

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 22/00, C09K 19/30 C07C 22/04, 69/74, G02F 1/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16483 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00478 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1992 (04.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 08 713.5 16. März 1991 (16.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Str. 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : POETSCH, Eike [DE/ DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlthal (DE). BINDER, Werner [DE/DE]; Sandweg 3, D-6110 Dieburg (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Kupferbergterrasse 25, D-6500 Mainz (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro- päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro- päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (euro- päisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäi- sches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHYLENE CYCLOBUTANE DERIVATES (54) Bezeichnung: METHYLENCYCLOBUTANDERIVATE $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - A^2 - Z^2 - \text{Cyclobutane} = \begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix} \quad (I)$		
(57) Abstract Methylene cyclobutane derivatives are disclosed having formula (I), in which R¹, A¹, A², Z¹, Z², L¹, L², X, Y and m have the meanings given in claim 1. Also disclosed is their use as components of liquid-crystal media for electro-optical displays. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Methylen cyclobutanderivate der Formel (I), wobei R¹, A¹, A², Z¹, Z², L¹, L², X, Y und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, sowie deren Verwendung als Komponente flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

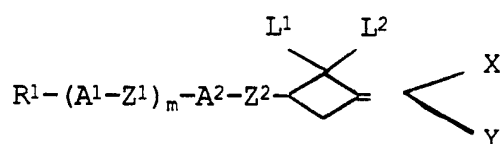
AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Methylenecyclobutanderivate

5

Die Erfindung betrifft Methylenecyclobutanderivate der Formel I

10



wobei

15

R^1 Halogen, CN, CF_3 , $-OCF_3$, $-OCF_2H$ oder einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN, Halogen oder CF_3 , substituierten Alkyl- oder Alkenyl- oder Perfluoralkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-S-$, $-\text{Cyclobutyl}-$, $-\text{Cyclopentyl}-$, $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ oder $-O-CO-O-$ so ersetzt sein können, daß S- und/oder O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander eine

30

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- 5 (b) 1,4-Phenylene- rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- (c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutylene, 1,3-Bicyclo(1,1,1)pentylene, 1,4-Cyclohexylene, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylene, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- 10

wobei die Reste (a) und (b) durch CN oder Halogen ein- oder mehrfach substituiert sein können,

15

L¹ und L² jeweils H, F oder Cl,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N-, -N=CH-, -CH₂S-, -SCH₂-, eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CHHa-

20

25

halogen- oder -CHCN- ersetzt sein kann,

X und Y jeweils unabhängig voneinander F, Cl, Br, CF₃, CN, CO₂ Alkyl oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen einer der Reste X und Y auch H, und

30

- 3 -

m 0, 1, 2 oder 3

bedeuten,

5 mit der Maßgabe, daß im Falle $m = 0$, A^2 1,4-Phenylen und Z^2 eine Einfachbindung, X und Y nicht gleichzeitig F bedeuten.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die
10 erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle einschließlich deren hochverdrehten Varianten, wie z.B. STN
15 oder SBE, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

20 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine mittlere positive dielektrische Anisotropie.
25

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet
30 sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedere

5 Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten, welche sich gleichzeitig durch sehr günstige Werte für den spezifischen Widerstand auszeichnen. Hierdurch lassen sich insbesondere bei Medien für Aktive-Matrix-Displays oder Supertwistdisplays deutliche Vorteile erzielen.

10 Ähnliche Verbindungen mit einer 2-substituierten Methylencyclobutangruppe sind bereits bekannt. Diese weisen jedoch keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf.

15 W.R. Dolbier, et al., Tetrahedron Letters 28 (14), 1491-1492, 1987, beschrieben z. B. die Herstellung von 3-Phenyl-1-(difluormethylen)-cyclobutan und 3-Phenyl-2,2-difluor-1-methylen-cyclobutan und Cycloaddition von Difluoralken an Styrol.

20 Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

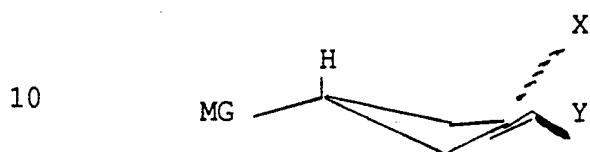
25 Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der

30

Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellen-
spannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I mit einer chiralen Gruppe der Formel



worin X und Y voneinander verschieden sind, und MG einen mesogenen Rest bedeutet,

15

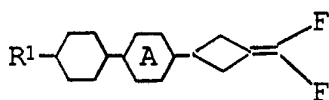
eignen sich insbesondere als Dotierstoffe für chirale getil-
tete smektische Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbe-
reich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

20

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I, insbesondere die optisch aktiven Verbindungen der Formel I, worin X und Y voneinander verschieden sind, sowie die Verbindungen der Formel IA,

25

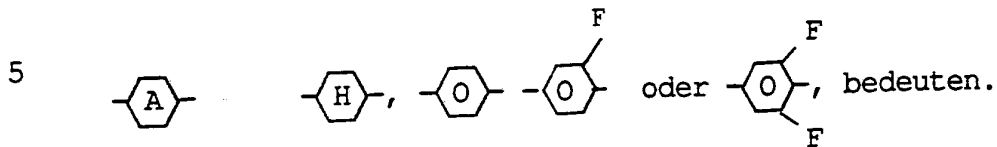


IA,

30

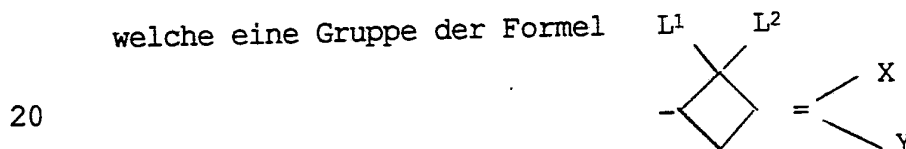
worin

R¹ Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen, und



10 Gegenstand der Erfindung sind insbesondere solche Verbindungen der Formel I, worin mindestens einer der Reste A¹ und A² gegebenenfalls durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet.

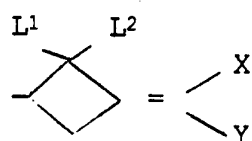
15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung, welche eine Gruppe der Formel



25 worin L¹, L², X und Y die angegebene Bedeutung besitzen, aufweist, vorzugsweise einer Verbindung der Formel I, insbesondere chiral getiltete Medien mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I. Sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten, insbesondere Matrix-Flüssigkristallanzeigen.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden

Cbu=-CXY einen Rest der Formel



5

Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexylenrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylene-
rest, PheF einen ein- oder zweifach durch Fluor substituierten 1,4-Phenylene-

10

rest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bi einen Bicyclo(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert sein können.

15

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia bis Ib:



20

Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ic bis If:



25



sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Ig bis In:

30



	$R^1-A^1-A^1-A^2-Z^2-Cbu=CXY$	Ij
	$R^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^2-Cbu=CXY$	Ik
	$R^1-A^1-Z^1-A^1-A^2-Z^2-Cbu=CXY$	Il
	$R^1-A^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-Cbu=CXY$	Im
5	$R^1-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^2-Z^2-Cbu=CXY$	In

Darunter sind besonders diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ii und Il bevorzugt.

10 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ia umfassen diejenigen der Teilformeln Iaa bis Iah:

	$R^1-Phe-Cbu=CXY$	Iaa
	$R^1-Bi-Cbu=CXY$	Iab
	$R^1-Dio-Cbu=CXY$	Iac
15	$R^1-Pyr-Cbu=CXY$	Iad
	$R^1-Pyd-Cbu=CXY$	Iae
	$R^1-Cyc-Cbu=CXY$	Iaf
	$R^1-Dit-Cbu=CXY$	Iag
20	$R^1-Che-Cbu=CXY$	Iah

Darunter sind diejenigen der Formeln Iaa, Iab, Iac, Iad, Iaf und Iag besonders bevorzugt.

25 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ib umfassen diejenigen der Teilformeln Iba bis Ibm:

	$R^1-Phe-CH_2CH_2-Cbu=CXY$	Iba
	$R^1-Phe-OCH_2-Cbu=CXY$	Ibb
30	$R^1-Cyc-CH_2CH_2-Cbu=CXY$	Ibc
	$R^1-Dio-CH_2-CH_2-Cbu=CXY$	Ibd
	$R^1-Phe-COO-Cbu=CXY$	Ibe

	$R^1\text{-Cyc-COO-Cbu=XY}$	Ibf
	$R^1\text{-A}^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cbu=XY}$	Ibg
	$R^1\text{-A}^1\text{-C}\equiv\text{C-Cbu=XY}$	Ibh
	$R^1\text{-A}^1\text{-CH}_2\text{O-Cbu=XY}$	Ibi
5	$R^1\text{-A}^1\text{-OCH}_2\text{-Cbu=XY}$	Ibj
	$R^1\text{-A}^1\text{-COO-Cbu-XY}$	Ibk
	$R^1\text{-A}^1\text{-OCO-Cbu=XY}$	Ibl
	$R^1\text{-Che-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cbu=XY}$	Ibm

10 Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ic umfassen diejenigen der Teilformeln Ica bis Icm:

	$R^1\text{-Phe-Phe-Cbu=XY}$	Ica
	$R^1\text{-Phe-Pyd-Cbu=XY}$	Icb
15	$R^1\text{-Phe-Dio-Cbu=XY}$	Icc
	$R^1\text{-Cyc-Cyc-Cbu=XY}$	Icd
	$R^1\text{-Dio-Cyc-Cbu=XY}$	Ice
	$R^1\text{-Pyd-Phe-Cbu=XY}$	Icf
	$R^1\text{-Pyr-Phe-Cbu=XY}$	Icg
20	$R^1\text{-Phe-Pyr-Cbu=XY}$	Ich
	$R^1\text{-Cyc-Phe-Cbu=XY}$	Ici
	$R^1\text{-Dit-Phe-Cbu=XY}$	Icj
	$R^1\text{-Dio-Phe-Cbu=XY}$	Ick
	$R^1\text{-Che-Phe-Cbu=XY}$	Icl
25	$R^1\text{-Phe-Che-Cbu=XY}$	Icm

Darunter sind diejenigen der Formeln Ica, Icc, Icd, Ice, Ici und Icj besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Id umfassen diejenigen der Teilformeln Ida bis Idm:

	R ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ida
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Bi-Z ¹ -Cbu=CXY	Idb
5	R ¹ -Phe-Z ¹ -Dio-Z ¹ -Cbu=CXY	Idc
	R ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Idd
	R ¹ -Dio-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Ide
	R ¹ -Pyd-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Idf
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyd-Z ¹ -Cbu=CXY	Idg
10	R ¹ -Pyr-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Idh
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyr-Z ¹ -Cbu=CXY	Idi
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Idj
	R ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Idk
	R ¹ -Dio-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Idl
15	R ¹ -Che-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Idm

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel Ie umfassen diejenigen der Teilformeln Iea bis Iek:

20	R ¹ -Pyr-Z ¹ -Phe-Cbu=CXY	Iea
	R ¹ -Dio-Z ¹ -Phe-Cbu=CXY	Ieb
	R ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-Cbu=CXY	Iec
	R ¹ -Cyc-Z ¹ -Dio-Cbu=CXY	Ied
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-Cbu=CXY	Iee
25	R ¹ -Dio-Z ¹ -Cyc-Cbu=CXY	Ief
	R ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Cbu=CXY	Ieg
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Dio-Cbu=CXY	Ieh
	R ¹ -Pyd-Z ¹ -Phe-Cbu=CXY	Iei
	R ¹ -Phe-Z ¹ -Pyr-Cbu=CXY	Iej
30	R ¹ -Phe-Z ¹ -Che-Cbu=CXY	Iek

Die bevorzugten Verbindungen der Teilformel If umfassen diejenigen der Teilformeln Ifa bis Ifp

	R ¹ -Pyr-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifa
5	R ¹ -Pyr-Phe-OCH ₂ -Cbu=CXY	Ifb
	R ¹ -Bi-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifc
	R ¹ -Phe-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifd
	R ¹ -Pyr-Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Ife
	R ¹ -Cyc-Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Iff
10	R ¹ -Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CXY	Ifg
	R ¹ -Pyd-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifh
	R ¹ -Dio-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifi
	R ¹ -Dio-Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifj
	R ¹ -Phe-Cyc-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifk
15	R ¹ -Phe-Pyd-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifl
	R ¹ -Che-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifm
	R ¹ -Phe-Che-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifn
	R ¹ -Cyc-Phe-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifo
	R ¹ -Cyc-Dio-Z ¹ -Cbu=CXY	Ifp

20

Die bevorzugten Verbindungen der Formeln Ig umfassen diejenigen der Formeln Iga bis Igf:

	R ¹ -Phe-Phe-Phe-Cbu=CXY	Iga
25	R ¹ -Cyc-Phe-Phe-Cbu=CXY	Igb
	R ¹ -Cyc-Cyc-Phe-Cbu=CXY	Igc
	R ¹ -Phe-Cyc-Cyc-Cbu=CXY	Igd
	R ¹ -Cyc-Cyc-Cyc-Cbu=CXY	Ige
	R ¹ -Cyc-Phe-Phe-Cbu=CXY	Igf

30

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln sind die Reste X und Y vorzugsweise verschieden voneinander.

Somit bedeutet die endständige Gruppe $\text{Cbu}=\text{CXY}$ vorzugsweise eine Gruppe der Formeln 1 bis 8:

	$\text{Cbu}=\text{CHF}$	1
	$\text{Cbu}=\text{CHCl}$	2
5	$\text{Cbu}=\text{CHCF}_3$	3
	$\text{Cbu}=\text{CFCl}$	4
	$\text{Cbu}=\text{CF}-\text{CF}_3$	5
	$\text{Cbu}=\text{CCl}-\text{CF}_3$	6
10	$\text{Cbu}=\text{CF}_2$	7
	$\text{Cbu}=\text{CCl}_2$	8

R^1 bedeutet vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy. A^1 oder A^2 bedeuten bevorzugt Phe, Cyc, Che, Pyr oder Dio. Bevorzugt
15 enthalten die Verbindungen der Formel I nicht mehr als einen der Reste Bi, Pyd, Pyr, Dio oder Dit.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller
Teilformeln, in denen A^1 und/oder A^2 ein- oder zweifach durch
20 F oder einfach durch CN substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet.
Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen und 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6-Difluor-1,4-phenylen, 3,5-Difluor-1,4-phenylen sowie 2-Cyan-1,4-phenylen und 3-Cyan-1,4-phenylen.

25

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formeln I, in denen A^2 unsubstituiertes oder ein- oder zweifach
durch F substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet.

30

Z¹ und Z² bedeuten bevorzugt eine Einfachbindung, -CO-O-,
-O-CO- und -CH₂CH₂-, in zweiter Linie bevorzugt -CH₂O- und
-OCH₂-.

5 Falls R¹ einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so
kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist
er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet
demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Hep-
tyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy,
10 ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tri-
decyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy,
Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (=
15 Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Me-
thoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxa-
hexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-
oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-,
3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

20 Falls R¹ einen Alkenylrest bedeuten, so kann dieser geradket-
tig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und
hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl,
Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl,
25 Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder
Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-,
2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-,
6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-
oder Dec-9-enyl.

30

Falls R¹ einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionylloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R¹ einen Alkenylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO-ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R^1 verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

5 Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen
10 sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien. Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht
15 mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy,
20 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctaroyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy,
25 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl.

Bevorzugte optisch aktive Verbindungen der Formel I enthalten
30 als chiralen Rest eine Gruppe der Formel



5 worin X und Y voneinander verschieden sind.

Falls R^1 einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er
 10 verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-
 15 Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R^1 verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.
 25

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

30 Vorzugsweise bedeutet R^1 , F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder OCF_2H , insbesondere wenn X und Y H oder Alkyl bedeuten. L^1 und L^2 sind

vorzugsweise gleich und bedeuten F, Cl oder H, insbesondere H.

5 Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

10 In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyc und Piperidin trans-1,4-disubstituiert sind. Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Pyd, Pyr, Dit und/oder Dio enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-Stellungsisomeren.

15 Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 1 aufweisen, sind die der Teilformeln I1a bis I1n:

20	alkyl-Cyc-Cbu=CHF	I1a
	alkyl-Phe-Cbu=CHF	I1b
	alkyl-Cyc-Cyc-Cbu=CHF	I1c
	alkyl-Cyc-Phe-Cbu=CHF	I1d
	alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHF	I1e
25	alkyl-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHF	I1f
	alkyl-Phe-CO-O-Cbu=CHF	I1g
	alkyl-Cyc-CO-O-Cbu=CHF	I1h
	alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu=CHF	I1i
	alkyl-Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHF	I1j
30	alkyl-Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHF	I1k

alkyl-Phe-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHF	I1l
alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cyc-Cbu=CHF	I1m
alkyl-Cyc-PheF-Cbu=CHF	I1n

- 5 Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 2 aufweisen, sind diejenigen der Teilformeln I2a bis I2o:

alkyl-Phe-Cbu=CHCl	I2a
10 alkyl-Cyc-Cbu=CHCl	I2b
alkyl-Cyc-Phe-Cbu=CHCl	I2c
alkyl-Cyc-Cyc-Cbu=CHCl	I2d
alkyl-Phe-Phe-Cbu=CHCl	I2e
alkyl-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHCl	I2f
15 alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHCl	I2g
alkyl-Cyc-CO-O-Cbu=CHCl	I2h
alkyl-Phe-CO-O-Cbu=CHCl	I2i
alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu=CHCl	I2j
alkyl-Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHCl	I2k
20 alkyl-Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHCl	I2l
alkyl-Phe-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CHCl	I2m
alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cyc-Cbu=CHCl	I2n
alkyl-Cyc-PheF-Cbu=CHCl	I2o

25

- Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 7 enthalten, sind diejenigen der Teilformeln I7a bis I7o:

30 alkyl-PheF-Cbu=CF ₂	I7a
alkyl-Cyc-Cbu=CF ₂	I7b

	alkyl-Cyc-Phe-Cbu=CF ₂	I7c
	alkyl-Cyc-Cyc-Cbu=CF ₂	I7d
	alkyl-Phe-Phe-Cbu=CF ₂	I7e
	alkyl-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CF ₂	I7f
5	alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CF ₂	I7g
	alkyl-Cyc-CO-O-Cbu=CF ₂	I7h
	alkyl-Phe-CO-O-Cbu=CF ₂	I7i
	alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu=CF ₂	I7j
10	alkyl-Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CF ₂	I7k
	alkyl-Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CF ₂	I7l
	alkyl-Phe-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CF ₂	I7m
	alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cyc-Cbu=CF ₂	I7n
	alkyl-Cyc-PheF-Cbu=CF ₂	I7o

15

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche eine Gruppe der Formel 8 aufweisen, sind diejenigen der Formeln I8a bis I8o:

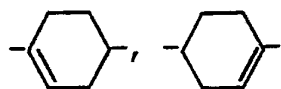
20	alkyl-Phe-Cbu=CCl ₂	I8a
	alkyl-Cyc-Cbu=CCl ₂	I8b
	alkyl-Cyc-Phe-Cbu=CCl ₂	I8c
	alkyl-Cyc-Cyc-Cbu=CCl ₂	I8d
25	alkyl-Phe-Phe-Cbu=CCl ₂	I8e
	alkyl-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CCl ₂	I8f
	alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CCl ₂	I8g
	alkyl-Cyc-CO-O-Cbu=CCl ₂	I8h
	alkyl-Phe-CO-O-Cbu=CCl ₂	I8i
30	alkyl-Cyc-Phe-C≡C-Cbu=CCl ₂	I8j
	alkyl-Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CCl ₂	I8k

alkyl-Cyc-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CCl ₂	I8l
alkyl-Phe-Phe-CH ₂ CH ₂ -Cbu=CCl ₂	I8m
alkyl-Cyc-CH ₂ CH ₂ -Cyc-Cbu=CCl ₂	I8n
alkyl-Cyc-PheF-Cbu=CCl ₂	I8o

5

In den voranstehenden Verbindungen der Teilformeln I1a bis I1m, I2a bis I2n, I7a bis I7n und I8a bis I8n bedeuten alkyl- jeweils Alkyl bzw. Alkoxygruppen mit 1 bis 12 C-Atomen.

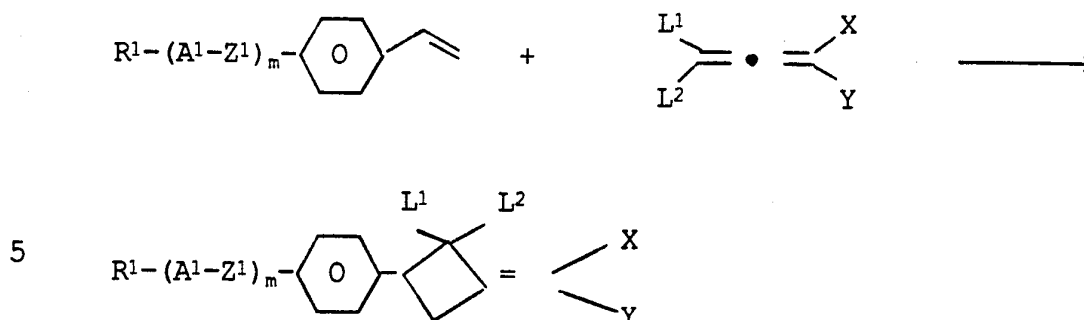
- 10 Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



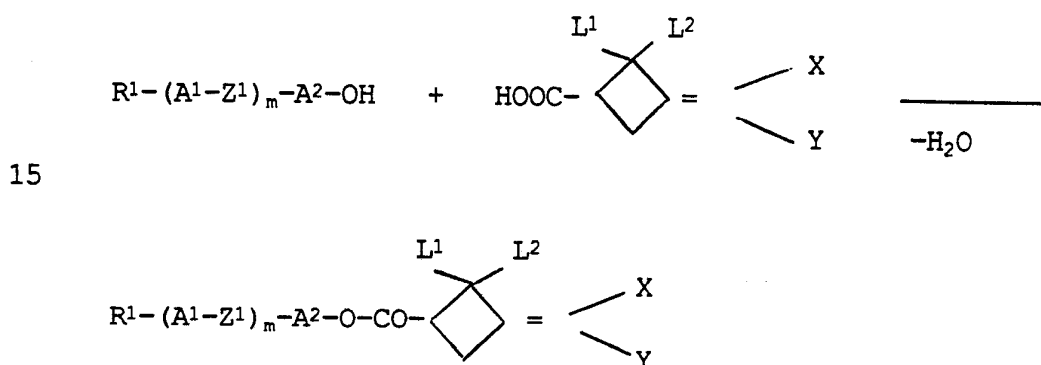
- 15 Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten
- 20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

- 25 Die Verbindungen der Formel I können z.B. in Analogie zu den von Dobier et al. (J. Am. Chem. Soc. 107 (12), 3626-31 (1985)) beschriebenen Verfahren durch Cycloaddition von Alkenen an Styrolerivate hergestellt werden (vgl. Schema I):

30



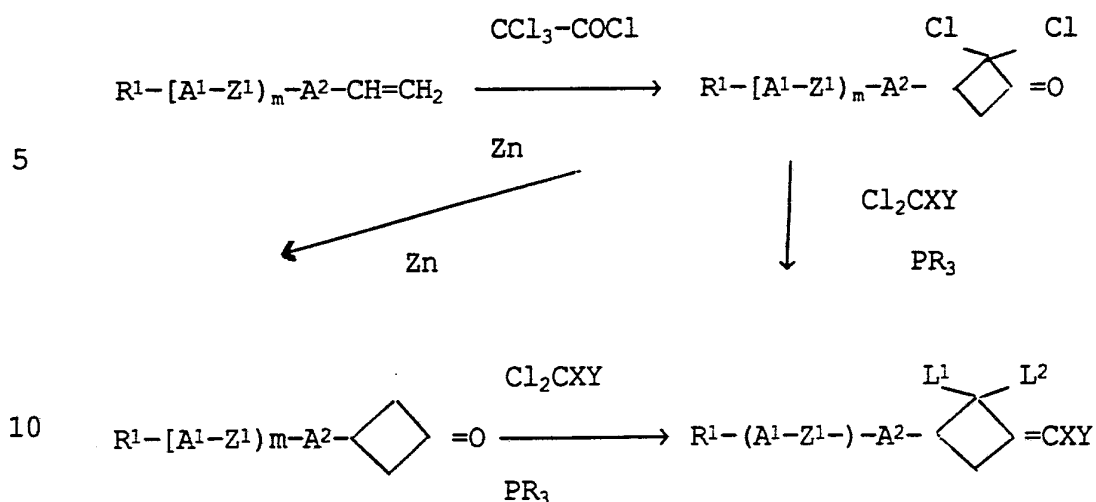
Die Verbindungen der Formel I, worin Z^2 -O-CO- bedeutet,
lassen sich durch Veresterung 3-Methylencyclobutansäure gemäß
10 Schema 2 erhalten



20 Die Methylencyclobutancarbonsäure-Derivate können aus den
entsprechenden Nitrilen mit wäßriger Natronlauge hergestellt
werden (z.B. Gripps et al., Am. Soc. 81 (1959), 2723-2728).

25 Weiterhin können die Verbindungen der Formel I aus den ent-
sprechenden 3-substituierten Cyclobutanonen durch Kondensa-
tion mit Methan-Derivaten nach C. Burton et al., Tetrahedron
Lett. 29 (24), 3003-6 (1988) bzw. J. Fried, et al., Tetrahe-
dron Lett. 25, 4329 (1984) in Gegenwart einesw Phosphins

hergestellt werden (z.B. Schema 3)



15 Weiterhin können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere

reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

20 Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an

25 Stelle einer $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--}$ -Gruppe eine --CH=CH-- -Gruppe und/oder an Stelle einer $\text{--CH}_2\text{--}$ -Gruppe eine --CO-- -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei

Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können mit NaBH₄ oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

5 Verbindungen der Formel I, die ansonsten der Formel I entsprechen, aber an Stelle von 1,4-Phenylresten 1,4-Cyclohexenylreste besitzen, können zum Beispiel mit DDQ (Dichlor-dicyanobenzochinon) in einem geeigneten Lösungsmittel oxidiert werden.

10 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate), insbesondere der Formel IV, mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten), insbesondere der Formel V, 15 oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren 20 hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch 25 gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metall-alkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie 30 Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie z.B. Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie z. B. Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie z. B. DMF oder Phosphorsäurehexamethyl-
5 triamid, Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

10 Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle des Restes CN eine CONH₂-Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische
15 Säurechloride wie SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, SO₂Cl₂, COCl₂, ferner P₂O₅, P₂S₅, AlCl₃ (z.B. als Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten
20 Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

25 Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten
30

Lösungsmittel wie z. B. Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

5 Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, insbesondere der Formel VI bzw. VII, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, 10 KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, 15 DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Formel I 20 mit einem Cyanid umgesetzt werden, vorzugsweise mit einem Metallcyanid wie z. B. NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z. B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° 25 und 200°.

Verbindungen der Formel I, worin A¹ durch mindestens ein F-Atom und/oder eine CN-Gruppe substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der 30

Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.

5 Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden zwecksmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol hergestellt, 10 vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie z.B. Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluol-sulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige 15 Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum 20 Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und 25 die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten 30 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 Benzoessäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, 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
5	$R' - L - CH_2CH_2 - E - R''$	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-,
 10 -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl
 15 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 Reste 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,
 25 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-.

5 R' und R" bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste
10 meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R" -CN, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, F, Cl oder -NCS; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der
15 vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:
25

Gruppe 1: 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %,
Gruppe 2: 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 50 %, 30

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100 % ergeben.

5 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
10 drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten
15 ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

20 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
25 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-
30 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.

5

Es bedeuten ferner:

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.

10

15	DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
	DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
	DDQ	Dichlordicyanobenzochinon
	DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
	HMTAP	Hexamethyltriaminophosphin
20	KOT	Kalium-tertiär-butanolat
	PCC	Pyridiniumchlorochromat
	THF	Tetrahydrofuran
	TPP	Triphenylphosphin
	pTSOH	p-Toluolsulfonsäure

25

30

Beispiel 1

Darstellung von 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan

5

A) 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-vinylbenzol

10

Ein Gemisch aus 1 mol 4-(trans-Pentylcyclohexyl)-brombenzol und 3 l THF wird bei -70 °C mit 1 mol BuLi versetzt. Zu dem Reaktionsgemisch werden anschließend ein Gemisch aus 0,5 mol Zinkbromid in 1 l THF zugegeben und 30 Minuten bei -65 °C gerührt. Anschließend werden 1 mol Vinylbromid und 0,022 mol Nickel(II)chlorid/TPP hinzugegeben.

15

Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Styrol-Derivat wird ungereinigt weiterverarbeitet.

20

B) 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-2,2-dichlor-cyclobutanon

25

Ein Gemisch aus 0,25 mol 1A, 23,0 g Zink-Kupfer (3 % Kupfer) und 800 ml Diethylether wird innerhalb 15 Minuten mit 0,25 ml Trichloracetylchlorid versetzt und anschließend 8 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt, welches ungereinigt weiterverarbeitet wird.

30

C) 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenyl]-cyclobutanon

Ein Gemisch aus 0,144 mol 1B, 0,53 mol Zink-Pulver und 880 ml Eisessig wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt, welches unge-
5 reinigt weiterverarbeitet wird.

D)

Ein Gemisch aus 1,5 mol Dibromidfluormethan, 100 ml Tetraglyme wird bei 0 °C mit einem Gemisch aus 0,3 mol Hexamethyltriaminophosphin und 50 ml Tetraglyme versetzt.
10 Anschließend werden 0,075 und 1C hinzugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus 100 ml Ethanol/Ethylacetat erhält man das
15 reine Produkt, K 42 I, $\Delta\epsilon$ +2,85, Δn 0,071.

Analog werden hergestellt

3-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
20

3-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan

3-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan

3-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
25

3-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-phenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan

30

- 3-[4-[trans-4-Ethylcyclohexyl)-2,3-difluorophenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 3-[4-[trans-4-Propylcyclohexyl)-2,3-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 5 3-[4-[trans-4-Pentylcyclohexyl)-2,3-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-[4-[trans-4-Hexylcyclohexyl)-2,3-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 10 3-[4-[trans-4-Heptylcyclohexyl)-2,3-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-[4-[trans-4-Ethylcyclohexyl)-2,6-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-[4-[trans-4-Propylcyclohexyl)-2,6-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan,
- 15 3-[4-[trans-4-Pentylcyclohexyl)-2,6-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan, K 29 I
- 3-[4-[trans-4-Hexylcyclohexyl)-2,6-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 20 3-[4-[trans-4-Heptylcyclohexyl)-2,6-difluorophenyl]-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Propylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 25 3-(trans-4-Butylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 3-(trans-4-Octylcyclohexyl)-1-(difluormethylen)-cyclobutan
- 30

- 3-[trans,trans-4-(4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan, Δn 0,073, $\Delta \epsilon$ = 4,20
- 3-[trans,trans-4-(4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan, Δn 0,058, $\Delta \epsilon$ = 2,97
- 5 3-[trans,trans-4-(4-Butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan, K 40 S_B 99 N 104 I, $\Delta \epsilon$ = 3,03, Δn = 0,067
- 3-[trans,trans-4-(4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan, K 38 S_B 99 N 112,1 I, $\Delta \epsilon$ = 4,18, Δn =
- 10 0,072
- 3-[trans,trans-4-(4-Hexylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 3-[trans,trans-4-(4-Heptylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 15 3-[4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 3-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 20 3-[4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 3-[4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 25 3-[4-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan
- 3-[4-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-fluorphenyl]-1-(difluoromethylen)-cyclobutan

Beispiel 2

Herstellung von (4-[trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyl)-3-isopropylidencyclobutancarbonsäureester

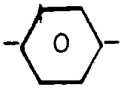
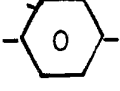
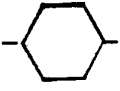
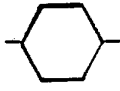
- 5 Zu einem Gemisch aus 0,1 mol 3-Isopropylidencyclobutancarbonsäureester (hergestellt nach Gripps et al., Am. Soc. 81 (1959), 2723-2728) 0,1 mol 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenol und 100 ml Dichlormethan gibt bei 0 °C ein Gemisch aus 0,11 mol DCC und 50 ml Dichlormethan. Nach 16stündigem Rühren
 10 bei Raumtemperatur, Abtrennen der festen Bestandteile und üblicher Aufarbeitung erhält man das Produkt.

Analog werden hergestellt:

15	$R^1 - \text{A}^1 - (-\text{A}^2-)_n - \text{OCO} - \text{Cyclobutyl} - \text{CX}_2$				
	R^1			n	X
20	C_5H_{11}			1	Cl
	C_3H_7			1	Cl
	C_3H_{11}			1	Cl
25	C_3H_7		-	0	Cl
	C_5H_{11}		-	0	Cl

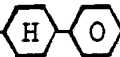
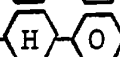
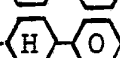
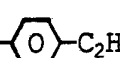
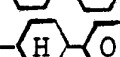
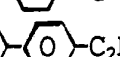
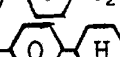
30

- 38 -

	C_3H_7		-	0	Cl
	C_5H_{11}		-	0	Cl
5	C_5H_{11}			1	CH_3

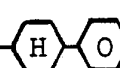
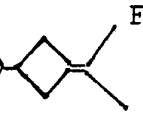
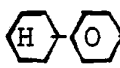
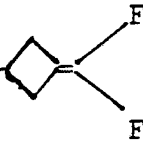
Beispiel 3

10 Zu einer neutralen Basismischung (B) bestehend aus

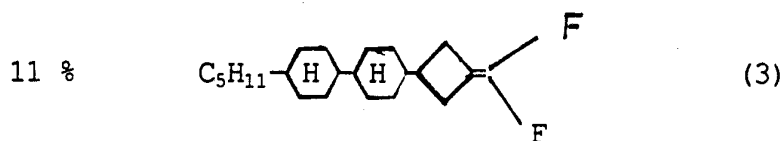
22 %	C_3H_7 - 	C_2H_5		
20 %	C_3H_7 - 	OCH_3		
15 %	C_3H_7 - 	OC_2H_5		
19 %	C_3H_7 - 		C_2H_5	
14 %	C_5H_{11} - 		C_2H_5	
5 %	C_3H_7 - 			C_3H_7
5 %	C_3H_7 - 			C_5H_{11}

20

werden jeweils:

15 %	C_5H_{11} - 		(1)
11 %	C_3H_7 - 		(2)

30



gegeben.

5

Die so erhaltenen Mischungen werden in eine Testzelle gefüllt.

Die "Voltage holding ratio" dieser Zellen wird bei Raumtemperatur HR (RT) und nach Erhitzen auf 100 °C HR (100) gemessen.

10

Mischung	HR (RT)	HR (100)
B	99,0	98,4
B + (1)	98,2	94,2
15 B + (2)	98,2	97,0
B + (3)	98,0	94,3

Die Messung der "holding ratio" erfolgte nach: G. Weber et al. Liquid Crystals 5, 1320 (1989).

20

Die Verbindungen (1), (2) und (3) sind somit zur Herstellung von Mischungen mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanzen und hohen Werten der holding ratio insbesondere für Aktivmatrix-Anzeigen geeignet.

25

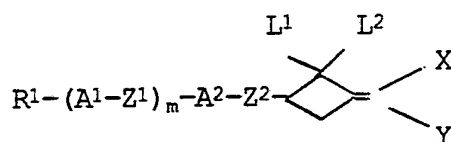
30

5

Patentansprüche

1. Methylenecyclobutanderivate der Formel I

10



wobei

15

R¹ Halogen, CN, CF₃, -OCF₃, -OCF₂H oder einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN, Halogen oder CF₃, substituierten Alkyl- oder Alkenyl- oder Perfluoralkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -S-, , , -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß S- und/oder O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25

A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander eine

30

(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

(c) Rest aus der Gruppe 1,3-Cyclobutyl, 1,3-Bicyclo(1,1,1)pentyl, 1,4-Cyclohexenyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octyl, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a) und (b) ein- oder mehrfach durch CN oder Halogen substituiert sein können,

L¹ und L² jeweils H, F oder Cl,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CH₂CH₂-, -C≡C-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=N-, -N=CH-, -CH₂S-, -SCH₂-, eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CHHalogen- oder -CHCN- ersetzt sein kann,

X und Y jeweils unabhängig voneinander F, Cl, Br, CF₃, CN, CO₂ oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, einer der Reste X und Y auch H, und

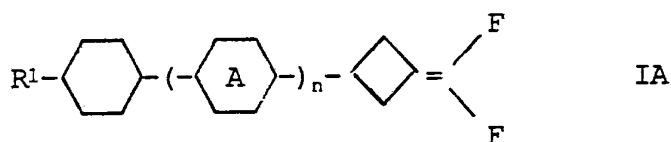
m 0, 1, 2 oder 3

bedeuten,

mit der Maßgabe, daß im Falle $m = 0$, A^2 1,4-Phenylen und Z^2 eine Einfachbindung X und Y nicht gleichzeitig F bedeuten.

- 5 2. Derivate der Formel I nach Anspruch 1, worin mindestens einer der Reste A^1 und A^2 , gegebenenfalls durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, Pyrimidin, 2-5,diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet.

- 10 3. Derivate nach Anspruch 1 der Formel IA

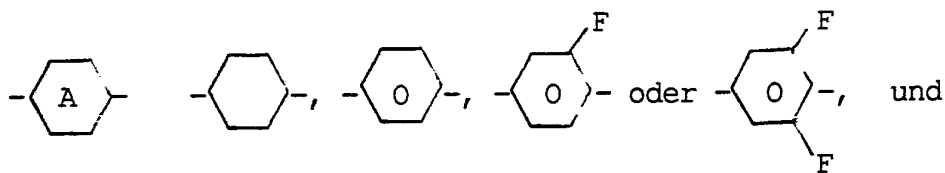


15

worin

R^1 Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen

20



25

n 0 oder 1

bedeuten.

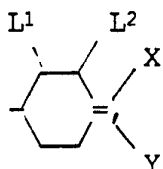
30

4. Optisch aktive Methylen-cyclobutanderivate der Formel I dadurch gekennzeichnet, daß X und Y voneinander verschieden sind.

5. Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien für elektrooptische Anzeigen.

6. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komp-

5

nente eine Gruppe der Formel  worin L¹, L², X und Y die angegebene Bedeutung besitzen, aufweist.

10

7. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist.

15

8. Chiral getiltetes flüssigkristallines Medium mit mindestens einer achiralen Komponente und mindestens einer chiralen Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine chirale Komponente ein optisch aktives Methylencyclobutan-Derivat der Formel I nach Anspruch 4 ist.

20

9. Elektrooptische Anzeige, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 6 bis 8 enthält.

25

10. Matrix-Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6, 7 oder 8 enthält.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP92/00478

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁵ : C07C 22/00; C09K 19/30; C07C 22/04; C07C 69/74 G02F 1/13		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁵	C09K; C07C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	WO, A, 8809322 (MERCK PATENT GMBH) 1 December 1988 see the whole document ---	1,5-10
A	EP, A, 0330216 (CHISSO CORPORATION) 30 August 1989 see the whole document ---	1,5-10
A	TETRAHEDRON LETTERS. volume 28, No. 14, 1987, OXFORD GB pages 1491 - 1492; WILLIAM R. DOLBIER : "The effect of styrene alpha-substituents on the regiochemistry of (2+2) cycloadditions with difluoroallene" see the whole document -----	1
¹⁰ * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "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. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
24 April 1992 (24.04.92)		18 May 1992 (18.05.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200478
SA 56944**

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
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8809322	01-12-88	DE-A- 3717484 JP-T- 1503387	01-12-88 16-11-89
EP-A-0330216	30-08-89	JP-A- 1216967 US-A- 4880562	30-08-89 14-11-89

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07C22/00; C09K19/30; C07C22/04; C07C69/74
G02F1/13

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C09K ; C07C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,8 809 322 (MERCK PATENT GMBH) 1. Dezember 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,5-10
A	EP,A,0 330 216 (CHISSO CORPORATION) 30. August 1989 siehe das ganze Dokument ---	1,5-10
A	TETRAHEDRON LETTERS. Bd. 28, Nr. 14, 1987, OXFORD GB Seiten 1491 - 1492; WILLIAM R. DOLBIER: 'The effect of styrene alpha-substituents on the regiochemistry of (2+2) cycloadditions with difluoroallene' siehe das ganze Dokument ---	1

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "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)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "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
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "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
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. APRIL 1992

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 05. 92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

BESLIER L.M.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200478
SA 56944

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

24/04/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8809322	01-12-88	DE-A- 3717484 JP-T- 1503387	01-12-88 16-11-89
EP-A-0330216	30-08-89	JP-A- 1216967 US-A- 4880562	30-08-89 14-11-89

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82