



**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Veröffentlichungstag der Patentschrift: 28.11.90

Anmeldenummer: 85107789.1

Anmeldetag: 24.06.85

Int. Cl.<sup>5</sup>: C 07 C 69/75, C 07 C 69/773,  
C 07 C 43/215,  
C 07 D 319/04, C 07 C 13/19,  
C 09 K 19/30, C 09 K 19/34 ✓

Flüssigkristalle mit Alkenyl- oder Alkenyloxygruppen.

Priorität: 16.07.84 CH 3457/84  
08.05 85 CH 1950/85

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.01.86 Patentblatt 88/04

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
28.11.90 Patentblatt 90/48

Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI SE

Entgegenhaltungen:  
EP-A-1 022 389

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 66  
(C-271)1789r, 28. März 1985; & JP - A - 59 199  
649 (TEICHI TANIGAKI) 12.11.1984

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr.  
143 (C-117)1021r, 3. August 1982; & JP - A - 57  
67538 (ASAHI GLASS) 24.04.1982  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987, Vol. 148, pp123-143  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986, Vol. 139, pp 1-25  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, Vol. 131, pp. 109-123

Patentinhaber: F. HOFFMANN-LA ROCHE AG  
Postfach 3258  
CH-4002 Basel (CH)

Erfinder: Petzillka, Martin, Dr.  
Schwarzackerstrasse 54  
CH-4303 Kaiseraugst (CH)  
Erfinder: Schadt, Martin, Dr.  
Liestalerstrasse 77  
CH-4411 Seltisberg (CH)

Vertreter: Zimmermann, Hans, Dr. et al  
Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255  
CH-4002 Basel (CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

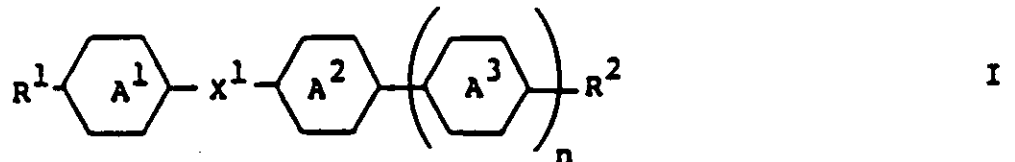
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen mit Alkenyl- oder Alkenyloxygruppen, flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung für elektro-optische Zwecke.

Flüssige Kristalle haben in den letzten Jahren vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen stark an Bedeutung gewonnen, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektro-optische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann gut bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen, wie beispielsweise der dynamischen Streuung, der Deformation aufgerichteter Phasen (DAP-Zelle), dem Schadt-Helfrich-Effekt (Drehzelle), dem Gast/Wirt-Effekt (Guest/Host-Zelle) oder einem cholesterisch-nematischen Phasenübergang (Phase-Change-Zelle).

Die verwendeten Flüssigkristalle müssen eine gute Stabilität gegenüber Wärme, Feuchtigkeit, Luft, elektromagnetischer Strahlung, elektrischen Feldern und dergleichen besitzen. Ferner sollten sie farblos sein, kurze Ansprechzeiten und niedere Viskosität aufweisen, einen guten Kontrast ergeben und im ganzen Temperaturbereich, in welchem die Flüssigkristallzelle betrieben werden soll, eine nematische bzw. cholesterische Mesophase besitzen. Da Flüssigkristalle üblicherweise als Mischungen zur Anwendung gelangen, ist es zudem wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind und dabei eine nematische bzw. cholesterische Mesophase ausbilden. Weitere Eigenschaften, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit, die Schwellenspannung, die Multiplexierbarkeit und die dielektrische Anisotropie, müssen je nach verwendetem Zellentyp unterschiedliche Bedingungen erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der allgemeinen Formel



worin  $n$  für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten *m*-Dioxanring darstellt;  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *p*- $\text{C}_6\text{H}_4-$  oder, sofern die Ringe  $A^1$  und  $A^2$  1,4-Phenylen darstellen, auch eine Azoxygruppe  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  oder  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$  bezeichnet;  $R^2$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellt, mit der Massgabe, dass das Sauerstoffatom in Alkenyloxy mit einem gesättigten Kohlenstoffatom verknüpft ist; und  $R^1$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern  $R^2$  Alkenyloxy darstellt, auch Alkyl bedeutet; mit der Massgabe, dass an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebundene Reste  $R^1$  und  $R^2$  3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von  $R^2$  auch Alkenyloxy oder im Falle von  $R^1$  auch Alkyl bedeutet.

Gewisse unter Formel I fallende Verbindungen, nämlich solche, worin  $R^1$   $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -Alkyl, die Ringe  $A^1$  und  $A^2$  jeweils 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $n$  die Zahl 0 und  $R^2$  eine Alkenyloxygruppe bedeuten, sind in EP-A-0136501 (Benannte Vertragsstaaten: CH, DE, FR, GB, LI) als Zwischenprodukte für Trialkanoyloxysilane beschrieben. Die vorliegende Erfindung betrifft daher bezüglich des Verbindungsaspektes in diesen Staaten nur Verbindungen der Formel I, worin nicht zugleich  $R^1$  Alkyl, die Ringe  $A^1$  und  $A^2$  jeweils 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $n$  die Zahl 0 und  $R^2$  Alkenyloxy bedeuten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen die oben erwähnten erforderlichen Eigenschaften und zeigen zudem bezüglich verschiedener Parameter verbesserte Werte gegenüber bekannten Flüssigkristallkomponenten. Beispielsweise besitzen die Verbindungen mit Seitenketten wie 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, (2E-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy etc. im allgemeinen verbesserte Mesophasebereiche und Klärpunkte und meist auch kürzere Ansprechzeiten im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen mit gesättigter Seitenkette. Andererseits ergeben die Verbindungen mit Seitenketten wie 2Z-Alkenyl, 4-Alkenyl, (3-Alkenyl)oxy, (5-Alkenyl)oxy etc. im allgemeinen eine niedere Viskosität (insbesondere eine verbesserte Rotationsviskosität  $\gamma_1$ ), niedere Schwellenspannungen, ein günstiges Verhältnis der elastischen Konstanten  $k_{33}$  (bend) und  $k_{11}$  (splay) und somit steile Transmissionskurven und eine gute Multiplexierbarkeit.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen relativ kleinen Absolutbetrag der dielektrischen Anisotropie ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , wobei  $\epsilon_{\parallel}$  die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und  $\epsilon_{\perp}$  die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) und eine geringe Leitfähigkeit. Sie sind daher für beliebige Mischungen, d.h. für Mischungen mit positiver, negativer oder kleiner absoluter dielektrischer Anisotropie, und für alle üblichen Flüssigkristallzellen, insbesondere für Drehzellen und Guest/Host-Zellen geeignet.

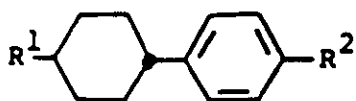
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "1E-Alkenyl" Reste wie Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 1E-Octenyl, 1E-Nonenyl und 1E-Decenyl. Der

Ausdruck "2Z-Alkenyl" umfasst Reste wie Allyl, 2Z-Butenyl, 2Z-Pentenyl, 2Z-Hexenyl, 2Z-Heptenyl, 2Z-Octenyl, 2Z-Nonenyl und 2Z-Decenyl. Der Ausdruck "3E-Alkenyl" umfasst Reste wie 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 3E-Octenyl, 3E-Nonenyl und 3E-Decenyl. Der Ausdruck "4-Alkenyl" umfasst Reste wie 4-Pentenyl und die E- und/oder Z-Form von 3-Hexenyl, 4-Heptenyl, 4-Octenyl, 4-Nonenyl und 4-Decenyl.

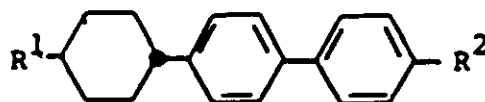
Der Ausdruck "Alkenyloxy" in R<sup>2</sup> bezeichnet Alkenyloxygruppen, in denen der Sauerstoff mit einem gesättigten Kohlenstoffatom direkt verknüpft ist (d.h. Gruppen welche ein oder mehrere Kohlenstoffatome zwischen der Doppelbindung und dem Sauerstoffatom aufweisen), wie (2E-Alkenyl)oxy, (3-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy, (5-Alkenyl)oxy und dergleichen. Der Ausdruck "(2E-Alkenyl)oxy" umfasst hierbei Reste wie Allyloxy, (2E-Butenyl)oxy, (2E-Pentenyl)oxy, (2E-Hexenyl)oxy, (2E-Heptenyl)oxy, (2E-Octenyl)oxy, (2E-Nonenyl)oxy und (2E-Decenyl)oxy. Der Ausdruck "(3-Alkenyl)oxy" umfasst Reste wie (3-Butenyl)oxy und die E- und/oder Z-Form von (3-Pentenyl)oxy, (3-Hexenyl)oxy, (3-Heptenyl)oxy, (3-Octenyl)oxy, (3-Nonenyl)oxy und (3-Decenyl)oxy. Der Ausdruck "(4-Alkenyl)oxy" umfasst Reste wie (4-Pentenyl)oxy und die E- und/oder Z-Form von (4-Hexenyl)oxy, (4-Heptenyl)oxy, (4-Octenyl)oxy, (4-Nonenyl)oxy und (4-Decenyl)oxy. Der Ausdruck "(5-Alkenyl)oxy" umfasst Reste wie (5-Hexenyl)oxy und die E- und/oder Z-Form von (5-Heptenyl)oxy, (5-Octenyl)oxy, (5-Nonenyl)oxy und (5-Decenyl)oxy.

Der Ausdruck "Alkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Methylbutyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl. Die obige Bezeichnung p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> steht für 1,4-Phenylene. Der Ausdruck "Halogen" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Chlor, Brom oder Jod. Der Ausdruck "Alkalimetall" umfasst Lithium, Natrium und Kalium.

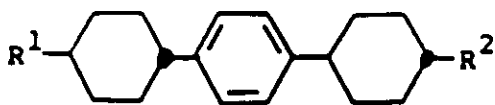
Die obige Formel I umfasst insbesondere die folgenden Teilformeln



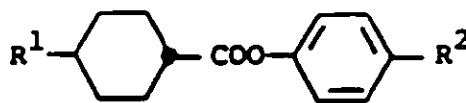
Ia



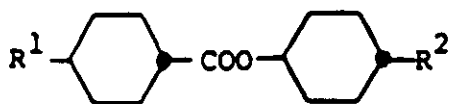
Ib



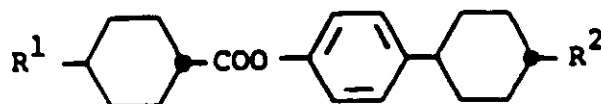
Ic



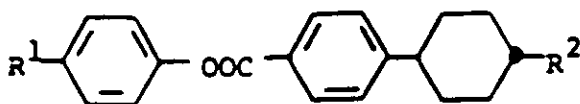
Id



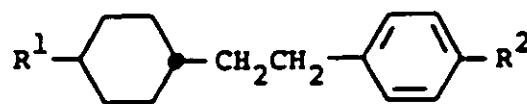
Ie



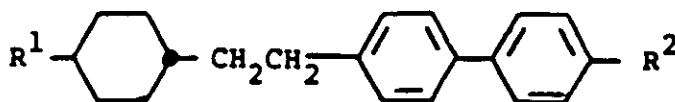
If



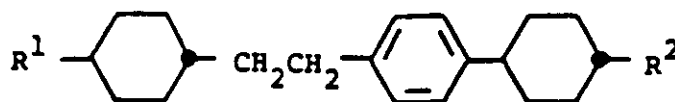
Ig



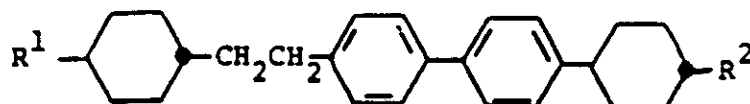
Ih



Ii

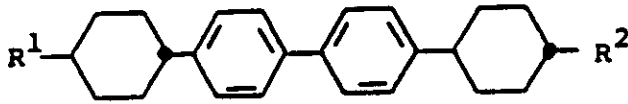


Ij

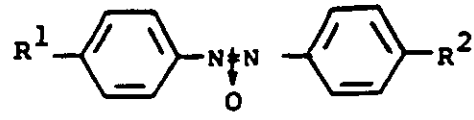


Ik

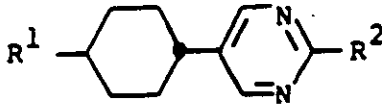
65



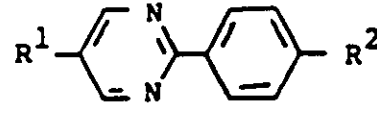
I1



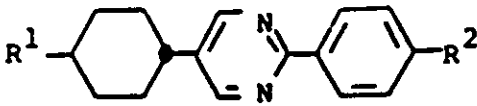
Im



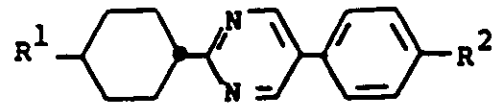
In



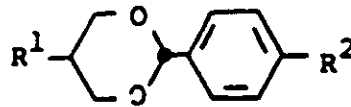
Io



Ip



Iq



Ir

worin  $R^1$  und  $R^2$  die obigen Bedeutungen haben.

$R^1$  und  $R^2$  stehen vorzugsweise für geradkettige Reste mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, d.h. für geradkettiges 1E-Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges 2Z-Alkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges 3E-Alkenyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges 4-Alkenyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bzw. geradkettiges Alkenyloxy mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, wie geradkettiges (2E-Alkenyl)oxy mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges (3-Alkenyl)oxy mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges (4-Alkenyl)oxy mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, geradkettiges (5-Alkenyl)oxy mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und dergleichen. Besonders bevorzugt sind Reste  $R^1$  und  $R^2$  mit höchstens 7 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Alkenyloxyreste  $R^2$  sind (5-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy und insbesondere (3-Alkenyl)oxy und (2E-Alkenyl)oxy. Bevorzugte Alkenylreste  $R^1$  bzw.  $R^2$  sind 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl und 4-Alkenyl. Falls  $R^2$  für Alkenyloxy steht, kann  $R^1$  vorzugsweise auch Alkyl bedeuten. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin  $R^2$  (2E-Alkenyl)oxy bedeutet oder mindestens einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet. Vorzugsweise steht 4-Alkenyl für 4Z-Alkenyl, (3-Alkenyl)oxy für (3Z-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy für (4E-Alkenyl)oxy und (5-Alkenyl)oxy für (5Z-Alkenyl)oxy.

Reste  $R^1$  und  $R^2$ , welche an einen aromatischen Ring, d.h. an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebunden sind, bedeuten 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von  $R^2$  auch Alkenyloxy oder im Falle von  $R^1$  auch Alkyl.

Laterale Fluorsubstituenten ergeben meist verbesserte nematische Tendenzen. Im allgemeinen sind jedoch Verbindungen ohne lateralen Fluorsubstituenten (d.h. ohne 2-Fluor-1,4-phenylengruppe) bevorzugt. Vorzugsweise bezeichnet  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ . Vorzugsweise bezeichnet  $n$  die Zahl 0.

Ring  $A^1$  steht vorzugsweise für 1,4-Phenylen, wenn  $X^1$   $-\text{OOC}$ ,  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  oder  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$  bezeichnet, und vorzugsweise für trans-1,4-Cyclohexylen in den übrigen Fällen. Bezeichnet  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung, kann Ring  $A^1$  vorzugsweise auch für einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring stehen; Ring  $A^2$  bezeichnet in diesem Fall trans-1,4-Cyclohexylen oder vorzugsweise 1,4-Phenylen. Ring  $A^3$  steht vorzugsweise für 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen. Ring  $A^2$  steht vorzugsweise für 1,4-Phenylen, einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder, falls  $n$  die Zahl 0 bedeutet, auch für trans-1,4-Cyclohexylen.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin  $n$  für die Zahl 0 steht, Ring  $A^1$  trans-1,4-Cyclohexylen darstellt, Ring  $A^2$  1,4-Phenylen darstellt und  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$  bezeichnet.

Beispiel bevorzugter erfindungsgemässer Verbindungen sind die Verbindungen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ij, Ik, Il, Im, In, Io, Ip, Iq und Ir, worin  $R^1$  und  $R^2$  im Rahmen der Formeln I gemäß den Auspruchsfassungen für die betreffenden Vertragsstaaten jeweils die folgenden Bedeutungen haben:

EP 0 168 683 B1

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	Propyl	Allyloxy
	Propyl	(2E-Butenyl)oxy
5	Propyl	(3-Butenyl)oxy
	Pentyl	Allyloxy
	Pentyl	(2E-Butenyl)oxy
	Pentyl	(3-Butenyl)oxy
10	1E-Propenyl	1E-Propenyl
	1E-Propenyl	1E-Butenyl
	1E-Propenyl	1E-Pentenyl
	1E-Propenyl	3-Butenyl
	1E-Propenyl	3E-Pentenyl
	1E-Propenyl	4-Pentenyl
15	1E-Propenyl	4Z-Hexenyl
	1E-Propenyl	Allyloxy
	1E-Propenyl	(2E-Butenyl)oxy
	1E-Propenyl	(3-Butenyl)oxy
20	1E-Butenyl	1E-Propenyl
	1E-Butenyl	1E-Butenyl
	1E-Butenyl	1E-Pentenyl
	1E-Butenyl	3-Butenyl
	1E-Butenyl	3E-Pentenyl
	1E-Butenyl	4-Pentenyl
25	1E-Butenyl	4Z-Hexenyl
	1E-Butenyl	Allyloxy
	1E-Butenyl	(2E-Butenyl)oxy
	1E-Butenyl	(3-Butenyl)oxy
30	1E-Pentenyl	1E-Propenyl
	1E-Pentenyl	1E-Butenyl
	1E-Pentenyl	1E-Pentenyl
	1E-Pentenyl	3-Butenyl
	1E-Pentenyl	3E-Pentenyl
	1E-Pentenyl	4-Pentenyl
35	1E-Pentenyl	Allyloxy
	1E-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
	1E-Pentenyl	(3-Butenyl)oxy
	3-Butenyl	1E-Propenyl
40	3-Butenyl	1E-Butenyl
	3-Butenyl	1E-Pentenyl
	3-Butenyl	3-Butenyl
	3-Butenyl	3E-Pentenyl
	3-Butenyl	3E-Hexenyl
	3-Butenyl	4-Pentenyl
45	3-Butenyl	Allyloxy
	3-Butenyl	(2E-Butenyl)oxy
	3-Butenyl	(3-Butenyl)oxy
	3-Butenyl	(3Z-Pentenyl)oxy
50	3E-Pentenyl	1E-Propenyl
	3E-Pentenyl	1E-Butenyl
	3E-Pentenyl	1E-Pentenyl
	3E-Pentenyl	3-Butenyl
	3E-Pentenyl	3E-Pentenyl
	3E-Pentenyl	4-Pentenyl
55	3E-Pentenyl	Allyloxy
	3E-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
	3E-Pentenyl	(3-Butenyl)oxy
	3E-Hexenyl	1E-Propenyl
	3E-Hexenyl	1E-Butenyl
60	3E-Hexenyl	3-Butenyl
	3E-Hexenyl	4-Pentenyl
	3E-Hexenyl	Allyloxy
	3E-Hexenyl	(2E-Butenyl)oxy
	3E-Hexenyl	(3-Butenyl)oxy
65	3E-Heptenyl	1E-Propenyl

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	3E-Heptenyl	1E-Butenyl
	3E-Heptenyl	3-Butenyl
	3E-Heptenyl	4-Pentenyl
	3E-Heptenyl	Allyloxy
	3E-Heptenyl	(2E-Butenyl)oxy
	3E-Heptenyl	(3-Butenyl)oxy
10	4-Pentenyl	1E-Propenyl
	4-Pentenyl	1E-Butenyl
	4-Pentenyl	1E-Pentenyl
	4-Pentenyl	3-Butenyl
	4-Pentenyl	3E-Pentenyl
15	4-Pentenyl	Allyloxy
	4-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
	4Z-Hexenyl	1E-Propenyl
	4Z-Hexenyl	1E-Butenyl
	4Z-Hexenyl	3-Butenyl
20	4Z-Hexenyl	Allyloxy

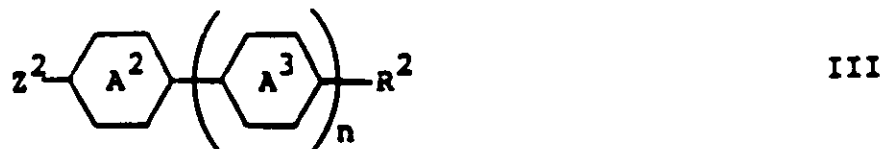
sowie die weiteren in den Synthesebeispielen genannten Verbindungen der Formel I.

Die Verbindungen der Formel I können dadurch hergestellt werden, dass man

a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin X<sup>1</sup> —COO— oder —OOC— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

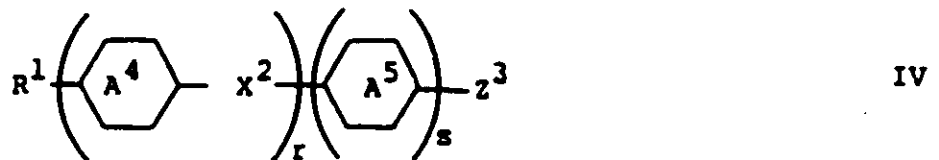


oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

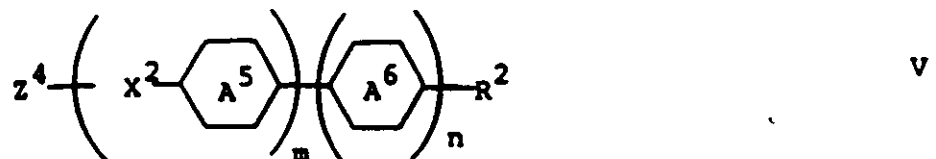


worin eine der Gruppen Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> —COOH und die andere —OH darstellt; und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n und die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> die obige Bedeutung haben, oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon verestert, oder

b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin eine der Gruppen Z<sup>3</sup> und Z<sup>4</sup> —CH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> und die andere —CHO darstellt; X<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet; die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und A<sup>6</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen

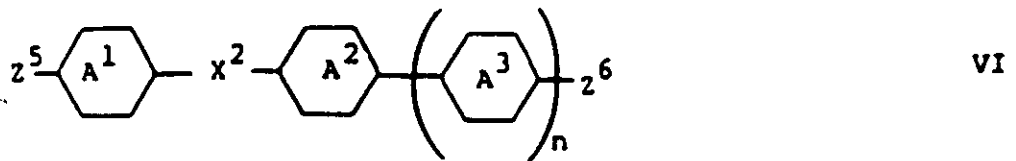
darstellen; m, n, r und s die Zahlen 0 oder 1 bedeuten und die Summe (m + n + r + s) dieser Indices 1 oder 2 beträgt, wobei s nur dann die Zahl 1 bedeuten kann, wenn r für die Zahl 1 steht, und m nur dann die Zahl 1 bedeuten kann, wenn r für die Zahl 0 steht; und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obigen Bedeutungen haben, umgesetzt, oder

c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin einer der Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet, eine Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V, worin eine der Gruppen

Z<sup>3</sup> und Z<sup>4</sup> H<sub>2</sub>N—C=NH·HCl und die andere OHC—C=CHOR<sup>3</sup> darstellt,

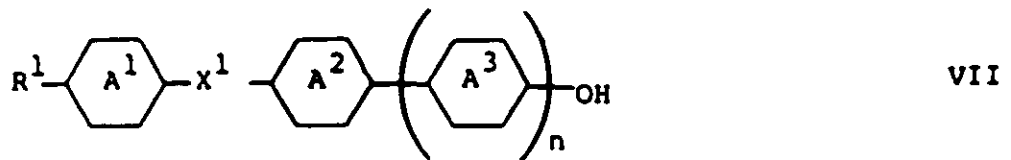
R<sup>3</sup> Alkyl bezeichnet und X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m, n, r, s und die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und A<sup>6</sup> die obigen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R<sup>1</sup> eine Alkenylgruppe und R<sup>2</sup> eine Alkenylgruppe oder Alkenyloxygruppe bedeuten und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



25 worin Z<sup>5</sup> OHC(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> und Z<sup>6</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellen, oder Z<sup>5</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl und Z<sup>6</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CHO darstellen, oder Z<sup>5</sup> OHC(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> und Z<sup>6</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CHO darstellen; p und q für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 stehen; X<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet; und n und die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> die obigen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base mit Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid umgesetzt oder

e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R<sup>2</sup> Alkenyloxy darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



40 worin R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4E-Alkenyl oder Alkyl bedeutet und X<sup>1</sup>, n und die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> die obigen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

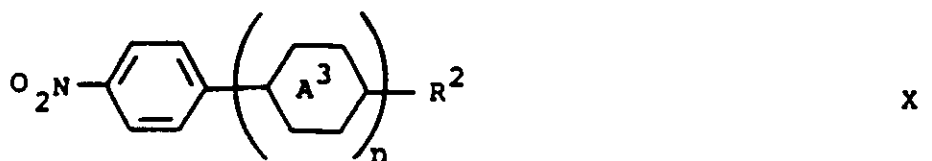


45 worin k für eine ganze Zahl steht und mindestens 1 beträgt, R Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet und Z<sup>7</sup> Halogen bedeutet, veräthert, oder

f) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin X<sup>1</sup> —NON— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



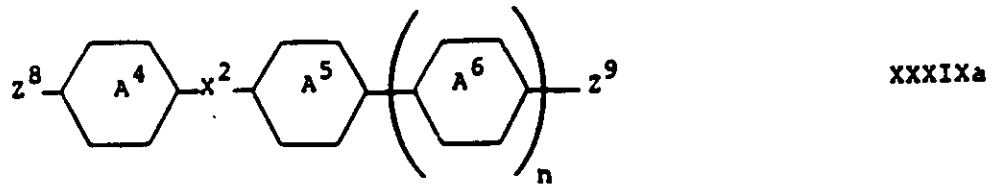
55 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n und Ring A<sup>3</sup> die obigen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Reduktionsmittels umgesetzt, oder

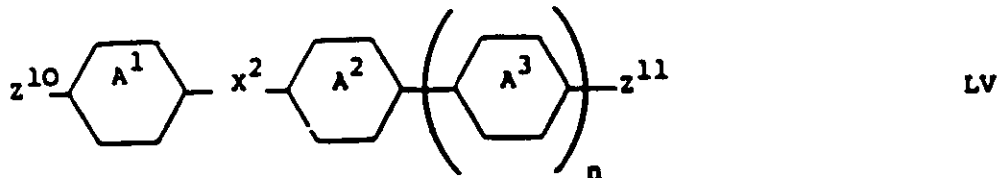
g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 3E-Alkenyl oder 4-

Alkenyl und der andere 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeutet, die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und A<sup>6</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen; X<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet; und einer der Reste Z<sup>8</sup> und Z<sup>9</sup> 3E-Alkenoyl oder 4-Alkenoyl und der andere 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, 3E-Alkenoyl, 3-Alkenoyl oder, sofern er nicht an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebunden ist, auch 1E-Alkenyl oder 2Z-Alkenyl bedeutet, reduziert, oder

h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl und der andere 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeutet und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin einer der Reste Z<sup>10</sup> und Z<sup>11</sup> Halogenmethyl und der andere 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Halogenmethyl oder, sofern er nicht an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebunden ist, auch 1E-Alkenyl oder 2Z-Alkenyl bedeutet; X<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet; und n und die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> die obigen Bedeutungen haben, in Gegenwart von Kupfer-(I)-jodid mit (2E-Alkenyl)magnesiumhalogenid oder (3-Alkenyl)magnesiumhalogenid umsetzt.

Die Veresterung der Verbindungen der Formeln II und III oder von reaktionsfähigen Derivaten hiervon (z.B. Säurechlorid, Alkalimetallalkoholat oder -phenolat) gemäss Verfahrensvariante a) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Die Veresterung der Säurechloride kann beispielsweise in Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin und dergleichen erfolgen. Die Veresterung einer Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin und Dicyclohexylcarbodiimid oder in Gegenwart von Oxalychlorid und Dimethylformamid. Temperatur und Druck dieser Veresterungsreaktionen sind nicht kritisch. Im allgemeinen werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen etwa -30°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches angewendet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V gemäss Verfahrensvariante b) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Anstelle des Aldehyds kann auch ein geeignetes Acetal, z.B. das Dimethylacetal, eingesetzt werden. Zweckmässigerweise erfolgt die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel (beispielsweise einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol oder Xylol) in Gegenwart einer katalytischen Menge einer organischen oder anorganischen Säure, wie p-Toluolsulfonsäure oder trockener Chlorwasserstoff. Temperatur und Druck sind nicht kritisch, vorzugsweise wird jedoch bei Rückflusstemperatur und Atmosphärendruck gearbeitet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel V gemäss Verfahrensvariante c) kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen. Zweckmässigerweise wird die Umsetzung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel (vorzugsweise einem Alkohol, wie Methanol, Aethanol, Aethylenglykol und dergleichen) in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem Alkalimetallalkoholat, wie Natriummethylat oder Natriumäthylat, durchgeführt. R<sup>3</sup> umfasst zweckmässigerweise Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und dergleichen. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Im allgemeinen werden jedoch Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur angewendet.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel VI mit Alkyl-triphenylphosphoniumhalogenid (vorzugsweise Alkyltriphenylphosphoniumbromid) in Gegenwart einer Base (gemäss Verfahrensvariante d) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignete Basen sind Kalium-t-butylat, Natriummethylat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrid, Natriumamid und dergleichen. Die Reaktion wird zweckmässigerweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran

oder Dioxan, durchgeführt. Temperatur und Druck sind nicht kritisch; im allgemeinen wird jedoch bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von Raumtemperatur bis Rückflusstemperatur gearbeitet.

Die Verätherung einer Verbindung der Formel VII mit einer Verbindung der Formel VIII (gemäss Verfahrensvariante e) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Zweckmässigerweise wird die Reaktion in Gegenwart einer Base (beispielsweise einem Alkalimetall, Alkalimetallhydrid oder Alkalimetallcarbonat, wie Natrium, Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Kaliumcarbonat) in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Kohlenwasserstoff, Aether, Keton oder Amid, wie Benzol, Tetrahydrofuran, Aceton oder Dimethylformamid, durchgeführt. Vorzugsweise steht Z<sup>7</sup> für Brom oder Jod. Die Verbindungen der Formel VII, worin die Hydroxygruppe an einen gesättigten Ring (Cyclohexan, m-Dioxan) gebunden ist, werden bevorzugt in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumhydrid in einem Tetrahydrofuran/Dimethylformamid-Gemisch bei etwa 0°C bis Raumtemperatur umgesetzt. Die Verbindungen der Formel VII, worin die Hydroxygruppe an einem aromatischen Ring (Benzol, Pyrimidin) gebunden ist, werden bevorzugt in Gegenwart eines Alkalimetallcarbonats in Aceton bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis Rückflusstemperatur, vorzugsweise bei Rückflusstemperatur, veräthert. Temperatur und Druck dieser Verätherungsreaktionen sind jedoch nicht kritisch und im allgemeinen können Atmosphärendruck und eine Temperatur von etwa 0°C bis Rückflusstemperatur angewendet werden.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel IX mit einer Verbindung der Formel X gemäss Verfahrensvariante f) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Als Reduktionsmittel eignen sich übliche, zur Reduktion von Nitroverbindungen zu Nitrosoverbindungen und Hydroxylaminen geeignete Reduktionsmittel, wie Glucose, Alkohole (z.B. Methanol, Aethanol), Aldehyde (z.B. Formaldehyd), Hydrazin, Magnesium, Zink, Zinn-(II)-Verbindungen und dergleichen. Die Reaktion kann unter den üblichen, in der Literatur beschriebenen Bedingungen durchgeführt werden (z.B. K. H. Schündehütte in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Band X-3, Seite 745 ff. (1965), Georg Thieme Verlag, Stuttgart). Falls in den Formeln IX und X R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> verschiedene Bedeutungen haben, oder n für die Zahl 1 steht, werden bei dieser Reaktion im allgemeinen statistische Gemische mehrere Azoxyverbindungen erhalten. Diese Gemische können als solche verwendet oder, gewünschtenfalls, in an sich bekannter Weise, z.B. durch Chromatographie, getrennt werden.

Die Reduktion einer Verbindung der Formel XXXIXa gemäss Verfahrensvariante g) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise kann eine Verbindung der Formel XXXIXa mit Hydrazin in Gegenwart einer Base (z.B. Kaliumhydroxid, Natriumäthylat, Kalium-t-butylat) in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Aethanol, Diäthylenglykol oder Triäthylenglykol, umgesetzt und anschliessend das gebildete Hydrason bei erhöhter Temperatur zersetzt werden. Eine bevorzugte Variante ist die Umsetzung nach dem Huang-Minolon-Verfahren, d.h. Erhitzen der Verbindung der Formel XXXIXa unter Rückfluss in einem hochsiedenden mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z.B. Diäthylenglykol oder Triäthylenglykol), zusammen mit Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid, anschliessendes Abdestillieren des Wassers bis zur Zersetzung des Hydrasons, und weiteres Kochen unter Rückfluss, bis die Reduktion beendet ist. Ferner können die Verbindungen der Formel XXXIXa durch Erwärmen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert werden; gewünschtenfalls kann dem Reaktionsgemisch ein organisches Lösungsmittel, wie Aethanol, Essigsäure, Dioxan oder Toluol, zugesetzt werden.

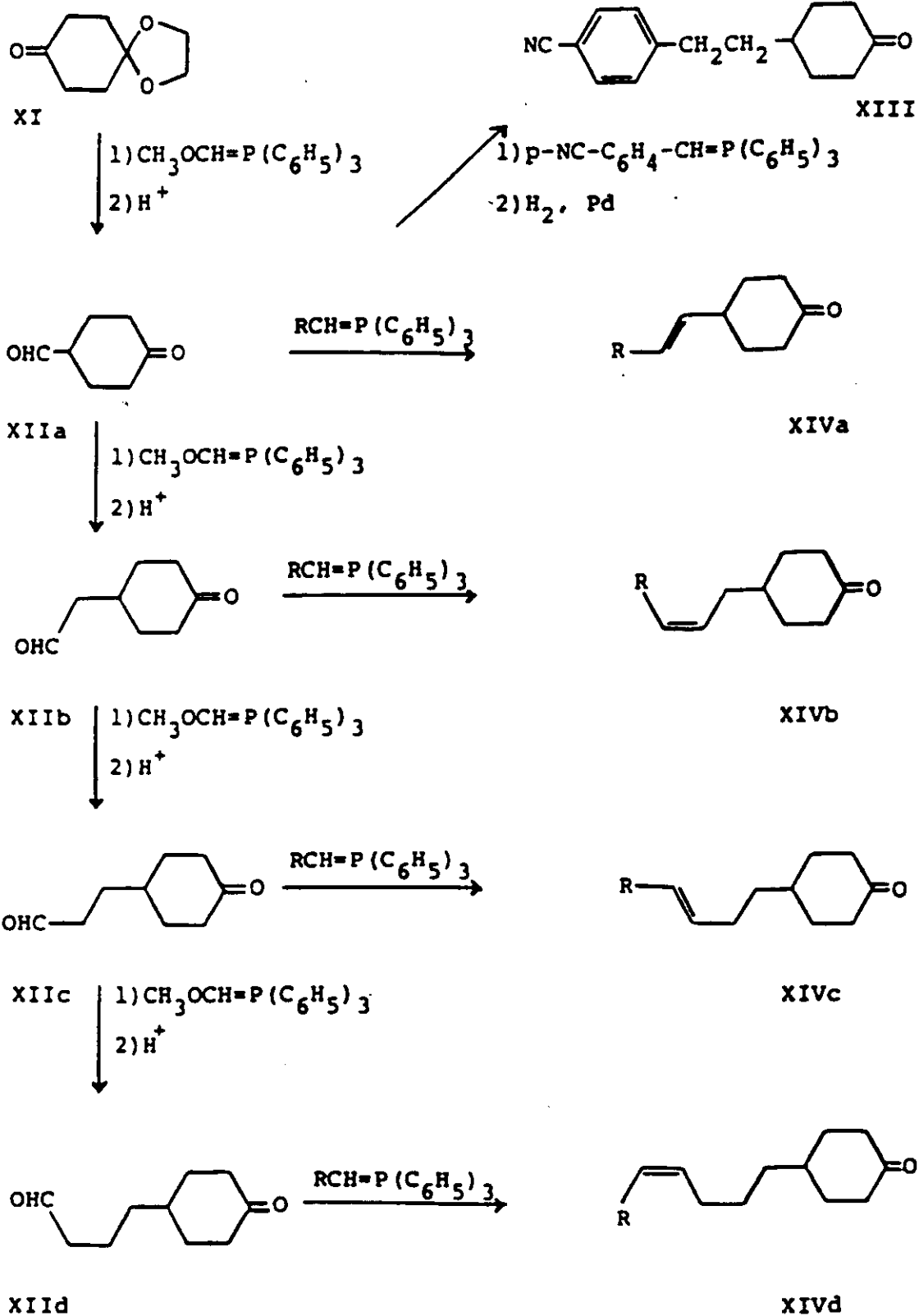
Die Umsetzung der Verbindungen der Formel LV mit Grignard-Reagenzien gemäss Verfahrensvariante h) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Halogenmethyl steht vorzugsweise für Jodmethyl. Bevorzugte Alkenylmagnesiumhalogenide sind die Alkenylmagnesiumbromide. Die Reaktion wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, in Gegenwart einer Base, wie Methyltithium, Butyllithium und dergleichen, durchgeführt. Temperatur und Druck sind nicht kritisch; vorzugsweise wird jedoch bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa -80°C bis Raumtemperatur gearbeitet. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches kann ebenfalls nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise mit Wasser oder Ammoniumchlorid-Lösung.

Die Verbindungen der Formeln II, IV, VII und IX, worin R<sup>1</sup> Alkyl bedeutet, und die Verbindungen der Formel VIII sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen.

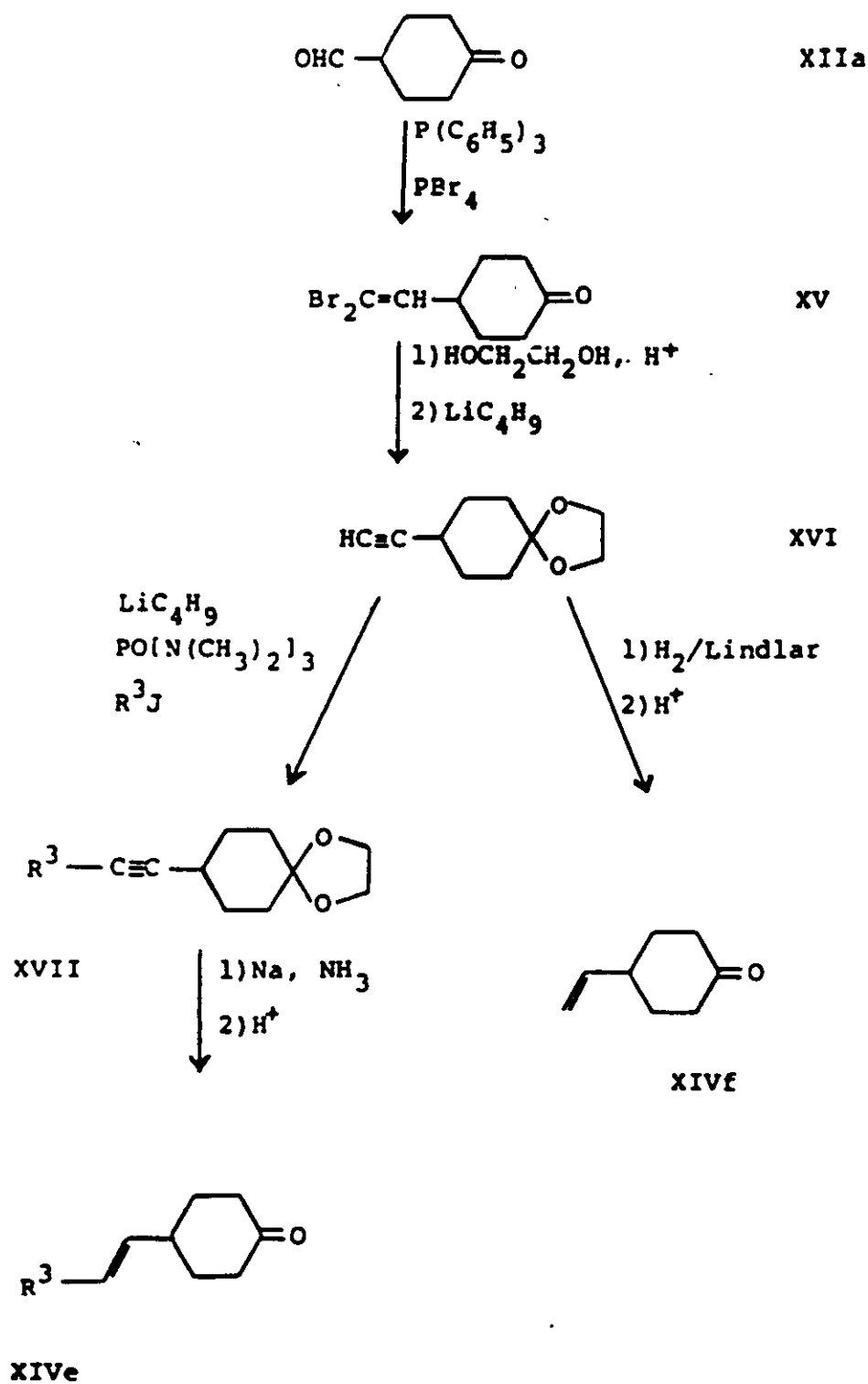
Die Verbindungen der Formel XXXIXa sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Verbindungen, welche anstelle der Alkenoylgruppe eine Cyanogruppe aufweisen, mit (2E-Alkenyl)magnesiumbromid oder (3-Alkenyl)magnesiumbromid.

Die Verbindungen der Formeln II, IV, VII und IX, worin R<sup>1</sup> von Alkyl verschieden ist, und die Verbindungen der Formeln III, V, VI, X und LV sind ebenfalls neu. Die Herstellung dieser Verbindungen wird anhand repräsentativer Beispiele in den folgenden Reaktionsschemata 1—7 veranschaulicht, worin R Wasserstoff oder Alkyl, R<sup>2</sup> Alkyl und R<sup>3</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeuten.

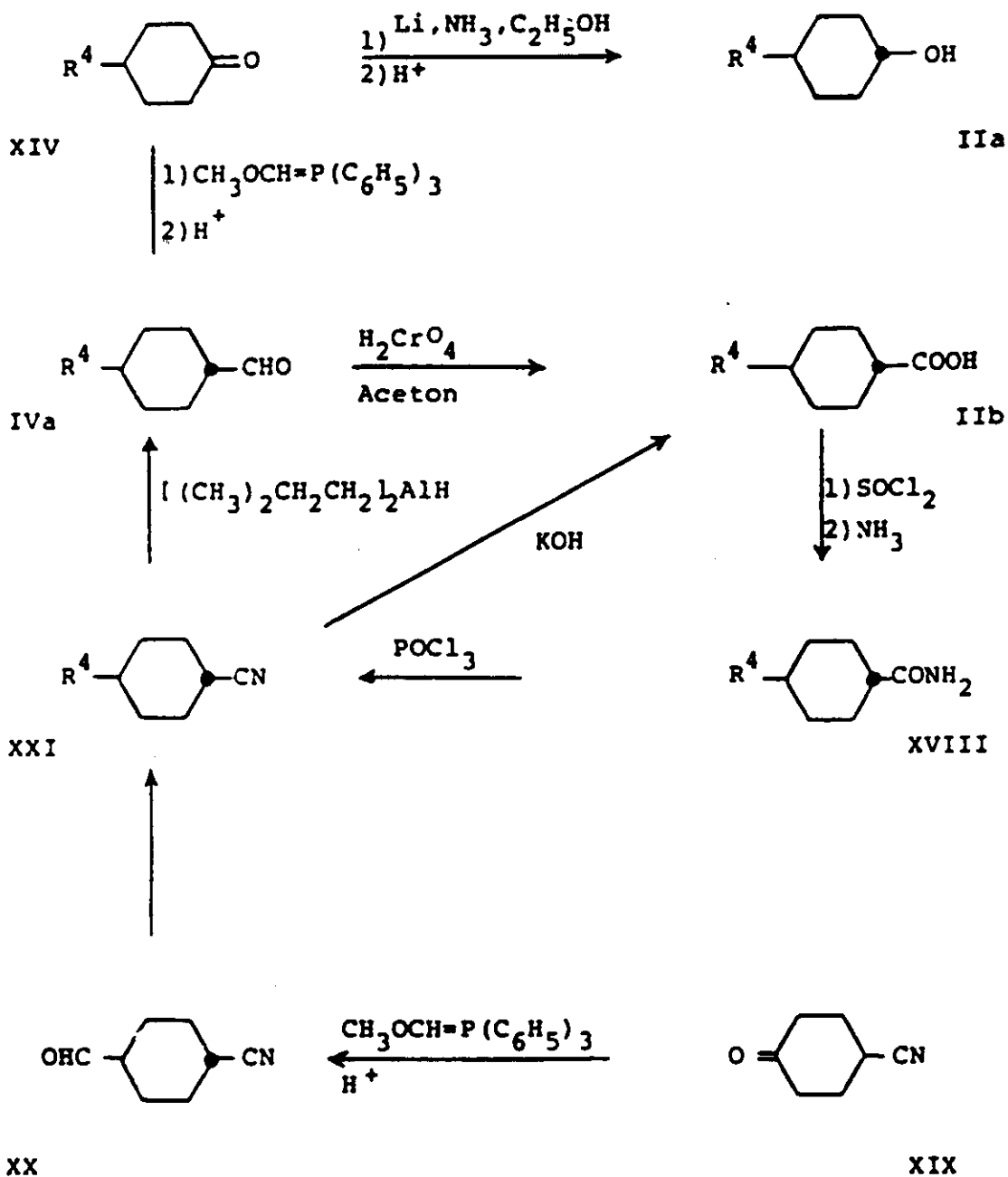
Scheme 1



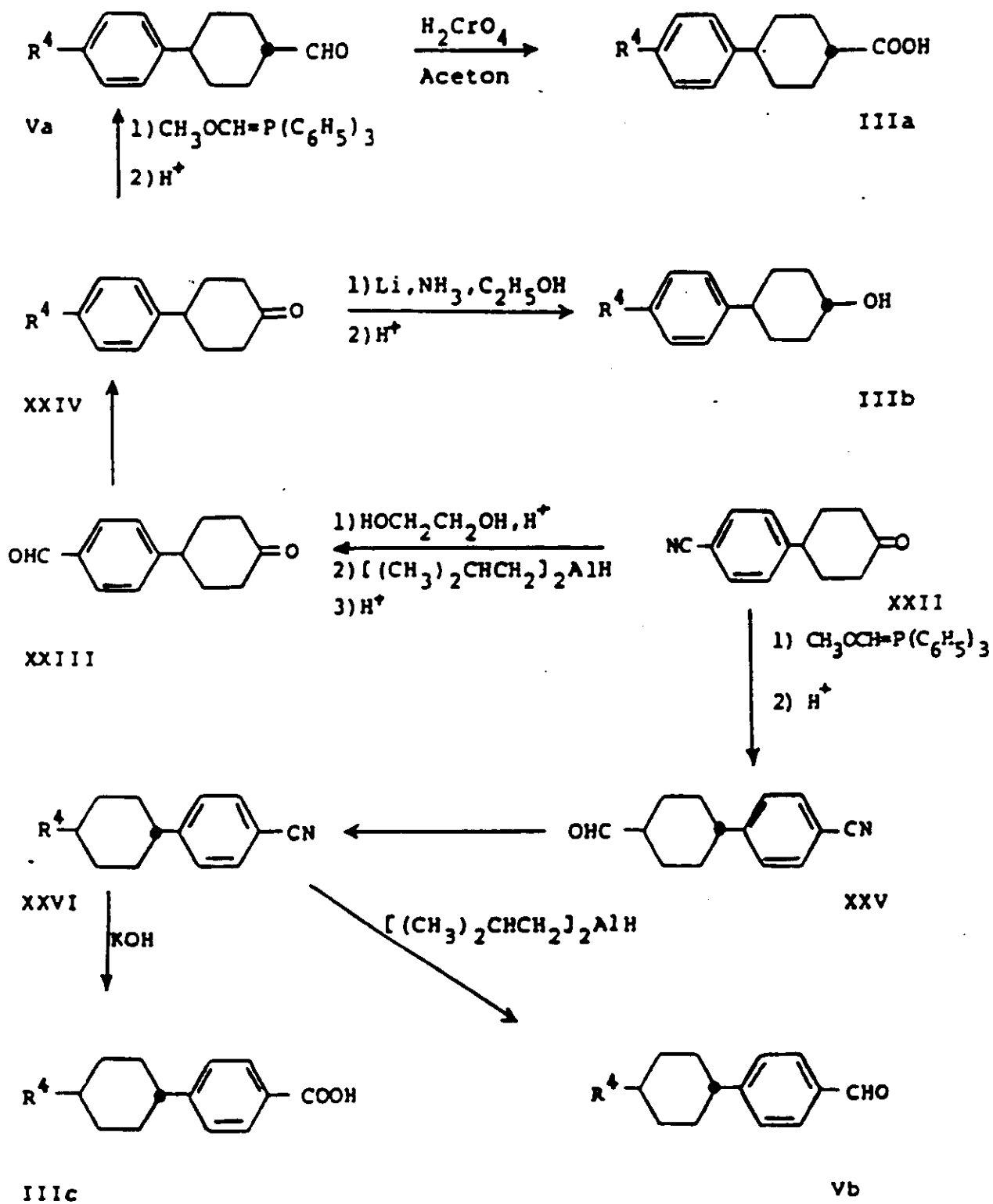
Scheme 2



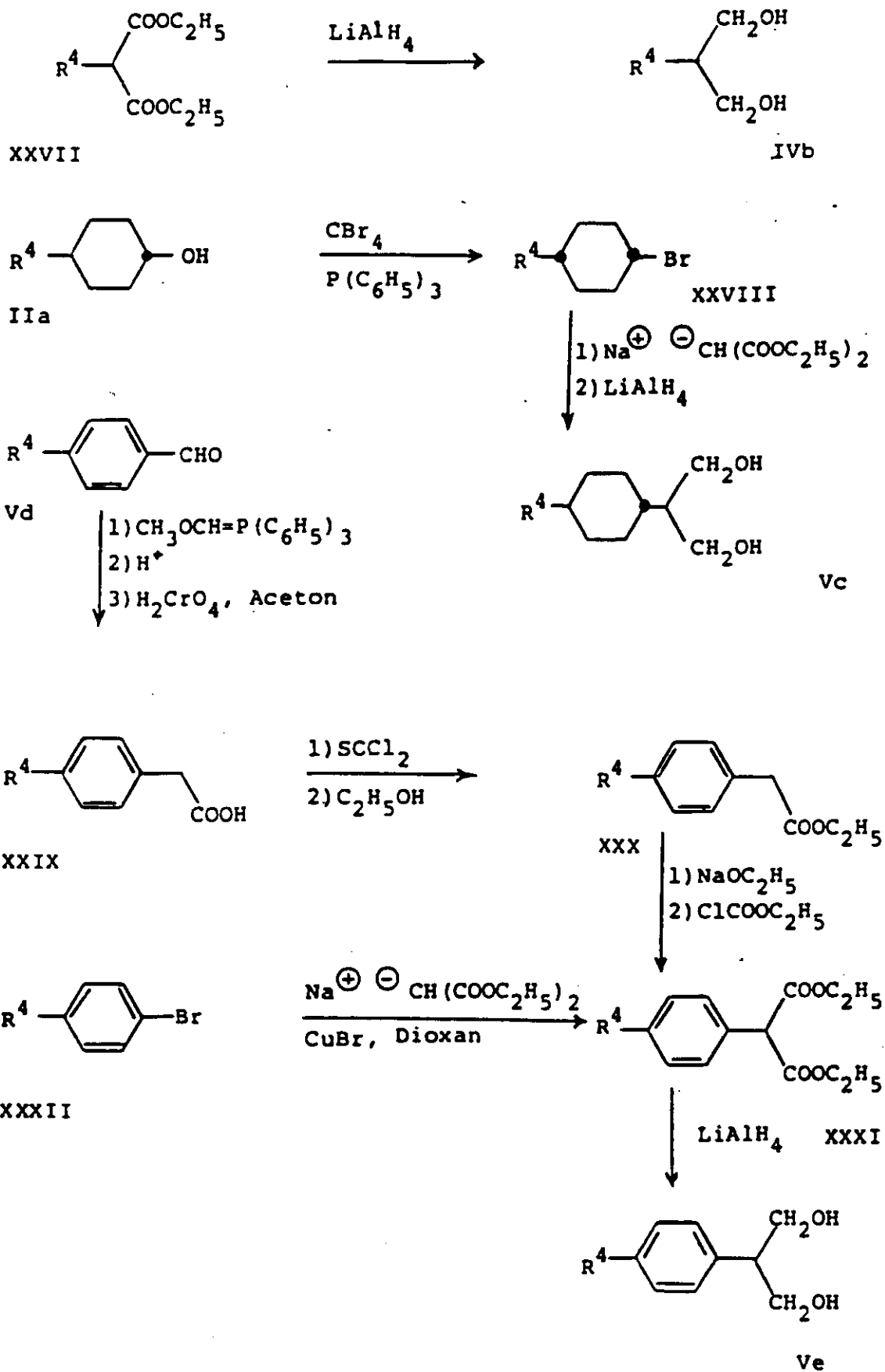
Schema 3



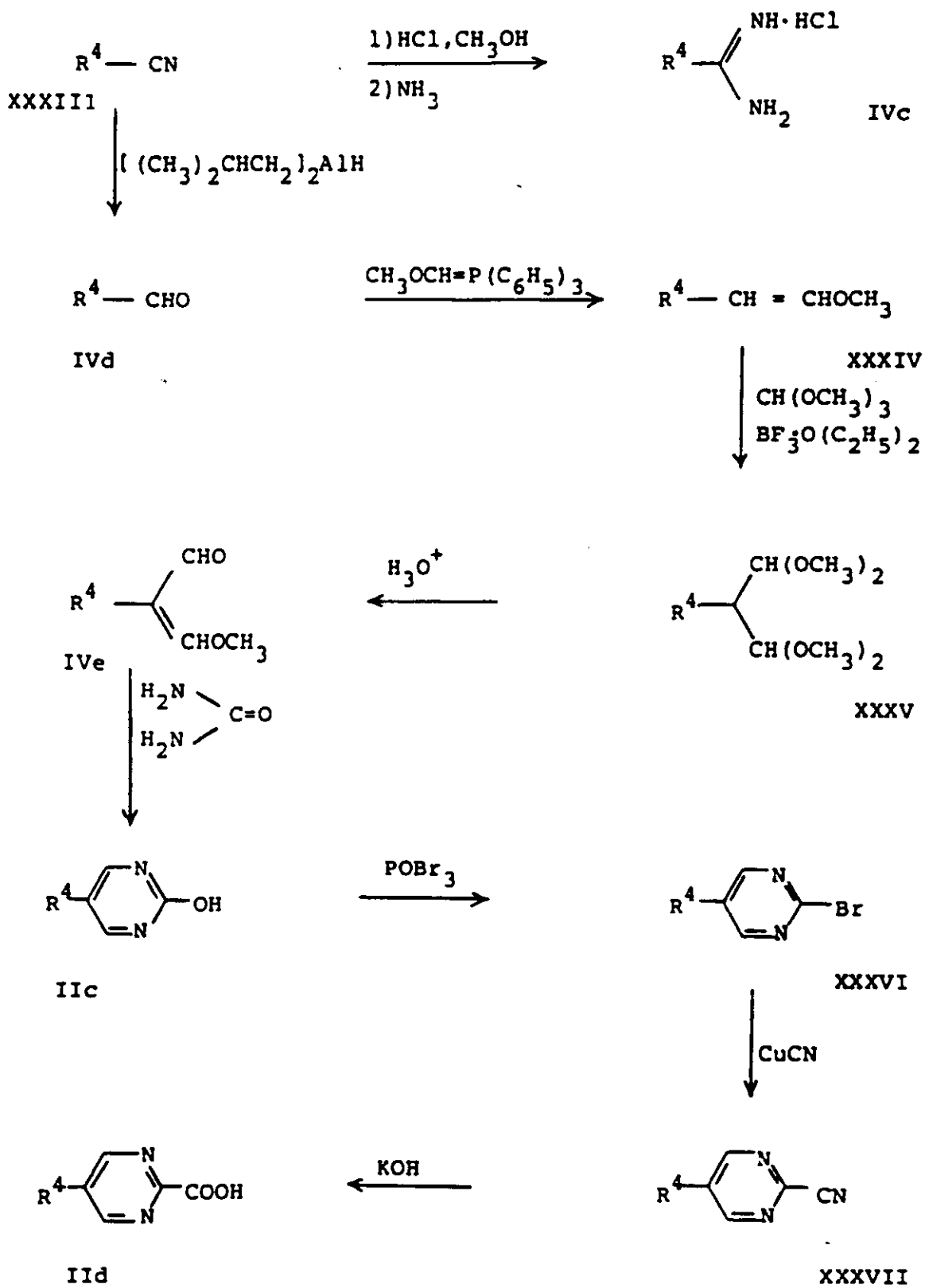
Schema 4



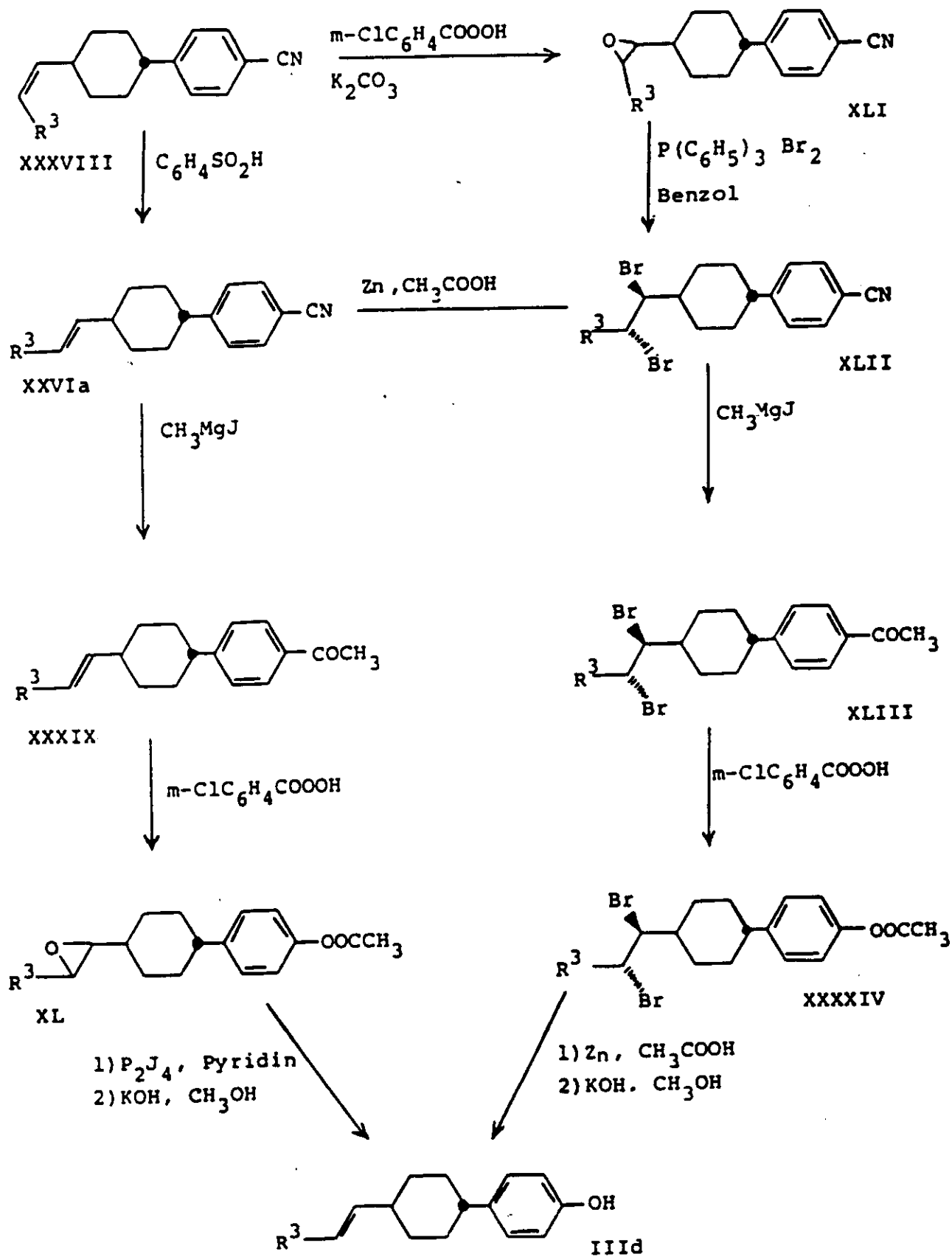
Schema 5



Scheme 6



Schema 7



Die Verbindungen der Formel XIII können in analoger Weise zu Schema 3 zu entsprechenden Alkenylverbindungen weiter umgesetzt werden.

Die Einführung der Alkenylgruppen gemäss XX→XXI, XXIII→XXIV und XXV→XXVI kann in analoger Weise zu der in Schema 1 beschriebenen Methode erfolgen. Weitere Alternativen zur Einführung von

5 Alkenylgruppen sind in den nachstehenden Synthesebeispielen 19—22 illustriert.

Alkenylphenole können beispielsweise durch Umsetzung von p-Hydroxybenzaldehyd mit (2-Methoxyäthoxy)methylchlorid (Schutz der Hydroxygruppe), anschliessende Einführung der Alkenylgruppe nach der in Schema 1 beschriebenen Methode und Abspaltung der Schutzgruppe mittels Zinkbromid erhalten werden.

10 4'-Cyano-4-biphenylcarboxaldehyd kann beispielsweise dadurch erhalten werden, dass man 4-Brombiphenyl zuerst mit  $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$  und Titan-tetrachlorid und dann mit Wasser umsetzt und den erhaltenen Brom-aldehyd mit Kupfer-(I)-cyanid in Dimethylformamid zum Cyano-aldehyd umsetzt. Dieser kann dann beispielsweise in analoger Weise zu Schema 3 weiter umgesetzt werden.

Die Halogenmethyl-Derivate der Formel LV können beispielsweise aus den entsprechenden Aldehyden 15 erhalten werden durch Reduktion mit Natriumborhydrid, Umsetzung des Hydroxymethyl-Derivates mit p-Tosylchlorid und Ueberführung des Tosylates in das Halogenid, z.B. mit Natriumjodid in Aceton.

In obigen Reaktionen werden in einigen Fällen Gemische von cis/trans-isomeren Cyclohexanderivaten erhalten, welche jedoch in an sich bekannter Weise, z.B. durch Chromatographie und/oder Kristallisation, getrennt werden können.

20 Ferner werden in einigen Fällen E/Z-Gemische von Alkenylverbindungen erhalten, insbesondere bei der Einführung der Alkenylgruppen durch Wittig-Reaktion gemäss Schemata 1, 3 und 4 und gemäss Verfahrensvariante d). Derartige Gemische können ebenfalls nach an sich bekannten Methoden getrennt werden, z.B. durch Chromatographie. Hierbei hat sich insbesondere mit Silbernitrat imprägniertes 25 Kieselgel als vorteilhaft erwiesen. Z-Isomere können gewünschtenfalls durch Aequilibrierung mit Sulfinsäuren, z.B. Benzolsulfinsäure oder p-Toluolsulfinsäure, in ein Gemisch mit mehrheitlich E-Form übergeführt werden. Ferner kann beispielsweise die Z- bzw. E-Form durch Umsetzung mit Persäure (z.B. m-Chlorperbenzoesäure) in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Halogenierung des Epoxids mit Triphenylphosphin-Brom in Benzol und Reduktion des Bromids mit Zink in Eisessig in die E- bzw. Z-Form übergeführt werden. Andererseits bleibt die Konfiguration beispielsweise erhalten, wenn eine 3 Alkenylverbindung mit Persäure (z.B. m-Chlorperbenzoesäure) oxidiert und das Epoxid mit Diphosphortetrajodid in Pyridin reduziert wird oder eine Alkenylverbindung mit Brom in Methylenchlorid halogeniert und das Bromid mit Zink in Eisessig reduziert wird. Derartige Reaktionen sind in obigem Schema 7 veranschaulicht und z.B. durch P. E. Sonnet in Tetrahedron 36, 557—604 (1980) ausführlich beschrieben. Sie lassen sich vorteilhaft zur Optimierung der Ausbeute bezüglich des gewünschten 35 Isomeren einsetzen.

Bei den Verfahrensvarianten a, b, c, e, f, g und h werden zweckmässigerweise Ausgangsmaterialien eingesetzt, bei welchen die Alkenylgruppe bereits in der gewünschten Konfiguration vorliegt.

Die Wittig-Reaktion gemäss Verfahrensvariante d ergibt im allgemeinen ein Gemisch, in welchem vorwiegend die entsprechende Z-Alkenylverbindung vorliegt. Zur Herstellung von Verbindungen der 40 Formel I, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Z-Alkenylreste bedeuten kann daher eine Isomerisierung im allgemeinen unterbleiben. Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin einer der Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  E-Alkenyl und der andere Z-Alkenyl bedeutet, wird vorzugsweise zuerst der E-Alkenylrest eingeführt (gegebenenfalls via Isomerisierung des Z-Alkenylrestes) und dann die Umsetzung gemäss Verfahrensvariante d) durchgeführt. Es kann aber auch zuerst der Z-Alkenylrest eingeführt und dieser während einer allfälligen 45 Isomerisierung des andern Alkenylrestes beispielsweise als Dibromid (durch Umsetzung mit Brom) geschützt werden. Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  E-Alkenylreste bedeuten, kann vorzugsweise die Isomerisierung beider Alkenylreste am Schluss erfolgen. Ein bereits vorhandener E-Alkenylrest kann aber gewünschtenfalls während der Isomerisierung des andern Restes als Dibromid geschützt werden. Selbstverständlich kann in allen Fällen auch lediglich eine 50 chromatographische Trennung des erhaltenen Isomerengemisches erfolgen.

Bei der Umsetzung der Verbindungen der Formel XL (Schema 7) kann es von Vorteil sein, zuerst die Estergruppe zu verseifen, dann das erhaltene Epoxy-phenol in analoger Weise zur Verfahrensvariante e) mit einer Verbindung der Formel VIII zu veräthern und schliesslich die Epoxygruppe mit Diphosphortetrajodid in Pyridin zu reduzieren.

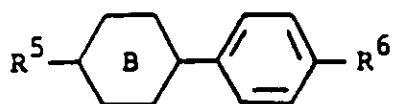
55 Die Verbindungen der Formeln IX und X können in analoger Weise zu den oben beschriebenen Methoden erhalten werden, beispielsweise aus Nitro-aldehyden oder Nitro-ketonen (z.B. p-Nitrobenzaldehyd, 4-(p-Nitrophenyl)cyclohexanon) durch allfällige Kettenverlängerung an der Aldehyd- oder Ketongruppe und Alkenylierung in analoger Weise zu den Schemata 1, 3 und 4. Die Isomerisierung eine Z-Alkenylgruppe kann beispielsweise durch Umsetzung mit N-Bromsuccinimid in Trifluoressigsäure und 60 anschliessendes Erhitzen mit Natriumjodid in Dimethylformamid erfolgen. Ferner eignet sich auch die Aequilibrierung mit Benzolsulfinsäure oder die Umsetzung mit Diphenyldisulfid unter Lichteinfluss.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können in Form von Gemischen untereinander und/oder mit anderen Flüssigkristallkomponenten verwendet werden, wie z.B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffchen Basen, Azobenzole, Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenylester, 65 Cyclohexancarbonsäurecyclohexylester, Biphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylobiphenyle,

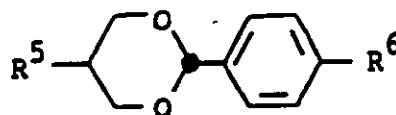
Phenylpyrimidine, Diphenylpyrimidine, Cyclohexylphenylpyrimidine; Phenyldioxane, 2-Cyclohexyl-1-phenyläthane und dergleichen. Derartige Substanzen sind dem Fachmann bekannt und viele davon sind zudem im Handel erhältlich.

Aufgrund der günstigen Eigenschaften der erfindungsgemässen Verbindungen kann ihr Anteil in flüssigkristallinen Gemischen im breiten Grenzen variieren und bis zu 100% betragen. Zweckmässigerweise enthalten die erfindungsgemässen Mischungen mindestens etwa 1 Gew.-% und vorzugsweise etwa 10—90 Gew.-% an Verbindungen der Formel I.

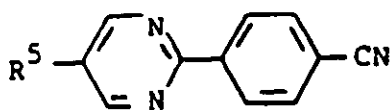
Bevorzugte Komponenten, welche im Gemisch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I verwendet werden können, sind die Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln



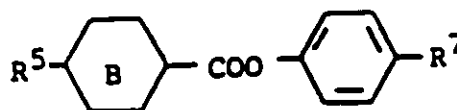
VL



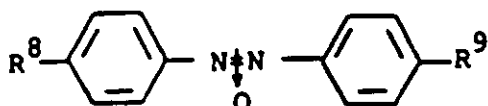
VLI



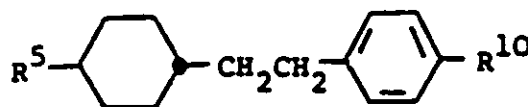
VLII



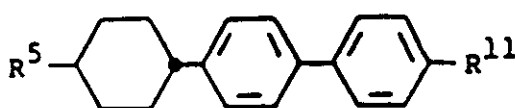
VLIII



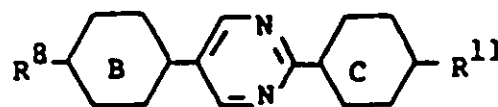
IL



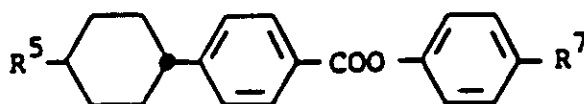
L



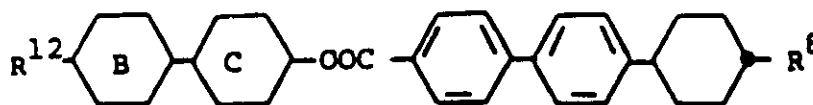
LI



LII



LIII



LIV

worin die Ringe B und C 1,4-Phenylene oder trans-1,4-Cyclohexylene darstellen; R<sup>5</sup> Alkyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder an einem Cyclohexanring auch 2Z-Alkenyl oder an einem Cyclohexan- oder m-Dioxanring auch 1E-Alkenyl bedeutet; R<sup>6</sup> Alkyl, Alkoxy, —CN oder —NCS bezeichnet; R<sup>7</sup> Alkyl oder Alkoxy darstellt; R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Alkyl bedeuten; R<sup>10</sup> Cyano, Alkyl, Alkoxy, p-Alkylphenyl, p-Alkoxyphenyl, trans-4-Alkylcyclohexyl, 4'-Alkyl-4-biphenyl, p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl, 2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)äthyl, p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)äthyl]phenyl oder 2-[p-(trans-4-Alkylcyclohexyl)phenyl]äthyl darstellt; R<sup>11</sup> Cyano oder Alkyl bezeichnet; R<sup>12</sup> Alkyl, 3E-Alkenyl oder an einem Cyclohexanring auch 1E-Alkenyl bedeutet; und die Alkyl-, Alkoxy- und Alkenylreste in R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> geradkettige Reste mit höchstens 7 Kohlenwasserstoffatomen sind.

Die erfindungsgemässen Mischungen können ebenfalls optisch aktive Verbindungen (beispielsweise optische aktive Biphenyle) und/oder dichroitische Farbstoffe (beispielsweise Azo-, Azoxy- oder Anthrachinonfarbstoffe) enthalten. Der Anteil solcher Verbindungen wird durch die Löslichkeit, die gewünschte Ganghöhe, Farbe, Extinktion und dergleichen bestimmt. Vorzugsweise beträgt der Anteil optisch aktiver Verbindungen höchstens etwa 4 Gew.-% und der Anteil dichroitischer Farbstoffe höchstens etwa 10 Gew.-% im Gesamtgemisch.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Mischungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B.

durch Erhitzen einer Mischung der Bestandteile auf eine Temperatur knapp oberhalb des Klärpunktes und anschliessendes Abkühlen. Die Herstellung einer elektro-optischen Vorrichtung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Evakuieren einer geeigneten Zelle und Einbringen der Mischung in die evakuierte Zelle.

Die Verbindungen der obigen Formeln VL—VLIII, L, LI, LIII und LIV, worin R<sup>5</sup> bzw. R<sup>12</sup> Alkenyl bedeutet, sind neu. Sie können nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen wird durch die folgende Beispiele weiter veranschaulicht. C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S<sub>B</sub> eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

#### Beispiel 1

a) 261,2 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid wurden in 550 ml t-Butylmethyläther aufgeschlämmt und bei -10°C mit 90,53 g Kalium-t-butylat versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Gemisch noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Suspension bei -10°C langsam mit einer Lösung von 70 g 4,4-Aethylendioxy-cyclohexanon in 350 ml Tetrahydrofuran versetzt, noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Wasser versetzt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen mit Diäthyläther nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der erhaltene, kristalline Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst, mit Petroläther verdünnt, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Destillation des erhaltenen, gelben Oeles (100 g) ergab im Hauptlauf (71°C/0,20—0,17 Torr) 75,28 g (91,17%) 1,1-Aethylendioxy-4-(methoxymethylen)cyclohexanon als klare, farblose Flüssigkeit.

b) Ein Gemisch von 10,55 g 1,1-Aethylendioxy-4-(methoxymethylen)cyclohexanon, 130 ml Wasser und 200 ml Eisessig wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert und das Destillat zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Der Destillationsrückstand (gelbes Oel) wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und die wässrigen Phasen mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation des zurückbleibenden, gelben Oeles ergab bei 70°C/0,15 Torr 6,7 g (93%) 4-Formylcyclohexanon.

#### Beispiel 2

a) Eine Lösung von 36,72 g Triphenylphosphin in 200 ml Methylenchlorid wurde bei -20°C langsam mit 23,22 g Tetrabromkohlenstoff versetzt und noch 10 Minuten gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch mittels einer Kanüle zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 6,30 g 4-Formylcyclohexanon in 100 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Minuten -60°C gerührt und dann in Wasser/Methylenchlorid verteilt. Die wässrigen Phasen wurden noch zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Niederdruckchromatographie des erhaltenen hellgelben Oeles (16 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 12,08 g (85,8%) 4-(2,2-Dibromvinyl)cyclohexanon als hellgelbe Flüssigkeit.

b) Ein Gemisch von 2 g 4-(2,2-Dibromvinyl)cyclohexanon, 3,43 g Aethylenglykol, 0,202 g p-Toluolsulfonsäure und 240 ml Benzol wurde unter Wasserabscheidung 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Kaliumcarbonat versetzt, kurz gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit verdünnter Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Hierbei wurden 14 g 1,1-Aethylendioxy-4-(2,2-dibromvinyl)cyclohexanon als leicht gelbe, kristallisierende Flüssigkeit erhalten.

c) Eine Lösung von 14 g 1,1-Aethylendioxy-4-(2,2-dibromvinyl)cyclohexanon in 70 ml Tetrahydrofuran wurde auf -20°C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit 76,62 ml einer 1,4M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt (exotherme Reaktion). Das Kühlbad wurde entfernt und das Gemisch innert etwa 20 Minuten auf 20°C erwärmen gelassen. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit 150 ml Wasser versetzt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und die Waschwasser mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Niederdruckchromatographie der zurückbleibenden, gelben Flüssigkeit (8 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 7:93) ergab 6,5 g (91%) 4-Aethinyl-1,1-äthylendioxy-cyclohexanon als klare Flüssigkeit.

d) Eine Lösung von 6,5 g 4-Aethinyl-1,1-äthylendioxy-cyclohexanon in 40 ml Tetrahydrofuran wurde bei -20°C mit 39,1 ml einer 1,4M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Anschliessend wurde das Gemisch bei 0°C mit 60 ml Hexamethylphosphorsäuretriimid (kurzer Temperaturanstieg auf 26°C) und dann tropfenweise mit 6,5 ml Propyljodid versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Hierbei bildete sich ein weisser Niederschlag. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch mit 150 ml Wasser versetzt und dreimal mit Hexan extrahiert. Die

organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und die Waschwasser mit Hexan nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Niederdruckchromatographie der erhaltenen gelben Flüssigkeit (9 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) und Behandlung mit Aktivkohle ergab 6,23 g (76,5%) 1,1-Aethylendioxy-4-(1-pentynyl)cyclohexan als leicht hellgelbe Flüssigkeit.

e) In einem Sulfierkolben mit Magnetrührer wurde eine Lösung von 4,5 g 1,1-Aethylendioxy-4-(1-pentynyl)cyclohexan in 54 ml Tetrahydrofuran tropfenweise mit ca. 50 ml vorkondensiertem Ammoniak versetzt. Anschliessend wurde das Gemisch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  innert 7 Stunden portionenweise mit 1,3 g Natrium versetzt. 1,5 Stunden nach der letzten Zugabe wurde das Ammoniak abgedampft und das Reaktionsgemisch mit 25-proz. Salzsäure neutralisiert und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch dreimal in Wasser/Diäthyläther verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltene, hellgelbe Flüssigkeit (3,8 g) wurde mit 200 ml Aceton und 0,1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde 10 Minuten zum Rückfluss erhitzt, dann mit Wasser versetzt und am Rotationsverdampfer vom Aceton befreit. Der Rückstand wurde dreimal in Methylenchlorid/Wasser verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Chromatographische Trennung der zurückbleibenden, gelben Flüssigkeit (3,5 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 7:93) ergab 3,0 g (83,5%) 4-(1E-Pentynyl)cyclohexanon als hellgelbe Flüssigkeit.

#### Beispiel 3

1,63 g 4-(1E-Pentynyl)cyclohexanon wurden in 8 ml Diäthyläther und 14 ml Aethanol gelöst. Anschliessend wurde die Lösung tropfenweise mit ca. 70 ml Ammoniak versetzt und portionsweise solange mit Lithiumdraht versetzt, bis die Farbe des Reaktionsgemisches 1,5 Stunden lang konstant blieb (ca. 1,3 g Lithium). Danach wurde das Ammoniak abgedampft und das Gemisch mit Ammoniumchlorid und Salzsäure sauer gestellt und 3 Tage stehengelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Diäthyläther/Wasser verteilt und die wässrige Phase mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Niederdruckchromatographie des zurückbleibenden, gelben Oeles an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 1,47 g (89,1%) trans-4-(1E-Pentynyl)cyclohexanol als leicht gelbes, viskoses Öl.

In analoger Weise wurde folgende Verbindung hergestellt: trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexanol.

#### Beispiel 4

a) 7 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid wurden in 35 ml t-Butylmethyläther aufgeschlämmt und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 2,43 g Kalium-t-butylat versetzt. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann bei  $-20^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 2 g 4-(1E-Pentynyl)cyclohexanon in 18 ml Tetrahydrofuran versetzt und nochmals 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und die Waschwasser mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst und die Lösung mit Petroläther verdünnt, durch Filtration vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid befreit und erneut eingeeengt. Dieser Vorgang zur Abtrennung von Triphenylphosphinoxid wurde noch zweimal wiederholt und das erhaltene Rohprodukt von 1-(Methoxymethylen)-4-(1E-pentynyl)cyclohexan ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

b) 2,75 g 1-(Methoxymethylen)-4-(1E-pentynyl)cyclohexan (Rohprodukt aus Absatz a) wurden mit 100 ml Tetrahydrofuran/2N Salzsäure (Vol. 4:1) 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die Extrakte wurden mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Niederdruckchromatographie der zurückbleibenden gelblichen Flüssigkeit (2,5 g) an Kieselgel mit Petroläther und Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) ergab 1,65 g (76%) 4-(1E-Pentynyl)cyclohexancarboxaldehyd.

c) Eine Lösung von 1,6 g 4-(1E-Pentynyl)cyclohexancarboxaldehyd in 120 ml Aceton wurde auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt, tropfenweise mit 8N Chromsäure (ca. 10 ml) versetzt, bis die Farbe des Reaktionsgemisches braunorange blieb, und noch 1 Stunde gerührt. Ueberschüssige Chromsäure wurde durch Zugabe von Isopropanol reduziert. Anschliessend wurde die grüne Lösung dreimal in Wasser/Methylenchlorid verteilt. Die organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen und die Waschwasser mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der hellbraune kristalline Rückstand (2,01 g) wurde in 20 ml Petroläther teilweise gelöst. Ungelöster Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Umkristallisation des erhaltenen Rückstandes aus 60 ml Petroläther bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ergab 866 mg (49,5%) 4-(1E-Pentynyl)cyclohexancarbonsäure als weisse Kristalle.

d) Ein Gemisch von 1,29 g 4-(1E-Pentynyl)cyclohexancarbonsäure und 20 ml einer 11-proz. (Gew./Vol.)

Lösung von Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol wurde unter Argonbegasung 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit 25-proz. Salzsäure schwach sauer gestellt und dreimal in Wasser/Methylenchlorid verteilt. Die organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen und die Waschwasser mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und an Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Umkristallisation des erhaltenen, dunkelbraunen, kristallisierenden Oeles (1,17 g) aus 50 ml Petroläther bei -78°C ergab 0,44 trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure als hellbraune Kristalle. Die Mutterlauge enthaltend 0,695 g rohe cis/trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure wurde nicht aufgearbeitet.

In analoger Weise wurde folgende Verbindung hergestellt: trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexancarbonsäure.

#### Beispiel 5

a) In einem Sulfierkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Festsubstanzzugaberohr wurden unter Argonbegasung 10,4 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 60 ml t-Butylmethyläther aufgeschlämmt und bei -10°C innert 10 Minuten mit 3,6 g festem Kalium-t-butylat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch während 30 Minuten bei -10°C bis 0°C gerührt und dann das tieforange, heterogene Reaktionsgemisch bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 4,2 g 4-(p-Cyanophenyl)cyclohexanon in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 500 ml Hexan gegossen und filtriert. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des eingeeengten Rückstandes (7,1 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 4,5 g (94%) p-(4-(Methoxymethylen)cyclohexyl)benzonnitril als farbloses Öl; Reinheit 95%, Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 1:9) 0,30.

b) In einem Rundkolben wurde ein Gemisch von 4,2 g p-(4-(Methoxymethylen)cyclohexyl)benzonnitril und 100 ml Tetrahydrofuran/2N Salzsäure (Vol. 4:1) während 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es resultierten 3,9 g (100%) 4-(p-Cyanophenyl)cyclohexancarboxaldehyd als farbloses Öl, welches ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde; trans/cis-Verhältnis ca. 3:1, Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 3:7) 0,41. Durch Kristallisation aus Hexan konnte reiner trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexancarboxaldehyd erhalten werden; Smp. 57,1°C.

c) Eine Suspension von 29,0 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 200 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei -10°C innert 10 Minuten mit 9,7 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde gerührt. Dann wurde das Gemisch bei -10°C innert 15 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 12,0 g trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexancarboxaldehyd im 90 ml t-Butylmethyläther versetzt und noch 1 Stunde bei 0°C gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 150 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das resultierende, zähflüssige Öl wurde in 20 ml Aethylacetat gelöst und die klare Lösung mit 300 ml Petroläther verdünnt und 10 Minuten bei -20°C stehengelassen. Anschliessend wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes (16,3 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 10,1 g (74%) p-[trans-4-(2-Methoxyvinyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Kristalle; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,32.

d) Eine Lösung von 10,1 g p-[trans-4-(2-Methoxyvinyl)cyclohexyl]benzonnitril in 200 ml Tetrahydrofuran/2N Salzsäure (Vol. 4:1) wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 150 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt, wobei 9,8 g [trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]acetaldehyd als leicht gelbliche Kristalle (Reinheit 98,7%) erhalten wurden. Umkristallisation einer Probe aus Hexan/t-Butylmethyläther (Vol. 1:1) ergab reinen Aldehyd mit Smp. 43,4°C.

e) Eine Suspension von 4,5 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 40 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei -10°C innert 3 Minuten mit 1,5 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde bei 0—5°C gerührt. Dann wurde die Suspension bei 0°C innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 2,0 g [trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]acetaldehyd in 20 ml t-Butylmethyläther versetzt und noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das resultierende, zähflüssige Öl wurde in 15 ml Aethylacetat gelöst und die klare Lösung mit 250 ml Petroläther versetzt. Nach 10 Minuten Stehenlassen bei -20°C wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes (3,3 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 2,04 g (91%) p-[trans-4-(3-Methoxy-2-propenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farbloses Öl; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,33.

f) Eine Lösung von 2,04 g p-[trans-4-(3-Methoxy-2-propenyl)cyclohexyl]benzonnitril in 100 ml Tetrahydrofuran/2N-Salzsäure (Vol. 4:1) wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das

Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt, wobei 1,9 g (99%) 3-[trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]propionaldehyd als farblose Kristalle erhalten wurden; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,15.

g) Eine Suspension von 6,4 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 80 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei 0°C innert 3 Minuten mit 2,1 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde bei 0–5°C gerührt. Dann wurde das Gemisch bei 0°C innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 3,0 g 3-[trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]propionaldehyd in 20 ml t-Butylmethyläther versetzt und noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in 15 ml Aethylacetat gelöst und die klare Lösung mit 250 ml Petroläther versetzt. Nach 10 Minuten Stehenlassen bei –20°C wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes (5,5 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 2,95 (88%) p-[trans-4-(4-Methoxy-3-

butenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Kristalle.  
h) Eine Lösung von 2,95 g p-[trans-4-(4-Methoxy-3-butenyl)cyclohexyl]benzonnitril in 100 ml Tetrahydrofuran/2N Salzsäure (Vol. 4:1) wurde 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt, wobei 2,6 g (93%) 4-[trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]butyraldehyd als leicht gelbliches Öl erhalten wurde; Rf-Wert (Toluol/Aethylacetat Vol. 95:5) 0,23.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd,  
(4-Cyanocyclohexyl)acetaldehyd,  
3-(4-Cyanocyclohexyl)propionaldehyd,  
4-(4-Cyanocyclohexyl)butyraldehyd,  
trans-4-(4'-Cyano-4-biphenyl)cyclohexancarboxaldehyd,  
[trans-4-(4'-Cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]acetaldehyd,  
3-[trans-4-(4'-Cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]propionaldehyd,  
4-[trans-4-(4'-Cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]butyraldehyd.

#### Beispiel 6

a) 10,0 g 4'-Brom-4-biphenylcarboxaldehyd und 5,31 g Kupfer-(I)-cyanid wurden unter Argonbegasung in 80 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung bei 180°C Badtemperatur 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig aus 200 ml 25-proz. Ammoniak gegossen und dreimal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 200 ml 25-proz. Ammoniak und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des gelblichen, kristallinen Rückstandes (8,7 g) an Kieselgel ergab 5,85 g (74%) 4'-Cyano-4-biphenylcarboxaldehyd als leicht gelbliche Kristalle; Rf-Wert (Toluol/Aethylacetat Vol. 90:10) 0,27.

b) Eine Suspension von 12,4 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 120 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei 0°C innert 3 Minuten mit 4,1 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde bei 0°C gerührt. Danach wurde das Gemisch innert 10 Minuten mit einer Lösung von 5,0 g 4'-Cyano-4-biphenylcarboxaldehyd in 40 ml Tetrahydrofuran versetzt und noch 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 150 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der erhaltene Rückstand wurde in 25 ml Aethylacetat gelöst und mit 350 ml Petroläther versetzt. Nach 10 Minuten Stehenlassen bei –20°C wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des dunkelbraunen Oels (9,5 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 5,2 g (91%) 4'-(2-Methoxyvinyl)-4-biphenylcarbonitril als gelbliche Kristalle; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,17.

c) Ein Gemisch von 4,9 g 4'-(2-Methoxyvinyl)-4-biphenylcarbonitril und 80 ml Eisessig/Wasser (Vol. 2:1) wurde bei 100°C Badtemperatur 1,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser und mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es resultierten 4,8 g (4'-Cyano-4-biphenyl)acetaldehyd als gelblicher, kristalliner Rückstand, welcher ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet wurde; Rf-Wert (Toluol/Aethylacetat Vol. 90:10) 0,37.

d) (4'-Cyano-4-biphenyl)acetaldehyd wurde in analoger Weise zu Absatz b) zu 4'-(3-Methoxy-2-propenyl)-4-biphenylcarbonitril umgesetzt; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,20.

e) 4'-(3-Methoxy-2-propenyl)-4-biphenylcarbonitril wurde in analoger Weise zu Absatz c) zum 3-(4'-Cyano-4-biphenyl)propionaldehyd umgesetzt; Rf-Wert (Toluol/Aethylacetat Vol. 95:5) 0,34.

## Beispiel 7

Eine Suspension von 7,34 g Methyl-triphenylphosphoniumbromid in 90 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei 0°C innert 2 Minuten mit 2,3 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 3,5 g 4-[trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]butyraldehyd in 20 ml t-Butylmethyläther versetzt und noch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in 15 ml Aethylacetat gelöst und die klare Lösung mit 250 ml Petroläther versetzt. Nach 10 Minuten Stehenlassen bei -20°C wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des öligen Rückstandes (4,8 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 3,1 g (89%) gelbliches Öl. Umkristallisation bei -20°C aus Methanol ergab schliesslich 2,76 g (80%) p-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Kristalle; Smp. (C-I) 29,8°C, Klp. (N-I) 10,2°C.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

- p-(trans-4-Vinylcyclohexyl)benzonnitril; Smp. (C-I) 56,4°C, Klp. (N-I) 28,5°C,
- p-(trans-4-Allylcyclohexyl)benzonnitril; Smp. (C-I) 29,2°C,
- p-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C-N) 49,5°C, Klp. (N-I) 52,5°C,
- 4'-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C-N) 119,2°C, Klp. (N-I) 232,7°C,
- 4'-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C-N) 77,42°C, Klp. (N-I) 200,8°C,
- 4'-(3-Butenyl)-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C-I) 69,3°C, Klp. (N-I) 45°C,
- 4-(3-Butenyl)cyclohexancarbonsäure.

## Beispiel 8

a) In einem Sulfierkolben mit Thermometer, mechanischem Rührer, Tropftrichter und Feststoffzugaberohr wurde unter Argonbegasung eine Suspension von 3,6 g Butyltriphenylphosphoniumbromid in 40 ml t-Butylmethyläther bei Raumtemperatur vorgelegt, mit 1,01 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das orangefarbene, heterogene Reaktionsgemisch auf -60°C abgekühlt und innert 15 Minuten mit einer Lösung von 0,28 g trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexancarboxaldehyd in 10 ml t-Butylmethyläther versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 60 Minuten unter langsamen Erwärmen auf -30°C gerührt, dann auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes (3,45 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) ergab 1,52 g (99%) p-[trans-4-(1-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril (1E-Pentenyl/1Z-Pentenyl-Verhältnis ca. 5:95) als farbloses Öl; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 3:97) 0,19.

b) In einem Sulfierkolben mit Thermometer, Tropftrichter und mechanischem Rührer wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 1,51 g 90-proz. m-Chlorperbenzoesäure und 3,0 g gemahlenem Kaliumcarbonat in 60 ml Methylenchlorid bei 0°C vorgelegt und innert 15 Minuten mit einer Lösung von 2,0 g p-[trans-4-(1-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril (1E-Pentenyl/1Z-Pentenyl-Verhältnis ca. 5:95) in 20 ml Methylenchlorid versetzt. Anschliessend wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch nach insgesamt 75 Minuten und 105 Minuten nochmals mit je 0,75 g 90-proz. m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 50 ml 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Hierbei wurden 2,1 g (98%) p-[trans-4-(1,2-Epoxypropyl)cyclohexyl]benzonnitril (trans-1,2-Epoxypropyl/cis-1,2-Epoxypropyl-Verhältnis ca. 5:95) als farbloses Öl erhalten; Rf-Werte (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) trans-1,2-Epoxypropyl-Isomer 0,17, cis-1,2-Epoxypropyl-Isomer 0,14.

c) In einem Rundkolben mit Tropftrichter wurde unter Argonbegasung eine Lösung von 2,46 g Triphenylphosphin in 30 ml Methylenchlorid bei 0°C vorgelegt und tropfenweise solange mit einer ca. 1M Lösung von Brom in Methylenchlorid versetzt, bis eine schwach gelbe Farbe bestehen blieb. Anschliessend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer vorsichtig eingeengt und am Hochvakuum nachgetrocknet. Der resultierende, kristalline Rückstand wurde in 30 ml Benzol aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 2,1 g p-[trans-4-(1,2-Epoxypropyl)cyclohexyl]benzonnitril in 10 ml Benzol versetzt und 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Filtration der warmen Reaktionslösung an Kieselgel mit Toluol ergab 3,0 g kristallines Rohprodukt, welches nach Niederdruckchromatographie (0,5 bar) an Kieselgel mit Hexan/Toluol (Vol. 1:1) 2,61% (81%) fast reines p-[trans-4-(erythro-1,2-Dibrompropyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Kristalle liefert. Durch Umkristallisation aus 90 ml Petroläther/Aethylacetat (Vol. 2:1) wurden schliesslich 2,09 g (65%) sehr reines erythro-Dibromid erhalten; Smp. 140,9°C.

d) In einem Sulfierkolben mit mechanischem Rührer und Thermometer wurde unter Argonbegasung eine Mischung von 2,75 g p-[trans-4-(erythro-1,2-Dibrompropyl)cyclohexyl]benzonnitril und 20 ml Eisessig bei Raumtemperatur mit 2,42 g Zinkpulver versetzt und dann 2 Stunden gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 33°C erwärmte und das Edukt allmählich in Lösung ging. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Die

organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Hierbei wurden 1,43 g (99%) p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril in einer Reinheit von 99,5% erhalten; Smp. (C—N) 15,6°C, Klip. (N—I) 58,5°C.

5 In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

- p-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 66,3°C, Klip. (N—I) 73,0°C,  
 p-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 45,1°C, Klip. (N—I) 51,8°C,  
 p-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 14,4°C, Klip. (N—I) 39,2°C,  
 p-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 17,9°C, Klip. (N—I) 49,2°C,  
 10 p-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 59,8°C, Klip. 73,7°C,  
 p-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 31,1°C, Klip. (N—I) 50,2°C,  
 p-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]benzonnitril; Smp. (C—N) 15,4°C, Klip. (N—I) 48,3°C,  
 4'-(3E-Propenyl)-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C—I) 76,8°C, Klip. (N—I) 72,6°C,  
 4'-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C—N) 125,9°C, Klip. (N—I) 253,5°C,  
 15 4'-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbonitril; Smp. (C—N) 124,1°C, Klip. 242,6°C,  
 4-(3E-Pentenyl)cyclohexancarbonitril.

#### Beispiel 9

20 In einem Rundkolben mit Magnetührer und Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 3,79 g p-[trans-4-(1-Hexenyl)cyclohexyl]benzonnitril (hergestellt gemäss Beispiel 8a; 1E-Hexenyl/1Z-Hexenyl-Verhältnis ca. 5:95) und 758 mg Benzolsulfinsäure in 50 ml 1,4-Dioxan 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde nochmals 379 mg Benzolsulfinsäure zugegeben und das Gemisch weitere 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch auf 50 ml 1N Natronlauge gegossen und dreimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden  
 25 zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Dreimalige Kristallisation des quantitativ zurückerhaltenen, äquibrierten Olefingemisches (1E-Hexenyl(1Z-Verhältnis 80,4:19,6) aus Methanol ergab schliesslich 1,74 g (46%) p-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]benzonnitril (enthaltend 0,3% 1Z-Hexenyl-Isomer) mit Smp. (C—N) 14,3°C und Klip. (N—I) 39,5°C. die Mutterlaugen wurden nicht aufgearbeitet. Gewünschtenfalls können diese aber wiederum äquilibriert und kristallisiert  
 30 werden.

In analoger Weise können alle in Beispiel 8 hergestellten Nitrile erhalten werden.

#### Beispiel 10

35 a) Eine Suspension von 5,1 g Propyl-triphenylphosphoniumbromid in 80 ml t-Butylmethyläther wurde unter Argonbegasung bei -10°C innert 5 Minuten mit 1,48 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch bei 0°C innert 5 Minuten mit einer Lösung von 2,0 g [trans-4-(p-Cyanophenyl)cyclohexyl]acetaldehyd in 25 ml t-Butylmethyläther versetzt und noch 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je  
 40 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde in 20 ml Aethylacetat gelöst und mit 250 ml Petroläther versetzt. Nach 10 Minuten Stehenlassen bei -20°C wurde das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des gelblichen, öligen Rückstandes (3,33 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) ergab 2,1 g p-[trans-4-(2-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farbloses  
 45 Öl, enthaltend 92,7% p-[trans-4-(2Z-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril und 6,6% p-[trans-4-(2E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril. Dieses Material wurde ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt. Gewünschtenfalls kann aber dieses Isomerengemisch durch Chromatographie an mit Silbernitrat beschichtetem Kieselgel getrennt werden (wie in Absatz d illustriert).

50 b) Eine Lösung von 1,59 g 90-proz. m-Chlorperbenzoesäure in 60 ml Methylenchlorid wurde mit 4,0 g gemahlenem Kaliumcarbonat versetzt. Die erhaltene Suspension wurde bei 0°C innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 2,1 g p-[trans-4-(2-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril (enthaltend 92,7% 2Z-Isomer und 6,6% 2E-Isomer) in 20 ml Methylenchlorid versetzt und dann noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach 1 Stunde und nach 2 Stunden nochmals je 0,8 g m-Chlorperbenzoesäure zugegeben wurden. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml 10-proz.  
 55 Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 100 ml 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung und mit 100 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Dies ergab 2,2 g (99%) p-[trans-4-(2,3-Epoxyphenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Kristalle; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,15. Dieses Material wurde ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

60 c) Eine Lösung von 2,6 g Triphenylphosphin in 30 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 0,519 ml Brom in 20 ml Methylenchlorid versetzt, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Die erhaltene gelbe Suspension wurde am Rotationsverdampfer vorsichtig zur Trockene eingeeengt und der gelbliche, kristalline Rückstand am Hochvakuum (0,5 Torr) bei Raumtemperatur 1 Stunde getrocknet. Das erhaltene Triphenylphosphin-Brom wurde in 50 ml Toluol aufgeschlämmt und am  
 65 Rotationsverdampfer nochmals zur Trockene eingeeengt. Danach wurde der Rückstand in 30 ml Toluol

aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 2,2 g p-[trans-4-(2,3-Epoxypropyl)cyclohexyl]benzonnitril in 10 ml Toluol versetzt und das Gemisch 2 Stunden bei 80°C Badtemperatur gerührt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des abgekühlten Reaktionsgemisches an Kieselgel mit Toluol ergab 2,83 g (84%) p-[trans-4-(2,3-Dibrompropyl)cyclohexyl]benzonnitril als gelbliches Öl (enthaltend 66,6% erythro-Form und 32,8% threo-Form); Rf-Wert (Äthylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,33. Dieses Material wurde ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

d) Eine Lösung von 1,98 g p-[trans-4-(2,3-Dibrompropyl)cyclohexyl]benzonnitril (erythro/threo 66,6:32,8) in 30 ml Eisessig wurde bei Raumtemperatur unter Argonbegasung mit 2,0 g Zinkpulver versetzt und die Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des gelblichen Rückstandes (1,16 g) an mit Silbernitrat belegtem Kieselgel mit Hexan/Diäthyläther (Vol. 90:10) ergab 586 mg (48%) p-[trans-4-(2E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril und 171 mg (14%) p-[trans-4-(2Z-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril als farblose Öle. Das 2E-Isomer hat einen Schmelzpunkt von 9,6°C bzw. 16,1°C (2 Modifikationen) und einen virtuellen Kl.p. von -67°C; das 2Z-Isomer hat einen Schmelzpunkt von -7,7°C und einen virtuellen Kl.p. von -54°C.

Die Beschichtung von Kieselgel bzw. Dünnschichtplatten mit Silbernitrat wurde wie folgt durchgeführt:

34 g Silbernitrat wurde in 1000 ml Acetonitril gelöst. Die Dünnschichtplatten wurden einmal kurz in die Silbernitrat-Lösung eingetaucht und danach 2 Stunden bei 80°C im Vakuum (12 Torr) getrocknet. Dann wurden 300 g Kieselgel in die restliche Silbernitrat-Lösung gegeben, gut vermengt, am Rotationsverdampfer vorsichtig zur Trockene eingeeengt und bei Raumtemperatur am Hochvakuum (0,5 Torr) 2 Stunden getrocknet.

#### Beispiel 11

a) In einem Sulfierkolben wurden unter Rühren und Stickstoffbegasung 149 g Methoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid und 860 ml t-Butylmethyläther bei Raumtemperatur vorgelegt, die Suspension auf -10°C gekühlt und innert 10 Minuten mit 51,6 g Kalium-t-butylat versetzt. Die Suspension wurde noch 30 Minuten bei -10°C bis 0°C gerührt und dann innert 45 Minuten bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 47,3 g 4,4-Aethylendioxy-cyclohexanon in 720 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die orange Suspension wurde noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt, dann auf 5 l Hexan gegossen, 10 Minuten gerührt und genutscht. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und das erhaltene gelb-bräunliche Öl (104,1 g) mit 500 ml Hexan versetzt und genutscht. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt, wobei 61,7 g gelbbraunliches Öl erhalten wurden. Chromatographische Trennung dieses Rohproduktes an Kieselgel mit Methylchlorid/Aceton (Vol. 98:2 und 95:5) ergab schliesslich 53,5 g 1,1-Aethylendioxy-4-(methoxymethylen)cyclohexanon als farbloses Öl.

b) In einem Rundkolben wurde unter Stickstoffbegasung ein Gemisch von 28,2 g 1,1-Aethylendioxy-4-(methoxymethylen)cyclohexanon, 770 ml Eisessig und 385 ml Wasser 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die gelbliche klare Lösung auf Raumtemperatur gekühlt, mit 800 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 700 ml Methylchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 500 ml 10-proz. (Gew./Vol.) Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographische Trennung der erhaltenen bräunlichen Flüssigkeit (18,5 g) an Kieselgel mit Methylchlorid als Eluens ergab schliesslich 16,7 g 4-Formylcyclohexanon als bräunliche Flüssigkeit.

c) In einem Sulfierkolben wurden unter Rühren und Stickstoffbegasung 63,3 g p-Cyanobenzyltriphenylphosphoniumchlorid, 17,2 g Kalium-t-butylat und 195 ml Äthylglykoldimethyläther vorgelegt, wobei die Innentemperatur bis auf 44°C anstieg. Die braune Suspension wurde auf 0°C gekühlt und innert 2 Minuten mit einer Lösung von 16,7 g 4-Formylcyclohexanon in 100 ml Äthylglykoldimethyläther versetzt. Danach wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch noch 3,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde die Suspension auf 500 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 600 ml Methylchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 500 ml 10-proz. (Gew./Vol.) Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt, wobei 76,9 g einer bräunlichen Paste zurückblieben. Chromatographische Trennung dieses Rohproduktes an Kieselgel mit Methylchlorid als Eluens ergab 33,0 g 4-[2-(p-Cyanophenyl)viny]cyclohexanon als gelbbraunliches Öl.

d) In einem Rundkolben mit Magnetrührer wurde ein Gemisch von 33,0 g 4-[2-(p-Cyanophenyl)viny]cyclohexanon, 520 ml Toluol, 260 ml Äthanol und 3,2 g 5-proz. Palladium/Kohle bei Raumtemperatur vorgelegt und das Gemisch bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Anschliessend wurde die schwarze Suspension genutscht (Nachwaschen mit Toluol) und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene, leicht trübe, gelbliche Öl (34,1 g) wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Methylchlorid/Hexan (Vol. 1:1), Methylchlorid/Hexan (Vol. 8:2) und Methylchlorid eluierten 25,6 g gelbliches Öl, welches aus t-Butylmethyläther kristallisiert wurde. Hierbei wurden 22,6 g 4-[2-(p-Cyanophenyl)äthyl]cyclohexanon als farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 62,5—64,3°C erhalten.

e) In analoger Weise zu den Beispielen 5 und 8 wurde 4-[2-(p-Cyanophenyl)äthyl]cyclohexanon zu den folgenden Verbindungen weiter umgesetzt:

p-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)äthyl]benzonnitril: Smp. (C—I) 61,3°C, Klip. (N—I) 54,2°C,  
 p-[2-(trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]benzonnitril: Smp. (C—I) 42,6°C, Klip. (N—I) 39,7°C,  
 5 p-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]benzonnitril: Smp. (C—N) 25,1°C, Klip. (N—I) 47,5°C,  
 p-[2-(trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl)äthyl]benzonnitril: Smp. (C—N) 16,8°C, 19,7°C (2 Modifikationen),  
 Klip. (N—I) 34,6°C,  
 p-[2-(trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl)äthyl]benzonnitril: Smp. (C—N) 31,6°C, Klip. (N—I) 43,6°C.

#### Beispiel 12

1,1 g p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril wurden unter Argonbegasung in 17,5 ml einer 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Diäthyläther 16 Stunden bei 180°C gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch mit 20 ml Wasser verdünnt, mit 25-proz. Salzsäure sauer gestellt und viermal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen  
 15 wurden zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat und Aktivkohle getrocknet und eingeeengt. Es resultierten 1,16 g (98%) p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]benzoesäure als beige Kristalle; Rf-Wert (Toluol/Aethylacetat Vol. 3:1) 0,45.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

trans-4-(3-Butenyl)cyclohexancarbonsäure,  
 20 trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure,  
 p-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]benzoesäure,  
 p-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]benzoesäure,  
 p-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]benzoesäure.

#### Beispiel 13

a) 20 ml einer 0,462M Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther wurden unter Argonbegasung bei 40°C innert 5 Minuten mit einer Lösung von 1,7 g p-[trans-4-(erythro-1,2-Dibromopentyl)cyclohexyl]benzonnitril in 20 ml Toluol versetzt. Danach wurde durch Erwärmen unter  
 30 starken Argonstrom soviel Diäthyläther abdestilliert, dass die Innentemperatur auf 50°C anstieg, und dann unter Verwendung eines Rückflusskühlers das Gemisch noch 15 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des gelblichen, kristallinen Rückstandes (1,73 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 1,31 g (74%) p-  
 35 [trans-4-(erythro-1,2-Dibromopentyl)cyclohexyl]acetophenon als farblose Kristalle, welche ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt wurden; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,26.

b) Eine Lösung von 817 mg p-[trans-4-(erythro-1,2-Dibromopentyl)cyclohexyl]acetophenon in 40 ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur unter Argonbegasung mit 233 mg Natriumhydrogencarbonat und 392 mg 90-proz. m-Chlorperbenzoesäure versetzt und gerührt, wobei jeweils im Abstand von 2,5  
 40 Stunden weitere 233 mg Natriumhydrogencarbonat und 392 mg 90-proz. m-Chlorperbenzoesäure zugegeben wurden. Nach insgesamt 70 Stunden Rühren und Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 80 ml 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und dreimal mit je 60 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 60 ml 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des gelblichen, kristallinen Rückstandes (0,98 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 0,71 g (84%) p-  
 45 [trans-4-(erythro-1,2-Dibromopentyl)cyclohexyl]phenylacetat als gelbliche Kristalle, welche ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt wurden: Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,28.

c) Eine Lösung von 710 mg p-[trans-4-(erythro-1,2-Dibromopentyl)cyclohexyl]phenylacetat in 40 ml Eisessig wurde bei Raumtemperatur unter Argonbegasung mit 676 mg Zinkpulver versetzt. Die graue  
 50 Suspension wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 80 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es resultierten 385 mg (85%) p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]phenylacetat als farblose Kristalle; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,35.

d) 385 mg p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]phenylacetat wurden unter Argonbegasung in 10 ml  
 55 einer 1N Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol gelöst und das Gemisch bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 80 ml 1N Salzsäure gegossen und dreimal mit je 60 ml Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 60 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es resultierten 328 mg (100%) p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]phenol als farblose Kristalle; Rf-Wert (Aethylacetat/Petroläther Vol. 10:90) 0,17.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

p-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]phenol,  
 60 p-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]phenol.

#### Beispiel 14

a) Eine Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther (hergestellt aus 384 mg Magnesium-Späne  
 65

und 0,984 ml Methyljodid in 30 ml Diäthyläther) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 2,0 g p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril versetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurden 30 ml Toluol zum Reaktionsgemisch zugegeben, der Diäthyläther abdestilliert und das Gemisch nochmals 1,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C vorsichtig mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal in Diäthyläther/Wasser verteilt. Die organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Chromatographische Trennung des gelben kristallinen Rückstandes (2,6 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 1,85 g (87%) p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]acetophenon als leicht gelbe Kristalle; Smp. 51,2°C.

b) Eine Lösung von 2,63 g p-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]acetophenon in 90 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C unter Argonbegasung nacheinander mit 7,46 g m-Chlorperbenzoesäure und 100 mg 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-kresol versetzt. Das Gemisch wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur 40 Stunden gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in Methylenchlorid/10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung verteilt und die optische Phase einmal mit 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung und zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden dreimal mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand von 4-Acetoxy-1-[trans-4-(1,2-epoxypentyl)cyclohexyl]benzol wurde in 100 ml 1N methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch mit 10 ml 10-proz. Salzsäure auf ca. pH 8 gestellt und in Diäthyläther/Wasser verteilt. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Chromatographische Trennung des zurückbleibenden braunen Oeles (2,96 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 2,16 g p-[trans-4-(1,2-epoxypentyl)cyclohexyl]phenol als gelbliche Kristalle.

#### Beispiel 15

Ein Gemisch von 200 mg trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexancarbonsäure, 272,4 mg Dicyclohexylcarbodiimid, 13,4 mg 4-(Dimethylamino)pyridin, 169,7 mg trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexanol und 4 ml Methylenchlorid wurde unter Argonbegasung 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das heterogene Reaktionsgemisch mit 10 ml Hexan verdünnt und filtriert (Nachwaschen mit Hexan). Das eingeeengte Filtrat wurde in 30 ml Hexan aufgenommen und je einmal mit 30 ml 5-proz. Salzsäure, 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 30 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des farblosen Oeles (450 mg) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 1:99) ergab 280 mg (80,1%) trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-butenyl)cyclohexylester als farblose Kristalle. Umkristallisation aus 15 ml Methanol bei -20°C ergab 223 mg Ester als farblose Nadeln mit Schmelzpunkt (C—N) 46,3°C und Klp. (N—I) 58,7°C.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexylester; Smp. (C—S) 28,8°C, Uebergang S—N 61,5°C, Klp. (N—I) 67,5°C,

trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-butenyl)cyclohexylester; Smp. (C—S) 30,5°C, Uebergang S—N 55,2°C, Klp. (N—I) 68,0°C,

trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexylester; Smp. (C—S) 39,6°C, Uebergang S—N 75,4°C, Klp. (N—I) 77,1°C,

trans-4-(3-Butenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-butenyl)cyclohexylester; Smp. (C—S) 26,4°C, Uebergang S—N 30,7°C, Klp. (N—I) 43,3°C,

trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-trans-4-(1E-butenyl)cyclohexylester; Smp. (C—S) 25,7°C, Uebergang S—N 31,8°C, Klp. (N—I) 70,0°C,

trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]phenylester; Smp. (C—S) 55,0°C, Uebergang S—N 166,5°C, Klp. (N—I) 221,5°C,

trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-p-(4-pentenyl)phenylester,  
trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-allyloxyphenylester; Smp. (C—N) 33,7°C, Klp. (N—I) 77,9°C,

trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure-p-allyloxyphenylester; Smp. (C—N) 32,2°C, Klp. (N—I) 51,8°C,

p-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]benzoesäure-p-(3E-pentenyl)phenylester; Smp. (C—S) 93,5°C, Uebergang S—S 95°C, Uebergang S—N 125°C, Klp. (N—I) 205°C.

#### Beispiel 16

Ein Gemisch von 400 mg p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)phenol, 853 mg gemahlenem Kaliumcarbonat, 0,5 ml Allylbromid und 50 ml Aceton wurde über Nacht unter Argonbegasung bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das heterogene Reaktionsgemisch filtriert (Nachwaschen mit Hexan) und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml Hexan aufgenommen und die Lösung zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des öligen Rückstandes (490 mg) an Kieselgel mit Hexan/Diäthyläther (Vol. 90:10) ergab 435 mg (93,5%) Produkt als farblose Kristalle in einer Reinheit von 95%. Umkristallisation aus Methanol bei 0°C

ergab 155 mg 4-Allyloxy-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol als farblose Kristalle in einer Reinheit von 99,8%; Smp. (C—N) 31,9°C, Klip. (N—I) 40,9°C.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

4-(3-Butenyl)oxy-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol; Smp. (C—I) 29,9°C, virtueller Klip. -5,0°C,

4-(2E-Butenyl)oxy-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol; Smp. (C—N) 32,0°C bzw. 38,4°C, Klip. (N—I) 66,8°C,

4-(2E-Butenyl)oxy-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol; Smp. (C—N) 42,3°C, Klip. (N—I) 56,5°C,

4-(2E-Butenyl)oxy-1-[trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl]benzol; Smp. (C—N) 52,0°C, Klip. (N—I) 72,8°C,

4-Allyloxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—S<sub>B</sub>) 15,7°C, Uebergang S<sub>B</sub>—N 23,8°C, Klip. (N—I) 40,7°C,

4-(2E-Butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-(1E-propylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—N) 44,6°C, Klip. (N—I) 52,5°C,

4-(3-Butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—S) 6,0°C, Uebergang S—N 16,3°C, Klip. (N—I) 16,5°C,

4-(3-Butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—S<sub>B</sub>) 1,6°C bzw. 5,0°C (2 Modifikationen), Klip. (S<sub>B</sub>—I) 33°C,

4-(4-Pentenyl)oxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—I) 32,1°C, Klip. (N—I) 29,6°C,

4-(4-Pentenyl)oxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—S<sub>B</sub>) 29,7°C, Klip. (S<sub>B</sub>—I) 42,3°C,

4-Allyloxy-2-fluor-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—N) 17,2°C, Klip. 20,2°C,

4-(3-Butenyl)oxy-2-fluor-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—I) 10,8°C, Klip. (N—I) 4,7°C,

4-(4-Pentenyl)oxy-2-fluor-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—I) 28,2°C, Klip. (N—I) 20,0°C,

4-(5-Hexenyl)oxy-2-fluor-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)äthyl]benzol; Smp. (C—N) 11,5°C, Klip. (N—I) 12,7°C,

2-(p-Allyloxyphenol)-5-butylpyrimidin; Smp. (C—I) 56°C,

2-[p-(3-Butenyl)oxyphenyl]-5-butylpyrimidin; Smp. (C—I), 37,3°C, Klip. (N—I) 12,5°C,

2-[p-(4-Pentenyl)oxyphenyl]-5-butylpyrimidin; Smp. (C—I), 36,5°C, Klip. (N—I) 35,9°C.

#### Beispiel 17

Zu einer Suspension von 5,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde unter Rühren in Inertgasatmosphäre innert 1 Stunde bei 5°C eine Lösung von 16,1 g 2-(1E-Pentenyl)malonsäurediäthylester (Tetrahedron Lett. 1979, 861) in 75 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Das Gemisch wurde noch 3,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann nacheinander tropfenweise mit 15 ml Aceton und 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand (8,2 g) im Kugelrohr bei 150°C/ca. 1 Torr destilliert. Hierbei wurden 6,5 g 2-(1E-Pentenyl)-1,3-propandiol als farbloses Öl erhalten.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

2-(1E-Propenyl)-1,3-propandiol,

2-(1E-Butenyl)-1,3-propandiol,

2-(1E-Hexenyl)-1,3-propandiol,

2-(1E-Heptenyl)-1,3-propandiol.

#### Beispiel 18

a) In einer Lösung von 49 mg Malonsäurediäthylester in 175 ml Aethanol wurden 7,05 g Natrium aufgelöst. Die noch warme Lösung (50°C) wurde innert 15 Minuten tropfenweise mit 45,6 g 5-Brom-1-penten versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf 500 ml Diäthyläther und 300 ml halbgesättigte Kochsalzlösung gegossen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 200 ml Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 150 ml halbgesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographische Trennung der erhaltenen, gelben Flüssigkeit (55,2 g) an Kieselgel mit Hexan/Aethylacetat (Vol. 95:5) ergab 33,2 g (4-Pentenyl)malonsäurediäthylester als farblose Flüssigkeit.

b) Eine Suspension von 13,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff bei 0—5°C innert 1 Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 33,2 g (4-Pentenyl)malonsäurediäthylester in 125 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig zuerst 25 ml Aceton und dann 25 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zum Reaktionsgemisch zugetropft. Der entstandene Brei wurde genutscht und der Rückstand auf der Nutsche viermal mit Tetrahydrofuran gewaschen. Einengen des Filtrates ergab 17,8 g 2-(4-Pentenyl)-1,3-propandiol (Reinheit 89%) als gelbe Flüssigkeit.

c) Ein Gemisch von 3,6 g 2-(4-Pentenyl)-1,3-propandiol, 4,4 g p-(3-Butenyl)oxybenzaldehyd, 75 ml Toluol und 3 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure wird 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei ca. 50 ml feuchtes Lösungsmittel abdestilliert und dieses durch Zutropfen von 50 ml frischem Toluol ersetzt wird. Danach wird das Gemisch mit 4 Tropfen Triäthylamin neutralisiert und nach dem Erkalten mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und

eingengt. Chromatographische Trennung des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Essigester und Umkristallisation aus Hexan ergibt trans-2-[p-(3-Butenyl)oxyphenyl]-5-(4-pentenyl)-m-dioxan mit Smp. (C—l) 17,8°C und Kl. (N—l) 7,3°C.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

trans-2-(p-Allyloxyphenyl)-5-pentyl-m-dioxan; Smp. (C—N) 41,6°C, Kl. (N—l) 42,5°C,

trans-2-[p-(3-Butenyl)oxyphenyl]-5-pentyl-m-dioxan; Smp. (C—N) 31,4°C, Kl. (N—l) 35,2°C,

#### Beispiel 19

a) Eine Suspension von 829 mg Natriumborhydrid in 20 ml Methanol/Diäthyläther (Vol. 9:1) wurde bei 0°C innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 3,0 g trans-4-Cyanocyclohexancarboxaldehyd in 30 ml Methanol/Diäthyläther (Vol. 9:1) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden bei 10°C gerührt, dann mit 10 ml verdünnter Salzsäure versetzt und in Methylenchlorid/Wasser verteilt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es resultierten 3,0 g (98%) trans-4-(Hydroxymethyl)cyclohexancarbonitril als farbloses Öl.

b) Eine Lösung von 3,0 g trans-4-(Hydroxymethyl)cyclohexancarbonitril in 10 ml Pyridin wurde bei 0°C innert 3 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 6,81 g p-Tosylchlorid in 10 ml Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 50 ml 25-proz. Salzsäure sauer gestellt (pH ca. 2) und in Chloroform/Wasser verteilt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es resultierten 6,3 g (99%) trans-4-(p-Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril als farblose Kristalle.

c) Eine Lösung von 6,3 g trans-4-(p-Tosyloxymethyl)cyclohexancarbonitril in 80 ml Aceton wurde mit 3,87 g Natriumjodid versetzt und das Gemisch unter Rühren 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die weiße Suspension filtriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser/Chloroform verteilt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Es resultierten 4,8 g (89%) trans-4-(Jodmethyl)cyclohexancarbonitril als gelbliches Öl.

d) Eine Suspension von 9,14 g Kupfer(I)-jodid in 90 ml Tetrahydrofuran wurde bei -78°C innert 5 Minuten mittels einer Spritze mit 25,7 ml einer 1,5M Lösung von Methylithium in Tetrahydrofuran versetzt. Die Suspension wurde noch 45 Minuten bei -78°C gerührt, dann auf 0°C erwärmen gelassen und noch 3 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wurde die Suspension wieder auf -78°C abgekühlt und innert 5 Minuten mittels einer Stahlkanüle mit einer aus 4,56 ml 4-Brom-1-buten und 1,1 g Magnesium in 60 ml Tetrahydrofuran hergestellten Grignardlösung versetzt. Die Suspension wurde noch 20 Minuten bei -78°C gerührt, dann auf 15°C erwärmen gelassen und noch 5 Minuten bei 15°C gerührt. Danach wurde die Suspension wieder auf -78°C abgekühlt und innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 4,8 g trans-4-(Jodmethyl)cyclohexancarbonitril in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch erwärmen gelassen und noch 30 Minuten bei 16°C gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch im Kühlbad vorsichtig mit ca. 50 ml Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und in Methylenchlorid/Ammoniumchlorid-Lösung verteilt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographische Trennung des gelben, öligen Rückstandes (3,4 g) an Kieselgel mit Äthylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) ergab 2,9 g (85%) trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexancarbonitril als leicht gelbes Öl.

e) Eine Lösung von 2,9 g trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexancarbonitril in 80 ml Diäthylenglykol wurde mit 8,0 g Kaliumhydroxid versetzt und das Gemisch 3,5 Stunden bei einer Badtemperatur von 180°C gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Eis versetzt, mit 25 ml 25-proz. Salzsäure sauer gestellt und in Methylenchlorid/Wasser verteilt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographische Trennung des braunen, öligen Rückstandes (3,5 g) an Kieselgel mit Äthylacetat/Petroläther (Vol. 10:90) ergab 2,9 g (90%) trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexancarbonsäure als gelbliches Öl.

#### Beispiel 20

a) Eine Lösung von 400 mg p-(3-Hydroxypropyl)phenol und 0,421 ml Triäthylamin in 2,6 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C portionenweise mit 539 mg p-Tosylchlorid versetzt und das Gemisch noch 5 Minuten bei 0°C und 15 Minuten bei -5°C gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Salzsäure leicht sauer gestellt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende, farblose Öl (870 mg) wurde an Kieselgel mit Äthylacetat/Petroläther chromatographisch gereingt, wobei 693 mg (83%) p-(3-Hydroxypropyl)phenyl-p-tosylat als milchiges Öl isoliert wurden.

b) Eine Lösung von 12 ml Oxalylchlorid in 380 ml Methylenchlorid wurde bei -60°C tropfenweise mit einer Lösung von 19,8 ml Dimethylsulfoxid in 30 ml Methylenchlorid versetzt und noch 5 Minuten bei -60°C gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch tropfenweise mit einer Lösung von 38,9 g p-(3-Hydroxy-

propyl)phenyl-p-tosylat in 100 ml Methylenchlorid versetzt, noch 20 Minuten bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann mit 88,5 ml Triäthylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 Minuten bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und noch 5 Minuten bei  $24^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen (Nachextrahieren mit Methylenchlorid), über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Chromatographische Trennung des zurückbleibenden, braungelben Oeles (38 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 40:60) ergab 33,8 g 3-[p-(p-Tosyloxy)phenyl]propionaldehyd als hellgelbes Oel.

c) Eine Suspension von 14,87 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 130 ml t-Butylmethyläther wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 5,2 g Kalium-t-butylat versetzt und ohne Kühlung noch 1,2 Stunden gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch bei  $-5^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 8,8 g 3-[p-(p-Tosyloxy)phenyl]propionaldehyd in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Gemisch noch 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und zweimal in Wasser/Diäthyläther verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt und durch Filtration von ausgefallenen Triphenylphosphinoxid befreit. Nach Eindampfen des Filtrates und chromatographischer Trennung des Rückstandes an Kieselgel wurden 4,4 g (44%) p-(4-Methoxy-3-butenyl)phenyl-p-tosylat als leicht gelbliches Oel erhalten.

d) Ein Gemisch von 4,3 g p-(4-Methoxy-3-butenyl)phenyl-p-tosylat, 60 ml Eisessig und 30 ml Wasser wurde 40 Minuten bei  $110^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 ml Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es resultierten 4,35 g 4-[p-(p-Tosyloxy)phenyl]butyraldehyd als gelbliches Oel.

e) Eine Suspension von 7,32 g Methyltriphenylphosphoniumbromid in 70 ml t-Butylmethyläther wurde bei  $-5^{\circ}\text{C}$  mit 2,45 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer Lösung von 4,35 g 4-[p-(p-Tosyloxy)phenyl]butyraldehyd in 30 ml t-Butylmethyläther versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 Minuten bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Wasser versetzt und zweimal in Wasser/Diäthyläther verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt und durch Filtration vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid befreit. Nach Einengen des Filtrates und chromatographischer Trennung des zurückbleibenden, gelben Oeles (4,3 g) an Kieselgel wurden 3,37 g (78%) p-(4-Pentenyl)phenyl-p-tosylat als farbloses Oel erhalten.

f) Ein Gemisch von 3,35 g p-(4-Pentenyl)phenyl-p-tosylat und 50 ml 10%-iger, äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung wurde 1 Stunde bei  $100^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure sauer gestellt. Die wässrige Phase wurde viermal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende braune Oel (1,92 g) wurde an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 8:92) chromatographisch gereinigt, wobei 1,70 g (99%) p-(4-Pentenyl)phenol als leicht gelbes Oel erhalten wurden.

#### Beispiel 21

a) Eine Suspension von 32 g Aethyltriphenylphosphoniumbromid in 450 ml t-Butylmethyläther wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam mit 10 g Kalium-t-butylat versetzt und noch 1 Stunde ohne Kühlung gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer Lösung von 15 g 3-[p-(p-Tosyloxy)phenyl]propionaldehyd in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und zweimal in Diäthyläther/Wasser verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Oel wurde durch wiederholtes Lösen in Aethylacetat, Versetzen mit Petroläther, Filtrieren und Einengen des Filtrates von Triphenylphosphinoxid befreit. Das erhaltene, gelbe ölige Rohprodukt (18 g) wurde an Kieselgel mit Petroläther und Aethylacetat/Petroläther chromatographisch gereinigt. Es resultierten 7,1 g (46%) p-(3-Pentenyl)phenyl-p-tosylat als farbloses Oel (cis/trans-Gemisch).

b) p-(3-Pentenyl)phenyl-p-tosylat wurde in analoger Weise zu Beispiel 8b) mit m-Chlorperbenzoesäure zu p-(3,4-Epoxyphenyl)phenyl-p-tosylat oxidiert, dann das Epoxid in analoger Weise zu Beispiel 8c) mit Triphenylphosphin-Brom zu p-(erythro-3,4-Dibromphenyl)phenyl-p-tosylat umgesetzt und schliesslich das Dibromid in analoger Weise zu Beispiel 8d) mit Zink in Eisessig zu p-(3E-Pentenyl)phenyl-p-tosylat reduziert.

c) Ein Gemisch von 7,9 g p-(3E-Pentenyl)phenyl-p-tosylat und 120 ml 10%-iger, äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung wurde 45 Minuten zum Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Salzsäure sauer gestellt und dreimal in Wasser/Diäthyläther verteilt. Die wässrigen Phasen wurden mit Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und

eingengt. Das zurückbleibende Öl (4,1 g) wurde an mit Silbernitrat beschichtetem Kieselgel mit Diäthyläther/Hexan chromatographisch gereinigt. Es resultierten 3,15 g (77%) p-(3E-Pentenyl)phenol als leicht gelbliche Flüssigkeit.

#### Beispiel 22

5 a) Eine Suspension von 11,5 g 3,3-Aethylendioxypropyl-triphenylphosphoniumbromid in 90 ml t-Butylmethyläther wurde bei 0°C mit 3,02 g Kalium-t-butylat versetzt und dann bei Raumtemperatur 40 Minuten gerührt. Danach wurde das Gemisch bei 5°C tropfenweise mit einer Lösung von 2,6 g p-Cyanobenzaldehyd in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt und noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.  
10 Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Tetrahydrofuran nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde in heissem Aethylacetat gelöst, die Lösung mit Petroläther versetzt und das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abgenutscht. Das nach Einengen des Filtrates erhaltene gelbe Öl (4,5 g) wurde an  
15 Kieselgel mit Petroläther und Petroläther/Aethylacetat chromatographisch gereinigt. Es resultierten 3,73 g (89,2%) p-(4,4-Aethylendioxy-1-butenyl)benzonnitril als leicht gelbliches Öl.

b) Eine Lösung von 3,7 g p-(4,4-Aethylendioxy-1-butenyl)benzonnitril in 50 ml Toluol wurde mit 350 mg Palladium/Kohle (5%) versetzt und 2,5 Stunden hydriert (Wasserstoffverbrauch 385 ml). Dann wurde das Reaktionsgemisch filtriert (Nachwaschen mit Diäthyläther) und das Filtrat eingedampft. Es resultierten 308  
20 mg (82%) p-(4,4-Aethylendioxybutyl)benzonnitril als farbloses, teilweise kristallisierendes Öl.

c) Ein Gemisch von 2,8 g p-(4,4-Aethylendioxybutyl)benzonnitril, 56 ml Tetrahydrofuran und 56 ml 10-proz. Salzsäure wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert  
25 und eingengt. Es resultierten 2,6 g 4-(p-Cyanophenyl)butyraldehyd, welche ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet wurden.

d) Eine Suspension von 6,5 g Methyl-triphenylphosphoniumbromid in 50 ml t-Butylmethyläther wurde bei -5°C mit 2,1 g Kalium-t-butylat versetzt und dann bei Raumtemperatur 40 Minuten gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch bei 0°C mit einer Lösung von 2,6 g 4-(p-Cyanophenyl)butyraldehyd in 30  
30 ml t-Butylmethyläther versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert.

Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Der kristalline Rückstand wurde in heissem Aethylacetat gelöst, die Lösung mit Petroläther versetzt und das ausgefallene Triphenylphosphin abfiltriert. Das nach Einengen des Filtrates  
35 erhaltene Öl wurde an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 5:95) chromatographisch gereinigt, wobei 1,92 g p-(4-Pentenyl)benzonnitril als leicht gelbliche Flüssigkeit isoliert wurden.

e) Ein Gemisch von 1,9 g p-(4-Pentenyl)benzonnitril und einer 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol wurde 2 Stunden bei 180°C gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf  
40 Raumtemperatur abgekühlt, mit 23-proz. Salzsäure auf pH 3 gestellt, mit Wasser verdünnt und viermal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt, wobei 2,12 g p-(4-Pentenyl)benzoesäure als braune Kristalle isoliert.

#### Beispiel 23

a) Eine Lösung von 3-Butenylmagnesiumbromid in Diäthyläther (hergestellt aus 172 mg Magnesium-Späne und 0,604 ml 4-Brom-1-buten in 20 ml Diäthyläther) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit  
45 einer Lösung von 1,0 g p-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]benzonnitril in 10 ml Toluol versetzt und das Gemisch 17 Stunden bei 45°C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C vorsichtig mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal in Diäthyläther/Wasser verteilt. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert  
50 und eingengt. Chromatographische Trennung des gelben, kristallinen Rückstandes (1,28 g) an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) ergab 1,19 g (97%) p-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]-4-pentenoylphenon als farbloses Öl.

b) Eine Lösung von 1,19 g p-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]-4-pentenoylphenon in 10 ml Aethanol und 10 ml Diäthylenglykol wurde unter Argonbegasung mit 0,372 ml Hydrazinhydrat versetzt und dann  
55 unter Rühren 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt (Badtemperatur 110°C). Anschliessend wurde das Gemisch mit 439 mg festem Kaliumhydroxid versetzt, die Badtemperatur auf 210°C erhöht und der Aethanol abdestilliert. Nach 2 Stunden bei 210°C wurde die Reaktion abgebrochen und das Gemisch dreimal in Wasser/Petroläther verteilt. Die organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Chromatographische Trennung des Rückstandes (0,84 g)  
60 and Kieselgel mit Hexan als Eluens ergab 0,725 g (64%) 4-(4-Pentenyl-1-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]benzol. Kugelrohrdestillation ergab bei 165°C/0,25 Torr 530 mg Produkt als farbloses Öl mit Smp. -32,6°C.

In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

65 4'-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]-4-(4-pentenoyl)biphenyl; Smp. 133,7°C,

4'-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]-4-(4-pentenyl)biphenyl; Klj. (S-I) 182,5°C, nicht kristallisierbar.

## Beispiel 24

a) Eine Suspension von 91,0 g Pyridiniumchlorochromat in 650 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren bei Raumtemperatur innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 22,6 g 5-Hexen-1-ol in 70 ml Diäthyläther versetzt und noch 2 Stunden gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch mit 400 ml Diäthyläther versetzt und noch 15 Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung vom ausgeschiedenen schwarzen Harz abdekantiert und filtriert. Fraktionierte Destillation des Filtrates unter Normaldruck ergab bei 110—122°C 11,88 g 5-Hexenal.

b) Eine Suspension von 62,2 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 250 ml Diäthyläther wurde bei 0°C unter Stickstoff mit 21,4 g Kalium-t-butylat versetzt. Die erhaltene orangerote Suspension wurde bei 5—10°C innert 15 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 11,88 g 5-Hexenal in 65 ml Diäthyläther versetzt und noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 7,5 g Natriumhydrogencarbonat und 125 ml Wasser versetzt und 10 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 30 ml Diäthyläther nachextrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde bei 60°C Badtemperatur unter Normaldruck von Lösungsmittel befreit. Der Destillationsrückstand (gelbe Flüssigkeit) wurde mit 400 ml Pentan geschüttelt, bis der ungelöste Rückstand fest geworden war. Die erhaltene Suspension wurde auf -25°C gekühlt und filtriert. Fraktionierte Destillation des Filtrates unter Normaldruck ergab bei 120—143°C 10,4 g 1-Methoxy-1,6-heptadien.

c) 13,2 ml Orthoameisensäuretrimethylester wurden bei 3°C unter Inertgasatmosphäre mit 0,22 ml Bortrifluorid-diäthylätherat versetzt. Dann wurde das Gemisch unter Rühren innert 5 Minuten tropfenweise mit 2,52 g 1-Methoxy-1,6-heptadien versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Stunden im Eisbad stengelassen, dann mit 0,22 ml Triäthanolamin versetzt und im Rotationsverdampfer bei 50°C eingeeengt. Der Rückstand wurde in 30 ml Hexan gelöst und die Lösung mit 5 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und viermal mit je 5 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Kugelrohrdestillation des Rückstandes (4,0 g) bei 220°C/9 Torr ergab 3,74 g (4-Pentenyl)malonaldehydtetramethylacetal als farblose Flüssigkeit.

d) Ein Gemisch von 3,74 g (4-Pentenyl)malonaldehydtetramethylacetal, 0,27 ml Wasser und 75 mg p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat wurde 2 Stunden bei einer Badtemperatur von 110°C erhitzt. Danach wurde das Gemisch mit 0,12 ml Triäthylamin versetzt, abkühlen gelassen und auf 80 ml Hexan ausgegossen. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 15 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Einengen des Filtrates ergab 2,4 g rohes 3-Methoxy-2-(4-pentenyl)acrolein.

## Beispiel 25

Eine Lösung von 21,2 g 5-Butyl-2-(p-isopropoxyphenyl)pyrimidin [hergestellt gemäss Synthesevariante 2 in J. prakt. Chem. 317, 617 (1975)] in 300 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren bei 0°C innert 1 Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 37 ml Titan-tetrachlorid in 200 ml Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 30 Minuten bei 0°C und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 1 l Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde mit 1,2 l Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das braune, feste Rohprodukt (15,0 g) wurde, adsorbiert an 75 g Kieselgel, auf eine Säule von Kieselgel in Toluol/Aceton (Vol. 9:1) aufgetragen und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. Das erhaltene Produkt (12,8 g) wurde mit Hexan ausgekocht, wobei 12,6 g 5-Butyl-2-(p-hydroxyphenyl)pyrimidin mit Smp. 184,2—184,6°C isoliert wurden.

## Beispiel 26

a) Zu einer farblosen Lösung von 36,4 g 3-Butenylbenzol in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfte man unter Rühren bei 10—15°C im Verlaufe von 5 Stunden 275 ml einer 1M Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen und dann im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Man erhielt 79,9 g (3,4-Dibrombutyl)benzol als gelbliches Öl.

b) Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 40,0 g (3,4-Dibrombutyl)benzol in 48 ml Acetanhydrid tropfte man im Verlaufe von 50 Minuten bei 3—4°C eine Nitrierlösung (hergestellt durch Zutropfen von 16,5 g 96-proz. Salpetersäure zu einer gerührten Mischung von 8,2 ml Eisessig und 8,2 ml Acetanhydrid bei 5—9°C). Die gelbliche Lösung wurde im Verlaufe von 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Gemisch auf eine Mischung von 250 g Eis und 100 ml Wasser gegossen und mit 13,5 g Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Extraktion des Gemisches mit Diäthyläther, Waschen der ätherischen Lösungen mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen im Vakuum ergab 47,3 g braunes Öl enthaltend 39,7% o-Nitroderivat und 58,7% p-Nitroderivat. Chromatographie an Kieselgel in Hexan und Elution mit Hexan-Toluol ergab 14,2 g 1-(3,4-Dibrombutyl)-2-nitrobenzol, 13,7 g Isomergemisch und 18,2 g 1-(3,4-Dibrombutyl)-4-nitrobenzol.

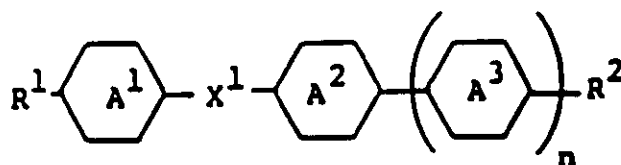
c) Eine Mischung von 52,1 g Natriumjodid, 300 ml Aceton und 28,6 g 1-(3,4-Dibrombutyl)-4-nitrobenzol wurde während 3,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die braune Suspension wurde nach dem Abkühlen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand in Diäthyläther und Wasser aufgenommen.

Das ausgeschiedene Jod wurde durch Zugabe von festem Natriumthiosulfat reduziert. Die farblosen Aetherlösungen wurden nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand (14,9 g) wurde im Hochvakuum destilliert, wobei 13,4 g 1-(3-Butenyl)-4-nitrobenzol als praktisch farblose Flüssigkeit erhalten wurden: Sdp. 86—89°C/0,2 Torr.

d) Unter Rühren und Stickstoffbegasung wurde eine Lösung von 11,9 g 1-(3-Butenyl)-4-nitrobenzol in 875 ml Methanol mit 6,5 g Magnesiumspänen versetzt. Nach 4 Stunden Rühren wurde das gelbe, trübe Reaktionsgemisch im Vakuum vom Methanol befreit. Der Rückstand wurde in 220 ml Wasser und 110 ml 17-proz. Salzsäure gelöst und die Lösung erschöpfend mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (10,4 g) wurde mit 100 ml Wasser versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Destillat konnten durch Ausschütteln mit Methylenchlorid 3,3 g Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden. Extraktion des Destillationsrückstandes mit Methylenchlorid ergab 7,0 g braune Flüssigkeit, die in Hexan gelöst an 260 g Kieselgel in Hexan chromatographiert wurden. Hexan/Toluol eluierte 2,074 g eines Gemisches von Ausgangsprodukt und 4,4'-Di-(3-butenyl)-azobenzol, dann 0,353 g Mischfraktion und schliesslich 4,358 g rohe Azoxyverbindung als dunkelgelbe, flüssigkristalline, später kristallisierende Substanz. Umkristallisation aus Diäthyläther/Methanol ergab reines 4,4'-Di-(3-butenyl)azoxybenzol mit Smp. (C—N) 34,0°C, Klp. (N—) 75,5°C.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI

### 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin  $n$  für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt;  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder, sofern die Ringe  $A^1$  und  $A^2$  1,4-Phenylen darstellen, auch eine Azoxygruppe  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  oder  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$  bezeichnet;  $R^2$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellt, mit der Massgabe, dass das Sauerstoffatom in Alkenyloxy mit einem gesättigten Kohlenstoffatom verknüpft ist; und  $R^1$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern  $R^2$  Alkenyloxy darstellt, auch Alkyl bedeutet; mit der Massgabe, dass an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebundene Reste  $R^1$  und  $R^2$  3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von  $R^2$  auch Alkenyloxy oder im Falle von  $R^1$  auch Alkyl bedeuten; und mit der weiteren Massgabe, dass nicht zugleich  $R^1$  Alkyl, die Ringe  $A^1$  und  $A^2$  jeweils 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $n$  die Zahl 0 und  $R^2$  Alkenyloxy bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2E-Alkenyl)oxy, (3-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy oder (5-Alkenyl)oxy darstellt, und  $R^1$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern  $R^2$  eine Alkenyloxygruppe darstellt, auch Alkyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ringe  $A^1$ ,  $A^2$  und  $A^3$  1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt;  $R^2$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2E-Alkenyl)oxy oder (3-Alkenyl)oxy darstellt; und  $R^1$  1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern  $R^2$  (2E-Alkenyl)oxy oder (3-Alkenyl)oxy darstellt, auch Alkyl bedeutet.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  geradkettige Reste mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatomen bedeuten.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  (2E-Alkenyl)oxy bedeutet oder einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$  bezeichnet.

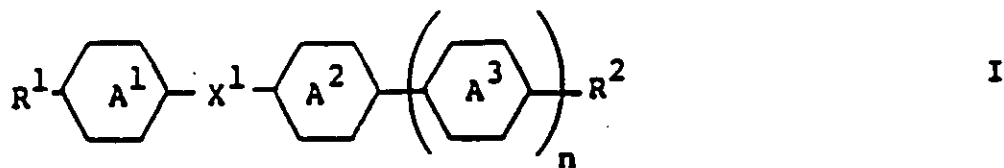
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ring  $A^1$  für trans-1,4-Cyclohexylen steht, und  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  bezeichnet.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $n$  die Zahl 0 und Ring  $A^2$  1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring bedeutet, oder dass  $n$  Zahl 1 und Ring  $A^2$  1,4-Phenylen oder einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring bedeutet.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $n$  für die Zahl 0 steht, Ring  $A^1$  trans-1,4-Cyclohexylen darstellt, Ring  $A^2$  1,4-Phenylen darstellt und  $X^1$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$  bezeichnet.

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ring A<sup>1</sup> einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt, Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet.

11. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel



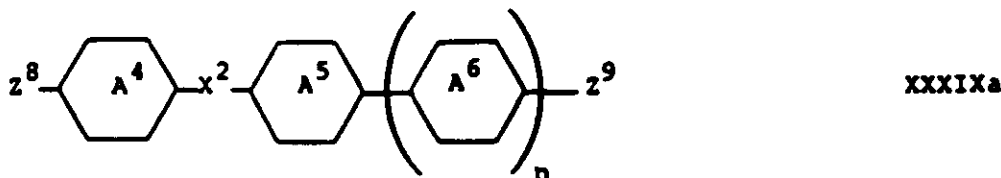
worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt; X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder, sofern die Ringe A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellen, auch eine Azoxygruppe —N=N(O)— oder —N(O)=N— bezeichnet; R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellt, mit der Massgabe, dass das Sauerstoffatom in Alkenyloxy mit einem gesättigten Kohlenstoffatom verknüpft ist; und R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern R<sup>2</sup> Alkenyloxy darstellt, auch Alkyl bedeutet; mit der Massgabe, dass an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebundene Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von R<sup>2</sup> auch Alkenyloxy oder im Falle von R<sup>1</sup> auch Alkyl bedeuten, ist.

12. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> (2E-Alkenyl)oxy bedeutet oder einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet.

13. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass n für die Zahl 0 steht, Ring A<sup>1</sup> trans-1,4-Cyclohexylen darstellt, Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— bezeichnet.

14. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 11 definierten Formel I für elektro-optische Zwecke.

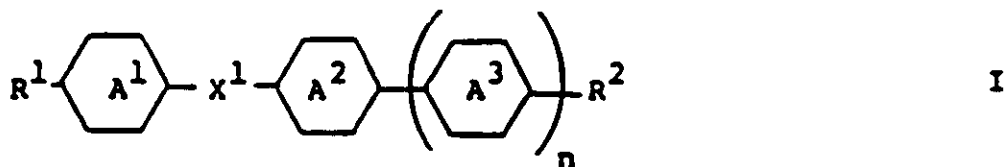
15. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und A<sup>6</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen; X<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet; und einer der Reste Z<sup>8</sup> und Z<sup>9</sup> 3E-Alkenoyl oder 4-Alkenoyl und der andere 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, 3E-Alkenoyl, 4-Alkenoyl oder, sofern er nicht an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebunden ist, auch 1E-Alkenyl oder 2Z-Alkenyl bedeutet.

Patentansprüche für die Vertragsstaaten: IT SE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt; X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder, sofern die Ringe A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellen, auch eine Azoxygruppe —N=N(O)— oder —N(O)=N— bezeichnet; R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellt, mit der Massgabe, dass das Sauerstoffatom in Alkenyloxy mit einem gesättigten Kohlenstoffatom verknüpft ist; und R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern R<sup>2</sup> Alkenyloxy darstellt, auch Alkyl bedeutet; mit der Massgabe,

dass an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebundene Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von R<sup>2</sup> auch Alkenyloxy oder im Falle von R<sup>1</sup> auch Alkyl bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2E-Alkenyl)oxy, (3-Alkenyl)oxy, (4-Alkenyl)oxy oder (5-Alkenyl)oxy darstellt, und R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern R<sup>2</sup> eine Alkenyloxygruppe darstellt, auch Alkyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt; R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2E-Alkenyl)oxy oder (3-Alkenyl)oxy darstellt; und R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern R<sup>2</sup> (2E-Alkenyl)oxy oder (3-Alkenyl)oxy darstellt, auch Alkyl bedeutet.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> geradkettige Reste mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatomen bedeuten.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> (2E-Alkenyl)oxy bedeutet oder einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— bezeichnet.

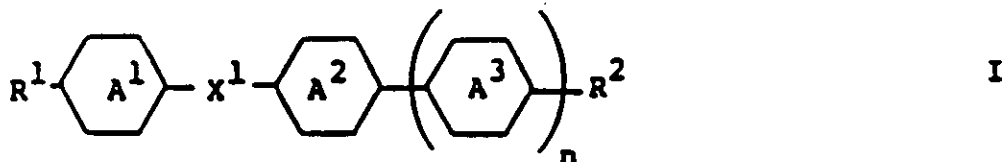
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Ring A<sup>1</sup> für trans-1,4-Cyclohexylen steht, und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— oder —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— bezeichnet.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass n die Zahl 0 und Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring bedeutet, oder dass n Zahl 1 und Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen oder einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring bedeutet.

9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass n für die Zahl 0 steht, Ring A<sup>1</sup> trans-1,4-Cyclohexylen darstellt, Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— bezeichnet.

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Ringe A<sup>1</sup> einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt, Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet.

11. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel



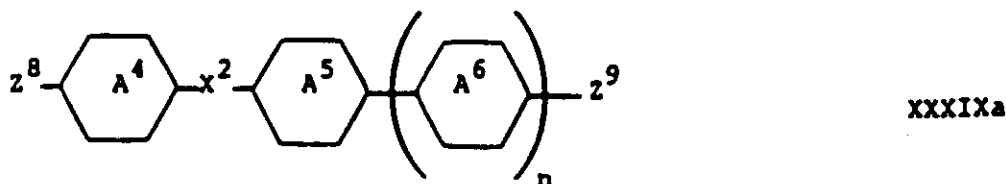
worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder einer dieser Ringe auch einen 2,5-disubstituierten Pyrimidinring oder einen trans-2,5-disubstituierten m-Dioxanring darstellt; X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder, sofern die Ringe A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellen, auch eine Azoxygruppe —N=N(O)— oder —N(O)=N— bezeichnet; R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder Alkenyloxy darstellt, mit der Massgabe, dass das Sauerstoffatom in Alkenyloxy mit einem gesättigten Kohlenstoffatom verknüpft ist; und R<sup>1</sup> 1E-Alkenyl, 2Z-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder, sofern R<sup>2</sup> Alkenyloxy darstellt, auch Alkyl bedeutet; mit der Massgabe, dass an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebundene Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder im Falle von R<sup>2</sup> auch Alkenyloxy oder im Falle von R<sup>1</sup> auch Alkyl bedeuten, ist.

12. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> (2E-Alkenyl)oxy bedeutet oder einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet.

13. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass n für die Zahl 0 steht, Ring A<sup>1</sup> trans-1,4-Cyclohexylen darstellt, Ring A<sup>2</sup> 1,4-Phenylen darstellt und X<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— oder p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— bezeichnet.

14. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I für elektro-optische Zwecke.

15. Verbindungen der allgemeinen Formel

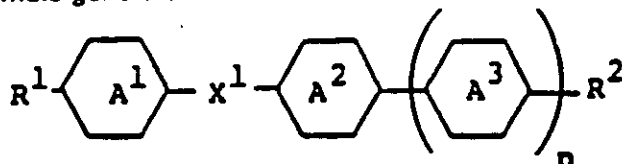


worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; die Ringe A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> und A<sup>6</sup> 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder trans-

1,4-Cyclohexylen darstellen;  $X^2$  eine einfache Kovalenzbindung,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  bezeichnet; und einer der Reste  $Z^2$  und  $Z^3$  3E-Alkenoyl oder 4-Alkenoyl und der andere 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, 3E-Alkenoyl, 4-Alkenoyl oder, sofern er nicht an einen Benzol- oder Pyrimidinring gebunden ist, auch 1E-Alkenyl oder 2Z-Alkenyl bedeutet.

Revendications pour les Etats contractants: CH DE FR GB LI

1. Composés de formule générale



I

où  $n$  représente le nombre 0 ou 1; les noyaux  $A^1$ ,  $A^2$  et  $A^3$  représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5;  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou, dans le cas où les noyaux  $A^1$  et  $A^2$  représentent le 1,4-phénylène, également un groupe azoxy  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  ou  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ ;  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou un alcényloxy, sous réserve que l'atome d'oxygène dans l'alcényloxy soit relié à un atome de carbone saturé; et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un alcényloxy, également un alkyle; sous réserve que les restes  $R^1$  et  $R^2$  liés au noyau benzénique ou au noyau pyrimidique représentent un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou dans le cas de  $R^2$  également un alcényloxy ou dans le cas de  $R^1$  également un alkyle; et sous cette autre réserve qu'en même temps  $R^1$  ne représente pas un alkyle, les noyaux  $A^1$  et  $A^2$  le 1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène,  $X^1$  une simple liaison covalente,  $n$  le nombre 0 et  $R^2$  un alcényloxy.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2E-alcényl)oxy, un (3-alcényl)oxy, un (4-alcényl)oxy ou un (5-alcényl)oxy et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un groupe alcényloxy, également un alkyle.

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que les noyaux  $A^1$ ,  $A^2$  et  $A^3$  représentent le 1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5;  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2E-alcényl)oxy ou un (3-alcényl)oxy; et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un (2E-alcényl)oxy ou un (3-alcényl)oxy, également un alkyle.

4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que  $R^1$  et  $R^2$  représentent des restes à chaîne droite ayant au plus 12 atomes de carbone, de préférence au plus 7 atomes de carbone.

5. Composés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que  $R^2$  représente un (2E-alcényl)oxy ou l'un des restes  $R^1$  et  $R^2$  représente un 1E-alcényle ou un 3E-alcényle.

6. Composés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ .

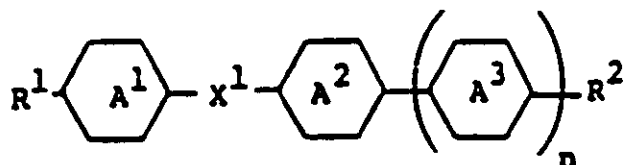
7. Composés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le noyau  $A^1$  représente le trans-1,4-cyclohexylène et  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

8. Composés selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que  $n$  représente le nombre 0 et le noyau  $A^2$  représente le 1,4-phénylène, le trans-1,4-cyclohexylène ou un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou en ce que  $n$  représente le nombre 1 et le noyau  $A^2$  représente le 1,4-phénylène ou un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5.

9. Composés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que  $n$  représente le nombre 0, le noyau  $A^1$  représente le trans-1,4-cyclohexylène, le noyau  $A^2$  représente le 1,4-phénylène et  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ .

10. Composés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que le noyau  $A^1$  représente un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5, le noyau  $A^2$  représente le 1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène et  $X^1$  représente une simple liaison covalente.

11. Mélange à cristaux liquides contenant au moins 2 composants, caractérisé en ce que au moins un composant est un composé de formule générale



I

où  $n$  représente le nombre 0 ou 1; les noyaux  $A^1$ ,  $A^2$  et  $A^3$  représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-

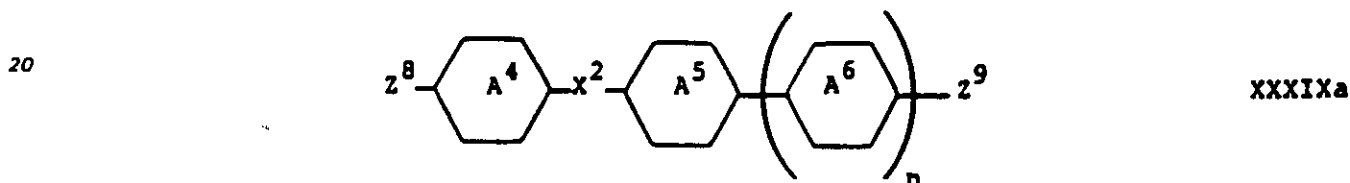
phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5;  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou, dans le cas où les noyaux  $A^1$  et  $A^2$  représentent le 1,4-phénylène, également un groupe azoxy  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  ou  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ ;  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou un alcényloxy, sous réserve que l'atome d'oxygène dans l'alcényloxy soit relié à un atome de carbone saturé; et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un alcényloxy, également un alkyle; sous réserve que les restes  $R^1$  et  $R^2$  liés au noyau benzénique ou au noyau pyrimidique représentent un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou dans le cas de  $R^2$  également un alcényloxy ou dans le cas de  $R^1$  également un alkyle.

12. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 11, caractérisé en ce que  $R^2$  représente un (2E-alcényl)oxy ou l'un des restes  $R^1$  et  $R^2$  représente un 1E-alcényle ou un 3E-alcényle.

13. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que  $n$  représente le nombre 0, le noyau  $A^1$  représente le trans-1,4-cyclohexylène, le noyau  $A^2$  représente le 1,4-phénylène et  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ .

14. Utilisation des composés de formule I définie dans la revendication 11 à des fins électro-optiques.

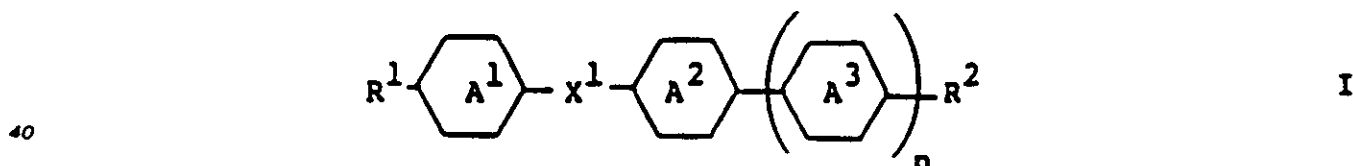
15. Composés de formule générale



25 où  $n$  représente le nombre 0 ou 1; les noyaux  $A^4$ ,  $A^5$  et  $A^6$  représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène;  $X^2$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , et l'un des restes  $Z^8$  et  $Z^9$  représente un 3E-alcényle ou un 4-alcényle et l'autre reste représente un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où il n'est pas lié à un noyau benzénique ou à un noyau pyrimidique, également un 1E-alcényle ou un 2Z-alcényle.

Revendications pour les Etats contractants: IT SE

35 1. Composés de formule générale



45 où  $n$  représente le nombre 0 ou 1; les noyaux  $A^1$ ,  $A^2$  et  $A^3$  représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5;  $X^1$  représente une simple liaison covalente,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  ou, dans le cas où les noyaux  $A^1$  et  $A^2$  représentent le 1,4-phénylène, également un groupe azoxy  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  ou  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ ;  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou un alcényloxy, sous réserve que l'atome d'oxygène dans l'alcényloxy soit relié à un atome de carbone saturé; et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un alcényloxy, également un alkyle; sous réserve que les restes  $R^1$  et  $R^2$  liés au noyau benzénique ou au noyau pyrimidique représentent un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou dans le cas de  $R^2$  également un alcényloxy ou dans le cas de  $R^1$  également un alkyle.

50 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2E-alcényl)oxy, un (3-alcényl)oxy, un (4-alcényl)oxy ou un (5-alcényl)oxy et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un groupe alcényloxy, également un alkyle.

60 3. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que les noyaux  $A^1$ ,  $A^2$  et  $A^3$  représentent le 1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5;  $R^2$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2E-alcényl)oxy ou un (3-alcényl)oxy; et  $R^1$  représente un 1E-alcényle, un 2Z-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où  $R^2$  représente un (2E-alcényl)oxy ou un (3-alcényl)oxy, également un alkyle.

65 4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que  $R^1$  et  $R^2$  représentent des restes à chaîne droite ayant au plus 12 atomes de carbone, de préférence au plus 7 atomes de carbone.

5. Composés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que R<sup>2</sup> représente un (2E-alcényl)oxy ou l'un des restes R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un 1E-alcényle ou un 3E-alcényle.

6. Composés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— ou p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

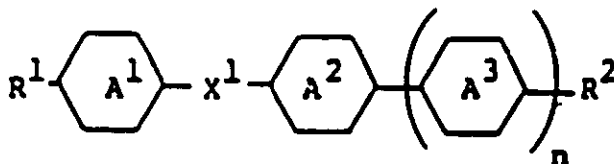
7. Composés selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le noyau A<sup>1</sup> représente le trans-1,4-cyclohexylène et X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, —COO—, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— ou —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—.

8. Composés selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que n représente le nombre 0 et le noyau A<sup>2</sup> représente le 1,4-phénylène, le trans-1,4-cyclohexylène ou un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou en ce que n représente le nombre 1 et le noyau A<sup>2</sup> représente le 1,4-phénylène ou un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5.

9. Composés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que n représente le nombre 0, le noyau A<sup>1</sup> représente le trans-1,4-cyclohexylène, le noyau A<sup>2</sup> représente le 1,4-phénylène et X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— ou p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

10. Composés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que le noyau A<sup>1</sup> représente un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5, le noyau A<sup>2</sup> représente le 1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène et X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente.

11. Mélange à cristaux liquides contenant au moins 2 composants, caractérisé en ce que au moins un composant est un composé de formule générale



I

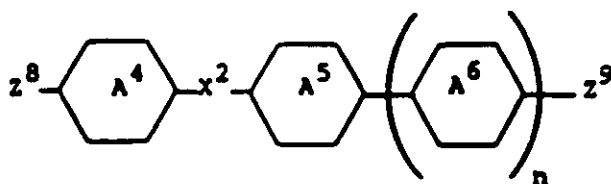
où n représente le nombre 0 ou 1; les noyaux A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> et A<sup>3</sup> représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène ou l'un de ces noyaux représente également un noyau pyrimidique disubstitué en 2,5 ou un noyau m-dioxane disubstitué en trans-2,5; X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— ou, dans le cas où les noyaux A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup> représentent le 1,4-phénylène, également un groupe azoxy —N=N(O)— ou —N(O)=N—; R<sup>2</sup> représente un 1E-alcényle, un ZZ-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou un alcényloxy, sous réserve que l'atome d'oxygène dans l'alcényloxy soit relié à un atome de carbone saturé; et R<sup>1</sup> représente un 1E-alcényle, un ZZ-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou, dans le cas où R<sup>2</sup> représente un alcényloxy, également un alkyle; sous réserve que les restes R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> liés au noyau benzénique ou au noyau pyrimidique représentent un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou dans le cas de R<sup>2</sup> également un alcényloxy ou dans le cas de R<sup>1</sup> également un alkyle.

12. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 11, caractérisé en ce que R<sup>2</sup> représente un (2E-alcényl)oxy ou l'un des restes R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un 1E-alcényle ou un 3E-alcényle.

13. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que n représente le nombre 0, le noyau A<sup>1</sup> représente le trans-1,4-cyclohexylène, le noyau A<sup>2</sup> représente le 1,4-phénylène et X<sup>1</sup> représente une simple liaison covalente, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— ou p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

14. Utilisation des composés de formule I définie dans la revendication 11 à des fins électro-optiques.

15. Composés de formule générale

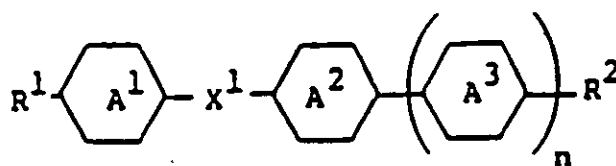


XXXIXa

où n représente le nombre 0 ou 1; les noyaux A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> et A<sup>6</sup> représentent le 1,4-phénylène, le 2-fluoro-1,4-phénylène ou le trans-1,4-cyclohexylène; X<sup>2</sup> représente une simple liaison covalente, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— ou —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, et l'un des restes Z<sup>8</sup> et Z<sup>9</sup> représente un 3E-alcényle ou un 4-alcényle et l'autre reste représente un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un 3E-alcényloxy, un 4-alcényloxy ou, dans le cas où il n'est pas lié à un noyau benzénique ou à un noyau pyrimidique, également un 1E-alcényle ou un ZZ-alcényle.

Claims for the Contracting States: CH DE FR GB LI

## 1. Compounds of the general formula



wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>— or, insofar as the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an azoxy group —N=N(O)— or —N(O)=N—; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also alkenyloxy or in the case of R<sup>1</sup> also alkyl; and with the further proviso that simultaneously R<sup>1</sup> does not signify alkyl, the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> do not each signify 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene, X<sup>1</sup> does not signify a single covalent bond, n does not signify the number 0 and R<sup>2</sup> does not signify alkenyloxy.

2. Compounds according to claim 1, characterized in that R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl (2E-alkenyl)oxy, (3-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy or (5-alkenyl)oxy and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents an alkenyloxy group, also alkyl.

3. Compounds according to claim 2, characterized in that the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy; R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy, also alkyl.

4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized in that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signify straight-chain residues with a maximum of 12 carbon atoms, preferably a maximum of 7 carbon atoms.

5. Compounds according to any one of claims 1 to 4, characterized in that R<sup>2</sup> signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

6. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

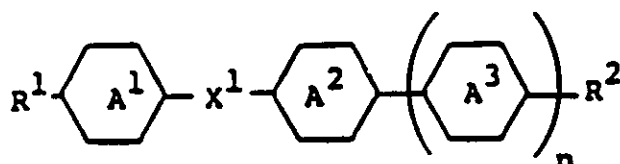
7. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that ring A stands for trans-1,4-cyclohexylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— or —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—.

8. Compounds according to any one of claims 1 to 7, characterized in that n signifies the number 0 and ring A<sup>2</sup> signifies 1,4-phenylene, trans-1,4-cyclohexylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or in that n signifies the number 1 and ring A<sup>2</sup> signifies 1,4-phenylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring.

9. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

10. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that ring A<sup>1</sup> represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond.

11. A liquid crystalline mixture with at least 2 components, characterized in that at least one component is a compound of the general formula



wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>— or, insofar as the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an azoxy group —N=N(O)— or —N(O)=N—; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup>

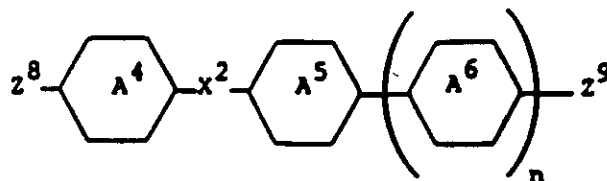
represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues  $R^1$  and  $R^2$  attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of  $R^2$  also alkenyloxy or in the case of  $R^1$  also alkyl.

12. A liquid crystalline mixture according to claim 11, characterized in that  $R^2$  signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues  $R^1$  and  $R^2$  signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

13. A liquid crystalline mixture according to claim 11 or 12, characterized in that  $n$  stands for the number 0, ring  $A^1$  represents trans-1,4-cyclohexylene, ring  $A^2$  represents 1,4-phenylene and  $X^1$  denotes a single covalent bond,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  or  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ .

14. The use of the compounds of formula I defined in claim 11 for electro-optical purposes.

15. Compounds of the general formula

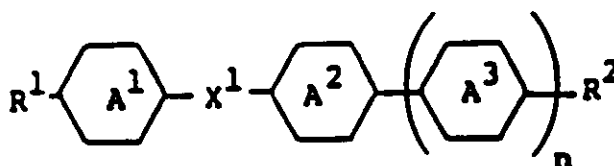


XXXIXa

wherein  $n$  stands for the number 0 or 1; the rings  $A^4$ ,  $A^5$  and  $A^6$  represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene;  $X^2$  denotes a single covalent bond,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ; and one of the residues  $Z^8$  and  $Z^9$  signifies 3E-alkenyl or 4-alkenyl and the other signifies 3E-alkenyl, 4-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as it is not attached to a benzene or pyrimidine ring, also 1E-alkenyl or 2Z-alkenyl.

Claims for the Contracting States: IT SE

1. Compounds of the general formula



I

wherein  $n$  stands for the number 0 or 1; the rings  $A^1$ ,  $A^2$  and  $A^3$  represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring;  $X^1$  represents a single covalent bond,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  or, insofar as the rings  $A^1$  and  $A^2$  represent 1,4-phenylene, also an azoxy group  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  or  $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ ;  $R^2$  represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and  $R^1$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as  $R^2$  represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues  $R^1$  and  $R^2$  attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of  $R^2$  also alkenyloxy or in the case of  $R^1$  also alkyl.

2. Compounds according to claim 1, characterized in that  $R^2$  represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl (2E-alkenyl)oxy, (3-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy or (5-alkenyl)oxy and  $R^1$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as  $R^2$  represents an alkenyloxy group, also alkyl.

3. Compounds according to claim 2, characterized in that the rings  $A^1$ ,  $A^2$  and  $A^3$  represent 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring;  $R^2$  represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy;  $R^1$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as  $R^2$  represents (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy, also alkyl.

4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized in that  $R^1$  and  $R^2$  signify straight-chain residues with a maximum of 12 carbon atoms, preferably a maximum of 7 carbon atoms.

5. Compounds according to any one of claims 1 to 4, characterized in that  $R^2$  signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues  $R^1$  and  $R^2$  signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

6. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that  $X^1$  denotes a single covalent bond,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  or  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ .

7. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that ring  $A$  stands for trans-1,4-cyclohexylene and  $X^1$  denotes a single covalent bond,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-$  or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-p\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

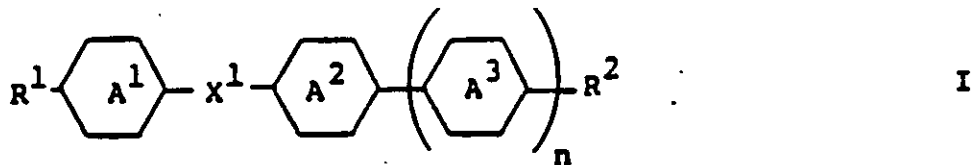
8. Compounds according to any one of claims 1 to 7, characterized in that  $n$  signifies the number 0 and ring  $A^2$  signifies 1,4-phenylene, trans-1,4-cyclohexylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or in that  $n$  signifies the number 1 and ring  $A^2$  signifies 1,4-phenylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring.

EP 0 168 683 B1

9. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

10. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that ring A<sup>1</sup> represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond.

11. A liquid crystalline mixture with at least 2 components, characterized in that at least one component is a compound of the general formula



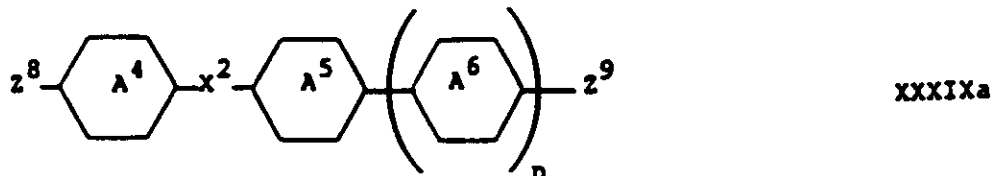
wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, —COO—, —OOC—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— or, insofar as the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an azoxy group —N=N(O)— or —N(O)=N—; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also alkenyloxy or in the case of R<sup>1</sup> also alkyl.

12. A liquid crystalline mixture according to claim 11, characterized in that R<sup>2</sup> signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

13. A liquid crystalline mixture according to claim 11 or 12, characterized in that n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, —COO—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—.

14. The use of the compounds of formula I defined in claim 11 for electro-optical purposes.

15. Compounds of the general formula



wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— or —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—; and one of the residues Z<sup>8</sup> and Z<sup>9</sup> signifies 3E-alkenyl or 4-alkenyl and the other signifies 3E-alkenyl, 4-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as it is not attached to a benzene or pyrimidine ring, also 1E-alkenyl or 2Z-alkenyl.

**PATENT OFFICE**

PATENTS ACT 1977

PATENTS FORM NO. 54/77

**FILING OF TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK) UNDER SECTION 77(6)(a)**

Please write or type in **BLOCK LETTERS** using dark ink. For details of current fees Please contact the Patent Office

Enter the name and address of the proprietor(s) of the European Patent (UK). If you do not have enough space please continue on a separate sheet.

Enter the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin, or, if it has not yet been published, the date on which it will be published.

THE PATENT OFFICE  
14 JAN 1991

A UK Address for Service ~~must~~ be provided to which all communications from the Patent Office will be sent

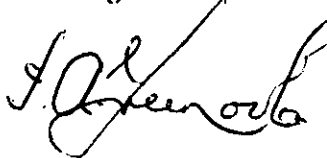
Please sign here 

Attention is drawn to rules 90 and 106 of the Patents Rules 1982

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English in duplicate of:

- 1) the whole description
- 2) those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings),
- 3) all drawings, whether or not these contain any textual matter

but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the comptroller as corresponding to the original text.

1. European Patent Number	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px 10px;">0168683</div>
2. Name F HOFFMANN-LA ROCHE AG	Address CH-4002 Basle Switzerland
3. European Patent Bulletin Date:	28 11 90 Day Month Year
4. Name of Agent (if any)	Agent's Patent Office ADP number (if known) <div style="border: 1px solid black; width: 150px; height: 20px; margin-left: 100px;"></div>
5. Address for Service	c/o Patents Department Roche Products Limited Broadwater Road Welwyn Garden City Herts  Postcode AL7 3AY
6. Signature:	 Date: 8 1 91 Day Month Year
Reminder	
Have you attached	
One duplicate copy of this form	<input checked="" type="checkbox"/>
Two copies of the Translation	<input checked="" type="checkbox"/>
Any continuation sheets (if appropriate)	<input type="checkbox"/>

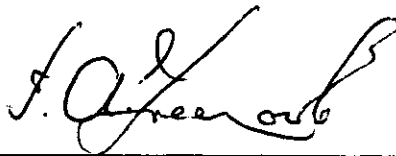
PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, IAN ANDREW GREENOCK of 18 Wynchlands Crescent,  
St. Albans, Hertfordshire declare that I am  
conversant with the German and English languages  
and that to the best of my knowledge and belief  
the accompanying document is a true translation  
of the text on which the European Patent Office  
granted European Patent No. 0168683 in the name  
of F Hoffmann-La Roche AG.

Signed this 8th day of January 1991

  
\_\_\_\_\_

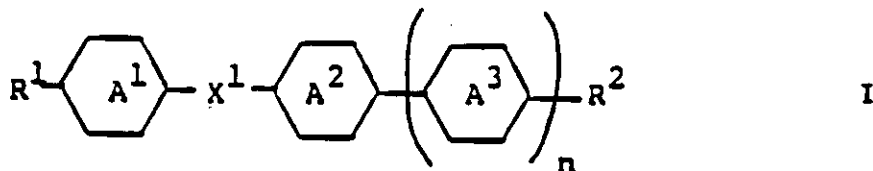
### Description

The present invention is concerned with novel compounds having alkenyl or alkenyloxy groups, liquid crystalline mixtures which contain these compounds as well as their use for electro-optical purposes.

Liquid crystals have recently gained considerable importance as dielectrics in indicating devices, since the optical properties of such substances can be influenced by an applied voltage. Electro-optical devices based on liquid crystals are well known to the person skilled in the art and can be based on various effects such as, for example, the dynamic scattering, the deformation of aligned phases (DAP cell) the Schadt-Helfrich effect (rotation cell), the guest/host effect (guest/host cell) or a cholesteric-nematic phase transition (phase change cell).

The liquid crystals which are used must have a good stability towards heat, moisture, air, electromagnetic radiation, electrical fields and the like. Further, they should be colourless, should have short response times and low viscosity, should give a good contrast and should have a nematic or cholesteric mesophase in the entire temperature range in which the liquid crystal cell is to be operated. Since liquid crystals are usually used as mixtures, it is, moreover, important that the components have a good miscibility with one another and at the same time form a nematic or cholesteric mesophase. Other properties such as, for example, the electrical conductivity, the threshold potential, the multiplexibility and the dielectric anisotropy must fulfil different conditions depending on the type of cell which is used.

The object of the present invention are the compounds of the general formula



wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, -COO-,

-OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-,  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or, insofar as the  
rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an  
azoxy group -N=N(O)- or -N(O)=N-, R<sup>2</sup> represents  
1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or  
alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in  
alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and  
R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl,  
4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents alkenyloxy,  
also alkyl; with the proviso that residues R<sup>1</sup> and  
R<sup>2</sup> attached to a benzene or pyrimidine ring signify  
3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also  
alkenyloxy or in the case of R<sup>1</sup> also alkyl.

Certain compounds falling under formula I, namely  
those in which R<sup>1</sup> signifies C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, the rings  
A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> each signify 1,4-phenylene or trans-1,4-  
-cyclohexylene, X<sup>1</sup> signifies a single covalent bond, n  
signifies the number 0 and R<sup>2</sup> signifies an alkenyloxy  
group, are described in EP-A-0136501 (designated  
Contracting States: CH, DE, FR, GB, LI) as intermediates  
for trialkanoyloxysilanes. With respect to the compound  
aspect in these States the present invention is therefore  
concerned only with compounds of formula I in which  
simultaneously R<sup>1</sup> does not signify alkyl, the rings A<sup>1</sup>  
and A<sup>2</sup> do not each signify 1,4-phenylene or trans-1,4-  
-cyclohexylene, X<sup>1</sup> does not signify a single covalent  
bond, n does not signify the number 0 and R<sup>2</sup> does not  
signify alkenyloxy.

The compounds in accordance with the invention have  
the required properties mentioned above and, moreover,  
exhibit with respect to various parameters improved values  
compared with known liquid crystal components. For  
example, the compounds with side-chains such as  
1E-alkenyl, 3E-alkenyl, (2E-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy  
etc have, in general, improved mesophase ranges and  
clearing points and mostly also shorter response times in  
comparison to the corresponding compounds with saturated  
side-chains. On the other hand, the compounds with side-  
-chains such as 2Z-alkenyl, 4-alkenyl, (3-alkenyl)oxy,  
(5-alkenyl)oxy etc give, in general, a low viscosity  
(especially an improved rotation viscosity  $\gamma_1$ ), low  
threshold potentials, a favourable ratio of the elastic  
constants  $k_{33}$  (bend) and  $k_{11}$  (splay) and therefore  
steep transmission curves and a good multiplexibility.

The compounds of formula I have a relatively small  
absolute value of the dielectric anisotropy ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{||}$   
-  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{||}$  signifying the dielectric constant along the  
longitudinal axis of the molecule and  $\epsilon_{\perp}$  signifying the  
dielectric constant perpendicular thereto) and a low  
conductivity. They are therefore suitable for any

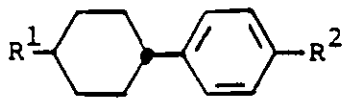
mixtures, i.e. for mixtures with positive, negative or small absolute dielectric anisotropy, and for all usual liquid crystal cells, especially for rotation cells and guest/host cells.

In the scope of the present invention the term "1E-alkenyl" embraces residues such as vinyl, 1E-propenyl, 1E-butenyl, 1E-pentenyl, 1E-hexenyl, 1E-heptenyl, 1E-octenyl, 1E-nonenyl and 1E-decenyl. The term "2Z-alkenyl" embraces residues such as allyl, 2Z-butenyl, 2Z-pentenyl, 2Z-hexenyl, 2Z-heptenyl, 2Z-octenyl, 2Z-nonenyl and 2Z-decenyl. The term "3E-alkenyl" embraces residues such as 3-butenyl, 3E-pentenyl, 3E-hexenyl, 3E-heptenyl, 3E-octenyl, 3E-nonenyl and 3E-decenyl. The term "4-alkenyl" embraces residues such as 4-pentenyl and the E- and/or Z-form of 4-hexenyl, 4-heptenyl, 4-octenyl, 4-nonenyl and 4-decenyl.

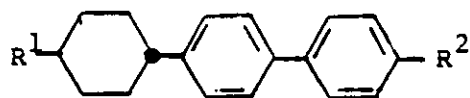
The term "alkenyloxy" in R<sup>2</sup> denotes alkenyloxy groups in which the oxygen atom is linked directly with a saturated carbon atom (i.e. groups which have one or more carbon atoms between the double bond and the oxygen atom), such as (2E-alkenyl)oxy, (3-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy, (5-alkenyl)oxy and the like. The term "(2E-alkenyl)oxy" embraces residues such as allyloxy, (2E-butenyl)oxy, (2E-pentenyl)oxy, (2E-hexenyl)oxy, (2E-heptenyl)oxy, (2E-octenyl)oxy, (2E-nonenyl)oxy and (2E-decenyl)oxy. The term "(3-alkenyl)oxy" embraces residues such as (3-butenyl)oxy and the E- and/or Z-form of (3-pentenyl)-oxy, (3-hexenyl)oxy, (3-heptenyl)oxy, (3-octenyl)oxy, (3-nonenyl)oxy and (3-decenyl)oxy. The term "(4-alkenyl)-oxy" embraces residues such as (4-pentenyl)oxy and the E- and/or Z-form of (4-hexenyl)oxy, (4-heptenyl)oxy, (4-octenyl)oxy, (4-nonenyl)oxy and (4-decenyl)oxy. The term "(5-alkenyl)oxy" embraces residues such as (5-hexenyl)oxy and the E- and/or Z-form of (5-heptenyl)-oxy, (5-octenyl)oxy, (5-nonenyl)oxy and (5-decenyl)oxy.

The term "alkyl" signifies in the scope of the present invention straight-chain or branched alkyl such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 2-methylbutyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl and decyl. The above designation p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- stands for 1,4-phenylene. The term "halogen" denotes in the scope of the present invention chlorine, bromine or iodine. The term "alkali metal" embraces lithium, sodium and potassium.

Formula I above embraces in particular the following sub-formulae:



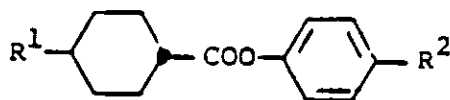
Ia



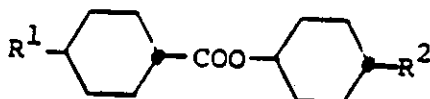
Ib



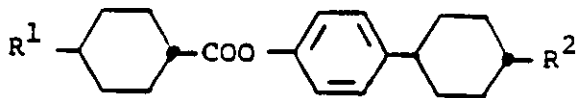
Ic



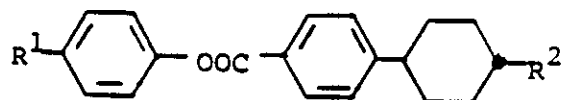
Id



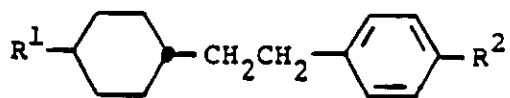
Ie



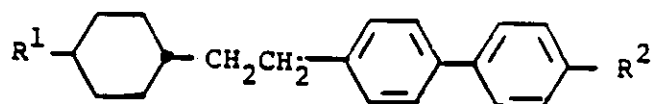
If



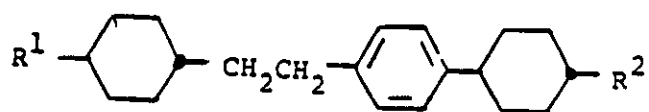
Ig



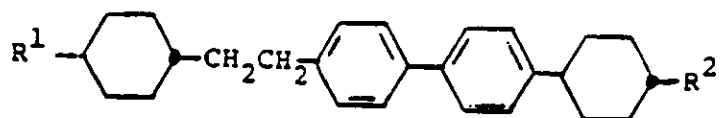
Ih



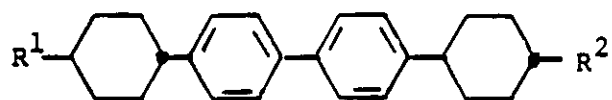
Ii



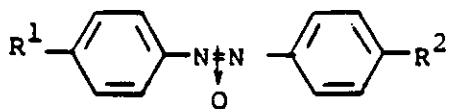
Ij



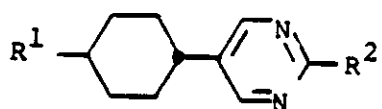
Ik



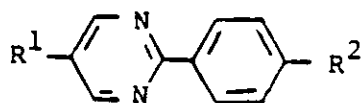
Il



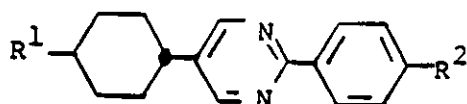
Im



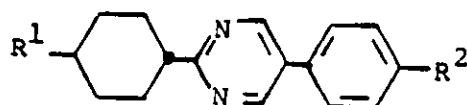
In



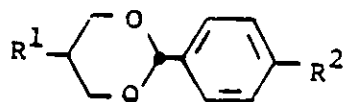
Io



Ip



Iq



Ir

wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> have the above significances.

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> preferably stand for straight-chain residues with a maximum of 12 carbon atoms, i.e. for straight-chain 1E-alkenyl with 2 to 12 carbon atoms, straight-chain 2Z-alkenyl with 3 to 12 carbon atoms, straight-chain 3E-alkenyl with 4 to 12 carbon atoms, straight-chain 4-alkenyl with 5 to 12 carbon atoms, straight-chain alkyl with 1 to 12 carbon atoms or straight-chain alkenyloxy with a maximum of 12 carbon atoms, such as straight-chain (2E-alkenyl)oxy with 3 to 12 carbon atoms, straight-chain (3-alkenyl)oxy with 4 to 12 carbon atoms, straight-chain (4-alkenyl)oxy with 5 to 12 carbon atoms, straight-chain (5-alkenyl)oxy with 6 to 12 carbon atoms and the like. Residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> with a maximum of 7 carbon atoms are especially preferred.

Preferred alkenyloxy residues R<sup>2</sup> are (5-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy and especially (3-alkenyl)oxy and (2E-alkenyl)oxy. Preferred alkenyl residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are 1E-alkenyl, 3E-alkenyl and 4-alkenyl. When R<sup>2</sup> stands for alkenyloxy, R<sup>1</sup> can preferably also signify alkyl. Especially preferred compounds of formula I are those in which R<sup>2</sup> signifies (2E-alkenyl)oxy or at least one of

the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl. Preferably, 4-alkenyl stands for 4Z-alkenyl, (3-alkenyl)oxy stands for (3Z-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy stands for (4E-alkenyl)oxy and (5-alkenyl)oxy stands for (5Z-alkenyl)oxy.

Residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> which are attached to an aromatic ring, i.e. to a benzene or pyrimidine ring, signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also alkenyloxy or in the case of R<sup>1</sup> also alkyl.

Lateral fluorine substituents mainly give improved nematic tendencies. In general, however, compounds without lateral fluorine substituents (i.e. without a 2-fluoro-1,4-phenylene group) are preferred. X<sup>1</sup> preferably denotes a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-. Preferably, n denotes the number 0.

Ring A<sup>1</sup> preferably stands for 1,4-phenylene when X<sup>1</sup> denotes -OOC-, -N=N(O)- or -N(O)=N and preferably for trans-1,4-cyclohexylene in the remaining cases. If X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, ring A<sup>1</sup> can preferably also stand for a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; in this case ring A<sup>2</sup> denotes trans-1,4-cyclohexylene or preferably 1,4-phenylene. Ring A<sup>3</sup> preferably stands for 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene. Ring A<sup>2</sup> preferably stands for 1,4-phenylene, a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or, when n signifies the number 0, also for trans-1,4-cyclohexylene.

An especially preferred group of compounds of formula I comprises those in which n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -COO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

Examples of preferred compounds in accordance with the invention are the compounds of formulae Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii, Ij, Ik, Il, Im, In, Io, Ip, Iq and Ir in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> in the scope of formulae I in each case have the following significances in accordance with the claim wording for the respective Contracting States:

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Propyl	Allyloxy
Propyl	(2E-Butenyl)oxy
Propyl	(3-Butenyl)oxy
Pentyl	Allyloxy
Pentyl	(2E-Butenyl)oxy
Pentyl	(3-Butenyl)oxy
1E-Propenyl	1E-Propenyl

1E-Propenyl	1E-Butenyl
1E-Propenyl	1E-Pentenyl
1E-Propenyl	3-Butenyl
1E-Propenyl	3E-Pentenyl
1E-Propenyl	4-Pentenyl
1E-Propenyl	4Z-Hexenyl
1E-Propenyl	Allyloxy
1E-Propenyl	(2E-Butenyl)oxy
1E-Propenyl	(3-Butenyl)oxy
1E-Butenyl	1E-Propenyl
1E-Butenyl	1E-Butenyl
1E-Butenyl	1E-Pentenyl
1E-Butenyl	3-Butenyl
1E-Butenyl	3E-Pentenyl
1E-Butenyl	4-Pentenyl
1E-Butenyl	4Z-Hexenyl
1E-Butenyl	Allyloxy
1E-Butenyl	(2E-Butenyl)oxy
1E-Butenyl	(3-Butenyl)oxy
1E-Pentenyl	1E-Propenyl
1E-Pentenyl	1E-Butenyl
1E-Pentenyl	1E-Pentenyl
1E-Pentenyl	3-Butenyl
1E-Pentenyl	3E-Pentenyl
1E-Pentenyl	4-Pentenyl
1E-Pentenyl	Allyloxy
1E-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
1E-Pentenyl	(3-Butenyl)oxy
3-Butenyl	1E-Propenyl
3-Butenyl	1E-Butenyl
3-Butenyl	1E-Pentenyl
3-Butenyl	3-Butenyl
3-Butenyl	3E-Pentenyl
3-Butenyl	3E-Hexenyl
3-Butenyl	4-Pentenyl
3-Butenyl	Allyloxy
3-Butenyl	(2E-Butenyl)oxy
3-Butenyl	(3-Butenyl)oxy
3-Butenyl	(3Z-Pentenyl)oxy
3E-Pentenyl	1E-Propenyl
3E-Pentenyl	1E-Butenyl
3E-Pentenyl	1E-Pentenyl
3E-Pentenyl	3-Butenyl
3E-Pentenyl	3E-Pentenyl
3E-Pentenyl	4-Pentenyl
3E-Pentenyl	Allyloxy
3E-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
3E-Pentenyl	(3-Butenyl)oxy
3E-Hexenyl	1E-Propenyl
3E-Hexenyl	1E-Butenyl
3E-Hexenyl	3-Butenyl
3E-Hexenyl	4-Pentenyl
3E-Hexenyl	Allyloxy

3E-Hexenyl	(2E-Butenyl)oxy
3E-Hexenyl	(3-Butenyl)oxy
3E-Heptenyl	1E-Propenyl
3E-Heptenyl	1E-Butenyl
3E-Heptenyl	3-Butenyl
3E-Heptenyl	4-Pentenyl
3E-Heptenyl	Allyloxy
3E-Heptenyl	(2E-Butenyl)oxy
3E-Heptenyl	(3-Butenyl)oxy
4-Pentenyl	1E-Propenyl
4-Pentenyl	1E-Butenyl
4-Pentenyl	1E-Pentenyl
4-Pentenyl	3-Butenyl
4-Pentenyl	3E-Pentenyl
4-Pentenyl	Allyloxy
4-Pentenyl	(2E-Butenyl)oxy
4Z-Hexenyl	1E-Propenyl
4Z-Hexenyl	1E-Butenyl
4Z-Hexenyl	3-Butenyl
4Z-Hexenyl	Allyloxy

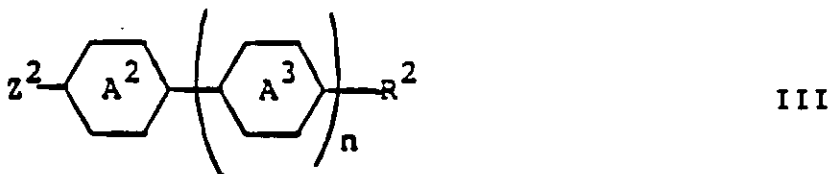
as well as the compounds of formula I named in the working Examples hereinafter.

The compounds of formula I can be manufactured by

a) for the manufacture of the compounds of formula I in which X<sup>1</sup> denotes -COO- or -OOC-, esterifying a compound of the general formula

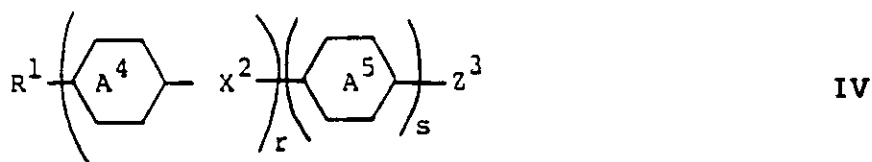


or a reactive derivative thereof with a compound of the general formula

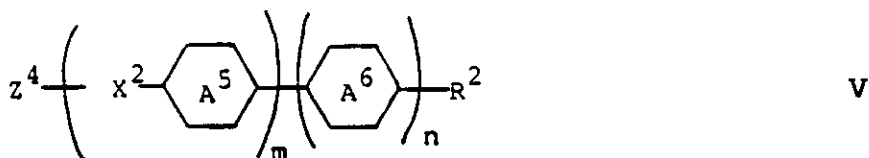


wherein one of the groups Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> represents -COOH and the other represents -OH; and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n and the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> have the above significance,  
or a reactive derivative thereof, or

b) for the manufacture of the compounds of formula I in which one of the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represents a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, reacting a compound of the general formula



with a compound of the general formula

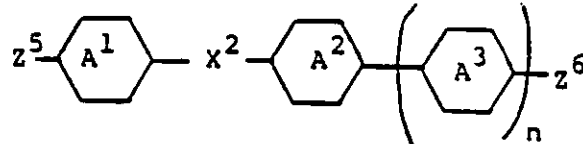


wherein one of the groups Z<sup>3</sup> and Z<sup>4</sup> denotes -CH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> and the other represents -CHO; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; the rings A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; m, n, r and s signify the numbers 0 or 1 and the sum (m+n+r+s) of these indices is 1 or 2, whereby s can only signify the number 1 when r stands for the number 1 and m can only signify the number 1 when r stands for the number 0; and R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> have the above significances,

or

c) for the manufacture of the compounds of formula I in which one of the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, reacting a compound of formula IV with a compound of formula V in which one of the groups Z<sup>3</sup> and Z<sup>4</sup> represents H<sub>2</sub>N-C(=NH).HCl and the other represents OHC-C(=O)R<sup>3</sup>, R<sup>3</sup> denotes alkyl and X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, m, n, r, s and the rings A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> have the above significances, in the presence of a base, or

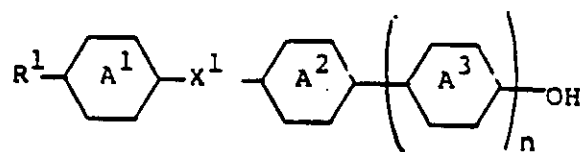
d) for the manufacture of the compounds of formula I in which R<sup>1</sup> signifies an alkenyl group and R<sup>2</sup> signifies an alkenyl group or an alkenyloxy group and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, reacting a compound of the general formula



VII

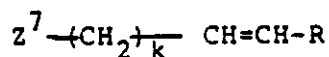
wherein Z<sup>5</sup> represents OHC(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> and Z<sup>6</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy or Z<sup>5</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl and Z<sup>6</sup> represents (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CHO or Z<sup>5</sup> represents OHC(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> and Z<sup>6</sup> represents (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CHO; p and q stand for the numbers 0, 1, 2 or 3; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; and n and the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> have the above significances, with an alkyltriphenylphosphonium halide in the presence of a base, or

e) for the manufacture of the compounds of formula I in which R<sup>2</sup> represents alkenyloxy, etherifying a compound of the general formula



VIII

wherein R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkyl and X<sup>1</sup>, n and the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> have the above significances, with a compound of the general formula

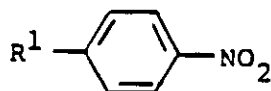


VIII

wherein k stands for a whole number and is at least 1, R denotes hydrogen or alkyl and Z<sup>7</sup> signifies halogen,

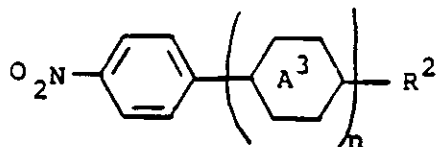
or

f) for the manufacture of the compounds of formula I in which X<sup>1</sup> denotes -NON-, reacting a compound of the general formula



IX

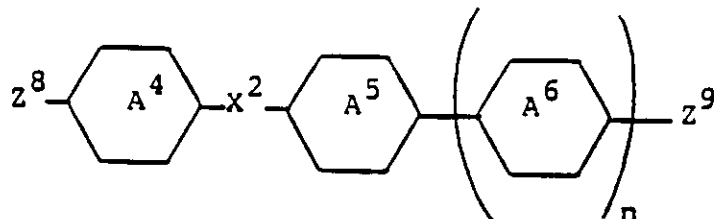
with a compound of the general formula



X

wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n and the ring A<sup>3</sup> have the above significances, in the presence of a reducing agent, or

g) for the manufacture of the compounds of formula I in which one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 3E-alkenyl or 4-alkenyl and the other signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl, the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, reducing a compound of the general formula

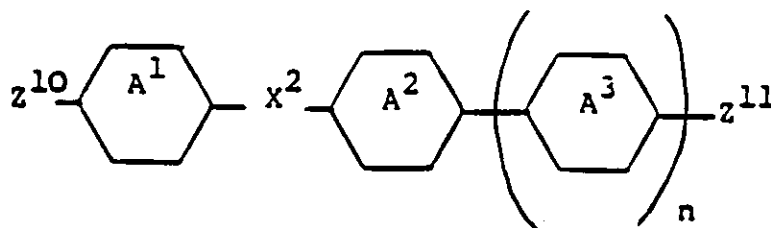


XXXIXa

wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; and one of the residues Z<sup>8</sup> and Z<sup>9</sup> signifies 3E-alkenyl or 4-alkenyl and the other signifies 3E-alkenyl, 4-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as it is not attached to a benzene or pyrimidine ring, also 1E-alkenyl or 2Z-alkenyl,

or

h) for the manufacture of the compounds of formula I in which one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 3E-alkenyl or 4-alkenyl and the other signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, reacting a compound of the general formula



LV

wherein one of the residues Z<sup>10</sup> and Z<sup>11</sup> signifies halomethyl and the other signifies 3E-alkenyl, 4-alkenyl, halomethyl or, insofar as it is not attached to a benzene or pyrimidine ring, also 1E-alkenyl or 2Z-alkenyl; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; and n and the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> have the above significances, with a (2E-alkenyl)magnesium halide or a (3-alkenyl)-magnesium halide in the presence of copper(I) iodide.

The esterification of the compounds of formulae II and III or of reactive derivatives thereof (e.g. acid chloride, alkali metal alcoholate or alkali metal phenolate) in accordance with process variant a) can be carried out in a manner known per se. The esterification of the acid chlorides can be carried out, for example, in diethyl ether, tetrahydrofuran, dimethylformamide, benzene, toluene, carbon tetrachloride, pyridine and the

like. The esterification of a compound of formula II with a compound of formula III is preferably carried out in the presence of 4-(dimethylamino)pyridine and dicyclohexylcarbodiimide or in the presence of oxalyl chloride and dimethylformamide. The temperature and pressure at which these esterification reactions are carried out are not critical. In general, these reactions are carried out at atmospheric pressure and a temperature between about  $-30^{\circ}\text{C}$  and the boiling temperature of the reaction mixture.

The reaction of a compound of formula IV with a compound of formula V in accordance with process variant b) can be carried out in a manner known per se. In place of the aldehyde there can also be used a suitable acetal, e.g. the dimethyl acetal. The reaction is conveniently carried out in an inert organic solvent (for example, an aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene or xylene) in the presence of a catalytic amount of an organic or inorganic acid such as p-toluenesulphonic acid or dry hydrogen chloride. The temperature and pressure are not critical, but the reaction is preferably carried out at reflux temperature and atmospheric pressure.

The reaction of a compound of formula IV with a compound of formula V in accordance with process variant c) can also be carried out in a manner known per se. The reaction is conveniently carried out in water or an organic solvent (preferably an alcohol such as methanol, ethanol, ethylene glycol and the like) in the presence of a base, preferably an alkali metal alcoholate such as sodium methylate or sodium ethylate.  $\text{R}^3$  conveniently embraces alkyl residues with 1 to 5 carbon atoms such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl and the like. The temperature and pressure at which this reaction is carried out are not critical. However, in general, the reaction is carried out at atmospheric pressure and a temperature between room temperature and the reflux temperature.

The reaction of a compound of formula VI with an alkyl-triphenylphosphonium halide (preferably an alkyl-triphenylphosphonium bromide) in the presence of a base (in accordance with process variant d) can be carried out in a manner known per se. Suitable bases are potassium t-butylate, sodium methylate, potassium carbonate, sodium hydride, sodium amide and the like. The reaction is conveniently carried out in an inert organic solvent, for example an ether such as diethyl ether, tetrahydrofuran or dioxan. The temperature and pressure are not critical; in general, however, the reaction is carried out at atmospheric pressure and a temperature of room temperature up to the reflux temperature.

The etherification of a compound of formula VII with a compound of formula VIII (in accordance with process variant e) can be carried out in a manner known per se. The reaction is conveniently carried out in the presence of a base (for example, an alkali metal, an alkali metal hydride or an alkali metal carbonate such as sodium, sodium hydride, potassium hydride or potassium carbonate) in an inert organic solvent, for example a hydrocarbon, an ether, a ketone or an amide such as benzene, tetrahydrofuran, acetone or dimethylformamide. Preferably, Z<sup>7</sup> stands for bromine or iodine. The compounds of formula VII in which the hydroxy group is attached to a saturated ring (cyclohexane, m-dioxane) are preferably reacted in the presence of sodium hydride or potassium hydroxide in a tetrahydrofuran/dimethylformamide mixture at about 0°C to room temperature. The compounds of formula VII in which the hydroxy group is attached to an aromatic ring (benzene, pyrimidine) are preferably etherified in the presence of an alkali metal carbonate in acetone at a temperature of room temperature to the reflux temperature, preferably at reflux temperature. The temperature and pressure at which these etherification reactions are carried out are, however, not critical and, in general, the reactions can be carried out at atmospheric pressure and a temperature of about 0°C to the reflux temperature.

The reaction of a compound of formula IX with a compound of formula X in accordance with process variant f) can be carried out in a manner known per se. As the reducing agents there are suitable the usual reducing agents which are suitable for the reduction of nitro compounds to nitroso compounds and hydroxylamines, such as glucose, alcohols (e.g. methanol, ethanol), aldehydes (e.g. formaldehyde), hydrazine, magnesium, zinc, tin(II) compounds and the like. The reaction can be carried out under the usual conditions which are described in the literature [e.g. K.H. Schunدهutte in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie volume X-3, page 745 et seq. (1965), Georg Thieme Verlag, Stuttgart]. When R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> in formulae IX and X have different significances or when n stands for the number 1, there are generally obtained in this reaction statistical mixtures of several azoxy compounds. These mixtures can be used as such or, if desired, can be separated in a manner known per se, e.g. by chromatography.

The reduction of a compound of formula XXXIXa in accordance with process variant g) can be carried out in a manner known per se. For example, a compound of formula XXXIXa can be reacted with hydrazine in the presence of a base (e.g. potassium hydroxide, sodium ethylate, potassium t-butylate) in an inert organic solvent such as dimethyl sulphoxide, ethanol, diethylene

glycol or triethylene glycol and subsequently the hydrazone formed can be decomposed at elevated temperature. A preferred variant is the reaction according to the Huang-Minlon process, i.e. heating the compound of formula XXXIXa under reflux in a high-boiling solvent which is miscible with water (e.g. diethylene glycol or triethylene glycol) together with hydrazine hydrate and potassium hydroxide, subsequently distilling off the water until the hydrazone has decomposed and boiling the mixture under reflux until the reduction has finished. Further, the compounds of formula XXXIXa can be reduced by heating with amalgamated zinc and hydrochloric acid; if desired, an organic solvent such as ethanol, acetic acid, dioxan or toluene can be added to the reaction mixture.

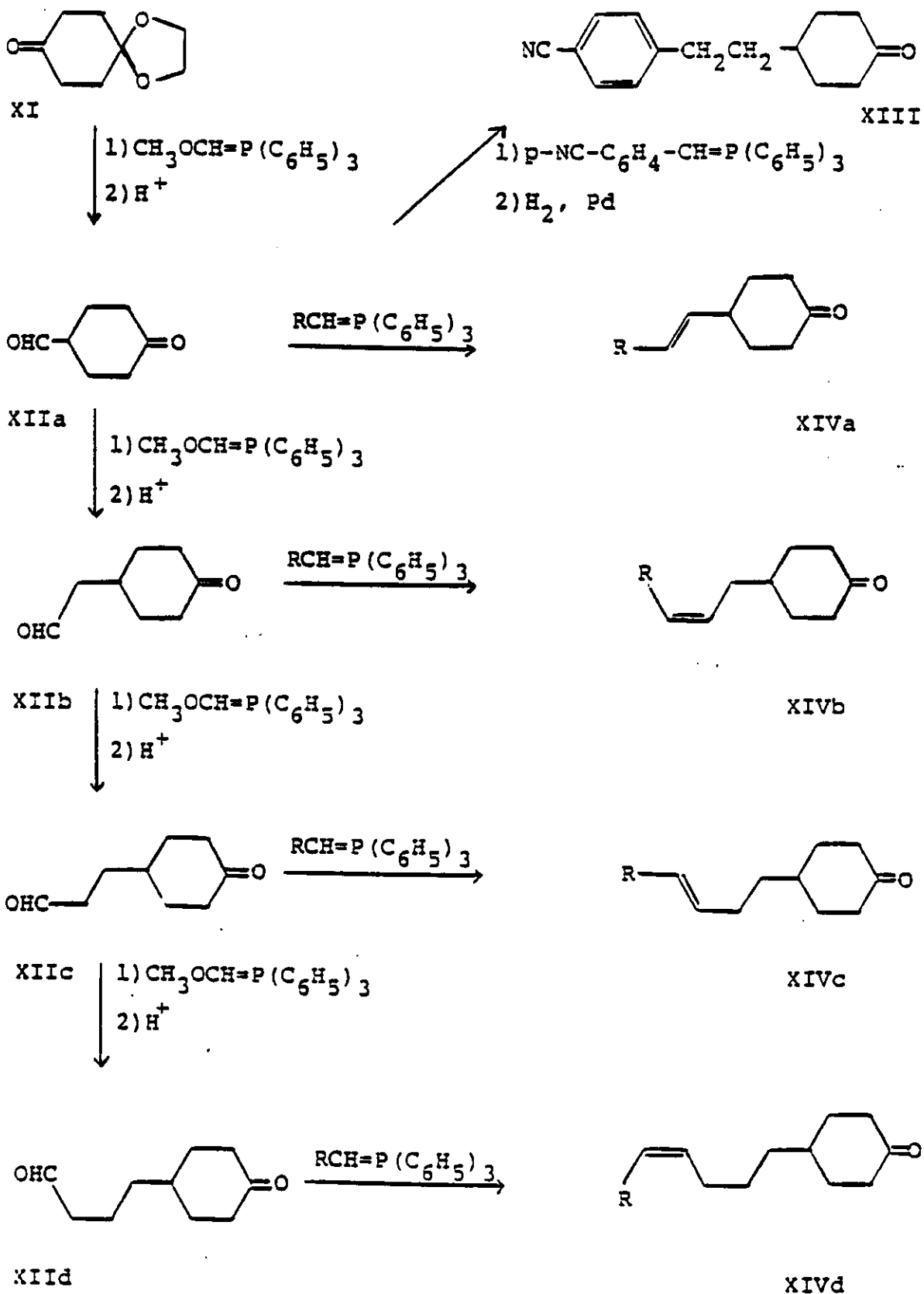
The reaction of the compounds of formula LV with Grignard reagents in accordance with process variant h) can be carried out in a manner known per se. Halomethyl preferably stands for iodomethyl. The alkenylmagnesium bromides are the preferred alkenylmagnesium halides. The reaction is conveniently carried out in an inert organic solvent, for example an ether such as diethyl ether, tetrahydrofuran or dioxan in the presence of a base such as methyl lithium, butyl lithium and the like. The temperature and pressure are not critical; the reaction is, however, preferably carried out at atmospheric pressure and a temperature of about  $-80^{\circ}\text{C}$  to room temperature. The hydrolysis of the reaction mixture can also be carried out according to known methods, for example with water or ammonium chloride solution.

The compounds of formulae II, IV, VII and IX in which  $\text{R}^1$  signifies alkyl and the compounds of formula VIII are known compounds or analogues of known compounds.

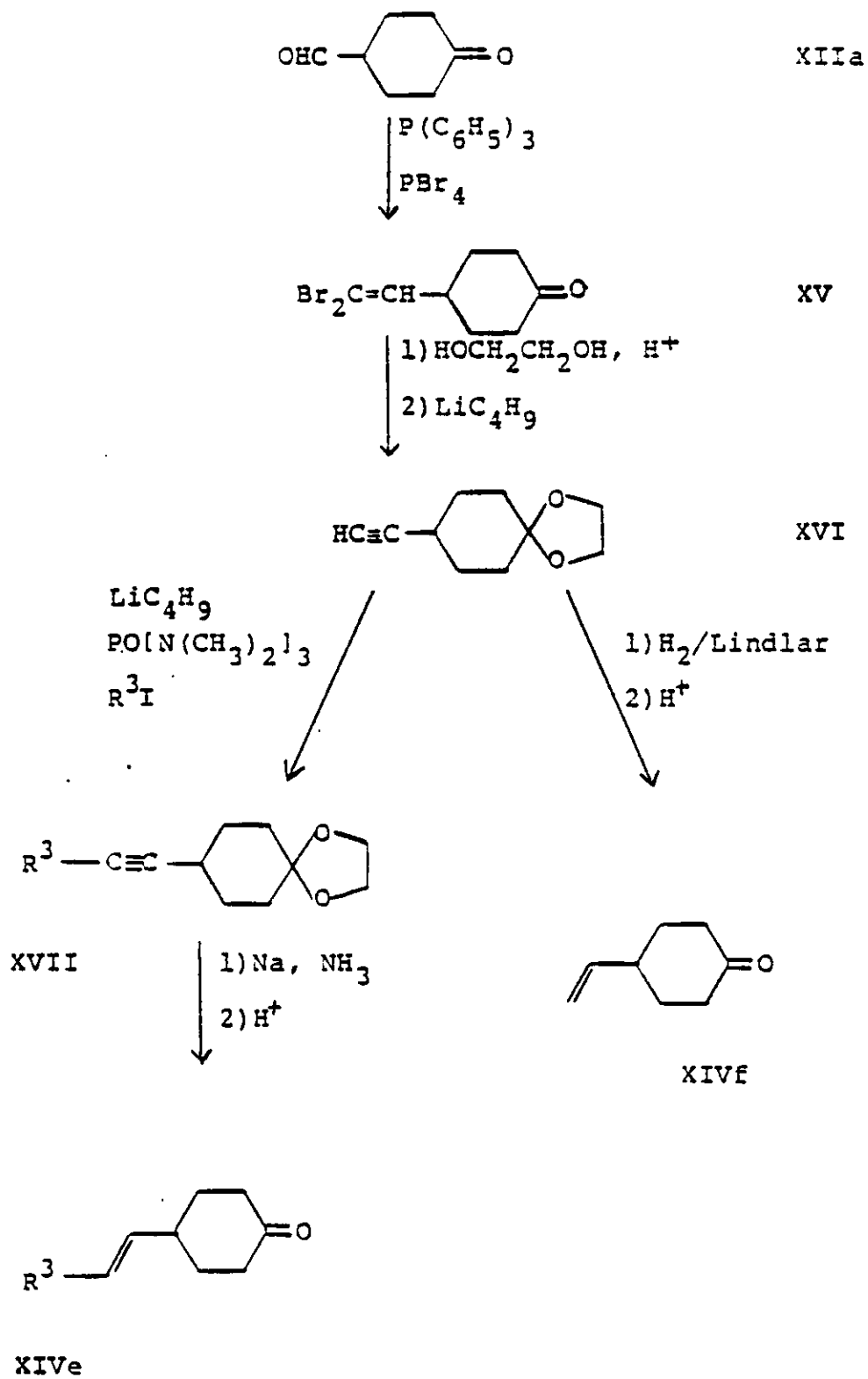
The compounds of formula XXXIXa are novel and are also an object of the present invention. They can be prepared according to methods known per se, for example by reacting the corresponding compounds which have a cyano group in place of the alkenoyl group with a (2E-alkenyl)magnesium bromide or a (3-alkenyl)magnesium bromide.

The compounds of formulae II, IV, VII and IX in which  $\text{R}^1$  is different from alkyl and the compounds of formulae III, V, VI, X and LV are also novel. The preparation of these compounds is illustrated on the basis of representative examples in the following Reaction Schemes 1-7 in which R signifies hydrogen or alkyl,  $\text{R}^3$  signifies alkyl and  $\text{R}^4$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl.

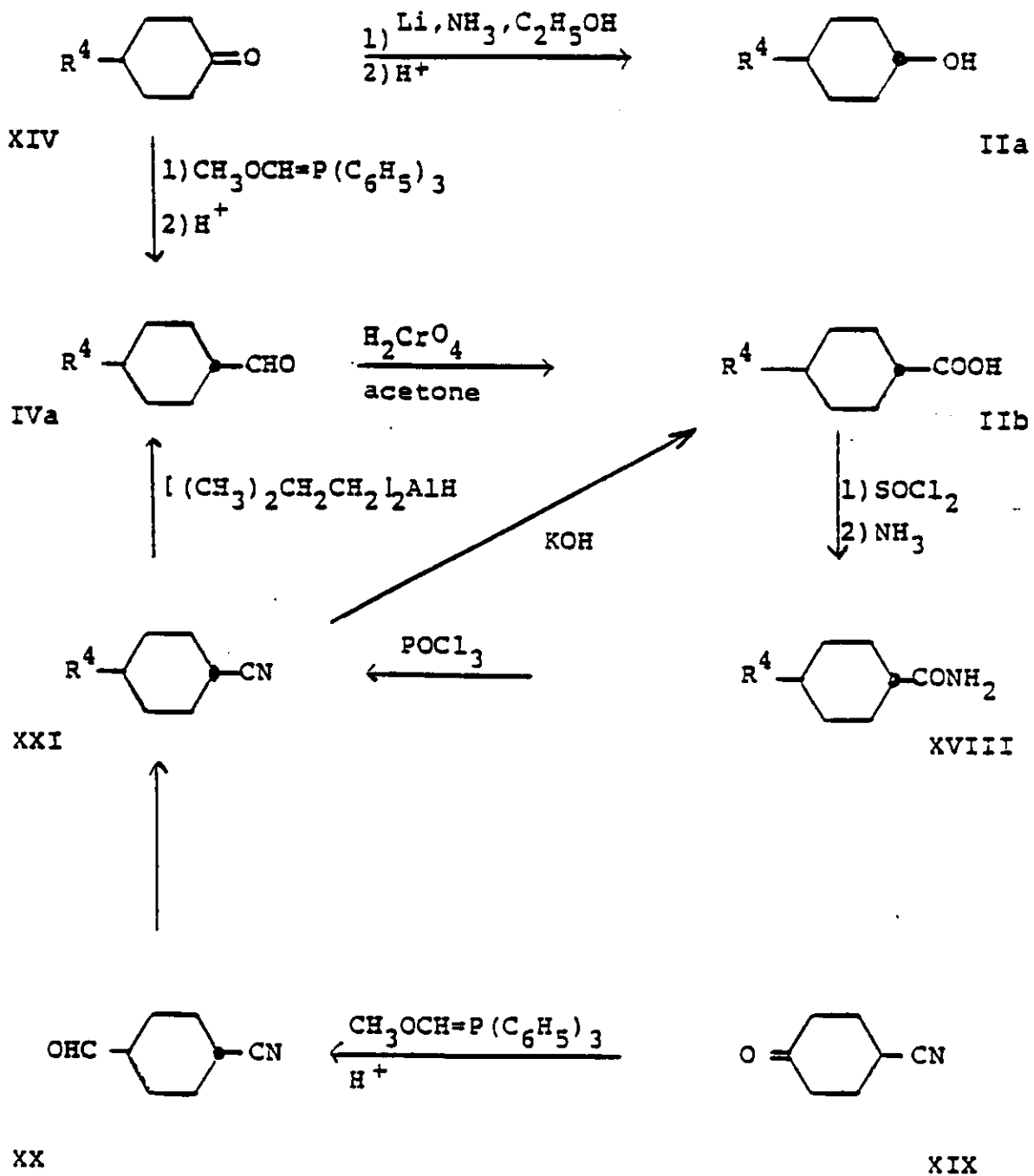
Scheme 1



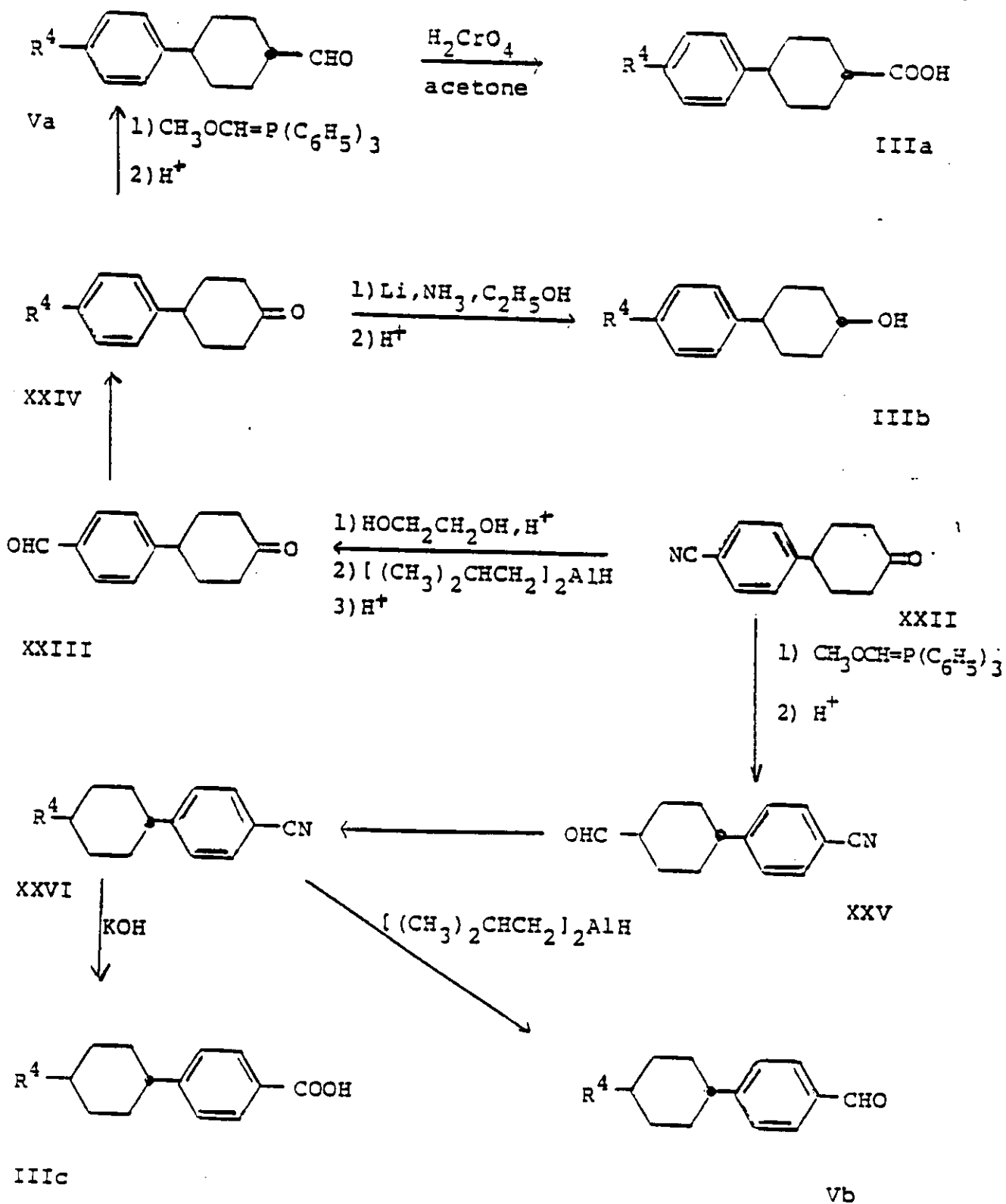
Scheme 2



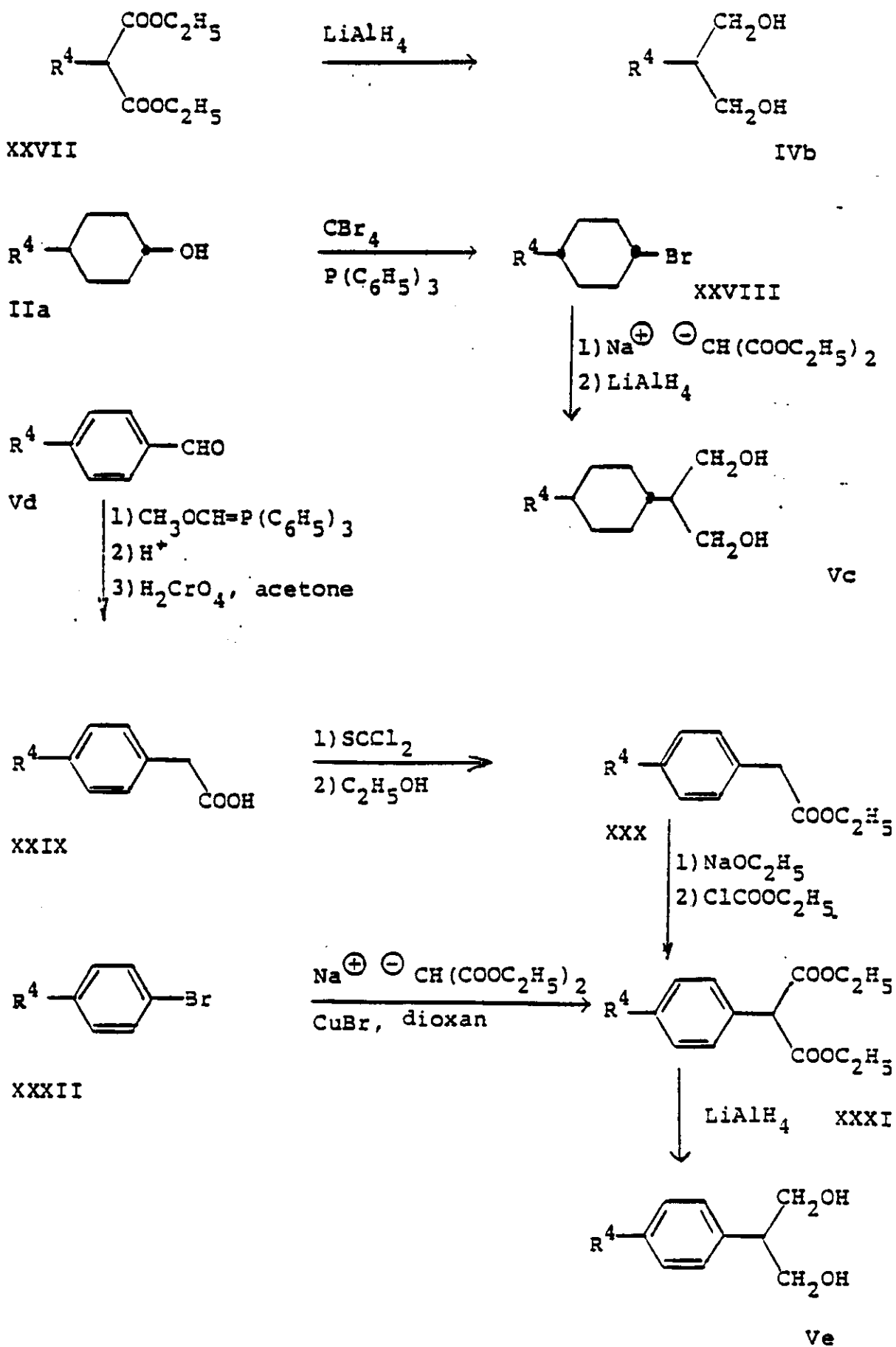
Scheme 3



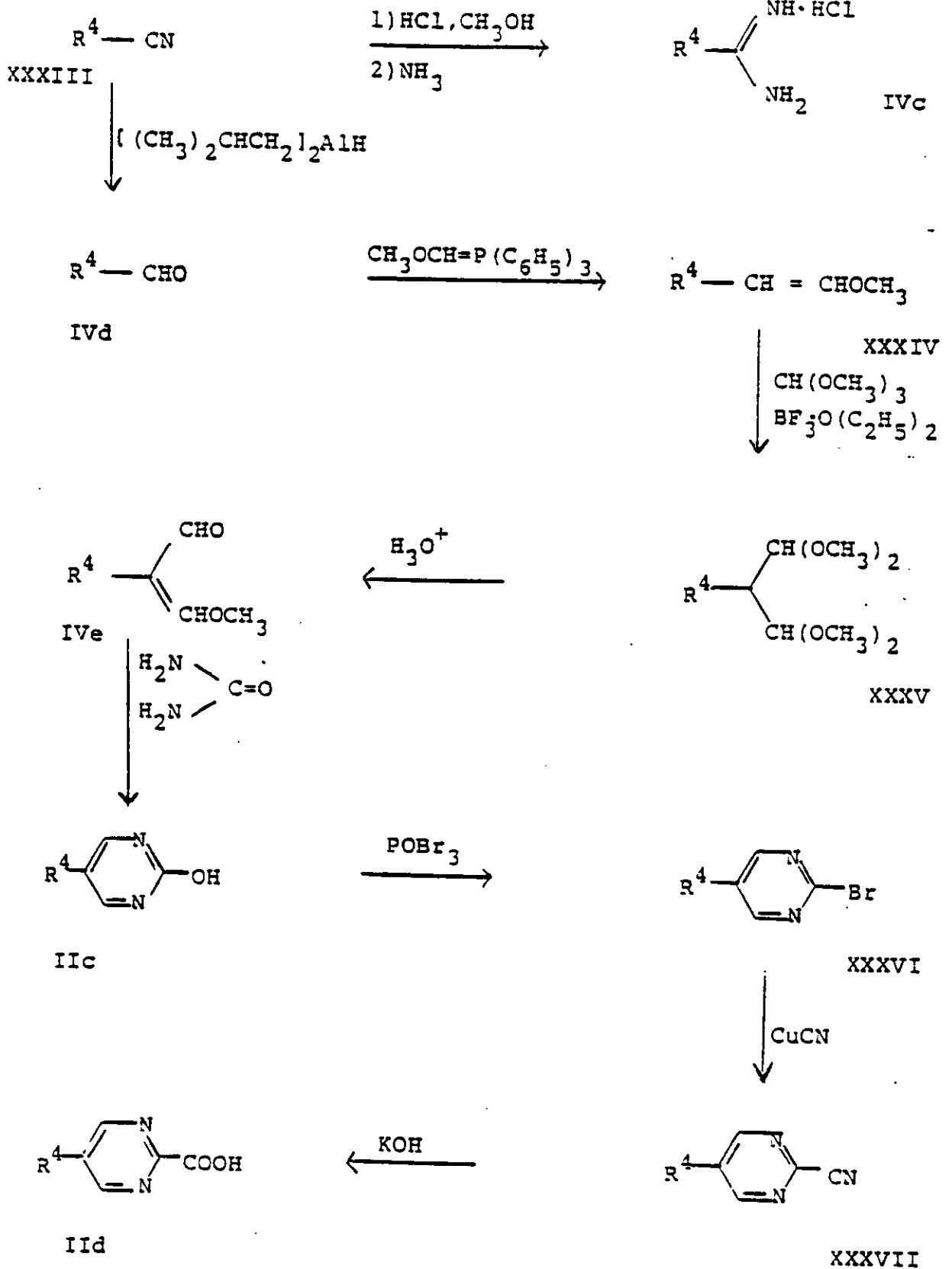
Scheme 4



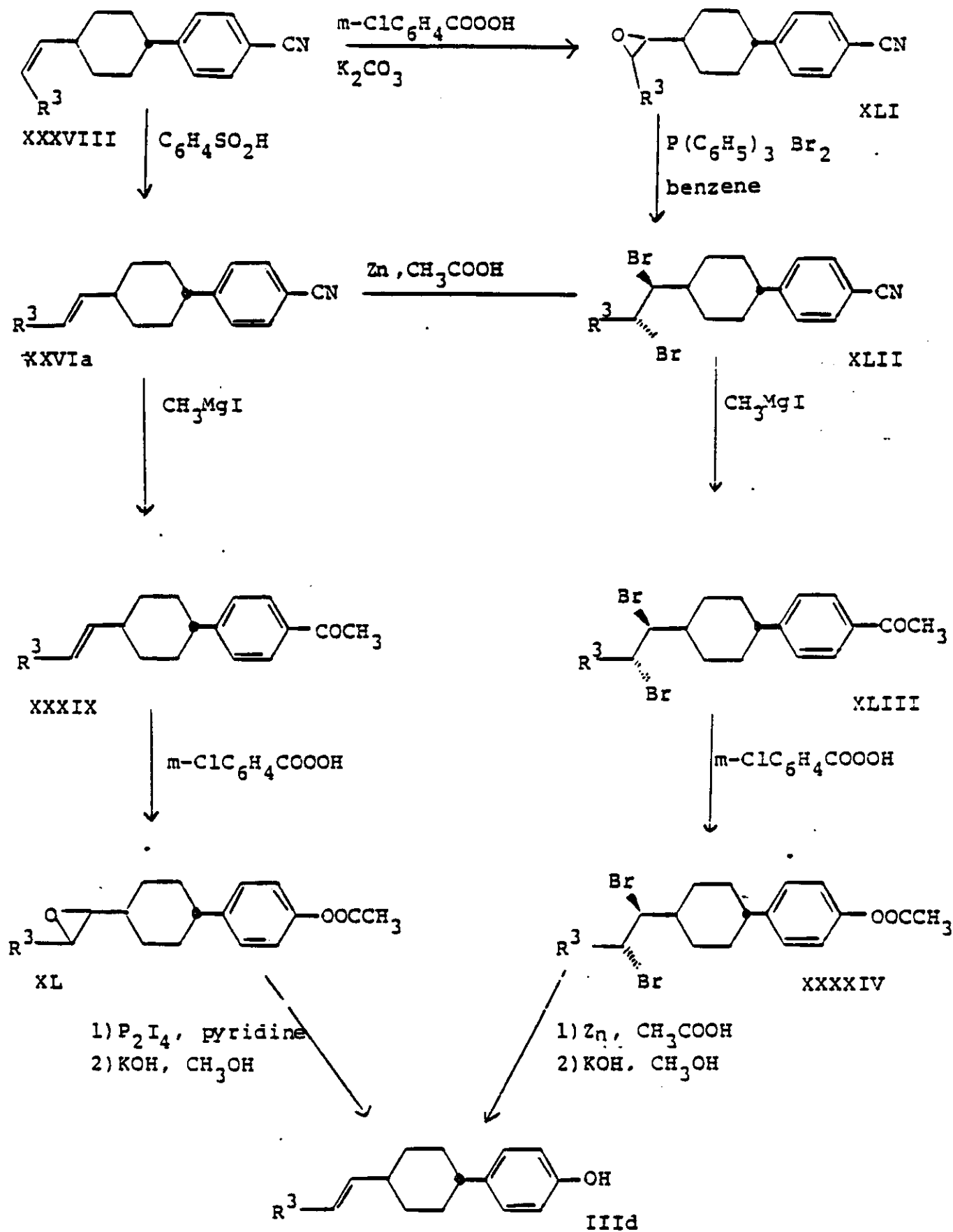
Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7



The compounds of formula XIII can be converted into the corresponding alkenyl compounds in an analogous manner to Scheme 3.

The introduction of the alkenyl groups in accordance with XX → XXI, XXIII → XXIV and XXV → XVI can be carried out in an analogous manner to the method described in Scheme 1. Further alternatives for the introduction of alkenyl groups are illustrated in Examples 19-22 hereinafter.

Alkenylphenols can be obtained, for example, by reacting p-hydroxybenzaldehyde with (2-methoxyethoxy)-methyl chloride (protection of the hydroxy group), subsequently introducing the alkenyl group according to the method described in Scheme 1 and cleaving off the protecting group by means of zinc bromide.

4'-Cyano-4-biphenylcarboxaldehyde can be obtained, for example, by reacting 4-bromobiphenyl firstly with  $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$  and titanium tetrachloride and then with water and converting the bromo-aldehyde obtained with copper(I) cyanide in dimethylformamide into the cyano-aldehyde. This can then be further reacted, for example, in an analogous manner to Scheme 3.

The halomethyl derivatives of formula LV can be obtained, for example, from the corresponding aldehydes by reduction with sodium borohydride, reaction of the hydroxymethyl derivative with p-tosyl chloride and conversion of the tosylate into the halide, e.g. with sodium iodide in acetone.

In the above reactions there are obtained in certain cases mixtures of cis trans-isomeric cyclohexane derivatives which, however, can be separated in a manner known per se, e.g. by chromatography and/or crystallization.

Further, there are obtained in certain cases E/Z-mixtures of alkenyl compounds, especially when the alkenyl groups are introduced by a Wittig reaction in accordance with Schemes 1, 3 and 4 and in accordance with process variant d). Such mixtures can also be separated according to methods known per se, e.g. by chromatography. In this case, silica gel impregnated with silver nitrate has been found to be especially advantageous. If desired, Z-isomers can be converted into a mixture containing predominantly the E-form by equilibration with sulphinic acids, e.g. benzenesulphinic acid or p-toluenesulphinic acid. Further, for example, the Z-form or E-form can be converted into the E-form or Z-form by reaction with a peracid (e.g. m-chloroperbenzoic acid) in the presence of

potassium carbonate, halogenation of the epoxide with triphenylphosphine-bromine in benzene and reduction of the bromide with zinc in glacial acetic acid. On the other hand, the configuration is retained, for example, when an alkenyl compound is oxidized with a peracid (e.g. m-chloroperbenzoic acid) and the epoxide is reduced with diphosphortetraiodide in pyridine or when an alkenyl compound is halogenated with bromine in methylene chloride and the bromide is reduced with zinc in glacial acetic acid. Such reactions are illustrated in Scheme 7 above and are described in detail e.g. by P.E. Sonnet in *Tetrahedron* **36**, 557-604 (1980). They can be used with advantage for optimizing the yield with respect to the desired isomers.

In process variants a, b, c, e, f, g and h there are conveniently used starting materials in which the alkenyl group is already present in the desired configuration.

The Wittig Reaction in accordance with process variant d generally gives a mixture in which the corresponding Z-alkenyl compound is predominantly present. For the manufacture of the compounds of formula I in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signify Z-alkenyl residues, an isomerization can therefore generally be omitted. For the manufacture of the compounds of formula I in which one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies E-alkenyl and the other signifies Z-alkenyl, the E-alkenyl residue is preferably introduced first (optionally via isomerization of the Z-alkenyl residue) and then the reaction in accordance with process variant d) is carried out. However, the Z-alkenyl residue can be introduced first and this can be protected, for example as the dibromide (by reaction with bromine), during an isomerization of the other alkenyl residue which may be carried out. For the manufacture of the compounds of formula I in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signify E-alkenyl residues, the isomerization of the two alkenyl residues can be carried out preferably as a final step. However, an already present E-alkenyl residue can, if desired, be protected as the dibromide during the isomerization of the other residue. Of course, in all cases simply a chromatographical separation of the isomer mixture obtained can also be carried out.

In the reaction of the compounds of formula XL (Scheme 7) it can be of advantage firstly to saponify the ester group, then to etherify the epoxy-phenol obtained with a compound of formula VIII in an analogous manner to process variant e) and finally to reduce the epoxy group with diphosphortetraiodide in pyridine.

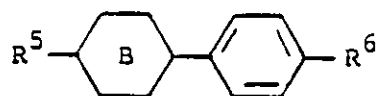
The compounds of formulae IX and X can be obtained in an analogous manner to the methods described above, for

example from nitro-aldehydes or nitro-ketones (e.g. p-nitro-benzaldehyde, 4-(p-nitrophenyl)cyclohexanone) by optional chain-lengthening at the aldehyde or ketone group and alkenylation in an analogous manner to Schemes 1, 3 and 4. The isomerization of a Z-alkenyl group can be carried out, for example, by reaction with N-bromo-succinimide in trifluoroacetic acid and subsequent heating with sodium iodide in dimethylformamide. Further, equilibration with benzenesulphonic acid or reaction with diphenyl disulphide under the influence of light are also suitable.

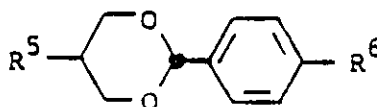
The compounds in accordance with the invention can be used in the form of mixtures with one another and/or with other liquid crystal components such as e.g with substances from the classes of Schiff's bases, azobenzenes, azoxybenzenes, phenylbenzoates, cyclohexanecarboxylic acid phenyl esters, cyclohexanecarboxylic acid cyclohexyl esters, biphenyls, terphenyls, phenylcyclohexanes, cyclohexylbiphenyls, phenylpyrimidines, diphenylpyrimidines, cyclohexylphenylpyrimidines, phenyldioxanes, 2-cyclohexyl-1-phenylethanes and the like. Such substances are known to the person skilled in the art and many of them are, moreover, commercially obtainable.

Having regard to the favourable properties of the compounds in accordance with the invention their amount in liquid crystalline mixtures can vary in wide limits and can amount to up to 100%. The mixtures in accordance with the invention conveniently contain at least about 1 wt.% and preferably about 10-90 wt.% of compounds of formula I.

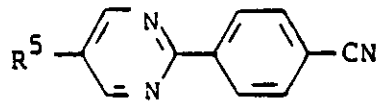
Preferred components which can be used in admixture with one or more compounds of formula I are the compounds of the following general formulae:



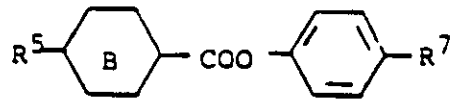
VL



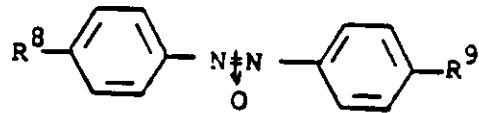
VLI



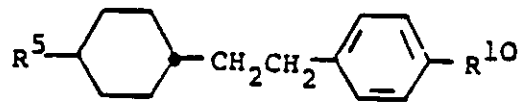
VLII



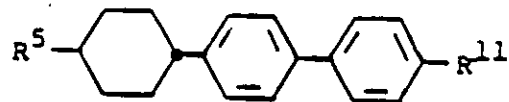
VLIII



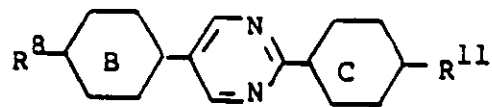
IL



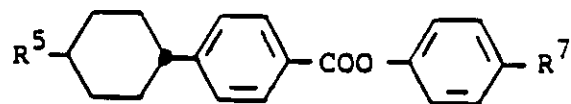
L



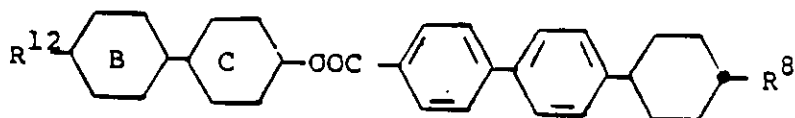
LI



LII



LIII



LIV

wherein the rings B and C represent 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; R<sup>5</sup> signifies alkyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or on a cyclohexane ring also 2Z-alkenyl or on a cyclohexane or m-dioxane ring also 1E-alkenyl; R<sup>6</sup> denotes alkyl, alkoxy, -CN or -NCS; R<sup>7</sup> represents alkyl or alkoxy; R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> signify alkyl; R<sup>10</sup> represents cyano, alkyl, alkoxy, p-alkyl-phenyl, p-alkoxyphenyl, trans-4-alkylcyclohexyl, 4'-alkoxy-4-biphenyl, p-(trans-4-alkylcyclohexyl)-phenyl, 2-(trans-4-alkylcyclohexyl)ethyl, p-[2-(trans-4-alkylcyclohexyl)ethyl]phenyl or 2-[p-(trans-4-alkylcyclohexyl)phenyl]ethyl; R<sup>11</sup> denotes cyano or alkyl; R<sup>12</sup> signifies alkyl, 3E-alkenyl or on a cyclohexane ring also 1E-alkenyl; and the alkyl, alkoxy and alkenyl residues in R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are straight-chain residues with a maximum of 7 carbon atoms.

The mixtures in accordance with the invention can also contain optically active compounds (for example optically active biphenyls) and/or dichroic colouring substances (for example azo, azoxy or anthraquinone colouring substances). The amount of such compounds is determined by the solubility and the desired pitch, colour, extinction and the like. Preferably, the amount of optically active compounds amounts to a maximum of about 4 wt.% and the amount of dichroic colouring substances amounts to a maximum of about 10 wt.% in the total mixture.

The manufacture of the mixtures in accordance with the invention can be carried out in a manner known per se, e.g. by heating a mixture of the components to a temperature barely above the clearing point and subsequently cooling down. The manufacture of an electro-optical device can also be carried out in a manner known per se, e.g. by evacuating a suitable cell and introducing the mixture into the evacuated cell.

The compounds of formulae VL-VLIII, L, LI, LIII and LIV in which R<sup>5</sup> or R<sup>12</sup> signifies alkenyl are novel. They can be prepared according to the methods described above.

The manufacture of the compounds in accordance with the invention is illustrated further by the following

Examples. C signifies a crystalline phase, S signifies a smectic phase, S<sub>B</sub> signifies a smectic B phase, N signifies a nematic phase and I signifies the isotropic phase.

#### Example 1

a) 261.2 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride were suspended in 550 ml of t-butyl methyl ether and the suspension was treated at -10°C with 90.53 g of potassium t-butyrate. The cooling bath was removed and the mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature. The suspension was subsequently treated slowly at -10°C with a solution of 70 g of 4,4-ethylenedioxcyclohexanone in 350 ml of tetrahydrofuran, the mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature, then treated with water and extracted three times with diethyl ether. The organic phases were washed twice with water and the aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The combined organic phases were dried over magnesium sulphate and concentrated. The crystalline residue obtained was dissolved in ethyl acetate, diluted with petroleum ether, filtered and freed from solvent. Distillation of the yellow oil obtained (100 g) gave in the main run (71°C/0.20-0.17 Torr) 75.28 g (91.17%) of 1,1-ethylenedioxy-4-(methoxymethylene)cyclohexane as a clear, colourless liquid.

b) A mixture of 10.55 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(methoxymethylene)cyclohexane, 130 ml of water and 200 ml of glacial acetic acid was heated to reflux for 1 hour. The solvent was subsequently distilled off on a rotary evaporator and the distillate was extracted twice with methylene chloride. The distillation residue (a yellow oil) was diluted with 200 ml of water, neutralized with sodium carbonate solution and extracted three times with methylene chloride. The organic phases were washed with saturated sodium carbonate solution and the aqueous phases were back-extracted with methylene chloride. The organic phases were dried over magnesium sulphate and evaporated. Distillation of the residual, yellow oil gave, at 70°C/0.15 Torr, 6.7 g (93%) of 4-formylcyclohexanone.

#### Example 2

a) A solution of 36.72 g of triphenylphosphine in 200 ml of methylene chloride was treated slowly at -20°C with 23.22 g of carbon tetrabromide and the mixture was stirred for a further 10 minutes. The mixture was subsequently added dropwise by means of a cannula to a solution, cooled to -60°C, of 6.30 g of 4-formylcyclohexanone in 100 ml of methylene chloride. The reaction mixture was stirred for a further 15 minutes at -60°C and then partitioned in water/

methylene chloride. The aqueous phases were extracted twice with methylene chloride. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate and evaporated. Low-pressure chromatography of the pale yellow oil obtained (16 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave 12.08 g (85.8%) of 4-(2,2-dibromovinyl)cyclohexanone as a pale yellow liquid.

b) A mixture of 2 g of 4-(2,2-dibromovinyl)cyclohexanone, 3.43 g of ethylene glycol, 0.202 g of p-toluenesulphonic acid and 240 ml of benzene was boiled at reflux for 5 hours with the separation of water. The reaction mixture was subsequently treated with potassium carbonate, stirred briefly and left to stand overnight. Thereafter, the mixture was filtered and the filtrate was freed from solvent on a rotary evaporator. The residue was taken up in 200 ml of methylene chloride and the solution was washed twice with dilute sodium hydroxide solution and once with water. The aqueous phases were back-extracted with methylene chloride. The organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. There were thus obtained 14 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(2,2-dibromovinyl)cyclohexane as a light yellow, crystallizing liquid.

c) A solution of 14 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(2,2-dibromovinyl)cyclohexane in 70 ml of tetrahydrofuran was cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$  and treated slowly at this temperature with 76.62 ml of a 1.4M solution of butyl lithium in hexane (exothermic reaction). The cooling bath was removed and the mixture was left to warm to  $20^{\circ}\text{C}$  within about 20 minutes. The reaction mixture was subsequently treated with 150 ml of water and extracted three times with diethyl ether. The organic phases were washed twice with water and the wash-water was back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Low-pressure chromatography of the residual, yellow liquid (8 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 7:93) gave 6.5 g (91%) of 4-ethynyl-1,1-ethylenedioxcyclohexane as a clear liquid.

d) A solution of 6.5 g of 4-ethynyl-1,1-ethylenedioxcyclohexane in 40 ml of tetrahydrofuran was treated at  $-20^{\circ}\text{C}$  with 39.1 ml of a 1.4M solution of butyl lithium in hexane. The mixture was subsequently treated at  $0^{\circ}\text{C}$  with 60 ml of hexamethylphosphoric acid triamide (brief temperature increase to  $26^{\circ}\text{C}$ ) and then dropwise with 6.5 ml of propyl iodide. The cooling bath was removed and the mixture was left to warm to room temperature. A white precipitate formed. After 30 minutes the reaction mixture was treated with 150 ml of water and extracted three times

with hexane. The organic phases were washed three times with water and the wash-water was back-extracted with hexane. The organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and freed from solvent on a rotary evaporator. Low-pressure chromatography of the yellow liquid obtained (9 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) and treatment with active carbon gave 6.23 g (76.5%) of 1,1-ethylenedioxy-4-(1-pentynyl)cyclohexane as a slightly pale yellow liquid.

e) A solution of 4.5 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(1-pentynyl)cyclohexane in 54 ml of tetrahydrofuran was treated dropwise with about 50 ml of pre-condensed ammonia in a sulphonation flask equipped with magnetic stirrer. The mixture was subsequently treated portionwise at  $-78^{\circ}\text{C}$  within 7 hours with 1.3 g of sodium. 1.5 hours after the last addition the ammonia was evaporated off and the reaction mixture was neutralized with 25% hydrochloric acid and left to stand overnight. Thereafter, the reaction mixture was partitioned three times in water/diethyl ether. The aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and freed from solvent on a rotary evaporator. The pale yellow liquid obtained (3.8 g) was treated with 200 ml of acetone and 0.1 ml of concentrated sulphuric acid. The mixture was heated to reflux for 10 minutes, then treated with water and freed from acetone on a rotary evaporator. The residue was partitioned three times in methylene chloride/water. The aqueous phases were back-extracted with methylene chloride. The organic phases were dried over magnesium sulphate and evaporated. Chromatographic separation of the residual, yellow liquid (3.5 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 7:93) gave 3.0 g (83.5%) of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanone as a pale yellow liquid.

### Example 3

1.63 g of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanone were dissolved in 8 ml of diethyl ether and 14 ml of ethanol. The solution was subsequently treated dropwise with about 70 ml of ammonia and the mixture was treated portionwise with lithium wire until the colour of the reaction mixture remained constant for 1.5 hours (about 1.3 g of lithium). Thereafter, the ammonia was evaporated off and the mixture was made acid with ammonium chloride and hydrochloric acid and left to stand for 3 days. The reaction mixture was then partitioned in diethyl ether/water and the aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and freed from solvent on a rotary evaporator. Low-pressure chromatography of the residual, yellow oil on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave

1.47 g (89.1%) of trans-4-(trans-1E-pentenyl)cyclohexanol as a light yellow, viscous oil.

The following compound was prepared in an analogous manner:

trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexanol.

Example 4

a) 7 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride were suspended in 35 ml of t-butyl methyl ether and the suspension was treated at -20°C with 2.43 g of potassium t-butyrate. The mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature, then treated dropwise at -20°C with a solution of 2 g of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanone in 18 ml of tetrahydrofuran and the mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature. The reaction mixture was subsequently treated with water and extracted three times with 50 ml of diethyl ether each time. The extracts were washed with water and the wash-water was back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and freed from solvent. The residue was dissolved in ethyl acetate and the solution was diluted with petroleum ether, freed from precipitated triphenylphosphine oxide by filtration and the filtrate was concentrated. This procedure for the separation of triphenylphosphine oxide was repeated twice and the crude product of 1-(methoxymethylene)-4-(1E-pentenyl)cyclohexane obtained was processed without additional purification.

b) 2.75 g of 1-(methoxymethylene)-4-(1E-pentenyl)cyclohexane (crude product from paragraph a) were heated to boiling for 30 minutes with 100 ml of tetrahydrofuran/2N hydrochloric acid (vol. 4:1) and then stirred overnight at room temperature. The mixture was subsequently treated with 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The extracts were washed with dilute sodium hydrogen carbonate solution and water and the aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and evaporated. Low-pressure chromatography of the residual yellowish liquid (2.5 g) on silica gel with petroleum ether and ethyl acetate/petroleum ether (vol. 3:97) gave 1.65 g (76%) of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxaldehyde.

c) A solution of 1.6 g of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxaldehyde in 120 ml of acetone was cooled to -10°C, treated dropwise with 8N chromic acid (about 10 ml) until the colour of the reaction mixture remained brown-orange and the mixture was stirred for a further 1 hour. Excess chromic acid was reduced by adding isopropanol. The green

solution was subsequently partitioned three times in water/methylene chloride. The organic extracts were washed twice with water and the wash-water was back-extracted with methylene chloride. The organic phases were dried over magnesium sulphate and evaporated. The pale brown crystalline residue (2.01 g) was dissolved partially in 20 ml of petroleum ether. Undissolved residue was filtered off and the filtrate was evaporated. Recrystallization of the residue obtained from 60 ml of petroleum ether at  $-78^{\circ}\text{C}$  gave 866 mg (49.5%) of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid as white crystals.

d) A mixture of 1.29 g of 4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid and 20 ml of a 11 percent (wt./vol.) solution of potassium hydroxide in diethylene glycol was boiled at reflux for 20 hours while gassing with argon. The reaction mixture was subsequently made slightly acid with 25 percent hydrochloric acid and partitioned three times in water/ethylene chloride. The organic extracts were washed twice with water and the wash-water was back-extracted with methylene chloride. The organic phases were dried over magnesium sulphate and freed from solvent on a rotary evaporator. Recrystallization of the dark brown, crystallizing oil obtained (1.17 g) from 50 ml of petroleum ether at  $-78^{\circ}\text{C}$  gave 0.44 g of trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid as pale brown crystals. The mother liquor containing 0.695 g of crude cis/trans-4-(1E-pentenyl)-cyclohexanecarboxylic acid was not worked-up.

The following compound was prepared in an analogous manner:

trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexanecarboxylic acid.

#### Example 5

a) 10.4 g of triphenyl-methoxymethyl-phosphonium chloride were suspended in 60 ml of t-butyl methyl ether while gassing with argon in a sulphonation flask equipped with a thermometer, a mechanical stirrer, a dropping funnel and a solid substance addition tube and the suspension was treated with 3.6 g of solid potassium t-butylate at  $-10^{\circ}\text{C}$  within 10 minutes. After completion of the addition the mixture was stirred for a further 30 minutes at  $-10^{\circ}\text{C}$  to  $0^{\circ}\text{C}$  and then the deep orange, heterogeneous reaction mixture was treated dropwise at  $0^{\circ}\text{C}$  with a solution of 4.2 g of 4-(p-cyanophenyl)cyclohexanone in 50 ml of absolute tetrahydrofuran. The reaction mixture was subsequently stirred for a further 2 hours at room temperature, then poured into 500 ml of hexane and filtered. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the concentrated residue (7.1 g) on silica gel with ethyl

acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 4.5 g (94%) of p-[4-(methoxymethylene)cyclohexyl]benzotrile as a colourless oil; purity 95%, Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 1:9) 0.30.

b) A mixture of 4.2 g of p-[4-methoxymethylene)cyclohexyl]benzotrile and 100 ml of tetrahydrofuran/2N hydrochloric acid (vol. 4:1) was heated to reflux for 30 minutes in a round flask. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed once with 100 ml of water, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were obtained 3.9 g (100%) of 4-(p-cyanophenyl)cyclohexanecarboxaldehyde as a colourless oil which was used in the next step without further purification; trans/cis ratio about 3:1. Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 3:7) 0.41. By crystallization from hexane there could be obtained pure trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexanecarboxaldehyde; m.p. 57.1°C.

c) A suspension of 29.0 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 200 ml of t-butyl methyl ether was treated within 10 minutes with 9.7 g of potassium t-butyrate while gassing with argon at -10°C and the mixture was stirred for a further 1 hour. The mixture was then treated dropwise within 15 minutes at -10°C with a solution of 12.0 g of trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexanecarboxaldehyde in 90 ml of t-butyl methyl ether and the resulting mixture was stirred for a further 1 hour at 0°C. The reaction mixture was subsequently poured into 150 ml of water and extracted three times with 150 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The resulting, viscous oil was dissolved in 20 ml of ethyl acetate and the clear solution was diluted with 300 ml of petroleum ether and left to stand for 10 minutes at -20°C. The precipitated triphenylphosphine oxide was subsequently filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the residue (16.3 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 10.1 g (74%) of p-[trans-4-(2-methoxyvinyl)cyclohexyl]benzotrile as colourless crystals; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.32.

d) A solution of 10.1 g of p-[trans-4-(2-methoxyvinyl)cyclohexyl]benzotrile in 200 ml of tetrahydrofuran/2N hydrochloric acid (vol. 4:1) was heated to reflux for 1 hour. The reaction mixture was subsequently poured into 200 ml of water and extracted three times with 150 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium

sulphate and concentrated, whereby 9.8 g of [trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]acetaldehyde were obtained as light yellowish crystals (purity 98.7%). Recrystallization of a sample from hexane/t-butyl methyl ether (vol. 1:1) gave pure aldehyde with m.p. 43.4°C.

e) A suspension of 4.5 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 40 ml of t-butyl methyl ether was treated within 3 minutes with 1.5 g of potassium t-butyrate while gassing with argon at -10°C and the solution was stirred for a further 1 hour at 0-5°C. The suspension was then treated dropwise within 5 minutes at 0°C with a solution of 2.0 g of [trans-4-(p-cyanophenyl)-cyclohexyl]acetaldehyde in 20 ml of t-butyl methyl ether and the mixture was stirred for a further 2 hours at room temperature. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The resulting, viscous oil was dissolved in 15 ml of ethyl acetate and the clear solution was treated with 250 ml of petroleum ether. After leaving to stand for 10 minutes at -20°C the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the residue (3.3 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 2.04 g (91%) of p-[trans-4-(3-methoxy-2-propenyl)cyclohexyl]benzotrile as a colourless oil; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.33.

f) A solution of 2.04 g of p-[trans-4-(3-methoxy-2-propenyl)cyclohexyl]benzotrile in 100 ml of tetrahydrofuran/2N hydrochloric acid (vol. 4:1) was heated to reflux for 1 hour. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated, whereby 1.9 g (99%) of 3-[trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]propionaldehyde were obtained as colourless crystals; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.15.

g) A suspension of 6.4 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 80 ml of t-butyl methyl ether was treated within 3 minutes with 2.1 g of potassium t-butyrate while gassing with argon at 0°C and the mixture was stirred for a further 1 hour at 0-5°C. The mixture was then treated dropwise within 5 minutes at 0°C with a solution of 3.0 g of 3-[trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]propionaldehyde in 20 ml of t-butyl methyl ether and the resulting mixture was stirred for a further 2 hours at room temperature. The reaction mixture was subsequently

poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residue was dissolved in 15 ml of ethyl acetate and the clear solution was treated with 250 ml of petroleum ether. After leaving to stand for 10 minutes at  $-20^{\circ}\text{C}$  the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the residue (5.5 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 2.95 g (88%) of p-[trans-4-(4-methoxy-3-butenyl)cyclohexyl]benzotrile as colourless crystals.

h) A solution of 2.95 g of p-[trans-4-(4-methoxy-3-butenyl)cyclohexyl]benzotrile in 100 ml of tetrahydrofuran/2N hydrochloric acid (vol. 4:1) was heated to reflux for 15 minutes. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated, whereby 2.6 g (93%) of 4-[trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]butyraldehyde were obtained as a slightly yellowish oil; Rf-value (toluene/ethyl acetate vol. 95:5) 0.23.

The following compounds were prepared in an analogous manner:

4-Cyanocyclohexanecarboxaldehyde,  
(4-cyanocyclohexyl)acetaldehyde,  
3-(4-cyanocyclohexyl)propionaldehyde,  
4-(4-cyanocyclohexyl)butyraldehyde,  
trans-4-(4'-cyano-4-biphenyl)cyclohexanecarboxaldehyde,  
[trans-4-(4'-cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]-acetaldehyde,  
3-[trans-4-(4'-cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]propionaldehyde,  
4-[trans-4-(4'-cyano-4-biphenyl)cyclohexyl]butyraldehyde.

#### Example 6

a) 10.0 g of 4'-bromo-4-biphenylcarboxaldehyde and 5.31 g of copper(I) cyanide were dissolved in 80 ml of dimethylformamide while gassing with argon and the solution was heated to reflux for 15 hours at  $180^{\circ}\text{C}$  bath temperature. Thereafter, the reaction mixture was poured cautiously into 200 ml of 25 percent ammonia and extracted three times with 200 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed once with 200 ml of 25 percent ammonia and twice with 200 ml of water each time, dried

over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the yellowish, crystalline residue (8.7 g) on silica gel gave 5.85 g (74%) of 4'-cyano-4-biphenylcarboxaldehyde as slightly yellowish crystals; Rf-value (toluene/ethyl acetate vol. 90:10) 0.27.

b) A suspension of 12.4 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 120 ml of t-butyl methyl ether was treated within 3 minutes with 4.1 g of potassium t-butyrate while gassing with argon at 0°C and the mixture was stirred for a further 1 hour at 0°C. Thereafter, the mixture was treated within 10 minutes with a solution of 5.0 g of 4'-cyano-4-biphenylcarboxaldehyde in 40 ml of tetrahydrofuran and the resulting mixture was stirred for a further 1.5 hours at room temperature. The reaction mixture was subsequently poured into 200 ml of water and extracted three times with 150 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 150 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residue obtained was dissolved in 25 ml of ethyl acetate and the solution was treated with 350 ml of petroleum ether. After leaving to stand for 10 minutes at -20°C the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the dark brown oil (9.5 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave 5.2 g (91%) of 4'-(2-methoxyvinyl)-4-biphenylcarbonitrile as yellowish crystals; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.17.

c) A mixture of 4.9 g of 4'-(2-methoxyvinyl)-4-biphenylcarbonitrile and 80 ml of glacial acetic acid/water (vol. 2:1) was heated to reflux for 1.5 hours at 100°C bath temperature. The reaction mixture was subsequently poured into 150 ml of water and extracted three times with 100 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed with 100 ml of water and with 100 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were obtained 4.8 g of (4'-cyano-4-biphenyl)acetaldehyde as a yellowish, crystalline residue which was processed without additional purification; Rf-value (toluene/ethyl acetate vol. 90:10) 0.37.

d) (4'-Cyano-4-biphenyl)acetaldehyde was converted in an analogous manner to paragraph b) into 4'-(3-methoxy-2-propenyl)-4-biphenylcarbonitrile; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.20.

e) 4'-(3-Methoxy-2-propenyl)-4-biphenylcarbonitrile was converted in an analogous manner to paragraph c) into 3-(4'-cyano-4-biphenyl)propionaldehyde; Rf-value (toluene/ethyl acetate vol. 95:5) 0.34.

Example 7

A suspension of 7.34 g of methyl-triphenylphosphonium bromide in 90 ml of t-butyl methyl ether was treated within 2 minutes with 2.3 g of potassium t-butylate while gassing with argon at 0°C and the mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature. Thereafter, the mixture was treated dropwise within 5 minutes with a solution of 3.5 g of 4-[trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]butyraldehyde in 20 ml of t-butyl methyl ether and the resulting mixture was stirred for a further 20 hours at room temperature. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residue was dissolved in 15 ml of ethyl acetate and the clear solution was treated with 250 ml of petroleum ether. After leaving to stand for 10 minutes at -20°C the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the oily residue (4.8 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 3.1 g (89%) of a yellowish oil. Recrystallization at -20°C from methanol finally gave 2.76 g (80%) of p-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile as colourless crystals; m.p. (C-I) 29.8°C, cl.p. (N-I) 10.2°C.

The following compounds were manufactured in an analogous manner:

p-(trans-4-Vinylcyclohexyl)benzotrile; m.p. (C-I) 56.4°C, cl.p. (N-I) 28.5°C,

p-(trans-4-allylcyclohexyl)benzotrile; m.p. (C-I) 29.2°C,

p-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]benzotrile; m.p. (C-N) 49.5°C, cl.p. (N-I) 52.5°C,

4'-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]-4-biphenyl-carbonitrile ; m.p. (C-N) 119.2°C, cl.p. (N-I) 232.7°C,

4'-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenyl-carbonitrile; m.p. (C-N) 77.4°C, cl.p. (N-I) 200.8°C,

4'-(3-butenyl)-4-biphenylcarbonitrile; m.p. (C-I) 69.3°C, cl.p. (N-I) 45°C,

4-(3-butenyl)cyclohexanecarbonitrile.

Example 8

a) A suspension of 3.6 g of butyltriphenylphosphonium bromide in 40 ml of t-butyl methyl ether was placed at room temperature while gassing with argon in a sulphonation flask equipped with a thermometer, a mechanical stirrer, a dropping funnel and a solid substance addition tube, treated with 1.01 g of potassium

t-butylate and stirred at room temperature for a further 1 hour. The deep orange, heterogeneous reaction mixture was subsequently cooled to  $-60^{\circ}\text{C}$  and treated within 15 minutes with a solution of 1.28 g of trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexanecarboxaldehyde in 10 ml of t-butyl methyl ether. The reaction mixture was stirred for a further 60 minutes while warming slowly to  $-30^{\circ}\text{C}$ , then poured into 100 ml of water and extracted three times with 50 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed once with 50 ml of water, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the residue (3.45 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 3:97) gave 1.52 g (99%) of p-[trans-4-(1-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile (1E-pentenyl/1Z-pentenyl ratio about 5:95) as a colourless oil; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 3:97) 0.19.

b) A mixture of 1.51 g of 90 percent m-chloroperbenzoic acid and 3.0 g of ground potassium carbonate in 60 ml of methylene chloride was placed at  $0^{\circ}\text{C}$  while gassing with argon in a sulphonation flask equipped with a thermometer, a dropping funnel and a mechanical stirrer and treated within 15 minutes with a solution of 2.0 g of p-[trans-4-(1-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile (1E-pentenyl/1Z-pentenyl ratio about 5:95) in 20 ml of methylene chloride. The cooling bath was subsequently removed and the reaction mixture was treated after a total of 75 minutes and 105 minutes with a further 0.75 g of 90 percent m-chloroperbenzoic acid each time. The reaction mixture was stirred for a further 60 minutes at room temperature, then poured into 50 ml of 10 percent (wt./vol.) sodium thiosulphate solution and extracted three times with 100 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed with 50 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were thus obtained 2.1 g (98%) of p-[trans-4-(1,2-epoxypentyl)cyclohexyl]benzotrile (trans-1,2-epoxypentyl/cis-1,2-epoxypentyl ratio about 5:95) as a colourless oil; Rf-values (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90): trans-1,2-epoxypentyl isomer 0.17, cis-1,2-epoxypentyl isomer 0.14.

c) A solution of 2.46 g of triphenylphosphine in 30 ml of methylene chloride was placed at  $0^{\circ}\text{C}$  while gassing with argon in a round flask equipped with a dropping funnel and treated dropwise with an about 1M solution of bromine in methylene chloride until a slight yellow colour persisted. The solution was subsequently concentrated cautiously on a rotary evaporator and the residue was dried in a high vacuum. The resulting, crystalline residue was suspended in 30 ml of benzene, the suspension was treated with a solution of 2.1 g of p-[trans-4-(1,2-epoxypentyl)cyclo-

hexyl]benzonitrile in 10 ml of benzene and the mixture was heated to reflux for 3 hours. Filtration of the warm reaction solution on silica gel with toluene gave 3.0 g of a crystalline crude product which, after low-pressure chromatography (0.5 bar) on silica gel with hexane/toluene (vol. 1:1) yielded 2.61 g (81%) of almost pure p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]benzonitrile as colourless crystals. By recrystallization from 90 ml of petroleum ether/ethyl acetate (vol. 2:1) there were finally obtained 2.09 g (65%) of very pure erythro dibromide; m.p. 140.9°C.

d) A mixture of 2.75 g of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]benzonitrile and 20 ml of glacial acetic acid was treated with 2.42 g of zinc powder at room temperature while gassing with argon in a sulphonation flask equipped with a mechanical stirrer and a thermometer and the mixture was then stirred for 2 hours, whereby the reaction mixture warmed to 33°C and the educt gradually passed into solution. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of petroleum ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time and once with 50 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were thus obtained 1.43 g (99%) of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]benzonitrile in a purity of 99.5%; m.p. (C-N) 15.6°C, cl.p. (N-I) 58.5°C.

The following compounds were manufactured in an analogous manner:

p-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 66.3°C, cl.p. (N-I) 73.0°C,  
p-[trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 45.1°C, cl.p. (N-I) 51.8°C,  
p-[trans-4-(1E-hexenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 14.4°C, cl.p. (N-I) 39.2°C,  
p-[trans-4-(1E-heptenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 17.9°C, cl.p. (N-I) 49.2°C,  
p-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 59.8°C, cl.p. 73.7°C,  
p-[trans-4-(3E-hexenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 31.1°C, cl.p. (N-I) 50.2°C,  
p-[trans-4-(3E-heptenyl)cyclohexyl]benzonitrile;  
m.p. (C-N) 15.4°C, cl.p. (N-I) 48.3°C,  
4'-(3E-pentenyl)-4-biphenylcarbonitrile; m.p. (C-I)  
76.8°C, cl.p. (N-I) 72.6°C,  
4'-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbo-  
nitrile; m.p. (C-N) 125.9°C, cl.p. (N-I) 253.5°C,  
4'-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]-4-biphenylcarbo-  
nitrile; m.p. (C-N) 124.1°C, cl.p. 242.6°C,  
4-(3E-pentenyl)cyclohexanecarbonitrile.

Example 9

A mixture of 3.79 g of p-[trans-4-(1-hexenyl)cyclohexyl]benzotrile (prepared in accordance with Example 8a; 1E-hexenyl/1Z-hexenyl ratio about 5:95) and 758 mg of benzenesulphonic acid in 50 ml of 1,4-dioxan was boiled under reflux for 15 hours while gassing with argon in a round flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser. Subsequently, a further 379 mg of benzenesulphonic acid were added and the mixture was heated to reflux for a further 4 hours. The cooled reaction mixture was then poured into 50 ml of 1N sodium hydroxide solution and extracted three times with 100 ml of hexane each time. The organic phases were washed twice with 50 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. Three-fold crystallization of the quantitatively recovered, equilibrated olefin mixture (1E-hexenyl/1Z-hexenyl ratio 80.4:19.6) from methanol finally gave 1.74 g (46%) of p-[trans-4-(1E-hexenyl)cyclohexyl]benzotrile (containing 0.3% 1Z-hexenyl isomer) with m.p. (C-N) 14.3°C and cl.p. (N-I) 39.5°C. The mother liquors were not worked-up. If desired, these can, however, again be equilibrated and crystallized.

All nitriles manufactured in Example 8 can be obtained in an analogous manner.

Example 10

a) A suspension of 5.1 g of propyl-triphenylphosphonium bromide in 80 ml of t-butyl methyl ether was treated within 5 minutes with 1.48 g of potassium t-butyrate while gassing with argon at -10°C and the mixture was stirred at room temperature for a further 60 minutes. Thereafter, the mixture was treated with 5 minutes at 0°C with a solution of 2.0 g of [trans-4-(p-cyanophenyl)cyclohexyl]-acetaldehyde in 25 ml of t-butyl methyl ether and the resulting mixture was stirred for a further 45 minutes at room temperature. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residue was dissolved in 20 ml of ethyl acetate and the solution was treated with 250 ml of petroleum ether. After leaving to stand for 10 minutes at -20°C the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off and the filtrate was concentrated to dryness. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the yellowish, oily residue (3.33 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 3:97) gave 2.1 g of p-[trans-4-(2-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile as a colourless oil containing 92.7% of p-[trans-2-(2Z-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile and 6.6% of

p-[trans-4-(2E-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile. The material was reacted further without additional purification. If desired, however, this mixture of isomers can be separated by chromatography on silica gel coated with silver nitrate (as illustrated in paragraph d).

b) A solution of 1.59 g of 90 percent m-chloroperbenzoic acid in 60 ml of methylene chloride was treated with 4.0 g of ground potassium carbonate. The suspension obtained was treated dropwise within 5 minutes at 0°C with a solution of 2.1 g of p-[trans-4-(2-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile (containing 92.7% 2Z-isomer and 6.6% 2E-isomer) in 20 ml of methylene chloride and the mixture was then stirred for a further 3 hours at room temperature, whereby a further 0.8 g of m-chloroperbenzoic acid was added after 1 hour and after 2 hours. The reaction mixture was subsequently poured into 150 ml of 10 percent sodium thiosulphate solution and extracted three times with 100 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed with 100 ml of 10 percent sodium thiosulphate solution and with 100 ml of saturated sodium carbonate solution, dried over magnesium sulphate and concentrated. This gave 2.2 g (99%) of p-[trans-4-(2,3-epoxypentyl)-cyclohexyl]benzotrile as colourless crystals; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.15. This material was processed without additional purification.

c) A solution 2.6 g of triphenylphosphine in 30 ml of methylene chloride was treated dropwise at 0°C with a solution of 0.519 ml of bromine in 20 ml of methylene chloride until a slight yellow colour persisted. The yellow suspension obtained was cautiously concentrated to dryness on a rotary evaporator and the yellowish, crystalline residue was dried in a high vacuum (0.5 Torr) at room temperature for 1 hour. The triphenylphosphine-bromine obtained was suspended in 50 ml of toluene and the suspension was concentrated to dryness on a rotary evaporator. Thereafter, the residue was suspended in 30 ml of toluene, the suspension was treated with a solution of 2.2 g of p-[trans-4-(2,3-epoxypentyl)cyclohexyl]benzotrile in 10 ml of toluene and the mixture was stirred for 2 hours at 80°C bath temperature. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the cooled reaction mixture on silica gel with toluene gave 2.83 g (84%) of p-[trans-4-(2,3-dibromopentyl)cyclohexyl]benzotrile as a yellowish oil (containing 66.6% erythro form and 32.8% threo form); Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.33. This material was processed without additional purification.

d) A solution of 1.98 g of p-[trans-4-(2,3-dibromopentyl)cyclohexyl]benzotrile (erythro/threo 66.6:32.8) in 30 ml of glacial acetic acid was treated at room

temperature with 2.0 g of zinc powder while gassing with argon and the suspension was stirred at room temperature for 1 hour. The reaction mixture was subsequently poured into 100 ml of water and extracted three times with 100 ml of petroleum ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the yellowish residue on silver nitrate-coated silica gel with hexane/diethyl ether (vol. 90:10) gave 586 mg (48%) of p-[trans-4-(2E-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile and 171 mg (14%) of p-[trans-4-(2Z-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile as colourless oils. The 2E-isomer has a melting point of 9.6°C and 16.1°C (2 modifications) and a virtual cl.p. of -67°C; the 2Z-isomer has a melting point of -7.7°C and a virtual cl.p. of -54°C.

The coating of silica gel or thin-layer plates with silver nitrate was carried out as follows;

34 g of silver nitrate were dissolved in 1000 ml of acetonitrile. The thin-layer plates were dipped once for a short time in the silver nitrate solution and were there-- after dried for 2 hours at 80°C in vacuo (12 Torr). 300 g of silica gel were then added to the remaining silver nitrate solution, mixed well, cautiously concentrated to dryness on a rotary evaporator and dried at room temperature in a high vacuum (0.5 Torr) for 2 hours.

#### Example 11

a) 149 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride and 860 ml of t-butyl methyl ether were placed at room temperature in a sulphonation flask while stirring and gassing with nitrogen, the suspension was cooled to -10°C and treated with 51.6 g of potassium t-butyrate within 10 minutes. The suspension was stirred for a further 30 minutes at -10°C to 0°C and then treated dropwise within 45 minutes at 0°C with a solution of 47.3 g of 4,4-ethylenedioxcyclohexanone in 720 ml of tetrahydrofuran. The orange suspension was stirred for a further 2 hours at room temperature, then poured into 5 l of hexane, stirred for 10 minutes and suction filtered. The filtrate was concentrated in vacuo and the yellow-brownish oil obtained (104.1 g) was treated with 500 ml of hexane and suction filtered. The filtrate was concentrated in vacuo, whereby 61.7 g of yellow-brownish oil were obtained. Chromatographic separation of this crude product on silica gel with methylene chloride/acetone (vol. 98:2 and 95:5) finally gave 53.5 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(methoxymethylene)cyclohexane as a colourless oil.

b) A mixture of 28.2 g of 1,1-ethylenedioxy-4-(methoxymethylene)cyclohexane, 770 ml of glacial acetic acid and 385 ml of water was heated to reflux for 1 hour in a round flask while gassing with nitrogen. Thereafter, the yellowish clear solution was cooled to room temperature, diluted with 800 ml of water and extracted three times with 700 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed twice with 500 ml of 10 percent (wt./vol.) sodium carbonate solution each time, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated. Chromatographic separation of the brownish liquid obtained (18.5 g) on silica gel with methylene chloride as the eluent finally gave 16.7 g of 4-formylcyclohexanone as a brownish liquid.

c) 63.3 g of p-cyanobenzyl-triphenylphosphonium chloride, 17.2 g of potassium t-butylate and 195 ml of ethylene glycol dimethyl ether were placed in a sulphonation flask while stirring and gassing with nitrogen, whereby the internal temperature rose to 44°C. The brown suspension was cooled to 0°C and treated within 2 minutes with a solution of 16.7 g of 4-formylcyclohexanone in 100 ml of ethylene glycol dimethyl ether. Thereafter, the cooling bath was removed and the reaction mixture was stirred for a further 3.5 hours at room temperature. The suspension was subsequently poured into 500 ml of water and extracted three times with 600 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed twice with 500 ml of 10 percent (wt./vol.) sodium chloride solution each time, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated, whereby 76.9 g of a brownish paste remained behind. Chromatographic separation of this crude product on silica gel with methylene chloride as the eluent gave 33.0 g of 4-[2-(p-cyanophenyl)vinyl]cyclohexanone as a yellow-brownish oil.

d) A mixture of 33.0 g of 4-[2-(p-cyanophenyl)vinyl]cyclohexanone, 520 ml of toluene, 260 ml of ethanol and 3.2 g of 5 percent palladium/carbon was placed at room temperature in a round flask equipped with a magnetic stirrer and the mixture was hydrogenated until the hydrogen uptake had come to a standstill. The black suspension was subsequently suction filtered (rinsing with toluene) and the filtrate was concentrated in vacuo. The slightly turbid, yellowish oil obtained (34.1 g) was separated by chromatography on silica gel. Methylene chloride/hexane (vol. 1:1), methylene chloride/hexane (vol. 8:2) and methylene chloride eluted 25.6 g of yellowish oil which was crystallized from t-butyl methyl ether. There were thus obtained 22.6 g of 4-[2-(p-cyanophenyl)ethyl]cyclohexanone as colourless crystals with melting point 62.5-64.3°C.

e) 4-[2-(p-Cyanophenyl)ethyl]cyclohexanone was converted into the following compounds in an analogous manner to Examples 5 and 8:

p-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)ethyl]-benzonitrile; m.p. (C-I) 61.3°C, cl.p. (N-I) 54.2°C,  
p-[2-(trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl)ethyl]-benzonitrile; m.p. (C-I) 42.6°C, cl.p. (N-I) 39.7°C,  
p-[2-(trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl)ethyl]-benzonitrile; m.p. (C-N) 25.1°C, cl.p. (N-I) 47.5°C,  
p-[2-(trans-4-(1E-hexenyl)cyclohexyl)ethyl]-benzonitrile; m.p. (C-N) 16.8°C and 19.7°C (2 modifications), cl.p. (N-I) 34.6°C,  
p-[2-(trans-4-(1E-heptenyl)cyclohexyl)ethyl]-benzonitrile; m.p. (C-N) 31.6°C, cl.p. (N-I) 43.6°C.

#### Example 12

1.1 g of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]benzonitrile were boiled at 180°C for 16 hours while gassing with argon in 17.5 ml of a 10 percent solution of potassium hydroxide in diethylene glycol. After cooling to room temperature the dark brown reaction mixture was diluted with 20 ml of water, made acid with 25 percent hydrochloric acid and extracted four times with 100 ml of ethylene chloride each time. The organic phases were washed twice with 80 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and active carbon and concentrated. There were obtained 1.16 g (98%) of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]benzoic acid as beige crystals; Rf-value (toluene/ethyl acetate vol. 3:1) 0.45.

The following compounds were prepared in an analogous manner:

trans-4-(3-Butenyl)cyclohexanecarboxylic acid,  
trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid,  
p-[trans-4-(1E-hexenyl)cyclohexyl]benzoic acid,  
p-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]benzoic acid,  
p-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]benzoic acid.

#### Example 13

a) 20 ml of a 0.462M solution of methylmagnesium iodide in diethyl ether were treated within 5 minutes with a solution of 1.7 g of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]benzonitrile in 20 ml of toluene while gassing with argon at 40°C. Thereafter, sufficient diethyl ether was distilled off by warming under a vigorous stream of argon so that the internal temperature rose to 50°C and then using a reflux condenser the mixture was stirred at this temperature for a further 15 hours. The reaction mixture was subsequently poured on to 100 ml of ice-water

and extracted three times with 100 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 100 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the yellowish, crystalline residue (1.73 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave 1.31 g (74%) of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)-cyclohexyl]acetophenone as colourless crystals which were reacted further without additional purification; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.26.

b) A solution of 817 mg of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]acetophenone in 40 ml of methylene chloride was treated at room temperature while gassing with argon with 233 mg of sodium hydrogen carbonate and 392 mg of 90 percent m-chloroperbenzoic acid and the mixture was stirred, whereby in each case at intervals of 2.5 hours a further 233 mg of sodium hydrogen carbonate and 392 mg of 90 percent m-chloroperbenzoic acid were added. After stirring and carrying out the additions for a total of 70 hours the reaction mixture was poured into 80 ml of 10 percent sodium thiosulphate solution and extracted three times with 60 ml of methylene chloride each time. The organic phases were washed twice with 60 ml of 10 percent sodium thiosulphate solution each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the yellowish, crystalline residue (0.98 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 0.71 g (84%) of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]phenyl acetate as yellowish crystals which were reacted further without additional purification; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.28.

c) A solution of 710 mg of p-[trans-4-(erythro-1,2-dibromopentyl)cyclohexyl]phenyl acetate in 40 ml of glacial acetic acid was treated with 676 mg of zinc powder at room temperature while gassing with argon. The grey suspension was stirred for 2 hours at room temperature, then poured into 100 ml of water and extracted three times with 80 ml of petroleum ether each time. The organic phases were washed twice with 80 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were obtained 385 mg (85%) of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]phenyl acetate as colourless crystals. Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.35.

d) 385 mg of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]phenyl acetate were dissolved in 100 ml of a 1N solution of potassium hydroxide in methanol while gassing with argon and the mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. Subsequently, the reaction mixture was poured into 80 ml of 1N hydrochloric acid and extracted three

times with 60 ml of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 60 ml of water each time, dried over magnesium sulphate and concentrated. There were obtained 328 mg (100%) of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]phenol as colourless crystals; Rf-value (ethyl acetate/petroleum ether vol. 10:90) 0.17.

The following compounds were prepared in an analogous manner:

p-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]phenol,  
p-[2-(trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl)ethyl]phenol.

#### Example 14

a) A solution of methylmagnesium iodide in diethyl ether (prepared from 384 mg of magnesium shavings and 0.984 ml of methyl iodide in 30 ml of diethyl ether) was treated dropwise at room temperature with a solution of 2.0 g of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]benzotrile. The mixture was heated to reflux for 15 minutes. Subsequently, 30 ml of toluene were added to the reaction mixture, the diethyl ether was distilled off and the mixture was heated to reflux for a further 1.5 hours. Thereafter, the reaction mixture was treated cautiously at 0°C with saturated ammonium chloride solution and partitioned three times in diethyl ether/water. The organic extracts were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Chromatographic separation of the yellow crystalline residue (2.6 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 1.85 g (87%) of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]acetophenone as light yellow crystals; m.p. 51.2°C.

b) A solution of 1.63 g of p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]acetophenone in 90 ml of methylene chloride was treated in succession with 7.46 g of m-chloroperbenzoic acid and 100 mg of 2,6-di-t-butyl-p-cresol at 0°C while gassing with argon. The mixture was stirred at room temperature for 40 hours with the exclusion of light. Subsequently, the reaction mixture was partitioned in methylene chloride/10 percent sodium thiosulphate solution and the organic phase was washed once with 10 percent sodium thiosulphate solution and twice with sodium hydrogen carbonate solution. The aqueous phases were back-extracted three times with methylene chloride. The combined organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. The yellow, oily residue of 4-acetoxy-1-[trans-4-(1,2-epoxypentyl)cyclohexyl]benzene was dissolved in 100 ml of 1N methanolic potassium hydroxide solution and the resulting solution was stirred for 1 hour at room temperature. The mixture was subsequently adjusted to about pH 8 with 10 ml of

10 percent hydrochloric acid and partitioned in diethyl ether/water. The aqueous phase was extracted three times with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Chromatographic separation of the residual brown oil (2.96 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave 2.16 g of p-[trans-4-(1,2-epoxypropyl)cyclohexyl]phenol as yellowish crystals.

#### Example 15

A mixture of 200 mg of trans-4-(1E-butenyl)cyclohexanecarboxylic acid, 272.4 mg of dicyclohexylcarbodiimide, 13.4 mg of 4-(dimethylamino)pyridine, 169.7 mg of trans-4-(1E-butenyl)cyclohexanol and 4 ml of methylene chloride was stirred at room temperature for 21 hours while gassing with argon. Subsequently, the heterogeneous reaction mixture was diluted with 10 ml of hexane and filtered (rinsing with hexane). The concentrated filtrate was taken up in 30 ml of hexane and the solution was washed in each case once with 30 ml of 5 percent hydrochloric acid, 30 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution and 30 ml of saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-pressure chromatography (0.5 bar) of the colourless oil (450 mg) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 1:99) gave 280 mg (80.1%) of trans-4-(1E-butenyl)cyclohexanecarboxylic acid trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl ester as colourless crystals. Recrystallization from 15 ml of methanol at -20°C gave 223 mg of ester as colourless needles with melting point (C-N) 46.3°C and cl.p. (N-I) 58.7°C.

The following compounds were manufactured in an analogous manner:

trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl ester; m.p. (C-S) 28.8°C,  
transition S-N 61.5°C, cl.p. (N-I) 67.5°C,

trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl ester; m.p. (C-S) 30.5°C,  
transition S-N 55.2°C, cl.p. (N-I) 68.0°C,

trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl ester; m.p. (C-S) 39.6°C,  
transition S-N 75.4°C, cl.p. (N-I) 77.1°C,

trans-4-(3-butenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl ester; m.p. (C-S) 26.4°C,  
transition S-N 30.7°C, cl.p. (N-I) 43.3°C,

trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
trans-4-(1E-butenyl)cyclohexyl ester; m.p. (C-S) 25.7°C,  
transition S-N 31.8°C, cl.p. (N-I) 70.0°C,

trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
p-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]phenyl ester;  
m.p. (C-S) 55.0°C, transition S-N 166.5°C, cl.p. (N-I)  
221.5°C,

trans-4-(4-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
p-(4-pentenyl)phenyl ester,  
trans-4-pentylcyclohexanecarboxylic acid p-allyloxy-  
phenyl ester; m.p. (C-N) 33.7°C, cl.p. (N-I) 77.9°C,  
trans-4-(4-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid  
p-allyloxyphenyl ester; m.p. (C-N) 32.2°C, cl.p. (N-I)  
51.8°C,  
p-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]benzoic acid  
p-(3E-pentenyl)phenyl ester; m.p. (C-S) 93.5°C, transition  
S-S 95°C, transition S-N 125°C, cl.p. (N-I) 205°C.

#### Example 16

A mixture of 400 mg of p-(trans-4-pentylcyclohexyl)-  
phenol, 853 mg of ground potassium carbonate, 0.5 ml of  
allyl bromide and 50 ml of acetone was stirred at room  
temperature overnight while gassing with argon.  
Subsequently, the heterogeneous reaction mixture was  
filtered (rinsing with hexane) and the filtrate was  
concentrated. The residue was taken up in 50 ml of hexane  
and the solution was washed twice with 50 ml of water each  
time, dried over magnesium sulphate and concentrated. Low-  
pressure chromatography (0.5 bar) of the oily residue  
(490 mg) on silica gel with hexane/diethyl ether  
(vol. 90:10) gave 435 mg (93.5%) of product as colourless  
crystals in a purity of 95%. Recrystallization from  
methanol at 0°C gave 155 mg of 4-allyloxy-1-(trans-4-  
-pentylcyclohexyl)benzene as colourless crystals in a  
purity of 99.8%; m.p. (C-N) 31.9°C, cl.p. (N-I) 40.9°C.

The following compounds can be manufactured in an  
analogous manner:

4-(3-Butenyl)oxy-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzene;  
m.p. (C-I) 29.9°C, virtual cl.p. -5.0°C,  
4-(2E-butenyl)oxy-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzene;  
m.p. (C-N) 32.0°C and 38.4°C, cl.p. (N-I) 66.8°C,  
4-(2E-butenyl)oxy-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene;  
m.p. (C-N) 42.3°C, cl.p. (N-I) 56.5°C,  
4-(2E-butenyl)oxy-1-[trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl]-  
benzene; m.p. (C-N) 52.0°C, cl.p. (N-I) 72.8°C,  
4-allyloxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]benzene;  
m.p. (C-S<sub>B</sub>) 15.7°C, transition S<sub>B</sub>-N 23.8°C,  
cl.p. (N-I) 40.7°C,  
4-(2E-butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)ethyl]-  
benzene; m.p. (C-N) 44.6°C, cl.p. (N-I) 52.5°C,  
4-(3-butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)ethyl]-  
benzene; m.p. (C-S) 6.0°C, transition S-N 16.3°C,  
cl.p. (N-I) 16.5°C,  
4-(3-butenyl)oxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]-  
benzene; m.p. (C-S<sub>B</sub>) 1.6°C and 5.0°C (2 modifications),  
cl.p. (S<sub>B</sub>-I) 33°C.

4-(4-pentenyl)oxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)ethyl]-benzene; m.p. (C-I) 32.1°C, cl.p. (N-I) 29.6°C,  
4-(4-pentenyl)oxy-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]-benzene; m.p. (C-S<sub>B</sub>) 29.7°C, cl.p. (S<sub>B</sub>-I) 42.3°C,  
4-allyloxy-2-fluoro-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]benzene; m.p. (C-N) 17.2°C, cl.p. 20.2°C,  
4-(3-butenyloxy)-2-fluoro-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]benzene; m.p. (C-I) 10.8°C, cl.p. (N-I) 4.7°C,  
4-(4-pentenyl)oxy-2-fluoro-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]benzene; m.p. (C-I) 28.2°C, cl.p. (N-I) 20.0°C,  
4-(5-hexenyl)oxy-2-fluoro-1-[2-(trans-4-pentylcyclohexyl)ethyl]benzene; m.p. (C-N) 11.5°C, cl.p. (N-I) 12.7°C,  
2-(p-allyloxyphenyl)-5-butylpyrimidine; m.p. (C-I) 56°C,  
2-[p-(3-butenyl)oxyphenyl]-5-butylpyrimidine; m.p. (C-I) 37.3°C, cl.p. (N-I) 12.5°C,  
2-[p-(4-pentenyl)oxyphenyl]-5-butylpyrimidine; m.p. (C-I) 36.5°C, cl.p. (N-I) 35.9°C.

#### Example 17

A solution of 16.1 g of diethyl 2-(1E-pentenyl)-malonate (Tetrahedron Lett. 1979, 861) in 75 ml of tetrahydrofuran was added dropwise within 1 hour at 5°C to a suspension of 5.3 g of lithium aluminium hydride in 200 ml of dry tetrahydrofuran while stirring in an inert gas atmosphere. The mixture was stirred for a further 3.5 hours at room temperature and then treated dropwise successively with 15 ml of acetone and 20 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution. The reaction mixture was filtered, the filtrate was concentrated and the residue (8.2 g) was distilled in a bulb-tube at 150°C/about 1 Torr. There were thus obtained 6.5 g of 2-(1E-pentenyl)-1,3-propanediol as a colourless oil.

The following compounds were prepared in an analogous manner:

2-(1E-Propenyl)-1,3-propanediol,  
2-(1E-butenyl)-1,3-propanediol,  
2-(1E-hexenyl)-1,3-propanediol,  
2-(1E-heptenyl)-1,3-propanediol.

#### Example 18

a) 7.05 g of sodium were dissolved in a solution of 49 g of diethyl malonate in 175 ml of ethanol. The still warm solution (50°C) was treated dropwise within 15 minutes with 45.6 g of 5-bromo-1-pentene and the mixture was heated to boiling for 2 hours. After cooling the reaction mixture was poured into 500 ml of diethyl ether and 300 ml of semi-saturated sodium chloride solution. The aqueous phase was separated and back-extracted twice with 200 ml

of diethyl ether each time. The organic phases were washed twice with 150 ml of semi-saturated sodium chloride solution each time dried over sodium sulphate, filtered and concentrated. Chromatographic separation of the resulting, yellow liquid (55.2 g) on silica gel with hexane/ethyl acetate (vol. 95:5) gave 33.2 g of diethyl (4-pentenyl)malonate as a colourless liquid.

b) A suspension of 13.8 g of lithium aluminium hydride in 500 ml of tetrahydrofuran was treated dropwise under nitrogen at 0-5°C within 1 hour with a solution of 33.2 g of diethyl (4-pentenyl)malonate in 125 ml of tetrahydrofuran. The mixture was stirred overnight at room temperature and then heated to boiling for 3 hours. After cooling there were cautiously added dropwise to the reaction mixture firstly 25 ml of acetone and then 25 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution. The resulting slurry was suction filtered and the residue on the suction filter was washed four times with tetrahydrofuran. Concentration of the filtrate gave 17.8 g of 2-(4-pentenyl)-1,3-propanediol (purity 89%) as a yellow liquid.

c) A mixture of 3.6 g of 2-(4-pentenyl)-1,3-propanediol, 4.4 of p-(3-butenyl)oxybenzaldehyde, 75 ml of toluene and 3 drops of 10 percent sulphuric acid is heated to boiling for 2.5 hours, whereby about 50 ml of wet solvent are distilled off and are replaced by the dropwise addition of 50 ml of fresh toluene. Thereafter, the mixture is neutralized with 4 drops of triethylamine and, after cooling, is washed with 5 percent sodium hydrogen carbonate solution and water. The organic phase is dried over sodium sulphate and concentrated. Chromatographic separation of the residue on silica gel with hexane/ethyl acetate and recrystallization from hexane gives trans-2-[p-(3-butenyl)oxyphenyl]-5-(4-pentenyl)-m-dioxane with m.p. (C-I) 17.8°C and cl.p. (N-I) 7.3°C.

The following compounds can be manufactured in an analogous manner:

trans-2-(p-Allyloxyphenyl)-5-pentyl-m-dioxane; m.p. (C-N) 41.6°C, cl.p. (N-I) 42.5°C.

trans-2-[p-(3-butenyl)oxyphenyl]-5-pentyl-m-dioxane; m.p. (C-N) 31.4°C, cl.p. (N-I) 35.2°C.

#### Example 19

a) A suspension of 829 mg of sodium borohydride in 20 ml of methanol/diethyl ether (vol. 9:1) was treated dropwise within 5 minutes at 0°C with a solution of 3.0 g of trans-4-cyanocyclohexanecarboxaldehyde in 30 ml of methanol/diethyl ether (vol. 9:1). The reaction mixture was stirred

for a further 2 hours at 10°C, then treated with 10 ml of dilute hydrochloric acid and partitioned in methylene chloride/water. The aqueous phase was extracted three times with methylene chloride. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. There were obtained 3.0 g (98%) of trans-4-(hydroxymethyl)cyclohexanecarbonitrile as a colourless oil.

b) A solution of 3.0 g of trans-4-(hydroxymethyl)cyclohexanecarbonitrile in 10 ml of pyridine was treated dropwise within 3 minutes at 0°C with a solution of 6.81 g of p-tosyl chloride in 10 ml of pyridine. The reaction mixture was stirred for 15 hours at room temperature, then made acid (pH about 2) with 50 ml of 25% hydrochloric acid and partitioned in chloroform/water. The aqueous phase was extracted three times with chloroform. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. There were obtained 6.3 g (99%) of trans-4-(p-tosyloxymethyl)cyclohexanecarbonitrile as colourless crystals.

c) A solution of 6.3 g of trans-4-(p-tosyloxymethyl)cyclohexanecarbonitrile in 80 ml of acetone was treated with 3.87 g of sodium iodide and the mixture was heated to reflux while stirring for 15 hours. Thereafter, the white suspension was filtered and the filtrate was concentrated. The residue was partitioned in water/chloroform. The aqueous phase was extracted three times with chloroform. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. There were obtained 4.8 g (89%) of trans-4-(iodomethyl)cyclohexanecarbonitrile as a yellowish oil.

d) A suspension of 9.14 g of copper(I) iodide in 90 ml of tetrahydrofuran was treated within 5 minutes at 78°C with 25.7 ml of 1.5M solution of methyl lithium in tetrahydrofuran using a syringe. The suspension was stirred for a further 45 minutes at -78°C, then left to warm to 0°C and stirred for a further 3 minutes at 0°C. Thereafter, the suspension was again cooled to -78°C and treated within 5 minutes using a steel cannula with a Grignard solution prepared from 4.56 ml of 4-bromo-1-butene and 1.1 g of magnesium in 60 ml of tetrahydrofuran. The suspension was stirred for a further 20 minutes at -78°C, then left to warm to 15°C and stirred for a further 5 minutes at 15°C. Thereafter, the solution was again cooled to -78°C and treated dropwise within 5 minutes with a solution of 4.8 g of trans-4-(iodomethyl)cyclohexanecarbonitrile in 30 ml of tetrahydrofuran. Thereafter, the reaction mixture was left to warm and was stirred for a further 30 minutes at 16°C. Subsequently, the reaction mixture was treated cautiously in a cooling bath with about 50 ml of ammonium chloride

solution and partitioned in methylene chloride/ammonium chloride solution. The aqueous phase was extracted three times with methylene chloride. The organic phases were washed once with ammonium chloride solution and twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. Chromatographic separation of the yellow, oily residue (3.4 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95) gave 2.9 g (85%) of trans-4-(4-pentenyl)cyclohexanecarbonitrile as a light yellow oil.

e) A solution of 2.9 g of trans-4-(4-pentenyl)cyclohexanecarbonitrile in 80 ml of diethylene glycol was treated with 8.0 g of potassium hydroxide and the mixture was stirred for 3.5 hours at a bath temperature of 180°C. Subsequently, the reaction mixture was treated with ice, made acid with 25 ml of 25 percent hydrochloric acid and partitioned in methylene chloride/water. The aqueous phase was extracted three times with methylene chloride. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. Chromatographic separation of the brown, oily residue (3.5 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 10:90) gave 2.9 g (90%) of trans-4-(4-pentenyl)cyclohexanecarboxylic acid as a yellowish oil.

#### Example 20

a) A solution of 400 mg of p-(3-hydroxypropyl)phenol and 0.421 ml of triethylamine in 2.6 ml of methylene chloride was treated portionwise at 0°C with 539 mg of p-tosyl chloride and the mixture was stirred for a further 5 minutes at 0°C and for 15 minutes at -5°C. Subsequently, the reaction mixture was diluted with water, made slightly acid with dilute hydrochloric acid and extracted three times with methylene chloride. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate and freed from solvent. The residual, colourless oil (870 mg) was purified by chromatography on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether, whereby 693 mg (83%) of p-(3-hydroxypropyl)phenyl p-tosylate were isolated as a milky oil.

b) A solution of 12 ml of oxalyl chloride in 380 ml of methylene chloride was treated dropwise at -60°C with a solution of 19.8 ml of dimethyl sulphoxide in 30 ml of methylene chloride and the mixture was stirred for a further 5 minutes at -60°C. Subsequently, the mixture was treated dropwise with a solution of 38.9 g of p-(3-hydroxypropyl)phenyl p-tosylate in 100 ml of methylene chloride, the resulting mixture was stirred for a further 20 minutes at -60°C and then treated with 88.5 ml of triethylamine. The reaction mixture was stirred for a further 5 minutes at -60°C, then left to warm slowly to

room temperature and stirred for a further 5 minutes at 24°C. The reaction mixture was subsequently treated with water. The organic phases was washed with water and sodium chloride solution (back-extraction with methylene chloride), dried over sodium sulphate and evaporated. Chromatographic separation of the residual, brown-yellow oil (38 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 40:60) gave 33.8 g of 3-[p-(p-tosyloxy)-phenyl]propionaldehyde as a pale yellow oil.

c) A suspension of 14.87 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 130 ml of t-butyl methyl ether was treated at -20°C with 5.2 g of potassium t-butyrate and the mixture was stirred without cooling for a further 1.2 hours. Subsequently, the mixture was treated dropwise at -5°C with a solution of 8.8 g of 3-[p-(p-tosyloxy)-phenyl]propionaldehyde in 30 ml of tetrahydrofuran. The cooling bath was removed and the mixture was stirred for a further 10 minutes at room temperature. The reaction mixture was then treated with water and partitioned twice in water/diethyl ether. The aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and evaporated. The oily residue was dissolved in ethyl acetate and the solution was treated with petroleum ether and freed from precipitated triphenylphosphine oxide by filtration. After evaporation of the filtrate and chromatographic separation of the residue on silica gel there were obtained 4.4 g (44%) of p-(4-methoxy-3-butenyl)phenyl p-tosylate as a slightly yellowish oil.

d) A mixture of 4.3 g of p-(4-methoxy-3-butenyl)phenyl p-tosylate, 60 ml of glacial acetic acid and 30 ml of water was stirred for 40 minutes at 110°C, then cooled to room temperature and diluted with 200 ml of water. The aqueous phase was extracted four times with methylene chloride. The organic phases were washed twice with dilute sodium carbonate solution, dried over magnesium sulphate and freed from solvent. There were obtained 4.35 g of 4-[p-(p-tosyloxy)phenyl]butyraldehyde as a yellowish oil.

e) A suspension of 7.32 g of methyltriphenylphosphonium bromide in 70 ml of t-butyl methyl ether was treated with 2.45 g of potassium t-butyrate at -5°C and the mixture was stirred for a further 40 minutes at room temperature. Subsequently, the mixture was treated slowly at 0°C with a solution of 4.35 g of 4-[p-(p-tosyloxy)phenyl]butyraldehyde in 30 ml of t-butyl methyl ether. The reaction mixture was stirred for a further 5 minutes at 0°C and for 30 minutes at room temperature, then treated with water and partitioned twice in water/diethyl ether. The aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and

concentrated. The residue was dissolved in ethyl acetate and the solution was treated with petroleum ether and freed from precipitated triphenylphosphine oxide by filtration. After concentration of the filtrate and chromatographic separation of the residual, yellow oil (4.3 g) on silica gel there were obtained 3.37 g (78%) of p-(4-pentenyl)phenyl p-tosylate as a colourless oil.

f) A mixture of 3.35 g of p-(4-pentenyl)phenyl p-tosylate and 50 ml of 10% ethanolic potassium hydroxide solution was stirred for 1 hour at 100°C. Subsequently, the reaction mixture was cooled to room temperature and made acid with dilute hydrochloric acid. The aqueous phase was extracted four times with diethyl ether. The organic phases were washed with water, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residual brown oil (1.92 g) was purified by chromatography on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 8:92), whereby 1.70 g (99%) of p-(4-pentenyl)phenol were obtained as a light yellow oil.

#### Example 21

a) A suspension of 32 g of ethyltriphenylphosphonium bromide in 450 ml of t-butyl methyl ether was treated slowly with 10 g of potassium t-butylate at 0°C and the mixture was stirred for a further 1 hour without cooling. Subsequently, the mixture was treated slowly at 0°C with a solution of 15 g of 3-[p-(p-tosyloxy)phenyl]propionaldehyde in 50 ml of tetrahydrofuran and the resulting mixture was then warmed slowly to room temperature. Thereafter, the reaction mixture was treated with water and partitioned twice in diethyl ether/water. The aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and concentrated. The oil obtained was freed from triphenylphosphine oxide by repeated dissolution in ethyl acetate, treatment with petroleum ether, filtration and concentration of the filtrate. The yellow oily crude product obtained (18 g) was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether and ethyl acetate/petroleum ether. There were obtained 7.1 g (46%) of p-(3-pentenyl)phenyl p-tosylate as a colourless oil (cis/trans mixture).

b) p-(3-Pentenyl)phenyl p-tosylate was oxidized in an analogous manner to Example 8b) with m-chloroperbenzoic acid to p-(3,4-epoxypentyl)phenyl p-tosylate, the epoxide was then converted in an analogous manner to Example 8c) with triphenylphosphine/bromine into p-(erythro-3,4-dibromopentyl)phenyl p-tosylate and finally the dibromide was reduced in an analogous manner to Example 8d) with zinc in glacial acetic acid to p-(3E-pentenyl)phenyl p-tosylate.

c) A mixture of 7.9 g of p-(3E-pentenyl)phenyl p-tosylate and 120 ml of 10% ethanolic potassium hydroxide solution was heated to reflux for 45 minutes, then cooled to room temperature, made acid with hydrochloric acid and partitioned three times in water/diethyl ether. The aqueous phases were back-extracted with diethyl ether. The organic phases were dried over magnesium sulphate and concentrated. The residual oil (4.1 g) was purified by chromatography on silver nitrate-coated silica gel with diethyl ether/hexane. There were obtained 3.15 g (77%) of p-(3E-pentenyl)phenol as a light yellowish liquid.

#### Example 22

a) A suspension of 11.5 g of 3,3-ethylenedioxypropyl-triphenylphosphonium bromide in 90 ml of t-butyl methyl ether was treated with 3.02 g of potassium t-butylate at 0°C and the mixture was then stirred at room temperature for 40 minutes. Thereafter, the mixture was treated dropwise at 50°C with a solution of 2.6 g of p-cyanobenzaldehyde in 30 ml of tetrahydrofuran and the resulting mixture was stirred for a further 1 hour at room temperature. The reaction mixture was subsequently treated with water. The phases were separated and the aqueous phase was back-extracted twice with tetrahydrofuran. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate and concentrated. The residue was dissolved in hot ethyl acetate, the solution was treated with petroleum ether and the precipitated triphenylphosphine oxide was filtered off under suction. The yellow oil (4.5 g) obtained after concentrating the filtrate was purified by chromatography on silica gel with petroleum ether and petroleum ether/ethyl acetate. There were obtained 3.73 g (89.2%) of p-(4,4-ethylenedioxy-1-butenyl)benzotrile as a light yellowish oil.

b) A solution of 3.7 g of p-(4,4-ethylenedioxy-1-butenyl)benzotrile in 50 ml of toluene was treated with 350 mg of palladium/carbon (5%) and the mixture was hydrogenated for 2.5 hours (hydrogen consumption 385 ml). The reaction mixture was then filtered (rinsing with diethyl ether) and the filtrate was evaporated. There were obtained 308 mg (82%) of p-(4,4-ethylenedioxybutyl)benzotrile as a colourless, partially crystallizing oil.

c) A mixture of 2.8 g of p-(4,4-ethylenedioxybutyl)benzotrile, 56 ml of tetrahydrofuran and 56 ml of 10 percent hydrochloric acid was stirred for 3 hours at room temperature and then left to stand overnight. Thereafter, the reaction mixture was diluted with water and extracted three times with diethyl ether. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. There were obtained 2.6 g of

4-(p-cyanophenyl)butyraldehyde which was processed without additional purification.

d) A suspension of 6.5 g of methyl-triphenylphosphonium bromide in 50 ml of t-butyl methyl ether was treated with 2.1 g of potassium t-butylate at  $-5^{\circ}\text{C}$  and the mixture was then stirred at room temperature for 40 minutes. Subsequently, the mixture was treated at  $0^{\circ}\text{C}$  with a solution of 2.6 g of 4-(p-cyanophenyl)butyraldehyde in 30 ml of t-butyl methyl ether and the resulting mixture was stirred for 1 hour at room temperature. Thereafter, the reaction mixture was treated with water and extracted three times with diethyl ether. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated. The crystalline residue was dissolved in hot ethyl acetate, the solution was treated with petroleum ether and the precipitated triphenylphosphine was filtered off. The oil obtained after concentrating the filtrate was purified by chromatography on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 5:95), whereby 1.92 g of p-(4-pentenyl)benzonitrile were isolated as a light yellowish liquid.

e) A mixture of 1.9 g of p-(4-pentenyl)benzonitrile and a 10% solution of potassium hydroxide in diethylene glycol was boiled at  $180^{\circ}\text{C}$  for 2 hours. The reaction mixture was then cooled to room temperature, adjusted to pH 3 with 23 percent hydrochloric acid, diluted with water and extracted four times with methylene chloride. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated, whereby 2.12 g of p-(4-pentenyl)benzoic acid were isolated as brown crystals.

### Example 23

a) A solution of 3-butenylmagnesium bromide in diethyl ether (prepared from 172 mg of magnesium shavings and 0.604 ml of 4-bromo-1-butene in 10 ml of diethyl ether) was treated dropwise at room temperature with a solution of 1.0 g of p-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]benzonitrile in 10 ml of toluene and the mixture was stirred for 17 hours at  $45^{\circ}\text{C}$ . Thereafter, the reaction mixture was treated cautiously at  $0^{\circ}\text{C}$  with saturated ammonium chloride solution and partitioned three times in diethyl ether/water. The organic phases were washed twice with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated. Chromatographic separation of the yellow, crystalline residue (1.28 g) on silica gel with ethyl acetate/petroleum ether (vol. 3:97) gave 1.19 g (97%) of p-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]-4-pentenylphenone as a colourless oil.

b) A solution of 1.19 g of p-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]-4-pentenoylphenone in 10 ml of ethanol and 10 ml of diethylene glycol was treated with 0.372 ml of hydrazine hydrate while gassing with argon and the mixture was then heated to reflux (bath temperature 110°C) while stirring for 2 hours. Subsequently, the mixture was treated with 439 mg of solid potassium hydroxide, the bath temperature was raised to 210°C and the ethanol was distilled off. After 2 hours at 210°C the reaction was interrupted and the mixture was partitioned three times in water/petroleum ether. The organic extracts were washed twice with water, dried over magnesium sulphate and evaporated. Chromatographic separation of the residue (0.84 g) on silica gel with hexane as the eluent gave 0.725 g (64%) of 4-(4-pentenyl)-1-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]benzene. Bulb-tube distillation gave, at 165°C/0.25 Torr, 530 mg of product as a colourless oil with m.p. -32.6°C.

The following compounds were prepared in an analogous manner:

4'-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]-4-(4-pentenoyl)-biphenyl; m.p. 133.7°C,

4'-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]-4-(4-pentenyl)-biphenyl; cl.p. (S-I) 182.5°C, not crystallizable.

#### Example 24

a) A suspension of 91.0 g of pyridinium chlorochromate in 650 ml of methylene chloride was treated dropwise within 5 minutes while stirring at room temperature with a solution of 22.6 g of 5-hexen-1-ol in 70 ml of diethyl ether and the mixture was stirred for a further 2 hours. Subsequently, the mixture was treated with 400 ml of diethyl ether and stirred for a further 15 minutes. Thereafter, the reaction solution was decanted off from a separated black resin and filtered. Fractional distillation of the filtrate under normal pressure gave, at 110-122°C, 11.88 g of 5-hexenal.

b) A suspension of 62.2 g of methoxymethyl-triphenylphosphonium chloride in 250 ml of diethyl ether was treated with 21.4 g of potassium t-butyrate at 0°C under nitrogen. The orange-red suspension obtained was treated dropwise within 15 minutes at 5-10°C with a solution of 11.88 g of 5-hexenal in 65 ml of diethyl ether and the mixture was stirred for a further 3 hours at room temperature. Thereafter, the reaction mixture was treated with 7.5 g of sodium hydrogen carbonate and 125 ml of water and stirred for 10 minutes. The aqueous phase was separated and back-extracted with 30 ml of diethyl ether. The organic phases were washed twice with 30 ml of water each time, dried over sodium sulphate and filtered. The

filtrate was freed from solvent at 60°C bath temperature under normal pressure. The distillation residue (a yellow liquid) was shaken with 400 ml of pentane until the undissolved residue had become solid. The suspension obtained was cooled to -25°C and filtered. Fractional distillation of the filtrate under normal pressure gave, at 120-143°C, 10.4 g of 1-methoxy-1,6-heptadiene.

c) 13.2 ml of trimethyl orthoformate were treated with 0.22 ml of boron trifluoride diethyl etherate at 3°C under an inert gas atmosphere. The mixture was then treated dropwise within 5 minutes while stirring with 2.52 g of 1-methoxy-1,6-heptadiene. The reaction mixture was left to stand in an ice-bath for a further 3 hours, then treated with 0.22 ml of triethanolamine and concentrated in a rotary evaporator at 50°C. The residue was dissolved in 30 ml of hexane and the solution was washed with 5 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution and four times with 5 ml of water each time, dried over sodium sulphate and concentrated. Bulb-tube distillation of the residue (4.0 g) at 220°C/9 Torr gave 3.74 g of (4-pentenyl)malonaldehyde tetramethyl acetal as a colourless liquid.

d) A mixture of 3.74 g of (4-pentenyl)malonaldehyde tetramethyl acetal, 0.27 ml of water and 75 mg of p-toluenesulphonic acid monohydrate was heated for 2 hours at a bath temperature of 110°C. Thereafter, the mixture was treated with 0.12 ml of triethylamine, left to cool and poured into 80 ml of hexane. The reaction mixture was washed twice with 15 ml of saturated sodium hydrogen carbonate solution each time, dried over sodium sulphate and filtered. Concentration of the filtrate gave 2.4 g of crude 3-methoxy-2-(4-pentenyl)acrolein.

#### Example 25

A solution of 21.2 g of 5-butyl-2-(p-isopropoxy-phenyl)pyrimidine [prepared in accordance with synthesis variant 2 in J. prakt. Chem. 317, 617 (1975)] in 300 ml of methylene chloride was treated dropwise within 1 hour with a solution of 37 ml of titanium tetrachloride in 200 ml of methylene chloride while stirring at 0°C. The reaction mixture was stirred for a further 30 minutes at 0°C and for 3 hours at room temperature and then poured on to 1 l of ice-water. The aqueous phase was extracted with 1.2 l of methylene chloride. The combined organic phases were washed neutral with water, dried over sodium sulphate, filtered and concentrated. The brown, solid crude product (15.0 g) was introduced, adsorbed on 75 g of silica gel, on to a column of silica gel in toluene/acetone (vol. 9:1) and eluted with the same solvent mixture. The product obtained (12.8 g) was boiled up with hexane, whereby

12.6 g of 5-butyl-2-(p-hydroxyphenyl)pyrimidine with m.p. 184.2-184.6°C were isolated.

Example 26

a) 275 ml of a 1M solution of bromine in carbon tetrachloride were added dropwise while stirring at 10-15°C in the course of 5 hours to a colourless solution of 36.4 g of 3-butenylbenzene in 300 ml of carbon tetrachloride. The reaction mixture was left to stand overnight at room temperature and was then freed from solvent in vacuo. There were obtained 79.9 g of (3,4-dibromobutyl)benzene as a yellowish oil.

b) A nitrating solution (prepared by the dropwise addition of 16.5 g of 96 percent nitric acid to a stirred mixture of 8.2 ml of glacial acetic acid and 8.2 ml of acetic anhydride at 5-9°C) was added dropwise in the course of 50 minutes at 3-4°C to a solution, cooled to 0°C, of 40.0 g of (3,4-dibromobutyl)benzene in 48 ml of acetic anhydride. The yellowish solution was left to warm to room temperature over a period of 4 hours. After leaving to stand overnight the mixture was poured on to a mixture of 250 g of ice and 100 ml of water and treated with 13.5 g of sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Extraction of the mixture with diethyl ether, washing the ethereal solutions with water, saturated sodium hydrogen carbonate solution and water, drying with sodium sulphate and concentration in vacuo gave 47.3 g of a brown oil containing 39.7% o-nitro derivative and 58.7% p-nitro derivative. Chromatography on silica gel in hexane and elution with hexane/toluene gave 14.2 g of 1-(3,4-dibromobutyl)-2-nitrobenzene, 13.7 g of isomer mixture and 18.2 g of 1-(3,4-dibromobutyl)-4-nitrobenzene.

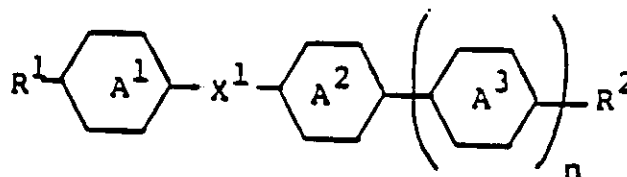
c) A mixture of 52.1 g of sodium iodide, 300 ml of acetone and 28.6 g of 1-(3,4-dibromobutyl)-4-nitrobenzene was stirred under reflux for 3.5 hours. After cooling the brown suspension was freed from solvent in vacuo and the brown residue was taken up in diethyl ether and water. The separated iodine was reduced by adding solid sodium thiosulphate. The colourless ether solutions were washed with water, dried with sodium sulphate and concentrated in vacuo. The residue (14.9 g) was distilled in a high vacuum, whereby 13.4 g of 1-(3-butenyl)-4-nitrobenzene were obtained as an almost colourless liquid; b.p. 86-89°C/0.2 Torr.

d) A solution of 11.9 g of 1-(3-butenyl)-4-nitrobenzene in 875 ml of methanol was treated with 6.5 g of magnesium shavings while stirring and gassing with nitrogen. After stirring for 4 hours the yellow, turbid reaction mixture was freed from methanol in vacuo. The residue was

dissolved in 220 ml of water and 110 ml of 17 percent hydrochloric acid and the solution was extracted exhaustively with methylene chloride. The organic phases were washed neutral with water, dried over sodium sulphate and freed from solvent in vacuo. The residue (10.4 g) was treated with 100 ml of water and subjected to a steam distillation. 3.3 g of starting material could be recovered from the distillate by shaking out with methylene chloride. Extraction of the distillation residue with methylene chloride gave 7.0 g of a brown liquid which was dissolved in hexane and chromatographed on 260 g of silica gel in hexane. Hexane/toluene eluted 2.074 g of a mixture of starting material and 4,4'-di-(3-butenyl)azobenzene, then 0.353 g of mixed fractions and finally 4.358 g of crude azoxy compound as a dark yellow, liquid crystalline substance which later crystallized. Recrystallization from diethyl ether/methanol gave pure 4,4'-di-(3-butenyl)azoxybenzene with m.p. (C-N) 34.0°C, cl.p. (N-I) 75.5°C.

Claims

1. Compounds of the general formula



I

wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- or, insofar as the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an azoxy group -N=N(O)- or -N(O)=N-; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also

alkenyloxy or in the case of  $R^1$  also alkyl; and with the further proviso that simultaneously  $R^1$  does not signify alkyl, the rings  $A^1$  and  $A^2$  do not each signify 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene,  $X^1$  does not signify a single covalent bond,  $n$  does not signify the number 0 and  $R^2$  does not signify alkenyloxy.

2. Compounds according to claim 1, characterized in that  $R^2$  represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2E-alkenyl)oxy, (3-alkenyl)oxy, (4-alkenyl)oxy or (5-alkenyl)oxy and  $R^1$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as  $R^2$  represents an alkenyloxy group, also alkyl.

3. Compounds according to claim 2, characterized in that the rings  $A^1$ ,  $A^2$  and  $A^3$  represent 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring;  $R^2$  represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy;  $R^1$  signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as  $R^2$  represents (2E-alkenyl)oxy or (3-alkenyl)oxy, also alkyl.

4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized in that  $R^1$  and  $R^2$  signify straight-chain residues with a maximum of 12 carbon atoms, preferably a maximum of 7 carbon atoms.

5. Compounds according to any one of claims 1 to 4, characterized in that  $R^2$  signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues  $R^1$  and  $R^2$  signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

6. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that  $X^1$  denotes a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

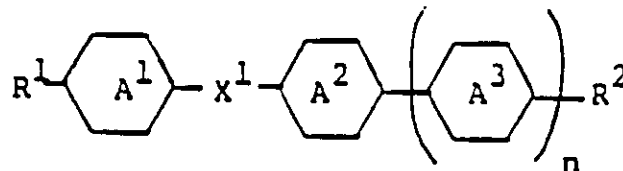
7. Compounds according to any one of claims 1 to 5, characterized in that ring A stands for trans-1,4-cyclohexylene and  $X^1$  denotes a single covalent bond, -COO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

8. Compounds according to any one of claims 1 to 7, characterized in that  $n$  signifies the number 0 and ring  $A^2$  signifies 1,4-phenylene, trans-1,4-cyclohexylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or in that  $n$  signifies the number 1 and ring  $A^2$  signifies 1,4-phenylene or a 2,5-disubstituted pyrimidine ring.

9. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -COO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

10. Compounds according to any one of claims 1 to 8, characterized in that ring A<sup>1</sup> represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond.

11. A liquid crystalline mixture with at least 2 components, characterized in that at least one component is a compound of the general formula



I

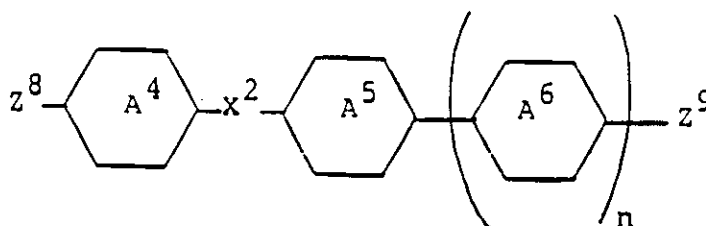
wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene or one of these rings also represents a 2,5-disubstituted pyrimidine ring or a trans-2,5-disubstituted m-dioxane ring; X<sup>1</sup> represents a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- or, insofar as the rings A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> represent 1,4-phenylene, also an azoxy group -N=N(O)- or -N(O)=N-; R<sup>2</sup> represents 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or alkenyloxy, with the proviso that the oxygen atom in alkenyloxy is linked with a saturated carbon atom; and R<sup>1</sup> signifies 1E-alkenyl, 2Z-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or, insofar as R<sup>2</sup> represents alkenyloxy, also alkyl; with the proviso that residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> attached to a benzene or pyrimidine ring signify 3E-alkenyl, 4-alkenyl or in the case of R<sup>2</sup> also alkenyloxy or in the case of R<sup>1</sup> also alkyl.

12. A liquid crystalline mixture according to claim 11, characterized in that R<sup>2</sup> signifies (2E-alkenyl)oxy or one of the residues R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> signifies 1E-alkenyl or 3E-alkenyl.

13. A liquid crystalline mixture according to claim 11 or 12, characterized in that n stands for the number 0, ring A<sup>1</sup> represents trans-1,4-cyclohexylene, ring A<sup>2</sup> represents 1,4-phenylene and X<sup>1</sup> denotes a single covalent bond, -COO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

14. The use of the compounds of formula I defined in claim 11 for electro-optical purposes.

15. Compounds of the general formula



wherein n stands for the number 0 or 1; the rings A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> represent 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; X<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; and one of the residues Z<sup>8</sup> and Z<sup>9</sup> signifies 3E-alkenoyl or 4-alkenoyl and the other signifies 3E-alkenyl, 4-alkenyl, 3E-alkenoyl, 4-alkenoyl or, insofar as it is not attached to a benzene or pyrimidine ring, also 1E-alkenyl or 2Z-alkenyl.

REGISTER ENTRY FOR EP0168683 ✓

European Application No EP85107789.1 filing date 24.06.1985 ✓

Application in German

Priorities claimed:

16.07.1984 in Switzerland - doc: 345784

08.05.1985 in Switzerland - doc: 195085

Designated States CH DE FR GB IT LI SE

Title LIQUID CRYSTALS WITH ALKENYL OR ALKENYLOXY GROUPS

Applicant/Proprietor

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, CH-4002 Basel, Switzerland  
[ADP No. 50482934001]

Inventors

DR. MARTIN PETRZILKA, Schwarzackerstrasse 54, CH-4303 Kaiseraugst,  
Switzerland [ADP No. 53820783001]

DR. MARTIN SCHADT, Liestalerstrasse 77, CH-4411 Seltisberg, Switzerland  
[ADP No. 53820791001]

Classified to

C2C C4X C5E U1S

C07C C07D C09K

Address for Service

ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, Welwyn Garden City, Herts, AL7  
3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]

EPO Representative

DR. HANS ZIMMERMANN, Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255, CH-4002 Basel,  
Switzerland [ADP No. 50703321001]

Publication No EP0168683 dated 22.01.1986 and granted by EPO 28.11.1990.

Publication in German

Examination requested 24.06.1985

Patent Granted with effect from 28.11.1990 (Section 25(1)) with title LIQUID  
CRYSTALS WITH ALKENYL OR ALKENYLOXY GROUPS.. Translation filed 14.01.1991

---

26.03.1987 EPO: Search report published on 25.03.1987

Entry Type 25.11 Staff ID. Auth ID. EPT

14.08.1989 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details  
from

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, CH-4002 Basel,  
Switzerland [ADP No. 50482934001]

to

F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland  
[ADP No. 56779911001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

30.10.1990 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. CA1 Auth ID. AA

30.11.1990 ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, Welwyn Garden City, Herts,  
AL7 3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]  
registered as address for service

Entry Type 8.11 Staff ID. SLP1 Auth ID. AA

27.05.1992 Notification of change of Address For Service name and address of  
ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, Welwyn Garden City, Herts,  
AL7 3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]

to

CARPMAELS & RANSFORD, 43 Bloomsbury Square, LONDON, WC1A 2RA,  
United Kingdom [ADP No. 00000083001]

dated 27.05.1992. Official evidence filed on EP0168683

Entry Type 7.1 Staff ID. AB Auth ID. F51

08.06.1992 Notification of change of Address For Service name and address of  
CARPMAELS & RANSFORD, 43 Bloomsbury Square, LONDON, WC1A 2RA,  
United Kingdom [ADP No. 00000083001]

to

ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, Welwyn Garden City, Herts,  
AL7 3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]

dated 08.06.1992. Official evidence filed on EP0168683

Entry Type 7.1 Staff ID. AB Auth ID. F51

\*\*\*\* END OF REGISTER ENTRY \*\*\*\*

OA80-01  
EP

OPTICS - PATENTS

30/06/92 08:53:16  
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0168683 ✓  
PROPRIETOR(S)  
F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland  
  
DATE FILED 24.06.1985 ✓  
DATE GRANTED 28.11.1990 ✓  
DATE NEXT RENEWAL DUE 24.06.1993  
DATE NOT IN FORCE  
DATE OF LAST RENEWAL 19.05.1992  
YEAR OF LAST RENEWAL 08  
STATUS PATENT IN FORCE ✓