

- D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407246 (CeISi), CSD-407247 (La₄I₃Si₄) und CSD-407248 (La₅I₃Si₅) angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Göttingen, 1992 und SHELX-93, Göttingen, 1993.
- [17] Reine (p)-Stapelung beobachtet man bei den Strukturen vom AlB₂-Typ (auch β -ThSi₂), (p), (o)-Stapelung beim α -ThSi₂.
- [18] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1983**, 32, 195.
- [19] A. Brown, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 860.
- [20] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40b, 710.
- [21] Bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungsfunktionalität der einzelnen Si-Atome ergibt sich mit (3b)Si(1) $\frac{1}{6/3}$ (3b)Si(2) $\frac{1}{6/3}$ (2b)Si(3) $\frac{2}{4/2}$ (2b)Si(4) $\frac{2}{4/2}$ das $\frac{2}{\infty}$ Si₄⁶⁻-Polyanion.
- [22] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [23] H. G. von Schnering, *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, New York, 1977, S. 317.
- [24] H. G. von Schnering, *Rheinisch Westfälische Akademie der Wissenschaften*, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1984, N325, 7.
- [25] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, 1988.
- [26] O. Schob, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 214.
- [27] QCPE-Programm EHMACC von M.-H. Whangbo, M. Evains, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zhenh, and R. Hoffmann; Parametrisierung nach S. Alvarez.^[28]
- [28] Gerechnet mit einer PC-Version eines Extended-Hückel-Programmes, (J. Köhler, unveröffentlicht, 1993).
- [29] E. Dowty, ATOMS for Windows, Version 3.1, Shape Software, Kingsport, TN, USA, 1995, 37663.

Ein neuartiger Typ von Flüssigkristallen auf der Basis axial fluorierter Cyclohexanderivate**

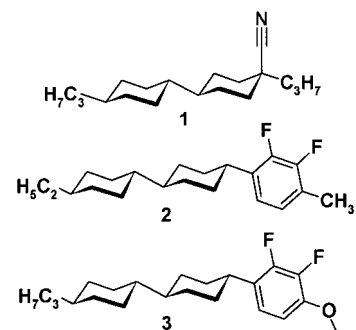
Peer Kirsch* und Kazuaki Tarumi

In jüngster Zeit hat die Entwicklung von Flüssigkristalldisplays (LCDs) für Anwendungen in der Multimediatechnik einen starken Aufschwung erlebt und eine steigende Nachfrage nach neuen flüssigkristallinen Materialien mit hohen Klärtemperaturen, großer dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$) und niedriger Rotationsviskosität (γ_1) ausgelöst.^[1] Andere wünschenswerte Eigenschaften, die gerade in Hinblick auf Aktiv-Matrix-Displays (AMDs) zunehmend wichtig werden, sind ein hoher spezifischer Widerstand und eine hohe Spannungskonstanz (voltage holding ratio, VHR) der Flüssigkristall-Mischungen.^[2] Flüssigkristalle mit mehrfach fluorierten aromatischen Teilstrukturen erfüllen die meisten dieser Kriterien und werden heutzutage vielfach als Hauptkompo-

nenten in Flüssigkristallmischungen für AMDs mit kurzen Schaltzeiten eingesetzt.^[1]

Wegen des hohen Dipolmoments der C-F-Bindung eignen sich Arene mit Fluorsubstituenten in Richtung der Moleküllängsachse oder senkrecht dazu besonders gut, um stark positive oder negative dielektrische Anisotropien $\Delta\epsilon$ zu erreichen.^[3] Jedoch muß man dafür eine Erniedrigung der Klärtemperatur um etwa 25–30 K je Fluorsubstituent in Kauf nehmen.^[1] Insbesondere zweikernige fluorierter Flüssigkristalle, deren großer Vorteil in ihrer niedrigen Rotationsviskosität liegt, haben den Nachteil sehr niedriger Klärtemperaturen. Unsere Untersuchungen zielten daher auf eine Abwandlung der Struktur, die es ermöglichen sollte, höhere Klärtemperaturen mit den vorteilhaften Eigenschaften fluorierter Systeme mit zwei oder drei cyclischen Einheiten zu verbinden.

Gegenwärtig arbeiten die meisten AMDs mit Flüssigkristallmischungen, die eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen. Dagegen basiert das kürzlich vorgestellte Dünnschichttransistor-Flüssigkristalldisplay mit senkrechter Orientierung (VA-TFT-LCD, vertical alignment thin film transistor LCD)^[4] auf einer Flüssigkristallmischung mit negativer dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$) und sehr geringer Doppelbrechung (Δn ca. 0.08). VA-TFT-Displays zeichnen sich durch einen weiten Blickwinkel (160°), einen hohen Kontrast und sehr kurze Schaltzeiten (< 20 ms) aus, was zu einer deutlichen Verbesserung der Bildqualität führt und dadurch auch den Einsatz in Fernsehbildschirmen ermöglicht. Bei der ersten Generation von Materialien, die technische Anwendung fanden (Schema 1, **1**; $\Delta\epsilon = -8.2$),^[5] bestand der mesogene



Schema 1. Beispiele für die erste (**1**) und zweite Generation (**2**, **3**) von Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie.

Grundkörper aus einer Dialkylbicyclohexyleinheit. Die negativen $\Delta\epsilon$ -Werte wurden hier durch das große Querdipolmoment eines axialen Cyansubstituenten erreicht. Allerdings sind Nitrile für AMDs ungeeignet, da sie die Spannungskonstanz (VHR) der Mischung herabsetzen, die für jede Art von AMD-Technologie besonders wichtig ist.^[1,2] Heutzutage bestehen die meisten AMD-Mischungen mit negativem $\Delta\epsilon$ bereits überwiegend aus Materialien der zweiten Generation wie den lateral difluorierten Phenylbicyclohexylderivaten **2** ($\Delta\epsilon = -2.7$) oder **3**^[6] ($\Delta\epsilon = -5.9$).

Ein allgemeiner Nachteil von Verbindungen mit einer 2,3-Difluorbenzol-Einheit ist ihre relativ hohe Rotationsviskosität (**2**: $\gamma_1 = 184$ mPas; **3**: $\gamma_1 = 413$ mPas), die zu einer Verlangsamung der Schaltzeit führt. Neuere Erfahrungen zeigen,

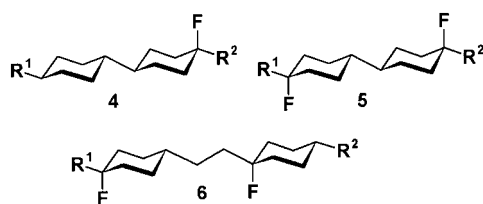
[*] Dr. P. Kirsch, Dr. K. Tarumi
Merck KGaA, Geschäftsfeld Flüssigkristalle
D-64271 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/72-2593
E-mail: peer.kirsch@merck.de

[**] Wir danken A. Ruhl und R. Sander für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten, Dr. M. Bremer für hilfreiche Diskussionen zu den Modellrechnungen und Dr. J. Krause, J. Haas und H. Heldmann für die physikalischen Untersuchungen der neuen Substanzen. Ein Teil dieser Arbeit wurde unter der Leitung der Association of Super-Advanced Electronics Industries (ASET) im Rahmen eines F&E-Programms des japanischen Ministry of International Trade and Industry (MITI) durchgeführt und von der New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) unterstützt.

daß Materialien, die außer Fluor keine weiteren Heteroatome enthalten, die beste Spannungskonstanz aufweisen. Es erscheint daher wünschenswert, Verbindungen wie **3**, die noch Sauerstoff-Funktionalitäten enthalten, durch reine Fluorkohlenwasserstoffe zu ersetzen.

Unser Ziel war es nun, neue Flüssigkristalle mit stark negativer dielektrischer Anisotropie, geringer Doppelbrechung, hoher Klärtemperatur und niedriger Rotationsviskosität zu entwickeln, um so die Betriebsspannung und dadurch den Energieverbrauch von VA-TFT-Displays zu senken. Diese neuen Materialien sollten keine aromatischen Teilstrukturen (die zu einer Erhöhung von Δn beitragen würden) und außer Fluor auch keine weiteren Heteroatome (die zu einer Verringerung der Spannungskonstanz führen können) enthalten.

Daher erschien uns ein Molekülgerüst mit einem oder mehreren Querdipolen an einem nichtaromatischen mesogenen Grundkörper erfolgversprechend. Besonders geeignet sind die tertiären axialen Positionen der Cyclohexyleinheiten in Dialkylbicyclohexylderivaten (vgl. Verbindung **1**), Bis(cyclohexyl)ethanderivaten oder deren Homologen. Wenn das axiale Wasserstoffatom durch Fluor ersetzt wird, entstehen Dipolmomente senkrecht zur Moleküllängsachse (Schema 2,



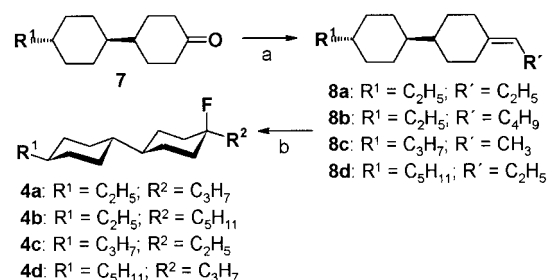
Schema 2. Zielverbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, die als mesogene Grundkörper ausschließlich aliphatische Cyclohexyleinheiten mit axialen Fluorsubstituenten enthalten (R^1 , R^2 sind Kombinationen von C_2H_5 , C_3H_7 und C_5H_{11}).

4–6). Wird mehr als ein axiales Fluoratom eingeführt, können die C-F-Dipole entweder parallel zueinander ausgerichtet sein (**6**), was zu einer gegenseitigen Verstärkung führt, oder antiparallel (**5**), so daß sie sich gegenseitig aufheben.

Im Zuge der Entwicklung neuer Materialien mit verbesserten mesogenen und viskoelastischen Eigenschaften wurde in den 80er Jahren eine Vielzahl von Versuchen unternommen, Flüssigkristalle mit axial fluorierten Cyclohexylbausteinen zu synthetisieren. Die wenigen bisher bekannten Beispiele wurden durch Reaktion des entsprechenden tertiären Cyclohexanols mit DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid)^[5,7] oder durch Reaktion eines Alkylcyclohexanderivates mit verdünntem elementarem Fluor dargestellt.^[8] Beide Routen bergen ein gewisses Gefahrenpotential in sich und sind daher für Synthesen in größerem Maßstab ungeeignet. Darüber hinaus zersetzen sich die meisten axial fluorierten Cyclohexanderivate während der Reinigung oder bei längerer Lagerung. Wir berichten hier über einen neuen Zugang, der auch die Synthese komplexer Verbindungen mit zwei oder mehr axialen Fluorsubstituenten ermöglicht.

Als Edukte für die Synthesen der axial monofluorierten Bicyclohexylderivate **4** (Schema 3) wurden die entsprechenden Cyclohexylcyclohexanone **7** eingesetzt. Über eine Wittig-

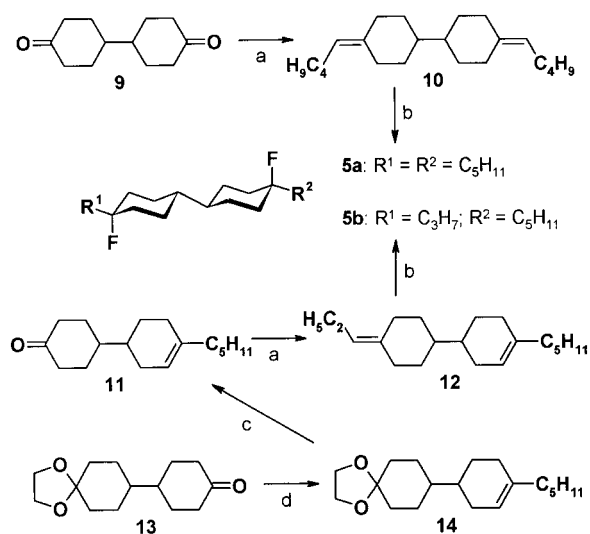
Reaktion ließen sich daraus die Alkylidenbicyclohexylderivate **8** darstellen, die dann in Dichlormethan gelöst und mit 70proz. HF/Pyridin (Olahs Reagens) versetzt wurden.^[9] Die



Schema 3. Synthese der Fluorbicyclohexylderivate **4a–d**: a) $R'CH_2PPh_3Br^-$, $KOtBu$, THF; $-10^\circ C \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (80–90%). b) 4 Äquiv. 70proz. HF/Pyridin, CH_2Cl_2 ; Raumtemperatur, 18 h (15–50%, $R^2 = R'CH_2$).

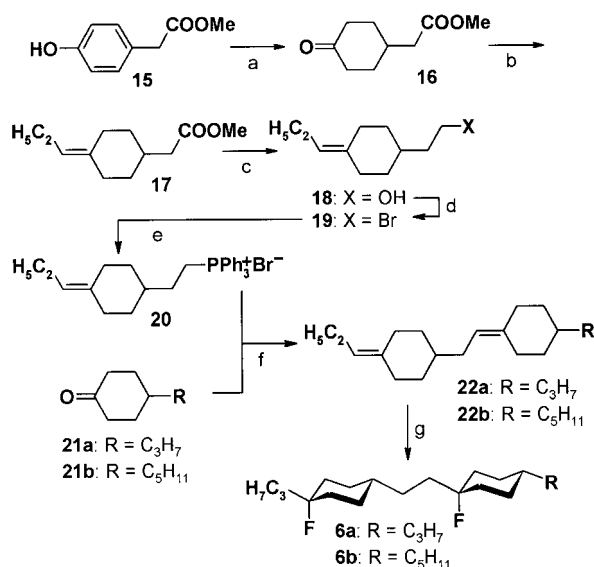
Rohprodukte wurden in *n*-Heptan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan konnten – hauptsächlich in Abhängigkeit von der Löslichkeit des jeweiligen Produktes^[10] – die axial fluorierten Verbindungen **4a–d** in Ausbeuten von 15–50% isoliert werden.

Die komplexeren Verbindungen **5a/b** und **6a/b** wurden auf analoge Weise dargestellt (Schema 4 und 5).

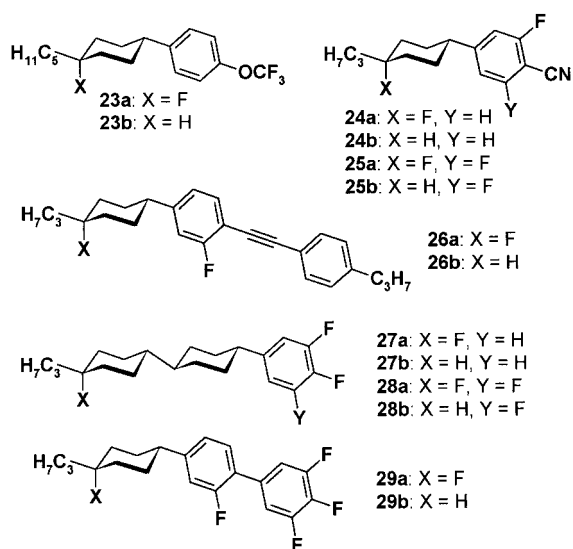


Schema 4. Synthese der symmetrischen (**5a**) und unsymmetrischen Difluorbicyclohexylderivate (**5b**): a) $H_{11}C_5PPh_3Br^-$ bzw. $H_5C_3PPh_3Br^-$, $KOtBu$, THF; $-10^\circ C \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (**10**: 85%, **12**: 74%). b) 122 Äquiv. 70proz. HF/Pyridin, CH_2Cl_2 ; Raumtemperatur, 18 h (**5a**: 32%, **5b**: 26%). c) $HCOOH$, Toluol; Raumtemperatur, 18 h (97%). d) 1. $C_5H_{11}MgBr$, THF; 2. cat. $TsOH$, Ethylenglycol, Toluol; azeotrope Abtrennung von Wasser (32%).

Darüber hinaus waren wir an dem grundsätzlichen Einfluß interessiert, den axiale Fluorsubstituenten auf die physikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Flüssigkristalle (auch mit positiver dielektrischer Anisotropie) ausüben, und haben daher einige repräsentative Verbindungen **23–29** mit und zum Vergleich auch ohne axialen Fluorsubstituenten synthetisiert (Schema 6).



Scheme 5. Synthese von **6a** und **6b**: a) H_2 , 5% Pd-C, Toluol (89%); b) $\text{H}_7\text{C}_3\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$, KOtBu, THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (70%); c) LiAlH_4 , THF; Rückfluß, 3 h (88%); d) CBr_4 , PPh_3 , CH_3CN ; $-5^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 18 h (69%); e) PPh_3 , 1,3-Dimethylhexahydro-2-pyrimidinon (DMPU); 75°C , 18 h (63%); f) KOtBu, THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (**22a**: 56%, **22b**: 29%); g) 19.5 Äquiv. 70proz. HF/Pyridin, CH_2Cl_2 ; $-15^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}$, 10 min (**6a**: 17%, **6b**: 18%).

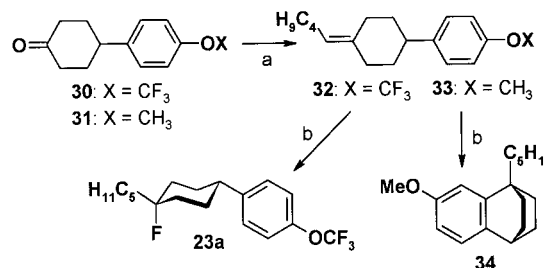


Scheme 6. Zielverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie und ihre nicht-fluorierten Analoga.

In früheren Arbeiten^[7,8] wurde über die Instabilität axial fluorierter Cyclohexanderivate berichtet. Wir haben daher zunächst untersucht, in wie weit sich z.B. axial fluorierte Phenylcyclohexanderivate auch für die Synthese komplexerer flüssigkristalliner Materialien eignen.

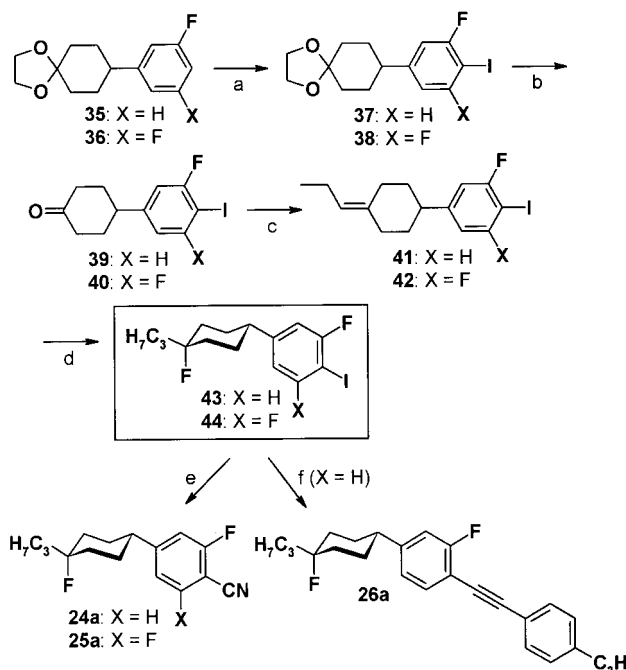
Ausgangssubstanzen für alle neuen Verbindungen sind die jeweiligen Cyclohexanon-derivate, die über bekannte Methoden zugänglich sind.^[11] Die Hydrofluorierung funktioniert besonders gut bei aromatischen Alkylidencyclohexylderivaten mit elektronenziehenden Substituenten und liefert hier die axial fluorierten Phenylcyclohexanderivate in guten Ausbeuten. So wird beispielsweise **32** unter milden Bedingungen

in **23a** überführt (Schema 7). Im Gegensatz dazu reagiert Verbindung **33**, die eine elektronenschiebende Methoxyfunktion enthält, unter den gleichen Bedingungen quantitativ zum Benzobicyclooctanderivat **34**. Das unerwartete Entstehen dieses Produktes kann mit dem intramolekularen elektrophilen Angriff eines intermediär gebildeten Kations auf das aktivierte Aren erklärt werden.^[12]



Scheme 7. Synthese des axial fluorierten Phenylcyclohexanderivats **23a** und des unerwarteten Reaktionsproduktes **34**: a) $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$, KOtBu, THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (**32**: 57%, **33**: 83%); b) CH_2Cl_2 , ca. 100 Äquiv. 70proz. HF/Pyridin; Raumtemperatur, 18 h (**23a**: 19%, **34**: nach GC quantitativ, isolierte Ausbeute 58%).

Die Bausteine **43** und **44** können unter drastischen Reaktionsbedingungen entweder in die Nitrile **24a** bzw. **25a** (2 h bei 120°C) oder in das Cyclohexyltolan **26a** (aus **44**) (NEt_3 , Übergangsmetallkatalysator) überführt werden (Schema 8).



Scheme 8. Synthese der axial fluorierten Phenylcyclohexanbausteine **43** und **44** und nachfolgende Kupplungsreaktionen: a) 1. **35**: BuLi, KOtBu, THF; -100°C , 30 min; **36**: BuLi, THF; -75°C , 30 min. 2. I_2 , THF; Temperatur für die Metallierung $\rightarrow -25^\circ\text{C}$ (**37**: 61%, **38**: 65%); b) 98% HCOOH, Toluol; Raumtemperatur, 18 h (**39**: 79%, **40**: 70%); c) $\text{H}_7\text{C}_3\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$, KOtBu, THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h (**41**: 84%, **42**: 70%); d) CH_2Cl_2 , 4 Äquiv. 70proz. HF/Pyridin; $-25^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 1 h (**43**: 45%, **44**: 44%); e) *N*-Methylpyrrolidinon, 0.1 Äquiv. 2,6-Bis-*tert*-butylpyridin, 1.3 Äquiv. CuCN; 120°C , 2 h (**24a**: 66%, **25a**: 25%); f) 4-Ethylphenylacetylen, 0.026 Äquiv. CuI, 0.004 Äquiv. $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, NEt_3 ; Raumtemperatur, 3 h (29%).

Um eine autokatalytische Dehydrofluorierung zu unterbinden, wurde die Synthese der Nitrile in Gegenwart geringer Mengen 2,6-Bis-*tert*-butylpyridin als Protonenfänger durchgeführt. Die Reaktionen liefern ähnliche Ausbeuten wie die Synthesen der entsprechenden nichtfluorierten Flüssigkristalle **24b**, **25b** und **26b**.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für die Phenylcyclohexanderivate kann die Hydrofluorierung mit HF/Pyridin in Dichlormethan auch zur Synthese der komplexeren Verbindungen **27a**, **28a** und **29a** (Schema 6) mit jeweils drei cyclischen Einheiten verwendet werden. Ausgangsmaterialien sind die entsprechenden Phenylbicyclohexyl- bzw. Cyclohexylcyclohexanonderivate.

Alle neuen axial fluorierten Cyclohexanderivate sind bei Raumtemperatur lange Zeit stabil. Ihre Stabilität bei höheren Temperaturen wird durch die Umsetzungen zu den Cyan- und Alkinylderivaten demonstriert.

Die Untersuchung der neuen Verbindungen konzentrierte sich auf ihre mesogenen und elektrooptischen Eigenschaften, die in Mischungen mit ihrer flüssigkristallinen Standardmatrix ermittelt und auf die Reinsubstanz extrapoliert wurden.^[13] In Flüssigkristalldisplays werden in der Regel keine reinen Flüssigkristalle verwendet, sondern immer Mischungen von üblicherweise 10 bis 15 flüssigkristallinen Einzelkomponenten. Nur auf diese Weise lassen sich ausreichend breite nematische Phasen und die genau auf den jeweiligen Anwendungsbereich des Displays zugeschnittenen elektrooptischen und viskoelastischen Eigenschaften einstellen. Viele der zweikernigen Verbindungen bilden beispielsweise in Substanz keine Mesophasen aus (vgl. auch Tabelle 1), sind aber dennoch unentbehrliche Bestandteile von gegenwärtig für Displays verwendeten Flüssigkristallmischungen. Daher ist insbesondere das physikalische Verhalten eines neuen Flüssigkristalls in einer komplexen Mischung von besonderer Bedeutung in der anwendungsorientierten Flüssigkristallforschung.

Bei allen Materialien mit positiver dielektrischer Anisotropie hat ein axialer Fluorsubstituent einen deutlichen

Einfluß auf das mesogene Verhalten: Schmelzpunkte und reale sowie extrapolierte^[13] Klärtemperaturen liegen um 10–20 K höher. Die Substanzen **26a** und **27a** zersetzen sich oberhalb von 120 °C unter Abspaltung von HF. Die nematische Phase von **28a** ist um 14 K breiter als die des nichtfluorierten Analogons **28b**. Während **29a** nur eine monotrope nematische Phase ausbildet, zeigt **29b** keine Mesophasen.

Bei den Verbindungen **23–29** mit positivem $\Delta\epsilon$ -Wert hat ein axialer Fluorsubstituent nur einen geringen Einfluß auf die elektrooptischen Eigenschaften. Die dielektrische Anisotropie nimmt bei den nur wenig polaren Verbindungen **26a/b** und **27a/b** ab, während bei den etwas polareren Substanzen ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Auf die Doppelbrechung hat der Fluorsubstituent keinen Effekt.

Die Rotationsviskosität (γ_1) einer Flüssigkristallmischung ist zur Schaltzeit direkt proportional. Um Mischungen mit so kurzen Schaltzeiten zu erhalten, wie sie für Displays in der Multimedialechnik benötigt werden, ist es nötig, ausschließlich Einzelkomponenten mit möglichst niedrigen γ_1 -Werten zu verwenden. Der extrapolierte Wert für die Rotationsviskosität^[13] eines einzelnen Flüssigkristalls ist daher einer der wichtigsten Parameter bei der Auswahl neuer Materialien. Da γ_1 auch mit den Klärtemperaturen und der Polarität flüssigkristalliner Materialien empirisch in Beziehung steht, müssen diese Parameter grundsätzlich gemeinsam betrachtet werden. In allen hier vorgestellten neuen Substanzen wird durch den axialen Fluorsubstituenten die Rotationsviskosität nahezu verdoppelt. Diese Erhöhung überwiegt wahrscheinlich den Vorteil höherer Klärtemperaturen, den die dreikernigen Verbindungen bieten. Dagegen ist für stark polare zweikernige Systeme wie **25a** ein Anstieg der Klärtemperatur eine deutliche Verbesserung und macht Phenylcyclohexanderivate mit axialen Fluorsubstituenten zu sehr aussichtsreichen Kandidaten für zukünftige Anwendungen in AMDs.

Anders verhalten sich die Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie: Verglichen mit den nicht-fluorierten Dialkylbicyclohexylderivaten **45** (Tabelle 2)^[14] bewirkt ein zusätzlicher axialer Fluorsubstituent einen deutlichen Anstieg der extrapolierten Klärtemperatur ($T_{\text{NI,extr}}$) um über 50 K. Auch die für die Reinsubstanzen **4** ermittelten Schmelzpunkte und Klärtemperaturen ($S_{\text{B-I}}$ -Übergang) liegen um etwa 10–20 K höher. Die allgemeine Tendenz zur Ausbildung smektischer B-Phasen (S_{B}) wird durch den Fluorsubstituenten nicht beeinträchtigt. Erwartungsgemäß ist die Doppelbrechung von **4** sogar geringfügig niedriger als bei der nichtfluorierten Verbindung **23**. Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ nimmt Werte zwischen –2.1 und –2.4 an. Es ist bemerkenswert, daß die Rotationsviskositäten der axial monofluorierten Bicyclohexylderivate bei nur 50–75 mPas liegen, während z.B. die heutzutage verwendete Substanz **2** einen Wert von 184 mPas aufweist (Tabelle 3). Mit Ausnahme der geringeren Doppelbrechung und der deutlich niedrigeren γ_1 -Werte sind sich Bicyclohexanderivate mit axialen Fluorsubstituenten und aromatische Verbindungen wie **2** in ihren Eigenschaften sehr ähnlich.

An der Synthese der Bicyclohexylderivate **5** mit jeweils zwei axialen Fluorsubstituenten konnte die Anwendungsbreite unserer Hydrofluorierungsmethode demonstriert werden. Wir wollten herausfinden, ob ein zweiter axialer Fluorsub-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der axial fluorierten Cyclohexanderivate im Vergleich mit ihren nicht-fluorierten Analoga. Zur Bestimmung der extrapolierten Klärtemperaturen ($T_{\text{NI,extr}}$), dielektrischen Anisotropien ($\Delta\epsilon$), Doppelbrechungen (Δn) und Rotationsviskositäten (γ_1) vgl. Lit.^[13]. Der Anstieg der extrapolierten Klärtemperaturen ΔT_{NI} wird in Bezug auf die entsprechenden nicht-fluorierten Cyclohexanderivate ermittelt. Temperaturen sind in °C angegeben, γ_1 -Werte in mPas. C = kristallin, N = nematisch, I = isotrop. Zahlen in Klammern stehen für monotrope Phasenübergänge.

Nr.	X	Mesophasen	$T_{\text{NI,extr}}$	ΔT_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
23a	F	C 32 I	–28.0	+16.2	5.9	0.079	–
23b	H	C 14 I	–44.2	–	5.6	0.089	38
24a	F	C 50 I	–15.6	+18.0	27.1	0.124	–
24b	H	C 39 N (–11) I	–33.6	–	26.0	0.123	98
25a	F	C 64 I	–50.0	+13.3	34.7	0.114	231
25b	H	C 57 I	–63.3	–	32.6	0.110	99
26a	F	C 107N, Zers.	218.3	+7.3	0.1	0.236	–
26b	H	C 81 N 197 I	211.0	–	1.3	0.234	–
27a	F	C 62 N, Zers.	126.4	+0.4	4.9	0.080	293
27b	H	C 46 N 124 I	116.0	–	6.4	0.079	160
28a	F	C 73 N 115 I	89.4	+14.6	9.8	0.082	301
28b	H	C 66 N 94 I	74.8	–	9.7	0.075	171
29a	F	C 73 N (48.8) I	43.4	+18.4	16.0	0.126	292
29b	H	C 64 I	25.0	–	15.2	0.135	173

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der axial fluorierten Bicyclohexylderivate **4** und **5** im Vergleich mit ihren nichtfluorierten Analoga **45**. Klärtemperaturen ($T_{\text{Nl,extr}}$), dielektrische Anisotropien ($\Delta\epsilon$), Doppelbrechungen (Δn) und Rotationsviskositäten (γ_1) wurden aus Mischungen mit ZLI-4792 extrapoliert, die $\Delta\epsilon$ -Werte der dielektrisch negativen Materialien **4a–d**, **5a** und **5b** aus Mischungen mit ZLI-2857.^[13] Der Anstieg der extrapolierten Klärtemperaturen ΔT_{NI} wird in Bezug auf die entsprechenden nicht-fluorierten Dialkylbicyclohexylderivate **45** ermittelt. Temperaturen sind in °C angegeben, γ_1 -Werte in mPas. C = kristallin, S_B = smektisch B, I = isotrop.

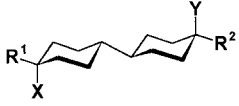
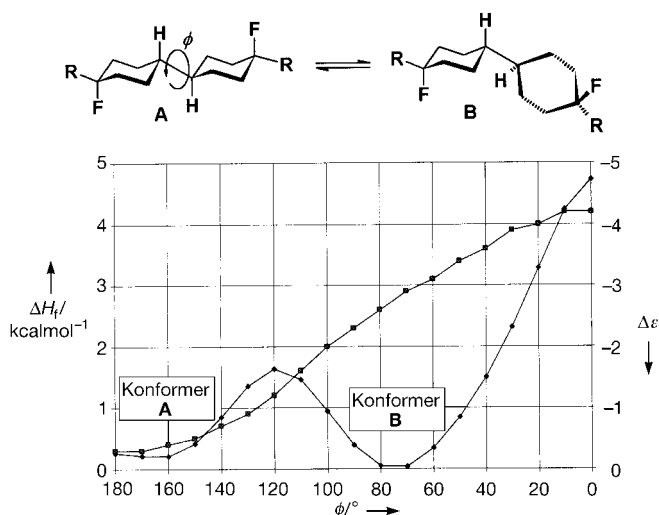
Nr.			X	Y	Mesophasen	$T_{\text{Nl,extr}}$	ΔT_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
	R ¹	R ²								
4a	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	F	C 9 S _B 80 I	50.1	+ 33.4	– 2.0	0.036	52
4b	C ₂ H ₅	C ₃ H ₁₁	H	F	? S _B 95 I	67.7	+ 56.9	– 2.1	0.034	76
4c	C ₃ H ₇	C ₃ H ₅	H	F	C 31 S _B 80 I	28.5	+ 11.8	– 2.4	0.048	51
4d	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	F	C 52 S _B 109 I	100.7	+ 44.5	– 2.1	0.048	–
5b	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₇	F	F	C 142 I ^[a]	89.2	+ 33.0	– 2.5	0.040	–
5a	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁	F	F	C 100 S _B 153 I ^[a]	105.7	+ 28.7	– 2.5	0.035	188
45a	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	H	C – 3 S _B 68.2 I	16.7	–	– 1.1	0.050	23
45b	C ₂ H ₅	C ₃ H ₁₁	H	H	C – 16 S _B 77 I	10.8	–	– 1.1	0.052	25
45c	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₇	H	H	C 22 S _B 98 I	56.2	–	– 0.5	0.049	31
45d	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁	H	H	C 41 S _B 114 I	77.0	–	–	–	–

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften einiger gebräuchlicher Materialien (**1**, **2** und **3**) mit negativer dielektrischer Anisotropie. Klärpunkte ($T_{\text{Nl,extr}}$), Doppelbrechungen (Δn) und Rotationsviskositäten (γ_1) sind aus Mischungen mit der flüssigkristallinen Matrix ZLI-4792 der Firma Merck extrapoliert, dielektrische Anisotropien ($\Delta\epsilon$) aus Mischungen mit ZLI-2857.^[13] Temperaturen sind in °C angegeben, γ_1 -Werte in mPas. C = kristallin, S_B = smektisch B, N = nematisch, I = isotrop. Zahlen in Klammern stehen für monotrope Phasenübergänge.

Nr.	Mesophasen	$T_{\text{Nl,extr}}$	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
1	C 34 N (19) I	14.1	– 8.2	0.027	> 400
2	C 58 N 106.2 I	107.8	– 2.7	0.092	184
3	C 79 S _B (78) N 184.5 I	175.4	– 5.9	0.096	413

stituent eine ähnliche Erhöhung der Klärtemperatur bewirkt wie der erste, was dann sogar zu extrapolierten Klärtemperaturen von oberhalb 150 °C führen könnte. Das zweite Fluoratom sorgt jedoch verglichen mit dem ersten sogar für eine geringfügige Erniedrigung der Klärtemperatur (Tabelle 1). Die difluorierten Verbindungen sind schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich. Da anzunehmen ist, daß die beiden C–F-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen weisen, war keine nennenswerte dielektrische Anisotropie zu erwarten. Zu unserer Überraschung wiesen die Verbindungen **5a** und **5b** aber sogar höhere $\Delta\epsilon$ -Werte auf als ihre monofluorierten Analoga. AM1-Rechnungen^[15] liefern eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten: Neben der näherungsweise punktsymmetrischen Konformation A mit $\phi = 163.1^\circ$ ($\Delta\epsilon_{\text{ber.}} = -0.4$) existiert eine *gauche*-Konformation B mit $\phi = 78.4^\circ$ ($\Delta\epsilon_{\text{ber.}} = -2.7$) (Schema 9). Nimmt man eine Boltzmann-Verteilung für das Verhältnis des Konformers A (42%) und des energetisch leicht bevorzugten (190 cal mol^{–1}) Konformers B (58%) an, errechnet sich für **5a** ein durchschnittlicher $\Delta\epsilon_{\text{res}}$ -Wert von –1.7. Aus einer Vergleichsrechnung für **45d** läßt sich ableiten, daß der axiale Fluorsubstituent in **5a** keinen nennenswerten Einfluß auf dieses Konformerengleichgewicht ausübt und daß gewöhnliche Bicyclohexylderivate ein ähnliches Rotamerenverhältnis aufweisen.

Der γ_1 -Wert von Verbindung **5a** ist mit 188 mPas relativ hoch im Vergleich zu denen der entsprechenden monofluo-



Schema 9. Einfluß des Torsionswinkels ϕ (Diederwinkel zwischen den benachbarten axialen Protonen an der Ringverknüpfung) auf die Bildungsenthalpie ΔH_f der Konformere und auf die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ von **5a**. $\diamond = \Delta H_f$, $\blacksquare = \Delta\epsilon$.

rierten Verbindungen, ähnelt aber noch dem γ_1 -Wert von Verbindung **2**, die außerdem ähnliche Werte für $\Delta\epsilon$ und die extrapolierte Klärtemperatur T_{NI} aufweist.

Auch Verbindungen wie **6a** und **6b** (Tabelle 4), deren mesogene Grundkörper aus zwei Ethylen-verbrückten Cyclohexyleinheiten mit axialen Fluorsubstituenten bestehen, haben deutlich niedrigere extrapolierte Klärtemperaturen als ihre nichtfluorierten Analoga (z. B. $\Delta T_{\text{NI}} = +21.5$ K für **6a**). Die allgemeine Tendenz zur Ausbildung von S_B-Phasen wird durch die Fluorsubstituenten nicht beeinträchtigt. Die dielektrische Anisotropie nimmt bei den Bis(fluorocyclohexyl)ethan-derivaten **6** Werte zwischen –4.2 und –4.6 an, was gut mit den Vorhersagen aus AM1-Rechnungen übereinstimmt. Damit liegen die Werte für die dielektrischen Anisotropien von **6** etwa in der Mitte zwischen denen von **2** und **3**, aber im Gegensatz zu **3** wirken sich die ausschließlich aliphatischen fluorierten Substanzen **6** nicht nachteilig auf die Spannungs-

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften von flüssigkristallinen Ethylenverbrückten axial fluorierten Cyclohexanderivaten im Vergleich zu ihren nicht-fluorierten Analoga. Klärtemperaturen ($T_{\text{NI,extr}}$), dielektrische Anisotropien ($\Delta\epsilon$), Doppelbrechungen (Δn) und Rotationsviskositäten (γ_1) wurden aus Mischungen mit ZLI-4792 extrapoliert, $\Delta\epsilon$ -Werte für die dielektrisch negativen Materialien **6a** und **6b** aus Mischungen mit ZLI-2857.^[13] Temperaturen sind in °C angegeben, γ_1 -Werte in mPas. C = kristallin, S_B = smektisch B, I = isotrop.

6a,b: X = F
46a,b: X = H

Nr.	R ¹	R ²	X	Mesophasen	$T_{\text{NI,extr}}$	ΔT_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
6a	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	F	C 78 S _B 104 I	76.5	+21.5	-4.6	0.051	198
6b	C ₃ H ₇	C ₃ H ₁₁	F	C 68 S _B 120 I	81.5	-	-4.2	0.051	251
46a	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	C 36 S _B 73 I	55	-	-	-	-
46b	C ₃ H ₁₁	C ₃ H ₁₁	H	C 44 S _B 108 I	80	-	0.1	0.045	134

konstanz aus. **6b** hat eine ähnliche Rotationsviskosität wie die weniger polare Verbindung **2**.

Unter Verwendung von Olahs Hydrofluorierungsmethode ist es uns gelungen, eine Vielzahl neuer flüssigkristalliner Cyclohexanderivate mit einem oder mehreren axialen Fluor-substituenten im Multigramm-Maßstab zu synthetisieren. Obwohl mehrfach über die Instabilität dieser Substanzklasse berichtet wurde, haben wir die axial fluorierten Synthesebausteine erfolgreich auch drastischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt und dabei ähnliche Ausbeuten erreicht wie für die nicht-fluorierten Analoga. Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen die axial fluorierten Flüssigkristalle im Vergleich zu den entsprechenden nichtfluorierten Verbindungen einen deutlichen Anstieg der Klärtemperaturen (T_{NI}), der etwa mit einer (unerwünschten) Verdopplung der Rotationsviskositäten (γ_1) einhergeht. Bei den niederviskosen, mehrfach fluorierten zweikörnigen Flüssigkristallen ist jedoch die Einführung axialer Fluorsubstituenten eine interessante und nützliche Methode, um die üblicherweise zu niedrigen Klärtemperaturen zu erhöhen. Außerdem wurde eine neue Generation von dielektrisch negativen Flüssigkristallen mit verbesserten Eigenschaften vorgestellt. Infolge ihrer geringen Doppelbrechung, niedrigen Rotationsviskosität und gleichzeitig hohen Klärtemperatur eignen sich diese Materialien besonders gut für Anwendungen in der modernen AMD-Technologie.

Experimentelles

4d: In einem Teflonkolben wird **8d** (100 g, 0.36 mol) in CH₂Cl₂ (200 mL) vorgelegt und mit einer 70proz. Lösung von HF in Pyridin (36.3 mL, 1.45 mol, 4 Äquiv.) versetzt. Man rührt 18 h bei Raumtemperatur. Die Mischung wird auf 300 g Eis gegossen und dreimal mit CH₂Cl₂ (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Zusatz von Pyridin (1%) wird das Lösungsmittel vollständig entfernt, und man erhält das Hydrofluorierungsprodukt in einer Rohausbeute von 98 g. Das Rohprodukt wird über Kieselgel filtriert (*n*-Heptan/Pyridin 99:1) und bei -20°C aus demselben Lösungsmittelgemisch umkristallisiert (38.4 g, 36%, Reinheit nach HPLC: 99.5%, Mesophasen siehe Tabelle 2). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K): δ = 0.85–1.56 (m, 34H), 1.70–1.75 (m, 2H), 1.86–1.92 (mc, 1H); ¹⁹F NMR (280 MHz, CDCl₃, 303 K): δ = -160.4 (mc); MS (EI): m/z 276 [M^+ - HF].

Eingegangen am 28. August,
veränderte Fassung am 3. November 1997 [Z10863/Z10864]

Stichwörter: Cyclohexan • Fluor • Flüssigkristalle • Mesophasen

- [1] a) D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 9–15; b) W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach, New York, **1980**.
- [2] A. Sasaki, T. Uchida, S. Miyagami, *Japan Display '86* **1986**, 62.
- [3] a) E. Bartmann, U. Finkenzeller, E. Poetsch, V. Reiffenrath, K. Tarumi, 22. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, 31. März–2. April **1993**, Beitrag 8; b) E. Bartmann, J. Krause, K. Tarumi, 23. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, 23.–25. März **1994**, Beitrag 27.
- [4] K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki, Y. Koike, *SID '97 Digest*, **1997**, 845.
- [5] R. Eidenschink, L. Pohl, M. Römer, B. Scheuble (Merck KGaA), DE-A 3231707 A1, **1982**; [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 63770].
- [6] a) A. E. F. Wächter, V. Reiffenrath, J. Krause, G. Weber, U. Finkenzeller (Merck KGaA), EP-B 0364538, **1989**, [*Chem. Abstr.* **1995**, 112, 66886]; b) V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach, G. Weber, *Liq. Crystals* **1989**, 5, 159; c) K. Tarumi, M. Bremer, B. Schuler, *IEICE Trans. Electron.* **1996**, E79-C, 1035–1039.
- [7] a) N. Mongelli, F. Animati, R. D'Alessio, L. Zuliani, C. Gandolfi, *Synthesis* **1988**, 310–313; b) R. Winters, Dissertation, Universität-GH-Paderborn, **1991**.
- [8] S. Rozen, C. Gal, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2769–2779.
- [9] G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3872–3881.
- [10] Da alle axial fluorierten Cyclohexanderivate unter GLC-Bedingungen zu Zersetzung neigen, wurde die Reinheit der neuen Verbindungen mit HPLC bestimmt. Die Regio- und Stereoselektivität wurde durch ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt. Im Massenspektrometer findet in der Regel sofort eine HF-Abspaltung statt, so daß anstelle des Moleküls nur das Fragment [M^+ - 20] detektiert werden kann. Einen zusätzlichen Hinweis auf die gewünschte *trans-trans*-Anordnung der axialen Fluoratome liefern die hohen Klärtemperaturen aller neuen Verbindungen.
- [11] a) D. Lednicher, D. E. Emmert, R. Lahti, A. D. Rudzik, *J. Med. Chem.* **1972**, 15, 1239–1243; b) T. Taiho, K. San-nohe, S. Kajiya, T. Suzuki, K. Otsuka, T. Ito, J. Kamiya, M. Maruyama, *ibid.* **1989**, 32, 351–357; c) M. Petrzilka, A. Germann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 131, 327–342; d) E. M. Sigman, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5021–5017.
- [12] Ein ähnlicher Reaktionstyp wird beschrieben in L. Billet, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2626–2682.
- [13] $T_{\text{NI,extr}}$, $\Delta\epsilon$, Δn und γ_1 wurden durch lineare Extrapolation aus den Meßwerten für 10proz. Mischungen mit einer Standardmatrix bestimmt. Für die Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie wurde die käufliche Mischung ZLI-4792 der Firma Merck verwendet (T_{NI} = 92.8°C, $\Delta\epsilon$ = 5.27, Δn = 0.0964). Für die Verbindung mit negativer dielektrischer Anisotropie wurden die $\Delta\epsilon$ -Werte aus Mischungen mit ZLI-2857 (T_{NI} = 82.3°C, $\Delta\epsilon$ = -1.42, Δn = 0.0776) extrapoliert. Die Mesophasen der Reinsubstanzen wurden unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt, die Phasenübergangstemperaturen durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC).
- [14] M. A. Osman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 131, 353–360.
- [15] M. Bremer, K. Tarumi, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 842–848.