



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 649 283 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 121/75
C 09 K 19/12

// C 09 K 19/44

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑫① Gesuchsnummer: 2608/82

⑫② Anmeldungsdatum: 29.04.1982

⑫③ Priorität(en): 01.05.1981 JP 56-66253
08.09.1981 JP 56-141376

⑫④ Patent erteilt: 15.05.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1985

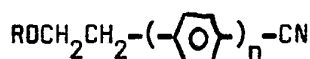
⑦③ Inhaber:
Chisso Corporation, Osaka (JP)

⑦② Erfinder:
Fukui, Masahiro, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Inoue, Hiromichi, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Goto, Yasuyuki, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Sato, Hideo, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Inukai, Takashi, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)

⑦④ Vertreter:
Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern

⑤④ **Flüssigkristalline Biphenyl- oder Terphenylderivate.**

⑤⑦ Neue Flüssigkristallverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanobiphenyle und 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanoterphenyle entsprechen der allgemeinen Formel



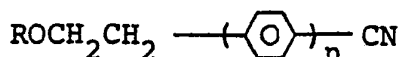
worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 9C bedeutet und n = 2 oder 3 ist.

Wenn diese Verbindungen einem Flüssigkristall, welcher zuvor eine negative dielektrische Anisotropie oder eine solche von nahezu Null aufwies, zugefügt werden, kann ein Flüssigkristallgemisch mit positiver dielektrischer Anisotropie erhalten werden. Die Verbindungen zeigen eine grössere optische Anisotropie und eine bessere Verträglichkeit mit anderen Flüssigkristallverbindungen.

Die Herstellung erfolgt durch Jodierung eines 4-(β-Alkoxyäthyl)biphenyls zu einem 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-jodbiphenyl und Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid.

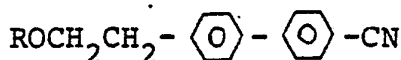
PATENTANSPRÜCHE

1. 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanobiphenyle und 4''-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanoterphenyle der allgemeinen Formel



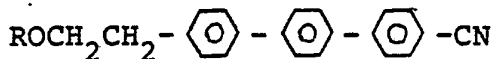
worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n = 2 oder 3 bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeutet.

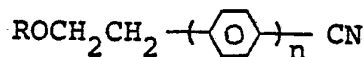
3. Verbindungen nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 4-(β-Alkoxyäthyl)biphenyl zu einem 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-jodbiphenyl jodiert und dieses dann mit Kupfer(I)cyanid zu einem 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanobiphenyl umsetzt.

5. Eine flüssigkristalline Zusammensetzung, welche mindestens eine der Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n = 2 oder 3 bedeutet, enthält.

Diese Erfindung bezieht sich auf neue organische Verbindungen, im speziellen auf neue flüssigkristalline Verbindungen mit positiv dielektrischer Anisotropie, welche als Bestandteil in flüssigkristallinem Material Verwendung finden.

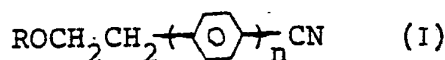
Bekanntlich werden flüssigkristalline Substanzen in Anzeigeelementen (als sog. TN Zelle) gebraucht, in welchen ein nematischer Flüssigkristall mit verdreht flüssigkristalliner Anordnung verwendet wird, und ausserdem finden sie weite Verbreitung in Anzeigeelementen bei denen der «Gast-Wirt» Effekt einer flüssigkristallinen Verbindung oder einer Mischung von flüssigkristallinen Verbindungen, welche einen

2

geeigneten Farbstoff enthalten, Anwendung findet; DS-Anzeigeelemente (dynamische Streuung), Anzeigeelemente mit cholesterisch-nematischem Phasenübergang, DAP-Anzeigeelemente (unter Benutzung der durch das elektrische Feld gesteuerten Doppelbrechung) und ähnliche. Jedoch übersteht keines dieser flüssigkristallinen Materialien allein die praktische Anwendung mit Rücksicht auf deren verschiedenen Eigenschaften wie flüssigkristalliner Temperaturbereich, Betriebsspannung, Ansprechbarkeit, etc.; der gegenwärtige Stand ist der, dass praktisch einige wenige flüssigkristalline Verbindungen zugemischt werden, um Material mit einer gewissen Anwendungsbreite zu erhalten.

Gegenstand dieser Erfindung ist es, stabile Verbindungen, welche als Bestandteil von flüssigkristallinen Gemischen die obigen Erfordernisse besser erfüllen, zu liefern.

Die vorliegende Erfindung liegt in 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanobiphenylen und 4''-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanoterphenylen der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und n = 2 oder 3 bedeutet, einem Verfahren zu deren Herstellung, sowie in flüssigkristallinen Gemischen, welche mindestens eine dieser Verbindungen enthalten.

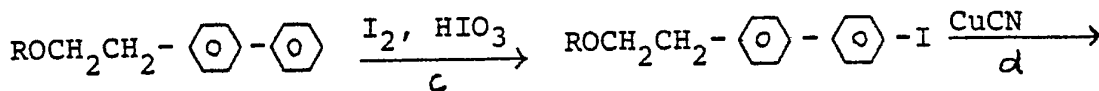
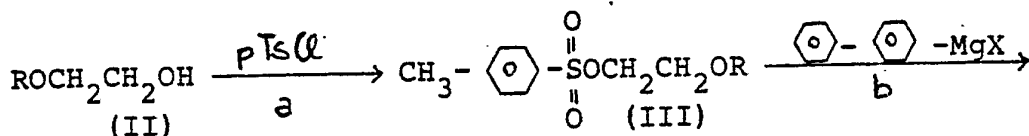
Die Verbindungen der Formel (I) haben eine positive dielektrische Anisotropie; werden diese Verbindungen einem Flüssigkristall zugefügt, welcher zuvor eine negative dielektrische Anisotropie oder eine solche von nahezu Null aufwies, ist es möglich ein flüssigkristallines Gemisch mit positiver dielektrischer Anisotropie zu erhalten. Im weitem ist es möglich, die Schwellspannung der elektrooptischen Reaktion eines Flüssigkristalls mit positiver dielektrischer Anisotropie zu reduzieren, wenn man Verbindungen der Formel (I) mit n = 2 zufügt.

Im weiteren sind Verbindungen der Formel (I) mit n = 3 flüssigkristalline Verbindungen mit erhöhter Stabilität, mit höherem N-I Punkt, etwas höherer Viskosität und einem breiteren nematischen Bereich.

Ferner zeigen die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine grössere optische Anisotropie und verhindern farbliche Unregelmässigkeiten und bewirken eine Verbreiterung des Sichtwinkels. Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind besser verträglich mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen; deshalb können sie die oben erwähnten verschiedenen Effekte zeigen, wenn sie mit einem Flüssigkristall oder einem Gemisch von einigen wenigen Flüssigkristallen wie Flüssigkristallen der Biphenylgruppe, Estergruppe, Azoxygruppe, Cyclohexancarbonsäurephenylestergruppe, Phenylcyclohexangruppe, Phenylpyrimidingruppe, Phenylmetadioxangruppe etc. gemischt werden.

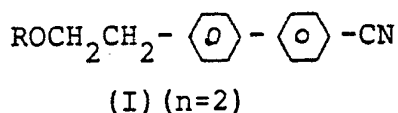
Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können wie folgt hergestellt werden:

Zunächst werden die Syntheseschritte für die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit n = 2 durch die folgenden Gleichungen beschrieben:



(IV)

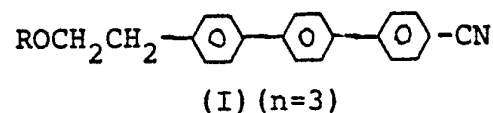
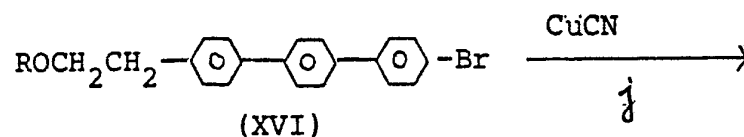
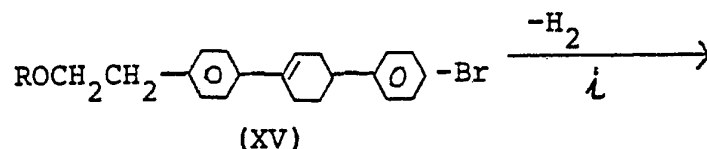
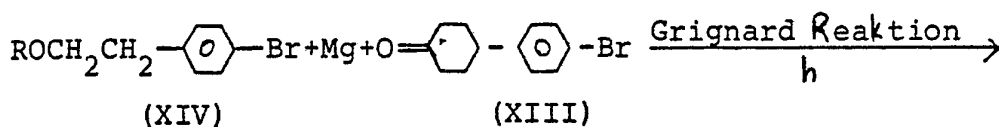
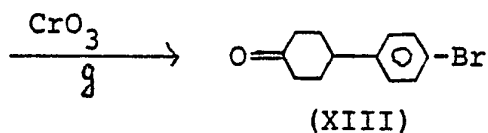
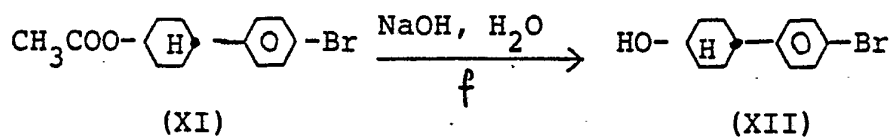
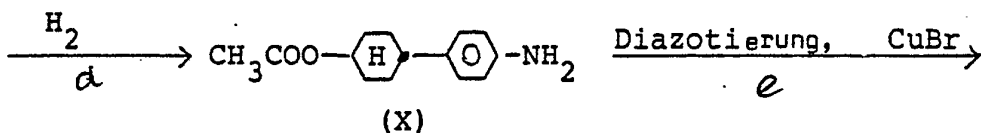
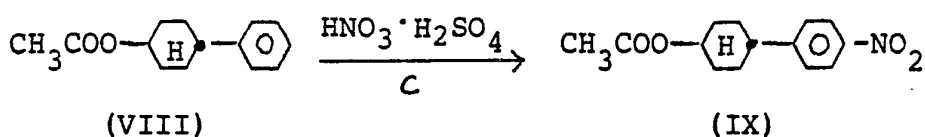
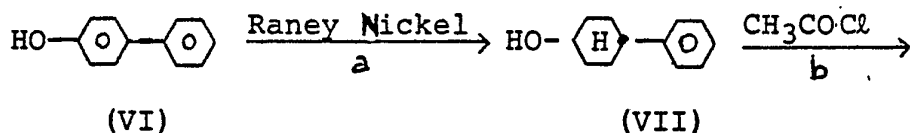
(V)



Ein Äthylenglykol mono-n-Alkyläther (II) als rohes Ausgangsmaterial wird mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (p-TsCl) in trockenem Pyridin zur Reaktion gebracht; man erhält dadurch einen p-Toluolsulfonsäure-β-alkoxyäthylester (III)

(Stufe a). Diese Verbindung (III) wird mit p-Brombiphenyl einer Grignard-Reaktion unterworfen, was ein 4-(β-Alkoxyäthyl)-biphenyl (IV) (Stufe b) liefert. Diese Verbindung (IV) wird mit Jod und Jodsäure zu 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-jodbiphenyl (V) (Stufe c) erhitzt. Zum Schluss lässt man die Verbindung (V) mit Kupfer(I)cyanid zum gewünschten 4'-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanobiphenyl gemäss Formel (I) mit n = 2 (Stufe d) reagieren.

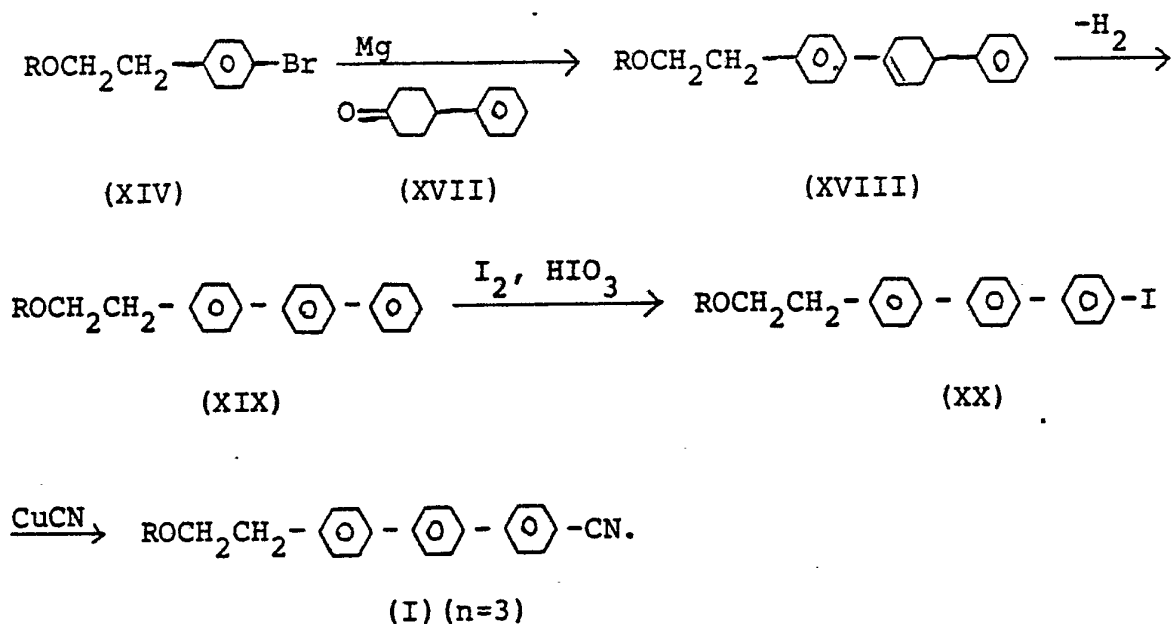
Die Verbindungen der Formel (I) mit n = 3 lassen sich über die folgenden Stufen herstellen:



Zunächst wird das rohe Ausgangsmaterial, p-Phenylphenol (VI), einer Kernhydrierung unterworfen und ergibt trans-4-Phenylcyclohexanol (VII). Als Katalysatoren können Metalle der Platin-Gruppe wie Pt, Rh, Pd, Re usw. oder Nickelkatalysatoren wie Raney-Nickel und als Lösungsmittel Alkohole, Cyclohexan usw. verwendet werden, wobei vom Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit die polaren Lösungsmittel vorzuziehen sind. Die Reaktion kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C und bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 100 kg/cm² durchgeführt werden. Die Verbindung (VII) wird auf konventionelle Art zu trans-4-Phenylcyclohexyl Acetat (VIII) acetyliert. Die Verbindung (VIII) wird zu trans-4-(p-Nitrophenyl)-cyclohexyl Acetat (IX) nitriert. Wenn diese Verbindung (IX) reduziert wird, erhält man trans-4-(p-Aminophenyl)-cyclohexyl Acetat (X). Die Reduktion kann mit gewöhnlichem naszierenden Wasserstoff (z. B. durch Salzsäure-Eisen, Salzsäure-Zinn oder ähnliche Systeme) oder durch katalytische Hydrierung in

Gegenwart eines Katalysators aus der Platin-Gruppe, Nickel usw. durchgeführt werden. Die Verbindung (X) wird auf übliche Art diazotiert und dann mit Kupfer(I)bromid in Gegenwart von Kupfer zu trans-4-(p-Bromphenyl)-cyclohexyl Acetat (XI) umgesetzt. Diese Verbindung wird zu trans-4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanol (XII) hydrolysiert und anschließend mit Chromsäure zu 4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanon oxidiert. Diese Verbindung (XIII) und ein 4-Brom-1-(p-alkoxyäthyl)-benzol (XIV) werden einer Grignard-Reaktion unterworfen, was ein 1-[p-(β-Alkoxyäthyl)-phenyl]-4-(p-bromphenyl)-cyclohexen (XV) ergibt und welches anschließend mittels Schwefel, Chloranil oder ähnlichem zu einem 4''-(β-Alkoxyäthyl)-4-bromterphenyl (XVI) dehydriert wird. Diese Verbindung (XVI) wird mit Kupfer(I)cyanid zum gewünschten 4''-(β-Alkoxyäthyl)-4-cyanoterphenyl der Formel (I) mit $n = 3$ umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (I) mit $n = 3$ können auch gemäss den folgenden Schritten hergestellt werden:



Zuerst wird 4-Phenylcyclohexanon (XVII) in gleicher Weise hergestellt wie das oben beschriebene 4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanon (XIII) ausgehend von p-Phenylphenol (VI). Die entstandene Verbindung (XVII) wird mit einem 4-Brom-1-(β -alkoxyäthyl)-benzol (XIV) in einer Grignard-Reaktion zu einem 1-[p-(β -Alkoxyäthyl)phenyl]-4-phenylcyclohexen (XVIII) umgesetzt, welches zu 4-(β -Alkoxyäthyl)terphenyl (XIX) dehydriert wird. Diese Verbindung wird mit Jod und Jodsäure in gleicher Weise jodiert, wie es oben bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) mit $n = 2$ beschrieben worden ist. Das dabei entstandene 4''-(β -Alkoxyäthyl)-4-jodterphenyl (XX) wird zum gewünschten 4''-(β -Alkoxyäthyl)-4-cyanoterphenyl der Formel (I) mit $n = 3$ umgesetzt.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung werden im Detail noch weiter durch Beispiele (bezüglich der Herstellung und Verwendung) beschrieben:

Beispiel 1

Herstellung von 4'-(β -Methoxyäthyl)-4-cyanobiphenyl

Äthylenglykol Monomethyläther (399 g, 5.245 Mol) wurde in trockenem Pyridin (1,6 l) gelöst und auf $\leq 5^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurde p-Toluolsulfonsäurechlorid

45 (1 kg, 5.245 Mol) in kleinen Portionen so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur nicht über 10 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und die Mischung während 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt; dann fügte man 1,0 l Wasser und 1,0 l Toluol hinzu.

50 In einem Scheidetrichter wurde die Toluolphase zwei Mal mit je 500 ml 6n HCl und fünf Mal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Das Toluol wurde unter reduziertem Druck abdestilliert, und man erhielt 511 g β -Methoxyäthyl p-Toluolsulfonat.

Stufe b

Metallisches Magnesium (14.6 g, 0.6 Mol) wurde in einen gut getrockneten 2 l 3-Hals Kolben gegeben und nach Durchleiten von trockenem Stickstoff wurde 45 ml abs. Äther und eine kat. Menge Jod zugegeben. Unter Rühren und bei einer Reaktionstemperatur von 30 bis 35 °C wurde p-Brombiphenyl (140 g, 0.6 Mol) in abs. Äthyläther (500 ml) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 3 Std. bei gleicher Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Bei einer inneren Temperatur von 35 °C wurde eine ätherische Lösung (300 ml) von β -Methoxyäthyl p-Toluolsulfonat, welches im Schritt a erhalten wurde, zugegetropft. Während des Zutropfens begann die Lösung zufolge der

freiwerdenden Reaktionswärme zu rückflussieren. Nach beendetem Zutropfen hielt man das Reaktionsgemisch für weitere 2 Stdn. bei einer inneren Temperatur von 35 °C am Rückfluss. Nach beendeter Reaktion kühlte man die Lösung ab und gab zunächst 500 ml Wasser, dann 1,5 l 6n HCl zu. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Scheidetrichter mit 500 ml Toluol extrahiert. Die Toluolphase wurde abgetrennt und die Wasserphase mit weiteren 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen wurden durch Abnutschen von unlöslichen Bestandteilen gereinigt und einmal mit 200 ml 2n NaOH gewaschen. Nach Filtration durch einen Faltenfilter dampfte man das Toluol am Vakuum ab. Zum Rückstand wurden NaOH (10 g), Wasser (20 ml) und Äthanol (500 ml) zugegeben und für 30 Min. auf dem Wasserbad am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen leerte man das Gemisch auf 1.0 l Wasser und extrahierte in einem Scheidetrichter mit 300 ml Toluol; die Toluolphase wurde dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen und anschliessend am Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen und man erhielt bei einem Sdp. 137–140 °C/1.5 mmHg 34 g 4-(β-Methoxyäthyl)-biphenyl.

Stufe c

In einem 300 ml Dreihalskolben legte man 4-(β-Methoxyäthyl)-biphenyl (34 g, 0.16 Mol), Essigsäure (112 ml), Wasser (30 ml), Jodsäure (6.8 g, 0.0384 Mol), Jod (17.9 g, 0.0704 Mol), Tetrachlorkohlenstoff (13 ml) und konz. Schwefelsäure (4.8 ml) vor. Man erwärmte die Mischung mit einem Heizmantel und führte die Reaktion während 3 Stdn. bei 83 °C unter Rückfluss durch. Nach beendeter Reaktion kühlte man auf 70 °C und gab zur Zerstörung von überschüssigem Jod 10 ml 10%ige wässrige Thiosulfatlösung zu. Man kühlte das Gemisch auf Raumtemperatur und kristallisierte das ausgefallene Kristallisat aus 300 ml Äthanol um; dadurch erhielt man 30 g 4'-(β-Methoxyäthyl)-4-jodbiphenyl (V) mit einem Smp. 97–99.4 °C.

Stufe d

Das in Stufe c erhaltene 4'-(β-Methoxyäthyl)-4-jodbiphenyl (20 g, 0.59 Mol), Kupfer(I)cyanid (6.2 g, 0.688 Mol) und DMF (67 ml) wurde in einen 200 ml Dreihalskolben gegeben und über 6 Stdn. bei 149 °C am Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf Raumtemperatur gekühlt und unter Schütteln mit 20 ml 29%iger wässriger Ammoniaklösung versetzt. Toluol (50 ml) und Wasser (100 ml) wurden hinzugefügt, das erhaltene Gemisch durch einen Filter gesaugt und die filtrierte Toluollösung mit 6n HCl und anschliessend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Die erhaltene Toluolphase wurde mit 10 g Natriumsulfat getrocknet, durch eine Schicht von aktiviertem Alox filtriert und anschliessend am Vakuum vom Lösungsmittel befreit; der kristalline Rückstand wurde aus 30 ml Methylalkohol umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknung erhielt man das gewünschte 4'-(β-Methoxyäthyl)-4-cyanobiphenyl (3 g) mit einem Schmelzpunkt (C–I Punkt) von 50.7 °C. Wenn dieses Produkt mit 4'-Octyloxy-4-cyanobiphenyl gemischt wurde und an diesem Gemisch der N→I Punkt gemessen wurde, konnte sein N→I Punkt durch Extrapolation mit –5 °C bestimmt werden. (Mit dem obigen Produkt allein konnte keine N→I Punkt Bestimmung durchgeführt werden). Die Werte der Elementaranalyse des Produktes stimmten gut mit den berechneten Werten überein:

	analytische Werte	ber. Werte (als C ₁₆ H ₁₅ NO)
C	80.8 %	80.98 %
H	6.4 %	6.37 %
N	5.8 %	5.90 %

Beispiel 2

Die Stufe a in Beispiel 1 wurde wiederholt und anstelle des Äthylenglykol Monomethyläthers wurde Äthylenglykol Monoäthyläther verwendet, um β-Äthoxyäthyl p-Toluolsulfonat zu erhalten. Im weiteren ergab Stufe b 4-(β-Äthoxyäthyl)-biphenyl mit einem Sdp. 132–142 °C/1.5 mmHg. Die nächste Reaktionsstufe c ergab 4'-(β-Äthoxyäthyl)-4-jodbiphenyl mit einem Smp. 79.5–80.5 °C. Die letzte Stufe d lieferte das gewünschte 4'-(β-Äthoxyäthyl)-4-cyanobiphenyl mit einem Schmelzpunkt (C–I Punkt) von 49.4–50.6 °C. Wenn dieses Produkt mit 4'-Octyloxy-4-cyanobiphenyl gemischt wurde, und an diesem Gemisch der N→I Punkt bestimmt wurde, konnte sein N→I Punkt durch Extrapolation mit –6 °C bestimmt werden. Die Werte der Elementaranalyse des Produktes stimmten gut mit den berechneten Werten überein:

	analytische Werte	ber. Werte (als C ₁₇ H ₁₇ NO)
C	81.1 %	81.24 %
H	6.8 %	6.82 %
N	5.5 %	5.57 %

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben wurden folgende Verbindungen erhalten:

- 4'-(β-Propyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Butyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Pentyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Hexyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Heptyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Octyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl,
- 4'-(β-Nonyloxyäthyl)-4-cyanobiphenyl

Beispiel 3

Herstellung von 4'-(β-Butyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl Stufe a

1 kg (5.88 Mol) p-Phenylphenol wurden in 2 l Äthanol gelöst und in einen 5 l Autoklaven gefüllt. Die Hydrierung wurde unter Verwendung von 100 g Raney-Nickel bei einer Reaktionstemperatur von 150–160 °C und einem Wasserstoffdruck von 30–40 kg/cm² durchgeführt. Sobald 17.6 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde, stoppte man die Reaktion. Nach Abkühlen wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst. Die Toluollösung wurde einige Male mit 2n NaOH und dann mit Wasser gewaschen und anschliessend eingengt. Das zurückbleibende Rohkristallisat wurde aus Äthanol umkristallisiert und man erhielt 200 g trans-4-Phenylcyclohexanol (VII) mit einem Smp. 118.4–119.2 °C.

Stufe b

352.5 g (2 Mol) trans-4-Phenylcyclohexanol (VII) aus Stufe a, 791 g Pyridin und 200 ml Toluol wurden gemischt und bei einer Temperatur von 25 °C langsam mit 173 g (2.2 Mol) Acetylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde auf 60 °C erwärmt, um die Reaktion nach 1 Std. zu beenden. Nach Kühlen wurden 300 ml Toluol und 500 ml Wasser zugegeben, gut gemischt und die Toluolphase nacheinander zweimal mit 6n HCl (je 500 ml) und zweimal mit 2n NaOH (je 500 ml) und fünfmal mit Wasser (je 500 ml) gewaschen. Nach Entfernung des Toluols durch Einengen wurde der Rückstand aus einer Mischung von 300 ml Äthanol und 50 ml Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene trans-4-Phenylcyclohexyl Acetat (VIII) (380 g) zeigte einen Smp. 49–49.7 °C.

Stufe c

Das in Stufe b erhaltene trans-4-Phenylcyclohexyl Acetat (VIII) (380 g 1.74 Mol), Essigsäure (380 ml) und Acetanhydrid (190 ml) wurden gemischt und mit einer Mischung von 70%iger Salpetersäure (159.7 g, 1.77 Mol) und konz. Schwefelsäure (900 g) so langsam versetzt, dass die Innentemperatur nicht über 20 °C hinaus stieg. Danach wurden weitere 300 g konz. Schwefelsäure zugegeben und das Gemisch während 4 Std. bei 30 °C gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde unter Kühlung mit einem Eisbad Toluol (1.0 l) und Eiswasser (1.0 l) zugegeben und heftig geschüttelt. Die Toluolphase wurde dreimal mit Wasser, mit 2n NaOH und weiter mit Wasser bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Nach Entfernung des Toluols durch Einengen wurde das Rohkristallisat aus 500 ml Äthanol umkristallisiert, was 267 g trans-4-(p-Nitrophenyl)-cyclohexyl Acetat (IX) mit einem Smp. 126.0–127.5 °C lieferte.

Stufe d

Das in Stufe c erhaltene trans-4-(p-Nitrophenyl)-cyclohexyl Acetat (IX) (267 g, 1.01 Mol) wurde in Essigester (1.2 l) gelöst, 5%iges Pt/C (14 g) zugegeben und unter Normaldruck bei 60 °C hydriert. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet war, wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und das erhaltene Rohkristallisat aus 800 ml Äthanol umkristallisiert, was trans-4-(p-Aminophenyl)-cyclohexyl Acetat (X) (193 g) mit einem Smp. 132.3–134.2 °C lieferte.

Stufe e

Trans-4-(p-Aminophenyl)-cyclohexyl Acetat (X) (196 g, 0.84 Mol) aus Stufe d wurde in Essigsäure (390 ml) gelöst und mit 47%iger Bromwasserstoffsäure (361.3 g, 2.1 Mol) versetzt. Zu der auf 5 °C oder tiefer mittels Eisbad gekühlten Lösung wurde langsam eine wässrige Lösung (78 ml) von Natriumnitrit (59.5 g, 0.86 Mol) so zugegeben, dass die Temperatur 10 °C nicht überstieg; dann wurden weitere 20 Min. bei 10 °C gerührt, um das Diazoniumsalz der Verbindung (X) zu erhalten. Auf der anderen Seite wurden wasserfreies Kupfersulfat (33.4 g, 0.21 Mol), Kupfer-Pulver (16.5 g, 0.26 Mol), wasserfreies Natriumbromid (94.8 g, 0.92 Mol), konz. Schwefelsäure (23.2 g) und Wasser (840 ml) zusammengegeben und gemischt, erhitzt und während 3 Std. am Rückfluss gehalten. Bei Rückfluss wurde die oben erhaltene Diazoniumsalzlösung langsam zugefügt und das Gemisch für weitere 2 Std. am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen wurde Toluol (1.0 l) zugegeben und die Toluolphase mit 6n HCl Lösung anschliessend mit 2n NaOH Lösung und zum Schluss bis zum Neutralpunkt mit Wasser gewaschen. Das Toluol wurde abgedampft und man erhielt ein Gemisch (166.5 g) von trans-4-(p-Bromphenyl)-cyclohexyl Acetat und trans-4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanol (XI) resp. (XII), welches in dieser Zusammensetzung für die nächste Reaktion weiterverwendet wurde; wenn das Gemisch jedoch nach üblicher Art acetyliert wurde, erhielt man nach Reinigung mit Äthanol die Verbindung (XI) mit einem Smp. 77.8–78.3 °C.

Stufe f

Das in Stufe e erhaltene Gemisch der Verbindungen (XI) und (XII) (208.5 g) wurde in Äthanol (460 ml) gelöst und mit einer Lösung von NaOH (28 g) in Wasser (30 ml) versetzt; Das Gemisch wurde eine Std. am Rückfluss gehalten und nach Abkühlen mit Toluol (500 ml) und Wasser (500 ml) versetzt. Die Toluolphase wurde mit 2n NaOH Lösung und anschliessend bis zum Neutralpunkt mit Wasser gewaschen. Nach Eindampfen der Toluolphase wurde das Rohkristallisat aus Essigester (130 ml) umkristallisiert, was trans-4-(p-

Bromphenyl)-cyclohexanol (XII) (130 g) mit einem Smp. 109.5–111.0 °C lieferte.

Stufe g

Das in Stufe f erhaltene trans-4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanol (XII) (130 g, 0.51 Mol) löste man in Aceton (306 ml) und tropfte das im voraus hergestellte Oxidationsmittel (122 ml) (eine Lösung aus Chromtrioxid (134 g), konz. Schwefelsäure (217 g) und Wasser (250 ml)) so langsam unter Kühlung zu, dass die Innentemperatur nicht über 20 °C stieg. Nach beendetem Zutropfen liess man die Reaktion für eine weitere Stunde laufen, fügte Isopropanol (60 ml) zur Reduktion des überschüssigen Oxidationsmittels hinzu und gab dann unter Schütteln Toluol (300 ml) zu. Die Toluolphase wurde mit Wasser neutralgewaschen. Nach Eindampfen des Toluols wurde der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Die Fraktionen vom Sdp. 135–145 °C/2 mmHg wurden gesammelt, und nach Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan (70 ml) und Äthanol (5 ml) erhielt man 4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanon (XIII) (71.8 g) mit einem Smp. 59.4–61.4 °C.

Stufe h

Metallisches Magnesium (6.9 g, 0.28 Mol) wurde in einen gut vorgetrockneten 1 Liter Dreihalskolben gegeben und das Innere des Gefässes durch Durchleiten von wasserfreiem Stickstoff vollständig getrocknet. Man gab abs. Tetrahydrofuran (50 ml) und eine kat. Menge Jod zu. Unter Beibehaltung einer Innentemperatur von 30–35 °C gab man sorgfältig eine Lösung von 4-Brom-1-(β-butoxyäthyl)-benzol (XIV) (73 g, 0.28 Mol) in abs. Tetrahydrofuran (146 ml) unter Rühren hinzu. Für weitere 1.5 Std. wurde bei dieser Temperatur gerührt und dann kühlte man das Gemisch im Eisbad auf 5 °C oder tiefer ab und gab dann die Lösung des in Stufe g erhaltenen 4-(p-Bromphenyl)-cyclohexanon (XIII) (72 g, 0.28 Mol) in abs. Tetrahydrofuran (146 ml) so rasch zu, dass die Innentemperatur 10 °C nicht überstieg. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet; man fügte eine kleine Menge 6n HCl zu, um den Inhalt leicht sauer zu machen, gefolgt von Toluol (200 ml). Die Toluolphase wurde von der Wasserphase abgetrennt, letztere mit weiteren 50 ml Toluol extrahiert und die vereinigten Toluolphasen mit Wasser gewaschen und eingedampft. Zum Rückstand wurde Toluol (200 ml) und Kaliumhydrogensulfat (10 g) hinzugegeben, das Ganze erhitzt und für eine Stunde rückflüssiert. Nach Erkalten wurde die Toluollösung mit Wasser neutralgewaschen und das Toluol durch Einengen entfernt. Das zurückbleibende Rohkristallisat wurde aus Äthanol (200 ml) umkristallisiert. Man erhielt 1-[p-(β-Butyloxyäthyl)-phenyl]-4-(p-bromphenyl)-cyclohexen (XV) (57.5 g) mit einem Smp. 86.5–89.5 °C.

Stufe i

Eine Mischung bestehend aus dem in Stufe h erhaltenen 1-[p-(β-Butyloxyäthyl)-phenyl]-4-(p-bromphenyl)-cyclohexen (XV) (55 g, 0.13 Mol), Chloranil (78.4 g, 0.32 Mol) und Xylol (624 ml) wurde erhitzt und für 24 Std. am Rückfluss gehalten. Nach Erkalten wurde Toluol (800 ml) hinzugefügt, Unlösliches abfiltriert und das Toluol durch Eindampfen des Filtrates entfernt. Das zurückbleibende Rohkristallisat wurde aus Essigester (50 ml) umkristallisiert. Man erhielt 4''-(β-Butyloxyäthyl)-4-bromterphenyl (XVI) (29 g) mit einem Smp. 225.7–227.0 °C.

Stufe j

Eine Mischung bestehend aus dem in Stufe i erhaltenen 4''-(β-Butyloxyäthyl)-4-bromterphenyl (XVI) (29 g, 0.071 Mol), N-Methyl-2-pyrrolidon (70 ml) und Kupfer(I)cyanid

wurde erhitzt und für 4 Stdn. am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf 60 °C wurde eine 7,8%ige wässrige Lösung von Eisen(III)chlorid (107 ml) zugegeben und liess das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, fügte unter Rühren Toluol (150 ml) hinzu.

Die Toluolphase wurde mit 6n HCl, 2n NaOH und weiter mit Wasser gewaschen, bis die Phase neutral war. Das im Toluol vorhandene Wasser wurde durch azeotrope Destillation entfernt. Die organische Phase wurde durch eine mit Alox gepackte Säule zur Adsorption einer kleinen Verunreinigung geschickt. Das Toluol wurde durch Einengen entfernt. Das erhaltene Rohkristallisat wurde aus Essigester umkristallisiert und man erhielt das gewünschte 4''-(β-Butyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl (I) (13.4 g). Diese Substanz war eine nematische flüssig-kristalline Verbindung und zeigte einen Smp. (C-N Punkt) von 89.0 °C und einen Klärpunkt (N-I Punkt) von 184.5 °C. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten überein:

	analytische Werte	ber. Werte (als C ₂₅ H ₂₅ NO)
C	84.1 %	84.47 %
H	7.2 %	7.09 %
N	3.8 %	3.94 %

Beispiele 4 und 5

Das Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass anstelle von 4-Brom-1-(β-Butyloxyäthyl)-benzol in Stufe h des Beispiels 3 4-Brom-1-(β-Äthoxyäthyl)-benzol oder 4-Brom-1-(β-propyloxyäthyl)-benzol verwendet wurde, um 4''-(β-Äthoxyäthyl)-4-cyanoterphenyl (Beispiel 4) bzw. 4''-(β-propyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl (Beispiel 5) zu erhalten. Die physikalischen Eigenschaften sind mit denen des Beispiels 3 in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	R in Formel (I)	Phasenübergangspunkte (°C) C-N Punkt	N-I Punkt
4	C ₂ H ₅	120	215
5	C ₃ H ₇	99.5	193.5
3	C ₄ H ₉	89	184.5

Die folgenden Verbindungen konnten in der gleichen Weise erhalten werden:

4''-(β-Methoxyäthyl)-4-cyanoterphenyl,
4''-(β-Pentyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl,
4''-(β-Hexyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl,
4''-(β-Heptyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl,
4''-(β-Octyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl,
4''-(β-Nonyloxyäthyl)-4-cyanoterphenyl und
Verbindungen mit verzweigter Alkylgruppe.

Beispiel 6 (Verwendungsbeispiel 1)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung bestehend aus

- 24 Gewichtsteilen von $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{H} - \text{O} - \text{CN}$
 36 Gewichtsteilen von $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{H} - \text{O} - \text{CN}$
 25 Gewichtsteilen von $\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{H} - \text{O} - \text{CN}$
 15 Gewichtsteilen von $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$

zeigte einen nematisch flüssigkristallinen Temperaturbereich (MR) von -10 bis +72.3 °C, eine Viskosität bei 20 °C, η_{20} von 28.8 cp und eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ von 11.1 ($\epsilon_{\parallel} = 15.5$; $\epsilon_{\perp} = 4.4$), und wenn dieses Gemisch in einer TN Zelle mit einer Schichtdicke von 10 µm versiegelt wurde und deren Schwellspannung, sowie deren Sättigungsspannung gemessen wurde, erhielt man Werte von 1.72 V resp. 2.5 V.

Zu 80 Gewichtsteilen dieses Gemisches fügte man

- 20 Gewichtsteile von $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$,

welches eine Verbindung der vorliegenden Erfindung ist, hinzu. Das dabei hervorgegangene Flüssigkristallgemisch wies einen MR von -15 bis +57.4 °C, eine Viskosität η_{20} von 33.3 cp und ein $\Delta\epsilon$ von 12.8 ($\epsilon_{\parallel} = 18$; $\epsilon_{\perp} = 5.2$) auf, und wenn dieses Gemisch in derselben Zelle wie oben versiegelt wurde, reduzierte sich die Schwellspannung und Sättigungsspannung stark auf 1.37 V resp. 1.95 V.

Beispiel 7 (Verwendungsbeispiel 2)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung bestehend aus

- 45 Gewichtsteilen von $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$
 29 Gewichtsteilen von $\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$
 15 Gewichtsteilen von $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$
 11 Gewichtsteilen von $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$

zeigte einen nematisch flüssigkristallinen Temperaturbereich (MR) von -10 bis +63.3 °C, eine Viskosität bei 20 °C, η_{20} von 45.3 cp und eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ von 12.4 ($\epsilon_{\parallel} = 17.2$; $\epsilon_{\perp} = 4.8$), und wenn dieses Gemisch in einer TN Zelle mit einer Schichtdicke von 10 µm versiegelt wurde und deren Schwellspannung, sowie deren Sättigungsspannung gemessen wurde, erhielt man Werte von 1.55 V resp. 2.2 V.

Zu 80 Gewichtsteilen dieses Gemisches fügte man

- 20 Gewichtsteile von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$

welches eine Verbindung der vorliegenden Erfindung ist, hinzu. Das dabei hervorgegangene Flüssigkristallgemisch wies einen MR von -15 bis +49.0 °C, eine Viskosität η_{20} von 47.5 cp und ein $\Delta\epsilon$ von 13.3 ($\epsilon_{\parallel} = 19.1$; $\epsilon_{\perp} = 5.8$) auf, und wenn dieses Gemisch in derselben Zelle wie oben versiegelt wurde, reduzierte sich die Schwellspannung und Sättigungsspannung stark auf 1.23 V resp. 1.76 V.

Beispiel 8 (Verwendungsbeispiel 3)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung bestehend aus

- 20 Gewichtsteilen von $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{H} - \text{COO} - \text{O} - \text{OC}_4\text{H}_9$
 20 Gewichtsteilen von $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{H} - \text{COO} - \text{O} - \text{OC}_2\text{H}_5$
 20 Gewichtsteilen von $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{H} - \text{COO} - \text{O} - \text{OCH}_3$
 20 Gewichtsteilen von $\text{CH}_3\text{O} - \text{O} - \text{COO} - \text{O} - \text{C}_5\text{H}_{11}$

zeigte eine negative dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$: ~ -1), und mit diesem Gemisch allein war eine Anzeige in einer TN Zelle unmöglich.

- Wenn hingegen $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$

aus Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung mit 20 Gewichtsteilen dem obigen Gemisch zugefügt wurde, zeigte das ent-

standene Gemisch die folgenden Eigenschaften, und eine Anzeige in einer TN Zelle wurde möglich:

Klärpunkt	50.1 °C
$\Delta\epsilon$	2.7 ($\epsilon_{\parallel} = 8.1$; $\epsilon_{\perp} = 5.4$)
Schwellspannung	1.98 V
Sättigungsspannung	2.70 V

Beispiel 9 (Verwendungsbeispiel 4)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung bestehend aus

43 Gewichtsteilen von $C_5H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

27 Gewichtsteilen von $C_7H_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

15 Gewichtsteilen von $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

15 Gewichtsteilen von $C_4H_9OC_2H_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
(Verbindung aus Bsp. 3)

zeigte einen Klärpunkt (N-I Punkt) von 62.5 °C, eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ von 12.0 und eine optische Anisotropie Δn von 0.22. Die Verbindungen dieses Gemisches waren gegeneinander gut löslich, und selbst wenn das Gemisch für

8

200 Stdn. einem cyclischen Wärmetest zwischen -30 °C und +25 °C ausgesetzt wurde, wurde keine Kristallablagerung beobachtet. Dieses Flüssigkristallgemisch wurde in einer TN Zelle von 10 µm Dicke versiegelt; die Zelle wurde durch Vakuumablagerung von Siliziumoxid auf eine durchsichtige Elektroden enthaltende Glasbasis mit darauffolgender durch eine Reibbehandlung bewirkter Parallelorientierung hergestellt. Die Messung ihrer Schwellspannung, bzw. Sättigungsspannung ergab Werte von 1.46 V resp. 2.02 V. Ein Flüssig-

10 kristallgemisch, welches $C_4H_9OC_2H_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ (eine Verbindung dieser Erfindung) der oben ge-

15 nannten Zusammensetzung nicht enthielt, zeigte einen N-I Punkt von 45.8 °C, ein $\Delta\epsilon$ von 1.7 und ein Δn von 0.20. Damit ist ersichtlich, dass der Klärpunkt (sowohl $\Delta\epsilon$ als auch Δn) durch die Verbindung dieser Erfindung angehoben wurde. Wenn das letztgenannte Flüssigkristallgemisch in einer 20 TN Zelle wie oben beschrieben versiegelt wurde, erhielt man bei der Messung von Schwellenspannung und Sättigungsspannung Werte von 1.31 V resp. 1.84 V.

25

30

35

40

45

50

55

60

65