



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 121/46
C 09 K 3/34



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

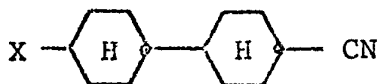
⑪

633 527

⑳ Gesuchsnummer:	648/78	㉗ Inhaber:	Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Darmstadt 1 (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	20.01.1978		
㉓ Priorität(en):	22.01.1977 DE 2702598	㉘ Erfinder:	Dr. Rudolf Eidenschink, Darmstadt (DE) Dr. Joachim Krause, Darmstadt (DE) Dr. Ludwig Pohl, Darmstadt (DE)
㉔ Patent erteilt:	15.12.1982		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1982	㉙ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

⑤④ **Cyclohexylcyclohexane.**

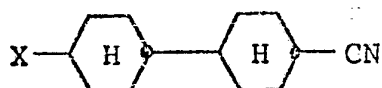
⑤⑦ Cyclohexylcyclohexane der Formel



worin X -R, -OR oder -O-CO-R und R Alkyl mit 1 - 12 C-Atomen bedeuten,
sind wertvolle Grundmaterialien für flüssigkristalline Di-
elektrika.

PATENTANSPRÜCHE

1. Cyclohexylcyclohexane der Formel



worin

X -R, -OR oder -O-CO-R und
R Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeuten.

2. Cyclohexylcyclohexane nach Anspruch 1, worin R geradkettiges Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeutet.

3. Cyclohexylcyclohexane nach Anspruch 1, worin R verzweigt-kettiges Alkyl mit 1-12 C-Atomen und nur einer Kettenverzweigung bedeutet.

4. Cyclohexylcyclohexane nach Anspruch 1, worin R Alkyl mit 1-10 C-Atomen bedeutet.

5. Cyclohexylcyclohexane nach Anspruch 1, worin R Alkyl mit 1-8 C-Atomen bedeutet.

6. Eine Verbindung nach den Ansprüchen 1 und 4 aus der Gruppe:

trans-trans-4-Methylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Äthylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Hexylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Heptylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Octylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Nonylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril
und
trans-trans-4-n-Decylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril.

7. Eine Verbindung nach den Ansprüchen 1 und 3 aus der Gruppe:

trans-trans-4-Isopropylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

2

trans-trans-4-(1-Methylpropyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Methylpropyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

5 trans-trans-4-(1-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

trans-trans-4-(3-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

10 trans-trans-4-(1-Methylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

trans-trans-4-(2-Methylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

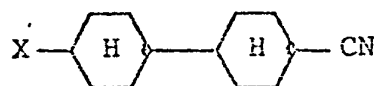
15 trans-trans-4-(1-Methylhexyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

trans-trans-4-(2-Äthylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

trans-trans-4-(1-Methylheptyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,

20 trans-trans-4-(2-Äthylhexyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril.

8. Flüssigkristallines Dielektrikum mit mindestens 2 flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass
25 mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel



ist, worin

X -R, -OR oder -O-CO-R und

R Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeuten.

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Cyclohexylcyclohexane und diese enthaltende Dielektrika.

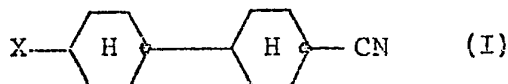
Für elektrooptische Anzeigeelemente werden in zunehmendem Masse die Eigenschaften nematischer oder nematisch-cholesterischer flüssigkristalliner Materialien ausgenutzt, ihre optischen Eigenschaften wie Lichtstreuung, Doppelbrechung, Reflexionsvermögen oder Farbe unter dem Einfluss elektrischer Felder signifikant zu verändern. Die Funktion derartiger Anzeigeelemente beruht dabei beispielsweise auf den Phänomenen der dynamischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen, dem Schadt-Helfrich-Effekt in der verdrehten Zelle oder dem cholesterisch-nematischen Phasenübergang.

Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektronischen Bauelementen werden flüssigkristalline Materialien benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von technisch verwendbaren flüssigkristallinen Materialien eine flüssigkristalline Mesophasen im Temperaturbereich von mindestens +10 °C bis +60 °C, bevorzugt von 0 °C bis 60 °C, und eine niedrige Viskosität bei Raumtemperatur, die nicht mehr als 70 cP, vorzugsweise weniger als 50 cP betragen soll, gefordert. Schliesslich dürfen sie im Bereich des sichtbaren Lichts keine Eigenabsorption aufweisen, d.h. sie müssen farblos sein.

Es ist bereits eine Anzahl von flüssigkristallinen Verbindungen bekannt, die den an Dielektrika für elektronische Bauelemente gestellten Stabilitätsanforderungen genügen und auch farblos sind. Hierzu gehören insbesondere die in
45 der deutschen Offenlegungsschrift 2 139 628 beschriebenen p,p'-disubstituierten Benzoesäurephenylester und die in der deutschen Offenlegungsschrift 2 356 085 beschriebenen p,p'-disubstituierten Biphenylderivate. In beiden genannten Verbindungsklassen wie auch in anderen bekannten Reihen von
50 Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophasen gibt es keine Einzelverbindungen, die in dem geforderten Temperaturbereich von 10 °C bis 60 °C eine flüssigkristalline nematische Mesophasen ausbilden. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei oder mehreren Verbindungen hergestellt,
55 um als flüssigkristalline Dielektrika verwendbare Substanzen zu erhalten. Hierzu mischt man gewöhnlich mindestens eine Verbindung mit niedrigem Schmelz- und Klärpunkt mit einer anderen mit deutlich höherem Schmelz- und Klärpunkt. Hierbei wird normalerweise ein Gemisch erhalten, dessen
60 Schmelzpunkt unter dem der niedriger schmelzenden Komponente liegt, während der Klärpunkt zwischen den Klärpunkten der Komponenten liegt. Optimale Dielektrika lassen sich jedoch auf diese Weise nicht herstellen, da die Komponenten mit den hohen Schmelz- und Klärpunkten den Gemischen fast immer auch eine hohe Viskosität verleihen. Da-
65 durch werden die Schaltzeiten der damit hergestellten elektro-optischen Anzeigeelemente in unerwünschter Weise verlängert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssigkristalline Dielektrika herzustellen, die eine nematische Phase im geforderten Temperaturbereich aufweisen und in Flüssigkristallzellen bei Raumtemperatur ausreichend kurze Schaltzeiten ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, dass die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I)



worin

X - R, -OR oder -O-CO-R und

R Alkyl mit 1-12 C-Atomen bedeuten, überraschenderweise hervorragend als Basismaterialien für die Herstellung flüssigkristalliner Dielektrika geeignet sind. Bisher wurde stets das Vorhandensein einer langgestreckten Molekülform mit einem Rumpfteil aus wenigstens zwei konjugativ verknüpften aromatischen Kernen als eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten einer nematisch flüssigkristallinen Mesophase angesehen. Die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I) besitzen dieses Strukturmerkmal nicht und bilden trotzdem flüssigkristalline Mesophasen, deren Temperaturbereich, speziell hinsichtlich des Klärpunkts, in vielen Fällen sogar noch günstiger liegt als der analog substituierter bekannter flüssigkristalliner Substanzen, insbesondere der entsprechenden Biphenyllderivate.

Die Verbindungen der Formel I sind wie die bekannten p,p'-disubstituierten Benzoessäurephenylester und die p,p'-disubstituierten Biphenyllderivate farblos und besitzen eine vergleichbare chemische und photochemische Beständigkeit.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I).

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin flüssigkristalline Dielektrika mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, von denen mindestens eine ein Cyclohexylcyclohexan der Formel (I) ist.

Die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I) bestehen aus zwei miteinander verknüpften trans-substituierten Cyclohexanringen, die in 4- und 4'-Stellung durch eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppe bzw. eine Cyanogruppe substituiert sind; in diesen Alkyl-, Alkoxy- und Alkanoyloxygruppen enthält der Rest R bis zu 12, vorzugsweise 1-10, insbesondere 1-8 Kohlenstoffatome. Sie besitzen eine mässig positive dielektrische Anisotropie (DKA) mit Werten zwischen +3 bis +12 und sind daher besonders geeignet als Komponenten von Dielektrika für Anzeigeelemente, die auf der Basis des Schadt-Helfrich-Effekts in der verdrehten nematischen Zelle arbeiten oder die Erscheinung des cholesterisch-nematischen Phasenübergangs ausnutzen, insbesondere, wenn diese Anzeigeelemente im Multiplex-Verfahren betrieben werden. Ausserdem besitzen die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I) eine negative diamagnetische Anisotropie (DMA), das heisst, die diamagnetische Suszeptibilität der nematischen Mesophase ist in Richtung der Moleküllängsachse kleiner als die senkrecht zu dieser Richtung messbare diamagnetische Suszeptibilität. Diese Eigenschaft, die bisher nur von cholesterisch-flüssigkristalline Mesophasen bildenden Cholesterinderivaten bekannt war, aber noch bei keiner bekannten nematisch-flüssigkristallinen Substanz beobachtet wurde, kann beispielsweise dazu ausgenutzt werden, das Übersprechen von Flüssigkristall-Anzeigeelementen mit Elektrodenrastern zu verhindern oder die Ausschaltzeiten von Flüssigkristall-Anzeigeelementen zu verkürzen.

In den erfindungsgemässen Cyclohexylcyclohexanen können die Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxygruppen X geradkettig oder verzweigt sein. Unter diesen besitzen die

Verbindungen mit unverzweigter Flügelgruppe X, d.h., in denen R Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl bedeutet, in der Regel höhere Schmelz- und Klärpunkte als die entsprechenden Isomeren mit verzweigter Flügelgruppe.

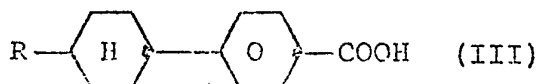
Nicht geradkettige Flügelgruppen in den Verbindungen der Formel (I) enthalten vorzugsweise nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Flügelgruppen sind die, in denen die Kohlenstoffkette am bindenden Kohlenstoffatom oder einem der beiden nächsten Kohlenstoffatome verzweigt ist. Von Bedeutung sind unter diesen solche verzweigten Reste R, in denen sich an einer längeren Kohlenstoffkette in 1-, 2- oder 3-Stellung eine Methyl- oder Äthylgruppe befindet, beispielsweise Isopropyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylpentyl, 1-Äthylpentyl, 2-Methylpentyl, 1-Methylhexyl, 2-Äthylhexyl oder 1-Methylheptyl. Verbindungen der Formel (I) mit einer verzweigten Flügelgruppe X sind häufig in anderen Flüssigkristallmaterialien besser löslich als die entsprechenden geradkettigen Isomeren. Wenn die verzweigten Ketten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können diese Verbindungen der Formel (I) in Form ihrer optischen Isomeren hergestellt oder isoliert werden. Diese sind die ersten bisher bekannten Verbindungen, die eine negative DMA besitzen und cholesterische Mesophasen ausbilden, ohne sich vom Cholesterin oder verwandten Cyclopentanoperhydrophenanthrenderivaten abzuleiten.

Die Cyclohexylcyclohexane der Formel (I) können in für derartige Verbindungen üblicher Weise hergestellt werden. Beispielsweise werden die Verbindungen der Formel (II)

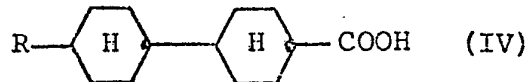


worin

R die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, durch Hydrierung der entsprechenden trans-R-Cyclohexylbenzoessäure der Formel (III)



und anschliessende aufeinanderfolgende Umsetzungen der dabei erhaltenen trans-trans-4-R-Cyclohexylcyclohexan-4'-carbonsäure der Formel (IV)



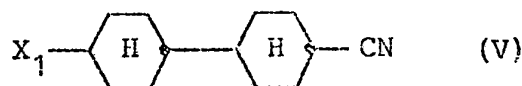
mit einem Chlorierungsmittel, wie zum Beispiel Thionylchlorid, Ammoniak und einem wasserabspaltenden Mittel, wie zum Beispiel Phosphoroxidtrichlorid über die Stufen des trans-trans-4-R-Cyclohexylcyclohexan-4'-carbonsäurechlorids und des trans-trans-4-R-Cyclohexylcyclohexan-4'-carbonsäureamids hergestellt.

Die Verbindungen der Formel (I), in denen X -OR oder -OCOR bedeutet, lassen sich z.B. herstellen, indem zunächst 4-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure in Gegenwart eines üblichen Hydrierungskatalysators, wie beispielsweise Raney-Nickel, Platinoxid oder Palladium auf Aktivkohle, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck, zum Gemisch der cis-cis-, cis-trans-, trans-cis- und trans-trans-4-Hydroxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäuren hydriert wird. Aus diesem Gemisch kann das trans-trans-Iso-

mere in an sich bekannter Weise, zum Beispiel chromatografisch oder durch Bildung einer Einschlussverbindung mit Thioharnstoff abgetrennt und durch Umsetzung mit einem Alkanoylchlorid $R-CO-Cl$ in die trans-trans-4-Alkanoyloxy-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure überführt werden. Aus dieser kann dann in der vorstehend beschriebenen Weise über die Stufen des entsprechenden Säurechlorids und Säureamids das trans-trans-4-Alkanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril hergestellt werden. Zur Herstellung der analogen 4-Alkoxyverbindung kann diese 4-Alkanoyloxyverbindung schonend, zum Beispiel durch leichtes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, zum trans-trans-4-Hydroxycyclohexylcyclohexan-4'-carbonitril verseift und dieses anschliessend durch eine an sich übliche Verätherung, zum Beispiel mit einem Alkylhalogenid in Gegenwart von Silberoxid in das trans-trans-4-Alkoxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril überführt werden.

Die nach der Hydrierung abgetrennten cis-cis-, cis-trans- und trans-cis-4-Hydroxycyclohexyl-cyclohexancarbonsäuren können durch Äquilibrierung in Gegenwart eines dafür üblichen Katalysators, zum Beispiel Kalium-tert.-butylat in äthanolischer Lösung ebenfalls ganz oder teilweise in das erwünschte, thermodynamisch stabilere trans-trans-Isomere umgelagert werden.

Weiterhin werden z.B. Verbindungen der Formel (V)

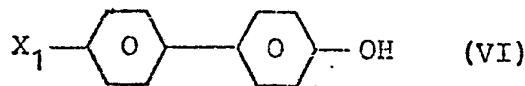


worin

$X_1 - R$ oder $-OR$ bedeutet und

R die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt, hergestellt,

indem man eine Verbindung der Formel (VI)



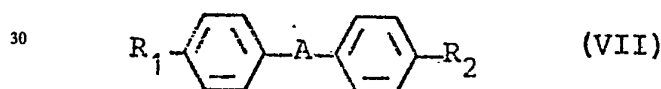
unter analogen Bedingungen, wie vorstehend für die 4-Hydroxybiphenyl-4'-carbonsäure beschrieben, hydriert, aus dem erhaltenen Gemisch der cis-cis-, cis-trans-, trans-cis- und trans-trans-4- X_1 -Cyclohexylcyclohexan-(4)-ole das trans-trans-Isomere abtrennt, dieses durch Umsetzung mit einem Chlorierungsmittel, beispielsweise Thionylchlorid oder Phosgen, unter Konfigurationsumkehr in das trans-cis-4- X_1 -Cyclohexyl-cyclohexyl-4-chlorid überführt und daraus durch Reaktion mit einem Cyanid, zum Beispiel Kaliumcyanid, unter erneuter Konfigurationsumkehr das trans-trans-4- X_1 -Cyclohexyl-cyclohexan-(4)-carbonitril herstellt.

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen auf die vorstehend beschriebene Weise sind bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen nach in der Literatur beschriebenen Standardverfahren hergestellt werden. So erhält man beispielsweise die Verbindungen der Formel (III) in der in der deutschen Patentanmeldung P 2 636 684 beschriebenen Weise, indem man 4-R-Cyclohexanon mit Phenylmagnesiumbromid umsetzt und die nach Hydrolyse erhaltenen cis-trans-isomeren 4-R-1-Phenylcyclohexanole nach Isomerentrennung unter Inversion bzw. Retention zum trans-4-R-1-Phenylcyclohexan hydriert, dieses in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid zum 4-(trans-4-R-Cyclohexyl)-acetophenon reagieren lässt und dieses Acetophenon mit Hypohalogenit zur Benzoesäure (III) oxidiert.

Die Verbindungen der Formel (I) sind beispielsweise wertvolle Lösungsmittel für die Kernresonanzspektrometrie

in anisotropen Systemen. Sie ermöglichen die Registrierung von Kernresonanzspektren mit hoher Nachweisempfindlichkeit, d. h., einem grossen Signal/Rauschpegel-Verhältnis sowie mit guter Auflösung. Die Halbwertsbreite der Absorptionssignale in Kernresonanzspektren von in einer Verbindung der Formel (I) gelösten Proben beträgt 1–2 Hertz und erreicht damit die gleiche Grösse wie die Halbwertsbreite von Signalen in isotropen Systemen registrierter Spektren. Ferner sind die Verbindungen der Formel (I) beispielsweise auch hervorragend als Lösungsmittel für die Absorptionsspektroskopie in anisotropen Systemen im ultravioletten und sichtbaren Bereich geeignet. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Verbindungen im Hinblick auf diese Verwendungsmöglichkeit ist darin begründet, dass ihre Spektren im Wellenlängenbereich oberhalb von 200 nm frei von Absorptionssignalen sind.

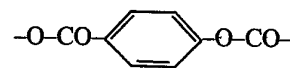
Die erfindungsgemässen Dielektrika bestehen aus zwei oder mehr Komponenten, darunter mindestens eine der Formel (I). Gegebenenfalls anwesende weitere Komponenten sind vorzugsweise nematische oder nematogene Substanzen aus den Klassen der Azobenzole, Azoxybenzole, Biphenyle, Schiffchen Basen, insbesondere Benzyliden-Derivate, Phenylbenzoate, Phenylcyclohexane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Diphenylacetylen-Derivate, Diphenylnitrone und substituierten Zimtsäuren. Die wichtigsten als derartige weitere Komponenten in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel (VII) charakterisieren:



worin

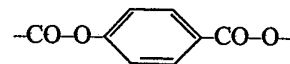
35

A $-\text{CH}=\text{CH}-$



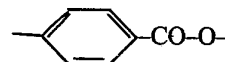
40

$-\text{CZ}=\text{CH}-$

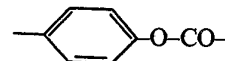


45

$-\text{CH}=\text{CZ}-$

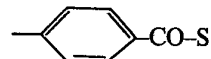


$-\text{C}\equiv\text{C}-$

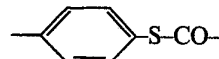


50

$-\text{N}=\text{N}-$



$-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$



55

$-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$

$-\text{CH}=\text{N}-$

$-\text{O}-\text{CO}-$

$-\text{N}=\text{CH}-$

60

$-\text{CO}-\text{O}-$

$-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$

65

$-\text{S}-\text{CO}-$

$-\text{N}(\text{O})=\text{CH}-$

$-\text{CO}-\text{S}-$

oder eine C-C-Einfachbindung

bedeutet; wenn A $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder eine C-C-Einfachbindung bedeutet, kann einer der beiden Phenylringe auch durch einen trans-Cyclohexylring ersetzt sein; Z bedeutet Halogen, vorzugsweise Cl. R_1 und R_2 sind gleich oder verschieden und können Alkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkanoyloxy- oder Alkoxy-carbonyloxyreste mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen bedeuten; weiterhin kann einer dieser Reste auch eine Cyano-, Nitro- oder Isonitrilgruppe bedeuten. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R_1 und R_2 vorzugsweise verschieden, wobei einer der Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet. Aber auch eine grosse Zahl anderer Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher nematischen Substanzen sind im Handel erhältlich.

Weiterhin können die erfindungsgemässen Dielektrika, gegebenenfalls zusätzlich, cholesterisch-flüssigkristalline Verbindungen, beispielsweise Cholesterinester enthalten.

Die erfindungsgemässen Dielektrika enthalten in der Regel mindestens 40, vorzugsweise 50–99, insbesondere 60–98 Gewichtsteile der Verbindungen der Formeln (I) und gegebenenfalls (VI). Hiervon entfallen bevorzugt mindestens 15 Gewichtsteile, meist auch 20 oder mehr Gewichtsteile auf eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I). Es können jedoch auch erfindungsgemässe Dielektrika hergestellt werden, die ausschliesslich aus zwei oder mehr Verbindungen der Formel (I) bestehen.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Dielektrika nach der Erfindung so modifiziert werden, dass die in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Anzeigeelementen angewandt werden können, die Flüssigkristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie verwenden. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und sind in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind zum Beispiel in den deutschen Patentanmeldungen P 2 209 127, P 2 321 632 und P 2 611 453 beschrieben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. In den Beispielen bedeuten F. den Schmelzpunkt und K. den Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius; Siedetemperaturen sind mit Kp. bezeichnet. Wenn nichts anderes angegeben ist, bedeuten Angaben von Teilen oder Prozent Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent.

Beispiel 1

(a) 36,4 g 4-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure (hergestellt nach Beispiel 1 der deutschen Patentanmeldung P 2 636 684 durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit 4-n-Pentylcyclohexanon, Hydrolyse, Hydrierung, Acetylierung und Oxidation) werden in 500 ml Eisessig in Gegenwart von 5 g Platinoxid bei Zimmertemperatur und einem Druck von 3 bar hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 8 Stunden beendet. Nach Abfiltrieren des Lösungsmittels und Eindampfen wird der Rückstand mit 120 g Thionylchlorid 16 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand in 500 ml Wasser gegossen. Das wässrige Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang bei 50° gerührt und dann zweimal mit je 200 ml Diäthyläther extrahiert. Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibende trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure wird aus Petroleumbenzin (Kp. 50–70°) umkristallisiert; F. 220°, K. 245°.

(b) 15 g trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure werden mit 36 g Thionylchlorid 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt; anschliessend wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, zuletzt unter vermindertem

Druck. Das erhaltene trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäurechlorid wird in 450 ml Dioxan gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Eis mit 180 ml 25% wässriger Ammoniaklösung versetzt. Nach einstündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch auf 2000 g Eis gegossen. Das ausgefallene trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäureamid wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert; F. 215–218°.

(c) Zu einer Lösung von 10 g trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäureamid in 180 ml N,N-Dimethylformamid werden bei 40° 50 g Phosphoroxidtrichlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten lang bei 50° gerührt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur auf 300 g Eis gegossen. Das wässrige Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril wird aus Äthanol umkristallisiert; F. 62°, K. 85°.

Analog werden hergestellt:

trans-trans-4-Methylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Äthylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Butylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Hexylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Heptylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Octylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Nonylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Decylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Undecylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Dodecylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Isopropylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylpropyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Methylpropyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(3-Methylbutyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Methylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylhexyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Äthylpentyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylheptyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(2-Äthylhexyl)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril.

Beispiel 2

(a) Eine Lösung von 100 g 4-Hydroxy-biphenyl-4'-carbonsäure in 1000 ml Essigsäure wird in Gegenwart von 10 g Platinoxid bei Zimmertemperatur und Normaldruck 16 Stunden lang hydriert. Anschliessend wird vom Katalysator abfiltriert, eingedampft und der Rückstand in 500 ml tert.-Butanol in Gegenwart von 150 g Kalium-tert.-butylat 48 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 1000 g Eis gegossen, mit 10%iger Schwefelsäure neutralisiert und zweimal mit je 500 ml Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt

wird über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft, und der Rückstand in 500 ml siedendem Methanol aufgenommen. Die erhaltene heisse Lösung wird in eine siedende Lösung von 200 g Thioharnstoff in 800 ml Methanol gegossen. Nach 30 Minuten wird das Gemisch auf 0° abgekühlt, die auskristallisierte Thioharnstoff-Einschlussverbindung abfiltriert und mit 1000 ml Petroläther (Kp. 40–60°) ausgekocht. Der ungelöste Rückstand wird mit 1000 ml wässriger 2n-Kalilauge 30 Minuten lang auf 50° erwärmt. Die erhaltene Lösung wird nach dem Abkühlen mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallene trans-trans-4-Hydroxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure abfiltriert und aus Petroleumbenzin (Kp. 50–70°) umkristallisiert.

(b) Eine Lösung von 30 g trans-trans-4-Hydroxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure in einer Mischung von 300 ml Toluol und 30 ml Pyridin wird bei Zimmertemperatur mit 13,6 g n-Butyrylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang bei 50° gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 500 g Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibende trans-trans-4-n-Butyryloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure wird aus Äthanol umkristallisiert.

(c) Analog Beispiel 1 (b) und 1 (c) werden aus 20 g trans-trans-4-n-Butyryloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonsäure 9,8 g trans-trans-4-n-Butyryloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril hergestellt.

Analog werden erhalten:

trans-trans-4-Acetoxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Propionyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Isobutyryloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Pentanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4- α -Methylpropionyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Hexanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Heptanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Octanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Nonanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Decanoyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril.

Beispiel 3

10 g trans-trans-4-n-Butyryloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril werden mit 250 ml äthanolischer 2n-Kalilauge 30 Minuten lang unter Rühren auf 40° erwärmt; das Reaktionsgemisch wird dann mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 10%iger Schwefelsäure neutralisiert. Die neutral reagierende Lösung wird viermal mit je 250 ml Diäthyläther extrahiert, die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende trans-trans-4-Hydroxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril wird in 100 ml n-Butyljodid gelöst und die Lösung nach Zugabe von 10 g Silber-(I)-oxid 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch filtriert und das überschüssige Butyljodid aus dem Filtrat abdestilliert. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (20 × 2 cm) gereinigt. Nach Eindampfen des Toluols wird das zurückbleibende trans-trans-4-n-Butyloxy-

cyclohexylcyclohexan-4'-carbonitril aus Äthanol umkristallisiert.

Analog werden erhalten:

5 trans-trans-4-Methoxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-Äthoxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Propyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Pentyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
10 trans-trans-4-n-Hexyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Heptyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
15 trans-trans-4-n-Octyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Nonyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Decyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
20 trans-trans-4-n-Undecyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-n-Dodecyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
25 trans-trans-4-n-Isopropyloxycyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylpropyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylbutyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
30 trans-trans-4-(2-Methylbutyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylpentyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
35 trans-trans-4-(2-Methylpentyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(3-Methylpentyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylhexyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
40 trans-trans-4-(2-Äthylpentyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
trans-trans-4-(1-Methylheptyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril,
45 trans-trans-4-(2-Äthylhexyloxy)-cyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril.

Die folgenden Beispiele betreffen flüssigkristalline Di-elektrika nach der Erfindung:

50

Beispiel 4

Eine Mischung von 33% trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril und 67% trans-4-n-Propyl-1-(4'-cyanophenyl)-cyclohexan besitzt eine nematisch-flüssigkristalline Phase im Temperaturbereich von 24–57° und eine DKA von +8,2.

Beispiel 5

60 Eine Mischung von 40% trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril und 60% 4-n-Octyloxy-4'-cyanobiphenyl besitzt eine nematisch-flüssigkristalline Phase im Temperaturbereich von 34–75° und eine DKA von +9.

65

Beispiel 6

Eine Mischung von 10% trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril, 60% 4-n-Butyl-4'-methoxy-

azoxybenzol und 30% 4-Äthyl-4'-methoxyazoxybenzol besitzt eine nematisch-flüssigkristalline Phase im Temperaturbereich von 5–74° und eine DKA von +1,3.

Beispiel 7

Eine Mischung von 55% trans-trans-4-n-Pentylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril und 45% trans-trans-4-n-

Propylcyclohexyl-cyclohexan-4'-carbonitril besitzt einen Klärpunkt von 81°, eine DKA von etwa +4 und eine negative DMA.