



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 121/75  
C 09 K 3/34  
G 02 F 1/13

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

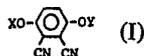
⑪

642 345

<p>⑲ Gesuchsnummer: 8455/79</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 19.09.1979</p> <p>㉓ Priorität(en): 20.09.1978 JP 53-115591 15.11.1978 JP 53-140710 25.11.1978 JP 53-145508 31.01.1979 JP 54-9917 24.03.1979 JP 54-34545 27.08.1979 JP 54-108978</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.04.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.04.1984</p>	<p>⑦③ Inhaber: Chisso Corporation, Osaka (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Takashi Inukai, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Kiromichi Inoue, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Kenji Furukawa, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Hideo Sato, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP) Shigeru Sugimori, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern</p>
--	---

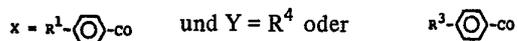
⑤④ 2,3-Dicyano-Hydrochinon Derivate.

⑤⑦ Das Flüssigkristallmaterial enthält Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin  $x$   $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  
 $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  $\text{R}^2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$  oder  
 $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  $Y$   $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$ ,  $\text{R}^4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ , oder  
 $\text{R}^3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$  or  $\text{R}^4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$  darstellt;

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  jede eine Alkyl- oder eine Alkyloxy-Gruppe mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt;  
 $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  jede eine Alkylgruppe mit 1-10 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei Verbindungen, worin



ausgeschlossen sind.

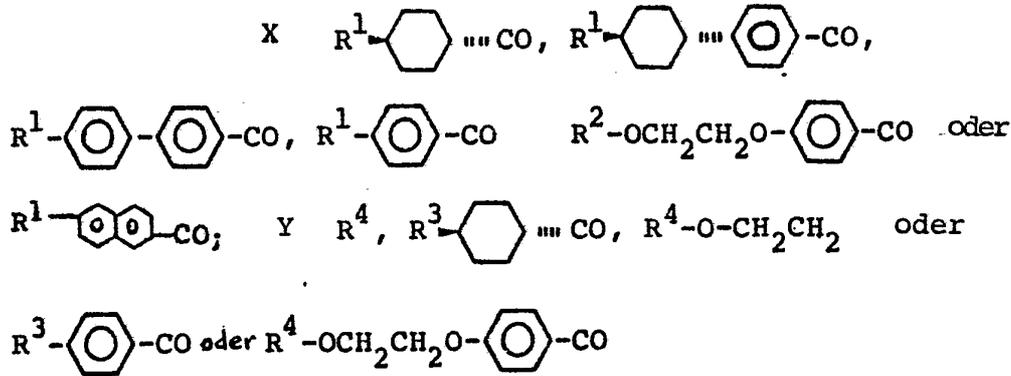
Solche Flüssigkristallmaterialien besitzen eine grosse negative dielektrische Anisotropie und behalten ihren Flüssigkristallzustand in einem breiten Temperaturbereich, inklusive Raumtemperatur. Solche Flüssigkristallmaterialien eignen sich für Flüssigkristallanzeigevorrichtungen.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel



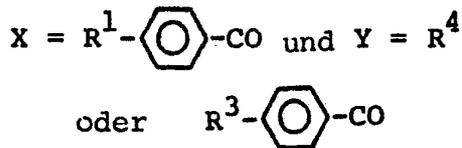
worin



darstellt;

R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> jede eine Alkyl- oder eine Alkyloxy-Gruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt;

R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> jede eine Alkylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei Verbindungen, worin

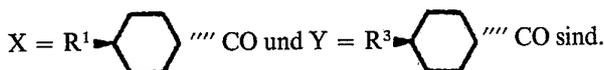


ausgeschlossen sind.

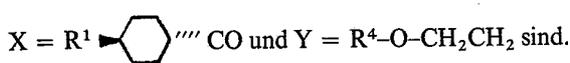
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



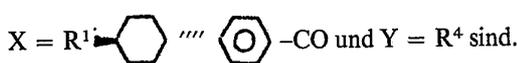
3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



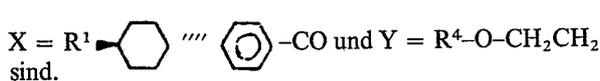
4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



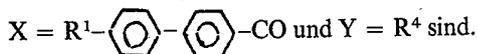
5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



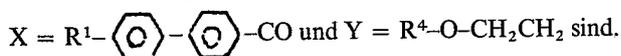
6. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



7. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



8. Verbindungen nach Anspruch 1, worin



9. Flüssigkristallmaterial mit mindestens einer der Verbindungen nach Formel (I) von Anspruch 1, mit einer negativen dielektrischen Anisotropie.

10. Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 9 mit einer negativen dielektrischen Anisotropie von  $-3$  oder weniger.

11. Verwendung des Flüssigkristallmaterials nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung von Flüssigkristall-Anzeigeelementen, dadurch gekennzeichnet, dass diesem Material 0,5 bis 3,0 Gew.-% Farbstoff mit einem positiven Dichroismus beigegeben wird, um den Gast-Wirt-Effekt dieser Mischung zu gebrauchen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass dem Material ferner ein Farbstoff mit negativem Dichroismus beigegeben wird.

40

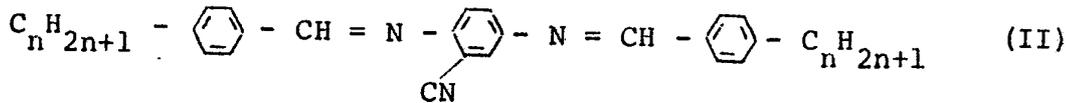
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf 2,3-Dicyano-Hydrochinon Derivate als neue Flüssigkristallmaterialien für Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen, insbesondere Flüssigkristallmaterialien mit einem grossen negativen Wert der dielektrischen Anisotropie.

Es war allgemein bekannt, dass nematische Flüssigkristallmaterialien mit einer negativen dielektrischen Anisotropie einen wichtigen Bestandteil von Flüssigkristall-Anzeigeelementen bildet, wobei durch Anlegen eines elektrischen Feldes dynamische Streuung entsteht. Ausserdem werden solche Materialien auch für Anzeigeelemente des sogenannten DAP-Typs verwendet, worin eine mehrfarbige Anzeige mittels polarisierenden Platten erfolgt, die die Doppelbrechung von Flüssigkristallen durch Steuerung der Neigung der Flüssigkristallmoleküle ausnutzt, ferner in Farb-Anzeigeelementen des sogenannten Gast-Wirt-Typs, worin das Flüssigkristallmaterial einen bestimmten Farbstoff aufweist.

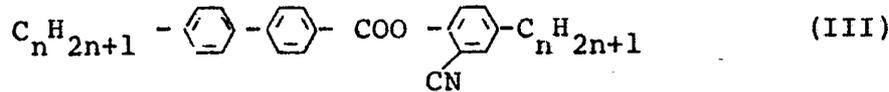
Um die Schwellspannung und die Betätigungsspannung in solchen Anzeigevorrichtungen herabzusetzen, ist es notwendig, dass die dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) des Flüssigkristallmaterials einen grossen negativen Wert aufweist. Jedoch hat beispielsweise MBBA (Methoxybenzylidenbutylanilin), das als Flüssigkristall mit einer negativen dielektrischen Anisotropie bekannt ist, ein  $\Delta\epsilon$  von ungefähr  $-0,5$ , während ein Flüssigkristall, bestehend aus Phenyl-Estern der

Benzoessäure ein  $\Delta\epsilon$  von höchstens ungefähr  $-0,4$  aufweist. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, Flüssigkristallmaterialien mit einem  $\Delta\epsilon$  mit einem grösseren negativen Wert zu schaffen.

Als eine der Substanzen, die einen solchen Wunsch erfüllen können, wurde eine solche mit einer Cyanogruppe an der Seite eines Moleküls vorgeschlagen, insbesondere bis-(4'-n-Alkylbenzyliden)-2-Cyano-1,4-Phenylendiamine



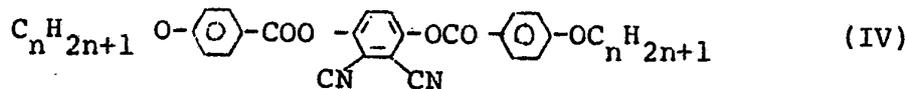
(Japanische Offenlegungsschrift Nr. 71393/1977) und 4-Alkyl-2-Cyanophenyl-Ester der 4-Alkyl-4'-Biphenylcarboxylsäure



(Japanische Offenlegungsschrift Nr. 118450/1977).

Es wurden auch Substanzen mit zwei Cyanogruppen an

der Seite eines Moleküls vorgeschlagen, gemäss der folgenden Formel (IV)



worin eine Substanz mit  $n = 4$  einen C-N-Punkt von  $164^\circ\text{C}$  und einen N-I-Punkt von  $195^\circ\text{C}$  und eine solche von  $n = 6$  einen C-N-Punkt von  $146^\circ\text{C}$  und einen N-I-Punkt von  $168^\circ\text{C}$  aufweist, SU-PS 562 547.

Es ist wohl zutreffend, dass jede dieser Substanzen der Formeln II und III ein  $\Delta\epsilon$  mit einem grossen negativen Wert (ungefähr  $-4$  bis  $-5$ ) aufweist, der grösser ist als derjenige des MBBA, doch ihre mesomorphen Temperaturbereiche sind wesentlich grösser als die Raumtemperatur. Dadurch ist es unmöglich, diese allein zu verwenden und es ist deshalb notwendig, um sie bei Raumtemperatur im Flüssigkristallzustand zu erhalten, sie mit Flüssigkristallmaterialien zu mischen, deren mesomorpher Temperaturbereich bei Raumtemperatur liegt. Falls jedoch diese Materialien anderen beigemischt werden, so dass die Betätigungsspannung herabgesetzt werden kann, ergeben sich unerwünschte Auswirkungen auf physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die Ansprechbarkeit. Es wird angenommen, dass dies dadurch hervorgerufen wird, dass ihre Viskosität infolge der relativ hohen Molekulargewichte erhöht wird. Daraus folgt, dass um den Anteil der Substanz mit einem negativen  $\Delta\epsilon$  zu vermindern, eine solche mit einem grösseren negativen Wert von  $\Delta\epsilon$  erwünscht ist. Da ausserdem die Verbindung IV ein  $\Delta\epsilon$  von ungefähr  $-7$  und einen hohen C-N-Punkt aufweist, ist der Anteil der bei Raumtemperatur einem Flüssigkristallgemisch beigegeben werden kann, stark eingeschränkt.

Im Falle einer Gast-Wirt-Typ-Anzeigevorrichtung werden Flüssigkristalle mit einem negativen  $\Delta\epsilon$  denjenigen mit einem positiven  $\Delta\epsilon$  vorgezogen und dies aus folgenden Gründen: Flüssigkristalle mit einem positiven  $\Delta\epsilon$  werden zunächst parallel oder homogen ausgerichtet und anschliessend bei Anlegen einer Spannung in eine vertikale oder homeotrope Ausrichtung gedreht. Andererseits weisen dichroische Farbstoffe im allgemeinen einen positiven Dichroismus auf, was bedeutet, dass die Richtung des Übergangsmomentes der Absorption eines sichtbaren Strahles ganz oder fast ganz mit der Richtung der Hauptachse des Farbstoffmoleküls übereinstimmt. Demzufolge weist ein Teil, das nicht unter Spannung steht, eine Färbung auf, während ein Teil mit aufgeprägter Spannung farblos wird. Bei einer Gast-Wirt-Anzeigevorrichtung werden farblose Zeichen wie Buchstaben, Ziffern und dergleichen auf einem farbigen Hintergrund angezeigt, so dass man von einer sogenannten negativen Anzeige reden kann. Da andererseits Flüssigkristalle mit einem negativen  $\Delta\epsilon$  im vorneherein in eine vertikale Ausrichtung

gebracht werden, farblos sind, falls keine Spannung angelegt ist, und ein Farbstoff mit positivem Dichroismus verwendet wird, werden Bildelemente wie Buchstaben, Zahlen und dergleichen farbig auf farblosem Hintergrund dargestellt. Daraus ergibt sich eine gefällige positive Farbanzeige auf farblosem Hintergrund. Falls jedoch ein Farbstoff mit negativem Dichroismus als Gast-Farbstoff verwendet wird, ergibt sich daraus eine völlig gegensätzliche Anzeigeart. Jedoch sind solche Farbstoffe mit negativem Dichroismus schwierig zu erhalten und ihre Farbtonung ist nur auf einen schmalen Bereich beschränkt. Daher sind für Flüssigkristallanzeigevorrichtungen des Gast-Wirt-Typs Flüssigkristalle mit negativem  $\Delta\epsilon$  wünschenswert. Ausserdem, um sie in einer Halbleiterschaltung zu betätigen, sind Flüssigkristallmaterialien mit grossem negativem  $\Delta\epsilon$  notwendig.

Ausgehend von dieser Situation haben die Erfinder Versuche durchgeführt mit dem Ziel, ein Flüssigkristallmaterial mit einem grossen negativen Wert der dielektrischen Anisotropie zu erhalten und gleichzeitig einen Flüssigkristallzustand in einem grossen Temperaturbereich inklusive Zimmertemperatur zu erhalten und nach einer Substanz gesucht, die als aufbauende Komponente von solchen Flüssigkristallmaterialien besser geeignet ist als die oben erwähnten Verbindungen der Formeln II, III und IV.

Das Ergebnis dieser Nachforschungen ist in den Patentansprüchen dargestellt.

Die Erfindung wird nun im folgenden näher erläutert werden.

Die Fig. 1-3 zeigen Infrarot-Absorptionsspektren von verschiedenen erfindungsgemässen Verbindungen.

Unter den Verbindungen gemäss vorliegender Erfindung weisen einige eine enantotrope Mesophase, ein Teil davon eine monotrope Mesophase und andere keine Mesophase auf. Irgendeine dieser Verbindungen kann jedoch für Flüssigkristallmaterialien mit einem grossen negativen Wert der dielektrischen Anisotropie, durch Mischen dieser Verbindung mit anderen Flüssigkristallmaterialien, verwendet werden. Die oben erwähnten Verbindungen beinhalten eine Gruppe von Verbindungen mit einer Flüssigkristalleigenschaft oder einer Nichtflüssigkristalleigenschaft, die dazu verwendet werden können, um Flüssigkristallmaterialien oder Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem grossen Wert der negativen dielektrischen Anisotropie vorzubereiten.

Konkrete Beispiele dieser Verbindungen und ihrer mesomorphen Temperaturbereiche werden in den nachfolgenden Tabellen 1–11 dargestellt, während die Verbindungen, die

ähnlich oder in Beziehung zu den oben genannten Verbindungen stehen, aber ausserhalb des Geltungsbereichs der Erfindung liegen, in Tabelle 12 dargestellt werden.

Tabelle I

Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>--CO und Y = R<sup>4</sup>

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt oder S-I-Punkt (°C)
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	116,2	—
2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95,0	—
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88,5	—
4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,5	(46,0)
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,5	(50,0)
6	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95,0	(40,0)
7	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	94,5	—
8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95,0	(39)
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	89,1	(77,4)
10	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,7	(78,8)
11	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87	(70)
12	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88	(64)
13	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80,3	—
14	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81,7	—
15	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	87	(55)
16	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83	(67)
17	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	101,5	(77)
18	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93	(83)
19	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	95	(85)
20	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	62,5	—
21	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	61,5	—
22	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80,4, 96,6	(66,4) (S-I)
23	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	80,4	(59~62) (S-I)
24	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	65~67 (C-S)	76,7~77,2 (S-I)
25	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	79 (C-S)	88,5 (S-I)
26	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	92 (C-S)	92,8 (S-I)
27	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	100,6	(89~89,5) (S-I)
28	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	85,5	(72) (S-I)
29	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	74,5 (C-S)	84,2 (S-I)
30	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	72,5 (C-S)	94,0 (S-I)
31	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	75,8 (C-S)	98,3 (S-I)

Tabelle 2

Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>--CO und Y = R<sup>3</sup>--CO

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
32*	H	H	120,5	—
33	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	137	215
34	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	138	210
35	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	137	214
36	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	131,5	206
37	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	119	203
38	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	126	180

\* Die Verbindung Nr. 32 ist ausserhalb des Geltungsbereichs der vorliegenden Erfindung.

Tabelle 3  
Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>--CO und Y = R<sup>4</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
39	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	57,6	-
40	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,4	-
41	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	57,5	-
42	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,5	-
43	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,5	-

Tabelle 4  
Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>---CO und Y = R<sup>4</sup>

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
44	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	134,5	-
45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	137,5	-
46	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	152	(131,5)
47	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	150	(138)
48	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	142	(133)
49	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	152,5	(130)
50	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	149	(122,5)
51	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	152	(120,5)
52	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	125	138
53	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	126	134,5
54	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	142	144,5
55	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	137,5	145,5
56	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	133	143,5
57	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	142,5	(141)
58	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	137	(134)
59	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	128	134
60	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	144,5	(138,5)
61	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	139	141,5
62	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	135	139,5
63	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	141,5	(138,5)
64	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	135,5	(134,5)

Tabelle 5  
Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>---CO und Y = R<sup>4</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
65	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	105,5	(63)
66	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	98,6
67	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97,5	(84)
68	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	101,2	(88)

Tabelle 6  
Verbindungen der Formel (I), worin X = R<sup>1</sup>---CO und Y = R<sup>4</sup>

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
69	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	150,8	153,6
70	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	149,3	149,8
71	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	146,9	148,5
72	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	147	148

Tabelle 7

Verbindungen der Formel (I), worin  $X = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$  und  $Y = R^4 - \text{OCH}_2\text{CH}_2$

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt
73	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	137,8	—
74	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	130,8	—

Tabelle 8

Verbindungen der Formel (I), worin  $X = \text{R}^1 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CO}$  und  $Y = R^4$

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt
75	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	140,2	—
76	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	135,8	—
77	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	133,1	—
78	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	122,6	—
79	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	132,3	—
80	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	135,0	—
81	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	128,1	—
82	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	122,7	—

Tabelle 9

Verbindungen der Formel (I), worin  $X = R^2 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$  und  $Y = R^4$

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$

Verbindung Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt
83	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115,8	—
84	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116	—
85	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	118,8	—
86	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	120,9	—
87	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub>	155,2	—

Tabelle 10

Verbindungen der Formel (I), worin  $X = R^2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$  und  $Y = R^4$

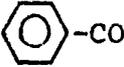
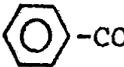
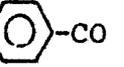
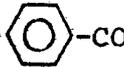
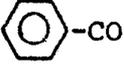
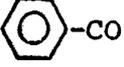
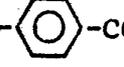
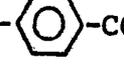
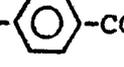
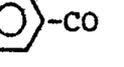
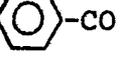
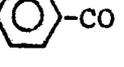
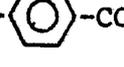
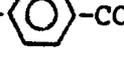
Verbindung Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt
88	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95,8	—
89	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	97	—
90	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,8	—
91	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93,1	—
92	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69,9	—
93	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	72,3	—

Tabelle 11

Verbindungen der Formel (I), worin  $X = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$  und  $Y = R^4\text{OCH}^2\text{CH}^2$

Verbindung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
94	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81,6	—

Tabelle 12

Verbindung Nr.	X	Y	C-N-Punkt oder C-I-Punkt (°C)	N-I-Punkt (°C)
95			240,3	—
96	$C_4H_9$ - 	$C_4H_9$ - 	166	—
97	$C_5H_{11}$ - 	$C_5H_{11}$ - 	147	(137,8)
98	$C_8H_{17}$ - 	$C_8H_{17}$ - 	139,8	—
99	$C_5H_{11}O$ - 	$C_5H_{11}O$ - 	158,9	174
100	$C_6H_{13}O$ - 	$C_6H_{13}O$ - 	150	170,2
101	$C_7H_{15}O$ - 	$C_7H_{15}O$ - 	154,2	162,4
102	$C_4H_9$ - 	$C_6H_{13}$	88,8	—
103	$C_5H_{11}$ - 	$C_7H_{15}$	84,3	—
104	$C_4H_9O$ - 	$C_5H_{11}$	100,7	—
105	$C_5H_{11}O$ - 	$C_3H_7$	94,9	—
106	$C_6H_{13}O$ - 	$C_4H_9$	91,6	—
107	$C_4H_9$	$C_4H_9$	190,4	—
108	$C_5H_{11}$	$C_5H_{11}$	171,8	—
109	$C_8H_{17}$	$C_8H_{17}$	147,3	—
110	$CH_3-OCH_2CH_2O$	$CH_3OCH_2CH_2$	152,4	—

In den Tabellen 1–12 sind die Temperaturen, die in den Spalten C-N-Punkt oder C-I-Punkt beschrieben sind, solche, bei welchen ein Kristall schmilzt und in eine nematische oder eine isotrope Phase übergeht und entsprechen dem C-I-Punkt im Falle, dass keine Temperatur in der Spalte N-I-Punkt steht und entspricht dem C-N-Punkt im Falle, dass eine Temperatur darin steht. Die entsprechenden Übergangstemperaturen, bei welchen die nematische Phase in eine

isotrope Phase übergeht und die in den Klammern geschriebenen Temperaturen entsprechen den monotropen Übergangstemperaturen. Das Symbol C-S in der Spalte C-N-Punkt oder C-I-Punkt zeigt an, dass die mesomorphe Phase einer smektischen Phase entspricht.

Flüssigkristallverbindungen als eine aufbauende Komponente der Flüssigkristallzusammensetzung für Anzeigeelemente, die bei Raumtemperatur, d. h. in einem Temperatur-

bereich von ungefähr  $-10$  bis  $60^\circ\text{C}$  Verwendung finden, sollten einen so niedrigen Schmelzpunkt als möglich und einen möglichst hohen N-I-Punkt und S-I-Punkt aufweisen. Daraus folgt, dass die Verbindungen der Tabelle 1 und der Tabelle 5 im allgemeinen am besten geeignet sind und mit einem relativ hohen Anteil in Flüssigkristallzusammensetzungen verwendet werden können. Verbindungen der Tabelle 4 haben im allgemeinen einen relativ hohen Schmelzpunkt, doch ist ihre Verträglichkeit mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut, so dass sie leicht als aufbauende Komponente einer Flüssigkristallzusammensetzung verwendet werden können. Da sie ausserdem einen hohen N-I-Punkt aufweisen, sind sie dazu geeignet, den Klärpunkt der Flüssigkristallzusammensetzungen zu erhöhen.

Die Verbindungen der Tabelle 2 sind infolge ihres hohen N-I-Punktes nützlich. Da jedoch ihre Verträglichkeit geringer ist als diejenigen der Tabelle 4, muss bei deren Verwendung als aufbauende Komponente in Flüssigkristallzusammensetzungen aufgepasst werden. In diesem Falle sollte sich eine Benutzung als Zusatz zu einer Flüssigkristallzusammensetzung auf einen Anteil von etwa 3 Gew.-% beschränken.

Andere Verbindungen der gezeigten Tabellen als die oben beschriebenen sind solche, deren Flüssigkristallphase nicht als Einzelkomponente beobachtet werden konnte. Es wird jedoch angenommen, dass die Verbindungen auch eine latente nematogene oder smetogene Eigenschaft aufweisen und dies im Hinblick auf die Ähnlichkeit der chemischen Struktur. Doch selbst in der Annahme, dass diese zu Flüssigkristall werden, kristallisieren sie bei einer Temperatur, die höher ist als der Übergangspunkt, bei welchem ein Flüssigkristall entsteht, wodurch keine Flüssigkristallphase beobachtet werden konnte. Demzufolge kann die Verwendung von solchen Verbindungen in einem grossen Anteil als hauptsächliche aufbauende Komponente in Flüssigkristallzusammensetzungen nicht empfohlen werden, doch sie beinhalten die Möglichkeit, nützlich für die Verbesserung von einigen charakteristischen Eigenschaften von Flüssigkristallzusammensetzungen wie Viskosität, Ansprechbarkeit, Orientierungseigenschaften bezüglich der Elektroden usw. zu sein.

Die meisten Verbindungen der Tabellen 1–11 weisen eine nematische Flüssigkristallphase auf und können als Komponente von Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem grossen negativen  $\Delta\varepsilon$ -Wert verwendet werden, doch weisen einige von ihnen eine smektische Phase auf und, obwohl sie in einer geringen Konzentration als aufbauende Komponente von nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem grossen negativen  $\Delta\varepsilon$ -Wert verwendet werden können, sind sie als aufbauende Komponente von smektischen Flüssigkristallzusammensetzungen mit negativer dielektrischer Anisotropie geeignet.

Als Anwendungen von smektischen Flüssigkristallen mit negativer dielektrischer Anisotropie sind die folgenden genannt: Solche Flüssigkristalle mit einem Zusatz eines p-Typs Farbstoff (ein dichroitischer Farbstoff, dessen Übergangsmoment bei der Absorption des sichtbaren Strahles durch ein Farbstoffmolekül in der Richtung der Hauptachse des Farbstoffmoleküls liegt und der auch als dichroitischer Farbstoff mit (positivem Dichroismus bezeichnet wird). Das daraus entstandene Material wird in eine vertikale Ausrichtung bezüglich der Elektrodenoberfläche angebracht, wodurch eine Farbanzeige entsteht.

Bei einer weiteren Anwendung wird ein smektischer Flüssigkristall erhitzt, um eine nematische Phase zu bilden, durch welche ein Strom geschickt wird, um einen Zustand der dynamischen Streuung zu schaffen. In diesem Zustand wird der Flüssigkristall gekühlt und in einen smektischen

Zustand überführt, in welchem Licht gestreut wird, um eine Anzeige des Zerstreustyps mit Speicher zu schaffen.

Die Werte der dielektrischen Anisotropien von typischen erfindungsgemässen Verbindungen sind die folgenden:  $-17$  (Verbindung Nr. 16);  $-22$  (Verbindung Nr. 34);  $-13,5$  (Verbindung Nr. 58) und  $-15,1$  (Verbindung Nr. 22).

Die Werte werden wie folgt bestimmt: beispielsweise wird eine Lösung, die durch Auflösen von 1,1 g von 2,3-Dicyano-1,4-bis(Trans-4-Butylhexylcarboxy)Benzen (Verbindung Nr. 34) in 9 g einer 2 : 1 (Gew.-%) Mischung von p'-Pentylphenyl-p-Hexyloxybenzoat (diese Mischung hat einen nematischen Temperaturbereich von  $15-48^\circ\text{C}$  und einen  $\Delta\varepsilon$ -Wert von  $+0,1$ ) erhalten wurde, in einer Zelle versiegelt und vertikal ausgerichtet, wobei der Abstand der Elektroden etwa  $10\ \mu\text{m}$  beträgt und deren Spannungs-Stromverhalten bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen wurde, um einen  $\Delta\varepsilon$ -Wert von  $-2,3$  zu ergeben. Aus diesem Wert wurde der  $\Delta\varepsilon$ -Wert der Verbindung Nr. 34 durch Extrapolation berechnet, um einen Wert von ungefähr  $-22$  zu ergeben. Die  $\Delta\varepsilon$ -Werte der oben genannten vier Verbindungen sind viel höher als diejenigen von vorbekannten Verbindungen II, III, IV. Mit diesen vier Verbindungen wird es viel leichter, Flüssigkristallzusammensetzungen mit einem grossen negativen Wert der dielektrischen Anisotropie zu erzeugen.

Messungen der ultravioletten Absorptionsspektren in einer einprozentigen Äthanollösung ergeben, dass praktisch kein Licht mit einer Wellenlänge von 350 nm oder länger absorbiert wird. Ausserdem sind diese Verbindungen chemisch stabil. Auch wenn sie anderen bekannten Flüssigkristallmaterialien beigemischt werden, entsteht keine Beeinträchtigung der chemischen oder photochemischen Stabilität.

Als Flüssigkristallmaterialien, zu welchen die Verbindungen der Formel I beigemischt werden, werden solche bevorzugt, die einen negativen  $\Delta\varepsilon$ -Wert aufweisen oder, falls sie einen positiven  $\Delta\varepsilon$ -Wert besitzen, werden solche bevorzugt, die einen kleinen positiven  $\Delta\varepsilon$ -Wert aufweisen. Das sind Flüssigkristallmaterialien, die aus Flüssigkristallsubstanzen zusammengesetzt sind, die als Substituenten an der p-Position keine Cyano- oder Nitrogruppe aufweisen, wie Flüssigkristallverbindungen des Schiff-Basistyps, die dargestellt werden durch MBBA (Methoxybenzylidenbutylanilin) und EBBA (Äthoxybenzylidenbutylanilin), Phenyl-Estern der Benzoesäure (d. h. p'-Pentylphenyl-p-Hexyloxybenzoat), Azoxybenzen-Typ-Flüssigkristalle (d. h. p-Methoxy-p'-Butylazoxybenzen, p-Methoxy-p'-Äthylazoxybenzen), Phenyl-Estern der Trans-Alkylcyclohexancarboxylsäure (d. h. p-Äthoxyphenyl-Trans-4-Butylcyclohexancarboxylat) usw.

Da die Verbindungen der Formel I eine stark negative dielektrische Anisotropie aufweisen, ist es auch möglich, diese in geringer Menge Flüssigkristallmaterialien mit positiver dielektrischer Anisotropie beizumengen, um den Wert der dielektrischen Anisotropie zu vermindern, ohne die anderen Eigenschaften der Flüssigkristalle als Grundsubstanz zu verändern.

Die Verbindungen der Formel I können gemäss untenstehenden Verfahren synthetisiert werden. Zunächst wird 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon als gemeinsames intermediäres Rohmaterial verwendet, um die Verbindungen der Formel I herzustellen. Hydrochinon ist eine wohlbekannt Substanz und beispielsweise gemäss einem Verfahren synthetisiert, das in Thiele & Meisenheimer, Berichte, 33, 675 (1900) beschrieben ist. Die Äther der Verbindungen der Formel I werden synthetisiert, indem 2,3-Dicyano-Hydrochinon mit einem Alkylierungsmittel wie p-Toluensulfonsäure-Ester, Alkylhalogenide usw. alkyliert werden. Um asymmetrische Diäther zu synthetisieren, wird ein Sulfonsäure-Ester in einem annähernd äquimolaren Betrag zum Dicyanohydrochinon verwendet, um die monoalkylierte Substanz zu erhal-

ten, die mit einem anderen Sulfonsäure-Ester oder einem Alkylhalogenid in ein Dialkyläther umgewandelt wird. Die Äther-Strukturverbindungen unter den Verbindungen der Formel I können dadurch synthetisiert werden, dass eine entsprechende Halogenidsäure in einem basischen Lösungsmittel reagiert. Die Ester-Äther-Strukturverbindungen können dadurch synthetisiert werden, dass zuerst ungefähr ein Mol eines p-Toluensulfonsäure-Esters und anschliessend eine entsprechende Halogenidsäure in einem basischen Lösungsmittel wie Pyridin zur Reaktion gebracht wird. Sie können aber auch dadurch hergestellt werden, dass zuerst ungefähr ein Mol einer entsprechenden Halogensäure zur Reaktion gebracht wird, um ein Monoester zu erhalten, welches dann mit einem 1-Diazoalkan zur Reaktion gebracht wird.

Im folgenden werden einige Beispiele beschrieben.

#### Beispiel 1

(Zubereitung von Verbindung Nr. 17)

50 g 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon, 375 ml einer 5%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung und 113 g n-Pentyl-p-Toluensulfonat wurden in einer 1-l-Dreihalsflasche unter Rühren und Rückfluss während 7 Stunden erhitzt und einem Trenntrichter zugeführt. Dann wurde Toluol und eine wässrige Lösung von Natriumhydroxyd beigegeben und 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon-Monopentyl-Äther und unverbrauchtes 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon in eine wässrige Alkalischiicht extrahiert. Dieser wässrigen Alkalischiicht wurde Salzsäure beigegeben. Ausgewählte Feststoffe wurden gesammelt und in 1 l Toluol aufgelöst, gefolgt von einer Filtra-

2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon  
2,3-Dicyano-p-Hydrochinon

Die Verbindungen Nrn. 1-31, 39-82, 88-94 und 102-106 wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Das Infrarotabsorptionsspektrum der Verbindungen Nrn. 4 und 56 sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt.

#### Beispiel 2

(Zubereitung der Verbindung Nr. 16)

18,4 g Trans-p-Butylcyclohexancarboxylsäure und 50 ml Thionylchlorid wurden unter Rückfluss während 40 Minuten erhitzt, gefolgt von Abdestillieren von überflüssigem Thionylchlorid, um ein Säurechlorid zu erhalten. Andererseits wurden 16 g 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon in 60 ml Pyridin aufgelöst und der entstandenen Lösung wurde tropfenweise eine Toluollösung des durch Wasserkühlung unter Rühren erhaltenen Säurechlorids beigegeben, gefolgt von einem weiteren Erhitzen bei 50 °C unter Rühren während 30 Minuten. Dem erhaltenen Material wurde Eis und 6n Salzsäure beigegeben und die entstandene Ausfällung gefiltert, gefolgt von einer Rekristallisation aus einem wässrigen Methanol und dann aus Toluol, um 10,3 g eines Kristalls zu erhalten, der einen Schmelzpunkt von 153-154 °C besass und der aus Trans-p-n-Butylcyclohexan-Carboxylsäure-Monoester von 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon bestand. 5 g dieses Monoesters wurden in 100 ml Äther aufgelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Ätherlösung mit einem leichten Überschuss von Diazopentan wurde tropfenweise dieser gekühlten Lösung beigegeben, woraufhin dieses Material während 5 Stunden bei Zimmertemperatur gelassen wurde. Anschliessend wurde Äther un-

tion im heissen Zustand, wobei unverbrauchtes 2,3-Dicyano-Hydrochinon fast gänzlich entfernt wurde. Durch Kühlen des Filtrats (Toluollösung) wurde rohes 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon-Monopentyläther gefällt, gefolgt von einem Abfiltrieren von und Rekristallisation von einem wässrigen Methanol, um einen Kristall mit einem Schmelzpunkt von 150-153 °C (Ausbeute 21 g) zu erhalten. Andererseits wurden 19,8 g Trans-p-Pentylcyclohexancarboxylsäure und 5,0 ml Thionylchlorid unter Rücklauf während 40 Minuten erhitzt und überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert, um ein Säurechlorid zu erhalten, um 100 ml einer Toluollösung zu ergeben, die dann tropfenweise unter Wasserkühlung und Rühren einer Lösung beigegeben wurde, die erhalten wurde durch Auflösen von 20 g 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon-Monopentyläther wie oben erhalten in Pyridin. Das entstandene Material wurde unter Rühren bei 50 °C während 1 Stunde erhitzt und dann gekühlt, gefolgt von einer Beigabe von Eis und 6n Salzsäure, 200 ml Toluol, Trennung, Wasserwaschen, Waschen mit 2n wässrigem Natriumhydroxyd, wieder Wasserwaschen, Abdestillieren von Toluol und Rekristallisation des resultierenden Restes von Äthanol um 31,7 g eines farblosen Kristalls aus objektiven 3-Pentyl-ox-6-(Trans-4'-n-Pentylcyclohexancarboxyl)-Phthalonitril zu erhalten. Dieser Kristall schmolz einmal bei 95 °C, um einen nadelförmigen Kristall in der Schmelze zu bilden. Dieser nadelförmige Kristall schmolz bei 101,5 °C um eine isotrope Flüssigkeit zu bilden, die sich bei 76-77 °C in einen nematischen Flüssigkristall (Monotrop) umwandelte.

Anderer 2,3-Dicyano-p-Hydrochinon Monoalkyläther als Zwischenstufen zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

Monopropyläther:	175-176°C
Monobutyläther:	157-159°C
Monoethyläther:	147-149°C
Monoheptyläther:	146-149°C
Monooctyläther:	143-147°C
β-Propoxyäthyläther:	115-118°C
β-Ethoxyäthyläther:	167-170°C
β-Methoxyäthyläther:	192,3-194°C

ter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand von Äthanol rekristallisiert, um 5,1 g eines farblosen Kristalls aus objektiven 3-n-Pentyl-ox-6-(Trans-4'-n-Butylcyclohexancarboxyl)-Phthalonitril zu erhalten, der eine isotrope Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 82-83 °C und einen nematischen Flüssigkristall (Monotrop) bei 66-67 °C ergab.

Das hier verwendete Diazopentan wurde gemäss dem Verfahren synthetisiert, das in D. W. Adamson und J. Kenner, J. Chem. Soc., 1935, S. 286 und J. Chem. Soc., 1937, S. 1551, beschrieben worden ist.

#### Beispiel 3

(Zubereitung der Verbindung Nr. 36)

46 g (0,22 Mol) Trans-4-n-Hexylcyclohexancarboxylsäure mit 50 ml Thionylchlorid und 100 ml Toluol wurden in einer Flasche mit einem Rückflusskondensator auf einem Wasserbad während 40 Minuten erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid und ungefähr 30 ml Toluol wurden abdestilliert. Andererseits wurden 16 g (0,1 Mol) 2,4-Dicyano-1,4-Hydrochinon in einem Lösungsmittelgemisch von 300 ml Pyridin und 600 ml Toluol gelöst und mit Wasser gekühlt, gefolgt von Rühren. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise eine Toluollösung des Säurechlorids der oben erhaltenen Carboxylsäure während 20 Minuten beigegeben, gefolgt von fortwährendem Rühren während 10 Minuten und anschliessendem Erhitzen unter Rühren auf einem Wasserbad während 30 Minuten. Nach dem Eiskühlen wurden 6n Salzsäure tropfenweise beigegeben, gefolgt von Trennung,

Waschen der sich ergebenden organischen Schicht mit 6n Salzsäure, einer saturierten wässrigen Natriumchlorid-lösung, anschliessend mit 2n Natriumhydroxid, einer saturierten wässrigen Natriumchloridlösung und Wasser, in dieser Reihenfolge, und dann Abdestillieren von Toluol, um einen Kristall als Rückstand zu erhalten. Dieser Kristall wurde aus Äthanol rekristallisiert, um 30,6 g eines farblosen Kristalls aus objektiven 2,3-Dicyano-1,4-bis(Trans-4-Hexylcyclohexylcarboxy)Benzen (Ausbeute: 68,4%, bezogen auf 2,4-Dicyano-1,4-Hydrochinon) zu erhalten. Dieser Kristall ergab einen nematischen Flüssigkristall mit einem Schmelzpunkt von 131,5 °C und eine isotrope Flüssigkeit bei 206 °C. Die Tatsache, dass dieser Kristall die objektive Verbindung war, wurde durch die folgende Elementaranalyse und die Infrarotabsorptionsspektren der Fig. 3 bestätigt.

Name des Elementes	Analytischer Wert	Berechneter Wert (in Einheiten von C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
C	74,6%	74,41%
H	8,8%	8,82%
N	5,0%	5,1%

Die Verbindungen Nrn. 32–38, 83–87 und 95–101 wurden auch in ähnlicher Weise hergestellt.

#### Beispiel 4

(Anwendungsbeispiel 1)

Eine Flüssigkristallmischung bestehend aus zwei Anteilen p'-Pentylphenyl-p-Methoxybenzoat und einen Anteil p'-Pentylphenyl-p-Hexyloxybenzoat weist einen nematischen Temperaturbereich von 15–48 °C und ein  $\Delta\epsilon$  von +0,1 auf und wurde als Grundflüssigkristall verwendet. Verbindungen der Formel I wurden mit 9 g dieser Basismischung vermischt, wie in Fig. 13 dargestellt ist. Dann wurde als Gast 1 Gew.-% eines Farbstoffs (D-16 oder D-27 der Firma BDH) beigemischt. Das resultierende Material wurde in eine Flüssigkristallzelle versiegelt, die einen Substratabstand von ungefähr 10  $\mu\text{m}$  aufwies und anschliessend wurde eine vertikale Ausrichtung veranlasst, gefolgt von einem Aufbringen einer Spannung mit einer Frequenz von 1 kHz, um den sogenannten Gast-Wirt-Effekt zu beobachten. Daraus ergaben sich die Resultate der Tabelle 13. Im Falle des Farbstoffes D-16 wurde die Durchlässigkeit bei 600 nm und beim Farbstoff D-27 bei 610 nm bestimmt.

Tabelle 13

Hinzugefügte Verbindung (I)	Hinzugefügter Betrag (g)	$\Delta\epsilon$	Farbstoff	V <sub>th</sub> (Volt)	V <sub>sat</sub> (Vol-t)
No. 18	0,9	-1,5	D-16	3,0	4,0
No. 11	0,9	-1,5	D-16	3,0	4,0
Gemisch von Nrn. 2, 3, 4, 5 und 6 in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 1 : 1 : 1	1,0	-1,5	D-27	3,6	5,0
Nr. 34	1,1	-2,3	D-16	3,3	4,5
Gemisch von Nrn. 46, 51, 56, 62 und 64 in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 : 3 : 2 : 2	1,13	-2,3	D-27	1,6	2,4

V<sub>th</sub>: Schwellspannung  
V<sub>sat</sub>: Sättigungsspannung

#### Beispiel 5

(Anwendungsbeispiel 2)

Eine Flüssigkristallzusammensetzung bestehend aus 33,5 Anteilen p'-Pentylphenyl-p-Methoxybenzoat, 16,5 Anteilen p'-Pentylphenyl-p-Hexyloxybenzoat, 16,5 Anteilen p'-Äthoxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat und 33,5 Anteilen p'-Hexyloxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat weist ein negatives  $\Delta\epsilon$  und einen N-I-Punkt von 58,4 °C auf und selbst falls es bei -5 °C für eine längere Zeit aufbewahrt wird, kann keine Ausfällung festgestellt werden. Zu diesem Gemisch wurden 1 Gew.-% eines Antrachinon-Farbstoffes (D-16 gefertigt von BDH Company) als Gast zugesetzt und

das entstandene Material wurde in einer Zelle mit einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$  versiegelt und vertikal ausgerichtet, gefolgt von einer Messung der Änderung der Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Spannung bei einer Wellenlänge von 600 nm, um den Gast-Wirt-Effekt zu beobachten und die Betätigungscharakteristik aufzuzeichnen. Es wurde eine Schwellspannung von 4,8 V und eine Sättigungsspannung von 6,3 V gefunden.

Andererseits wurden Verbindungen der Formel I mit 80 Anteilen des oben erwähnten Basisflüssigkristalls gemischt, s. Tabelle 14, und zu diesen Gemischen wurden ferner 1 Gew.-% des Farbstoffs D-16 als Gast beigemischt und auf ähnliche Weise wie weiter oben der Gast-Wirt-Effekt erforscht. Die Resultate sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14

Hinzugefügte Verbindungen	Hinzugefügter Betrag	$\Delta\epsilon$	N-I-Punkt (°C)	V <sub>th</sub> (Volt)	V <sub>sat</sub> (Vol-t)
Gemisch der Verbindungen Nrn. 17, 18 und 19 in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 4 : 3	20 Anteile	-3,8	50,5	1,7	2,6
Gemisch der Verbindungen Nrn. 33, 34 und 35 in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 3 : 4	8,89 Anteile	-2,3	66,4	3,2	4,5
Gemisch der Verbindungen Nrn. 4, 5 und 19 in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 4 : 3	20 Anteile	-3,2	44,0	1,9	2,9
Gemisch der Verbindungen Nrn. 9, 10 und 11 in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 3 : 4	20 Anteile	-3,8	46,9	1,7	2,6

## Beispiel 6

(Anwendungsbeispiel 3)

1 Gew.-% eines Anthrachinon-Farbstoffs D-52 (hergestellt durch die BDH Company) wurde dem gleichen Basisflüssigkristall wie in Beispiel 5 beigemischt und der Gast-Wirt-Effekt in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 gemessen, doch bei einer Wellenlänge von 540 nm. Die Schwellspan-

nung lag bei 4,8 V und die Sättigungsspannung bei 6,3 V. Andererseits wurden Verbindungen der Formel I zu 75 Anteilen des Basisflüssigkristalls addiert, s. Tabelle 15, und dem entstehenden Gemisch wurden 1 Gew.-% des Farbstoffes D-52 beigemischt, gefolgt von den gleichen Messungen wie bei Beispiel 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15

Hinzugefügte Verbindungen	Hinzugefügter Betrag	$\Delta\epsilon$	N-I-Punkt (°C)	$V_{th}$ (Volt)	$V_{sat}$ (Vol-t)
Gemisch der Verbindungen Nrn. 7, 14 und 22 in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 1	13,4 Anteile	-3,8	50,3	1,8	2,8
Gemisch der Verbindungen Nrn. 9, 16, 18, 22 und 41 in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 1 : 1 : 1	25 Anteile	-4,3	47,0	1,5	2,4
Gemisch der Verbindungen Nrn. 10, 16, 65, 66, 67 und 94 in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 5 : 4 : 4 : 4 : 4	25 Anteile	-4,4	59,2	1,5	2,5

## Beispiel 7

(Anwendungsbeispiel 4)

Eine Flüssigkristallmischung wurde vorbereitet, bestehend aus den Verbindungen Nrn. 9, 15, 16 und 17 (jede 5,1 Anteile);

p'-Butoxyphenyl-Trans-4-n-Propylcyclohexancarboxylat, p'-Butoxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat, p'-Hexyloxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat und

p'-Methoxyphenyl-Trans-4-n-Pentylcyclohexancarboxylat (13,3 Anteile),

4-n-Pentyl-n-Hexyloxybiphenyl (10,2 Anteile), und

4-n-Pentyl-4'-Äthoxybiphenyl (16,2 Anteile).

Diese Flüssigkristallzusammensetzung hatte einen N-I-Punkt von 57°C, eine Viskosität von 0,065 Pa.s bei 25°C und eine dielektrische Anisotropie von -5,1.

## Beispiel 8

(Anwendungsbeispiel 5)

Eine Flüssigkristallmischung wurde vorbereitet, bestehend aus den Verbindungen Nrn. 9, 10 und 11 (jede 4 Anteile); Verbindungen Nrn. 55 und 56 (jede 5 Anteile);

p'-Butoxyphenyl-Trans-4-n-Propylcyclohexancarboxylat, p'-Äthoxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat, 25 p'-Methoxyphenyl-Trans-4-n-Butylcyclohexancarboxylat, p'-Äthoxyphenyl-Trans-4-n-Propylcyclohexancarboxylat und

p'-Methoxyphenyl-Trans-4-n-Pentylcyclohexancarboxylat (jede 10 Anteile); und

30 p'-n-Propylphenyl-p-n-Hexanoyloxybenzoat, p'-n-Heptylphenyl-p-n-Hexanoyloxybenzoat, und p'-n-Hexyloxyphenyl-p-n-Butylbenzoat (jede 6 Anteile); und eine Flüssigkristallmischung ZLI 1275, hergestellt durch Merck (10 Anteile).

35 Keine Kristallausfällung aus dieser Flüssigkristallmischung, selbst bei einem Aufbewahren bei -15°C, für längere Zeit. Diese Mischung hatte einen N-I-Punkt von 68°C, eine dielektrische Anisotropie von -5,1 und eine Viskosität von 0,06 Pa.s bei 25°C. Der Gast-Wirt-Effekt wurde 40 gemessen unter Benutzung eines Farbstoffes D-16 und ergab eine Schwellspannung  $V_{th}$  von 1,5 V, eine Sättigungsspannung  $V_{sat}$  von 2,5 V und Ansprechzeiten von 95 msec ( $\tau_{Anstieg}$ ) und 280 msec ( $\tau_{Abfall}$ ). Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt mit einem Abstand von 10  $\mu$ m und einer Auf- 45 prägespannung von 3 V.

FIG. 1

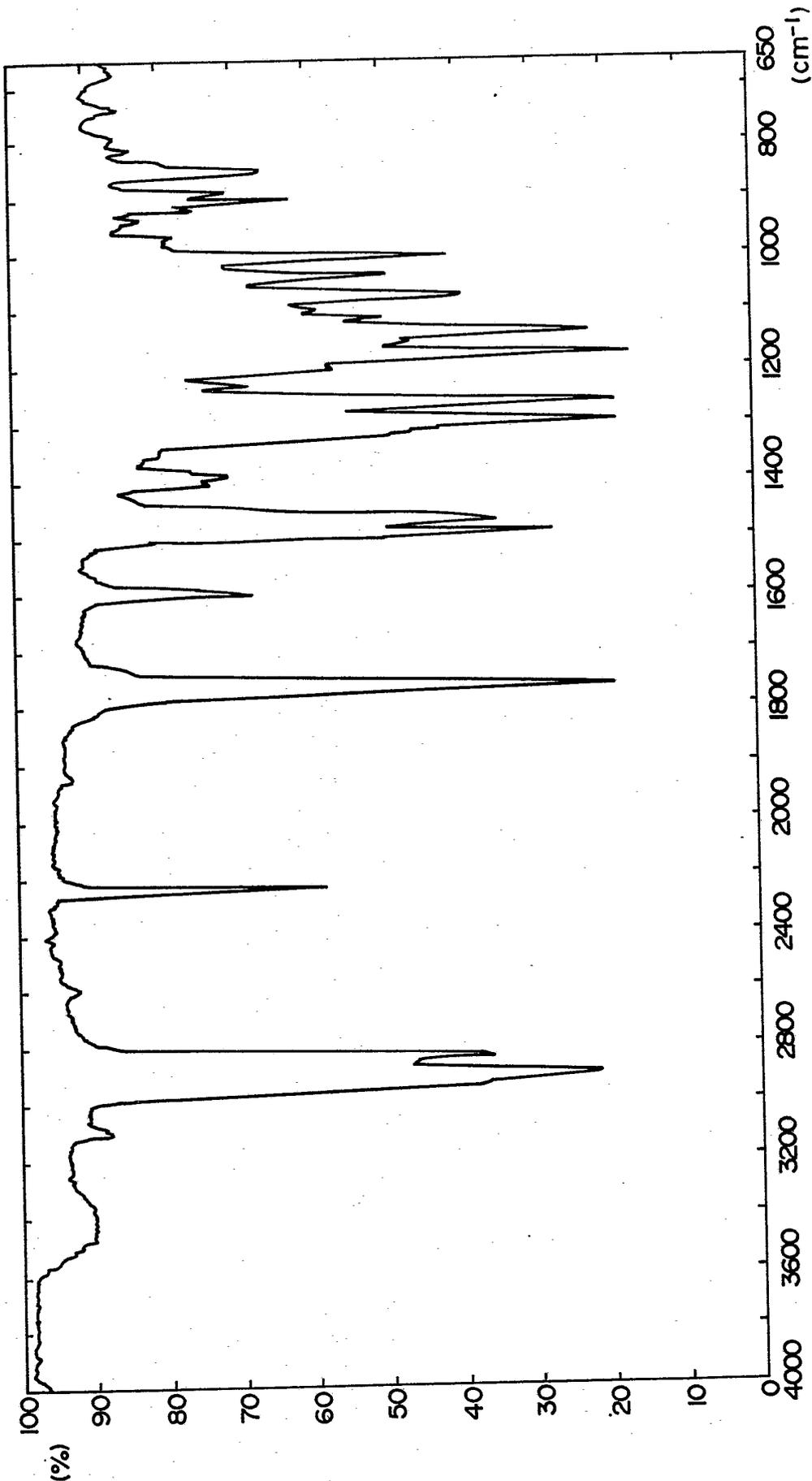


FIG. 2

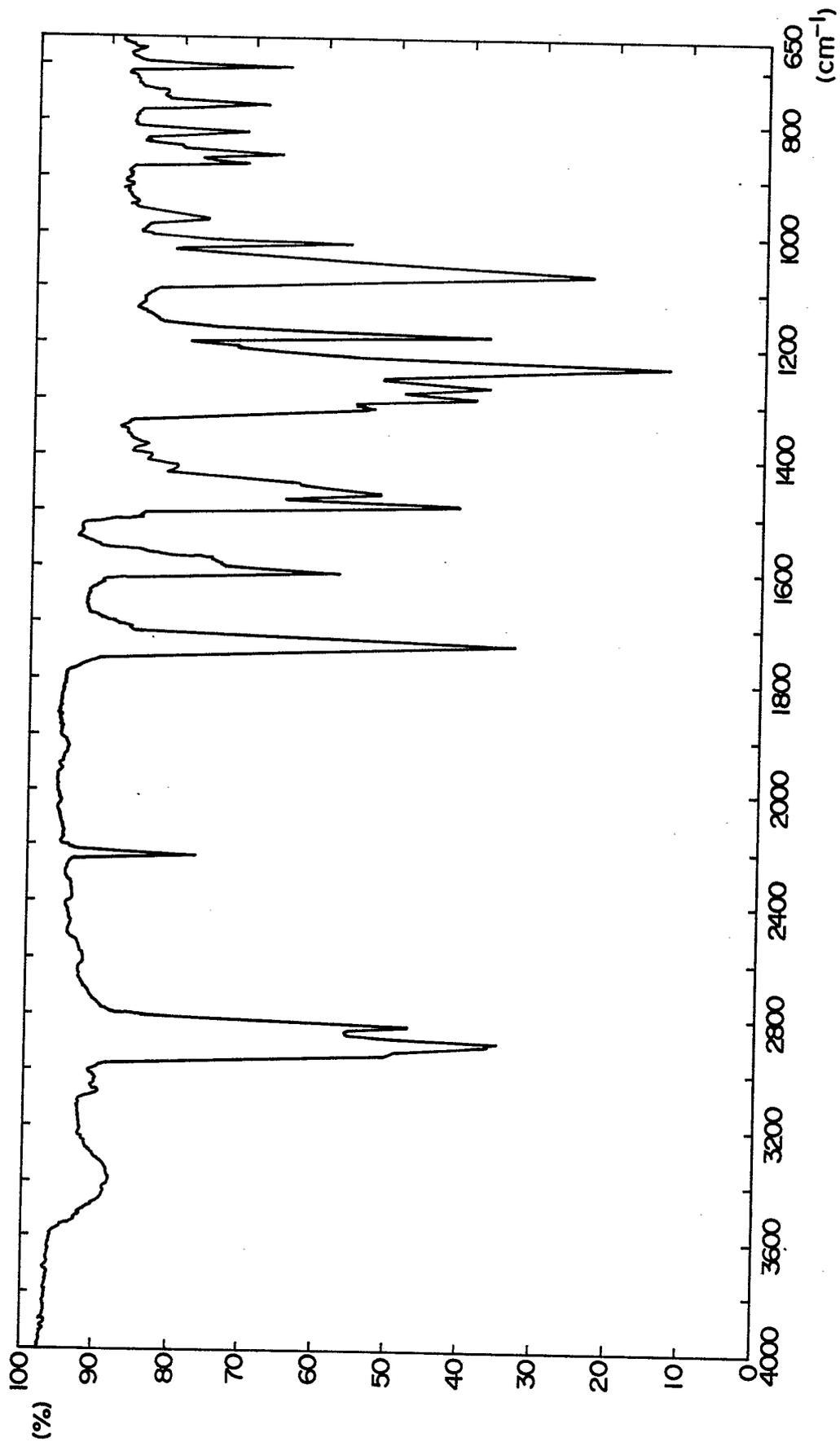


FIG. 3

