



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 665 209 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 07 D 319/06  
C 09 K 19/34

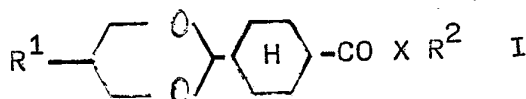
**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 3627/85</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 23.08.1985</p> <p>⑳ Priorität(en): 05.09.1984 DD 266979 05.09.1984 DD 266980</p> <p>㉔ Patent erteilt: 29.04.1988</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.04.1988</p>	<p>⑦③ Inhaber: VEB Werk für Fernsehelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik, Berlin-Oberschöneweide (DD)</p> <p>⑦② Erfinder: Demus, Dietrich, Prof. Dr., Halle (DD) Zaschke, Horst, Prof. Dr., Halle (DD) Hauser, Anton, Dipl.-Phys., Wettin (DD) Vorbrod, Matthias, Dipl.-Chem., Halle (DD)</p> <p>⑦④ Vertreter: Jean Hunziker, Zürich</p>
---	---

⑤④ **Kristallin-flüssige trans-4-(trans-5-substituierte-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäureester.**

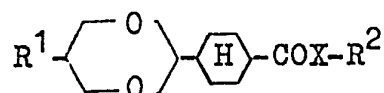
⑤⑦ Es wurde gefunden, dass kristallin-flüssige trans-4-(trans-5-R<sup>1</sup>-subst.-1,3-dioxan-2-yl)-cyclo-hexan-1-carbonsäureester der allgemeinen Formel I



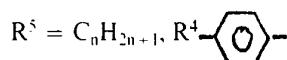
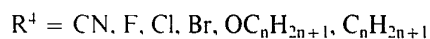
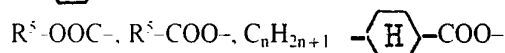
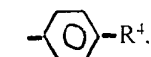
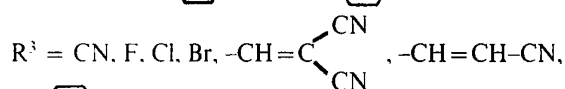
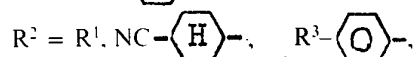
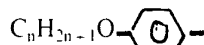
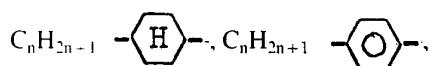
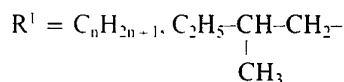
worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zur Erhöhung des Klärpunktes von nematischen kristallin-flüssigen Gemischen geeignet sind, die in optoelektronischen Bauelementen zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Bildern eingesetzt werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Kristallin-flüssige trans-4-(trans-5-subst.-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäureester der allgemeinen Formel I



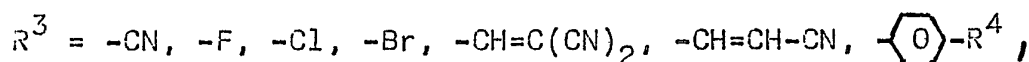
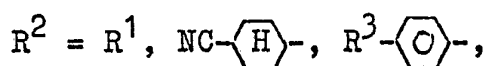
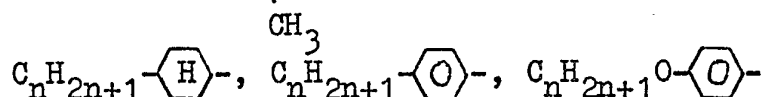
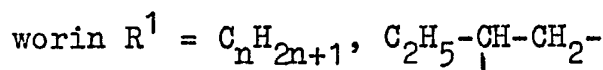
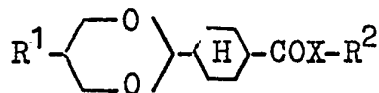
worin



sowie

X=O oder S und n=0-10 bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Ester der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass Hexahydro-terephthalsäuremonoalkylester mit Chlorameisensäurealkylester umgesetzt, selektiv zum Carbinol reduziert und selektiv zu trans-4-Formylcyclohexancarbonsäurealkylester oxidiert, mit 2-R<sup>1</sup>-substituierten Propan-1,3-diolen zum trans-4-(cis-trans-5-R<sup>1</sup>-subst.-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäurealkylester umgesetzt und nach Verseifung mit Hydroxyverbindungen oder Thioanaloga erneut verestert wird, wonach die am Dioxanring trans-konfigurierte Verbindung abgetrennt wird und nach Abtrennung des trans-Isomeren in der Mutterlauge angereichertes cis-Isomeres durch Erhitzen mit sauren Katalysatoren equilibriert und das entstandene trans-Isomere wiederum abgetrennt wird.



3. Verwendung der Ester der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie in nematischen Flüssigkristallgemischen zur Erhöhung des Klärpunktes eingesetzt werden.

## BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft kristallin-flüssige trans-4-substituierte-cyclohexancarbonsäureester die nematischen kristallin-flüssigen Gemischen in optoelektronischen Bauelementen zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Bildern zugegeben werden.

Es sind sehr viele Derivate der trans-4-subst.-cyclohexancarbonsäure bekannt (D. Demus, H. Demus, H. Zschke: Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig 1974; Band II, Leipzig 1984). Unter diesen Verbindungen befinden sich jedoch keine Zwischenprodukte der trans-4-(trans-5-subst.-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure oder deren Ester sowie keine Derivate der trans-4-Formyl-cyclohexancarbonsäureester bzw. die freien Säuren selbst.

Derivate der Cyclohexancarbonsäure mit kristallin-flüssigen nematischen Eigenschaften werden durch katalytische Hydrierung aus den entsprechenden aromatischen Verbindungen erhalten. Dabei entsteht naturgemäss ein Gemisch aus cis-trans-Isomeren, welches schwierig zu trennen ist. Nur die reinen trans-Verbindungen bilden kristallin-flüssige Phasen aus.

Nematische flüssige Kristalle können auf Grund ihrer optischen und dielektrischen Anisotropie in optoelektronischen Bauelementen (Displays) zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen in grossem Umfang genutzt werden. Dabei kommen besonders Anzeigesysteme, die nach dem Prinzip der elastischen Deformation verdrillter homogener nematischer Schichten (Schadt-Helfrich-Effekt) arbeiten, zum Einsatz.

Gegenwärtig sind für die Anwendung nur Flüssigkristallmischungen von Interesse, da eine einzelne Substanz den hohen Anforderungen hinsichtlich Mesophasenbereich, Viskosität, dielektrischen und elastischen Konstanten usw. nicht genügen kann.

Oft entspricht eine Mischung den Anforderungen in mehreren Eigenschaften, kann aber z.B. durch zu niedrigen Klärpunkt nur bedingt eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist das Finden von Substanzen, die Flüssigkristallmischungen einen hohen Klärpunkt geben.

Erfindungsgemäss wurde gefunden, dass kristallin-flüssige 4-(5-Alkyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexan-1-carbonsäureester der allgemeinen Formel I,

I



An Ausführungsbeispielen soll die Herstellung der erfindungsgemässen Substanzen erläutert werden.

### Beispiel 1

Herstellung von trans-4-Hydroxymethyl-cyclohexancarbonsäureethylester IV ( $R^6 = C_2H_5$ )

Zu 19.0 g (0.1 mol) Hexahydro-terephthalsäure-monoethylester II ( $R^6 = C_2H_5$ ) gelöst in 75 ml abs. THF werden 10.8 g (0.1 mol) Chlorameisensäureethylester in 50 ml abs. THF bei  $-5^\circ C$  zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung noch 30 min gerührt. Anschliessend wird vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und das Filtrat der Reduktion mit  $NaBH_4$  unterworfen.

Dazu wird zum Filtrat eine Lösung von 7.4 g  $NaBH_4$  (0.2 mol) in 50 ml Wasser unter Kühlung bei  $10^\circ C$  bis  $15^\circ C$  zugetropft. Man lässt 4 h bei Raumtemperatur nachrühren und säuert mit 3 N HCl an. Nach erschöpfender Extraktion mit Essigsäureethylester, Waschen der vereinigten Extrakte mit 5%iger  $K_2CO_3$ -Lösung, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Destillation im Vakuum erhält man 14.5 g (78% d.Th.) an reinem trans-4-Hydroxymethyl-cyclohexancarbonsäureethylester IV  $K_{p12}$ :  $150^\circ C$ .

Zur Herstellung von trans-4-Formyl-cyclohexancarbonsäureethylester V ( $R^6 = C_2H_5$ ) werden 32.2 g (0.15 mol) Pyridiniumchlorochromat in 200 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. Dazu werden auf einmal 18.6 g (0.1 mol) IV in 30 ml Methylenchlorid unter Rühren hinzugegeben. Nach 1.5 h Rühren dekantiert man vom ausgefallenen schwarzen Rückstand ab, wäscht mit Methylenchlorid nach und engt die vereinigten Methylenchloridlösungen ein. Der Rückstand wird in Petrolether aufgenommen, wodurch gleichzeitig ölige Verunreinigungen ausfallen, die durch Dekantieren oder Filtration abgetrennt werden. Nach Abziehen des Petrolethers am Rotationsverdampfer erfolgt die Reinigung durch Destillation im Vakuum.

Ausbeute: 15.5 g (84% d.Th.)

$K_{p12}$  128–131  $^\circ C$


Zur Herstellung von trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäureethylester VII ( $R^1 = C_6H_{13}$ ;  $R^6 = C_2H_5$ ) werden 1.6 g (10 mmol) 2-n-Hexylpropan-1,3-diol VI ( $R^1 = C_6H_{13}$ ) und 1.84 g (10 mmol) trans-4-Formyl-cyclohexancarbonsäureethylester V ( $R^6 = C_2H_5$ ) in 100 ml Benzen in Gegenwart von 100 mg p-Toluensulfonsäure 1 h am Wasserabscheider erhitzt. Der erkaltete Reaktionsansatz wird mit 2%iger  $K_2CO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und anschliessend mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und mehrfachem Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man 1.5 g reinen trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäureethylester.

Ausbeute: (45% d.Th.)

Die Verbindung schmilzt bei  $42^\circ C$ , bildet bis  $70^\circ C$  die smektische B-Phase aus und ist oberhalb dieser Temperatur isotrop.

Zur Herstellung von trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure VIII  $R^1 = C_6H_{13}$  werden 3.26 g (10 mmol) von VII in 50 ml Alkohol in Gegenwart von 1 ml Wasser und 1.12 g (20 mmol) KOH 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 ml Wasser gelöst und bei  $0^\circ C$  mit Salzsäure neutralisiert. Die freie Säure VIII wird in Ether aufgenommen und die etherische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Etherphase mit  $Na_2SO_4$ , Filtration und Abdestillieren des Ethers am Rotationsverdampfer, wird der Rückstand dreimal aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.4 g (80% d.Th.) an reiner Verbindung VIII, die bis  $161^\circ C$  eine smektische Phase besitzt und im Bereich von  $161$ – $183^\circ C$  nematisch ist.

Zur Herstellung von trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-4-cyanphenylester I,  $R^1$

$= C_6H_{13}$ ,  $R^2 =$  -CN werden 308 mg (1 mmol)


von VIII und 120 mg (1 mmol) 4-Cyanphenol sowie 227 mg (1.1 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 10 ml abs. Ether gelöst. Dazu werden 79 mg (1 mmol) abs. Pyridin gegeben. Anschliessend rührt man noch 3–4 h bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff wird abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol und n-Hexan bis zur konstanten Klärtemperatur gereinigt.

Ausbeute: 220 mg (55% d.Th.)

$K$  98 N 191 I

### Beispiel 2

Zur Herstellung von trans-4-(trans-5-n-Hexyl-1,3-dioxan-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(4-pentyloxyphenyl-

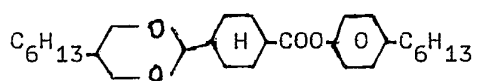
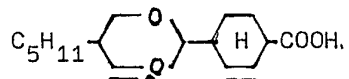
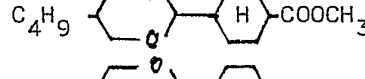
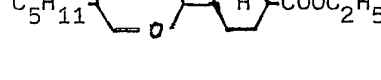
ester) ( $R^1 = C_6H_{13}$ ;  $R^2 = C_5H_{11}O$ -- werden 308 mg

(1 mmol) von VIII erhalten nach Beispiel 1 in 10 ml trockenem Ether gelöst und mit 129 mg (1 mmol) Thionylchlorid versetzt. Man lässt den Ansatz 12 h bei Raumtemperatur stehen, kühlt auf  $0^\circ C$  ab und gibt eine Lösung von 180 mg (1 mmol) Hydrochinon-monopentylether und 303 mg (3 mmol) TEA in 5 ml abs. Ether hinzu und lässt weitere 12 h bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend wird mit je 5 ml  $H_2O$ , 2%iger KOH und wieder mit  $H_2O$  gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 229 mg (48% d.Th.)

$K$  48–52  $S_B$  129 N 148 I

Auf die gleiche Weise wurden die folgenden Substanzen hergestellt, für die die Umwandlungstemperaturen angegeben werden

Beispiel	Substanz	Umwandlungstemperaturen			
		K	$S_B$	N	I
3	$C_6H_{13}$ - 	54	134	135	.
4	$C_5H_{11}$ - 	158	181	186	.
5	$C_4H_9$ - 	32	42	-	-
6	$C_5H_{11}$ - 	49	61	-	-

K -- kristallin-fest  
 S<sub>B</sub> – smektisch B  
 N – nematisch  
 I – isotrop

Zur Darlegung der gewünschten Eigenschaften der erfindungsgemässen Substanzen in flüssig-kristallinen Gemischen sollen die folgenden Beispiele dienen.

*Beispiel I*

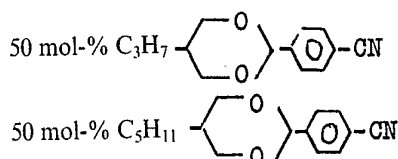
Eine Mischung A mit der Zusammensetzung:  
 34,5 mol-% 4-n-Propylcyclohexancarbonsäure-4-cyanph-  
 nylester  
 31,0 mol-% 4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4-cyanph-  
 nylester  
 34,5 mol-% 4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-cyanph-  
 nylester  
 hat einen F: 10–14 °C und Kl<sub>p</sub>: 72 °C.

Durch Zugabe von 10 mol-% der erfindungsgemässen Substanzen ergaben sich folgende Eigenschaften:

Zugegebene Substanz	F °C	Kl <sub>p</sub> °C
aus Beispiel 1	09–13	82
aus Beispiel 2	10–12	83
aus Beispiel 3	16–18	86

*Beispiel II*

Zu einer Mischung substituierter Dioxane folgender Zu-  
 sammensetzung:



mit einem Kl<sub>p</sub>: 43 °C wurden 10 mol-% der Substanz aus  
 Beispiel 3 zugemischt.

Es ergab sich ein Klärpunkt von 65 °C, d.h. eine Klär-  
 punkterhöhung um 22 K.

Die Beispiele zeigen, dass durch die erfindungsgemässen  
 Substanzen eine gewünschte Klärpunkterhöhung erreicht

wird, ohne die anderen Parameter negativ zu beeinflussen,  
 wie aus den folgenden Beispielen zu ersehen ist.

*Beispiel III*

5 Untersuchungen zu Veränderungen elektrooptischer Pa-  
 rameter

Zusammensetzung		U <sub>0</sub>	U = 2U <sub>0</sub>	Schaltzeiten auf	
Mi A	Substanz	V	V	10 µm bezogen	
10 mol-%	aus Beispiel			E <sup>50</sup> ms	A <sup>50</sup> ms
	mol-%				
100	–	1,3	2,6	100	35
15	90 1 10	1,4	2,8	134	62
	90 2 10	1,4	2,8	96	38
	90 3 10	1,4	2,8	97	65

U<sub>0</sub> – Schwellspannung bei 20 °C, 500 Hz  
 20 U – Betriebsspannung  
 E<sup>50</sup> – Einschaltzeit bei 50% Intensitätsänderung, 20 °C,  
 500 Hz  
 A<sup>50</sup> – Abklingzeit bei 50% Intensitätsänderung, 20 °C,  
 500 Hz

25

*Beispiel IV*

Untersuchungen zur Veränderung der Viskosität

Mischung	η cp	η-Viskosität bei 20 °C
Mi A	33,0	
30 Mi A + 10% 1	53,0	
Mi A + 10% 2	58,5	
Mi A + 10% 3	62,0	

*Beispiel V*

35 Werte zur Enthalpiemessung  
 Von den Substanzen der Beispiele 1, 3, 5 und 6 wurden  
 die Schmelzenthalpien bestimmt.

Substanz Nr.	Δ <sub>F</sub> H kJ/mol
40	
1	27,8
3	26,1
5	24,5
6	16,1