



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07D 213/65, 213/61 C09K 19/34</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/09576 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1992 (11.06.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02148 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1991 (14.11.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 37 630.3 27. November 1990 (27.11.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstraße 15, D-6101 Roßdorf (DE). GEEL- HAAR, Thomas [DE/DE]; Kupferbergterrasse 25, D- 6500 Mainz (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH, CH (europäisches Patent), CI (OA- PI Patent), CM (OAPI Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK, DK (europäisches Patent), ES, ES (euro- päisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB, GB (europäisches Patent), GN (OA- PI Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäi- sches Patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Pa- tent), MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU⁺, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: 3,6-DISUBSTITUTED 2-HALOPYRIDINES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: 3,6-DISUBSTITUIERTE-2-HALOGENPYRIDINE</p>		
<div style="text-align: center;"> $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{L} \end{array} - (Z^2 - A^2)_n - R^2 \quad (I)$ </div>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention concerns halopyridines of formula (I), in which L is Cl or F, and R¹, R², A¹, A², Z¹, Z², m and n are as defined in claim 1. The invention also concerns the use of these halopyridines as components of liquid-crystal, in particular ferro-electric, media.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Die Erfindung betrifft Halogenpyridine der Formel (I), worin L Cl oder F bedeutet, und R¹, R², A¹, A², Z¹, Z², m und n die in Patentanspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen und deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner, insbesondere ferroelektrischer, Medien.</p>		

+ Siehe Rückseite

+ BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

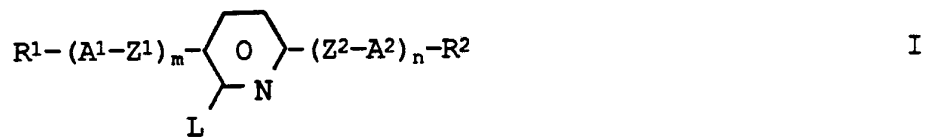
AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

5

3,6-Disubstituierte-2-Halogenpyridine

Die Erfindung betrifft 3,6-Disubstituierte-2-Halogenpyridine
der Formel I,

10



15

wobei

20

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN, Halogen oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -S-, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß S- und/oder O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einer der Reste R¹ und R² auch Halogen, -CF₃, -OCF₃ oder OCHF₂,

25

30

A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander einen

- 5 (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- (b) 1,4-Phenylenelement, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 10 (c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutylenelement, 1,3-Bicyclo[1.1.1]pentylenelement, 1,4-Cyclohexylenelement, 1,4-Bicyclo[2.2.2]octylenelement, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- 15 wobei die Reste (a) und (b) durch CN oder Halogen substituiert sein können,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CH₂-CH₂-, -C≡C-,
20 -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N-, -CH₂S-,
-SCH₂-, eine Einfachbindung oder eine Alkylen-
gruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine CH₂-
Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH-Halogen-
oder -CHCN- ersetzt sein kann,

25

L F oder Cl,

m 0, 1 oder 2,

30

n 0, 1 oder 2, und

m + n 1, 2 oder 3

5 bedeuten,

mit den Maßgaben, daß

10 a) im Falle $L = F$ und R^2 Halogen, $-CF_3$, $-OCF_3$, $OCHF_2$
oder Alkoxy, n 1 oder 2 ist und/oder

b) im Falle $L = F$ und $n = 1$ oder 2

15 Z^2 $-CH_2CH_2-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2O-$, $-CO-O-$ oder eine Einfach-
bindung bedeutet.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit
ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden,
indem man Basismischungen mit einer oder mehreren getilteten
20 smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff
versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89,
327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44 (lett.), L 771
(1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell
schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark
25 und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie
(N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899
(1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen

Eigenschaften der chiral getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel
5 bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle
10 angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 μm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den
15 Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser
20 Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrillten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiral getilteten smektischen
25 Phasen (wie z.B. Sc^* , jedoch auch S_H^* , S_I^* , S_J^* , S_K^* , S_G^* , S_F^*) ist deren geringe chemische, thermische und Photo-Stabilität. Eine weitere nachteilige Eigenschaft von Displays basierend auf derzeit verfügbaren chiral getilteten smektischen Mischungen ist, daß die Spontanpolarisation zu kleine
30

5 Werte aufweist, so daß das Schaltzeitverhalten der Displays ungünstig beeinflusst wird und/oder der Pitch und/oder der Tilt und/oder die Viskosität der Phasen nicht den Anforderungen der Display-Technologie entspricht. Darüberhinaus ist meist der Temperaturbereich der ferroelektrischen Phasen zu klein und liegt überwiegend bei zu hohen Temperaturen.

10 Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiral getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit als Komponenten chiral getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chiral getiltete smektische
15 flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, günstigen Weiten für die Viskosität, insbesondere mit breiten Sc^* Phasenbereichen, hervorragender Unterkühlbarkeit bis zu Temperaturen unter $0\text{ }^\circ\text{C}$ ohne daß Kristallisation auftritt und für derartige Phasen mittleren
20 bis hohen Werten für die spontane Polarisierung herstellbar. P ist die spontane Polarisierung in nC/cm^2 . Die Verbindungen der Formel I eignen sich jedoch auch für flüssigkristalline S_A -Phasen für den elektroklinen Effekt.

25 Die Verbindungen der Formel I weisen eine negative Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten auf ($\Delta\epsilon = -0,2$ bis $-5,0$) bei gleichzeitiger großer Dielektrizitätskonstante senkrecht zur Längsachse des Moleküls (ϵ_{\perp}) besitzen daher einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien
30

dienen, aus denen flüssigkristalline smektische Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um
5 beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die Viskosität und/oder die spontane Polarisierung und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch eines solchen Dielektrikums zu variieren.

Ähnliche Verbindungen sind z.B. aus der internationalen Patentanmeldung WO 88/07992 bekannt. Diese weisen eine
10 2-Chloro-3-cyanopyridin-6-ylgruppe auf, werden als Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen mit einer 4-Cyanopyridin-6-ylgruppe eingesetzt und eignen sich nicht als Komponenten chiral getilteter, smektischer flüssigkristalliner Medien.
15

Die gemäß den Maßgaben a) und b) ausgeschlossenen Verbindungen sind Gegenstand der nicht vorveröffentlichten internationalen Anmeldung PCT/EP 90/01536. Diese eignen sich nicht für
20 ferroelektrische Anzeigen.

Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I werden von der allgemeinen Formel z.B. EP-0 283 326-A umfaßt. Jedoch kann der Fachmann dieser Schrift weder die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen noch Wege zu
25 ihrer Herstellung entnehmen.

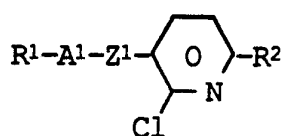
Der Fachmann konnte somit aus dem Stand der Technik weder in einfacher Art und Weise Synthesemöglichkeiten für die beanspruchten Verbindungen entnehmen noch erkennen, daß die
30 erfindungsgemäßen Verbindungen überwiegend breite und günstig gelegene S_c -Phasen aufweisen sowie sich durch günstige Werte für die Rotationsviskosität auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung sind somit die 2-Halogenpyridine der Formel I, insbesondere worin n 1 oder 2 ist und mindestens einer der Reste A¹ und A² gegebenenfalls durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet.

5

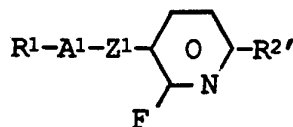
Die Verbindungen der Formel I umfassen die Verbindungen der Formel I1 - I4 mit 2 Ringen,

10

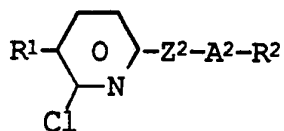


I1

15

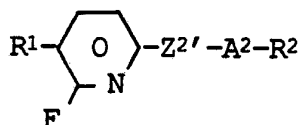


I2



I3

20



I4

worin R¹, R², A¹, A², Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung besitzen und

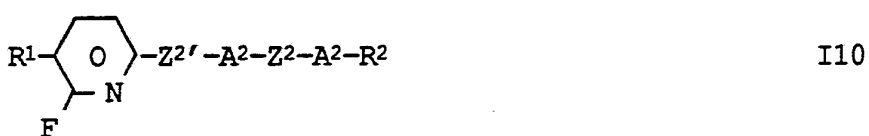
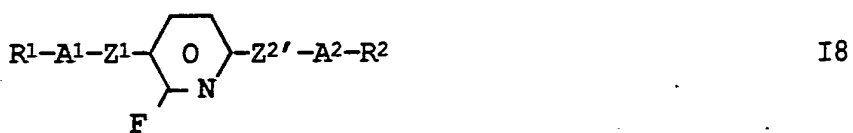
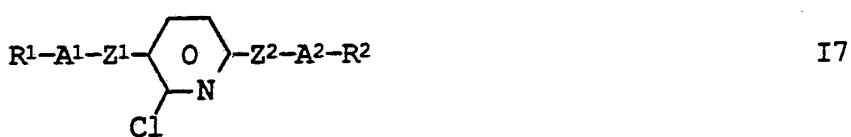
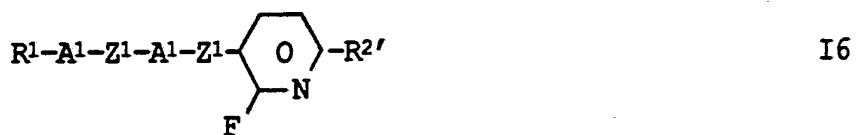
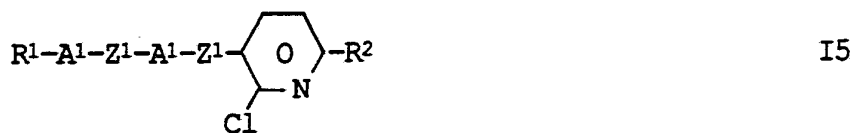
25

R^{2'} unsubstituiertes Alkyl, Oxaalkyl oder Dioxaalkyl oder einfach durch CN, Halogen oder CF₃ substituiertes Alkyl oder Alkoxy, und

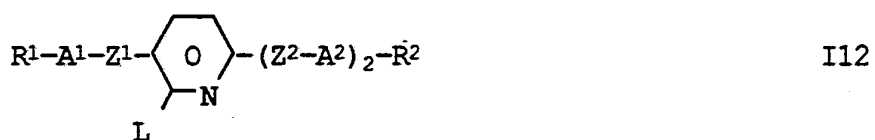
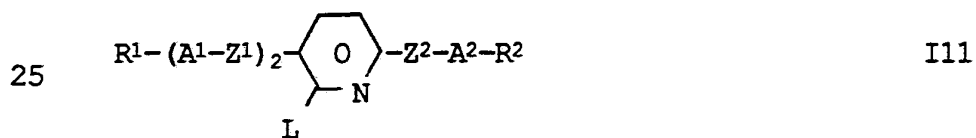
30

Z^{2'} -CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂O-, -CO-O- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Verbindungen der Formeln I5 bis I10 mit 3 Ringen,



sowie Verbindungen der Formeln I11 bis I12 mit 4 Ringen.



Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IZ,



worin

10 X' H, Cl, Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl oder Dioxaalkyl mit 1 bis
12 C-Atomen bedeutet,

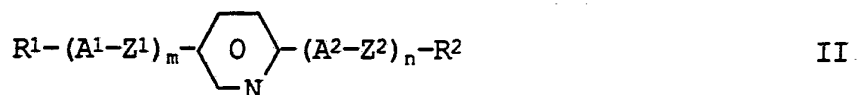
dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Chlor- bzw. 2,6-Dichlorpyridin in einem inerten Lösungsmittel mit einer starken Base, vorzugsweise Lithiumdiisopropylamid, behandelt, anschließend
15 mit Trimethylborat umsetzt und ansäuert.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die Verbindungen der Formel IZ.

20 Die Verbindungen eignen sich hervorragend zur Herstellung der Verbindungen der Formel I (vgl. Schemata 1 und 3).

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der Verbindungen der Formel I, worin L Cl ist, zur Herstellung
25 der Verbindungen der Formel II,

30



worin R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , Z^1 , Z^2 m und n die für Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

5

Die Verbindungen der Formel II sind an sich bekannt (z.B. WO 87/04158), jedoch führen die bisher beschriebenen Verfahren nur zu unbefriedigenden Ausbeuten.

10

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel II werden die Verbindungen der Formel I, worin L Cl bedeutet, in einem inerten Lösungsmittel mit komplexen Hydriden behandelt oder in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators hydriert.

15

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere solche optisch aktiven Halogenpyridine der Formel I, worin einer der Reste R^1 und R^2 eine chirale Gruppe der Formel III,



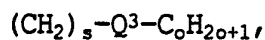
20

wobei

25

30

R⁴ eine Gruppe der Formel



worin

5

Q³ -O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

s 0, 1 oder 2, und

o 1 bis 7 ist,

10

Y CN, Halogen oder CH₃,

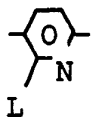
Z eine Einfachbindung oder -(CH₂)_p-, worin eine CH₂-Gruppe durch -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein kann und p 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, und

15

R^o H oder CH₃ bedeutet,

mit der Maßgabe, daß nur eine der Gruppen R^o, R⁴ und Y CH₃ bedeutet. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I. Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung ferroelektrische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung, welche eine Gruppe der Formel

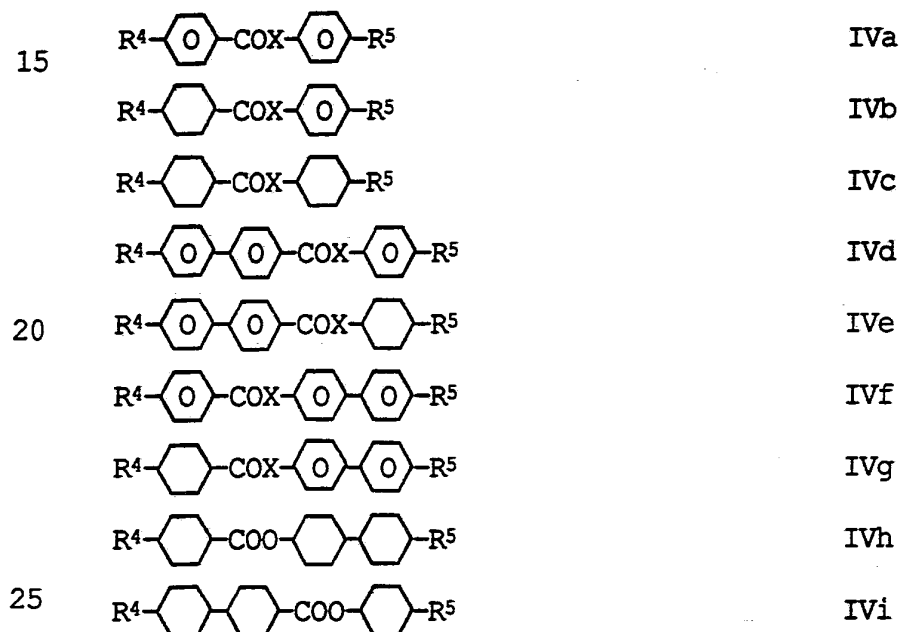
25



30

der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere ferroelektrische elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mindestens drei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Formel IV, welche die Verbindungen der Teilformeln IVa bis IVi umfaßt:



5 R⁴ und R⁵ sind jeweils vorzugsweise geradkettig Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X ist vorzugsweise O. In den Verbindungen der Formeln IVa, IVb, IVd, IVe, IVf und IVg kann auch eine 1,4-Phenylengruppe lateral durch Halogen oder CN, insbesondere bevorzugt durch Fluor, substituiert sein.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln IVa, IVb, IVd und IVf, worin R⁴ und R⁵ jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet. 10 Besonders bevorzugte Einzelverbindungen sind in der folgenden Tabelle I angegeben:

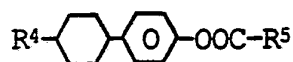
Tabelle I

15

Formel	R ⁴	R ⁵	X
IVa	n-Decyloxy	n-Heptyloxy	0
20 IVa	n-Hexyloxy	n-Decyloxy	0
IVa	n-Octyloxy	n-Heptyl	0
IVa	n-Octyloxy	n-Pentyl	0
25 IVa	n-Decyloxy	n-Heptyl	0
IVa	n-Decyloxy	n-Pentyl	0
IVf	n-Pentyl	n-Pentyl	0
30 IVf	n-Pentyl	n-Hexyl	0

Die Verbindungen der Teilformeln IVc, IVh und IVi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunktserniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R⁴ und R⁵ bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln IVc, IVh und IVi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktserniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel,

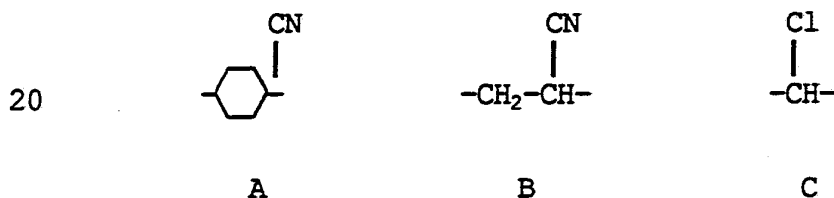
10



worin R⁴ und R⁵ die für IVc, IVh und IVi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

15

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement A, B oder C.



Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln Va, Vb und Vc:

25



30



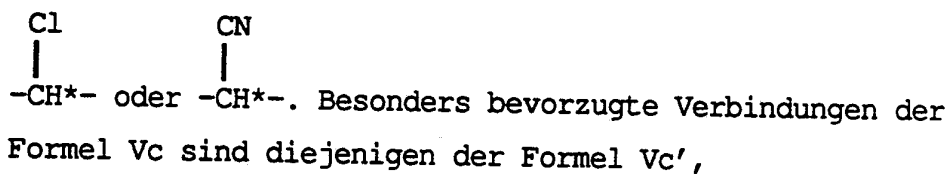
5

R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q^1 und Q^2 bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q^1 und Q^2 auch eine Einfachbindung.

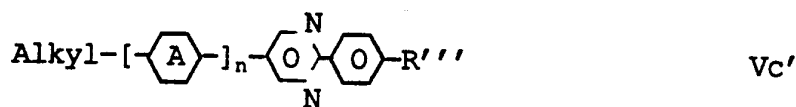
10

Q^3 und Q^4 bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q^3 und Q^4 kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom der Struktur

15



20

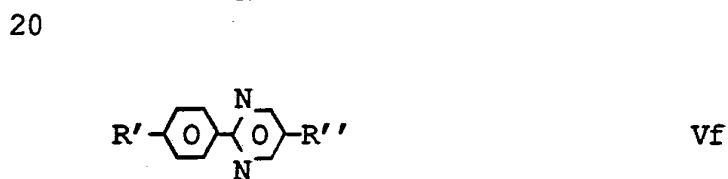
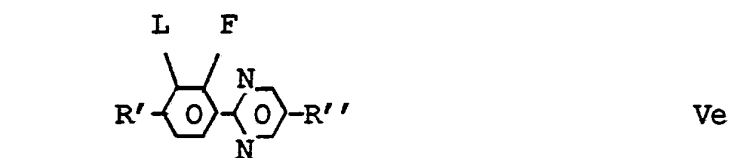
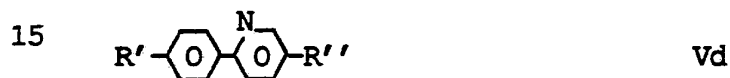


25

worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen und n 0 oder 1 bedeutet.

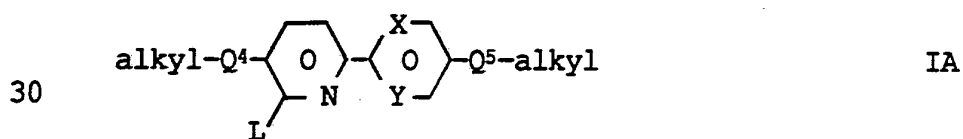
30

5 Besonders bevorzugt sind solche ferroelektrischen flüssig-
 kristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einem
 achiralen Halogenpyridin der Formel I1, mindestens einen
 achiralen Phenylpyrimidin der Formel Vc', worin R''' einen
 Alkyl- oder Alkoxyrest mit bis zu 18 C-Atomen bedeutet, als
 Basismaterial mit einer breiten S_c-Phase und mindestens einem
 chiralen Halogenpyridin der Formel I als optisch aktivem
 Dotierstoff. Weiterhin bevorzugt sind solche ferroelektri-
 schen flüssigkristallinen Phasen, die neben den genannten
 10 Verbindungen der Formel I1, Vc' und I mindestens ein Phenyl-
 pyridin der Formel Vd und/oder ein 2-Fluor- (L = H) bzw.
 2,3-Difluorphenylpyrimidin der Formel Ve (L = F) und/oder ein
 Phenylpyrimidin der Formel Vf



25 enthalten.

Die achiralen Halogenpyridine der Formel IA,

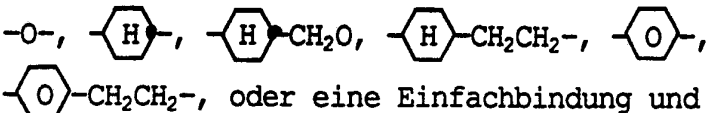


worin

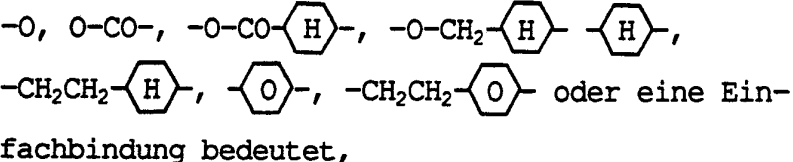
alkyl jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen,

5

X und Y jeweils unabhängig CH oder N,

Q⁴  oder eine Einfachbindung und

10

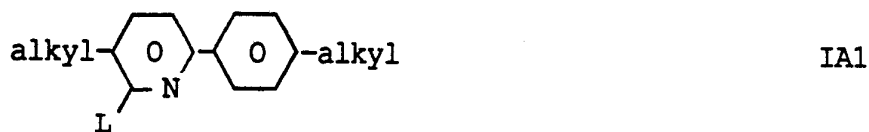
Q⁵  oder eine Einfachbindung bedeutet,

15

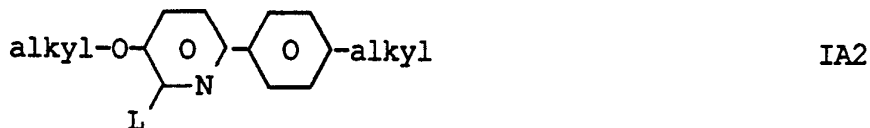
sind besonders als Bestandteile smektischer Basismaterialien geeignet.

Die Verbindungen der Formel IA umfassen die nachstehend angeführten achiralen bevorzugten zweikernigen und dreikernigen Materialien der Formeln IA1 bis IA18,

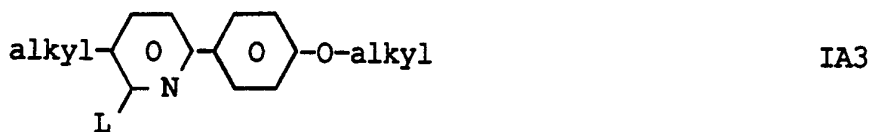
20

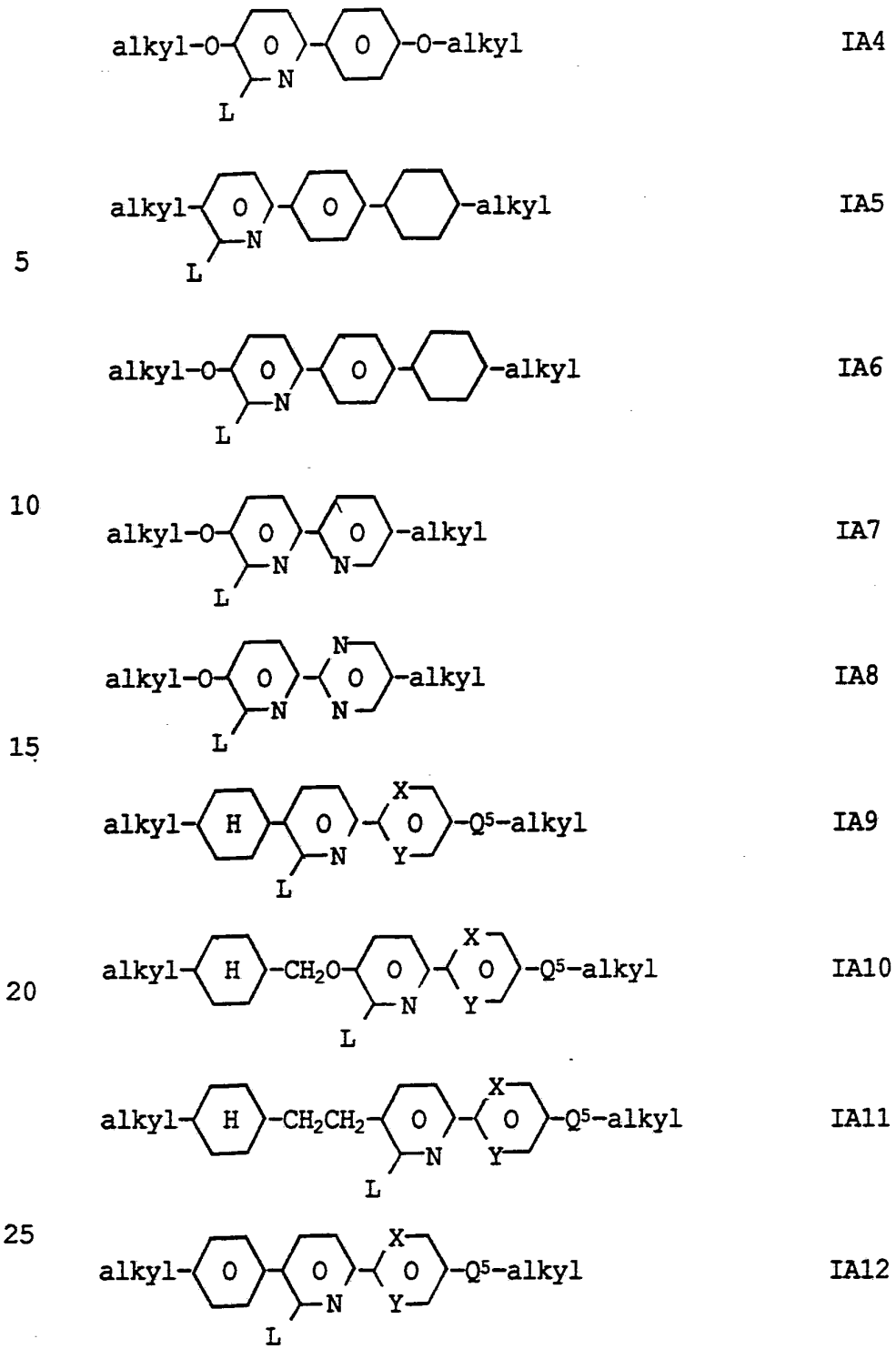


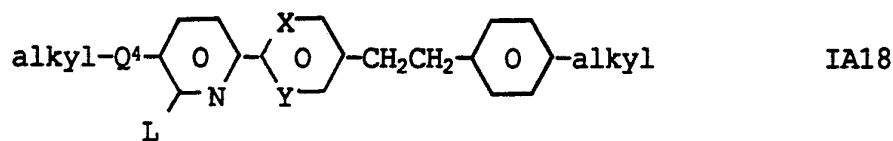
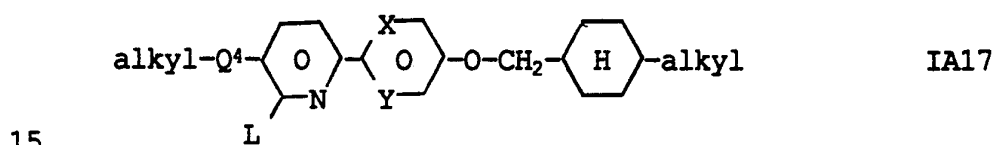
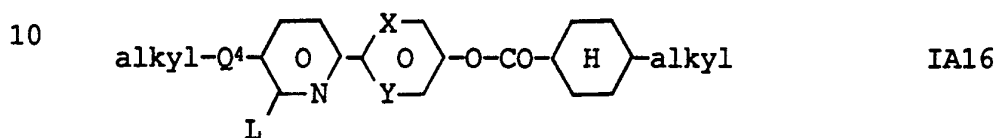
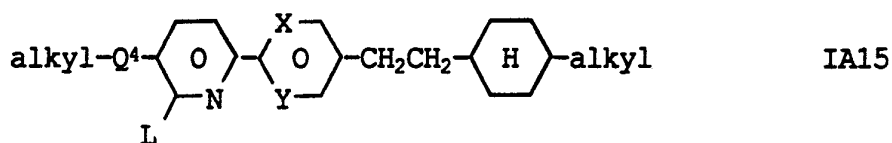
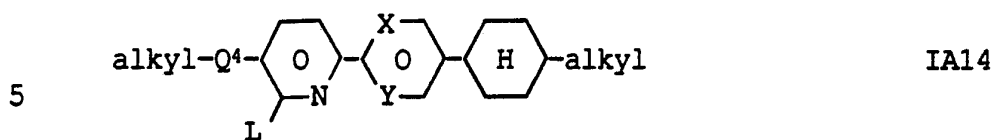
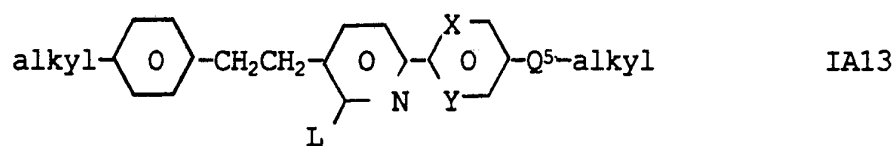
25



30



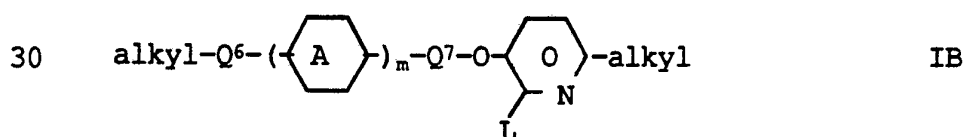




20 wobei bei den Verbindungen IA9 bis IA18 Q⁴ -O- oder eine Einfachbindung und Q⁵ -O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung bedeutet, und

25 X und Y jeweils unabhängig voneinander N oder CH, vorzugsweise CH bedeuten.

Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Formeln IB,



worin

alkyl jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen,

5

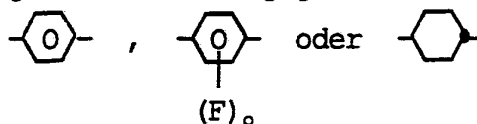
Q⁶ -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

Q⁷ -CO- oder -CH₂-,

10



jeweils unabhängig voneinander



mit o 0, 1 oder 2, und

15

m 1 oder 2

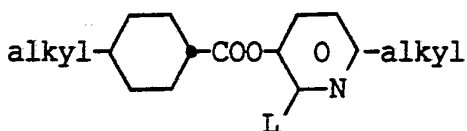
bedeuten.

20

Diese Verbindungen der Formel IB sind besonderes als Bestandteile nematischer Mischungen geeignet.

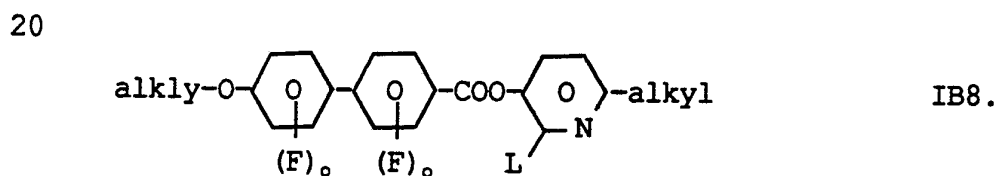
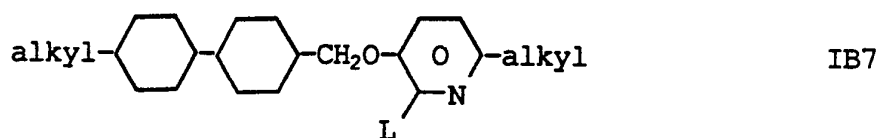
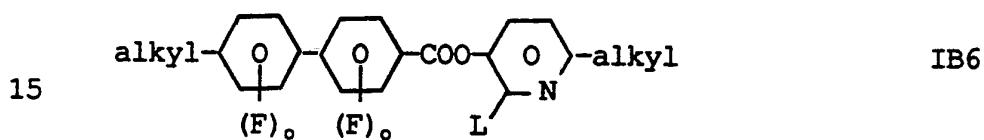
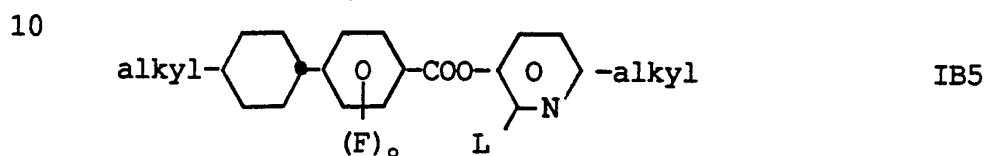
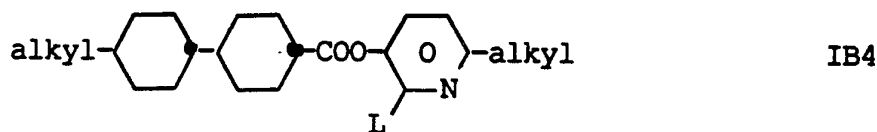
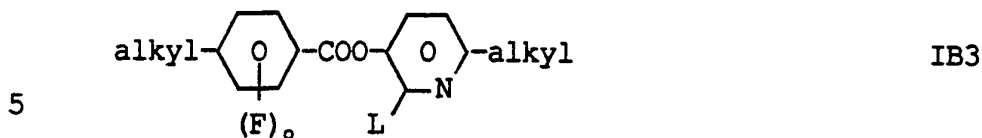
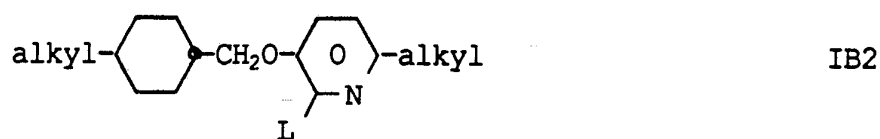
Die Verbindungen der Formel IB umfassen die nachstehend aufgeführten bevorzugten zwei- und dreikernigen Materialien der Formel IB1 bis IB8:

25



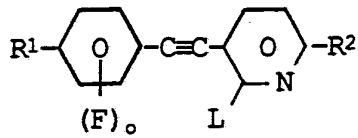
IB1

30

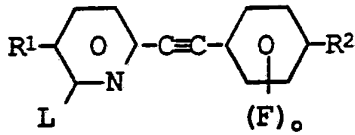


25 Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin der mit der 6-Halogenpyridin-2,5-diyl verknüpfte Rest Z¹ oder Z² eine -C≡C-Gruppe ist und A¹ und/oder A² 1,4-Phenylen, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Fluoratome substituiert ist, oder 1,4-Cyclohexylen bedeutet. Diese Verbindungen umfassen die bevorzugten Verbindungen der Formeln IT1 bis IT6,

30

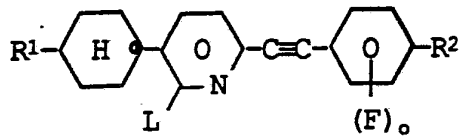


IT1



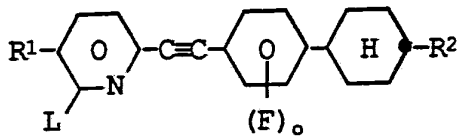
5

IT2



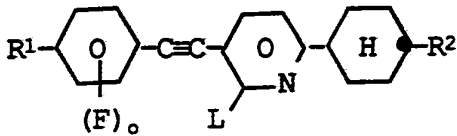
IT3

10

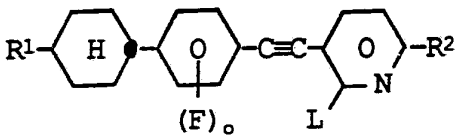


IT4

15



IT5



IT6

20

worin

o 0, 1 oder 2 bedeutet.

25

In den bevorzugten Verbindungen der Formel IT1 bis IT6 ist L vorzugsweise F und o 0; insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IT2 und IT4, worin L F bedeutet und R¹ Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen ist.

30

Die Verbindung der Formel IT1 bis IT6 eignen sich insbesondere als Komponenten nematischer Phasen für ECB oder STN-Anzeigen.

5 R¹ und R² weisen in den vor- und nachstehenden Formeln vorzugsweise 1-13 C-Atome, insbesondere 3-12 C-Atome auf. Verbindungen der Formel I, bei denen R¹ und R² 1-7 C-Atome, vorzugsweise 1-5 C-Atome aufweisen, eignen sich besonders für flüssigkristalline Phasen für auf dem ECB-Effekt basierende
10 Anzeigeelemente. Verbindungen der Formel I dagegen, bei denen R¹ und R² 6-15 C-Atomen, vorzugsweise 6-12 C-Atome aufweisen, eignen sich für flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften. In R¹ und R² können auch eine oder zwei CH₂-Gruppen ersetzt sein. Vorzugsweise ist nur eine CH₂-Gruppe
15 ersetzt durch -O-, -S-, -CO-O- oder -O-CO-, insbesondere durch -O-.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen 2, 3 oder nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sind.

20 In den vor- und nachstehenden Formeln bedeuten R¹ und R² vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder eine andere Oxaalkylgruppe.

Falls R₁ und R₂ Alkylreste, in denen auch eine ("Alkoxy" bzw.
25 "Oxaalkyl") oder zwei ("Alkoxyalkoxy" bzw. "Dioxaalkyl") nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können, bedeuten, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl,
30

Butyl, Pentyl, Hexyl, heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

5

Oxalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxypropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl, 1,3-Dioxabutyl (= Methoxymethoxy), 1,3-, 1,4-, 2,4-Dioxapentyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dioxaheptyl, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,5-, 3,6- oder 4,6-Dioxaheptyl.

10

15

Die Verbindungen der Formel I, welche eine oder zwei Dioxabzw. Trioxaalkylgruppe aufweisen eignen sich insbesondere als komplexbildende Podanden zur Herabsetzung der Konzentration an freien Ionen in flüssigkristallinen Mischungen, insbesondere für ferroelektrische Anzeigen. Insbesondere können mit Hilfe dieser Verbindungen sogenannte "Geisterbilder" (vgl. z.B. J. Dijon et al., SID conference, San Diego 1988, Seiten 2-249) unterdrückt werden.

20

25

Falls R¹ und R² einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH₂-Gruppe durch -S- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig und verzweigt sein. Vorzugsweise ist dieser Thiaalkylrest geradkettig und bedeutet 2-Thiapropyl, 2- oder 3-Thiabutyl, 2-, 3-

30

oder 4-Thiapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Thiahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Thiaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Thiaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Thianonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Thiadecyl.

5

Besonders bevorzugt sind Alkylreste R^1 oder R^2 , in denen die der Gruppe A^1 , A^2 und/oder A^3 benachbarte CH_2 -Gruppe durch -S- ersetzt ist und bedeutet somit vorzugsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Nonylthio oder Decylthio.

10

Falls R^1 und R^2 einen Alkenylrest bedeuten, so kan dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-entyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

15

20

Falls R^1 und R^2 einen Alkylrest bedeuten, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O-CO oder -CO-O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 6 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentaoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonyl-

25

methyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

- 5 Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 und/oder R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser
10 Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und/oder R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl),
15 Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl,
20 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy,
25 oxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I mit $L = F$, $m = 0$ und R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit bis zu 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können. Vorzugsweise ist R^1 Alkoxy mit bis zu 12 C-Atomen.

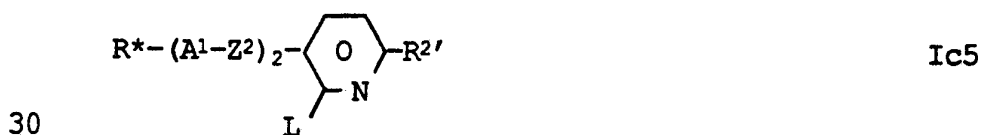
Die chiralen Halogenpyridine der Formel I, worin einer der Reste R^1 und R^2 eine Gruppe der Formel III bedeutet, eignen sich hervorragend als Dotierstoffe zur Induktion von Ferroelektrizität in ein smektisches Basismaterial. Sie zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Spontanpolarisation aus.

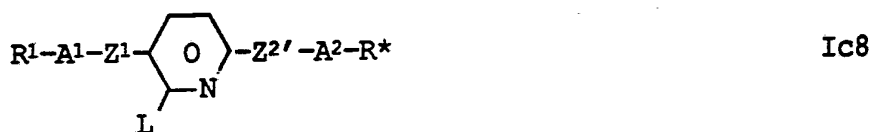
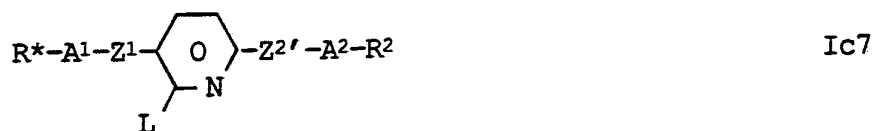
Weiterhin destabilisieren sie die smektische Phase dieser Basismaterialien nicht. Der Rest der Formel III wird im folgenden als R^* bezeichnet.

Die chiralen Verbindungen der Formel I umfassen demnach die Verbindungen der Teilformeln Ic1 bis Ic4 mit 2 Ringen,



sowie die Verbindungen der Formeln Ic5 bis Ic10 mit 3 Ringen:





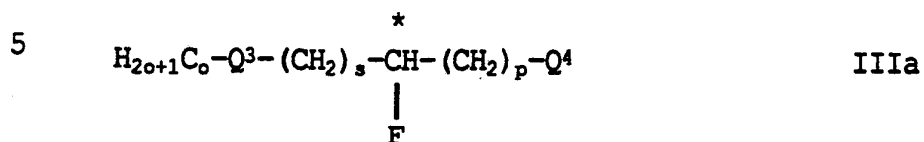
worin R^1 , R^2 , L , Z^2 und $\text{Z}^{2'}$ die angegebene Bedeutung besitzen,

und $\text{R}^{2'}$ besitzt im Falle $\text{L} = \text{Cl}$ dieselbe Bedeutung wie R^2 ,
 wobei im Falle $\text{L} = \text{F}$ jedoch Halogen, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$
 und Alkoxy ausgeschlossen sind. $\text{Z}^{2'}$ hat im Falle $\text{L} = \text{Cl}$ die-
 selbe Bedeutung wie Z^2 , im Falle $\text{L} = \text{F}$ bedeutet $\text{Z}^{2'}$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder eine Einfachbindung.

Insbesondere bevorzugt sind die der Teilformeln Ic1 bis Ic4,

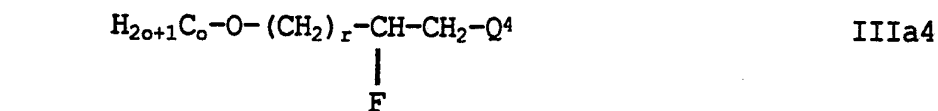
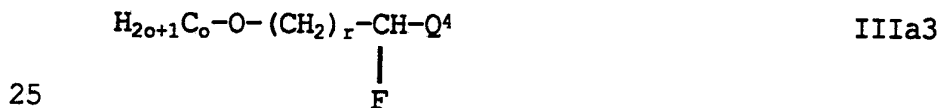
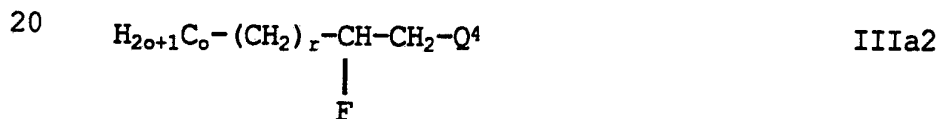
worin R^1 , R^2 jeweils Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen,
 bzw. $\text{R}^{2'}$ Alkyl, Oxaalkyl oder Dioxaalkyl mit 1 bis 12 C-Atomen
 bedeutet, und A^1 bzw. A^2 1,4-Phenylen bedeutet, worin auch
 1 oder 2 CH-Gruppen durch N ersetzt sein können.

Darunter sind die chiralen Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, worin R* eine Gruppe der Formel IIIa bedeutet,



worin o und Q³ die angegebene Bedeutung besitzen, Q⁴ -O-,
 10 -CO-O- oder eine Einfachbindung bedeutet, r 1 oder 2 und p 0
 oder 1 ist.

Die chiralen Reste der Formel IIIa umfassen demgemäß die
 chiralen Monofluoralkyl-, Monofluoraoxaalkyl- und Alkanoyl-
 15 oxymonofluoralkylgruppe R_r* der Formeln IIIa1 bis IIIa6:



30

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, hergestellt.

5

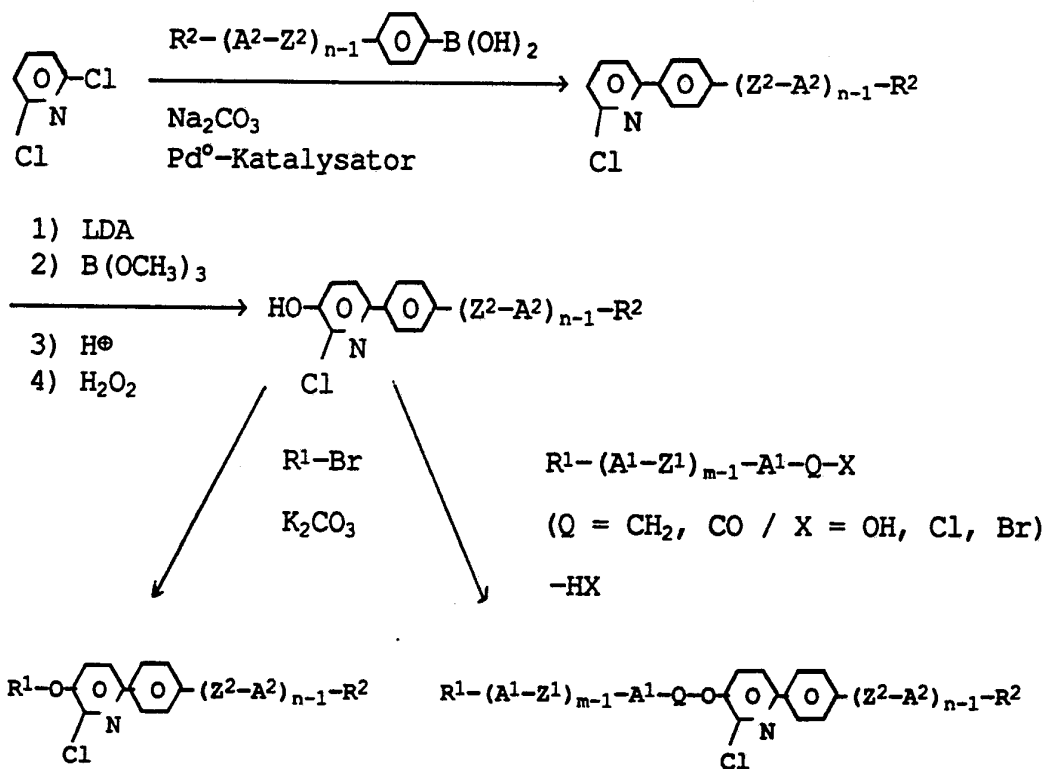
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich nach folgenden Reaktionsschemata (1-9) einfach herstellen.

15

Schema 1 (Z² Einfachbindung, A² 2,4-Phenylen)

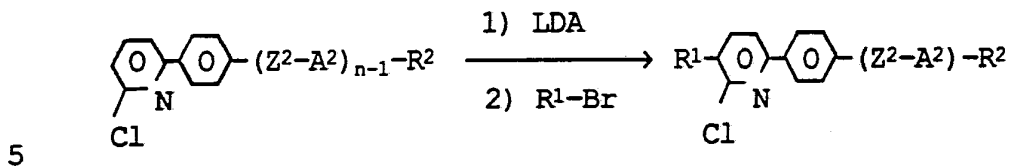


20

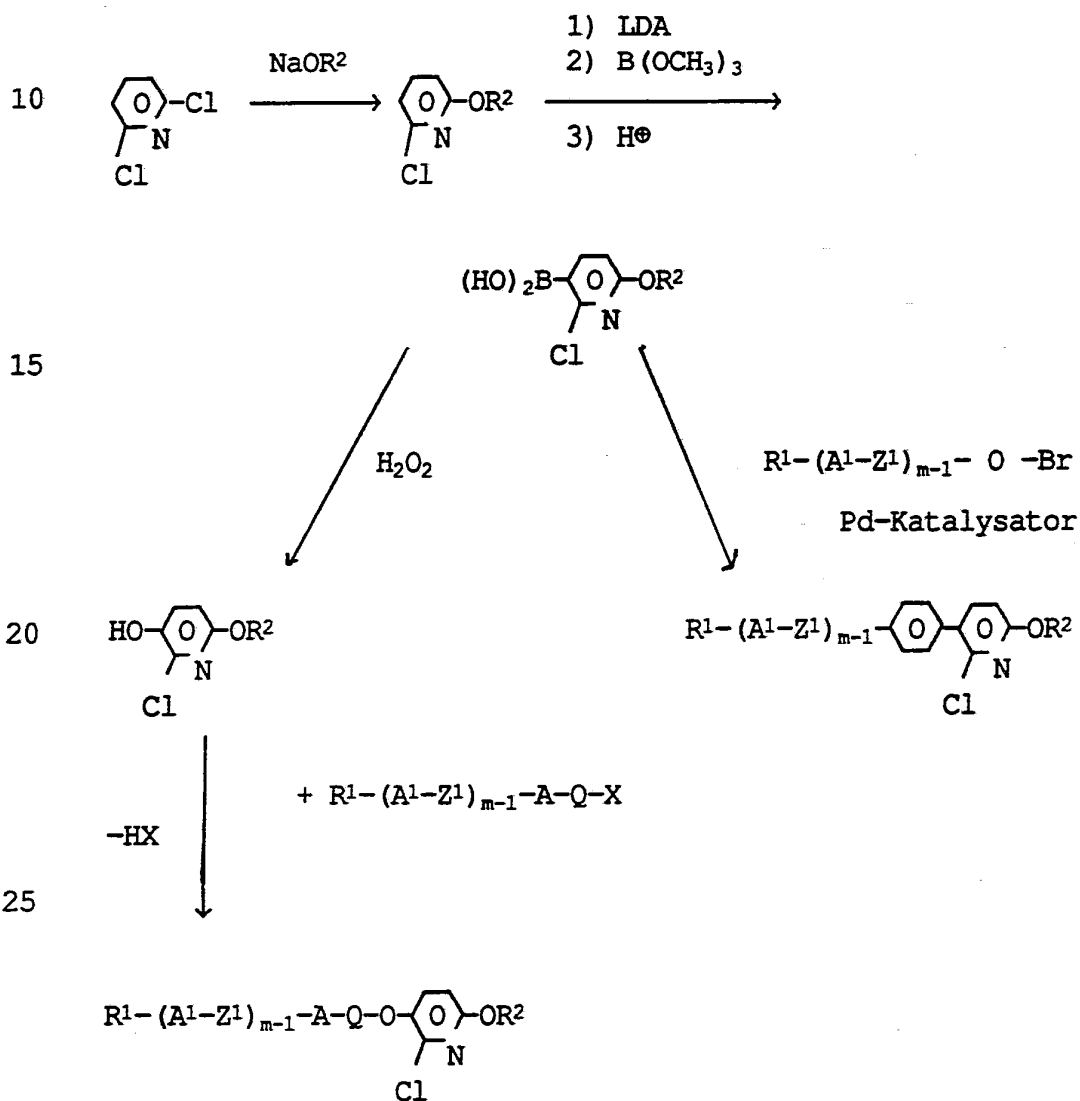
25

30

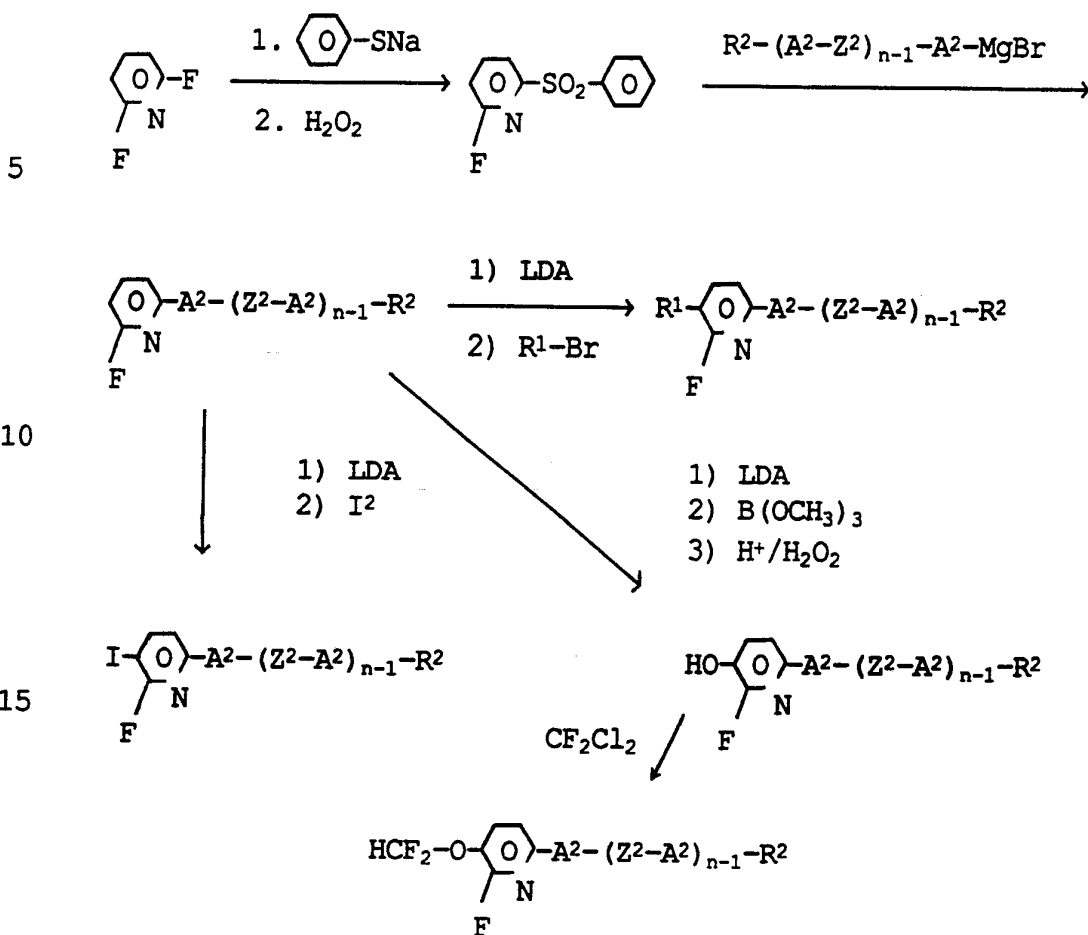
Schema 2



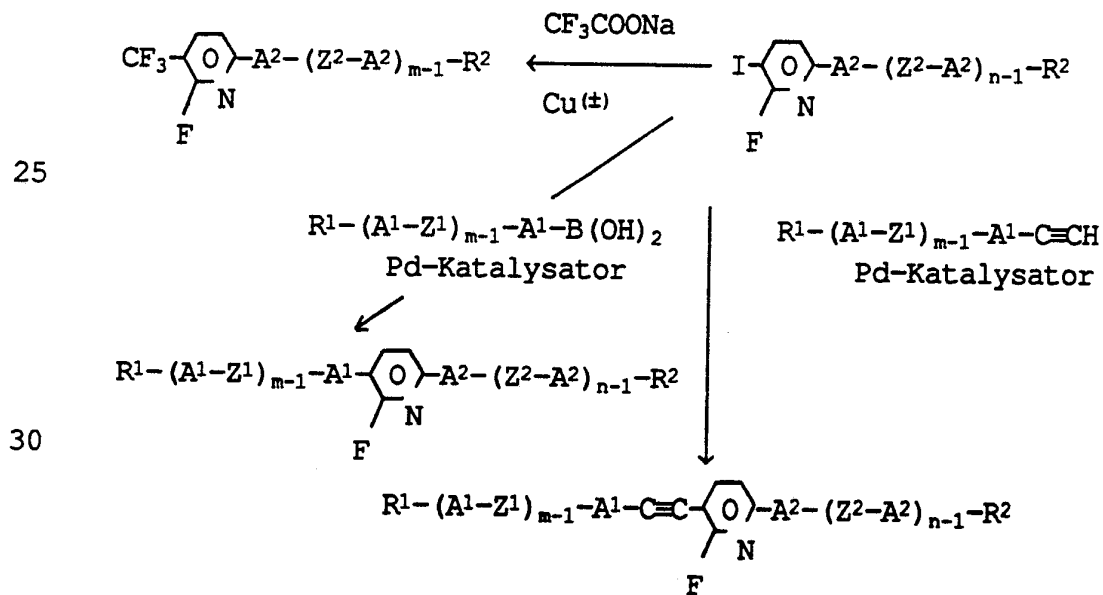
Schema 3



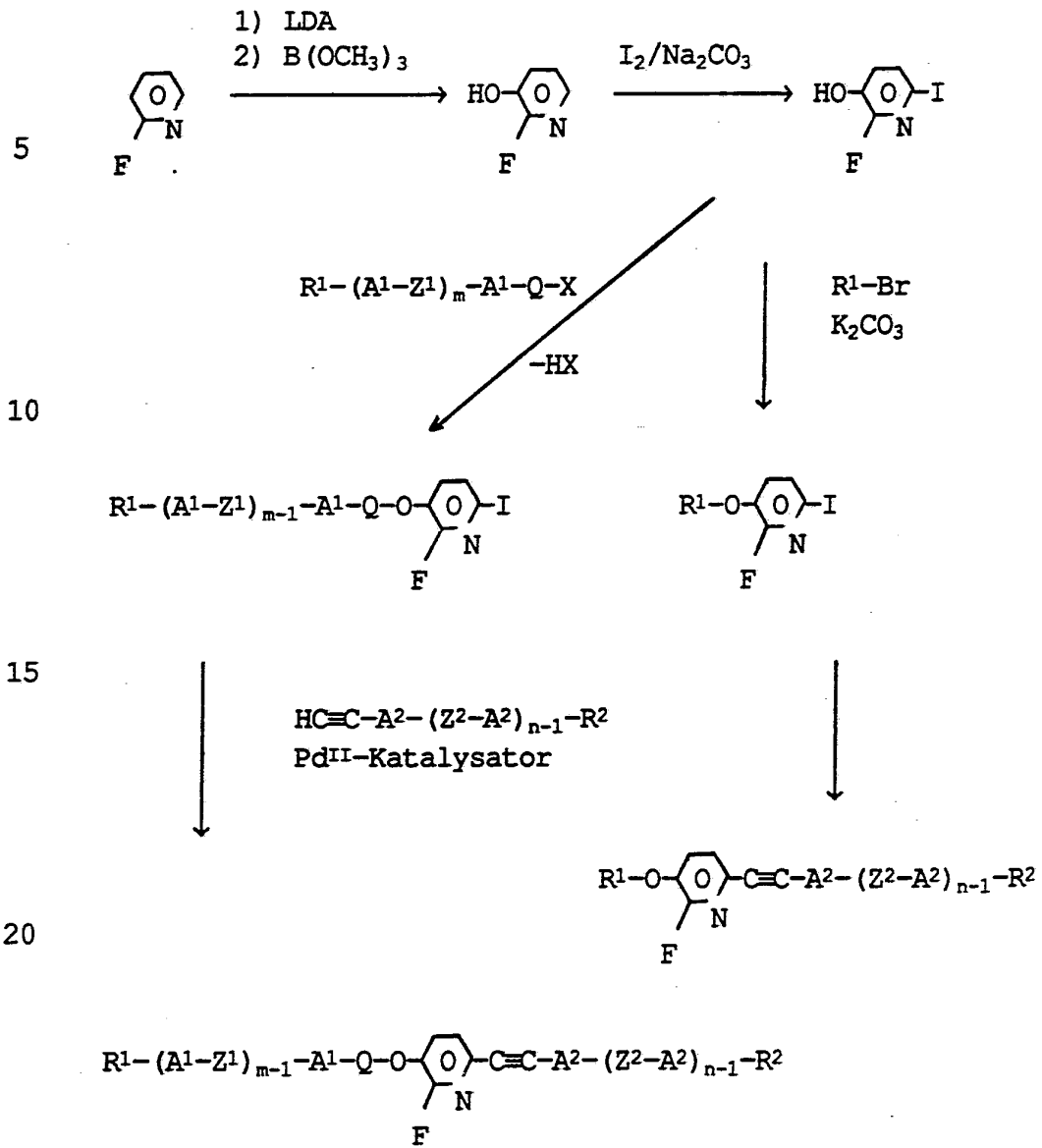
Schema 4



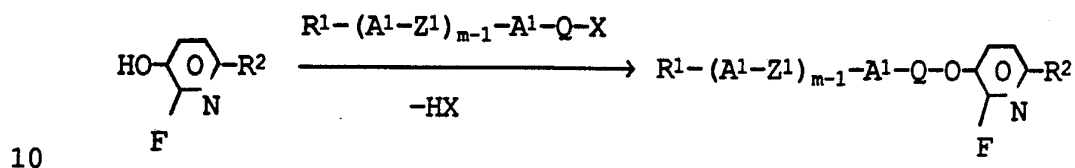
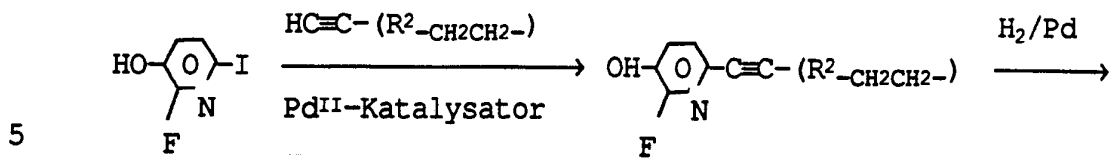
20 Schema 5



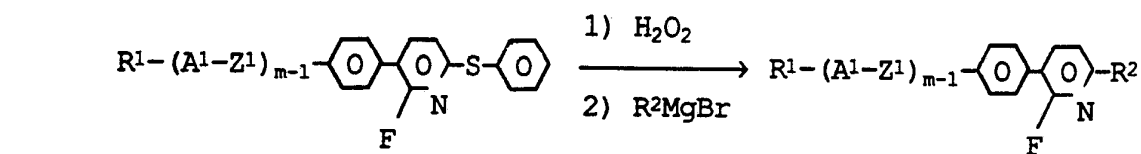
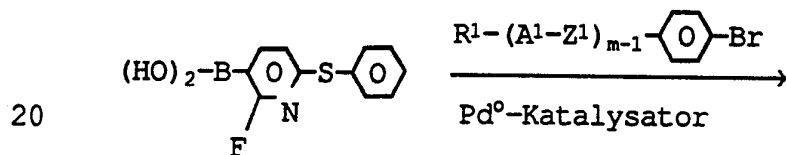
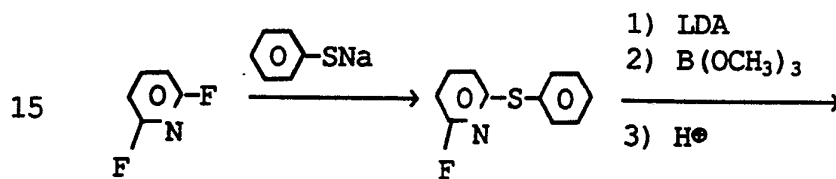
Schema 6



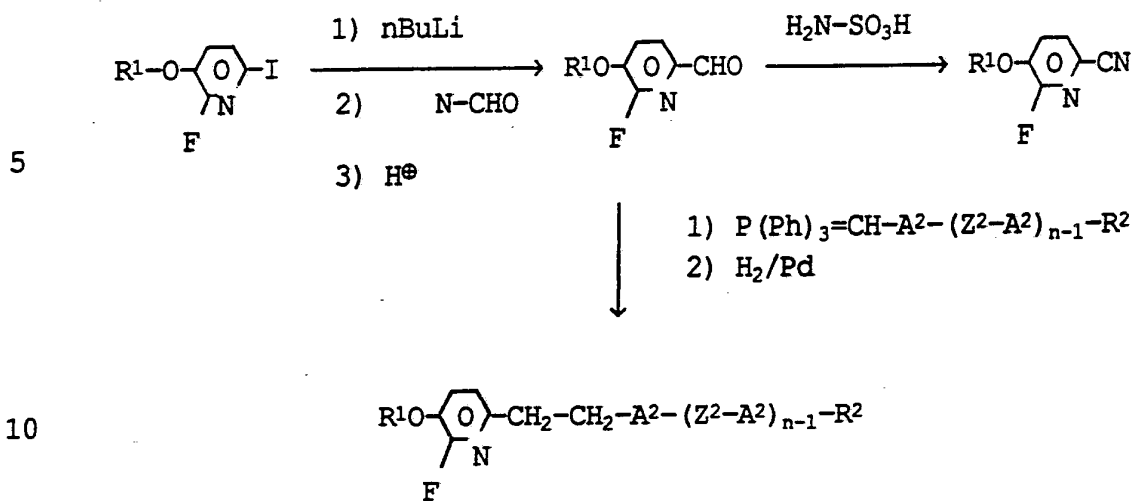
Schema 7



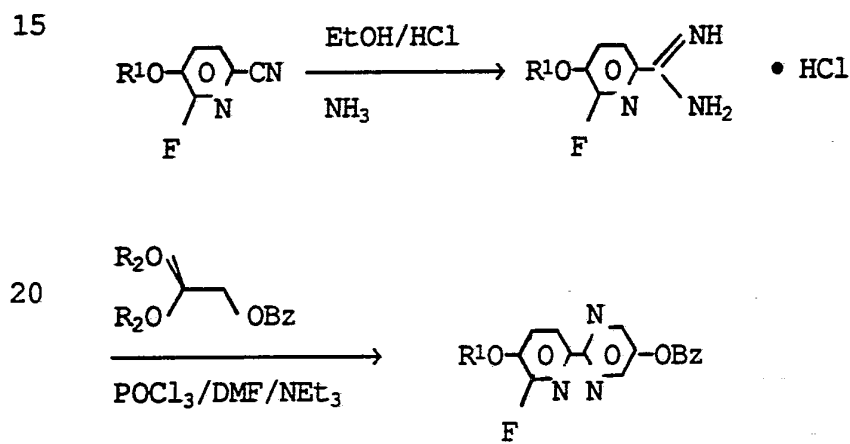
Schema 8



Schema 9



Schema 10



25 Bz = Benzyl

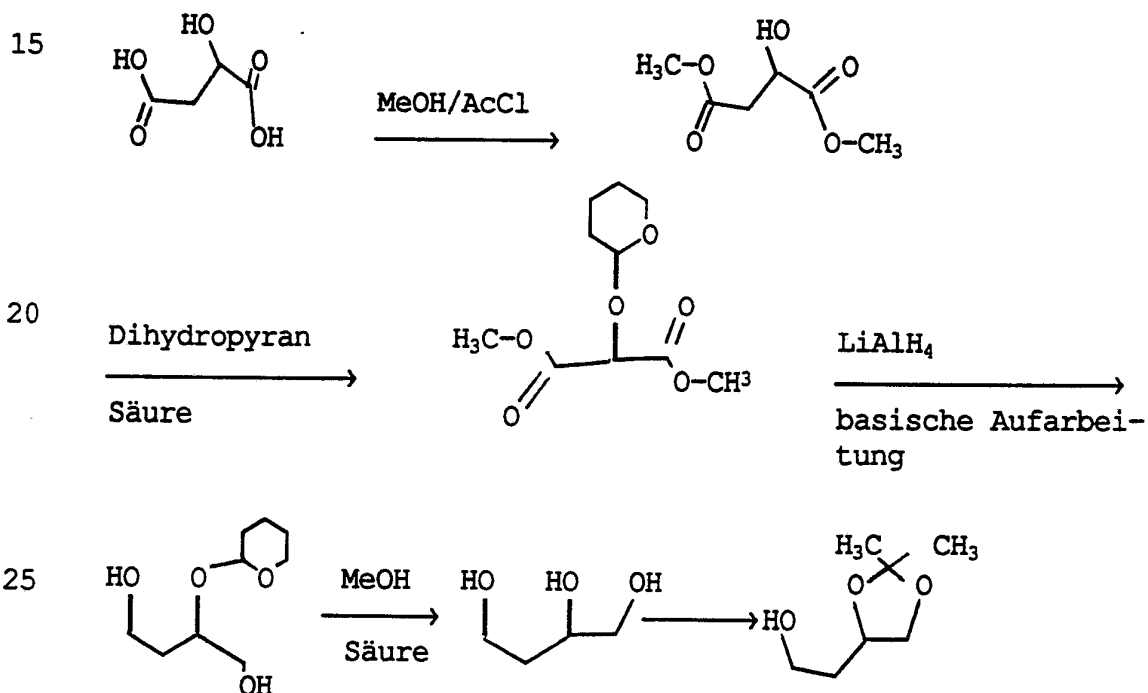
30

Die Benzylgruppe kann man hydrogenolytisch abspalten und dann die Hydroxygruppe erneut nach bekannten Methoden verethern oder verestern.

5 Die erfindungsgemäßen chiralen Verbindungen lassen sich nach folgenden Reaktionsschemata (I bis VII) herstellen.

So können zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin der chirale Rest R* die Formel IIIa aufweist mit $s = 2$ und $p = 1$, geeignete Vorstufen aus optisch aktiver Äpfelsäure nach Reaktionsschema I hergestellt werden:

Schema I



Bis zu dieser Stufe ist die Synthese von Mori et al. beschrieben worden (K. Mori, T. Takigawa and T. Matsuo, Tetrahedron 35, 933-944 (1979)).

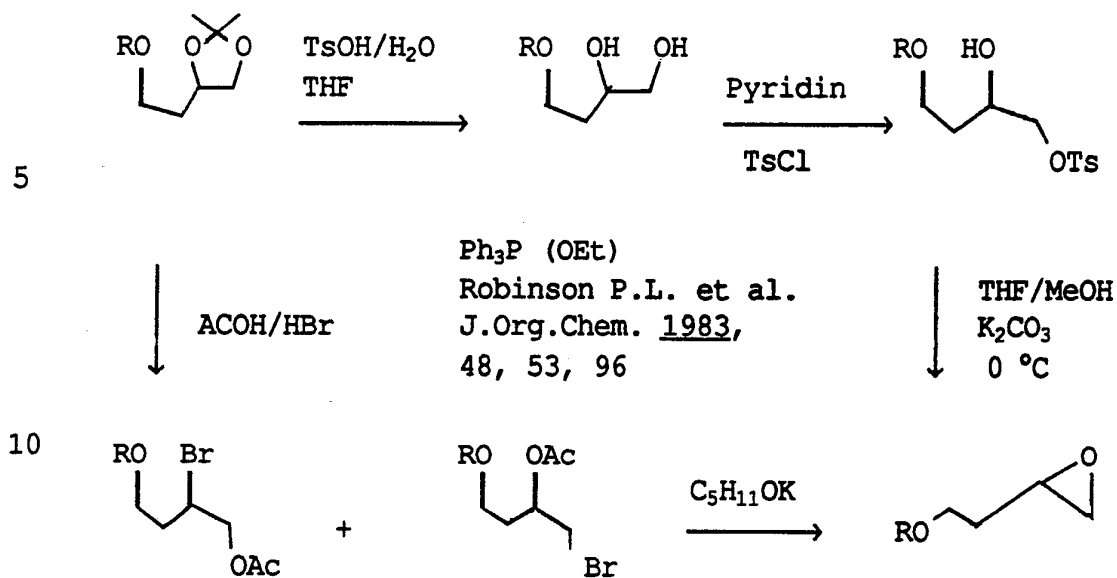
5 Später haben dann Meyers and Lawson gefunden, daß die chemische Reinheit des auf diesem Weg erhaltenen Acetonids nur etwa 90 % beträgt (A.I. Meyers and J.P. Lawson, THL 23 4883-4886 (1982)).

10 Dessen ungeachtet kann die freie Alkoholgruppe des Acetonids nach einer der üblichen Methoden verethert werden (z.B. C.A. Brown and D. Barton, Synthesis (1974) 434 oder B.R. Jursic, Tetrahedron 44, 6677-6680 (1988)).

15 Der Benzylether (K. Isaac and P. Kocienski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1982) 460-462) bietet sich insbesondere als Schutzgruppe an, da er später leicht hydrogenolytisch abgespalten werden kann. Unter Standardbedingungen wird nach der Veretherung das Isopropylidenketal zum 1,2-Diol hydrolysiert
20 und dieses dann entsprechend den Reaktionsbedingungen von Di Fabio und Misiti in das entsprechende Epoxid überführt (R. Di Fabio and D. Misiti, Gazzetta Chimica Italiana 118, 209-210 (1988)).

25 Die Behandlung des Acetonids mit HBr/Eisessig und die anschließende Umsetzung der auf diese Weise erhaltenen Bromoalkylacetate mit K-Pentanolat liefert entsprechend der Arbeit von U. Schmidt et al. ebenfalls die gewünschten Epoxide gemäß Schema II (U. Schmidt, J. Tabiersky, F. Bartowiak
30 and J. Wild, Angew. Chem. 92, 201-202 (1980)).

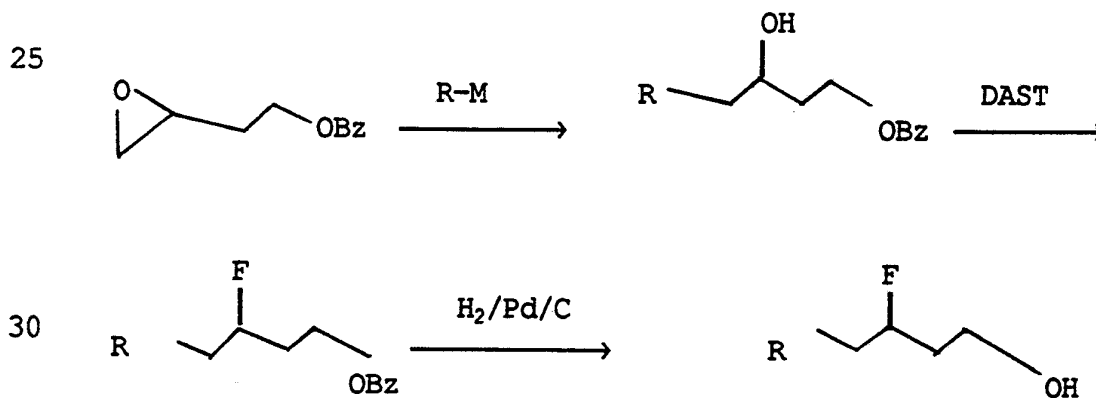
Schema IIa



15 Die Umsetzung des Epoxids mit metallorganischen Verbindungen gemäß Schema IIa, bevorzugt mit Grignard-Verbindungen, ergibt unter Ringöffnung am weniger substituierten C-Atom des Epoxids mit hoher Selektivität den entsprechenden Alkohol, der mit DAST unter Standardbedingungen fluoriert wird; Hydrogenolyse liefert den chiralen Alkohol, der mit 5-Hydroxypyridinen verethert wird.

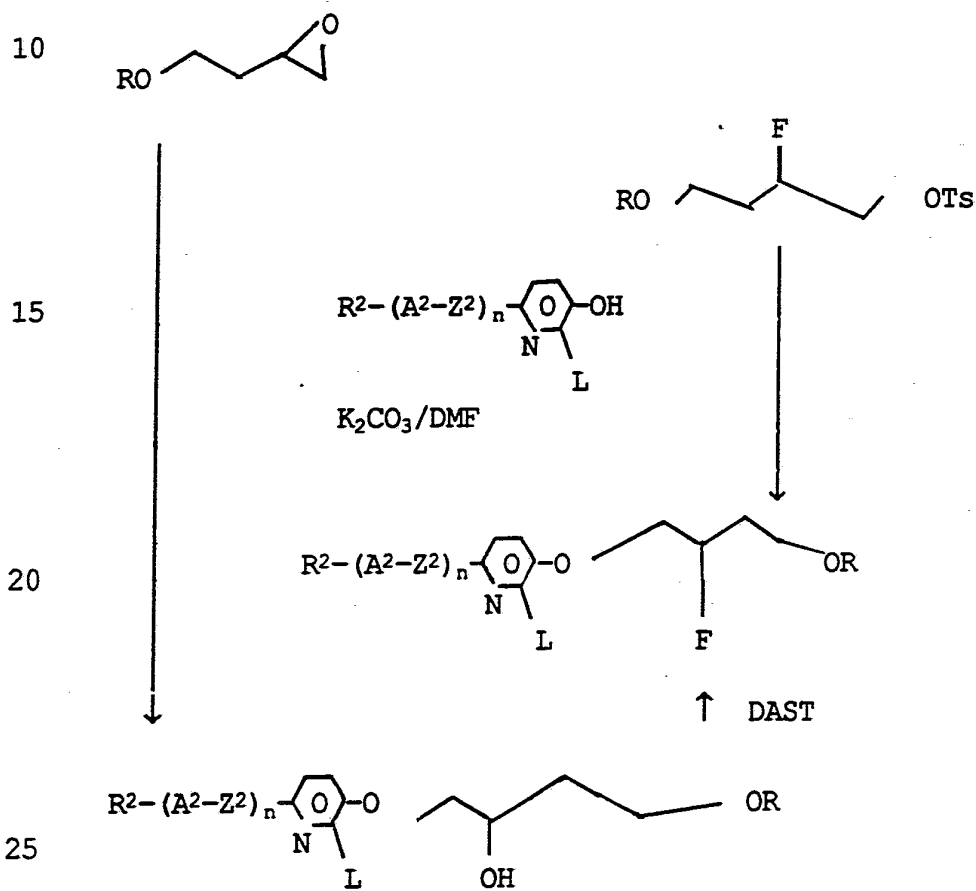
20

Schema IIb

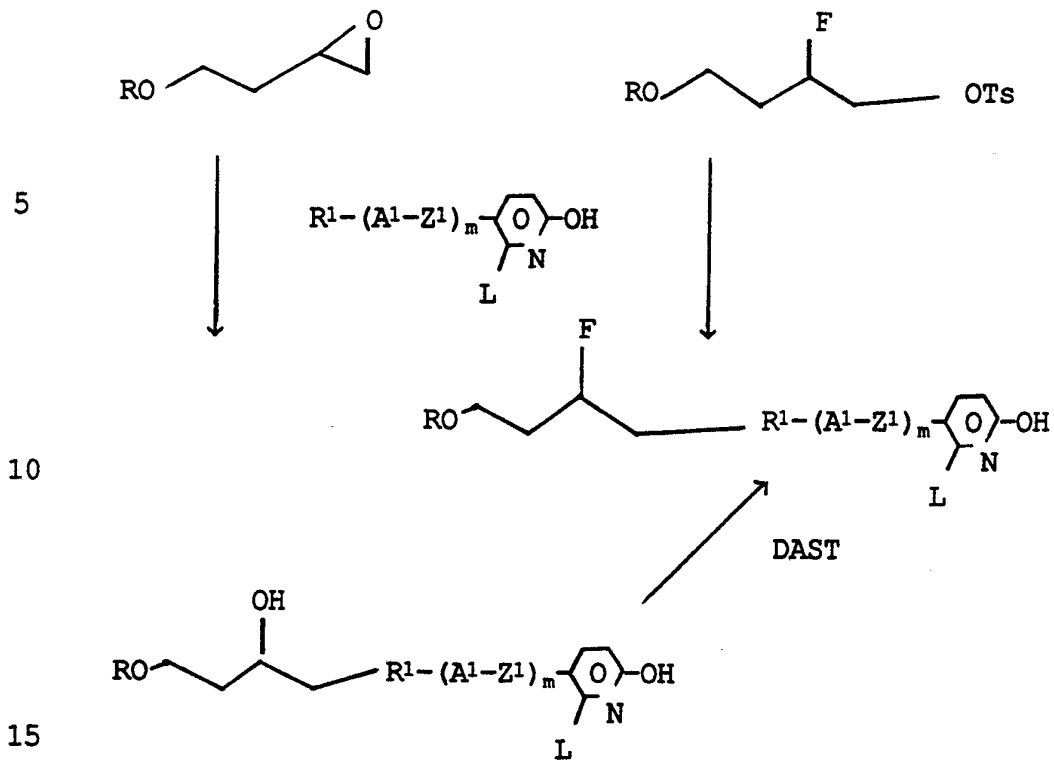


Öffnet man das Epoxid mit Pyridin/HF (N. Mongelli, F. Animati et al., Synthesis 310 (1988)), dann erhält man den entsprechenden Fluoralkohol, der anschließend in das entsprechende Tosylat überführt werden kann. Solche Tosylate eignen sich insbesondere zur Alkylierung von Phenolen und 5-Hydroxypyridinen gemäß Schema III bzw. Schema IV.

Schema III



Schema IV



Wie obige Reaktionsschemata zeigen, kann man das Epoxid auch
 direkt mit Phenolen umsetzen. Das Epoxid wird mit hoher
 Selektivität am weniger substituierten Kohlenstoffatom zum
 chiralen sekundären Alkohol geöffnet, der dann schließlich
 mit DAST unter Inversion in die erfindungsgemäßen Verbindun-
 gen überführt wird. Zu den üblichen Umsetzungen von Alkoholen
 mit DAST siehe: M. Hudlicky, *Organic Reactions* 35 513-637
 (1987).

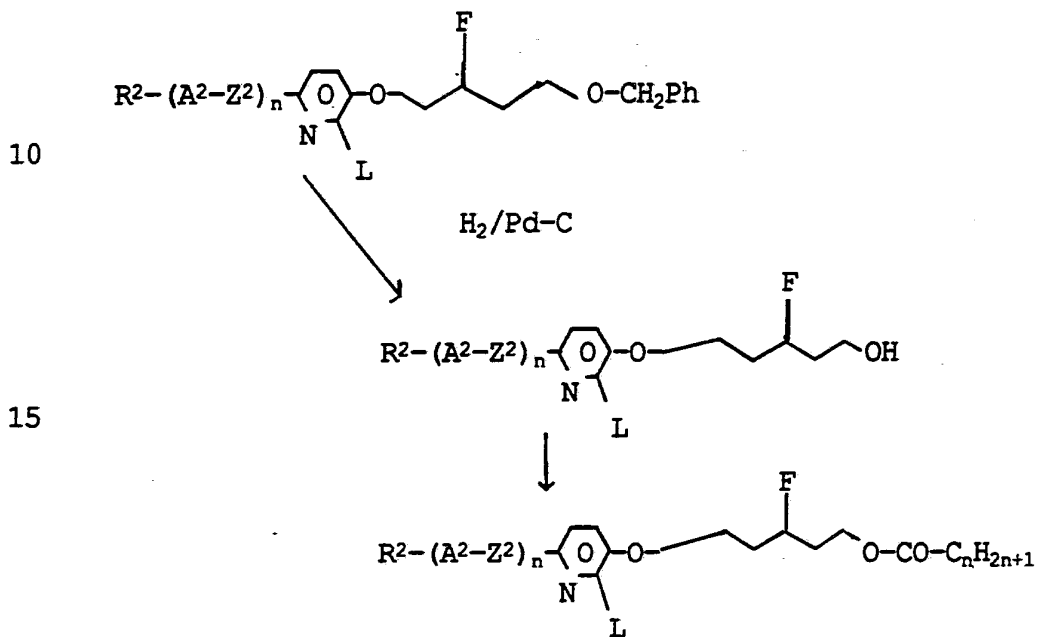
25

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen mit $Q^3 = -O-CO-$ lassen sich aus den entsprechenden Benzylethern durch Hydrogenolyse und anschließende Veresterung herstellen. Folgendes Syntheschema V beschreibt die Herstellung:

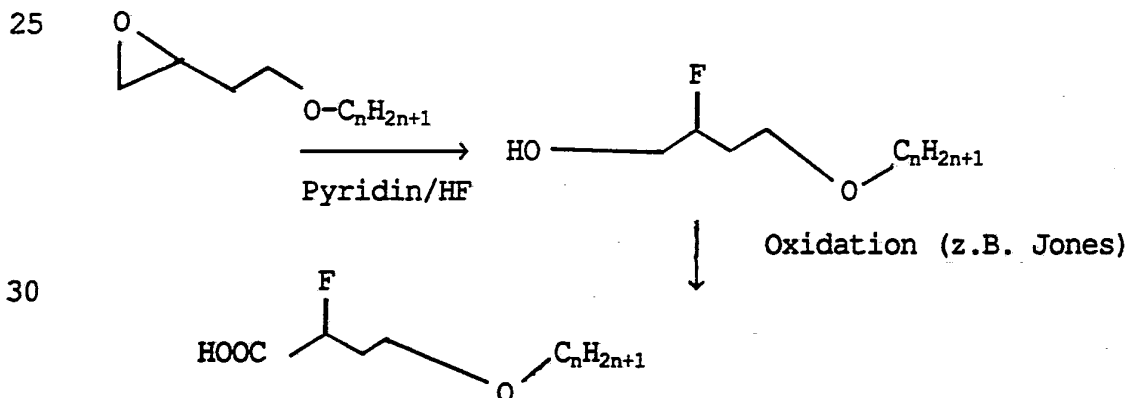
5

Schema V



Weiterhin erhält man die Verbindungen mit $Q^3 = -O-CO-$ durch Oxidation der entsprechenden Fluoralkohole und anschließende Veresterung mit mesogenen Phenolen gemäß Schema VI:

Schema VI

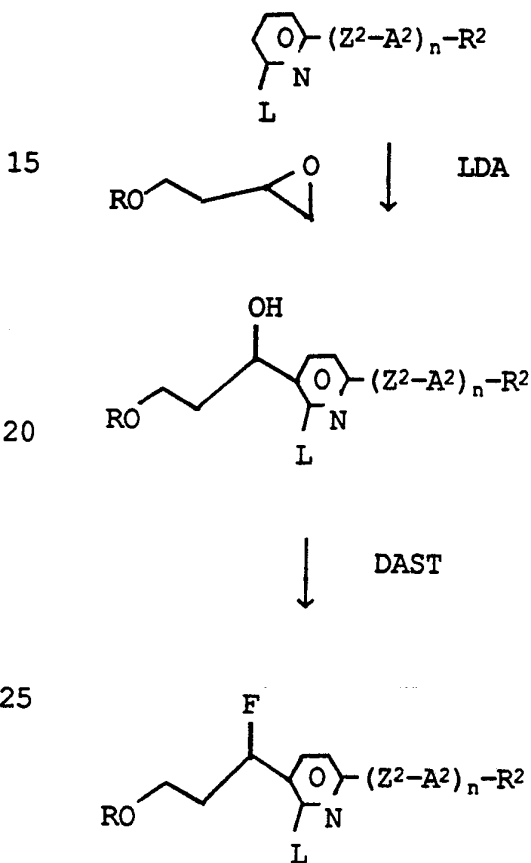


Wenn bei der Oxidation Racemisierung auftritt, kann man die optisch aktiven Fluorsäuren durch Racematspaltung nach Helmchen gewinnen (Angew. Chem. 91, 65 (1979)).

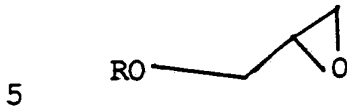
5 CH-azide Verbindungen öffnen in Gegenwart geeigneter Basen ebenfalls das Epoxid zum optisch aktiven sekundären Alkohol, der dann mit DAST unter Inversion fluoriert wird. Bevorzugte Reaktionswege können dem folgenden Schema VII entnommen werden.

10

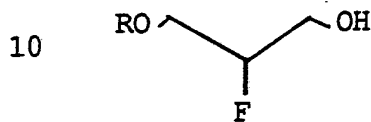
Schema VII



Die Verbindungen mit chiralen Resten R* der Formel IIIa, worin p 1, s 1 und Q³ O bedeuten, können analog hergestellt werden unter Einsatz der bekannten Epoxide der Formel



oder der aus diesen nach üblichen Verfahren erhältlichen Fluoralkohole der Formel



Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, insbesondere für ECB-Anzeigen aber auch zur Vermeidung von reverse twist.

15

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-

30

dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbenen, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

5

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel I'' charakterisieren,

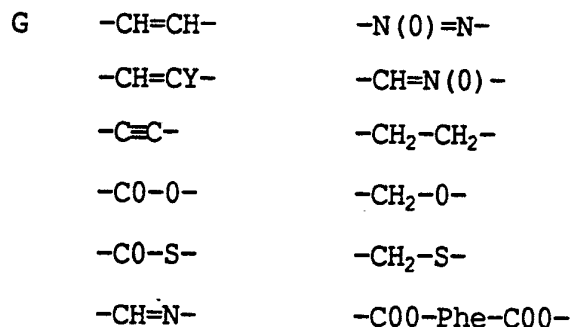
10



15

worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

20



oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

30

R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

5

Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

10

Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vorzugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristall-anzeigeelementen verwendet werden können.

20

25

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyldimethyldodecylammonium-4-hexyloxy-

30

benzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller et al., Mol. Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249-258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

Die beschriebenen Mischungen eignen sich in besonderem Maße als Komponenten für Flüssigkristall-Schalt- und Anzeigevorrichtungen, insbesondere für die eingangs beschriebene SSFLC-Zelle. Insbesondere gilt dies für die sogenannte "jungfräuliche (virgin) Flüssigkristall-Textur" bei der die smektischen Lagen gewinkelt verlaufen ("Chevron-Strukturen") und für die "bookshelf"- oder "quasi-bookshelf"-Geometrie, bei denen die smektischen Lagen senkrecht oder nahezu senkrecht verlaufen (s. Y. Sato et al., Jap. J. Appl. Phys. Bd. 28, 483 (1989)).

Daneben eignen sich die nematischen Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I aufgrund ihrer breiten nematischen Phasenbereiche und ihrer hohen negativen dielektrischen Anisotropie im besonderen Maße als Komponenten für höher verdrehte Flüssigkristallanzeigen wie STN (z.B. GB 2,123,163) oder OMI (z.B. M. Schadt, F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50, 236 (1987)), wobei sehr hohe Steilheiten der Kennlinie erzielt werden können (z.B. WO 89/08691).

Insbesondere die Verbindungen der Formel IT eignen sich hervorragend als Komponenten für ECB-Anzeigen (z.B. M. Schiekel, K. Fahrenschoen, Appl. Phys. Lett. 19 391 (1971)), das sie sehr große Werte der optischen Anisotropie ($\Delta n \geq 0,22$) und vergleichsweise hohe negative Werte der dielektrischen Anisotropie aufweisen ($\Delta \epsilon \leq -5,0$).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. F. = Schmelzpunkt, K. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen 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.

Weiterhin bedeuten:

K	kristallin
N	nematisch
S	smektisch
I	isotrop

Die zwischen diesen Symbolen stehenden Zahlen geben die jeweilige Phasenübergangstemperatur in °C an. Ferner werden folgende Abkürzungen verwendet:

30

	n-BuLi	n-Butyllithium
	DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
	DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
	DEAD	Diethylazodicarboxylat
5	DMF	Dimethylformamid
	LDA	Lithiandiisopropylamid (hergestellt aus equimola- ren Mengen von n-BuLi und Diisopropylamin)
	THF	Tetrahydrofuran
	TP	Triphenylphosphin
10	TPP	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)

Beispiel 1

1A 1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-(6-chlorpyridin-2-yl)-
15 benzol

Ein Gemisch aus 0,23 mol 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl-
boronsäure, 0,23 mol 2,6-Dichlorpyridin, 5 mmol TPP, 230 ml
einer 2molaren Natriumcarbonatlösung und 400 ml Toluol werden
20 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmi-
schung mit 200 ml Hexan und 200 ml Wasser versetzt. Nach
Abtrennen der organischen Phase, Abdampfen des Lösungsmittels
und Chromatographie über Kieselgel mit Toluol/Hexan 3 : 1 als
Laufmittel erhält man das reine Produkt.

25

30

1B 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-5-hydroxy-2-chlorpyridin

5 Zu einem Gemisch aus 42 mmol LDA und 40 ml THF wird bei -65 °C ein Gemisch von 327,5 mmol 1A und 10 ml THF getropft und 15 min gerührt. Anschließend tropft man 38,1 mmol Trimethylborat hinzu. Nach Aufwärmen auf -20 °C werden 3,5 ml Eisessig und 5 ml Wasser hinzugefügt. Nach Aufwärmen auf

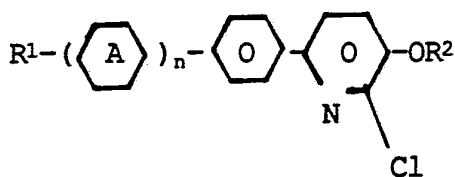
10 Raumtemperatur fügt man 9 ml H₂O₂ (30%ig) hinzu. Nach 20stündigem Rühren wird das Gemisch zwischen 200 ml Wasser und 200 ml THF verteilt. Die organische Phase wird abgetrennt und zur Entfernung von Peroxiden mit einer verdünnten Ammoniumjodidlösung ausgeschüttelt.








15 Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird das Produkt ungereinigt weiterverarbeitet.

1C 2-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-5-ethoxy-2-chlorpyridin

20 Ein Gemisch aus 33,5 mmol 1B, 34,2 mmol TP, 34,2 mmol DEAD, 34,2 mmol Ethanol und 200 ml THF wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie erhält man das reine Produkt, K 116,0 N 150,4 I, Δε = -5,3.

25 Analog werden hergestellt



	R ¹	n		R ²
	C ₃ H ₇	0	-	C ₂ H ₅
	C ₅ H ₁₁	0	-	C ₂ H ₅
5	C ₈ H ₁₇	0	-	C ₂ H ₅
	C ₈ H ₁₇	0	-	C ₈ H ₁₇
	C ₃ H ₇	1		C ₈ H ₁₇
	C ₅ H ₁₁	1		C ₈ H ₁₇
	C ₈ H ₁₇	1		C ₈ H ₁₇
10	C ₃ H ₇	1		C ₃ H ₇
	C ₅ H ₁₁	1		C ₃ H ₇
	C ₈ H ₁₇	1		C ₈ H ₁₇

15 Beispiel 22A 2-Fluor-6-phenylsulfonylpyridin

Ein Gemisch aus 0,4 mol 2,6-Difluorpyridin, 0,6 mol Thiophenol, 0,6 mol NaOH, 450 ml Wasser, 180 ml Toluol und 3,5 g Tetrabutylammoniumbromid wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 22 g einer 35%igen H₂O₂-Lösung und 50 ml Eisessig versetzt und 18 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen, üblichem Aufarbeiten und Chromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan erhält man das reine Produkt.

2B 2-(4-Octyloxyphenyl)-6-fluorpyridin

Ein Gemisch aus 0,06 mol 4-Octyloxyphenylmagnesiumbromid
 (hergestellt aus 0,06 mol 4-Octyloxybrombenzhol und 0,06 mol
 4-Octyloxybrombenzhol und 0,06 mol Magnesium) und 25 ml THF
 5 wird bei 30-40 °C zu einem Gemisch aus 0,05 mol 2A und 15 ml
 THF gegeben. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird
 wie üblich aufgearbeit. Das ungereinigte Produkt wird nach 2C
 weiterverarbeitet.

10

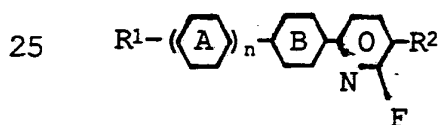
2C 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-hydroxy-6-fluorpyridin

0,05 mol 2B, 0,08 mol LDA, 0,08 mol Trimethylborat, und
 0,16 mol H₂O₂ (in Form einer 30%igen Lösung) erhält man analog
 15 Beispiel 1B das Produkt.



















2D 2-(Octyloxyphenyl)-5-octyloxy-6-fluorpyridin

Aus 20 mmol 2C, 20 mmol Octanol, 20 mmol TP und 20 mmol DEAD
 20 erhält man analog Beispiel 1C das Produkt, K 81 S_c 89 I, Δε =
 -4,3, Δn = 0,161

Analog werden hergestellt:



30

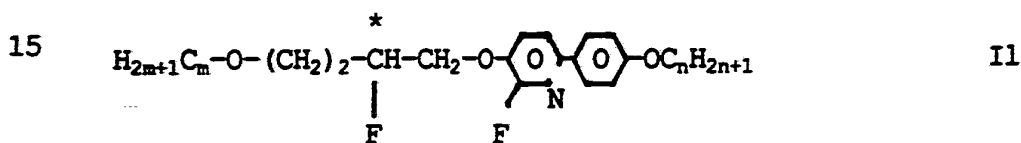
$C_{10}H_{21}O$	0	-		OC_8H_{17}
C_3H_7	0	-		OC_2H_5 K 82 I, $\Delta\epsilon$ -7
C_5H_{11}	0	-	-	OC_2H_5 K 64 I, $\Delta\epsilon$ -6,2
C_5H_{11}	0	-		OC_4H_9
C_3H_7	0	-		OC_4H_9 K 59 I, $\Delta\epsilon$ -6
C_5H_{11}	0	-		OCH_3 K 69 I, $\Delta\epsilon$ -6,2
C_5H_{11}	1			OC_2H_5 K 112 S _A (105) N 189,7 I, $\Delta\epsilon$ = -5,3 Δn = 0,211
C_8H_{17}	1			OC_8H_{17}
C_5H_{11}	1			C_3H_7 K 60 S _G 86 S _F 91 S _A 124 N 150 I, $\Delta\epsilon$ = -3,05
C_3H_7	1			OC_2H_5 K 81 S _B 98 N 178,5 I $\Delta\epsilon$ = -6,13
C_2H_5O	0	-		C_3H_7
C_2H_5O	0	-		C_5H_{11}
$C_8H_{17}O$	0	-		$C_{10}H_{21}$
$C_{10}H_{21}O$	0	-		$C_{10}H_{21}$
$C_{10}H_{21}$	0	-		$C_{10}H_{21}$

Beispiel 3

Man kühlt eine Lösung von 0,1 mol 2-(Octylphenyl)-5-(2-hydroxy-5-oxaoctyloxy)-6-fluorpyridin (hergestellt durch Erhitzen von optisch aktivem 1,2-Epoxy-5-oxaoctan, erhältlich aus Äpfelsäure, mit 2C in Gegenwart von trockenem Kaliumcarbonat und Methylethylketon als Lösungsmittel) in Methylenchlorid

auf -40 °C und gibt dazu unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise 0,11 mol DAST. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 12 Stunden. Dann hydrolysiert man unter Eiskühlung und wäscht das Reaktionsgemisch mit verdünnter Natronlauge und mehrfach mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt chromatographisch und durch Kristallisation gereinigt. Man erhält optisch aktives 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-(2-fluor-5-oxaocetyloxy)-6-fluorpyridin.

Analog werden folgende Verbindungen der Formel II hergestellt:



	m	n
20	2	7
	4	7
	5	7
	2	8
	3	8
25	4	8
	5	8
	3	9
	3	10

Beispiel 4

30

Aus 0,1 mol 4-(6-Fluor-5-octyloxy-pyridin-2-yl)-phenol (hergestellt entsprechend Beispiel 2 durch Hydrolyse von 4-(6-Fluor-5-octyloxy-pyridin-2-yl)-1-benzyloxybenzol) und 0,1 mol

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 0,15 mol 2C (hergestellt entsprechend Beispiel 1), 0,17 mol L(-)-Ethyllactat und 0,15 mol Triphenylphosphin in 400 ml THF gibt man 0,17 mol DEAD gelöst in
5 THF. Dabei soll eine Reaktionstemperatur von 50 °C nicht überschritten werden. Man rührt 1 Stunde bei 50 °C und dann über Nacht bei Raumtemperatur. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in heißem Toluol und läßt dann langsam abkühlen. Das ausgefallene Triphenyl-
10 phosphinoxid wird abgesaugt, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Man erhält 2-[2-(4-Octyloxyphenyl)-6-fluorpyridin-5-yl]-propionsäureethylester.

Beispiel 6

Optisch aktiver Milchsäurebenzylester wird mittels Diethylazodicarboxylat (DEAD)/Triphenylphosphin mit 2C (hergestellt
15 entsprechend Beispiel 1) verethert und anschließend die Benzylgruppe hydrogenolytisch abgespalten. Die so gewonnene Säure wird wie üblich in das Nitril überführt (Oxalylchlorid, Ammoniak, Thionylchlorid). Man erhält optisch aktives 2-(4-
20 Octyloxyphenyl)-5-(1-cyanoethoxy)-6-fluorpyridin.

Beispiel 7

Zu einem Gemisch aus 0,1 mol 2C 0,1 mol optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure (hergestellt aus Valin) und einer katalytischen Menge 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin in 250 ml
25 Methylenchlorid gibt man bei 0 °C eine Lösung von 0,1 mol DCC in Methylenchlorid. Anschließend läßt man 12 Stunden bei Raumtemperatur ruhen, saugt dann den Niederschlag ab, arbeitet das Filtrat wie üblich auf und erhält [2-(4-Octyloxyphenyl)-6-fluorpyridin-5-yl-ester].

Beispiel 8

Zu einem Gemisch aus 0,01 mol 5-Ethoxy-2-jod-6-fluorpyridin
(hergestellt aus 2-Fluorpyridin durch Umsetzung mit Lithium-
diisopropylamid, Triethylborat und Wasserstoffperoxid, Jodie-
5 rung des so erhaltenen 3-Hydroxy-2-fluorpyridins und an-
schließender Veretherung mit Jodethan/Kaliumcarbonat),
0,01 mol 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenylacetylen (her-
stellbar z.B. nach Smith, Hoehn, Am. Soc. 63 (1941) 1175) und
10 40 ml Triethylamin gibt man bei Raumtemperatur 0,2 mmol
Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und 0,1 mmol
Kupfer(I)-jodid und rührt 12 Stunden. Die Reaktion läßt sich
mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgen. Nach
beendeter Reaktion wird die Suspension filtriert und das
15 Filtrat eingedampft. Nach Reinigung durch Chromatographie
und/oder Kristallisation erhält man 1-(5-Ethoxy-6-fluorpyri-
din-2-yl)-1-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenyl]-acetylen.

Analog werden hergestellt:

20 1-(5-Ethoxy-6-fluorpyridin-2-yl)-1-(4-pentylphenyl)-acetylen,
K 69 N (54,1) I $\Delta\epsilon = -7,83$, $\Delta n = 0,252$.

Beispiel 9

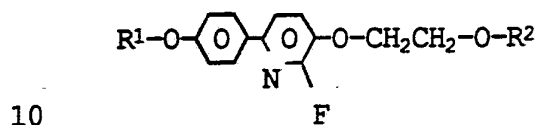
25 Ein Gemisch von 0,1 mol 2C, 0,1 mol 1-Bromethoxyethan,
0,1 mol Natriumhydroxid, 20 ml Ethanol und 50 ml Wasser wird
2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird das Gemisch
mit verdünnter Salzsäure versetzt und die wäßrige Phase mit

30

Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt, man erhält das Produkt

5 2-(4-Octyloxyphenyl)-5-(2-ethoxyethoxy)-6-fluorpyridin

Analog werden hergestellt:



R¹

R²

	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅
15	C ₁₁ H ₂₃	C ₂ H ₅
	C ₉ H ₁₇	C ₄ H ₉
	C ₈ H ₁₁	CH ₃
	C ₉ H ₁₇	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅
20	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅
	C ₁₁ H ₂₃	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅

Die folgenden Beispiele betreffen ferroelektrische flüssigkristalline Medien.

25

Beispiel A

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her bestehend aus:

30	5,8 %	(2-Hexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	5,8 %	(2-Octyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin

	5,8 %	(2-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	1,1 %	(2-p-Octyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
	1,1 %	(2-p-Nonyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
	1,1 %	(2-p-Decyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
5	7,0 %	2-(4-Octyloxyphenyl)-5-octyloxy-6-fluorpyridin
	14,1 %	2-(4-Heptyloxyphenyl)-5-dodecyloxy-6-fluorpyridin
	14,1 %	2-(4-Decyloxyphenyl)-5-undecyloxy-6-fluorpyridin
	5,0 %	2-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
	5,0 %	2-(4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
10	5,0 %	2-(4-Nonyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
	18,0 %	2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-hexyloxy-6-fluorpyridin
		und
	10 %	optisch aktivem
15		2-[4-(2-Fluorocetyloxy)-2,3-difluorphenyl]-5-heptylpyrimidin.

Dieses Medium weist einen breiten S_c^* -Phasenbereich und eine hohe Spontanpolarisation auf.

20

Beispiel B

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her bestehend aus:

25	5,8 %	2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	5,8 %	2-(p-Octyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	5,8 %	2-(p-Decyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	1,1 %	2-(p-Octyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
	1,1 %	2-(p-Nonyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin

30

	2,2 %	2-(p-Decyloxyphenyl)-5-octylpyrimidin
	5,0 %	2-(4-Decyloxyphenyl)-5-dodecyloxy-6-fluorpyrimidin
	10,1 %	2-(4-Octyloxyphenyl-2-yl)-5-octyloxy-6-fluorpyrimidin
5	10,1 %	2-(5-Decyloxy-2-yl)-5-undecyloxy-pyrimidin
	10 %	2-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-heptylpyrimidin
	5 %	2-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
	5 %	2-(4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
	5 %	2-(4-Nonyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
10	18 %	2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-hexyloxy-pyrimidin
	und	
	10 %	optisch aktivem 2-[4-(2-Fluorocetyloxy)-phenyl]-5-octyloxy-pyrimidin

15 Dieses Medium weist einen S_c^* -Phasenbereich von über 60 °C und eine hohe Spontanpolarisation auf.

Beispiel C

20 Zu einer achiralen Basismischung bestehend aus

	3,3 %	2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	3,3 %	2-(4-Heptyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	3,3 %	2-(4-Octyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
25	3,3 %	2-(4-Nonyloxyphenyl)-5-heptylpyrimidin
	7,7 %	2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
	25,3 %	2-(4-Nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
	30,8 %	4-(4'-Octylbiphenyl-4-yl)-1-cyano-1-butylcyclohexan

30

- 15,4 % 4-(4'-Heptylbiphenyl-4-yl)-1-cyano-1-hexylcyclohexan
- 6,6 % 1,4-Bis-[trans-4-pentylcyclohexyl]-1-cyanocyclohexan

5

welche folgende Phasenübergänge aufweist:

S_C 76 S_A 80 N 36 I

10

werden 10 % des chiralen 2-(4-Octylphenyl)-5-(2-fluorooctyloxy)-6-fluorpyridin gegeben.

Das ferroelektrische Medium zeigt:

15

S_C^* 73 S_A 78 CN 91 I

Spontanpolarisation (bei 20 °C): 17,6 nC·cm⁻¹

Schaltzeit (bei 20 °C und 15 V/μm): 85 μsec

20

Beispiel 10

10A 2-Propin-1-yl-6-fluorpyridin

25

Ein Gemisch aus 0,06 mol Propinylmagnesiumbromid und 25 ml THF wird bei 40-40 °C zu einem Gemisch aus 0,05 mol 2A und 15 ml THF gegeben. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird wie üblich aufgearbeitet. Das ungereinigte Produkt wird nach 10B weiterverarbeitet.

30

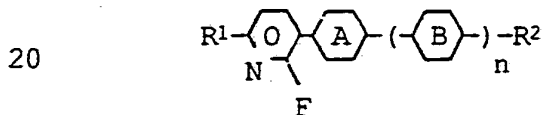
10B 2-Propinyl-6-fluorpyridin-5-ylboronsäure

0,05 mol 10A, 0,08 mol LDA und 0,08 mol Trimethylborat werden analog Beispiel 1B miteinander umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung erhält man das ungereinigte Produkt, das nach 10C weiterverarbeitet wird.

10C 2-Propyl-6-fluor-5-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-pyridin













0,02 mol 10B werden mit 0,02 mol 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-brombenzol entsprechend EP 0 354 434 in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat und Tetrakis[triphenylphosphin]palladium gekoppelt. Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhält man das Alkin-Zwischenprodukt als farblosen Feststoff, welches mit Pd-Kohle in THF zur Alkylverbindung hydriert wird, K 66 N 123 I.

Analog werden hergestellt:



25

R ¹	A	n	B	R ²
C ₃ H ₇		1		C ₃ H ₇
C ₅ H ₁₁		1		C ₃ H ₇
C ₅ H ₁₁		1		C ₅ H ₁₁
C ₃ H ₇		0	-	C ₅ H ₁₁
C ₃ H ₇		0	-	C ₃ H ₇
C ₅ H ₁₁		0	-	C ₃ H ₇
C ₅ H ₁₁		0	-	C ₅ H ₁₁

C_8H_{17}		0	-	C_8H_{17}
C_8H_{17}		0	-	$C_{10}H_{21}$
C_8H_{17}		0	-	OC_8H_{17}
$C_{10}H_{21}$		0	-	$OC_{10}H_{21}$
C_3H_7		1		C_5H_{11}
C_3H_7		1		C_3H_7
C_5H_{11}		1		C_3H_7
C_5H_{11}		1		C_5H_{11}

10

Beispiel D

Man stellt ein flüssigkristallines Medium her bestehend aus:

- 15 20,00 % 2-(p-Heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
 20,00 % 2-(p-Octyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
 20,00 % 2-(p-Nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
 20,00 % 2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-hexyloxyypyrimidin
 6,00 % 2-(p-Octyloxyphenyl)-6-fluor-5-octyloxyypyrimidin
 20 6,00 % 2-(p-Octyloxyphenyl)-6-fluor-5-decyloxyypyrimidin
 6,66 % 2-(p-Octyloxyphenyl)-6-fluor-5-octyloxyypyrimidin

Dieses Medium weist folgende Phasenübergänge auf K 5 S_c 69
 Ch 74 I.

25

Beispiel E

Man stellt ein ferroelektrisches, flüssigkristallines Medium
 her bestehend aus:

30

- 19,00 % 2-(p-Heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
 19,00 % 2-(p-Octyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin

- 19,00 % 2-(p-Nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin
 19,00 % 2-(p-Hexyloxyphenyl)-5-hexyloxy-pyrimidin
 6,34 % 2-(4-Heptyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
 6,34 % 2-(4-Octyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
 5 6,33 % 2-(4-Nonyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonylpyrimidin
 5,00 % 2-(p-Octylphenyl)-6-fluor-5-(2-fluor-octyloxy)-pyridin

Dieses Medium weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

- 10 K 5 S_C* 63 S_A 67 Ch 71 I
 P_s (20 °C): 6,8 nC·cm⁻²
 τ (20 °C/15 Vμm⁻¹): 84 μs

15 Beispiel F

Man stellt ein nematisches flüssigkristallines ECB-Medium her bestehend aus:

- 20 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-methoxybenzol
 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-ethoxybenzol
 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-butoxybenzol
 5,0 % 4-Ethyl-4'-methoxytolan
 5,0 % 4-Methyl-4'-ethoxytolan
 25 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-propyltolan
 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-pentyltolan
 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-propyltolan
 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-pentyltolan
 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-methoxytolan
 30 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-ethoxytolan
 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-propoxytolan

- 2,0 % trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-carbon-
säure-(2,3-difluor-4-ethoxyphenylester)
- 7,0 % 2-(trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-yl)-6-
fluor-5-ethoxypyridin
- 5 5,0 % 1-(p-Pentylphenyl)-2-(6-fluor-5-ethoxypyridin-2-yl)-
ethin

Beispiel G

10 Man stellt ein nematisches flüssigkristallines ECB-Medium her
bestehend aus:

- 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-methoxybenzol
- 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-ethoxybenzol
- 15 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-butoxybenzol
- 5,0 % 4-Ethyl-4'-methoxytolan
- 5,0 % 4-Methyl-4'-ethoxytolan
- 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-propyltolan
- 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-pentyltolan
- 20 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-propyltolan
- 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-pentyltolan
- 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-methoxytolan
- 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-ethoxytolan
- 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-propoxytolan
- 25 6,0 % 4-(trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-yl)-
2,3-difluor-ethoxybenzol
- 5,0 % 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2,3-difluor-4-ethoxy-
biphenyl
- 3,0 % 2-(p-Pentylphenyl)-6-fluor-5-ethoxypyridin

Beispiel H

Man stellt ein nematisches flüssigkristallines ECB-Medium her bestehend aus:

- 5 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-methoxybenzol
 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-ethoxybenzol
 9,0 % p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-butoxybenzol
 5,0 % 4-Ethyl-4'-methoxytolan
 5,0 % 4-Methyl-4'-ethoxytolan
10 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-propyltolan
 4,0 % 2,2',3,3'-Tetrafluor-4-butoxy-4'-pentyltolan
 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-propyltolan
 13,0 % 2,3-Difluor-4-ethoxy-4'-pentyltolan
15 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-methoxytolan
 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-ethoxytolan
 5,0 % 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-propoxytolan
 3,0 % trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-ylcarbon-
 säure-(2,3-difluor-4-ethoxyphenylester)
20 5,0 % 4-(trans,trans-4-Propylcyclohexylcyclohexan-4'-yl)-
 2,3-difluor-ethoxybenzol
 4,0 % 2-(p-Pentylphenyl)-6-fluor-5-ethoxypyridin

Die physikalischen Eigenschaften der Medien für ECB-Anzeigen
25 der Beispiele F, G und H können der folgenden Tabelle I
entnommen werden:

Tabelle I

	Beispiel	F	G	H
5	Klärpunkt (°C)	+83	+84	+83
	Viskosität (mm ² s ⁻¹) bei 20 °C	25	< 25	< 25
	Δn	+0,218	+0,217	+0,214
	V _(90,0,20) (V)	2,4	2,8	2,8
10	V _(10,0,20) (V)	2,6	2,9	2,9

15

20

25

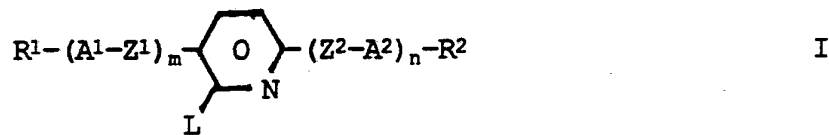
30

5

Patentansprüche

1. 3,6-Disubstituierte-2-Halogenpyridine der Formel I,

10



wobei

15

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN, Halogen oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -S-, -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß S- und/oder O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einer der Reste R^1 und R^2 auch Halogen, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$ oder OCHF_2 ,

25

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander einen

30

(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene-rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

5

(c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutylen, 1,3-Bicyclo[1.1.1]pentylen, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo[2.2.2]octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

10

wobei die Reste (a) und (b) durch CN oder Halogen substituiert sein können,

15

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CH₂-CH₂-,
-C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N-,
-CH₂S-, -SCH₂-, eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH-Halogen- oder -CHCN- ersetzt sein kann,

20

L F oder Cl

25

m 0, 1 oder 2,

n 0, 1 oder 2, und

m + n 1, 2 oder 3

30

bedeuten,

mit der Maßgabe, daß

a) im Falle $L = F$ und R^2 Halogen, CN , $-CF_3$, $-OCF_3$,
 $OCHF_2$ oder Alkoxy, $n = 1$ oder 2 ist und/oder

5

b) im Falle $L = F$ und $n = 1$ oder 2

Z^2 $-CH_2CH_2-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2O-$, $-CO-O-$ oder eine Ein-
fachbindung bedeutet.

10

2. Halogenpyridine nach Anspruch 1,

worin

15

$n = 1$ oder 2 ist, und mindestens einer der Reste A^1
und A^2 gegebenenfalls durch Fluor substituiertes
1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyrimidin-2,5-diyl
oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet.

20

3. Halogenpyridine nach Anspruch 1,

worin

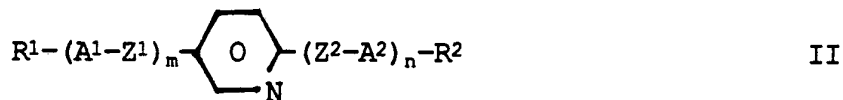
$n = 0$ ist, und

25

$L = Cl$ bedeutet.

30

4. Verwendung der Verbindungen der Formel I, worin L Cl bedeutet zur Herstellung von Verbindungen der Formel II,



5

wobei

R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , Z^1 , Z^2 m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

10

5. Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigeelemente.

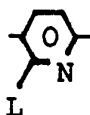
15

6. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist.

20

7. Ferroelektrisches flüssigkristallines Medium mit mindestens einer chiralen Komponente und mindestens einer achiralen Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine flüssigkristalline Verbindung enthält, welche eine Gruppe der Formel,

25

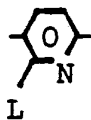


worin L F oder Cl bedeutet, als Strukturelement aufweist.

30

8. Medium nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
- 5 9. Elektrooptische Anzeige, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6 enthält.
- 10 10. Matrix-Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6 enthält.
- 15 11. Flüssigkristall-Schalt- und Anzeigevorrichtung, enthaltend ein ferroelektrisches flüssigkristallines Medium, Trägerplatten, Elektroden, mindestens eine Orientierungsschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Hilfschichten, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium mindestens eine flüssigkristalline Verbindung enthält, welche ein Gruppe der Formel,

20



25

worin L F oder Cl bedeutet, als Strukturelement aufweist.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/02148


I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl.5 C07D 213/65; C07D 213/61; C09K 19/34				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl.5	C07D; C09K			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
X	EP, A, 0 385 692 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 5 September 1990 see CAS RN 136535-61-0 and 136534-99-1 see page 40- page 41; claims 1-16	7, 10, 11		
A	see claims 1-16 ---	1-6, 8, 9		
X,P	WO, A, 9 104 249 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 4 April 1991 see claims 1-11; examples 6-11; tables 9-14 ---	1-11		
X,P	WO, A, 9 104 248 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 4 April 1991 cited in the application see page 19- page 23; claims 1-15 ---	7, 10, 11		
X	EP, A, 0 283 326 (CHISSO CORPORATION) 21 September 1988; cited in the application see claims 1-8 ---	1, 7		
A	EP, A, 0 267 670 (CHISSG CORPORATION) 18 May 1988 see claims 1-10 ---	1-11		
A	EP, A, 0 194 153 (CHISSO CORPORATION) 10 September 1986; see claims 1-13; table 2	1-11		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;"> [*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
14 February 1992 (14.02.92)	25 February 1992 (25.02.92)			
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer			

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9102148
SA 53031

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 14/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0385692	05-09-90	JP-A- 2225434	07-09-90
		JP-A- 3115243	16-05-91
		JP-A- 2229128	11-09-90
		JP-A- 2229174	11-09-90
		JP-A- 3056445	12-03-91
		JP-A- 3161473	11-07-91
		JP-A- 3014553	23-01-91
-----	-----	-----	-----
WO-A-9104249	04-04-91	EP-A- 0445257	11-09-91
-----	-----	-----	-----
WO-A-9104248	04-04-91	EP-A- 0445248	11-09-91
-----	-----	-----	-----
EP-A-0283326	21-09-88	JP-A- 63233966	29-09-88
		US-A- 4913838	03-04-90
-----	-----	-----	-----
EP-A-0267670	18-05-88	JP-A- 63048254	29-02-88
		US-A- 4886622	12-12-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0194153	10-09-86	JP-A- 61204168	10-09-86
		JP-A- 61233672	17-10-86
		JP-A- 61246167	01-11-86
		JP-C- 1606831	13-06-91
		JP-B- 2032276	19-07-90
		JP-A- 62019568	28-01-87
		JP-A- 62148469	02-07-87
		US-A- 4684477	04-08-87
-----	-----	-----	-----

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Kl. 5 C07D213/65; C07D213/61; C09K19/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Kl. 5	C07D ; C09K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 385 692 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 5. September 1990 siehe CAS RN 136535-61-0 und 136534-99-1 siehe Seite 40 - Seite 41; Ansprüche 1-16	7, 10, 11
A	---	1-6, 8, 9
X,P	WO,A,9 104 249 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 4. April 1991 siehe Ansprüche 1-11; Beispiele 6-11; Tabellen 9-14	1-11
X,P	WO,A,9 104 248 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 4. April 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 19 - Seite 23; Ansprüche 1-15 ---	7, 10, 11
	---	-/--
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
14. FEBRUAR 1992	25. 02. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	P. BOSMA 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 283 326 (CHISSO CORPORATION) 21. September 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8 ---	1,7
A	EP,A,0 267 670 (CHISSO CORPORATION) 18. Mai 1988 siehe Ansprüche 1-10 ---	1-11
A	EP,A,0 194 153 (CHISSO CORPORATION) 10. September 1986 siehe Ansprüche 1-13; Tabelle 2 ---	1-11

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102148
 SA 53031

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/02/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0385692	05-09-90	JP-A- 2225434	07-09-90
		JP-A- 3115243	16-05-91
		JP-A- 2229128	11-09-90
		JP-A- 2229174	11-09-90
		JP-A- 3056445	12-03-91
		JP-A- 3161473	11-07-91
		JP-A- 3014553	23-01-91
-----	-----	-----	-----
WO-A-9104249	04-04-91	EP-A- 0445257	11-09-91
-----	-----	-----	-----
WO-A-9104248	04-04-91	EP-A- 0445248	11-09-91
-----	-----	-----	-----
EP-A-0283326	21-09-88	JP-A- 63233966	29-09-88
		US-A- 4913838	03-04-90
-----	-----	-----	-----
EP-A-0267670	18-05-88	JP-A- 63048254	29-02-88
		US-A- 4886622	12-12-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0194153	10-09-86	JP-A- 61204168	10-09-86
		JP-A- 61233672	17-10-86
		JP-A- 61246167	01-11-86
		JP-C- 1606831	13-06-91
		JP-B- 2032276	19-07-90
		JP-A- 62019568	28-01-87
		JP-A- 62148469	02-07-87
		US-A- 4684477	04-08-87
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0473