach der 1. Umkristallisation erhält man 0,4 g (86,51% d. Th.) 10.7.

3-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methyl-9-n-pentyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan 1.5

0,75 g (0,0033 Mol) 2-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methyl-propan-1,3-diol, 0,5 g (0,003 Mol) 4-n-Pentylcyclohexanon und 50 mg p-Toluensulfonsäure werden in 50 ml Benzen am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5%iger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in MeOH/EtOH (2:1) zur Kristallisation gebracht. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch bis zur Klärpunkt Konstanz erhält man das reine flüssigkristalline Isomere.

Ausbeute: 0,63 g (55,55% d. Th.) nach der 1. Umkristallisation

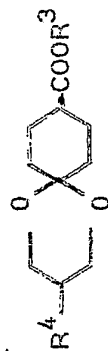
9-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methyl-3-n-nonyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan 11.18

1 g (0,004 Mol) 4-(4'-n-Butylcyclohexyl)-methylcyclohexanon, 0,85 g (0,0042 Mol) 2-n-Nonyl-propan-1,3-diol und 50 mg p-Toluensulfonsäure werden in 50 ml Benzen wie für 11.5 beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet.

Nach der 1. Umkristallisation erhält man 0,8 g (46,12% d. Th.) 11.18.

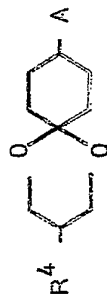
Tabellen 2 und 3 zeigen die Umwandlungstemperaturen von verschiedenen 3-Subst.-9-carbonyloxy-subst.-1,5-dioxaspiro (5,5)undecanen.

Tabelle 2



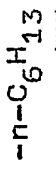
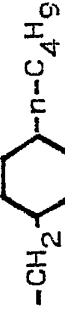
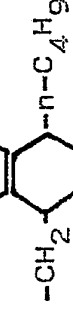
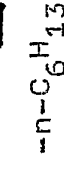
R ⁴	R ³	K	S ₂	S ₁	N	I
9.1 n-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	-H	. 153-154	-	-	-	.
10.1 n-C ₄ H ₉ -CH ₂ -		. 144	. 158	. 164	. 207,5	.
10.2 n-C ₄ H ₉ -CH ₂ -		. 124	-	-	(. 100,5)	.
10.3 n-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	-n-C ₇ H ₁₅	. 58	(. 33)	-	-	.
9.2 n-C ₉ H ₁₉	-H	. 65-66	-	-	-	.
10.5 n-C ₉ H ₁₉		. 87	. 99	. 109,5	. 131	.
10.7 n-C ₉ H ₁₉		. 98	-	-	. 101,5	.
10.8 n-C ₉ H ₁₉	-Cholesteryl	. 96	. 138,5	Chol.	150	.

Tabelle 3



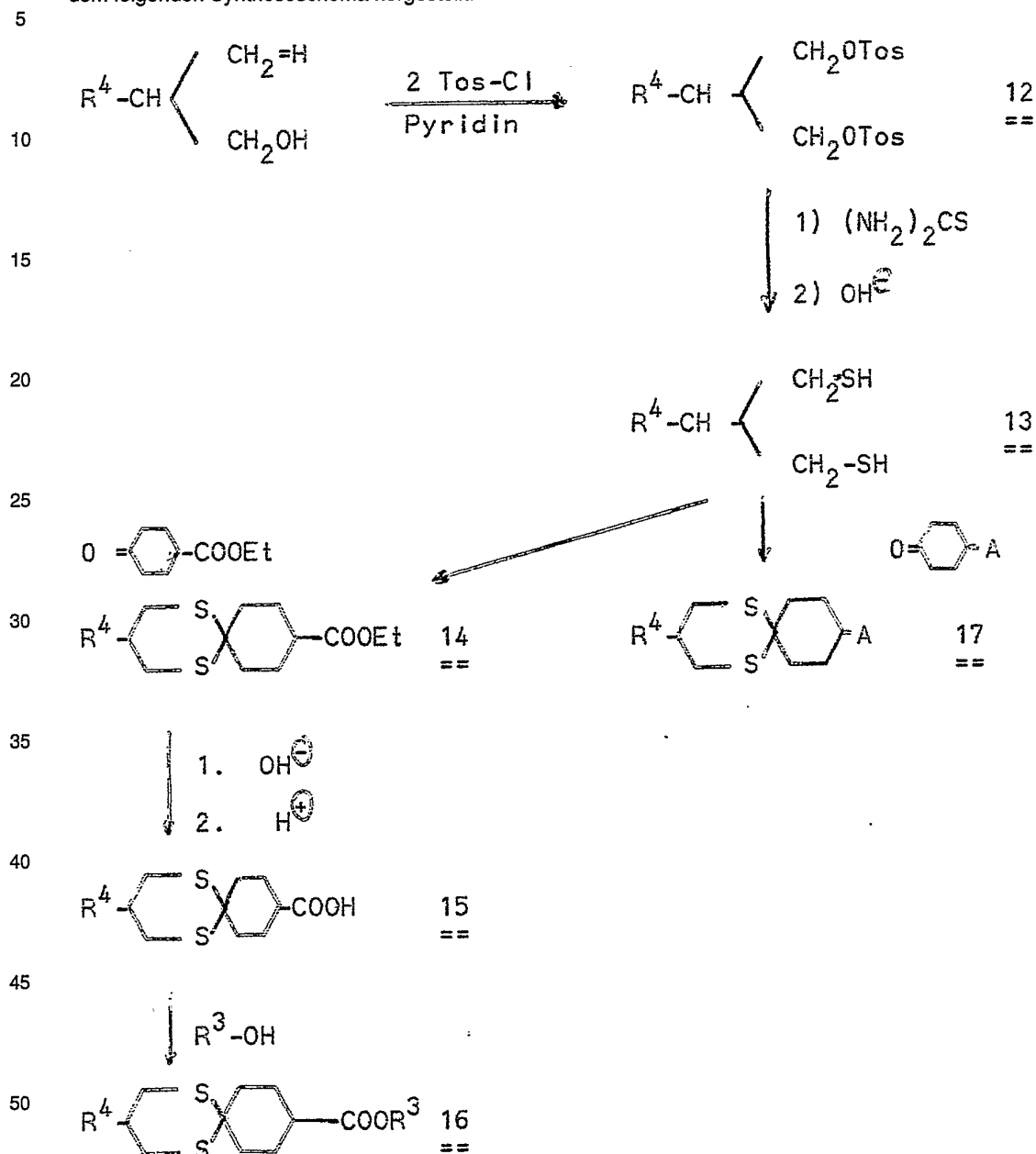
R^4	A	K	S_E	N	I
11.1 $n-C_4H_9$		63	(12)	-	.
11.2 $n-C_4H_9$		.	62,5	-	.
11.3 $n-C_4H_9$		.	83	-	.
11.4 $n-C_4H_9$		.	94	-	.
11.5 $n-C_4H_9$		.	95,5	-	.
11.6 $n-C_4H_9$		.	95,5	-	.
11.7 $n-C_4H_9$		87	-	-	.
11.9 $n-C_4H_9$		119	(. 104)	-	.
11.10 $n-C_4H_9$		82	170	-	.
11.11 $n-C_4H_9$		85	168,5	-	.
11.12 $n-C_4H_9$		.	82,5	-	.

Fortsetzung Tabelle 3

R ⁴	A	K	S _E	N	I
11.13 n-C ₄ H ₉ -		•	•	-	•
11.14 n-C ₄ H ₉ -		•	•	-	•
11.15 n-C ₄ H ₉ -		•	•	-	•
11.16 n-C ₅ H ₁₁ -		•	•	-	•
11.17 n-C ₆ H ₁₃ -		•	•	-	•
11.18 n-C ₉ H ₁₉ -		•	•	-	•
11.19 n-C ₉ H ₁₉ -		•	•	-	•
			01		

Beispiel 3

3-Subst.-9-carboxyloxy-subst.-1,5-dithiaspiro (5,5)undecane der allgemeinen Formel 16 werden nach dem folgenden Syntheschema hergestellt.



3-n-Hexyl-1,5-dithiaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäureethylester 14

Zu einer am Wasserabscheider unter Rückfluss siedenden Lösung von 0,11 Mol (18,6g) Cyclohexan-4-on-carbonsäureethylester und 200 mg p-Toluensulfonsäure in 300 ml Benzen werden unter Rühren innerhalb einer Stunde langsam 19,2 g (0,1 Mol) 2-n-Hexyl-propan-1,3-dithiol zugetropft. Die Mischung wird noch eine Stunde zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 100 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung und 100 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert.

Ausbeute: 32,5 g (95% d. Th.)

Kp: 160–170°C/10,7 Pa

3-n-Hexyl-1,5-dithiaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure 15

34,3 g (0,1 Mol) 3-n-Hexyl-1,5-dithiaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäureethylester, 50 ml H₂O und 44,8 g (0,8 Mol) KOH werden in 2 l Methanol ca. 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in ca. 1,5 l Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit verdünnter HCl angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Benzen/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 28,3 g (90% d. Th.)

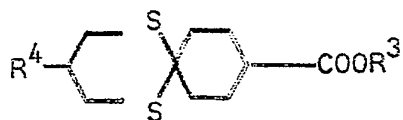
Fp: 126°C

3-n-Hexyl-1,5-dithiaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure cholesterylester 16,11

3,16 g (0,01 Mol) 3-n-Hexyl-1,5-dithiaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure, 3,80 g (0,01 Mol) Cholesterol, 100 mg DMAP und 3,27 g (0,011 Mol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimidmethiodid werden in 50 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol/Aceton wurden 5,2 g (75% d. Th.) schmelz- und klärpunktreines Produkt erhalten.

Die Tabellen 4, 5 und 6 zeigen die Umwandlungstemperaturen von verschiedenen 3-subst.-9-carbonyloxy-subst.-1,5-dithiaspiro (5,5)undecanen.

Tabelle 4:



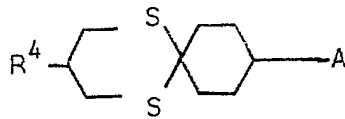
	R^4	R^3	K	S	N	I
5						
10	14. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-C}_2\text{H}_5$	. 5			.
15	15. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	-H	. 126	-	-	-
	16.1 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-n-C}_5\text{H}_{11}$	. 58	.(B47)	-	-
20	16.2 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-OC}_4\text{H}_9$	. 97	-	-	-
	16.3 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-C}_5\text{H}_{11}$	. 75	-	-	-
25	16.4 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	-CN	. 81	-	.(29)	.
	16.5 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-CH}_2\text{-}$ $\text{-C}_4\text{H}_9$	. 36	-	-	-
30	16.7 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-C}_7\text{H}_{15}$	. 117	-	-	. 123
35	16.8 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-OOC-OC}_4\text{H}_9$	. 82	-	-	. 163
40	16.9 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-COO-C}_6\text{H}_{16}$	. 86	. 117, 2	. 133	.
45	16.10 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{-OC}_8\text{H}_{17}$	. 95	. 133	. 149	.
50	16.11 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	-Cholesteryl	. 80	. 159, 5	Ch 183	.

55

60

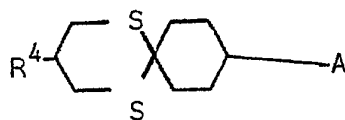
65

Tabelle 5:



R^4	A	K	S	I
17.1 $-n-C_6H_{13}$	$-n-C_2H_5$	≤ 0	.	7
17.2 $-n-C_6H_{13}$	$-n-C_8H_{17}$	. 22	.	(17)
17.3 $-n-C_6H_{13}$	$-CH_2-$  $-n-C_4H_9$	.	.	113,5
17.4  $-OC_6H_{13}$	$-CH_2-$  $-n-C_4H_9$	≤ 70	. B	113,5
17.5  $-OC_6H_{13}$	$-n-C_5H_{11}$	.	.	46

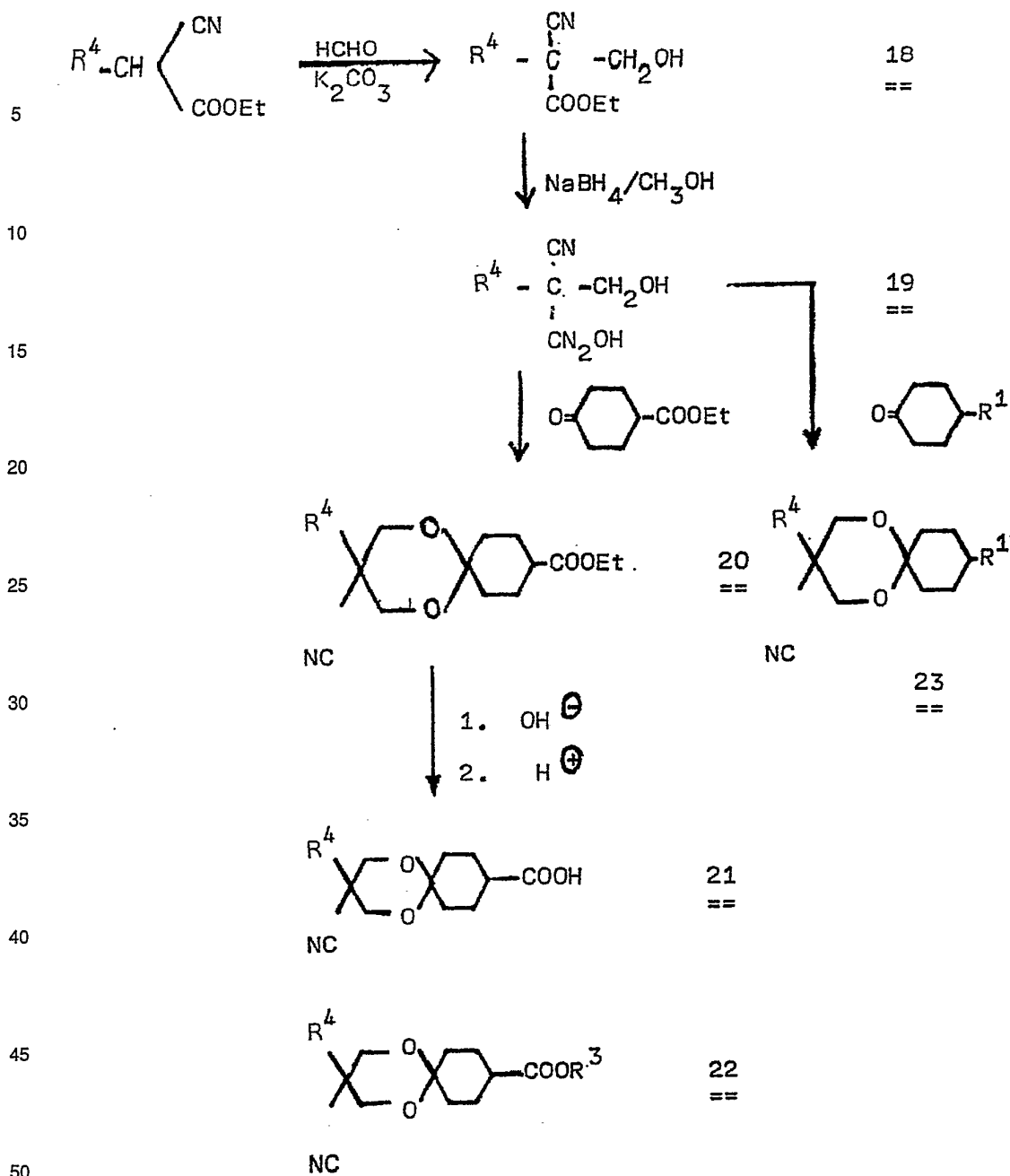
Tabelle 6:



R^4	A	K	S	I
$n-C_6H_{13}$	$-CH_2-$  $-n-C_4H_9$	≤ 20	. B	119

Beispiel 4

3-Cyan-3-subst.-9-carboxyloxy-subst.-1,5-dioxaspiro (5.5) undecane der allgemeinen Formel 22 werden nach dem folgenden Systemschema erhalten.

2-n-Hexyl-2-hydroxymethyl-cyanessigsäureethylester 18

55 197 g (1 Mol) 2-n-Hexyl-cyanessigsäureethylester werden mit 120 ml 35%igem Formalin, 2 g K₂CO₃ und 700 ml Methanol versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 2 l Wasser verdünnt und mit 3x 500 ml Ether extrahiert. Nach sorgfältigem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es werden 226 g (100% d. Th.) an Rohprodukt erhalten.

2-Cyan-2-n-hexyl-propan-1,3-diol 19

60 22,6 g (0,1 Mol) 2-n-Hexyl-2-hydroxymethyl-cyanessigsäureethylester (Rohprodukt) werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst. Unter Rühren und Kühlen werden innerhalb von 2 Stunden 19 g (0,5 Mol) NaBH₄ in kleinen Portionen bei 15 bis 22°C zugegeben. Die Lösung wird nach 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

65

Der Rückstand wird mit 500 ml 10%iger HCl und 300 ml Ether versetzt und kräftig geschüttelt. Nach Abtrennen der Etherphase wird noch dreimal ausgeethert und die organischen Phasen mit 200 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

5 Ausbeute: 12,5 g (67% d. Th.)
Fp: 68°C

3-Cyan-3-n-hexyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäureethylester 20

10 18,6 g (0,1 Mol) 2-Cyan-2-n-hexylpropan-1,3-diol, 16,9 g (0,1 Mol) Cyclohexan-4-on-carbonsäureethylester und 200 mg p-Toluensulfonsäure werden in 500 ml Benzen eine Stunde am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml 5%iger NaHCO₃-Lösung und 200 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird aus n-Pentan umkristallisiert.

15 Ausbeute: 25,2 g (75% d. Th.)

3-Cyan-3-n-hexyl-1,5-dioxaspiro (5,5)undecan-9-carbonsäure 21

20 16,8 g (0,05 Mol) 3-Cyan-3-n-hexyl-1,5-dioxaspiro(5,5)undecan-9-carbonsäureethylester und 16,8 g (0,3 Mol) KOH werden in 600 ml Methanol 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in 500 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung nach Übersichten mit 300 ml Essigsäureethylester mit 20% Schwefelsäure gegen Kongorot unter kräftigem Schütteln angesäuert. Die organische Phase wird sofort mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert.

25 Ausbeute: 11,5 g (75% d. Th.)

Die Tabellen 7 und 8 zeigen die Umwandlungstemperaturen von verschiedenen 3-Cyan-3-subst.-9-carbonyloxy-subst.-1,5-dioxaspiro(5,5)undecanen.

30

35

40

45

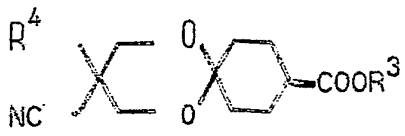
50

55

60

65

Tabelle 7:

R^4
 NC


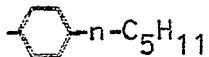
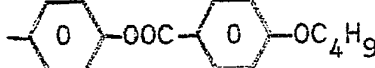
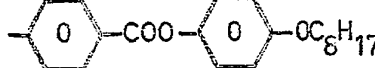
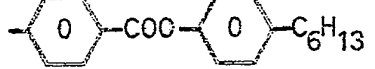
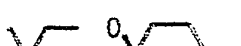
R^4	R^3	K	S	N	I		
21.	-n-C ₆ H ₁₃	-H	. 157	-	-	-	.
20.	-n-C ₆ H ₁₃	-C ₂ H ₅	.				.
22.1	-n-C ₆ H ₁₃		. 88	-	-	-	.
22.3	-n-C ₆ H ₁₃		. 131	-	-	-	.
22.4	-n-C ₆ H ₁₃		. 134	-	-	.(101)	.
22.5	-n-C ₆ H ₁₃		. 129	.(127)	-	-	.
22.6	-n-C ₆ H ₁₃		. 127	.(99)	-	-	.
22.7	-n-C ₆ H ₁₃	-Cholesteryl	.	. 131	-	-	.

Tabelle 8:

R^4

 NC

45

R^4

A

K

S

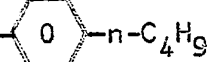
N

I

50

23.

$n-C_9H_{19}$

$-CH_2-$

 $-n-C_4H_9$

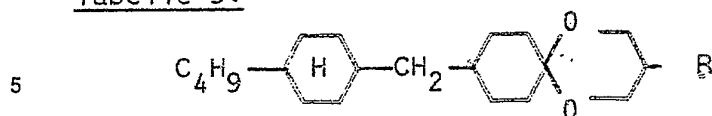
. 70-71 . (66) -

- .

Beispiel 5

In den nachfolgenden Tabellen sind Beispiele für weitere erfindungsgemässe Substanzen mit ihren Umwandlungstemperaturen angegeben.

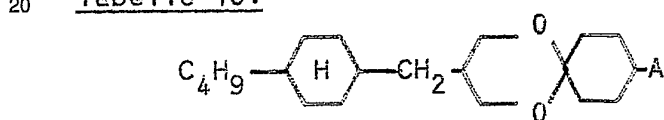
Tabelle 9:



10

Verb.	R	K	S _B	S ₂	S _A	I
11.10		. 82	. 170	-	-	-
11.11		. 85	. 168,5	-	-	-
15 5.1		. 126,5	-	-	(. 103,2 . 116,5).	

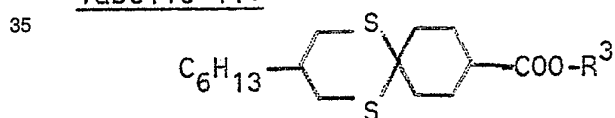
20 Tabelle 10:



25

Verb.	A	K	S _B	N	I
10.2		123,2	-	-	(. 101,5) .
30 11.9		. (104)	. 119	-	-

35 Tabelle 11:



40

Verb.	R ³	K	S _B	S _A	N	I
16.8		.81,5	-	-	-	. 162,5 .
45 16.9		.86	. 93,5	. 117,2	. 133	.

50 An einigen erfindungsgemässen Substanzen wurde die optische Doppelbrechung Δn für Licht der Wellenlänge 589 nm bei 20°C, sowie die Schmelzenthalpie ΔH gemessen.

55

Substanz-Nr.	Δn	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
11.10		26,0
11.11	0,0570	14,8
5.1		29,4
10.2		21,3
60 11.9	0,0280	
16.8		36,7
16.9		27,0

65

Die gemessenen Doppelbrechungen sind sehr gering. Die ebenfalls relativ geringen Schmelzenthalpien bedeuten in Gemischen starke Schmelzpunktniedrigung sowie hohe Löslichkeit der Substanzen, was der Anwendung sehr entgegenkommt.

Der Einfluss einiger erfindungsgemässer Substanzen auf den Klärpunkt und die Viskosität η einer Grundmischung ist aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Eine Mischung (Mi24) besteht aus:

10	C_3H_7-		$-COO-$		$-CN$	22,4 mol-%
	C_4H_9-		$-COO-$		$-CN$	20,2 mol-%
15	$C_5H_{11}-$		$-COO-$		$-CN$	22,4 mol-%
	C_4H_9-		$-COO-$		$-OC_2H_5$	13,3 mol-%
20	C_4H_9-		$-COO-$		$-OC_6H_{13}$	21,7 mol-%

25 Ihre Eigenschaften werden wie folgt verändert:

30	Mi 24 mol-%	Subst. Nr.	mol-%	Klp. °C	Klp.-erhöhung η	
					K	cp
	100	—	—	68	—	21
	90	11.10	10	76	8	80
	90	11.11	10	83	15	60
35	90	16.9	10	78,8	10,8	81
	90	16.8	10	85,5	17,5	80

40 Die erfindungsgemässen Substanzen erhöhen die Klärpunkte von Grundmischungen merklich. Weiter wurde der Einfluss einiger erfindungsgemässer Substanzen auf die Veränderungen der elektrooptischen Eigenschaften einer Mischung erprobt.

Die Mischungen wurden in elektrooptischen Zellen mit verdrehter nematischer Struktur (Schadt-Helfrich-Zellen) durchgeführt.

45 Dazu wurde Mischung 3 hinzugezogen, bestehend aus:

50	$C_6H_{13}O-$			$-C_6H_{13}$	65 mol-%
55	$C_9H_{19}O-$			$-C_6H_{13}$	35 mol-%

Mi 3 mol-%	Subst. Nr.	mol-%	U ₀ V	U V	τ_E^{50} ms	τ_A^{50} ms	d mm
100	—	—	6,2	12,4	37	75	10
90	11.10	10	6,8	13,6	28	83	10
90	11.11	10	7,2	14,4	60	75	10
90	16.8	10	2,49	4,98	73	73	10

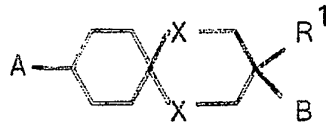
U₀ = Schwellenspannung

U = Betriebsspannung

τ_E^{50} bzw. τ_A^{50} sind An- bzw. Abklingzeiten des Effektes nach Ein- bzw. Ausschalten des elektrischen Feldes, bei einer Änderung der optischen Transparenz um 50%.

Patentansprüche

1. Flüssig-kristalline 3- und/oder 9-substituierte 1,5-Diheterospiro(5,5)undecane der allgemeinen Formel I



worin

A = R², R²-y-(CH₂)_n- oder -COOR³,

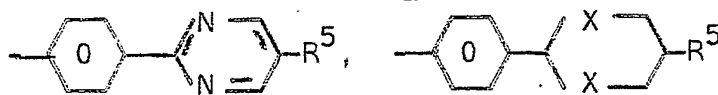
B = R⁴ oder -COOR³,

X = gleich oder verschiedenen O, S,

R¹ = H, CN,

R² = H, R⁵, R⁵O-, R⁵--(CH₂)_n-, NC--, NC-(CH₂)_n

R³ = R² und -y--R²

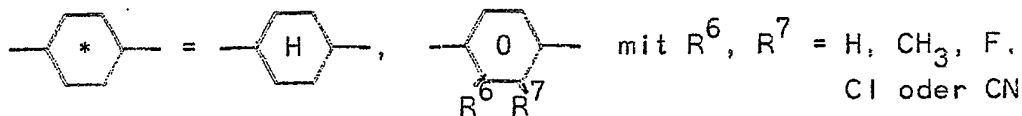


Cholesteryl,

R⁴ = R⁵, R⁵--(CH₂)_n-, R⁵O--(CH₂)_n-

R⁵ = C_mH_{2m+1},

y = -COO-, -OOC-, --,



m = 1-10

n = 0-2

bedeuten.

2. Kristallin-flüssige Gemische für optoelektronische Bauelemente enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 in Gemischen untereinander sowie in Gemischen mit weiteren kristallin-flüssigen sowie nicht kristallin-flüssigen Substanzen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65