(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3617849号
(P3617849)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09K 19/18　C09K 19/18
G02F 1/13　G02F 1/13　500

請求項の数 10　(全 20 頁)

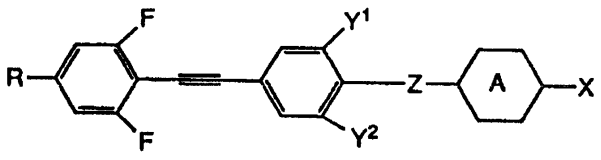
(21)出願番号　特願平5-284734
(22)出願日　平成5年11月15日(1993.11.15)
(65)公開番号　特開平6-192143
(43)公開日　平成6年7月12日(1994.7.12)
審査請求日　平成12年9月18日(2000.9.18)
(31)優先権主張番号　3520/92-7
(32)優先日　平成4年11月16日(1992.11.16)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(73)特許権者　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング
Merck Patent Gesellschaft mit beschraenkter Haftung
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt, Federal Republic of Germany
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素置換トラン誘導体類含有液晶混合物

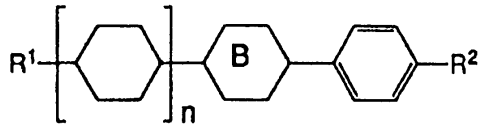
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも二種の成分を含む液晶混合物であって、
一種が、一般式（Ｉ）：
【化１】

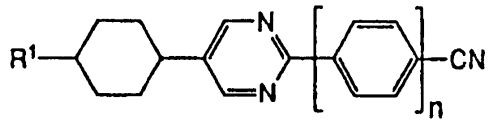


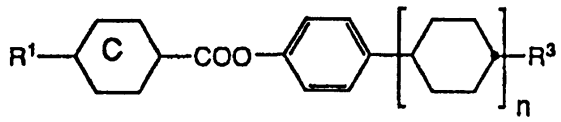
I

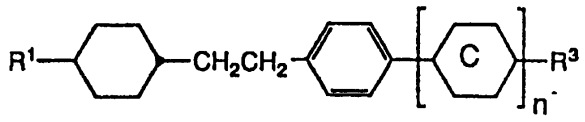
（式中、Ｒは、それぞれ、１～１２個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、または２～１２個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシ（これらの基において、２個の酸素原子は直接に隣接していないということを条件として、１個のＣＨ$_2$基は酸素により置換されていてもよくおよび／または１個またはそれ以上の水素原子はフッ素原子により置換されていてもよい）を表し；Ｙ^{1}およびＹ^{2}は、それぞれ独立して、フッ素または水素を表し；Ｚは、共有単結合、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－（ＣＨ$_2$）$_4$－、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_3$－または－（ＣＨ$_2$）$_3$Ｏ－を表し；Ａは、場合によってはフッ素により置換されていてもよい１，４－フェニレンを表し；Ｘは、それぞれ、１～６個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、２～６個の炭素

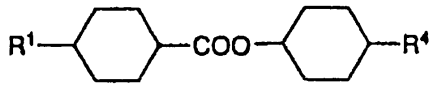
原子を有する、アルケニル、アルケニルオキシもしくはアルコキシアルキル、または－ＣＨ＝ＣＦ$_2$、またはトランス－１，４－シクロヘキシレン上においては、－ＣＨ＝ＣＨＣｌもしくは－ＣＨ＝ＣＨＦ、または１，４－フェニレン上においては、フッ素、塩素、－ＣＦ$_3$、－ＯＣＦ$_3$もしくは－ＯＣＨＦ$_2$をも表す）で示される化合物であり、
他の一種が、一般式（IV）～(XXII)：
【化１２】

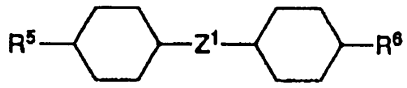

IV

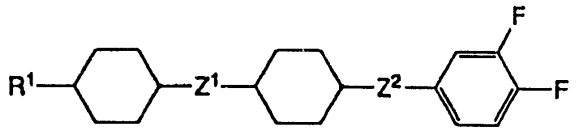

V

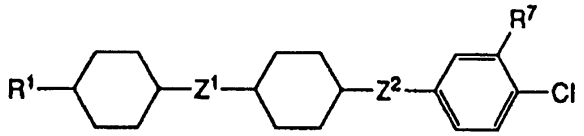

VI

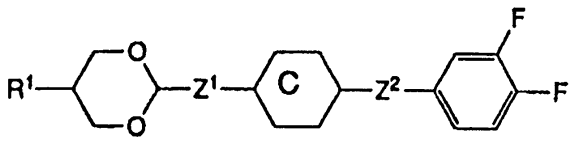

VII

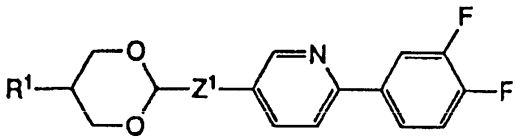

VIII


IX

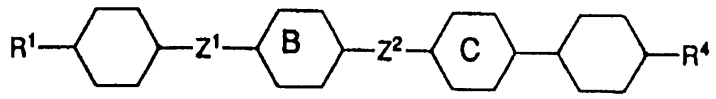

X


XI

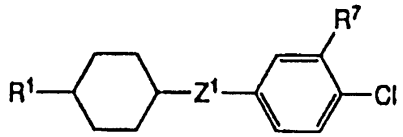

XII


XIII

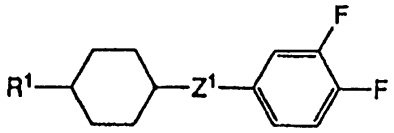
【化１３】



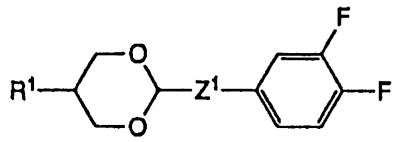
XIV



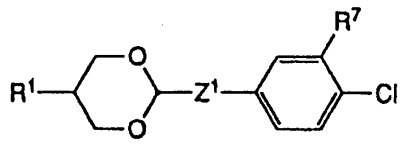
XV



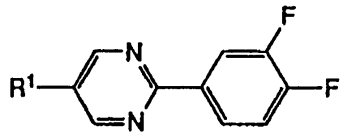
XVI



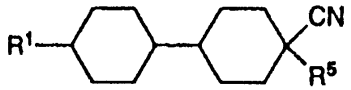
XVII



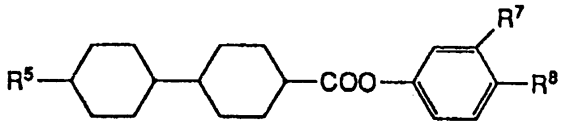
XVIII



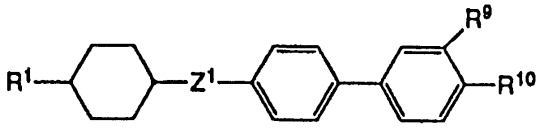
XIX



XX



XXI



XXII

（上記式中、R^1 およびR^4 は、アルキル、アルコキシアルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、または飽和環上においては、１Ｅ－アルケニルをも表し；ｎは、０または１を表し；環Ｂは、１，４－フェニレン、ピリジン－２，５－ジイル、ピリミジン－２，５－ジイル、トランス－１，４－シクロヘキシレンまたはトランス－１，３－ジオキサン－２，５－ジイルを表し；R^2 は、シアノ、イソチオシアナート、フッ素、アルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシ、３－アルケニルオキシまたは１－アルキニルを表し；環Ｃは、１，４－フェニレンまたはトランス－１，４－シクロヘキシレンを表し；R^3 は、アルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、またはトランス－１，４－シクロヘキシレン上においては、１Ｅ－アルケニル、または１，４－フェニレン上においては、シアノ、イソチオシアナート、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシまたは３－アルケニルオキシを表し；R^5 は、アルキル、１Ｅ－アルケニル、３Ｅ－アルケニルまたは４－アルケニルを表し；R^6 は、シアノ、アルキル、１Ｅ－アルケニル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシ、３－アルケニルオキシ、アルコキシメチルまたは（２Ｅ－アルケニル）オキシメチルを

表し；Z^1 およびZ^2 は、それぞれ独立して、共有単結合または－CH_2 CH_2 －を表すが、但し２個の芳香環は常に共有単結合により結合されており；R^7 は、水素、フッ素または塩素を表し；R^8 は、シアノ、フッ素または塩素を表し；R^9 は、水素またはフッ素を表し；そしてR^{10}は、フッ素または塩素を表す）で示される化合物の群から選択される化合物である液晶混合物。

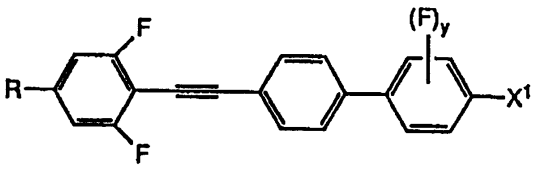
【請求項２】

Ｚが共有単結合、－CH_2 CH_2 －、－OCH_2 －または－CH_2 Ｏ－を表す請求項１記載の液晶混合物。

【請求項３】

一般式（Ｉ）の化合物が、式（Ｉ－３）：

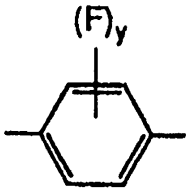
【化２】



I-3

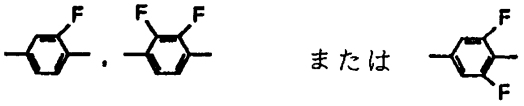
（式中、Ｒは、それぞれ、１～６個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキルもしくはアルコキシ、または２～６個の炭素原子を有する直鎖状の、アルケニルもしくはアルケニルオキシ（これらの基において、２個の酸素原子は直接に隣接していないということを条件として、１個のCH_2 基は酸素により置換されていてもよい）を表し；X^1 は、フッ素、塩素、－OCF_3 、－$OCHF_2$ 、－$CH=CF_2$ 、あるいは、それぞれ、１～３個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、または２～３個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシを示し；ｙは、０、１または２を表す；すなわち、フェニル環：

【化３】



は、置換されていないか、または下記：

【化４】



で示されるように置換されている）で示される化合物である、請求項１または２記載の液晶混合物。

【請求項４】

置換基Y^1 およびY^2 のうちの一方が、水素を表し、他方が水素またはフッ素を表す請求項１～３のいずれか１項記載の液晶混合物。

【請求項５】

置換基Y^1 およびY^2 の両方が、水素を表す請求項４記載の液晶混合物。

【請求項６】

Ｘが１～３個の炭素原子を有するアルキルを表し、そしてX^1 がフッ素、塩素または１～３個の炭素原子を有するアルキルを表す請求項１～５のいずれか１項記載の液晶混合物。

【請求項７】

Ｘが、それぞれ、１～３個の炭素原子を有するアルキル、もしくは２～３個の炭素原子を有するアルケニル、－ＣＨ＝ＣＦ$_2$、－ＣＨ＝ＣＨＣｌまたは－ＣＨ＝ＣＨＦを表す請求項１、２、４または５のいずれか１項記載の液晶混合物。

【請求項８】

請求項１に定義された式（Ｉ）の化合物の含有量が、３～４０重量％である請求項１～７のいずれか１項記載の液晶混合物。

【請求項９】

請求項１に定義された式（Ｉ）の化合物の含有量が、５～３０重量％である請求項８記載の液晶混合物。

【請求項１０】

電気光学目的のために、請求項１～９のいずれか１項記載の液晶混合物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、新規な液晶である多置換フッ素化トラン誘導体、それらの製法、このような化合物を含有する液晶混合物ならびに電気光学目的のためのこれらの化合物および混合物の用途に関するものである。

【０００２】

液晶は、このような物質の光学的性質が印加電圧により影響され得るために、主として表示装置における誘導体として使用される。液晶に基づく電気光学装置は、当業者によく知られておりそして種々な効果に基づくことができる。このような装置は、例えば動的散乱を有するセル、ＤＡＰセル（配向した相の変形）、ゲスト／ホストセル、ツイストネマチック構造を有するＴＮセル、ＳＴＮセル（“超ツイストネマチック”）、ＳＢＥセル（“超複屈折効果”）およびＯＭＩセル（“光学モード干渉”）である。高い密度の情報を有するディスプレーに対して、受動的に制御されるマルチプレックスセルに加えて、能動的に制御されるセル、例えばＴＦＴセル（“薄膜トランジスター”）が、最近特に重要となっている。もっとも普通の表示装置は、シャット－ヘルフリッヒ効果に基づいておりそしてツイストネマチック構造を有している。

【０００３】

液晶材料は、良好な化学的、光化学的および熱的安定性、ならびに電場に対する良好な安定性を有していなければならない。さらに、液晶材料は、可能な限り広い範囲にわたる適当な中間相（例えば、上述したセルに対するネマチックまたはコレステリック相）を有しているだけでなく、また、十分に低い粘度を有していなければならず、そしてセルにおいて、短い応答時間、低い閾値電位および高いコントラストを与えなければならない。さらに、電導度、誘電異方性および光学異方性のような性質は、適用分野およびセルの型に依存する種々な必要条件をみたさなければならない。例えばツイストネマチック構造を有するセルに対する材料は、可能な限り高い正の誘電異方性を有していなければならず、そして同時に可能な限り低い電導度を有していなければならない。この後者の性質は、特に主としてＴＦＴセルに対して重要である。しかしながら、不幸にして、高い誘電異方性を有する化合物は、イオン性不純物を溶解する化合物の改善された能力の結果として、主として混合物の電導度を増加させる。したがって、可能な限り低い電導度とともに可能な限り高い誘電異方性により特徴づけられる構成要素が求められている。

【０００４】

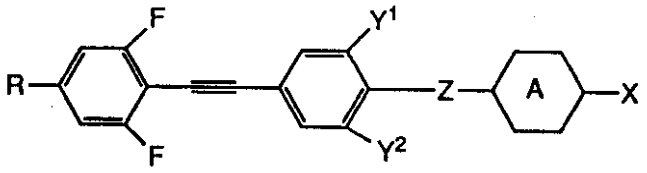
このような化合物は、本発明により提供される。

【０００５】

本発明は、一般式（Ｉ）：

【０００６】

【化５】



I

【０００７】
（式中、Ｒは、それぞれ、１～１２個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、または２～１２個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシ（これらの基において、２個の酸素原子は直接に隣接していないということを条件として、１個のCH_2　基は酸素により置換されていてもよくおよび／または１個またはそれ以上の水素原子はフッ素原子により置換されていてもよい）を表し；Y^1　およびY^2　は、それぞれ独立して、フッ素または水素を表し；Ｚは、共有単結合、－CH_2　CH_2　－、－OCH_2　－、－CH_2　Ｏ－、－（CH_2）$_4$　－、－Ｏ（CH_2）$_3$　－、－（CH_2）$_3$　Ｏ－、または環Ａが飽和環を示す場合は、トランス形態の－（CH_2）$_2$　ＣＨ＝ＣＨ－もしくは－CH_2　ＯＣＨ＝ＣＨ－をも表し；Ａは、トランス－１，４－シクロヘキシレン、または場合によってはフッ素により置換されていてもよい１，４－フェニレンを表し；Ｘは、それぞれ、１～６個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、２～６個の炭素原子を有するアルケニル、アルケニルオキシもしくはアルコキシアルキル、または－ＣＨ＝ＣＦ$_2$　、またはトランス－１，４－シクロヘキシレン上においては、－ＣＨ＝ＣＨＣｌもしくは－ＣＨ＝ＣＨＦ、または１，４－フェニレン上においては、フッ素、塩素、－ＣＦ$_3$　、－ＯＣＦ$_3$　もしくは－ＯＣＨＦ$_2$　をも表す）で示される化合物に関する。
【０００８】
本発明による化合物は、これらの化合物が等方性である場合でさえも、混合物にわづかに取るに足りない澄明点の低下を与えるにすぎない顕著なネマチックな傾向を有する液晶である。これらの化合物は、高い誘電異方性、比較的低い回転粘度そしてそれ故に比較的低い閾値電位および短い応答時間により特徴づけられる。電導度は、高い誘電異方性にもかかわらず比較的低い。さらに、多数の側置換にもかかわらず、化合物の澄明点は、比較的低い融点および小さい融解エンタルピーとともに、驚くほど高い。比較的高い異方性は、必要に応じて、Ａに対する飽和環または芳香環の適当な選択によって低下または増加させることができる。
【０００９】
本発明による化合物は、混合物中においておよび広い濃度範囲において、非常に良好な溶解性を有している。これらの化合物は、低い閾値電位の場合において、例えば投影表示装置に対して要求されるような小さい層密度を有するかまたは特に高いコントラストを有する、例えばＴＮ、ＳＴＮまたはＴＦＴセルに対するような、低い電導度および同時に比較的高い光学異方性を有していなければならない混合物に使用するのに特に適している。
【００１０】
“それぞれ、１～１２個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、または２～１２個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシ（これらの基において、２個の酸素原子は直接に隣接していないということを条件として、１個のCH_2　基は酸素により置換されていてもよくおよび／または１個またはそれ以上の水素原子はフッ素原子により置換されていてもよい）”なる用語は、本発明の範囲内で、それぞれ、１～１２個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の場合によってはキラルな、アルキルもしくはアルコキシ、または２～１２個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の場合によってはキラルな、アルケニル、アルケニルオキシ、アルコキシアルキル、アルケニルオキシアルキルおよびアルキルオキシアルケニル基（これらの基は、１個または複数個のフッ素により置換されていてもよい）を包含する。それぞれ、１～６個または２～６個の炭素原子を有する置換されていない直鎖状の基が好ましい。好ましいアルケニル基は、二重結

合がＥ配置を有しそしてＣ（３）位に位置しているか、または環Ａ[1]　が飽和環を示す場合は、Ｃ（１）位に位置しているか、または末端にある基である。好ましいアルケニルオキシ基は、Ｃ（２）位にＥ配置の二重結合を有する基または末端二重結合を有する基である。このような基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ビニル、１Ｅ－プロペニル、１Ｅ－ブテニル、１Ｅ－ペンテニル、１Ｅ－ヘキセニル、３－ブテニル、３Ｅ－ペンテニル、３Ｅ－ヘキセニル、４－ペンテニル、５－ヘキセニル、アリルオキシ、２Ｅ－ブテニルオキシ、３－ブテニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロピルオキシメチル、アリルオキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロピルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、メトキシ－１Ｅ－プロペニル、エトキシ－１Ｅ－プロペニルなどである。

【００１１】

“場合によってはフッ素により置換されていてもよい１，４－フェニレン”なる用語は、環Ａに関して、置換されていないか、または１個または２個のフッ素で置換されている１，４－フェニレンを包含する。

【００１２】

架橋員Ｚは、好ましくは、共有単結合、－CH_2　CH_2　－、－OCH_2　－または－CH_2　Ｏ－、特に共有単結合または－CH_2　CH_2　－を示す。

【００１３】

Ｘがアルキル、アルコキシまたはアルコキシアルキルを表す一般式（Ｉ）の化合物においては、それぞれ、１～６個または２～６個の炭素原子を有する直鎖状の基、特に１～３個または２～３個の炭素原子を有する直鎖状の基、例えばメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエチルなどが好ましい。

【００１４】

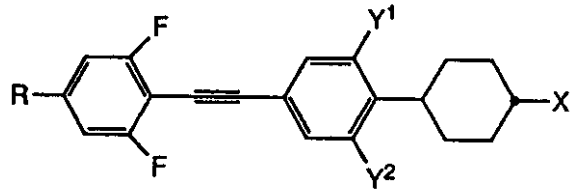
Ｘがアルケニルまたはアルケニルオキシを表す一般式（Ｉ）の化合物においては、２～６個の炭素原子を有する直鎖状の基が好ましい。好ましいアルケニル基は、二重結合が末端にあるか、またはＥ配置を有しそしてＣ（３）位に位置するか、またはトランス－１，４－シクロヘキシレン環上においては、またＣ（１）位に位置している基である。好ましいアルケニルオキシ基は、Ｃ（２）位にＥ配置の二重結合を有する基または末端二重結合を有する基である。このような基の例は、ビニル、１Ｅ－プロペニル、１Ｅ－ブテニル、１Ｅ－ペンテニル、１Ｅ－ヘキセニル、３－ブテニル、３Ｅ－ペンテニル、３Ｅ－ヘキセニル、４－ペンテニル、５－ヘキセニル、アリルオキシ、２Ｅ－ブテニルオキシ、３－ブテニルオキシなどである。

【００１５】

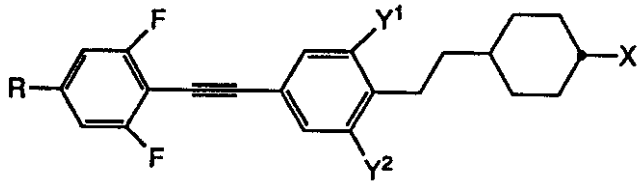
式（Ｉ）の化合物の特に好ましい下位－群は、一般式（Ｉ－１）、（Ｉ－２）または（Ｉ－３）：

【００１６】

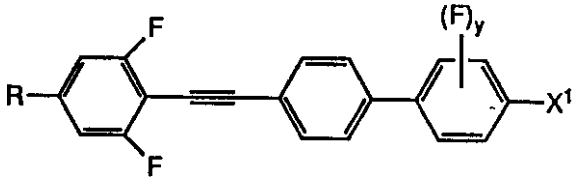
【化６】



I-1

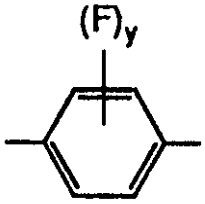


I-2

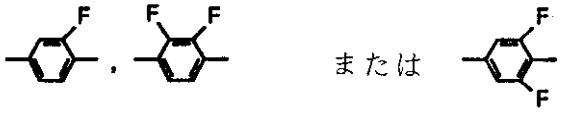


I-3

【００１７】
（式中、Ｒは、それぞれ、１～６個の炭素原子を有する直鎖状の、アルキルもしくはアルコキシ、または２～６個の炭素原子を有する直鎖状の、アルケニルもしくはアルケニルオキシ（これらの基において、２個の酸素原子は直接に隣接していないということを条件として、１個のＣＨ$_2$　基は酸素により置換されていてもよい）を表し；Ｙ^1　およびＹ^2　は、それぞれ独立して、フッ素または水素を表し；Ｘは、それぞれ、１～３個の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ、２～３個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシ、－ＣＨ＝ＣＦ$_2$　、－ＣＨ＝ＣＨＣｌまたは－ＣＨ＝ＣＨＦを表し；Ｘ^1　は、フッ素、塩素、－ＯＣＦ$_3$　、－ＯＣＨＦ$_2$　、－ＣＨ＝ＣＦ$_2$　、または、それぞれ、１～３個の炭素原子を有するアルキルもしくはアルコキシ、２～３個の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルケニルオキシを表し；ｙは、０、１または２を表す；すなわち、フェニル環；
【００１８】
【化７】



【００１９】
は、置換されていないかまたは下記：
【００２０】
【化８】



【００２１】
で示されるように置換されている）で示される化合物である。
【００２２】
式（Ｉ）ならびに式（Ｉ－１）および（Ｉ－２）において定義された置換分Ｙ^1　および

Y^2 は、相互に異なっていてもよい。これらの置換分の一方が水素を示し、そして他方がフッ素または水素を示す化合物が好ましい。しかしながら、Y^1 のみでなく、Y^2 もまた水素を示す化合物が特に好ましい。

【００２３】

式（Ｉ－３）の特に好ましい化合物は、X^1 がフッ素、塩素、または１～３個の炭素原子を有するアルキルを示す化合物である。

【００２４】

さらに、特に好ましい式（Ｉ）の化合物は、Ｘが１～２個の炭素原子を有するアルキルまたは２～３個の炭素原子を有するアルケニル、例えばメチル、エチル、プロピル、ビニル、１Ｅ－プロペニル、または－ＣＨ＝CF_2 、－ＣＨ＝ＣＨＣｌ、もしくは－ＣＨ＝ＣＨＦを表す、式（Ｉ－１）および（Ｉ－２）の化合物である。

【００２５】

式（Ｉ）の化合物の製造は、それ自体公知の方法で行うことができる。それはスキーム１において記載する通りであり、スキーム１において、式（Ｉ）～（ＩＩＩ）に記載した置換分は、上述した意義を有す。式（ＩＩＩ）の化合物を与える臭素またはヨウ素による化合物ＩＩａのハロゲン化は、好ましくは低温度（例えば－７０℃～－４０℃）で不活性溶剤（例えばテトラヒドロフラン、エーテル、ジメトキシエタンなど）中において実施される。

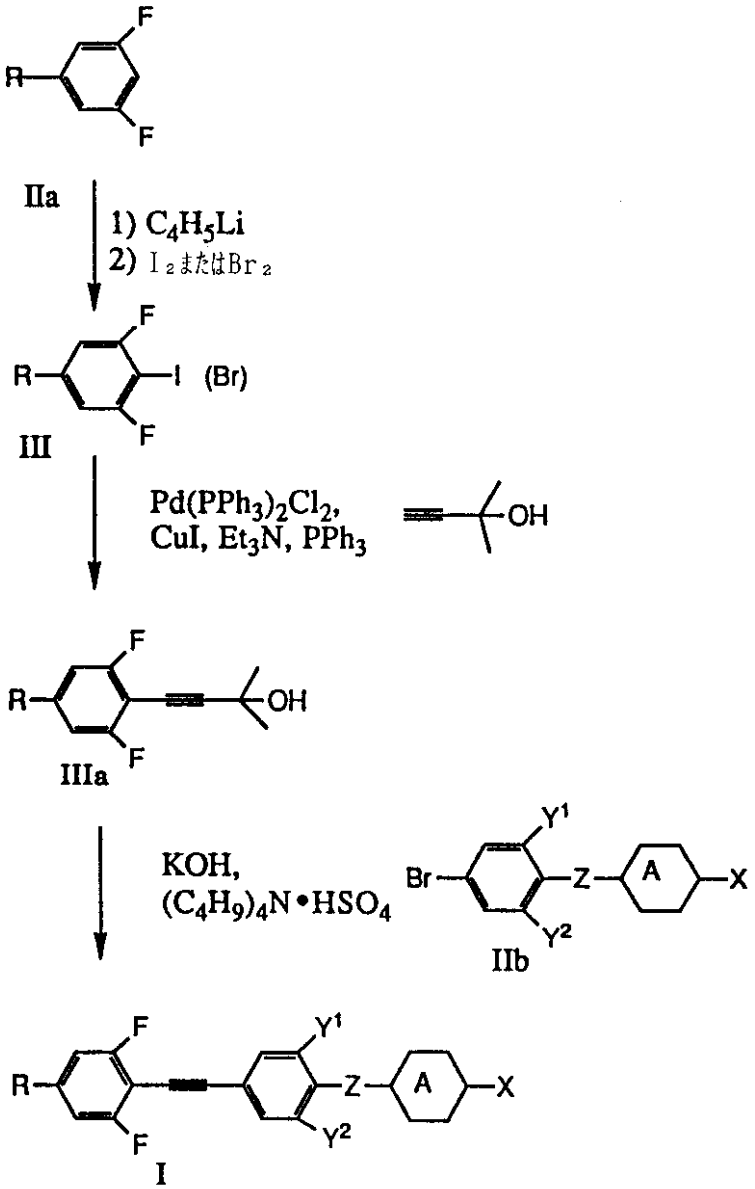
【００２６】

式（ＩＩＩ）の化合物から式（Ｉ）の化合物を製造するためのスキームに示されたアセチレンとフェニル化合物との金属－触媒カップリングは、実質的に、文献、例えばＣ．Ｐｏｇｈ およびＶ．Ｐｅｒｃｅｙ，Ｍｏｌ．Ｃｒｙｉｔ．Ｌｉｑ．Ｃｒｙｓｔ．（１９９０）１７８，１９３から知られている。すでに述べたように、これらは、ブロマイドまたはアイオダイド、ある場合においては、トリフルオロスルホネートまたはクロライドを使用して実施することができる。すなわち、はじめに、上昇した温度（好ましくは、反応混合物の還流温度）でトリエチルアミンの存在下において、触媒量のビストリフェニルホスフィン－パラジウムクロライド、ヨウ化銅（Ｉ）およびトリフェニル－ホスフィンを使用して、例えばテトラヒドロフランのような不活性溶剤中で式（ＩＩＩ）の化合物を例えば２－メチル－３－ブチン－２－オールと反応させる。その後、水酸化カリウムおよび硫酸水素テトラブチルアンモニウムならびにＩＩｂ型の化合物を与えそして反応が終了するまで上昇した温度で反応させる。ＩＩｂ型の化合物の場合において、ブロマイドの代りに、実質的に同様なアイオダイド、トリフルオロメチルスルホネートおよび同族のポリフルオロアルキルスルホネートを使用することもできる。通常、モノ－カップリングしたアセチレン（ＩＩＩａ）を単離し、保護基（この場合においてはイソプロピルオキシ）を開裂しそして次の工程において、一般式（ＩＩｂ）の化合物とのカップリングを実施する。しかしながら、式（Ｉ）の化合物への式（ＩＩＩ）の中間体の変換は、一工程で、すなわち、式（ＩＩＩ ａ）の化合物の中間の単離なしに実施することもできる。

【００２７】

【化９】

スキーム１



【００２８】
式（ＩＩａ）の出発物質は、公知であるかまたは公知の化合物の類似体である。これらの化合物は、それ自体公知の方法によって、例えば商業的に入手できる３，５－ジフルオロベンズアルデヒドからウイッチヒ反応およびその後の水素添加によってまたは同様に商業的に入手できる３，５－ジフルオロフェノールのエーテル化によって製造することができる。式（ＩＩｂ）の適当な置換フェニル誘導体は多くの場合において商業的に入手することができるかまたは当業者に知られている方法により、購入し得る前駆体から容易に変換させることができる。

【００２９】
本発明による液晶性混合物は、少なくとも１種の成分が式（Ｉ）の化合物である少なくとも２種の成分を含有する。第２の成分および場合によってはさらに他の成分は、式（Ｉ）の追加的な化合物および／または他の液晶成分であることができる。

【００３０】
式（Ｉ）の化合物は特にネマチック混合物に対して適しており、または混合物の少なくとも１種の成分が光学的に活性である限りにおいては、またコレステリック混合物に対して

も適している。好ましい適用の分野は、ＴＮセル、ＳＴＮセルおよびＴＦＴセルのようなツイストネマチック液晶構造を有する液晶表示装置における誘電体としての用途である。それ故に、好ましい混合物は、正の誘電異方性を有する１種または２種以上の化合物をさらに含有するものである。

【００３１】

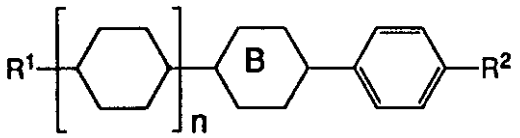
他の液晶材料中への式（Ｉ）の化合物の良好な溶解性および式（Ｉ）の化合物の相互の良好な混和性を顧慮した場合、本発明による混合物中の式（Ｉ）の化合物の含量は、比較的高くすることができそして例えば約１～７０重量％にすることができる。一般に、式（Ｉ）の化合物の約３～４０重量％、特に５～３０重量％の含量が好ましい。

【００３２】

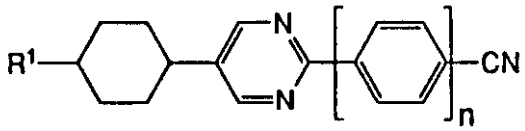
本発明による混合物は、好ましくは、式（Ｉ）の１種またはそれ以上の化合物のほかに、一般式（ＩＶ）～（ＸＸＩＩ）：

【００３３】

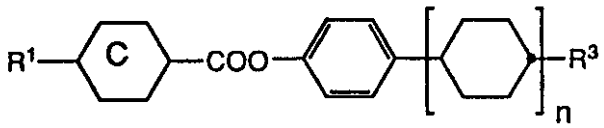
【化１０】



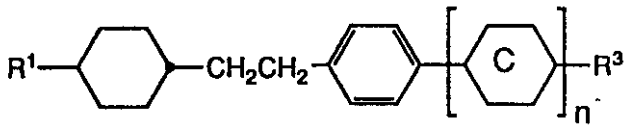
IV



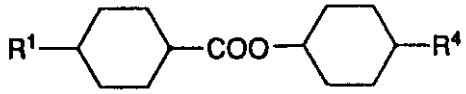
V



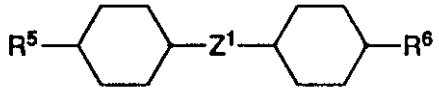
VI



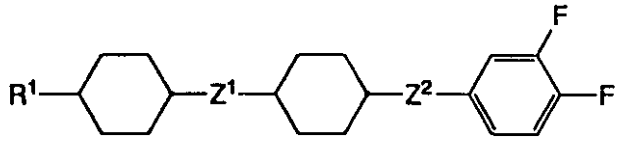
VII



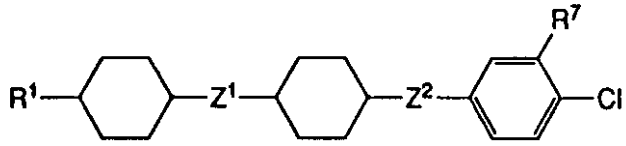
VIII



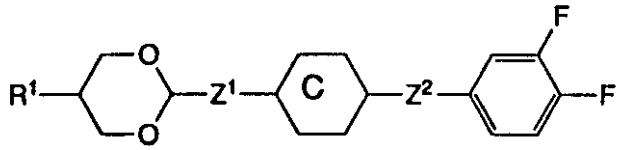
IX



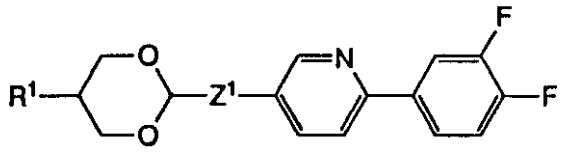
X



XI

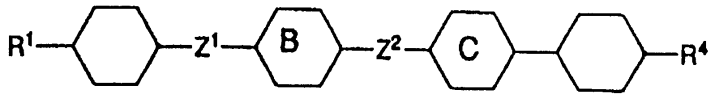


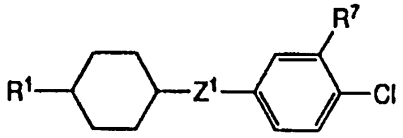
XII

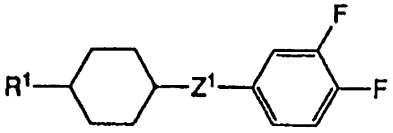


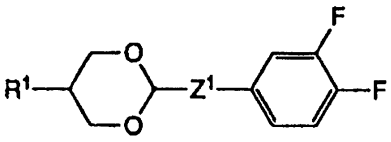
XIII

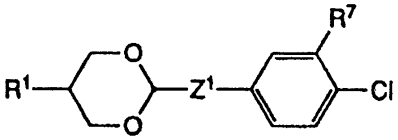
【００３４】
【化１１】

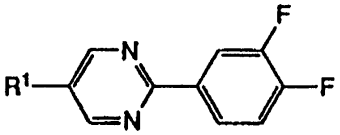

XIV

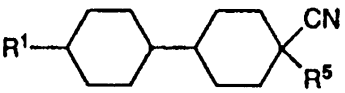

XV

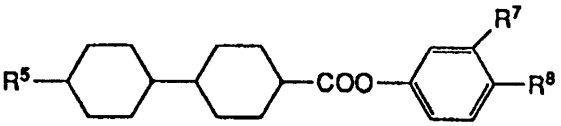

XVI

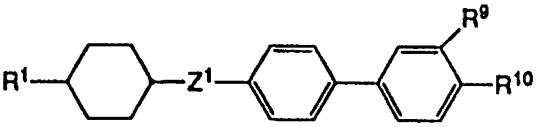

XVII


XVIII


XIX


XX


XXI


XXII

【００３５】

（上記式中、R^1 およびR^4 は、アルキル、アルコキシアルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、または飽和環上においては、１Ｅ－アルケニルをも表し；ｎは、０または１を表し；環Ｂは、１，４－フェニレン、ピリジン－２，５－ジイル、ピリミジン－２，５－ジイル、トランス－１，４－シクロヘキシレンまたはトランス－１，３－ジオキサン－２，５－ジイルを表し；R^2 は、シアノ、イソチオシアナート、フッ素、アルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシ、３－アルケニルオキシまたは１－アルキニルを表し；環Ｃは、１，４－フェニレンまたはトランス－１，４－シクロヘキシレンを表し；R^3 は、アルキル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、またはトランス－１，４－シクロヘキシレン上においては、１Ｅ－アルケニル、または１，４－フェニレン上においては、シアノ、イソチオシアナート、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシまたは３－アルケニルオキシを表し；R^5 は、アルキル、１Ｅ－アルケニル、３Ｅ－アルケニルまたは４－アルケニルを表し；R^6 は、シアノ、アルキル、１Ｅ－アルケニル、３Ｅ－アルケニル、４－アルケニル、アルコキシ、２Ｅ－アルケニルオキシ、３－アルケニルオキシ、アルコキシメチルまたは（２Ｅ－アルケニル）オ

キシメチルを表し；Z^1 およびZ^2 は、それぞれ独立して、共有単結合または－CH_2 －CH_2 －を表すが、但し２個の芳香環は常に共有単結合により結合されており；R^7 は、水素、フッ素または塩素を表し；R^8 は、シアノ、フッ素または塩素を表し；R^9 は、水素またはフッ素を表し；そしてR^{10} は、フッ素または塩素を表す）で示される化合物の群からの１種または２種以上の化合物を含有する。

【００３６】

“飽和環”なる上記用語は、トランス－１，４－シクロヘキシレンおよびトランス－１，３－ジオキサン－２，５－ジイルを包含する。

【００３７】

基：R^1 ～R^6 のそれぞれは、好ましくは１～１２個の炭素原子、特に１～７個の炭素原子を有している。一般に、直鎖状の基が好ましい。

【００３８】

“アルキル”なる用語は、好ましくはこの点に関して、１～１２個の炭素原子、好ましくは１～７個の炭素原子を有する直鎖状の基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたはヘプチルなどを意味する。

【００３９】

“アルキルオキシアルキル”なる用語は、好ましくはこの点に関して、１～１２個の炭素原子、特に１～７個の炭素原子を有する直鎖状の基、例えばメトキシメチル、エトキシメチル、プロピルオキシメチル、ブチルオキシメチル、メトキシプロピルなどを意味する。

【００４０】

“アルキルオキシ”なる用語は、好ましくはこの点に関して、１～１２個の炭素原子、特に１～７個の炭素原子を有する直鎖状の基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシなどを意味する。

【００４１】

“１Ｅ－アルケニル”なる用語は、好ましくはこの点に関して、二重結合が１－位に位置している２～１２個の炭素原子、特に２～７個の炭素原子を有する直鎖状のアルケニル基、例えばビニル、１Ｅ－プロペニル、１Ｅ－ブテニル、１Ｅ－ペンテニル、１Ｅ－ヘキセニル、１Ｅ－ヘプテニルなどを意味する。

【００４２】

“３Ｅ－アルケニル”なる用語は、好ましくは、この点に関して、二重結合が３－位に位置している４～１２個の炭素原子、特に４～７個の炭素原子を有する直鎖状のアルケニル基、例えば３－ブテニル、３Ｅ－ペンテニル、３Ｅ－ヘキセニル、３Ｅ－ペプテニルなどを意味する。

【００４３】

“４－アルケニル”なる用語は、好ましくはこの点に関して、二重結合が４－位に位置している５～１２個の炭素原子を有する直鎖状のアルケニル基、例えば４－ペンテニル、４－ヘキセニル、４－ヘプテニルなどを意味する。

【００４４】

“２Ｅ－または３Ｚ－アルケニルオキシ”なる用語は、好ましくはこの点に関して、二重結合が２－位またはそれぞれ３－位に位置しそしてＥまたはＺが好ましい配置を示す、それぞれ、３～１２個または４～１２個の炭素原子、特に、それぞれ、３～７個または４～７個の炭素原子を有する直鎖状のアルケニルオキシ基、例えばアリルオキシ、２Ｅ－ブテニルオキシ、２Ｅ－ペンテニルオキシ、２Ｅ－ヘキセニルオキシ、２Ｅ－ヘプテニルオキシ、３－ブテニルオキシ、３Ｚ－ペンテニルオキシ、３Ｚ－ヘキセニルオキシ、３Ｚ－ヘプテニルオキシ、４－ペンテニルオキシ、５－ヘキセニルオキシ、６－ヘプテニルオキシなどを意味する。

【００４５】

“１－アルキニル”なる用語は、好ましくはこの点に関して、三重結合が１－位に位置している２～１２個の炭素原子、特に２～７個の炭素原子を有する直鎖状のアルキニル基、例えばエチニル、１－プロピニル、１－ブチニル、１－ペンチニルなどを意味する。

【００４６】
液晶性混合物および電気光学装置の製造は、それ自体公知の方法で行うことができる。
【００４７】
【実施例】
本発明は、以下の例によってより詳細に説明される。以下の例において、Ｃは、結晶性相を意味し、Ｎはネマチック相を意味し、Ｓはスメクチック相を意味しそしてＩは等方性相を意味する。$Ｖ_{１０}$は、１０％透過に対する電圧を示す。$ｔ_{ｏｎ}$および$ｔ_{ｏｆｆ}$は、それぞれスイッチ－オン時間およびスイッチ－オフ時間を示す。△ｎは光学異方性を示す。
【００４８】
例１
（ａ）ヘキサン中の１．６Ｎ　ブチルリチウム溶液２２ｍｌを、３０分の間に、－７０℃の乾燥テトラヒドロフラン５０ｍｌ中の１－プロピル－３，５－ジフルオロベンゼン５ｇ　の溶液に滴下し、－７０℃で１時間反応させた。次いで、乾燥テトラヒドロフラン２０ｍｌ中のヨウ素８．９５ｇ　の溶液を、１０分以内に－６０℃で滴下し、混合物を、さらに、３０分以内に、室温に徐々に加温した。それから得られた黄色の溶液を、１０％重炭酸ナトリウム水溶液４０ｍｌで処理しエーテルで抽出した。このエーテル溶液を、飽和塩化ナトリウム溶液および水で数回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過し、濃縮した。残留物を、ヘキサンを使用してシリカゲル２００ｇ　上でクロマトグラフィー処理して、無色の液体として１－プロピル－３，５－ジフルオロ－４－ヨードベンゼンを得た。
【００４９】
（ｂ）１－プロピル－３，５－ジフルオロ－４－ヨードベンゼン２ｇ　、２－メチル－３－ブチン－２－オール０．６２６ｇ　、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．１６４ｇ　、トリエチルアミン１０ｍｌおよびヨウ化銅（１）０．０５４ｇ　の混合物を、９０℃で２時間撹拌した。次いで、冷却した反応混合物を、水とエーテルとの間に分配し、エーテル相を水で数回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、セライトを通してろ過しそして回転蒸発器上で溶媒を蒸発させた。次いで、残留物を、シリカゲル７５ｇ　上でクロマトグラフィー処理（溶離剤：ヘキサン中の１０％酢酸エチル）し、そして再び溶媒を蒸発させた。黄色の液体として、４－（４－プロピル－２，６－ジフルオロフェニル）－２－メチルブチン－２－オール１．５ｇ　を得た。
【００５０】
（ｃ）４－（４－プロピル－２，６－ジフルオロフェニル）－２－メチルブチン－２－オール０．５５１ｇ　、１－ブロモ－４－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）ベンゼン０．６８ｇ　、水酸化カリウム１９５ｇ　、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．０５４ｇ　およびトリエチルアミン５ｍｌの混合物を、還流下で１６時間反応させた。次いで、冷却した反応混合物を水とエーテルとの間に分配し、エーテル相を水で数回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、セライトを通してろ過しそして回転蒸発器上で溶媒を蒸発させた。次いで、残留物を、ヘキサンを使用してシリカゲル１００ｇ　上でクロマトグラフィー処理した。ヘキサンからの２回の結晶化によって、２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン０．３７ｇ　を得た。ｍ．ｐ．５５．６℃、ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）１６１．８℃。
【００５１】
同様にして、以下の化合物を製造することができた。
【００５２】
２，６－ジフルオロ－４－エチル－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－３′－フルオロ－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－（３－ブテニル）－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－エチルフェニル）トラン；

２，６－ジフルオロ－４－（４－ペンテニル）－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピロキシ－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－（３－ブテニロキシ）－４′－（４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－エチル－４′－（４－プロピルフェニル）トラン；
【００５３】
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－プロピルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－プロピルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－メトキシフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－エトキシフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－エチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－クロロフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３，４－ジフルオロフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（３，４－ジフルオロフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（３，４－ジフルオロフェニル）トラン；
【００５４】
２，６－ジフルオロ－４－（４－ペンテニル）－４′－（３，４－ジフルオロフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トリフルオロメチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－クロロフェニル）トラン、ｍ．ｐ．（Ｃ／Ｎ）　７０．７℃、ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）１６５．９℃；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－ジフルオロメトキシフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トリフルオロメトキシフェニル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－２，２－ジフルオロビニル）フェニル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－２－フルオロビニル）フェニル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－３′－フルオロ－４′－〔４－２，２－ジフルオロビニル）フェニル〕トラン；
【００５５】
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－３′－フルオロ－４′－〔４－（２－フルオロビニル）フェニル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピルオキシ－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－ビニルシクロヘキシル）トラン、ｍ．ｐ．（Ｃ／Ｎ）　５６．３℃、ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）１８４．９℃；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－トランス－（２，２－ジフルオロビニ

ル）シクロヘキシル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－トランス－（２－フルオロビニル）シクロヘキシル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－トランス－（２－Ｅ－クロロビニル）シクロヘキシル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－プロピルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－トランス－（１－Ｅ－プロペニル）シクロヘキシル〕トラン；
【００５６】
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－ブチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔４－トランス－（３－ブテニル）シクロヘキシル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－トランス－プロピルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－トランス－プロピルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－アリルオキシ－４′－（４－トランス－プロピルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－メトキシシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－エトキシシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－トランス－エトキシシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－トランス－メトキシシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－アリルオキシシクロヘキシル）トラン；
【００５７】
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－メトキシメチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－（４－トランス－メトキシメチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－（４－トランス－メトキシメチルシクロヘキシル）トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔２－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－〔２－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－〔２－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔２－（４－トランス－ビニルシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－｛２－〔４－トランス－（２，２－ジフルオロビニル）シクロヘキシル〕エチル｝トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－｛２－〔４－トランス－（２－フルオロビニル）シクロヘキシル〕エチル｝トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－｛２－〔４－トランス－（２，２－ジフルオロ

ビニル）シクロヘキシル〕エチル} トラン；
【００５８】
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－{２－〔４－トランス－（２－フルオロビニル）シクロヘキシル〕エチル} トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－{２－〔４－トランス－（２，２－ジフルオロビニル）シクロヘキシル〕エチル} トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－{－〔４－トランス－（２－フルオロビニル）シクロヘキシル〕エチル} トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－{２－〔４－トランス－（２－Ｅ－クロロビニル）シクロヘキシル〕エチル} トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔２－（４－トランス－メトキシシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ブチル－４′－〔２－（４－トランス－メトキシシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－ペンチル－４′－〔２－（４－トランス－メトキシシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔２－（４－トランス－エトキシシクロヘキシル）エチル〕トラン；
２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－〔２－（４－トランス－メトキシメチルシクロヘキシル）エチル〕トラン；
【００５９】
実施例２
混合物中の式（Ｉ）の化合物の特性を調べるために、４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリルとの二成分混合物（ＢＭ）を調製した。閾値電位ならびに応答時間を、８ｍｍプレート分離を有するＴＮセル（低バイアスチルト）において２２℃で測定した。閾値電位（V_{10}）の２．５倍の値を作動電圧として選択した。４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリルに相当するデータは、次のとおりであった。
ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝５４．６℃、V_{10}＝１．６２Ｖ 、t_{on}＝２２ｍｓ、t_{off} ＝４２ｍｓ、△ｎ＝０．１２０。
【００６０】
ＢＭ－１
４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル９０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－クロロフェニル）トラン１０重量％との混合物。
ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝５９℃、V_{10}＝１．５４Ｖ 、t_{on}＝２８ｍｓ、t_{off} ＝４６ｍｓ、△ｎ＝０．１４３。
【００６１】
ＢＭ－２
４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル８０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（３－フルオロ－４－クロロフェニル）トラン２０重量％との混合物。
ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝６４．９℃、V_{10}＝１．５４Ｖ 、t_{on}＝２９ｍｓ、t_{off} ＝４８ｍｓ、△ｎ＝０．１５５。
【００６２】
ＢＭ－３
４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル９０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン１０重量％との混合物。
ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝５９．６℃、V_{10}＝１．５２Ｖ 、t_{on}＝２７ｍｓ、t_{off}

$_{f}$ ＝４２ｍｓ、△ｎ＝０．１３３。

【００６３】

ＢＭ－４

４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル８０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－エチルシクロヘキシル）トラン２０重量％との混合物。

ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝６６．５℃、$Ｖ_{10}$＝１．５８Ｖ 、$ｔ_{on}$＝２８ｍｓ、$ｔ_{of}$ ＝４３ｍｓ、△ｎ＝０．１４４。

【００６４】

ＢＭ－５

４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル９０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－ビニルシクロヘキシル）トラン１０重量％との混合物。

ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝６１．６℃、$Ｖ_{10}$＝１．５０Ｖ 、$ｔ_{on}$＝２５ｍｓ、$ｔ_{of}$ ＝４０ｍｓ、△ｎ＝０．１３５。

【００６５】

ＢＭ－６

４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル８０重量％と２，６－ジフルオロ－４－プロピル－４′－（４－トランス－ビニルシクロヘキシル）トラン２０重量％との混合物。

ｃｌ．ｐ．（Ｎ／Ｉ）＝７０．１℃、$Ｖ_{10}$＝１．７０Ｖ 、$ｔ_{on}$＝２６ｍｓ、$ｔ_{of}$ ＝４２ｍｓ、△ｎ＝０．１４８。

フロントページの続き

(74)代理人 100072279
弁理士 渡邉 睦雄
(72)発明者 リヒャルト・ブヘッケル
スイス国、ツェーハー－８００８ チューリッヒ、フェルゼンシュトラーセ １２・アー
(72)発明者 マルチン・シャット
スイス国、ツェーハー－４４１１ ゼルティスベルク、リースターレルシュトラーセ ７７

審査官 爾見 武志

(56)参考文献 西独国特許出願公開第４１０５７４２（ＤＥ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09K 19/18
CA(STN)
REGISTRY(STN)