



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 651 822 A5

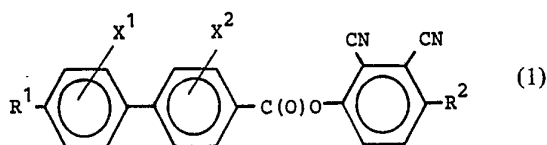
⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 121/75
C 09 K 19/20
C 09 K 19/46

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	4805/82	⑦③ Inhaber:	Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darmstadt 1 (DE)
②② Anmeldungsdatum:	11.08.1982	⑦② Erfinder:	Huynh-Ba, Tuong, Dr., Baden Kelly, Stephen M., Dr., Oberrohrdorf
②④ Patent erteilt:	15.10.1985	⑦④ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.10.1985		

⑤④ Biphenylesterderivate und Flüssigkristallmischungen mit diesen.

⑤⑦ Die neuen substituierten Biphenylester haben eine stabile nematische Phase und hoch negative DK-Anisotropiewerte, wie sie zur Verwendung in verschiedenen elektrooptischen Anzeigen erforderlich sind; die Biphenylester haben die Formel



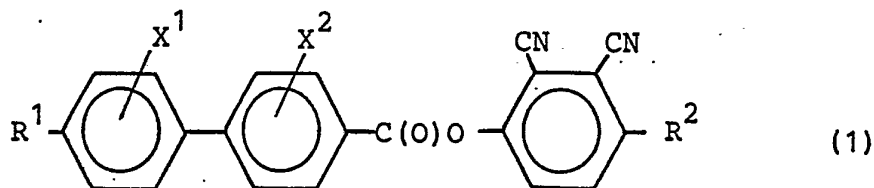
in der R¹ das Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe darstellt, deren Alkylteil 1-12 C-Atome in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette enthält, R² eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette bedeutet und X¹ und X² gleich oder verschieden und vorzugsweise Wasserstoffatome oder polarisierende Substituenten gewählt aus Fluor, Chlor, Brom oder Cyano sind.

Bevorzugte Verbindungen haben die in Anspruch 4 angegebene Formel (2). Erfindungsgemässe Flüssigkristallmischungen haben eine insgesamt negative DKA und enthalten als nematische Verbindung mit hoch negativer DKA mindestens eine Verbindung der Formel (1).

PATENTANSPRÜCHE

1. Substituierte Biphenylester mit stabiler nematischer Phase und negativer DK-Anisotropie zur Verwendung in

elektrooptischen Anzeigen, gekennzeichnet durch die Formel (1)

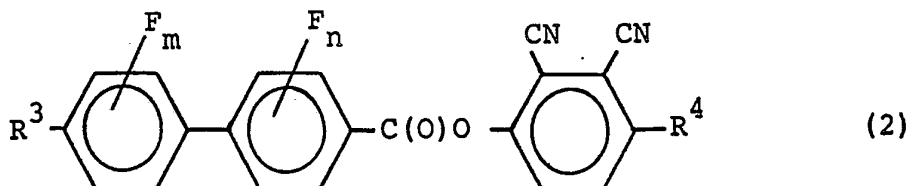


in der R¹ das Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe darstellt, deren Alkylteil 1–12 C-Atome in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette enthält, R² eine Alkylgruppe mit 1–12 C-Atomen in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette bedeutet und X¹ und X² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder Cyano-

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nur eines von X¹, X² nicht Wasserstoff ist.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass entweder X¹ oder X² das Fluoratom ist.

4. Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel (2)



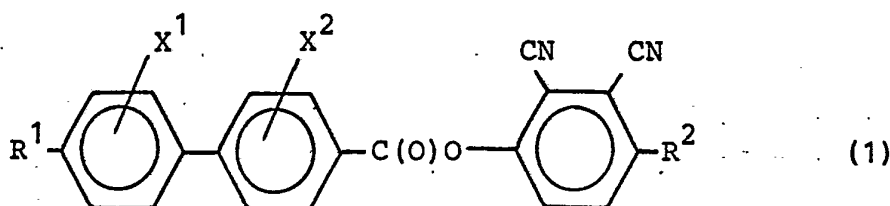
in der R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1–12 C-Atomen in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette bedeuten und n und m jeweils 0 oder 1 sind, aber die Summe von n + m höchstens 1 beträgt.

5. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkylketten mit jeweils 3–9 C-Atomen sind.

6. Verbindung nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass R³ n-Pentyl, n-Hexyl oder n-Heptyl ist.

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ n-Pentyl ist und n und m beide 0 sind.

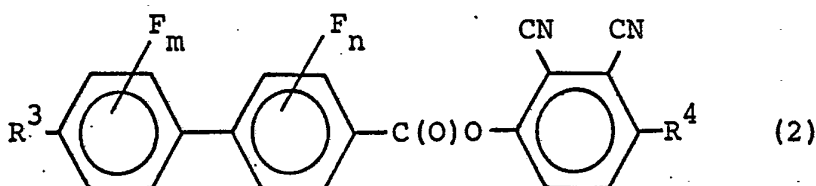
8. Nematische Flüssigkristallmischung mit insgesamt negativer DKA enthaltend mindestens eine nematische Verbindung mit hoch negativer DKA, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit hoch negativer DKA eine solche der Formel (1) ist



in welcher R¹ das Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe darstellt, deren Alkylteil 1–12 C-Atome in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette enthält, R² eine Alkylgruppe mit 1–12 C-Atomen in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette bedeutet und X¹ und X² gleich oder verschieden

50 sind und Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder Cyanogruppen sind.

9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit hoch negativer DKA der Formel (2) entspricht



in der R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1–12 C-Atomen in gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette bedeuten, wobei n und m jeweils 0 oder 1 sind und die Summe von n + m höchstens 1 ist.

10. Mischung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie zu 1–30 Mol% aus mindestens einer Verbindung der Formel (1) oder (2) besteht.

Die Erfindung betrifft neue substituierte Biphenylester mit stabiler nematischer Phase und negativer und allgemein hoch bis sehr hoch negativer DK-Anisotropie zur Verwendung in elektrooptischen Anzeigen, sowie Flüssigkristallmischungen (FK-Mischungen), welche diese Verbindungen als Komponenten enthalten.

Bekanntlich werden für verschiedene Typen von elektrooptischen Anzeigen, z. B. für die sogenannten «Guest/Host-Displays» (GHD) und die homeotrop-nematischen Displays (HND), nematische FK-Mischungen mit negativen Werten von $\Delta\epsilon$ benötigt, wobei $\Delta\epsilon$ als DK-Anisotropie oder DKA bezeichnet wird und definiert ist als $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, worin $\epsilon_{\parallel}$ die Dielektrizitätskonstante (DK) parallel zur Moleküllängsachse und $\epsilon_{\perp}$ die DK senkrecht zur Moleküllängsachse bedeuten.

Gemäss Stand der Technik wird hierzu in entsprechend anisotrope bzw. nematogene Molekülstrukturen eine stark polarisierende Gruppe, z. B. typisch die Cyanogruppe, nicht überwiegend in Richtung der Moleküllängsachse sondern überwiegend quer zu dieser Achse wirkend eingebaut; typische Beispiele solcher Verbindungen sind in den DE-OS 26 13 293, 28 35 662, 28 36 086 und 28 53 728 sowie von J. C. Dubois et al in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 42 (1977) 139 beschrieben.

Ferner sind verschiedene nematogene Verbindungen bekannt, die zum Erzielen von noch stärker negativen Werten der DKA mehrere solche laterale Substituenten, z. B. typisch zwei Cyanogruppen am gleichen Ring oder an verschiedenen Ringen des Moleküls, tragen.

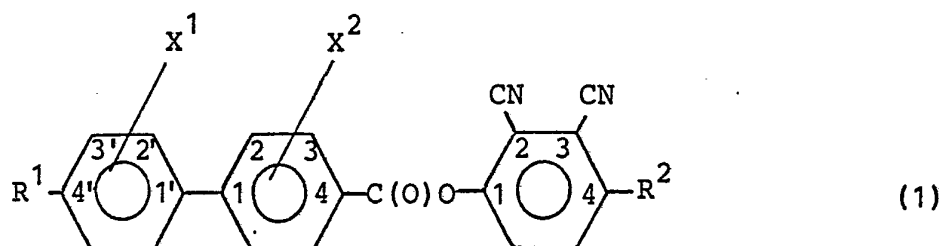
So gehören zum Stand der Technik insbesondere auch nematische oder nematogene Verbindungen mit typisch zwei oder drei Ringen im Molekül, die durch Brückenglieder, wie die Kovalenzbindung oder eine Carboxyl- bzw. Oxycarbo-

nylgruppe, miteinander verknüpft sind und einen Benzolring enthalten, der zwei laterale Cyanogruppen trägt. Beispiele solcher Dicyanoverbindungen finden sich in der SU-PS 562'547, der DE-OS 29 37 700 und der Europäischen Anmeldung, Publikations-Nr. 0 023 728. Kommerziell erhältlich sind derartige Dicyanoverbindungen bisher aber nur in Ausnahmefällen und erweisen sich dann allgemein als mit bestimmten Nachteilen behaftet, nämlich einer deutlichen Instabilität in fotochemischer oder/und thermischer Hinsicht. Die für Flüssigkristallanzeigen bekannten aber kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen mit zwei lateralen Cyanogruppen am gleichen Benzolkern erfordern relativ komplizierte bzw. aufwendige Synthesemethoden und sind daher verhältnismässig teuer in der Herstellung bzw. haben weitere Nachteile, wie eine ungenügende Stabilität der nematischen Phase.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue substituierte Biphenylester mit ausreichend hoch negativer DKA und stabiler nematischer Phase für Flüssigkristallanzeigen anzugeben, die in einer auch für kommerzielle Produktion genügend einfachen Weise aus bekannten oder einfach erhältlichen Ausgangsverbindungen hergestellt werden können, ohne dass deswegen andere wünschbare Eigenschaften, wie allgemein chemische, fotochemische, elektrochemische und thermische Stabilität der Verbindung in nematischem Zustand, d. h. kurz die Stabilität der nematischen Phase, beeinträchtigt werden bzw. wird.

Zur Aufgabe der Verbindung gehören ferner nematische Flüssigkristallmischungen mit insgesamt negativer DKA, die mindestens eine nematische Verbindung mit hoch negativer DKA enthalten, welche die oben genannten Vorteile bietet.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch neue substituierte Biphenylester der Formel (1)



In der Formel (1) bedeutet R^1 das Wasserstoffatom oder eine C_{1-12} -Alkyl-, C_{1-12} -Alkoxy- oder C_{1-12} -Alkanoyloxygruppe; die Kohlenstoffketten der genannten Gruppen können gerade oder verzweigt und gegebenenfalls chiral sein, d. h. ein asymmetrisches C-Atom enthalten.

Beispiele für Alkyl- und Alkoxygruppen sind solche, deren Alkylteil die Methyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylgruppen oder die entsprechende isomere bzw. chiralisomere Alkylgruppe ist, wie 1-Methylpropyl-, 1-Methylbutyl-, 2-Methylbutyl-, 1-Methylpentyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 1- oder 2- oder 3- oder 4-Methylhexyl-, 1- oder 2- oder 3- oder 4- oder 5-Methylheptylgruppe oder eine nach diesem Prinzip gebildete andere Alkyl-Alkylgruppe mit asymmetrischem C-Atom ist.

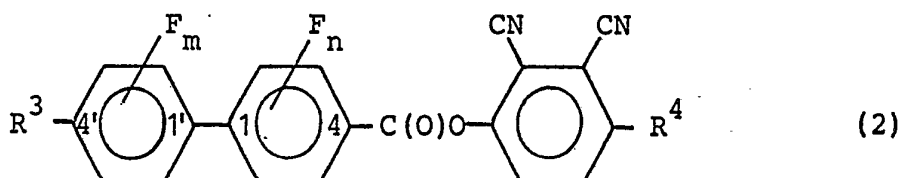
Beispiele für Alkanoyloxygruppen, d. h. Gruppen der Formel $H_{2p+1}C_p(O)O-$, sind solche, in deren Alkylteil p 1-11

bedeutet, wobei dieser Alkylteil aus den oben genannten Beispielen gewählt ist, die bis zu 11 C-Atome enthalten.

R^2 ist eine C_{1-12} -Alkylgruppe, beispielsweise gewählt aus den obigen Beispielen für $R^1 = \text{Alkyl}$.

Die beiden Ringe des Biphenylteils, d. h. die durch eine Kovalenzbindung als Brückenglied miteinander verknüpften Benzolringe, können gewünschtenfalls jeweils einen lateral polarisierenden Substituenten tragen; X^1 und X^2 sind daher wahlweise Wasserstoffatome oder Halogenatome gewählt aus Fluor, Chlor und Brom, oder Cyanogruppen. Vorzugsweise hat höchstens eines von X^1 , X^2 eine andere Bedeutung als Wasserstoff, wobei insbesondere Fluor bevorzugt wird, um gewünschtenfalls den Schmelzpunkt ohne wesentliche Veränderung der negativen DKA des Moleküls der Formel (1) zu modifizieren bzw. zu senken.

Ein für viele Zwecke geeigneter erfindungsgemässer Biphenylester hat die Formel (2)



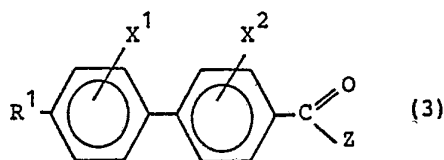
in der R^3 und R^4 gleiche oder verschiedene C_{1-12} -Alkylgruppen mit gerader oder verzweigter und gegebenenfalls chiraler Kette sind; geeignete Beispiele solcher Alkylgruppen sind oben für R^1 und R^2 genannt.

Die Indizes m und n in Formel (2) bedeuten jeweils 0 oder 1 mit der Massgabe, dass die Summe $m + n$ höchstens 1 ist.

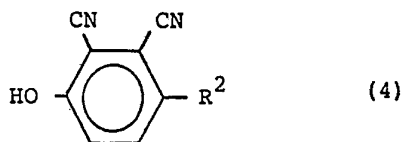
Für viele Zwecke sind Verbindungen der Formel (1) oder (2) bevorzugt, bei welchen R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 gleiche oder unterschiedliche C_{3-9} -Alkylgruppen sind, wobei R^1 bzw. R^3 häufig mit Vorteil die *n*-Pentyl-, *n*-Hexyl- oder *n*-Heptylgruppe und R^2 bzw. R^4 die *n*-Pentylgruppe ist, insbesondere wenn in Formel (2) sowohl m als auch n 0 sind.

Erfindungsgemässe FK-Mischungen enthalten jeweils mindestens eine Verbindung der Formel (1) bzw. (2), typisch in Anteilen von 1–30 Mol% und vorzugsweise in Anteilen von 5–20 Mol%. Als übrige Komponenten solcher FK-Mischungen sind die zum Stand der Technik gehörenden sonstigen Komponenten von FK-Mischungen mit insgesamt negativer DKA zu nennen, einschliesslich der für GHD's bzw. HND's üblichen Additive, wie Farbstoffe und dergleichen.

Die neuen Biphenylester sind in einfacher Weise durch Verestern bzw. durch Umesterung von entsprechenden Carbonsäuren (oder funktionellen Carbonsäurederivaten) der Formel (3)



mit entsprechenden Dicyanophenolen der Formel (4)



oder den entsprechenden M-Phenolaten, z. B. Alkalimetallphenolaten (M = Alkalimetall) von Verbindungen der Formel (4) erhältlich.

R^1 , R^2 , X^1 und X^2 in den Formeln (3) und (4) haben die oben angegebene Bedeutung, Z ist die Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom, wie Chlor oder Brom, kann aber bei Herstellung von Verbindungen (1) durch Umesterung auch eine Niederalkoxygruppe, z. B. Methoxy oder Ethoxy, sein.

Die Umsetzung der Verbindungen (3) und (4) wird zweckmässig in einem flüssigen Medium, wie Toluol oder einem anderen, mit den Verbindungen (3) und (4) bzw. dem Produkt (1) nicht reaktiven, reaktionsinerten organischen Lösungsmittel durchgeführt, gegebenenfalls in Gegenwart eines Mittels, welches die als Nebenprodukte der Veresterung entstehende Verbindung HZ bzw. MZ (bei Verwendung des Phenolates der Verbindung (4)) binden kann.

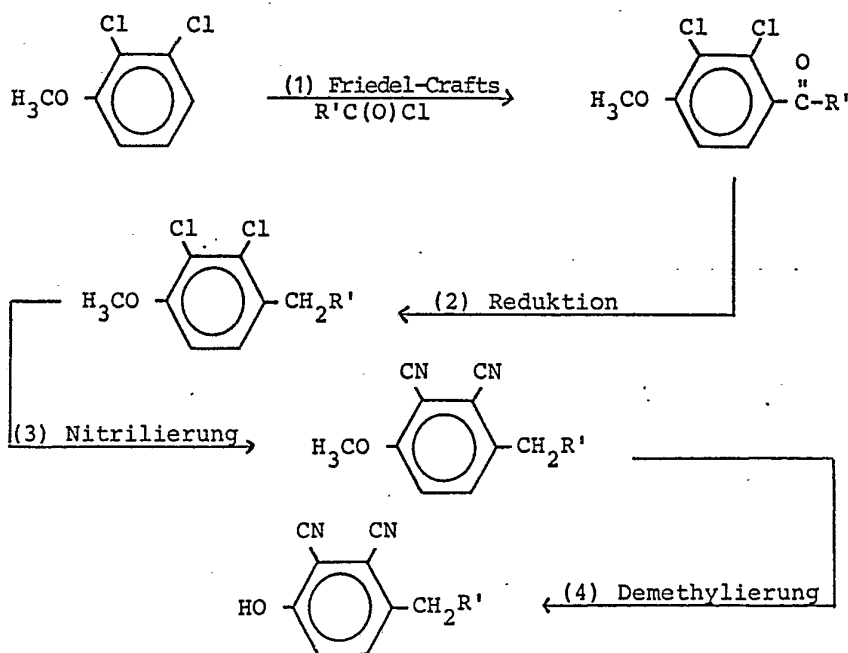
Wenn Z in Formel (3) Halogen ist, entsteht mit dem Phenol der Formel (4) Halogenwasserstoff als HZ und geeignete säurebindende Mittel sind anorganische oder organische Basen, wie Natriumcarbonat bzw. Pyridin. In analoger Weise entsteht bei $Z = OH$ Wasser als HZ und ist z. B. Schwefelsäure oder ein anderes Trocknungsmittel als wasserbindendes Mittel geeignet. Es versteht sich, dass bei der Veresterung unter Abspaltung von Wasser oder bei Umesterung unter Abspaltung von Niederalkyl-O-H zweckmässig in einem flüssigen Medium gearbeitet wird, dessen Siedepunkt höher liegt, als der von Wasser bzw. Niederalkanol.

Allgemein erfolgt die Veresterung oder Umesterung bei erhöhter Temperatur, z. B. zwischen $80^\circ C$ und der Rückflusstemperatur der Reaktionsmischung und die Verbindungen (3) und (4) werden vorzugsweise in mindestens annähernd äquivalenten Mengen verwendet.

Geeignete Carboxylverbindungen der Formel (3) sind bekannt oder können analog wie die bekannten Verbindungen oder nach an sich bekannten Modifikationsmethoden aus bekannten Verbindungen erhalten werden.

Dicyanophenole der Formel (4) bzw. die entsprechenden Me-Phenolate (Me ist z. B. Na) sind z. B. nach dem folgenden Syntheschema erhältlich:

Syntheschema



Die Friedel-Crafts-Reaktion (1) kann in an sich üblicher Weise, z. B. mit AlCl_3 unter wasserfreien Bedingungen in einem inerten Medium durchgeführt werden. Die Gruppe R' des Säurechlorids $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ist die um Methylen verkürzte, für R^2 gewünschte Alkylgruppe.

Die Reduktion (2) kann z. B. mit LiAlH_4 in an sich üblicher Weise erfolgen.

Die Nitrilierung (3) kann z. B. mit CuCN nach der Methode von Gray et al in J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2 (1976) 97 erfolgen.

Die Demethylierung (4) kann schliesslich ebenfalls in an sich bekannter Weise, z. B. durch Ätherspaltung mit Methyljodid, bewirkt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen gemäss Formel (1) bieten allgemein sehr hoch negative DKA-Werte, d. h. solche, die bei reduzierter Temperatur oder extrapoliert auf Raumtemperaturwerte eine DKA im Bereich von -10 bis -15 bieten, solange die laterale Polarisierung des Moleküls (1) durch die beiden Cyanogruppen des Phenolteils des Esters nicht wesentlich durch die Beiträge allfälliger X^1 - oder X^2 -Gruppen, die nicht H sind, im Biphenylcarbonsäureteil kompensiert werden.

Die Verbindungen der Formel (1) haben die für dreier-nige aromatische Monoester charakteristischen, relativ hohen Doppelbrechungswerte von typisch etwa $0,2$, was für wichtige Verwendungszwecke, wie insbesondere in FK-Mischungen für HND's, vorteilhaft sein kann, indem dadurch die Wirkung von FK-Mischungskomponenten mit einer für die FK-Gesamtmischung mit bestimmtem Doppelbrechungswert zu geringen Doppelbrechung von beispielsweise nur $0,05$ einfach und ohne Nachteile kompensiert werden kann.

Im folgenden wird die Herstellung der neuen Verbindungen anhand von nicht-beschränkenden Beispielen erläutert; die jeweiligen Umwandlungstemperaturen im Mesomorphiebereich sind in üblicher Weise ($\text{K} \cdot \text{N} \cdot \text{I}$) angegeben, wobei K der Kristallinschmelzpunkt, N die nematische Phase und I der Isotropiebeginn und der Zahlenwert zwischen K und N die Temperatur in $^\circ\text{C}$ des Übergangs aus dem kristallinen in den nematischen Zustand und der Zahlenwert zwischen N und I der Temperaturwert in $^\circ\text{C}$ des Klärpunktes sind.

Beispiel 1

Herstellung von (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat

4'-Pentylbiphenyl-4-carbonsäure ($1,0 \text{ g}$, $0,0037 \text{ Mol}$) wurde auf dem Ölbad bei 80°C in der Herstellung von Säurechloriden üblichen Weise etwa 1 Std. mit Thionylchlorid (25 ml) umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, mit über Natrium getrocknetem Toluol (20 ml) versetzt und nochmals unter vermindertem Druck eingedampft.

Das so erhaltene Säurechlorid wurde ohne weitere Reinigung in Na-getrocknetem Toluol (50 ml) aufgenommen und mit einer Lösung von $0,8 \text{ g}$ ($0,0037 \text{ Mol}$) 2,3-Dicyano-4-pentylphenol (T_m 142°C) in frisch destilliertem trockenem Pyridin versetzt. Die so entstandene Mischung wurde 1 Std. unter praktisch wasserfreien Bedingungen auf Rückfluss erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde dann abgekühlt, zu verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure gegeben und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 250 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck erhaltene rohe Zielprodukt wurde durch Säulenchromatografie an Silicagel mit Toluol als Eluiermittel gereinigt. Nach Abdampfen des Toluols wurde das Produkt mehrmals aus

Ethanol umkristallisiert, bis die Phasenübergangstemperaturen konstant wurden. Die entsprechenden Werte des Zielproduktes sind wie folgt: $\text{K } 99 \cdot \text{N } 113 \cdot \text{I}$.

Die in diesem Beispiel verwendete 4'-substituierte Biphenyl-4-carbonsäure ist z. B. nach dem von G. W. Gray und Coates in Mol. Cryst. Liq. Cryst., 37, 249 (1976) beschriebenen Verfahren erhältlich; das 2,3-Dicyano-4-pentylphenol ist z. B. nach der oben beschriebenen Synthesemethode erhältlich.

Beispiele 2-6

Nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurden unter Verwendung der entsprechenden 4'-substituierten Biphenyl-4-carbonsäuren folgende erfindungsgemässe Verbindungen hergestellt:

(Beispiel)

- (2): (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat ($\text{K } 109,5 \cdot \text{N } (108) \cdot \text{I}$);
- (3): (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-butylbiphenyl-4-carboxylat ($\text{K } 108,5 \cdot \text{N } (103) \cdot \text{I}$);
- (4): (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-hexylbiphenyl-4-carboxylat ($\text{K } 93 \cdot \text{N } 109 \cdot \text{I}$);
- (5): (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat ($\text{K } 98 \cdot \text{N } 113 \cdot \text{I}$);
- (6): (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-hexylbiphenyl-4-carboxylat ($\text{K } 128,5 \cdot \text{N } 152 \cdot \text{I}$).

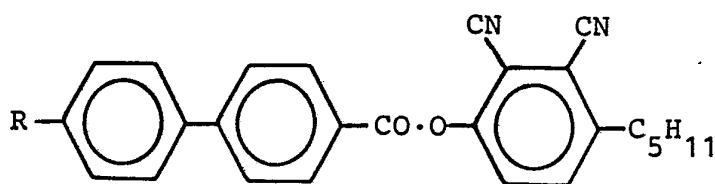
Bei Verwendung entsprechender Biphenylcarbonsäuren der oben angegebenen Formel (3) mit dem entsprechenden Dicyanophenol der oben angegebenen Formel (4) sind ferner beispielsweise die folgenden erfindungsgemässen Verbindungen erhältlich:

- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-methylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-ethylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-octylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-(2-methylbutyl)-biphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-methoxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-ethoxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-propyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-butyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-heptyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-(2-methylbutyl)-biphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-ethoxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-butyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-hexyloxybiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
- (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat

(2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-(2-methylbutyl)-biphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-ethoxybiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-butyloxybiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-hexyloxybiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-2'-fluoro-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-2'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-2'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-2'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-fluoro-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-2'-fluoro-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-2'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-2'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-fluoro-4'-propylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-3'-fluoro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-3'-fluoro-4'-heptylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-propyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-pentyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-heptyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-propyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-heptyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat

(2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-heptyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-propyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-heptyl-2-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-propylphenyl)-4'-propyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-pentyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-propylphenyl)-4'-heptyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-propyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-heptyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-propyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-pentyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-heptylphenyl)-4'-heptyl-3-fluorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-chloro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-chloro-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-2-chlorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-3-chlorobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-bromo-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-bromo-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-2-bromobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-3-bromobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-2'-cyano-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-3'-cyano-4'-pentylbiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-2-cyanobiphenyl-4-carboxylat
 (2,3-Dicyano-4-pentylphenyl)-4'-pentyl-3-cyanobiphenyl-4-carboxylat

In der folgenden Tabelle I sind die Übergangstemperaturen (C-N/I für den Übergang kristallin-nematisch bzw. N-I für den Übergang nematisch-isotrop) in °C sowie die Schmelzenthalpie-Werte ΔH in Kilojoule (kJ) pro Mol für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel



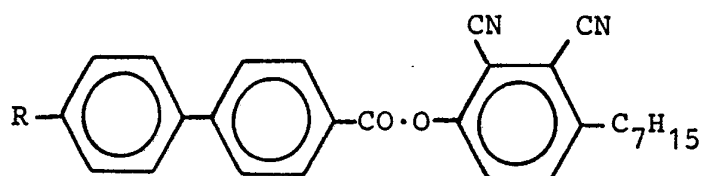
zusammengestellt; die Bedeutung der Zeichen ist ebenfalls angegeben; einige Übergangstemperaturwerte sind auch in den obigen Beispielen genannt.

Tabelle I

R	C-N/I (°C)	N-I* (°C)	ΔH (kJ · Mol ⁻¹)
CH ₃	125	(122)	
C ₂ H ₅	135	(98,5)	
C ₃ H ₇	109,5	(108)	31,8
C ₄ H ₉	108,5	(103)	35,1
C ₅ H ₁₁	99	113	30,5
C ₆ H ₁₃	93	109	31,8
C ₇ H ₁₅	98	113	31,4
C ₈ H ₁₇	94,5	109,5	33,5
CH ₃ O	133,5	168	
C ₂ H ₅ O	151	174	
C ₃ H ₇ O	137	157	
C ₄ H ₉ O	123	156	
C ₅ H ₁₁ O	129,5	151,5	
C ₆ H ₁₃ O	128,5	152	24,3
C ₇ H ₁₅ O	125,5	149	

* Klammerwerte: monotrope Umwandlung

In der nachfolgenden Tabelle II sind ähnliche Angaben wie in Tabelle I für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel



zusammengestellt.

Tabelle II

R	C-N/I (°C)	N-I* (°C)	ΔH (kJ · Mol ⁻¹)
CH ₃	118,5	(115)	
C ₂ H ₅	102	(94,5)	
C ₃ H ₇	95,5	103,5	
C ₄ H ₉	87,5	100	29,3
C ₅ H ₁₁	93	110	31,8
C ₆ H ₁₃	83,5	108	11,7
C ₇ H ₁₅	86,5	112	
C ₈ H ₁₇	84	110,5	11,3
CH ₃ O	126	158	
C ₂ H ₅ O	149,5	164,5	
C ₃ H ₇ O	133	150	
C ₄ H ₉ O	124,5	153	
C ₅ H ₁₁ O	132	147	
C ₆ H ₁₃ O	131	148	
C ₇ H ₁₅ O	127,5	146,5	

* Klammerwerte: monotrope Umwandlung