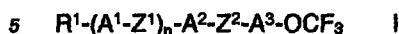


Beschreibung

Die Erfindung betrifft substituierte Phenyltrifluormethylether der Formel I



worin

R^1 H oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen ersetzt sein können durch -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder Perfluoralkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CF_2 -Gruppen ersetzt sein können durch - CH_2 -, -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

E



X Y, CH_3 , H,
Y CN, NCS, NCO, Halogen,

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituiertes 1,4-Phenyl, worin auch eine oder mehrere CH -Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenyl, 1,4-Bicyclo(2.2.2)octyl oder Piperidin-1,4-diyl,

Z^1 -O-CO-, - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,

Z^2 -CO-O-, - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,

A^3 eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH_3 -Gruppen substituierte 1,4-Phenylgruppe,

und

n 0, 1 oder 2

bedeutet, mit den Maßgaben, daß

a) im Falle $n = 0$ oder 1, $R^1 =$ Alkoxy und $A^1 = A^2 = A^3 =$ unsubstituiertes 1,4-Phenyl, Z^2 - CH_2O -, - OCH_2 -, - CH_2CH_2 -, -CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeutet, und

b) 4-Phenyltrifluormethoxybenzol ausgenommen ist,

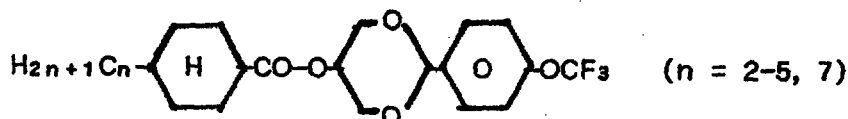
sowie deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc eine 1,4-Cyclohexylengruppe, Che eine 1,4-Cyclohexenylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Diti eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe, Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe und Bi eine Bicyclo(2,2,2)-octylengruppe, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiert sein können.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Ähnliche Verbindungen sind bereits bekannt: Von V.V. Titov et al. (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 47, 1/2, 1978, 1-5) wurden die mesogenen Eigenschaften von p-Trifluormethoxybenzoesäureestern untersucht. Diese sollen jedoch die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen aufweisen und besitzen zudem relativ niedrige Werte der dielektrischen Anisotropie.

In der DE-OS 35 11 111 werden Verbindungen der Formel



beschrieben. Diese Verbindungen weisen jedoch keine flüssigkristallinen Phasen auf.

In dem U.S. Patent No. 4,157,344 wird die Herstellung von 4-Phenyltrifluormethoxybenzol beschrieben, es findet sich dort jedoch keinerlei Hinweis, daß solche Trifluormethoxybenzolderivate überhaupt als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind und insbesondere eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe dielektrische Anisotropie.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedere Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

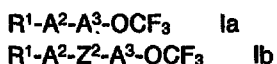
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

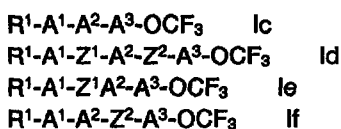
Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

Vor- und nachstehend haben R¹, A¹, Z¹, n, A², Z² und A³ die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

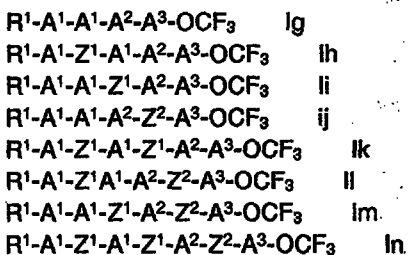
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia und Ib:



Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:

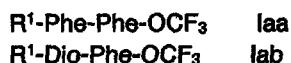


sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis In:



Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ih, Ij und Il bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iaf:



R ¹ -Pyr-Phe-OCF ₃	laa
R ¹ -Pyd-Phe-OCF ₃	lad
R ¹ -Cyc-Phe-OCF ₃	lae
R ¹ -Che-Phe-OCF ₃	laf

5

Darunter sind diejenigen der Formeln laa, lab, lad und lae besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel lb umfassen diejenigen der Teilformeln lba bis lbi:

R ¹ -Phe-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lba
10 R ¹ -Phe-OCH ₂ -Phe-OCF ₃	lbb
R ¹ -Cyc-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lbc
R ¹ -A ² -CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lbe
R ¹ -A ² -CH ₂ O-Phe-OCF ₃	lbf
R ¹ -A ² -OCH ₂ -Phe-OCF ₃	lbg
15 R ¹ -A ² -COO-Phe-OCF ₃	lbh
R ¹ -Che-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lbj
R ¹ -Cyc-COO-Phe-OCF ₃	lbi

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel lc umfassen diejenigen der Teilformeln lca bis lci:

20 R ¹ -Phe-Phe-Phe-OCF ₃	lca
R ¹ -Phe-Dio-Phe-OCF ₃	lcb
R ¹ -Cyc-Cyc-Phe-OCF ₃	lcc
R ¹ -Pyd-Phe-Phe-OCF ₃	lcd
25 R ¹ -Pyr-Phe-Phe-OCF ₃	lce
R ¹ -Cyc-Phe-Phe-OCF ₃	lcf
R ¹ -Dio-Phe-Phe-OCF ₃	lcg
R ¹ -Che-Phe-Phe-OCF ₃	lch
R ¹ -Phe-Che-Phe-OCF ₃	lci

30

Darunter sind diejenigen der Formeln lcc und lcf besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel ld umfassen diejenigen der Teilformeln lda bis ldk:

R ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lda
35 R ¹ -Phe-Z ¹ -Dio-Z ² -Phe-OCF ₃	ldb
R ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ² -Phe-OCF ₃	ldc
R ¹ -Pyd-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lde
R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyd-Z ² -Phe-OCF ₃	ldf
R ¹ -Pyr-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	ldg
40 R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyr-Z ² -Phe-OCF ₃	ldh
R ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Phe-OCF ₃	ldi
R ¹ -Dio-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	ldj
R ¹ -Che-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	ldk

45 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel le umfassen diejenigen der Teilformeln lea bis lei:

R ¹ -Pyr-Z ¹ -Phe-Phe-OCF ₃	lea
R ¹ -Dio-Z ¹ -Phe-Phe-OCF ₃	leb
R ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-Phe-OCF ₃	lec
50 R ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-Phe-OCF ₃	led
R ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Phe-OCF ₃	lee
R ¹ -Phe-Z ¹ -Dio-Phe-OCF ₃	lef
R ¹ -Pyd-Z ¹ -Phe-Phe-OCF ₃	leg
R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyr-Phe-OCF ₃	leh
55 R ¹ -Phe-Z ¹ -Che-Phe-OCF ₃	lei

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel lf umfassen diejenigen der Teilformeln lfa bis lfm:

	R ¹ -Pyr-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lfa
	R ¹ -Pyr-Phe-OCH ₂ -Phe-OCF ₃	lfb
	R ¹ -Phe-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lfc
	R ¹ -Cyc-Cyc-Z ² -Phe-OCF ₃	lfd
5	R ¹ -Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lfe
	R ¹ -Pyd-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lff
	R ¹ -Dio-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lfg
	R ¹ -Phe-Cyc-Z ² -Phe-OCF ₃	lfh
	R ¹ -Phe-Pyd-Z ² -Phe-OCF ₃	lfi
10	R ¹ -Che-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lfj
	R ¹ -Phe-Che-Z ² -Phe-OCF ₃	lfk
	R ¹ -Pyr-Phe-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lfl
	R ¹ -Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lfm

15 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln lg bis ln umfassen diejenigen der Teilformeln lo bis lv:

	R ¹ -Cyc-Cyc-Phe-Phe-OCF ₃	lo
	R ¹ -A ¹ -CH ₂ O-A ¹ -A ² -Phe-OCF ₃	lp
	R ¹ -Cyc-Cyc-Z ¹ -A ² -Phe-OCF ₃	lq
20	R ¹ -A ¹ -A ¹ -A ² -CH ₂ CH ₂ -Phe-OCF ₃	lr
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Dio-Phe-OCF ₃	ls
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Phe-Z ² -Phe-OCF ₃	lt
	R ¹ -A ¹ -A ¹ -COO-A ² -Z ² -Phe-OCF ₃	lv

25 In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R¹ vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy. A¹ und A² sind bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio. Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dlt.

R¹ stellt vorzugsweise auch eine Alkylgruppe dar, in welcher zwei benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und -CO- oder -CO- und -O- ersetzt sind. Ferner ist R¹ bevorzugt eine Alkylgruppe, in der eine CH₂-Gruppe durch -C≡C- oder -CH=CH- ersetzt ist.

30 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A¹ und/oder A² durch ein oder mehrere F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen ist (sind).

Z¹ und Z² sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -CH₂CH₂-, -CH₂O- oder -OCH₂-. Weiterhin sind die Gruppen -COO-, -OCO- oder -CH=CH- für Z¹ und Z² bevorzugt.

35 A³ ist vorzugsweise eine unsubstituierte oder eine durch ein oder zwei F-Atome substituierte 1,4-Phenylengruppe.

Folgende Verbindungen der Formel 1 bis 13 sind von den lateral substituierten Verbindungen besonders bevorzugt:

40

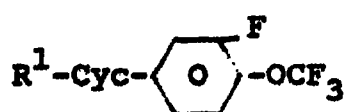
45

50

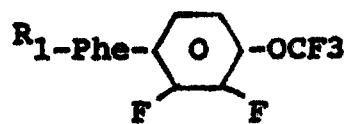
55



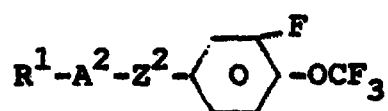
1



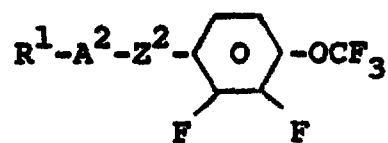
2



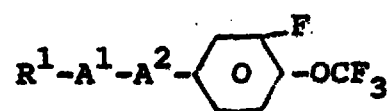
3



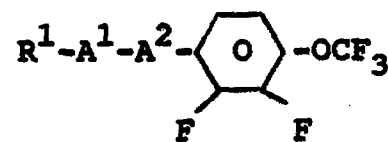
4



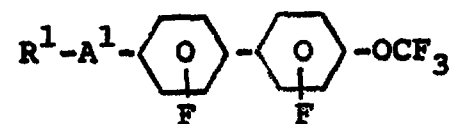
5



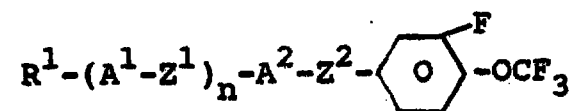
6



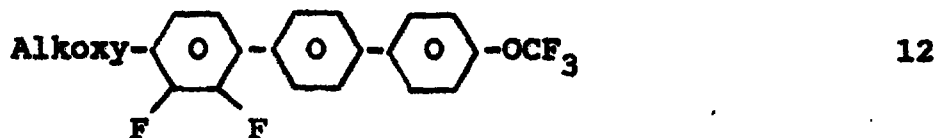
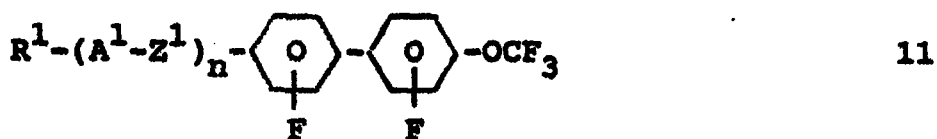
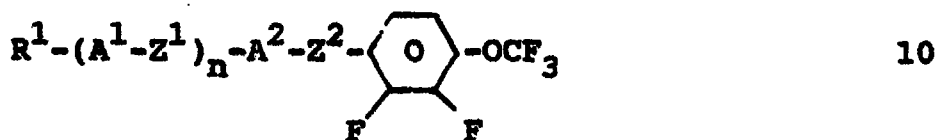
7



8



9



Falls R^1 einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2,3,4,5,6,7,8 oder 9-C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy oder Nonyloxy, ferner auch Methyl, Methoxy, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Decyloxy, Undecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaactyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach bevorzugt Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxa-pentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

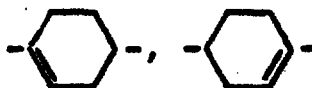
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

R^1 in Formel I bedeutet ferner bevorzugt auch Perfluoralkyl mit vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 C-Atomen.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder

mehrere Gruppen Pyd, Pyr und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.
Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



10 Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart Bd IX, S. 867 ff.) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

15 Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

20 Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

25 Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

30 Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylen glykol oder Triethylen glykol bei Temperaturen zwischen etwa 100° und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

35 Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 100° . Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

40 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

45 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

50 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

55 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriämid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin A¹, A² und/oder A³ durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können entsprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle des Restes CN eine CONH₂-Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, SO₂Cl₂, COCl₂, ferner P₂O₅, P₂S₅, AlCl₃ - (z.B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I (worin R eine Alkoxygruppe bedeutet und/oder worin Z¹ und/oder Z² eine -OCH₂- oder eine -CH₂O-Gruppe ist) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin A¹, A² und/oder A³ durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I (worin A¹ und/oder A² und/oder A³ durch mindestens ein Cl- oder Br-Atom substituiert ist) mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Verbindungen der Formel I, worin A¹, A² und/oder A³ durch mindestens ein F- oder Cl-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluor- oder Chloratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I (worin eine der Gruppen A¹ und/oder A² eine 1,3-Dioxan-2,5-diyl-Gruppe bzw. 1,3-Dithian-2,5-diyl-Gruppe bedeutet) werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Bei der Darstellung der Verbindungen der Formel I ist es besonders vorteilhaft von Ausgangsverbindungen auszugehen, die die -OCF₃-Gruppe bereits enthalten, z.B. p-Trifluormethoxybenzaldehyd oder 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol. Weitere Herstellungsmöglichkeiten kann der Fachmann aus der genannten Literatur oder aus den Beispielen entnehmen.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthalene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyldithiane, 1,2-Bis-phenylethane, 1,2-Biscyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen

lassen sich durch die Formel II charakterisieren,



- 5 worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

10



20

oder eine C-C-Einfachbindung, Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R¹ und R² Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

- 25 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R¹ und R² voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

- Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, 30 einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind flüssigkristalline Phasen, die 0,1 - 50, insbesondere 0,5 - 30 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthalten. Auch isotrope Verbindungen der Formel I können in den erfindungsgemäßen Phasen verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

- 35 Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, 40 Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 45 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die 50 Übergangstemperaturen dar.

Beispiel 1

- 0,1 mol p-Trifluormethoxybenzaldehyd, 0,1 mol Ethylpropandiol und 0,2 g p-Toluolsulfonsäure werden 55 in 100 ml Toluol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels, Vakuumdestillation und anschließender Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-(5-ethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol mit Fp. = 31° und Kp. (extr.) = -90°.

Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol, Fp. 36,3°, Kp. 35°
 Trifluormethoxy-4-(5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol, Fp. 23°, Kp. 36°
 Trifluormethoxy-4-(5-hexyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 5 Trifluormethoxy-4-(5-heptyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(5-octyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(5-nonyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(5-decyl-1,3-dioxan-2-yl)benzol
 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-ethylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol
 10 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-propylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol
 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-butylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol
 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol, K 67° S_B 146° N 150,5 l
 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-hexylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol
 Trifluormethoxy-4-[5-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1,3-dioxan-2-yl]benzol

Beispiel 2

In einem Autoklaven, der auf 0° gekühlt ist, füllt man 2 mol wasserfreie Flußsäure. Dann gibt man eine Mischung aus 0,18 mol Tetrachlormethan und 0,06 mol 4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenol zu. Die Mischung
 20 wird ca. 8 Stunden bei 150° gerührt, abgekühlt, auf Eiswasser gegossen und mit Ether nachgewaschen. Die beiden Phasen werden ca. 30 Minuten gerührt, getrennt und die Etherlösung mit 5 %iger KOH zur alkalischen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen, Abfiltrieren, Abdestillieren und Reinigung erhält man Trifluormethoxy-4-(trans-ethylcyclohexyl)-benzol.

Analog werden hergestellt:

25 Trifluormethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol
 30 Trifluormethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-decylcyclohexyl)-benzol

Beispiel 3

35 Zu einem Gemisch aus 8,6 g trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexylbromid und 50 ml THF/Toluol (1:4) gibt man bei 0° 0,42 g Lithium und 3,5 g ZnBr₂. Die Reaktionslösung wird 3 h bei 0°-10° mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 7,4 g 1-Brom-4-(trifluormethoxy)-benzol und 0,44 g 1,1-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)-dichlorid [PdCl₂(dppf)] wird 24 Stunden bei Raumtemperatur
 40 gerührt, in 25 ml Wasser (+ 5 ml 1 N HCl) gegossen, 15 Min. gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol extrahiert.

Nach Aufarbeitung der organischen Phasen und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-propyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-benzol, K 39° S 68° N 148,6° l.

45 Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 50 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-decylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol.

Beispiel 4

Durch Veretherung von 50 mmol Trifluormethoxy-p-hydroxymethylbenzol mit 50 mmol 2-(p-Hydroxybenzol)-5-nonylpyrimidin in 150 ml THF in Gegenwart von 55 mmol Triphenylphosphin und 55 mmol

Azodicarbonsäurediethylester erhält man 4-(5-Nonyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether mit Fp. = 56° und Kp. = 155°.

Analog werden hergestellt:

- 4-(5-Ethyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 5 4-(5-Methyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Propyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Butyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Pentyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Hexyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 10 4-(5-Heptyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether
- 4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)phenyl-(p-trifluormethoxybenzyl)ether

Beispiel 5

- 15 Äquimolare Mengen an p-Trifluormethoxy-benzimidamid-Hydrochlorid (herstellbar aus dem entsprechenden Nitril über das entsprechende Benzimidsäureethylester-Hydrochlorid) und Heptylmalondialdehyd-bisdiethylacetal werden 15 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in Ethanol gelöst. Übliche Aufarbeitung liefert 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-heptylpyrimidin mit Fp. 23° und Kp 34°.

Analog werden hergestellt:

- 20 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-ethylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-propylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-butylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-pentylpyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-hexylpyrimidin
- 25 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-methoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-ethoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-propoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-butoxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-pentyloxypyrimidin
- 30 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-hexyloxypyrimidin
- 2-(p-Trifluormethoxybenzol)-5-heptyloxypyrimidin

Beispiel 6

- 35 a) Zu einem Gemisch aus 300 g trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexylmethyl-triphenylphosphoniumiodid, 56 g Kalium-tert.butylat und 500 ml THF gibt man bei -10° bis -5° innerhalb 2-3 Stunden 95 g Trifluormethoxybenzaldehyd in 150 ml THF. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, neutralisiert mit 2 N HCl, gibt Wasser zu und extrahiert mit Methyl-tert.butyl-ether. Nach Aufarbeitung der organischen Phase und Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan.

- 40 b) 162 g des Ethenderivats werden in 800 ml THF über 40 g Pd/C 5 % bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxy-phenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-ethan mit K 24° K 60° S_B 76° N 133.7° I.

45 Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-ethyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-butyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-ethan, K 44° S_B 108° N 139°
- 50 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-hexyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-heptyl-cyclohexyl)cyclohexyl]-ethan

Beispiel 7

- 55 Zu einem Gemisch aus 1,2 g Magnesium und 25 ml THF gibt man bei Siedetemperatur 15,5 g 1-Brom-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol in 50 ml THF. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde weiter erhitzt, abgekühlt und das Gemisch zu einer Lösung von 6,7 g ZnBr₂ in 50 ml THF bei 0°-15° gegeben. Nach 1 Stunde Rühren werden 12,3 g 1-Brom-4-(trifluormethoxy)benzol und 0,75 g PdCl₂ (dppf) zugegeben. Man

rührt 15 Min. bei 5°, anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur. Man gießt auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch mit Toluol. Nach Aufarbeitung der organischen Phase und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-benzol, K 43° S_B 128° N 147.4° I.

5 Analog werden hergestellt:

- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 10 Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-4-[4-(trans-4-decylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 15 Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- 20 Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-octylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-nonylcyclohexyl)phenyl]-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-[4-(trans-4-decylcyclohexyl)phenyl]-benzol.

Beispiel 8

25 Analog Beispiel 7 erhält man aus 4-Brom-4'-pentylbiphenyl und Trifluormethoxy-4-brom-benzol das entsprechende Trifluormethoxy-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol.

Analog werden hergestellt:

- Trifluormethoxy-4-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-benzol
- 30 Trifluormethoxy-4-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-benzol
- 35 Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
- 40 Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-2-fluor-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-ethoxybiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-propoxybiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-butoxybiphenyl-4-yl)-benzol
- 45 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-hexyloxybiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-ethylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-propylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-butylbiphenyl-4-yl)-benzol
- 50 Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-hexylbiphenyl-4-yl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(2',3'-difluor-4'-heptylbiphenyl-4-yl)-benzol

Beispiel 9

55 Zu einem Gemisch aus 12 g 2-Ethoxy-5-brompyridin und 50 ml THF gibt man bei -75° 37 ml Butyllithium (15 % in Hexan) und rührt 1 Stunde nach. Anschließend werden 7,5 g ZnBr₂ in 25 ml THF bei -70° bis -65° zugegeben und wiederum 1 Stunde gerührt. Dann werden 14,5 g Trifluormethoxy-4-

brombenzol in 25 ml THF und 1 g $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ zugefügt. Man läßt die Temperatur auf Raumtemperatur kommen und rührt dann 16 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 7 und man erhält nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation 2-Ethoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin mit $K 36^\circ \text{S}_A (33^\circ) \text{I}$.

Analog werden hergestellt:

- 2-Methoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Propoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Butoxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Pentyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 10 2-Hexyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Heptyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Octyloxy-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Methyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Ethyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 15 2-Propyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Butyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Pentyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Hexyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 2-Heptyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin
- 20 2-Octyl-5-(4-trifluormethoxyphenyl)-pyridin

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 erhält man durch Umsetzung von 14,0 g 2-(4-Bromphenyl)-5-propylpyrimidin und 12,1 g Trifluormethoxy-4-brombenzol das entsprechende 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-propylpyrimidin mit $K 125^\circ \text{S}_A 1110 \text{S}_A 218^\circ \text{I}$.

Analog werden hergestellt:

- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-methylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-ethylpyrimidin
- 30 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-butylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-pentylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-hexylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-heptylpyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-octylpyrimidin
- 35 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-methoxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-ethoxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-propoxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-butoxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-pentyloxypyrimidin
- 40 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-hexyloxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-heptyloxypyrimidin
- 2-(4'-Trifluormethoxybiphenyl-4-yl)-5-octyloxypyrimidin.

Beispiel 11

- 45 a) Ein Gemisch aus 2,8 g 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-styrol, 3,7 g Trifluormethoxy-4-brombenzol, 1,4 ml Triethylamin, 25 ml Acetonitril, 50 mg Pd-II-acetat und 125 mg Tri-o-tolylphosphin wird 36 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird eingeeengt und man erhält nach Reinigung durch Chromatographie 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenyl]-ethen mit $K 123^\circ \text{S}_c 151^\circ \text{S}_A 242^\circ \text{I}$.
- 50 b) Diese Vinylverbindung wird in THF mit Pd (C/5 %) bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-heptylpyrimidin-2-yl)phenyl]-ethan mit $K 63^\circ \text{S}_B 98^\circ \text{S}_A 144^\circ \text{I}$.

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-ethylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
- 55 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-propylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-ethoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-propoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-butoxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 5 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-pentyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-hexyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-heptyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(5-octyloxypyrimidin-2-yl)-phenyl]-ethan

10 Beispiel 12

a) Ein Gemisch aus 25,7 g 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-styrol, 14,5 g 4-(Trifluormethoxy)-Iodobenzol, 100 ml Acetonitril, 7 ml Triethylamin, 0,23 g Pd-II-acetat und 0,6 g Tri-o-tolylphosphin wird 24 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°, Absaugen der ausgefallenen Substanz, Waschen mit
 15 Acetonitril und Wasser, erhält man nach Reinigung durch Kristallisation aus Ethanol/Essigester das 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-ethan mit K 72° S_B 168° S_A 194° N 224,1° I.

b) Das Ethenderivat aus a) wird in THF mit Pd-C bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-ethan.

Analog werden hergestellt:

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-methylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-ethylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 25 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-butylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-hexylcyclohexyl)phenyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[4-(trans-4-heptylcyclohexyl)phenyl]-ethan

30 Beispiel 13

Man stellt eine Grignard-Verbindung her aus 1,2 g Magnesium, 50 ml THF und 11,4 g 4-Pentylbrombenzol in 25 ml THF. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 1 Stunde unter Rückfluß, kühlt auf 10° ab und gibt 14 g 4-Trifluormethoxy-brombenzol in 25 ml THF und 0,73 g PdCl₂ (dppf) zu. Die Kühlung wird
 35 entfernt, die Reaktionsmischung soll aber nicht über 20° steigen. Anschließend rührt man 16 Stunden bei Raumtemperatur, gießt auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung, rührt noch 15 Minuten und arbeitet dann die organische Phase auf. Nach Reinigung durch Kristallisation erhält man Trifluormethoxy-4-(4-pentylphenyl)-benzol mit K 67° I.

Analog werden hergestellt:

40 Trifluormethoxy-4-(4-methylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-ethylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-propylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-butylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(4-hexylphenyl)benzol
 45 Trifluormethoxy-4-(4-heptylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-methylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-ethylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-propylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-butylphenyl)benzol
 50 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-pentylphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-ethoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-methoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-propoxyphenyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-butoxyphenyl)benzol
 55 Trifluormethoxy-4-(2,3-difluor-4-pentyloxyphenyl)benzol

Beispiel 14

Analog Beispiel 12a) erhält man durch Umsetzung von 7,5 g 4-Ethoxystyrol mit 14,4 g 4-Trifluormethoxyiodbenzol, 6,9 ml Triethylamin, 0,23 g Pd-II-acetat und 0,6 g Tri-o-tolylphosphin in 75 ml Acetonitril das 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethoxyphenyl)-ethen.

Analog werden hergestellt:

- 5 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butoxyphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexyloxyphenyl)-ethen
- 10 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptyloxyphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butylphenyl)-ethen
- 15 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptylphenyl)-ethen
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-octylphenyl)-ethen

20 Beispiel 15

Durch Hydrierung der Ethenderivate, hergestellt in Beispiel 14, mit Pd/C in THF erhält man die entsprechenden Ethanderivate:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethoxyphenyl)-ethan
- 25 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propoxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butoxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentyloxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexyloxyphenyl)-ethan
- 30 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptyloxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-methylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-ethylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-propylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-butylphenyl)-ethan
- 35 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-pentylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-hexylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-heptylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(4-octylphenyl)-ethan.
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-ethoxyphenyl)-ethan
- 40 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-propoxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-butoxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-pentyloxyphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-ethylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-propylphenyl)-ethan
- 45 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-butylphenyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(2,3-difluor-4-pentylphenyl)-ethan.

Beispiel 16

- 50 Zu einem Gemisch aus 15,4 g trans-4-Pentylcyclohexylethylidiodid und 100 ml THF/Toluol (1:4) werden bei 0° 0,7 g Lithium und 5,7 g ZnBr₂ gegeben, und man behandelt das Reaktionsgemisch bei 0-10° 4 Stunden mit Ultraschall. Anschließend werden bei 5° 14,8 g 4-Trifluormethoxybrombenzol und 0,88 g PdCl₂ (dppf) zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 16 Stunden. Dann wird auf 100 ml ges. NH₄Cl-Lösung gegossen und die organische Phase aufgearbeitet. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)-ethan.
- 55

Analog werden hergestellt:

- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethan
- 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethan

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-butylcyclohexyl)-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-hexylcyclohexyl)-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-(trans-4-heptylcyclohexyl)-ethan

5 Beispiel 17

Aus 15,4 g trans-4- Propylcyclohexylbromid und 18,2 g 4-Trifluormethoxybrombenzol erhält man analog Beispiel 16 nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Vakuumdestillation Trifluormethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol.

10 Analog werden hergestellt:

Trifluormethoxy-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)benzol
 15 Trifluormethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)benzol

Beispiel 18

20 Zu einem Gemisch aus 4 g 4-Trifluormethoxyphenol und 20 ml Toluol gibt man zunächst 4,6 g Dicyclohexylcarbodiimid in 80 ml Toluol, fügt dann 0,2 g Dimethylaminopyridin zu, rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur und gibt dann 3,8 g trans-4-Ethylcyclohexancarbonsäure zu. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man trans-4-Ethylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester.

25 Analog werden hergestellt:

trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-Hexylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 30 trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 35 trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester
 trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-4-(trifluormethoxy)phenylester

Folgende Beispiele betreffen erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen:

Beispiel A:

40

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

45

50

55

16 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
4 %	p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
9 %	Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
9 %	Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
20 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	und
3 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -17°, einen Klärpunkt von 92° und eine Viskosität von 21 mm²/s bei 20°.

Beispiel B

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

5	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
	12 %	Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
	10 %	p-trans-4-Butylcyclohexyl-benzonitril,
	12 %	trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan,
10	6 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
	13 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
	12 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
	3 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
15	3 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
	4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	7 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und
	4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

20 hat einen Schmelzpunkt von -20,8°, einen Klärpunkt von 108° und eine Viskosität von 25 mm²/s bei 20°.

Beispiel C :

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

25	7 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan
	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
	4 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
30	9 %	Trifluormethoxy-4-(5-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
	9 %	Trifluormethoxy-4-(5-pentyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzol,
	12 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
	10 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
35	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	4 %	2-p-Propoxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	4 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
40	4 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	7 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und
	9 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan

45 hat K -17° Sm 30° N 70° I.

Beispiel D

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

50	20 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
	20 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
	20 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
55	20 %	trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan und
	20 %	trans-1-p-Butoxyphenyl-4-propylcyclohexan

hat einen Schmelzpunkt von -6.2° , einen Klärpunkt von 64° und eine Viskosität von $12 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20° .

Beispiel E:

5 Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

20 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
20 %	trans-1-p-Propylphenyl-4-pentylcyclohexan,
15 %	trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
15 %	trans-1-p-Butoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
15 %	4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und
15 %	4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

15 hat einen Klärpunkt von 62° , eine Viskosität von $12 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20° und $\Delta n = +0.12$.

Beispiel F

20 Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

10 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
10 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
10 %	4-Propyl-4'-cyanbiphenyl,
10 %	4-Propylbenzoesäure-p-cyanphenylester,
10 %	4-Propylbenzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenylester),
10 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
10 %	trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
15 %	4-Ethyl-1-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl-benzol und
15 %	4-Trifluormethoxy-1-trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl-benzol

30 hat einen Klärpunkt von 66° , eine Viskosität von $22 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $\Delta n = +0.14$.

Beispiel G

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

7 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
6 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
4 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
12 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
10 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
5 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
4 %	2-p-Propoxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
4 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
4 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
7 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und
9 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan

55 hat einen Schmelzpunkt -17° , einen Klärpunkt von 99° und eine Viskosität von $32 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20° .

Beispiel H

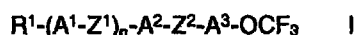
Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
12 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
10 %	p-trans-4-Butylcyclohexyl-benzonitril,
12 %	trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan,
6 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
13 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
12 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
7 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	und
4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -21 °, einen Klärpunkt von 123 ° und eine Viskosität von 27 mm²/s bei 20 °.**Beispiel I**

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

16 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
4 %	p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
20 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	und
3 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -15 °, einen Klärpunkt von 120 ° und eine Viskosität von 23 mm²/s bei 20 °.**Patentansprüche****1. Substituierte Phenyltrifluormethylether der Formel I**

worin

R¹

H oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder Perfluoralkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CF₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH₂-, -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

E

**Beispiel H**

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
12 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
10 %	p-trans-4-Butylcyclohexyl-benzonitril,
12 %	trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan,
6 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
13 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
12 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
7 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	und
4 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

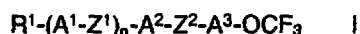
hat einen Schmelzpunkt von -21 °, einen Klärpunkt von 123 ° und eine Viskosität von 27 mm²/s bei 20 °.

Beispiel I

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

16 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril,
4 %	p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril,
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
9 %	1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan,
20 %	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
11 %	4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
3 %	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl,
4 %	2-Fluor-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
	und
3 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2'-fluor-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von -15 °, einen Klärpunkt von 120 ° und eine Viskosität von 23 mm²/s bei 20 °.

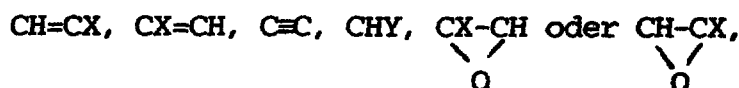
Patentansprüche**1. Substituierte Phenyltrifluormethylether der Formel I**

worin

R¹

H oder Alkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder Perfluoralkyl mit 1-18 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CF₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH₂-, -E-, -O-, -S- und/oder -CO-, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

E

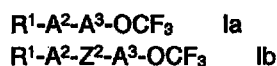


5

- 10 X Y, CH₃, H,
Y CN, NCS, NCO, Halogen,
A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH₃-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder S-Atome ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo(2.2.2)octylen oder Piperidin-1,4-diyl,
- 15 Z¹ -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,
Z² -CO-O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung,
20 A³ eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Halogenatome und/oder CN- und/oder CH₃-Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe, und
n 0, 1 oder 2
bedeutet, mit den Maßgaben, daß
25 a) im Falle n = 0 oder 1, R¹ = Alkoxy und A¹ = A² = A³ = unsubstituiertes 1,4-Phenylen, Z² -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeutet, und
b) 4-Phenyltrifluormethoxybenzol ausgenommen ist.

2. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 1 ausgewählt aus den Teilformeln Ia und Ib:

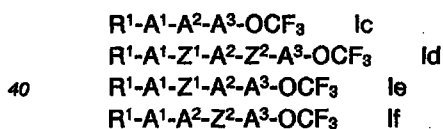
30



worin R¹, A², A³ und Z² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen.

35

3. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 1 ausgewählt aus den Teilformeln Ic bis If:



40

worin R¹, A¹, A², A³, Z¹ und Z² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen.

45

4. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 1 ausgewählt aus den Teilformeln Ig bis In:



50

worin R¹, A¹, A², A³, Z¹ und Z² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen.

55

5. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 2, ausgewählt aus den Teilformeln Iaa bis Iaf:



R^1 -Phe-Phe-OCF₃ laa
 R^1 -Dio-Phe-OCF₃ lab
 R^1 -Pyr-Phe-OCF₃ lac
5 R^1 -Pyd-Phe-OCF₃ lad
 R^1 -Cyc-Phe-OCF₃ lae
 R^1 -Che-Phe-OCF₃ laf

worin

10 R^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt,
Phe eine unsubstituierte oder durch ein oder mehrere Halogenatome und/oder CH₃-Gruppen
und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe,
Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe,
Pyr eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe,
15 Pyd eine Pyridin-2,5-diylgruppe,
Cyc eine unsubstituierte oder durch eine oder mehrere Halogenatome und/oder CH₃-Gruppen
und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe, und
Che eine 1,4-Cyclohexenylengruppe
bedeuten.

20 6. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 3, ausgewählt aus den Teilformeln lca bis lci

R^1 -Phe-Phe-Phe-OCF₃ lca
 R^1 -Phe-Dio-Phe-OCF₃ lcb
25 R^1 -Cyc-Cyc-Phe-OCF₃ lcc
 R^1 -Pyd-Phe-Phe-OCF₃ lcd
 R^1 -Pyr-Phe-Phe-OCF₃ lce
 R^1 -Cyc-Phe-Phe-OCF₃ lcf
 R^1 -Dio-Phe-Phe-OCF₃ lcg
30 R^1 -Che-Phe-Phe-OCF₃ lch
 R^1 -Phe-Che-Phe-OCF₃ lci

worin R^1 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzt, Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr und Che die in Anspruch 5 gegebene Bedeutung besitzen.

35 7. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 3, ausgewählt aus den Teilformeln lea bis lei:

R^1 -Pyr-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lea
 R^1 -Dio-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leb
40 R^1 -Cyc-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lec
 R^1 -Phe-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ led
 R^1 -Cyc-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ lee
 R^1 -Phe-Z¹-Dio-Phe-OCF₃ lef
 R^1 -Pyd-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leg
45 R^1 -Phe-Z¹-Pyr-Phe-OCF₃ leh
 R^1 -Phe-Z¹-Che-Phe-OCF₃ lei

worin R^1 und Z¹ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen und Phe, Dio, Cyc, Pyr und Che die in Anspruch 5 gegebene Bedeutung besitzen.

50 8. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 3, ausgewählt aus den Teilformeln lfa bis lfm:

R^1 -Pyr-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfa
 R^1 -Pyr-Phe-OCH₂-Phe-OCF₃ lfb
55 R^1 -Phe-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfc
 R^1 -Cyc-Cyc-Z²-Phe-OCF₃ lfd
 R^1 -Cyc-Cyc-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfe
 R^1 -Pyd-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lff

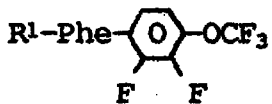
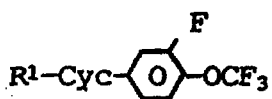
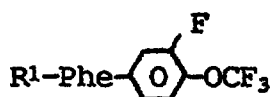


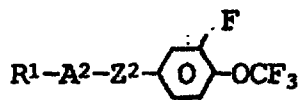
R^1 -Dio-Phe- Z^2 -Phe-OCF₃ Ifg
 R^1 -Phe-Cyc- Z^2 -Phe-OCF₃ Ifh
 R^1 -Phe-Pyd- Z^2 -Phe-OCF₃ Ifi
 R^1 -Che-Phe- Z^2 -Phe-OCF₃ Ifj
 R^1 -Phe-Che- Z^2 -Phe-OCF₃ Ifk

worin R^1 und Z^1 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung besitzen und Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr und Che die in Anspruch 5 gegebene Bedeutung besitzen.

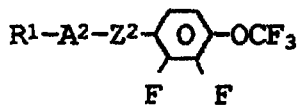
9. Phenyltrifluormethylether nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß A^3 eine unsubstituierte oder eine durch ein oder zwei F-Atome substituierte 1,4-Phenylengruppe ist.

10. Phenyltrifluormethylether nach Anspruch 9, ausgewählt aus den Formeln 1 bis 13:

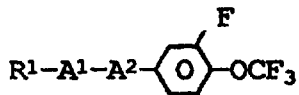




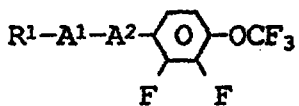
4



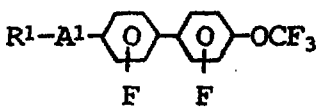
5



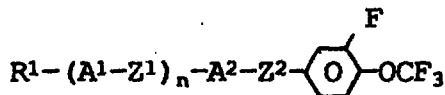
6



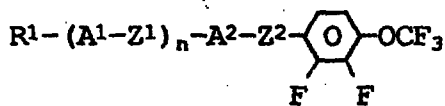
7



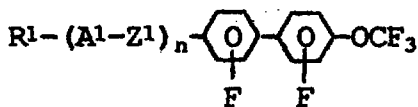
8



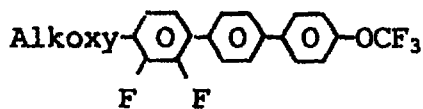
9



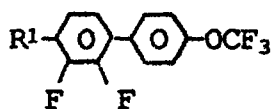
10



11



12



13

11. Trifluormethylphenylether nach Anspruch 5, ausgewählt aus:

- Trifluormethoxy-4-(trans-ethylcyclohexyl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzol
- Trifluormethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzol



Trifluormethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzol
 Trifluormethoxy-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-benzol
 5 Trifluormethoxy-4-(trans-4-decylcyclohexyl)-benzol

12. Trifluormethylphenylether nach Anspruch 6, ausgewählt aus:

Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 10 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 15 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol
 Trifluormethoxy-4-[trans-4-(trans-4-decylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzol.

13. Trifluormethylphenylether nach Anspruch 8, ausgewählt aus:

1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-ethan
 20 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan
 1-(4-Trifluormethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-ethan.
 25

14. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

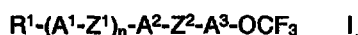
15. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.

16. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 15 enthält.

17. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 15 enthält.

Claims

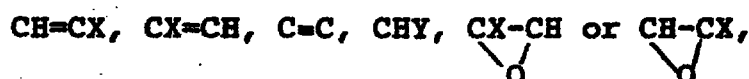
1. Substituted phenyl trifluoromethyl ethers of the formula I



in which

R^1 is H or alkyl having 1-18 C atoms in which one or more CH_2 groups may also be replaced by -E-, -O-, -S- and/or -CO-, where two heteroatoms are not linked directly to one another, or perfluoroalkyl having 1-18 C atoms in which one or more CF_2 groups may also be replaced by $-CH_2-$, -E-, -O-, -S- and/or -CO-, where two heteroatoms are not linked directly to one another,

E is



X is Y, CH_3 or H,
 Y is CN, NCS, NCO or halogen,



A¹ and A², independently of one another, are each 1,4-cyclohexylene, in which one or two non-adjacent CH₂ groups may also be replaced by -O- and/or S atoms, 1,4-cyclohexenylene, 1,4-bicyclo(2.2.2)octylene, piperidine-1,4-diyl or 1,4-phenylene, in which one or more CH groups may be replaced by N, which is unsubstituted or monosubstituted or Polysubstituted by halogen atoms and/or CN and/or CH₃ groups,

Z¹ is -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- or a single bond,

Z² is -CO-O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- or a single bond,

A³ is a 1,4-phenylene group which is unsubstituted or monosubstituted or polysubstituted by halogen atoms and/or CN and/or CH₃ groups,

and

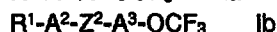
n is 0, 1 or 2,

with the provisos that

a) Z² is -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- or a single bond in the case where n = 0 or 1, R¹ = alkoxy and A¹ = A² = A³ = unsubstituted 1,4-phenylene, and

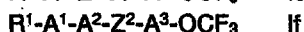
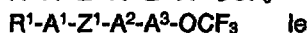
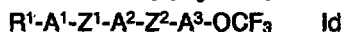
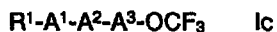
b) 4-phenyltrifluoromethoxybenzene is excepted.

2. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 1, selected from the sub-formulae Ia and Ib:



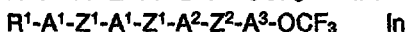
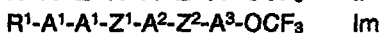
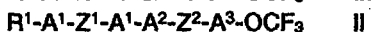
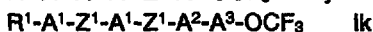
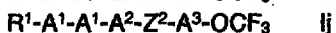
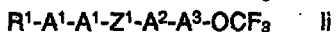
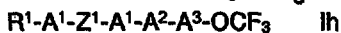
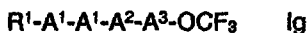
in which R¹, A², A³ and Z² are as defined in Claim 1.

3. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 1, selected from the sub-formulae Ic to If:



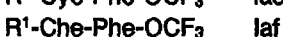
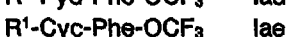
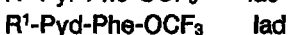
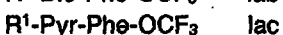
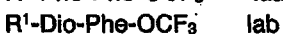
in which R¹, A¹, A², A³, Z¹ and Z² are as defined in Claim 1.

4. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 1, selected from the sub-formulae Ig to In:



in which R¹, A¹, A², A³, Z¹ and Z² are as defined in Claim 1.

5. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 2, selected from the sub-formulae Iaa to Iaf:



in which

R¹ is as defined in Claim 1,

Phe is a 1,4-phenylene group which is unsubstituted or substituted by one or more halogen atoms and/or CH₃ groups and/or CN groups,



Dio is a 1,3-dioxane-2,5-diyl group,
 Pyr is a pyrimidine-2,5-diyl group,
 Pyd is a pyridine-2,5-diyl group,
 Cyc is a 1,4-cyclohexylene group which is unsubstituted or substituted by one or more halogen
 atoms and/or CH₃ groups and/or CN groups, and
 Che is a 1,4-cyclohexenylene group.

6. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 3, selected from the sub-formulae lca to lci

10 R¹-Phe-Phe-Phe-OCF₃ lca
 R¹-Phe-Dio-Phe-OCF₃ lcb
 R¹-Cyc-Cyc-Phe-OCF₃ lcc
 R¹-Pyd-Phe-Phe-OCF₃ lcd
 R¹-Pyr-Phe-Phe-OCF₃ lce
 15 R¹-Cyc-Phe-Phe-OCF₃ lcf
 R¹-Dio-Phe-Phe-OCF₃ lcg
 R¹-Che-Phe-Phe-OCF₃ lch
 R¹-Phe-Che-Phe-OCF₃ lci

20 in which R¹ is as defined in Claim 1, and Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr and Che are as defined in Claim 5.

7. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 3, selected from the sub-formulae lea to lei:

25 R¹-Pyr-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lea
 R¹-Dio-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leb
 R¹-Cyc-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lec
 R¹-Phe-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ led
 R¹-Cyc-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ lee
 R¹-Phe-Z¹-Dio-Phe-OCF₃ lef
 30 R¹-Pyd-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leg
 R¹-Phe-Z¹-Pyr-Phe-OCF₃ leh
 R¹-Phe-Z¹-Che-Phe-OCF₃ lei

35 in which R¹ and Z¹ are as defined in Claim 1, and Phe, Dio, Cyc, Pyr and Che are as defined in Claim 5.

8. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 3, selected from the sub-formulae lfa to lfm:

40 R¹-Pyr-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfa
 R¹-Pyr-Phe-OCH₂-Phe-OCF₃ lfb
 R¹-Phe-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfc
 R¹-Cyc-Cyc-Z²-Phe-OCF₃ lfd
 R¹-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfe
 R¹-Pyd-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lff
 45 R¹-Dio-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfg
 R¹-Phe-Cyc-Z²-Phe-OCF₃ lfh
 R¹-Phe-Pyd-Z²-Phe-OCF₃ lfi
 R¹-Che-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfj
 R¹-Phe-Che-Z²-Phe-OCF₃ lfj
 50 R¹-Pyr-Phe-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfi
 R¹-Cyc-Phe-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfm

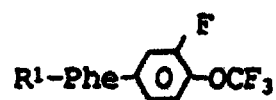
in which R¹ and Z¹ are as defined in Claim 1, and Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr and Che are as defined in Claim 5.

9. Phenyl trifluoromethyl ethers according to one of Claims 1 to 4, characterised in that A³ is a 1,4-phenylene group which is unsubstituted or substituted by one or two F atoms.



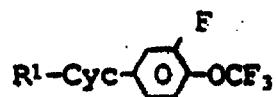
10. Phenyl trifluoromethyl ethers according to Claim 9, selected from the formulae 1 to 13:

5



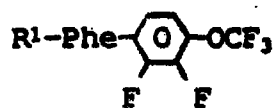
1

10



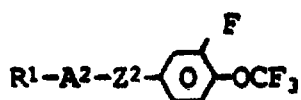
2

15



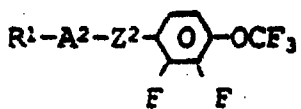
3

20



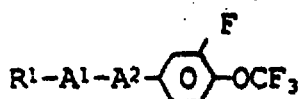
4

25



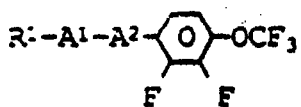
5

30



6

35



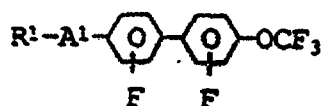
7

40

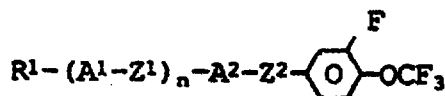
45

50

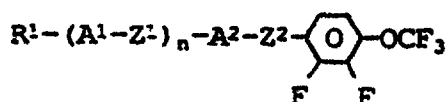
55



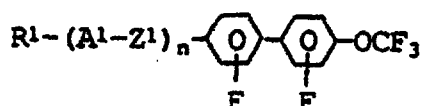
8



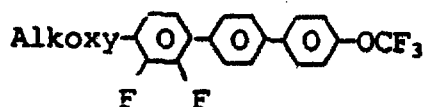
9



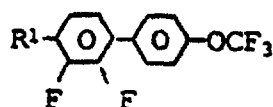
10



11



12



13

11. Trifluoromethyl phenyl ethers according to Claim 5, selected from:

Trifluoromethoxy-4-(trans-ethylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)benzene
 Trifluoromethoxy-4-(trans-4-decylcyclohexyl)benzene

12. Trifluoromethyl phenyl ethers according to Claim 6, selected from

Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene
 Trifluoromethoxy-4-[trans-4-(trans-4-decylcyclohexyl)cyclohexyl]benzene

13. Trifluoromethyl phenyl ethers according to Claim 8, selected from:

1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane
 1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-ethylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane
 1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane

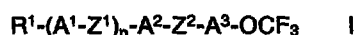


1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane
 1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane
 1-(4-Trifluoromethoxyphenyl)-2-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]ethane

- 5 14. Use of the compounds of the formula I according to Claim 1 as components of liquid-crystalline phases.
15. Liquid-crystalline phase containing at least two liquid-crystalline components, characterised in that it contains at least one compound of the formula I according to Claim 1.
- 10 16. Liquid-crystal display element, characterised in that it contains a liquid-crystalline phase according to Claim 15.
17. Electrooptical display element, characterised in that it contains, as dielectric, a liquid-crystalline phase according to Claim 15.
- 15

Revendications

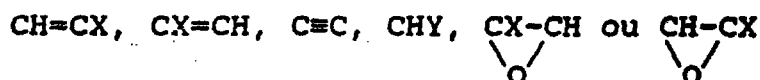
1. Phényltrifluorométhyléthers substitués de formule I



dans laquelle

R¹ représente H ou bien un groupe alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel un ou plusieurs groupes CH₂ peuvent également être remplacés par -E-, -O-, -S- et/ou -CO-, deux hétéro-atomes n'étant pas reliés directement l'un à l'autre, ou encore un groupe perfluoroalkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel un ou plusieurs groupes CF₂ peuvent également être remplacés par -CH₂-, -E-, -O-, -S- et/ou -CO-, deux hétéro-atomes n'étant pas reliés directement l'un à l'autre,

E représente



X représente Y, CH₃, H,

Y représente CN, NCS, NCO, un atome d'halogène,

A¹ et A² représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe 1,4-phénylène non substitué ou substitué une ou plusieurs fois par des atomes d'halogène et/ou par des groupes CN et/ou CH₃, un ou plusieurs groupes CH pouvant également être remplacés par N, un groupe 1,4-cyclohexylène dans lequel un ou deux groupes CH₂ non voisins peuvent également être remplacés par des atomes -O- et/ou S, un groupe 1,4-cyclohexénylène, un groupe 1,4-bicyclo(2.2.2)octylène ou un groupe pipéridine-1,4-diyle,

Z¹ représente -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- ou une liaison simple,

Z² représente -CO-O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- ou une liaison simple,

A³ représente un groupe 1,4-phénylène non substitué ou substitué une ou plusieurs fois par des atomes d'halogène et/ou par des groupes CN et/ou CH₃, et

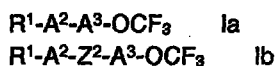
n est égal à 0, 1 ou 2,

avec les mesures que :

a) au cas où n est égal à 0 ou 1, R¹ = un groupe alcoxy et A¹ = A² = A³ = un groupe 1,4-phénylène non substitué, Z² représente -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- ou une liaison simple, et

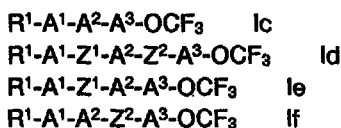
b) le groupe 4-phényltrifluorométhoxybenzène est exclus.

2. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 1, choisis parmi les formules partielles Ia et Ib :



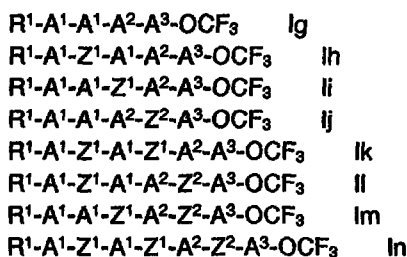
dans lesquelles R^1 , A^2 , A^3 et Z^2 ont la signification indiquée à la revendication 1.

3. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 1, choisis parmi les formules partielles lc à lf :



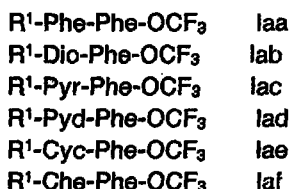
dans lesquelles R^1 , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 et Z^2 ont la signification indiquée à la revendication 1.

4. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 1, choisis parmi les formules partielles lg à ln :



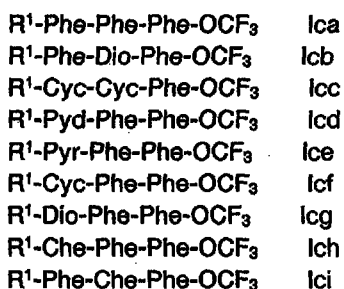
dans lesquelles R^1 , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 et Z^2 ont la signification indiquée à la revendication 1.

5. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 2, choisis parmi les formules partielles laa à laf :



R^1 a la signification indiquée dans la revendication 1,
 Phe désigne un groupe 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou par des groupes CH_3 et/ou par des groupes CN,
 Dio désigne un groupe 1,3-dioxanne-2,5-diyle,
 Pyr désigne un groupe pyrimidine-2,5-diyle,
 Pyd désigne un groupe pyridine-2,5-diyle,
 Cyc désigne un groupe 1,4-cyclohexylène non substitué ou substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou par des groupes CH_3 et/ou par des groupes CN,
 Che désigne un groupe 1,4-cyclohexénylène.

6. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 3, choisis parmi les formules partielles lca à lci :





dans lesquelles R¹ a la signification indiquée à la revendication 1 et Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr et Che ont la signification indiquée à la revendication 5.

7. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 3, choisis parmi les formules partielles lea à lei :

5
R¹-Pyr-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lea
R¹-Dio-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leb
R¹-Cyc-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ lec
R¹-Phe-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ led
10 R¹-Cyc-Z¹-Cyc-Phe-OCF₃ lee
R¹-Phe-Z¹-Dio-Phe-OCF₃ lef
R¹-Pyd-Z¹-Phe-Phe-OCF₃ leg
R¹-Phe-Z¹-Pyr-Phe-OCF₃ leh
R¹-Phe-Z¹-Che-Phe-OCF₃ lei

15 dans lesquelles R¹ et Z¹ ont la signification indiquée à la revendication 1 et Phe, Dio, Cyc, Pyr et Che ont la signification indiquée à la revendication 5.

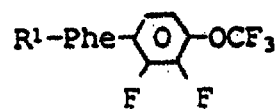
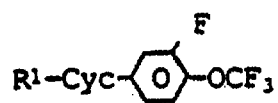
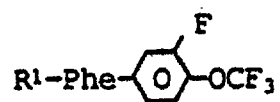
8. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 3, choisis parmi les formules partielles lfa à lfm :

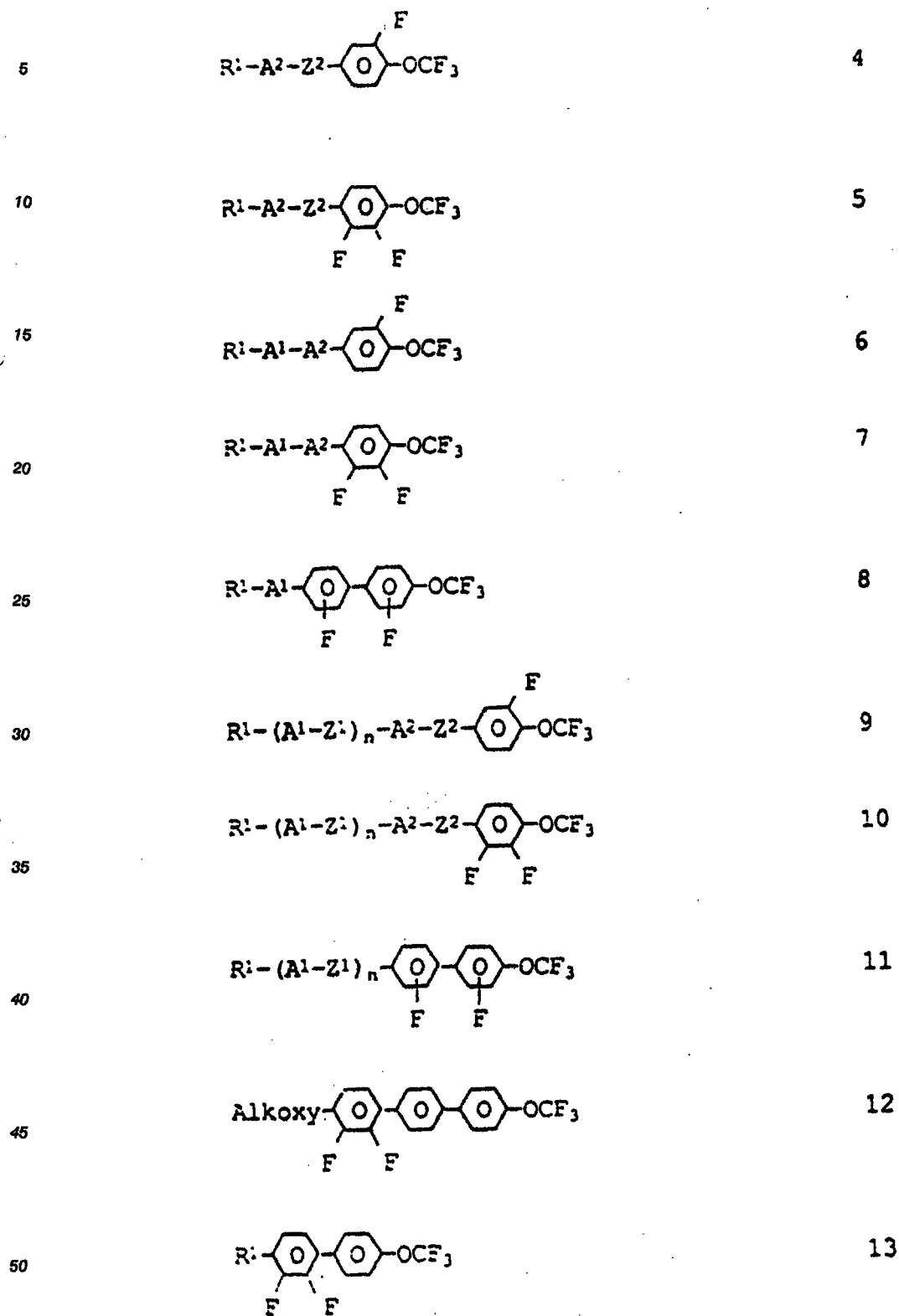
20 R¹-Pyr-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfa
R¹-Pyr-Phe-OCH₂-Phe-OCF₃ lfb
R¹-Phe-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfc
R¹-Cyc-Cyc-Z²-Phe-OCF₃ lfd
25 R¹-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfe
R¹-Pyd-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lff
R¹-Dio-Phe-Z²-Phe-OCF₃ lfg
R¹-Phe-Cyc-Z²-Phe-OCF₃ lfh
R¹-Phe-Pyd-Z²-Phe-OCF₃ lfi
30 R¹-Che-Phe-Z²-Phe-OCF₃ l fj
R¹-Phe-Che-Z²-Phe-OCF₃ lfk
R¹-Pyr-Phe-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfi
R¹-Cyc-Phe-CH₂CH₂-Phe-OCF₃ lfm

35 dans lesquelles R¹ et Z¹ ont la signification indiquée à la revendication 1 et Phe, Dio, Cyc, Pyd, Pyr et Che ont la signification indiquée à la revendication 5.

9. Phényltrifluorométhyléthers selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que A³ représente un groupe 1,4-phénylène non substitué ou substitué par un ou deux atomes de F.

40 10. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 9, choisis parmi les formules 1 à 13 :





- 55 11. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 5, choisis parmi :
- le trifluorométhoxy-4-(trans-4-éthylcyclohexyl)-benzène
 - le trifluorométhoxy-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-benzène
 - le trifluorométhoxy-4-(trans-4-butylcyclohexyl)-benzène



le trifluorométhoxy-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzène
le trifluorométhoxy-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)-benzène
le trifluorométhoxy-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzène
le trifluorométhoxy-4-(trans-4-octylcyclohexyl)-benzène
5 le trifluorométhoxy-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)-benzène
le trifluorométhoxy-4-(trans-4-décylicyclohexyl)-benzène

12. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 6, choisis parmi :

10 le trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
le trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-éthylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
15 trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-octylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-nonylcyclohexyl)cyclohexyl]-benzène
trifluorométhoxy-4-[trans-4-(trans-4-décylicyclohexyl)cyclohexyl]-benzène

13. Phényltrifluorométhyléthers selon la revendication 8, choisis parmi

20 le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane
le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-éthylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane
le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-butylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane
le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane
le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-hexylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane
25 le 1-(4-trifluorométhoxyphényl)-2-[trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)cyclohexyl]-éthane

14. Utilisation des composés de formule I selon la revendication 1, comme composants de phases à cristaux liquides.

30 15. Phase à cristaux liquides contenant au moins deux composants à cristaux liquides, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé de formule I selon la revendication 1.

16. Élément d'affichage à cristaux liquides, caractérisé en ce qu'il contient une phase à cristaux liquides selon la revendication 15.

35 17. Élément d'affichage électro-optique caractérisé en ce qu'il contient, comme diélectrique, une phase à cristaux liquides selon la revendication 15.