

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95134464

※ 申請日期：95.9.18

※IPC 分類：C07C13/72, 19/32, 19/34, 19/42

一、發明名稱：(中文/英文)

環丁烷及螺[3.3]庚烷化合物

CYCLOBUTANE AND SPIRO[3.3]HEPTANE COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 夏特勒

SCHUTTLE

2. 依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 佛克 瑞芬拉斯

REIFFENRATH, VOLKER

2. 馬堤亞斯 柏爾墨

BREMER, MATTHIAS

3. 梅蘭妮 克蕾森-梅莫

KLASEN-MEMMER, MELANIE

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2. 德國 GERMANY

3. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2005年09月19日；102005044705.8

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於環丁烷及螺[3.3]庚烷化合物、其製法、其作為液晶介質中之組份的用途，及含有此等液晶介質之電光顯示器元件。

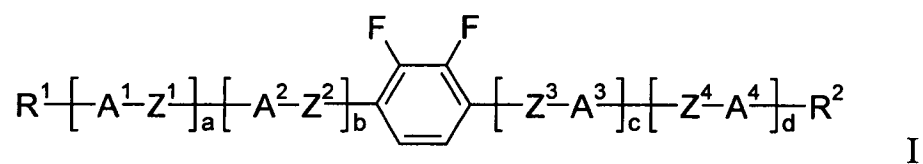
六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於環丁烷及螺[3.3]庚烷化合物、其製法、其作為液晶介質中之組份的用途，及含有此等液晶介質之電光顯示器元件。

【先前技術】

自約30年前首度發現可商業使用之液晶化合物以來，液晶已得到廣泛使用。特定言之，應用之已知領域為手錶顯示器及袖珍計算器，且當用於火車站、機場及運動場時則為大型顯示面板。應用之其他領域為攜帶型電腦與導航系統的顯示器以及電視及視訊應用。尤其在最後所提及之各種應用中，對於響應時間及影像對比度有高度之要求。

液晶介質中分子之空間排列所具有之效果為其多種特性乃與方向有關。對於在液晶顯示器中之用途而言，尤其重要的為光學、介電及機械彈性各向異性。視分子是否按其長軸垂直或平行於電容器之兩塊極板來定向而定，電容器會具有不同電容；換言之，液晶介質之介電常數 ϵ 對於兩個方向而言具有不同數值。當分子之長軸垂直於電容器極板定向時介電常數大於其平行定向時之介電常數的物質被稱作介電正性。換言之，若平行於分子長軸之介電常數 $\epsilon_{||}$ 大於垂直於分子長軸之介電常數 $\epsilon_{\perp}$ ，則介電各向異性 $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ 大於零。大多數用於習知顯示器之液晶屬於此類。

分子之極化率及永久偶極矩對介電各向異性起作用。當

將電壓施加於顯示器時，分子長軸本身係以介電常數之較大值較為有效之方式定向。與電場相互作用之強度視兩個常數之間的差異而定。在小差異之狀況下，需要比大差異之狀況下更高的切換電壓。將諸如腈基團或氟之合適的極性基團引入液晶分子中使得能夠達成大範圍之工作電壓。

在用於習知液晶顯示器之液晶原基或液晶分子之狀況下，沿分子長軸定向之偶極矩大於垂直於分子長軸定向之偶極矩。在大多數廣泛分佈之TN("扭轉向列")晶格中，一厚度僅為約5至10微米之液晶層係排列於兩層平面平行之玻璃板之間，在各玻璃板上已有一氧化錫或氧化銦錫(ITO)之導電透明層氣相沈積於其上作為電極。通常由塑料(例如聚醯亞胺)組成之一同樣之透明對準層係位於該等薄膜與液晶層之間。該對準層係用於經由表面力以其在無電壓狀態下沿相同方向、平面或以相同小傾角均勻展開於顯示器表面之內側的方式使相鄰結晶分子之長軸朝向較佳方向。以一特定排列將兩層僅能夠使線性偏振光進入及逃離之偏振膜塗覆於顯示器外側。

藉助於其中較大偶極矩平行於分子長軸定向之液晶，已經開發出了極高效能之顯示器。在本文中之大多數狀況下，使用5至20種組份之混合物以達成中間相之大體上寬廣的溫度範圍及短的響應時間以及低臨限電壓。然而，當用於例如膝上型電腦時，液晶顯示器中之強的視角依賴性仍將引起問題。若顯示器之表面垂直於觀察者之視察方向，則可達成最佳影像品質。若顯示器相對於觀察方向傾

斜，則影像品質在某些環境下急劇降低。為實現更佳舒適性，人們已進行嘗試以使顯示器可自觀察者之視察方向傾斜而不顯著降低影像品質之角度最大化。最近已嘗試使用垂直於分子長軸之偶極矩大於平行於分子長軸之偶極矩的液晶化合物來改良視角依賴性。介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 為負的。在無場狀態下，該等分子係垂直於顯示器之玻璃表面定向。施加電場使其本身更加或較少平行於玻璃表面來定向。藉由獲得複數個區域，可能使用負介電各向異性之液晶介質來達成視角依賴性之改良。該技術亦可用於達成顯示器中之較短響應時間及較佳對比度值。將此類型之顯示器稱為VA-TFT("垂直對準")顯示器。

液晶材料領域中之發展離結束仍遠。為改良液晶顯示器元件之特性，不斷在嘗試開發能夠最優化該等顯示器之新穎化合物。

DE 10338111 A1、DE 4239169 A1、GB 2155946 A及DE 3717484 A1揭示不具有2,3-二氟伸苯基之環丁烷或螺[3.3]庚烷化合物。

DE 4235975 A1及DE 4235974 A1揭示不具有2,3-二氟伸苯基之亞甲基環丁烷及相應的螺[3.3]庚烷。

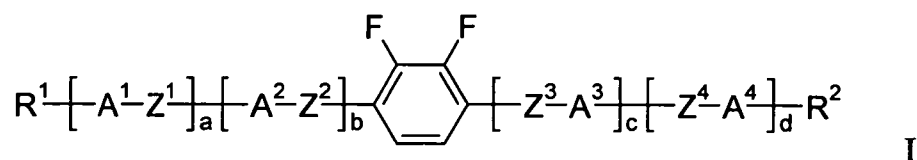
DE 3807872 A1揭示2,3-二氟伸苯基化合物而非環丁烷或螺[3.3]庚烷化合物。

【發明內容】

本發明之一目標為提供具有用於液晶介質之有利特性之化合物。視應用領域而定，"有利"表示順應於特定之材料

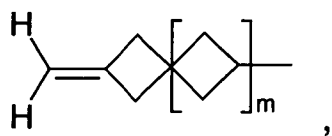
參數。此外，在大多數狀況下，同時達成數種材料特性之平衡比率為重要的。在與其他組份混合之混合物中該等化合物之行為同樣應包括於實踐之考慮因素中。因此，通常可對液晶混合物之新穎組份制定極多種要求。對於實際使用而言，最好擁有可達成所要材料特性之所有必需組合的最大可能之化合物清單。

該目標係藉由提供通式I之化合物根據本發明來達成：

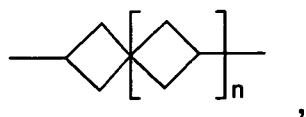


其中，在各狀況下彼此獨立地、相同或不同，

R^1 與 R^2 表示氫、烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，其具有高達15個碳原子，其未經取代或經F單取代或多取代，其中此外在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由-O-、-S-、 $-\text{SO}_2$ -、-CO-、 $-(\text{CO})\text{O}$ -、 $-\text{O}(\text{CO})$ -或 $-\text{O}(\text{CO})-\text{O}$ -以各雜原子不直接相連之方式來置換，或下式之基團：



A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 表示其中一或兩個 CH_2 尚可由O置換之環己基、可未經取代或經F單取代或二取代之伸苯基、單鍵或下式之基團：

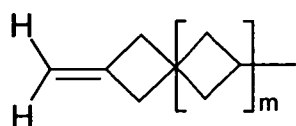


Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 表示單鍵、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ，

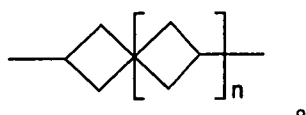
a 、 b 、 c 及 d 表示0、1或2，及

n 及 m 表示0或1，

其限制條件為至少一個來自 R^1 及 R^2 之基團表示：



或至少一個來自 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 之基團表示：



若 A^{1-4} 或 Z^{1-4} 在式中出现多於一次(a 、 b 、 c 或 $d=2$)，則其可彼此獨立地採用相同或不同含義。

較佳之化合物具有負的 $\Delta\epsilon$ 且因此尤其適用於VA-TFT顯示器。根據本發明之化合物較佳具有小於-2之 $\Delta\epsilon$ 且尤其較佳具有小於-5之 $\Delta\epsilon$ 。其展現與通常用於顯示器之液晶混合物中之物質的極佳相容性。

此外，根據本發明之式I之化合物具有尤其適用於VA-TFT顯示器之光學各向異性之值 Δn 。根據本發明之化合物

較佳具有大於0.02且小於0.30、較佳大於0.04且小於0.15之 Δn 。

根據本發明之化合物之其他物理、物理化學或電光學參數亦利於在液晶介質中使用該等化合物。該等化合物尤其具有足夠的向列相寬度及良好的低溫及長期穩定性以及足夠高的清澈點。詳言之，其在相對高的清澈點的同時具有低的旋轉黏度。此外，根據本發明之化合物因高比電阻為特徵。

此外，根據本發明之式I之化合物適用於製備其他視情況更複雜之具有環丁烷或螺[3.3]庚烷及2,3-二氟伸苯基作為結構元件的液晶原基或液晶物質。

若式I中之 R^1 及 R^2 各自彼此獨立地表示具有1至15個C原子之烷烴基及/或烷氧基(烷基氧基)，則其為直鏈或支鏈。該等基團中之每一者較佳為直鏈，具有1、2、3、4、5、6或7個C原子且因此較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基或庚氧基。

式I中之 R^1 及 R^2 各自彼此獨立地亦為氧雜烷基，意即其中至少一個非末端 CH_2 基團由-O-置換之烷烴基，較佳為直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧雜戊基、2-、3-、4-或5-氧雜己基、2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基。式I中之 R^1 及 R^2 亦可以相應方式彼此獨立地為硫代烷烴基或磺烷烴基，意即其中一個 CH_2 基團已由-S-或-SO₂-置換之烷

烴基。

此外式I中之 R^1 及 R^2 可彼此獨立地為具有2至15個C原子為直鏈或支鏈且具有至少一個C-C雙鍵之烯基。其較佳為直鏈且具有2至7個C原子。因此，其較佳為乙烯基、丙-1-或-2-烯基、丁-1-、-2-或-3-烯基、戊-1-、-2-、-3-或-4-烯基、己-1-、-2-、-3-、-4-或-5-烯基或庚-1-、-2-、-3-、-4-、-5-或-6-烯基。若C-C雙鍵之兩個C原子係經取代的，烯基可為E及/或Z異構體形式(順式/反式)。一般而言，個別E異構體較佳。

以與烷烴基相同之方式，烯基中之至少一個 CH_2 基團亦可由氧、硫或 $-SO_2-$ 置換。在由 $-O-$ 置換之狀況下，則存在烯基氧基(具有末端氧)或氧雜烯基(具有非末端氧)。

式I中之 R^1 及 R^2 亦可彼此獨立地為具有2至15個C原子之直鏈或支鏈及具有至少一個C-C三鍵之炔基。

式I中之 R^1 及 R^2 亦可彼此獨立地為具有1至15個C原子之烷烴基，其中一個 CH_2 基團係由 $-O-$ 置換且一個 CH_2 係由 $-CO-$ 置換(其較佳係相鄰的)。因此其含有醯氧基 $-CO-O-$ 或氧基羰基 $-O-CO-$ 。該基團較佳為直鏈且具有2至6個C原子。本文中該等以下基團較佳：乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、乙醯氧基甲基、丙醯氧基甲基、丁醯氧基甲基、戊醯氧基甲基、2-乙醯氧基乙基、2-丙醯氧基乙基、2-丁醯氧基乙基、2-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、甲氧羰基甲基、乙氧羰

基甲基、丙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、2-(甲氧羰基)乙基、2-(乙氧羰基)乙基、2-(丙氧羰基)乙基、3-(甲氧羰基)丙基、3-(乙氧羰基)丙基及4-(甲氧羰基)丁基。此外，烷烴基亦可含有-O(CO)-O-單元。僅由一個-CO-基團(羰基官能基)置換CH₂基團亦為可能的。

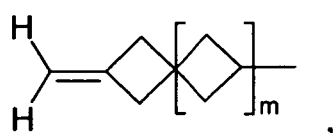
式I中之R¹及R²可各自彼此獨立地為具有2至15個C原子且其中較佳未經取代或經取代之-C=C-單元鄰近之CH₂基團已由-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-或-O(CO)-O-置換之烯基，其中該基團可為直鏈或支鏈。該基團較佳為直鏈且具有4至13個C原子。本文中尤其較佳者為丙烯醯氧基甲基、2-丙烯醯氧基乙基、3-丙烯醯氧基丙基、4-丙烯醯氧基丁基、5-丙烯醯氧基戊基、6-丙烯醯氧基己基、7-丙烯醯氧基庚基、8-丙烯醯氧基辛基、9-丙烯醯氧基壬基、甲基丙烯醯氧基甲基、2-甲基丙烯醯氧基乙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、4-甲基丙烯醯氧基丁基、5-甲基丙烯醯氧基戊基、6-甲基丙烯醯氧基己基、7-甲基丙烯醯氧基庚基及8-甲基丙烯醯氧基辛基。相應地，尤其在經取代之-C≡C-單元鄰近之炔基中之CH₂基團亦可由-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-或-O(CO)-O-置換。

式I中之R¹及R²可各自彼此獨立地為其中兩個或兩個以上CH₂基團已由-O-及/或-CO-O-置換之烷烴基，其中其可為直鏈或支鏈。其較佳為支鏈且具有3至12個C原子。

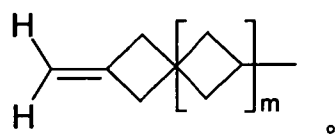
式I中之R¹及R²可各自彼此獨立地為具有1至15個C原子之烷烴基或烷氧基或具有2至15個C原子之烯基、烯氧基或

炔基，其各自經F單取代或多取代，其中該等基團較佳為直鏈的。經單氟化或多氟化之基團亦稱為"氟烷基"、"氟烷烴基"、"氟烷氧基"、"氟烯基"、"氟烯氧基"或"氟炔基"。在單取代之狀況下，氟可在任何所要位置，較佳在 ω 位。

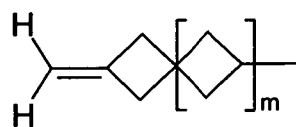
R^1 及 R^2 彼此獨立地較佳表示各具有高達8個碳原子之烷烴基、烯基或烷氧基、氫或下式之基團：



尤其較佳者為烷烴基、烷氧基或下式之基團：

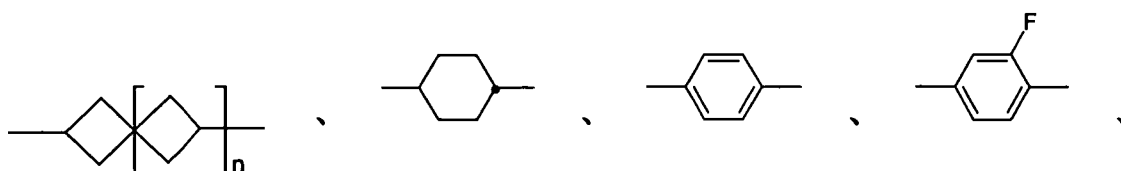


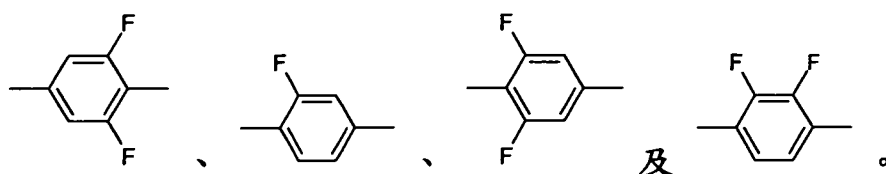
詳言之， R^1 表示烷基、烯基或下式之基團：



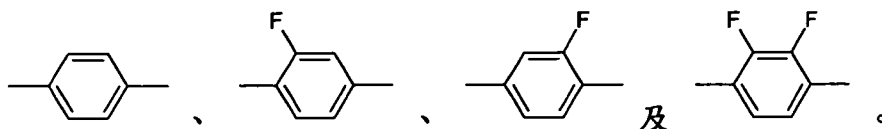
且 R^2 較佳表示烷基或烷氧基。

環 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 較佳彼此獨立地選自由下列各物組成之群：

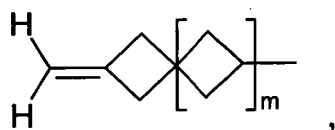




在伸苯基環中，較佳者為

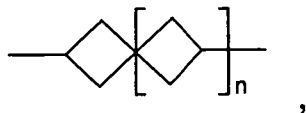


式I之化合物含有結構元件螺[3.3]庚烷環及環丁烷環中之至少一者。式I之化合物較佳同時含有僅一個螺[3.3]庚烷環或僅一個環丁烷環。若來自 R^1 及 R^2 之基團中之一者表示下式之基團：



則較佳環 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 為此外其中一或兩個 CH_2 可由O置換之伸環己基或可未經取代或經F單取代或二取代之1,4-伸苯基。

若其中來自 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 之基團中之至少一者表示下式之基團：



則 R^1 及 R^2 較佳彼此獨立地為氫、具有高達15個碳原子之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，其未經取代或經F單取代或

多取代，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}(\text{CO})-\text{O}-$ 以雜原子不直接相連之方式置換。在此狀況下， R^1 及 R^2 較佳為烷烴基、烯基或烷氧基，其各具有高達8個碳原子。

較佳以如下方式選擇指數 a 、 b 、 c 及 d ：環 A^{1-4} 之數目連同 R^1 及 R^2 中環之數目係在1至3之範圍內，尤其在1至2之範圍內。若 R^1 及 R^2 不含有環元件，則 $a+b+c+d$ 係在1至3、較佳在1至2之範圍內。若 R^1 及 R^2 一起正好含有一個環元件，則 $a+b+c+d$ 係在0至2、較佳在0至1之範圍內。若 R^1 及 R^2 一起正好含有兩個環元件，則 $a+b+c+d$ 係在0至1之範圍內，較佳為0。

根據本發明之化合物中環系統之總數尤其較佳為3，其中將螺系統算作一個環系統。

在本發明之一較佳實施例中，式I之化合物為不對稱的，因為 $c+d=0$ 且 $a+b>0$ 。

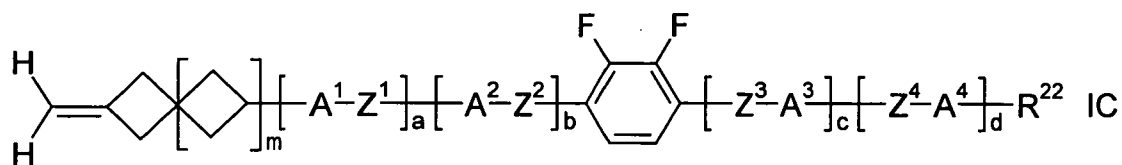
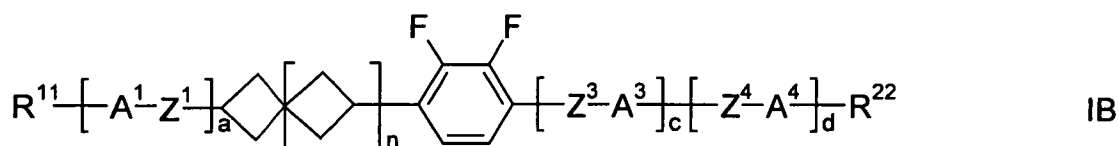
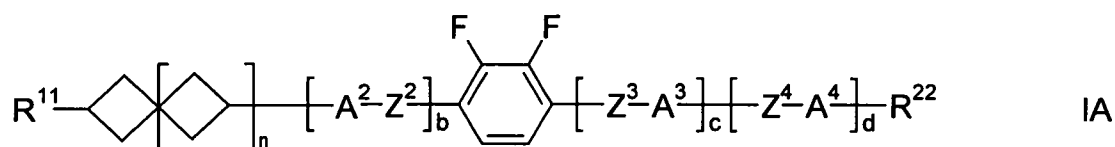
除中心2,3-二氟伸苯基環之外，根據本發明之式I之化合物較佳含有另一個或另兩個式 A^1 、 A^2 、 A^3 及/或 A^4 之環系統，意即 $a+b+c+d$ 較佳為1或2。若存在另外兩個環，則其可均位於2,3-二氟伸苯基環之一側或其在該伸苯基環之兩側經二取代。

在本發明之一較佳實施例中， m 及 n 為1以獲得具有更廣泛向列相範圍之化合物。或者， m 及 n 為0以獲得旋轉黏度之較低值。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 較佳彼此獨立地為一單

鍵、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，
尤其較佳為一單鍵、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$ 且尤其為一單鍵。

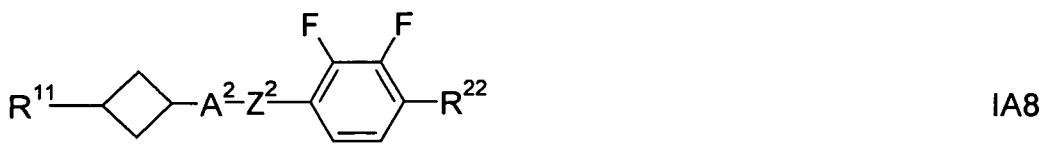
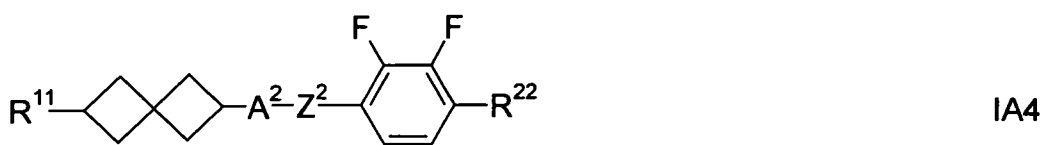
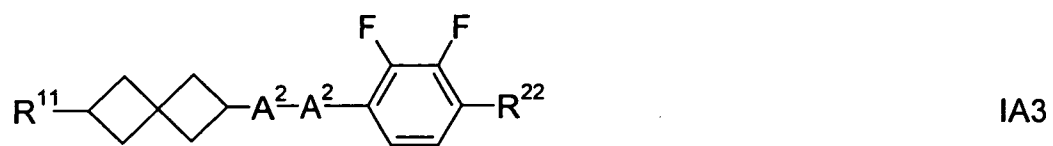
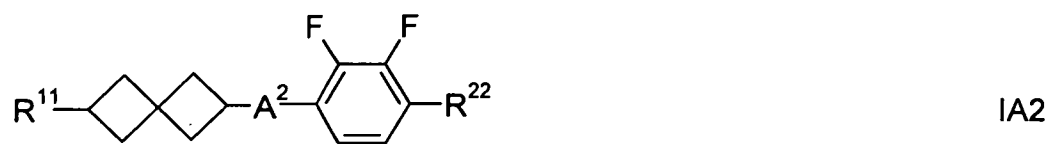
尤其較佳者為其中環 A^{1-4} 中至少一者為1,4-伸環己基之化合物。

根據本發明之較佳化合物係由通式IA至IC再現，其中 R^{11} 及 R^{22} 彼此獨立地表示氫、具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}(\text{CO})-\text{O}-$ 以雜原子不直接相連之方式置換：



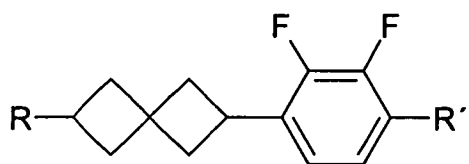
較佳者為式IA及IB之化合物，尤其為彼等其中 $c+d=0$ 及/或 $n=1$ 者。

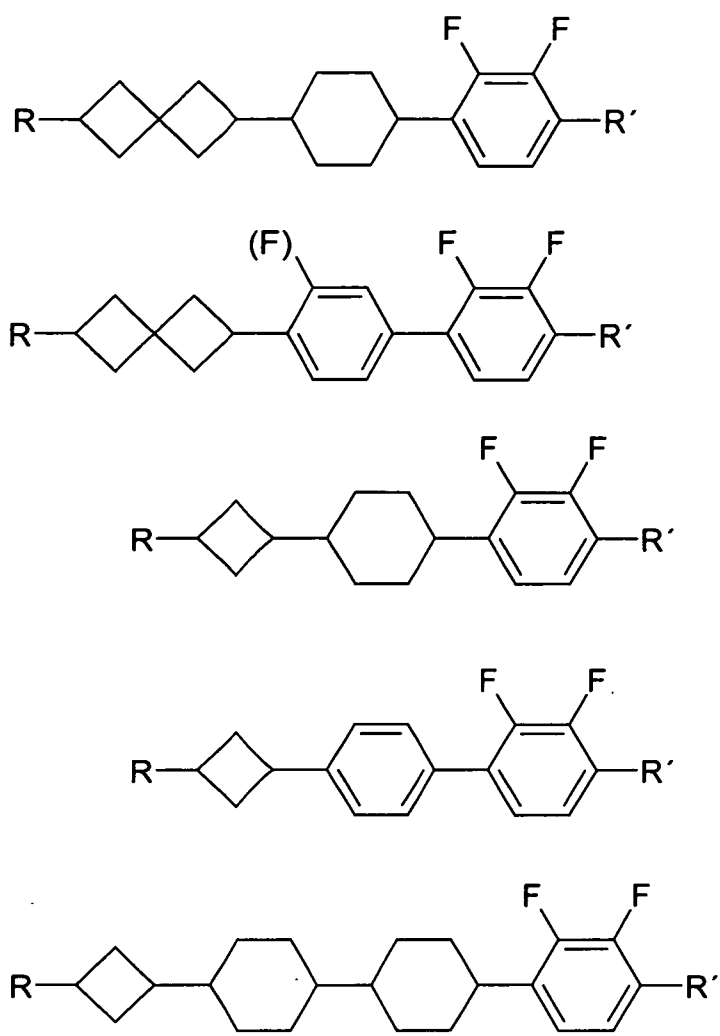
在式IA之化合物中，尤其較佳者為通式IA1至IA8之化合物：



其中，尤其較佳者為式IA1、IA2、IA6及IA7之化合物。

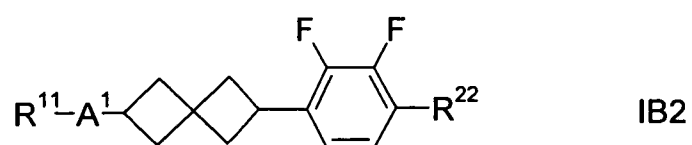
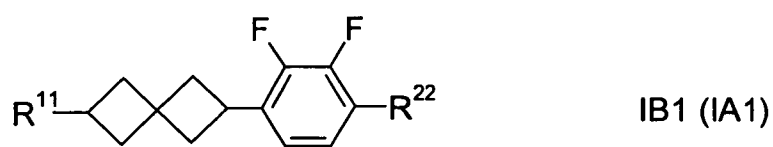
式IA之說明性化合物為以下化合物：

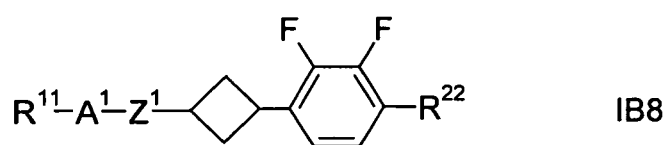
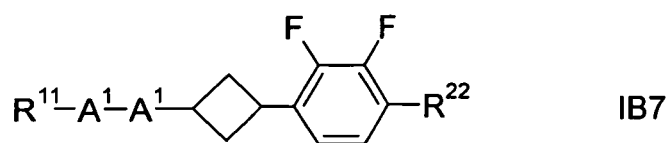
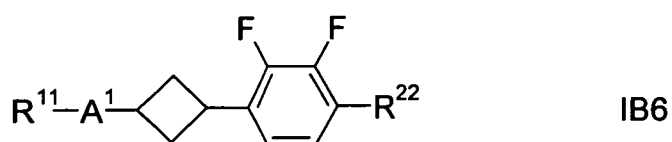
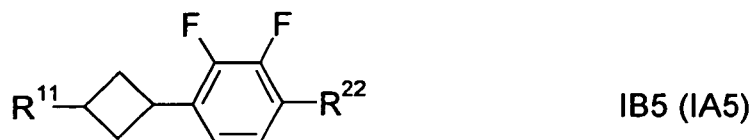
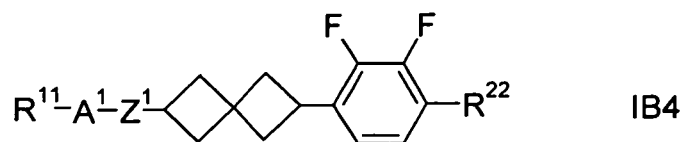
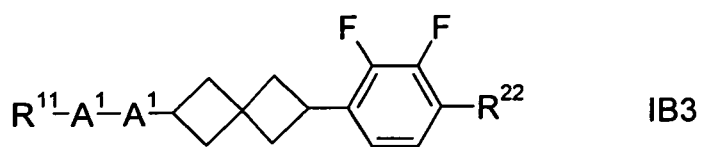




其中R及R'獨立地表示烷基、烷氧基、烯基或烯基氧基。
 R'較佳表示烷氧基，尤其具有1-5個C原子者，例如甲氧基或乙氧基。基團R表示例如乙基、正丙基或正丁基。

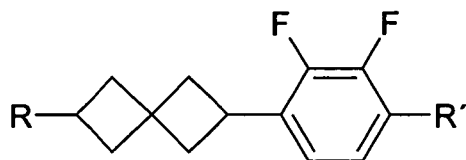
在式IB之化合物中，尤其較佳者為通式IB1至IB8之化合物：

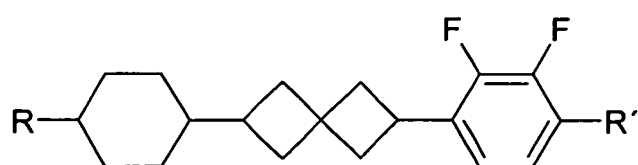
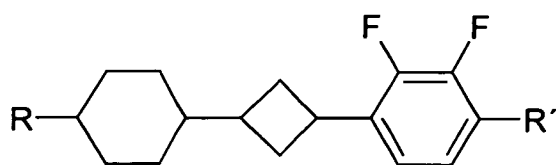




其中，尤其較佳者為式IB1、IB2、IB5及IB6之化合物，尤其為式IB2之化合物。

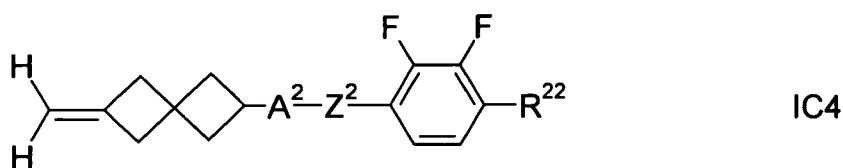
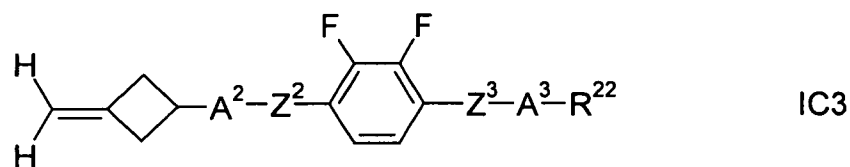
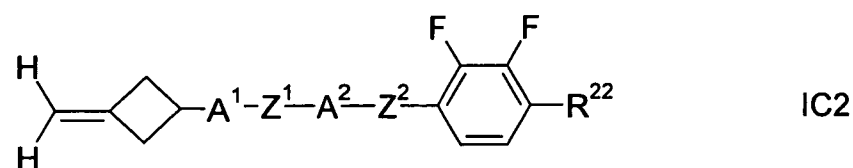
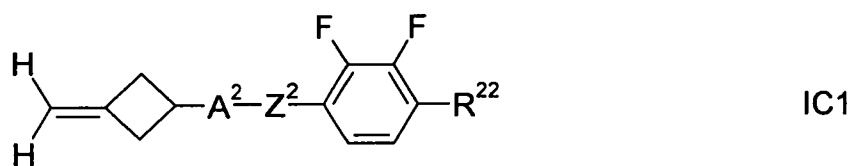
式IB之說明性化合物為以下化合物：

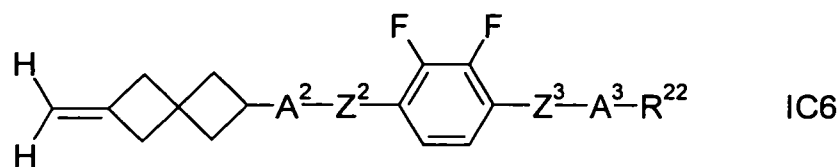
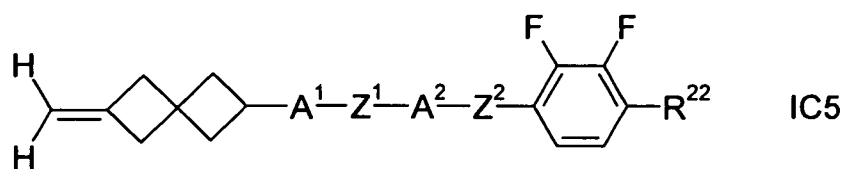




其中R及R'獨立地表示烷基、烷氧基、烯基或烯氧基。R'較佳表示烷氧基，尤其具有1-5個C原子者，例如甲氧基或乙氧基。基團R表示例如乙基、正丙基或正丁基。

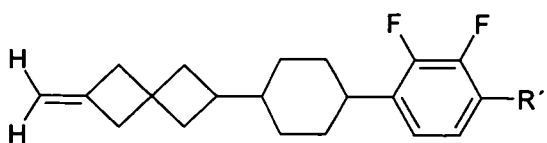
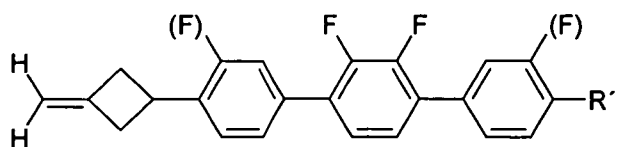
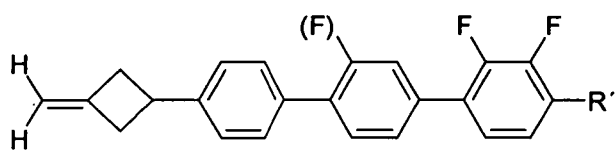
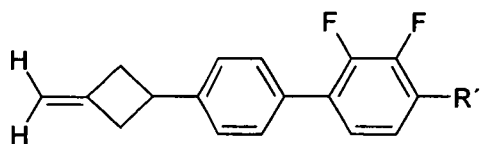
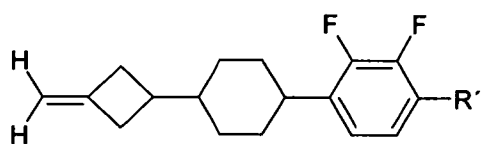
在式IC之化合物中，尤其較佳者為通式IC1至IC6之化合物：

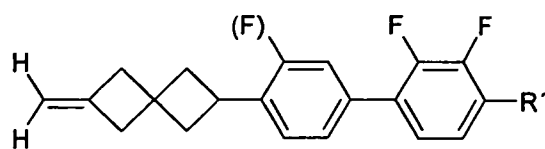




其中，尤其較佳者為其中 Z^1 及 Z^2 表示一單鍵或 A^1 及 A^2 較佳表示除單鍵外如以上對式I所定義之環系統的化合物。

式IC之說明性化合物為以下化合物：





其中 R' 獨立地表示烷基、烷氧基、烯基或烯氧基。R' 表示例如烷氧基，尤其具有 1-5 個 C 原子者，例如甲氧基或乙氧基。

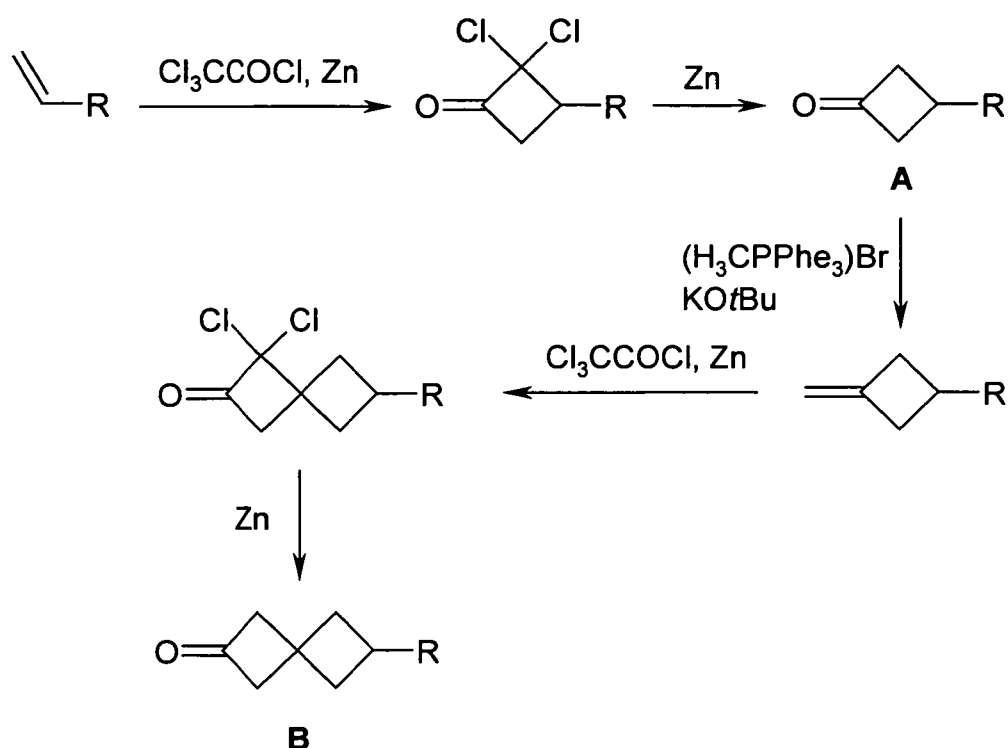
通式 I 之化合物係藉由本身已知之方法製備，如文獻中所述(例如在標準著作中，諸如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)，確切的說，在已知且適於該反應之反應條件下。本文中可本身已知之變化形式進行使用，其在本文中更詳細提及。若須要，則亦可現場形成起始材料，意即並非藉由將其自反應混合物分離，而是立即將其進一步轉化為通式 I 之化合物。起始物質可藉由通常可獲得之文獻方法獲得或可市面上購得。

根據本發明之式 I 之化合物亦可藉由以下方法得到。

在流程 1 中描述之反應步驟適用於構建環丁烷環及其起始之螺[3.3]庚烷環系統。自經取代之烯烴 ($H_2C=CH-R$) 起始，成功構建一或兩個環丁烷環，其首先產生式 A (環丁酮) 或 B (螺[3.3]庚酮) 之中間物。基團 R 表示目標化合物之一部分或表示其前驅體，通常表示任何所要有機部分。

因而，本發明之一實施例為一種用於製備式 I 之化合物的方法，其特徵在於在至少一個方法步驟中，在雙鍵處使用三氯乙醯基氯將末端烯烴轉化為 2,2-二氯環丁-1-酮-3-基化合物。該方法步驟較佳對於製備式 I 之環丁烷進行一

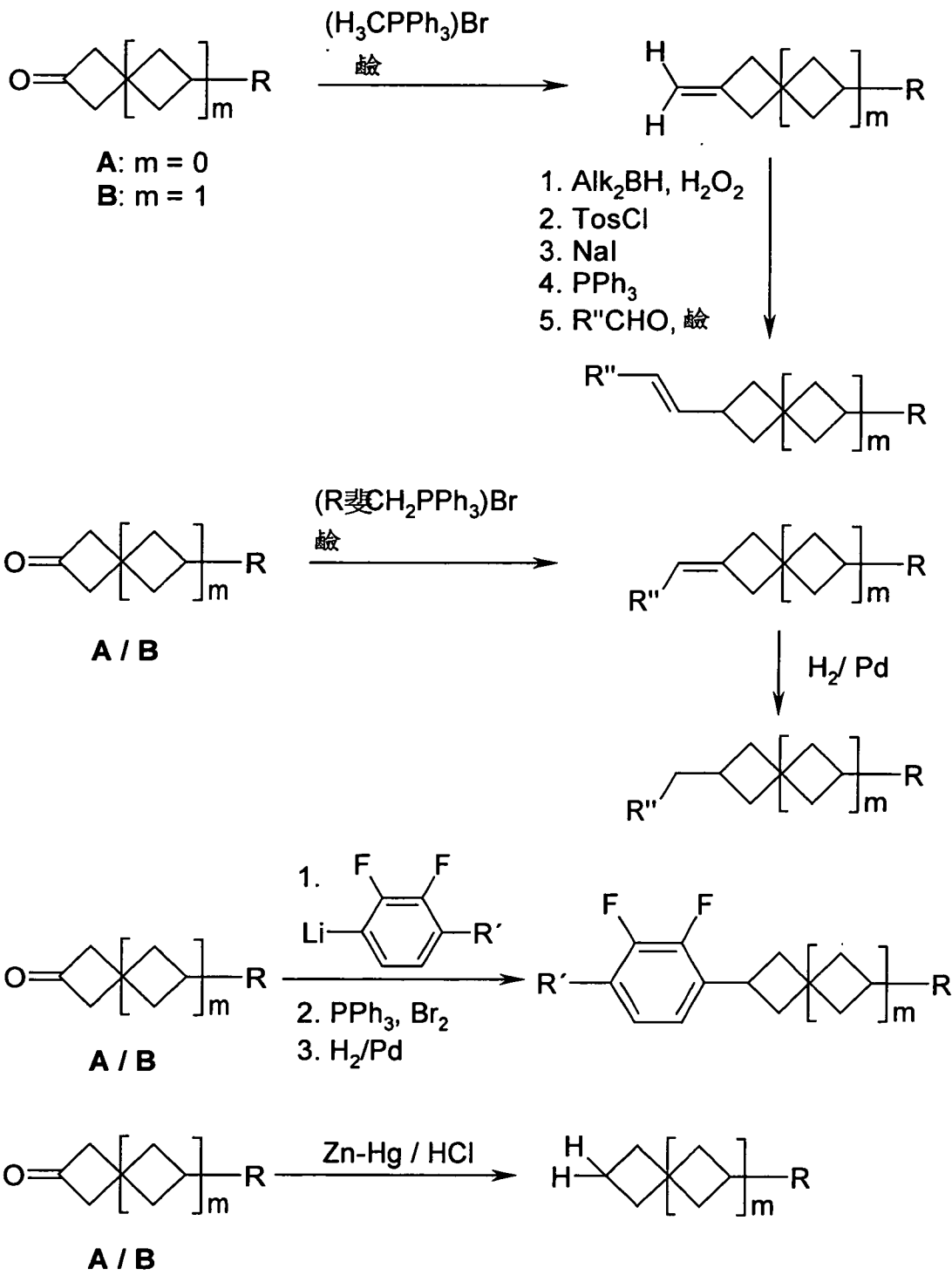
次，或者對於製備式II之螺環化合物進行兩次。詳言之，使用鋅來進行該方法步驟。所用試劑之量較佳至少為化學計量的，較佳為1.5至3倍過量。較佳添加催化量之銅鹽(尤其乙酸銅(II))以活化鋅。



流程1.環丁烷A及螺[3.3]庚烷B之酮前驅體之合成。R表示任何根據式I之所要有機基團 $-\text{[Z}^1\text{-A}^1\text{]}_a\text{-R}^1$ 或其合適的前驅體。

環丁烷酮A及B尤其適用於在羰基官能基上進一步藉由維蒂希(Wittig)烯醇化作用或金屬化合物於羰基上的加成反應且隨後還原移除所得OH基團來進一步衍生。多種根據本發明之化合物可根據該原理獲得(流程2)。若完全還原羰基官能基，則獲得其中環 A^{1-4} 中之一者表示環丁烷或螺[3.3]庚烷且相鄰基團 R^1 或 R^2 表示氫的根據本發明之通式I

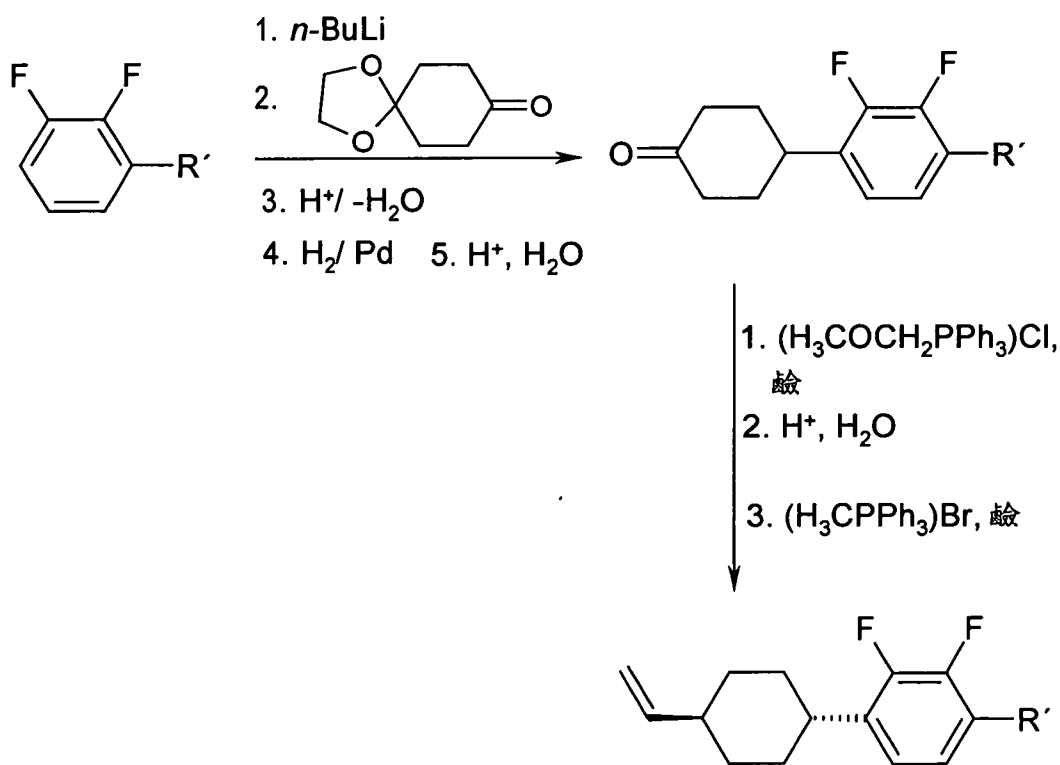
之化合物。可例如藉由克萊門森(Clemmensen)法(Zn/Hg, HCl)或藉由沃夫-奇希諾(Wolff-Kishner)法(水合肼, 鹼)進行羰基之完全還原。



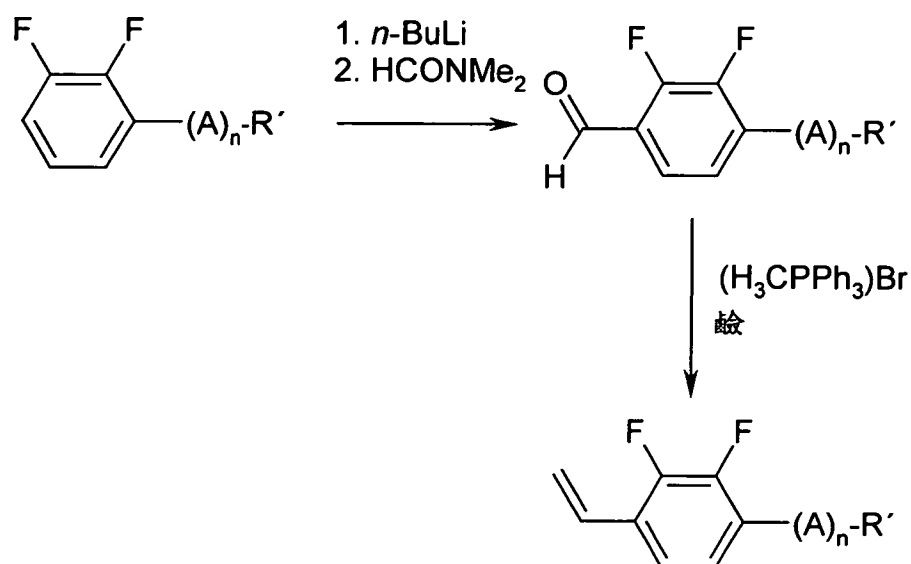
流程 2. 用於衍生環丁酮 A 及 B 之方法。R 表示例如烷基，

通常表示根據式 I 之基團 $-[Z^1-A^1]_a-R^1$ 或表示合適的前驅體。R' 為例如烷基或烷氧基且 R'' 為例如烷基。

可例如藉由在流程 3a/3b 中所述之反應進行用作環丁烷形成之起始材料的烯烴之合成。使用溴化甲基三苯基磷 $(H_3C-PPh_3)Br$ 之維蒂希烯醇化反應高度適用於將羰基轉化為末端烯烴。許多標準製備方法可用於在必要位置中形成羰基。

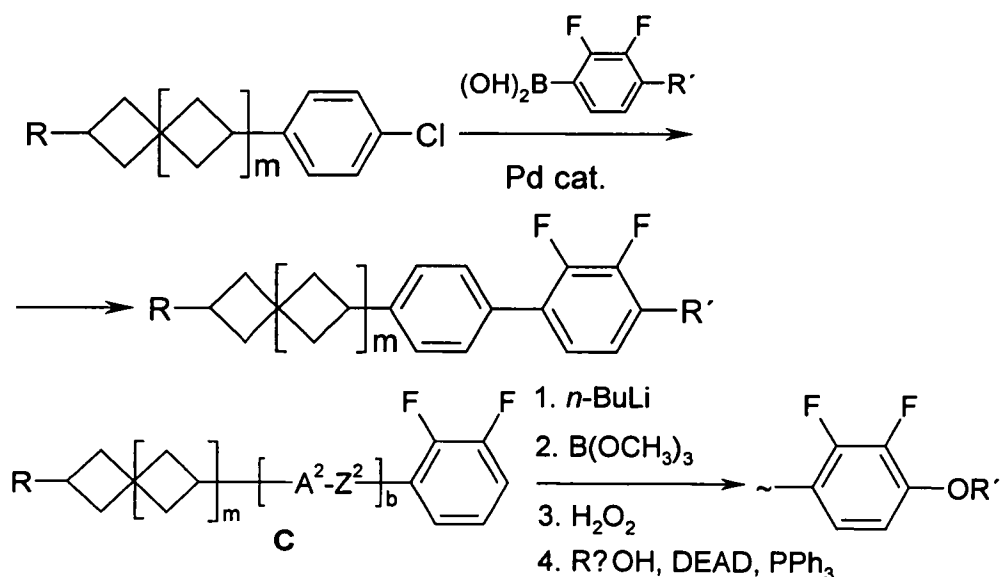


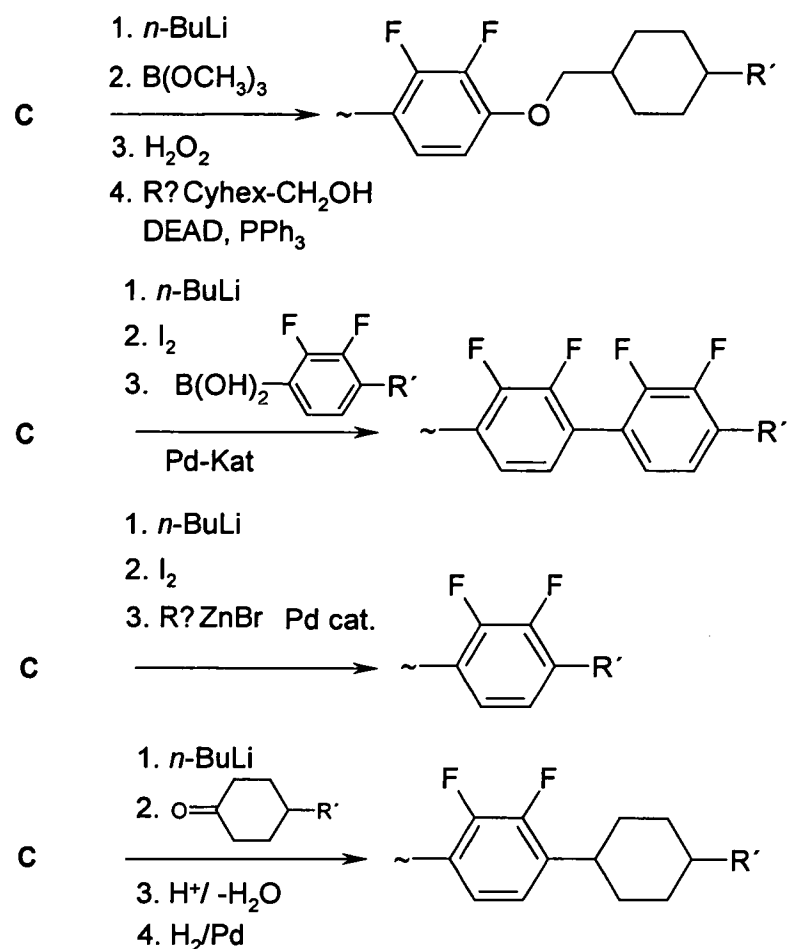
流程 3a. 製備作為用於環丁烷合成及螺[3.3]庚烷之起始材料的烯烴。R' 表示例如烷基或烷氧基，在式 I 中通常表示諸如 $-[Z^1-A^1]_a-R^1$ 之基團。



流程 3b. 製備作為用於環丁烷合成及螺[3.3]庚烷之起始材料的烯烴。R'表示例如烷基或烷氧基， $(\text{A})_n$ 表示一或多個環或一單鍵。

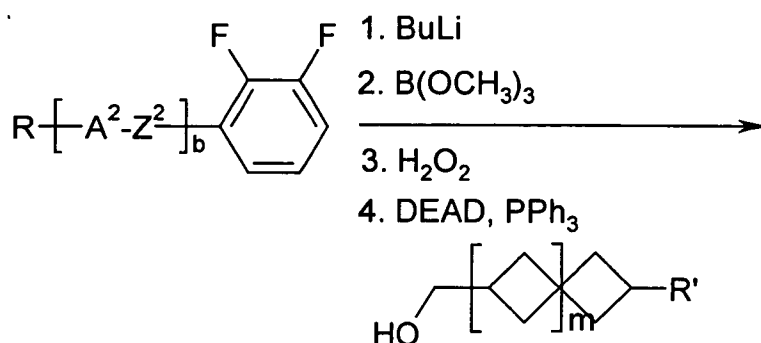
根據流程2製備之化合物常已為用於本發明之目的的所要目標化合物。然而，對於一些根據本發明之化合物而言，在隨後的衍生化作用之前引入缺失基團可為有利的。流程4展示用於環丁烷及螺[3.3]庚烷化合物之隨後的衍生化作用之合成方法。

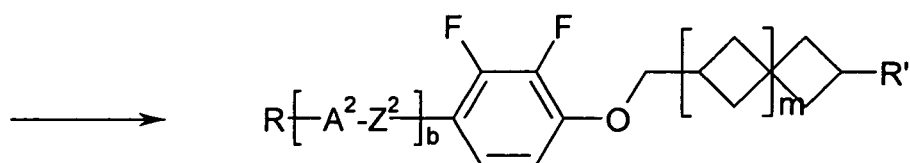




流程 4. 環丁烷及螺[3.3]庚烷化合物之隨後的衍生化作用。R 及 R' 表示例如烷基或烷氧基，在式 I 中通常表示諸如 $-\text{[Z}^1\text{-A}^1\text{]}_a\text{-R}^1$ 之基團。

相反，可能首先在(液晶原基)母體結構之衍生化作用期間引入環丁烷及螺[3.3]庚烷結構。在流程 5 中展示說明性合成。





流程5.隨後將環丁烷或螺[3.3]庚烷結構引入2,3-二氟苯基。

所述之合成之組合使得能夠製備所有根據本發明之化合物。

該等方法之修改及改變易於由熟習此項技術者根據其知識來進行。所附實例之研究將更詳細說明該等方法。

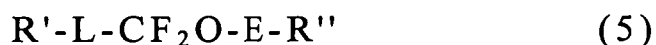
如已提及，通式I之化合物可用於液晶介質中。

因此，本發明亦係關於具有至少兩種液晶化合物之液晶介質，其包含至少一種通式I之化合物。

本發明亦係關於除包含一或多種根據本發明之式I之化合物亦包含2至40種、較佳4至30種組份作為其他組份的液晶介質。除包含一或多種根據本發明之化合物外，該等介質尤其較佳亦包含7至25種組份。該等其他組份較佳係選自向列或向列原基(單向或各向同性)物質，尤其為來自以下類別之物質：氧偶氮基苯、亞苺基、-苯胺、聯苯、聯三苯、1,3-二噁烷、2,5-四氫吡喃、苯甲酸苯酯或苯甲酸環己酯、環己烷羧酸之苯酯或環己酯、環己基苯甲酸之苯酯或環己酯、環己基環己烷羧酸之苯酯或環己酯、苯甲酸之環己基苯酯、環己烷羧酸之環己基苯酯或環己基環己烷羧酸之環己基苯酯、苯基環己烷、環己基聯苯、苯基環己基環己烷、環己基環己烷、環己基環己基環己烷、1,4-雙

環己基苯、4',4'-雙環己基聯苯、苯基或環己基嘧啶、苯基或環己基吡啶、苯基或環己基二噁烷、苯基或環己基-1,3-二噁烷、1,2-二苯基乙烷、1,2-二環己基乙烷、1-苯基-2-環己基乙烷、1-環己基-2-(4-苯基環己基)乙烷、1-環己基-2-聯苯乙烷、1-苯基-2-環己基苯基乙烷、視情況之鹵化芪、苄基苯基酯、二苯乙炔(tolan)及經取代之肉桂酸。該等化合物中之1,4-伸苯基亦可經單氟化或多氟化。

根據本發明適於用作介質中其他組份的最重要之化合物可由式(1)、(2)、(3)、(4)及(5)表徵：



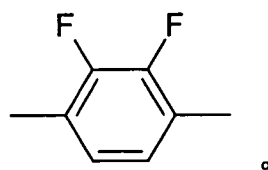
在式(1)、(2)、(3)、(4)及(5)中，可相同或不同之L與E各自彼此獨立地表示選自由-Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-Thp-、-G-Phe-及-G-Cyc-形成之基團的二價基團及其鏡像，其中Phe表示未經取代或經氟取代之1,4-伸苯基，Cyc表示反-1,4-伸環己基或1,4-伸環己基，Pyr表示嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基，Dio表示1,3-二噁烷-2,5-二基，Thp表示四氫呋喃-2,5-二基且G表示2-(反-1,4-環己基)乙基、嘧啶-2,5-二基、吡啶-2,5-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或四氫呋喃-2,5-二基。

基團L與E中之一者較佳為Cyc或Phe。E較佳為Cyc、Phe

或 Phe-Cyc。根據本發明之介質較佳包含一或多種選自其中 L 與 E 係選自由 Cyc 與 Phe 組成之群的式 (1)、(2)、(3)、(4) 及 (5) 之化合物的組份及同時一或多種選自其中基團 L 與 E 中之一者係選自由 Cyc 與 Phe 組成之群且其他基團係選自由 -Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe- 及 -G-Cyc- 組成之群的式 (1)、(2)、(3)、(4) 及 (5) 之化合物的組份以及視情況之一或多種選自其中基團 L 與 E 係選自由 -Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe- 及 -G-Cyc- 組成之群的式 (1)、(2)、(3)、(4) 及 (5) 之化合物的組份。

在式 (1)、(2)、(3)、(4) 及 (5) 之化合物的較小子群中，R' 與 R'' 各自彼此獨立地表示具有高達 8 個 C 原子之烷基、烯基、烷氧基、烷氧基烷基(氧雜烷基)、烯基氧基或烷鹽基氧基。該較小子群在下文係稱作群 A，且該等化合物係由子式 (1a)、(2a)、(3a)、(4a) 及 (5a) 提及。在該等化合物之大多數中，R' 與 R'' 彼此不同，該等基團中之一者通常為烷基、烯基、烷氧基或烷氧基烷基(氧雜烷基)。

在被稱作群 B 之式 (1)、(2)、(3)、(4) 及 (5) 之化合物的另一較小子群中，E 表示：



在由子式 (1b)、(2b)、(3b)、(4b) 及 (5b) 提及之群 B 之化合物中，R' 與 R'' 具有指示子式 (1a) 至 (5a) 之化合物的含

義，且較佳為烷基、烯基、烷氧基或烷氧基烷基(氧雜烷基)。

在另一式(1)、(2)、(3)、(4)及(5)之化合物之較小子群中，R"表示-CN。該子群在下文被稱作群C，且該子群之化合物相應地由子式(1c)、(2c)、(3c)、(4c)及(5c)來描述。在子式(1c)、(2c)、(3c)、(4c)及(5c)之化合物中，R'具有指示子式(1a)至(5a)之化合物的含義，且較佳為烷基、烯基、烷氧基或烷氧基烷基(氧雜烷基)。

除群A、B及C之較佳化合物外，具有所提出之取代基之其他變體的其他式(1)、(2)、(3)、(4)及(5)之化合物亦為常用的。所有該等物質可由自文獻已知或與其類似之方法獲得。

除根據本發明之通式I之化合物外，根據本發明之介質較佳包含一或多種來自群A、B及/或C之化合物。在根據本發明之介質中來自該等群之化合物之重量比為：

群A：0至90%，較佳20至90%，尤其30至90%

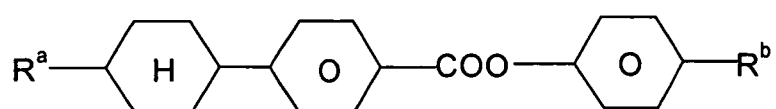
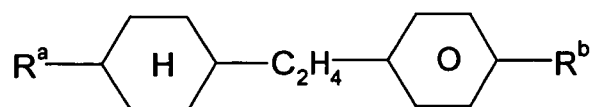
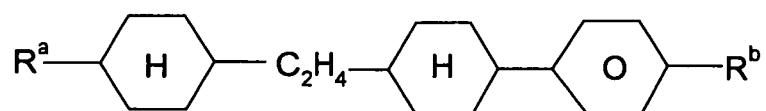
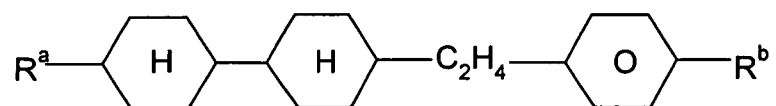
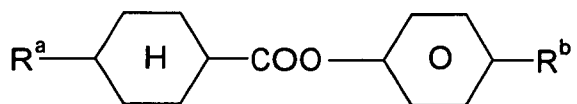
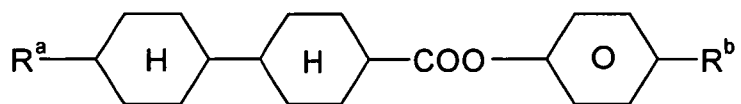
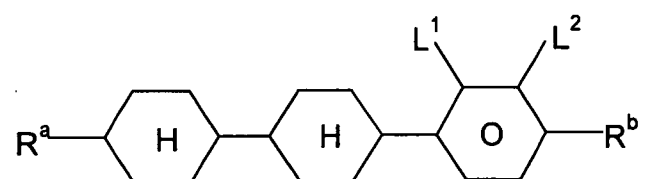
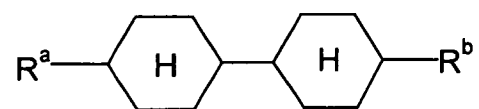
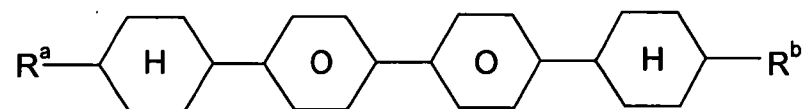
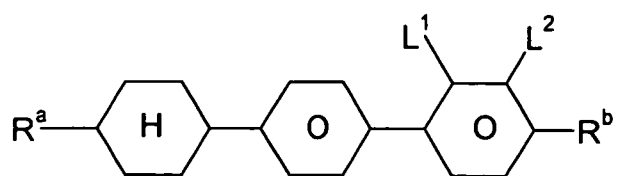
群B：0至80%，較佳10至80%，尤其10至70%

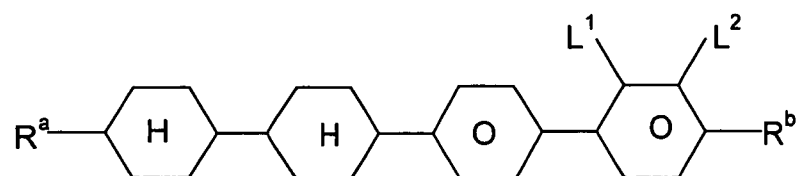
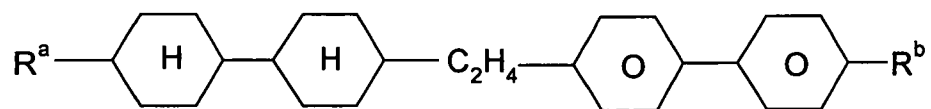
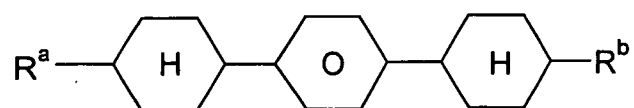
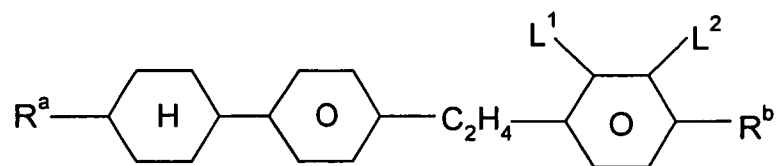
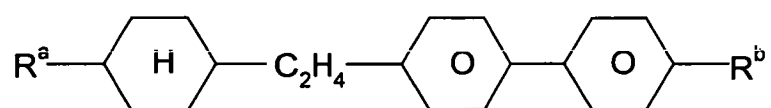
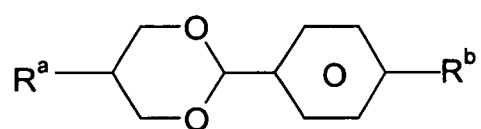
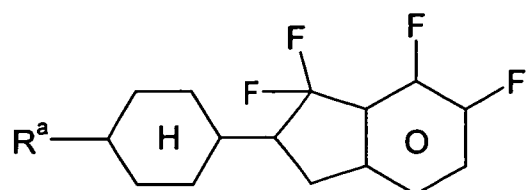
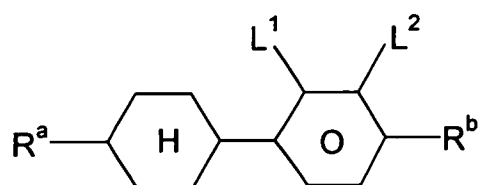
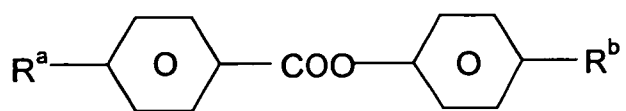
群C：0至80%，較佳5至80%，尤其5至50%。

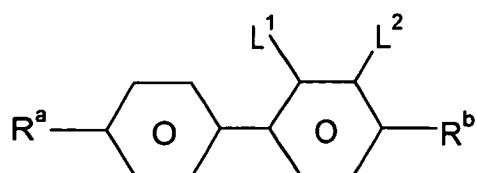
根據本發明之介質較佳包含1至40%、尤其較佳5至30%的根據本發明之式I之化合物。此外較佳者為包含多於40%、詳言之45至90%的根據本發明之式I之化合物的介質。該等介質較佳包含一種、兩種、三種、四種或五種根據本發明之式I之化合物。

式(1)、(2)、(3)、(4)及(5)之化合物之實例為列於以下之

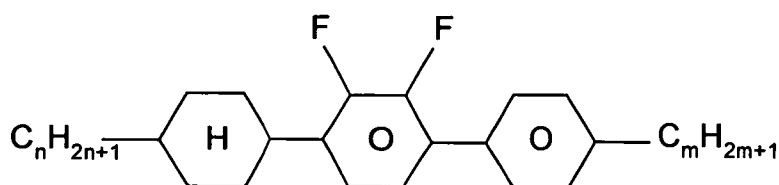
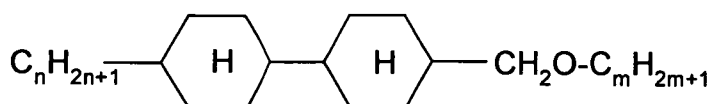
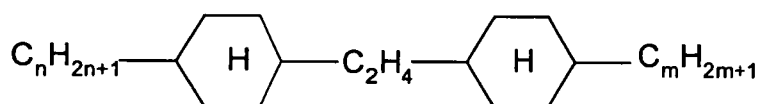
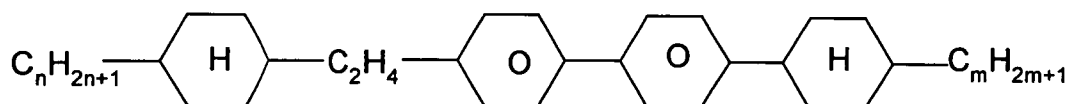
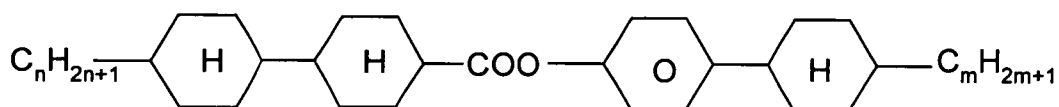
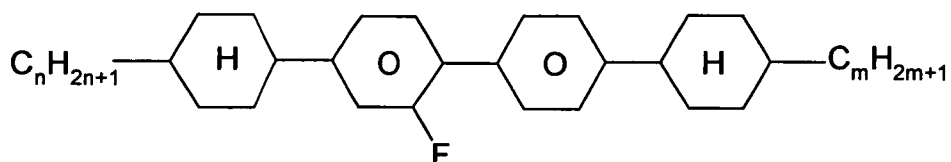
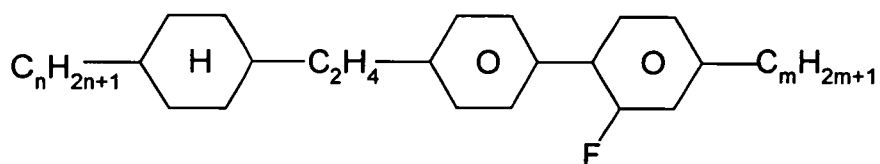
化合物：

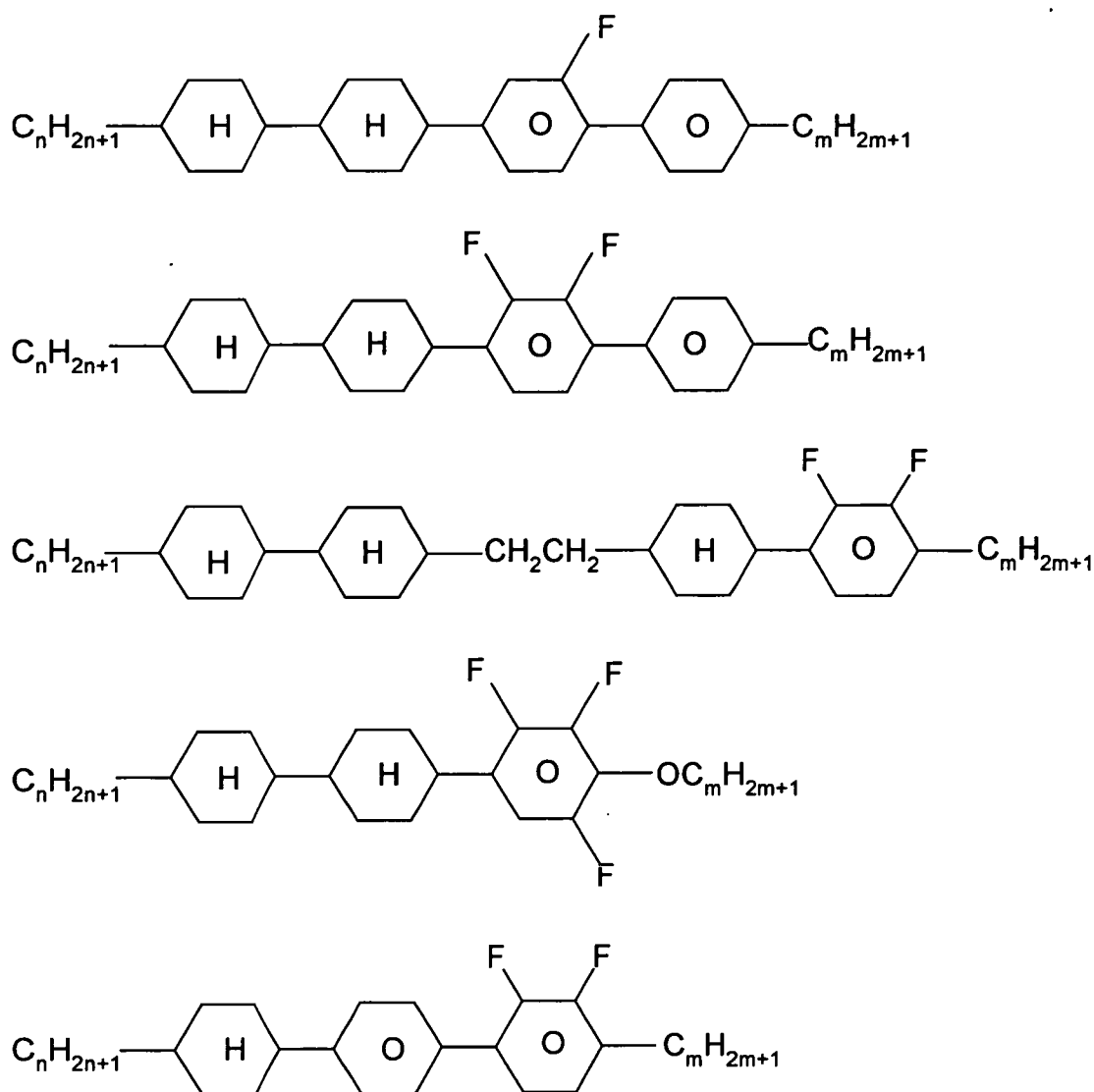






其中 R^a 與 R^b 彼此獨立地表示 $-C_pH_{2p+1}$ 或 $-OC_pH_{2p+1}$ ，且 $p=1$ 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 或 8 ，且 L^1 與 L^2 彼此獨立地表示 $-H$ 或 $-F$ ，





其中 m 與 n 彼此獨立地表示 1、2、3、4、5、6、7 或 8。

根據本發明之介質係以本身習知之方式來製備。一般而言，該等組份較佳在高溫下溶於另一者中。藉助於合適的添加劑，可將本發明之液晶相以其可用於迄今已揭示之所有類型之液晶顯示器元件中的方式改質。該類型之添加劑為熟習此項技術者所已知且詳細描述於文獻中 (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980)。舉例而言，可添加多向色性染料用於產生有色客體-主體系統或可添加物質以改變向列

相之介電各向異性、黏度及/或對準。

由於其負 $\Delta\epsilon$ ，式I之化合物尤其適用於VA-TFT顯示器。

因此，本發明亦係關於含有根據本發明之液晶介質的電光液晶顯示器元件。

本發明之實施例及變體之其他組合係由申請專利範圍產生。

【實施方式】

在實例部分中參考工作實例更詳細地解釋本發明，但並不意欲因此而加以限制。

在上文以及下文中， Δn 表示光學各向異性(589 nm，20°C)且 $\Delta\epsilon$ 表示介電各向異性(1 kHz，20°C)。

關於本發明，鹵素表示氟、氯、溴或碘。

關於本發明，除非在此描述或申請專利範圍中另外定義，否則術語"烷基"在其最一般含義上表示具有1至15(意即1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15)個碳原子之直鏈或支鏈、飽和或不飽和脂族烴；該基團係未經取代或經氟、氯、溴、碘、羧基、硝基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{烷基})_2$ 及/或氰基單取代或多取代，其中多個取代可由相同或不同取代基進行。在脂族烴鏈中之烷基本身亦可經官能化。

若該烷基為飽和基團，則其亦稱為"烷烴基"。此外，術語"烷基"亦涵蓋未經取代或經F相應地相同或不同單取代或多取代且其中一或多個 CH_2 基團可由 $-\text{O}-$ ("烷氧基"、"氧雜烷基")、 $-\text{S}-$ ("硫代烷基")、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ("烯基")、

-C≡C-("炔基")、-CO-、-CO-O-或-O-CO-以鏈中之雜原子(O及S)不彼此直接相連之方式置換的烴基。烷基較佳為直鏈或支鏈、未經取代或經取代且具有1、2、3、4、5、6、7或8個碳原子之烷烴基、烯基或烷氧基。若烷基表示烷烴基，則其較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基或正辛基。

由於烷基中之一或多個CH₂基團可由-O-置換，故術語"烷基"亦涵蓋"烷氧基"或"氧雜烷基"基團。取烷氧基亦意謂O-烷基，其中氧原子直接鍵結於由烷氧基取代之基團上或經取代之環上，且烷基係如以上所定義，烷基則較佳為烷烴基或烯基。較佳之烷氧基為甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基及辛氧基，其中該等基團中之每一者亦可較佳經一或多個氟原子取代。烷氧基尤其較佳為-OCH₃、-OC₂H₅、-O-n-C₃H₇或-O-n-C₄H₉。關於本發明，術語"氧雜烷基"表示其中至少一個非末端CH₂基團已由-O-以不存在相鄰雜原子(O及S)之方式置換的烷基。氧雜烷基較佳涵蓋式C_aH_{2a+1}-O-(CH₂)_b-之直鏈基團，其中a與b各自彼此獨立地表示1、2、3、4、5、6、7、8、9或10；a尤其較佳為1至6之整數，且b為1或2。

若烷基、烷烴基、烯基或烷氧基經至少一個鹵素取代，則該基團較佳為直鏈的。鹵素較佳為F。所得基團亦包括全氟化基團。在單取代之狀況下，氟取代可在任何所要位置，但較佳在ω位。

若根據本發明之化合物之基團或取代基或根據本發明之化合物本身為光學活性或立體異構基團、取代基或化合物之形式，由於其具有例如不對稱中心，則其亦由本發明涵蓋。不言而喻，根據本發明之通式I之化合物可為異構純形式，例如為純的對映異構體、非對映異構體、E-或Z-異構體、反式或順式異構體，或為複數個異構體以任何所要比率之混合物的形式，例如為外消旋混合物、E/Z-異構體混合物或為順式/反式異構體混合物。

為保護存在於分子中可具有反應性之任何官能基或取代基以防止在根據本發明之反應期間及/或在反應及/或處理步驟前或後發生所不欲之反應，可能應用保護基，其可在當反應完成時再次移除。使用合適保護基之方法對於熟習此項技術者為已知的且係描述於例如 T.W. Green, P.G.M. Wuts: Protective Groups in Organic Synthesis, 第3版, John Wiley & Sons (1999)中。

上文及下文使用以下縮寫：

RT	室溫
THF	四氫呋喃
MTB 醚	甲基第三丁基醚
BuLi	正丁基鋰
DEAD	偶氮二甲酸二異丙酯
cl.p.	清澈點

實例

起始物質可藉由通常可獲得之文獻程序或商業途徑獲

得。所述反應類型原則上自文獻已知。除常用及熟知之縮寫外，亦使用以下縮寫：

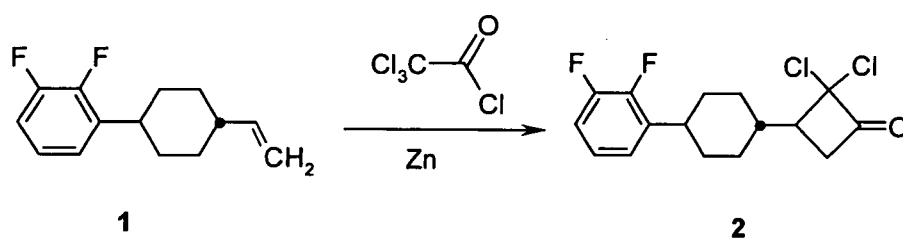
C：結晶相；N：向列相；I：各向同性相。

除非另外說明，否則溫度數據係以攝氏度(°C)表示。

藉由通常已知之方法測定物理、物理化學及電光學參數，如手冊 "Merck Liquid Crystals-Licristal®-Physical Properties of Liquid Crystals-Description of the Measurement Methods", 1998, Merck KGaA, Darmstadt 中所述。

個別物質之介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 在 20°C 及 1 KHz 下測定。為此，將 10 重量% 待研究之物質溶於介電負性混合物 ZLI-2857 (Merck KGaA) 中量測，且將量測值外推為 100% 之濃度。光學各向異性 Δn 係在 20°C 及 589.3 nm 之波長下測定。如同其他量測值，其同樣藉由外推 10 重量% 於介電正性混合物 ZLI-4792 (Merck KGaA) 中之值而測定。

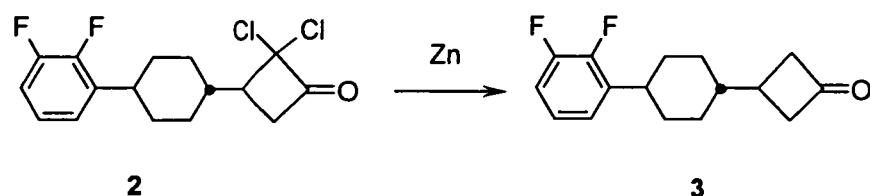
實例 1.1



將鋅粉 (40 g, 0.61 mmol) 及單水合乙酸銅 (II) (2.50 g, 12.5 mmol) 添加至烯烴 (1) (79.0 g, 0.35 mmol) 於 0.75 公升二乙醚中的溶液中。經 30 分鐘之過程逐滴添加 60 毫升三氯乙醯基氯 (0.53 mmol)，且繼續攪拌直至放熱反應開始。攪拌 8 小時後，經 Celite® 過濾混合物，且將溶液用水及飽和

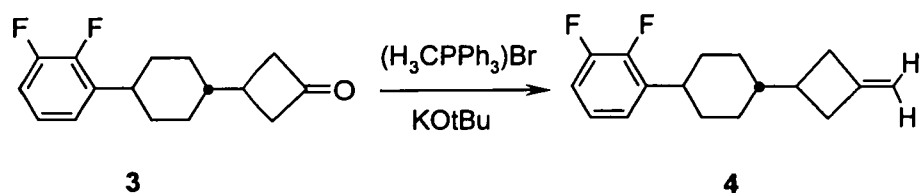
NaCl溶液洗滌，經Na₂SO₄乾燥且在減壓下蒸發。使用1-氯丁烷經矽膠層純化棕色殘餘物。黃色油狀物(2)。

實例 1.2



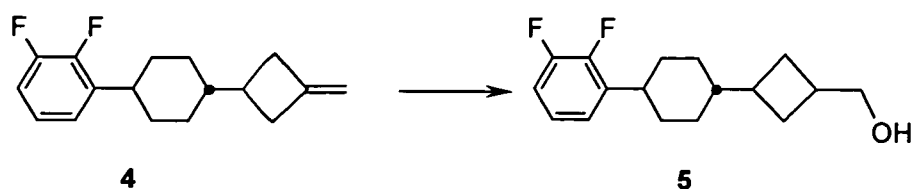
伴以攪拌將鋅粉(100 g, 1.53 mol)添加至於1公升冰乙酸中之111公克(0.308 mol)環丁酮(2)中。在放熱反應後，在70°C下攪拌混合物12小時。將水及MTB醚添加至批料中，將其經Celite®過濾且用MTB醚沖洗。將水相用MTB醚洗滌兩次。將合併之有機相用水洗滌、用飽和NaHCO₃溶液洗滌兩次且用飽和NaCl溶液洗滌並經Na₂SO₄乾燥。

實例 1.3



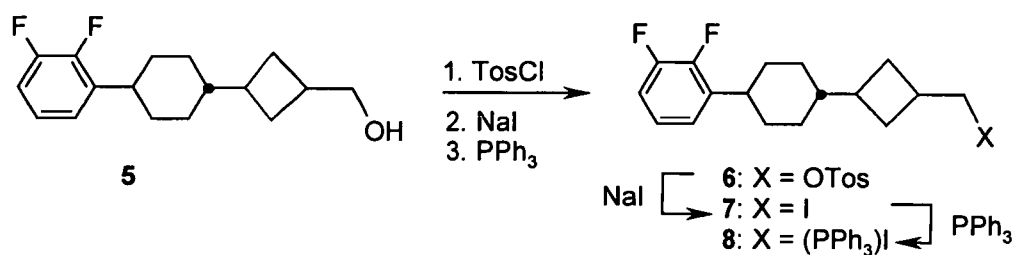
將環丁酮(3)(63.0 g, 237 mmol)及溴化甲基三苯基磷懸浮於500毫升THF中，且在10-20°C下逐份添加第三丁氧化鉀(30.0 g, 267 mmol)。在室溫下攪拌混合物12小時，添加水，且使用半濃HCl將混合物酸化且用MTB醚萃取三次。將有機相用水及飽和NaCl溶液洗滌，經Na₂SO₄乾燥且在減壓下蒸發。經由矽膠進行純化。清澈液體(4)。

實例 1.4



將 2,3-二甲基-2-丁烯 (8.70 ml, 73.3 mmol) 溶於 50 毫升二氯甲烷中，將溶液冷卻至 0°C，且在此溫度下添加硼烷/二甲硫錯合物 (1 N 於 CH₂Cl₂ 中) (36.0 ml, 36.0 mmol)。在 0°C 下逐滴添加於 50 毫升二氯甲烷中之烯烴 (4) (8.00 g, 30.1 mmol) 且在室溫下另外攪拌混合物 12 小時。隨後連續逐滴添加 1 N 氫氧化鈉溶液 (170 ml, 170 mmol) 及 35% 過氧化氫 (17.0 ml, 174 mmol)。在室溫下攪拌懸浮液 2 小時。添加水及二氯甲烷，且分離相。用二氯甲烷藉由振盪萃取水相兩次，且將合併之有機相用水洗滌兩次並用硫酸銨鐵 (II) 洗滌兩次，經 Na₂SO₄ 乾燥且在減壓下蒸發。使用 MTB 醚經由矽膠純化清澈油狀物。無色晶體 (5)。

實例 1.5



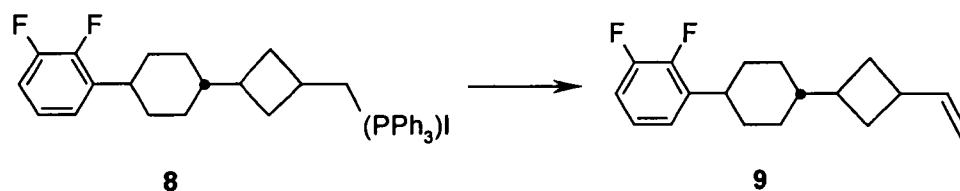
在約 5°C 下將於 30 毫升二氯甲烷中之甲苯-4-磺醯氯 (9.00 g, 47.2 mmol) 添加至於 120 毫升二氯甲烷中之甲醇 (5) (11.0 g, 39.2 mmol)、6.5 毫升吡啶 (79.2 mmol) 及 4-(二甲基胺基)吡啶 (5.00 g, 40.9 mmol) 中。在室溫下攪拌 12 小時後，添加水，使用 HCl 酸化混合物且分離相。用二氯甲

烷藉由振盪萃取水相三次。將有機相用水洗滌，經 Na_2SO_4 乾燥且在減壓下蒸發。使用1-氯丁烷及二氯甲烷經矽膠純化黃色油狀物。無色晶體(6)。

伴以攪拌將甲苯磺醯基酯(6)(14.5 g, 32.0 mmol)、碘化鈉(10.0 g, 66.7 mmol)及200毫升丙酮回流12小時。將水、MTB醚及5毫升飽和 NaHSO_3 溶液添加至該批料中。分離出水相且藉由振盪用MTB醚萃取。將有機相用水及飽和 NaCl 溶液洗滌，經 Na_2SO_4 乾燥且在減壓下蒸發。使用庚烷經矽膠進行純化。無色晶體(7)。

在 120°C 下在200毫升丁腈中加熱碘化物(7)(10.2 g, 25.9 mmol)及三苯基磷(8.00 g, 30.5 mmol)12小時。將溶液蒸發且自MTB醚中再結晶。黃色晶體(8)。

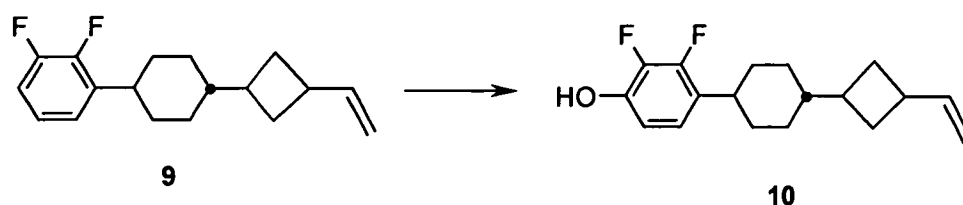
實例 1.6



在 0°C 下將於約25毫升THF中之第三丁氧化鉀(3.20 g, 28.5 mmol)逐滴添加至於50毫升THF中之三苯基磷鹽(8)(14.9 g, 22.8 mmol)中。15分鐘後，在 0°C 下添加聚甲醛(0.90 g, 28.4 mmol)。在室溫下攪拌混合物1小時。將水添加至混合物中，使用半濃 HCl 將其酸化且用MTB醚萃取三次。將有機相用水及飽和 NaCl 溶液洗滌且經 Na_2SO_4 乾燥。在減壓下蒸發濾液且使用庚烷經矽膠純化。黃色晶體

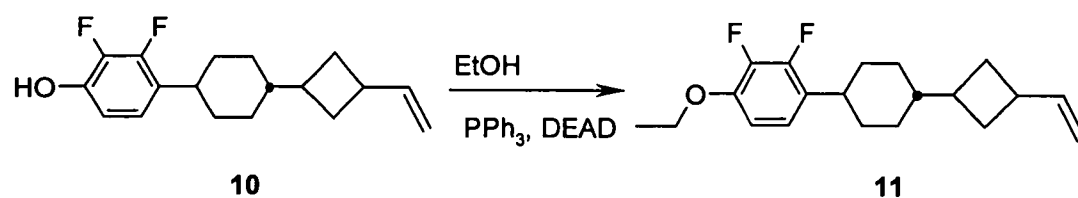
(9)。

實例 1.7



將二氟苯化合物(9)(3.30 g, 11.8 mmol)溶於40毫升無水THF中且冷卻至-70℃。在此溫度下逐滴添加*n*-BuLi(15%於己烷中, 8.0 ml, 13 mmol)且將混合物攪拌30分鐘。在-70℃下緩慢添加硼酸三甲酯(1.50 ml, 13.4 mmol)於10毫升THF中之溶液, 且將混合物另外攪拌30分鐘, 且緩慢升溫至-15℃。在使溫度升至0℃期間逐滴添加冰乙酸(1.0 ml, 17 mmol)與水(3.00 ml, 0.167 mol)之混合物。將混合物溫至30℃, 且以不使溫度超過40℃之速率逐滴緩慢添加35%過氧化氫(3.00 ml, 34.8 mmol)。於40℃下1小時後, 在室溫下攪拌混合物17小時。用水及MTB醚使批料平衡, 將其分離且再次用MTB醚萃取。將萃取物用水洗滌, 用硫酸銨鐵(II)溶液洗滌三次且用飽和NaCl溶液洗滌。使用二氯甲烷經由矽膠純化經蒸發之殘餘物。無色晶體(10)。

實例 1.8

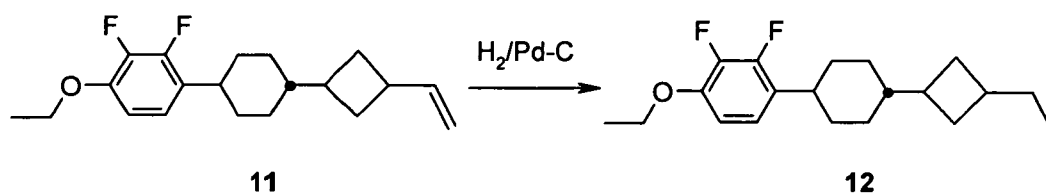


在室溫下將偶氮二甲酸二異丙酯(1.70 ml, 8.74 mmol)

逐滴添加至苯酚(10)(2.20 g, 7.52 mmol)、三苯基膦(2.30 g, 8.76 mmol)及乙醇(0.50 ml, 8.57 mmol)於50毫升THF中之溶液中。將混合物攪拌12小時，在減壓下去除溶劑，且經矽膠及藉由自甲醇中再結晶而純化。熔點：59°C。

C 53 N (30) I; cl.p. 28°C; $\Delta\epsilon$ -5.8; Δn 0.086; γ_1 165 mPa·s。

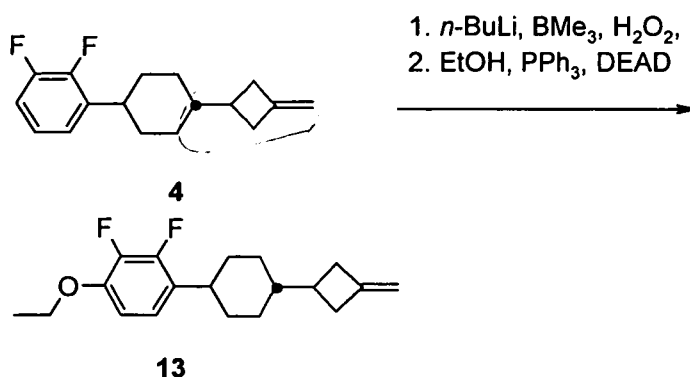
實例 1.9



在室溫及氫氣氛以及於10毫升THF中之披鈹木炭(5%，0.60 g)下將烯烴(11)(580 mg, 1.81 mmol)氫化22小時。將反應混合物過濾，在減壓下蒸發，使用1-氯丁烷經由矽膠過濾且自甲醇再結晶。熔點56°C。

C 56 N (31) I; cl.p. 28°C; $\Delta\epsilon$ -5.5; Δn 0.068; γ_1 167 mPa·s。

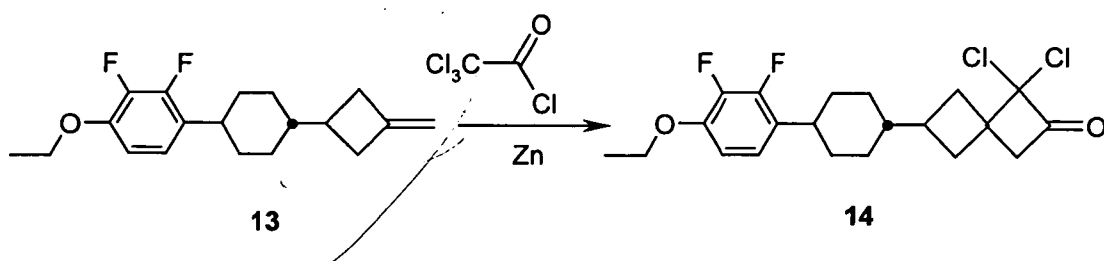
實例 2.1



類似於實例 1.7 藉由引入 OH 基團且類似於實例 1.8 藉由使用乙醇、 PPh_3 及 DEAD 醚化而自二氟苯 (4) (14.3 g, 51.9 mmol) 製備乙基醚化合物 (13)。藉由層析純化黃色油狀物。無色晶體 (13)。熔點 62°C 。

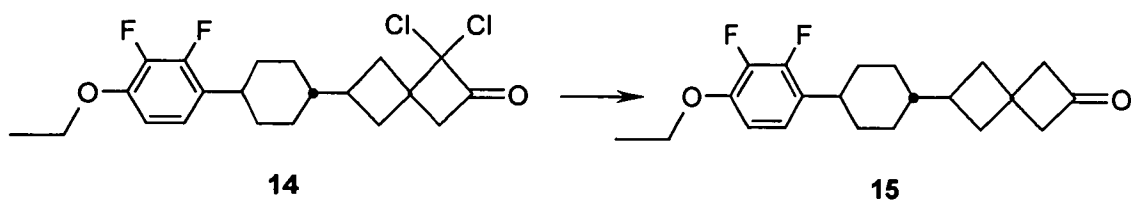
C 62 N (21) I; cl.p. 10°C ; $\Delta\varepsilon$ -6.0; Δn 0.095; γ_1 144 mPa·s。

實例 2.2



將環丁烯 (13) (10.4 g, 33.9 mmol) 與鋅粉 (4.50 g, 68.8 mmol) 及於 100 毫升二乙醚中之乙酸銅 (II) (0.40 g, 2.00 mmol) 混合。伴以攪拌逐滴添加三氯乙醯基氯 (7.70 ml, 68.6 mmol)。當在回流下之放熱反應平息時，在室溫下將混合物攪拌 12 小時。如實例 1.1 進行處理。為進行純化，以二氯甲烷使紅黑色油狀物通過矽膠。黃色油狀物 (14)。

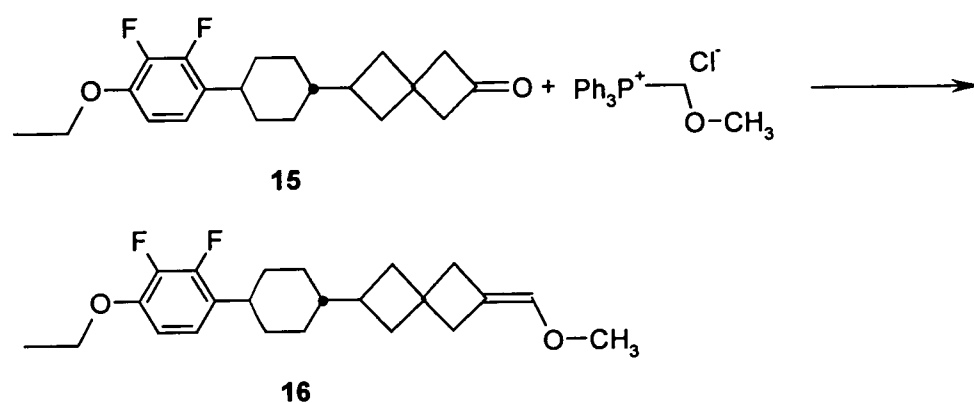
實例 2.3



類似於實例 1.2 使用於 150 毫升冰乙酸中之鋅粉 (13.0 g,

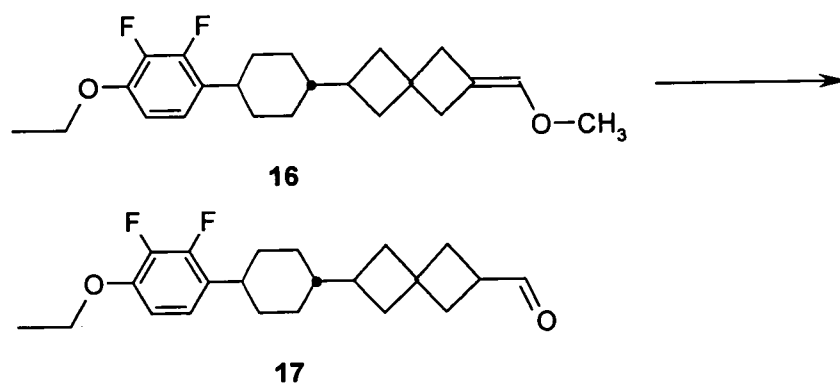
0.19 mol)還原二氯環丁酮(13.7 g, 26.4 mmol)。使用1公升二氯甲烷經由矽膠溶離黃色晶體形式之粗產物。無色晶體(15)。

實例 2.4



將螺[3.3]庚酮(15)懸浮於50毫升無水THF中，且在5℃下逐滴添加於50毫升THF中之第三丁氧鉀(2.60 g, 23.1 mmol)。在室溫下將反應混合物攪拌12小時且如實例1.3之維蒂希反應進行處理。使用二氯甲烷經由矽膠進行純化。無色晶體(16)。

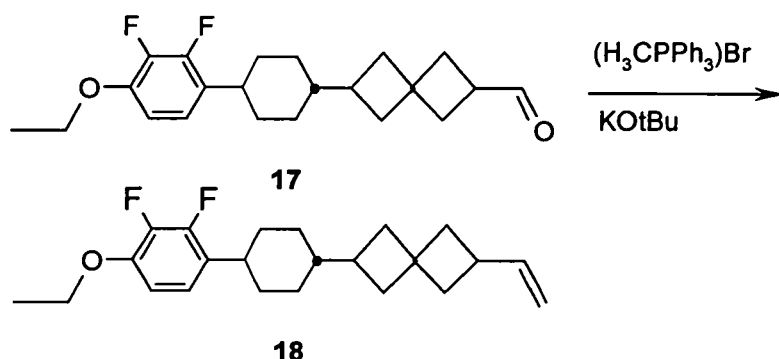
實例 2.5



在室溫下將烯醇醚(16)(3.80 g, 10.0 mol)連同於100毫升甲苯中之甲酸(10.0 ml, 0.26 mol)一起強烈攪拌12小時。

分離相，將水相用甲苯萃取兩次。將合併之有機相用水及飽和 NaCl 溶液洗滌，經 Na_2SO_4 乾燥且在減壓下蒸發。黃色油狀物 (17)。

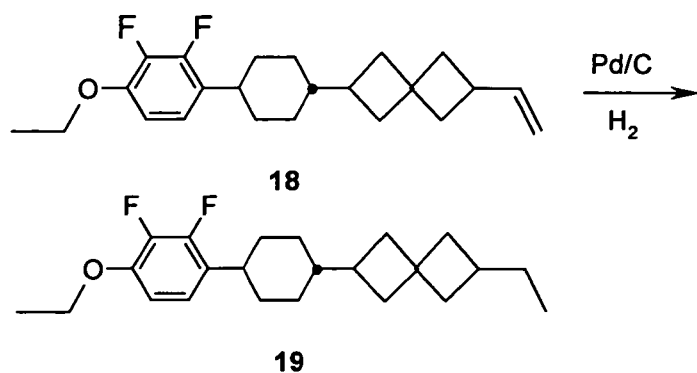
實例 2.6



在 0-5℃ 下將溶於 50 毫升 THF 中之螺 [3.3] 庚醛 (17) (3.80 g, 10.4 mmol) 逐滴添加至自懸浮於 30 毫升 THF 中之溴化甲基三苯基磷 (5.00 g, 13.9 mmol) 藉由緩慢添加於 20 毫升 THF 中之第三丁氧基鉀 (1.60 g, 14.2 mmol) 而製備的反應混合物中。添加後，移除冷浴，且在室溫下攪拌混合物 1 小時。類似於實例 1.3 處理反應混合物。使用 1-氯丁烷經由矽膠純化包含黃色晶體之粗產物且自乙醇再結晶。無色晶體 (18)。熔點 87℃。

C 87 SmB (24) N 107 I ; cl.p. 103°C ; $\Delta\epsilon$ -6.1 ; Δn 0.103 ;
 γ_1 305 mPa.s °

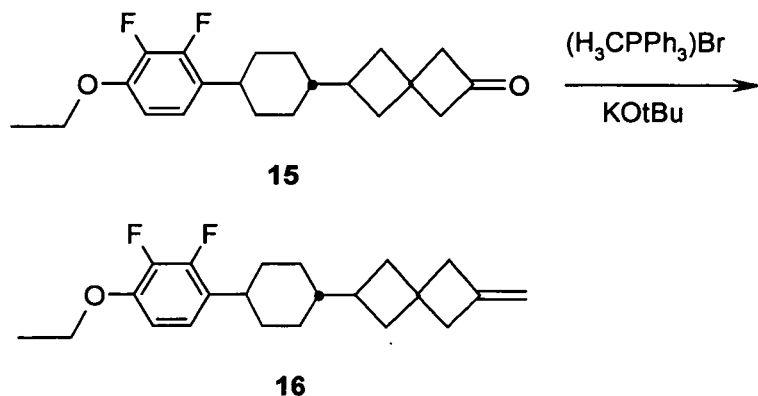
實例 2.7



在室溫及氫氣氛下使用於 60 毫升 THF 中之披鉬木炭 (5%, 0.50 g) 將烯烴 (18) (1.50 g, 4.12 mmol) 氫化 27 小時。使用二氯甲烷經由矽膠過濾後，藉由在 -20°C 下自乙醇再結晶來純化產物。無色晶體 (19)。熔點 67°C 。

C 67 SmB (59) N 103 I; cl.p. 101°C ; $\Delta\epsilon$ -5.8; Δn 0.093; γ_1 271 mPa·s。

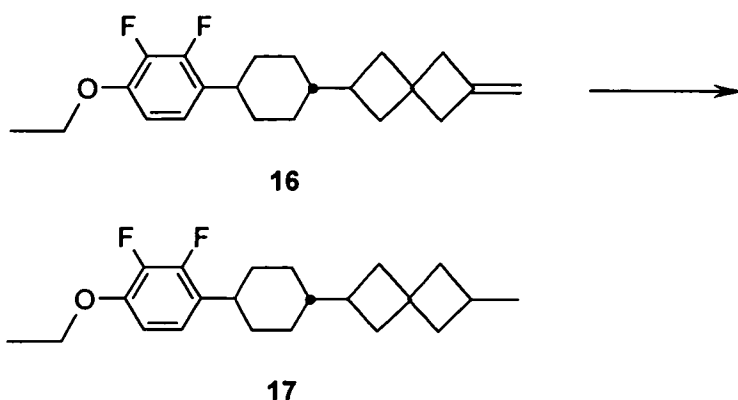
實例 3.1



類似於實例 2.6 自酮 (15) (1.40 g, 3.92 mmol)、溴化甲基三苯基磷 (2.10 g, 5.87 mmol) 及第三丁氧化鉀 (0.65 g, 5.89 mmol) 製備烯烴 (16)。以相同方式純化黃色油狀物。無色晶體 (16)。熔點 85°C 。

C 85 N (66) I; cl.p. 60°C ; $\Delta\epsilon$ -5.5; Δn 0.095。

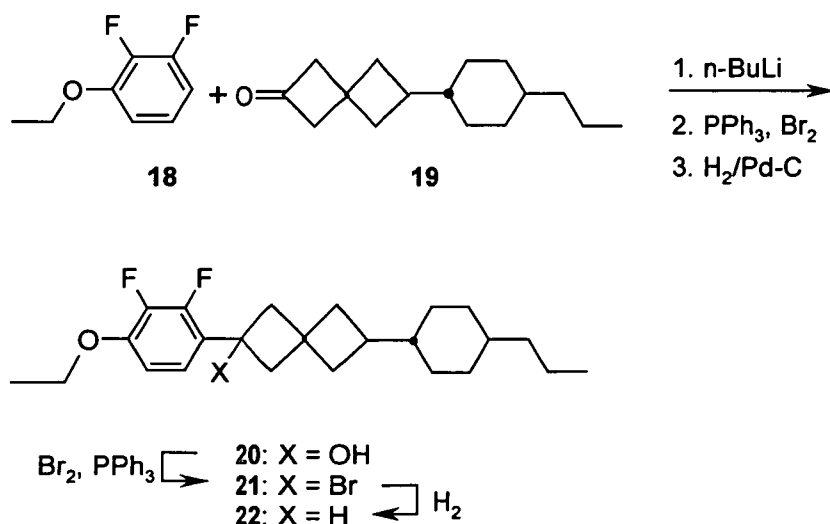
實例 3.2



類似於實例 2.7 氫化烯烴 (16)(13.7 g , 26.4 mmol) 且純化。無色晶體 (17)。熔點 75°C。

C 75 N 83 I ; cl.p. 81°C ; $\Delta\epsilon$ -5.8 ; Δn 0.089 ; γ_1 232 mPa·s。

實例 4.1



在 -70°C 下將於己烷中之 *n*-BuLi(15% , 18.2 ml , 29.9 mmol) 以不使溫度升至 -65°C 以上之速率添加至溶解於 10 毫升無水 THF 中之乙氧基二氟苯 (18)(4.73 g , 29.9 mmol) 中。在攪拌混合物 1 小時後，緩慢逐滴添加 (小於 -65°C) 於 20 毫升 THF 中之酮 (7.00 g , 29.8 mmol)。移除冷浴，且在室溫下攪拌混合物 12 小時。使用水水解批料且使用濃鹽酸

調節 pH 值至 pH 5-7 且分離出有機相。乾燥及蒸發產生粗產物，使用二氯甲烷藉由矽膠層析將其純化。

(20) 產生 (21) 之反應：

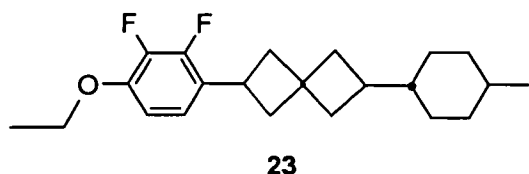
在 0-5°C 下經 5 分鐘之過程將溴 (1.45 ml, 28 mmol) 逐滴添加至三苯基磷 (7.43 g, 28.0 mmol) 於 40 毫升乙腈中之溶液中，在 0°C 下攪拌混合物 1 小時，且添加乙醇 (18) (11.0 g, 28.0 mmol)。在室溫下攪拌混合物 24 小時後，在減壓下移除溶劑，將產物溶於庚烷 (200 ml) 中且劇烈攪拌溶液 30 分鐘。過濾溶液，且用庚烷清洗殘餘物。在減壓下移除溶劑產生粗產物 (21)，使用戊烷/1-氯丁烷藉由矽膠層析將其純化。

(21) 產生 (22) 之反應：

在 60°C 下在 5 巴之氬氣下使於 20 毫升 THF 中之溴化物 (21) (3.30 g, 7.24 mmol) 與三乙胺 (1.5 g, 14.8 mol) 及披鉍木炭 (5%, 0.83 g) 反應 20 小時。過濾後，在減壓下移除溶劑。使用二氯甲烷經由矽膠純化產物 (22) 且使用乙醇結晶。無色晶體 (22)。熔點 96°C。

C 96 SmB (93) N 131 I; cl.p. 138°C; $\Delta\epsilon$ -5.2; Δn 0.111; γ_1 308 mPa·s。

實例 5

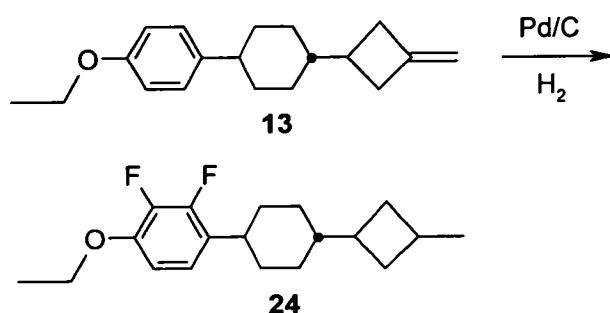


類似於實例 4.1 來製備化合物 (22a)。

無色晶體(23)。熔點 94°C 。

C 94 N (79) I ; cl.p. 78°C ; $\Delta\epsilon$ -5.6 ; Δn 0.099 ; γ_1 180
mPa.s °

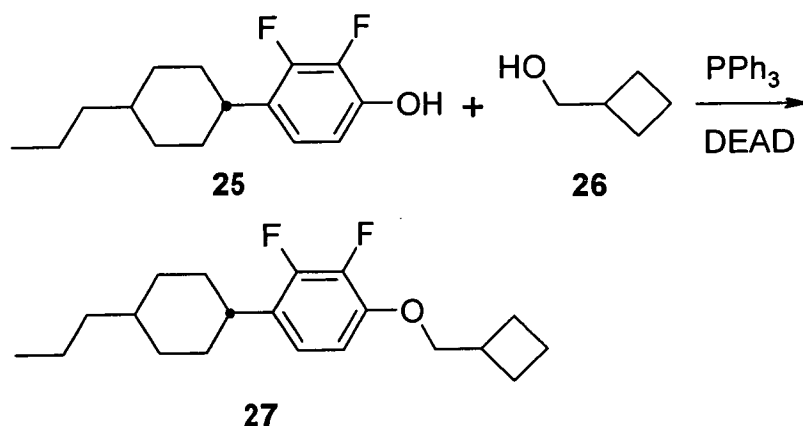
實例 6



在室溫下藉由Pd/C之氫化作用歷時22小時類似於實例1.9中之氫化作用自實例2.1中製備之(13)來製備經甲基取代之衍生物(24)。

C 53 I ; cl.p. 12°C ; $\Delta\epsilon$ -5.6 ; Δn 0.069 ; γ_1 142 mPa.s .

實例 7



將偶氮二甲酸二異丙酯(2.5 ml, 12.7 mmol)逐滴添加至
 苯酚 (25)(3.00 g, 11.8 mmol)、羥基甲基環丁烷
 (26)(1.20 ml, 12.8 mmol)及三苯基磷(3.40 g, 13.0 mmol)

於 50 毫升 THF 中之溶液中。在將混合物另外攪拌 1 小時後，在減壓下汽提出溶劑。藉由使用 1-氯丁烷經由矽膠過濾進行純化且藉由添加乙醇且冷卻至 -20°C 而再結晶。

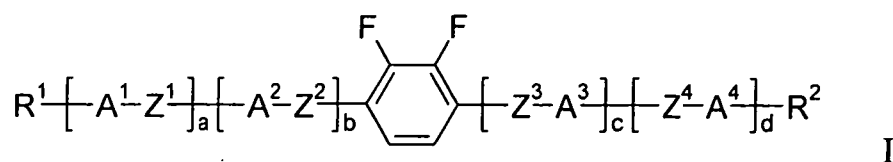
(27)。熔點 40°C 。

C 40 I ; cl.p. -48°C ; $\Delta\epsilon$ -4.9 ; Δn 0.043 ; γ_1 205 mPa·s。

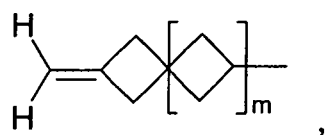
十、申請專利範圍：

102年1月17日修正劃線(本)

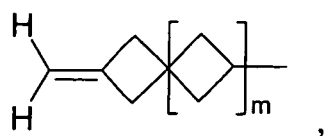
1. 一種通式 I 之化合物，



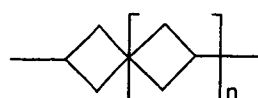
其中，在各狀況下彼此獨立地、相同或不同地，

 R^1 表示下式之基團：

R^2 表示氫、烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，其具有高達 15 個碳原子，其係未經取代或經 F 單取代或多取代，此外，其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}(\text{CO})-\text{O}-$ 以各雜原子不直接相連之方式來置換，或下式之基團：



A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 表示其中一或兩個 CH_2 可由 O 置換之 1,4-伸環己基、可未經取代或經 F 單取代或二取代之 1,4-伸苯基或下式之結構元件，

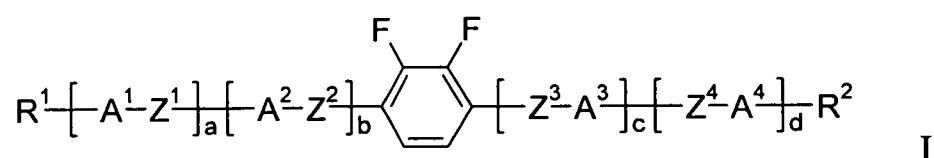


Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 表示一單鍵、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ，

a 、 b 、 c 及 d 表示0、1或2，及

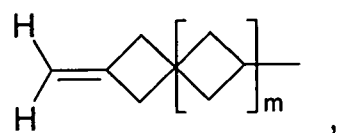
n 及 m 表示0或1。

2. 一種通式I之化合物，

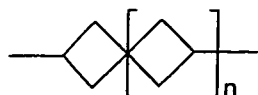


其中，在各狀況下彼此獨立地、相同或不同地，

R^1 及 R^2 表示氫、烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，其具有高達15個碳原子，其係未經取代或經F單取代或多取代，此外，其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}(\text{CO})-\text{O}-$ 以各雜原子不直接相連之方式來置換，或下式之基團：



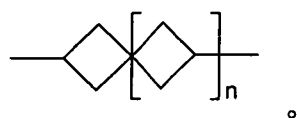
A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 表示其中一或兩個 CH_2 可由O置換之1,4-伸環己基、可未經取代或經F單取代或二取代之1,4-伸苯基或下式之結構單元，



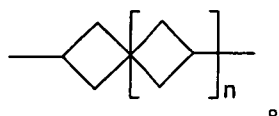
Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 表示一單鍵、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}-\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ，

a 、 b 、 c 及 d 表示0、1或2，其中 $a+b+c+d$ 為1、2或3，及
 n 為1及 m 表示0或1，

其特徵在於至少一個來自 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 之基團表示
下式之結構元件，

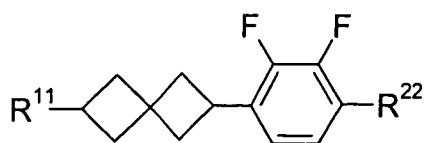


3. 如請求項1之通式I之化合物，其特徵在於至少一個來自
 A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 之環元件為下式之結構元件，



4. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於
 m 及 n 為1。

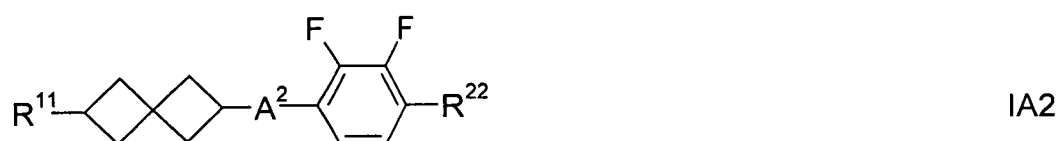
5. 如請求項2之通式I之化合物，其特徵在於其係選自通式
IA1之化合物：



IA1

其中 R^{11} 及 R^{22} 彼此獨立地表示氫，具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由-O-、-S-、- SO_2 -、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-或-O(CO)-O-以雜原子不直接相連之方式置換。

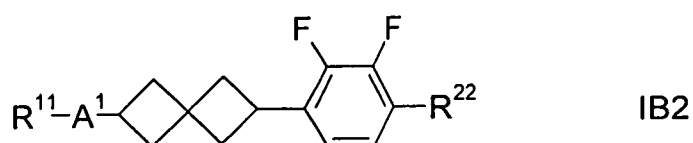
6. 如請求項2之通式I之化合物，其特徵在於其係選自通式IA2之化合物：



其中 R^{11} 及 R^{22} 彼此獨立地表示氫，具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由-O-、-S-、- SO_2 -、-CO-、-(CO)O-、-O(CO)-或-O(CO)-O-以雜原子不直接相連之方式置換；及

A^2 係如請求項2所定義。

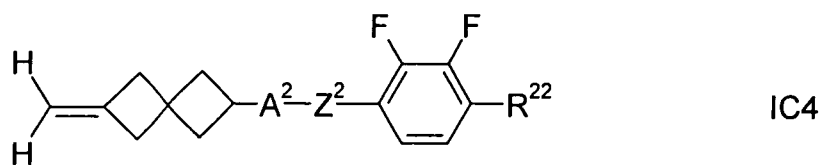
7. 如請求項2之通式I之化合物，其特徵在於其係選自通式IB2之化合物：



其中 R^{11} 及 R^{22} 彼此獨立地表示氫，具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 或 $-O(CO)-O-$ 以雜原子不直接相連之方式置換；及

A^1 係如請求項2所定義。

8. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於其係選自通式IC4之化合物：



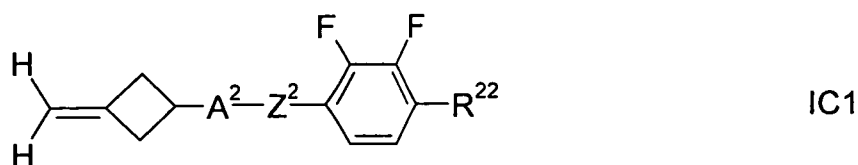
其中 R^{22} 彼此獨立地表示氫，具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 或 $-O(CO)-O-$ 以雜原子不直接相連之方式置換；及

A^2 及 Z^2 係如請求項1或2所定義。

9. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於

m 及 n 為0。

10. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於其係選自通式IC1之化合物：



其中 R^{22} 彼此獨立地表示氫，具有高達15個碳原子且未經取代或經F單取代或多取代之烷烴基、烷氧基、烯基或炔基，此外其中在該等基團中之一或多個 CH_2 基團可各自彼此獨立地由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 或 $-O(CO)-O-$ 以雜原子不直接相連之方式置換；及 A^2 及 Z^2 係如請求項1或2所定義。

11. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於 c 及 d 為0。
12. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於 R^2 表示 C_{1-8} -烷氧基或烯基氧基。
13. 如請求項1或2之通式I之化合物，其特徵在於 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 彼此獨立地表示一單鍵、 $-CH_2O-$ 或 $-OCH_2-$ 。
14. 一種用於製備如請求項1至13中任一項之通式I之化合物的方法，其特徵在於在至少一個方法步驟中，在雙鍵處使用三氯乙醯基氯將末端烯烴轉化為2,2-二氯環丁-1-酮-3-基化合物。
15. 一種如請求項1至13中任一項之通式I之化合物在液晶介質中之用途。
16. 一種具有至少兩種液晶化合物之液晶介質，其特徵在於其包含至少一種如請求項1至13中任一項之通式I之化合

物。

17. 一種電光顯示器元件，其含有如請求項16之液晶介質。