



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 014

Int.Cl.³

3(51) C 07 D239/26

C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 07 D/ 2337 958
(31) 7653/80

(22) 01.10.81
(32) 14.10.80

(44) 24.08.83
(33) CH

(71) siehe (73)
(72) BOLLER, ARTHUR,DR.;SCHADT, MARTIN,DR.;VILLIGER, ALOIS,DR.;CH;
(73) F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO AG, BASEL, CH
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59670/18/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **FLUESSIGKRISTALLINES GEMISCH**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von disubstituierten Pyrimidinen für die Anwendung als Flüssigkristallmischungen, beispielsweise in elektro-optischen Vorrichtungen. Ziel ist, die Viskosität und Mesophasenbereiche von Flüssigkristallmischungen zu verbessern. Erfindungsgemäß werden neue Verbindungen der Formel I, hergestellt, worin die Symbole Y für Stickstoff und Z für =CH- oder Z für Stickstoff und Y für =CH- stehen, R¹ Alkyl und R² Cyano, Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, der Ausdruck Alkyl geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem der Reste R¹ und R² auch eine verzweigte Alkylgruppe C₂H₅-CH(CH₃)-(CH₂)_n- bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkylgruppen höchstens 14 beträgt. Formel 1

233795 8

- 1 -

Berlin, den 23.2.1982

AP C 07 D/233 795/8

(59 670/18)

Verfahren zur Herstellung von disubstituierten
Pyrimidinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von disubstituierten Pyrimidinen sowie flüssigkristalline Gemische mit einem Gehalt an erfindungsgemäß hergestellten disubstituierten Pyrimidinen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können auf allen Gebieten verwendet werden, in denen Flüssigkristalle üblicherweise Verwendung finden, insbesondere auch in elektro-optischen Vorrichtungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der Europäischen Offenlegungsschrift Nr. 14 885, welche der DDR-Patentanmeldung AP C 07 D/218 811 entspricht, sind Verbindungen mit drei Ringen bekannt, wovon einer ein Pyrimidinring und mindestens einer ein Cyclohexanring ist. Diese sind, im Unterschied zu den erfindungsgemäßen Pyrimidinderivaten, in 2-Stellung des Pyrimidinringes durch eine p-Cyanophenyl- oder eine trans-4-Cyanocyclohexylgruppe substituiert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer disubstituierter Pyrimidine für die Anwendung in elektro-optischen

233795 8

-1a-

23.2.1982

AP C 07 D/233 795/8

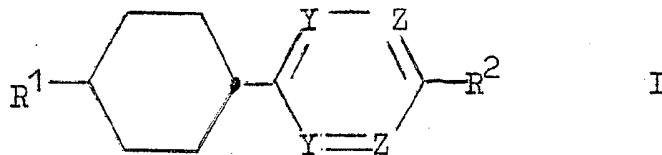
(59 670/18)

Vorrichtungen, die eine Verbesserung der Viskosität und der Mesophasenbereiche von Flüssigkristallmischungen ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue disubstituierte Pyrimidine mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung sowie flüssigkristalline Gemische, die die erfindungsgemäß hergestellten disubstituierten Pyrimidine enthalten aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden neue trans-(4-Alkylcyclohexyl)pyrimidine der allgemeinen Formel



hergestellt, worin die Symbole Y für Stickstoff und Z für -CH- oder Z für Stickstoff und Y für -CH- stehen, R¹ Alkyl und R² Cyano, Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, der Ausdruck Alkyl geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem der Rest R¹ oder R² auch eine verzweigte Alkylgruppe C₂H₅-CH(CH₃)-(CH₂)_n- bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkylgruppen höchstens 14 beträgt.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Herstellung der Verbindungen der obigen Formel I, flüssigkristalline Mischungen, welche diese Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung in elektro-optischen Vorrichtungen.

5

Der Ausdruck "Alkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl geradkettige Alkylgruppen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, als auch verzweigt-
10 kettige Alkylgruppen, wie Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl und dergleichen. In der obigen Formel I kommen jedoch als verzweigte Alkylgruppen definitionsgemäss nur 2-Methylbutyl, 3-Methylpentyl und 4-Methylhexyl in Betracht. Ferner ist in den-
15 jenigen Verbindungen der Formel I, welche zwei Alkylgruppen besitzen, mindestens eine der Gruppen geradkettiges Alkyl und die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Alkylgruppen höchstens 14. Der im folgenden verwendete Ausdruck "Alkoxy" bezeichnet Alkyloxygruppen, worin Alkyl
20 die obige Bedeutung haben kann.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind besonders wertvoll als Komponenten von flüssigkristallinen Mischungen und besitzen zum grössten Teil selbst flüssigkristalline
25 Eigenschaften, wobei die optisch aktiven Verbindungen mit einer verzweigten Alkylgruppe im allgemeinen eine cholesterische und/oder smektische und die übrigen Verbindungen der Formel I eine nematische und/oder smektische Phase aufweisen.

30 Diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Y für =CH-, Z für Stickstoff und R² für Cyano stehen, besitzen eine hohe positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten). Die übrigen Verbindungen der Formel I
35 besitzen eine kleinere Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind mit allen bekannten Flüssigkristallen mischbar und können in allen gebräuchlichen elektro-optischen Vorrichtungen verwendet werden, wobei die Auswahl der Mischungskomponenten im
5 allgemeinen vom speziellen Verwendungszweck abhängt. Vorzugsweise werden die erfindungsgemässen Verbindungen jedoch zur Herstellung nematischer und cholesterischer Mischungen mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten verwendet.

10

Solche Mischungen (und Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie) orientieren sich in einem elektrischen Feld mit der Richtung ihrer grössten Dielektrizitätskonstante, d.h. mit ihren Längsachsen parallel zur
15 Feldrichtung. Dieser Effekt wird u.a. in der von J.H. Heilmeyer und L.A. Zanoni [Applied Physics Letters 13, 91 (1968)] beschriebenen Wechselwirkung zwischen eingelagerten Molekülen und den flüssigkristallinen Molekülen (Guest-Host interaction) ausgenutzt. Eine weitere interessante
20 Anwendung der dielektrischen Feldvorrichtung liegt in der von M. Schadt und W. Helfrich [Applied Physics Letters 18, (1971)] gefundenen Drehzelle sowie bei der in Molecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355 (1972) beschriebenen Kerrzelle vor.

25

Bei dieser elektro-optischen Drehzelle handelt es sich im wesentlichen um einen Kondensator mit lichtdurchlässigen Elektroden, dessen Dielektrikum von einem nematischen Kristall mit $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ gebildet wird. Die Moleküllängsachsen des
30 flüssigen Kristalles sind im feldfreien Zustand schraubenförmig zwischen den Kondensatorplatten angeordnet, wobei die Schraubenstruktur durch die vorgegebene Wandorientierung der Moleküle bestimmt ist. Nach dem Anlegen einer elektrischen Spannung an die Kondensatorplatten stellen sich die
35 Moleküle mit ihren Längsachsen in Feldrichtung (d.h. senkrecht zur Plattenoberfläche) ein, wodurch linear polarisiertes Licht im Dielektrikum nicht mehr gedreht wird (der flüssige Kristall wird senkrecht zur Oberfläche der

Platten einachsig). Dieser Effekt ist reversibel und kann dazu verwendet werden, die optische Transparenz des Kondensators elektrisch zu steuern.

5 Ferner ist bekannt, dass die Zugabe von cholesterischen Substanzen (oder allgemeiner löslichen, optisch aktiven Substanzen solange die Gesamtmischung flüssigkristallin bleibt) zu einer Matrix nematischer Flüssigkristalle mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten zu
10 einem cholesterischen Gemisch führt, welches durch Anlegen eines elektrischen Feldes einen cholesterisch-nematischen Phasenübergang erfährt. Dieser Phasenübergang ist reversibel und ermöglicht hohe Schaltgeschwindigkeiten der mit derartigen Mischungen betriebenen elektrooptischen Vor-
15 richtungen.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Verbindungen, insbesondere diejenigen, worin R^2 Alkyl bedeutet, niedrigere Viskosität aufweisen. Sie sind somit geeignet die
20 Ansprechzeiten von Mischungen zu verbessern. Ferner können die Verbindungen der Formel I, worin Y für =CH-, Z für Stickstoff und R^2 für Cyano stehen, dazu verwendet werden, die Schwellenspannungen von Mischungen zu verringern. Die erfindungsgemässen Verbindungen besitzen zudem zum Teil
25 grosse Mesophasenbereiche, insbesondere im Vergleich zu bekannten Dialkylverbindungen. Sie sind farblos und weisen eine hohe Stabilität gegen chemische Einflüsse und UV-Strahlung auf.

30 Von den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, worin Y für =CH-, Z für Stickstoff und R^2 entweder für p-Alkylphenyl oder für Cyano steht und diejenigen, worin Y für Stickstoff, Z für =CH- und R^2 für Alkyl steht. Bevorzugte Alkylgruppen sind die geradkettigen Alkylgruppen mit
35 2 bis 7 Kohlenstoffatomen.

Als Beispiele von bevorzugten Verbindungen der Formel I können folgende genannt werden:

- 5 trans-5-(4-Methylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-5-(4-Butylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
10 trans-5-(4-Hexylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Methylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Aethylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
15 trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Hexylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril,
trans-2-(4-Aethylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin,
20 trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-butylpyrimidin,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin,
trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin,
trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
25 trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-butylpyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-hexylpyrimidin,
30 trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin,
trans-2-(4-Hexylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin,
trans-2-(4-Hexylcyclohexyl)-5-butylpyrimidin,
trans-2-(4-Hexylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-äthylpyrimidin,
35 trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin,
trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin,
trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin,
trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,

trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-heptylpyrimidin,
5 trans-5-(4-Butylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin,
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin,
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,
trans-5-(4-Hexylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin,
10 trans-5-(4-Hexylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-äthylpyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin,
15 trans-5-(4-Methylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Methylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyri-
20 midin,
trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-butylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyri-
midin,
25 trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-heptylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-(p-butylphenyl)pyri-
30 midin,
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Butylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyri-
midin,
35 trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyri-
midin,
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-butylphenyl)pyri-
midin,

- trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyrimidin,
trans-5-(4-Hexylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyrimidin,
5 trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-äthylphenyl)pyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyrimidin,
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyrimidin,
10 midin,
trans-2-(4-Aethylcyclohexyl)-5-(p-propylphenyl)pyrimidin,
trans-2-(4-Aethylcyclohexyl)-5-(p-pentylphenyl)pyrimidin,
15 trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-(p-propylphenyl)pyrimidin,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-(p-butylphenyl)pyrimidin,
trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-(p-pentylphenyl)pyrimidin,
20 midin,
trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-(p-propylphenyl)pyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-(p-propylphenyl)pyrimidin,
25 trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-(p-butylphenyl)pyrimidin,
trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-(p-pentylphenyl)pyrimidin,
30 2,5-Bis(trans-4-propylcyclohexyl)pyrimidin,
5-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyrimidin,
5-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(trans-4-heptylcyclohexyl)pyrimidin,
5-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(trans-4-propylcyclohexyl)pyrimidin,
35 hexyl)pyrimidin,
5-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyrimidin,
5-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(trans-4-propylcyclo-

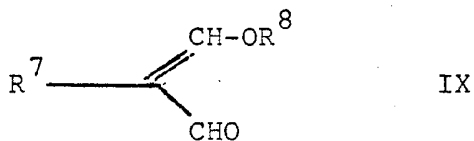
- hexyl)pyrimidin,
 5-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyrimidin,
 (+)-trans-5-[4-(2-Methylbutyl)cyclohexyl]-2-pyrimidin-
 5 dincarbonitril,
 (+)-trans-5-[4-(3-Methylpentyl)cyclohexyl]-2-pyrimidin-
 dincarbonitril,
 (+)-trans-5-[4-(4-Methylhexyl)cyclohexyl]-2-pyrimidin-
 dincarbonitril,
 10 (+)-trans-2-[4-(2-Methylbutyl)cyclohexyl]-5-pyrimidin-
 dincarbonitril,
 (+)-trans-2-[4-(2-Methylbutyl)cyclohexyl]-5-butyl-
 pyrimidin,
 (+)-trans-2-[4-(2-Methylbutyl)cyclohexyl]-5-pentyl-
 15 pyrimidin,
 sowie die Antipoden der optisch aktiven Verbindungen.

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

20

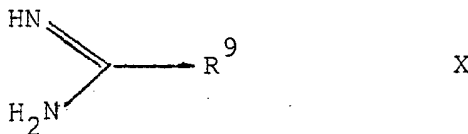
- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

25



- 30 mit einem Säureadditionssalz, vorzugsweise dem Hydrochlorid, einer Verbindung der allgemeinen Formel

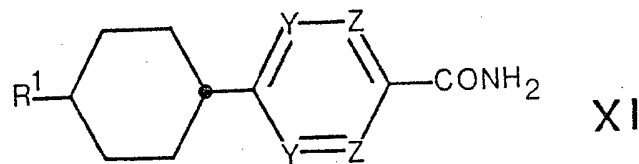
35



worin einer der Reste R^7 und R^9 trans-4-Alkylcyclohexyl und der andere Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellt und R^8 Niederalkyl bedeutet,

5 in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem Alkoholat, umgesetzt,

b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel
10

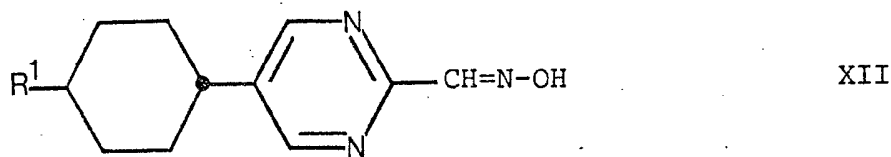


15

worin R^1 , Y und Z die obige Bedeutung haben, dehydratisiert,

20 c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin die Symbole Y für =CH- und Z für Stickstoff stehen und R^2 Cyano darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

25



30

worin R^1 die obige Bedeutung hat, dehydratisiert.

35 Die Umsetzung einer Verbindung der Formel IX mit einem Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel X wird zweckmässig in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkohol wie Methanol, Aethanol, Aethylenglykol und dergleichen, in Gegenwart einer Base durchgeführt. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol und

Aethanol. Die Additionssalze der Verbindungen der Formel X können Salze der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und dergleichen sein. Vorzugsweise wird jedoch das Hydrochlorid der Verbindungen der Formel X verwendet. Bevorzugte Basen sind die Alkalimetallalkoholate, insbesondere Natriummethylat und Natriumäthylat. Der Niederalkylrest R⁸ umfasst zweckmässigerweise Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und dergleichen, und vorzugsweise Methyl und Aethyl. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur, vorzugsweise Raumtemperatur, angewendet.

15

Die Dehydratisierung einer Verbindung der Formel XI kann mit irgendeinem geeigneten Dehydratisierungsmittel wie z.B. mit Phosphoroxychlorid, Phosphorpentoxid, Thionylchlorid, Acetanhydrid oder insbesondere Benzolsulfochlorid und dergleichen durchgeführt werden. Die Dehydratisierung kann in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie Natriumacetat, Pyridin oder Triäthylamin, erfolgen. Sie kann jedoch auch ohne organische Lösungsmittel durchgeführt werden. Gewünschtenfalls kann auch die Base, sofern sie bei der Reaktionstemperatur flüssig ist, als Lösungsmittel dienen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise zwischen etwa 50°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Der Druck ist nicht kritisch und die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Die Dehydratisierung einer Verbindung der Formel XII kann in analoger Weise zur Dehydratisierung einer Verbindung der Formel XI mit einem geeigneten Dehydratisierungsmittel und, gewünschtenfalls, unter Verwendung eines inerten organischen Lösungsmittels und/oder einer Base durchgeführt werden. Die Reaktion kann beispielsweise

mit Phosphoroxychlorid, mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig oder vorzugsweise mit Benzolsulfochlorid in Pyridin erfolgen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise zwischen etwa 50°C und der Rückfluss-
5 temperatur des Reaktionsgemisches. Der Druck ist nicht kritisch und die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Die Verbindungen der Formeln IX und X sind bekannte
10 oder Analoge bekannter Verbindungen [Z. Naturforsch. 33 b, 433 (1978) und 34 b, 1535 (1979)].

Die Herstellung der Ausgangsstoffe der Formeln XI
und XII wird anhand der nachstehenden Reaktionsschemata
15 1 und 2 veranschaulicht, worin R¹ die obige Bedeutung hat.

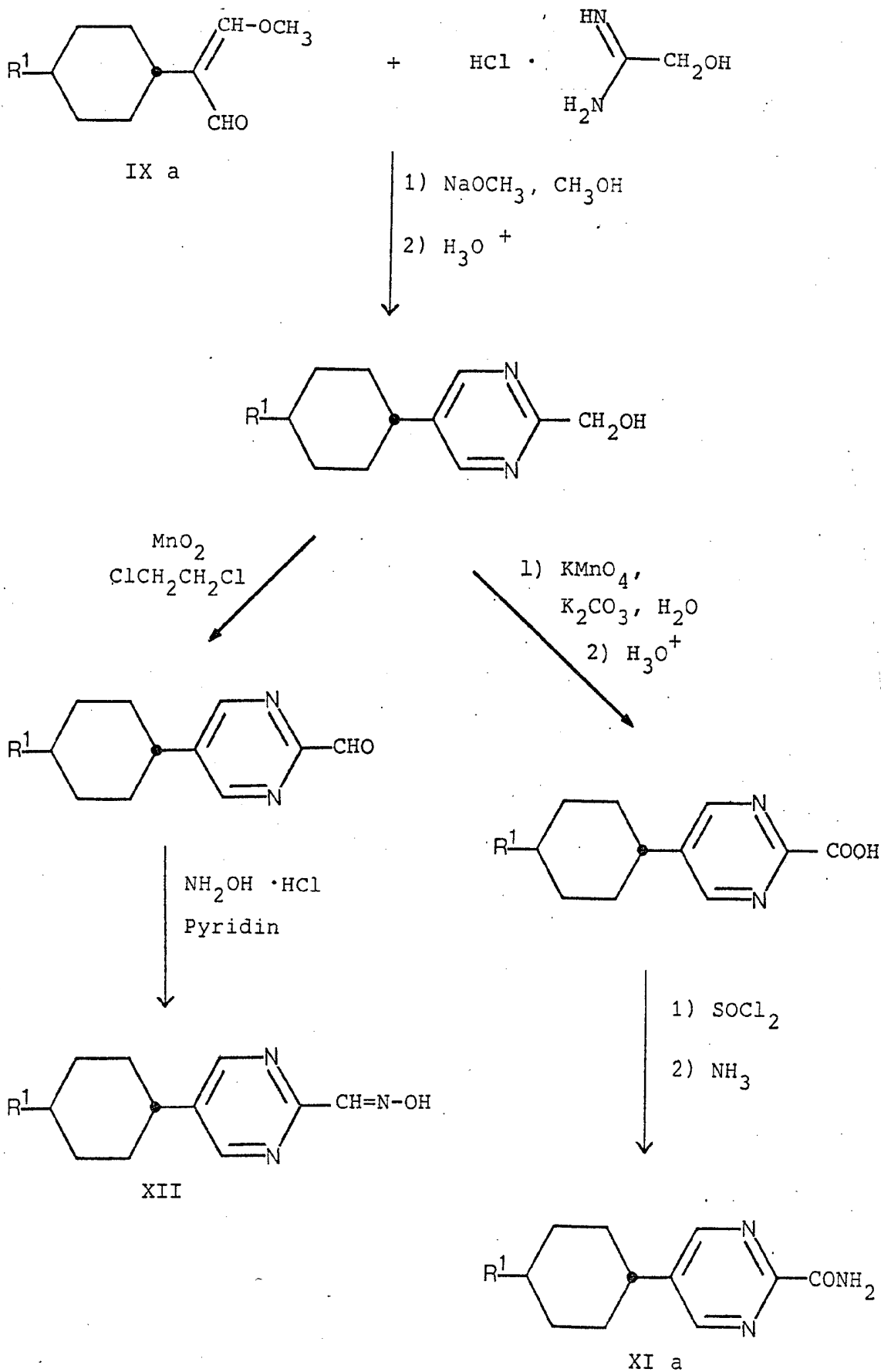
20

25

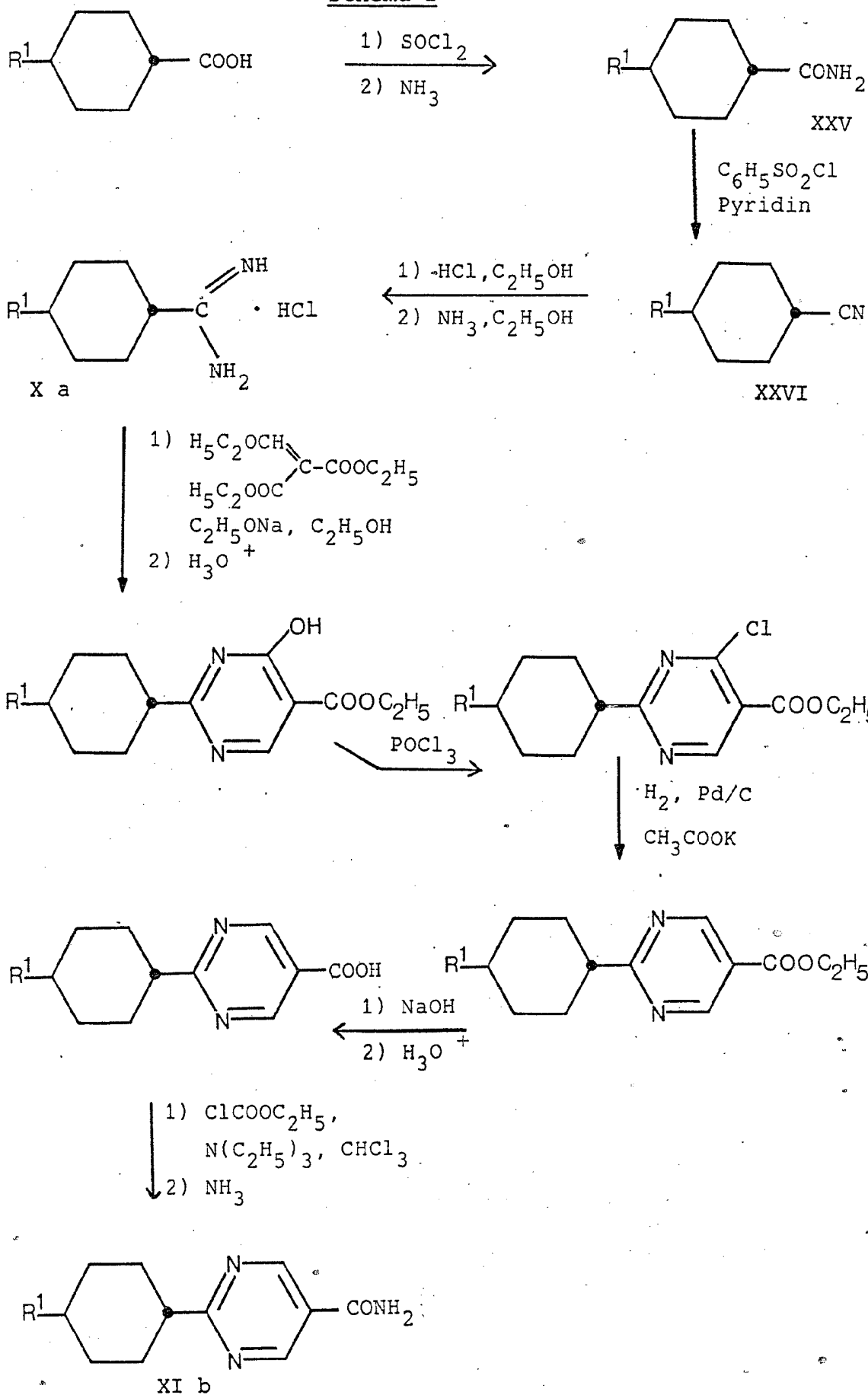
30

35

Schema 1



Schema 2⁻¹³

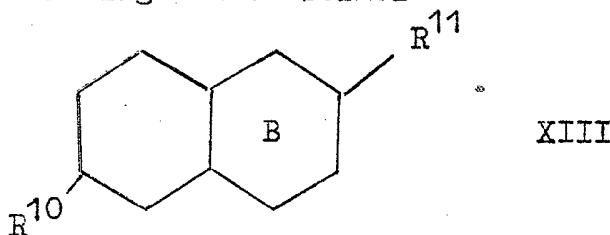


Die in den Schemata 1 und 2 verwendeten Ausgangssubstanzen oder Analoge dieser Verbindungen sind beispielsweise in Z. Naturforsch. 34b, 1535 (1979) und in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37, 189 (1976) bzw. 42, 215 (1977) beschrieben.

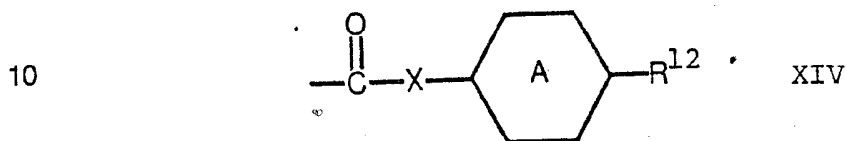
Die Verbindungen der Formel XXVI sind neu und bilden ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie können beispielsweise als Dotierungsmittel in Flüssigkristallmischungen verwendet werden. Ihre Herstellung kann durch Dehydratisierung einer Verbindung der Formel XXV in analoger Weise zur oben beschriebenen Dehydratisierung einer Verbindung der Formel XI erfolgen.

Die Verbindungen der Formel I können in Form ihrer Gemische mit anderen flüssigkristallinen oder nicht flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden, wie z. B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffschen Basen, Azo- oder Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenylester, Bi- und Terphenyle, Phenylcyclohexane, Zimtsäurederivate, Phenyl- und Diphenylpyrimidine, Phenyl-dioxane, Cyclohexylphenylpyrimidine und dergleichen. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann geläufig und bekannt, z. B. aus den DE-OS 2 306 738, 2 306 739, 2 429 093, 2 356 085, 2 636 684, 2 459 374, 2 547 737, 2 641 724, 2 708 276, 2 811 001, DD-PS 139 852, 139 867 und aus der Europäischen Patentanmeldung veröffentlicht unter Nummer 0014885. Viele derartige Substanzen sind zudem im Handel erhältlich.

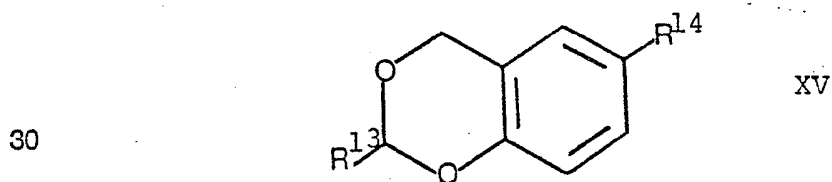
Die erfindungsgemäßen Mischungen können außerdem hydrierte Naphthaline der Allgemeinen Formel



worin Ring B gesättigt oder aromatisch ist und ein
 gegebenenfalls vorhandener gesättigter Ring B mit dem
 zweiten Ring trans-verknüpft ist; R^{10} eine geradkettige
 Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoff-
 5 atomen bezeichnet; R^{11} Cyano, eine geradkettige Alkyl-
 gruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Estergruppe
 der allgemeinen Formel



oder, sofern Ring B gesättigt ist, zusätzlich eine
 15 geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoff-
 atomen bedeutet; in der Estergruppe der Formel XIV
 Ring A entweder aromatisch ist und X Sauerstoff oder
 Schwefel und R^{12} Cyano oder eine geradkettige Alkyl-
 oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen dar-
 20 stellt, oder Ring A einen trans-1,4-disubstituierten
 Cyclohexanring und X Sauerstoff und R^{12} Cyano oder
 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlen-
 stoffatomen bedeutet; und die Gesamtzahl der Kohlen-
 stoffatome in den vorhandenen Alkyl- und/oder Alkoxy-
 25 gruppen höchstens 12 beträgt,
 und/oder Benzdioxane der allgemeinen Formel



worin R^{13} eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 11
 Kohlenstoffatomen bezeichnet; R^{14} Cyano, eine gerad-
 35 kettige Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen
 oder eine Estergruppe der obigen Formel XIV, worin
 X, A und R^{12} die oben gegebene Bedeutung haben, dar-
 stellt; und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den

vorhandenen Alkyl- und Alkoxygruppen höchstens 12 beträgt ,
enthalten.

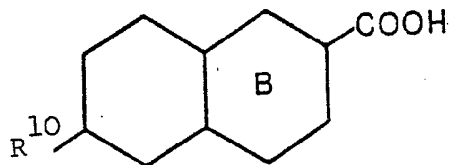
5 Die Verbindungen der Formeln XIII und XV sind neu,
und diejenigen, worin R^{11} bzw. R^{14} eine Estergruppe der
Formel XIV bedeutet, sind zum grössten Teil selbst flüssig-
kristallin. Die übrigen Verbindungen, d.h. die Verbindungen
10 der Formel XIII, worin R^{11} Cyano, geradkettiges Alkyl oder
geradkettiges Alkoxy bedeutet, und die Verbindungen der
Formel XV, worin R^{14} Cyano oder geradkettiges Alkyl bedeu-
tet, sind vor allem als Dotierungsmittel in Flüssigkristall-
mischungen geeignet und im allgemeinen nicht selbst flüssig-
kristallin. Bei Mischungen, die solche Dotierungsmittel
15 enthalten, muss deshalb darauf geachtet werden, dass sie
zusätzlich mindestens eine Verbindung mit flüssigkristallinen
Eigenschaften in ausreichender Menge enthalten, so dass
auch die Gesamtmischung flüssigkristalline Eigenschaften
besitzt.

20

Die Verbindungen der Formel XIII können dadurch herge-
stellt werden, dass man

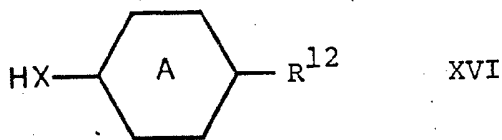
a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XIII,
25 worin R^{11} eine Estergruppe der Formel XIV bedeutet, eine
Verbindung der allgemeinen Formel

30



XVII

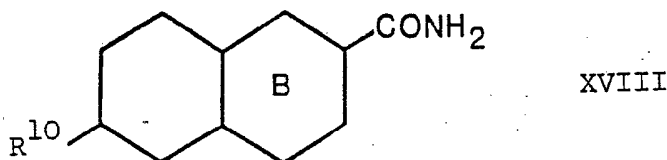
worin R^{10} und B die obige Bedeutung haben,
oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon, beispielsweise
35 das entsprechende Säurechlorid, mit einer Verbindung der
allgemeinen Formel



5

worin X, A und R^{12} die obige Bedeutung haben, verestert,

10 b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XIII, worin R^{11} Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

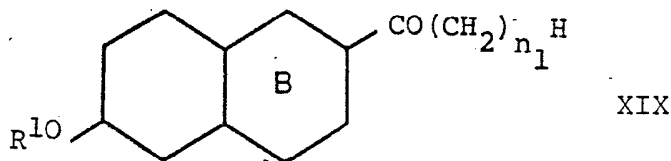


15

20 worin R^{10} und B die obige Bedeutung haben, dehydratisiert,

c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XIII, worin R^{11} eine geradkettige Alkylgruppe bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

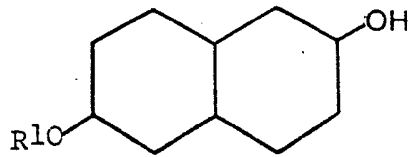
25



30

worin n_1 eine ganze Zahl von 0 bis 10 bezeichnet und R^{10} und B die obige Bedeutung haben, mit Hydrazin in Gegenwart einer Base umgesetzt,

35 d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XIII, worin Ring B gesättigt ist und R^{11} eine geradkettige Alkoxygruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel



XX

5

worin R¹⁰ die obige Bedeutung hat,
veräthert.

10

Die Verbindungen der Formel XVI sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen. Die Herstellung der obigen Verbindungen der Formeln XVII-XX wird anhand der folgenden Reaktionsschemata A-C veranschaulicht, worin R¹⁰, B und n₁ die obige Bedeutung haben, n₂ eine ganze Zahl von 1 bis 10 bezeichnet, das Symbol (w) angibt, dass der betreffende Substituent in α- oder β-Stellung (unter oder über der Zeichenebene) stehen kann, und die unterbrochene Linie (-----) angibt, dass eine der bezeichneten Bindungen eine Doppelbindung ist, hergestellt werden.

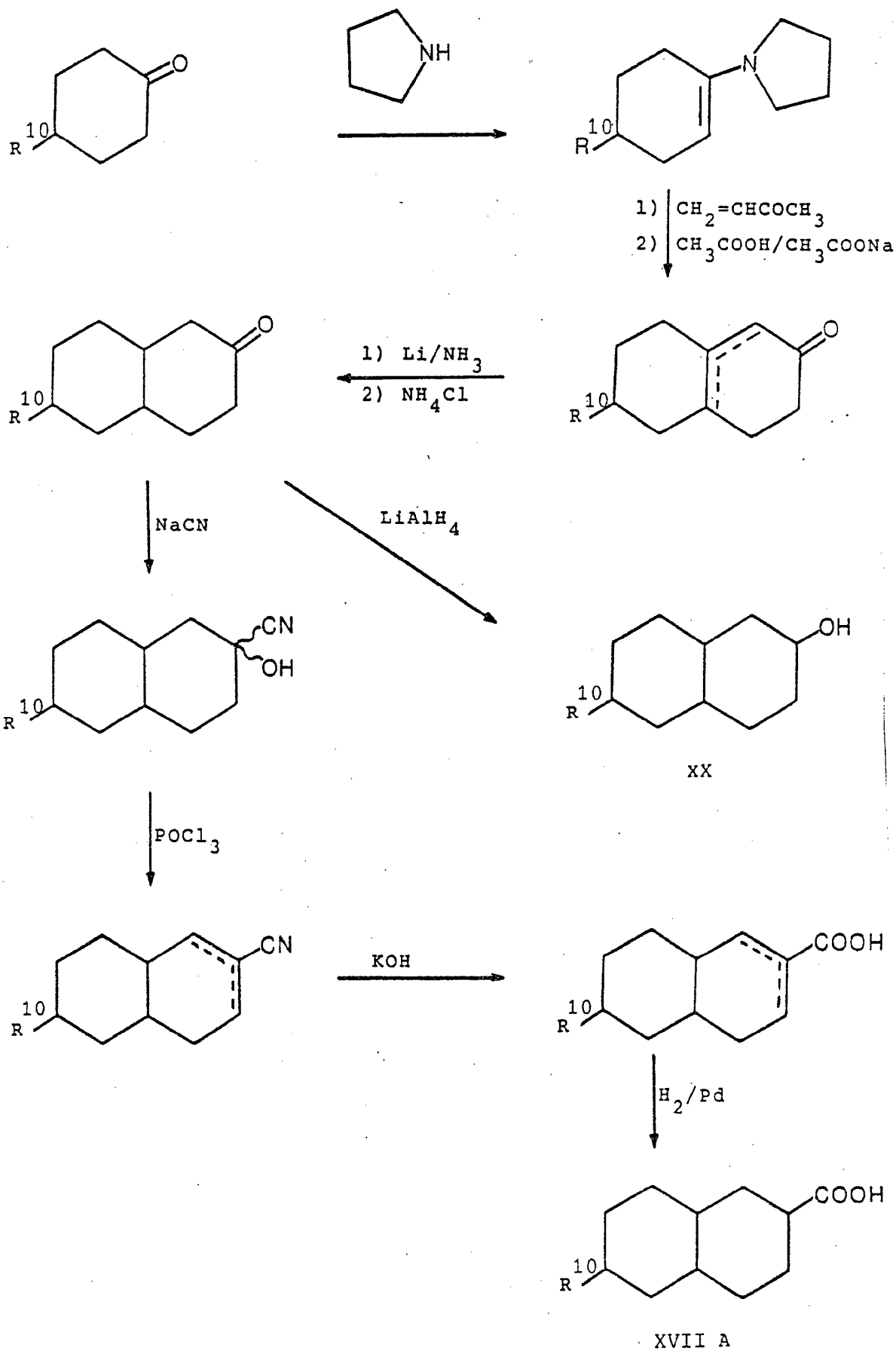
20

25

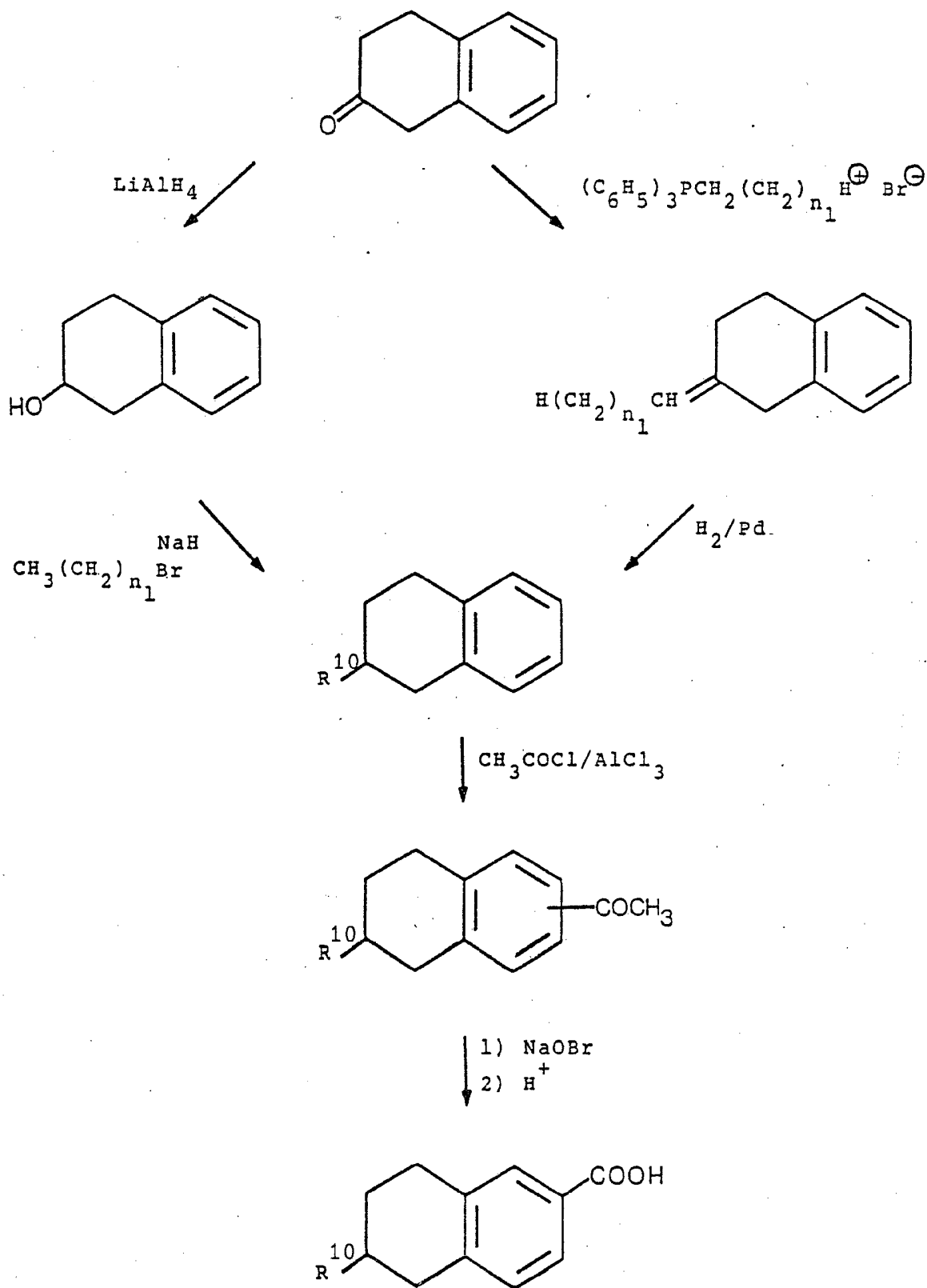
30

35

233795 8

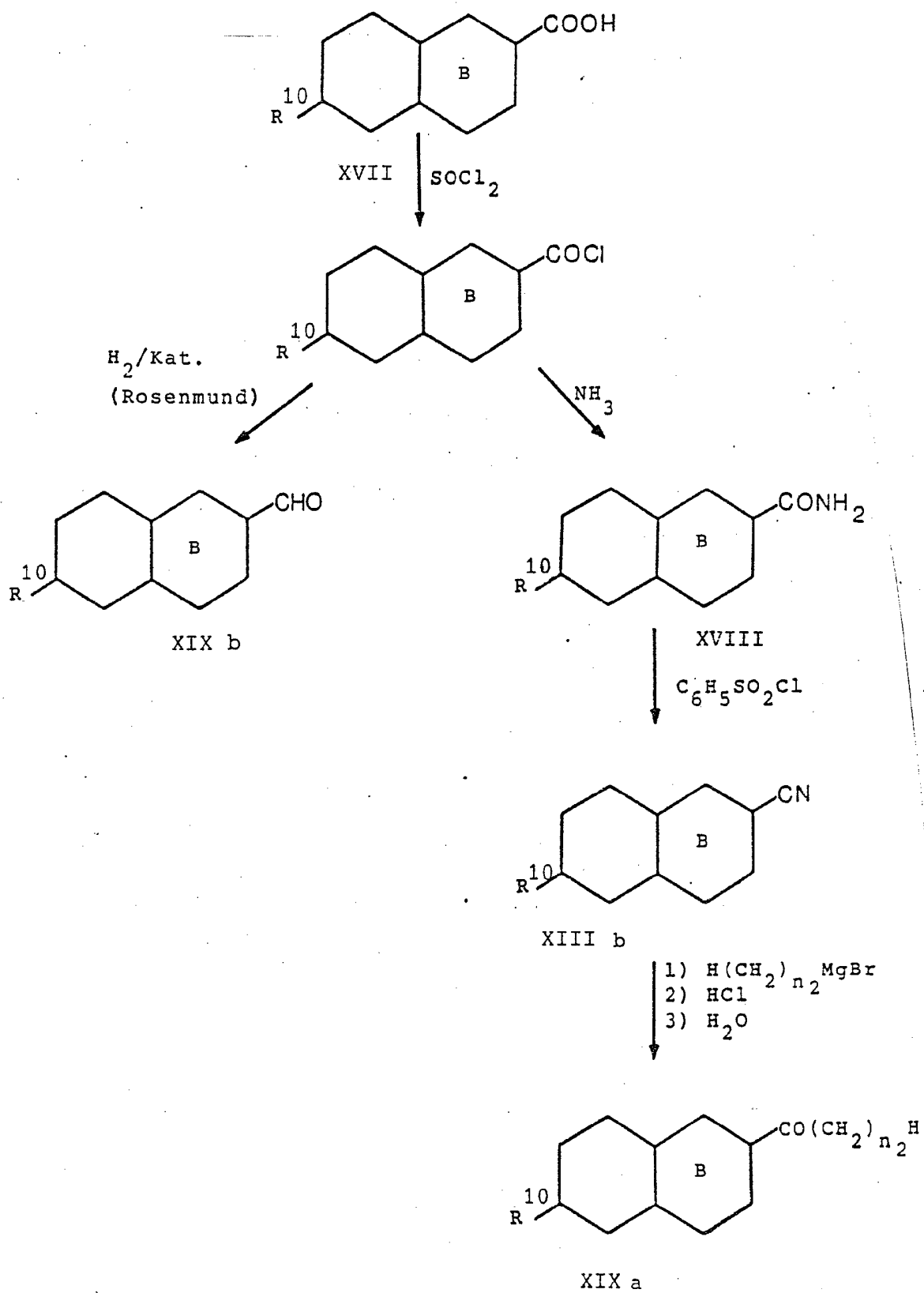


Schema B



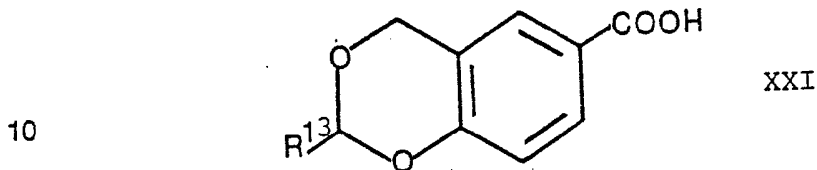
XVII B

Schema c



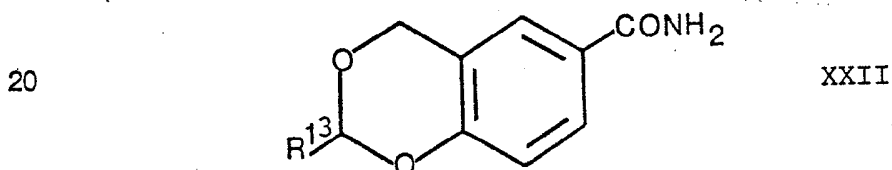
Die Verbindungen der Formel XV können dadurch hergestellt werden, dass man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XV, worin
5 R^{14} eine Estergruppe der Formel XIV bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



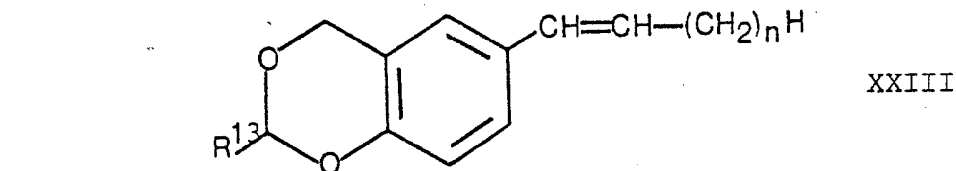
worin R^{13} die obige Bedeutung hat,
mit einer Verbindung der obigen Formel XVI verestert,
15

- b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XV, worin
20 R^{14} Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^{13} die obige Bedeutung hat,
25 dehydratisiert,

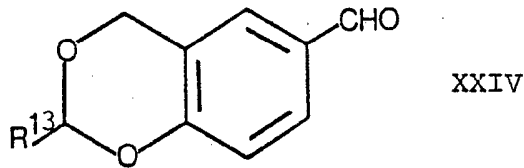
- c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XV, worin
30 R^{14} eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 11 Kohlenstoff-
atomen bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 9 bezeichnet und
R¹³ die obige Bedeutung hat,
katalytisch hydriert,

- 5 d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XV, worin
R¹⁴ Methyl bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
Formel

10



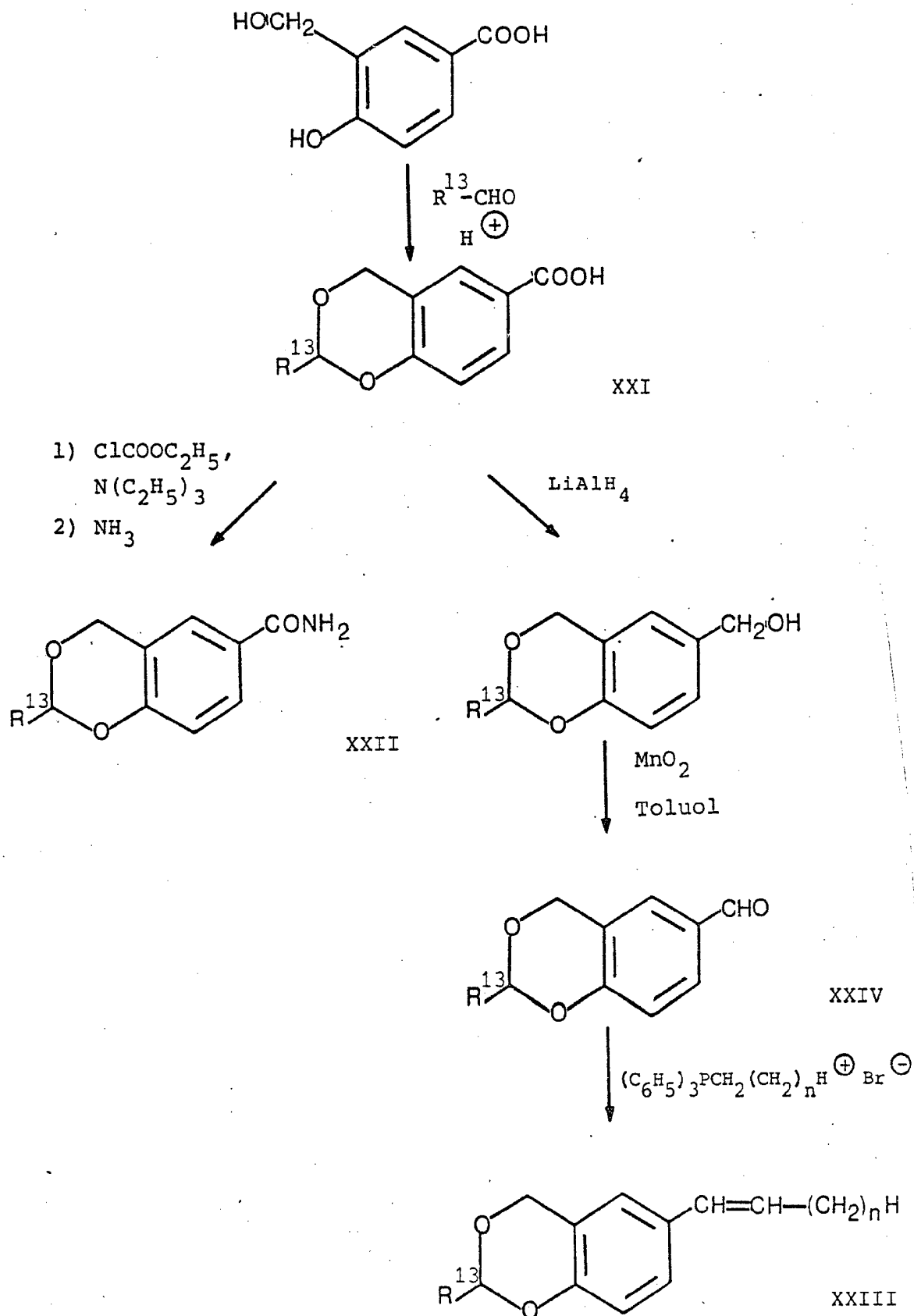
- worin R¹³ die obige Bedeutung hat,
15 mit Hydrazin in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Verbindungen
der Formeln XXI-XXIV können nach folgendem Schema D, worin
R¹³ und n die obige Bedeutung haben, hergestellt werden.
20

25

30

35

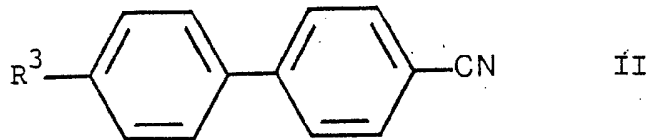


Die erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen enthalten, zusätzlich zu einer oder mehreren Verbindungen der Formel I, vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden Verbindungen:

5

4-Cyanobiphenyle der allgemeinen Formel

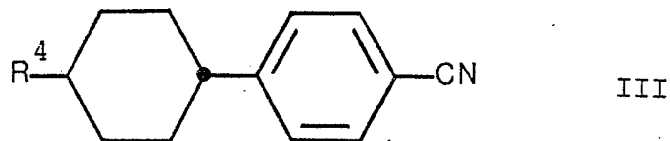
10



worin R³ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,

15 trans-p-(4-Alkylcyclohexyl)benzonnitrile der allgemeinen Formel

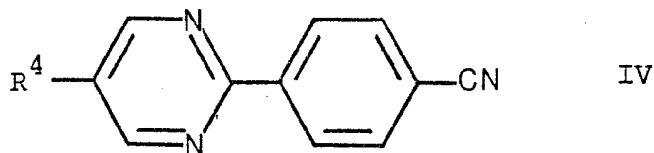
20



worin R⁴ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,

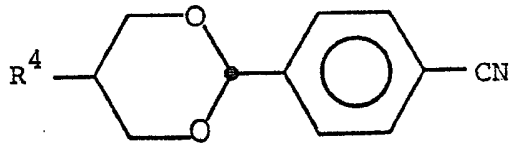
25 p-(5-Alkyl-2-pyrimidinyl)benzonnitrile der allgemeinen Formel

30



worin R⁴ die obige Bedeutung hat,

35 p-(trans-5-Alkyl-m-dioxan-2-yl)benzonnitrile der allgemeinen Formel

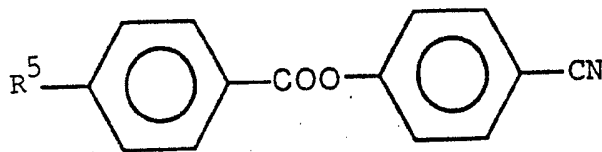


V

5

worin R⁴ die obige Bedeutung hat,
p-Alkylbenzoesäure-p'-cyanophenylester der allgemeinen
Formel

10

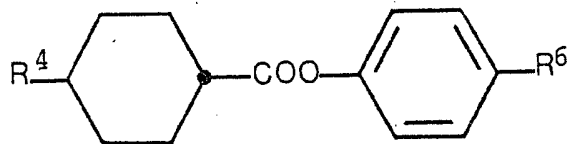


VI

15

worin R⁵ eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis
7 Kohlenstoffatomen bedeutet,
trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure-phenylester der allge-
meinen Formel

20

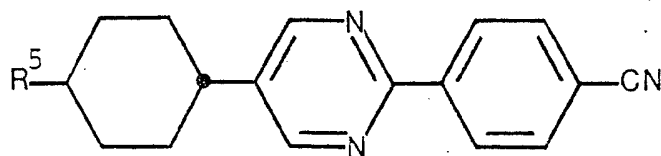


VII

25

worin R⁴ die obige Bedeutung hat und R⁶ Cyano oder
eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlen-
stoffatomen bedeutet,
und trans-p-[5-(4-Alkylcyclohexyl)-2-pyrimidinyl]benzo-
30 nitrile der allgemeinen Formel

35



VIII

worin R^5 die obige Bedeutung hat,

Das Gewichtsverhältnis der Mischungskomponenten entspricht vorzugsweise der eutektischen Zusammensetzung.

5 Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei Verwendung grosser Anteile an Verbindungen der Formel I die Gesamtmischung unter Umständen smektisch werden kann. Der Anteil der Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen kann im allgemeinen etwa 1 bis etwa 40
10 Molprozent, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 30 Molprozent, betragen. In Mischungen, welche Verbindungen der Formel I, worin R^2 p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, enthalten, liegt jedoch der Anteil dieser Verbindungen im allgemeinen zwischen etwa 1 und etwa 20 Mol-
15 prozent, vorzugsweise zwischen etwa 3 und etwa 10 Molprozent der Gesamtmischung.

Die erfindungsgemässen Mischungen können ferner optisch aktive Verbindungen, beispielsweise optisch aktive Bi-
20 phenyle, und/oder dichroitische Farbstoffe, beispielsweise Azo-, Azoxy- und Anthrachinon-Farbstoffe, enthalten. Der Anteil solcher Verbindungen wird durch die gewünschte Ganghöhe (pitch), Farbe, Extinktion, die Löslichkeit und dergleichen bestimmt.

25

Die Herstellung von Gemischen, welche unter anderem Verbindungen der Formel I sowie andere flüssigkristalline und/oder nicht flüssigkristalline Verbindungen enthalten, kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Er-
30 hitzen einer Mischung der Komponenten auf eine Temperatur knapp oberhalb des Klärpunktes und anschliessendes Abkühlen.

Die Herstellung einer elektro-optischen Vorrichtung
35 enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Evakuieren einer geeigneten Zelle und Einbringen der entsprechenden Verbindung oder Mischung in die evakuierte Zelle.

Die Erfindung betrifft ferner alle neuen Verbindungen, Mischungen, Verfahren, Verwendungen und Vorrichtungen wie hierin beschrieben.

Ausführungsbeispiel

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und der neuen Verbindungen der Formeln XIII und XV wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

9,0 g trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbox-
aldehyd werden unter Stickstoffatmosphäre in 150 ml Pyridin
5 gelöst, mit 3,9 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und
bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt. Danach versetzt man
mit 18,3 g Benzolsulfochlorid, wobei die Temperatur auf
ca. 50°C ansteigt. Anschliessend rührt man 6 Stunden bei
einer Badtemperatur von 70°C, giesst das Reaktionsgemisch
10 nach dem Erkalten auf 500 ml Eiswasser und 100 ml konzen-
trierte Salzsäure und extrahiert mit Aether. Der Extrakt
wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, mit Wasser neutral
gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.
Das erhaltene Rohprodukt wird an einer Säule von 275 g
15 Kieselgel mit Hexan/20% Aether chromatographiert. Die (ge-
mäss Dünnschichtchromatographie) fast reinen Fraktionen
werden vereinigt und dreimal aus Hexan umkristallisiert.
Man erhält reines trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimi-
dincarbonitril; Smp. 83,5°C.

20

Der als Ausgangsmaterial verwendete trans-5-(4-Pentyl-
cyclohexyl)-2-pyrimidincarboxaldehyd kann wie folgt herge-
stellt werden:

25 a) 9,1 g 2-Hydroxyacetamidin-hydrochlorid werden unter
Stickstoffatmosphäre in einer Lösung von 17,8 g 3-Methoxy-
2-(trans-4-pentylcyclohexyl)acrolein (Herstellung analog
zu der in Z. Naturforsch. 34 b, 1535 (1979) beschriebenen
3-Aethoxyverbindung) in 150 ml absolutem Methanol suspen-
30 diert. Anschliessend wird eine frisch aus 3,1 g Natrium
in 75 ml absolutem Methanol hergestellte Natriummethyl-
at-Lösung zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur ge-
rührt und dann durch Zugabe von ca. 3 ml konzentrierter
Salzsäure auf pH 4 gestellt. Danach wird vom Niederschlag
35 abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit
Wasser und Aether versetzt. Das Produkt wird in die orga-
nische Phase gebracht und diese mit Wasser gewaschen, über
Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Das

erhaltene Rohprodukt wird an einer Säule von 425 g Kiesel-
gel mit Toluol/10% Aceton chromatographiert. Die (gemäss
Dünnschichtchromatographie) reinen Fraktionen von trans-
5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbinol werden ver-
einigt und eingedampft. Ausbeute: 6,8 g.

b) Eine Lösung von 12,0 g trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-
2-pyrimidincarbinol in 300 ml Aethylenchlorid wird mit
21,7 g aktiviertem Braunstein versetzt. Das Gemisch wird
zum Sieden erhitzt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein
Ausgangsmaterial mehr festgestellt werden kann (ca. 4
Stunden) und filtriert. Nach Eindampfen des Filtrates erhält
man 9,0 g öligen, (gemäss Dünnschichtchromatographie) fast
reinen trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimidincarboxal-
dehyd.

In analoger Weise können folgende Verbindungen herge-
stellt werden:

trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-pyrimidincarbonitril;
Smp. 81°C

(+)-trans-5-[4-(2-Methylbutyl)cyclohexyl]-2-pyrimi-
dincarbonitril; Smp. 47,5°C.

25

Beispiel 2

Zu einem Gemisch von 9,45 g trans-2-(4-Propylcyclo-
hexyl)-5-pyrimidincarboxamid und 55 ml Pyridin gibt man
unter Rühren 20,3 g Benzolsulfochlorid. Nach 2 Stunden giesst
man die Lösung auf eine Mischung von 100 g Eis und 90 ml
halbkonzentrierter Salzsäure. Das ausgefallene Produkt wird
in Aether aufgenommen und der Aetherextrakt mit Wasser
neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohpro-
dukt wird durch Chromatographie an 200 g Kieselgel mit
Hexan/Benzol 1:1 und anschliessende Kugelrohrdestillation
bei 135°C/0,05 mmHg gereinigt. Man erhält trans-2-(4-
Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril; Smp. 74°C, Klp.
89,5°C, smektisch-nematischer Phasenübergang 71,5°C (monotrop).

Das als Ausgangsmaterial verwendete trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarboxamid kann wie folgt hergestellt werden:

5 a) Ein Gemisch von 52,1 g trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure und 200 ml Thionylchlorid wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Benzol eingedampft. Das gebildete, ölige Säurechlorid wird in 200 ml
10 Methylchlorid gelöst und zu 500 ml Methylchlorid, in welches Ammoniak eingeleitet wird, gegeben. In die entstandene Suspension wird noch 3 Stunden Ammoniak eingeleitet, und dann das Reaktionsgemisch im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser und Methylchlorid versetzt, die
15 organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase nachextrahiert. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das rohe trans-4-Propylcyclohexancarboxamid wird aus Aceton umkristallisiert (Smp. 189-191°C). Dieses Produkt kann durch Sublimation bei
20 150°C/0,1 mmHg weiter gereinigt werden; Smp. 195,6-195,9°C.

b) 22,3 g trans-4-Propylcyclohexancarboxamid werden in 275 ml Pyridin zum Teil gelöst. Innert 15 Minuten werden
25 unter Rühren 27 g Benzolsulfochlorid zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden auf 55°C erwärmt, nach dem Erkalten auf Eiswasser gegossen und dann mit Aether extrahiert. Der Extrakt wird mehrmals mit 3N Salzsäure gewaschen, dann mit Wasser neutral gewaschen, über Natrium-
30 sulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 19,6 g flüssiges trans-4-Propylcyclohexancarbonitril; Sdp. 125°C/13 mmHg (Kugelrohrdestillation).

c) In eine auf 0-5°C gekühlte Lösung von 18,3 g trans-
35 4-Propylcyclohexancarbonitril in 150 ml Benzol und 28 ml Aethanol wird mehrere Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man lässt das verschlossene Gefäß bei Raumtemperatur über Nacht stehen und dampft dann im Vakuum ein.

Der resultierende Schaum wird mit 300 ml absolutem Aether versetzt und diese Suspension bei verschlossenem Gefäss 1,5 Stunden im Eisbad gerührt. Anschliessend wird genutscht und der Rückstand mit wenig absolutem Aether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene, sehr hydrolyseanfällige Iminoester-hydrochlorid (28 g) wird in 60 ml absolutem Aethanol gelöst und unter Rühren mit 63,7 g einer Lösung von Ammoniak in Aethanol (enthaltend 11,3 g Ammoniak) versetzt. Der sofort entstehende Niederschlag geht nach ca. 10 Minuten wieder in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stengelassen und dann eingedampft. Der Rückstand wird in 170 ml Aether suspendiert, 4 Stunden bei 0°C stengelassen und dann abgenutscht und getrocknet. Man erhält 25,7 g rohes trans-4-Propylcyclohexancarboxamidin-hydrochlorid (Smp. 210-211°C). Zur Reinigung wird aus Aethanol/Aether umkristallisiert; Ausbeute 24,0 g, Smp. 214-215°C.

d) Zu einer aus 5,4 g Natrium und 210 ml Aethanol bereiteten Natriumäthylat-Lösung gibt man 23,9 g trans-4-Propylcyclohexancarboxamidin-hydrochlorid und 25,2 g Aethoxymethylen-malonsäurediäthylester und verdünnt mit 150 ml Aethanol. Man rührt 50 Minuten bei Raumtemperatur und 50 Minuten bei Siedetemperatur und dampft nach dem Erkalten im Vakuum ein. Der klebrige Rückstand wird in 600 ml Wasser suspendiert und mit 60 ml Eisessig angesäuert. Anschliessend rührt man die Suspension 1,5 Stunden im Eisbad und nutscht ab. Das Nutschgut wird mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum über Kaliumhydroxid getrocknet. Man erhält 33 g trans-4-Hydroxy-2-(4-propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester; Smp. 156-157°C.

e) 32,85 g trans-4-Hydroxy-2-(4-propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester werden mit 210 ml Phosphoroxchlorid 3,5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeeengt und noch zweimal mit je 100 ml Toluol eingedampft. Der

Rückstand wird mit Methylenchlorid an einer Säule von 300 g Kieselgel chromatographiert. Man erhält 31,3 g rohen trans-4-Chlor-2-(4-propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester als gelbes Oel.

5

f) 31,1 g trans-4-Chlor-2-(4-propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester werden in 350 ml Aethanol gelöst und nach Zusatz von 14,1 g Kaliumacetat und 2,56 g Palladium/Kohle (5%) bei Raumtemperatur bis zur Aufnahme von 0,10-0,11 Mol Wasserstoff hydriert. Man nutschts, wäscht mit Methylenchlorid nach und dampft im Vakuum ein. Dabei erhält man 35,6 g rohen, zum Teil kristallinen trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester, der ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

10
15

g) 35,6 g roher trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäureäthylester wird mit 62 ml Aethanol und einer Lösung von 46,6 g Natriumhydroxid in 312 ml Wasser versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 220 ml halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, 1 Stunde im Eisbad stehengelassen und dann genutscht. Das Nutschgut wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50°C über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Dioxan/Wasser umkristallisiert. Man erhält trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäure; Smp. 184-185,5°C.

20

25

h) Eine Lösung von 13,85 g trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonsäure, 260 ml Chloroform und 7,8 ml Triäthylamin wird auf 2°C gekühlt und mit 5,32 ml Chlorameisensäureäthylester versetzt. Man rührt 15 Minuten bei 2°C und leitet dann während 10 Minuten (unter Kühlung mit einem Eisbad) in starkem Strom Ammoniakgas ein. Die entstandene Suspension wird noch 1 Stunde bei 20°C gerührt und dann im Vakuum eingedampft. Der feste Rückstand wird mit 210 ml Wasser 45 Minuten verrührt und dann abgenutscht und getrocknet. Man erhält 9,6 g rohes trans-2-(4-Propylcyclo-

30

35

hexyl)-5-pyrimidincarboxamid (Smp. 234-235°C), welches durch Sublimation bei 175°C/0,05 mmHg gereinigt werden kann; Smp. 249,3-250,5°C.

5 In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

trans-2-(4-Methylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril;
Smp. 86°C

10 trans-2-(4-Aethylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril;
Smp. 82°C

trans-2-(4-Butylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril;
Smp. 60°C, smektisch-nematischer Phasenübergang 85°C, Klp. 91°C

15 trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-pyrimidincarbonitril;
Smp. 70°C, smektisch-nematischer Phasenübergang 94°C, Klp. 98°C

trans-4-Methylcyclohexancarbonitril; Sdp. 85-90°C/
12 mmHg

20 trans-4-Aethylcyclohexancarbonitril; Sdp. 105-110°C/
13 mmHg

trans-4-Butylcyclohexancarbonitril; Sdp. 80°C/0,02 mmHg.

Beispiel 3

25

6,8 g Capronsäureamidin-hydrochlorid werden in einer Lösung von 7,4 g 3-Methoxy-2-(trans-4-propylcyclohexyl)acrolein in 50 ml absolutem Methanol suspendiert. Anschliessend wird eine frisch aus 1,2 g Natrium in 40 ml absolutem
30 Methanol hergestellte Natriummethylat -Lösung zugetropft. Man rührt noch 20 Stunden bei Raumtemperatur und stellt dann durch Zugabe von ca. 2 ml konzentrierter Salzsäure auf pH 5. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ex-
35 trahiert. Der Extrakt wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt wird an einer Säule von 250 g Kieselgel mit Hexan/20% Aether chromatographiert. Die (gemäss Dünn-

schichtchromatographie) reinen Fraktionen werden gesammelt und aus 50 ml Acetonitril bei ca. -20°C umkristallisiert. Man erhält analysenreines trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin; Smp. 33°C , Klp. 48°C (smektisch).

5

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin;
10 Smp. 24°C , Klp. $16,5^{\circ}\text{C}$ (monotrop smektisch)
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin;
Smp. 28°C , Klp. 20°C (monotrop smektisch)
trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin;
Smp. $29,5^{\circ}\text{C}$, Klp. $31,5^{\circ}\text{C}$ (smektisch)
15 trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin;
Smp. 34°C , Klp. $29,5^{\circ}\text{C}$ (monotrop smektisch)
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin;
Smp. 19°C , Klp. $40,5^{\circ}\text{C}$ (smektisch)
trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin;
20 Smp. $33,5^{\circ}\text{C}$, Klp. 60°C (smektisch)
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-propylpyrimidin;
Smp. $29,5^{\circ}\text{C}$, Klp. 30°C (smektisch), monotroper nematisch-isotroper Phasenübergang $29,2^{\circ}\text{C}$
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-butylpyrimidin;
25 Smp. $32,5^{\circ}\text{C}$, Klp. $40,5^{\circ}\text{C}$ (smektisch)
trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-pentylpyrimidin;
Smp. 34°C , Klp. 60°C (smektisch)

Beispiel 4

30

In analoger Weise zu Beispiel 3 wird ein Gemisch aus 3,8 g 3-Aethoxy-2-heptylacrolein, 4,7 g trans-4-Pentylcyclohexancarboxamidin-hydrochlorid und 40 ml absolutem Methanol mit einer aus 0,8 g Natrium in 25 ml absolutem
35 Methanol hergestellten Natriummethylat-Lösung versetzt. Reaktionsdauer, Aufarbeitung und Chromatographie wie in Beispiel 3. Die bei der Chromatographie eluierten reinen Fraktionen werden gesammelt und zweimal aus Acetonitril

bei ca. -20°C umkristallisiert. Man erhält analysenreines trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin; Smp. 22°C , Klp. $40,5^{\circ}\text{C}$ (smektisch).

5 In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin;

Smp. 25°C

10 trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-butylpyrimidin;

Smp. 9°C

trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-propylpyrimidin;

Smp. 26°C

trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-butylpyrimidin;

15 Smp. $3,5^{\circ}\text{C}$, Klp. -7°C (monotrop nematisch)

trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-pentylpyrimidin;

Smp. 17°C , Klp. 10°C (monotrop nematisch)

trans-2-(4-Heptylcyclohexyl)-5-heptylpyrimidin;

Smp. 19°C , Klp. 45°C (smektisch)

20

Beispiel 5

In analoger Weise zu Beispiel 3 wird ein Gemisch aus 3,0 g 3-Methoxy-2-(trans-4-propylcyclohexyl)acrolein, 3,75 g
25 p-Pentylbenzoesäureamidin-hydrochlorid und 50 ml absolütem Methanol mit einer aus 0,5 g Natrium in 20 ml absolütem Methanol hergestellten Natriummethylat-Lösung versetzt. Reaktionsdauer, Aufarbeitung und Chromatographie wie in
Beispiel 3. Die bei der Chromatographie anfallenden reinen
30 Fraktionen werden vereinigt und aus Hexan umkristallisiert. Man erhält analysenreines trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyrimidin; Smp. $93,5^{\circ}\text{C}$, smektisch-nematischer Phasenübergang $178-179^{\circ}\text{C}$, Klp. 190°C .

35 In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyrimi-

din; Smp. 125,5°C, smektisch-nematischer Phasenübergang
128,5°C, Klp. 167°C

5 trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-butylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 108,5°C, smektisch-nematischer Phasenübergang
140°C, Klp. 163,5°C

trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 101°C, smektisch-nematischer Phasenübergang
139°C, Klp. 167°C

10 trans-5-(4-Aethylcyclohexyl)-2-(p-heptylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 80°C, smektisch-nematischer Phasenübergang
138,5°C, Klp. 157°C

trans-5-(4-Propylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 116,5°C, smektisch-nematischer Phasenübergang
175°C, Klp. 194,5°C

15 trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-propylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 51°C, Klp. 190°C (smektisch)

trans-5-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-butylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 37,5°C, Klp. 187°C (smektisch)

20 trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-äthylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 68°C, smektisch-nematischer Phasenübergang 179°C,
Klp. 182°C

trans-5-(4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-pentylphenyl)pyrimi-
din; Smp. 122,5°C, Klp. 186,5°C (smektisch)

25

Beispiel 6

In analoger Weise zu Beispiel 3 wird ein Gemisch aus
6,3 g 3-Aethoxy-2-(p-butylphenyl)acrolein, 6,6 g trans-4-
30 Pentylcyclohexancarboxamidin-hydrochlorid und 60 ml abso-
ludem Methanol mit einer aus 1,1 g Natrium in 25 ml abso-
ludem Methanol hergestellten Natriummethylat-Lösung ver-
setzt. Reaktionsdauer, Aufarbeitung und Chromatographie
wie in Beispiel 3. Die bei der Chromatographie anfallenden,
(gemäss Dünnschichtchromatographie) reinen Fraktionen werden
35 vereinigt und zweimal aus Hexan umkristallisiert. Man er-
hält analysenreines trans-2-(4-Pentylcyclohexyl)-5-(p-
butylphenyl)pyrimidin; Smp. 87°C, smektisch-nematischer
Phasenübergang 136,5°C, Klp. 146,5°C.

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

trans-2-(4-Propylcyclohexyl)-5-(p-butylphenyl)pyrimidin; Smp. 98°C, smektisch-nematischer Phasenübergang 130°C, Klp. 145°C.

Beispiel 7

10 In analoger Weise zu Beispiel 3 wird ein Gemisch aus 3,2 g 3-Methoxy-2-(trans-4-propylcyclohexyl)acrolein, 4,1 g trans-4-Pentylcyclohexancarboxamidin-hydrochlorid und 50 ml absolutem Methanol mit einer aus 0,53 g Natrium in 20 ml absolutem Methanol hergestellten Natriummethylat-
15 Lösung versetzt. Reaktionsdauer, Aufarbeitung und Chromatographie wie in Beispiel 3. Die bei der Chromatographie anfallenden (gemäss Dünnschichtchromatographie) reinen Fraktionen werden vereinigt und zweimal aus Hexan umkristallisiert. Man erhält reines 5-(trans-4-Propylcyclohexyl)-
20 2-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyrimidin; Smp. 98°C, Klp. 178°C (smektisch).

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

25

5-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(trans-4-pentylcyclohexyl)pyrimidin; Smp. 193°C, Klp. 190°C (monotrop smektisch).

30

Beispiel 8

6,16 g (25 mMol) 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6-carbonsäure werden mit 62,5 ml Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids
35 wird das Säurechlorid als gelbliches Oel erhalten.

Zu einer auf 3°C gekühlten Lösung von 2,99 g

(25 mMol) p-Cyanophenol in 15 ml absolutem Pyridin tropft man unter Rühren bei 3-7°C das mit 10 ml absolutem Benzol verdünnte Säurechlorid, lässt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, giesst dann auf eine Mischung von 30 g Eis
5 und 30 ml Salzsäure (1:1), extrahiert erschöpfend mit Aether und wäscht die organischen Phasen einmal mit 35 ml eiskalter 1N Natronlauge und Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein kristalliner Rückstand (8,6 g) des p-
10 Cyanophenylesters der 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6-carbonsäure erhalten, der zur Reinigung an 230 g Kieselgel chromatographiert wird. Benzol/Hexan 1:1 und Benzol eluieren 8,1 g Substanz, die aus Aceton/Hexan bis zum konstanten Smp. und Klp. umkristallisiert und im
15 Hochvakuum (0,01 mbar) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Es werden farblose Kristalle des p-Cyanophenyl-2-pentyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-naphthoates erhalten: Smp. 72,7-73,3°C; Klp. 127,7°C.

20 Die als Ausgangsmaterial verwendete 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-6-carbonsäure kann wie folgt hergestellt werden:

a) Zu einer Suspension von 178 g (0,431 Mol) n-Pentyl-
25 triphenylphosphoniumbromid in 1560 ml absolutem Toluol gibt man 51,6 g (0,456 Mol) Kalium-tert-butylat, rührt 45 Minuten bei Raumtemperatur, tropft innert 50 Minuten eine Lösung von 41,9 g (0,287 Mol) 2-Tetralon in 300 ml absolutem Toluol zu und erhitzt während 3 Stunden auf 75-
30 80°C. Man lässt abkühlen, giesst das Reaktionsgemisch auf 1500 ml Eiswasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert die Wasserphase noch zweimal mit Toluol und wäscht die vereinigten Toluol-Phasen mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels
35 im Vakuum erhält man 175 g einer bräunlichen Suspension, die zur Reinigung durch eine Säule von 450 g Kieselgel filtriert wird. Hexan und Benzol/Hexan 1:1 eluieren 53,2 g 2-Pentyliden-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin als gelbliches

Oel.

b) Eine Mischung von 53,2 g (0,268 Mol) 2-Pentyliden-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, 275 ml Feinsprit, 1,4 ml
5 Triäthylamin und 1,44 g Palladium/Kohle (5%) wird bei Raumtemperatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt bis die Hydrierung beendet ist (24 Stunden). Anschliessend wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die als Rückstand verbleibenden
10 49,4 g 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin werden zur Reinigung im Hochvakuum destilliert: 47,3 g farblose Flüssigkeit; Sdp. 106-110°C (0,5 mbar).

c) Zu einer Mischung von 47,3 g (0,234 Mol) 2-Pentyl-
15 1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, 22,1 g (0,281 Mol) Acetylchlorid und 380 ml absolutem Dichlormethan gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur innert 1 Stunde portionenweise
37,6 g (0,282 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid, kocht die gelbbraune Reaktionsmischung während 3 Stunden unter
20 Rückfluss, lässt über Nacht stehen und giesst dann auf ein Gemisch von 500 ml Eiswasser und 165 ml konzentrierter Salzsäure. Man trennt die organische Schicht ab, extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan, wäscht die organischen Phasen mit 230 ml 3N Natronlauge und mit
25 Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 57,8 g eines Gemisches von 2-Pentyl-6-acetyl- und 2-Pentyl-7-acetyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin als bräunliche Flüssigkeit, das direkt weiter umgesetzt wird.

30

d) Eine Lösung von 54,6 g (0,223 Mol) des Gemisches von 2-Pentyl-6-acetyl- und 2-Pentyl-7-acetyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin in 450 ml Dioxan wird auf 60°C erwärmt und unter
Rühren innert 30 Minuten zu einer Lösung von Natriumhypo-
35 bromit (hergestellt aus 261 ml 28%-iger Natronlauge, 202 g Eis und 112 ml Wasser durch Zutropfen von 51,5 ml Brom bei 0°C innert 35 Minuten) zufließen gelassen. Das bräunliche Reaktionsgemisch wird anschliessend auf 30°C er-

wärmt, wobei unter Entfärbung die exotherme Reaktion ein-
setzt. Man lässt 1 Stunde nachreagieren, reduziert das
überschüssige Hypobromit durch Zugabe von Natriumhydro-
gensulfit-Lösung, gibt 102 ml konzentrierte Salzsäure zu
5 und extrahiert mit Dichlormethan. Nach Waschen mit Wasser,
Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmit-
tels im Vakuum erhält man 57,9 g eines rohen Gemisches von
2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6- und -7-carbon-
säure als gelblichen kristallinen Rückstand. Das Gemisch
10 der beiden Säuren kann durch wiederholte Umkristallisation
aus Hexan, Aethanol, Isopropanol und dergleichen getrennt
werden. Besser gelingt jedoch die Trennung der entspre-
chenden Amide (Herstellung analog zu Beispiel 10) durch
Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln, z.B. aus
15 Aceton und anschließende Hydrolyse, beispielsweise mit
Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol. 2-Pentyl-1,2,3,4-
tetrahydronaphthalin-6-carboxamid schmilzt bei 166,4-
167,8°C und 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-7-car-
boxamid bei 122,9-123,5°C. Die flüssigkristalline 2-
20 Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6-carbonsäure zeigt
einen Schmelzpunkt von 122,9-123,1°C und einen Klärpunkt
von 174,9-177,6°C; die 2-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydronaphtha-
lin-7-carbonsäure schmilzt bei 103,6-105,5°C und ist nicht
flüssigkristallin.

25

Beispiel 9

1,893 g (7,50 mMol) 6-Pentyl-trans-decalin-2-
carbonsäure werden mit 15 ml Thionylchlorid unter Feuch-
30 tigkeitsausschluss 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach
Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum
wird das Säurechlorid als bräunliche Flüssigkeit erhal-
ten.

35 Zu einer auf 3°C gekühlten Lösung von 0,893 g
(7,497 mMol) p-Cyanophenol in 7,5 ml absolutem Pyridin
tropft man unter Rühren bei 3-7°C das mit 10 ml absolu-
tem Benzol verdünnte Säurechlorid, erwärmt das Reaktions-

gemisch 3,5 Stunden auf 50-55°C und lässt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Man giesst dann auf eine Mischung von 15 g Eis und 15 ml Salzsäure (1:1), extrahiert erschöpfend mit Aether und wäscht die organischen Phasen einmal mit 11,5 ml eiskalter 1N Natronlauge und mit Wasser. Der nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene kristalline Rückstand (2,6 g) des p-Cyanophenylesters der 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure wird zur Reinigung an 90 g Kieselgel chromatographiert. Hexan/Toluol und Toluol eluieren 2,5 g Substanz, die bis zum konstanten Smp. und Klp. aus Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum (0,01 mbar) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Es werden farblose Kristalle des 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure-p-cyanophenylesters erhalten: Smp. 79,9°C, Klp. 148,0°C.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure kann wie folgt hergestellt werden:

- 20 a) Ein Gemisch von 84,1 g (0,5 Mol) 4-Pentylcyclohexanon, 51,3 g (0,72 Mol) Pyrrolidin, 120 ml Toluol und 0,62 g p-Toluolsulfonsäure wird unter Vorschaltung eines Wasserabscheiders 2 Stunden zum Sieden erhitzt und das abgeschiedene, Pyrrolidin enthaltende Wasser abgetrennt.
- 25 Der das 4-Pentyl-1-pyrrolidinyl-1-cyclohexen enthaltende Rückstand wird zuerst im Vakuum vom überschüssigen Toluol befreit und anschliessend im Hochvakuum destilliert: Sdp. 107-113°C (0,16 mbar), gelbliche Flüssigkeit.
- 30 b) Unter Rühren und Stickstoffbegasung werden zu einer Mischung von 98,4 g (0,444 Mol) 4-Pentyl-1-pyrrolidinyl-1-cyclohexen und 315 ml absolutem Toluol innert 1 Stunde 35,9 g (0,512 Mol) Methylvinylketon zugetropft (Temperaturanstieg auf 42°C). Man lässt über Nacht stehen, kocht 35 dann 3 Stunden unter Rückfluss, tropft zur siedenden Mischung eine Lösung von 19,6 g (0,238 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 39,1 ml Eisessig in 39,1 ml Wasser und kocht weitere 8 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abküh-

len wird die Toluol-Schicht abgetrennt, die wässrigen Phasen werden noch zweimal mit Toluol extrahiert und die organischen Phasen werden der Reihe nach mit Wasser, 1N Salzsäure, Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein Gemisch von 6-Pentyl-octahydro- $\Delta^{1,9}$ - und - $\Delta^{9,10}$ -naphthalin-2-on als braune Flüssigkeit (106 g). Zur Reinigung wird im Hochvakuum destilliert. Ausbeute: 69,4 g gelbliche Flüssigkeit; Sdp. 127-132°C (0,22 mbar).

c) Zu einer Lösung von 17,2 g (2,479 g-Atome) Lithium-Draht in 2 Liter flüssigem Ammoniak (Trockeneis-Kühler) tropft man unter Rühren eine Lösung von 71,2 g (0,323 Mol) des oben erhaltenen Gemisches von 6-Pentyl-octahydro- $\Delta^{1,9}$ - und - $\Delta^{9,10}$ -naphthalin-2-on in 450 ml absolutem Aether, lässt 1 Stunde nachreagieren, verdünnt das Reaktionsgemisch mit 1 Liter absolutem Aether und gibt portionenweise 113 g (2,112 Mol) Ammoniumchlorid bis zur Entfärbung zu. Man lässt den Ammoniak über Nacht bei Raumtemperatur verdampfen, kühlt das Reaktionsgemisch mit Eis und stellt mit konzentrierter Salzsäure kongosauer. Nach Zugabe von Wasser und einer zusätzlichen Menge Aether trennt man die Aetherschicht ab, extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit Aether, wäscht die organischen Phasen mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 69,4 g eines Gemisches von vorwiegend 6-Pentyl-trans-decalin-2-on und 6-Pentyl-cis-decalin-2-on als braune Flüssigkeit, die roh weiter verarbeitet wird.

d) Zu 69,4 g (0,312 Mol) des Gemisches von 6-Pentyl-trans- und -cis-decalin-2-on, gelöst in 350 ml Aether, gibt man unter Stickstoffbegasung eine Lösung von 23,6 g (0,482 Mol) Natriumcyanid in 54 ml Wasser, kühlt auf 0°C und tropft unter Rühren innert 2 Stunden 69,9 ml 25%-ige Salzsäure zu. Anschliessend wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die organische Phase abgetrennt, die

wässrige Phase noch zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigte organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Cyanhydrin-Gemisch
5 (75,6 g braunes Oel) wird roh weiter umgesetzt.

e) 75,6 g (0,303 Mol) des rohen Cyanhydrin-Gemisches werden unter Rühren in 81 ml absolutem Pyridin und 67 ml absolutem Benzol gelöst, auf -2°C gekühlt, innert
10 20 Minuten tropfenweise mit einer Mischung von 42,0 ml (0,460 Mol) Phosphoroxchlorid und 53,4 ml absolutem Pyridin versetzt und anschliessend 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der anfänglich gebildete Niederschlag löst sich beim Erwärmen, bildet sich aber beim Abkühlen über
15 Nacht von neuem. Man giesst auf 375 g Eis, verdünnt mit Äther, trennt die Aetherschicht ab und extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit Äther. Die Ätherphasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält
20 72,5 g eines dunkelbraunen Oels, das vorwiegend aus 6-Pentyl-trans-octahydro- Δ^1 - und - Δ^2 -naphthalin-2-carbonitril besteht, daneben aber noch die entsprechenden 9,10-cis-Verbindungen enthält. Das Gemisch wird roh weiter umgesetzt.

25

f) Das erhaltene Nitril-Gemisch (72,5 g, 0,313 Mol) wird mit einer heissen Lösung von 35,1 g (0,625 Mol) Kaliumhydroxid in 355 ml Diäthylenglykol während 6,5 Stunden unter Stickstoffbegasung auf 200°C Badtemperatur
30 erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Ammoniak-Entwicklung praktisch beendet. Man lässt abkühlen, extrahiert die alkalische, mit 500 ml Wasser verdünnte Lösung dreimal mit Äther und wäscht die organischen Phasen zweimal mit Wasser nach. Die nach Trocknen mit Natriumsulfat und
35 Abdampfen des Äthers erhaltenen 17,2 g dunkelbraunes Oel werden verworfen. Die wässrigen Phasen (einschliesslich Waschwasser) werden mit 3N Schwefelsäure kongosauer gestellt, wobei ein Niederschlag bzw. eine Trübung eintritt.

Man extrahiert erschöpfend mit Aether, wäscht die organischen Phasen mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Eindampfen im Vakuum werden 57,6 g eines braunen, festen Rückstandes erhalten, der vorwiegend aus 6-Pentyl-
5 trans-octahydro- Δ^1 - und - Δ^2 -naphthalin-2-carbonsäure besteht, daneben aber noch die entsprechenden 9,10-cis-Verbindungen enthält. Dieser Rückstand wird zur Reinigung in warmem Toluol gelöst und durch eine Säule von 300 g Kieselgel filtriert. Toluol und Toluol mit 1% bzw. 2%
10 Aceton eluieren insgesamt 45,9 g bräunliche, kristalline Substanz, die direkt weiter umgesetzt wird.

g) Das erhaltene Gemisch ungesättigter Säuren (45,9 g) wird in 700 ml Feinsprit warm gelöst, auf Raumtemperatur
15 gekühlt und nach dem Versetzen mit 4,3 g Palladium/Kohle (5% Palladium) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, bis die Hydrierung zum Stillstand kommt (24 Stunden). Anschliessend wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Man erhält 45,9 g
20 gelblichen kristallinen Rückstand, der vorwiegend aus 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure besteht und daneben noch das cis-Isomere enthält. Zur Reinigung wird mehrmals aus Aether/Hexan oder Hexan umkristallisiert, wobei die Reinigung mittels Gaschromatogramm, Smp. und Klp.
25 verfolgt wird. Nach Sublimation im Hochvakuum (0,01 mbar) erhält man 13,7 g reine flüssigkristalline 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure als farblose Kristalle; Smp. 113,5-114,3°C, Klp. 165,8-167,1°C.

30

Beispiel 10

8,95 g (35,60 mMol) 6-Pentyl-trans-decalin-2-carboxamid werden in 94 ml absolutem Pyridin suspendiert und unter
Rühren mit 12,94 g (73,29 mMol) Benzolsulfochlorid ver-
35 setzt. Die klar werdende Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, dann auf eine Mischung von 190 g Eis und 180 ml Salzsäure (1:1) gegossen und erschöpfend mit Aether extrahiert. Die Aetherlösungen werden

mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Man erhält 11,0 g rohes 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonitril als gelbliches, später kristallisierendes Oel, das zur
5 Reinigung an 200 g Kieselgel chromatographiert wird. Hexan/Toluol-Gemische mit 30%, 40% und 50% Toluol eluieren 8,1 g Substanz, die bis zum konstanten Smp. aus Hexan umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum destilliert wird; Sdp. 115-120°C (0,02 mbar). Man erhält
10 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonitril als farblose Kristalle; Smp. 41,9°C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 6-Pentyl-trans-decalin-2-carboxamid kann wie folgt hergestellt werden:

15

31,0 g (0,123 Mol) der in Beispiel 9 erhaltenen Mutterlaugen-Säure, die neben 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonsäure noch das cis-Isomere enthält, werden analog zu
Beispiel 9 mit 133 ml Thionylchlorid in das Säurechlorid
20 übergeführt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wird mit 100 ml absolutem Dichlormethan verdünnt und diese Lösung unter Rühren und Kühlen zu einer mit Ammoniakgas gesättigten Lösung von 465 ml absolutem Dichlormethan getropft. Man leitet noch 2,5 Stunden Ammoniakgas ein, dampft das Reaktionsgemisch im Vakuum zur
25 Trockene ein, versetzt mit 530 ml Wasser und 500 ml Aether und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur. Der Niederschlag wird genutscht, mit Wasser und Aether gewaschen und getrocknet. Man erhält 8,9 g 6-Pentyl-trans-decalin-2-carboxamid, das zur Reinigung aus Dioxan umkristallisiert und
30 im Hochvakuum (0,01 mbar) sublimiert wird; farblose Kristalle, Smp. 211,6-212,7°C. Aus den Aetherlösungen erhält man durch mehrmalige Umkristallisation (Kontrolle mittels Gaschromatogramm) weitere 1,1 g des trans-Amids und durch
35 Umkristallisation der Mutterlaugen aus Aether das 6-Pentyl-cis-decalin-2-carboxamid als farblose Kristalle (Smp. 126,7-128,0°C).

Beispiel 11

Ein Gemisch von 3,478 g (11,89 mMol) 6-Pentyl-2-valeryl-trans-decalin, 11,4 ml absolutem Aethanol und
5 1,339 g (26,75 mMol) Hydrazinhydrat wird unter Erwärmen gelöst und über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von 12,2 ml Diäthylenglykol und 1,8 g (32,08 mMol) Kaliumhydroxid erwärmt man am absteigenden Kühler im Verlaufe von 2 Stunden auf 200°C Badtemperatur und belässt 1,5 Stunden bei dieser Temperatur. Destillat und Rückstand werden vereinigt, mit 25 ml Wasser versetzt und mit Aether extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 3,35 g rohes 2,6-Dipentyl-trans-decalin, das zur Reinigung an 90 g Kieselgel chromatographiert wird. Hexan eluiert 1,74 g Substanz, die im Hochvakuum bei 145°C/0,03 mbar destilliert wird. Man erhält farblose Kristalle von 2,6-Dipentyl-trans-decalin; Smp. 47,8°C.

20

Das als Ausgangsmaterial verwendete 6-Pentyl-2-valeryl-trans-decalin kann wie folgt hergestellt werden:

Durch Zutropfen einer Mischung von 2,890 g (21,09
25 mMol) n-Butyl-bromid und 3,5 ml absolutem Aether zu einer Suspension von 0,513 g (21,10 mg-Atome) Magnesium in 7 ml absolutem Aether wird eine Grignard-Lösung bereitet. Nach Auflösen des Magnesiums wird unter Rühren eine Lösung von 4,101 g (17,57 mMol) 6-Pentyl-trans-decalin-2-carbonitril (hergestellt nach Beispiel 10) in 7 ml absolutem
30 Aether bei 35-37°C zugetropft, das Reaktionsgemisch 7 Stunden unter Rückfluss gekocht und über Nacht stehengelassen. Dann werden 3,326 g (0,104 Mol) Methanol zugetropft und nach 30 Minuten Rühren wird der gebildete
35 Niederschlag abgenutscht und gut mit absolutem Aether gewaschen. Anschliessend wird während 1 Stunde unter Kühlen auf 0°C Chlorwasserstoff-Gas in das Filtrat eingeleitet und zur Trockene eingeeengt. Man erhält 6,9 g Iminhydro-

chlorid von 6-Pentyl-2-valeryl-trans-decalin als bräunliches, trübes Oel. Dieses wird mit 50 ml Wasser während 30 Minuten auf 50°C erwärmt, wobei sich das 6-Pentyl-2-valeryl-trans-decalin ölig und später kristallin aus-

5 scheidet. Man extrahiert mit Aether, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleiben 5,3 g bräunliches, kristallisierendes Oel, das zur Reinigung z.B. aus Hexan umkristallisiert werden kann. Dadurch

10 erhält man farblose Kristalle von 6-Pentyl-2-valeryl-trans-decalin; Smp. 47,0-48,5°C.

Beispiel 12

15 Zu einer Lösung von 2,5 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure in 50 ml Methylenchlorid werden 0,1 g 4-(Dimethylamino)pyridin und 1,6 g p-Propylphenol gegeben. Bei 0°C versetzt man unter Rühren portionenweise mit 2,4 g

20 N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei 0°C und dann 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert vom Niederschlag ab und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird in 40 ml Methylenchlorid aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wird mit ge-

25 sättigter Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt wird in siedendem Hexan gelöst, heiss mit Aktivkohle filtriert und aus dem Filtrat kristallisiert. Das Kristallisat wird noch zweimal aus Hexan um-

30 kristallisiert. Man erhält reinen 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure-p-propylphenylester; Smp. 97,5°C, Klp. 74,5°C (monotrop).

35 Die als Ausgangsmaterial verwendete 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure kann wie folgt hergestellt werden:

Ein Gemisch von 16,8 g 4-Hydroxy-3-(hydroxymethyl)-

benzoesäure, 1000 ml Benzol, 15,0 g Capronaldehyd und 0,36 ml konzentrierter Schwefelsäure wird 5 Stunden unter Rühren am Wasserabscheider gekocht. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der
5 Rückstand mit Hexan ausgekocht. Das unlösliche Material wird in Aether/Hexan gelöst und kalt mit Aktivkohle verrührt. Man filtriert, dampft das Filtrat ein und kocht den Rückstand mit Isopropyläther aus. Man erhält 11,7 g beige gefärbte 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure; Smp.
10 148°C.

Beispiel 13

Zu einer Suspension von 1,2 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-
15 6-carboxamid in 10 ml Pyridin tropft man unter Rühren 1,85 ml Benzolsulfochlorid. Man lässt über Nacht stehen und schüttelt dann die Lösung mit 15 ml 1N Natronlauge und Aether aus. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Aether nach-
extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit 1N
20 Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird mit heissem Hexan versetzt. Man dekantiert vom unlöslichen Material und dampft die Lösung ein. Das Rohprodukt wird aus Hexan und zweimal aus Isopropanol umkristal-
25 lisiert. Man erhält 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonitril; Smp. 40,5-41°C (nicht flüssigkristallin).

Das als Ausgangsmaterial verwendete 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carboxamid kann wie folgt hergestellt werden:
30

Ein Gemisch von 3,0 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure (Herstellung gemäss Beispiel 12), 60 ml Chloroform und 2,2 ml Triäthylamin wird auf 0°C gekühlt. Unter Rühren werden 1,5 ml Chlorameisensäureäthylester zugetropft. Das
35 Gemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt und dann wird Ammoniakgas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser verrührt und die Suspension

genutscht. Das Nutschgut wird getrocknet und mit Hexan ausgekocht. Man erhält 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carboxamid als beiges Pulver; Smp. 162,5-163°C.

5

Beispiel 14

2,5 g rohes 2-Pentyl-6-propenyl-1,3-benzdioxan werden in 75 ml Aethanol gelöst und mit 0,25 g Palladium/Kohle (5%) bei Raumtemperatur bis zum Stillstand hydriert. Das
10 Reaktionsgemisch wird filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an einer Säule von 32 g basischem Aluminiumoxid mit Hexan/Aether 9:1 gereinigt. Man erhält reines 2-Pentyl-6-propyl-1,3-benzdioxan als farbloses Oel.

15

Das als Ausgangsmaterial verwendete 2-Pentyl-6-propenyl-1,3-benzdioxan kann wie folgt hergestellt werden:

a) Zu einer Suspension von 1,6 g Lithiumaluminiumhydrid
20 in 400 ml trockenem Aether wird eine Lösung von 10,0 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbonsäure (Herstellung gemäss Beispiel 12) in 400 ml Aether so zugetropft, dass die Wasserstoffentwicklung unter Kontrolle gehalten werden kann. Man rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur und tropft dann
25 vorsichtig 50 ml Aceton und 100 ml Wasser zu. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Aether nachextrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält 8,7 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbinol als farbloses Oel.

30

b) Zu 13 g aktiviertem Braunstein gibt man eine Lösung von 8,5 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carbinol in 225 ml Toluol. Man erhitzt über Nacht zum Sieden und filtriert dann das Reaktionsgemisch. Man spült mit wenig Toluol nach
35 und engt das Filtrat bei 50°C am Rotationsverdampfer ein. Man erhält 8,0 g rohen 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carboxaldehyd als gelbliches Oel.

c) Ein Gemisch von 4,8 g 2-Pentyl-1,3-benzdioxan-6-carboxaldehyd, 100 ml Dioxan, 5 g fein pulverisiertem Kaliumcarbonat und 11,5 g Aethyltriphenylphosphoniumbromid wird 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man filtriert
5 von den anorganischen Salzen ab, wäscht mit Dioxan nach und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird mit Hexan ver-
rührt. Vom unlöslichen Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird im Kugel-
rohr bei 210°C/11 mmHg destilliert. Das trübe Destillat
10 wird im Kugelrohr bei 130°C/0,1 mmHg redestilliert. Man er-
hält 2,5 g nicht ganz reines, öliges 2-Pentyl-6-propenyl-
1,3-benzdioxan.

15

20

25

30

35

233795 8

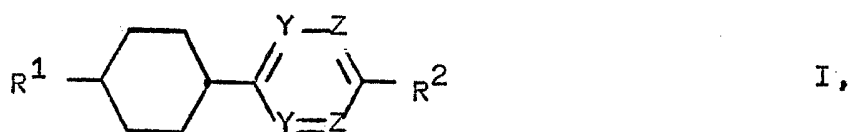
Berlin, den 18. 6. 82

59 670 18

-52-

Erfindungsanspruch

1. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Komponenten, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin die Symbole Y für Stickstoff und Z für -CH- oder Z für Stickstoff und Y für -CH- stehen, R¹ Alkyl und R² Cyano, Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, der Ausdruck Alkyl geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem der Reste R¹ oder R² auch eine verzweigte Alkylgruppe C₂H₅-CH(CH₃)-(CH₂)_n- bedeutet, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkylgruppen höchstens 14 beträgt, ist.

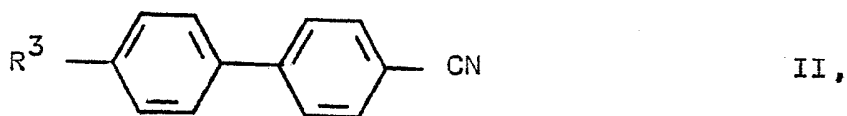
2. Flüssigkristallines Gemisch nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Verbindung der Formel I enthält, worin Y die Gruppe =CH-, Z Stickstoff und R² Cyano bedeuten.
3. Flüssigkristallines Gemisch nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Verbindung der Formel I enthält, worin Y Stickstoff, Z die Gruppe =CH- und R² Alkyl, vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, bedeuten.

18. 6. 82

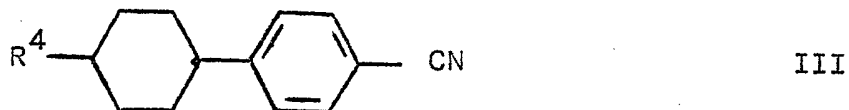
59 670 18

- 53 - 233795 8

4. Flüssigkristallines Gemisch nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Verbindung der Formel I enthält, worin Y die Gruppe =CH-, Z Stickstoff und R² eine p-Alkylphenylgruppe darstellen, wobei Alkyl in der p-Alkylphenylgruppe vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.
5. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Verbindung der Formel I enthält, worin R¹ geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.
6. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß es eine oder mehrere Verbindungen der in Punkt 1 definierten Formel I und eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R³ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder

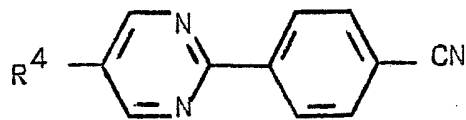


worin R⁴ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder

18. 6. 82

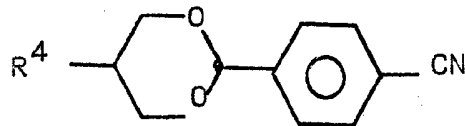
59 670 18

- 54 - 233795 8



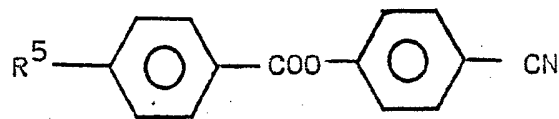
IV

worin R^4 die obige Bedeutung hat, und/oder



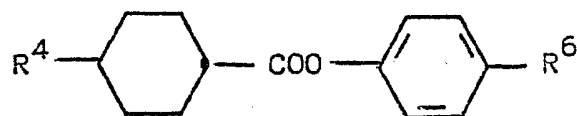
V

worin R^4 die obige Bedeutung hat, und/oder



VI

worin R^5 eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder



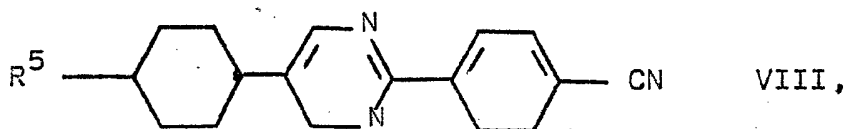
VII

worin R^4 die obige Bedeutung hat und R^6 Cyano oder eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder

18. 6. 82

59 670 18

- 55 - 233795 8



worin R^5 die obige Bedeutung hat, enthält.

7. Flüssigkristallines Gemisch nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß es etwa 1 bis etwa 40 Molprozent einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, höchstens jedoch etwa 20 Molprozent an Verbindungen der Formel I, worin R^2 p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl bedeutet, und als Rest ein nematogenes Material, bestehend aus anderen nematischen und/oder nicht-nematischen Substanzen, enthält.
8. Flüssigkristallines Gemisch nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß es etwa 5 bis etwa 30 Molprozent einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.
9. Verwendung der Verbindungen der in Punkt 1 definierten Formel I, gekennzeichnet dadurch, daß sie für elektrooptische Zwecke eingesetzt wird.