

發明專利說明書

中文說明書替換頁(102年2月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：095126414

※ 申請日期：95.7.19

※IPC 分類：G02F¹/₃(2006.01)C09K¹⁹/₂(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

對稱引達省(S-INDACENE)及茛并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物及彼等作為
液晶混合物之組分的用途

S-INDACENE AND INDENO[5,6-D]-1,3-DIOXOLE DERIVATIVES, AND
THE USE THEREOF AS COMPONENT OF LIQUID-CRYSTALLINE
MIXTURES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 夏特勒

SCHUTTLE

2. 依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 拉斯 萊姿歐
LIETZAU, LARS
2. 德特勒夫 柏魯斯
PAULUTH, DETLEF
3. 馬可仕 山塔
CZANTA, MARKUS

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2005年07月20日；102005033803.8

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省(indacene)衍生物及6,7-二氫-5H-節并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物，及關於彼等作為液晶介質之組分之用途。此外，本發明關於含有本發明液晶介質之液晶以及電光學顯示元件。

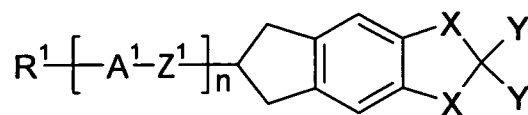
六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省(indacene)衍生物及6,7-二氫-5H-茛并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物，及關於彼等作為液晶介質之組分之用途。此外，本發明關於含有本發明液晶介質之液晶以及電光學顯示元件。

本發明之化合物可使用作為液晶介質之組分，尤其是以扭轉晶胞、賓體-主體效應、對準相DAP或ECB（電控制之雙折射）之變形效應、IPS（平面內切換）效應或動力學散射效應理論為主之顯示器。

【先前技術】

說明書DE 10135499 A1揭示在位置1、7及8具有取代基之1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省(indacene)骨架。該等物質毫無例外地皆具有負值介電各向異性(anisotropy) $\Delta\epsilon$ 。

說明書DE 3908269 A1揭示在位置2及6各帶有精確一個取代基之1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省。此外，專利申請案EP 1350780 A1揭示具有數個視情況取代基之1,7-二氫-s-引達省，該等取代基取代位置為使得該案亦僅涉及具有負值介電各向異性(anisotropy) $\Delta\epsilon$ 之化合物。

本發明係基於發現適合作為液晶介質組分之新穎及穩定化合物之目的。尤其，該等化合物應同時具有相當低的黏度及在正區域內之介電各向異性。對許多現有液晶領域之混合理論中，使用具有特別高介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 之化合物較有利。

關於極廣泛種類之高各向異性 $\Delta\epsilon$ 化合物應用領域，期望可提供其他化合物，較好為高向列產生性(nematogeneity)之化合物，其具有精確調適化至特定用途的性質。

因此本發明之一目的係發現新穎而穩定之化合物，其適合作為液晶介質之組分，尤其是TN、STN、IPS及進一步之TFT顯示器中之液晶介質組分。

本發明又一目的係提供具有高介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 、高透明點及低旋轉黏度 γ_1 之化合物。此外，本發明之化合物應為熱及光化學穩定者。再者，本發明化合物應可用於液晶混合物，其可溶於習知混合物且不損及或甚至改善其液晶相範圍。

意外地，已發現本發明之1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省衍生物及6,7-二氫-5H-茛并[5,6-d]-1,3-二喹啉衍生物在作為液晶介質組分時極穩定。其可用於獲得穩定之液晶介質，尤其是適用於TN-TFT、STN及IPS顯示器。本發明化合物在化學上、熱學上及對(UV)光穩定。其在純態時無色。該等化合物亦具有強正介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 之特色，因此在光學切換元件之應用中僅需較低之閾值電壓。此外，該等化合物具有有利的(亦即較低的)旋轉黏度值。

具有極低光學各向異值之液晶介質具重要性，尤其是對反射及半透式應用而言(亦即其中個別LCD不經歷或僅經歷支撐背光之應用)。其接著亦可能獲得本發明之液晶及包括本發明衍生物之混合物，其具有極低的光學各向異性值或具有自稍微正值至強正值之介電各向異性。

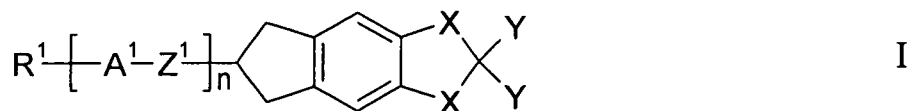
自各種應用點觀之，提供本發明之1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省及6,7-二氫-5H-節并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物後，非常廣泛地大為擴大液晶化合物適用於製備液晶混合物之範圍。

當與適宜輔組分混合時，本發明化合物在有利於電光學用途之溫度範圍內形成液晶介相(mesophases)。具有寬廣向列相範圍之液晶介質可自本發明之化合物以及進而其他物質製備。

該1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省及6,7-二氫-5H-節并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物具有廣範圍應用。視取代基選擇而定，該等化合物可作為主要構成液晶介質之基礎材料。然而，亦可能添加其他類化合物之液晶基礎材料至本發明化合物中，以例如改良此類介電質之介電及/或光學各向異性及/或使其閾值電壓及/或其黏度最適化。

【發明內容】

本發明因此有關1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省及通式I之6,7-二氫-5H-節并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物：



其中：

R¹ 代表氫、具有1至15個碳之直鏈或分支且視情況為對掌性之烷基，其未經取代、經CN或CF₃單取代或至少經鹵素單取代，且其中一或多個CH₂基可各彼此獨立

經 -O-、-S-、-CO-、-(CO)O-、-CH=CH-、-CH=CF-、
-CF=CF-、-C≡C-、-CH₂O-或-CF₂O-置換，其置換方式
為雜原子不彼此鍵連且在兩方向上可存在不對稱基；

A¹ 在各例中彼此獨立代表下列之相同或不同基：

- a) 反式-1,4-伸環己基，此外其中一或多個非相鄰CH₂基可經-S-、四氫吡喃-2,5-二基或1,3-二氧雜環己烷-2,5-二基置換；
- b) 1,4-伸苯基，其中一或兩個CH基可經N置換且其中一或多個H原子可經鹵素(較好經F)置換；
- c) 選自1,4-雙環[2.2.2]伸辛基、螺-[3.3]庚烷-2,6-二基、環丁烷-1,3-二基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基及1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基之基，此外其中CH可經N置換或一或多個H原子亦可經鹵素(較好經F)置換；或
- d) 1,4-環伸己基，其視情況經F取代；

X 代表 -CH₂-、-CF₂-或-O-；

Y 代表 F、Cl、CF₃、CN、NCS、SCN、SF₅或2-至6-C全氟烷基；

Z¹ 在各例中，於兩方向任一方向中之不對稱橋接單元Z¹之例中，各彼此獨立代表：

單鍵、-CH₂O-、-(CO)O-、-CF₂O-、-CF=CF-、
-CH₂CH₂CF₂O-、-CF₂CF₂-、-CH₂CF₂-、-CH₂CH₂-、
-CH=CH-、-CH=CF-或-C≡C-；且

n 代表 0、1、2或3。

本發明又有關式(I)化合物作為液晶介質之組份的用途。

本發明同樣地有關具有至少兩種液晶組份之液晶介質，該等組份包括至少一種1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省或通式I之6,7-二氫-5H-茛并[5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物。

本發明又有關液晶顯示元件，尤其是電光學顯示元件，其含有本發明之液晶介質作為介電質。

式I之意義包含式I化合物中所鍵結之化學元素的所有同位素。於對映異構上純的或富含對映異構體之形式中，式I化合物理論上亦適合作為對掌摻雜物且通常用以達成對掌性介相。

上述及後文中， R^1 、 A^1 、 Z^1 、 X 、 Y 及 n 具有所示意義，除非有相反陳述表示。若 A^1 及 Z^1 基出現一次以上，其可彼此獨立代表相同或不同意義。

為簡便起見，下文中Cyc代表1,4-環己-1,4-二基；Che代表(視情況單氟化)之環己烯-1,4-二基；Dio代表1,3-二氧雜環己烷-2,5-二基；Thp代表四氫吡喃-2,5-二基；Dit代表1,3-二硫雜環戊烷-2,5-二基；Phe代表1,4-伸苯基；Pyd代表吡啶-2,5-二基；Pyr代表嘧啶-2,5-二基；Bco代表雙環[2.2.2]辛二基；Cbl代表1,3-環伸丁基；Spi代表螺[3.3]庚烷-2,6-二基且Dec代表十氫伸萘基；其中Cyc及/或Phe可未經取代或經F、Cl、 CF_3 、 OCF_3 及/或CN單或多取代。

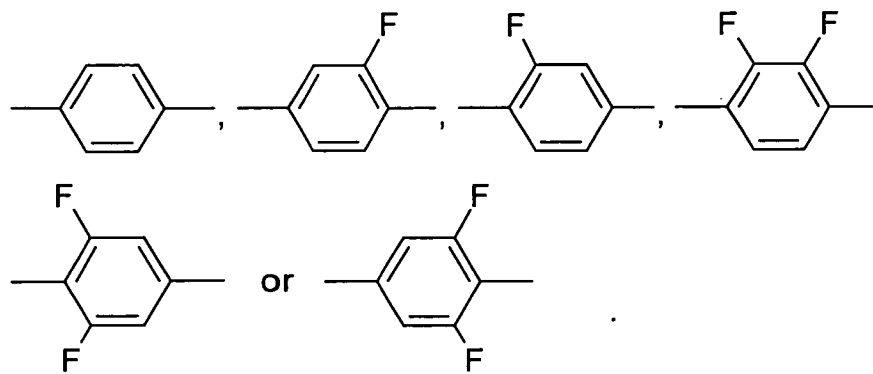
較佳之式I化合物為其中 R^1 代表H、含1至12個碳原子之直鏈烷基或烷氧基或含2至12個碳原子之直鏈烯基或烯氧基。

若 R^1 為鹵素，其較好代表F或Cl，特佳為F。

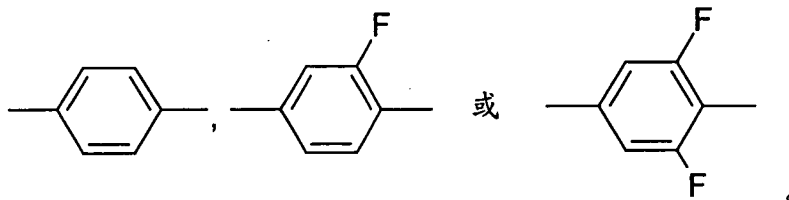
A^1 代表 Phe、Cyc、Che、Pyd、Pyr、Dio 或 Thp 且特佳為 Phe 或 Cyc。又更佳之式 I 化合物為含有不超過一個 Dio、Thp、Dit、Pyd、Pyr、Cbl、Spi 或 Bco 基者。

若環 A^1 存在兩次，則該兩環可具有相同或不同意義。對橋接基 Z^1 亦相同。

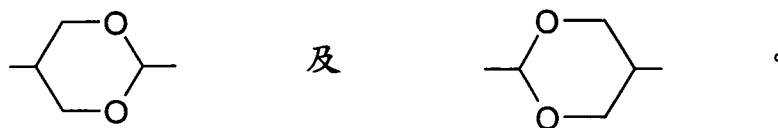
Phe 較好為：



Phe 特佳為：



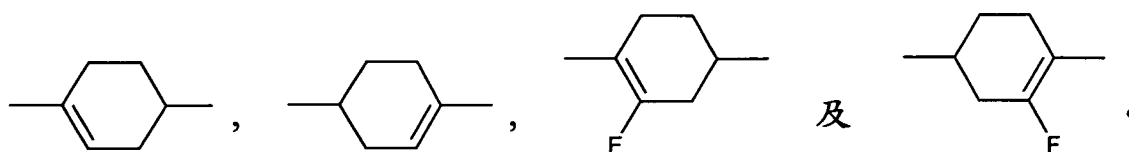
名詞 1,3-二氧雜環己烷-2,5-二基及 Dio 各包含兩種位置異構物：



名詞 四氫吡喃-2,5-二基及 Thp 各包含兩種位置異構物：



環己烯-1,4-二基(Che)較好具有下列結構：



Y較好為F、CN、CF₃或OCF₃；特佳為F或CF₃。

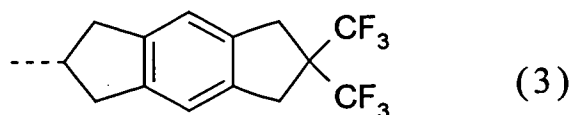
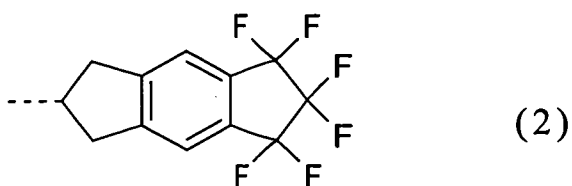
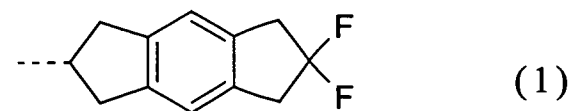
Z¹較好代表 -CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-CF₂CF₂-、-CF=CF-、-(CO)O-、-O(CO)-、-CF₂O-或單鍵，特佳為 -CF₂O-、-CH₂CH₂-或單鍵。當n>1時，較好至少一個Z¹代表單鍵。

n較好為0、1或2，特佳為0或1。若Z¹之一個等於-CF₂O-基，則n特佳為2且基團-[A¹-Z¹]_n-基較好代表-A¹-CF₂-O-Phe，其中Phe如上述定義。

本發明之式I化合物及其子式亦可寫成R¹-[A¹-Z¹]_n-W形式，其中W代表由該等式基團所構成之稠合環系統：



結構元素W之較佳意義係來自較佳X及Y值。X及Y之特佳組合尤其導致子式(1)至(5)之基團W的特佳完成：

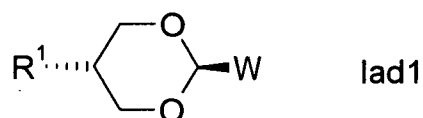
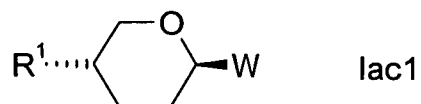
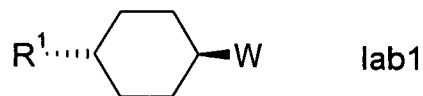
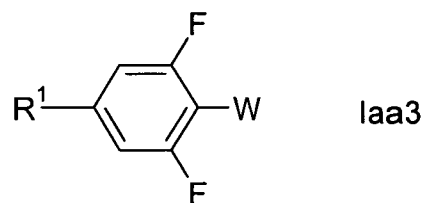
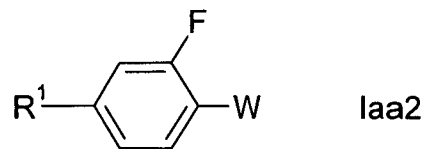
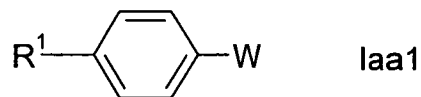


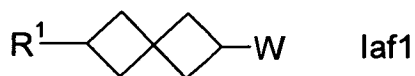
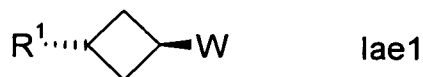
為其中 Z¹ 皆為單鍵者或僅一個 Z¹ 不為單鍵者。同時，特佳為其中 n 等於 0，亦即式 R¹-W 之化合物。

子式 Ia 之較佳化合物包含子式 Iaa 至 Iaf 之化合物：

| | |
|-----------------------|-----|
| R ¹ -Phe-W | Iaa |
| R ¹ -Cyc-W | Iab |
| R ¹ -Thp-W | Iac |
| R ¹ -Dio-W | Iad |
| R ¹ -Cbl-W | Iae |
| R ¹ -Spi-W | Iaf |

此等中，特佳者為下列子式：



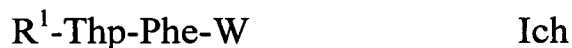


子式 Ib 之較佳化合物涵蓋子式 Iba 及 Ibb 之化合物：



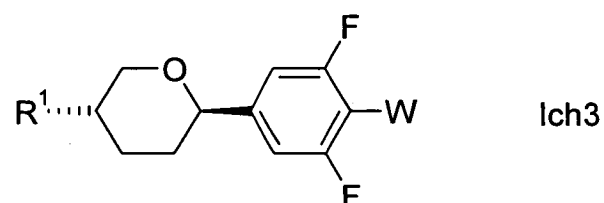
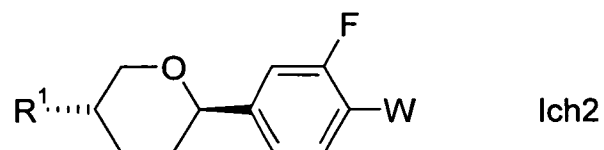
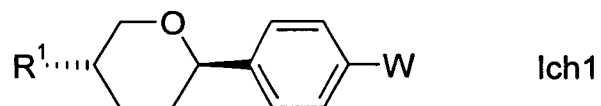
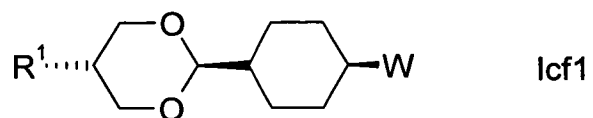
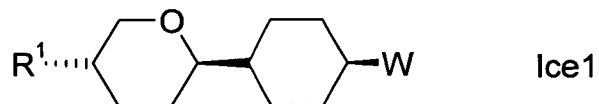
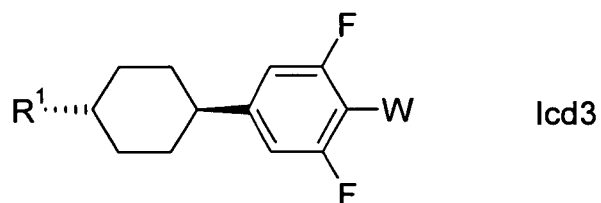
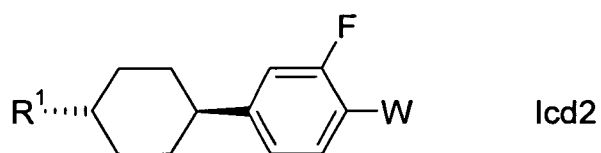
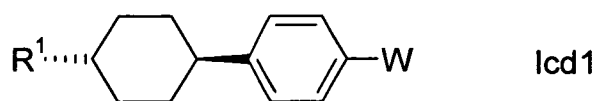
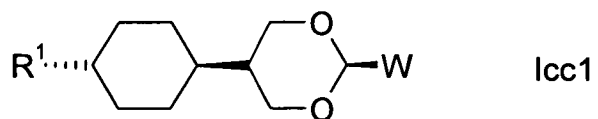
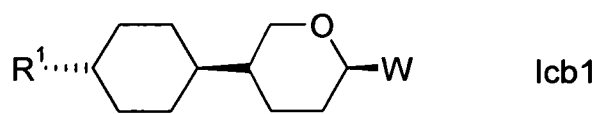
就式 Iba 及 Ibb 之化合物而言， Z^1 較好為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 且 Phe 代表 1,4-伸苯基。

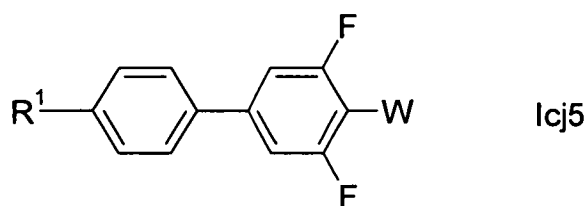
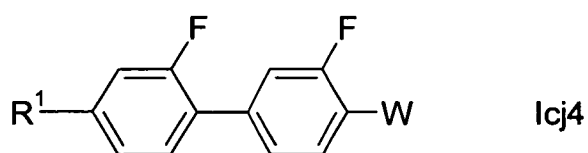
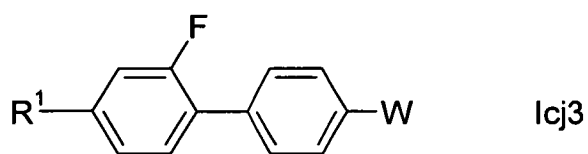
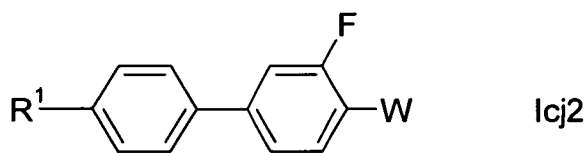
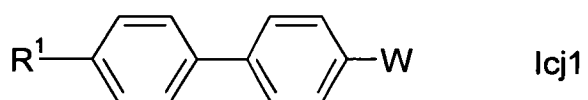
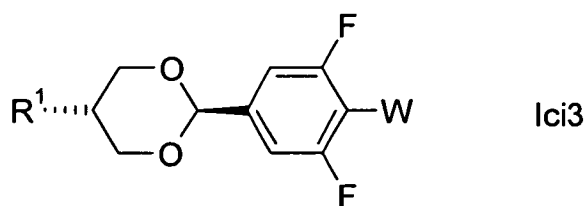
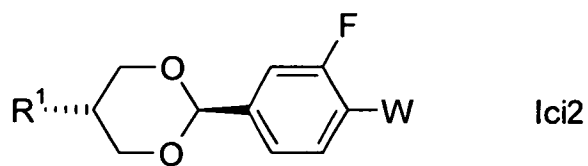
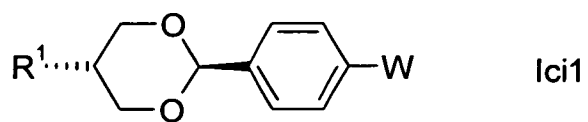
子式 Ic 之較佳化合物涵蓋子式 Ica 至 Ico 之化合物：

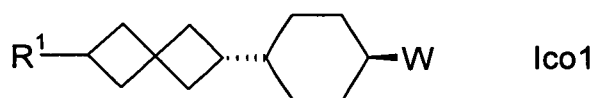
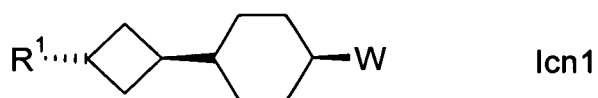
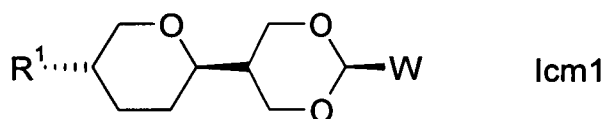
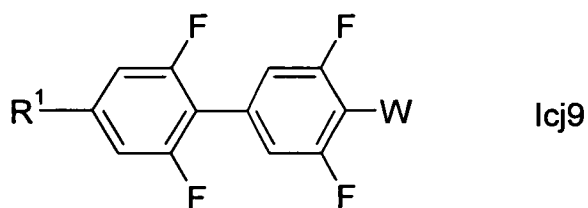
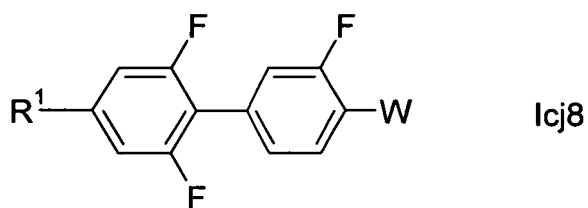
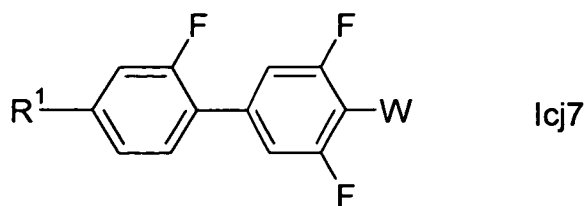
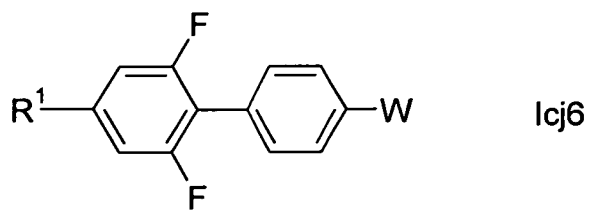


此等中，特佳者為下列子式之化合物：









子式 Id 之較佳化合物涵蓋子式 Ida 至 Idp 之化合物：

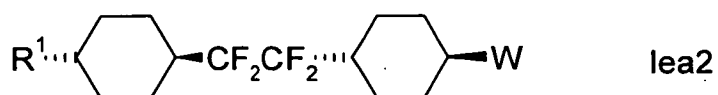
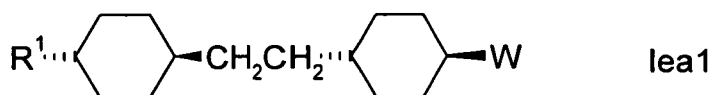
| | |
|---|-----|
| R ¹ -Cyc-Cyc-Z ¹ -W | Ida |
| R ¹ -Cyc-Thp-Z ¹ -W | Idb |
| R ¹ -Cyc-Dio-Z ¹ -W | Idc |
| R ¹ -Cyc-Phe-Z ¹ -W | Idd |
| R ¹ -Thp-Cyc-Z ¹ -W | Ide |

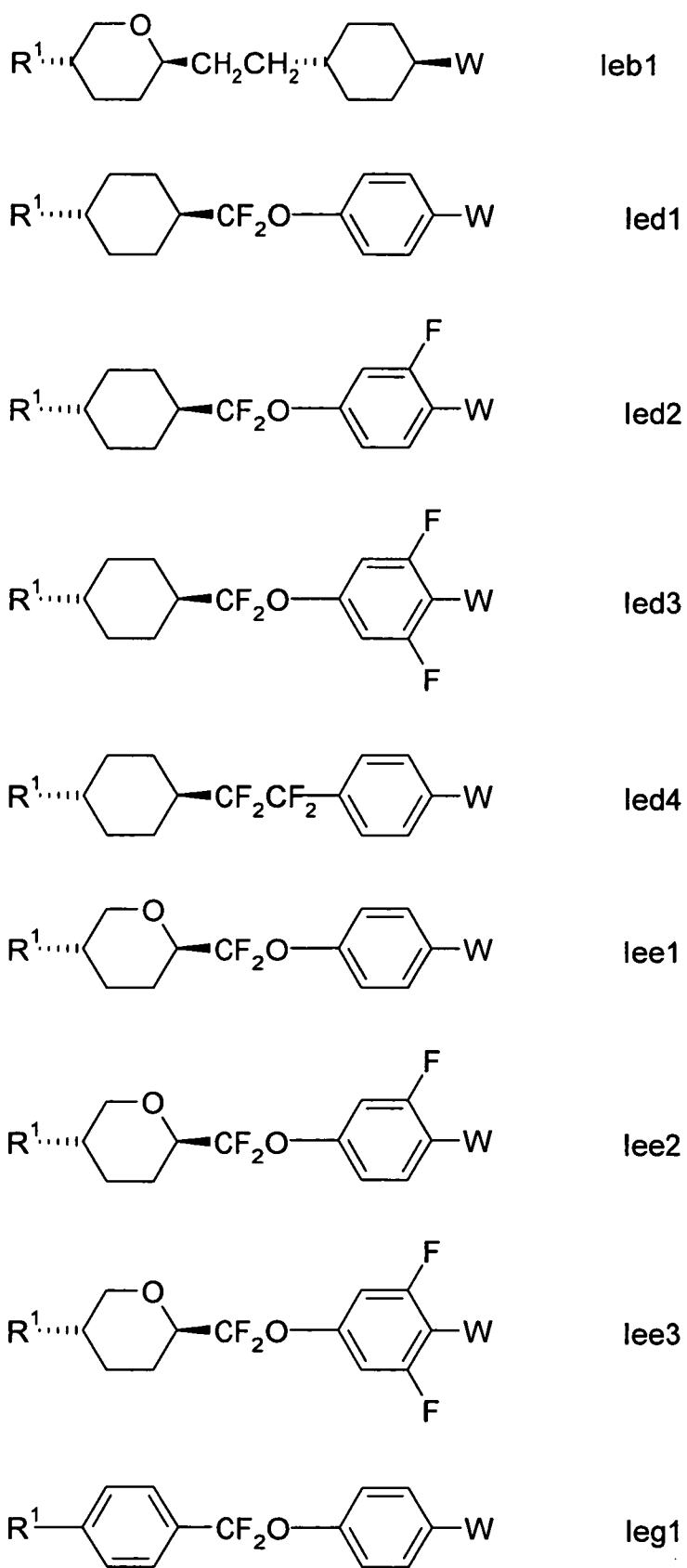
| | |
|--|-----|
| R ¹ -Dio-Cyc-Z ¹ -W | Idf |
| R ¹ -Thp-Phe-Z ¹ -W | Idg |
| R ¹ -Dio-Phe-Z ¹ -W | Idh |
| R ¹ -Phe-Phe-Z ¹ -W | Idi |
| R ¹ -Pyr-Phe-Z ¹ -W | Idj |
| R ¹ -Pyd-Phe-Z ¹ -W | Idk |
| R ¹ -Cyc-Phe-CH ₂ CH ₂ -W | Idm |
| R ¹ -A ¹ -Phe-CH ₂ CH ₂ -W | Idn |
| R ¹ -Cbl-Cyc-Z ¹ -W | Ido |
| R ¹ -Spi-Cyc-Z ¹ -W | Idp |

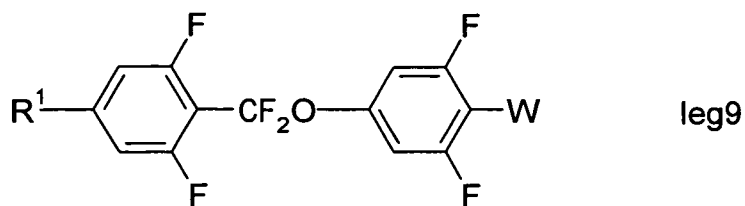
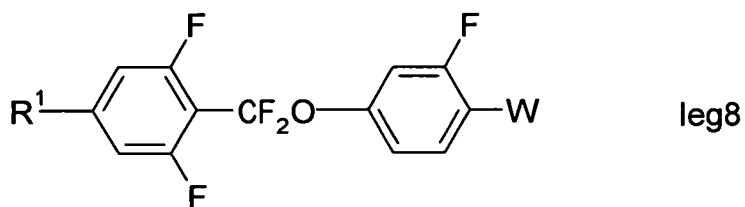
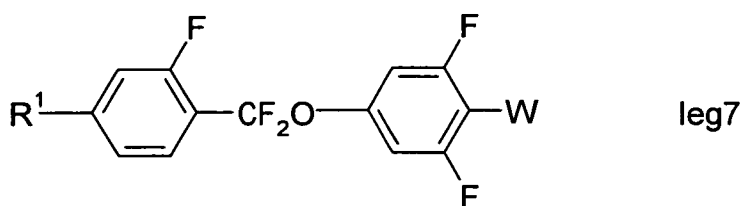
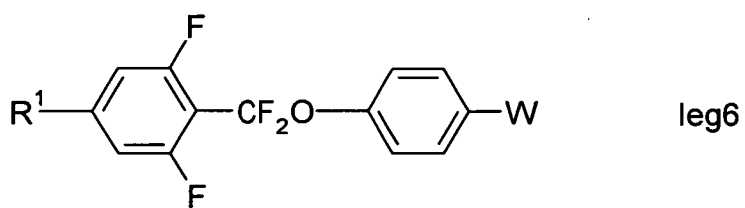
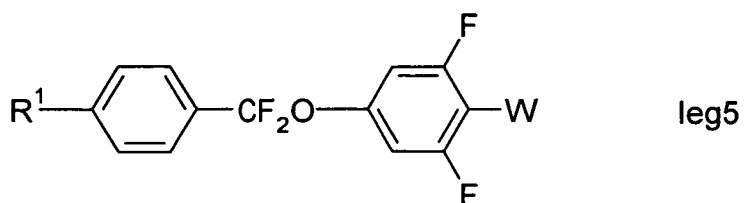
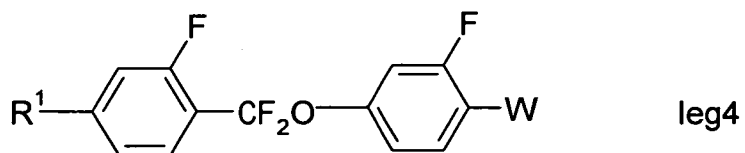
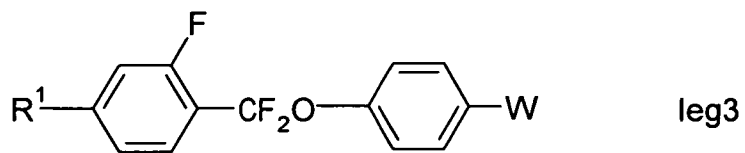
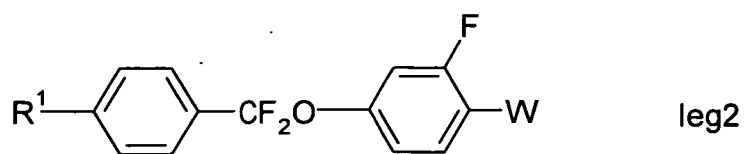
子式 Ie 之較佳化合物涵蓋子式 Iea 至 Iem 之化合物：

| | |
|--|-----|
| R ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-W | Iea |
| R ¹ -Thp-Z ¹ -Cyc-W | Ieb |
| R ¹ -A ¹ -CH ₂ CH ₂ -A ¹ -W | Iec |
| R ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-W | Ied |
| R ¹ -Thp-Z ¹ -Phe-W | Iee |
| R ¹ -A ¹ -OCO-Phe-W | Ief |
| R ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-W | Ieg |
| R ¹ -Pyr-Z ¹ -A ¹ -W | Ieh |
| R ¹ -Pyd-Z ¹ -A ¹ -W | Iei |
| R ¹ -Dio-Z ¹ -A ¹ -W | Iej |
| R ¹ -Cbl-Z ¹ -A ¹ -W | Iek |
| R ¹ -Spi-Z ¹ -A ¹ -W | Iem |

此等中，特佳者為下列子式之化合物：







子式 If 之較佳化合物涵蓋子式 Ifa 至 Ife 之化合物：

| | |
|---|-----|
| $R^1\text{-Phe-CH}_2\text{CH}_2\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-W}$ | Ifa |
| $R^1\text{-A}^1\text{-COO-Phe-Z}^1\text{-W}$ | Ifb |
| $R^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-W}$ | Ifc |
| $R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-W}$ | Ifd |
| $R^1\text{-Cyc-CH}_2\text{CH}_2\text{-Phe-Z}^1\text{-W}$ | Ife |

子式 Ig 至 In 之較佳化合物涵蓋子式 Iga 至 Ima 之化合物：

| | |
|---|-----|
| $R^1\text{-A}^1\text{-Cyc-Cyc-W}$ | Iga |
| $R^1\text{-A}^1\text{-Cyc-Phe-W}$ | Igb |
| $R^1\text{-Phe-Phe-Phe-W}$ | Igc |
| $R^1\text{-Thp-Dio-Phe-W}$ | Igd |
| $R^1\text{-Dio-Thp-Phe-W}$ | Ige |
| $R^1\text{-A}^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-A}^1\text{-Phe-W}$ | Iha |
| $R^1\text{-Phe-Z}^1\text{-A}^1\text{-Phe-W}$ | Ihb |
| $R^1\text{-A}^1\text{-Phe-Z}^1\text{-Phe-W}$ | Iia |
| $R^1\text{-Cyc-Cyc-Phe-Z}^1\text{-W}$ | Ija |
| $R^1\text{-Cyc-Z}^1\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-Phe-W}$ | Ika |
| $R^1\text{-A}^1\text{-Z}^1\text{-Cyc-Phe-Z}^1\text{-W}$ | Ima |

依上述較佳之式 Ia 至 Ih 及其子式， R^1 、 A^1 、 Z^1 及 W 通常具有上述意義。

依上述較佳之式 Ia 至 Ih 及其子式， R^1 較好代表具有 1 至 7 個 C 原子之直鏈烷基或烷氧基，或具有 2 至 7 個 C 原子之直鏈烯基或烯基氧基，且最好為具有 1 至 7 個 C 原子之直鏈烷基或具有 2 至 7 個原子之直鏈烯基。

依上述較佳之式 Ia 至 Ih 及其子式，各情況下之 Z^1 彼此獨立為相同或不同且較好代表 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 或 $-\text{CF}_2\text{O}-$ ，最好為 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

若上述及以下之式中之 R^1 代表烷基，則可為直鏈或支

鏈。最好為具有1、2、3、4、5、6或7個C原子之直鏈，且因此代表甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或庚基，更甚者為辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基或十五烷基。

若 R^1 代表其中一個 CH_2 基經-O-置換，則其可為直鏈或支鏈。其較好為直鏈且具有1至10個C原子。該烷基中之第一個 CH_2 基最好已經-O-置換，因此 R^1 基之意為烷氧基且代表甲氧基、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。

另外，他處之 CH_2 基亦可經-O-置換，因此 R^1 基較好代表直鏈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、或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。

若 R^1 代表其中一個 CH_2 基已經- $CH=CH$ -置換之烷基，則此可為直鏈或支鏈。其較好為直鏈且具有2至10個C原子。據此，其代表乙烯基、丙-1-或-2-烯基、丁-1-、-2-或-3-烯基、戊-1-、-2-、-3-或-4-烯基、己-1-、-2-、-3-、-4-或-5-烯基、庚-1-、-2-、-3-、-4-、-5-或-6-烯基、辛-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-或-7-烯基、壬-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-烯基或癸-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-、-8-或-9-烯基。

較佳之烯基為 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基、 C_5 - C_7 -4-

烯基、C₆-C₇-5-烯基及C₇-6-烯基，最好為C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基及C₅-C₇-4-烯基。

最佳之烯基實例為乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基及6-庚烯基。最佳者為具有至多5個碳原子之群組。

若R¹代表其中一個CH₂基已經-O-置換且一個已經-CO-置換，則此等較好相鄰。此等因此含有醯基氧基-CO-O-基或氧基羰基-O-CO-。此等最好為直鏈且具有2至6個原子。

據此，此等尤其代表乙醯氧基、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-丙醯氧基丙基、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、2-(丙氧基羰基)乙基、3-(甲氧基羰基)丙基、3-(乙氧基羰基)丙基或4-(甲氧基羰基)丁基。

若R¹代表其中一個CH₂基已經以未經取代或經取代之-CH=CH-基置換且相鄰之CH₂基已經以-CO-、-CO-O-或-O-CO-置換，則其可為直鏈或分支。其較好為直鏈且具有4至13個C原子。據此，其最好代表丙烯醯基氧基甲基、2-丙烯醯基氧基乙基、3-丙烯醯基氧基丙基、4-丙烯醯基氧基

丁基、5-丙烯醯基氧基戊基、6-丙烯醯基氧基己基、7-丙烯醯基氧基庚基、8-丙烯醯基氧基辛基、9-丙烯醯基氧基壬基、10-丙烯醯基氧基癸基、甲基丙烯醯基氧基甲基、2-甲基丙烯醯基氧基乙基、3-甲基丙烯醯基氧基丙基、4-甲基丙烯醯基氧基丁基、5-甲基丙烯醯基氧基戊基、6-甲基丙烯醯基氧基己基、7-甲基丙烯醯基氧基庚基、8-甲基丙烯醯基氧基辛基或9-甲基丙烯醯基氧基壬基。

若 R^1 代表以 CN 或 CF_3 單取代之烷基或烯基，則該基較好為直鏈且以 CN 或 CF_3 取代係在 ω -位上。

若 R^1 代表至少以鹵素單取代之烷基或烯基，則該基較好為直鏈。鹵素較好為 F 或 Cl。若為多取代，則鹵素較好為 F。所得殘基亦包含全氟化殘基。若為單取代，則氟或氯取代基可在任何所需位置，但較好在 ω -位。

具有分支側翼基 R^1 之式 I 化合物有時會因為在習知液晶基質材料中之較佳溶解度而變得重要，特別是若其為光學活性而作為對掌性摻雜物時。此類層列化合物適合作為鐵電材料之組分。

該類分支基團較好含不超過一個鏈分支。較佳之分支殘基 R^1 為異丙基、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-甲基己氧基及1-甲基庚氧基。

若其為對掌性化合物，則式 I 及子式通常涵蓋此等化合物

之消旋體，特別是光學上純的成分本身及富含此等成分之混合物兩者。

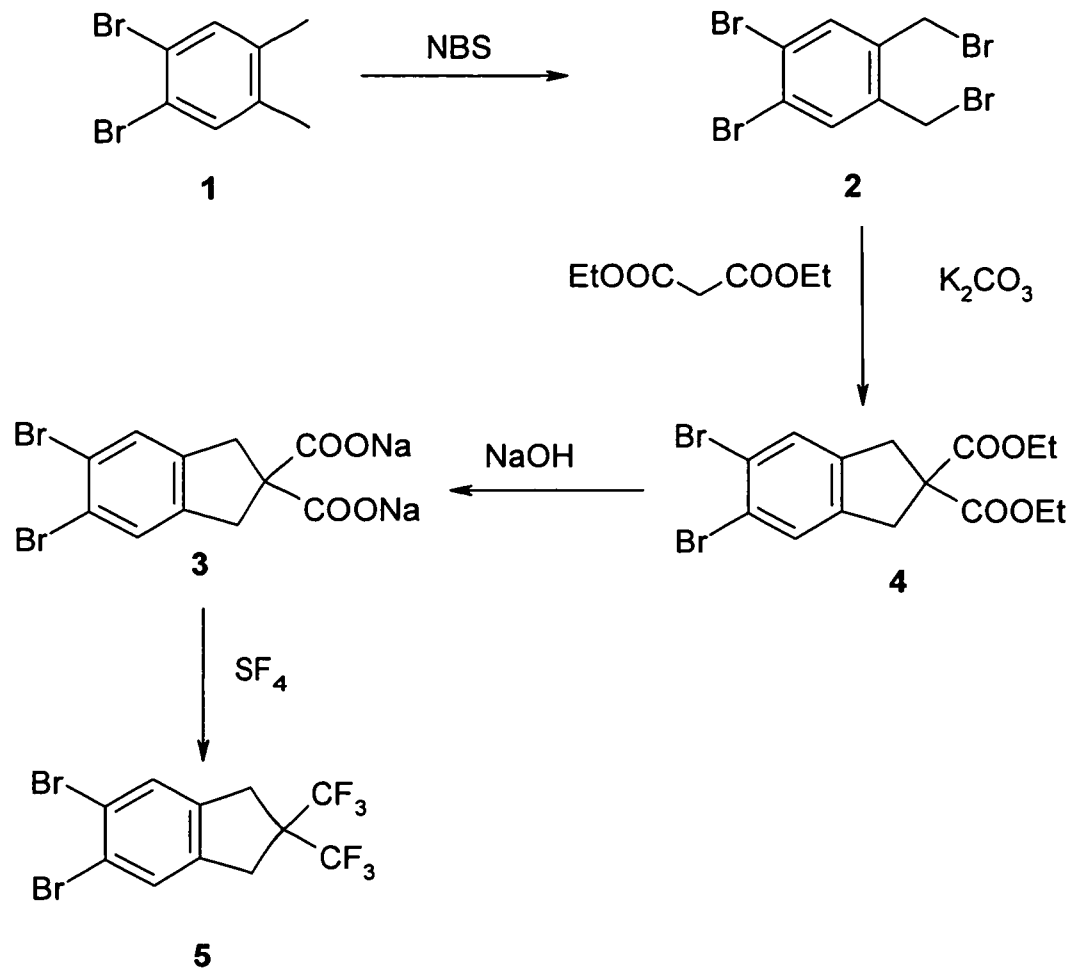
式I及子式之化合物中，較佳為其中存在於其中之元素 R^1 、 n 、 A^1 及 Z^1 之至少一個具有所示較佳意義之一者。最佳之式I化合物係源自對應或許多較佳之元素。

式I化合物中，較佳之立體異構物為其中該等環Cyc及吡啶為反式-1,4-二取代者。上式在各狀況下含一或多個Pyd、Pyr及/或Dio基之化合物涵蓋二種2,5-位置異構物，其中該雜原子通常較好位於較靠近W基。

式I化合物係經由如文獻(例如依標準操作，如Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化學方法(Methods of Organic Chemistry)], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)中所述之先前已知之方法，在已知且適用於該反應之反應條件下精確的製備。先前已知之各種方法均可用於此處，但並不在此詳述。

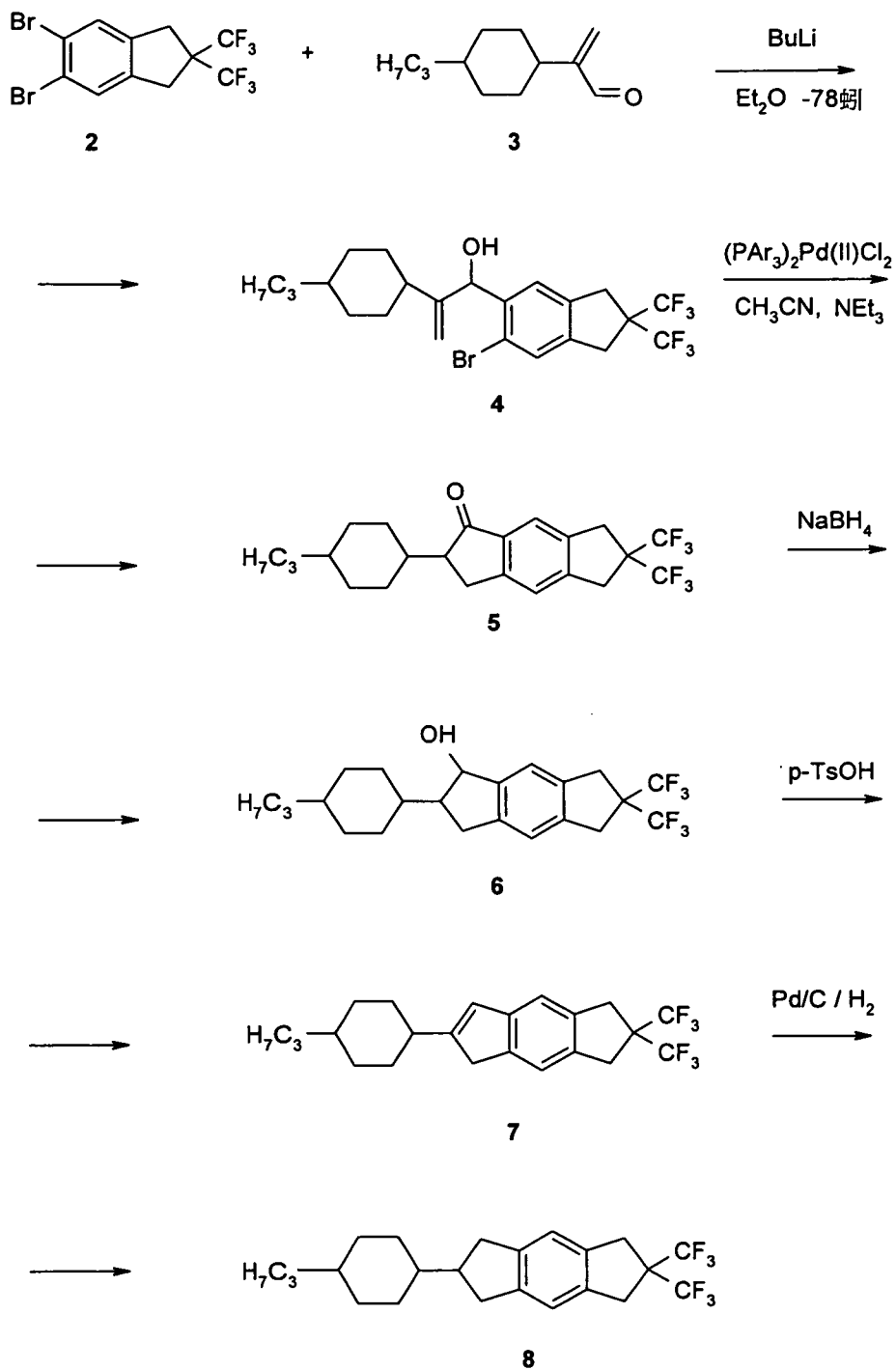
本發明另一目的包括製備式I化合物之方法，該方法之特徵為包括一或多個製程步驟，藉由該等步驟可使環戊烷環與節滿或苯并-1,3-二噁唑之5,6-二溴或5,6-二羥基衍生物於5,6-位置相連接。新形成之環戊烷環係以直接產生或進一步衍生之後產生與式I之個別化合物有關之取代之方式進行取代。由下列合成反應圖及說明之一或多個可獲得更多細節。所示未直接反應之特定取代基當然可如通式I般改變，只要其不含有以熟悉本技藝者瞭解之方式被所示反應之一影響之任何化學基即可。

其中 X 在各情況下代表 $-\text{CH}_2-$ 基且 Y 代表 CF_3 基之本發明化合物之不同合成方法如下：



反應圖 1

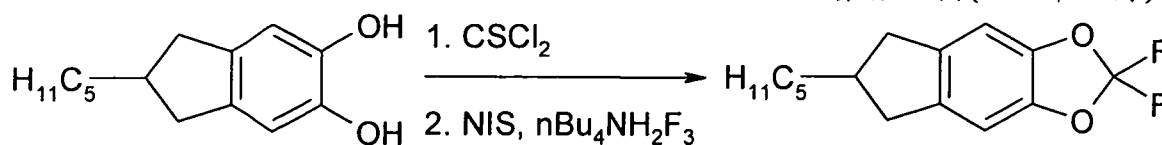
本發明之相對應化合物係如實驗例 1 般自式 5 之化合物製備。結果，使 5 依據反應圖 2 反應。



反應圖 2

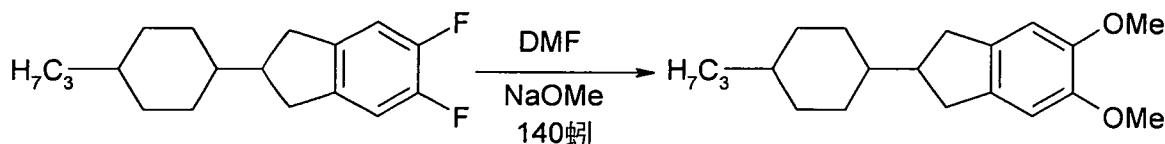
此處或實例中所示製程之起始物質或為已知或可如已知之化合物般製備。

二烯二氧雜環戊烯係如實驗例般，依據反應圖 3 自例如節滿二醇製備。



反應圖 3

製備節滿二醇之不同合成方法係由 DE 4303634 中揭示之氟化節滿，經由與甲氧化鈉反應(反應圖 4)額外的獲得。



反應圖 4

若需要，亦可經由不使之自反應混合物分離就地形成起始物質，但立即使之進一步轉化成式 I 化合物。

所示之反應應只為說明用。熟悉本技藝者可對所示之合成進行相關之改變，亦可遵循其他適合之合成路徑，以獲得本發明之式 I 化合物。

本發明之各 1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省及通式 I 之 6,7-二氫-5H-節并 [5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物之合成亦於實例中詳述。合成方法可經由選用適用之起始物質合成本發明之各種化合物。例如，存在之烷基鏈可以式 I 之各種鏈及環置換。同樣地，未涉及反應之環可經由式 I 之其他環及鏈與環之結合置換。

本發明之液晶介質，除一或多個本發明之化合物以外，較好包括 2 至 40，最好 4 至 30 個組分作為其他構成分。特別的是，此等介質包括 7 至 25 個除一或多個本發明化合物以外之組分。此等其他構成分較好選自向列型或向列態(單變性

或等變性)物質，尤其是下列類型之物質：唑氧苯類、亞苄基苯胺類、聯苯類、聯三苯類、苯基或環己基苯甲酸酯、環己烷-羧酸之苯酯或環己酯、環己基苯甲酸之苯酯或環己酯、環己基環己烷羧酸之苯酯或環己酯、苯甲酸之環己基苯酯、環己烷羧酸之環己基苯酯或環己基環己烷羧酸之環己基苯酯、苯基環己烷類、環己基聯苯類、苯基環己基環己烷類、環己基環己烷類、環己基環己基環己烷類、1,4-雙環己基苯類、4,4'-雙環己基聯苯類、苯基-或環己基嘧啶類、苯基-或環己基吡啶類、苯基-或環己基二噁烷類、1,2-二苯基乙烷類、1,2-二環己基乙烷類、1-苯基-2-環己基乙烷類、1-環己基-2-(4-苯基環己基)乙烷類、1-環己基-2-聯苯乙烷類、1-苯基-2-環己基苯基乙烷類、視情況鹵化之二苯乙烯類、苄基苯基醚類、二苯乙炔類及經取代之桂皮酸類。此等化合物中之1,4-伸苯基亦可經氟化。

適用做本發明介質之其他構成分之最重要化合物可以下式1、2、3、4及5特性描述：

| | |
|---|---|
| R'-L-E-R'' | 1 |
| R'-L-(CO)O-E-R'' | 2 |
| R'-L-O(CO)-E-R'' | 3 |
| R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R'' | 4 |
| R'-L-C≡C-E-R'' | 5 |

式1、2、3、4及5中，L及E(可相同或不同)各彼此獨立代表由下列形成之群組之二價殘基：-Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-G-Phe-及-G-Cyc-及其鏡面呈相，其中Phe代表未經取代或經氟取代之1,4-伸

苯基，Cyc代表反式-1,4-伸環己基或1,4-伸環己烯基，Pyr代表嘧啶-2,5-二基或吡啶-2,5-二基，Dio代表1,3-二氧雜環己烷-2,5-二基，且G代表2-(反式-1,4-環己基)乙基。

殘基L及E之一較好為Cyc、Phe或Pyr。E較好為Cyc、Phe或Phe-Cyc。本發明之介質較好包括一或多種選自式1、2、3、4及5之化合物之組分(其中L及E係選自由Cyc、Phe及Pyr組成之群組)且同時一或多個選自式1、2、3、4及5之化合物之組分(其中殘基L及E之一係選自由Cyc、Phe及Pyr組成之群組且其他殘基係選自由下列組成之群組：-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-及-G-Cyc-)之成分，及視情況之一或多種選自由式1、2、3、4及5之化合物之組分(其中殘基L及E係選自由-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-及-G-Cyc-組成之群組)。

R'及/或R''各彼此獨立代表具有至多8個C原子之烷基、烯基、烷氧基、烷氧基烷基、烯基氧基或烷醯基氧基、F、Cl、CN、NCS、 $-(O)_iCH_{3-k}F_k$ ，其中i為0或1且k為1、2或3。

式1、2、3、4及5之化合物之較小次群組中，R'及R''彼此各獨立代表具有至多8個C原子之烷基、烯基、烷氧基、烷氧基烷基、烯基氧基或烷醯基氧基。該較小次群組以下稱之為群組A，且該等化合物稱之為子式1a、2a、3a、4a及5a。大部分之此等化合物中，R'及R''彼此不同，此等殘基之一通常為烷基、烯基、烷氧基或烷氧基烷基。

式1、2、3、4及5化合物之另一較小次群組(稱之為群組B)中，R''代表-F、-Cl、-NCS或 $-(O)_iCH_{3-k}F_k$ ，其中i為0或1，

且k為1、2或3。其中R''之意義如上述之該等化合物係指子式1b、2b、3b、4b及5b。最佳為子式1b、2b、3b、4b及5b之化合物，其中R''之意義為F、Cl、NCS、CF₃、OCHF₂或OCF₃。

子式1b、2b、3b、4b及5b之化合物中，R'之意義如子式1a至5a之化合物中所示，且較好為烷基、烯基、烷氧基或烷氧基烷基。

式1、2、3、4及5化合物之另一較小次群組中，R''代表CN。該次群組以下稱之為群組C，且該次群組之化合物係以子式1c、2c、3c、4c及5c相對應的敘述。子式1c、2c、3c、4c及5c之化合物中，R'之意義如子式1a至5a之化合物所示，且較好為烷基、烷氧基或烯基。

除群組A、B及C之較佳化合物外，亦常用者為具有提及之取代基之其他變體之式1、2、3、4及5之化合物。所有此等物質均經由文獻已知之方法或其類似方法製備。

除本發明之式I化合物外，本發明之介質較好包括一或多種選自群組A、B或C之化合物。本發明介質中此等基團之化合物之重量比較好如下：

群組A：0至90%，較好20至90%，最好30至90%；

群組B：0至80%，較好10至80%，最好10至65%；

群組C：0至80%。較好5至80%，最好5至50%；

其中本發明個別介質中存在之群組A、B及/或C化合物重量比之總和較好為5至90%，且最好為10至90%。

本發明之介質較好包括1至40%，最好5至30%之本發明化

合物。更好該介質包括超過40%，最好45至90%之本發明化合物。該介質較好包括三、四或五種本發明之化合物。

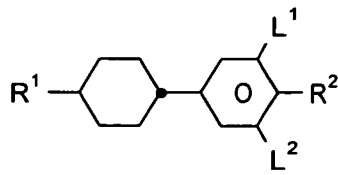
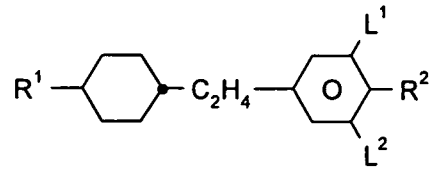
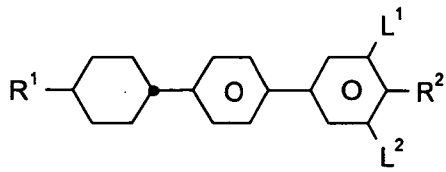
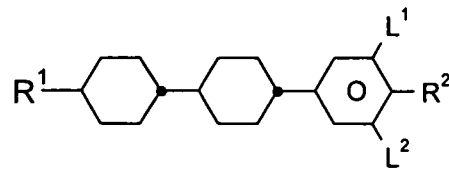
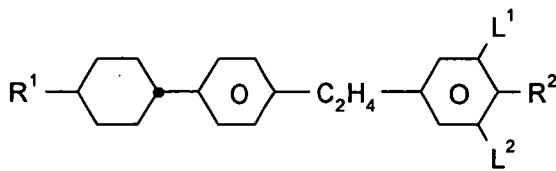
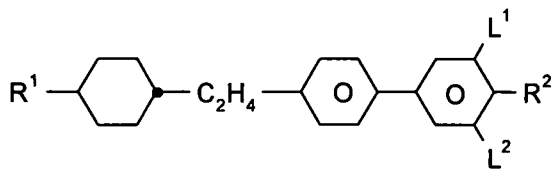
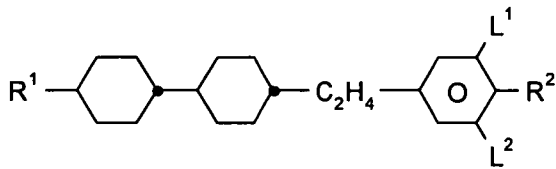
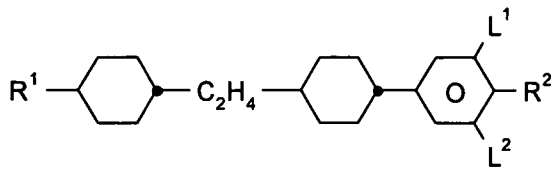
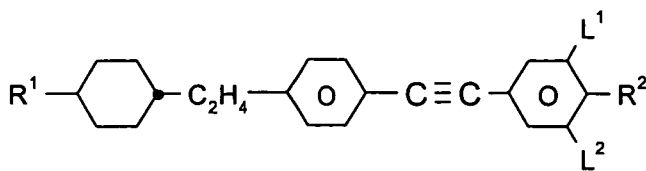
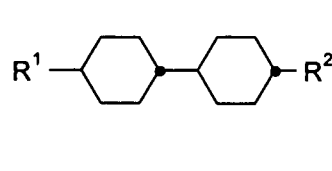
本發明之液晶混合物係以習知方式製備。大體而言，較好在升溫下將以較小之量使用之所需量之成分溶於構成主要構成分之組分中。亦可能為含該等組分之有機溶劑例如丙酮、氯仿或甲醇之混合物溶液，且經由例如混合後之蒸餾再度移除溶劑。另可以其他習知方式製備混合物，例如使用預混合，例如均質混合物，或使用所謂的"多瓶"系統。

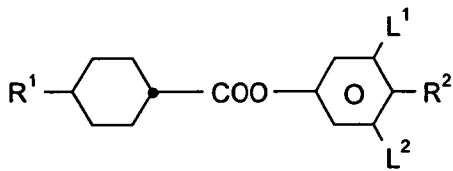
該電介質亦包括熟悉本技藝者已知且敘述於文獻中之其他添加劑。例如，可添加0至15%，較好0至10%之多色性染料及/或對掌性摻雜物。添加之個別化合物所用之濃度為0.01至6%，較好為0.1至3%。然而液晶混合物，亦即液晶或介相化合物之其他組分之濃度數據為並未考量此等添加劑濃度所示之濃度。

依本申請案及下列實例，液晶化合物之結構係以各字首表示顯示，轉化成化學式係依下表A及B進行。所有殘基 C_nH_{2n+1} 及 C_mH_{2m+1} 為分別具有n及m個C原子之直鏈烷基，n及m為整數，且較好代表0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。表B中之代碼為自然可了解者。表A中，僅顯示母體結構之字首。各情況中，母體結構之字首係以短線區隔後面所接之取代基 R^1 、 R^2 、 L^1 及 L^2 ：

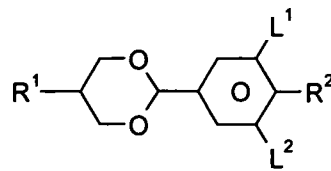
| R^1, R^2, L^1, L^2 之代碼 | R^1 | R^2 | L^1 | L^2 |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-------|-------|
| nm | C_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H |
| nOm | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | H | H |
| nO.m | OC_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H |
| n | C_nH_{2n+1} | CN | H | H |
| nN.F | C_nH_{2n+1} | CN | H | F |
| nN.F.F | C_nH_{2n+1} | CN | F | F |
| nF | C_nH_{2n+1} | F | H | H |
| nF.F | C_nH_{2n+1} | F | H | F |
| nF.F.F | C_nH_{2n+1} | F | F | F |
| nOF | OC_nH_{2n+1} | F | H | H |
| nCl | C_nH_{2n+1} | Cl | H | H |
| nCl.F | C_nH_{2n+1} | Cl | H | F |
| nCl.F.F | C_nH_{2n+1} | Cl | F | F |
| Ncf ₃ | C_nH_{2n+1} | CF ₃ | H | H |
| nCF ₃ .F | C_nH_{2n+1} | CF ₃ | H | F |
| nCF ₃ .F.F | C_nH_{2n+1} | CF ₃ | F | F |
| nOCF ₃ | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | H | H |
| nOCF ₃ .F | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | H | F |
| nOCF ₃ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | F | F |
| nOCF ₂ | C_nH_{2n+1} | OCHF ₂ | H | H |
| nOCF ₂ .F | C_nH_{2n+1} | OCHF ₂ | H | F |
| nOCF ₂ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCHF ₂ | F | F |
| nS | C_nH_{2n+1} | NCS | H | H |
| nS.F | C_nH_{2n+1} | NCS | H | F |
| nS.F.F | C_nH_{2n+1} | NCS | F | F |
| rVsN | $C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$ | CN | H | H |
| rEsN | $C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$ | CN | H | H |
| nAm | C_nH_{2n+1} | $COOC_mH_{2m+1}$ | H | H |

表 A :

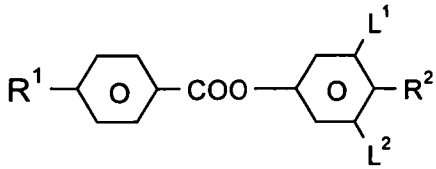
**PCH****EPCH****BCH****CCP****EBCH****BECH****ECCP****CECP****CEPTP****CCH**



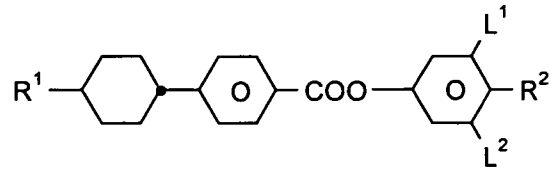
D



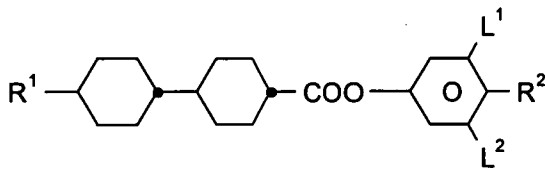
PDX



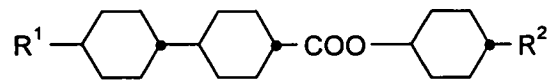
ME



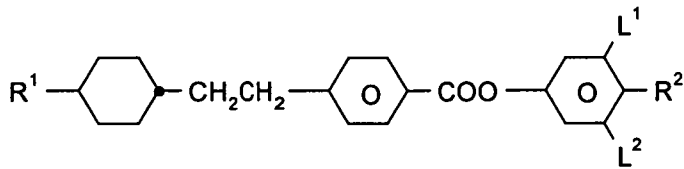
HP



CP

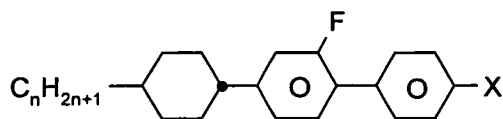


CH

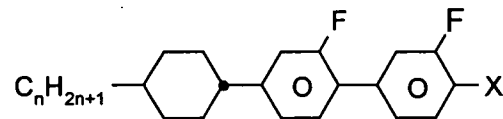


EHP

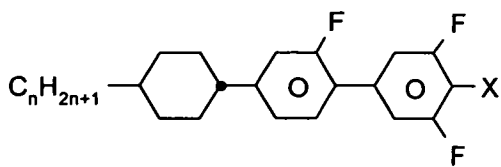
表 B :



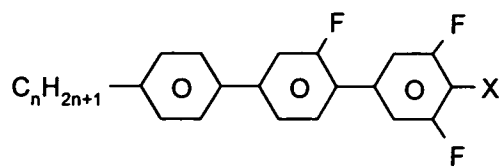
CGP-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



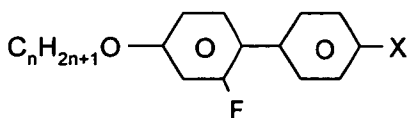
CGG-n.X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
OD" = OCF₂H)



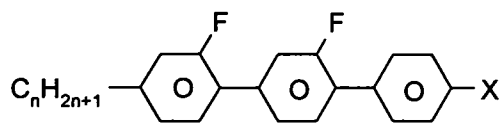
CGU-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



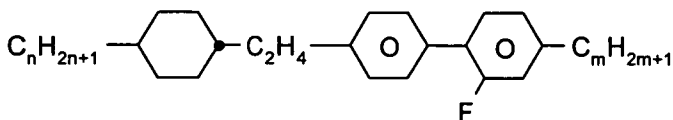
PGU-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



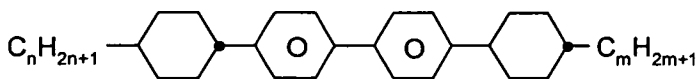
GP-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



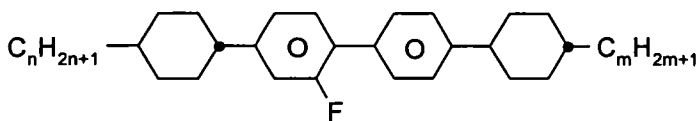
GGP-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



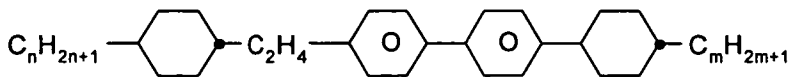
Inm



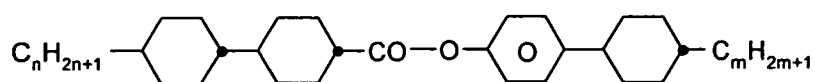
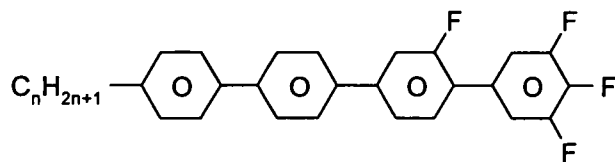
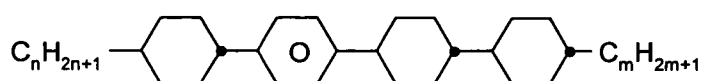
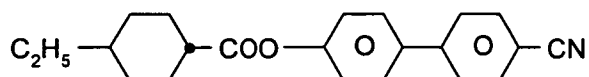
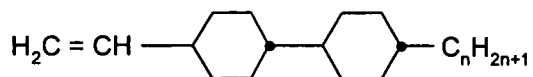
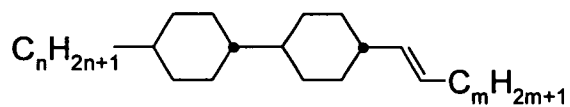
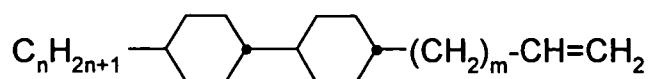
CBC-nm

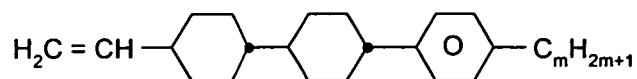
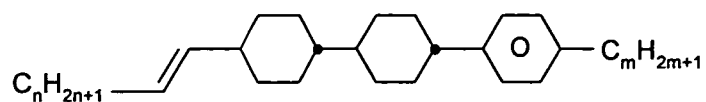
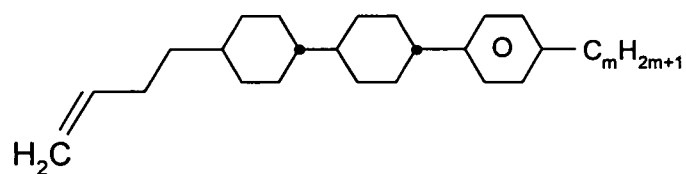
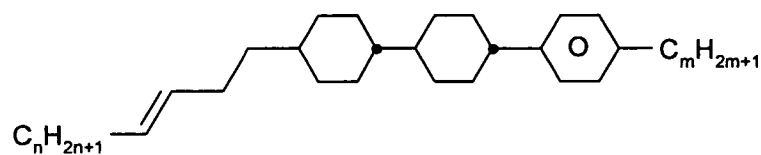
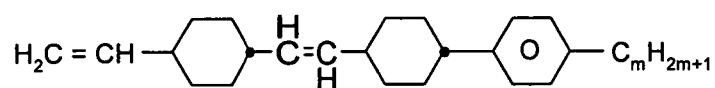
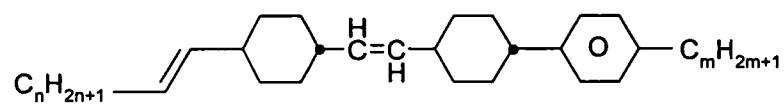


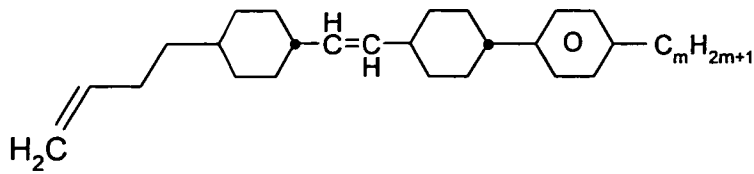
CBC-nmF



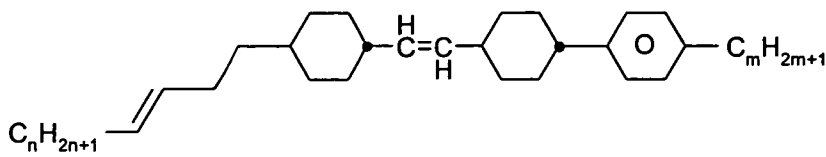
ECBC-nm

**CCPC-nm****PPGU-n-F****CPCC-n-m****CHE****CC-n-V****CC-n-Vm****CC-n-mV**

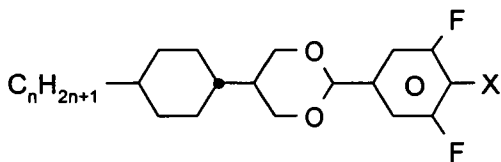
**CCP-V-m****CCP-nV-m****CCP-V2-m****CCP-nV2-m****CVCP-V-m****CVCP-nV-m**



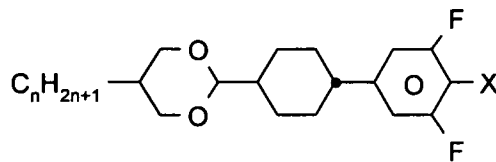
CVCP-V2-m



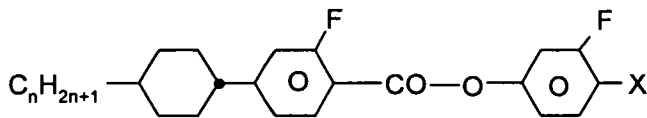
CVCP-nV2-m



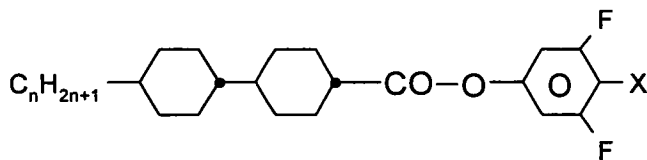
CDU-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



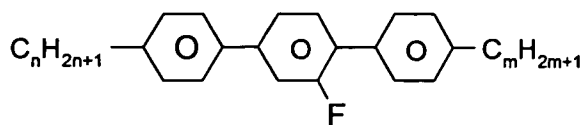
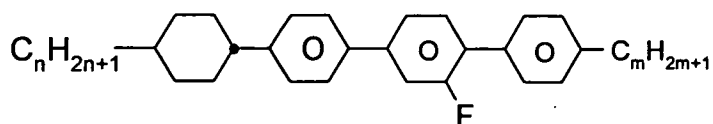
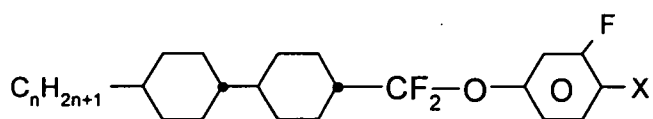
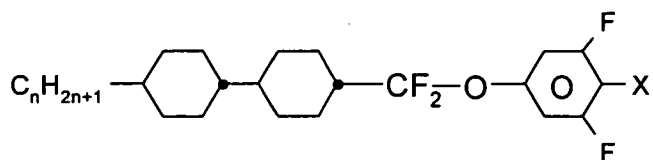
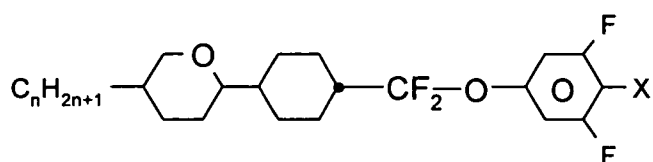
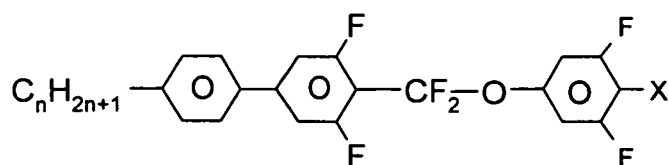
DCU-n-X (X = F, Cl,
"OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)

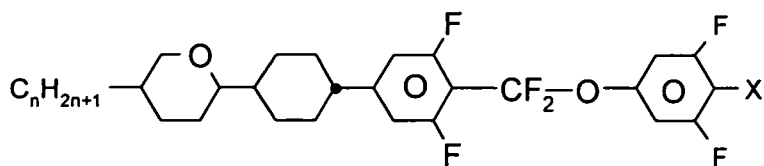


CGZG-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)

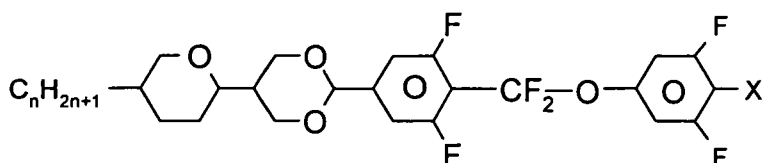


CCZU-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)

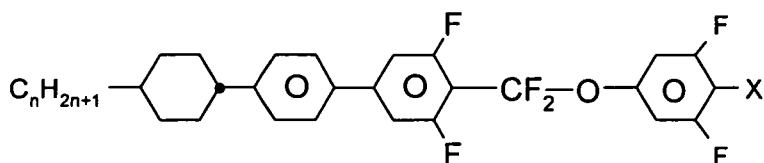
**PGP-n-m****CPGP-n-m****CCQG-n-X** (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)**CCQU-n-X** (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)**ACQU-n-X** (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)**PUQU-n-X** (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



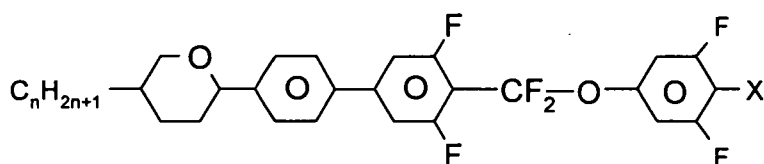
ACUQU-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



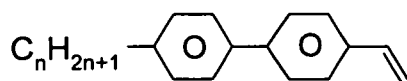
ADUQU-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



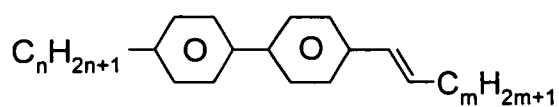
CPUQU-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



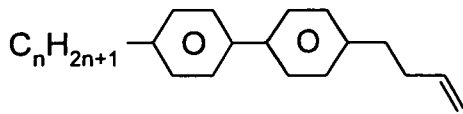
APUQU-n-X (X = F, Cl, "OT" = OCF₃,
"OD" = OCF₂H)



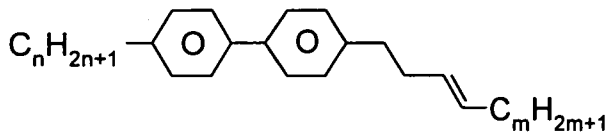
PP-n-V



PP-n-Vm



PP-n-2V



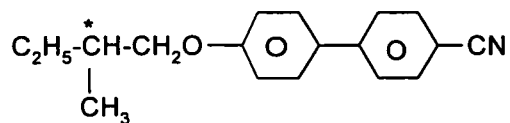
PP-n-2Vm

本發明之液晶介質較好包括：

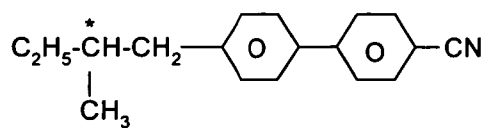
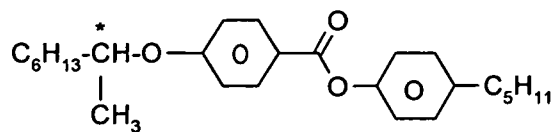
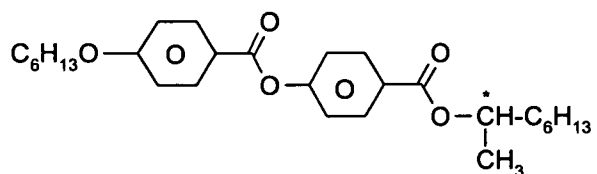
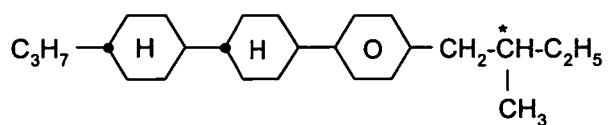
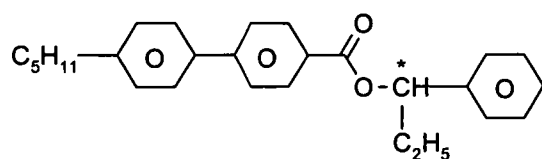
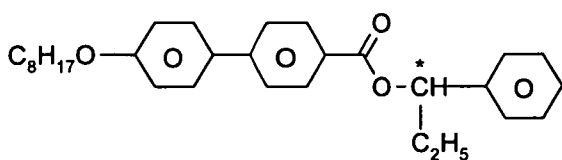
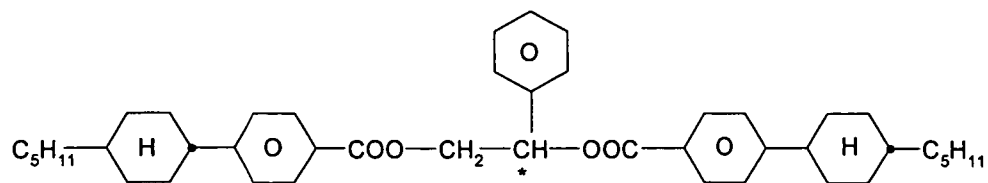
- 七或更多種，較好八或更多種較好具有不同基礎結構之選自表A及B中之化合物群組之化合物；
- 一或更多種，較好二或更多種，最好三或更多種較好具有不同基礎結構之選自表A中之化合物群組之化合物；
- 三或更多種，較好四或更多種，最好五或更多種較好具有不同基礎結構之選自表B中之化合物群組之化合物。

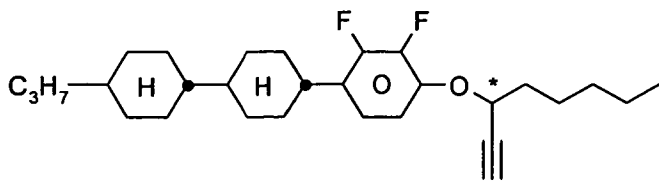
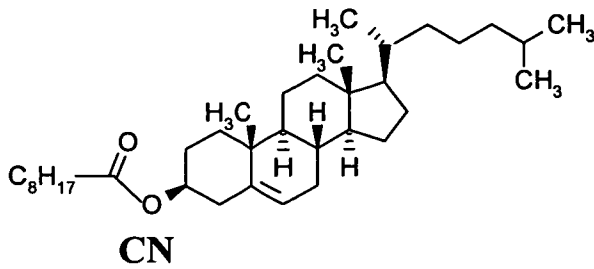
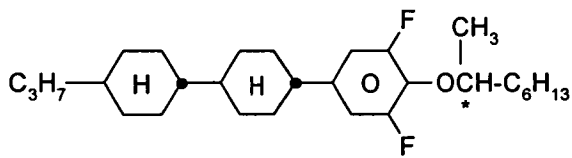
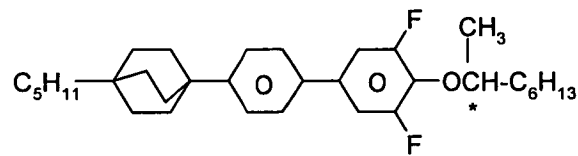
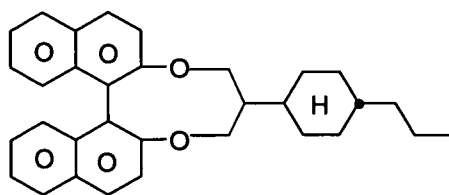
表 C

表C顯示通常添加於本發明混合物中之可能摻雜物。該混合物較好包括0-10 wt%，尤其是0.01-5 wt%且最好0.01-3 wt%之摻雜物。

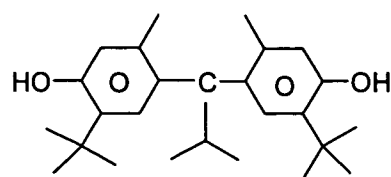
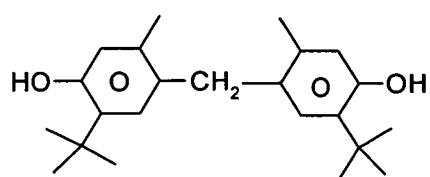


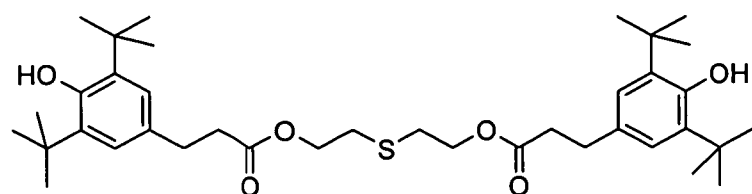
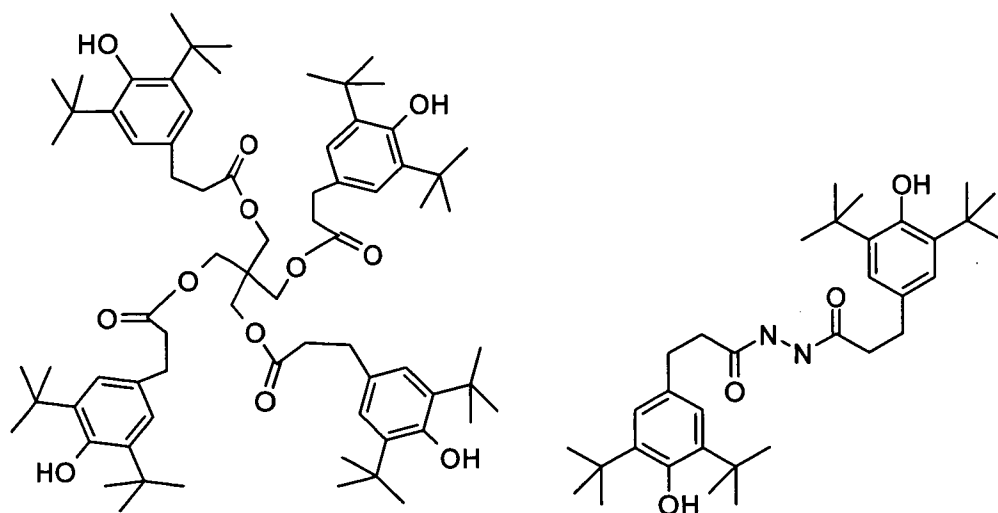
C 15

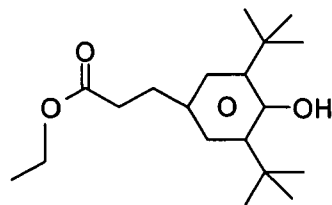
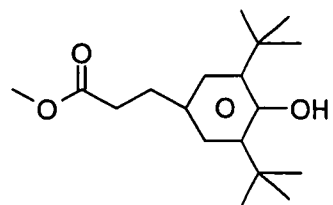
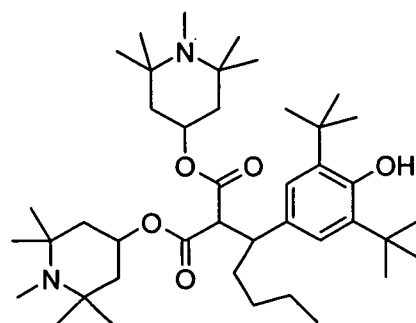
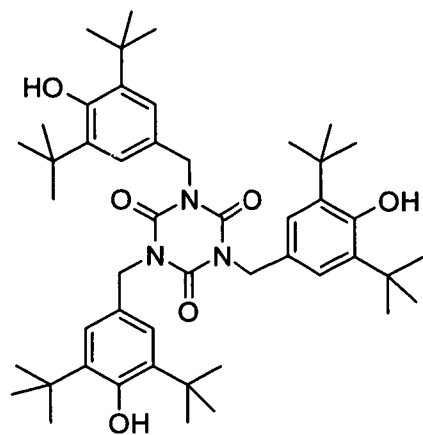
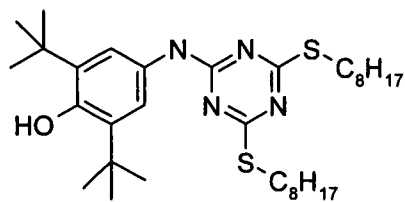
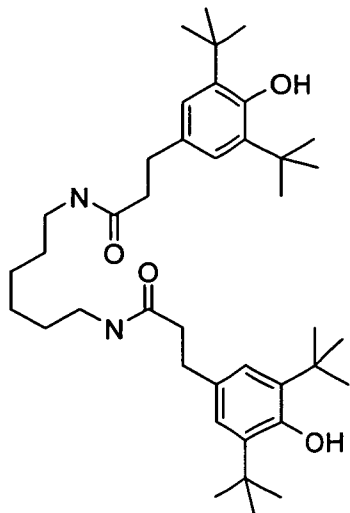
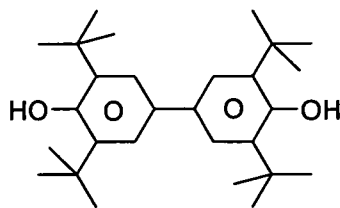
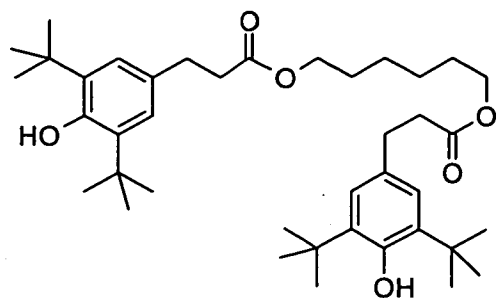
**CB 15****CM 21****R/S-811****CM 44****CM 45****CM 47****R/S-1011**

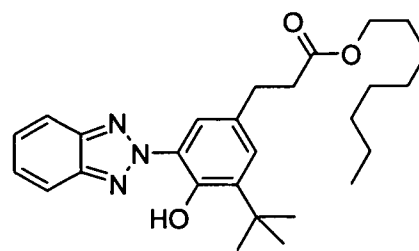
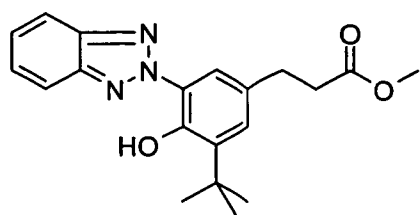
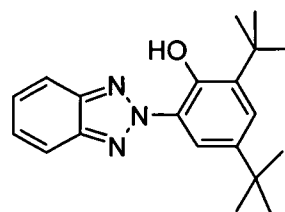
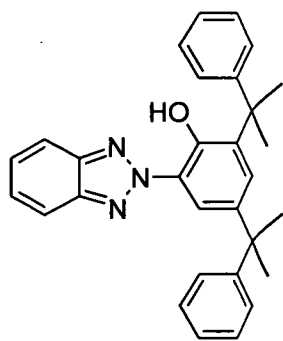
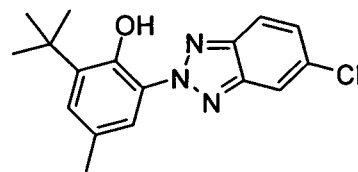
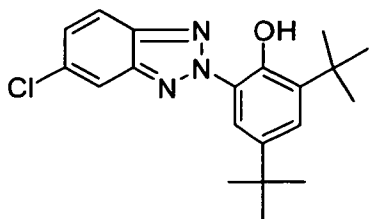
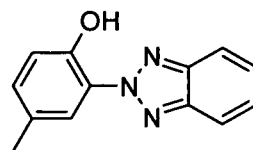
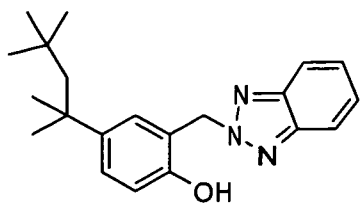
**R/S-3011****CN****R/S-2011****R/S-4011****R/S-5011****表 D**

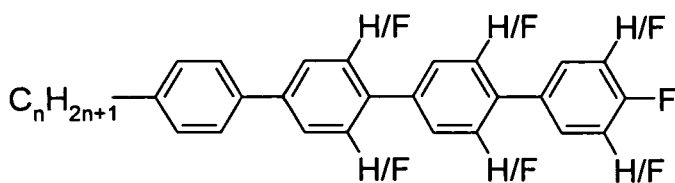
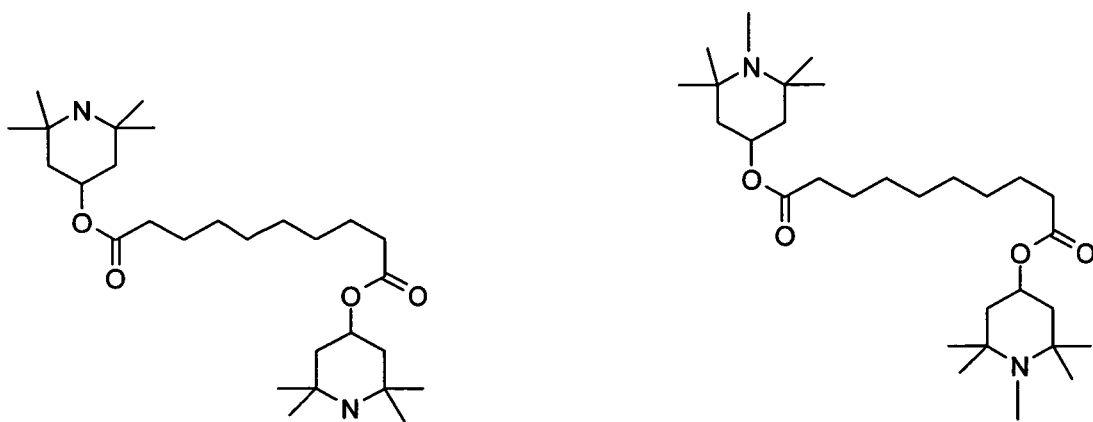
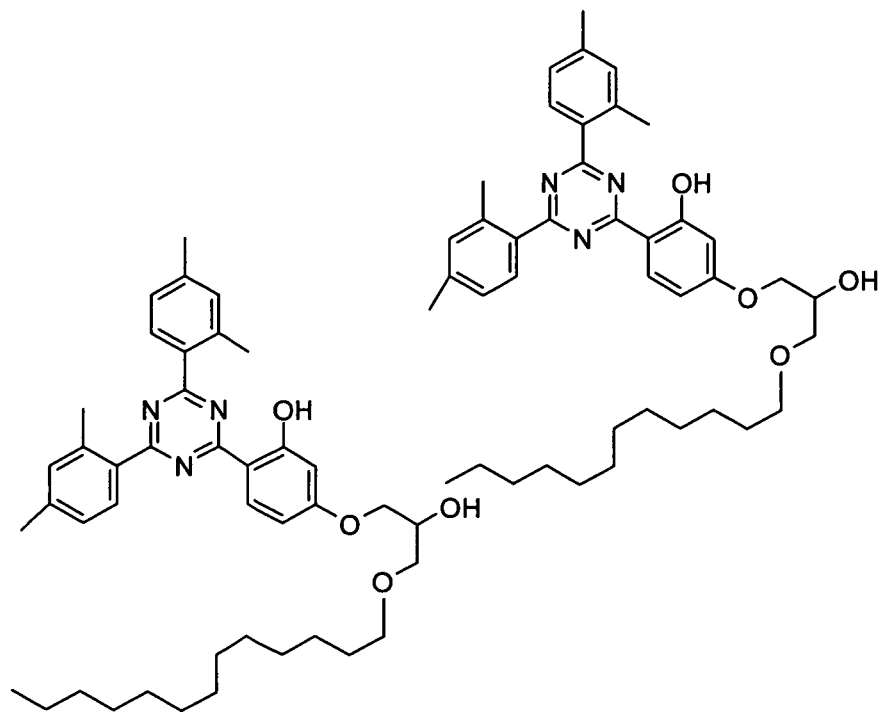
可例如添加於本發明混合物中之安定劑如下所示。











【實施方式】

下列實例說明本發明，但並不企圖限制本發明。

上述及下列之說明中使用下列簡寫：

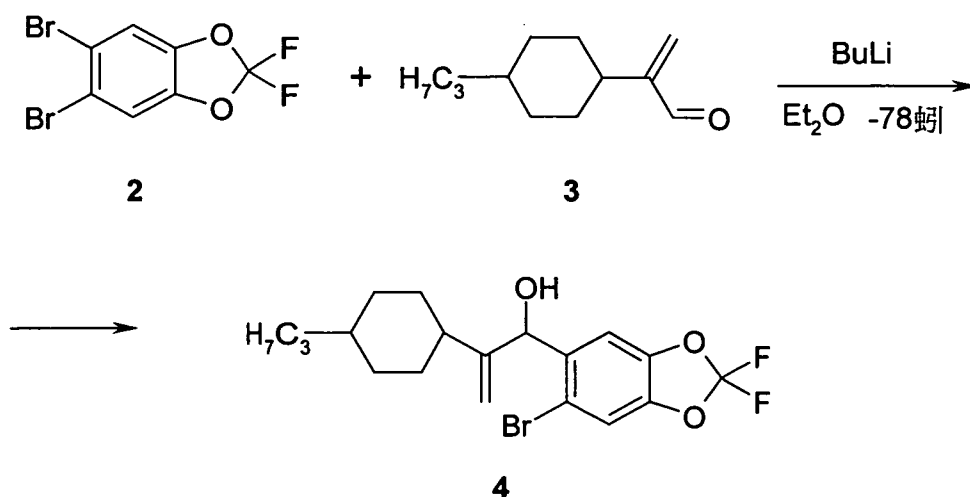
| | |
|-----------|--------------------|
| RT | 室溫 |
| THF | 四氫呋喃 |
| MTB ether | 甲基第三丁基醚 |
| Py | 吡啶 |
| BuLi | 正丁基鋰 |
| TLC | 薄層層析 |
| In vac. | 減壓 |
| DMF | 二甲基甲醯胺 |
| NIS | N-碘琥珀醯亞胺 |
| DMPU | N,N'-二甲基-N,N'-伸丙基脲 |

實例

實例 1

合成建構之嵌段2可經由M. Kuroboshi, T. Hiyama Synlett (1994), 251-252及E.L. Stogryn J. Org. Chem. (1972), 37, 673之程序製備。起始物質3可如F. Huet, M. Pellet, A. Lechevalier, J.-M. Conia, J. Chem. Res. Miniprint (1982), 9, 2528-2578所述般製備。

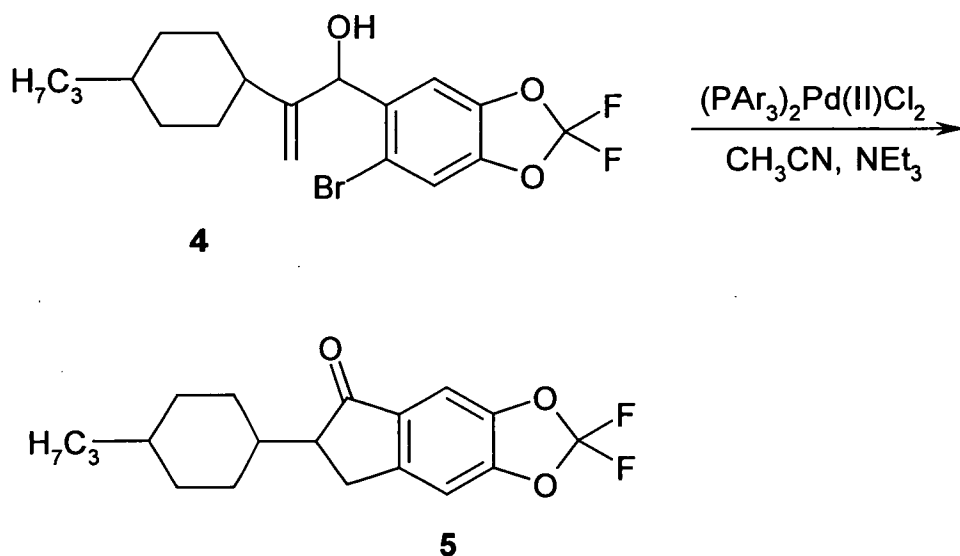
反應步驟 1.1



在氮氣中將50.0克(158毫莫耳)之二溴苯基化合物2溶於

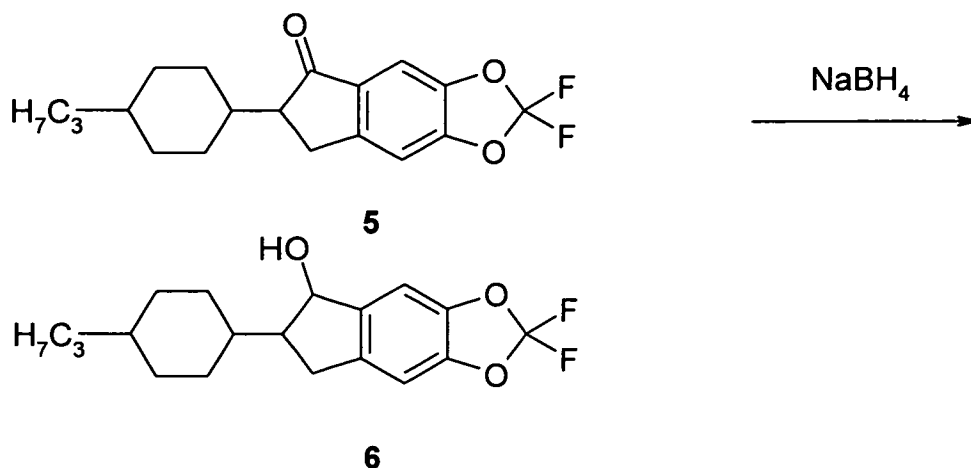
200毫升二乙醚中，且在 -70°C 下添加100毫升含15% BuLi之正己烷溶液，且使混合物維持在該溫度下1 h。接著於該批次中添加29.0克(161毫莫耳)之不飽和醛3。在RT下攪拌隔夜後，使該批次水解。水相以MTB醚萃取，有機相以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

反應步驟 1.2



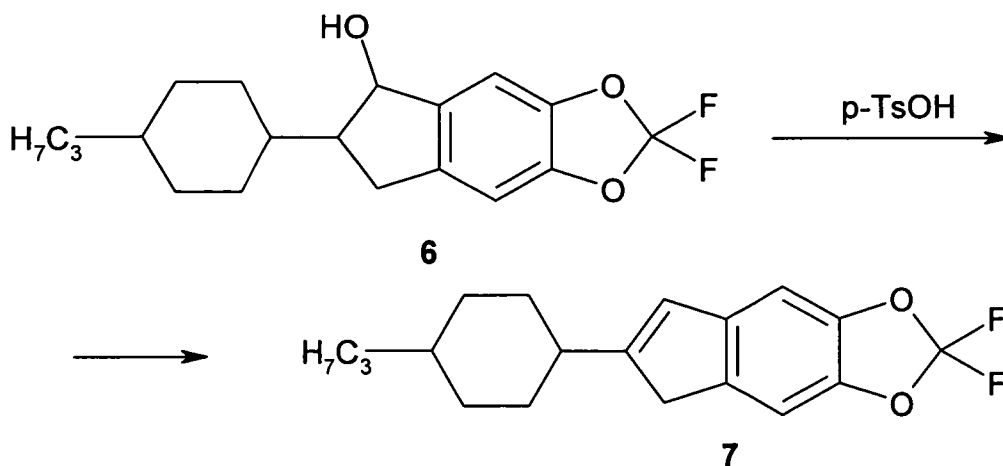
將25.0克(60.0毫莫耳)之烯丙基醇4、4.3克之雙(三-*o*-甲基基磷)鈰二氯及25毫升之三乙胺溶於180毫升乙腈中，且使混合物回流4 h，直到烯丙基醇完全反應為止。將該經冷卻之批次添加於水中，以MTB醚萃取，以硫酸鈉脫水、經蒸發且在矽膠上純化。

反應步驟 1.3



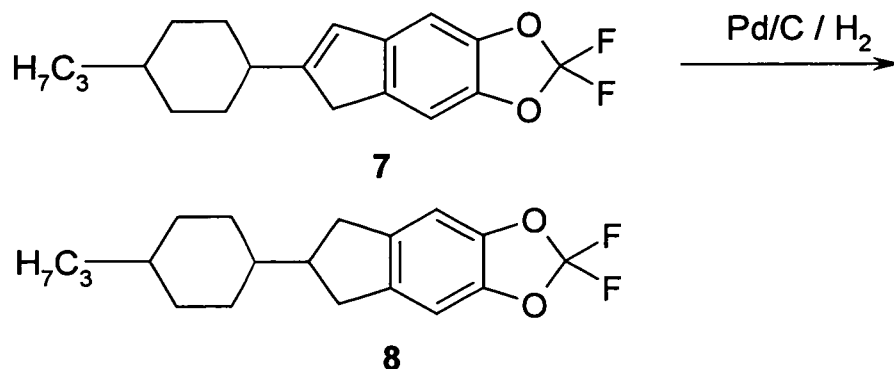
將 25.0 克 (74.3 毫莫耳) 節滿酮 5 溶於 150 毫升乙醇中，且逐次添加 5.7 克 (155 毫莫耳) 之硼氫化鈉。反應完全後 (TLC)，使該批次水解，減壓移除乙醇且將殘留物置於水中，且以 MTB 醚萃取。蒸發後，在未經進一步純化下將產物 6 用於下一步驟中。

反應步驟 1.4



將 15.0 克 (44.3 毫莫耳) 節滿醇 6 與 500 毫克對-甲苯磺酸單水合物溶於 150 毫升甲苯中，且使混合物在水分離器上回流。接著以飽和碳酸氫鈉溶液洗滌該批次，以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

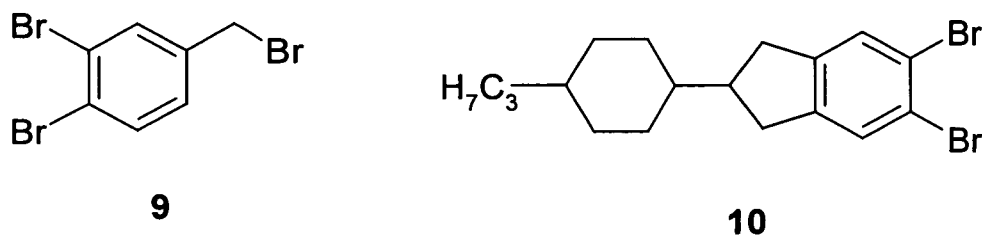
反應步驟 1.5



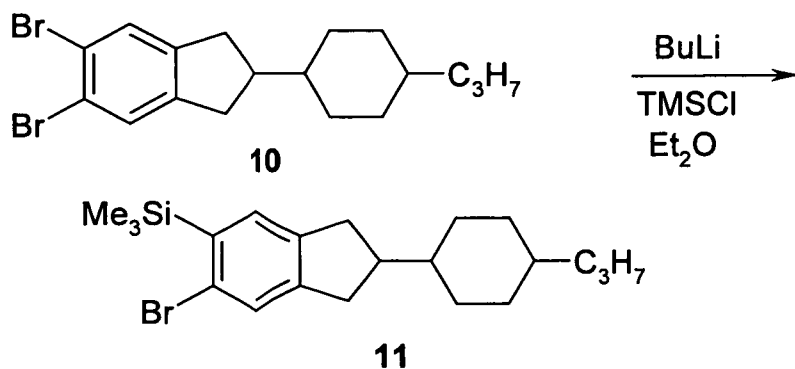
將 10.0 克 (31.2 毫莫耳) 之節 7 溶於 50 毫升 THF 中，且在 10 巴之氫氣壓及 RT 下，於鈀觸媒 (5% Pd/C) 上氫化 9 h。接著分離觸媒，使氫化溶液蒸發且使殘留物在矽膠上純化。

實例 2

由相對應之溴苄基溴 9 製備節滿衍生物 10 係如 WO 94/18285 般進行。

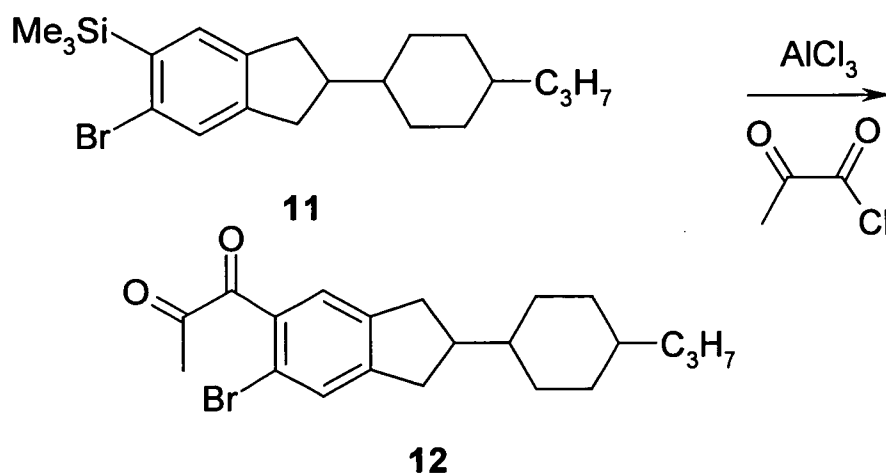


反應步驟 2.1



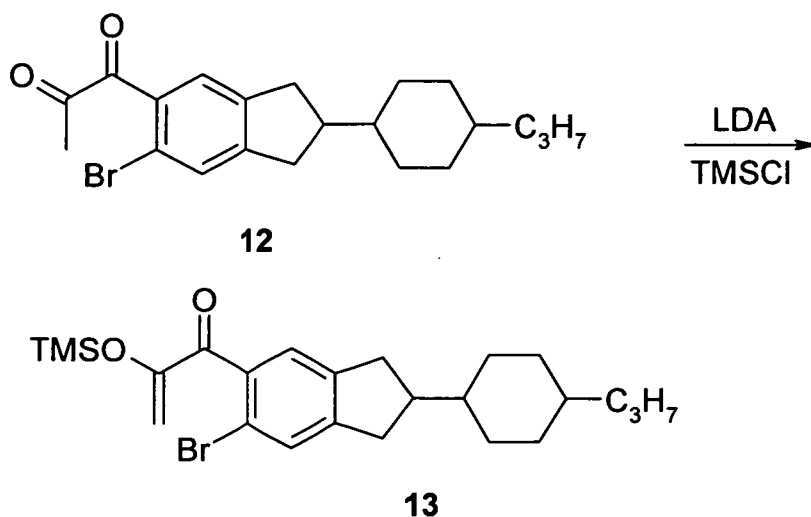
在氮氣中將 50.0 克 (125 毫莫耳) 之節滿 10 溶於 200 毫升二乙醚中，且在 -70°C 下添加 78.5 毫升含 15% BuLi 之正己烷溶液，且使混合物維持在該溫度下 1 h。接著於該批次中添加 16.5 毫升 (130 毫莫耳) 之三甲基矽烷基氯。在 RT 下攪拌隔夜後，使該批次水解。水相以 MTB 醚萃取，有機相以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

反應步驟 2.2



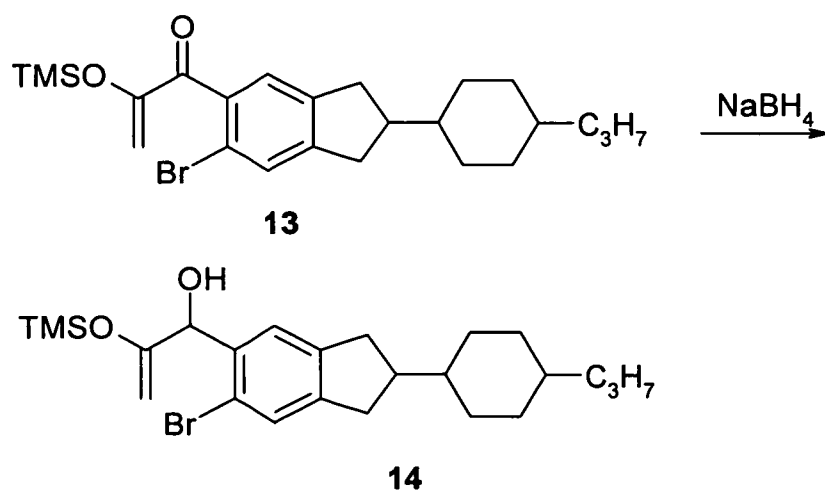
在氮氣中先導入含 8.0 克 (75.1 毫莫耳) 2-氧代丙醯氯之 40 毫升環己烷，且在 $2-3^{\circ}\text{C}$ 下添加含 30.0 克 (76.2 毫莫耳) 矽烷基化合物 11 之 20 毫升環己烷溶液。接著在 -2 至 $+2^{\circ}\text{C}$ 下於該批次中逐次導入 10.7 克 (80.0 毫莫耳) 氯化鋁。移開冷卻浴後，使反應混合物升溫至 50°C ，且維持在該溫度下直到反應終止為止。將該批次添加於冰-水浴中且以 MTB 醚萃取。有機相以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

反應步驟 2.3



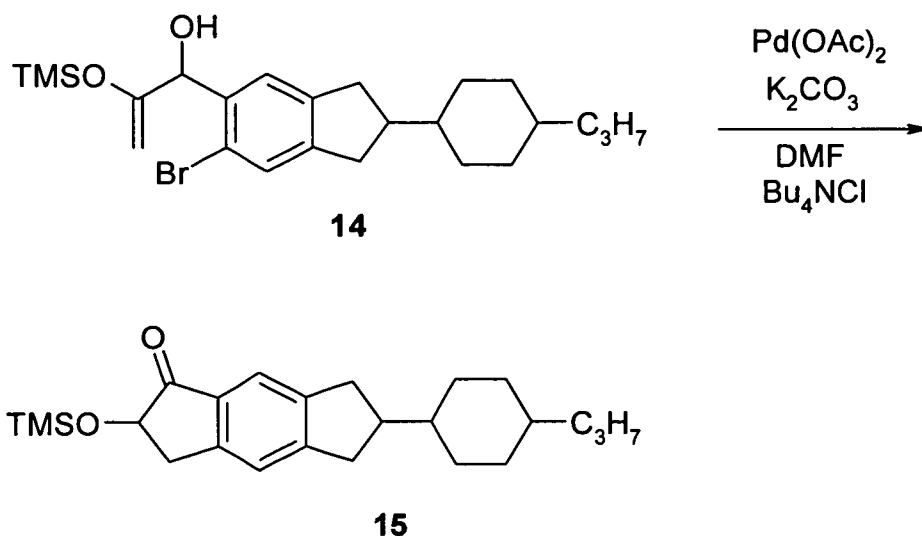
在氮氣中將 35.0 克 (89.5 毫莫耳) 之節滿 12 溶於 150 毫升 THF 中且在 -70°C 下添加 46.4 毫升含 26% 二異丙基醯胺鋰 (LDA) 之環己烷/乙基苯/THF 溶液，且使混合物維持在該溫度下 1 h。接著將 12.0 毫升 (95.0 毫莫耳) 三甲基矽烷基氯 (TMSCl) 添加於該批次中。在 RT 下攪拌隔夜後，使該批次水解。水相以 MTB 醚萃取，有機相以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

反應步驟 2.4



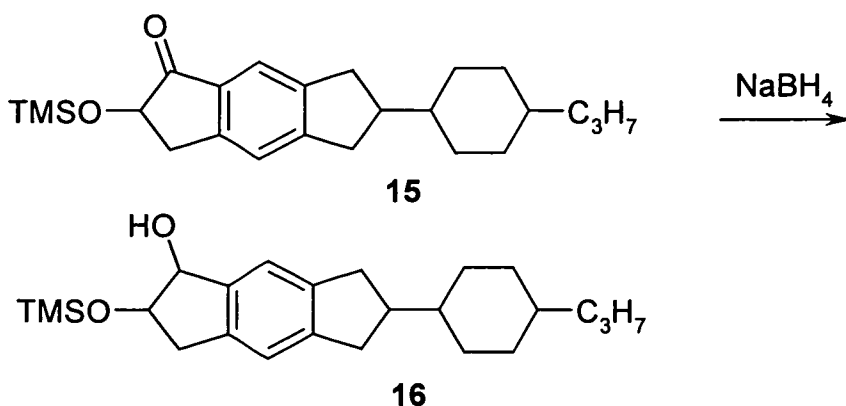
將 25.0 克 (54.0 毫莫耳) 之酮 13 溶於 250 毫升乙醇中，且逐次添加 4.2 克 (113 毫莫耳) 之硼氫化鈉。反應完全 (TLC) 後，使該批次水解，減壓移除乙醇，且將殘留物置於水中且以 MTB 醚萃取。蒸發後，產物未經進一步純化用於下一步驟中。

反應步驟 2.5



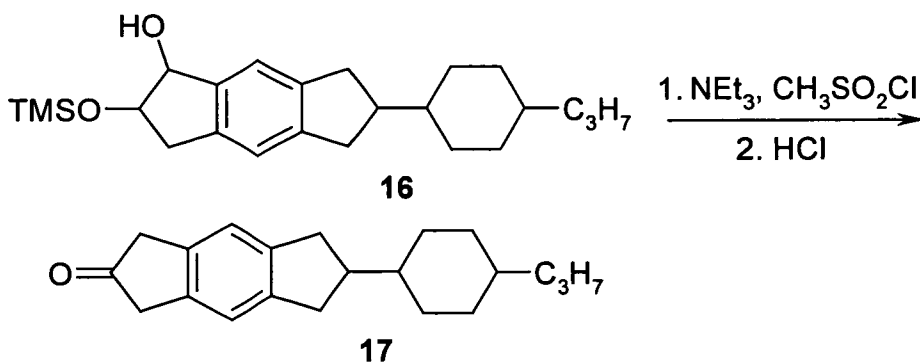
在氮氣中將 10.8 克 (36.5 毫莫耳) 氯化四丁基銨單水合物、9.4 克 (67.6 毫莫耳) K₂CO₃ 及 379 毫克 (1.7 毫莫耳) 乙酸鈮 (II) 添加於含 17.0 克 (36.5 毫莫耳) 矽烷烯醇醚 14 之 150 毫升 DMF 溶液中，且使混合物升溫至 80°C。反應完全後，將該經冷卻之批次添加於 1000 毫升飽和氯化鈉溶液中且以 MTB 醚萃取。有機相以硫酸鈉脫水且蒸發後，使所得殘留物在矽膠上純化。

反應步驟 2.6



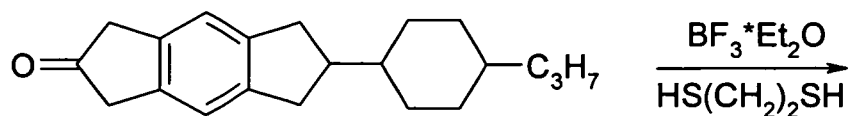
將 22.0 克 (57.2 毫莫耳) 之茛滿酮 15 溶於 150 毫升乙醇中，且逐次添加 4.2 克 (113 毫莫耳) 之硼氫化鈉。反應完全後 (TLC)，使該批次水解，減壓移除乙醇且將殘留物置於水中並以 MTB 醚萃取。蒸發後，未經進一步純化下將產物 16 用於下一步驟。

反應步驟 2.7

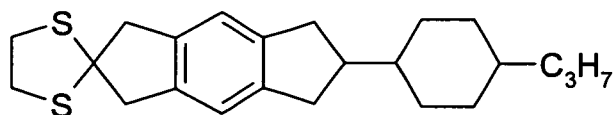


在氮氣中使 10.0 克 (25.9 毫莫耳) 茛滿醇、16.8 毫升三乙胺及 60 毫克 4-(二甲胺基)吡啶 (DMAP) 溶解，且在 10-15°C 下添加 2.2 毫升 (28.4 毫莫耳) 甲烷磺醯氯，接著使混合物回流 5 h。冷卻之批次以水及飽和氯化鈉溶液洗滌且蒸發。將所得殘留物置於 THF 中且添加 1 毫升濃鹽酸。3 h 後，將反應混合物添加於飽和氯化鈉溶液中，且以 MTB 醚萃取。蒸發有機相且在矽膠上純化。

反應步驟 2.8



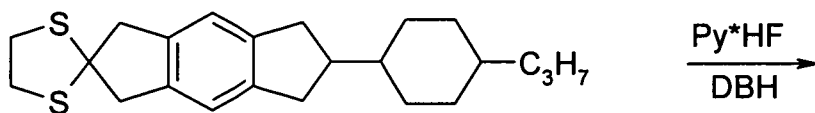
17



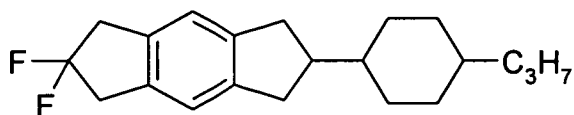
18

在 -15 至 -10°C 下及氮氣中將 19 毫升三氟化硼/乙醚錯合物添加於含 8.0 克 (27.0 毫莫耳) 節滿酮 17 及 5.5 毫升 (65.6 毫莫耳) 乙烷二硫醇之 65 毫升二氯甲烷溶液中。使該批次解凍隔夜，添加於飽和碳酸氫鈉溶液中並攪拌直到氣體停止釋出為止。水相以 DCM 萃取且蒸發。使殘留物在矽膠上純化。

反應步驟 2.9



18



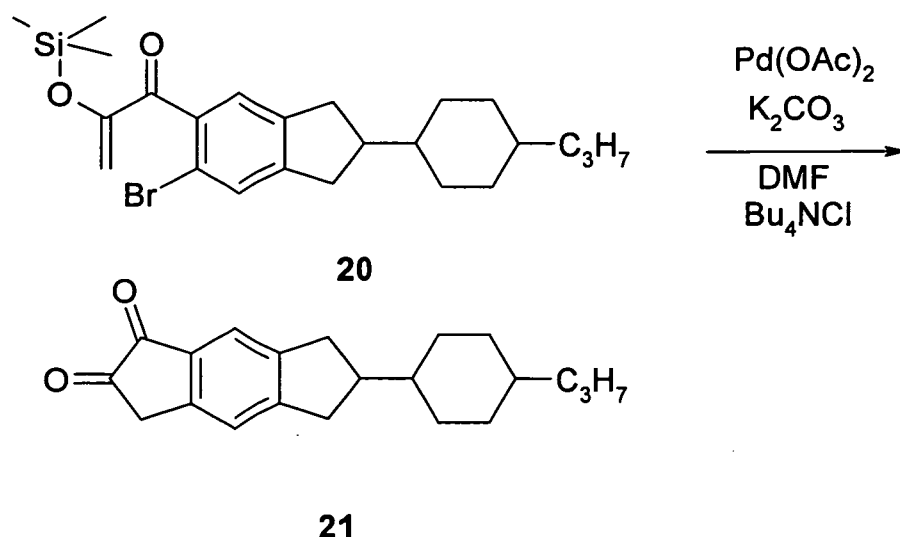
19

在 -75°C 下將含 8.0 克 (21.5 毫莫耳) 之二硫戊環 18 之 30 毫升二氯甲烷溶液添加於含 25.1 克 (86.9 毫莫耳) 之 1,3-二溴-5,5-二甲基乙內醯脲 (DBH) 之 65 毫升二氯甲烷懸浮液及 25 毫升

含65%氟化氫之吡啶溶液中。3 h後，使該批次緩慢升溫至0°C，且添加於其中已經添加60毫升39%亞硫酸氫鈉溶液之750毫升冰冷2 N氫氧化鈉溶液中。將pH值調整為8，且以二氯甲烷萃取水相。有機相以硫酸鈉脫水，經蒸發且在矽膠上純化。

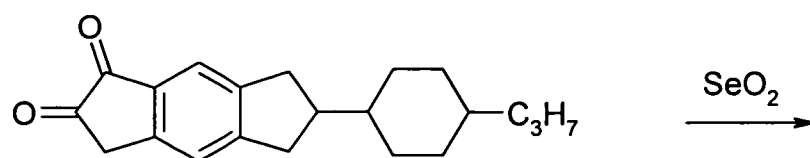
實例3

反應步驟3.1

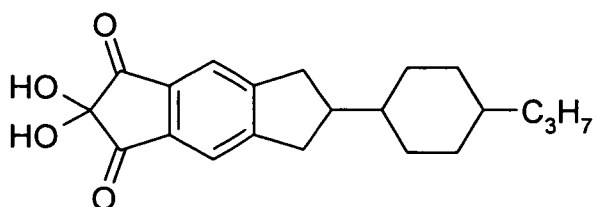


在氮氣中將9.6克(32.4毫莫耳)四丁基銨氯單水合物、8.3克(60.0毫莫耳) K_2CO_3 及336毫克(1.5毫莫耳)乙酸鈹(II)添加於含15.0克(32.4毫莫耳)矽烷烯醇醚20之150毫升DMF溶液中，且使混合物升溫至80°C。反應完全後，將該經冷卻之批次添加於1000毫升之飽和氯化鈉溶液中，且以MTB醚萃取。使有機相蒸發，將所得殘留物置於THF中，且添加1毫升濃鹽酸。2 h後，將該批次添加於飽和氯化鈉溶液中，且以MTB醚萃取。有機相以硫酸鈉脫水且蒸發後，使所得殘留物在矽膠上純化。

反應步驟 3.2



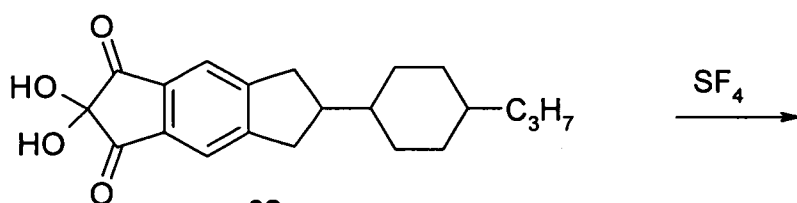
21



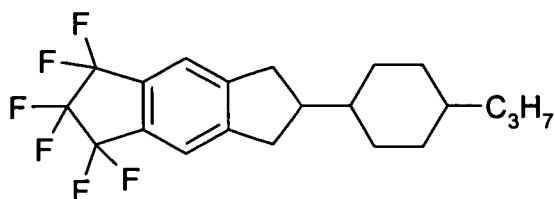
22

配合升溫將 10.0 克 (90.2 毫莫耳) 二氧化硒溶於 250 毫升二噁烷/水混合物 (240:10) 中。將 13.0 克 (41.9 毫莫耳) 之含二酮 21 之二噁烷添加於冷卻之溶液中，且使混合物沸騰加熱隔夜。分離沉積之硒，且將溶液添加於冰-水中。以 MTB 醚萃取後，有機相以硫酸鈉脫水且蒸發。使殘留物在矽膠上純化。

反應步驟 3.3



22



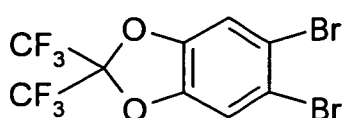
23

使 10.0 克 (29.2 毫莫耳) 之水合物 22 在 120°C 下與 19.5 克 (180 毫莫耳) 之四氟化硫反應。將粗反應產物置於二氯甲烷

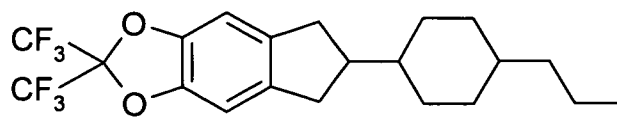
中，以水洗滌，經蒸發且在矽膠上純化。

實例 4

以 R. Miet-chen, D. Rentsch, Tetrahedron (1992), 48(39), 8393-8400 之方法製備六氟丙酮之縮酮 24，且類似實例 1 般用於合成化合物 25。



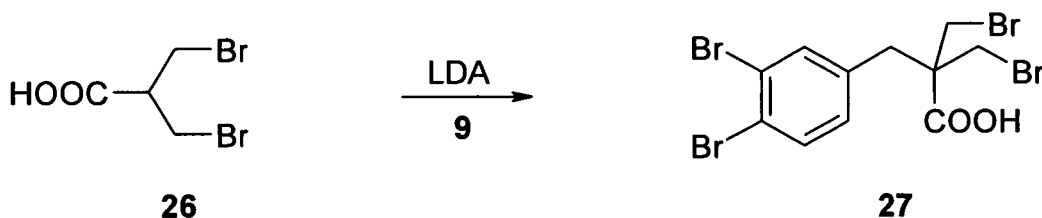
24



25

實例 5

反應步驟 5.1

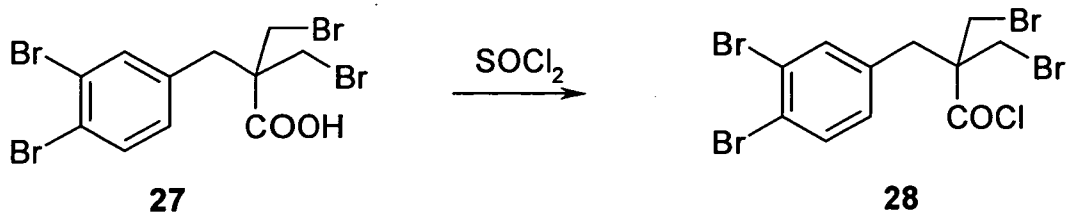


26

27

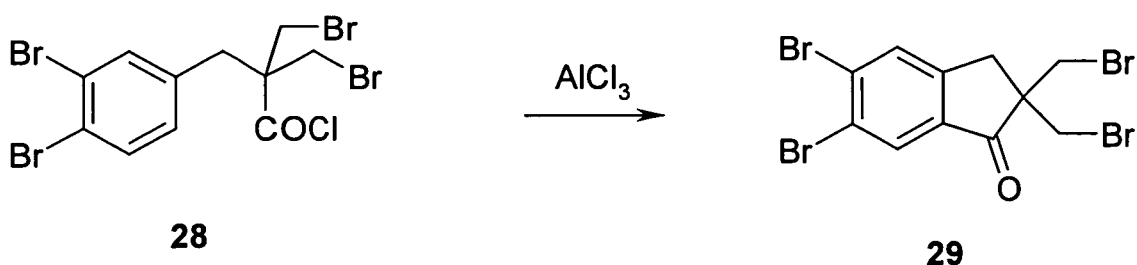
在氮氣中及 -70°C 下將 129 毫升 (250 毫莫耳) 含 26% 二異丙基醯胺鋰之環己烷/乙基苯/THF 溶液添加於含 30.0 克 (122 毫莫耳) 羧酸 26 及 46.0 克 (140 毫莫耳) 苄基溴 9 (參考實例 2) 之 300 毫升 THF 溶液中，且使混合物維持在低溫下 3 h。解凍隔夜後，將該批次添加於水中且使用半濃 HCl 酸化。水相以 MTB 醚萃取。有機相以飽和氯化鈉溶液洗滌，以硫酸鈉脫水且在矽膠上純化。

反應步驟 5.2



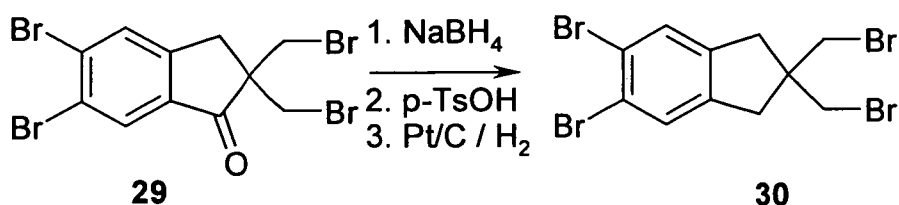
將10毫升(138毫莫耳)亞硫醯氯及一滴DMF添加於25.0克羧酸27中。當氣體停止釋出時，使該批次升溫至90°C歷時1 h。接著蒸發掉過量之亞硫醯氯，且將未經進一步純化之所得殘留物用於下一步驟中。

反應步驟5.3



在-20°C下及氮氣中，將含醯氯(23.0克粗產物)之25毫升二氯甲烷溶液緩慢添加於含6.1克(45.6毫莫耳)氯化鋁之50毫升二氯甲烷懸浮液，且使混合物在該溫度下攪拌4 h。使用冰使該批次水解。接著加水直到形成溶液為止。水相以二氯甲烷萃取，且使有機相脫水、蒸發且在矽膠上純化。

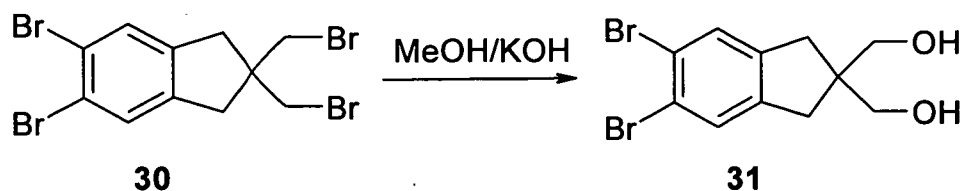
反應步驟5.4



將15.0克(31.5毫莫耳)節滿酮29溶於50毫升乙醇中，且逐

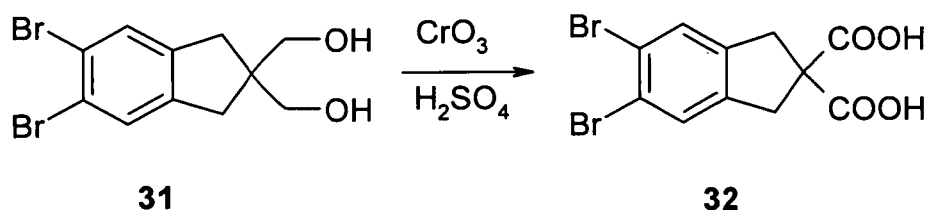
次添加 2.3 克 (60.0 毫莫耳) 之硼氫化鈉。反應完全後 (TLC)，使該批次水解，減壓移除乙醇且將殘留物置於水中，且以 MTB 醚萃取。蒸發後，將產物溶於 100 毫升甲苯中，添加對-甲苯磺酸，且使混合物在水分離器上沸騰加熱。冷卻之批次以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌且蒸發。所得殘留物經矽膠薄層 (甲苯) 過濾。將分離出之粗物質溶於 THF 中且在鈀觸媒上氫化。使氫化溶液蒸發且使殘留物在矽膠上純化。

反應步驟 5.5



將 60 毫升甲醇性氫氧化鉀溶液添加於 9.00 克 (19.5 毫莫耳) 之四溴化物 30 中，且使混合物沸騰加熱。反應完全後 (TLC)，移除甲醇，殘留物以水稀釋且酸化。水相以 MTB 醚萃取。有機相以硫酸鈉脫水且蒸發。使所得殘留物在矽膠上純化。

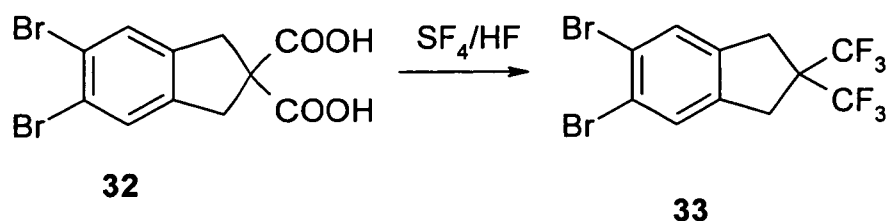
反應步驟 5.6



將 5.00 克 (14.9 毫莫耳) 之二醇 31 溶於 25 毫升丙酮中且在低於 30°C 之溫度下添加 Jones 試劑。低加濃硫酸使該批次於添加期間出現之棕色重複逆轉。添加完成後，移開冷卻裝

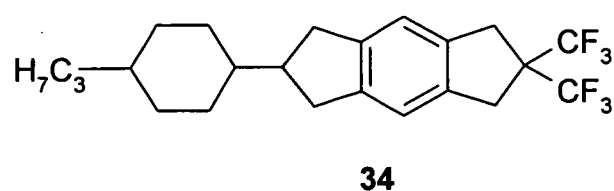
置，且使該批次在室溫下攪拌隔夜。將該批次添加於150毫升水中且以MTB醚萃取。有機相以飽和氯化鈉溶液洗滌，以硫酸鈉脫水且蒸發。使殘留物自異丙醇再結晶。

反應步驟 5.7



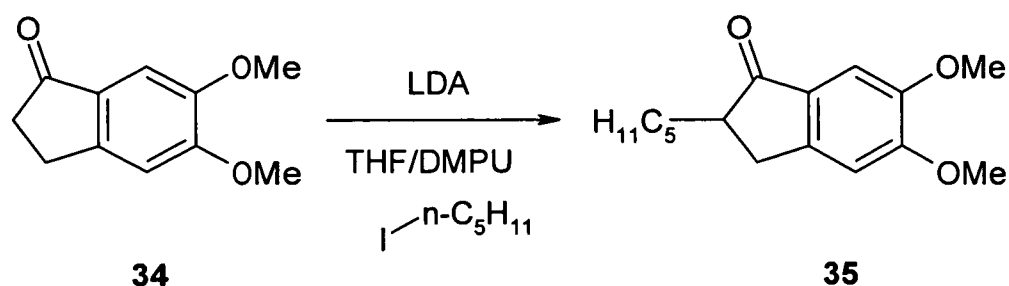
使36.4克(100毫莫耳)二羧酸32在40°C下與20.0克(1.0莫耳)氟化氫及70.0克(650毫莫耳)四氟化硫反應24 h。將氫氧化鉀溶液添加於該批次中，以正戊烷萃取。使有機相蒸發且使所得殘留物在矽膠上純化。

如實例1般自節滿33製備化合物34。



實例 6

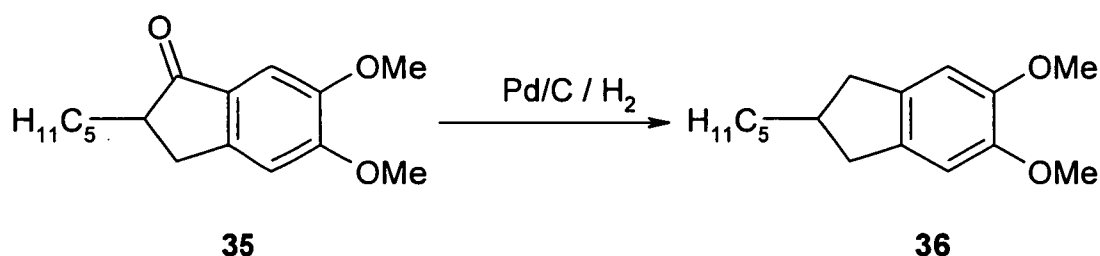
反應步驟 6.1



在0°C下以各100毫升之THF及DMPU稀釋45毫升(90毫莫

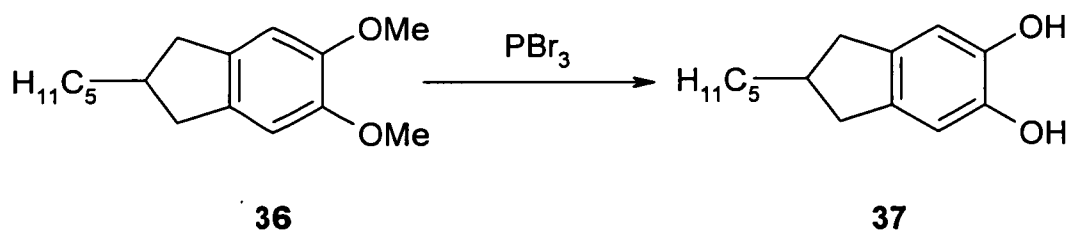
耳)含 2 M 二異丙基醯胺鋰之 THF/乙基苯溶液，接著在 -70°C 下逐次添加含 17.5 克 (90 毫莫耳) 節滿酮 34 之 THF 懸浮液。1 h 後，添加 11.5 毫升 (90 毫莫耳) 之碘戊烷。使該批次在 RT 下攪拌 18 h，接著添加於水中且酸化。水相以正庚烷萃取。有機相以飽和碳酸氫鹽溶液洗滌且蒸發。使殘留物在未經進一步純化下用於下一步驟中。

反應步驟 6.2



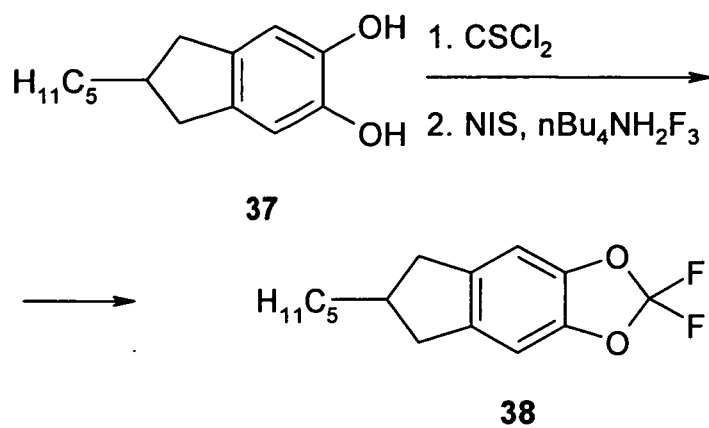
將 15.4 克 (59 毫莫耳) 節滿酮 35 溶於 150 毫升 THF 中且在鈀觸媒上及 RT 氫化。使氫化溶液蒸發且減壓蒸餾殘留物。

反應步驟 6.3



在氮氣中將 10 克 (40 毫莫耳) 之節滿 36 溶於 260 毫升之二氯甲烷中且在 RT 下添加 4.5 毫升 (47 毫莫耳) 三溴化硼。在 RT 下 16 h 後，將該批次添加於 600 毫升 1 M 氫氧化鈉溶液中。接著使用鹽酸使反應混合物酸化。分離有機相且蒸發。殘留物為所需之節滿衍生物 37。

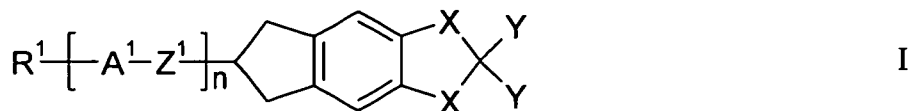
反應步驟 6.4



自 37 合成 38 係如 M. Kuroboshi, T. Hiyama Synlett (1994),
251-252 所述般進行。

十、申請專利範圍：

1. 一種 1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省及 6,7-二氫-5H-茚并 [5,6-d]-1,3-二噁唑衍生物，如通式 I 所示：



其中：

R^1 代表氫、具有 1 至 15 個碳之直鏈或分支、視情況對掌性烷基，其未經取代、經 CN 或 CF_3 單取代或至少經鹵素單取代，且其中一或多個 CH_2 基可各彼此獨立經 -O-、-S-、-CO-、-(CO)O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-、-C≡C-、- CH_2O -或- CF_2O -置換，其置換方式為雜原子不彼此鍵連且在兩方向上可存在不對稱基；

A^1 在各例中彼此獨立代表下列之相同或不同基：

- 反式-1,4-伸環己基，此外其中一或多個非相鄰 CH_2 基可經 -S-、四氫吡喃-2,5-二基或 1,3-二氧雜環己烷-2,5-二基置換；
- 1,4-伸苯基，其中一或兩個 CH 基可經 N 置換且其中一或多個 H 原子可經鹵素置換；
- 選自 1,4-雙環 [2.2.2] 伸辛基、螺-[3.3]庚烷-2,6-二基、環丁烷-1,3-二基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基及 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二基之基，此外其中 CH 可經 N 置換或一或多個 H 原子亦可經鹵素置換；或
- 1,4-環伸己基；

X 代表 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 或 $-\text{O}-$ ；

Y 代表 F、Cl、 CF_3 、CN、NCS、SCN、 SF_5 或 2-至 6-C 全氟烷基；

Z^1 在各例中，於兩方向任一方向中之不對稱橋接單元 Z^1 之例中，各彼此獨立代表單鍵、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；且

n 代表 0、1、2 或 3。

2. 如請求項 1 之化合物，其特徵為

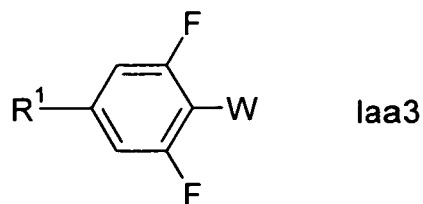
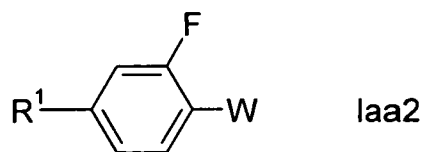
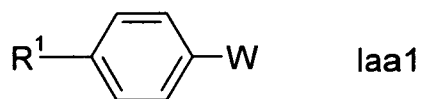
Y 代表 F 或 CF_3 。

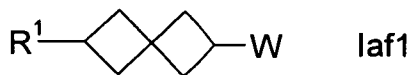
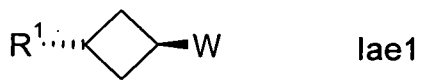
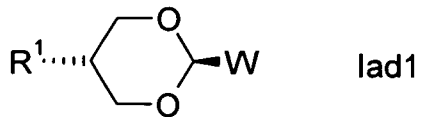
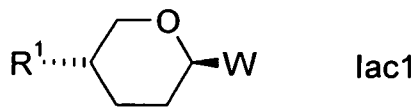
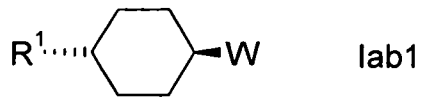
3. 如請求項 1 或 2 之化合物，其特徵為

n 等於 0。

4. 如請求項 1 或 2 之化合物，其特徵為 n 等於 1 且式 I 化合物為

下式化合物：



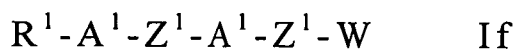
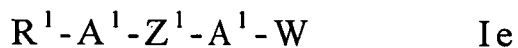
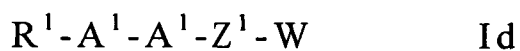
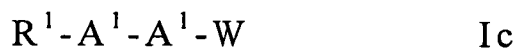


其中 W 代表下式之基團：



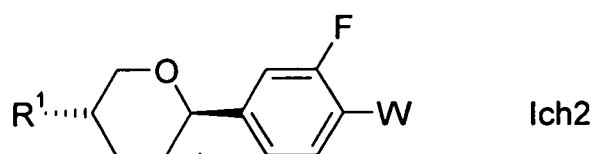
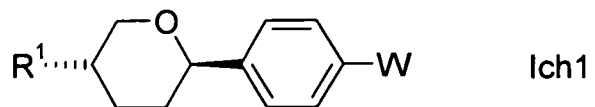
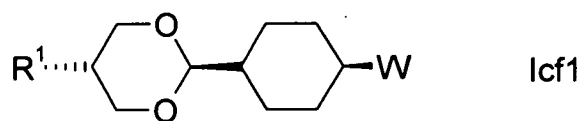
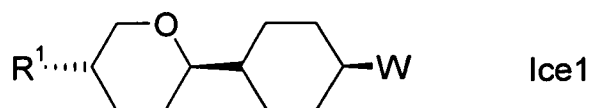
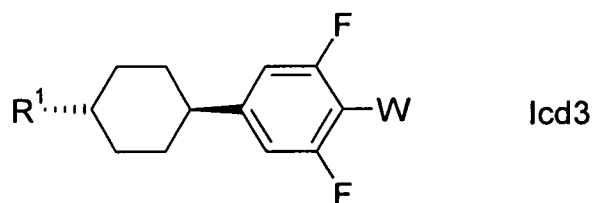
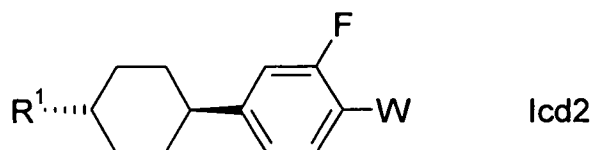
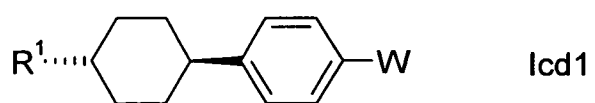
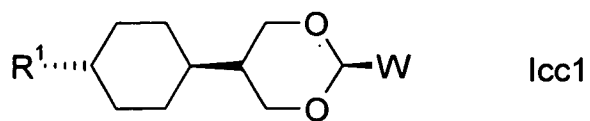
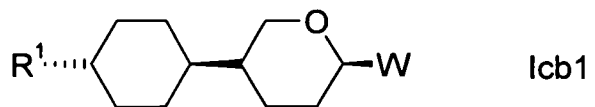
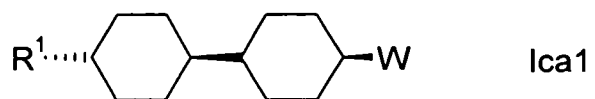
其中 X 及 Y 如請求項 1 之定義。

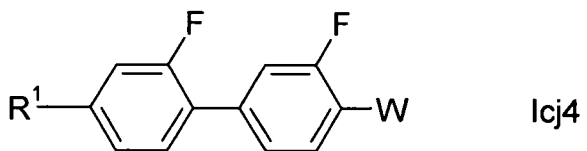
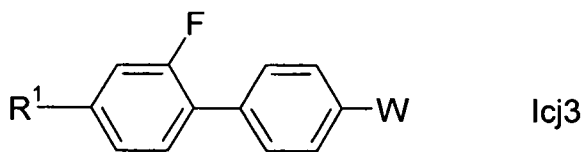
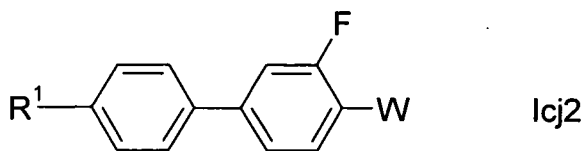
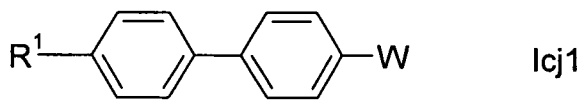
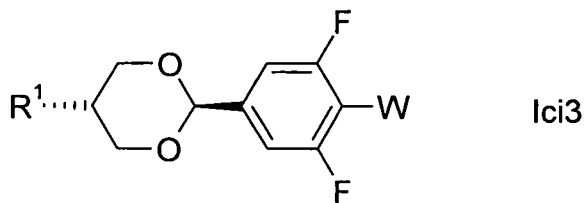
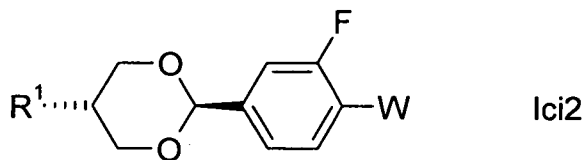
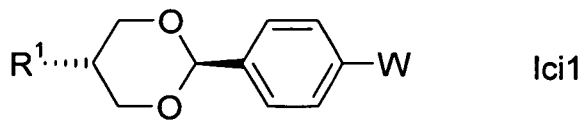
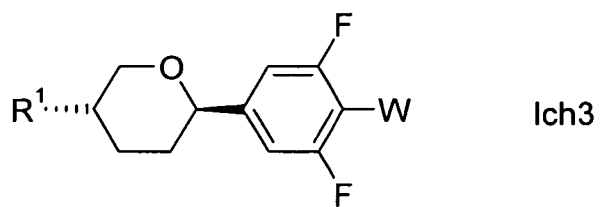
5. 如請求項 1 或 2 之化合物，其特徵為式 I 化合物為在介相基 R^1 -[A¹-Z¹]_n- 中有二個環之化合物，其係選自式 Ic 至 If 之化合物所組成之組群：

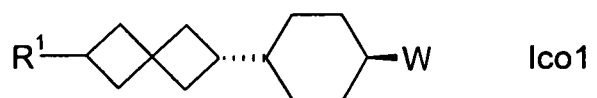
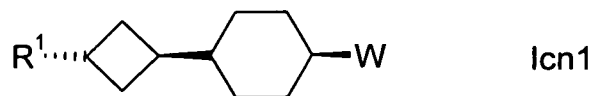
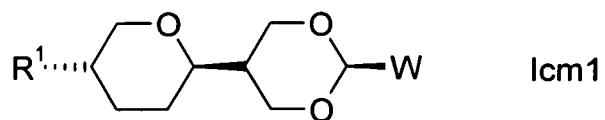
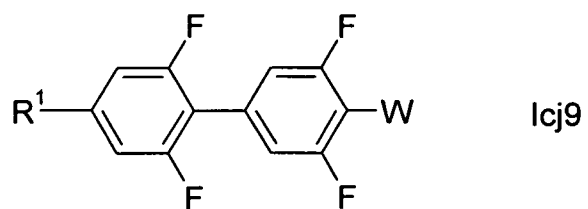
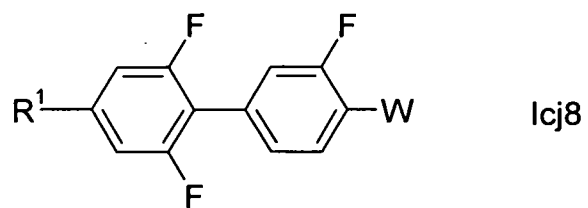
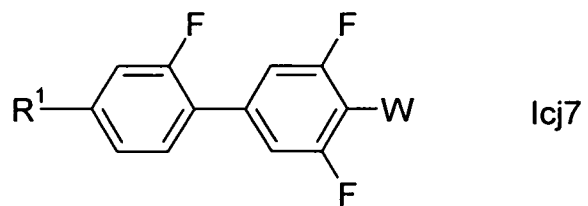
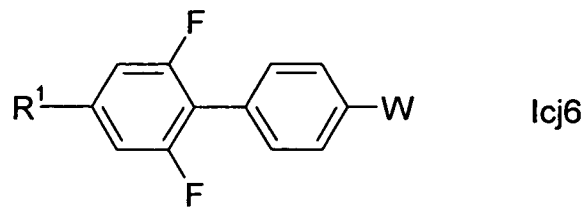
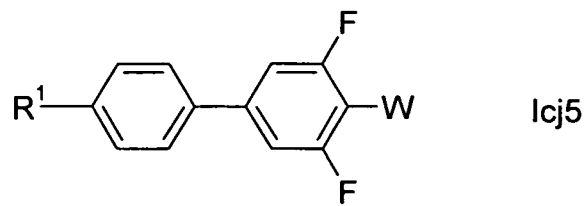


其中 W 如請求項 4 之定義。

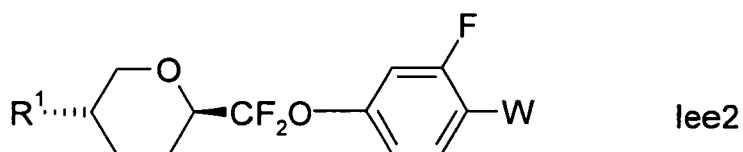
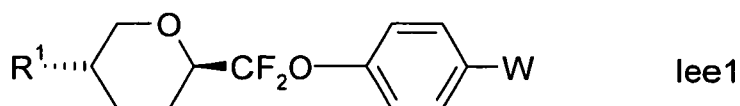
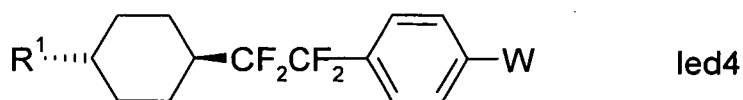
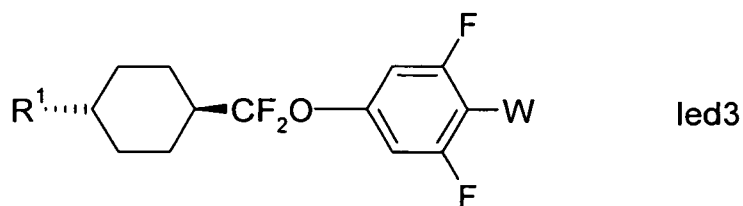
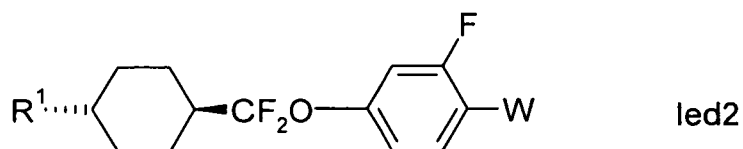
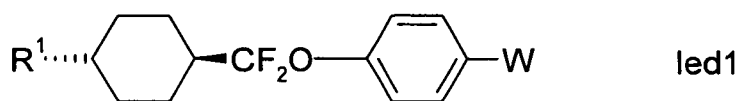
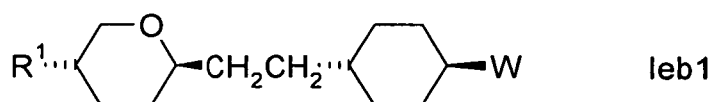
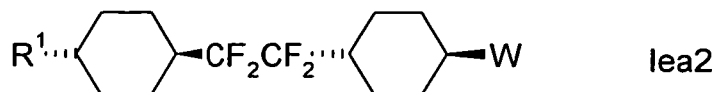
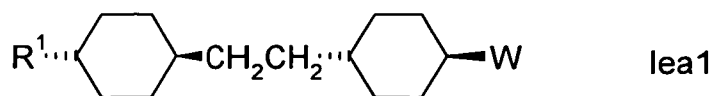
6. 如請求項 5 之化合物，其特徵為子式 Ic 化合物係選自下列各式：

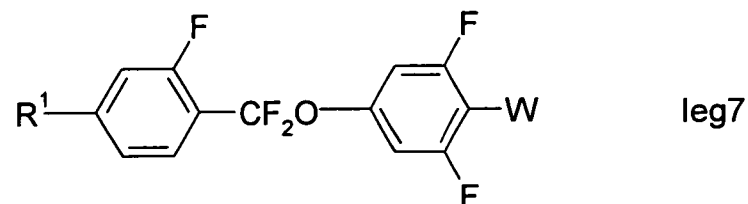
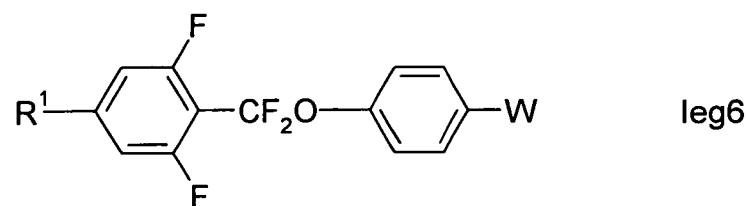
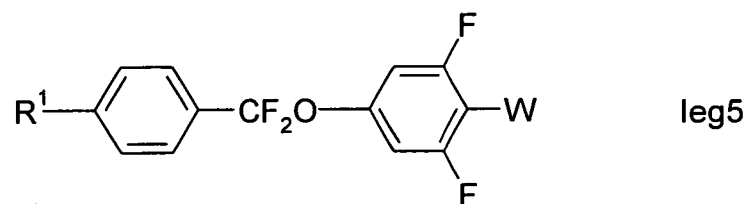
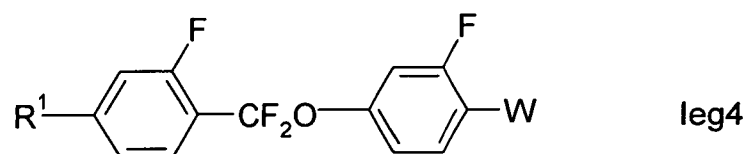
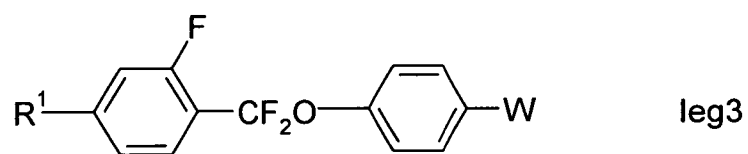
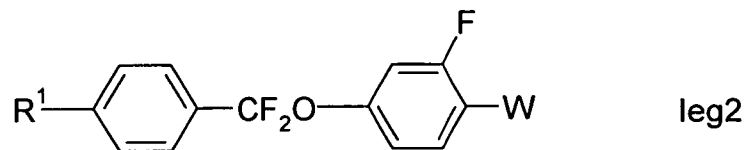
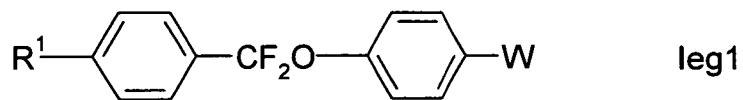
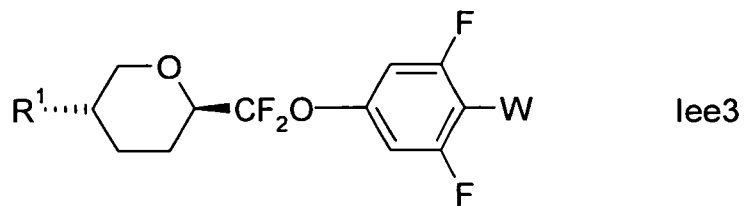


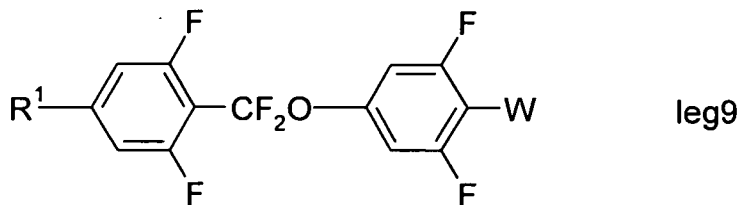
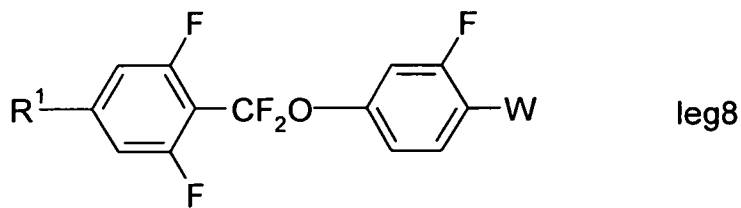




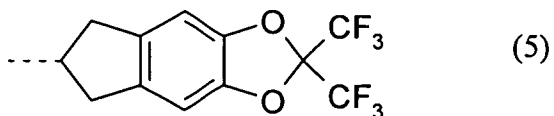
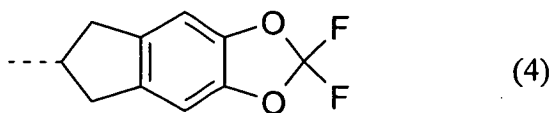
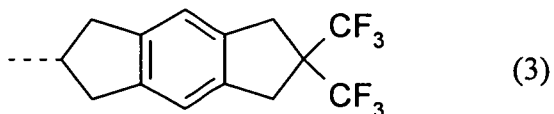
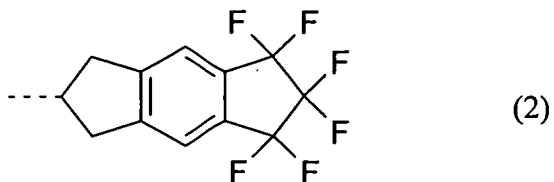
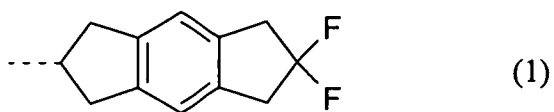
7. 如請求項5之化合物，其特徵為子式Ie化合物係選自下列各式：







8. 如請求項1或2之化合物，其特徵為如請求項4中定義之該W基團相當於下列子式(1)至(5)之一：



9. 如請求項1或2之化合物，其特徵為R¹代表H、含有1至12個C原子之直鏈烷基或烷氧基或含有2至12個C原子之直鏈烯基或烯氧基。
10. 一種如請求項1至9中任一項之式I化合物作為液晶介質之組分之用途。

11. 一種具有至少兩種液晶組分之液晶介質，其特徵為其包括如請求項1至9中任一項之至少一種1,2,3,5,6,7-六氫-s-引達省或6,7-二氫-5H-節并[5,6-d]-1,3-二喹唑衍生物。
12. 一種液晶顯示元件，其特徵為其含有如請求項11之液晶介質。
13. 一種電光學顯示元件，其特徵為其含有如請求項11之液晶介質作為電介質。
14. 一種製造如請求項1至9中任一項之式I化合物之方法，其特徵為一或多個製程步驟，藉由該等步驟使環戊烷環與節滿或苯并-1,3-二喹唑之5,6-二溴衍生物於5,6-位置相連接。