

(11)

- Die Erfindung betrifft neue anisotrope Verbindungen, und zwar die neue Klasse der Cyclohexyl-cyclohexylmethylether sowie Flüssigkristall-(FK)-mischungen, die Cyclohexyl-cyclohexylmethylether enthalten und als Dielektrikum für Flüssigkristallanzeigen verwendet werden. Die Erfindung betrifft ferner
- 5 Verfahren zur Herstellung der neuen anisotropen Verbindungen.
Anisotrope Biphenylverbindungen der Formel (10)

10

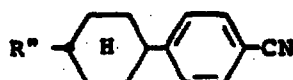


(10)

- In der R' z. B. einen Alkylrest bedeutet, sind z. B. aus der DE-OS 2 356 085 bekannt und gehören zu den für FK-Mischungen am meisten verwendeten Substanzen.

- 15 Aus der DE-OS 2 636 684 ist ferner bekannt, dass sich die vergleichsweise hohen Viskositäts- und Δn -Werte der Verbindungen (10) vermindern lassen, wenn der eine Phenylring durch einen trans-1,4-Cyclohexylenring ersetzt wird, was zu Phenylcyclohexanen der Formel (20)

20



(20)

- 25 führt, in der R'' die gleiche Bedeutung wie R' in Formel (10) hat.

Die Δn -Werte von anisotropen Komponenten von FK-Mischungen stellen bekanntlich ein Mass für die optische Anisotropie dar und werden als Differenz der Brechungsindizes parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse der in Frage stehenden Substanz als $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ausgedrückt.

- Für manche Typen von FK-Anzeigen, insbesondere die sogenannten « Guest-host »-Effektzellen, werden nematische FK-Phasen mit möglichst kleinen Δn -Werten, z. B. nicht über 0,1, benötigt. Durch den Ersatz des einen Phenylringes in den Verbindungen (10) durch den trans-Cyclohexylenring wird der Δn -Wert praktisch auf die Hälfte reduziert ($\Delta n \approx 0,22$ bei Verbindungen der Formel (10), $\Delta n \approx 0,12$ bei Verbindungen der Formel (20)).

- 35 Wird nun auch der zweite Phenylring der anisotropen Verbindungen (10) bzw. der verbleibende Phenylring der Verbindungen (20) durch den Cyclohexylenring ersetzt, so gelangt man zu den aus der DE-OS 2 702 598 bekannten Cyclohexylcyclohexanen der Formel (30)

40



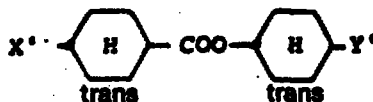
(30)

- In der R''' die für R' in Formel (10) angegebene Bedeutung hat ; wiederum wird hier durch der Δn -Wert vermindert, und zwar auf Werte unter 0,1, typisch etwa auf $\Delta n \approx 0,06$.

- 45 Nachteilig bei den Verbindungen (30) ist aber die Tatsache (siehe R. Pohl et al, Phys. Letter 65A (2), 169/1978), dass die Hydrierung des zweiten Phenylringes eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von smektischen Phasen verursacht.

- Schliesslich gehören zum Stand der Technik noch die in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 56 (1979) 105 beschriebenen Cyclohexylcyclohexanoate der Formel (40)

50



(40)

55

In der X' und Y' Alkyl-, Alkylcyclohexyl- oder Nitrilgruppen sind.

- Die Verbindungen (40) haben vorteilhaft niedrige Δn -Werte, eine relativ geringe Viskosität und im Gegensatz zu den bekannten Verbindungen (30) keine ausgeprägte Tendenz zur Bildung smektischer Phasen, so dass die Carboxylgruppe als vergleichsweise kritischer Bestandteil für die vorteilhaften Eigenschaften der Verbindungen (40) anzusehen war.

- Die Carboxylgruppe als Brücke zwischen den Cyclohexylringen (A) und (B) der Formel (40) ist jedoch verhältnismässig reaktiv bzw. hydrolyseempfindlich.

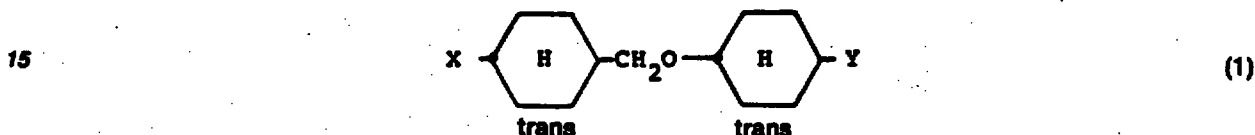
(12)

Aufgabe der vorliegenden Erfindung sind neue anisotrope Verbindungen, welche die Vorteile der Cyclohexylcyclohexanoate der Formel (40) bieten, aber im Vergleich zu diesen eine höhere chemische Stabilität besitzen.

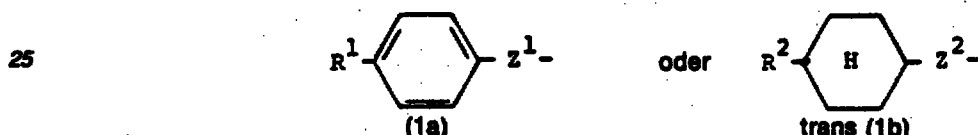
Zur Aufgabe der Erfindung gehören ferner FK-Mischungen, welche neue anisotrope Verbindungen enthalten, und Verfahren zur Herstellung neuer anisotroper Verbindungen.

Es wurde gefunden, dass die Aufgaben der Erfindung dadurch erreicht werden, dass man die Carboxylgruppe, welche die Cyclohexylringe (A) und (B) der Verbindungen (40) miteinander verbindet, durch eine Ätherbrücke der Formel $-\text{CH}_2\text{O}-$ ersetzt. Ueberraschenderweise, d. h. im Gegensatz zur fachmännischen Erwartung, haben die Äther allgemein niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden Carboxyverbindungen (40).

Die neuen anisotropen Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung haben die Formel (1)



20 in der X und Y jeweils Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome oder cyclische Reste der Formel (1a) oder (1b)



30 bedeuten, in der R^1 und R^2 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome bedeuten und Z^1 und Z^2 einfache Kovalenzbindungen oder Gruppen der Formeln $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ darstellen, mit der Massgabe, dass nur eine der Gruppen X, Y einen cyclischen Rest der Formeln (1a) oder (1b) bedeutet.

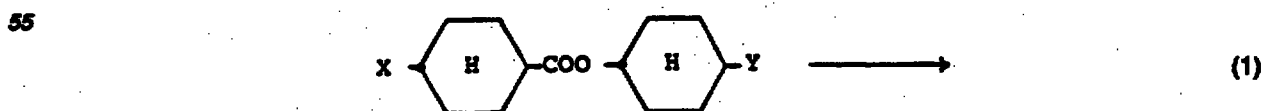
35 Der Alkylteil in den Alkyl-, Alkoxy- oder N-Monoalkylaminoresten von X, Y, R^1 bzw. R^2 ist vorzugsweise geradkettig; häufig werden hierfür Alkylteile mit 3 bis 10 C-Atomen, insbesondere 3 bis 8 C-Atomen, bevorzugt. Als Halogen für X, Y, R^1 bzw. R^2 werden meist Cl und Br bevorzugt.

Ferner werden häufig solche Verbindungen (1) bevorzugt, bei welchen X ungleich Y ist.

40 Mit den neuen anisotropen Verbindungen können FK-Mischungen hergestellt werden, die überwiegend bzw. praktisch vollständig (z. B. bis 90 Gew.%) aus Verbindungen (1) in Mischung miteinander bestehen oder mindestens eine Verbindung (1) als Komponente, z. B. in Anteilen von 2 bis 40 Gew.%, bezogen auf die FK-Mischung, enthalten, z. B. mit bekannten anisotropen Verbindungen oder/und anderen für FK-Mischungen geeigneten Komponenten.

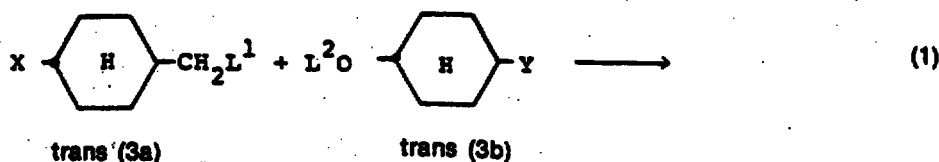
45 Die neuen anisotropen Verbindungen (1) bzw. die damit hergestellten FK-Mischungen eignen sich allgemein für nematische Phasen mit kleiner optischer Anisotropie und niedriger Viskosität; wenn die erfindungsgemässe FK-Mischung bzw. die erfindungsgemässen Verbindungen (1) eine positive DK-Anisotropie besitzen, eignen sich die nematischen Phasen besonders für die bekannten FK-Anzeigen in Form von Drehzellen im Multiplexbetrieb sowie für die bekannten FK-Anzeigen, die aufgrund des sogenannten Guest-Host-Effektes arbeiten. Wenn die erfindungsgemässe FK-Mischung bzw. die erfindungsgemässen Verbindungen (1) eine negative DK-Anisotropie besitzen, eignen sich die damit gebildeten nematischen Phasen besonders für bekannte FK-Anzeigen, die nach dem inversen Guest-Host-Effekt, als dynamische Streuzellen (DS) oder als sogenannte DDM-Zellen arbeiten.

50 Die neuen Verbindungen (1) können dadurch erhalten werden, dass man die entsprechenden, z. B. gemäss der oben angegebenen Literaturstelle erhältlichen Cyclohexylcyclohexanoate reduziert, d. h.



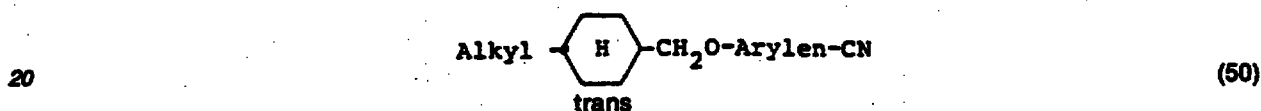
60 worin X und Y die oben angegebene Bedeutung haben, z. B. mit Hilfe von $\text{BF}_3/\text{NaBH}_4$ nach der an sich bekannten Methode (siehe z. B. G. R. Pettit und D. M. Platate, J. Org. Chem. 27 (1962) 2127) zur reduktiven Umwandlung von Ester in Äther.

65 Ferner können die neuen Verbindungen (1) auch durch Kondensation bzw. Verätherung einer entsprechenden p-X-trans-Cyclohexylmethylverbindung der Formel (3a) mit einem entsprechenden p-Y-trans-Cyclohexyloxy-Verbindungen der Formel (3b) erhalten werden, d. h.

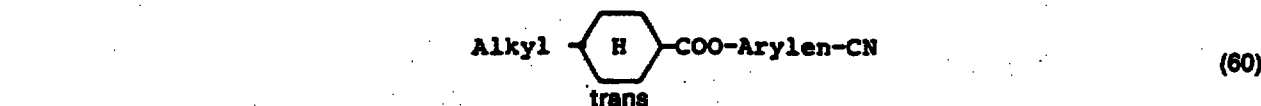


worin X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und L¹, L² Abgangsgruppen bzw. Abgangsato-
 10 sind, die miteinander bei der Kondensation L¹L² bilden. Wenn L¹ z. B. Halogen, wie Br, ist kann die
 Kondensation mit L² = H unter Bildung von Halogenwasserstoff als Nebenprodukt L¹L² erfolgen, der in
 üblicher Weise mit organischer Substanz, z. B. Pyridin, oder anorganischer Substanz, z. B. Soda, zur
 Förderung der Reaktion/gebunden werden kann.

Eine zur Herstellung der neuen Verbindungen (1) durch Kondensation bzw. Verätherung geeignete
 Methode ist von G. W. Gray und D. G. McDonnell in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 147-166 für
 15 Cyclohexylmethyläther mit aromatischem (Phenylen, Biphenylen oder Naphthylen) Ring an der Aether-
 gruppe, d. h. für Verbindungen der Formel (50)



die aber allgemein höhere Schmelzpunkte haben, als die entsprechenden Carboxylverbindungen der
 25 Formel (60)



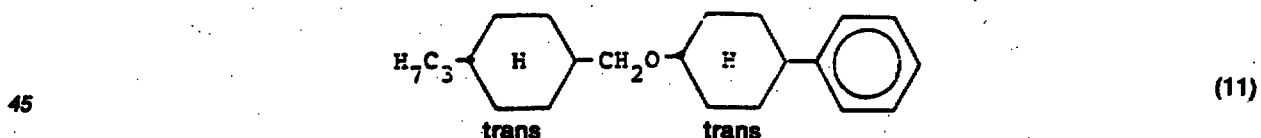
30 Ueberraschenderweise haben die erfindungsgemässen Aether der Formel (1) aber allgemein tiefere
 Schmelzpunkte, als die entsprechenden Cyclohexylcyclohexanoate der Formel (40).

Die Ausgangsverbindung (3a) bzw. (3b) für die Synthese der erfindungsgemässen Verbindungen (1)
 durch Kondensation bzw. Verätherung ist bekannt oder kann analog wie die bekannten Verbindungen
 35 hergestellt werden.

Die Herstellung erfindungsgemässer Verbindungen (1) ist in den folgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

40 Herstellung von trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-propylcyclohexylmethyläther der Formel (11)

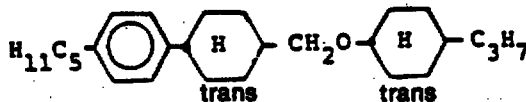


Unter Eiskühlung wurden 0,8 g (0,021 Mol) NaBH₄ in 70 ml Diethylenglycoldimethyläther vorgelegt
 und gleichzeitig mit 4,5 g (0,0137 Mol) trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-propylcyclohexanoat in 75 ml
 50 Tetrahydrofuran bzw. 37 ml (0,29 Mol) Bortrifluoräther in 75 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei die
 Temperatur nicht über 5 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtempe-
 ratur gebracht und während 1 Std. auf Rückflusstemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 100 ml 2 n
 HCl zugegeben und die organischen Lösungsmittel abdestilliert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit
 55 Methylchlorid extrahiert, die organischen Phasen mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄
 getrocknet und eingeeengt. Das kristalline Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert und aus
 Ethanol umkristallisiert. T_k 50,5 °C, T_c (22 °C).

Der T_k-Wert der entsprechenden Cyclohexylcyclohexanoatverbindung (40) beträgt dagegen 84,4 °C,
 der T_c-Wert (69,5 °C). Wie üblich bedeutet hierbei T_k die Temperatur des Ueberganges aus der
 60 kristallinen in die flüssige Phase und T_c den Klärpunkt. Ein in Klammern angegebener T_c-Wert bedeutet
 Messung im unterkühlten Zustand.

Beispiel 2

Herstellung von trans-(4"-n-Pentyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther der
 65 Formel (12)



(12)

5

0,8 g (0,021 Mol) NaBH_4 wurden unter Eiskühlung in 70 ml Diethylenglycoldimethyläther vorgelegt und gleichzeitig mit 5,5 g (0,0137 Mol) *trans*-4-*n*-Propylcyclohexyl-*trans*-(4''-*n*-pentyl)-4'-phenylcyclohexanoat in 75 ml Tetrahydrofuran bzw. 37 ml (0,29 Mol) Bortrifluorätherat in 75 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei die Temperatur nicht über 5 °C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und während 1 Std. unter Rückflusstemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 100 ml 2 n HCl zugegeben und die organischen Lösungsmittel abdestilliert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde das Produkt, die Verbindung (12), über Kieselgel chromatographiert und aus Ethanol umkristallisiert. T_c 87,7 °C.

Die Verbindung (12) zeigte eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung unterkühlter Schmelzen und ist bis 0 °C nicht gefroren. Hingegen zeigt das entsprechende Cyclohexylcyclohexanoat einen T_c -Wert von 84,2 °C und einen T_m -Wert von 177,3 °C.

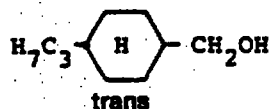
Beispiel 3

20

Die gemäss Beispiel 1 durch Reduktion des entsprechenden Cyclohexylcyclohexanoates hergestellte erfindungsgemässe Verbindung der Formel (11) wurde auch durch Kondensation bzw. Verätherung entsprechender Verbindungen der Formeln (3a) und (3b) hergestellt. Hierzu wurde wie folgt gearbeitet :

25

(A) Herstellung von *trans*-4-*n*-Propylcyclohexylmethanol der Formel (31)



(31)

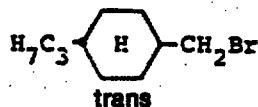
30

23,8 g (0,14 Mol) *trans*-4-*n*-Propylcyclohexancarbonsäure wurden in 150 ml trockenem Äther gelöst und zu einer Suspension von 11,4 g (0,3 Mol) LiAlH_4 in 300 ml Äther unter Rühren zugetropft. Nach der Zugabe wurde während 2 Std. auf Rückfluss erwärmt und danach unter Kühlen das überschüssige LiAlH_4 mit Wasser zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 20 %ige Salzsäure gegossen und gerührt, bis sich die anorganischen Salze lösten. Das Produkt der Formel (31) wurde mit Diethyläther extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt.

35

(B) Herstellung von *trans*-4-*n*-Propylcyclohexylmethylbromid der Formel (32)

40



(32)

45

15,6 g (0,1 Mol) der gemäss Abschnitt (A) erhaltenen Verbindung (31) wurden bei 0 °C in 150 ml Pyridin-Benzol-Mischung (1 : 1) vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit 9,0 g (0,033 Mol) PBr_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. bei 0 °C, dann 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, auf Eis/2 n HCl gegossen und mit Diethyläther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden je einmal mit 2 n HCl, 2 n NaOH und Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde das Bromid der Formel (32) über Kieselgel chromatographiert.

50

(C) Herstellung der Verbindung (11) durch Verätherung

55

1,56 g (0,065 Mol) NaH wurden in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt, mit 11,4 g (0,065 Mol) *trans*-4-Phenylcyclohexanol in 20 ml THF langsam unter Kontrolle der Wasserstoffentwicklung versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. 14,2 g (0,065 Mol) des gemäss Abschnitt (B) erhaltenen Bromids der Formel (32) in 20 ml THF wurden langsam zugetropft und das Ganze 2 Std. auf Rückflusstemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das THF abdestilliert, der Rückstand auf Eiswasser gegossen und mit Diethyläther extrahiert, die Ätherphasen mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt der Formel (11) wurde über Kieselgel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. T_m 50,5 °C, T_c (22 °C).

60

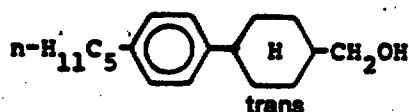
Beispiel 4

65

Die gemäss Beispiel 2 durch Reduktion des entsprechenden Cyclohexylcyclohexanoates hergestellte

Verbindung der Formel (12) wurde auch durch Kondensation bzw. Verätherung entsprechender Verbindungen der Formeln (3a) und (3b) hergestellt. Hierzu wurde wie folgt gearbeitet :

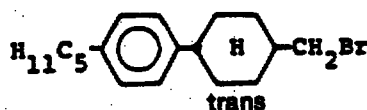
(A) Herstellung von trans-(4'-n-Pentyl)-4-phenylcyclohexylmethanol der Formel (33)



(33)

38,3 g (0,14 Mol) trans-(4'-n-Pentyl)-4-phenylcyclohexancarbonsäure wurden in 150 ml trockenem Diethyläther gelöst und zu einer Suspension von 11,4 g (0,3 Mol) LiAlH_4 in 300 ml Äther unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde während 2 Std. auf Rückflusstemperatur erwärmt und danach unter Kühlen das überschüssige LiAlH_4 mit Wasser zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde darauf auf 20 %ige Salzsäure gegossen und gerührt, bis sich die anorganischen Salze lösten. Das Produkt wurde mit Diethyläther extrahiert, die Ätherphasen mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt.

(B) Herstellung von trans-(4'-n-Pentyl)-4-phenylcyclohexylmethylbromid der Formel (34)



(34)

28,0 g (0,1 Mol) der gemäß Abschnitt (A) erhaltenen Verbindung (33) wurden bei 0 °C in 150 ml Pyridin-Benzol-Mischung (1 : 1) vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit 9,0 g (0,033 Mol) PBr_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. bei 0 °C, dann 2 Std. bei Rückflusstemperatur gerührt, auf Eis/2 n HCl gegossen und mit Diethyläther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden je einmal mit 2 n HCl, 2 n NaOH und Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde das Bromid (34) über Kieselgel chromatographiert und aus Ethanol umkristallisiert.

(C) Herstellung der Verbindung (12) durch Verätherung

1,56 g (0,065 Mol) NaH wurden in 30 ml trockenem THF vorgelegt, mit 9,23 g (0,065 Mol) trans-4-n-Propylcyclohexanol in 20 ml THF langsam unter Kontrolle der Wasserstoffentwicklung versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. 21 g (0,065 Mol) der gemäß Abschnitt (B) erhaltenen Verbindung (34) in 20 ml THF wurden langsam zugetropft und das Ganze 2 Std. auf Rückflusstemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das THF abdestilliert, der Rückstand auf Eiswasser gegossen und mit Diethyläther extrahiert, die Ätherphasen mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Die physikalischen Daten der erhaltenen Verbindung (12) sind in Beispiel 2 angegeben.

Beispiele 5-73

In analoger Weise wie in den Beispielen 1-4 beschrieben sind auch die folgenden erfindungsgemässen anisotropen Verbindungen der Formel (1) erhältlich :

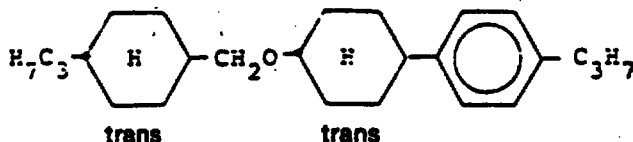
Beispiele

- 5 trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-propylcyclohexylmethyläther
- 6 trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-pentylcyclohexylmethyläther
- 7 trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-heptylcyclohexylmethyläther
- 8 trans-4-Phenylcyclohexyl-trans-4'-n-nonylcyclohexylmethyläther
- 9 trans-(4''-n-Propyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
- 10 trans-(4''-n-Pentyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
- 11 trans-(4''-n-Heptyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
- 12 trans-(4''-n-Nonyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
- 13 trans-(4''-n-Propyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
- 14 trans-(4''-n-Propyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
- 15 trans-(4''-n-Propyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
- 16 trans-(4''-n-Pentyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
- 17 trans-(4''-n-Pentyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther

- 18 trans-(4"-n-Pentyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 19 trans-(4"-n-Heptyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 20 trans-(4"-n-Heptyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 21 trans-(4"-n-Heptyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 5 22 trans-(4"-n-Nonyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 23 trans-(4"-n-Nonyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 24 trans-(4"-n-Nonyl)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-nonylcyclohexyläther
 25 trans-4'-Methylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 26 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 10 27 trans-4'-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 28 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 29 trans-4'-n-Nonylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 30 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-methylcyclohexyläther
 31 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 15 32 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 33 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 34 trans-4'-Methylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 35 trans-4'-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 36 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 20 37 trans-4'-n-Nonylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 38 trans-4'-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4-methylcyclohexyläther
 39 trans-4'-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 40 trans-4'-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 41 trans-4'-Methylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 25 42 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 43 trans-4'-n-Nonylcyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 44 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-methylcyclohexyläther
 45 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 46 trans-4'-Methylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 30 47 trans-4'-n-Nonylcyclohexylmethyl-trans-4-n-nonylcyclohexyläther
 48 trans-4'-n-Nonylcyclohexylmethyl-trans-4-methylcyclohexyläther
 49 trans-4'-Phenylcyclohexyl-trans-4-ethoxycyclohexylmethyläther
 50 trans-4'-Phenylcyclohexyl-trans-4-n-butyloxycyclohexylmethyläther
 51 trans-4'-Phenylcyclohexyl-trans-4-n-hexyloxycyclohexylmethyläther
 35 52 trans-4'-Phenylcyclohexyl-trans-4-n-octyloxycyclohexylmethyläther
 53 trans-(4"-Ethoxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 54 trans-(4"-n-Butyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 55 trans-(4"-n-Hexyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 56 trans-(4"-n-Octyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 40 57 trans-(4"-Ethoxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 58 trans-(4"-n-Butyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 59 trans-(4"-n-Hexyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 60 trans-(4"-n-Octyloxy)-4'-phenylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 61 trans-4'-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylaminocyclohexyläther
 45 62 trans-4'-n-Propylaminocyclohexylmethyl-trans-4-n-pentylcyclohexyläther
 63 trans-4'-n-Heptylaminocyclohexylmethyl-trans-4-n-propylcyclohexyläther
 64 trans-4'-Cyanocyclohexylmethyl-trans-4-n-heptylcyclohexyläther
 65 trans-4'-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4-cyanocyclohexyläther
 66 trans-4'-n-Pentyl-4-bicyclohexyl-trans-4"-n-propylcyclohexylmethyläther
 50 67 trans-4'-n-Propyl-4-bicyclohexyl-trans-4"-n-pentylcyclohexylmethyläther
 68 trans-4'-Cyano-4-bicyclohexyl-trans-4"-n-heptylcyclohexylmethyläther
 69 trans-4'-n-Pentyl-4-bicyclohexyl-trans-4"-cyanocyclohexylmethyläther
 70 trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4'-[(trans-4"-n-pentyl)-cyclohexyloxymethyl]-cyclohexyläther
 55 71 trans-4-n-Pentylcyclohexylmethyl-trans-4'-[(trans-4"-n-propyl)-cyclohexyloxymethyl]-cyclohexyläther
 72 trans-4-Cyanocyclohexylmethyl-trans-4'-[(trans-4"-n-heptyl)-cyclohexyloxymethyl]-cyclohexyläther
 73 trans-4-n-Heptylcyclohexylmethyl-trans-4'-[(trans-4"-cyano)-cyclohexyloxymethyl]-cyclohexyläther.
 60 xyläther.

Beispiel 74

Herstellung von trans-4-n-Propylcyclohexylmethyl-trans-4"-propylphenyl-4'-trans-cyclohexyläther
 65 (Formel 35)



(35)

5

Diese Verbindung wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode durch Reduktion von trans-4''-n-Propyl-4'-phenylcyclohexyl-trans-4-n-propylcyclohexanoat hergestellt, deren Anisotropie aus den Werten $T_k = 99,0^\circ\text{C}$, $T_s = 100,5^\circ\text{C}$, $T_c = 102,0^\circ\text{C}$ ersichtlich ist. Der Wert T_s bedeutet das Auftreten einer smektischen Phase entsprechend K 99.0 S 100.5 N 102.0 I.

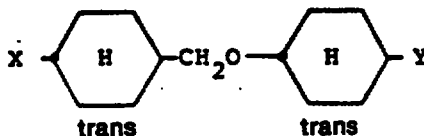
Die der Verbindung (35) analoge, d. h. um die Phenylengruppe verkürzte Verbindung von Beispiel 26 zeigt einen analogen, aber um fast 100°C tiefer liegenden Anisotropiebereich entsprechend K 6.9 S 8.0 N 17.5 I.

Es versteht sich, dass die neuen anisotropen Verbindungen (1), unter anderem wegen ihrer geringen optischen Anisotropie und ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität, ein ausserordentlich breites Anwendungsspektrum haben; je nach Wahl der Substituenten X, Y in Formel (1) im Sinne einer stärkeren oder schwächeren Polarisierung des Moleküls können die neuen anisotropen Verbindungen (1) unterschiedliche Funktionen in FK-Mischungen für FK-Anzeigen der oben genannten Arten erfüllen; dementsprechend lassen sich mit den anisotropen Verbindungen (1) — die einzeln oder in Mischung verwendet werden können — ganz unterschiedliche FK-Mischungen bilden, und zwar entweder zusammen mit bekannten Komponenten von FK-Mischungen oder praktisch nur aus den Verbindungen (1).

Herstellung und Verwendung von FK-Mischungen für Anzeigezellen der oben genannten Art gehören im übrigen ebenso wie der Aufbau und der Betrieb solcher Zellen zum fachmännischen Wissen und erfordern keine eingehendere Beschreibung.

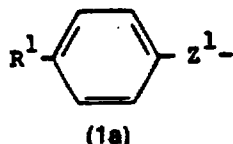
Ansprüche

1. Anisotrope Verbindungen der Formel (1)

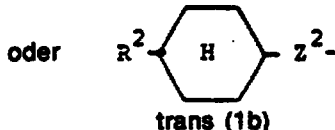


(1)

in der X und Y jeweils Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome oder cyclische Reste der Formel (1a) oder (1b)



(1a)

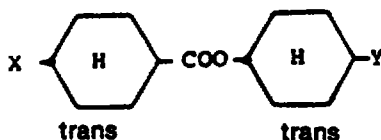


trans (1b)

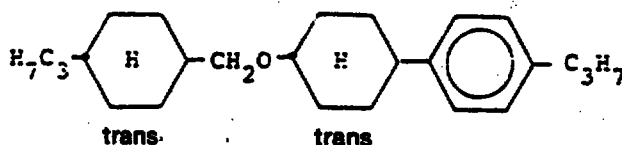
bedeuten, in der R^1 und R^2 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome bedeuten und Z^1 und Z^2 einfache Kovalenzbindungen oder Gruppen der Formeln $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ darstellen, mit der Massgabe, dass nur eine der Gruppen X, Y einen cyclischen Rest der Formeln (1a) oder (1b) bedeutet.

2. Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine anisotrope Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthält, wobei die Symbole die oben zu Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren zur Herstellung von anisotropen Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine entsprechende Cyclohexylcyclohexanoatverbindung der Formel (3)



(3)



(17) (35)

Diese Verbindung wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode durch Reduktion von trans-4''-n-Propyl-4'-phenylcyclohexyl-trans-4-n-propylcyclohexanoat hergestellt, deren Anisotropie aus den Werten $T_k = 99,0^\circ\text{C}$, $T_s = 100,5^\circ\text{C}$, $T_c = 102,0^\circ\text{C}$ ersichtlich ist. Der Wert T_s bedeutet das Auftreten einer smektischen Phase entsprechend K 99.0 S 100.5 N 102.0 I.

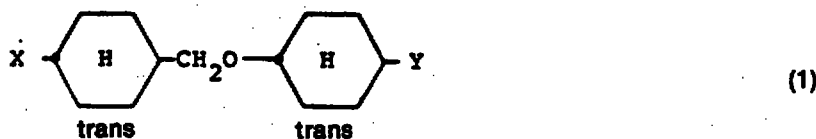
Die der Verbindung (35) analoge, d. h. um die Phenylengruppe verkürzte Verbindung von Beispiel 26 zeigt einen analogen, aber um fast 100°C tiefer liegenden Anisotropiebereich entsprechend K 6.9 S 8.0 N 17.5 I.

Es versteht sich, dass die neuen anisotropen Verbindungen (1), unter anderem wegen ihrer geringen optischen Anisotropie und ihrer vergleichsweise niedrigen Viskosität, ein ausserordentlich breites Anwendungsspektrum haben; je nach Wahl der Substituenten X, Y in Formel (1) im Sinne einer stärkeren oder schwächeren Polarisierung des Moleküls können die neuen anisotropen Verbindungen (1) unterschiedliche Funktionen in FK-Mischungen für FK-Anzeigen der oben genannten Arten erfüllen; dementsprechend lassen sich mit den anisotropen Verbindungen (1) — die einzeln oder in Mischung verwendet werden können — ganz unterschiedliche FK-Mischungen bilden, und zwar entweder zusammen mit bekannten Komponenten von FK-Mischungen oder praktisch nur aus den Verbindungen (1).

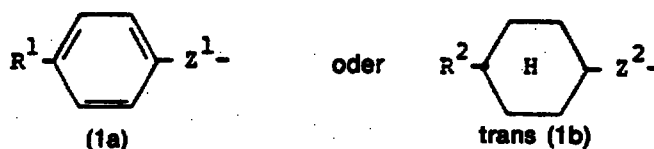
Herstellung und Verwendung von FK-Mischungen für Anzeigezellen der oben genannten Art gehören im übrigen ebenso wie der Aufbau und der Betrieb solcher Zellen zum fachmännischen Wissen und erfordern keine eingehendere Beschreibung.

Ansprüche

1. Anisotrope Verbindungen der Formel (1)



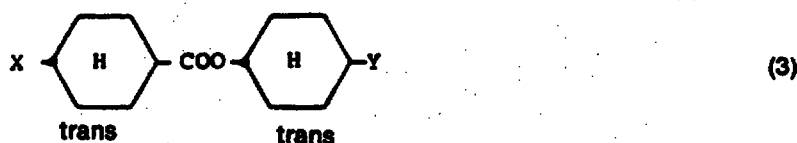
in der X und Y jeweils Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome oder cyclische Reste der Formel (1a) oder (1b)



bedeuten, in der R^1 und R^2 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome bedeuten und Z^1 und Z^2 einfache Kovalenzbindungen oder Gruppen der Formeln $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ darstellen, mit der Massgabe, dass nur eine der Gruppen X, Y einen cyclischen Rest der Formeln (1a) oder (1b) bedeutet.

2. Flüssigkristalmischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine anisotrope Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthält, wobei die Symbole die oben zu Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren zur Herstellung von anisotropen Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine entsprechende Cyclohexylcyclohexanoatverbindung der Formel (3)



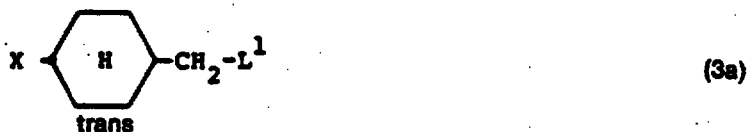


18

0 030 761

in der X und Y die oben zu Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, reduziert oder die entsprechende Cyclohexylmethylverbindung der Formel (3a)

5



10 in der X die oben zu Formel (1) angegebene Bedeutung hat und in der L¹ eine Abgangsgruppe ist, mit der entsprechenden Cyclohexylverbindung der Formel (3b)

15

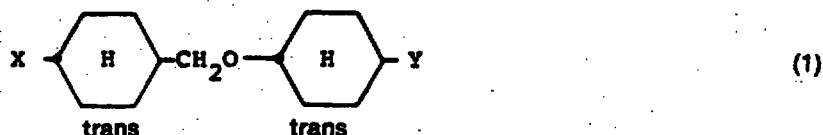


20 in der Y die oben zu Formel (1) angegebene Bedeutung hat und in der L² eine Abgangsgruppe ist, unter Abspaltung von L¹-L² kondensiert wird.

Claims

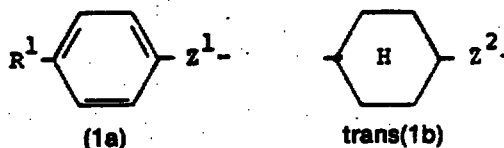
25 1. Anisotropic compounds of formula (1)

30



35 in which X and Y independently represent hydrogen, alkyl group with 1 to 12 C-atoms, alkoxy group with 1 to 12 C-atoms, monoalkylamino group with 1 to 12 C-atoms, nitrile group, nitro group, halogen, or cyclic radical of formula (1a) or (1b)

40

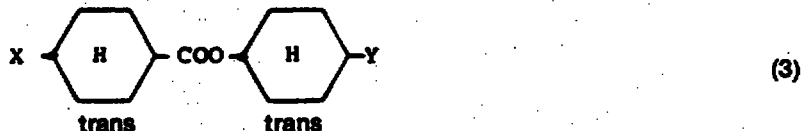


45 in which R¹ and R² represent hydrogen, alkyl group with 1 to 12 C-atoms, alkoxy group with 1 to 12 C-atoms, monoalkylamino group with 1 to 12 C-atoms, nitrile group, nitro group, or halogen, and Z¹ and Z² represent simple covalent bonds or groups of the formulas -COO-, -OOC-, -CH₂O- or -OCH₂-, with the requirement that only one of the groups X, Y can be a cyclic radical of formula (1a) or (1b).

2. A liquid crystal mixture, containing at least one anisotropic compound of formula (1) according to Claim 1, wherein the symbols have the meanings given above for formula (1).

50 3. A method of producing anisotropic compounds of formula (1) according to Claim 1, comprising the step of reducing a corresponding cyclohexyl cyclohexanoate of formula (3)

55



60 wherein X and Y have the meanings given above for formula (1), or the step of condensing the corresponding cyclohexylmethyl compound of formula (3a)

65





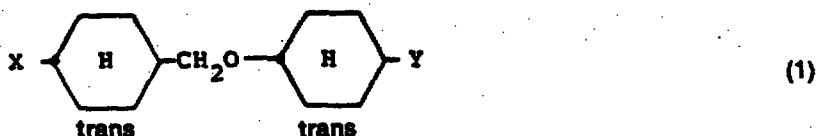
wherein X has the meaning given above for formula (1) and L^1 is a leaving group, with the corresponding cyclohexyl compound of formula (3b)



10 wherein Y has the meaning given above for formula (1) and L^2 is a leaving group, by splitting off L^1-L^2 .

Revendications

1. Composés anisotropes de la formule (1)



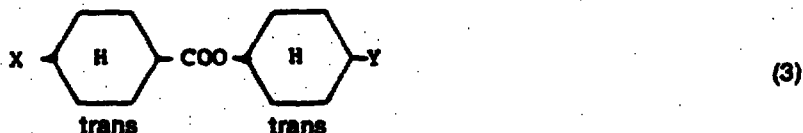
25 dans laquelle X et Y représentent des atomes d'hydrogène, des groupements alcoyles avec 1 à 12 atomes de C, des groupements alkoxy avec 1 à 12 atomes de C, des groupements monoalkylaminés avec 1 à 12 atomes de C, des groupements nitriles, des groupements nitro ou des atomes d'halogènes ou des radicaux cycliques de la formule (1a) ou (1b).



35 dans laquelle R^1 et R^2 représentent des atomes d'hydrogène, des groupements alcoyles avec 1 à 12 atomes de C, des groupements alkoxy avec 1 à 12 atomes de C, des groupements monoalkylaminés avec 1 à 12 atomes de C, des groupements nitriles, des groupements nitro ou des atomes d'halogènes et Z^1 et Z^2 de simples liaisons covalentes ou des groupements de formules $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{OCH}_2-$, étant entendu que seul un des groupements X, Y représente un radical cyclique des formules (1a) ou (1b).

40 2. Mélange de cristaux liquides, caractérisé par le fait qu'il contient au minimum un composé anisotrope de la formule (1) selon la revendication 1, les symboles ayant les significations indiquées ci-dessus pour la formule (1).

45 3. Procédé de fabrication de composés anisotropes de la formule (1) selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'est réduit un composé cyclohexylcyclohexanoate correspondant de la formule (3).



55 dans laquelle X et Y possèdent la signification indiquée ci-dessus pour la formule (1), ou que le composé cyclohexylméthyle correspondant de la formule (3a)

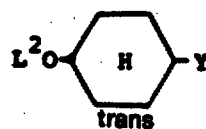


65 dans laquelle X et Y possèdent la signification indiquée ci-dessus pour la formule (1), et L^1 est un groupement éliminable, est condensé avec le composé cyclohexyle correspondant de la formule (3b)



0 030 761

20



(3b)

dans laquelle Y possède la signification indiquée ci-dessus pour la formule (1) et L^2 est un groupement éliminable, L^1 - L^2 étant éliminés.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65