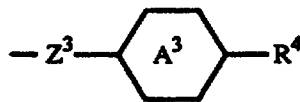


worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel

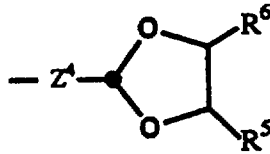
5



II

oder

10



III

15

bezeichnet; die Ringe A¹, A² und A³ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl darstellen und Ring A² zusätzlich 4,4'-Biphenylen darstellt; Z¹ und Z⁴ unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung oder -CH₂CH₂- bedeuten; Z² und Z³ unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung, -CH₂CH₂-, -COO-, -OOC-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂O- oder -OCH₂-CH=CH- bezeichnen; mit der Massgabe, dass, wenn R³ eine Gruppe der Formel II bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂O- oder -OCH₂-CH=CH- bedeutet; R¹, R⁵ und R⁶ Wasserstoff, Alkyl, Phenyl oder Alkoxy-carbonyl bedeuten; R² Alkyl, Phenyl oder Alkoxy-carbonyl bedeutet; R⁴ Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Alkyl bezeichnet, in welchem gegebenenfalls eine -CH₂-CH₂- durch -CH=CH- ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch -CHX- ersetzt ist; X Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet; und der in Formel I dargestellte Dioxolan-Ring in optisch aktiver Form vorliegt.

Die Verbindungen der Formel I sind sehr gut löslich in üblichen Flüssigkristallmaterialien und ermöglichen eine sehr hohe Verdrillung der Flüssigkristallstruktur. Im Unterschied zu bekannten Materialien mit hohen Verdrillungsvermögen werden zudem die Klärpunkte von Flüssigkristallen bei Zusatz von Verbindungen der Formel I in der Regel nicht oder nur unwesentlich gesenkt. Viele der erfindungsgemässen Verbindungen besitzen sogar selbst flüssigkristalline Eigenschaften. Die Verbindungen der Formel I sind leicht herstellbar, relativ niederviskos und ausreichend stabil gegen elektrische und magnetische Felder. Sie erfüllen daher in optimaler Weise die oben genannten Anforderungen.

Die Eigenschaften der Verbindungen der Formel I können je nach Zahl und Bedeutung der Ringe und der Substituenten in breiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise führen aromatische Ringe zu höheren und gesättigte Ringe zu tieferen Werten der optischen Anisotropie. Eine Erhöhung des Klärpunktes kann beispielsweise durch Einführung eines weiteren Ringes erreicht werden. Polare Endgruppen, wie Cyano, Halogen, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy, und Ringe, wie Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl, erhöhen die dielektrische Anisotropie; Ringe, wie 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, vermindern die dielektrische Anisotropie; und laterale Halogen- und Cyanosubstituenten ergeben einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstante sowohl parallel als auch senkrecht zur Moleküllängsachse, was je nach Substitutionsmuster zur Erhöhung oder Verminderung der dielektrischen Anisotropie ausgenutzt werden kann. Ferner kann durch laterale Substituenten an einem oder mehreren Ringen eine allfällige Tendenz zur Ausbildung hochgeordneter smektischer Phasen oft weitgehend unterdrückt und oft auch die Löslichkeit verbessert werden. Weiterhin können durch eine C=C-Doppelbindung in der Seitenkette die elastischen Eigenschaften, die Schwellenspannungen, die Ansprechzeiten, die Mesophasen etc. weiter modifiziert werden.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht daher neben der Induzierung einer hohen Verdrillung zusätzlich die Optimierung flüssigkristalliner und elektrooptischer Eigenschaften in einem weiten Bereich je nach Anwendung und gewünschten Eigenschaften.

Der Ausdruck "Halogen" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Fluor oder Chlor.

Der Ausdruck "unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind," umfasst Gruppen wie 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-

Cyano-1,4-phenylen, 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrazin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl und dergleichen. Bevorzugte Gruppen sind 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, Pyridin-2,5-diyl und Pyrimidin-2,5-diyl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst geradkettige und verzweigte, gegebenenfalls chirale Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Octyl (= 1-Methylheptyl), Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl und dergleichen. Bevorzugte Alkylreste in R¹, R², R⁵ und R⁶ sind C₁-C₅-Alkylreste, insbesondere Methyl.

Der Ausdruck "Alkoxy-carbonyl" umfasst geradkettige und verzweigte, gegebenenfalls chirale Gruppen, wie Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, Isobutyloxycarbonyl, (2-Butyl)oxycarbonyl, (2-Methylbutyl)oxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl und dergleichen. Bevorzugte Alkoxy-carbonylreste in R¹, R², R⁵ und R⁶ sind die C₂-C₇-Alkoxy-carbonylreste, insbesondere die C₂-C₅-Alkoxy-carbonylreste.

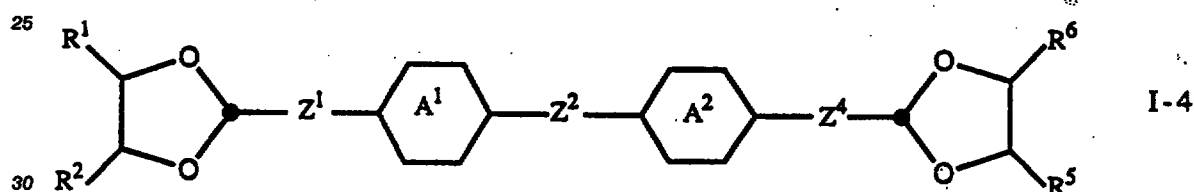
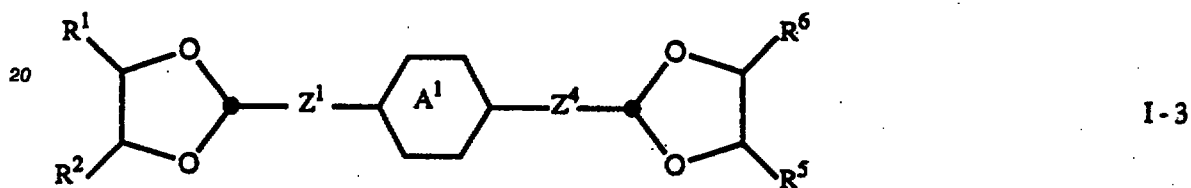
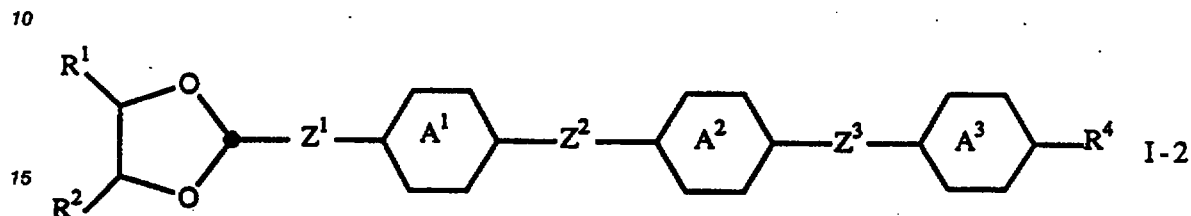
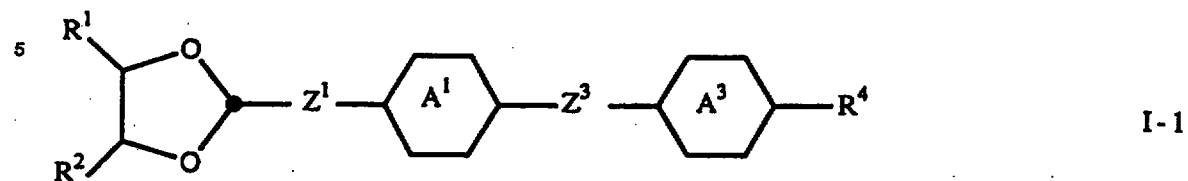
Der Ausdruck "Alkyl, in welchem gegebenenfalls eine -CH₂-CH₂- durch -CH=CH- ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch -CHX- ersetzt ist," umfasst geradkettige und verzweigte (gegebenenfalls chirale) Reste wie Alkyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl, 4-Alkenyl, Alkenyl mit endständiger Doppelbindung, Alkoxy, 2E-Alkenyloxy, 3-Alkenyloxy, Alkenyloxy mit endständiger Doppelbindung, Alkoxyalkyl, Alkenyloxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonylalkoxy (z.B. 1-(Alkoxy-carbonyl)-1-äthoxy), Alkoxy-carbonylalkoxy-carbonyl (z.B. (1-Alkoxy-carbonyl)-1-äthoxy-carbonyl), Alkanoyloxy, 1-Haloalkyl, 2-Haloalkyl, 2-Haloalkoxy, 2-Haloalkoxy-carbonyl, 1-Cyanoalkyl, 2-Cyanoalkyl, 2-Cyanoalkoxy, 2-Cyanoalkoxy-carbonyl, 1-Methylalkyl, 2-Methylalkyl, 1-Methylalkoxy, 2-Methylalkoxy, 2-Methylalkoxy-carbonyl und dergleichen. Beispiele bevorzugter Reste sind Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylpentyl, Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl, 7-Octenyl, 8-Nonenyl, 9-Decenyl, 10-Undecenyl, 11-Dodecenyl, Methoxy, Äthoxy, Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, 1-Methylpropyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylbutyloxy, 3-Methylpentyloxy, Allyloxy, 2E-Butenyloxy, 2E-Pentenylloxy, 2E-Hexenyloxy, 2E-Heptenyloxy, 3-Butenyloxy, 3Z-Pentenylloxy, 3Z-Hexenyloxy, 3Z-Heptenyloxy, 4-Pentenylloxy, 5-Hexenyloxy, 6-Heptenyloxy, 7-Octenyloxy, 8-Nonenyloxy, 9-Decenyloxy, 10-Undecenylloxy, 11-Dodecenylloxy, Methoxymethyl, Äthoxymethyl, Propyloxymethyl, Allyloxymethyl, Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 1-(Methoxycarbonyl)äthoxy, 1-(Äthoxycarbonyl)äthoxy, 1-(Methoxycarbonyl)äthoxy-carbonyl, 1-(Äthoxycarbonyl)äthoxy-carbonyl, 1-(Isopropyloxycarbonyl)äthoxy-carbonyl, 1-(Butyloxycarbonyl)äthoxy-carbonyl, Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, 1-Fluorpropyl, 1-Fluorpentyl, 1-Chlorpropyl, 2-Fluorpropyl, 2-Fluorpentyl, 2-Chlorpropyl, 2-Fluorpropyloxy, 2-Fluorbutyloxy, 2-Fluorpentyloxy, 2-Fluorhexyloxy, 2-Chlorpropyloxy, Chlorbutyloxy, 2-Fluorpropyloxycarbonyl, 2-Fluorbutyloxycarbonyl, 2-Fluorpentyloxycarbonyl, 2-Fluor-3-methylbutyloxycarbonyl, 2-Fluor-4-methylpentyloxycarbonyl, 2-Chlorpropyloxycarbonyl, 1-Cyanopropyl, 1-Cyanopentyl, 2-Cyanopropyl, 2-Cyanopentyl, 2-Cyanopropyloxy, 2-Cyanobutyloxy, 2-Cyanopentyloxy, 2-Cyanohexyloxy, 2-Cyanopropyloxycarbonyl, 2-Cyanobutyloxycarbonyl, 2-Cyano-3-methylbutyloxycarbonyl, 2-Cyano-4-methylpentyloxycarbonyl und dergleichen.

45

50

55

Formel I umfasst optisch aktive Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln



35 worin R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, A¹, A², A³, Z¹, Z², Z³, Z⁴ jeweils die oben genannten Bedeutungen haben, mit der Massgabe, dass bei den Verbindungen der Formeln I-1 und I-2 mindestens eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O-(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- oder -O-CH₂-CH=CH- bedeutet

Die Verbindungen der Formeln I-3 und I-4 sind in der Regel chirale Dotierstoffe mit besonders hohem Verdrillungsvermögen.

Die Verbindungen der Formel I besitzen mindestens einen optisch aktiven Dioxolan-Ring. Der in Formel I dargestellte Dioxolan-Ring besitzt in Position 4 (d.h. benachbart zu R²) ein chirales Kohlenstoffatom und, falls R¹ von Wasserstoff verschieden ist, in Position 5 (d.h. benachbart zu R¹) ein weiteres chirales Kohlenstoffatom. Es ist dem Fachmann klar, dass zur Erzielung optischer Aktivität das Kohlenstoffatom in Position 4 des Dioxolan-Ringes ganz oder überwiegend in R- oder S-Form vorliegen muss und, falls R¹ und R² identisch sind, das Kohlenstoffatom in Position 5 des Dioxolan-Ringes ganz oder überwiegend die gleiche Konfiguration aufweisen sollte wie das Kohlenstoffatom in Position 4 oder grundsätzlich auch ein R/S-Verhältnis von 50:50 aufweisen kann. Um ein möglichst hohes Verdrillungsvermögen zu erzielen sollte das Kohlenstoffatom in Position 4 des Dioxolan-Ringes vorzugsweise in optisch möglichst reiner Form in R- oder S-Konfiguration vorliegen und, falls R¹ von Wasserstoff verschieden ist, das Kohlenstoffatom in Position 5 des Dioxolan-Ringes vorzugsweise in optisch möglichst reiner Form in jener Konfiguration vorliegen, die das Verdrillungsvermögen verstärkt. Bevorzugte optische Isomere mit hohen Verdrillungsvermögen sind die (4R)-Isomere und die (4S)-Isomere der Verbindungen der Formel I, worin R¹ Wasserstoff bedeutet, und die (4R,5R)-Isomere und die (4S,5S)-Isomere der Verbindungen der Formel I, worin R¹ Alkyl, Phenyl oder Alkoxy-carbonyl bedeutet.

55 Besonders bevorzugt sind im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Formeln I, I-1 und I-2, worin A¹, A² und A³ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen (insbesondere 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen) oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder eine der Gruppen A¹, A² und A³ auch Pyrimidin-2,5-diyl darstellt, und ferner eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O- oder die trans-Form von -CH₂-CH₂-

$\text{CH}=\text{CH}$ -, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ - oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$ -bezeichnet und, falls vorhanden, die andere der Gruppen Z^2 und Z^3 eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet. Diese Verbindungen sind sehr stabil und in der Regel besonders leicht zugänglich aus bekannten Zwischenprodukten von Flüssigkristallen.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formeln I-3 und I-4, worin die Ringe A^1 und A^2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen (insbesondere 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluorphenylen) oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder der Ring A^2 auch Pyrimidin-2,5-diyl oder 4,4'-Biphenylen darstellt und ferner eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe Z^2 eine einfache Kovalenzbindung, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -, $-\text{COO}-$ -, $-\text{OOC}-$ (insbesondere eine einfache Kovalenzbindung) bezeichnet.

- 10 Da das Verdrillungsvermögen der erfindungsgemässen Verbindungen hauptsächlich durch den optisch aktiven Dioxolan-Rest bestimmt wird, ist jedoch klar, dass eine oder mehrere dieser besonders bevorzugten Ringe und Brückengruppen durch die weiteren in Formel I für A^1 , A^2 und A^3 genannten Ringe und für Z^1 , Z^2 , Z^3 und Z^4 genannten Brückengruppen ersetzt werden können, um einen ähnlichen Effekt und ebenfalls gute Kompatibilität mit üblichen Flüssigkristallen zu erhalten. Im allgemeinen sind jedoch solche Verbindungen der Formeln I und I-1 bis I-4 bevorzugt, worin jeweils einer der Ringe A^1 , A^2 und A^3 unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl und Ring A^2 zusätzlich auch 4,4'-Biphenylen darstellt, die andern der Ringe A^1 , A^2 und A^3 (falls vorhanden) unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen (insbesondere unsubstituiertes 1,4-Phenylen) oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen, eine der Gruppen Z^2 und Z^3 eine einfache Kovalenzbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -, $-\text{COO}-$ -, $-\text{OOC}-$ -, $-\text{CH}_2\text{O}-$ -, $-\text{OCH}_2-$ -, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -, $-(\text{CH}_2)_4-$ -, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ -, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ oder die trans-Form von $-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ -, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ - bezeichnet, und die andere der Gruppen Z^2 und Z^3 (falls vorhanden) eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet, mit der Massgabe, dass, wenn R^3 eine Gruppe der Formel III bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z^2 und Z^3 $-(\text{CH}_2)_4-$ -, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ -, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ oder die trans-Form von $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ -, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ - bedeutet.

Beispiele besonders bevorzugter Verbindungen der Formel I sind die optisch aktiven Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln

30

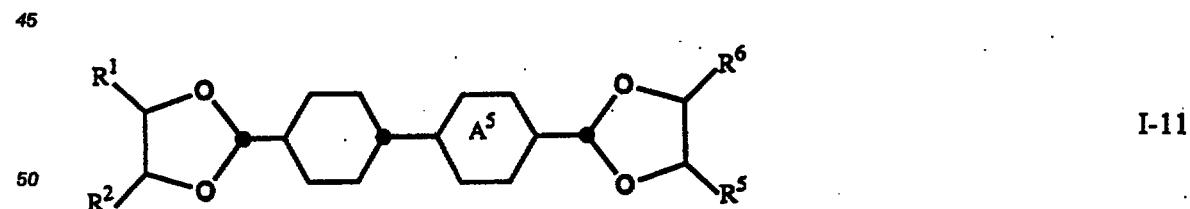
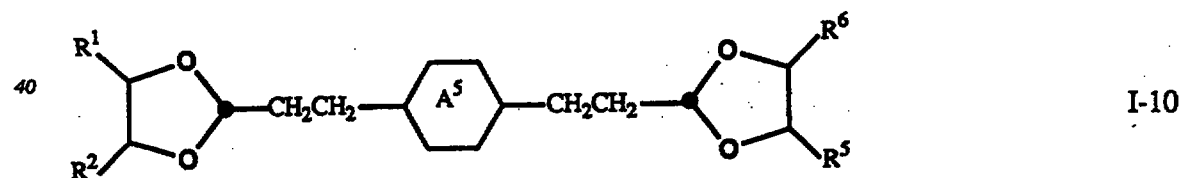
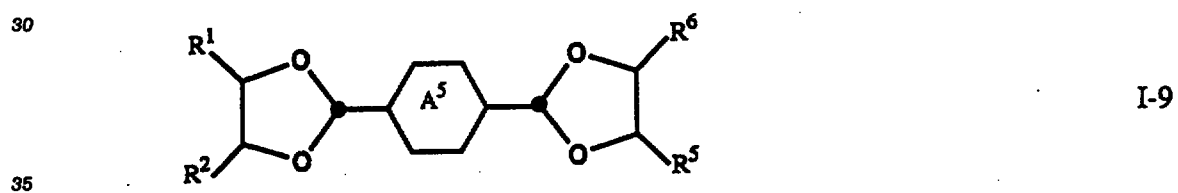
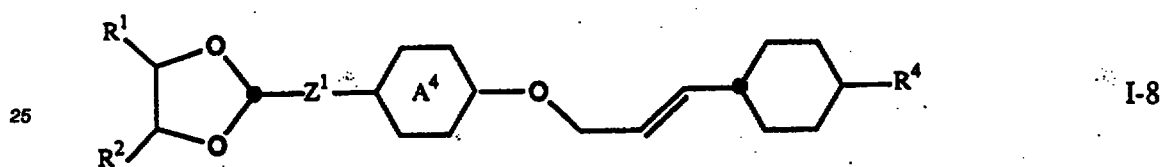
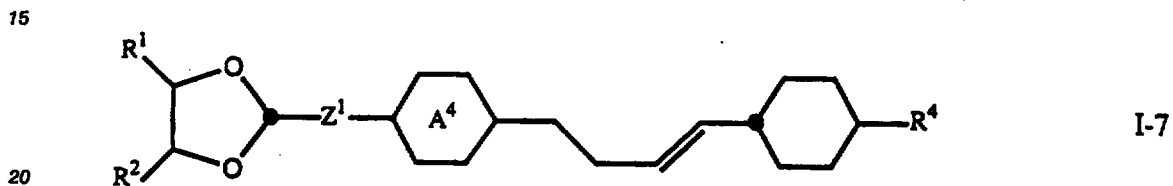
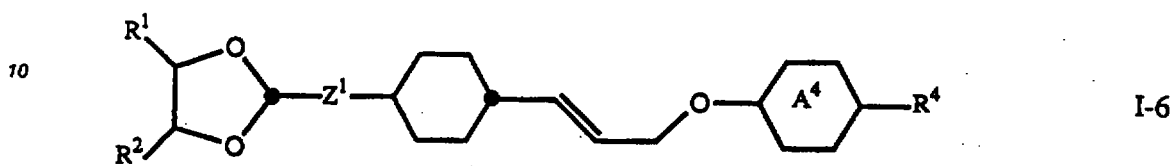
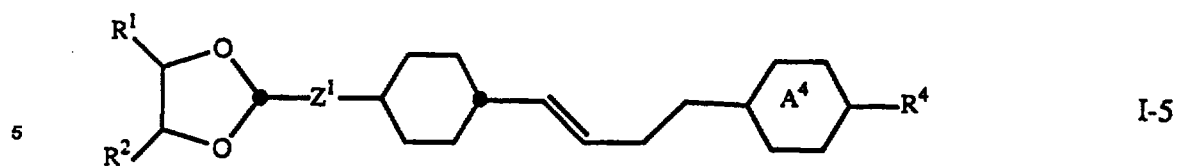
35

40

45

50

55

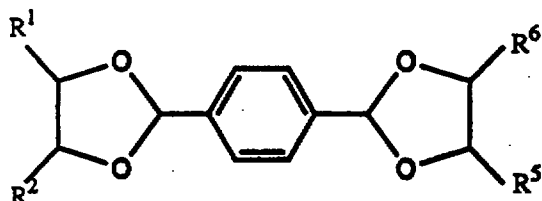


55 worin R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die obigen Bedeutungen haben, und die Ringe A⁴ und A⁵ unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen (vorzugsweise 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen) oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen und Ring A⁵ zusätzlich 4,4'-Biphenylen bedeutet.

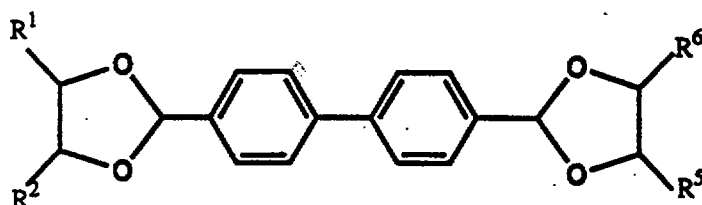
In den obigen Formeln I, I-1, I-2 und I-5 bis I-8 kann R^4 jeweils vorzugsweise Halogen (insbesondere Fluor oder Chlor), Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkenyloxy bezeichnen. In einem Alkylrest R^4 können jedoch gewünschtenfalls auch eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt und/oder eine Methylengruppe durch -CHX- (worin X Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet) ersetzt werden. Diese Möglichkeit lässt sich z.B. ausnutzen zur Erhöhung des Verdrillungsvermögens durch Einführung chiraler Gruppen ausgehend von einfachen, optisch aktiven Verbindungen. Bevorzugte Beispiele derartiger Gruppen sind die von optisch aktiver Milchsäure abgeleiteten Reste, wie 1-(Alkoxycarbonyl)äthoxy und 1-(Alkoxycarbonyl)äthoxycarbonyl. R^4 in den obigen Formeln kann daher vorzugsweise jeweils auch einen dieser Reste bedeuten.

R^4 besitzt in der Regel 1 bis 18 Kohlenstoffatom. Im allgemeinen sind Reste R^4 mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere diejenigen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

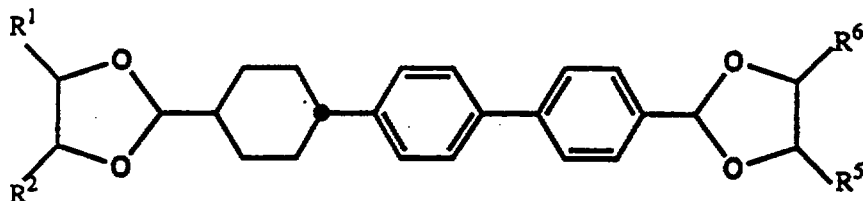
Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I, worin R^3 eine Gruppe der Formel III ist, sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln



I-12



I-13

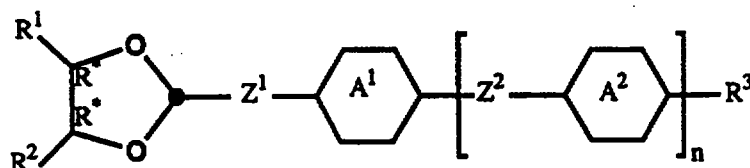


I-14

worin R^1 , R^2 , R^5 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

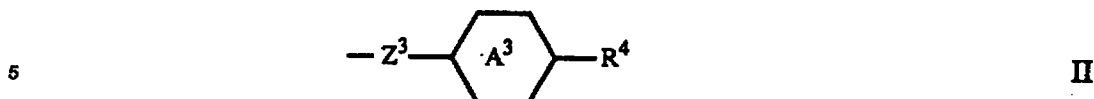
Die Verbindungen der Formel I können ferner eine Endgruppe der Formel III, d.h. einen weiteren Dioxolan-Rest aufweisen. Diese Gruppe kann grundsätzlich optisch inaktiv sein. Bevorzugt sind jedoch Gruppen der Formel III, welche in einer optisch aktiven Form vorliegen, die das Verdrillungsvermögen verstärkt. Besonders leicht herstellbare Verbindungen mit erhöhtem Verdrillungsvermögen sind diejenigen, worin beide Dioxolan-Reste die gleiche Konfiguration und die gleiche Reste aufweisen. Vorzugsweise kann daher in Formel III R^5 die gleiche Bedeutung und am benachbarten C-Atom die gleiche Konfiguration wie R^1 besitzen und R^6 die gleiche Bedeutung und am benachbarten C-Atom die gleiche Konfiguration wie R^2 besitzen. Dies gilt sinngemäss auch für die beiden Dioxolan-Reste in den Formeln I-3, I-4, I-12, I-13 und I-14.

Bevorzugte optische Isomere sind somit die Verbindungen mit der in der folgenden allgemeinen Formel angegebenen relativen Konfiguration:

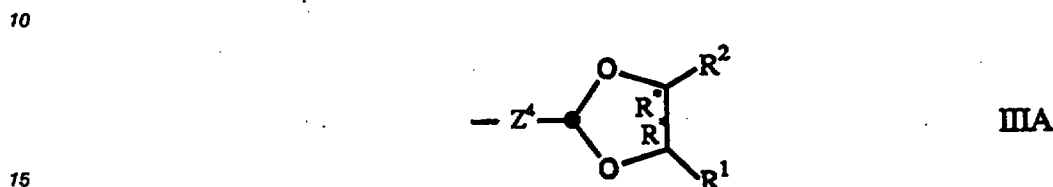


IA

worin R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder



bezeichnet; n, A¹, A², A³, Z¹, Z², Z³, Z⁴, R¹, R² und R⁴ die obigen Bedeutungen haben, mit der Massgabe, dass, wenn R³ eine Gruppe der Formel II bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z² und Z³
 20 -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O-(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- oder -O-CH₂-CH=CH- bedeutet; und mit R* bezeichnete, asymmetrische Kohlenstoffatome alle in der R-Konfiguration oder alle in der S-Konfiguration vorliegen.

Formel IA umfasst die mit R angegebenen optischen Isomere sowie deren optische Antipoden, welche das gleiche Verdrillungsvermögen aber mit entgegengesetzter Verdrillungsrichtung besitzen.

25 Bevorzugte, optisch aktive Verbindungen der Formel IA sind diejenigen, worin R¹ und R² verschiedene oder vorzugsweise gleiche Bedeutung haben und C₂-C₇-Alkoxycarbonyl, insbesondere C₂-C₅-Alkoxycarbonyl bezeichnen. Diese Verbindungen sind leicht zugänglich aus den entsprechenden, optisch aktiven Weinsäuren bzw. Weinsäure-dialkylestern. Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formeln I-1 bis I-14, worin jeweils R¹ und R² verschiedene oder vorzugsweise gleiche Bedeutung haben und C₂-C₇-
 30 Alkoxycarbonyl (insbesondere C₂-C₅-Alkoxycarbonyl) bezeichnen, R⁵ die Bedeutung von R¹ hat, R⁶ die Bedeutung von R² hat, und die asymmetrischen Kohlenstoffatome die in Formel IA angegebene relative Konfiguration aufweisen.

Weitere bevorzugte, optisch aktive Verbindungen der Formel IA sind diejenigen, worin R² Methyl oder Phenyl bezeichnet und R¹ die Bedeutung von R² hat oder Wasserstoff bedeutet. Diese Verbindungen sind
 35 leicht zugänglich aus den entsprechenden, optisch aktiven Diolen, nämlich 2,3-Butandiol, 1,2-Diphenyl-1,2-äthandiol, 1,2-Propandiol oder 1-Phenyl-1,2-äthandiol. Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formeln I-1 bis I-14, worin jeweils R² Methyl oder Phenyl bezeichnet, R¹ die Bedeutung von R² hat oder Wasserstoff bedeutet, R⁵ die Bedeutung von R¹ hat, R⁶ die Bedeutung von R² hat und die asymmetrischen Kohlenstoffatome die in Formel IA angegebene relative Konfiguration aufweisen.

40 In obiger Formel IA und in den oben als bevorzugt genannten Untergruppen von Verbindungen der Formel I können Ring A¹, A², A³, A⁴ und A⁵, Z¹, Z², Z³, Z⁴ insbesondere jeweils die im Zusammenhang mit den Formeln I und I-1 bis I-14 angegebenen, bevorzugten Bedeutungen haben, mit der Massgabe, dass, wenn R³ eine Gruppe der Formel II bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O-(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- oder -O-
 45 CH₂-CH=CH- bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man einen Aldehyd der Formel OHC-Z¹-A¹ (Z²-A²)_n-R³ oder ein Acetal hiervon mit einem optisch aktiven Diol der Formel R¹-CH(OH)-CH(OH)-R² umsetzt. Die Umsetzung des Aldehyds oder eines geeigneten Acetals (z.B. des Dimethylacetals) mit dem Diol kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Zweckmässigerweise erfolgt
 50 die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel (beispielsweise einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol oder Xylol) in Gegenwart einer katalytischen Menge einer organischen oder anorganischen Säure, wie p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder trockenem Chlorwasserstoff. Temperatur und Druck sind nicht kritisch, vorzugsweise wird jedoch bei Rückflusstemperatur (unter Abtrennung des gebildeten Wassers) und Atmosphärendruck gearbeitet.

55 Ein gegebenenfalls vorhandener, zweiter Dioxolan-Ring (wenn R³ eine Gruppe der Formel III bedeutet) kann in analoger Weise ebenfalls aus Aldehyd (bzw. Acetal) und Diol gebildet werden. Sind beide Diole [R¹-CH(OH)-CH(OH)-R² und R⁵-CH(OH)-CH(OH)-R⁶] identisch, können gewünschtenfalls beide Dioxolan-Ringe in einer Stufe gebildet werden.

Enthält die Verbindung der Formel I eine oder mehrere Estergruppen in Z^2 , Z^3 und/oder R^4 , so kann vorzugsweise die betreffende Veresterung auch erst nach der Bildung des Dioxolan-Ringes erfolgen. Gewünschtenfalls können auch Aethergruppen und andere funktionelle Gruppen erst nach der Bildung des Dioxolan-Ringes eingeführt werden.

5 Derartige Methoden sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt, z.B. aus der Herstellung flüssigkristalliner Dioxane. Die zur Herstellung benötigten Diole sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen. Die als Ausgangsmaterialien benötigten Aldehyde sind ebenfalls bekannte Verbindungen oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Derartige Verbindungen und Methoden sind z.B. bekannt aus EP-A-0115897, EP-A-0113459 und EP-A-0106991.

10 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein flüssigkristallines Gemisch enthaltend ein flüssigkristallines Trägermaterial und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I. Als Trägermaterial eignen sich grundsätzlich alle Flüssigkristallmaterialien, welche eine verdrillbare Flüssigkristallphase mit einem adäquaten Mesophasenbereich aufweisen. Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel I als chirale Dotierstoffe für nematische oder cholesterische Trägermaterialien. Das flüssigkristalline Trägermaterial kann
15 eine Einzelverbindung oder ein Gemisch sein und besitzt vorzugsweise einen Klärpunkt von mindestens etwa 60 °C.

Der Anteil an chiraalem Dotierstoff der Formel I ist im wesentlichen durch dessen Verdrillungsvermögen und die gewünschte Ganghöhe bestimmt. Der Anteil an chiraalem Dotierstoff kann daher je nach Anwendung in einem breiten Bereich variieren und beispielsweise etwa 0,1-30 Gew.% betragen. Für Anzeigevorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen mit verdrillt nematischer Struktur ist je nach Zellentyp und -dicke
20 meist eine Ganghöhe von etwa 3-40 μm erforderlich und daher ein entsprechend kleiner Anteil ausreichend. Demgegenüber werden für Anwendungen, welche auf der Reflexion von sichtbarem Licht durch cholesterische Schichten beruhen, Ganghöhen von weniger als 2 μm , beispielsweise etwa 0,4-0,6 μm benötigt, was einen entsprechend höheren Anteil an chiraalem Dotierstoff erfordert.

25 Geeignete flüssigkristalline Trägermaterialien sind in grosser Zahl bekannt und im Handel erhältlich. In der Regel sind flüssigkristalline Gemische enthaltend 2 oder mehrere Komponenten als Trägermaterialien bevorzugt. Grundsätzlich kann aber auch eine flüssigkristalline Verbindung als Trägermaterial verwendet werden, wenn sie eine ausreichend breite Mesophase aufweist.

Als Komponenten für flüssigkristalline Trägermaterialien eignen sich insbesondere Verbindungen der
30 folgenden allgemeinen Formeln

35

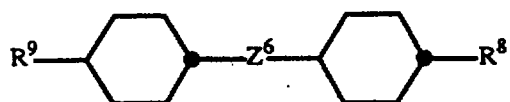
40

45

50

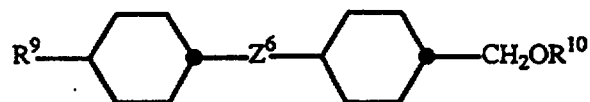
55

5



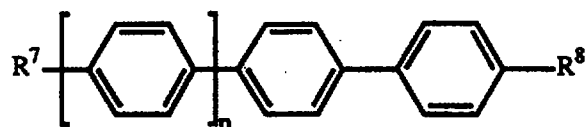
IV

10



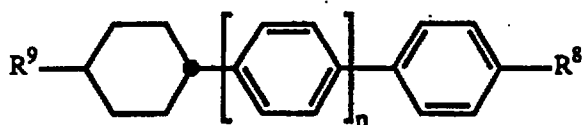
V

15



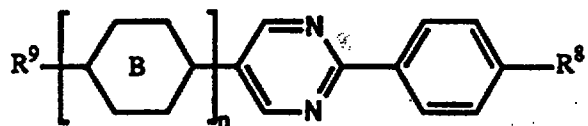
VI

20



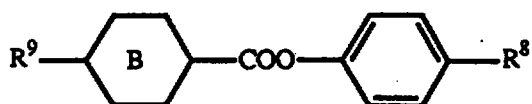
VII

25



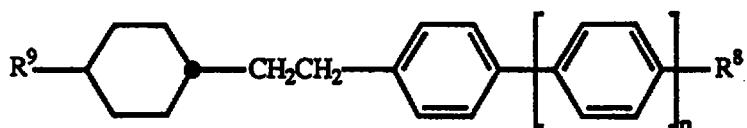
VIII

30



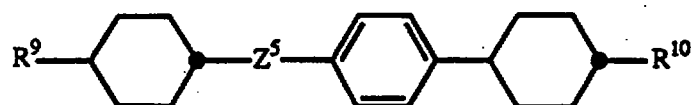
IX

35



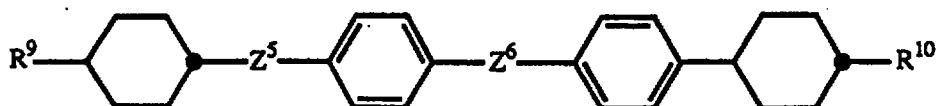
X

40



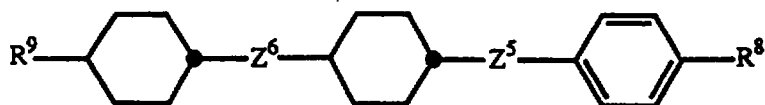
XI

45



XII

50



XIII

55

worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; R⁷ Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bezeichnet; R⁸ Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet; R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Alkyl oder Alkenyl bezeichnen; Ring B 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; Z⁵ eine einfache Kovalenzbindung, -COO- oder -CH₂CH₂- bezeichnet; und Z⁶ eine einfache Kovalenzbindung oder -CH₂CH₂- bedeutet.

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ besitzen vorzugsweise höchstens je 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens je 7 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Alkenylgruppen sind 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl und 4Z-Alkenyl. Bevorzugte Alkenyloxygruppen sind 2E-Alkenyloxy und 3Z-Alkenyloxy.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Im Zusammenhang mit Flüssigkristallphasen und Phasenübergängen bedeuten C eine kristalline Phase, S_B eine smektische B Phase, N eine nematische Phase, N* eine cholesterische Phase und I die isotrope Phase. Die Helixganghöhe wird mit p bezeichnet und die Wellenlänge des selektiv reflektierten, zirkular polarisierten Lichts mit λ_{max}. Optische Antipoden besitzen jeweils "spiegelbildliche Eigenschaften", d.h. gleiche Schmelzpunkte etc., führen aber zu entgegengesetztem Helixdrehinn und entgegengesetzter Zirkularpolarisation des reflektierten Lichts.

Beispiel 1

Eine Lösung von 0,8 g 4-[(E)-3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)allyloxy]benzaldehyd und 1,0 g L(+)-Weinsäure-dimethylester in 50 ml Toluol wurde mit 2 Tropfen 10%iger (Vol.) Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde 2,5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei das entstandene Wasser gleichzeitig abdestilliert wurde. Dann wurden 4 Tropfen Triäthylamin zum Reaktionsgemisch zugegeben. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit 20 ml 1N Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedunstet. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Toluol/Aethylacetat (Vol. 1:1) und Umkristallisation aus Äthanol ergab reinen (4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

(4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisobutylester;

(4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;

(4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;

(4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;

(4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester;

Smp. 42 °C;

(4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;

(4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;

(4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-

diisopropylester;

(4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Propylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;

(4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Propylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;

- (4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Propylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;
 (4R,5R)-2-(4-[(E)-3-(trans-4-Propylcyclohexyl)allyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisobutylester;
 5 (4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;
 (4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;
 (4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-
 10 diisopropylester;
 (4R,5R)-2-(4-[3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-propyloxy]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester;
 (4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;
 (4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;
 15 (4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;
 (4R,5R)-2-(4-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-butyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester;
 (4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Propylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;
 20 (4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Propylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester;
 (4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Propylcyclohexyl)-3-butenyl]Phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester;
 (4R,5R)-2-(4-[(E)-(trans-4-Propylcyclohexyl)-3-butenyl]phenyl)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-
 25 dibutylester;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)allyloxy]-biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)allyloxy]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)allyloxy]-
 30 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisobutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)allyloxy]-biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]-diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]-
 35 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-propyloxy]-diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-butyl]-
 40 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)butenyl]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)butenyl]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)butenyl]-
 45 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-pentylcyclohexyl)butenyl]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)allyloxy]-
 50 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)allyloxy]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)allyloxy]-
 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisobutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)allyloxy]-
 55 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-propyloxy]-diphenyl;

4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-propyloxy]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-propyloxy]-
 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-propyloxy]-
 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-butyl]-
 biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[4-(trans-4-propylcyclohexyl)-1-butyl]biphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dimethoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)butenyl]-
 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diäthoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)butenyl]diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Diisopropoxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)butenyl]-
 diphenyl;
 4-[(4R,5R)-4,5-Dibutyloxyoxycarbonyl-1,3-dioxolan-2-yl]-4'-[(E)-3-(trans-4-propylcyclohexyl)butenyl]diphenyl.

Beispiel 2

Eine Lösung von 1,0 g Terephthaldehyd, 5,8 g (R,R)-2,3-bis-(trimethylsiloxy)bernsteinsäure-dimethylester in 25 ml Äthylenchlorid wurde bei 0 °C und unter Stickstoffbegasung mit 0,14 ml Bortrifluorid-äthylätherat versetzt, 15 Minuten gerührt, mit 0,06 ml Trifluormethansulfonsäure versetzt, noch 30 Minuten bei 0 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, tropfenweise mit 25 ml konzentrierter Natriumcarbonat-Lösung versetzt und noch 15 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Dichlormethan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Hexan/Äthylacetat (Vol. 1:1) chromatographisch gereinigt. Umkristallisation aus einem Hexan/Äthylacetat-Gemisch (Vol. 1:1) ergab reinen 2,2'-(4-Phenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester mit Smp. (C-I) 88 °C;

Der als Ausgangsmaterial verwendete (R,R)-2,3-bis-(Trimethylsiloxy)bernsteinsäure-dimethylester wurde wie folgt hergestellt:

Eine Lösung von 20 g L(+)-Weinsäure-dimethylester und 35 ml Triäthylamin in 200 ml Toluol wurde bei -5 °C und unter Stickstoffbegasung mit 32 g Trimethylchlorsilan tropfenweise versetzt. Es bildete sich ein weisses Reaktionsgemisch, das noch 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das Gemisch wurde mit 100 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung versetzt und dann dreimal mit je 50 ml Äthylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und dann eingeeengt. Destillation des Rückstandes ergab 36 g (R,R)-2,3-bis-(Trimethylsiloxy)bernsteinsäure-dimethylester, Sdp. 123-125 °C/0,07 mmHg.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

2,2'-(4-Phenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester, Smp. 75 °C;
 2,2'-(4-Phenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester, Smp. 78 °C;
 2,2'-(4-Phenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester, Smp. 41 °C;
 2,2'-(4,4'-Biphenyl)-bis-[(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester, Smp. 133 °C;
 2,2'-(4,4'-Biphenyl)-bis-[(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diäthylester, Smp. 79 °C;
 2,2'-(4,4'-Biphenyl)-bis-[(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester, Smp. 97 °C;
 2,2'-(4,4'-Biphenyl)-bis-[(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dibutylester, Smp. 67 °C.

Beispiel 3

Zur Messung der induzierten Ganghöhe (Pitch) und deren Temperaturabhängigkeit in Flüssigkristallmaterialien wurde die folgende Flüssigkristall-Grundmischung BM-1 verwendet:

5,36 Gew.% 4'-Äthyl-4-cyanobiphenyl,
 3,18 Gew.% 4'-Propyl-4-cyanobiphenyl,
 6,08 Gew.% 4'-Butyl-4-cyanobiphenyl,
 6,53 Gew.% 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)benzonitril,

- 14,67 Gew.% 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril,
 5,21 Gew.% 4-Aethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,
 16,54 Gew.% 4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-äthyl]benzol,
 5,60 Gew.% 4"-Pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
 5 5,71 Gew.% 4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,
 15,95 Gew.% 1-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzol,
 4,74 Gew.% 4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
 7,59 Gew.% 4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,1'-äthylendibenzol,
 2,84 Gew.% trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]-cyclohexancarbonsäure-4-cyanophenylester;
 10 Smp. < -30 °C, Klp. (N-I) 90 °C; $\Delta\epsilon = 8,5$, $\Delta n = 0,139$ und $\eta = 22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ gemessen bei 22 °C.
 Flüssigkristall-Grundmischung BM-1 wurde jeweils mit einem der folgenden optisch aktiven Dotierstoffe versetzt:
 D-1 = 2,2'-(4-Phenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester,
 D-2 = 2,2'-(4,4'-biphenyl)-bis-(4R,5R)-1,3-dioxolan-4,5-dicarbonsäure-diisopropylester,
 15 Für die chiral dotierten Gemische wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten, wobei A, B und C die Parameter der Reihenentwicklung

$$\frac{l}{pc} = A + BT_1 + CT_1^2$$

bezeichnen und p, c und T_1 die folgenden Bedeutungen haben:

- $T_1 = T - 22^\circ\text{C}$
 25 $T =$ Temperatur in $^\circ\text{C}$
 $p =$ Ganghöhe in μm (ein positiver Wert bedeutet rechtsdrehende Helixstruktur und ein negativer Wert bedeutet linksdrehende Helixstruktur)
 $c =$ Konzentration des optisch aktiven Dotierstoffes in Gew.-%.

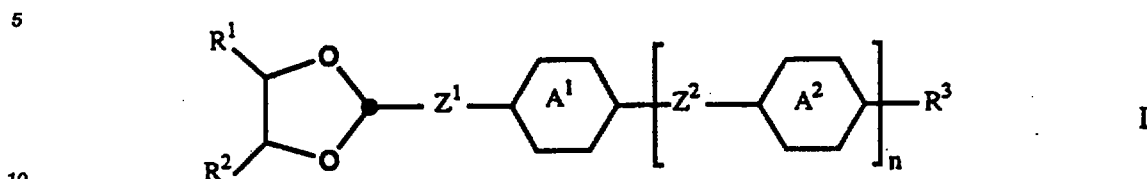
Tabelle I

Mischung	Dotierstoff	A [$10^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1}$]	B [$10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$]	C [$10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-2}$]	p·c (bei 22°C) [$\mu\text{m} \cdot \text{Gew.}\%^{-1}$]
M-1	1,0 Gew.-% D-1	-25,50	-15,92	0,77	-3,92
M-2	1,0 Gew.-% D-2	-26,86	8,82	-2,00	-3,72

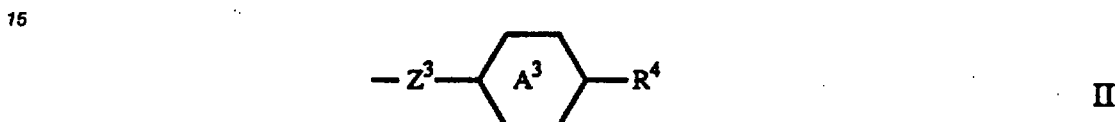


Patentansprüche

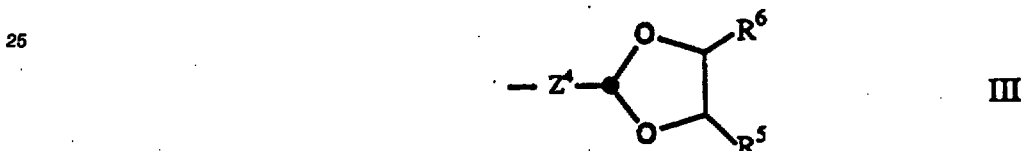
1. Optisch aktive Verbindungen der allgemeinen Formel



worin n für die Zahl 0 oder 1 steht; R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel

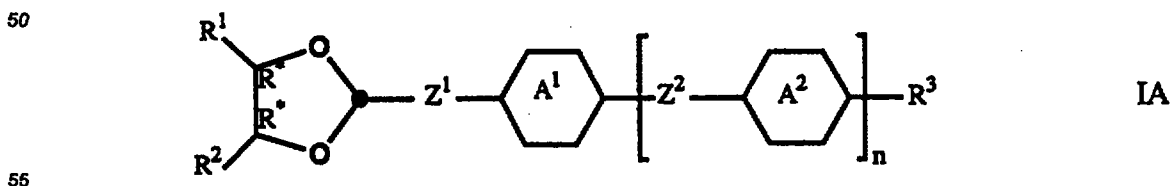


20 oder

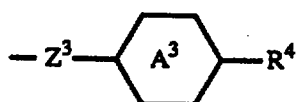


30 bezeichnet; die Ringe A¹, A² und A³ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen, in welchem gegebenenfalls 1 oder 2 CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sind, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl darstellen und A² zusätzlich 4,4'-Biphenylen darstellt; Z¹ und Z⁴ unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung oder -CH₂CH₂- bedeuten; Z² und Z³ unabhängig voneinander eine einfache Kovalenzbindung, -CH₂CH₂-, -COO-, -OOC-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂O- oder -OCH₂-CH=CH- bezeichnen, mit der Massgabe, dass, wenn R³ eine Gruppe der Formel II bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂O- oder -OCH₂-CH=CH- bedeutet; R¹, R⁵ und R⁶ Wasserstoff, Alkyl, Phenyl oder Alkoxycarbonyl bedeuten; R² Alkyl, Phenyl oder Alkoxycarbonyl bedeutet; R⁴ Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Alkyl bezeichnet, in welchem gegebenenfalls eine -CH₂-CH₂- durch -CH=CH- ersetzt ist und/oder gegebenenfalls eine oder zwei nicht benachbarte Methylengruppen durch -O-, -COO- und/oder -OOC- ersetzt sind und/oder gegebenenfalls eine Methylengruppe durch -CHX- ersetzt ist; X Halogen, Cyano oder Methyl bedeutet; und der in Formel I dargestellte Dioxolan-Ring in optisch aktiver Form vorliegt.

2. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 1 mit der relativen Konfiguration der allgemeinen Formel

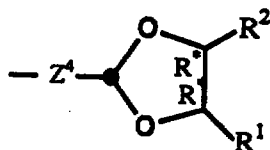


worin R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel



II

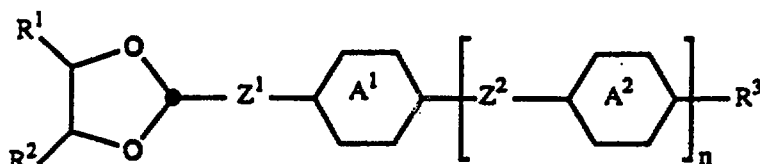
oder



IIIA

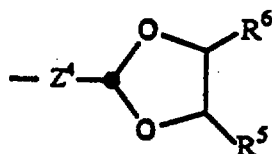
bezeichnet; n, A¹, A², A³, Z¹, Z², Z³, Z⁴, R¹, R² und R⁴ die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, mit der Massgabe, dass, wenn R³ eine Gruppe der Formel II bedeutet, mindestens eine der Gruppen Z² und Z³ -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O-(CH₂)₃- oder die trans-Form von -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- oder -O-CH₂-CH=CH- bedeutet; und mit R^{*} bezeichnete, asymmetrische Kohlenstoffatome alle in der R-Konfiguration oder alle in der S-Konfiguration vorliegen.

3. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 1 mit der allgemeinen Formel



I

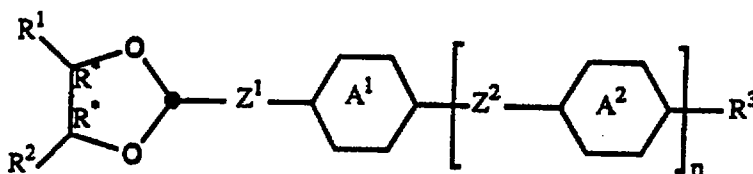
worin R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel



III

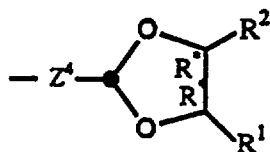
bezeichnet; n, R¹, R², R⁵, R⁶, Z¹, Z², Z⁴, die Ringe A¹ und A² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der allgemeinen Formel



IA

worin R³ eine Gruppe der allgemeinen Formel



IIIA



bezeichnet; R^1 , R^2 , Z^1 , Z^2 , Z^4 , die Ringe A^1 und A^2 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

- 5 5. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass einer der Ringe A^1 , A^2 und A^3 unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl darstellt und A^2 zusätzlich 4,4'-Biphenylen bedeutet, die andern der Ringe A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen.
- 10 6. Optisch aktive Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass A^1 , A^2 und A^3 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen oder eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 auch Pyrimidin-2,5-diyl darstellt, eine der Gruppen Z^2 und Z^3 $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-O-(CH_2)_3-$ oder die trans-Form von
- 15 $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-O-$ oder $-O-CH_2-CH=CH-$ bezeichnet, und die andere der Gruppen Z^2 und Z^3 eine einfache Kovalenzbindung bezeichnet.
- 20 7. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch die allgemeinen Formeln

25

30

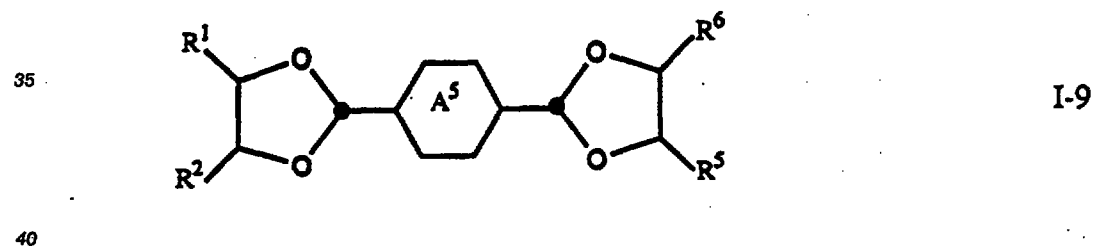
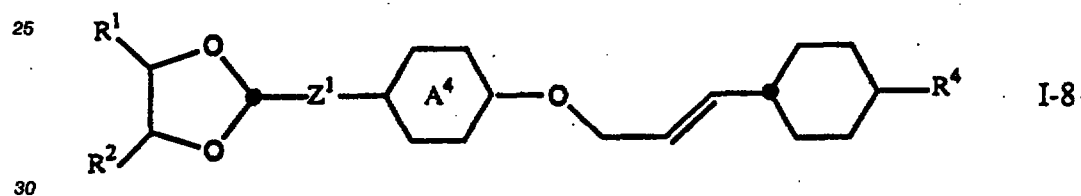
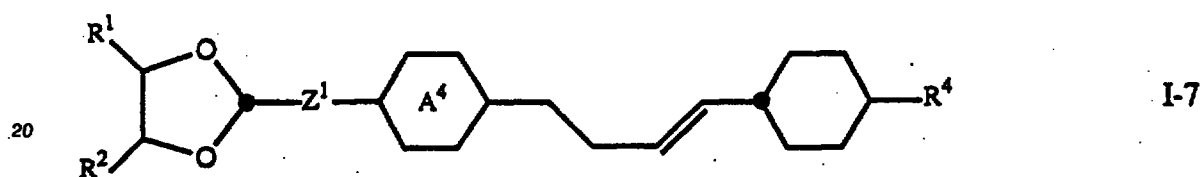
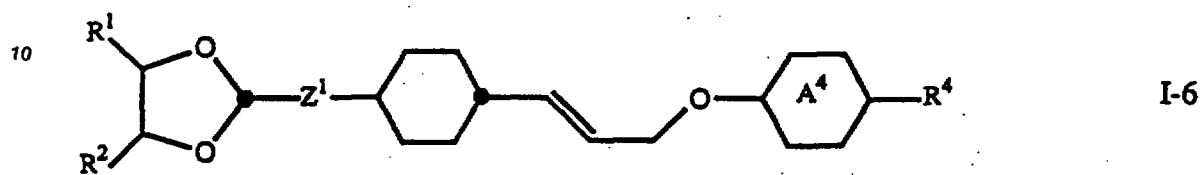
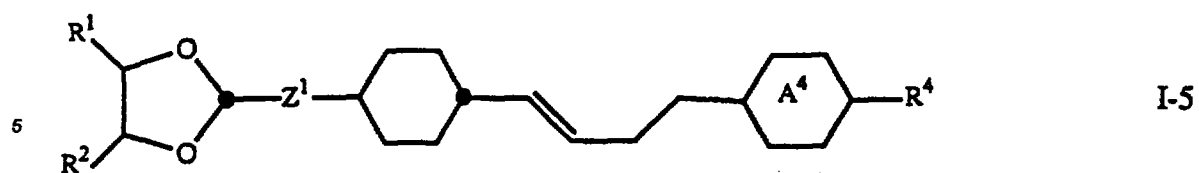
35

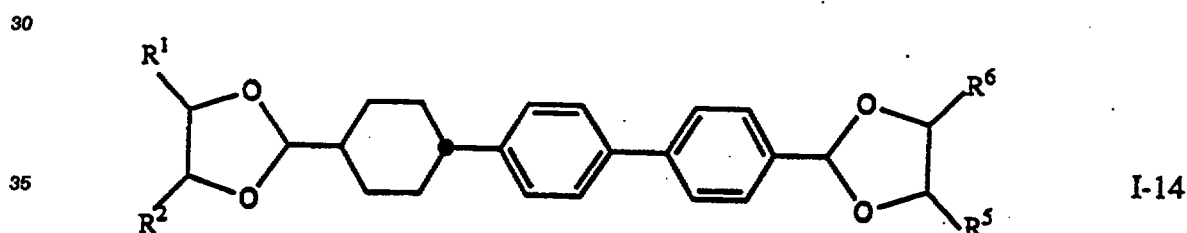
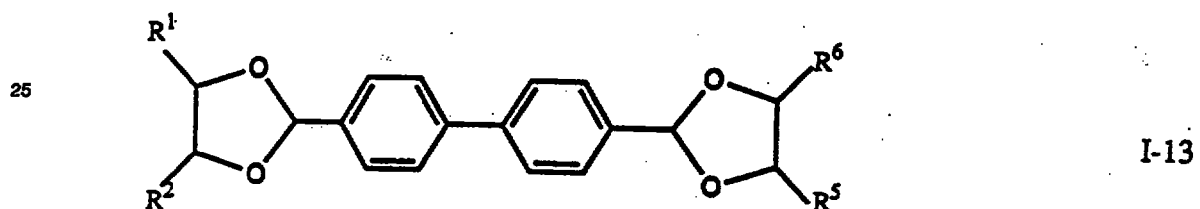
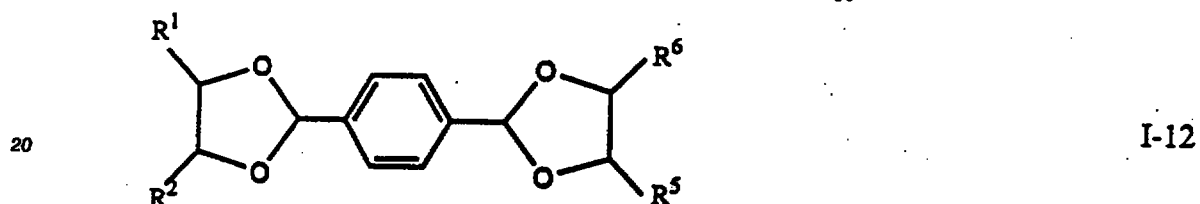
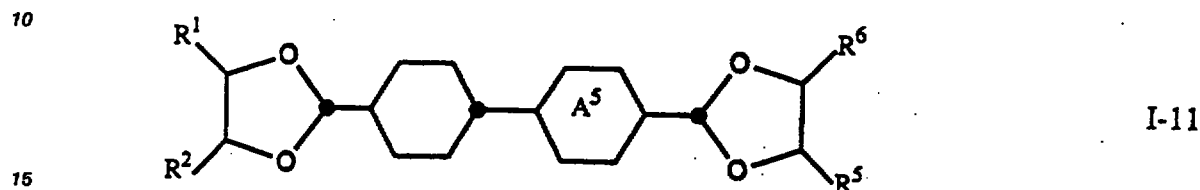
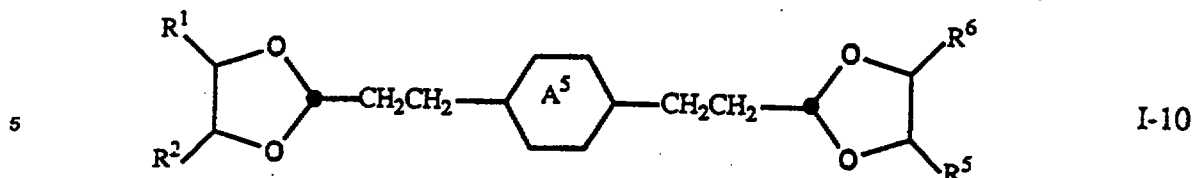
40

45

50

55





30

35

40

45

worin R^1 , R^2 und R^4 die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben; R^5 und R^6 die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise R^5 die gleiche Bedeutung und am benachbarten C-Atom die gleiche Konfiguration wie R^1 besitzt und R^6 die gleiche Bedeutung und am benachbarten C-Atom die gleiche Konfiguration wie R^2 besitzt; Ringe A^4 und A^5 unsubstituiertes oder mit Halogen, Cyano und/oder Methyl substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellen und A^5 zusätzlich 4,4'-Biphenylen bedeutet.

- 50
8. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, 1-(Alkoxy-carbonyl)äthoxy oder 1-(Alkoxy-carbonyl)äthoxycarbonyl bezeichnet.
- 55
9. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 1, 2 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatome besitzt.
10. Optisch aktive Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 C₂-C₇-Alkoxy-carbonyl bezeichnen oder R^1 und R^2 Methyl bezeichnen oder R^1 und R^2 Phenyl bezeichnen oder R^1 Wasserstoff und R^2 Methyl oder Phenyl bezeichnen, R^5 die Bedeutung von R^1 hat, R^6 die Bedeutung von R^2 hat und die asymmetrischen Kohlenstoffatome die in Anspruch 2 angegebene relative Konfiguration aufweisen.

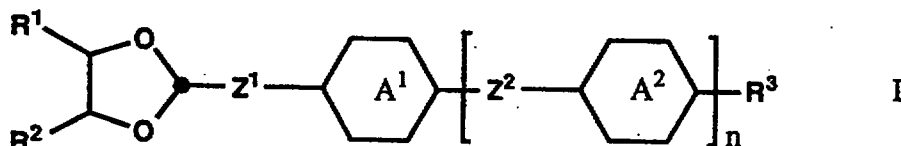


11. Flüssigkristallines Gemisch enthaltend ein flüssigkristallines Trägermaterial und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen gemäss Ansprüchen 1 bis 10.

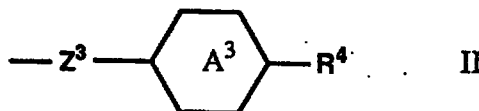
12. Verwendung flüssigkristalliner Gemische gemäss Anspruch 9 für optische oder elektro-optische Zwecke.

Claims

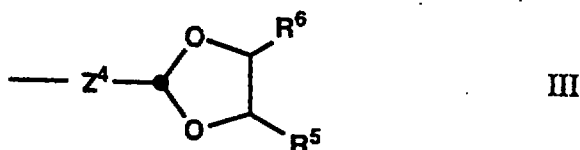
1. Optically active compounds of the general formula



in which n represents the number 0 or 1; R³ denotes a group of the general formula

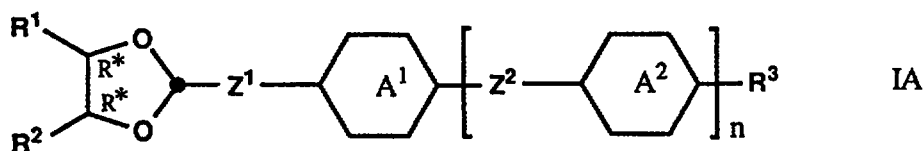


or

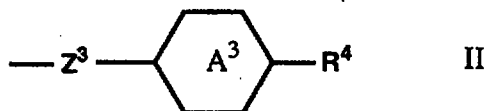


rings A¹, A² and A³ each independently represent 1,4-phenylene, which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl and in which 1 or 2 CH groups may be replaced by nitrogen, trans-1,4-cyclohexylene, trans-1,3-dioxane-2,5-diyl or naphthalene-2,6-diyl, and ring A² additionally represents 1,4-biphenylene; Z¹ and Z⁴ each independently denote a single covalent bond or -CH₂CH₂-; Z² and Z³ each independently denote a single covalent bond, -CH₂CH₂-, -COO-, -OOC-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- or the trans form of -CH=CH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- or -O-CH₂-CH=CH-; with the proviso that, when R³ denotes a group of formula II, at least one of groups Z² and Z³ denotes -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃- or the trans form of -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- or -O-CH₂-CH=CH-; R¹, R⁵ and R⁶ denote hydrogen, alkyl, phenyl or alkoxy carbonyl; R² denotes alkyl, phenyl or alkoxy carbonyl; R⁴ denotes halogen, cyano, trifluoromethyl, trifluoromethoxy or alkyl in which one -CH₂-CH₂- may be replaced by -CH=CH- and/or one or two non-adjacent methylene groups may be replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or one methylene group may be replaced by -CHX-; X denotes halogen, cyano or methyl; and the dioxolane ring shown in formula I is in optically active form.

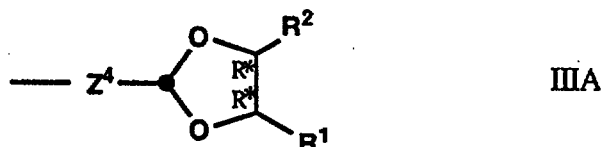
2. Optically active compounds according to claim 1, having the relative configuration of the general formula



10 in which R^3 denotes a group of the general formula

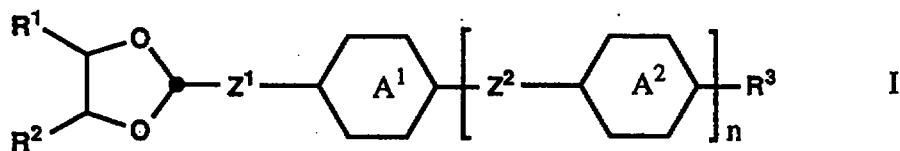


or

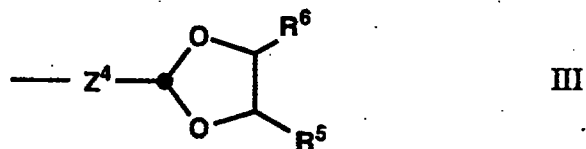


25 n , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , R^1 , R^2 and R^4 have the significances given in claim 1, with the proviso that, when R^3 denotes a group of formula II, at least one of groups Z^2 and Z^3 denotes $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3-$, $-O-$, $-O-(CH_2)_3-$ or the trans form of $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-O-$ or $-O-CH_2-CH=CH-$; and the asymmetric carbon atoms labeled R^* are all in the R-configuration or are all in the S-configuration.

30 3. Optically active compounds according to claim 1 of the general formula

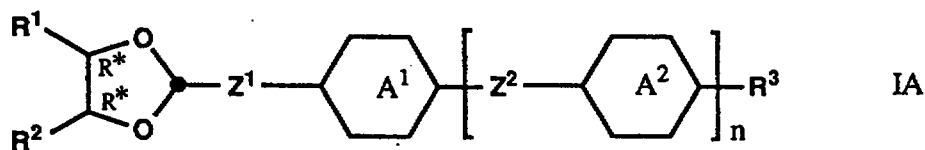


40 in which R^3 denotes a group of the general formula



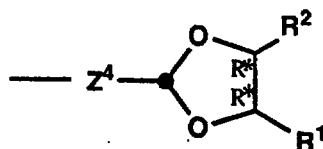
50 n , R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , Z^1 , Z^2 , Z^4 , rings A^1 and A^2 have the significances given in claim 1.

55 4. Optically active compounds according to any one of claims 1 to 3 of the general formula





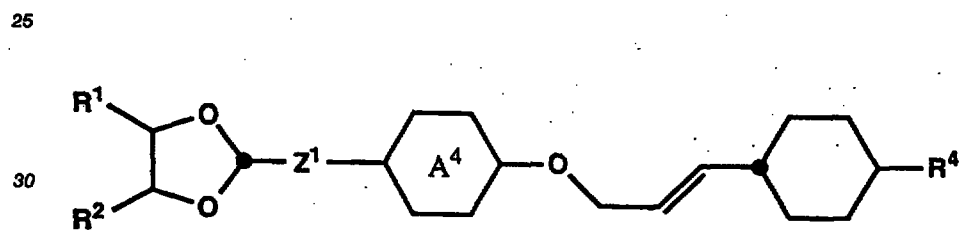
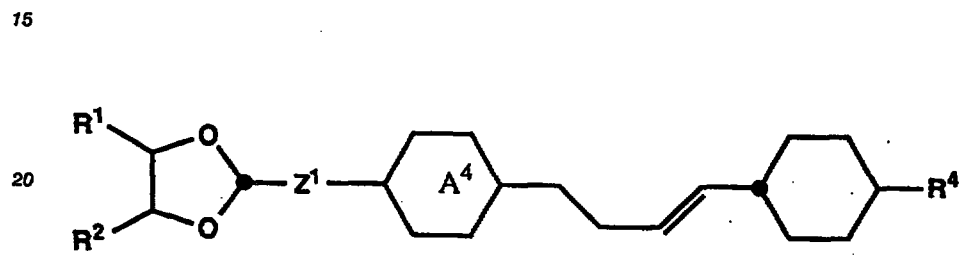
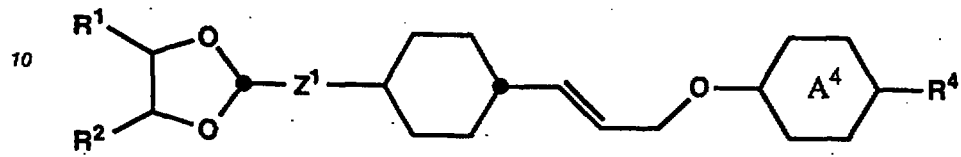
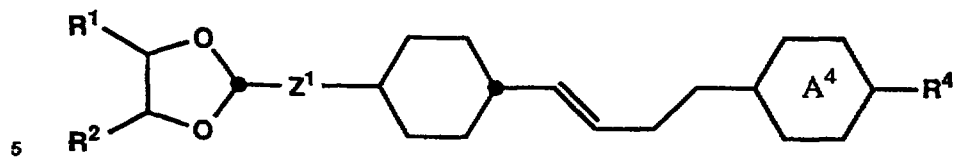
in which R³ denotes a group of the general formula



IIIA

10 R¹, R², Z¹, Z², Z⁴, rings A¹ and A² have the significances given in claim 2.

- 15 5. Optically active compounds according to claim 1 or 2, characterized in that rings A¹, A² and A³ denotes 1,4-phenylene, which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl, pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,5-diyl, trans-1,4-cyclohexylene, trans-1,3-dioxane-2,5-diyl or naphthalene-2,6-diyl and A² additionally denotes 4,4'-biphenylene, and the others of rings A¹, A² and A³ each independently represent 1,4-phenylene, which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl, or trans-1,4-cyclohexylene.
- 20 6. Optically active compounds according to claim 5, characterized in that rings A¹, A² and A³ each independently represent 1,4-phenylene, which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl, or trans-1,4-cyclohexylene or one of groups A¹, A² and A³ also represents pyrimidine-2,5-diyl, one of groups Z² and Z³ denotes -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O(CH₂)₃- or the transform of -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- or -O-CH₂-CH=CH- and the other of groups Z² and Z³ denotes a single covalent bond.
- 25 7. Optically active compounds according to any one of claims 1 to 6, characterized by the general formulae



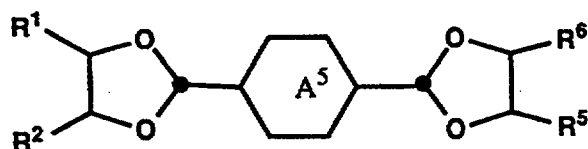
35

40

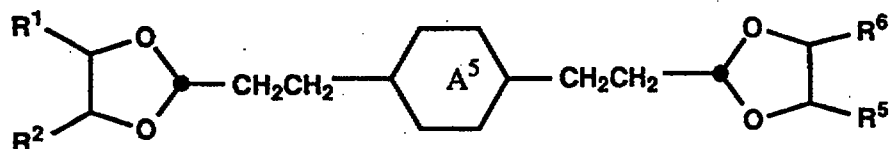
45

50

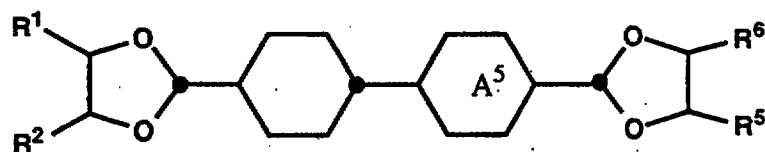
55



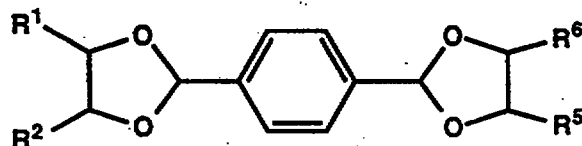
I-9



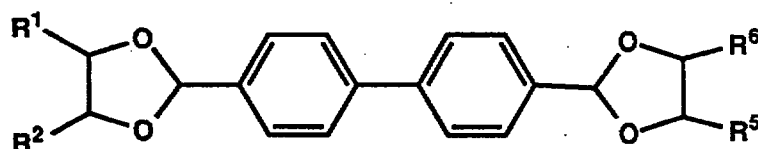
I-10



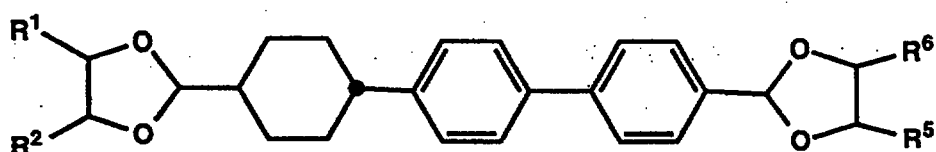
I-11



I-12



I-13



I-14

In which R^1 , R^2 and R^4 have the significances given in claim 1; R^5 and R^6 have the significances given in claim 1, with R^5 preferably having the same meaning and the same configuration at the adjacent C atom as R^1 and R^6 preferably having the same meaning and the same configuration at the adjacent C atom as R^2 ; rings A^4 and A^5 represent 1,4-phenylene, which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl, or trans-1,4-cyclohexylene and A^5 additionally denotes 4,4'-biphenylene.

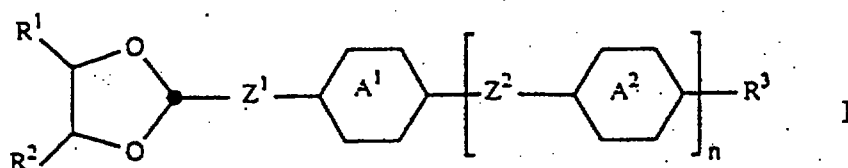
8. Optically active compounds according to any one of claims 1, 2 and 5 to 7, characterized in that R^4 denotes halogen, cyano, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, alkyl, alkenyl, alkoxy, alkenyloxy, 1-(alkoxycarbonyl)ethoxy or 1-(alkoxycarbonyl)-ethoxycarbonyl.



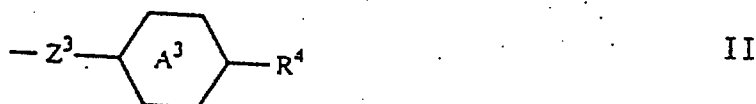
9. Optically active compounds according to any one of claims 1, 2 and 5 to 8, characterized in that R^4 has 1 to 12, preferably 1 to 7, carbon atoms.
10. Optically active compounds according to any one of claims 1 to 9, characterized in that R^1 and R^2 denote C_2 - C_7 -alkoxycarbonyl or R^1 and R^2 denote methyl or R^1 and R^2 denote phenyl or R^1 denotes hydrogen and R^2 denotes methyl or phenyl, R^5 has the meaning of R^1 , R^6 has the meaning of R^2 and the asymmetric carbon atoms have the relative configuration indicated in claim 2.
11. Liquid crystalline mixture containing a liquid crystalline carrier material and one or more optically active compounds according to claims 1 to 10.
12. Use of liquid crystalline mixtures according to claim 11 for optical and electro-optical purposes.

Revendications

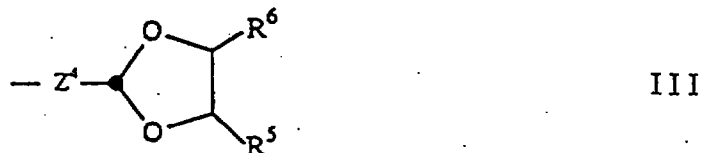
1. Composés possédant l'activité optique et répondant à la formule générale



dans laquelle n est égal à 0 ou 1 ; R^3 représente un groupe de formule générale



ou

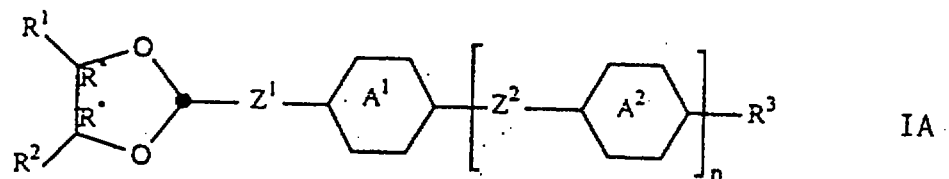


les cycles A^1 , A^2 et A^3 sont, indépendamment les uns des autres, des cycles 1,4-phénylène non substitués ou substitués par des halogènes, des groupes cyano et/ou méthyle et dans lesquels, le cas échéant, un ou deux groupes CH sont remplacés par de l'azote, des cycles trans-1,4-cyclohexylène, trans-1,3-dioxanne-2,5-diyle ou naphthalène-2,6-diyle, A^2 pouvant en outre consister en un cycle 4,4'-biphénylène ; Z^1 et Z^4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, une liaison covalente simple ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; Z^2 et Z^3 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, une liaison covalente simple, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ ou la forme trans de $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, sous réserve que lorsque R^3 représente un groupe de formule II, au moins un des symboles Z^2 et Z^3 représente $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ ou la forme trans de $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$; R^1 , R^5 et R^6 représentent l'hydrogène, des groupes alkyle, phényle ou alcoxycarbonyl ; R^2 représente un groupe alkyle, phényle ou alcoxycarbonyl ; R^4 représente un halogène, un groupe cyano, trifluorométhyle, trifluorométhoxy ou alkyle dans lequel, le cas échéant, un groupe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ est remplacé par $-\text{CH}=\text{CH}-$ et/ou, le cas échéant, un ou deux groupes méthylène non voisins sont remplacés par $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$ et/ou $-\text{OOC}-$ et/ou, le cas échéant, un groupe méthylène est remplacé par $-\text{CHX}-$; X représente un halogène, un groupe cyano ou méthyle ;



et le cycle dioxolanne de la formule I est sous une forme présentant l'activité optique.

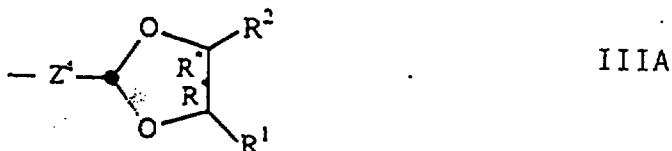
2. Composés, possédant l'activité optique, selon revendication 1, à la configuration relative de la formule générale



15 dans laquelle R³ représente un groupe de formule générale

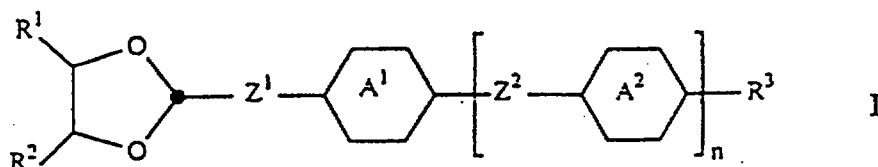


ou

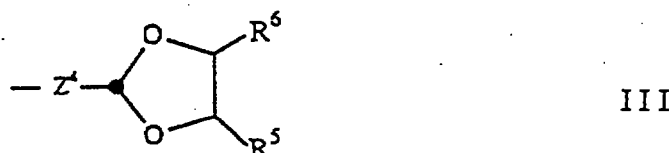


30 n, A¹, A², A³, Z¹, Z², Z³, Z⁴, R² et R⁴ ont les significations indiquées dans la revendication 1, sous réserve que lorsque R³ représente un groupe de formule II, au moins un des symboles Z² et Z³ représente -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-O-, -O-(CH₂)₃- ou la forme trans de -CH=CH-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH=CH-, -CH=CH-CH₂-O- ou -O-CH₂-CH=CH-; et les atomes de carbone asymétriques signalés par le symbole R* sont tous en configuration R ou tous en configuration S.

- 35 3. Composés possédant l'activité optique selon revendication 1, de formule générale



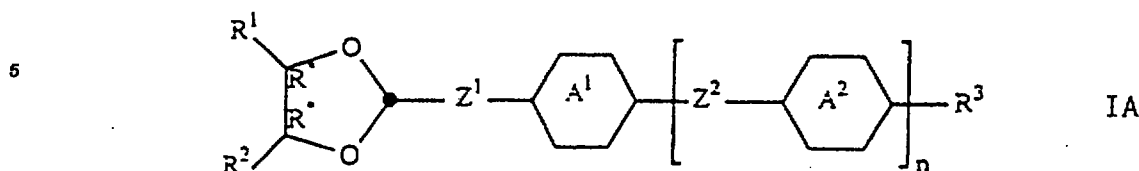
45 dans laquelle R³ représente un groupe de formule générale



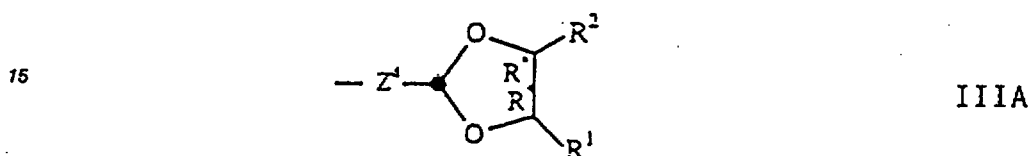
55 n, R¹, R², R⁵, R⁶, Z¹, Z², Z⁴ et les cycles A¹ et A² sont tels que définis dans la revendication 1.



4. Composés possédant l'activité optique selon une des revendications 1 à 3, de formule générale

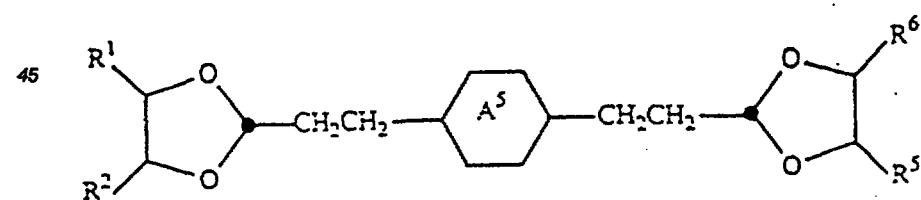
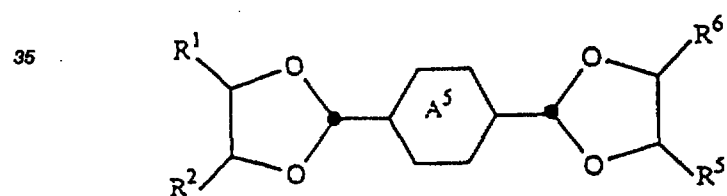
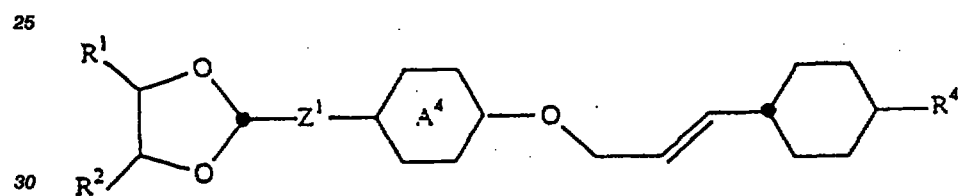
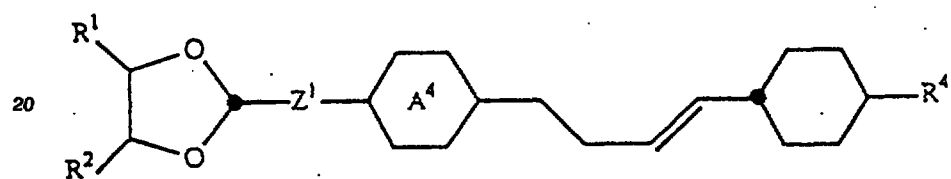
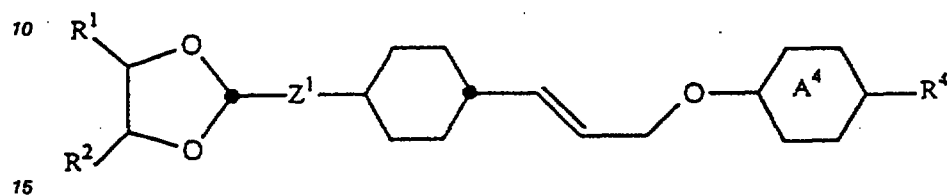
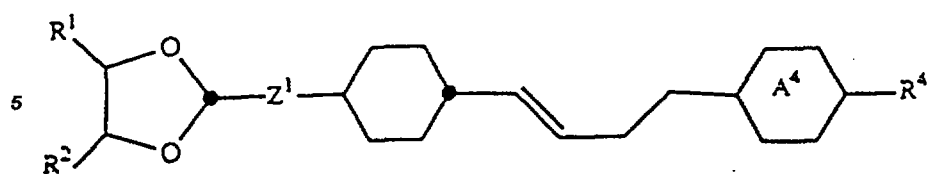


dans laquelle R^3 représente un groupe de formule générale

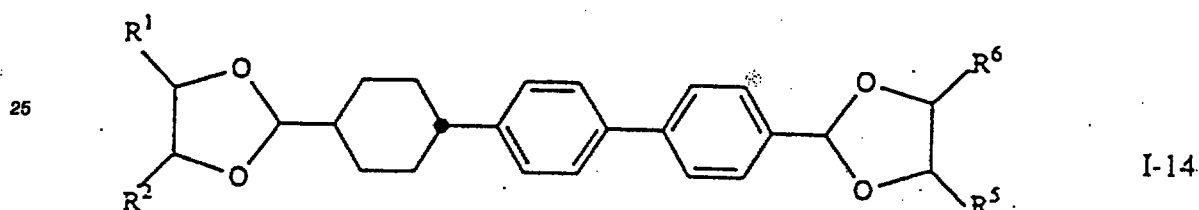
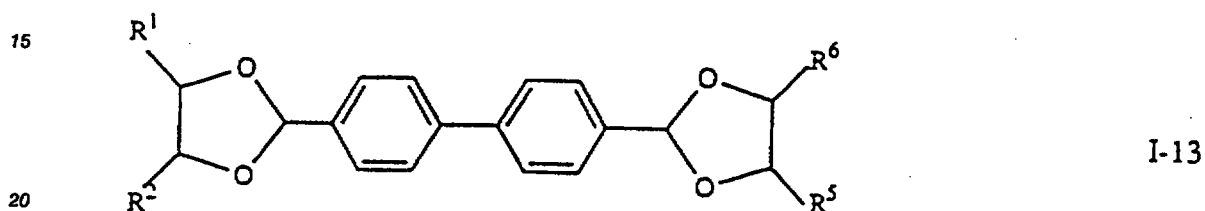
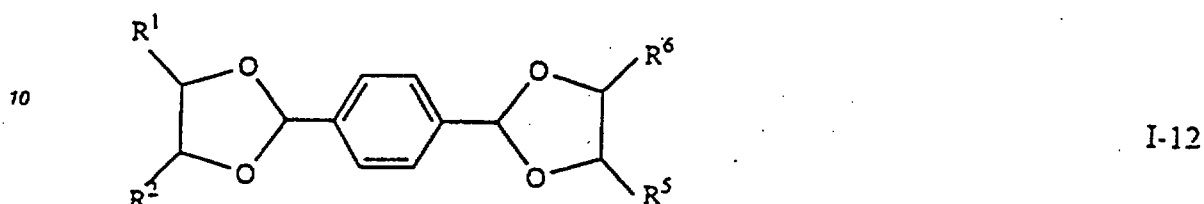
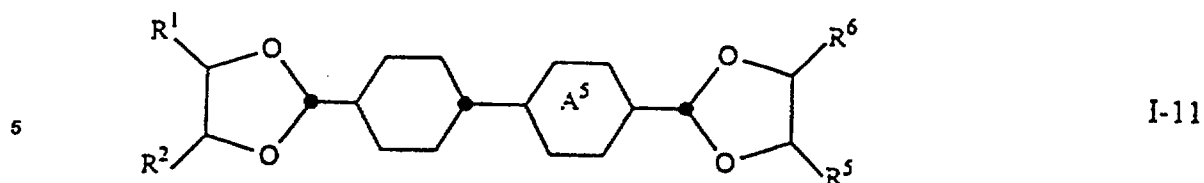


20 R^1, R^2, Z^1, Z^2, Z^4 et les cycles A^1 et A^2 sont tels que définis dans la revendication 2.

5. Composés possédant l'activité optique selon revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que l'un des cycles A^1, A^2 et A^3 est un cycle 1,4-phénylène non substitué ou substitué par des halogènes, des groupes cyano et/ou méthyle ou un cycle pyridine-2,5-diyle, pyrimidine-2,5-diyle, trans-1,4-cyclohexylène, trans-1,3-dioxane-2,5-diyle ou naphthalène-2,6-diyle, A^2 pouvant également consister en un cycle 4,4'-biphénylène, les autres cycles, parmi A^1, A^2 et A^3 , consistant, indépendamment l'un de l'autre, en cycles 1,4-phénylène non substitués ou substitués par des halogènes, des groupes cyano et/ou méthyle ou en cycles trans-1,4-cyclohexylène.
- 25
6. Composés possédant l'activité optique selon revendication 5, caractérisés en ce que A^1, A^2 et A^3 , indépendamment les uns des autres, sont des cycles 1,4-phénylène non substitués ou substitués par des halogènes, des groupes cyano et/ou méthyle, ou des cycles trans-1,4-cyclohexylène, l'un des cycles A^1, A^2 et A^3 pouvant également consister en un cycle pyrimidine-2,5-diyle, l'un des symboles Z^2 et Z^3 représente $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3-O-$, $-O-(CH_2)_3-$ ou la forme trans de $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-O-$ ou $-O-CH_2-CH=CH-$ et l'autre représente une liaison covalente simple.
- 30
7. Composés possédant l'activité optique selon une des revendications 1 à 6, caractérisés par les formules générale
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



55



25

30

dans lesquelles R^1 , R^2 et R^4 ont les significations indiquées dans la revendication 1 ; R^5 et R^6 ont les significations indiquées dans la revendication 1, de préférence R^5 a la même signification et, sur l'atome de carbone voisin, la même configuration que R^1 , et R^6 a la même signification et, sur l'atome de carbone voisin, la même configuration que R^2 ; les cycles A^4 et A^5 sont des cycles 1,4-phénylène non substitués ou substitués par des halogènes, des groupes cyano et/ou méthyle, ou des cycles trans-1,4-cyclohexylène, A^5 pouvant également consister en un cycle 4,4'-biphénylène.

35

8. Composés possédant l'activité optique selon une des revendications 1, 2 et 5 à 7, caractérisés en ce que R^4 représente un halogène, un groupe cyano, trifluorométhyle, trifluorométhoxy, alkyle, alcényle, alcoxy, alcényloxy, 1-(alcoxycarbonyl)éthoxy ou 1-(alcoxycarbonyl)éthoxycarbonyle.

40

9. Composés possédant l'activité optique selon une des revendications 1, 2 et 5 à 8, caractérisés en ce que R^4 contient 1 à 12, de préférence 1 à 7 atomes de carbone.

45

10. Composés possédant l'activité optique selon une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que R^1 et R^2 représentent des groupes alcoxycarbonyle en C2-C7 ou bien R^1 et R^2 représentent des groupes méthyle ou bien R^1 et R^2 représentent des groupes phényle ou bien R^1 représente l'hydrogène et R^2 un groupe méthyle ou phényle, R^5 a les significations de R^1 , R^6 les significations de R^2 et les atomes de carbone asymétriques ont la configuration relative indiquée dans la revendication 2.

50

11. Mélange à cristaux liquides contenant une matière de support à cristaux liquides et un ou plusieurs composés possédant l'activité optique selon les revendications 1 à 10.

55

12. Utilisation des mélanges à cristaux liquides selon revendication 9 pour des applications optiques ou électro-optiques.