

Beschreibung

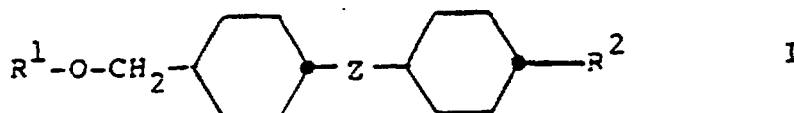
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Alkoxyethyl- und Alkenyloxyethylcyclohexane, deren Herstellung, flüssigkristalline Gemische, die diese Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung für elektro-
 5 optische Zwecke.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektro-
 optische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und
 10 können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirk-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("super-birefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute
 15 Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben. Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase.
 20 Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine möglichst geringe
 25 elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

In letzter Zeit besteht ein vermehrtes Interesse an Materialien mit niedriger optischer Anisotropie, insbesondere für aktiv adressierte Flüssigkristallanzeigen, wie MIM-Anwendungen (Metall-Isolator-Metall) oder TFT-Anwendungen ("thin film transistor" = Dünnschichttransistor) in Fernsehgeräten. Verbindungen mit
 30 niedriger optischer Anisotropie sind beispielsweise die in EP-A-0 132 553 und in EP-A-0 090 548 beschriebenen Bicyclohexyl-Derivate mit Alkyl/Alkoxyalkyl Seitenketten. Der Stand der Technik nach Artikel 54(3)EPÜ offenbart in EP-A-361 532 ebenfalls Bicyclohexyl-Derivate mit Alkyl/Alkoxy Seitenketten. Die bekannten flüssigkristallinen Verbindungen mit niedriger optischer Anisotropie erzeugen jedoch in Mischungen häufig smektische Tendenzen und führen meist zu einer unerwünschten Erhöhung der Schwellenspannung, der Viskosität und/oder der Ansprechzeiten.

35 Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der allgemeinen Formel



40 worin Z eine einfache Kovalenzbindung oder $-CH_2CH_2-$ darstellt; R^1 Alkyl oder 2-Alkenyl bezeichnet; und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl oder, wenn R^1 2-Alkenyl bezeichnet und Z $-CH_2CH_2-$ darstellt, auch Alkyl oder Alkoxyethyl bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind Flüssigkristalle mit sehr niedriger optischer Anisotropie, relativ tiefen Schmelzpunkten und meist vergleichsweise hohen Klärpunkten. Sie sind in bekannten Flüssigkristallmaterialien sehr gut löslich und ergeben in Mischungen ein gutes Schmelzverhalten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen niedrige Viskositäten und ergeben in Mischungen
 50 erstaunlich kurze Schaltzeiten. Insbesondere sind die Einschaltzeiten in der Regel erheblich kürzer als diejenigen von Mischungen vergleichbarer Verbindungen mit niedriger optischer Anisotropie.

Die kurzen Ansprechzeiten und das gute Schmelzverhalten lassen sich auch in komplexe Mischungen so übertragen, dass rasch schaltende Flüssigkristalle mit hohen Klärpunkten, tiefen Schmelzpunkten und gleichzeitig tiefen Schwellenspannungen, kurzen Ansprechzeiten (insbesondere bei tiefen Temperaturen)
 55 und vergleichsweise niedrigen optischen Anisotropien erhalten werden.

Je nach Bedeutung von R^1 und R^2 können diese Eigenschaften bis zu einem gewissen Grad variiert werden. 4-Alkenyl oder (2-Alkenyl)oxymethyl in R^2 und/oder 2-Alkenyl in R^1 führt beispielsweise zu besonders niedrigen Schwellenspannungen und optischen Anisotropien. Verbindungen der Formel I, worin

R^2 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl bedeutet, ergeben hingegen in der Regel höhere Klärpunkte und kürzere Ansprechzeiten.

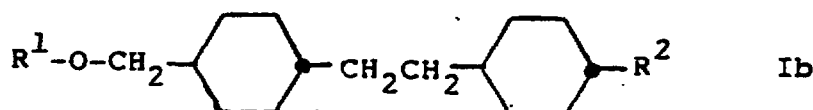
Die Verbindungen der Formel I sind unpolare Verbindungen mit kleinem Absolutwert der dielektrischen Anisotropie.

- 5 Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich insbesondere als Komponenten nematischer und cholesterischer Gemische. Sie können in den üblichen elektro-optischen Vorrichtungen verwendet werden, beispielsweise in den eingangs erwähnten Flüssigkristallzellen. Aufgrund der niedrigen optischen Anisotropie eignen sie sich insbesondere zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen für OMI-Zellen, für TFT-Anwendungen, für TN-Zellen, die im ersten Minimum betrieben werden, und dergleichen.

- 10 Formel I umfasst die Verbindungen der allgemeinen Formeln



- 20 worin R^1 Alkyl und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder (2-Alkenyl)oxymethyl bezeichnen, oder R^1 2-Alkenyl und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl, Alkyl oder Alkoxy-methyl bezeichnen, und



- 30 worin R^1 Alkyl und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl, Alkyl oder Alkoxy-methyl bezeichnen, oder R^1 2-Alkenyl und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl, Alkyl oder Alkoxy-methyl bezeichnen.

- Die Ausdrücke "Alkyl", "1E-Alkenyl", "2-Alkenyl", "3E-Alkenyl", "4-Alkenyl", "Alkoxy-methyl" und "(2-Alkenyl)oxymethyl" umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Gruppen. Beispiele bevorzugter Gruppen sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl (=n-Butyl), s-Butyl, 2-Methylbutyl, Pentyl (=n-Pentyl), 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, Allyl, 2E-Butenyl, 2Z-Butenyl, 2E-Pentenyl, 2Z-Pentenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Heptenyl, 4Z-Heptenyl, Methoxy-methyl, Aethoxy-methyl, Propyloxy-methyl, Butyloxy-methyl, s-Butyloxy-methyl, Pentyloxy-methyl, (2-Pentyl)oxymethyl, (2-Methylbutyl)-oxymethyl, Allyloxy-methyl, (2E-Butenyl)oxymethyl, (2Z-Butenyl)oxymethyl, (2E-Pentenyl)oxymethyl, (2Z-Pentenyl)oxymethyl und dergleichen. 2-Alkenyl und 4-Alkenylgruppen können in E-Konfiguration oder vorzugsweise in Z-Konfiguration vorliegen.

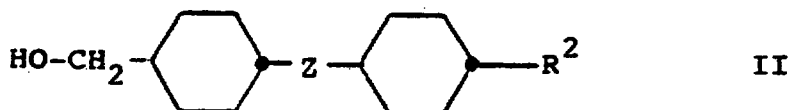
- Verbindungen der Formel I mit geradkettigen Resten R^1 und R^2 sind im allgemeinen bevorzugt. Gewünschtenfalls kann jedoch R^1 und/oder R^2 verzweigt sein, wobei verzweigte Gruppen vorzugsweise chiral sein können. Optisch aktive Verbindungen der Formel I mit chiralem R^1 und/oder R^2 eignen sich 45 beispielsweise als optisch aktive Dotierstoffe zur Herstellung cholesterischer Gemische oder zur Vermeidung der Umkehr der Verdrillungsrichtung (reverse twist) in TN-Zellen.

- R^1 in obigen Formeln I, Ia und Ib besitzt vorzugsweise höchstens 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens 5 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Reste R^1 sind somit C_1 - C_{10} -Alkyl und C_3 - C_{10} -2-Alkenyl, insbesondere C_1 - C_5 -Alkyl und C_3 - C_5 -2-Alkenyl. Beispiele besonders bevorzugter Reste R^1 sind 50 Methyl, Aethyl, Propyl, Allyl und 2-Butenyl.

- R^2 in obigen Formeln I, Ia und Ib besitzt vorzugsweise höchstens 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens 7 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Reste R^2 sind somit C_2 - C_{12} -1E-Alkenyl, C_4 - C_{12} -3E-Alkenyl, C_5 - C_{12} -4-Alkenyl, C_4 - C_{12} -(2-Alkenyl)oxymethyl, C_1 - C_{12} -Alkyl und C_2 - C_{12} -Alkoxy-methyl, insbesondere C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_4 - C_7 -(2-Alkenyl)oxymethyl, C_1 - C_7 -Alkyl und 55 C_2 - C_7 -Alkoxy-methyl. Beispiele besonders bevorzugter Reste R^2 sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 4-Pentenyl, Allyloxy-methyl, (2-Butenyl)oxymethyl, Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Methoxy-methyl, Aethoxy-methyl, Propyloxy-methyl und Butyloxy-methyl.

Verbindungen der Formel I, welche in R¹ und/oder R² eine C-C-Doppelbindung aufweisen sind im allgemeinen bevorzugt. Vorzugsweise steht somit in obigen Formeln I, Ia und Ib R¹ für 2-Alkenyl und/oder R² für 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder (2-Alkenyl)oxymethyl.

Die Verbindungen der Formel I können erfindungsgemäss dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



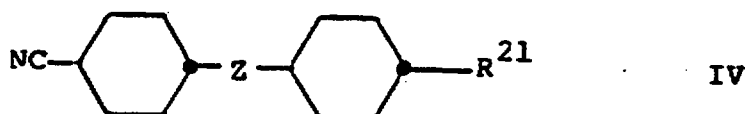
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

R¹-X III

worin X Chlor, Brom oder Jod bezeichnet, und R¹ und R² die obigen Bedeutungen haben, veräthert.

Die Verätherung kann in an sich bekannter Weise unter Verwendung üblicher Basen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Verätherung mit dem Bromid oder Jodid der Formel III.

Die Verbindungen der Formel II können in an sich bekannter Weise aus den Nitrilen der allgemeinen Formel



worin Z eine einfache Kovalenzbindung oder -CH₂CH₂-darstellt, und R²¹ 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl, Alkyl oder Alkoxyethyl bedeutet, hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrolyse der Cyanogruppe und anschliessende Reduktion der Carboxygruppe zur Hydroxymethylgruppe. Die Hydrolyse und Reduktion können vorzugsweise nach den in den Synthesebeispielen beschriebenen Methoden erfolgen.

Die Verbindungen der Formel IV, worin Z eine einfache Kovalenzbindung und R²¹ (2-Alkenyl)oxymethyl bedeuten oder Z -CH₂CH₂- und R²¹ Alkoxyethyl oder (2-Alkenyl)oxymethyl bedeuten, sind neue Zwischenprodukte und können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I können in Form von Gemischen untereinander und/oder mit anderen Flüssigkristallkomponenten verwendet werden, wie z.B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffschen Basen, Azobenzole, Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenylester, Cyclohexancarbonsäurecyclohexylester, Biphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Phenylpyrimidine, Cyclohexylpyrimidine, Phenylidioxane, 2-Cyclohexyl-1-phenyläthane, Terphenyle, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylphenylpyrimidine und dergleichen. Derartige Substanzen sind dem Fachmann bekannt und viele davon sind zudem im Handel erhältlich.

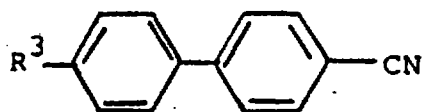
Die erfindungsgemässen flüssigkristallinen Gemische enthalten mindestens zwei Komponenten, wovon mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist. Eine zweite und gegebenenfalls weitere Komponenten können weitere Verbindungen der Formel I und/oder andere Flüssigkristallkomponenten sein.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich insbesondere für nematische oder, sofern mindestens eine Komponente des Gemisches optisch aktiv ist, auch für cholesterische Gemische. Ein bevorzugter Anwendungsbereich betrifft die Verwendung als Dielektrikum in Flüssigkristallanzeigevorrichtungen mit verdreht nematischer Flüssigkristallstruktur, wie TN-Zellen, STN-Zellen, SBE-Zellen und OMI-Zellen. Bevorzugte Gemische sind daher diejenigen, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie enthalten.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen der Formel I in anderen Flüssigkristallmaterialien und aufgrund ihrer guten Mischbarkeit untereinander kann der Anteil der Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Gemischen relativ hoch sein und beispielsweise etwa 1-70 Gew.-% betragen. Im allgemeinen ist ein Anteil von etwa 3-40 Gew.-%, insbesondere etwa 5-30 Gew.-% an Verbindungen der Formel I bevorzugt.

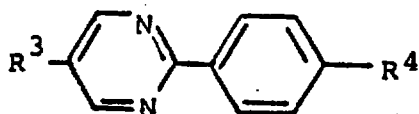
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln

5



V

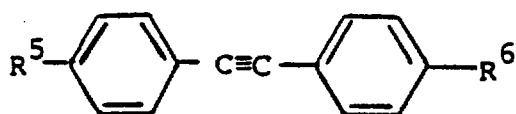
10



VI

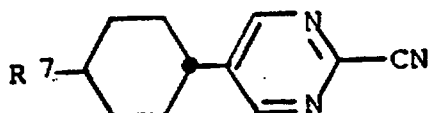
15

20



VII

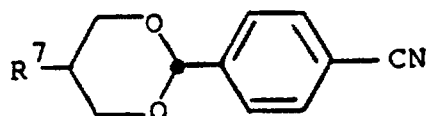
25



VIII

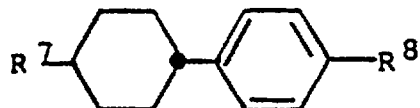
30

35



IX

40

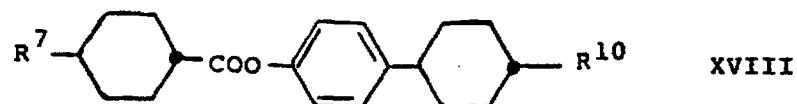
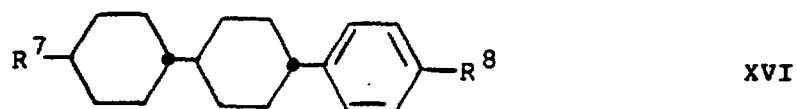
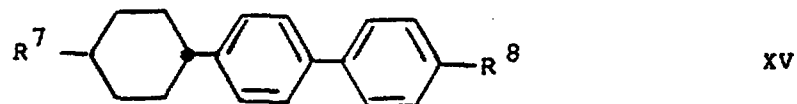
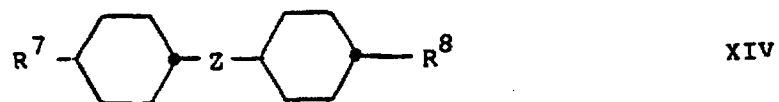
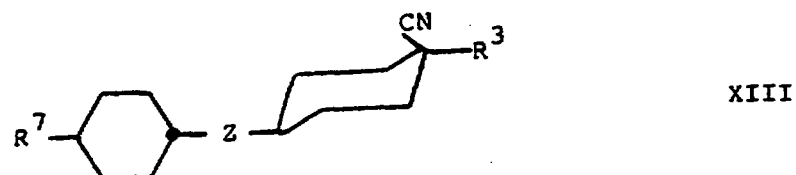
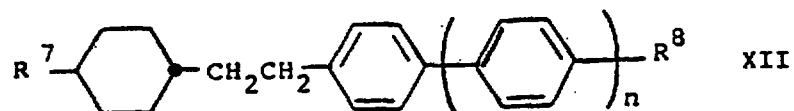
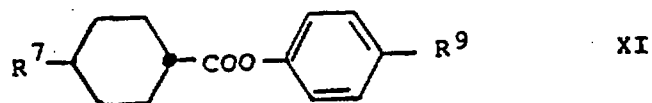


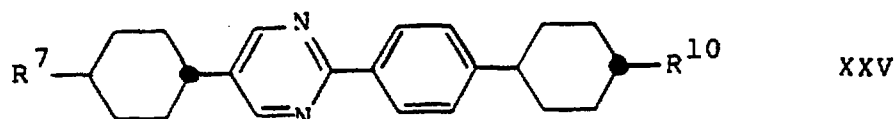
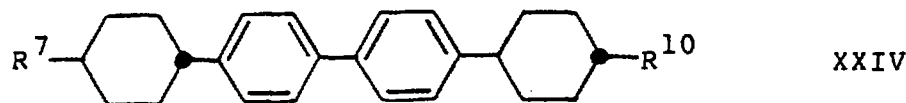
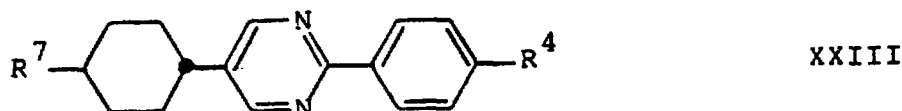
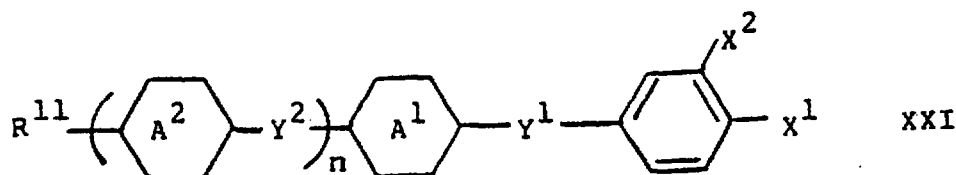
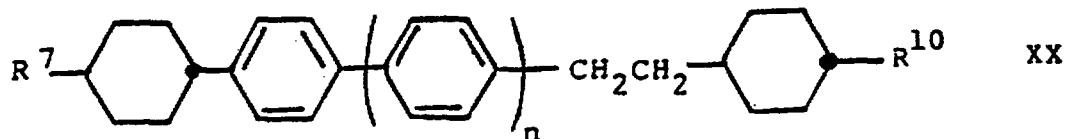
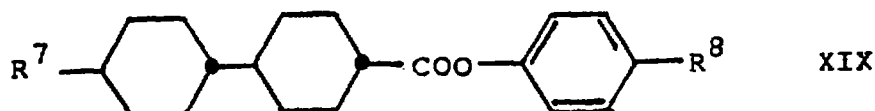
X

45

50

55





45 worin R^3 Alkyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeutet; R^4 Alkyl, Cyano oder Fluor darstellt; R^5 und R^6 Alkyl oder Alkoxy bezeichnen; R^7 und R^{10} unabhängig voneinander Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeuten; R^8 Cyano, Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bezeichnet; R^9 Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bedeutet; n für die Zahl 0 oder 1 steht;

50 Z eine einfache Kovalenzbindung oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellt; X^1 Fluor oder Chlor und X^2 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bezeichnen; R^{11} Alkyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bedeutet; eine der Gruppen Y^1 und Y^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ und die andere der Gruppen Y^1 und Y^2 eine einfache Kovalenzbindung bedeutet; und die Ringe A^1 und A^2 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes trans-1,4-Cyclohexylen, in welchem

55 gegebenenfalls 2 nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, oder substituiertes oder unsubstituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH_2 -Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, darstellen.

Der Ausdruck "substituiertes oder unsubstituiertes trans-1,4-Cyclohexylen, in welchem gegebenenfalls 2 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind", umfasst insbesondere trans-1,4-Cyclohexylen und trans-m-Dioxan-2,5-diyl sowie Ringe, die mit in Flüssigkristallen üblichen Substituenten, wie Cyano, Methyl, Fluor oder Chlor, substituiert sind, beispielsweise 1-Cyano-trans-1,4-cyclohexylen oder 2-Methyl-trans-1,4-cyclohexylen.

Der Ausdruck "substituiertes oder unsubstituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind", umfasst insbesondere 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrazin-2,5-diyl und Pyrimidin-2,5-diyl, sowie Ringe, die mit in Flüssigkristallen üblichen Substituenten, wie Cyano, Methyl, Fluor oder Chlor substituiert sind, beispielsweise 2-Cyano-1,4-phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen oder 2-Methyl-1,4-phenylen.

Bevorzugte Mischungskomponenten mit positiver dielektrischer Anisotropie sind die Cyano- und Halogenverbindungen der Formeln V, VI, VIII, IX, X, XII, XIV, XV, XIX, XXI und XXIII sowie die Isothiocyanate der Formel XXII. Vorzugsweise enthält das Gesamtgemisch etwa 20-70 Gew.-%, insbesondere etwa 25-50 Gew.-% an einer oder mehreren dieser Verbindungen.

Bevorzugte Mischungskomponenten zur Erzielung einer niedrigen optischen Anisotropie im Gesamtgemisch sind die Verbindungen der Formeln VIII-XXI, insbesondere die Verbindungen der Formeln XIII, XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX und XX sowie die Verbindungen der Formel XXI, worin die Ringe A¹ und A² trans-1,4-Cyclohexylen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen diejenigen Gemische, welche neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen der Formel VIII, X, XIV, XVI, XVII und/oder XXI enthalten.

Die erfindungsgemässen Mischungen können ferner optisch aktive Verbindungen (z.B. optisch aktive 4-Alkyl- oder 4-Alkoxy-4-biphenylcarbonitrile) und/oder dichroitische Farbstoffe (z.B. Azo-, Azoxy- oder Anthrachinonfarbstoffe) enthalten. Der Anteil solcher Verbindungen wird durch die Löslichkeit, die gewünschte Ganghöhe, Farbe, Extinktion und dergleichen bestimmt. Im allgemeinen beträgt der Anteil optisch aktiver Verbindungen und dichroitischer Farbstoffe höchstens je etwa 10 Gew.-% im Gesamtgemisch.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Gemisch und die Herstellung der elektro-optischen Vorrichtungen können in an sich bekannter Weise erfolgen.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I sowie flüssigkristalline Gemische enthaltend diese Verbindungen werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_B eine smektisch B, N eine nematische und I die isotrope Phase. V₁₀ bezeichnet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} und t_{off} bezeichnen die Einschaltzeit bzw. die Ausschaltzeit und Δn bezeichnet die optische Anisotropie.

35 Beispiel 1

a) Eine Lösung von 1,04 g trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonitril in 10 ml Diäthylenglykol wurde mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxid in 10 ml Diäthylenglykol versetzt und dann 2,5 Stunden bei 180°C (Ölbadtemperatur) gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen, mit 8 ml 25-prozentiger Salzsäure angesäuert und mit Diäthyläther extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Kristallisation des erhaltenen beigen Rohproduktes (1,06 g) aus 50 ml Hexan ergab 588 mg trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure als farblose Kristalle.

b) Eine Suspension von 1,55 g Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Diäthyläther wurde bei Raumtemperatur innert 10 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 2,7 g trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure in 40 ml Diäthyläther versetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluss (Badtemperatur 45°C) gerührt, dann bei 0-10°C mit 20 ml 2N Salzsäure versetzt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2N Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Hierbei wurden 2,5 g [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol als farblose Kristalle erhalten.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

[trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Aethylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
[trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;

[trans-4-(trans-4-Vinylcyclohexyl)cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 5 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 10 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-Methylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-Aethylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 15 [trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 20 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol;
 [trans-4-[2-(trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methanol.

25 Beispiel 2

a) 1,5 g [trans-4-(trans-4-Cyanocyclohexyl)cyclohexyl]methyl-methyläther wurden in 30 ml Eisessig und 15 ml 50-prozentiger Schwefelsäure suspendiert und die Suspension unter Rühren 20 Stunden zum Rückfluss (Badtemperatur 130 °C) erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in Methylenchlorid/Wasser verteilt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Hierbei wurden 1,33 g braune, ölige trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure erhalten, welche ohne Reinigung weiter verwendet wurde.

b) Eine Suspension von 390 mg Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diäthyläther wurde bei Raumtemperatur innert 5 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 1,3 g trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure in 40 ml Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C Badtemperatur 1 Stunde gerührt, dann mit 100 mg Lithiumaluminiumhydrid versetzt und nochmals 1 Stunde gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch bei ca. 15 °C tropfenweise mit 40 ml Wasser versetzt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure (pH ca. 1) und zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Chromatographische Reinigung des gelben Rohproduktes (0,96 g) an Kieselgel mit Toluol/Aethylacetat (Vol. 5:1) ergab gelbliches, festes [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol.

c) 150 mg Natriumhydrid (als 50-prozentige Suspension in Oel) wird in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und dann bei Raumtemperatur innert 3 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 0,5 g [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methanol in 8 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Das Gemisch wird 5 Minuten weiter gerührt, dann mit 0,755 g Allylbromid versetzt und 16 Stunden unter Rückfluss (Badtemperatur 70 °C) gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in Diäthyläther/Wasser verteilt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Chromatographische Reinigung des erhaltenen Rohproduktes an Kieselgel mit Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) ergibt [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

[trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 55 [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;

- [trans-4-[trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 5 [trans-4-[trans-4-(Pentyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(2Z-Butenyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 10 [trans-4-[2-(trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 15 [trans-4-[2-(trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Pentyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(2Z-Butenyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther.

20

Beispiel 3

In einem Sulfierkolben wurden 290 mg Natriumhydrid als 50-prozentige Suspension in Öl vorgelegt und mit 10 ml Pentan gespült. Dann wurde die überstehende Lösung abgesaugt und der Natriumhydrid-
 25 Schlamm innert 2 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 1,0 g [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]-cyclohexyl]methanol in 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur weitergerührt, nach 5 Minuten mit 0,745 ml Methyljodid versetzt und noch 3 Stunden bei 70 °C Badtemperatur weitergerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in Diäthyläther/Wasser verteilt und dreimal mit Diäthyläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Das farblose Rohprodukt (1,1 g) wurde an Kieselgel mit
 30 Aethylacetat/Petroläther (Vol. 3:97) chromatographisch gereinigt und aus 40 ml bei -20 °C kristallisiert. Hierbei wurden 727 mg farbloser, kristalliner [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther erhalten; Smp. (C-S_B) -9,4 °C, Phasenübergang (S_B-N) 50,3 °C, Klp. (N-I) 53,0 °C.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- 35 [trans-4-[trans-4-Vinylcyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther, Smp. (C-S_B) 5,6 °C, Klp. (S_B-I) 17,1 °C;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther, Smp. (C-S_B) 12,3 °C, Phasenübergang (S_B-N) 22,4 °C, Klp. (N-I) 62,2 °C;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther, Smp. (C-S_B) 6,3 °C, Phasenübergang (S_B-N) 46,8 °C, Klp. (N-I) 49,0 °C;
 40 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther, Smp. (C-N) 41 °C, Klp. (N-I) 74,3 °C;
 45 [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther, Klp. 70,8 °C;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 50 [trans-4-[trans-4-Vinylcyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther, Smp. (C-S_B) -19,6 °C, Klp. (S_B-I) 9,9 °C;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther, Smp. (C-N) 20,8 °C, Uebergang (S_B-N) 13,3 °C, Klp. (N-I) 34,1 °C;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 55 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther, Smp. (C-S_B) 14,3 °C, Klp. (S_B-I)

57,5 °C;

- [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 5 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[trans-4-Vinylcyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 10 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 15 [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-propyläther;
 20 [trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-(trans-4-Aethylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther, Kl. (S_B-I) 54 °C;
 [trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther, Smp. (C-S_B) -1,4 °C, Kl. (S_B-I) 72,9 °C;
 [trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther;
 25 [trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-Vinylcyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 30 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 35 [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 40 [trans-4-(trans-4-Methylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-(trans-4-Aethylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 45 [trans-4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-Vinylcyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 50 [trans-4-[trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(1E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 55 [trans-4-[trans-4-(3E-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(3E-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(4Z-Hexenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;

- [trans-4-[trans-4-(4Z-Heptenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-Vinylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 5 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-methyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-Vinylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 10 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 15 [trans-4-[2-(trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-äthyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-Methylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-Aethylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther, Smp. (C-S_B) -6,5 °C, Kl. (S_B-I)
 62,4 °C;
 20 [trans-4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther, Smp. (C-S_B) -4,1 °C, Kl. (S_B-I)
 76,5 °C;
 [trans-4-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther, Smp. (C-S_B) -15,9 °C, Kl. (S_B-I)
 83,6 °C;
 25 [trans-4-[2-(trans-4-Vinylcyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(1E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(3E-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 30 [trans-4-[2-(trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 35 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 40 [trans-4-[trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Pentyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-pentenyläther;
 45 [trans-4-[trans-4-(2Z-Butenyloxymethyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Methoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Aethoxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 50 [trans-4-[2-(trans-4-(Propyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Butyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Pentyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-allyläther;
 [trans-4-[2-(trans-4-(Allyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther;
 55 [trans-4-[2-(trans-4-(2Z-Butenyloxymethyl)cyclohexyl)äthyl]cyclohexyl]methyl-2Z-butenyläther.

Beispiel 4

Zur Untersuchung des Einflusses der erfindungsgemässen Verbindungen auf die elektro-optischen Eigenschaften von flüssigkristallinen Gemischen wurden die folgenden binären Mischungen (BM) mit 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril hergestellt und mit entsprechenden Gemischen von Alkoxy- bzw. Alkenyloxy-cyclohexanen verglichen. Die elektro-optischen Daten wurden in einer TN-Zelle mit 8 μm Plattenabstand bei 22 °C gemessen; die Ansprechzeiten wurden beim 2,5-fachen Wert von V_{10} bestimmt. Die entsprechenden Werte für reines 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril betragen: Klp. (N-I) 54,6 °C, $V_{10} = 1,62\text{V}$, $t_{\text{on}} = 30\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 42\text{ms}$, $\Delta n = 0,120$.

10

BM-1

50 Gew.-% [trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther,
 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 15 Klp. (N-I) 52,6 °C, $V_{10} = 1,73\text{V}$, $t_{\text{on}} = 14\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 29\text{ms}$, $\Delta n = 0,085$.

BM-2

50 Gew.-% [trans-4-(trans-4-Vinylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-methyläther,
 20 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 Klp. (N-I) 38,3 °C, $V_{10} = 1,41\text{V}$, $t_{\text{on}} = 14\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 29\text{ms}$, $\Delta n = 0,067$.

BM-3

25 50 Gew.-% [trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther,
 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 Klp. (N-I) 55,9 °C, $V_{10} = 1,87\text{V}$, $t_{\text{on}} = 13\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 25\text{ms}$, $\Delta n = 0,092$.

BM-4

30 50 Gew.-% [trans-4-[trans-4-(4-Pentenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther,
 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 Klp. (N-I) 42,4 °C, $V_{10} = 1,41\text{V}$, $t_{\text{on}} = 20\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 45\text{ms}$, $\Delta n = 0,074$.

35 Vergleichsmischung 1

50 Gew.-% trans-4-Allyloxy-1-(trans-4-äthylcyclohexyl)cyclohexan,
 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 Klp. (N-I) 49,9 °C, $V_{10} = 1,38\text{V}$, $t_{\text{on}} = 26\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 42\text{ms}$, $\Delta n = 0,114$.

40

Vergleichsmischung 2

50 Gew.-% trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
 50 Gew.-% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril;
 45 Klp. (N-I) 44,4 °C, $V_{10} = 1,66\text{V}$, $t_{\text{on}} = 21\text{ms}$, $t_{\text{off}} = 31\text{ms}$, $\Delta n = 0,082$.

Beispiel 5

Die nematischen Mischungen der in den Tabellen 1 und 3 angegebenen Zusammensetzungen illustrieren die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen in komplexeren Flüssigkristallgemischen. Die Konzentrationsangaben in den Tabellen 1 und 3 sind in Gewichtsprozenten angegeben. Die physikalischen Daten der Gemische sind in den Tabellen 2 und 4 angegeben. Die elektro-optischen Daten wurden in einer TN-Zelle mit 6 μm (für Mischungen M-1 bis M-4 in Tabelle 2) bzw. 8 μm (für Mischungen M-5 bis M-8 in Tabelle 4) Plattenabstand bei 22 °C gemessen, wobei die Ansprechzeiten bei einer Spannung entsprechend dem 2,5-fachen Wert von V_{10} bestimmt wurden. M-8 ist eine Vergleichsmischung zu M-7 ohne Verbindung der Formel I. Die in den Tabellen 1 und 3 für die Komponenten verwendeten Bezeichnungen besitzen folgende Bedeutungen:

2P(1)P2 = 5-Aethyl-2-(4-äthylphenyl)pyrimidin,

	0(3)P(1)P2 =	5-(3-Butenyl)-2-(4-äthylphenyl)pyrimidin,
	0(4)P(1)P2 =	5-(4-Pentenyl)-2-(4-äthylphenyl)pyrimidin,
	0(3)P(1)PF =	5-(3-Butenyl)-2-(4-fluorphenyl)pyrimidin,
	3CPO2 =	4-Aethoxy-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
5	3CP =	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)benzonitril,
	0d(1)CP =	4-(trans-4-Vinylcyclohexyl)benzonitril,
	1d(1)CP =	4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]benzonitril,
	2d(1)CP =	4-[trans-4-(1E-Butenyl)cyclohexyl]benzonitril,
	0(3)CP =	4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]benzonitril,
10	3CPS =	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)phenylisothiocyanat,
	1d(3)CCO1 =	trans-4-Methoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
	0d(3)CCO2 =	trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
	1d(3)CCO2 =	trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
	0d(4)CCO2 =	trans-4-Aethoxy-1-[trans-4-(4-pentenyl)cyclohexyl]cyclohexan,
15	3CAPO2 =	4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)äthyl]benzol,
	2CP(1)P5 =	5-(trans-4-Aethylcyclohexyl)-2-(4-pentylphenyl)pyrimidin,
	1d(3)CPP2 =	4'-Aethyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
	1d(3)CPP3 =	4'-Propyl-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]biphenyl,
	1d(1)CCP1 =	4-Methyl-1-[trans-4-(trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl)cyclohexyl]benzol,
20	3CCPF =	4-Fluor-1-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]benzol,
	0d(1)CCPF =	4-Fluor-1-[trans-4-(trans-4-vinylcyclohexyl)cyclohexyl]benzol,
	1d(1)CCPF =	4-Fluor-1-[trans-4-(trans-4-(1E-propenyl)cyclohexyl)cyclohexyl]benzol,
	0d(3)CCPF =	4-Fluor-1-[trans-4-(trans-4-(3-butenyl)cyclohexyl)cyclohexyl]benzol,
	3d(1)CPC3 =	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-[trans-4-(1E-pentenyl)cyclohexyl]benzol,
25	5CPAC4 =	4-(trans-5-Pentylcyclohexyl)-1-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)äthyl]benzol,
	0d(3)CCEPF =	trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-4-fluorphenylester,
	3CEPCd(3)1 =	trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-4-[trans-4-(3E-pentenyl)cyclohexyl]phenylester,
	3CPPC3 =	4,4'-Bis(trans-4-propylcyclohexyl)biphenyl,
	5CP(1)PC3 =	5-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenyl]pyrimidin,
30	5CPPAC4 =	4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)äthyl]biphenyl,
	0d(1)CC101 =	[trans-4-(trans-4-Vinylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-methyläther,
	1d(1)CC101 =	[trans-4-[trans-4-(1E-Propenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther,
	0d(3)CC101 =	[trans-4-[trans-4-(3-Butenyl)cyclohexyl]cyclohexyl]methyl-methyläther,
	3CC10d(4)0 =	[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]methyl-allyläther.

Tabelle 1

Konzentrationsangaben in Gew.-%				
Mischung	M-1	M-2	M-3	M-4
3CP02	6%	6%	6%	-
3CP	10%	10%	10%	10%
0d(1)CP	7%	7%	7%	7%
1d(1)CP	8%	8%	8%	8%
1d(3)CC01	10%	10%	10%	10%
0d(3)CC02	10%	10%	10%	10%
0d(4)CC02	-	-	-	6%
1d(1)CCP1	-	-	-	6%
3CCPF	8%	8%	8%	-
0d(1)CCPF	-	-	-	5%
1d(1)CCPF	-	-	-	5%
3d(1)CPC3	8%	8%	8%	-
5CPAC4	8%	8%	8%	8%
3CEPCd(3)1	6%	6%	6%	6%
3CPPC3	4%	4%	4%	-
5CP(1)PC3	3%	3%	3%	3%
5CPPAC4	-	-	-	4%
0d(1)CC101	12%	-	-	-
1d(1)CC101	-	-	-	12%
0d(3)CC101	-	-	12%	-
3CC10d(4)0	-	12%	-	-

Tabelle 2

Mischung		M-1	M-2	M-3	M-4
V ₁₀		2,15V	2,20V	2,28V	2,30V
t _{on}	(22 °C)	11ms	13ms	11ms	11ms
	(-20 °C)	157ms	174ms	165ms	178ms
	(-30 °C)	416ms	425ms	450ms	497ms
t _{off}	(22 °C)	22ms	23ms	20ms	20ms
	(-20 °C)	229ms	253ms	244ms	256ms
	(-30 °C)	565ms	609ms	596ms	657ms
Smp.		<-40 °C	<-40 °C	<-40 °C	<-30 °C
Klp.	(N-I)	85 °C	85 °C	89 °C	93 °C
Δn		0,098	0,095	0,099	0,090

Tabelle 3

Konzentrationsangaben in Gew.-%				
Mischung	M-5	M-6	M-7	M-8
2P(1)P2		8%	8,00%	8,00%
0d(3)P(1)P2	6%			
0d(4)P(1)P2	5%			
0d(3)P(1)PF	5%			
3CP	7%	6%	5,88%	6,44%
1d(1)CP	6%	10%	9,24%	10,12%
2d(1)CP	9%			
0d(3)CP		7%	6,72%	7,36%
3CPS	8%	9%	7,56%	8,28%
1d(3)CCO2			8,40%	9,20%
3CAPO2		7%	8,40%	9,20%
2CP(1)P5	4%			
1d(3)CPP2	5%	5%	4,20%	4,60%
1d(3)CPP3	6%	6%	5,04%	5,52%
1d(1)CCP1	6%			
1d(1)CCPF	5%	4%	3,36%	3,68%
0d(3)CCPF	5%			
0d(3)CCEPF	6%	8%	6,72%	7,36%
3CEPCd(3)1	5%	4%	4,20%	4,60%
5CPAC4		8%	7,56%	8,28%
5CP(1)PC3	2%	3%	2,52%	2,76%
5CPPAC4		5%	4,20%	4,60%
1d(1)CC101	10%	10%	8,00%	

Tabelle 4

Mischung		M-5	M-6	M-7	M-8
V ₁₀		2,18V	2,42V	2,43V	2,4V
t _{on}	(22 °C)	16ms	19ms	17ms	18ms
	(-20 °C)	287ms	322ms	281ms	301ms
	(-30 °C)	888ms	984ms	830ms	931ms
t _{off}	(22 °C)	29ms	32ms	30ms	31ms
	(-20 °C)	419ms	477ms	397ms	424ms
	(-30 °C)	1270ms	1441ms	1120ms	1275ms
Smp.		<-30 °C	<-30 °C	<-30 °C	<-30 °C
Klp.	(N-I)	91 °C	96 °C	89 °C	93 °C
Δn		0,139	0,135	0,127	0,133

50 Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

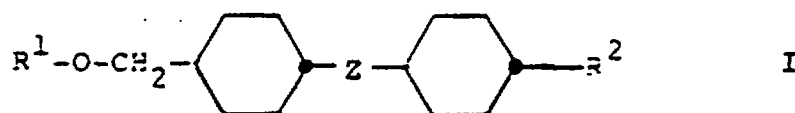




Tabelle 3

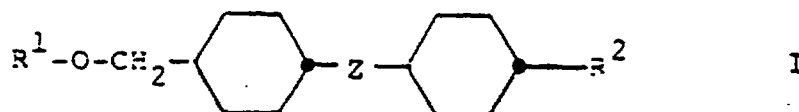
Konzentrationsangaben in Gew.-%				
Mischung	M-5	M-6	M-7	M-8
2P(1)P2		8%	8,00%	8,00%
0d(3)P(1)P2	6%			
0d(4)P(1)P2	5%			
0d(3)P(1)PF	5%			
3CP	7%	6%	5,88%	6,44%
1d(1)CP	6%	10%	9,24%	10,12%
2d(1)CP	9%			
0d(3)CP		7%	6,72%	7,36%
3CPS	8%	9%	7,56%	8,28%
1d(3)CCO2			8,40%	9,20%
3CAPO2		7%	8,40%	9,20%
2CP(1)P5	4%			
1d(3)CPP2	5%	5%	4,20%	4,60%
1d(3)CPP3	6%	6%	5,04%	5,52%
1d(1)CCP1	6%			
1d(1)CCPF	5%	4%	3,36%	3,68%
0d(3)CCPF	5%			
0d(3)CCEPF	6%	8%	6,72%	7,36%
3CEPCd(3)1	5%	4%	4,20%	4,60%
5CPAC4		8%	7,56%	8,28%
5CP(1)PC3	2%	3%	2,52%	2,76%
5CPPAC4		5%	4,20%	4,60%
1d(1)CC101	10%	10%	8,00%	

Tabelle 4

Mischung		M-5	M-6	M-7	M-8
V ₁₀		2,18V	2,42V	2,43V	2,4V
t _{on}	(22 °C)	16ms	19ms	17ms	18ms
	(-20 °C)	287ms	322ms	281ms	301ms
	(-30 °C)	888ms	984ms	830ms	931ms
t _{off}	(22 °C)	29ms	32ms	30ms	31ms
	(-20 °C)	419ms	477ms	397ms	424ms
	(-30 °C)	1270ms	1441ms	1120ms	1275ms
Smp.		<-30 °C	<-30 °C	<-30 °C	<-30 °C
Klp.	(N-I)	91 °C	96 °C	89 °C	93 °C
Δn		0,139	0,135	0,127	0,133

50 Patentansprüche

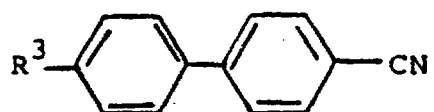
1. Verbindungen der allgemeinen Formel



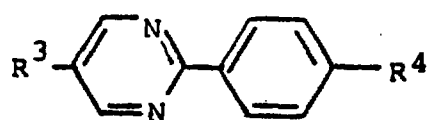


worin Z eine einfache Kovalenzbindung oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellt; R^1 Alkyl oder 2-Alkenyl bezeichnet; und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl oder, wenn R^1 2-Alkenyl bezeichnet und Z $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellt, auch Alkyl oder Alkoxymethyl bedeutet.

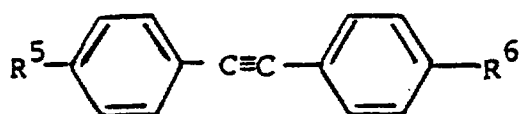
- 5 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 geradkettige Reste bedeuten.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 höchstens 10, vorzugsweise höchstens 5 Kohlenstoffatome aufweist.
- 10 4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 höchstens 12, vorzugsweise höchstens 7 Kohlenstoffatome aufweist.
- 15 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 für 2-Alkenyl und/oder R^2 für 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl oder (2-Alkenyl)oxymethyl steht.
6. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I ist.
- 20 7. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I und eine oder mehrere Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie enthält.
- 25 8. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln



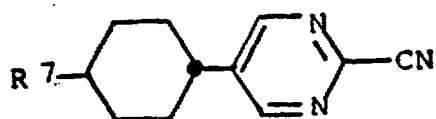
V



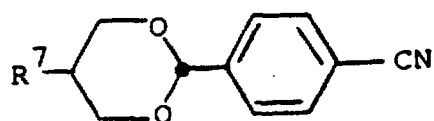
VI



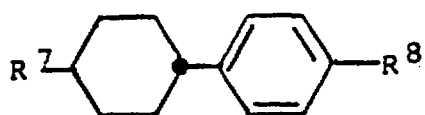
VII



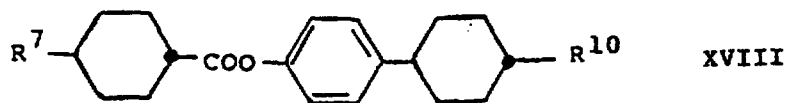
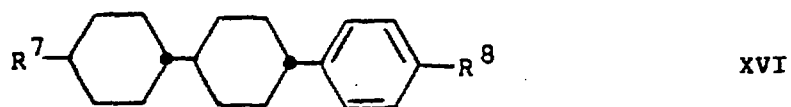
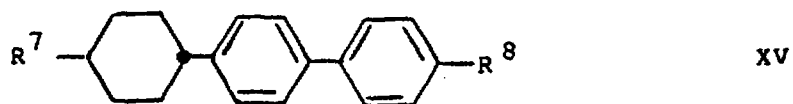
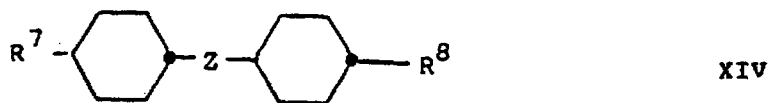
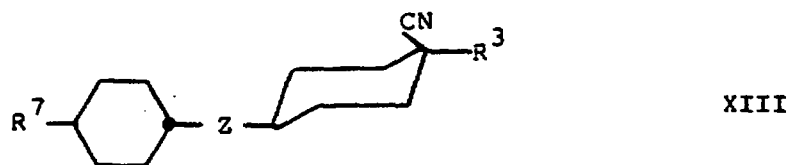
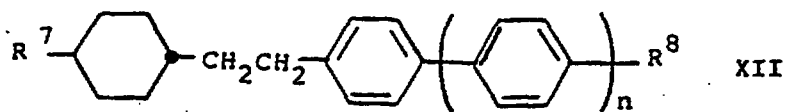
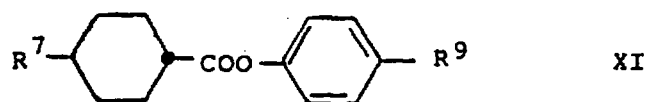
VIII

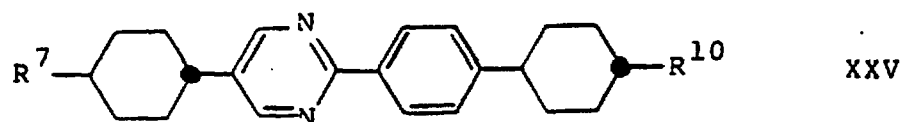
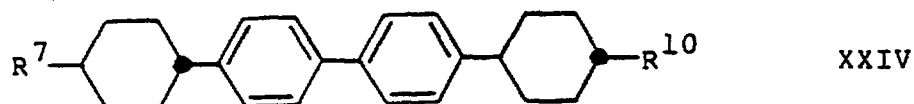
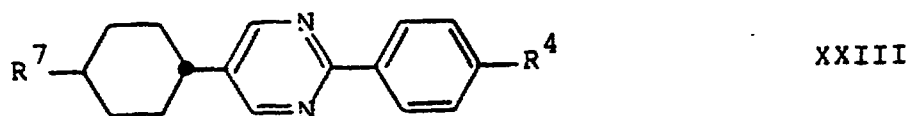
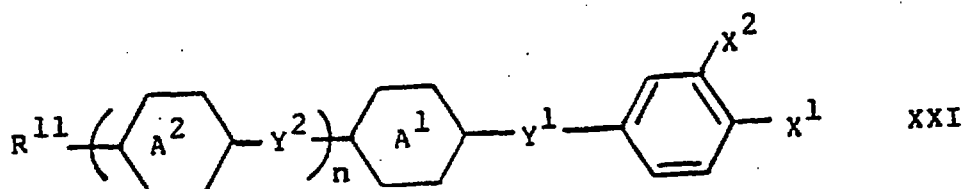
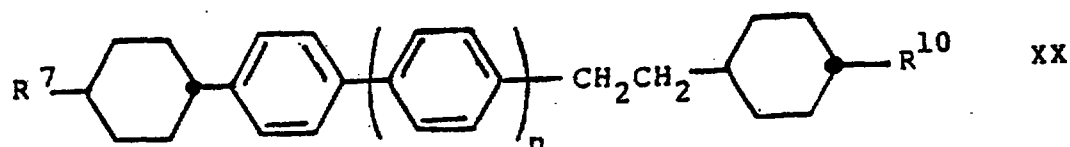
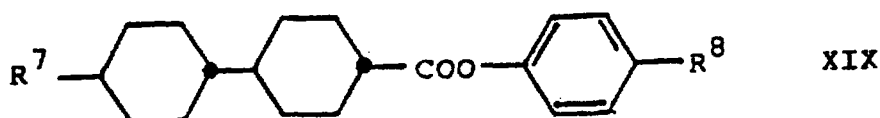


IX



X



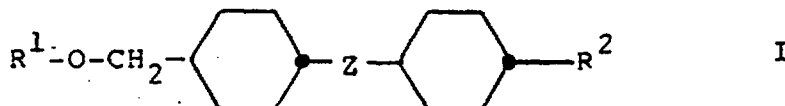


worin R^3 Alkyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeutet; R^4 Alkyl, Cyano oder Fluor darstellt; R^5 und R^6 Alkyl oder Alkoxy bezeichnen; R^7 und R^{10} unabhängig voneinander Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl bedeuten; R^8 Cyano, Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bezeichnet; R^9 Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bedeutet; n für die Zahl 0 oder 1 steht; Z eine einfache Kovalenzbindung oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ darstellt; X^1 Fluor oder Chlor und X^2 Wasserstoff, Fluor oder Chlor bezeichnen; R^{11} Alkyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy oder 3-Alkenyloxy bedeutet; eine der Gruppen Y^1 und Y^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ und die andere der Gruppen Y^1 und Y^2 eine einfache Kovalenzbindung bedeutet; und die Ringe A^1 und A^2 unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes trans-1,4-Cyclohexylen, in welchem gegebenenfalls 2 nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, oder substituiertes oder unsubstituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH_2 -Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, darstellen, enthält.

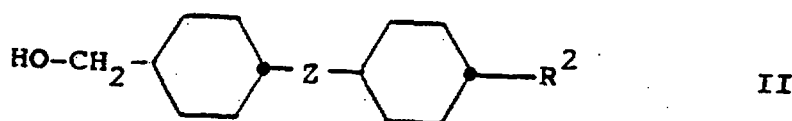


9. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 1-70 Gew.-%, vorzugsweise 3-40 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel



worin Z eine einfache Kovalenzbindung oder $-CH_2CH_2-$ darstellt; R^1 Alkyl oder 2-Alkenyl bezeichnet; und R^2 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, (2-Alkenyl)oxymethyl oder, wenn R^1 2-Alkenyl bezeichnet und/oder Z $-CH_2CH_2-$ darstellt, auch Alkyl oder Alkoxy-methyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



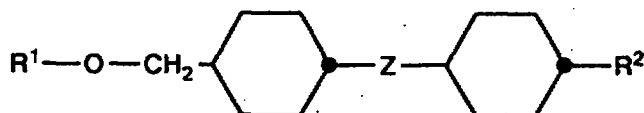
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin X Chlor, Brom oder Jod bezeichnet, und R^1 und R^2 die obigen Bedeutungen haben, veräthert.

Claims

1. Compounds of the general formula

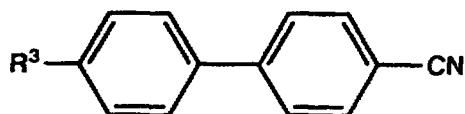


wherein Z represents a single covalent bond or $-CH_2-CH_2-$; R^1 denotes alkyl or 2-alkenyl; and R^2 signifies 1E-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2-alkenyl)oxymethyl or, when R^1 denotes 2-alkenyl and Z represents $-CH_2-CH_2-$, also alkyl or alkoxy-methyl.

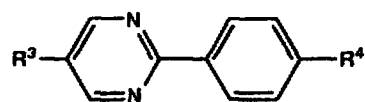
2. Compounds according to claim 1, characterized in that R^1 and R^2 signify straight-chain residues.
3. Compounds according to claim 1 or 2, characterized in that R^1 has a maximum of 10, preferably a maximum of 5, carbon atoms.
4. Compounds according to any one of claims 1 to 3, characterized in that R^2 has a maximum of 12, preferably a maximum of 7, carbon atoms.
5. Compounds according to any one of claims 1 to 4, characterized in that R^1 stands for 2-alkenyl and/or R^2 stands for 1E-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl or (2-alkenyl)oxymethyl.
6. A liquid crystalline mixture having at least 2 components, characterized in that at least one component is a compound of formula I defined in claim 1.



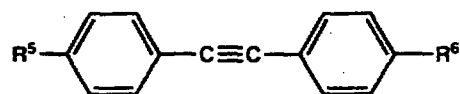
7. A liquid crystalline mixture according to claim 6, characterized in that it contains one or more compounds of formula I defined in claim 1 and one or more compounds having positive dielectric anisotropy.
- 5 8. A liquid crystalline mixture according to claim 6 or 7, characterized in that it contains one or more compounds of formula I and one or more compounds from the group of compounds of the general formulae



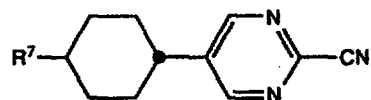
V



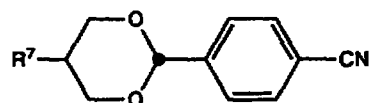
VI



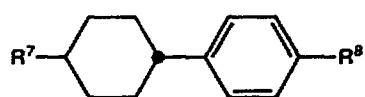
VII



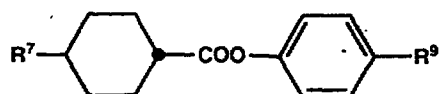
VIII



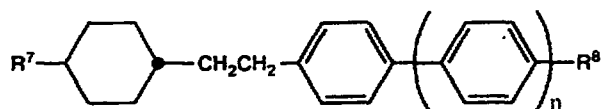
IX



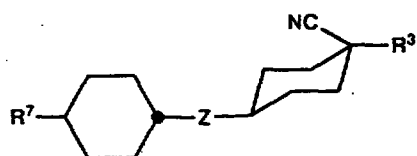
X



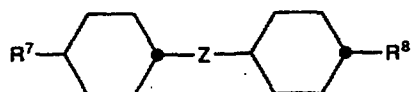
XI



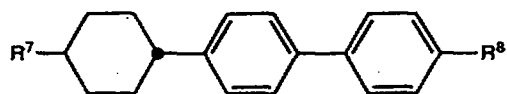
XII



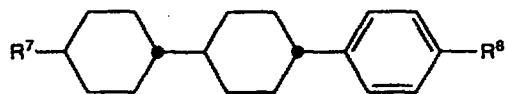
XIII



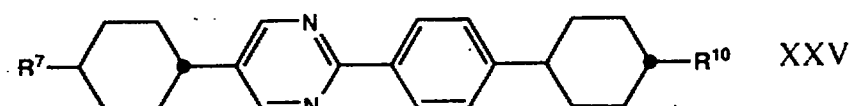
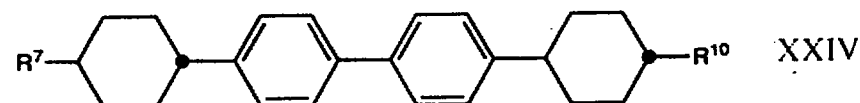
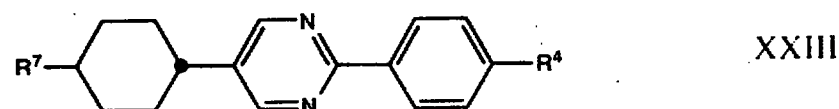
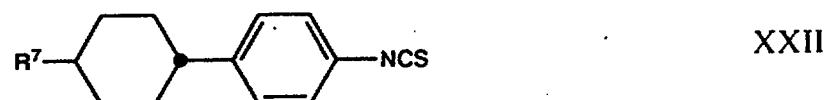
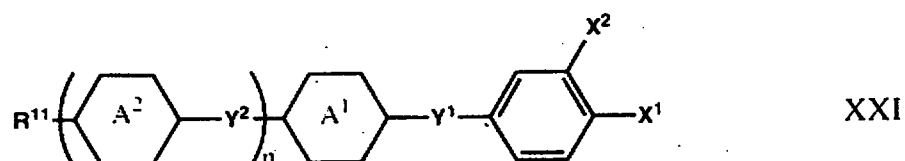
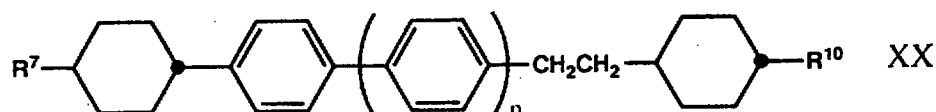
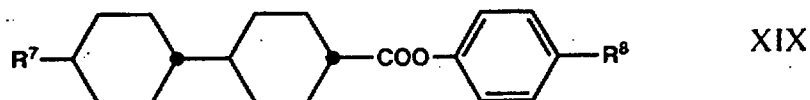
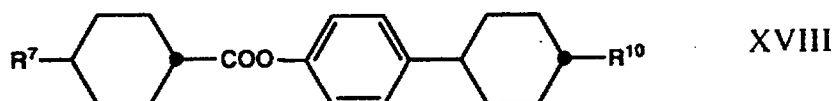
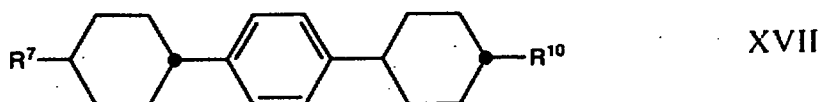
XIV



XV



XVI

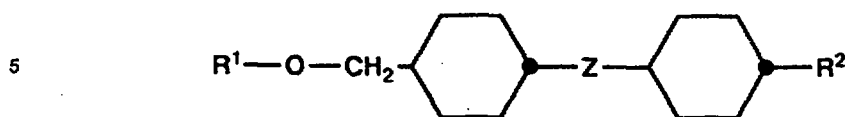


wherein R^3 signifies alkyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl; R^4 represents alkyl, cyano or fluorine; R^5 and R^6 denote alkyl or alkoxy; R^7 and R^{10} each independently signify alkyl, 1E-alkenyl, 3E-alkenyl or 4-alkenyl; R^8 denotes cyano, alkyl, 1E-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, alkoxy, 2E-alkenyloxy or 3-alkenyloxy; R^9 signifies alkoxy, 2E-alkenyloxy or 3-alkenyloxy; n stands for the number 0 or 1; Z represents a single covalent bond or $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; X^1 denotes fluorine or chlorine and X^2 denotes hydrogen, fluorine or chlorine; R^{11} signifies alkyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, alkoxy, 2E-alkenyloxy or 3-alkenyloxy; one of the groups Y^1 and Y^2 signifies a single covalent bond, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ or $-\text{OCH}_2-$ and the other of the groups Y^1 and Y^2 signifies a single covalent bond; and rings A^1 and A^2 each independently represent substituted or unsubstituted trans-1,4-cyclohexylene, in which optionally 2 non-adjacent CH_2 groups are replaced by oxygen, or substituted or unsubstituted 1,4-phenylene, in which optionally 1 or 2 CH groups is/are replaced by nitrogen.

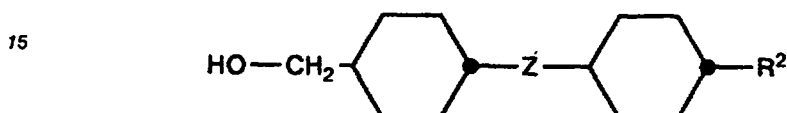
9. A liquid crystalline mixture according to any one of claims 6 to 8, characterized in that the content of compounds of formula I in the final mixture amounts to 1-70 wt.%, preferably 3-40 wt.%.



10. A process for the manufacture of the compounds of the general formula



10 wherein Z represents a single covalent bond or $-CH_2-CH_2-$; R^1 denotes alkyl or 2-alkenyl and R^2 signifies 1E-alkenyl, 3E-alkenyl, 4-alkenyl, (2-alkenyl)oxymethyl or, when R^1 denotes 2-alkenyl and/or Z represents $-CH_2-CH_2-$, also alkyl or alkoxyethyl, characterized by etherifying a compound of the general formula



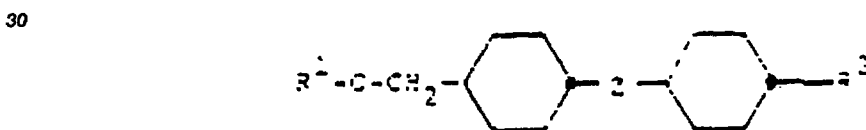
20 with a compound of the general formula



25 wherein X denotes chlorine, bromine or iodine and R^1 and R^2 have the above significances.

Revendications

1. Composés de formule générale



35 dans laquelle Z représente une liaison de covalence simple ou $-CH_2CH_2-$; R^1 représente un alcoyle ou un 2-alcényle; et R^2 représente un 1E-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2-alcényle)-oxyméthyle ou encore, lorsque R^1 représente un 2-alcényle et Z représente $-CH_2CH_2-$, un alcoyle ou un alcoxyméthyle.

40 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^1 et R^2 représentent des radicaux à chaîne droite.

45 3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que R^1 présente au plus 10, de préférence au plus 5, atomes de carbone.

4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que R^2 présente au plus 12, de préférence au plus 7, atomes de carbone.

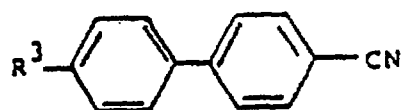
50 5. Composés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que R^1 représente un 2-alcényle et/ou R^2 un 1E-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle ou un (2-alcényle)-oxyméthyle.

6. Mélange à cristaux liquides avec au moins 2 composants, caractérisé en ce qu'au moins un composant est un composé de formule I définie dans la revendication 1.

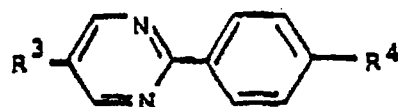
55 7. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient un ou plusieurs composés de formule I définie dans la revendication 1 et un ou plusieurs composés à anisotropie diélectrique positive.



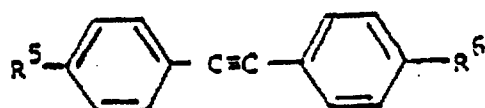
8. Mélange à cristaux liquides selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il contient un ou plusieurs composés de formule I et un ou plusieurs composés du groupe des composés de formules générales



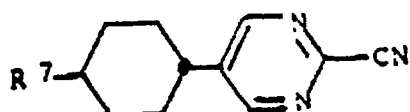
V



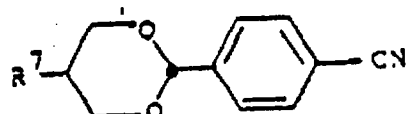
VI



VII



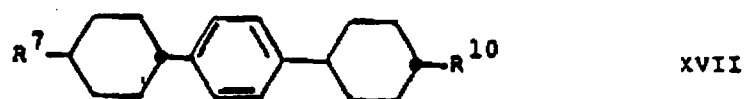
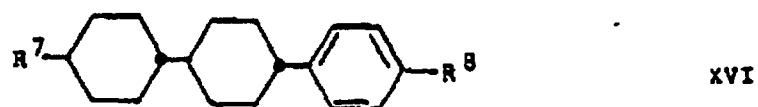
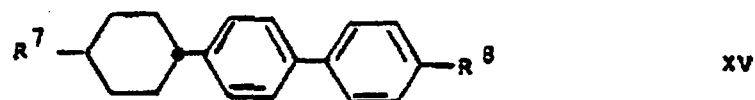
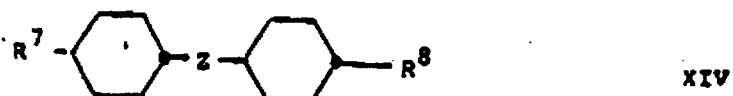
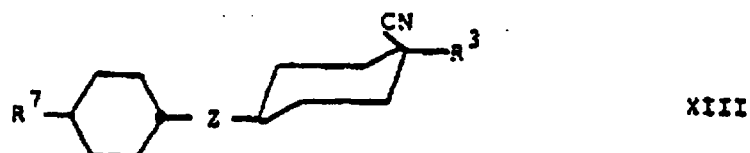
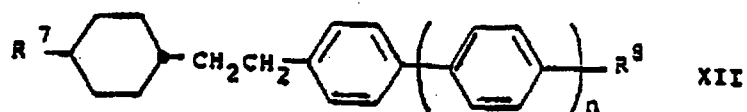
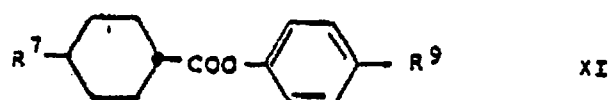
VIII

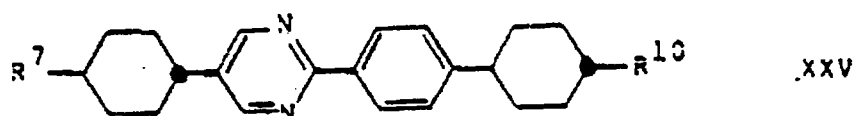
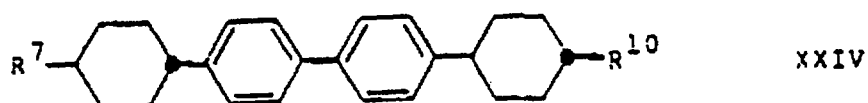
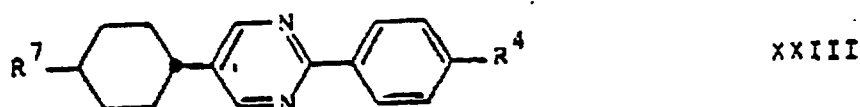
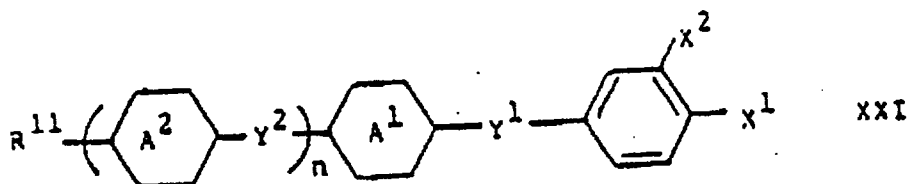
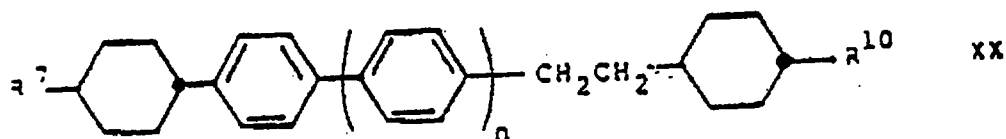
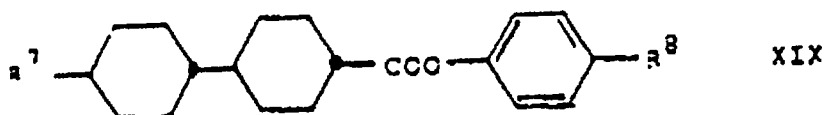


IX



X





45

dans lesquelles R^3 représente un alcoyle, un 3E-alcényle ou un 4-alcényle; R^4 représente un alcoyle, un cyano ou un fluor; R^5 et R^6 représentent un alcoyle ou un alcoxy; R^7 et R^{10} représentent indépendamment l'un de l'autre un alcoyle, un 1E-alcényle, un 3E-alcényle ou un 4-alcényle; R^8 représente un cyano, un alcoyle, un 1E-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un alcoxy, un 2E-alcényloxy ou un 3-alcényloxy; R^9 représente un alcoxy, un 2E-alcényloxy ou un 3-alcényloxy; n représente le nombre 0 ou 1; Z représente une liaison de covalence simple ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; X^1 représente un fluor ou un chlore et X^2 représente un hydrogène, un fluor ou un chlore; R^{11} représente un alcoyle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un alcoxy, un 2E-alcényloxy ou un 3-alcényloxy; l'un des groupes Y^1 et Y^2 représente une liaison de covalence simple, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{OCH}_2-$ et les autres groupes Y^1 et Y^2 représentent une liaison de covalence simple; et les noyaux A^1 et A^2 représentent indépendamment l'un de l'autre un trans-1,4-cyclohexylène substitué ou non substitué, dans lequel le cas échéant deux groupes CH_2 sont remplacés par de l'oxygène, ou un 1,4-phénylène substitué ou non substitué dans lequel le cas échéant 1 ou 2 groupes CH_2 sont remplacés par de l'oxygène.

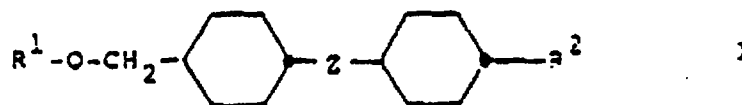
50

55



9. Mélange à cristaux liquides selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la proportion de composés de formule I dans le mélange total s'élève à 1-70% en poids, de préférence 3-40% en poids.

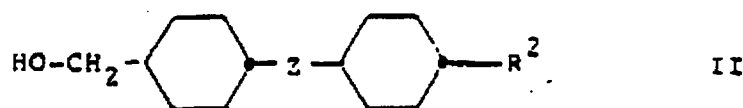
5 10. Procédé de préparation des composés de formule générale



10

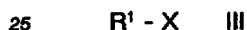
dans laquelle Z représente une liaison de covalence simple ou $-CH_2CH_2-$; R^1 représente un alcoyle ou un 2-alcényle; et R^2 représente un 1E-alcényle, un 3E-alcényle, un 4-alcényle, un (2-alcényl)-oxyméthyle ou encore, lorsque R^1 représente un 2-alcényle et/ou Z représente CH_2CH_2 , un alcoyle ou un alcoxyméthyle, caractérisé en ce qu'on éthérifie un composé de formule générale

15



20

avec un composé de formule générale



25

dans laquelle X représente un chlore, un brome ou un iode, et R^1 et R^2 ont les significations données ci-dessus.

30

35

40

45

50

55