



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 43/215
C 07 C 149/30
C 07 C 121/64
C 09 K 3/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

644 574

⑳ Gesuchsnummer: 4257/80

㉓ Inhaber:
Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter
Haftung, Darmstadt 1 (DE)

㉒ Anmeldungsdatum: 02.06.1980

㉒ Erfinder:
Dr. Maged A. Osman, Zürich
Dr. Laszlo Révész, Basel

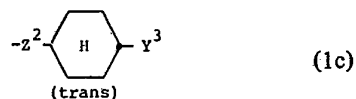
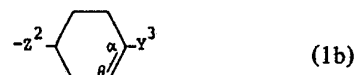
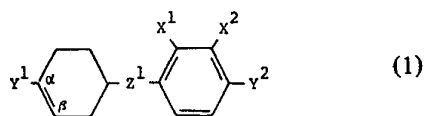
㉔ Patent erteilt: 15.08.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1984

㉔ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ Anisotrope Cyclohexenverbindungen und Flüssigkristallmischungen.

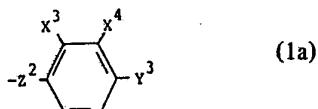
⑤⑦ Neue anisotrope Cyclohexenverbindungen haben die Formel (1)



in welcher X¹ und X² Wasserstoffatome, Nitrilgruppen oder Halogenatome bedeuten, Z¹ eine einfache Kovalenzbindung, die Carboxyl-, Oxycarbonyl-, Methylenoxy- oder Oxymethylengruppe darstellt und Y¹ und Y² Alkyl, Alkoxy, Monoalkylamino, Alkylcarbonyloxy, Alkylalkoxy-carbonyloxy, Alkylthiogruppen, Nitrilgruppen oder Reste der Formeln (1a), (1b) oder (1c)

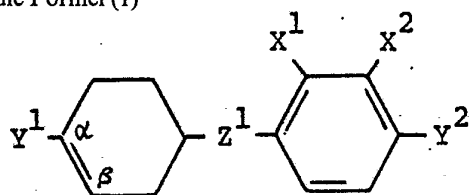
bedeuten, in welchen Y³ die für Y¹ und Y² angegebene Bedeutung hat, X³ und X⁴ die für X¹ und X² genannte Bedeutung haben und Z² die für Z¹ angegebene Bedeutung hat, mit der Massgabe, dass Y¹ und Y² nicht gleichzeitig eine Gruppe der Formeln (1a), (1b) oder (1c) bedeuten.

Die Verbindungen der Formel 1 werden in Flüssigkristallmischungen eingesetzt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Anisotrope Cyclohexenverbindungen, gekennzeichnet durch die Formel (1)

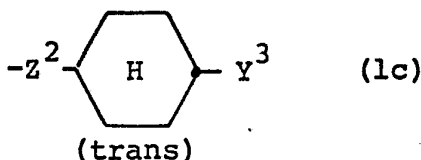
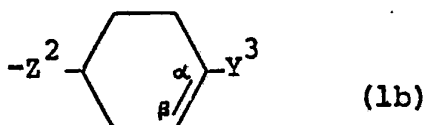
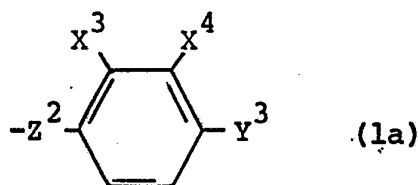


in welcher

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Nitrilgruppen oder Halogenatome bedeuten,

Z¹ eine einfache Kovalenzbindung, die Carboxyl-, Oxy-carbonyl-, Methylenoxy- oder Oxymethylengruppe darstellt und

Y¹ und Y² gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Alkoxy mit 1-12 C-Atomen, Monoalkyl-amino mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkylcarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkyloxycarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkylthiogruppen mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Nitrilgruppen oder Reste der Formeln (1a), (1b) oder (1c)



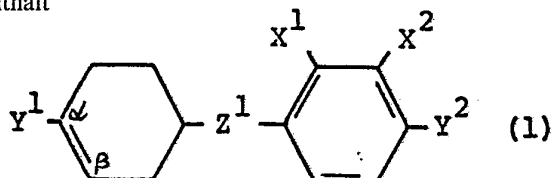
bedeuten, in welchen Y³ die für Y¹ und Y² angegebene Bedeutung hat, X³ und X⁴ die für X¹ und X² genannte Bedeutung haben und Z² die für Z¹ angegebene Bedeutung hat, mit der Massgabe, dass Y¹ und Y² nicht gleichzeitig eine Gruppe der Formeln (1a), (1b) oder (1c) bedeuten.

2. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nur Y² in der Formel (1) einen der Reste der Formeln (1a), (1b) und (1c) bedeutet.

3. Verbindung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y² oder Y³ die Nitril-, Alkyl- oder Alkoxygruppe ist.

4. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y² die Nitrilgruppe bedeutet und Y¹ nicht die Nitrilgruppe ist.

5. Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält

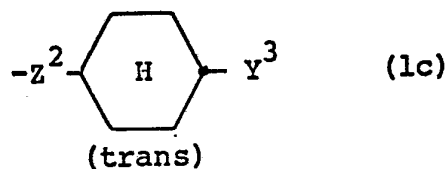
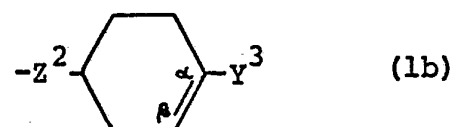
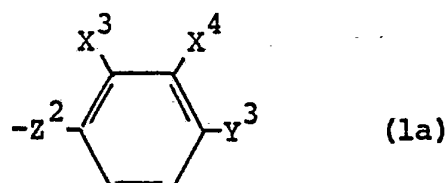


in der

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Nitrilgruppen oder Halogenatome bedeuten;

Z¹ eine einfache Kovalenzbindung, die Carboxyl-, Oxy-carbonyl-, Methylenoxy- oder Oxymethylengruppe darstellt und

Y¹ und Y² gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Alkoxy mit 1-12 C-Atomen, Monoalkyl-amino mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkylcarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkyloxycarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Alkylthiogruppen mit 1-12 C-Atomen im Alkylteil, Nitrilgruppen oder Reste der Formeln (1a), (1b) oder (1c)



bedeuten, in welchen Y³ die für Y¹ und Y² angegebene Bedeutung hat, X³ und X⁴ die für X¹ und X² genannte Bedeutung haben und Z² die für Z¹ angegebene Bedeutung hat, mit der Massgabe, dass Y¹ und Y² nicht gleichzeitig eine Gruppe der Formeln (1a), (1b) oder (1c) bedeuten.

6. Mischung nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass nur Y² in der Formel (1) einen der Reste der Formeln (1a), (1b) und (1c) bedeutet.

7. Mischung nach Patentanspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass Y² oder Y³ die Nitril-, Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet.

8. Mischung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Y² die Nitrilgruppe bedeutet und Y¹ nicht die Nitrilgruppe ist.

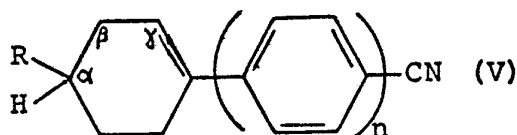
Die Erfindung betrifft neue anisotrope Cyclohexenverbindungen und Flüssigkristallmischungen (FK-Mischungen), welche diese neuen Verbindungen als Komponenten enthalten.

Es ist bekannt, dass die zwei- oder dreikernigen Verbindungen, die sich für FK-Mischungen in FK-Anzeigen eignen, dadurch vorteilhaft modifiziert werden können, dass einige oder alle der aromatischen Kerne solcher Verbindungen durch trans-Cyclohexylringe ersetzt werden (siehe z. B. DE-OS 2 636 684, 2 800 553 und DE-AS 2 429 093). Mit solchen trans-Cyclohexylverbindungen können FK-Mischungen mit vergleichsweise geringer optischer Anisotropie und verminderter Viskosität erhalten werden.

Ein Nachteil der anisotropen trans-Cyclohexylverbindungen beruht darauf, dass die Gewinnung dieser Verbindungen

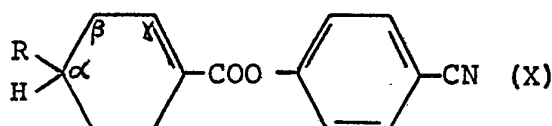
dungen durch die allgemein erforderliche Abtrennung der gewünschten trans-Isomeren von den normalerweise nicht anisotropen cis-Isomeren bzw. die Auftrennung der bei der Synthese meist erhaltenen Isomerengemische erheblich erschwert wird und daher vergleichsweise teuer ist.

Aus der EU-Patentanmeldung Nr. 78 300 649.7 (Publikations-Nr. 0 002 136) ist es bekannt, dass diese nachteilige Isomerenauftrennung entfällt, wenn für FK-Mischungen anstelle der trans-Cyclohexanverbindungen die analogen 1,4-disubstituierten Cyclohexenverbindungen der Formel (V)



verwendet werden, in welchen R eine Alkylgruppe ist und n 1 oder 2 bedeutet. Bei diesen Cyclohexenderivaten (V) steht die Doppelbindung des Cyclohexenrings in γ -Stellung zur elektronenstossenden (elektrophoben) Alkylgruppe R.

Auch bei den aus der JP-OS 54-41 840 (Nr. 7 941 840) bekannten Verbindungen der Formel (X)

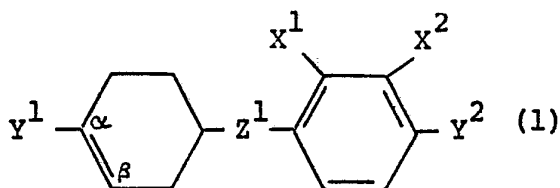


steht die Doppelbindung des Cyclohexenrings in γ -Stellung bzw. 3-Stellung zur elektronenstossenden Gruppe R.

Es wurde gefunden, dass die Verbindungen (V) und (X) eine im Vergleich zu den trans-Cyclohexanverbindungen hohe Empfindlichkeit gegen aktinische Strahlung, z. B. Tageslicht-UV, haben, was normalerweise für den Betrieb von FK-Anzeigen nachteilig ist, weil die Einwirkung solcher Strahlungen auf die FK-Anzeige dann z. B. durch entsprechende Filter ausgeschaltet werden muss oder sich die FK-Mischung als Folge der Strahlungseinwirkung chemisch verändert.

Ziel der Erfindung ist es, neue anisotrope Cyclohexenverbindungen anzugeben, die sich für FK-Mischungen eignen und gegen aktinische Strahlung, insbesondere Tageslicht-UV, eine bessere Beständigkeit haben als die bekannten Verbindungen der Formeln (V) und (X).

Gegenstand der Erfindung sind neue anisotrope Cyclohexenverbindungen der Formel (1)



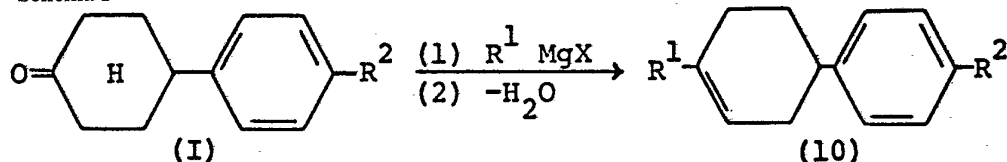
In dieser Formel (1) sind

X¹ und X² gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoffatome, Nitrilgruppen oder Halogenatome;

Z¹ ist eine einfache Kovalenzbindung (-), die Carboxyl-(-COO-), Oxycarbonyl-(-OOC-), Methylenoxy-(-CH₂O-) oder Oxymethylen-(-OCH₂-) gruppe und

Y¹ und Y² sind gleich oder verschieden und bedeuten Al-

Schema I

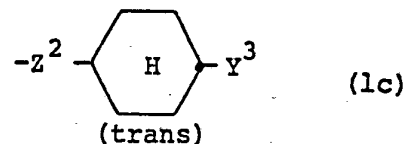
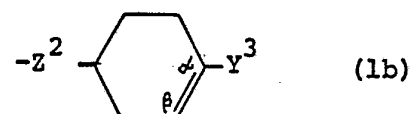
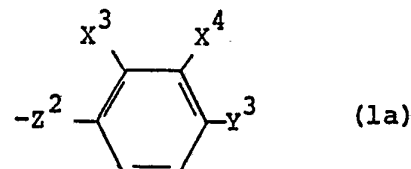


kyl-, Alkoxy-, Monoalkylamino-, Alkylcarbonyloxy-, Alkyl-oxycarbonyloxy- oder Nitrilgruppen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführung bedeutet Y² die Nitril-, Alkyl- oder Alkoxygruppe.

Die Alkylanteile der für Y¹ und Y² genannten Gruppen enthalten jeweils 1-12 C-Atome in vorzugsweise gerader Kette.

Eine der beiden Gruppen Y¹, Y² und vorzugsweise die Gruppe Y² kann ausserdem einen einwertigen Rest der Formeln (1a), (1b) oder (1c)



bedeuten, in welchen Y³ die für Y¹ und Y² angegebene Bedeutung hat, X³ und X⁴ die für X¹ und X² genannte Bedeutung haben und Z² die für Z¹ angegebene Bedeutung hat.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet dann Y³ die Nitril-, Alkyl- oder Alkoxygruppe.

Der Grund für die im Vergleich zu den oben genannten bekannten Cyclohexenverbindungen (V) bzw. (X) höhere UV-Stabilität der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) ist noch nicht völlig geklärt; es wird aber angenommen, dass durch die α -Stellung der Doppelbindung im Cyclohexenring bei den erfindungsgemässen Verbindungen (1) im Gegensatz zu den bekannten Verbindungen (V) bzw. (X) keine konjugierten Doppelbindungen mit dem Phenylring bzw. den Brückengliedern Z¹, Z² - wenn diese nicht eine einfache Kovalenzbindung bedeuten - vorliegen und dass das Fehlen einer Konjugation der α -Cyclohexendoppelbindung mit anderen Doppelbindungen im Molekül der Verbindungen (1) der wesentliche Grund für die überraschend bessere UV-Stabilität dieser Verbindungen (1) ist.

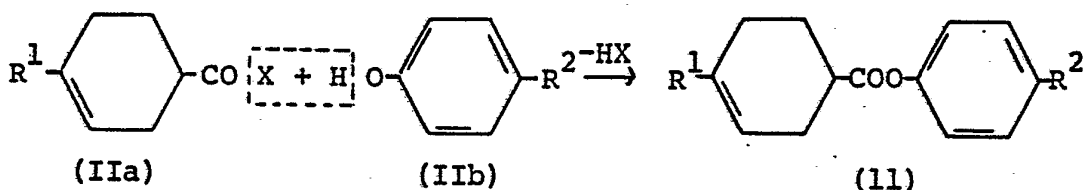
Erfindungsgemäss kann also der Vorteil der bekannten Verbindungen (V) bzw. (X) ohne deren Nachteil erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner auch FK-Mischungen, die mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthalten. Solche erfindungsgemässe Mischungen sind vorzugsweise eutektische Mischungen, die teilweise oder vollständig aus Verbindungen der Formel (1) bestehen und gegebenenfalls ausserdem auch an sich bekannte anisotrope Verbindungen enthalten.

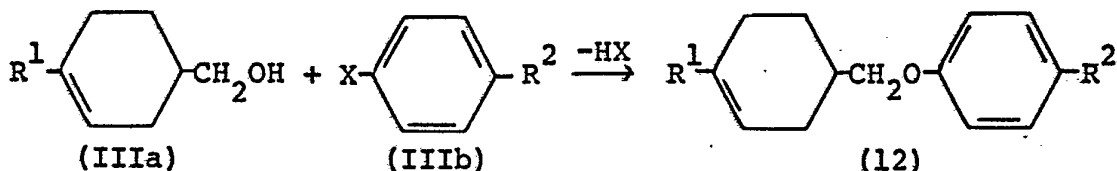
Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemässe Mischung mindestens etwa 5 Mol% mindestens einer Verbindung (1).

Die neuen Verbindungen (1) können beispielsweise nach den folgenden Synthese-Schemata erhalten werden:

Schema II



Schema III



In den obigen Formeln der Schemata I-III haben R^1 und R^2 die oben für Y^1 bzw. Y^2 angegebene Bedeutung; X ist Halogen, wie Brom, oder eine ähnliche Abgangsgruppe.

Hierzu im einzelnen:

(I) Diese Synthese, die zu erfindungsgemässen Verbindungen (10) führt, beruht auf einer Grignard-Reaktion zur Einführung von R^1 am Keto-Kohlenstoff des Cyclohexanons (I) unter Umwandlung des Keto-Sauerstoffs in Hydroxyl und nachfolgender Wasserabspaltung zur Bildung der α -Doppelbindung. Umsetzungen dieser Art gehören zum fachmännischen Wissen und die als Ausgangsverbindungen verwendeten Cyclohexanone (I) sind aus handelsüblichen Verbindungen (R^2 in I) ist H) durch Einführung der gewünschten R^2 -Gruppe nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

(II) Diese Synthese, die zu erfindungsgemässen Verbindungen (11) mit einer Carboxylgruppe als Brückenglied (Z^1 in Formel (1)) führt, kann in analoger Weise mit entsprechend modifizierten Ausgangsverbindungen auch zu erfindungsgemässen Verbindungen mit der Oxycarbonylgruppe als Brückenglied führen; die Synthese ist eine an sich übliche Kondensation und geeignete Ausgangsverbindungen (IIa), (IIb) sind entweder bekannt oder können im Rahmen des fachmännischen Wissens aus bekannten Verbindungen erhalten werden, etwa durch Umwandlung bekannter Cyclohexencarbonsäuren in die Säurehalogenide.

(III) Auch diese Synthese kann zu den erfindungsgemässen Verbindungen (12) mit $\text{Z}^1 = -\text{CH}_2\text{O}-$ wie dargestellt oder zu den entsprechenden erfindungsgemässen Verbindungen mit umgekehrtem Brückenglied, d.h. $\text{Z}^1 = -\text{OCH}_2-$, führen, wenn die an der Kondensation beteiligten Substituenten der Ausgangsverbindungen (IIIa), (IIIb) ausgetauscht sind. Wiederum sind die Ausgangsverbindungen für Synthese-Schema (III) entweder bekannt oder im Rahmen des fachmännischen Wissens aus bekannten Verbindungen erhältlich, z.B. durch Reduktion der Cyclohexencarbonsäuren entsprechend (IIa) zu den Alkoholen (IIIa).

Spezielle Beispiele für erfindungsgemässe Verbindungen (1) und deren Herstellung werden weiter unten gegeben.

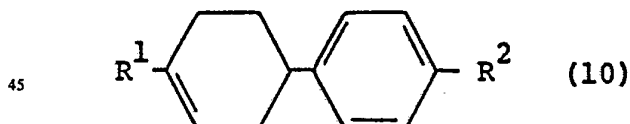
Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen der Formel (1) sind anisotrop, d.h. entweder enantiotrop flüssigkristallin oder monotrop flüssigkristallin; bei monotrop flüssigkristallinen Stoffen liegt der Klärpunkt (T_c) der reinen Substanz tiefer als deren Schmelzpunkt (T_m), kann aber z.B. durch Unterkühlung an der reinen monotropen Substanz gemessen oder durch Untersuchung einer die monotrope Substanz enthaltenden enantiotropen Mischung und Berechnung des Mesomorphiebeitrages der monotropen Substanz berechnet werden.

Im folgenden werden Beispiele für die neuen anisotropen Cyclohexenverbindungen der Formel (1) gegeben.

Beispiel 1

4-(4'-Cyanophenyl)-cyclohexanon (20 g) wurden in 90 ml THF bei 0 °C vorgelegt und mit Heptylmagnesiumbromid (aus 2,9 g Mg und 17,8 g Bromheptan) in 60 ml Äther bei 0-5 °C unter Rühren versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (cis/trans-Gemisch) (22 g) wurde zur Wasserabspaltung in 25 ml Pyridin gelöst und bei -20 °C mit 5 ml Thionylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt, dann auf Eis gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert.

Die so erhaltene erfindungsgemässe Cyclohexenverbindung (Beispiel 1) entspricht der Formel (10)



für $\text{R}^1 = n\text{-Heptyl}$ und $\text{R}^2 = \text{CN}$ und kann daher als 4-Cyano-4'-heptyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyl bezeichnet werden:

K 35,1 N (5,0) I

Der Vergleich mit der analogen bekannten Verbindung der oben angegebenen Formel (V) ($\text{R} = n\text{-Heptyl}$, $n = 1$; K 47,5 N 61 I) zeigte eine verbesserte UV-Beständigkeit der neuen Verbindung gemäss Beispiel 1.

Beispiel 2

In analoger Weise wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von $n\text{-Nonylmagnesiumbromid}$, wurde die Verbindung entsprechend der Formel (10) für $\text{R}^1 = n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ und $\text{R}^2 = \text{CN}$ hergestellt, d.h. das 4-Cyano-4'-nonyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyl:

K 29,8 N (15,5) I

Beispiele 3–4

In analoger Weise wie in Beispiel 1 können unter Verwendung von n-Propyl- bzw. n-Pentylmagnesiumbromid die entsprechenden Verbindungen

(3): Formel (10), $R^1 = n\text{-Propyl}$, $R^2 = \text{CN}$ und

(4): Formel (10), $R^1 = n\text{-Pentyl}$, $R^2 = \text{CN}$ erhalten werden.

Beispiele 5–8

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise, jedoch unter Verwendung von 4-(4'-Butoxyphenyl)-cyclohexanon statt der entsprechenden Cyanophenylcyclohexanonverbindung, können mit den in den Beispielen 1–4 genannten Alkylmagnesiumverbindungen die entsprechenden 4-Butyloxy-4'-alkyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle erhalten werden, d.h. die Verbindungen der Formel (10) mit

(5): $R^1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ –

(6): $R^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $R^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ –

(7): $R^1 = n\text{-C}_7\text{H}_{13}$, $R^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ –

(8): $R^1 = n\text{-C}_9\text{H}_{17}$, $R^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ –

Beispiele 9–12

In Analogie zur oben beschriebenen Arbeitsweise mit entsprechender Veränderung des 4'-Substituenten der Phenylcyclohexanonverbindung und des Alkylmagnesiumbromids können die erfindungsgemässen 4-Butylthio-4'-alkyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle erhalten werden, d.h. die Verbindungen der Formel (10) mit

(9): $R^1 = n\text{-Propyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(10): $R^1 = n\text{-Pentyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(11): $R^1 = n\text{-Heptyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(12): $R^1 = n\text{-Nonyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

Beispiele 13–16

In analoger Weise wie oben lassen sich die erfindungsgemässen 4-Butylamino-4'-alkyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle erhalten, d.h. die Verbindungen der Formel (10) mit

(13): $R^1 = n\text{-Propyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(14): $R^1 = n\text{-Pentyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(15): $R^1 = n\text{-Heptyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(16): $R^1 = n\text{-Nonyl}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

Beispiele 17–20

Die folgenden 4-Cyano-4'-alkoxy-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(17): $R^1 = \text{Ethyloxy}$, $R^2 = \text{CN}$

(18): $R^1 = \text{Butyloxy}$, $R^2 = \text{CN}$

(19): $R^1 = n\text{-Hexyloxy}$, $R^2 = \text{CN}$

(20): $R^1 = n\text{-Octyloxy}$, $R^2 = \text{CN}$

Beispiele 21–24

Die folgenden 4-Pentyl-4'-alkoxy- bzw. -alkyl-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(21): $R^1 = \text{Ethyloxy}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(22): $R^1 = n\text{-Butyloxy}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(23): $R^1 = n\text{-Propyl}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(24): $R^1 = n\text{-Pentyl}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

Beispiele 25–28

Die folgenden 4-Butylamino-4'-alkoxy-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(25): $R^1 = \text{Ethyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(26): $R^1 = n\text{-Butyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(27): $R^1 = n\text{-Hexyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

(28): $R^1 = n\text{-Octyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{N(H)}$ –

Beispiele 29–32

Die folgenden 4-Butylthio-4'-alkoxy-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für:

(29): $R^1 = \text{Ethyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(30): $R^1 = n\text{-Butyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(31): $R^1 = n\text{-Hexyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

(32): $R^1 = n\text{-Octyloxy}$, $R^2 = n\text{-H}_9\text{C}_4\text{S}$ –

Beispiele 33–35

Die folgenden 4-Cyano-4'-alkylamino-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(33): $R^1 = \text{Ethylamino}$, $R^2 = \text{CN}$

(34): $R^1 = n\text{-Hexylamino}$, $R^2 = \text{CN}$

(35): $R^1 = n\text{-Octylamino}$, $R^2 = \text{CN}$

Beispiele 36–39

Die folgenden 4-Pentyl-4'-alkylamino-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(36): $R^1 = \text{Ethylamino}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(37): $R^1 = n\text{-Butylamino}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(38): $R^1 = n\text{-Hexylamino}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

(39): $R^1 = n\text{-Octylamino}$, $R^2 = n\text{-Pentyl}$

Beispiele 40–43

Die folgenden 4-Butyloxy-4'-alkylamino-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen (10) für

(40): $R^1 = \text{Ethylamino}$, $R^2 = n\text{-Butyloxy}$

(41): $R^1 = n\text{-Butylamino}$, $R^2 = n\text{-Butyloxy}$

(42): $R^1 = n\text{-Hexylamino}$, $R^2 = n\text{-Butyloxy}$

(43): $R^1 = n\text{-Octylamino}$, $R^2 = n\text{-Butyloxy}$

Beispiele 44–47

Die folgenden 4-Butylthio-4'-alkylamino-1',2',3',6'-tetrahydrobiphenyle sind Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen der Formel (10) für

(44): $R^1 = \text{Ethylamino}$, $R^2 = \text{Butylthio}$

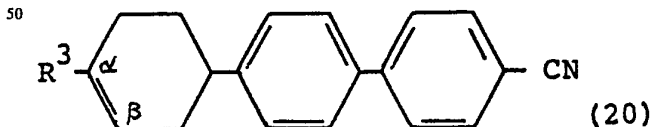
(45): $R^1 = n\text{-Butylamino}$, $R^2 = \text{Butylthio}$

(46): $R^1 = n\text{-Hexylamino}$, $R^2 = \text{Butylthio}$

(47): $R^1 = n\text{-Octylamino}$, $R^2 = \text{Butylthio}$

Beispiele 48–67

Die folgenden, in 4''-Stellung durch die jeweils angegebenen Gruppen gemäss der Definition von Y^1 in Formel (1) substituierten 4-Cyano-4''- Y^1 -1',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (20)



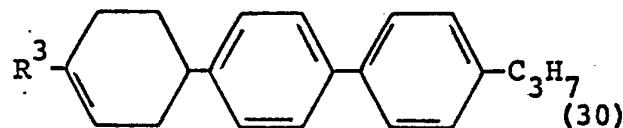
sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen:

Beispiel Nr.:	Bedeutung von R^3 in Formel (20):
60 (4)	n-Propyl
(49)	n-Pentyl
(50)	n-Heptyl
(51)	n-Nonyl
65 (52)	Ethoxy
(53)	n-Butoxy
(54)	n-Hexyloxy
(55)	n-Octyloxy

Beispiel Nr.:	Bedeutung von R ³ in Formel (20):
(56)	Ethylthio
(57)	n-Butylthio
(58)	n-Hexylthio
(59)	n-Octylthio
(60)	Ethylamino
(61)	n-Butylamino
(62)	n-Hexylamino
(63)	n-Octylamino
(64)	n-Propionyloxy
(65)	n-Pentanoyloxy
(66)	n-Heptanoyloxy
(67)	n-Nonanoyloxy

Beispiele 68–87

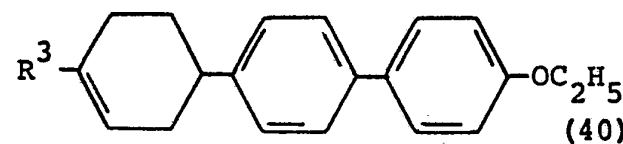
Die in 4''-Stellung durch die in den Beispielen 48–67 für R³ angegebenen Gruppen gemäss Definition von Y¹ in Formel (1) substituierten 4-Propyl-4-(R³)-1'',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (30)



sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen.

Beispiele 88–107

Die in 4''-Stellung durch die in den Beispielen 48–67 für R³ angegebenen Gruppen substituierten 4-Ethoxy-4''-(R³)-1'',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (40)

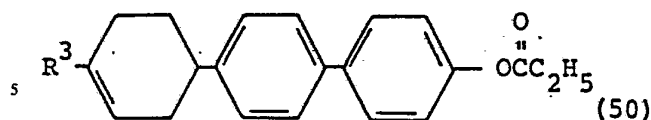


sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen.

Beispiele 108–127

Die in 4''-Stellung durch die in den Beispielen 48–67 für R³ angegebenen Gruppen substituierten 4-Propionyloxy-4''-

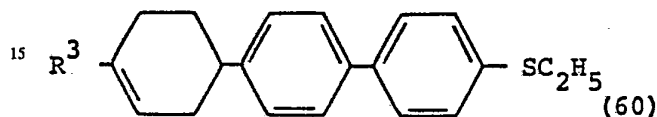
(R³)-1'',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (50)



sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen.

Beispiele 128–147

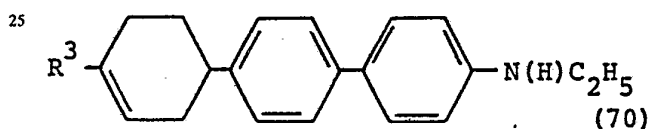
Die in 4''-Stellung durch die in den Beispielen 48–67 für R³ angegebenen Gruppen substituierten 4-Ethylthio-4''-(R³)-1'',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (60)



sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen.

Beispiele 148–167

Die in 4''-Stellung durch die in den Beispielen 48–67 für R³ angegebenen Gruppen substituierten 4-Ethylamino-4''-(R³)-1'',2'',3'',6''-tetrahydroterphenyle der Formel (70)



sind weitere Beispiele erfindungsgemässer Verbindungen.

Es versteht sich, dass die obigen Beispiele nicht abschliessend sind und dass weitere Modifikationen in den Rahmen der Formel (1) erfindungsgemässer Cyclohexenverbindungen fallen.

Erfindungsgemässe Verbindungen der Formel (1) können in an sich üblicher Weise einzeln oder in Mischung für FK-Mischungen verwendet werden. Je nach Betriebsweise der Zelle können die FK-Mischungen entsprechend den geforderten Werten der Mischung (z. B. bezüglich der dielektrischen und optischen Anisotropie, der Viskosität und dergleichen) angepasst werden. Die FK-Mischungen können ferner die z. B. für Guest/Host-Betrieb üblichen Zusätze, wie Farbstoffe oder cholesterische Stoffe enthalten. In der Regel werden eutektische Mischungen bevorzugt.