

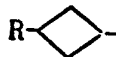
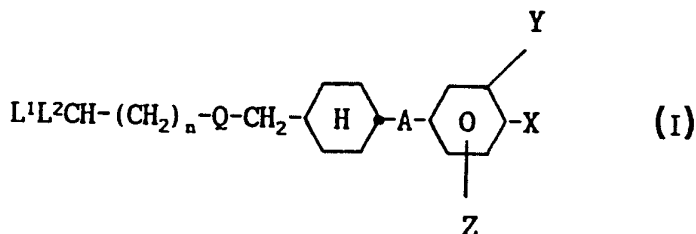
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                              |                                                                                                                                                            |                              |    |               |                              |    |               |                         |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----|---------------|------------------------------|----|---------------|-------------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b><br/> <b>C07C 22/08, C09K 19/30</b><br/> <b>G02F 1/13, C07C 22/04, 25/18</b><br/> <b>C07C 255/54, 255/50, 43/225</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <p><b>A1</b></p>             | <p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/03446</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. März 1991 (21.03.91)</b></p> |                              |    |               |                              |    |               |                         |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01477</b></p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1990 (04.09.90)</b></p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b></p> <table border="0"> <tr> <td>P 39 29 416.1</td> <td>5. September 1989 (05.09.89)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>P 39 29 524.9</td> <td>6. September 1989 (06.09.89)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>P 40 06 314.3</td> <td>1. März 1990 (01.03.90)</td> <td>DE</td> </tr> </table> <p><b>(71) Anmelder: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHÄNKTER HAFTUNG [DE/DE];</b> Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder: HITTICH, Reinhard ;</b> Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). <b>WÄCHTLER, Andreas ;</b> Goethestrasse 34, D-6103 Griesheim (DE). <b>POETSCH, Eike ;</b> Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal (DE). <b>PLACH, Herbert ;</b> Wingertsbergstrasse 5, D-6100 Darmstadt (DE). <b>COATES, David ;</b> 87 Sopwith Crescent, Merley, Wimborne, Dorset BH21 3SW (GB).</p> |                              | P 39 29 416.1                                                                                                                                              | 5. September 1989 (05.09.89) | DE | P 39 29 524.9 | 6. September 1989 (06.09.89) | DE | P 40 06 314.3 | 1. März 1990 (01.03.90) | DE | <p><b>(81) Bestimmungsstaaten: AT</b> (europäisches Patent), <b>BE</b> (europäisches Patent), <b>CH</b> (europäisches Patent), <b>DE</b> (europäisches Patent)*, <b>DK</b> (europäisches Patent), <b>ES</b> (europäisches Patent), <b>FR</b> (europäisches Patent), <b>GB</b> (europäisches Patent), <b>IT</b> (europäisches Patent), <b>JP</b>, <b>LU</b> (europäisches Patent), <b>NL</b> (europäisches Patent), <b>SE</b> (europäisches Patent).</p> <p><b>Veröffentlicht</b><br/> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |
| P 39 29 416.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 5. September 1989 (05.09.89) | DE                                                                                                                                                         |                              |    |               |                              |    |               |                         |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| P 39 29 524.9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 6. September 1989 (06.09.89) | DE                                                                                                                                                         |                              |    |               |                              |    |               |                         |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| P 40 06 314.3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1. März 1990 (01.03.90)      | DE                                                                                                                                                         |                              |    |               |                              |    |               |                         |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

**(54) Title:** PHENYLCYCLOHEXANES AND LIQUID CRYSTAL MEDIUM

**(54) Bezeichnung:** PHENYLCYCLOHEXANE UND FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



**(57) Abstract**

(a)

(b)

(c)

(d)

Novel phenylcyclohexanes of formula (I) in which: L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> are CH<sub>3</sub> or one of the residues L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> may also be C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>CH- is also (a), (b), (c), or (d), where R is H or straight-chained lower alkyl with up to 5 C atoms; n is 0 to 5; Q is -O- or CH<sub>2</sub>-; A is trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene or a single bond; X is F, Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -OCF<sub>3</sub> or -OCHF<sub>2</sub>; and Y and Z are independently H or F; may be used as components of liquid crystal media.

### **(57) Zusammenfassung**

Neue Phenylcyclohexane der Formel (I), worin L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> jeweils CH<sub>3</sub> oder einer der Reste L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> auch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>CH- auch (a), (b), (c) oder (d), wobei R H oder geradkettiges Niederalkyl mit bis zu 5 C-Atomen bedeutet, n 0 bis 5, Q -O- oder -CH<sub>2</sub>-, A trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 3-Fluor-1,4-Phenylen oder eine Einfachbindung, X F, Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -OCF<sub>3</sub> oder -OCHF<sub>2</sub> und Y und Z jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten, können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden.

### DESIGNATIONS OF "DE"

Until further notice, any designation of "DE" in any international application whose international filing date is prior to October 3, 1990, shall have effect in the territory of the Federal Republic of Germany with the exception of the territory of the former German Democratic Republic.

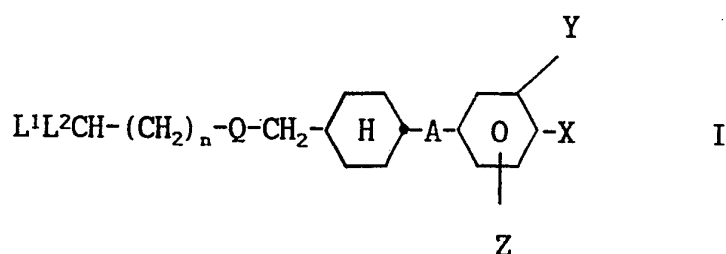
#### *FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY*

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

|    |                          |    |                                       |    |                          |
|----|--------------------------|----|---------------------------------------|----|--------------------------|
| AT | Austria                  | ES | Spain                                 | MC | Monaco                   |
| AU | Australia                | FI | Finland                               | MG | Madagascar               |
| BB | Barbados                 | FR | France                                | ML | Mali                     |
| BE | Belgium                  | GA | Gabon                                 | MR | Mauritania               |
| BF | Burkina Fasso            | GB | United Kingdom                        | MW | Malawi                   |
| BG | Bulgaria                 | GR | Greece                                | NL | Netherlands              |
| BJ | Benin                    | HU | Hungary                               | NO | Norway                   |
| BR | Brazil                   | IT | Italy                                 | PL | Poland                   |
| CA | Canada                   | JP | Japan                                 | RO | Romania                  |
| CF | Central African Republic | KP | Democratic People's Republic of Korea | SD | Sudan                    |
| CG | Congo                    | KR | Republic of Korea                     | SE | Sweden                   |
| CH | Switzerland              | LI | Liechtenstein                         | SN | Senegal                  |
| CM | Cameroon                 | LK | Sri Lanka                             | SU | Soviet Union             |
| DE | Germany                  | LU | Luxembourg                            | TD | Chad                     |
| DK | Denmark                  |    |                                       | TG | Togo                     |
|    |                          |    |                                       | US | United States of America |

**Phenylcyclohexane**  
und flüssigkristallines Medium

Die Erfindung betrifft neue Phenylcyclohexane der Formel I



worin

$\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  jeweils  $\text{CH}_3$  oder einer der Reste  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  auch  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{L}^1\text{L}^2\text{CH}-$  auch  $\text{R}-$  ,  $\text{R}-$  , , oder , wobei R H oder geradkettiges Niederalkyl mit bis zu 5 C-Atomen bedeutet,

$n$  0 bis 5,

$Q$   $-\text{O}-$  oder  $-\text{CH}_2-$ ,

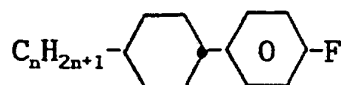
$A$  trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen oder eine Einfachbindung,

$X$  F, Cl,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OCF}_3$  oder  $-\text{OCHF}_2$  und

- 2 -

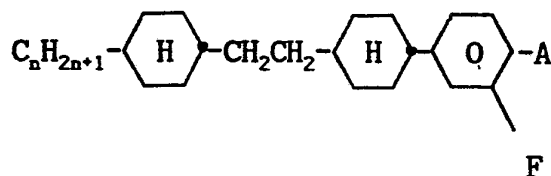
Y und Z jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten,  
und diese enthaltende flüssigkristalline Medien.

Aus der DE-OS 29 07 332 sind ähnliche Verbindungen der  
Formel



bekannt. Diese nematogenen Verbindungen eignen sich  
vorzüglich zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens  
nematischer Gemische, zeigen jedoch andererseits relativ  
hohe Werte für den Dampfdruck für kleine Werte von n.

Aus der EP-OS 02 80 902 sind ähnliche Verbindungen der  
Formel



bekannt, worin A F, Cl, Br, H oder CN bedeutet. Diese  
Verbindungen haben zwar niedrige Werte für den Dampfdruck,  
jedoch andererseits deutlich smektogene Eigenschaften. Es  
besteht somit ein Bedarf an hoch nematogenen Verbindungen  
mit geringen Werten für den Dampfdruck.

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche, z.B. aus  
der DE-OS 29 07 332 bekannte Verbindungen als Komponenten  
flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere  
für Anzeigen, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle  
beruhen.

- 3 -

Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen besitzen sämtliche gewisse Nachteile, beispielsweise zu hohe Schmelzpunkte, zu niedrige Klärpunkte, zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, zu niedriger elektrischer Widerstand, zu hohe Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung.

Insbesondere bei Anzeigen vom Supertwisttyp (STN) mit Verdrillungswinkeln von deutlich mehr als 220 °C oder bei Anzeigen mit aktiver Matrix weisen die bisher eingesetzten Materialien, z.B. die oben angegebenen Nachteile auf und haben insbesondere ungünstige elastische Eigenschaften.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue flüssigkristalline Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind, insbesondere für nematische Medien mit positiver dielektrischer Anisotropie, die die Nachteile der bekannten Verbindungen nicht oder nur in geringerem Maße zeigen und für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte elastische Eigenschaften aufweisen. Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der neuen Verbindungen der Formel I gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe flüssigkristalline Medien mit weiten nematischen Bereichen, hervorragender Nematogenität bis zu sehr tiefen Temperaturen, hervorragender chemischer Stabilität, niedriger Viskosität bei positiver dielektrischer Anisotropie, geringer Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung und/oder kleiner

- 4 -

optischer Anisotropie erhältlich. Die neuen Verbindungen zeigen außerdem eine gute Löslichkeit für andere Komponenten derartiger Medien und relativ hohe positive dielektrische Anisotropie bei gleichzeitig günstiger Viskosität. Je nach Wahl der Parameter  $n$  und  $Q$  lassen sich die elastischen Eigenschaften in einem weiten Bereich gezielt einstellen.

Die Verbindungen der Formel I ermöglichen sowohl STN-Anzeigen mit sehr hoher Steilheit der elektrooptischen Kennlinie als auch Anzeigen mit aktiver Matrix mit hervorragender Langzeitstabilität, wobei in jedem Fall auch günstige Schwellenspannungen zu realisieren sind.

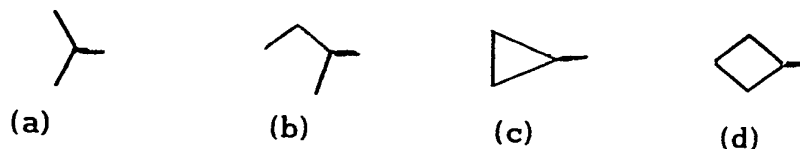
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien, flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I und elektrooptische Anzeigen, die derartige Medien enthalten.

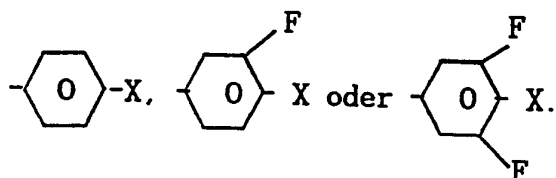
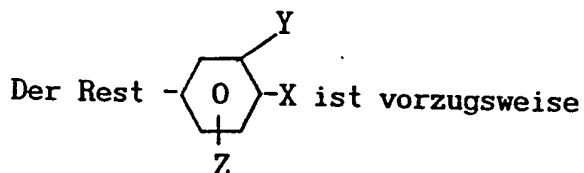
Vor- und nachstehend haben  $R$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $n$ ,  $Q$ ,  $A$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

- 5 -

Bevorzugte Bedeutungen für  $L^1L^2CH-$  sind die Reste (a) bis (d) :



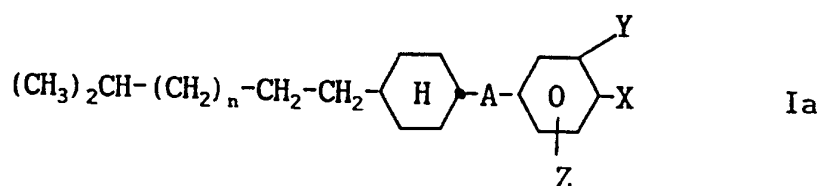
Die Reste (a) und (d) sind besonders bevorzugt. Q ist vorzugsweise  $CH_2$ . n ist vorzugsweise 0, 1, 2 oder 3.



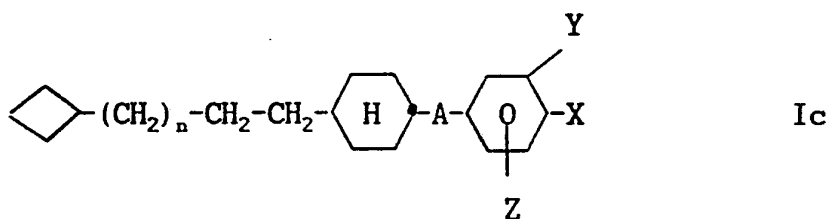
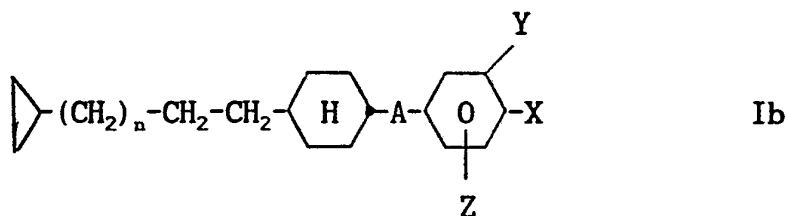
X ist vorzugsweise F, Cl,  $-CF_3$  oder  $-OCF_3$ .

A ist vorzugsweise eine Einfachbindung, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen.

Bevorzugte kleinere Gruppen von erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen den folgenden Teilformeln:



- 6 -



Die Verbindungen der Formel I werden im übrigen nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

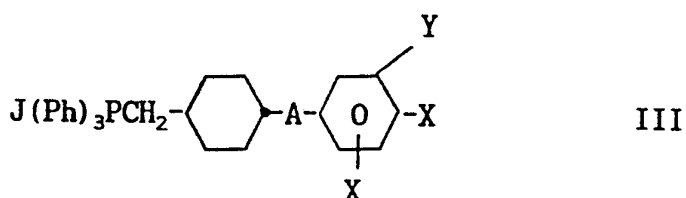
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Vorzugsweise wird ein Aldehyd der Formel II



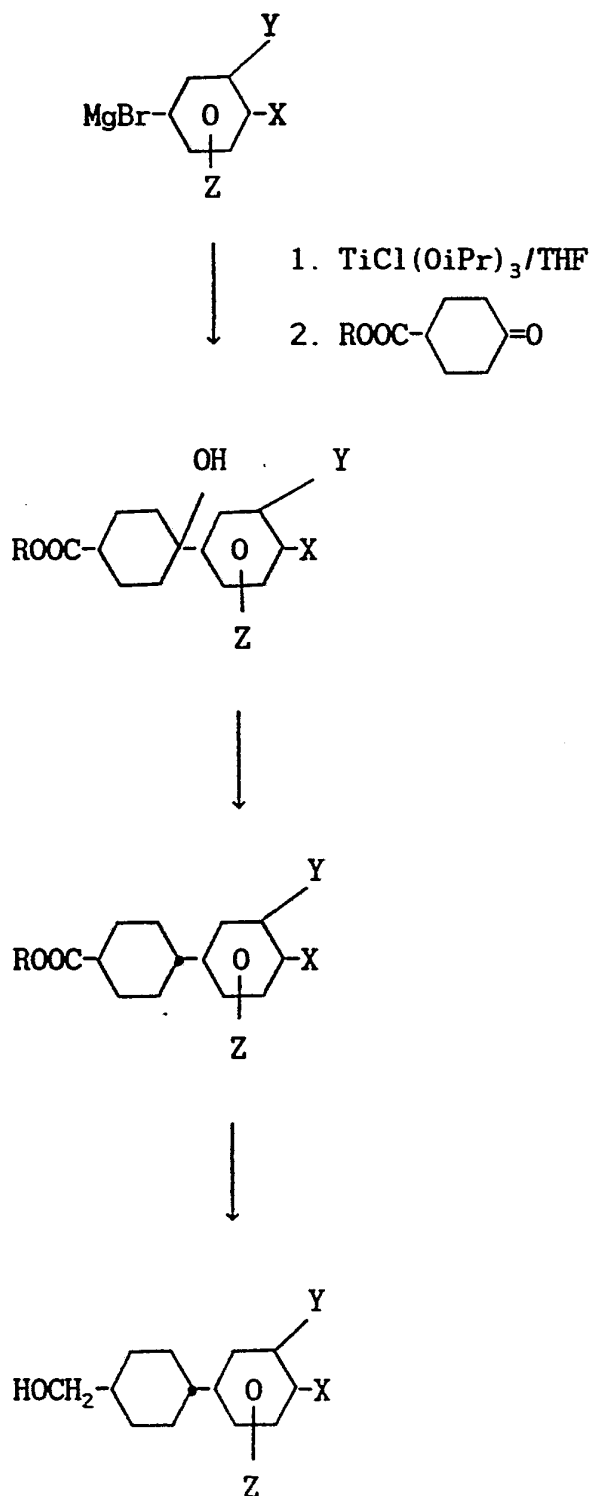
- 7 -

worin  $L^1$ ,  $L^2$  und  $n$  die angegebene Bedeutung haben mit einem Phosphoniumsalz der Formel III

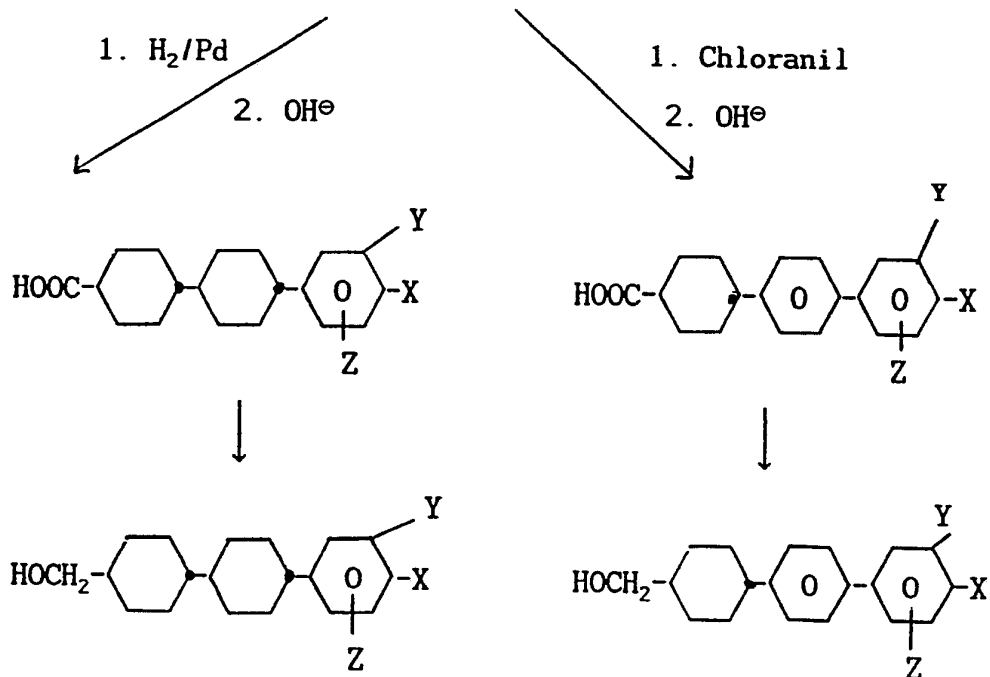
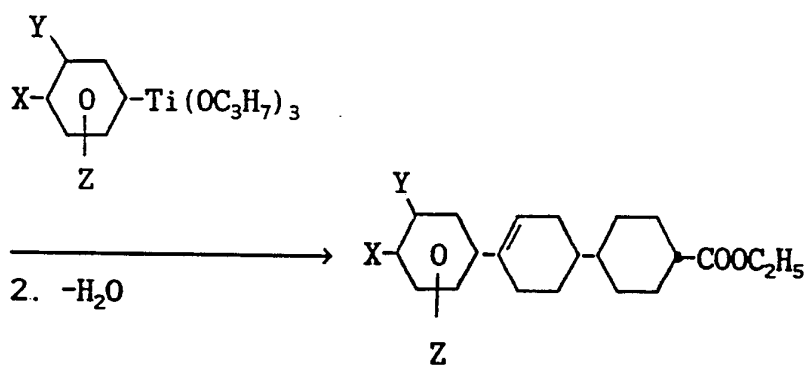
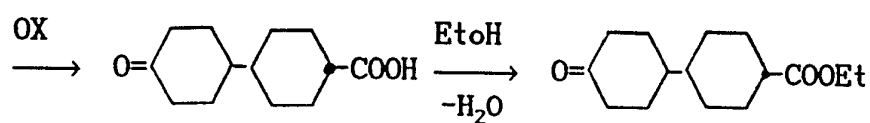
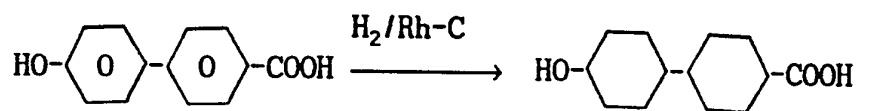


worin  $A$ ,  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  die angegebene Bedeutung haben, nach Wittig umgesetzt. Nach Hydrierung der erhaltenen Ethen-derivate an Pd-C erhält man die Verbindungen der Formel I mit  $Q = CH_2$ .

Die Ausgangsstoffe der Formeln II und III sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde der Formel II durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer Derivate) erhältlich, die Phosphoniumsalze der Formel III nach Standardverfahren aus den entsprechenden Cyclohexylmethylalkoholen zugänglich, die ihrerseits nach folgenden Syntheseschemata erhältlich sind:

Schema 1:

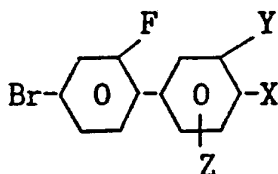
- 9 -

Schema 2:

ERSATZBLATT

- 10 -

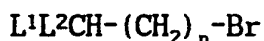
Die Verbindungen der Formel I mit A = 3-Fluor-1,4-phenylen erhält man in völliger Analogie zum ersten Syntheschema (Herstellung von Verbindungen mit A = Einfachbindung) durch Einsatz von



anstelle des Brombenzolderivaten. Die Brombiphenylverbindung kann in an sich bekannter Weise durch edelmetallkatalysierte Kopplungsreaktionen hergestellt werden.

Die aus dem entsprechenden Brombenzol-Derivat in Schema 1 erhaltene Grignard-Verbindung wird mit Chlortrialkylorthotitanat bzw. -zirkonat nach WO 87/05599 zu dem tertiären Cyclohexanol umgesetzt. Nach Abspaltung von Wasser, Hydrierung der Doppelbindung und Isomerisierung erhält man nach üblichen Methoden den trans-Cyclohexancarbonsäureester. Aus letzterem erhält man nach üblichen Standardverfahren die geeigneten Vorprodukte für die Phosphoriumsälze.

Die Verbindungen der Formel I mit Q = O sind erhältlich durch Veretherung nach Standardmethoden der oben beschriebenen Cyclohexylmethylalkohole mit Verbindungen der Formel IV



IV

- 11 -

Die Verbindungen der Formel IV sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die angegebenen Synthesemöglichkeiten sind nur beispielhaft für eine ganze Palette möglicher, dem Fachmann ohne weiteres bekannter Möglichkeiten. So sind beispielsweise die Cyclopropylverbindungen der Formel I durch Umsetzung entsprechender Alkenderivate mit Dijodmethan/Zink - Kupfer - Paar (Simmons, Smith, J. Am. Chem. Soc. 81, 4256 (1959)) erhältlich. Diese Alkenderivate sowie weitere Synthesvarianten bzw. Synthesemöglichkeiten für Zwischenprodukte sind der Internationalen Patentanmeldung PCT/EP 90/01330 bzw. DE 40 25 550.6 zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle,

- 12 -

Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

|                        |   |
|------------------------|---|
| $R'-L-E-R''$           | 1 |
| $R'-L-COO-E-R''$       | 2 |
| $R'-L-OOC-E-R''$       | 3 |
| $R'-L-CH_2CH_2-E-R''$  | 4 |
| $R'-L-C\equiv C-E-R''$ | 5 |

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe

- 13 -

unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Rest L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

- 14 -

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder  $-(O)_iCH_{3-(k+1)}F_kCl_1$ , wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub> oder -OCF<sub>3</sub> hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %

Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 65 %

Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, insbesondere 5 bis 50 %

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 %-90 % und insbesondere 10 % bis 90 % beträgt.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, insbesondere 45 bis 90 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach

- 16 -

der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

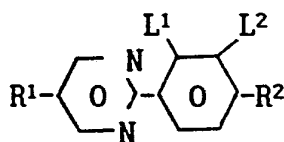
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

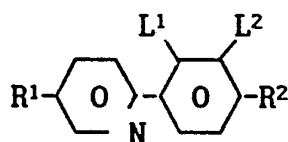
Cyc = trans-1,4-Cyclohexylen, Phe = 1,4-Phenylen,  
Cp = Cyclopropyl, Cb = Cyclobutyl, K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Rest  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit  $n$  bzw.  $m$  C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L^1$  und  $L^2$ :

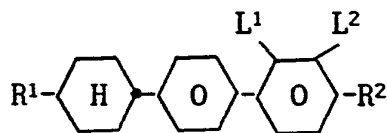
| Code für $R^1$ ,<br>$R^2$ , $L^1$ , $L^2$ | $R^1$                          | $R^2$             | $L^1$ | $L^2$ |
|-------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------|-------|
| nm                                        | $C_nH_{2n+1}$                  | $C_mH_{2m+1}$     | H     | H     |
| nOm                                       | $C_nH_{2n+1}$                  | $OC_mH_{2m+1}$    | H     | H     |
| nO.m                                      | $OC_nH_{2n+1}$                 | $C_mH_{2m+1}$     | H     | H     |
| nT                                        | $C_nH_{2n+1}$                  | CN                | H     | H     |
| nN.F                                      | $C_nH_{2n+1}$                  | CN                | H     | F     |
| nF                                        | $C_nH_{2n+1}$                  | F                 | H     | H     |
| nOF                                       | $OC_nH_{2n+1}$                 | F                 | H     | H     |
| nCl                                       | $C_nH_{2n+1}$                  | Cl                | H     | H     |
| nF.F                                      | $C_nH_{2n+1}$                  | F                 | H     | F     |
| nOmFF                                     | $C_nH_{2n+1}$                  | $OC_mH_{2m+1}$    | F     | F     |
| nmF                                       | $C_nH_{2n+1}$                  | $C_mH_{2m+1}$     | F     | H     |
| nCF <sub>3</sub>                          | $C_nH_{2n+1}$                  | CF <sub>3</sub>   | H     | H     |
| nOCF <sub>3</sub>                         | $C_nH_{2n+1}$                  | OCF <sub>3</sub>  | H     | H     |
| nOCF <sub>2</sub>                         | $C_nH_{2n+1}$                  | OCHF <sub>2</sub> | H     | H     |
| nS                                        | $C_nH_{2n+1}$                  | NCS               | H     | H     |
| rVsN                                      | $C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$ | CN                | H     | H     |
| rEsN                                      | $C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$     | CN                | H     | H     |
| nNF                                       | $C_nH_{2n+1}$                  | CN                | F     | H     |
| nAm                                       | $C_nH_{2n+1}$                  | $COOC_mH_{2m+1}$  | H     | H     |
| CprF.F                                    | $\text{---}-(CH_2)_r-$         | F                 | H     | F     |
| CbrF.F                                    | $\text{---}-(CH_2)_r-$         | F                 | H     | F     |

Tabelle A:

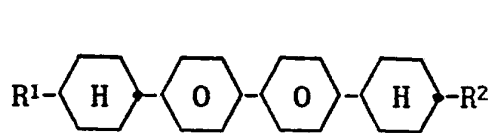
PYP



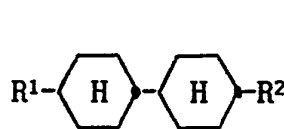
PYRP



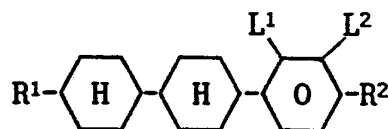
BCH



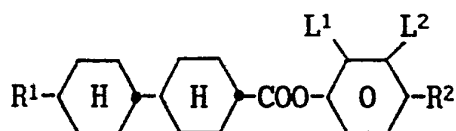
CBC



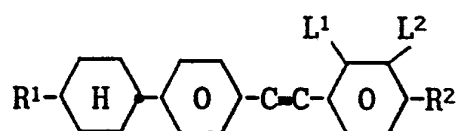
CCH



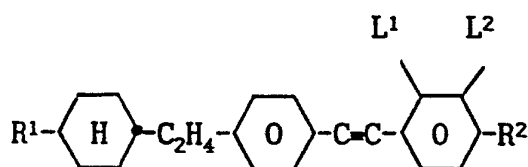
CCP



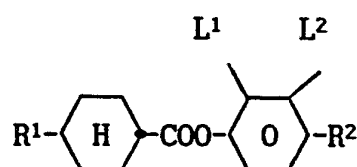
CP



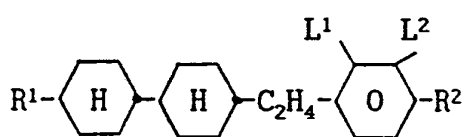
CPTP



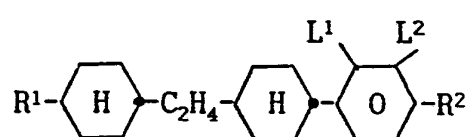
CEPTP



D



ECCP



CECF

- 19 -

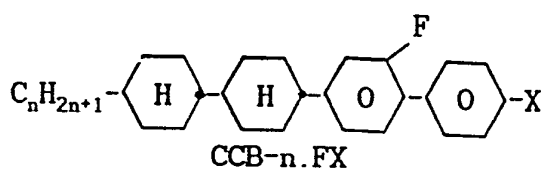
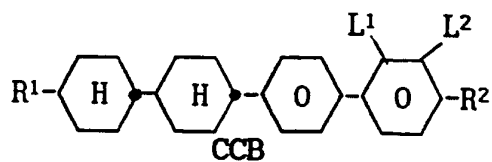
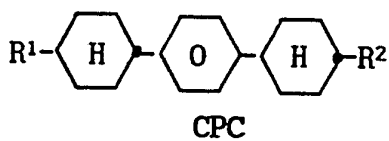
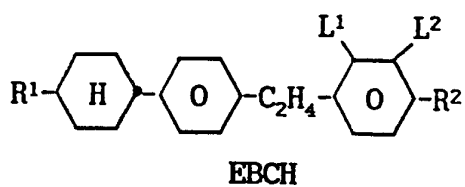
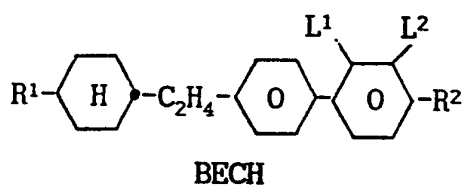
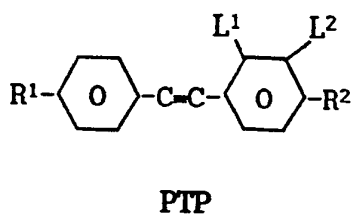
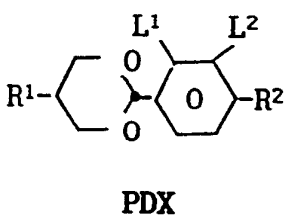
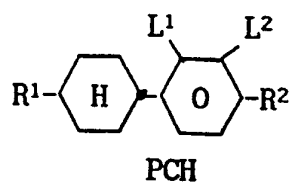
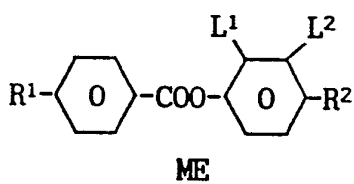
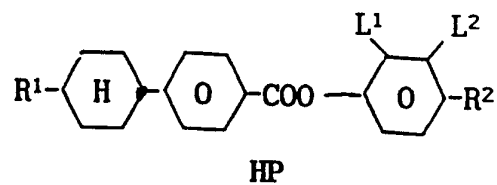
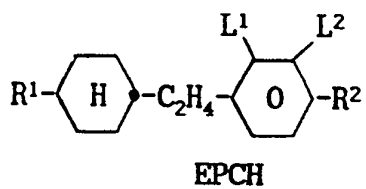
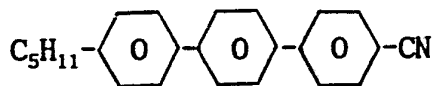
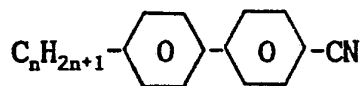


Tabelle B:

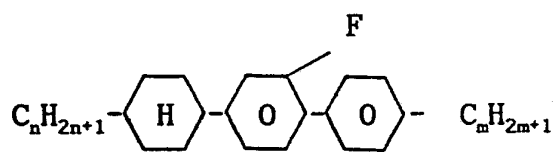
T15



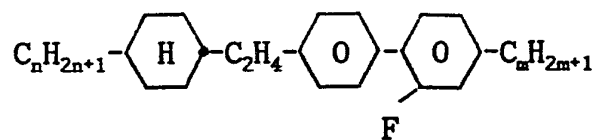
K3n



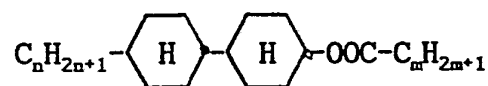
M3n



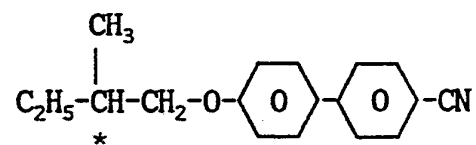
BCH-n.Fm



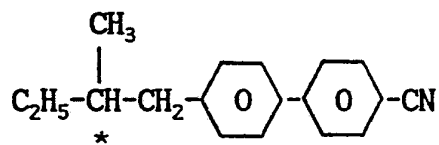
Inm



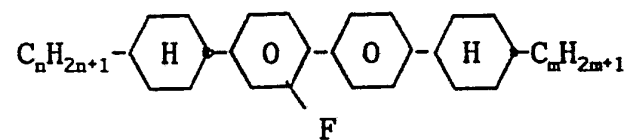
C-nm



C15

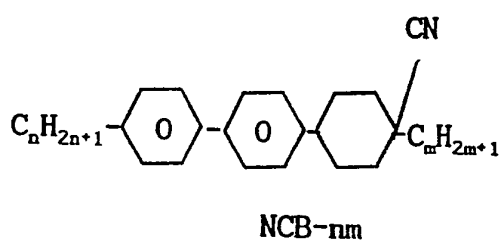
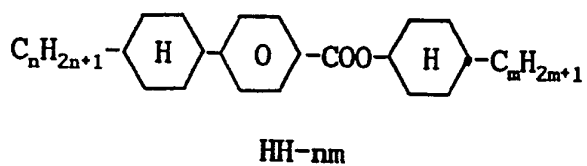
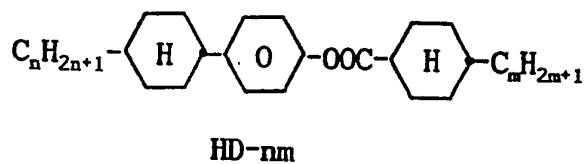
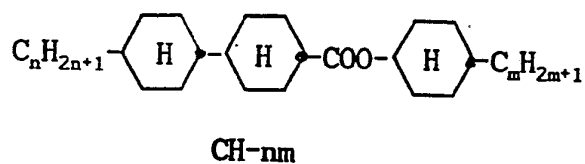
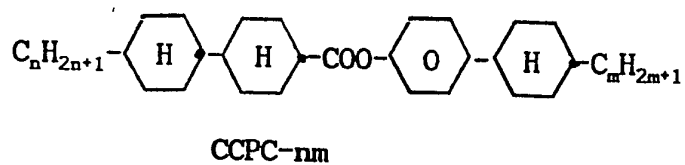
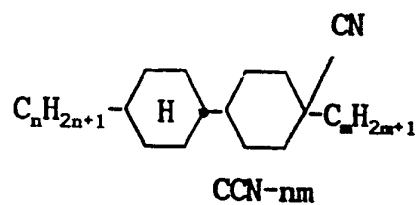


CB15

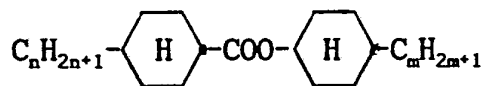


CBC-nmF

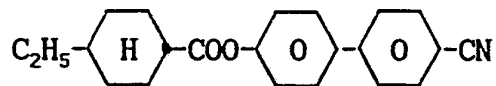
- 21 -



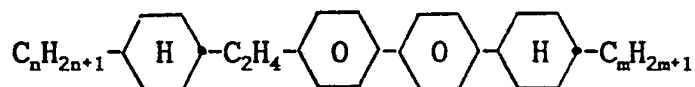
- 22 -



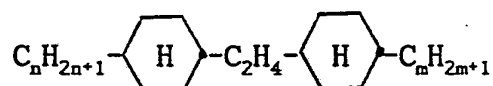
OS-nm



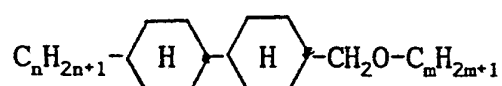
CHE



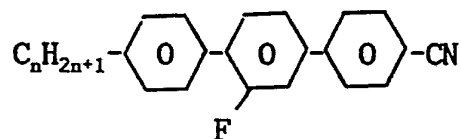
ECBC-nm



ECCH-nm



CCH-n1Em



T-nFn

## Beispiel 1:

Nach Hydrierung von 1-(2-Methylpropyl)-2-trans-4-(p-fluor-phenyl)-cyclohexyl-ethen (hergestellt nach Wittig aus 3-Methylbutyr-aldehyd an Pd-C erhält man trans-1-(p-fluor-phenyl)-4-(4-methylpentyl)-cyclohexan.

## Beispiele 2 bis 103:

Analog Beispiel 1 erhält man aus den entsprechenden Aldehyden die folgenden Verbindungen:

|      | $L^1L^2CH-$        | n | Q      | X  | Y | Z | A   |
|------|--------------------|---|--------|----|---|---|-----|
| (2)  | $(CH_3)_2CH$       | 2 | $CH_2$ | F  | H | H | '-' |
| (3)  | $(CH_3)_2CH$       | 0 | $CH_2$ | F  | H | H | '-' |
| (4)  | Cp                 | 4 | $CH_2$ | F  | H | H | '-' |
| (5)  | Cb                 | 5 | $CH_2$ | F  | H | H | '-' |
| (6)  | $(CH_3)_2CH$       | 0 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (7)  | $(CH_3)_2CH$       | 1 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (8)  | $(CH_3)_2CH$       | 2 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (9)  | Cp                 | 0 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (10) | Cb                 | 5 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (11) | $(C_2H_5)(CH_3)CH$ | 1 | $CH_2$ | F  | F | H | '-' |
| (12) | $(CH_3)_2CH$       | 0 | $CH_2$ | Cl | H | H | '-' |
| (13) | $(CH_3)_2CH$       | 1 | $CH_2$ | Cl | H | H | '-' |
| (14) | $(CH_3)_2CH$       | 2 | $CH_2$ | Cl | H | H | '-' |

- 24 -

|      | $L^1L^2CH-$                                          | n | Q               | X                | Y | Z | A   |
|------|------------------------------------------------------|---|-----------------|------------------|---|---|-----|
| (15) | Cp                                                   | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | '-' |
| (16) | Cb                                                   | 2 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | '-' |
| (17) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | '-' |
| (18) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (19) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (20) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 2 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (21) | Cp                                                   | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (22) | Cb                                                   | 2 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (23) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | '-' |
| (24) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | '-' |
| (25) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | '-' |
| (26) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 2 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | '-' |
| (27) | Cp                                                   | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | '-' |
| (28) | Cb                                                   | 2 | CH <sub>2</sub> | C <sub>F</sub>   | H | H | '-' |
| (29) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | '-' |
| (30) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |
| (31) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |
| (32) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                   | 2 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |
| (33) | Cp                                                   | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |
| (34) | Cb                                                   | 2 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |
| (35) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | '-' |

- 25 -

|      | R                          | n | Q             | X  | Y | Z | A   |
|------|----------------------------|---|---------------|----|---|---|-----|
| (36) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 2 | $\text{CH}_2$ | F  | H | H | Cyc |
| (37) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | H | H | Cyc |
| (38) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | H | H | Cyc |
| (39) | Cb                         | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | H | H | Cyc |
| (40) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | F | H | Cyc |
| (41) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 1 | $\text{CH}_2$ | F  | F | H | Cyc |
| (42) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 2 | $\text{CH}_2$ | F  | F | H | Cyc |
| (43) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | F | H | Cyc |
| (44) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | F  | F | F | Cyc |
| (45) | Cb                         | 1 | $\text{CH}_2$ | F  | F | H | Cyc |
| (46) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | H | Cyc |
| (47) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 1 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | H | Cyc |
| (48) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 2 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | H | Cyc |
| (49) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | H | Cyc |
| (50) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | F | Cyc |
| (51) | Cb                         | 1 | $\text{CH}_2$ | Cl | H | H | Cyc |
| (52) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | H | Cyc |
| (53) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 1 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | H | Cyc |
| (54) | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | 2 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | H | Cyc |
| (55) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | H | Cyc |
| (56) | Cp                         | 0 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | F | Cyc |
| (57) | Cb                         | 1 | $\text{CH}_2$ | Cl | F | H | Cyc |

ERSATZBLATT

- 26 -

|      | R                                  | n | Q               | X                | Y | Z | A   |
|------|------------------------------------|---|-----------------|------------------|---|---|-----|
| (58) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Cyc |
| (59) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Cyc |
| (60) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Cyc |
| (61) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Cyc |
| (62) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | F | Cyc |
| (63) | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Cyc |
| (64) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Cyc |
| (65) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Cyc |
| (66) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Cyc |
| (67) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Cyc |
| (68) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | F | Cyc |
| (69) | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Cyc |
| (70) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | F                | H | H | Phe |
| (71) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | H | H | Phe |
| (72) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | H | H | Phe |
| (73) | Cb                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | H | H | Phe |
| (74) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | F | H | Phe |
| (75) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | F                | F | H | Phe |
| (76) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | F                | F | H | Phe |
| (77) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | F | H | Phe |
| (78) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | F                | F | F | Phe |
| (79) | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | F                | F | H | Phe |

- 27 -

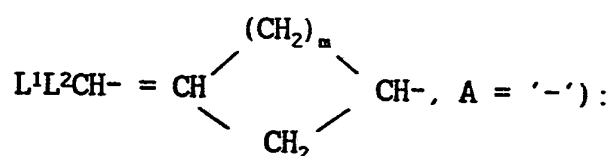
|       | R                                  | n | Q               | X                | Y | Z | A   |
|-------|------------------------------------|---|-----------------|------------------|---|---|-----|
| (80)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | Phe |
| (81)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | Phe |
| (82)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | Phe |
| (83)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | Phe |
| (84)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | F | Phe |
| (85)  | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | H | H | Phe |
| (86)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | Phe |
| (87)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | Phe |
| (88)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | Phe |
| (89)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | Phe |
| (90)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | F | Phe |
| (91)  | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | Cl               | F | H | Phe |
| (92)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Phe |
| (93)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Phe |
| (94)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Phe |
| (95)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Phe |
| (96)  | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | F | Phe |
| (97)  | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub>  | H | H | Phe |
| (98)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Phe |
| (99)  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Phe |
| (100) | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | 2 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Phe |
| (101) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Phe |
| (102) | Cp                                 | 0 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | F | Phe |
| (103) | Cb                                 | 1 | CH <sub>2</sub> | OCF <sub>3</sub> | H | H | Phe |

## Beispiel 104:

Nach Hydrierung von 1-Cyclobutyl-2-[trans-4-(3,4-difluor-phenyl)-cyclohexyl]-ethen (hergestellt nach Wittig aus Cyclobutancarbaldehyd) an Pd-C erhält man 1-Cyclobutyl-2-[trans-4-(3,4-difluorphenyl)-cyclohexyl]-ethan.

## Beispiele 105 bis 144:

Analog Beispiel 1 erhält man aus den entsprechenden Aldehyden die folgenden Verbindungen ( $Q = CH_2$ ,  $n = 0$ ,



|       | m | X  | Y | Z | R                               |
|-------|---|----|---|---|---------------------------------|
| (105) | 1 | F  | F | H | CH <sub>3</sub>                 |
| (106) | 1 | F  | F | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (107) | 0 | F  | F | H | H                               |
| (108) | 3 | F  | F | H | H                               |
| (109) | 1 | F  | H | H | H                               |
| (110) | 0 | F  | H | H | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   |
| (111) | 0 | F  | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (112) | 3 | F  | H | H | H                               |
| (113) | 0 | Cl | H | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (114) | 0 | Cl | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (115) | 1 | Cl | H | H | H                               |
| (116) | 3 | Cl | H | H | H                               |

- 29 -

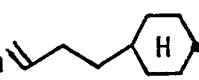
|       | m | X                 | Y | Z | R                               |
|-------|---|-------------------|---|---|---------------------------------|
| (117) | 0 | Cl                | F | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (118) | 0 | Cl                | F | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (119) | 1 | Cl                | F | H | H                               |
| (120) | 3 | Cl                | F | H | H                               |
| (121) | 0 | CF <sub>3</sub>   | H | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (122) | 0 | CF <sub>3</sub>   | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (123) | 1 | CF <sub>3</sub>   | H | H | H                               |
| (124) | 3 | CF <sub>3</sub>   | H | H | H                               |
| (125) | 0 | OCF <sub>3</sub>  | H | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (126) | 0 | OCF <sub>3</sub>  | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (127) | 1 | OCF <sub>3</sub>  | H | H | H                               |
| (128) | 3 | OCF <sub>3</sub>  | H | H | H                               |
| (129) | 0 | OCHF <sub>2</sub> | H | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (130) | 0 | OCHF <sub>2</sub> | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (131) | 1 | OCHF <sub>2</sub> | H | H | H                               |
| (132) | 3 | OCHF <sub>2</sub> | H | H | H                               |
| (133) | 0 | CN                | H | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (134) | 0 | CN                | H | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (135) | 1 | CN                | H | H | H                               |
| (136) | 3 | CN                | H | H | H                               |
| (137) | 0 | CN                | F | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (138) | 0 | CN                | F | H | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (139) | 1 | CN                | F | H | H                               |
| (140) | 3 | CN                | F | H | H                               |

ERSATZBLATT

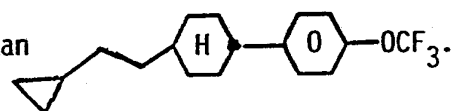
|       | m | X  | Y | Z  | R                               |
|-------|---|----|---|----|---------------------------------|
| (141) | 0 | CN | F | F* | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| (142) | 0 | CN | F | F* | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| (143) | 1 | CN | F | F* | H                               |
| (144) | 3 | CN | F | F* | H                               |

\* Z in ortho-Position zu X

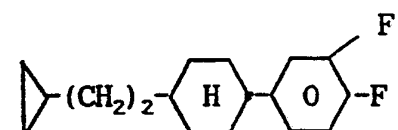
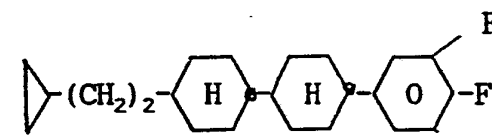
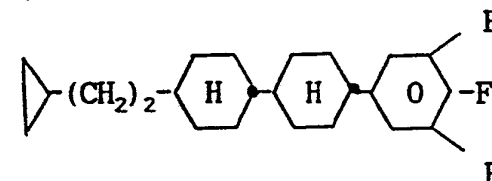
#### Beispiel 145

Nach Umsetzung von  mit CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> und

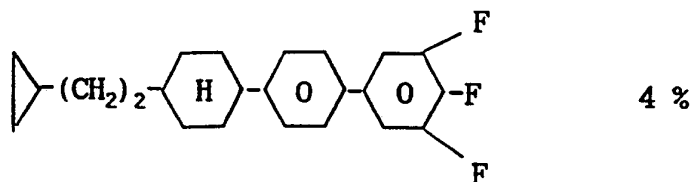
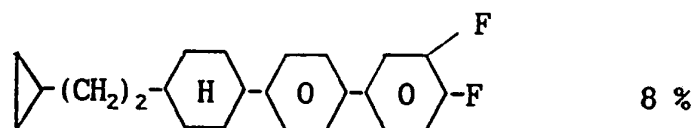
Zn-Cu-Paar nach Simmons-Smith erhält man



#### Beispiel A:

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|  | 8 % |
| PCH-6F                                                                              | 6 % |
| PCH-7F                                                                              | 5 % |
|  | 4 % |
|  | 4 % |
| CCP-2 OCF <sub>3</sub>                                                              | 6 % |
| CCP-3 OCF <sub>3</sub>                                                              | 9 % |
| CCP-4 OCF <sub>3</sub>                                                              | 6 % |
| CCP-5 OCF <sub>3</sub>                                                              | 9 % |

- 31 -



CP-3F 7 %

CP-5F 4 %

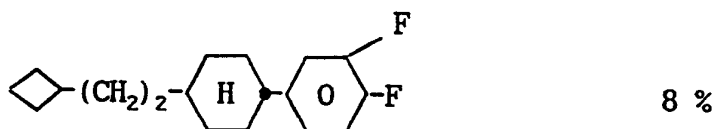
CCB-3F.F 10 %

CCB-5F.F 10 %

$V_{th} = 1,73 \text{ V}$

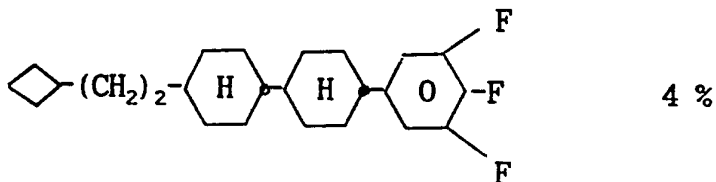
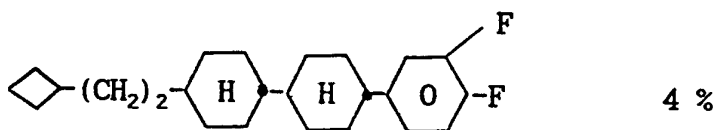
Klärpunkt = 83°C

Beispiel B:



PCH-6F 6 %

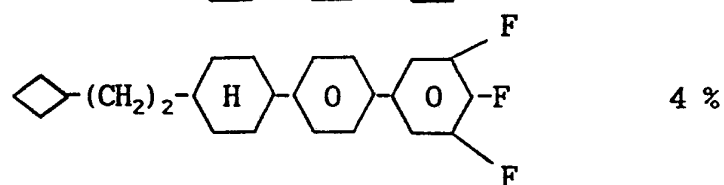
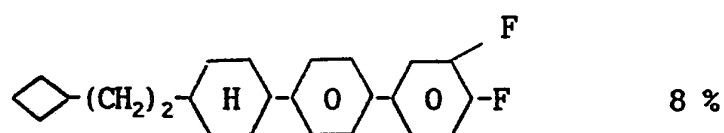
PCH-7F 5 %



CCP-2 OCF<sub>3</sub> 6 %

CCP-3 OCF<sub>3</sub> 9 %

- 32 -

CCP-4 OCF<sub>3</sub> 6 %CCP-5 OCF<sub>3</sub> 9 %

CP-3F 7 %

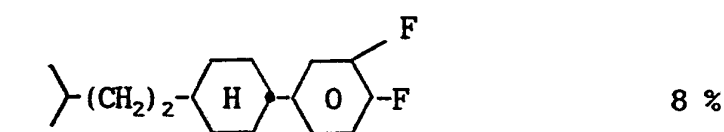
CP-5F 4 %

CCB-3F.F 10 %

CCB-5F.F 10 %

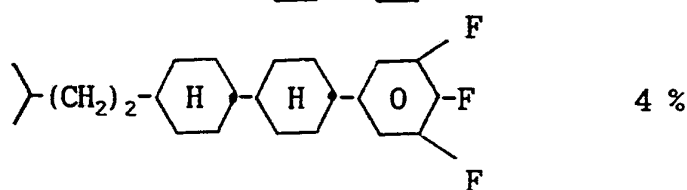
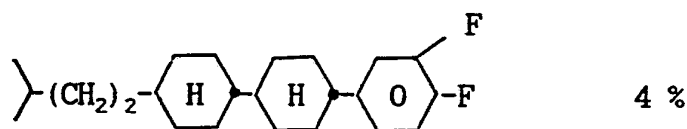
 $V_{th} = 1,81 \text{ V}$ 

Klärpunkt = 86°C

Beispiel C:

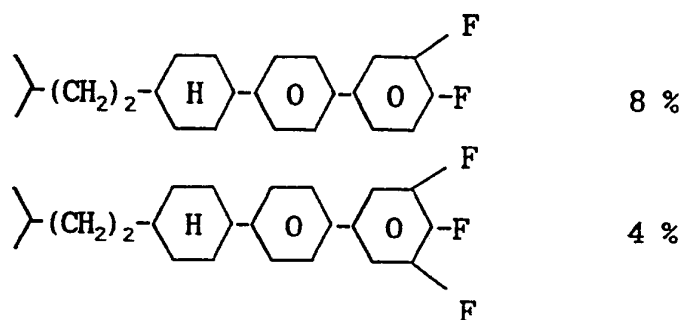
PCH-6F 6 %

PCH-7F 5 %



- 33 -

|                        |     |
|------------------------|-----|
| CCP-2 OCF <sub>3</sub> | 6 % |
| CCP-3 OCF <sub>3</sub> | 9 % |
| CCP-4 OCF <sub>3</sub> | 6 % |
| CCP-5 OCF <sub>3</sub> | 9 % |



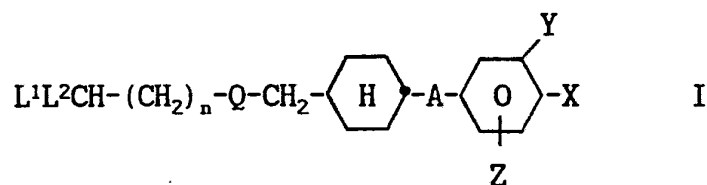
|          |      |
|----------|------|
| CP-3F    | 7 %  |
| CP-5F    | 4 %  |
| CCB-3F.F | 10 % |
| CCB-5F.F | 10 % |

 $V_{th} = 1,68 \text{ V}$ 

Klärpunkt = 76°C

# Patentansprüche

## 1. Phenylcyclohexane der Formel I



worin

$\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$  jeweils  $\text{CH}_3$  oder einer der Reste  $\text{L}^1$  und  $\text{L}^2$   
auch  $\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{L}^1\text{L}^2\text{CH}-$  auch  $\text{R}-$  ,  
 $\text{R}-$  , oder , wobei R H oder  
geradkettiges Niederalkyl mit bis zu  
5 C-Atomen bedeutet,

$n$  0 bis 5,

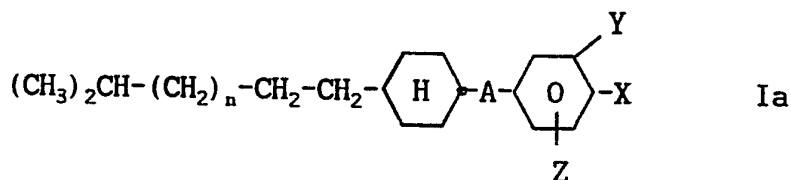
$Q$   $-\text{O}-$  oder  $-\text{CH}_2-$ ,

$A$  trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen,  
3-Fluor-1,4-phenylen oder eine Einfach-  
bindung,

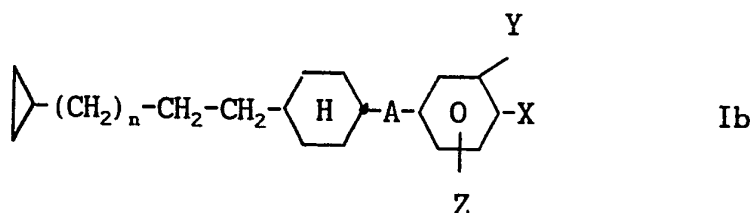
$X$  F, Cl,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OCF}_3$  oder  $-\text{OCHF}_2$  und

Y und Z jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

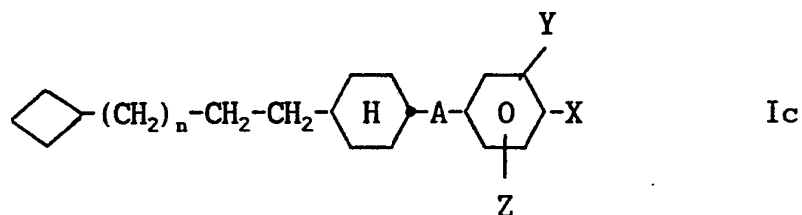
2. Phenylcyclohexane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X F, Cl,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCHF}_2$  oder  $-\text{OCF}_3$  ist.
3. Phenylcyclohexane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $Y = Z = \text{H}$ .
4. Phenylcyclohexane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $Y = \text{F}$  und  $Z = \text{H}$  oder F.
5. Phenylcyclohexane nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Formel Ia



6. Phenylcyclohexane nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Formel Ib



7. Phenylcyclohexane nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Formel Ic



8. Verwendung der Phenylcyclohexane der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.
9. Flüssigkristallines Medium für elektrooptische Anzeigen mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente ein Phenylcyclohexan der Formel I nach Anspruch 1 ist.
10. Elektrooptische Anzeige auf der Basis einer Flüssigkristallzelle, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallzelle ein Medium nach Anspruch 9 enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01477

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                |                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                |                                                     |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br>Int.Cl. 5 C 07 C 22/08, C 07 K 19/30, G 02 F 1/13, C 07 C 22/04, C 07 C 25/18<br>C 07 C 255/54, C 07 C 255/50, C 07 C 43/225                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                |                                                     |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                |                                                     |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                |                                                     |
| Classification System                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Classification Symbols                                                                                         |                                                     |
| Int.Cl. 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | C 07 C 22/00, C 09 K 19/00, C 07 C 25/00, C 07 C 255/00,<br>C 07 C 43/00                                       |                                                     |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                |                                                     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                |                                                     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                |                                                     |
| Category <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup> | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | FR, A, 2361353 (MERCK PATENT GmbH) 10 March 1978,<br>see page 11, line 35; claims                              | 1,8-10                                              |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ---                                                                                                            | 1-10                                                |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | EP, A, 0280902 (CHISSO CORPORATION) 7 September<br>1988, see the whole document                                | 1-10                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | EP, A, 0318423 (HOECHST AG) 31 May 1989,<br>see the whole document                                             | 1,8-10                                              |
| -----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                |                                                     |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                |                                                     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                |                                                     |
| Date of the Actual Completion of the International Search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                | Date of Mailing of this International Search Report |
| 4 November 1990 (04.11.90)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                | 18 December 1990 (18.12.90)                         |
| International Searching Authority                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                | Signature of Authorized Officer                     |
| European Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                |                                                     |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001477  
SA 40193

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/90  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR-A- 2361353                             | 10-03-78            | DE-A,B,C 2636684           | 16-02-78            |
|                                           |                     | AT-B- 351618               | 10-08-79            |
|                                           |                     | CH-A- 631737               | 31-08-82            |
|                                           |                     | CH-A- 630111               | 28-05-82            |
|                                           |                     | GB-A- 1531405              | 08-11-78            |
|                                           |                     | JP-A,B 63066144            | 24-03-88            |
|                                           |                     | JP-A,B 63088156            | 19-04-88            |
|                                           |                     | JP-A,B,C53023957           | 06-03-78            |
|                                           |                     | JP-A,B,C54095985           | 28-07-79            |
|                                           |                     | NL-A- 7708929              | 16-02-78            |
|                                           |                     | US-A- 4130502              | 19-12-78            |
|                                           |                     |                            |                     |
| EP-A- 0280902                             | 07-09-88            | JP-A- 64000036             | 05-01-89            |
|                                           |                     | US-A- 4820443              | 11-04-89            |
| EP-A- 0318423                             | 31-05-89            | DE-A- 3839330              | 08-06-89            |
|                                           |                     | JP-A- 1165573              | 29-06-89            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01477

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                          |                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC<br>Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 22/08, C 09 K 19/30, G 02 F 1/13, C 07 C 22/04,<br>C 07 C 25/18, C 07 C 255/54, C 07 C 255/50, C 07 C 43/225                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| <b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| Klassifikationssystem                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Klassifikationssymbole                                                                                                   |                                                                                                         |
| Int.Cl. <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | C 07 C 22/00, C 09 K 19/00, C 07 C 25/00, C 07 C 255/00,<br>C 07 C 43/00                                                 |                                                                                                         |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                          |                                                                                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| <b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| Art*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup> | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | FR, A, 2361353 (MERCK PATENT GmbH) 10. März 1978<br>siehe Seite 11, Zeile 35; Ansprüche                                  | 1,8-10                                                                                                  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | --                                                                                                                       | 1-10                                                                                                    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP, A, 0280902 (CHISSO CORPORATION)<br>7. September 1988<br>siehe das ganze Dokument                                     | 1-10                                                                                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP, A, 0318423 (HOECHST AG) 31. Mai 1989<br>siehe das ganze Dokument                                                     | 1,8-10                                                                                                  |
| ----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| <b>IV. BESCHEINIGUNG</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                          |                                                                                                         |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                          | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts                                                     |
| 4. November 1990                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                          | 18. 12. 90                                                                                              |
| Internationale Recherchenbehörde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                          | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten                                                          |
| Europäisches Patentamt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                          | miss T. MORTENSEN  |

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001477  
SA 40193

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 11/12/90  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FR-A- 2361353                                       | 10-03-78                      | DE-A,B,C 2636684                  | 16-02-78                      |
|                                                     |                               | AT-B- 351618                      | 10-08-79                      |
|                                                     |                               | CH-A- 631737                      | 31-08-82                      |
|                                                     |                               | CH-A- 630111                      | 28-05-82                      |
|                                                     |                               | GB-A- 1531405                     | 08-11-78                      |
|                                                     |                               | JP-A,B 63066144                   | 24-03-88                      |
|                                                     |                               | JP-A,B 63088156                   | 19-04-88                      |
|                                                     |                               | JP-A,B,C53023957                  | 06-03-78                      |
|                                                     |                               | JP-A,B,C54095985                  | 28-07-79                      |
|                                                     |                               | NL-A- 7708929                     | 16-02-78                      |
|                                                     |                               | US-A- 4130502                     | 19-12-78                      |
| EP-A- 0280902                                       | 07-09-88                      | JP-A- 64000036                    | 05-01-89                      |
|                                                     |                               | US-A- 4820443                     | 11-04-89                      |
| EP-A- 0318423                                       | 31-05-89                      | DE-A- 3839330                     | 08-06-89                      |
|                                                     |                               | JP-A- 1165573                     | 29-06-89                      |

EPO FORM P0473