

92105237
中文說明書替換本

號專利申請案 月 日修(更)正本
民國 98 年 10 月 29 日修正

840366

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92105237

※IPC 分類：

※申請日期： 92 年 03 月 11 日

壹、發明名稱：

(中文) 製備環化合物類之方法

(英文) Process for the preparation of ring compounds

貳、發明人 (共 4 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 達特里福·保魯斯

(英文) Pauluth, Detlef

住居所地址：(中文) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(英文) Frankfurter Strasse 250, 64293

Darmstadt, Germany

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 麥克專利有限公司

(英文) Merck Patent GmbH

住居所地址：(中文) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(或營業所) (英文) Frankfurter Strasse 250, D-64293

Darmstadt Germany

國 籍：(中文) 德國

(英文) GERMANY

代 表 人：(中文) 1. 俄曼 2. 史卡特勒

(英文) 1. Eiermann, 2. Schuttler,

發明人 2

姓名：(中文) 皮爾·奇司

(英文) Kirsch, Peer

住居所地址：(中文) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(英文) Frankfurter Strasse 250, 64293

Darmstadt, Germany

發明人 3

姓名：(中文) 彼得·包勒

(英文) Bauerle, Peter

住居所地址：(中文) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(英文) Frankfurter StraBe 250, 64293

Darmstadt, Germany

發明人 4

姓名：(中文) 奧利佛·迪格

(英文) Deeg, Oliver

住居所地址：(中文) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(英文) Frankfurter StraBe 250, 64293

Darmstadt, Germany

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.德國 ; 2002/03/15 ; 102 11 597.4

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備環化合物之方法，其藉由以鈴木(Suzuki)偶合、之後的鹵素－去金屬化反應和最後的鈴木偶合為基礎的組合合成達成。此鈴木偶合分別以硼酸或硼酸酯進行。類似地，本發明係關於相關環化合物及用於此目的的新穎合成單元。根據本發明之環化合物以作為液晶混合物的構份為佳。

【先前技術】

以前的技術提出芳族硼化合物(如：硼酸和其衍生物)和芳族鹵素化合物之鈰催化的交錯偶合反應(EP 0 470 795 A1)，其於有機合成範圍之使用亦行之有年。EP 0 470 795 A1中所述方法基於使用鈰(0)錯合物(特別是參(三苯基膦)鈰(0))的均相催化法。其缺點在於此方法中，錯合物對氧化反應敏感，使它們損失活性。因為活性改變，此方法難再製，有時產率極低。此外，這些錯合物非常昂貴。

DE 44 26 671 A1描述一種用以製備多環芳族化合物的方法，其使芳族硼化合物與芳族鹵素化合物或全氟烷基磺酸鹽交錯偶合，此處使用鈰催化，於至少一種水溶性錯合配位子存在時進行。此方法以包含有機相和水相的2-相系統進行，此處，鈰觸媒溶解於有機相中。此方法的缺點在於此反應的前提是兩相的混合非常良好。此外，因為所用觸媒，此方法亦非常昂貴。

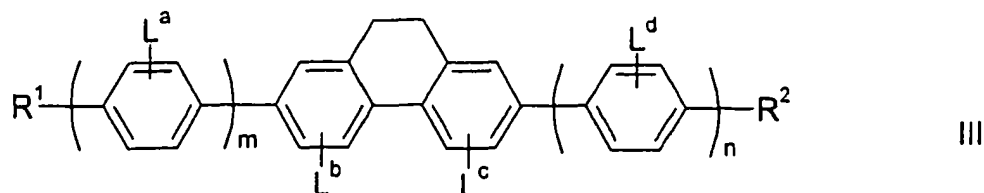
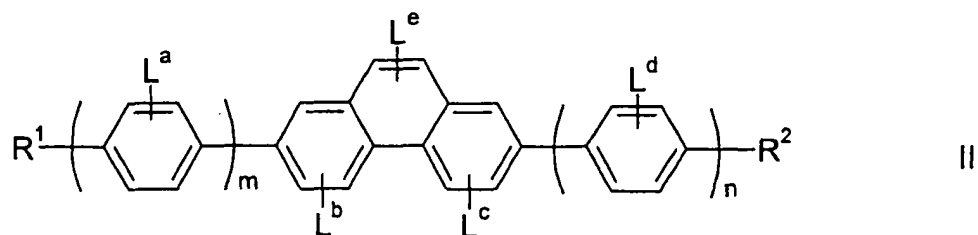
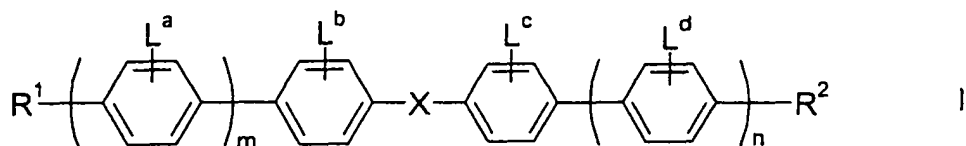
(2)

由以前的技術，本發明的目的是要提出一種方法或發展出組合合成策略，以此方法可以高產率、高轉化率及少數反應步驟得到產物。

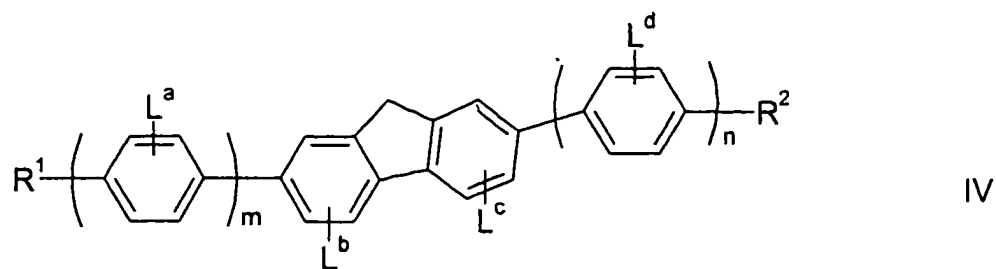
【發明內容】

根據本發明達到此目的，其中，此方法具有如申請專利範圍第1項之特徵，液晶環化合物具有如申請專利範圍第14項之特徵，所用合成單元是具有如申請專利範圍第17和19項之特徵的硼酸或硼酸酯。相關申請專利範圍指出較佳實施例。

根據本發明，提出一種製備通式 I 至 IV 表示的環化化合物的方法

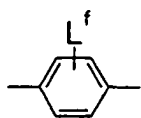


(3)



這些式中， m 和 n 彼此相同或不同，可以是 0 或 1， $(m+n)$ 和是 1 或 2。特別佳的情況中， $m=n=1$ ，即， $(m+n)$ 和 = 2。

X 是單鍵、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或



， X 以單鍵為佳。

L 彼此相同或相異，是 R 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 OR 、 SH 、 SR 、 CN 、 NO_2 、 NO 、 CHO 、 COOH 、 COOR 、 CONH_2 、 CONHR 、 CONR_2 、 CF_3 、 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ，此處 R 是具 1 至 12 個碳原子的烷基、烯基或醯基或具 6 個碳原子的芳基，有須要時，其可經具 1 至 12 個碳原子的烷基取代。較佳情況中， L 彼此相同或相異，分別是 F 、 Cl 、 CF_3 或 CH_3 ，特別佳者是 F 。

指示符號 a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 彼此相同或相異、是 0、1 或 2， $a+b+c+d+e+f$ 值介於 1 和 8 之間，以介於 3 和 8 之間為佳，介於 4 和 8 之間特別佳。式 I 至 IV 表示的芳族環系統中的一或兩個 CH 基團可被 N 所代替。

R^1 和 R^2 彼此相同或相異，是 H 、 F 、 Cl 、 CN 或 NCS 。 R^1 和 / 或 R^2 可以是直鏈或支鏈，視情況地為具 1 至 12 個

(4)

碳原子的對掌烷基或烷氧基或具2至8個碳原子的烯基或炔基，此處，這些有機基團中的一個 CH_2 基團亦可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{COO}-$ 所代替，使得雜原子未直接彼此連接和 / 或一或多個 H 可被鹵素 (以 F 為佳) 所代替。 R^1 和 / 或 R^2 以具1至7個碳原子的直鏈烷基為佳。另一較佳實施例中， R^2 是具1至12個碳原子的對掌烷基。

$m=0$ 或 $n=0$ 時， R^1 或 R^2 中的一個 CH_2 基團以經下列基團之一替代為佳：

a) 反-1,4-伸環己基，其中，一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 $-\text{O}-$ 和 / 或 $-\text{S}-$ 所代替，

b) 選自 1,4-二環 [2.2.2] 伸辛基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基和 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基，或

c) 1,4-伸環己烯基。

基團 a)、b) 和 c) 亦可被 CN 和 / 或鹵素所取代。

如果前面和下面式中的 R^1 和 / 或 R^2 是烷基，此可為直鏈或支鏈。特別佳者是具1、2、3、4、5、6或7個碳原子的直鏈，據此，是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或庚基，此外是辛基、壬基、癸基、十一基或十二基。

R^1 和 / 或 R^2 是其中的一個 CH_2 基團以 $-\text{O}-$ 代替的烷基時，此可為直鏈或支鏈。以直鏈並具1至10個碳原子為佳。特別佳的情況中，此烷基中的第一個 CH_2 基團以 $-\text{O}-$ 代替，使得基團 R^1 成為烷氧基，是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基或壬氧基。

(5)

此外，他處的 CH_2 基團也可被 $-\text{O}-$ 代替，使得基團 R^1 和 / 或 R^2 以直鏈 2-氧雜丙基 (= 甲氧基甲基)、2-(= 乙氧基甲基) 或 3-氧雜丁基 (= 2-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、2-、3-、4-、5-、6-或 7-氧雜辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-氧雜壬基、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-氧雜癸基。

R^1 和 / 或 R^2 是其中的一個 CH_2 基團被 $-\text{O}-$ 代替且一者被 $-\text{CO}-$ 代替的烷基時，此二者相鄰。這些因此含有醯氧基 $-\text{CO}-\text{O}-$ 或氧羰基 $-\text{O}-\text{CO}-$ 。特別佳者是直鏈並具 2 至 6 個碳原子者。

據此，它們特別是乙醯氧基、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、3-乙醯氧基丙基、3-丙醯氧基丙基、4-乙醯氧基丁基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基、戊氧基羰基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、2-(甲氧基羰基)乙基、2-(乙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基和 4-(甲氧基羰基)丁基。

如果 R^1 和 / 或 R^2 是烷基或烯基，其可經 CN 或 CF_3 單取代，此基團以直鏈且 ω -位置經 CN 或 CF_3 取代者為佳。

R^1 和 / 或 R^2 是至少被鹵素單取的烷基時，此基團以

(6)

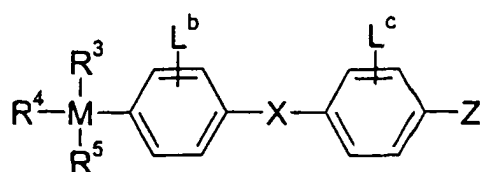
直鏈為佳。鹵素以 F 或 Cl 為佳。多取代時，鹵素以 F 為佳。所得基團亦包括全氟基團。單取代時，氟或氯取代基可位於任何所欲位置，但以位於 ω -位置為佳。

具支鏈側基團 R^1 和 / 或 R^2 的式 I 化合物有其重要性，這是因為在習用液晶基礎材料中之溶解度較佳之故，但若它們具光學活性，特別可作為對掌摻合劑。此類型的碟狀液晶化合物適合作為鐵電材料的組份。

此類型支鏈通常含有不超過一個側鏈。較佳側基團 R^1 和 / 或 R^2 是異丙基、2-丁基 (=1-甲基丙基)、異丁基 (=2-甲基丙基)、2-甲基丁基、異戊基 (=3-甲基丁基)、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基、異丙氧基、2-甲基丙氧基、2-甲基丁氧基、3-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、1-甲基己氧基和 1-甲基庚氧基。

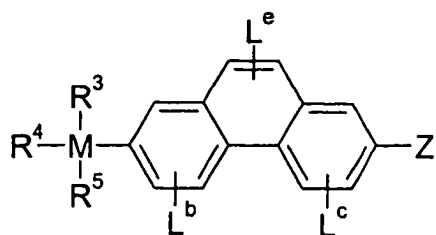
除非特別聲明，否則下面的 m 、 n 、 X 、 L 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 R^1 和 R^2 如前面之定義。據此，類似於通式 I 至 IV 所示的環化合物，下面的環系統中的一或兩個 CH 基團亦可以 N 代替。

通式 I 至 IV 所示的環化合物製自式 V 至 VIII 所示化合物：

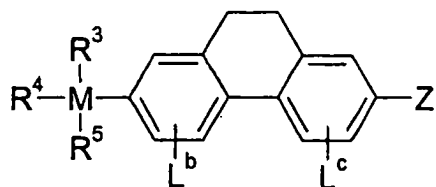


V

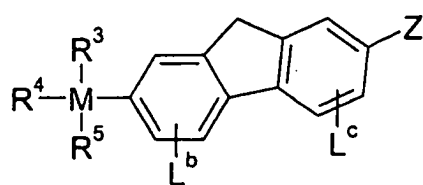
(7)



VI



VII

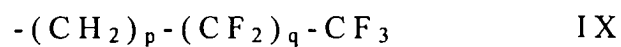


VIII

此處的 Z 選自 I、Cl、Br 和 OTf(三氟醋酸根)，Z 以 I 爲佳，M 選自 Si、Ge 和 Sn，以 Si 爲佳。

R^3 、 R^4 和 R^5 彼此相同或相異，是 H、 C_1-C_{12} -烷基或 C_1-C_{12} -烷氧基。

此外，通式 V 至 VIII 中， R^3 、 R^4 和 R^5 基團中之至少一者可以是通式 IX 表示的含氟烷基



其中 p 可以是 2 至 4，q 可以是 ≥ 2 ，(p+q)和可以是 2 至 11。q 以 $>p$ 爲佳。

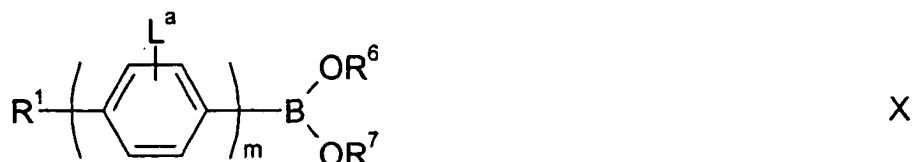
除非特別聲明，否則下面的 R^3 、 R^4 、 R^5 、M 和 Z 如前文之定義。

此環化合物以經組合合成製得爲佳，其中，以基質似的反應槽配置中進行下列反應步驟：

[5]

(8)

A)與通式 X 所示的硼酸或硼酸酯(以硼酸酯為佳)進行鈴木偶合

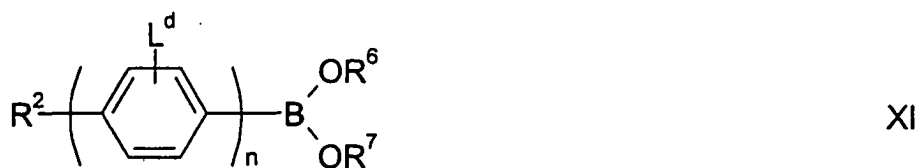


其中 R^6 和 R^7 彼此相同或相異，是 H、 C_1 - C_{12} -烷基、 C_1 - C_{12} -烯基，以 C_3 - C_{12} 烯基或 C_6 -芳基為佳。 R^6 和 R^7 亦可以環狀方式橋連。

除非特別聲明，否則下面的 R^6 和 R^7 如前文之定義。

B)之後進行鹵素-去金屬反應，以碘-去甲矽烷基反應為佳，及

C)以通式 XI 所示的硼酸或硼酸酯(以硼酸酯為佳)進行鈴木偶合



步驟 A)中，式 V 所示化合物(其中 X 是單鍵)以製自式 XII 所示的硼酸或硼酸酯為佳



此藉由與至少部分氟化的對-溴碘苯進行鈴木偶合，

(9)

其以組合合成方式於基質似的反應槽配置中進行，後續的碘化步驟用以取代溴，例如，利用丁基鋰和碘化劑。

根據本發明之方法的一個特別的優點在於以組合合成方式進行。為發展組合合成，必須發展可彼此相配伍的合成概念，其目標在於使反應最適化(就轉化率和產率觀之)。此方法以分歧合成方式進行，其優於線型合成之處在於僅須三個反應步驟。線型合成則須要五個反應步驟。另一優點在於：相較於線型合成法，此比較不須純化。

中間產物和 / 或終產物以藉再結晶純化為佳，晶體藉用於固相萃取的匣分離，所有反應槽之純化可同時進行。

關於鈴木偶合，此處所須的鹼以選自氫氧化物、碳酸鹽和氟化物為佳，特別佳者是氫氧化鋇和氟化銫。

所用觸媒以含鈮化合物為佳，特別佳者是醋酸鈮。

反應以於極性溶劑(如：醇或醚)中進行為佳。此處特別佳者是使用異丙醇。

其他特別佳的鈴木偶合變化中，所用鹼是氟化銫，所用觸媒是醋酸鈮，所用溶劑是二噁烷。

此處所述較佳鈴木偶合變化的優點在於達到高轉化率且產物無鈮。同時，未形成無法分離的副產物，意謂粗產物純度足以用於後續反應。此觸媒的其他優點在於其操作簡單、於空氣中穩定及價格低。

實施鈴木偶合的溫度以介於10和120℃之間為佳，反應期間介於0.1和30小時之間。特別佳的情況中，溫度介於50和100℃之間，反應期間介於18和24小時之間。

(10)

碘－去甲矽烷基反應(較佳的鹵素－去金屬反應)以添加於甲基氰中的氯化碘實施為佳。此處觀察到的較佳條件是溫度介於10和75℃之間，反應期間介於0.1和20小時之間。特別佳的條件是溫度介於20和30℃之間，反應期間介於0.5和2小時之間。

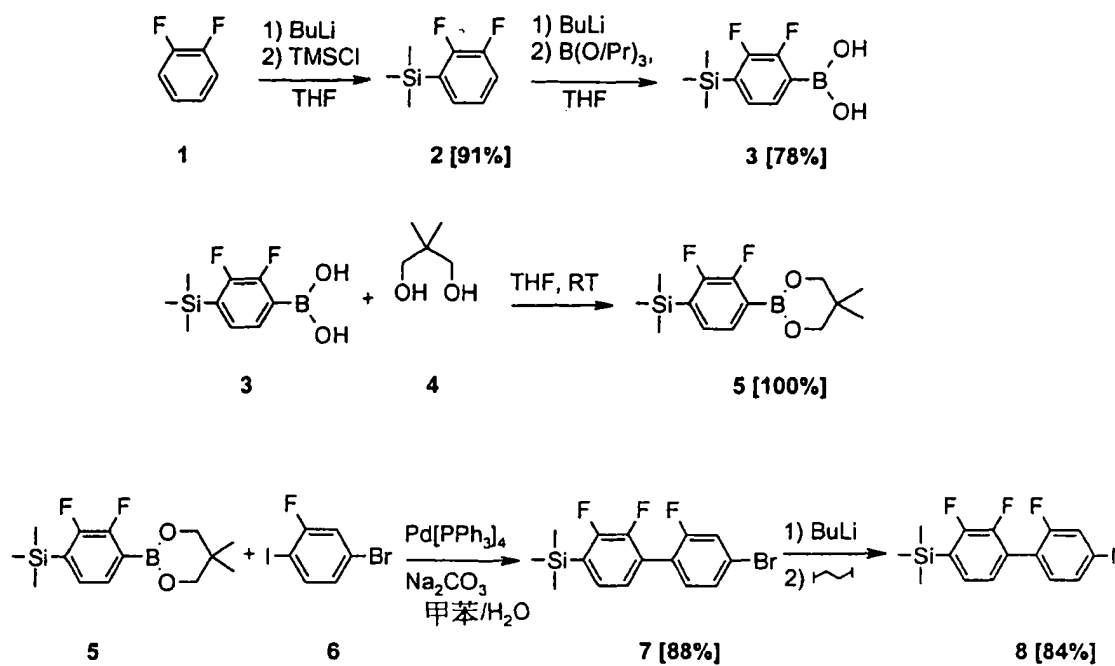
合成中的一個重要步驟是抑制鹵素－去金屬反應期間內的側鏈氯化反應。如果於乙腈中進行碘－去甲矽烷基反應，實質上能夠完全防止基團 R^1 和 R^2 的側鏈氯化反應。希望以碘－去甲矽烷基化反應與鈴木偶合併用的另一原因在於其與鄰位的氟取代基的配伍性。

下面的圖表以製備通式 XVIII 所示之較佳環化合物地詳細描述根據本發明之用以製備通式 I 至 IV 所示化合物的方法。

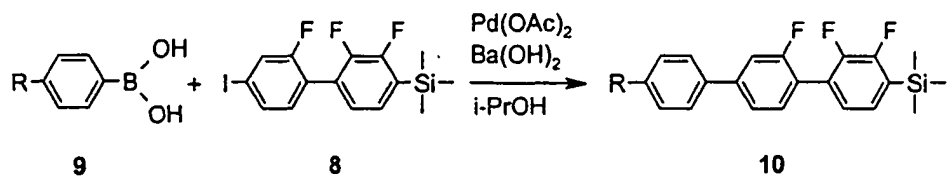
聯苯之製備及根據本發明之方法的起始物示於圖表1。圖表2所示者是自圖表1的聯苯和硼酸合成聯三苯(根據本發明之方法的步驟A)。圖表3所示者是得自圖表2的聯三苯之碘－去甲矽烷基化反應(根據本發明之方法的步驟B)，而圖表4描述聯四苯之合成(根據本發明之方法的步驟C)。

(11)

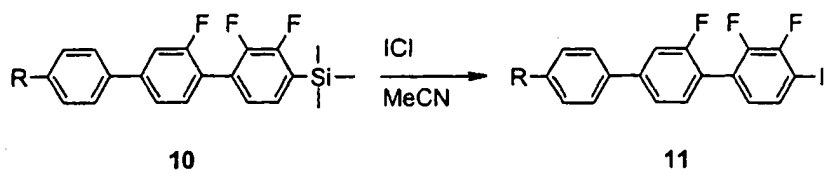
圖表1
聯苯(8)之合成



圖表2
聯三苯(10)之合成

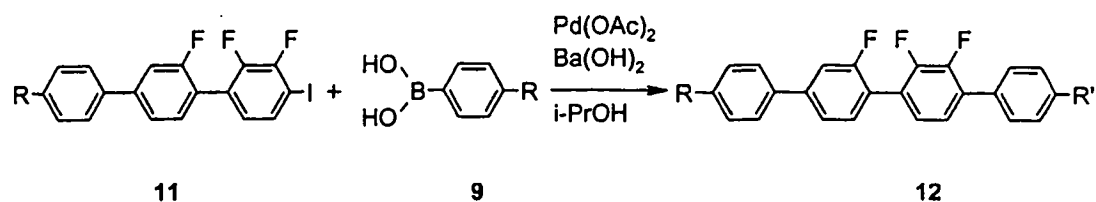


圖表3
藉碘-去甲矽烷基化反應合成聯三苯(11)

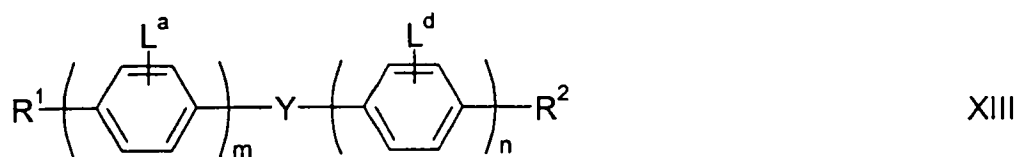


(12)

圖表4
聯四苯(12)之合成



類似地，根據本發明製備通式 XIII 所示的環化合物



其中 m 和 n 彼此相同或相異，是 0 或 1， $(m+n)$ 是 1 或 2，以 $m=n=1$ (即， $m+n$) 和 $=2$ 為佳。

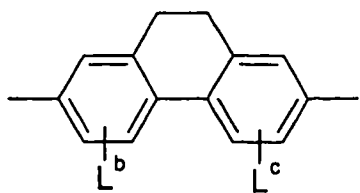
此處的 Y 是通式 XIV 至 XVII 所示基團



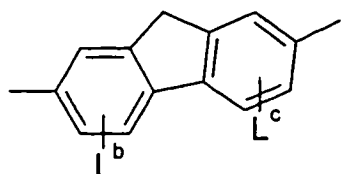
其中 X = 單鍵、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 



(13)



XVI



XVII

L 彼此相同或相異，是 R、F、Cl、Br、I、OH、OR、SH、SR、CN、NO₂、NO、CHO、COOH、COOR、CONH₂、CONHR、CONR₂、CF₃、NH₂、NHR 或 NR₂，此處 R 是具 1 至 12 個碳原子的烷基、烯基或醯基或具 6 個碳原子的芳基，有須要時，其可經具 1 至 12 個碳原子的烷基取代。較佳情況中，L 彼此相同或相異，分別是 F、Cl、CF₃ 或 CH₃，特別佳者是 F。

指示符號 a、b、c、d、e 和 f 彼此相同或相異、是 0、1 或 2，(a+b+c+d+e+f) 和介於 1 和 8 之間，以介於 3 和 8 之間為佳，介於 4 和 8 之間特別佳。式 XIII 至 XVII 表示的芳族環系統中的一或兩個 CH 基團可被 N 所替代。

R¹ 和 R² 彼此相同或相異，是 H、F、Cl、CN 或 NCS。R¹ 和 / 或 R² 可以是直鏈或支鏈，視情況地為具 1 至 12 個碳原子的對掌烷基或烷氧基或具 2 至 8 個碳原子的烯基或炔基，此處，這些有機基團中的一個 CH₂ 基團亦可被 -O-、-CO-、-O-CO-、-COO- 或 -CH=CH- 所替代，使得雜原子未直接彼此連接和 / 或一或多個 H 可被鹵素 (以 F 為佳) 所取代。

(14)

$m=0$ 或 $n=0$ 時， R^1 或 R^2 中的一個 CH_2 基團必須被下列基團之一代替：

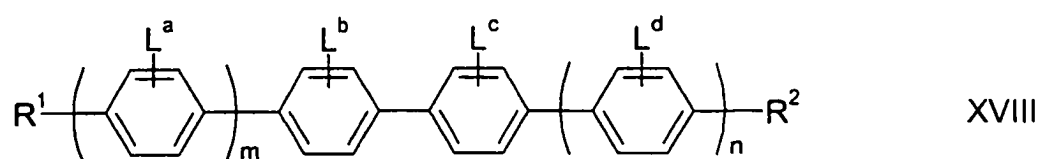
a) 反-1,4-伸環己基，其中，此外，一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 -O- 和 / 或 -S- 所代替，

b) 選自 1,4-二環 [2.2.2] 伸辛基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基和 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基，或

c) 1,4-伸環己烯基。

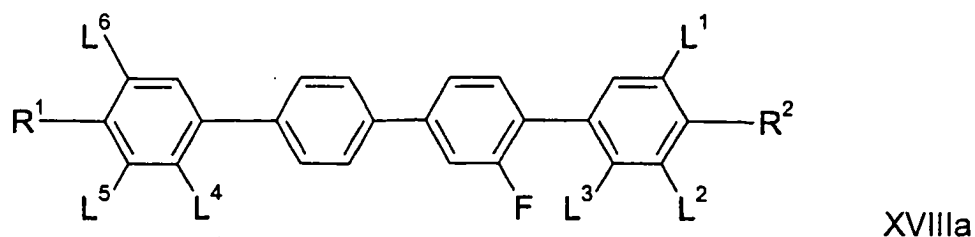
基團 a)、b) 和 c) 亦可被 CN 和 / 或鹵素所取代。

較佳者是通式 XVIII 所示之環化合物

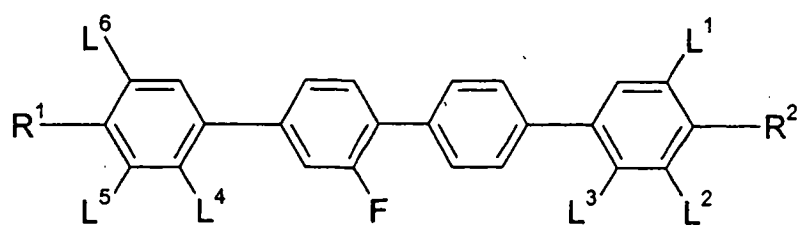


此處，特別佳的情況是 $m=n=1$ ，基團 R^1 和 R^2 彼此相同或相異，選自 C_1-C_7 -烷基。

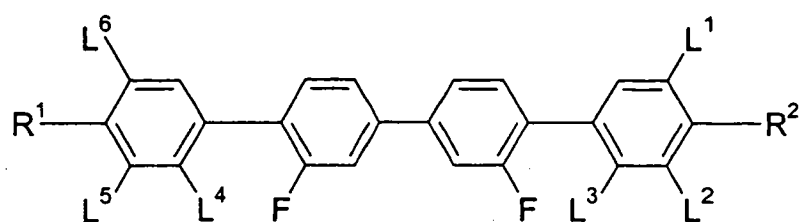
特別佳者是下列式 XVIIIa 至 XVIIIg 所示之環化合物



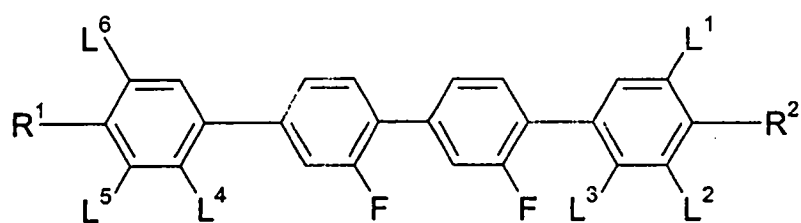
(15)



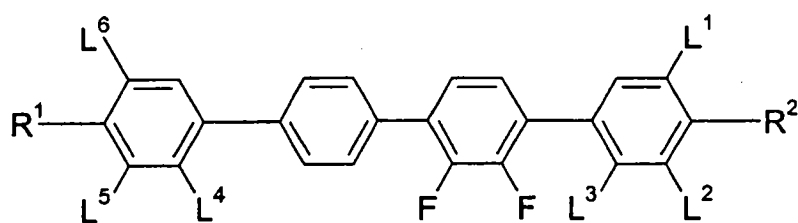
XVIIIb



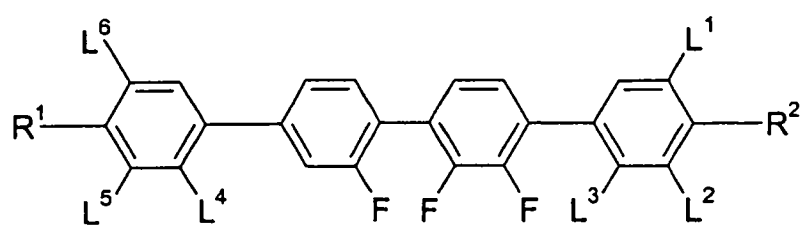
XVIIIc



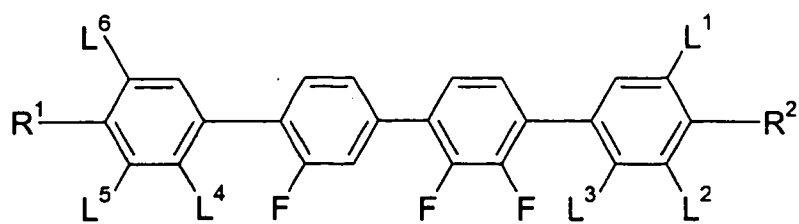
XVIIId



XVIIIe



XVIIIf



XVIIIg

此中，R¹和 R²如前面關於式 XVIII 之定義，L¹、L²和 L³可採用 L^d意義，L⁴、L⁵和 L⁶可採用 L^a之定義。此

[5]

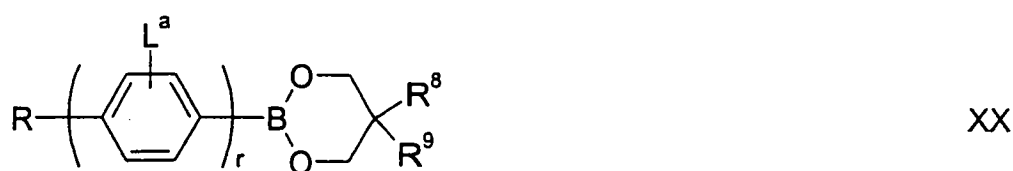
(16)

處特別佳者是式 XVIII f 和 XVIII g 所示之環化合物。

亦根據本發明製得之通式 XIX 所示的硼酸或硼酸酯作為合成單元。



此硼酸或硼酸酯以具通式 XX 所示結構為佳：



式 XIX 和 XX 中， r 可以 = m 或 n 並可為 1 或 2，以 1 為佳。 $r=m$ 時， $R=R^1$ ， $r=n$ 時， $R=R^2$ 。

R 可以如 R^1 和 R^2 之定義，因此是 H、F、Cl、CN 或 NCS。

R 亦可為直鏈或支鏈，視情況地為具 1 至 12 個碳原子的對掌烷基或烷氧基或具 2 至 8 個碳原子的烯基或炔基，此有機基團中的一個 CH_2 基團亦可被 -O- 或 -COO- 所取代，使得雜原子未直接彼此連接和 / 或一或多個 H 可被 F 所取代。此外， $r=0$ 時， R 中的一個 CH_2 基團亦可經下列基團之一取代：

a) 反 -1,4- 伸環己基，此外，一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 -O- 和 / 或 -S- 所代替，

b) 選自 1,4- 二環 [2.2.2] 伸辛基、哌啶 -1,4- 二基、蔡 -

(17)

2,6-二基、十氫萘-2,6-二基和1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基，
或

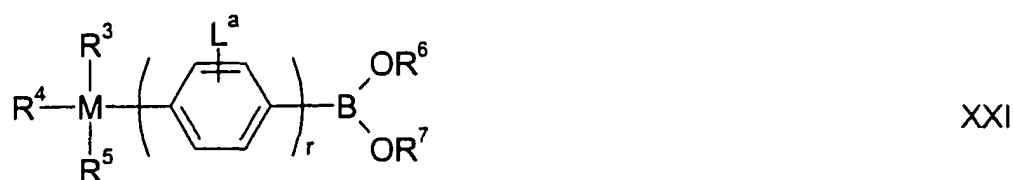
c) 1,4-伸環己烯基。

此處的 R^6 、 R^7 和 L 如前面之定義。

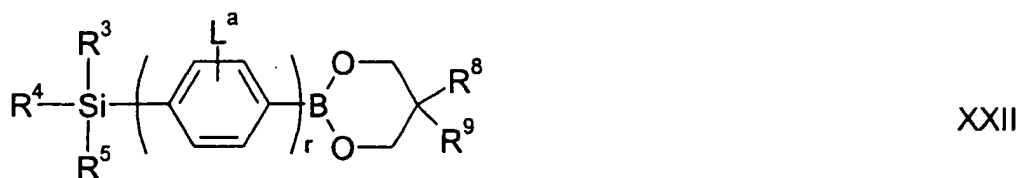
R^8 和 R^9 彼此相同或相異，是 C_1 - C_{12} -烷基或 C_6 -芳基

。

此外，根據本發明製得通式 XXI 所示的硼酸或硼酸酯



此硼酸或硼酸酯以具通式 XXII 為佳



M 、 r 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 L 和 a 如前面之定義。

類似地，通式 XIX、XX、XXI 和 XXII 所示之芳環系統中的一或兩個 CH 基團可以 N 代替。

參考不具限制性的工作實例地更詳細描述本發明，實例中，根據本發明之化合物以組合合成製得。

前文和下文中，百分比是重量 %。

同時，以相轉變定出這些化合物的特徵。

[5]

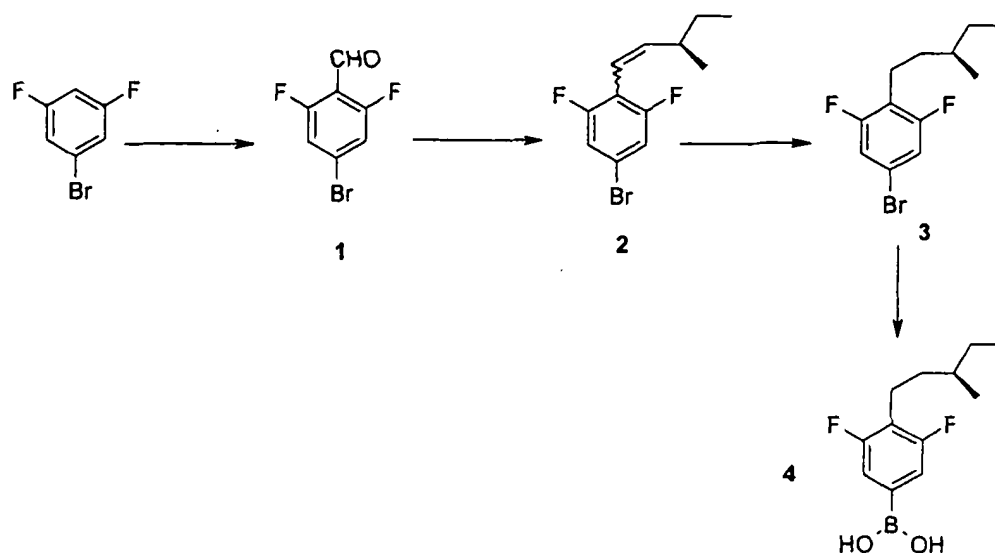
(18)

C 代表結晶態，N=向列相，Sm=碟狀液晶相，I=各同向性相。這些代碼間的數據是轉變溫度。所有溫度單位是℃。

【實施方式】

實例 1

硼酸(4)之製備



4-溴-2,6-二氟苯甲醛(1)

於 -70°C 攪拌時，55毫升(0.11毫莫耳)2M 二異丙基醯胺鋰加至19.3克(0.1毫莫耳)1-溴-3,5-二氟苯於120毫升經乾燥的四氫呋喃之溶液中。30分鐘之後，於此溫度逐滴添加 N-甲醯基哌啶。使此混合物溫熱至 0°C 。於約 0°C ，反應混合物倒入冷水中，使用10% HCl 酸化，以甲基第三丁基醚萃取兩次。合併的有機相以水清洗，以 Na_2SO_4 乾燥並過濾，於低壓移除溶劑。渣質濾經 SiO_2 (庚烷 / 二氯甲烷 1:1)(產率：17.6克，78%)。

(19)

5-溴-1,3-二氟-2-[(R)-3-甲基戊-1-烯基]苯(2)

磷鹽合成

10克(66毫莫耳)S-(+)-1-溴-2-甲基丁烷和17.4克(66毫莫耳)三苯基磷溶解於50毫升甲苯中並於110℃攪拌48小時。使此混合物溫熱至室溫，濾出固體並以甲苯清洗(6.9克，25%)。

此磷鹽(6.9克，16.7毫莫耳)懸浮於25毫升經乾燥的四氫呋喃中並冷卻至0至5℃。於此溫度，逐滴添加8.3毫升(16.7毫莫耳)2M二異丙基醯胺鋰。15分鐘之後，逐滴添加3.8克(16.7毫莫耳)1於25毫升經乾燥的四氫呋喃中之溶液。使此混合物溫熱至室溫並於此溫度攪拌1小時。之後添加水，此混合物以10% HCl 酸化並以甲基第三丁基醚萃取兩次。合併的有機相以水清洗，以硫酸鈉乾燥並過濾，於低壓移除溶劑。渣質濾經 SiO₂(庚烷)，(產率：1.8克，22%)。

5-溴-1,3-二氟-2-[(R)-3-甲基戊基]苯(3)

0.4克5% Pt/C(無水)加至1.8克(5.9毫莫耳)2於50毫升庚烷之溶液中，此混合物於大氣壓氫化20小時。於低壓移除溶劑。全數轉化成4。

3,5-二氟-4-[((R)-3-甲基戊基)苯基]苯基硼酸(4)

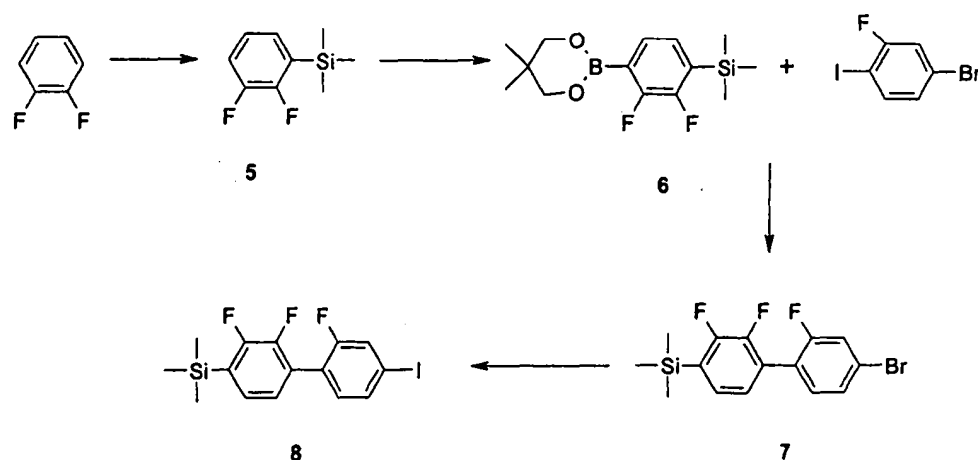
3.3毫升(5.5毫莫耳)1.6M BuLi 於-78℃逐滴加至1.4克

(20)

(5毫莫耳)3於5毫升無水二乙醚中之溶液中。30分鐘之後，0.6毫升(5.5毫莫耳)硼酸三甲酯逐滴添加。使此混合物隔夜溫熱至室溫。之後添加5.2毫升水、5.2毫升甲基第三丁基醚和3毫升濃 HCl。有機相以水(2x3毫升)和飽和 NaCl(1x3毫升)清洗並以硫酸鎂乾燥，於低壓移除溶劑。渣質濾經 SiO₂(庚烷 / 二氯甲烷 1:1)(產率：0.8克，70%)。

實例 2

聯苯(8)之製備



1,2-二氟-3-甲基甲矽烷基苯(5)

625毫升(1莫耳)1.6M BuLi 於 -78℃ 逐滴添加至114克(1莫耳)1,2-二氟苯於1升無水四氫呋喃中之溶液中。1小時之後，140毫升(120克，1.1莫耳)三甲基甲矽烷基氯於 -78℃ 緩慢逐滴添加。使此混合物隔夜溫熱至室溫，之後添加200毫升甲基第三丁基醚和200毫升水。有機相以水(2x100毫升)和飽和 NaCl(1x100毫升)清洗並以硫酸鎂乾燥，於低

(21)

壓移除溶劑。於 100 至 102 °C / 70 巴自渣質餾出 170 克 (91%) 5。

2-(2,3-二氟-4-三甲基甲矽烷基苯基)-5,5-二甲基-1,3,2-二氧雜硼啉 (borinane) (6)

625 毫升 (1 莫耳) 1.6M BuLi 於 -78 °C 逐滴添加至 169 克 (910 毫升) 1,2-二氟-3-三甲基甲矽烷基苯 (5) 於 1.4 升無水四氫呋喃之溶液中。15 分鐘之後，逐滴添加 276 毫升 (1.2 莫耳) 硼酸三異丙酯。此混合物隔夜溫熱至室溫。先後添加 200 毫升水、200 毫升甲基第三丁基醚和 100 毫升濃 HCl。有機相以水 (2x100 毫升) 和飽和 NaCl (1x100 毫升) 清洗並以硫酸鎂乾燥，於低壓移除溶劑。油狀渣質溶解於 270 毫升 THF 中，添加 94 克 (910 毫莫耳) 新戊二醇和 455 克硫酸鎂。混合物攪拌 1 小時之後，於低壓移除溶劑，石油醚 (273 毫升) 加至此油狀渣質中。過濾移除沉澱的新戊二醇。於 -25 °C 自濾液結晶得到 251 克 (87%) 6。

(4'-溴-2,3,2'-三氟聯苯-4-基)三甲基矽烷 (7)

16.6 克 (120 毫莫耳) K₂CO₃ 於 50 毫升水中之溶液加至 15 克 (50 毫莫耳) 4-溴-2-氟-1-碘苯、14.9 克 (50 毫莫耳) 6 和 2.31 克 (2 毫莫耳) [Pd(PPh₃)₄] 於 100 毫升二噁烷中之溶液中，混合物迴餾一夜。有機相以水和飽和 NaCl 清洗，以 MgSO₄ 乾燥並濾經 SiO₂。於低壓移除溶劑，石油醚加至此油狀渣質中，產物於 -25 °C 再結晶 (產率：88%，熔點 78.0

(22)

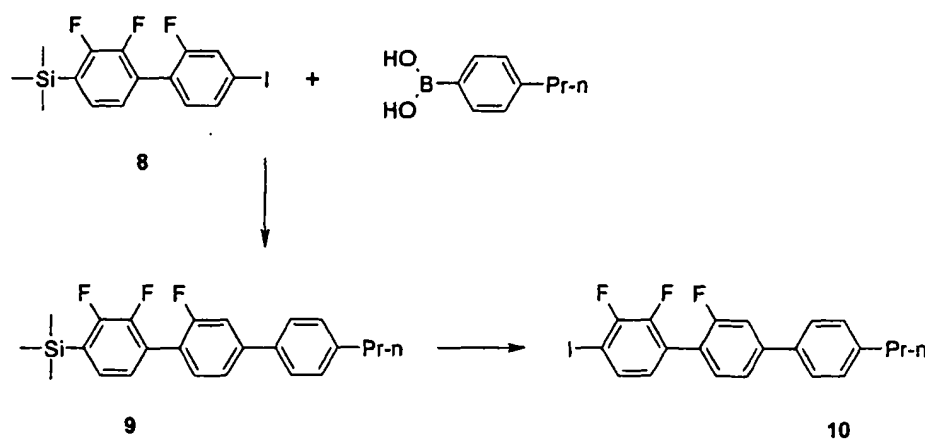
°C)。

三甲基(2,3,2'-三氟-4'-碘聯苯-4-基)矽烷(8)

30毫升(48毫莫耳)1.6M BuLi 逐滴於-78°C添加至15.8克(44毫莫耳)7於132毫升無水 THF 之溶液中。15分鐘之後，添加16克(57.2毫莫耳)1,2-二碘乙烷固體，此混合物以1小時溫熱至室溫。之後添加水和甲基第三丁醚。有機相以水、飽和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和飽和 NaCl 清洗，以 MgSO_4 乾燥並濾經 SiO_2 。於低壓移除溶劑，石油醚加至此油狀渣質中，產物於-25再結晶(產率，84%，熔點76.0°C)。

實例 3

聯三苯(10)之製備



三甲基-(2,3,2'-三氟-4"-丙基-[1,1',4',1"]-聯三苯-4-基)矽烷(9)

2毫莫耳8、2.2毫莫耳4-丙基苯基硼酸、250毫克(2.40毫莫耳)新戊二醇、1.53克(4.84毫莫耳) $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、

(23)

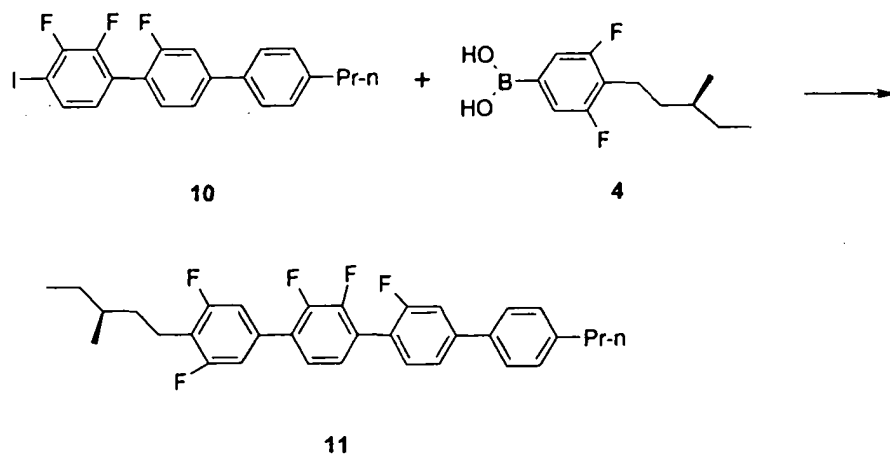
1.35 毫升 (0.103 毫莫耳, 5 莫耳 %) 76 mM $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的丙酮溶液於 20 毫升 95% i-PrOH 中之溶液於 80°C 攪拌 12 小時。之後於低壓移除溶劑。5 毫升 2M HCl 加至渣質中, 混合物以二氯甲烷 (3x5 毫升) 萃取。合併的有機相以 MgSO_4 乾燥並濾經 SiO_2 。於低壓移除溶劑, 渣質轉化成 10 (產率: 89%)。

2,3,2'-三氟-4-碘-4''-丙基-[1,1',4',1'']-聯三苯 (10)

所有的聯三苯 9 溶解於 4 毫升無水乙腈中並與 1.2 毫升 (6 毫莫耳) ICl 於乙腈中之 5M 溶液反應, 混合物於室溫攪拌 1 小時。渣質於 -20°C 結晶 2 小時。之後抽除上層清液, 留下的產物以 2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (10 毫升) 和水 (10 毫升) 清洗並於油幫浦真空中乾燥 (產率: 54%)。

實例 4

聯四苯 (11) 之製備



3,5,2',3',2''-五氟-4'''-甲基-4-((S)-3-甲基戊基)-[1,4',1',1'',4'',1''']-聯四苯 (11)

[5]

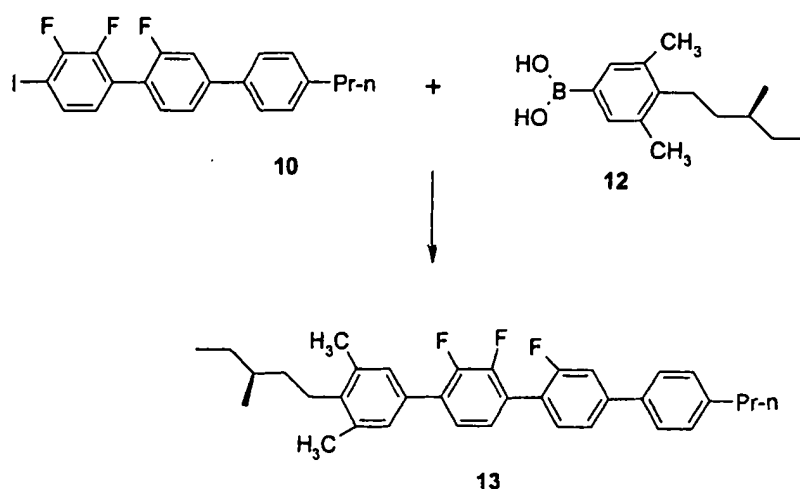
(24)

0.1毫莫耳10、0.12毫莫耳4、14毫克(0.13毫莫耳)新戊二醇、95毫克(0.3毫莫耳) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、80微升(6.08毫莫耳，5莫耳%)76mM $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的丙酮溶液於2毫升95%i-PrOH中之溶液於80℃攪拌12小時。之後於低壓移除溶劑。2毫升2M HCl加至渣質中，混合物以二氯甲烷(3x2毫升)萃取。合併的有機相以 MgSO_4 乾燥並濾經 SiO_2 。於低壓移除溶劑，渣質以壬烷再結晶兩次(產率：60%)。

1重量%聯四苯(11)加至市面取得的向列基礎混合物MLC-6260(Merck KGaA, Darmstadt)，藉Grandjean-Cano法於20℃測定組成物的扭曲力HTP。此組成物的HTP是-1.9。

實例 5

聯四苯(13)之製備



2',3',2"-三氟-3,5-二甲基-4-((S)-3-甲基戊基)-4'''-丙基-[1,4',1',1'',4'',1''']-聯四苯(13)

(25)

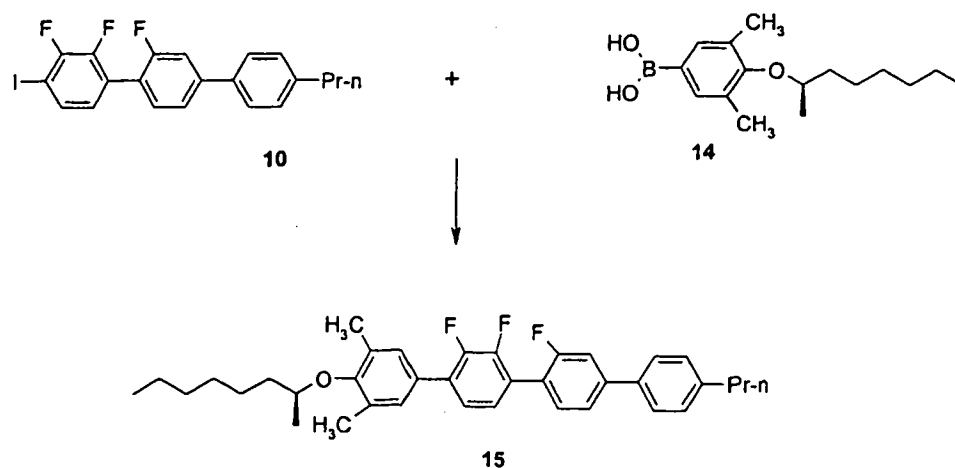
0.1毫莫耳 10、0.12毫莫耳 12、14毫克(0.13毫莫耳)新戊二醇、95毫克(0.3毫莫耳) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、80微升(6.08毫莫耳，5莫耳%)76mM $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的丙酮溶液於2毫升95%*i*-PrOH中之溶液於80℃攪拌12小時。之後於低壓移除溶劑。2毫升2M HCl加至渣質中，混合物以二氯甲烷(3x2毫升)萃取。合併的有機相以 MgSO_4 乾燥並濾經 SiO_2 。於低壓移除溶劑，渣質以壬烷再結晶兩次(產率：65%)。

1重量%聯四苯(13)加至市面取得的向列基礎混合物MLC-6260(Merck KGaA, Darmstadt)，藉Grandjean-Cano法於20℃測定組成物的扭曲力HTP。此組成物的HTP是-1.5。

1重量%聯四苯(13)加至市面取得的向列基礎混合物MJ-001667(Merck KGaA, Darmstadt)，藉Grandjean-Cano法於20℃測定組成物的扭曲力HTP。此組成物的HTP是-1.9。

實例 6

聯四苯(15)之製備



(26)

2',3',2''-三氟-3,5-二甲基-4-((S)-1-甲基庚氧基)-4'''-丙基-[1,4',1',1'',4'',1''']-聯四苯(15)

0.1毫莫耳10、0.12毫莫耳14、14毫克(0.13毫莫耳)新戊二醇、95毫克(0.3毫莫耳) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、80微升(6.08毫莫耳，5莫耳%)76mM $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的丙酮溶液於2毫升95%i-PrOH中之溶液於80℃攪拌12小時。之後於低壓移除溶劑。2毫升2M HCl加至渣質中，混合物以二氯甲烷(3x2毫升)萃取。合併的有機相以 MgSO_4 乾燥並濾經 SiO_2 。於低壓移除溶劑，渣質以壬烷再結晶兩次(產率：68%)。

1重量%聯四苯(15)加至市面取得的向列基礎混合物MLC-6260(Merck KGaA, Darmstadt)，藉Grandjean-Cano法於20℃測定組成物的扭曲力HTP。此組成物的HTP是-12.1。

1重量%聯四苯(15)加至市面取得的向列基礎混合物MJ-001667(Merck KGaA, Darmstadt)，藉Grandjean-Cano法於20℃測定組成物的扭曲力HTP。此組成物的HTP是-19.5。

使用相對應的起始化合物，以類似於實例1至6的方法和反應圖表1至4製得下列實例的化合物：

實例7至21

(27)

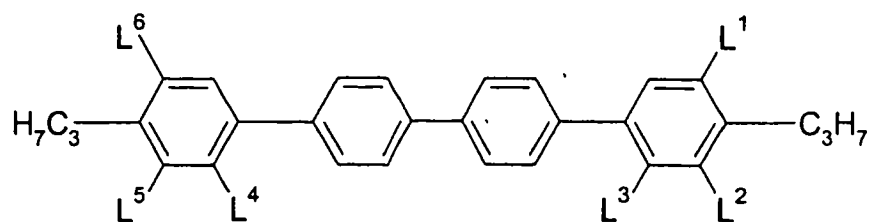


表 1

實 例	L^1	L^2	L^3	L^4	L^5	L^6	相轉變[°C]
7	H	H	H	H	H	H	
8	H	F	H	H	H	H	C 264 SmE 276 SmA 351 N 355 I
9	H	H	F	H	H	H	C 190 Sm? 210 SmC 237 SmA 250 N 335.2 I
10	F	F	H	H	H	H	C 158 SmE 243 SmA 326 I
11	H	F	F	H	H	H	C 197 SmC 218 SmA 300 N 332.5 I
12	H	F	H	F	H	H	C 191 SmC 202 SmA 263 N 304.7 I
13	H	F	H	H	F	H	C 239 SmA 322 I
14	H	H	F	F	H	H	C 174 N 297.5 I
15	F	F	H	F	H	H	C 145 SmA 270 N 274 I
16	F	F	H	H	F	H	C 190 SmA 292 I
17	H	F	F	F	H	H	C 183 N 290.8 I
18	H	F	F	H	F	H	C 177 SmA 282 N 300.1 I
19	F	F	H	F	F	H	C 154 SmA 265 N 269 I
20	F	F	H	H	F	F	C 203 SmA 249 N 250.6 I
21	H	F	F	F	F	H	C 178 SmC 206 SmA 219 N 284.4 I

(28)

實 例 22 至 46 :

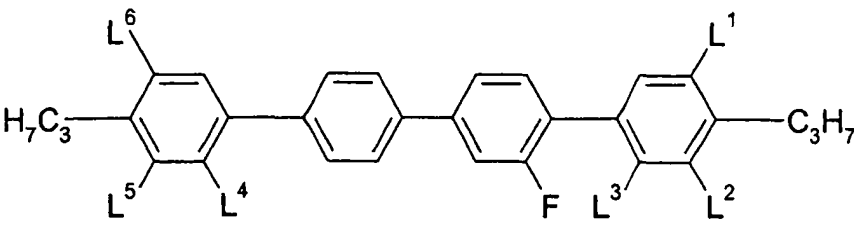


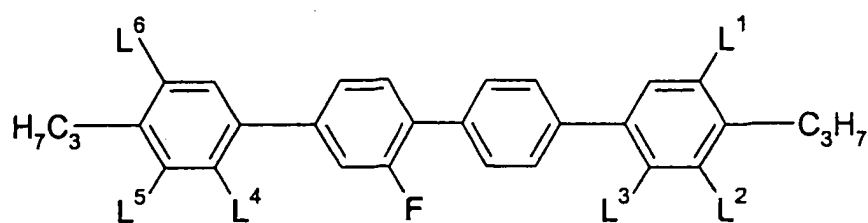
表 2

實 例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
22	H	H	H	H	H	H	C 146 Sm? 184 SmC 198 SmA 283 N 336.8 I
23	H	F	H	H	H	H	C 161 SmC 165 SmA 293 N 313.7 I
24	H	H	F	H	H	H	C 128 SmC 162 SmA 186 N 297.6 I
25	H	H	H	F	H	H	C 127 N 297.8 I
26	H	H	H	H	F	H	C 152 SmA 227 N 307.0 I
27	F	F	H	H	H	H	C 105 Sm? 152 SmA 284 N 287.2 I

(29)

28	H	F	F	H	H	H	C 130 SmC (119) SmA 232 N 295.5 I
29	H	H	H	F	F	H	
30	H	H	H	H	F	F	C 152 SmA 268 N 274 I
31	H	F	H	H	F	H	C 139 SmA 266 N 283.9 I
32	H	F	H	F	H	H	C 106 SmC 106 SmA 198 N 272.1 I
33	H	H	F	H	F	H	C 97 SmC 144 SmA 153 N 264.5 I
34	H	H	F	F	H	H	C 120 N 257.7 I
35	F	F	H	F	H	H	C 95 SmA 226 N 245.0 I
36	F	F	H	H	F	H	C 118 SmA 243 N 255.7 I
37	H	F	F	F	H	H	C 129 N 251.0 I
38	H	F	F	H	F	H	C 112 SmC (110) SmA 211 N 260.1 I
39	H	F	H	H	F	F	C 129 SmA 242 N 251.0 I
40	H	H	F	H	F	F	C 122 SmA 197 N 231.5 I
41	H	F	H	F	F	H	
42	H	H	F	F	F	H	
43	F	F	H	H	F	F	C 158 SmA 206 N 223.7 I
44	F	F	H	F	F	H	
45	H	F	F	H	F	F	C 124 SmA 208 N 228.4 I
46	H	F	F	F	F	H	

實例 47 至 71



(30)

表 3

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
47	H	H	H	H	H	H	C 186 Sm? 188 N 330.8 I
48	H	F	H	H	H	H	C 144 SmC (141) SmA 251 N 297.9 I
49	H	H	F	H	H	H	C 118 N 295.1 I
50	H	H	H	F	H	H	C 112 N 299.7 I
51	H	H	H	H	F	H	C 148 SmA 246 N 299.4 I
52	F	F	H	H	H	H	C 150 SmA 260 N 267.9 I
53	H	F	F	H	H	H	C 133 SmA 152 N 287.6 I
54	H	H	H	F	F	H	C 124 SmA 147 N 289.1 I
55	H	H	H	H	F	F	C 136 SmA 260 N 264.0 I
56	H	F	H	H	F	H	C 125 SmA 249 N 271.8 I
57	H	F	H	F	H	H	C 121 N 264.5 I
58	H	H	F	H	F	H	C 128 N 262.6 I
59	H	H	F	F	H	H	C 131 N 267.1 I
60	F	F	H	F	H	H	C 123 SmA 182 N 225.9 I
61	F	F	H	H	F	H	C 152 SmA 240 N 242.0 I
62	H	F	F	F	H	H	C 146 N 256.1 I
63	H	F	F	H	F	H	C 136 SmA 187 N 256.6 I
64	H	F	H	H	F	F	C 151 SmA 243 N 243.0 I
65	H	H	F	H	F	F	C 141 SmA 181 N 226.3 I
66	H	F	H	F	F	H	C 129 SmC 174 SmA 186 N 257.7 I
67	H	H	F	F	F	H	C 146 N 254.8 I
68	F	F	H	H	F	F	C 191 SmA 219 I
69	F	F	H	F	F	H	C 133 SmA 206 N 225.1 I
70	H	F	F	H	F	F	C 145 SmA 208 N 224.5 I
71	H	F	F	F	F	H	C 159 N 245.4 I

(31)

實例 72 至 86

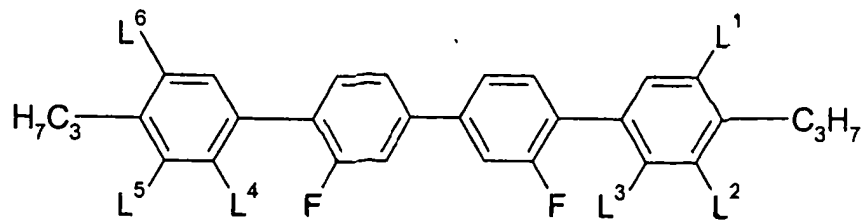


表 4

實例	L^1	L^2	L^3	L^4	L^5	L^6	相轉變
72	H	H	H	H	H	H	C 131 SmC (113) SmA 186 N 293.6 I
73	H	F	H	H	H	H	C 96 SmA 223 N 270.3 I
74	H	H	F	H	H	H	C 129 N 256.5 I
75	F	F	H	H	H	H	C 117 SmA 226 N 244.4 I
76	H	F	F	H	H	H	C 126 N 254.4 I
77	H	F	H	F	H	H	C 134 N 234.6 I
78	H	F	H	H	F	H	C 120 SmA 217 N 250.0 I
79	H	H	F	F	H	H	C 156 N 222.6 I
80	F	F	H	F	H	H	C 145 SmA 167 N 209.7 I
81	F	F	H	H	F	H	C 150 SmA 202 N 224.7 I
82	H	F	F	F	H	H	C 155 N 214.8 I
83	H	F	F	H	F	H	C 141 SmA 160 N 242.0 I
84	F	F	H	F	F	H	C 159 SmA 172 N 203.8 I
85	F	F	H	H	F	F	C 190 N 205.0 I
86	H	F	F	F	F	H	C 162 N 214.8 I

(32)

實例 87 至 111

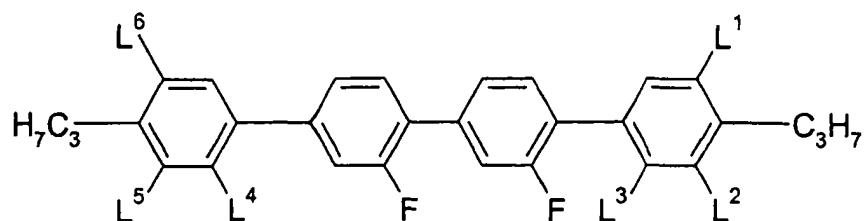


表 5

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
87	H	H	H	H	H	H	C 118 N 296.0 I
88	H	F	H	H	H	H	C 98 SmA 197 N 269.1 I
89	H	H	F	H	H	H	C 128 N 262.1 I
90	H	H	H	F	H	H	C 134 N 265.1 I
91	H	H	H	H	F	H	C 111 SmA 167 N 263.8 I
92	F	F	H	H	H	H	C 109 SmA 222 N 238.6 I
93	H	F	F	H	H	H	C 143 N 249.2 I
94	H	H	H	F	F	H	C 139 N 253.0 I
95	H	H	H	H	F	F	C 129 SmA 205 N 229.7 I
96	H	F	H	H	F	H	C 120 SmA 205 N 244.1 I
97	H	F	H	F	H	H	C 139 N 238.5 I
98	H	H	F	H	F	H	C 136 N 232.1 I
99	H	H	F	F	H	H	C 157 N 234.3 I
100	F	F	H	F	H	H	C 149 SmA 160 N 207.8 I
101	F	F	H	H	F	H	C 128 SmA 204 N 220.1 I
102	H	F	F	F	H	H	C 162 N 222.2 I
103	H	F	F	H	F	H	C 151 N 224.5 I
104	H	F	H	H	F	F	C 134 SmA 204 N 217.1 I
105	H	H	F	H	F	F	C 161 N 200.7 I
106	H	F	H	F	F	H	C 152 SmA 148 N 229.0 I
107	H	H	F	F	F	H	C 164 N 220.4 I

(33)

108	F	F	H	H	F	F	C 170 SmA 190 N 199.2 I
109	F	F	H	F	F	H	C 157 SmA 177 N 203.4 I
110	H	F	F	H	F	F	C 169 SmA (158) N 196.9 I
111	H	F	F	F	F	H	C 173 N 212.9 I

實例 112 至 136

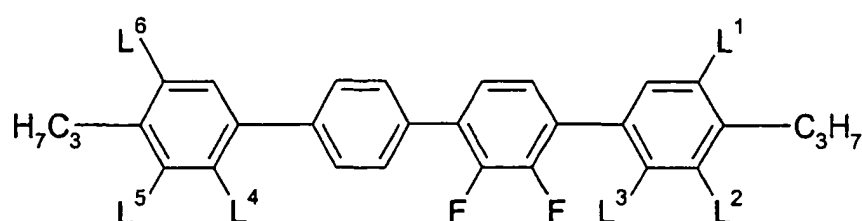


表 6

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
112	H	H	H	H	H	H	C 131 N 318.0 I
113	H	F	H	H	H	H	C 97 SmA 227 N 286.1 I
114	H	H	F	H	H	H	C 131 N 281.2 I
115	H	H	H	F	H	H	C 136 N 274.2 I
116	H	H	H	H	F	H	C 109 SmA 216 N 280.9 I
117	F	F	H	H	H	H	C 94 SmA 251 N 261.8 I
118	H	F	F	H	H	H	C 130 SmA (113) N 271.8 I
119	H	H	H	F	F	H	C 139 N 276.8 I
120	H	H	H	H	F	F	C 146 SmA 234 N 252.5 I
121	H	F	H	H	F	H	C 114 SmA 233 N 262.8 I
122	H	F	H	F	H	H	C 131 N 233.4 I
123	H	H	F	H	F	H	C 130 N 245.2 I
124	H	H	F	F	H	H	C 160 N 241.8 I
125	F	F	H	F	H	H	C 148 SmA 177 N 214.6 I
126	F	F	H	H	F	H	C 113 SmA 225 N 235.4 I
127	H	F	F	F	H	H	C 149 N 235.7 I

(34)

128	H	F	F	H	F	H	C 144 N 242.3 I
129	H	F	H	H	F	F	C 139 SmA 228 N 234.8 I
130	H	H	F	H	F	F	C 152 SmA 176 N 212.6 I
131	H	F	H	F	F	H	C 151 SmA 176 N 250.7 I
132	H	H	F	F	F	H	C 162 N 240.1 I
133	F	F	H	H	F	F	C 152 SmA 208 N 212.6 I
134	F	F	H	F	F	H	C 151 SmA 204 N 223.2 I
135	H	F	F	H	F	F	C 156 SmA 179 N 210.7 I
136	H	F	F	F	F	H	C 172 N 235.6 I

實例 137 至 151

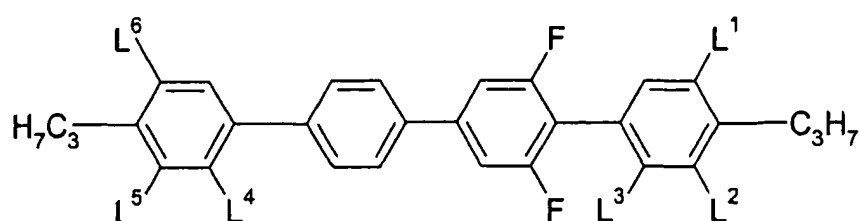


表 7

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
137	H	H	H	H	H	H	
138	H	F	H	H	H	H	C 148 SmA 236 N 274.5 I
139	H	H	H	F	H	H	C 132 N 257.8 I
140	H	H	H	H	F	H	C 146 SmA 214 N 267.3 I
141	F	F	H	H	H	H	
142	H	H	H	F	F	H	C 138 N 251.2 I
143	H	H	H	H	F	F	C 186 SmA 217 N 236.3 I
144	H	F	H	H	F	H	
145	H	F	H	F	H	H	C 133 SmA 154 N 238.9 I
146	F	F	H	F	H	H	
147	F	F	H	H	F	H	

(35)

148	H	F	H	H	F	F	C 154 SmA 198 N 219.5 I
149	H	F	H	F	F	H	C 141 SmA 173 N 229.5 I
150	F	F	H	H	F	F	
151	F	F	H	F	F	H	

實例 152 至 176

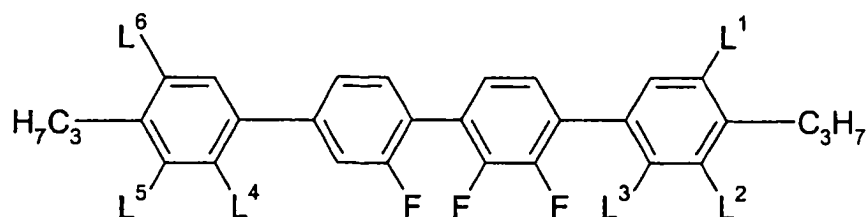


表 8

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
152	H	H	H	H	H	H	C 150 Sm? (137) N 267.7 I
153	H	F	H	H	H	H	C 153 N 240.5 I
154	H	H	F	H	H	H	C 172 N 240.5 I
155	H	H	H	F	H	H	C 176 N 243.2 I
156	H	H	H	H	F	H	C 157 N 214.9 I
157	F	F	H	H	H	H	C 161 SmA 166 N 207.1 I
158	H	F	F	H	H	H	C 178 N 232.5 I
159	H	H	H	F	F	H	C 173 N 203.1 I
160	H	H	H	H	F	F	C 160 N 203.5 I
161	H	F	H	H	F	H	C 151 N 238.6 I
162	H	F	H	F	H	H	C 174 N 211.1 I
163	H	H	F	H	F	H	C 172 N 210.1 I
164	H	H	F	F	H	H	C 196 N 211.0 I
165	F	F	H	F	H	H	C 185 N (181.3) I
166	F	F	H	H	F	H	C 166 SmA 176 N 193.3 I
167	H	F	F	F	H	H	C 193 N 206.0 I

(36)

168	H	F	F	H	F	H	C 176 N 198.8 I
169	H	F	H	H	F	F	C 163 SmA 174 N 193.3 I
170	H	H	F	H	F	F	C 182 N (178.5) I
171	H	F	H	F	F	H	C 183 N 208.1 I
172	H	H	F	F	F	H	C 193 N 206.1 I
173	F	F	H	H	F	F	C 183 SmA (181) N (182.5) I
174	F	F	H	F	F	H	C 188 N (183.0) I
175	H	F	F	H	F	F	C 183 N (173.1) I
176	H	F	F	F	F	H	

實 例 177 至 201

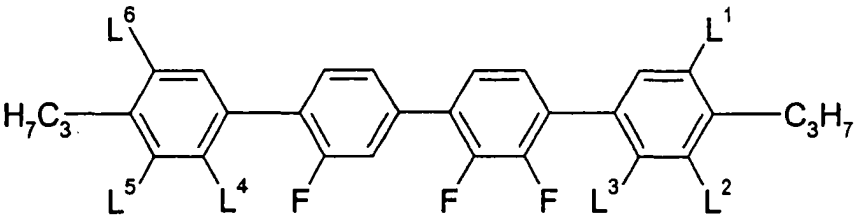


表 9

實 例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
177	H	H	H	H	H	H	C 144 N 281.2 I
178	H	F	H	H	H	H	C 143 SmA 160 N 256.2 I
179	H	H	F	H	H	H	C 164 N 247.3 I
180	H	H	H	F	H	H	C 165 N 249.3 I
181	H	H	H	H	F	H	C 142 SmA 174 N 256.2 I
182	F	F	H	H	H	H	C 139 SmA 200 N 226.7 I
183	H	F	F	H	H	H	C 162 N 241.7 I
184	H	H	H	F	F	H	C 169 N 241.2 I
185	H	H	H	H	F	F	C 144 SmA 207 N 226.8 I
186	H	F	H	H	F	H	C 150 SmA 194 N 234.7 I
187	H	F	H	F	H	H	C 161 N 222.2 I

(37)

188	H	H	F	H	F	H	C 162 N 222.2 I
189	H	H	F	F	H	H	C 182 N 216.3 I
190	F	F	H	F	H	H	C 173 N 192.8 I
191	F	F	H	H	F	H	C 154 SmA 193 N 209.0 I
192	H	F	F	F	H	H	C 178 N 209.1 I
193	H	F	F	H	F	H	C 169 N 216.8 I
194	H	F	H	H	F	F	C 157 SmA 197 N 212.6 I
195	H	H	F	H	F	F	C 169 N 193.7 I
196	H	F	H	F	F	H	C 172 N 217.3 I
197	H	H	F	F	F	H	C 179 N 206.1 I
198	F	F	H	H	F	F	C 179 SmA 181 N 192.8 I
199	F	F	H	F	F	H	C 175 N 190.5 I
200	H	F	F	H	F	F	C 176 N 190.4 I
201	H	F	F	F	F	H	C 188 N 201.9 I

實例 202 至 216

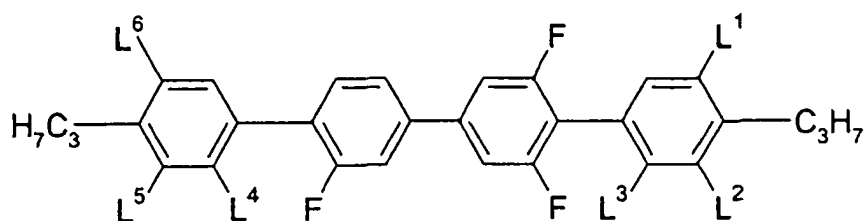


表 10

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
202	H	H	H	H	H	H	
203	H	F	H	H	H	H	
204	H	H	H	F	H	H	
205	H	H	H	H	F	H	
206	F	F	H	H	H	H	
207	H	H	H	F	F	H	

(38)

208	H	H	H	H	F	F	
209	H	F	H	H	F	H	
210	H	F	H	F	H	H	
211	F	F	H	F	H	H	
212	F	F	H	H	F	H	
213	H	F	H	H	F	F	
214	H	F	H	F	F	H	
215	F	F	H	H	F	F	
216	F	F	H	F	F	H	

實例 217 至 231

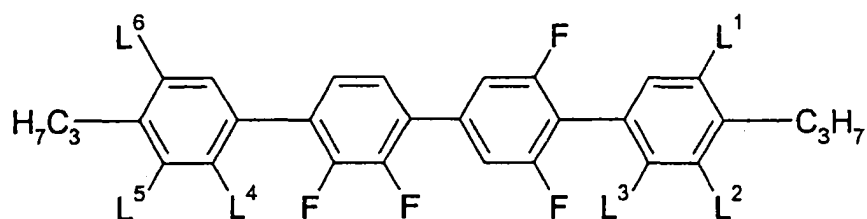


表 11

實例	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	L ⁶	相轉變 [°C]
217	H	H	H	H	H	H	C 172 N 249.0 I
218	H	F	H	H	H	H	C 168 N 228.9 I
219	H	H	H	F	H	H	C 185 N 216.2 I
220	H	H	H	H	F	H	C 169 N 224.0 I
221	F	F	H	H	H	H	-
222	H	H	H	F	F	H	C 185 N 210.6 I
223	H	H	H	H	F	F	C 174 SmA (165) N 199.1 I
224	H	F	H	H	F	H	C 172 SmA (166) N 210.8 I
225	H	F	H	F	H	H	C 182 N 195.5 I
226	F	F	H	F	H	H	C 186 I
227	F	F	H	H	F	H	C 182 SmA 194 N 240.6 I

(39)

228	H	F	H	H	F	F	C 181 SmA ? N 190.3 I
229	H	F	H	F	F	H	C 186 N 192.0 I
230	F	F	H	H	F	F	C 194 I
231	F	F	H	F	F	H	C 192 I

實例 232 至 247

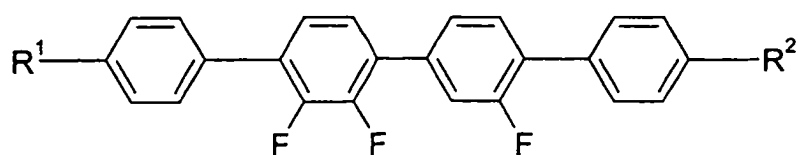


表 12

實例	R¹	R²	相轉變 [°C]
232	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	
233	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	
234	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	
235	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	
236	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	C 127 N 263.6 I
237	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C 124 N 251.7 I
238	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	
239	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	
240	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	
241	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	
242	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	
243	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	
244	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	
245	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	
246	C ₆ H ₁₃	C ₅ H ₁₁	
247	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	

(40)

實例 248 至 272

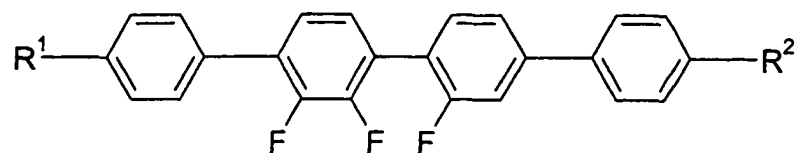


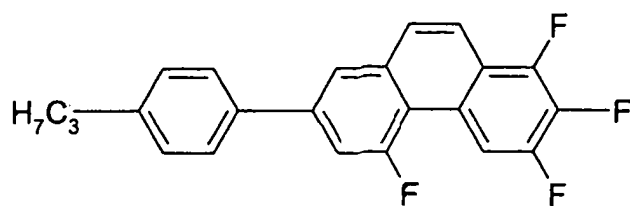
表 13

實例	R¹	R²	相轉變 [°C]
248	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	
249	C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	
250	C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	C 99 N 250.6 I
251	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	
252	C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₁	C 93 N 207.9 I
253	t-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	
254	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	
255	t-C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	C 133 N 140.8 I
256	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	
257	t-C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₂₁	C 115 N 119.3 I
258	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	C 103 N 252.5 I
259	C ₅ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	C 134 N 144.3 I
260	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C 106 N 234.4 I
261	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	
262	C ₅ H ₁₁	C ₁₀ H ₂₁	C 85 Sm?; N 198.7 I
263	C ₆ H ₁₃	C ₃ H ₇	
264	C ₆ H ₁₃	t-C ₄ H ₉	
265	C ₆ H ₁₃	C ₅ H ₁₁	
266	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	
267	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	
268	C ₁₀ H ₂₁	C ₃ H ₇	C 103 SmC 114 N 205.1 I
269	C ₁₀ H ₂₁	t-C ₄ H ₉	C 101 SmC 123 N 127.5 I

(41)

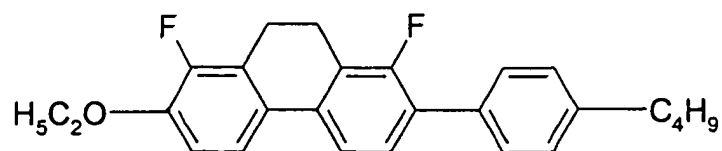
270	C ₁₀ H ₂₁	C ₅ H ₁₁	C 102 SmC 135 N 197.5 I
271	C ₁₀ H ₂₁	C ₆ H ₁₃	.
272	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C 104 SmC 158 N 177.3 I

實例 273



相轉變 [°C] : C 108 SmA 109 N 133.1 I

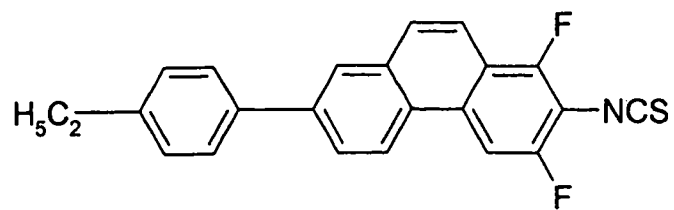
實例 274



相轉變 [°C] : C 113 SmA 141 N 204.0 I

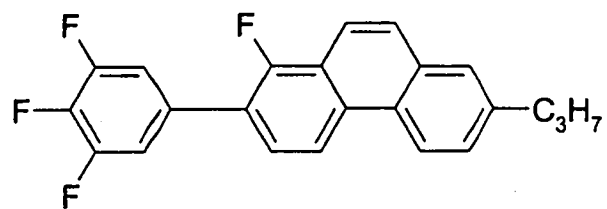
實例 275

(42)



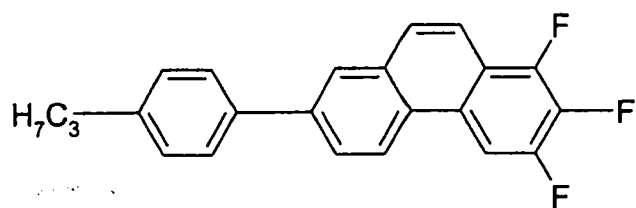
相轉變 [°C] : C 127 N

實例 276



相轉變 [°C] : C 114 SmC 136 I

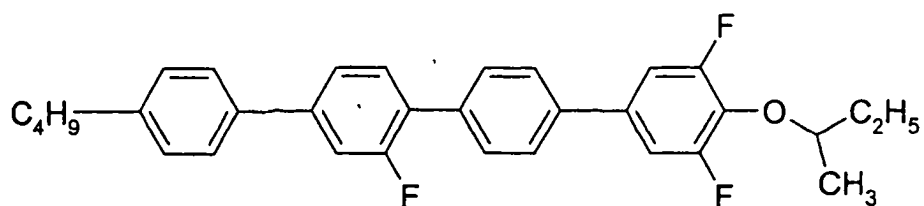
實例 277



相轉變 [°C] : C 131 SmA 143 I

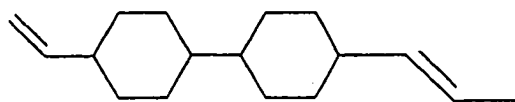
實例 278

(43)



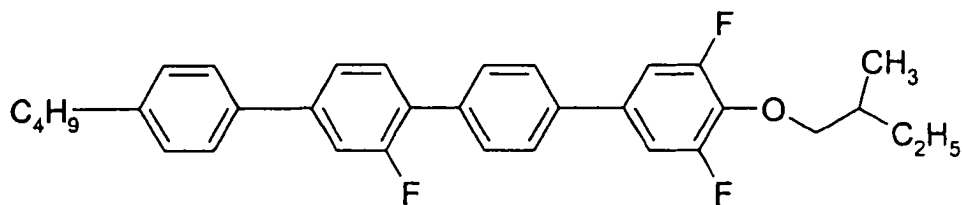
相轉變 [°C] : C 138 SmA 244 I

在下列式的液晶化合物



中添加 1 重量 % 實例 278 化合物，藉 Grandjean-Cano 法於 20°C 測定組成物的扭曲力 HTP。此組成物的 HTP 是 3.4。

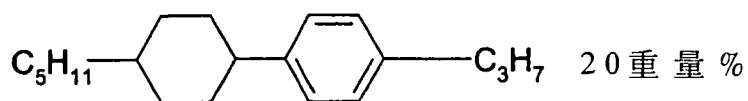
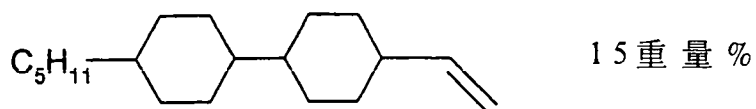
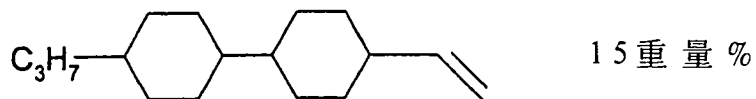
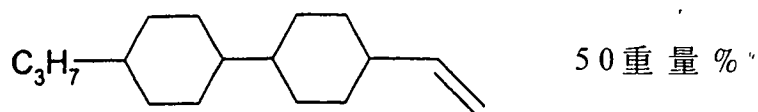
實例 279



相轉變 [°C] : C 111 SmA 264 I

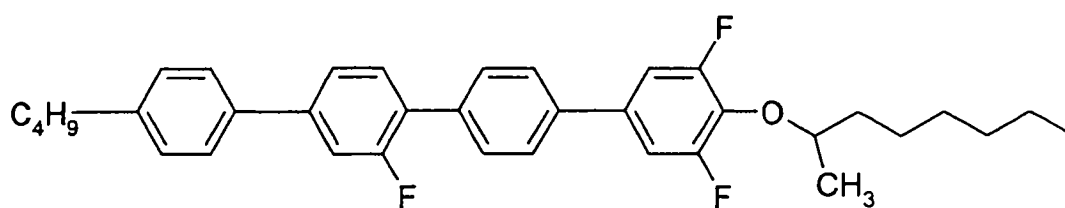
在包含下列式所示化合物

(44)



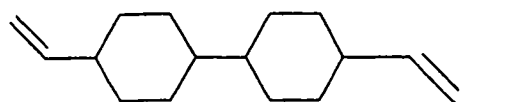
的液晶混合物中添加 1 重量 % 實例 279 化合物，藉 Grandjean-Cano 法於 20℃ 測定組成物的扭曲力 HTP。此組成物的 HTP 是 6.3。

實例 280



相轉變 [℃] : C 108 SmA 216 I

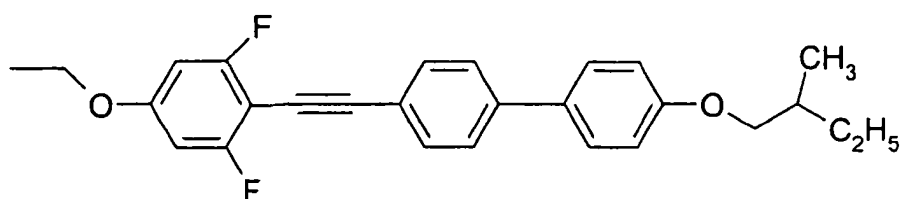
在下列式所示液晶化合物



(45)

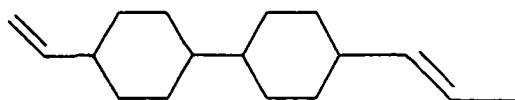
中添加 1 重量 % 實例 280 化合物，藉 Grandjean-Cano 法於 20℃ 測定組成物的扭曲力 HTP。此組成物的 HTP 是 6.7。

實例 281



相轉變 [℃] : C 97 N 190.3 I

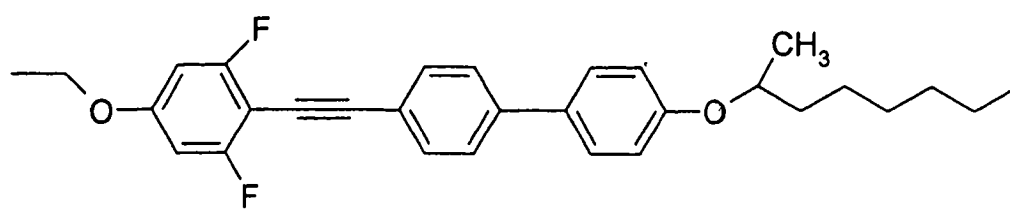
在下列式的液晶化合物



中添加 1 重量 % 實例 281 化合物，藉 Grandjean-Cano 法於 20℃ 測定組成物的扭曲力 HTP。此組成物的 HTP 是 0.8。

實例 282

(46)



相轉變 [°C] : C 92 N 112 I

在實例 279 中提出的液晶混合物中添加 1 重量 % 實例 282 化合物，藉 Grandjean-Cano 法於 20°C 測定組成物的扭曲力 HTP。此組成物的 HTP 是 1.3。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：製備環化合物類之方法

本發明係關於製備環化合物之方法，其藉由以鈴木(Suzuki)偶合、之後的鹵素－去金屬化反應和最後的鈴木偶合為基礎的組合合成達成。此鈴木偶合分別以硼酸或硼酸酯進行。類似地，本發明係關於相關環化合物及用於此目的的新穎合成單元。根據本發明之環化合物以作為液晶混合物的構份為佳。

伍、英文發明摘要

發明之名稱： Process for the preparation of ring compounds

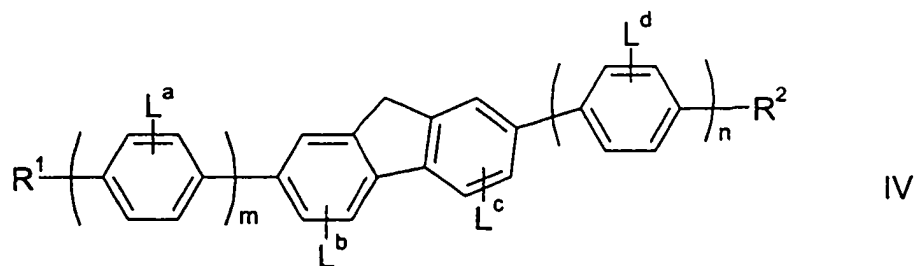
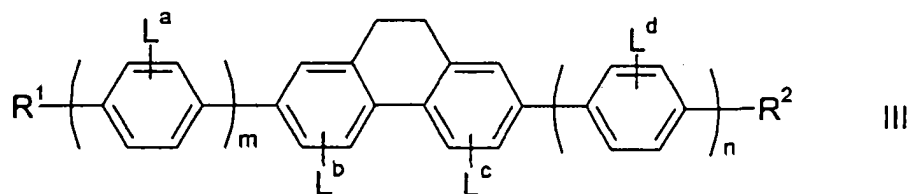
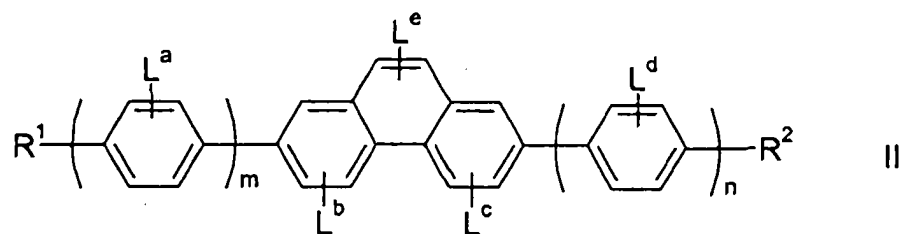
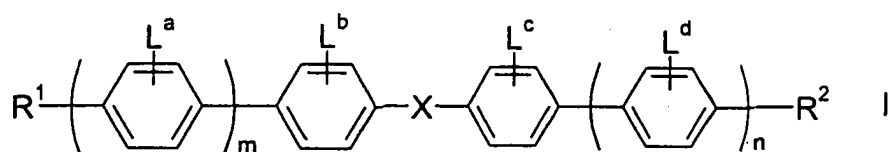
The present invention relates to a process for the preparation of ring compounds via a combinatorial synthesis based on a Suzuki coupling, subsequent halo-demetalation and finally a Suzuki coupling. The Suzuki couplings are each carried out with a boronic acid or a boronic acid ester. The present invention likewise relates to the corresponding ring compounds and to the novel synthesis units used for this purpose. The ring compounds according to the invention are preferably used as constituents in liquid-crystalline mixtures.

附件 3A：第 092105237 號專利申請案中文申請專利範圍替換本

民國 99 年 11 月 12 日 修正

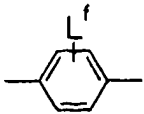
拾、申請專利範圍

1. 一種製備通式 I 至 IV 所示之環化合物之方法



其中，

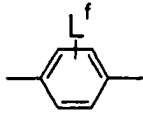
m 和 n 皆為 1，

X 是單鍵或 ,

L 彼此獨立相同或不同，是 R、F、Cl、Br、I、OH、

OR、SH、SR、CN、NO₂、NO、CHO、COOH、COOR、CONH₂、CONHR、CONR₂、CF₃、NH₂、NHR 或 NR₂，其中 R 是具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烯基或醯基或具有 6 個碳原子的芳基，若需要時，其可經具有 1 至 12 個碳原子的烷基取代，

a、b、c、d、e 和 f 彼此獨立相同或不同且是 0、1 或 2，(a+b+c+d+e+f) 之和係 1 至 8，且若 X 是單鍵，(a+b+c+d)

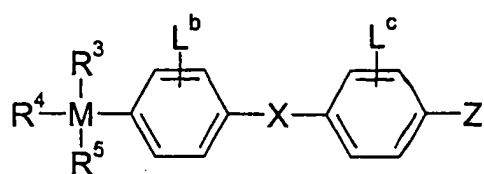
之和係 3 至 8，且若 X 是 ，(a+b+c+d+f) 之和係 3 至 8，

式 I 至 IV 表示的芳族環系統中的一或兩個 CH 基團可被 N 所替代，

R¹ 和 R² 彼此獨立相同或不同，是 H、F、Cl、CN、NCS、直鏈或支鏈且可選擇地為具有 1 至 12 個碳原子的對掌性烷基或烷氧基或具有 2 至 8 個碳原子的烯基或炔基，此外上述各基團中，一個 CH₂ 基團可被 -O-、-CO-、-O-CO- 或

-COO- 所替代，使得雜原子未直接地彼此連接及 / 或一或多個 H 可被鹵素所替代，

起始物是式 V 至 VIII 所示之化合物

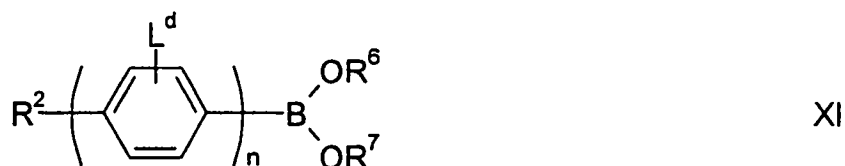


V

其中 R^6 和 R^7 彼此獨立相同或不同，是 H 、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} -烯基或芳基，且其中 R^6 和 R^7 亦可以環狀方式橋連，

B) 之後進行鹵素－去金屬反應，及

C) 以通式 XI 所示的硼酸或硼酸酯進行鈴木偶合反應



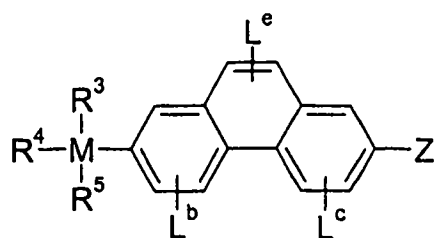
其中通式 V 至 VIII 及 X 和 XI 所示之芳族環系統中的一或兩個 CH 基團亦可被 N 所替代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中進行步驟 A 之前的步驟中， X =單鍵的式 V 所示之化合物係製自式 XII 所示之硼酸或硼酸酯

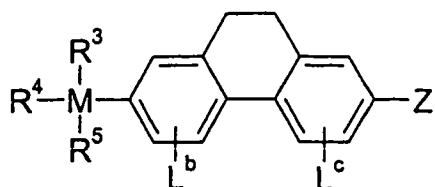


此藉由與至少部分氟化的對-溴碘苯進行鈴木偶合反應，其以組合式合成法於如矩陣般排列的反應槽中進行，且後續的碘化步驟係用以取代溴，例如利用丁基鋰和碘化劑。

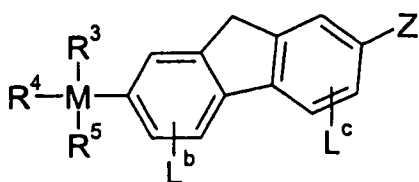
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中中間產物及



VI



VII



VIII

其中

Z 是 I、Cl、Br 或 OTf，

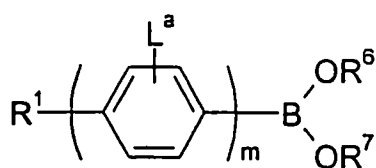
M 是 Si、Ge 或 Sn，且

R³、R⁴和 R⁵彼此獨立相同或不同，是 H、C₁-C₁₂烷基

或 C₁-C₁₂烷氧基，

此藉組合式合成法達成，其中於如矩陣般排列的反應槽中進行下列反應步驟：

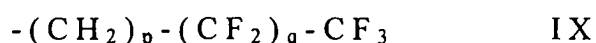
A)與通式 X 所示的硼酸或硼酸酯進行鈴木(Suzuki)偶合反應



X

/ 或終產物係藉由再結晶純化，且晶體係藉由用於固相萃取的筒進行分離，其中所有反應槽之純化係同時進行。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中對通式 V 至 VIII 所示之基團中， R^3 、 R^4 及 R^5 基團中之至少一者是通式 IX 表示的含氟烷基



其中 p 是 2 至 4，q 值 ≥ 2 ，(p+q)之和是 2 至 11。

5.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中對通式 V 至 VIII 所示之基團中，Z=I。

6.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該鈴木偶合反應中，鹼係選自氫氧化物、碳酸鹽或氟化物，所用觸媒是含鈀化合物，且所用溶劑是極性溶劑。

7.如申請專利範圍第6項之方法，其中該鈴木偶合反應中，所用的鹼是氫氧化鋇，所用觸媒是醋酸鈀，且所用溶劑是異丙醇。

8.如申請專利範圍第6項之方法，其中該鈴木偶合反應中，所用的鹼是氟化鈉，所用觸媒是醋酸鈀，且所用溶劑是二噁烷。

9.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該鈴木偶合反應的實施溫度係介於 10 至 120℃ 之間，且反應期間係介於 0.1 至 30 小時之間。

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中該鈴木偶合反

應的實施溫度係介於 50 至 100℃ 之間，且反應期間係介於 18 至 24 小時之間。

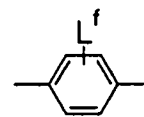
11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中碘－去甲矽烷基反應係藉由添加甲基氰中的氯化碘實施。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該碘－去甲矽烷基反應的實施溫度係介於 10 至 75℃ 之間，且反應期間係介於 0.1 至 20 小時之間。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該碘－去甲矽烷基反應的實施溫度係介於 20 至 30℃ 之間，且反應期間係介於 0.5 至 2 小時之間。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 X 是單鍵且 $(a+b+c+d)$ 之和係 4 至 8。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 X 是



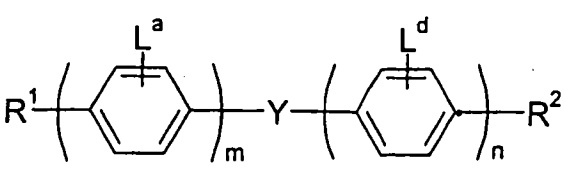
且 $(a+b+c+d+f)$ 之和係 4 至 8。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 $(a+b+c+d+e+f)$ 之和係 3 至 8。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對 R^1 和 R^2 之基團，一或多個 H 可被 F 所替代。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹵素-去金屬反應係碘－去甲矽烷基反應。

19. 一種通式 XIII 所示之環化合物

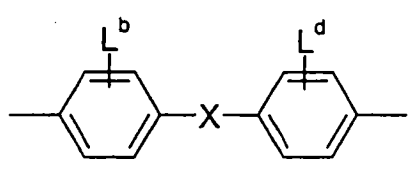


XIII

其中

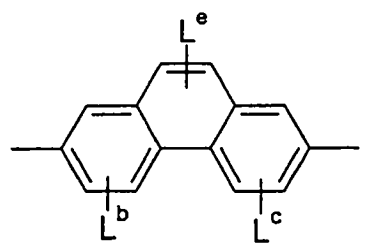
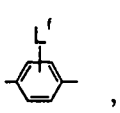
m 和 n 皆為 1，

Y 是式 XIV 至 XVII 所示之基團

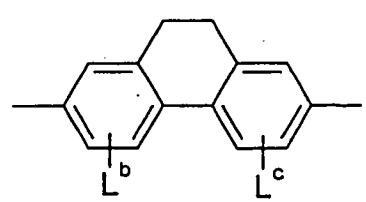


XIV

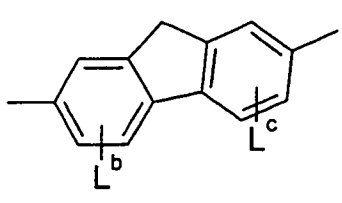
其中 X=單鍵或



XV



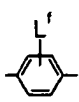
XVI



XVII

L 彼此獨立相同或不同，是 R、F、Cl、Br、I、OH、OR、SH、SR、CN、NO₂、NO、CHO、COOH、COOR、CONH₂、CONHR、CONR₂、CF₃、NH₂、NHR 或 NR₂，其中 R 是具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烯基或鹵基或具有 6 個碳原子的芳基，若有需要時，其可經具有 1 至 12 個碳原子的烷基取代，

a、b、c、d、e 和 f 彼此獨立相同或不同且是 0、1 或 2，(a+b+c+d+e+f) 之和為 1 至 8，且若 X 是單鍵，(a+b+c+d)

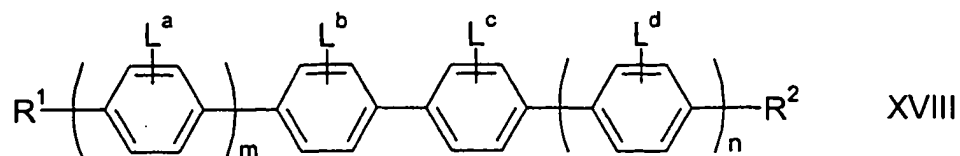
之和係 3 至 8，且若 X 是 

，(a+b+c+d+f) 之和係 3 至 8，

芳族環系統中的一或兩個 CH 基團可被 N 所替代，

R¹ 和 R² 彼此獨立相同或不同，是 H、F、Cl、CN、NCS、直鏈或支鏈且可選擇地為具有 1 至 12 個碳原子的對掌性烷基或烷氧基或具有 2 至 8 個碳原子的烯基或炔基，此外上述各基團中，一個 CH₂ 基團可被 -O-、-CO-、-O-CO-、-COO- 或 -CH=CH- 所取代，使得雜原子未直接彼此連接及 / 或一或多個 H 可被鹵素所替代。

20. 如申請專利範圍第 19 項之環化合物，其為通式 XVIII 所示者



其中 $m=n=1$ 。

21.如申請專利範圍第20項之環化合物，其中 R^1 和 R^2 彼此獨立相同或不同，係選自 C_1-C_7 烷基。

22.如申請專利範圍第19項之環化合物，其中 X 是單鍵且 $(a+b+c+d)$ 之和係4至8。

23.如申請專利範圍第19項之環化合物，其中 X 是



且 $(a+b+c+d+f)$ 之和係4至8。

24.如申請專利範圍第19項之環化合物，其中 $(a+b+c+d+f)$ 之和係3至8。

25.如申請專利範圍第19項之方法，其中對 R^1 和 R^2 之基團，一或多個 H 可被 F 所替代。

陸、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化學式 I

