

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96117953.8

C07D407/10
C07D407/12
C07D407/14 C09K 19/34
G02F 1/13
//C07D407/10,319:
04,319: 04

[45]授权公告日 2002年1月2日

[11]授权公告号 CN 1077105C

[22]申请日 1996.12.25 [24]颁证日 2002.1.2

[21]申请号 96117953.8

[30]优先权

[32]1996.1.2 [33]CH [31]3/1996

[73]专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 R·布切克 J·芬施林

[56]参考文献

EP457105 1991.11.21 C07D317/06

MOL. CRYST. LRG. CRGST., 1991, VOL. 204, PP. 37 - 42

1991. 1. 1 L. J. Yu; J. M. Wu; " Synthesis amd Propertos of

Therh outropic Liquid Crystals...

审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

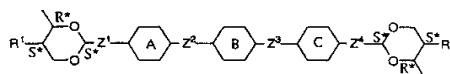
代理人 张元忠

权利要求书7页 说明书20页 附图页数0页

[54]发明名称 光学活性的双甲基二噁烷衍生物

[57]摘要

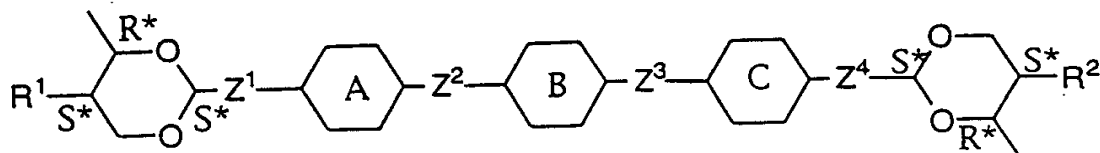
通式化合物,其中取代基见说明书,及包含这些化合物的液晶混合物 和这些化合物和混合物在光学和光电领域中的应用。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 通式化合物



其中

R^1 和 R^2 各自独立地表示烷基或链烯基，其中的一个亚甲基或两个不相邻的亚甲基任选地被 $-O-$ 、 $-COO-$ 和/或 $-OOC-$ 取代，和/或一个或多个氢原子被氟、氯或氰基取代；一个环

A, B和C中的一个环表示任选地被1或2个氟原子取代的1,4-亚苯基，吡啶-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基，而其它两个环各自独立地表示任选地被1或2个氟原子取代的1,4-亚苯基或反-1,4-亚环己基；

Z^1 和 Z^4 各自独立地表示单键， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{OCH}_2-$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $-(\text{CH}_2)_4-$ ， $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ， $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$ ，其条件是氧原子不与手性二噁烷直接相连；

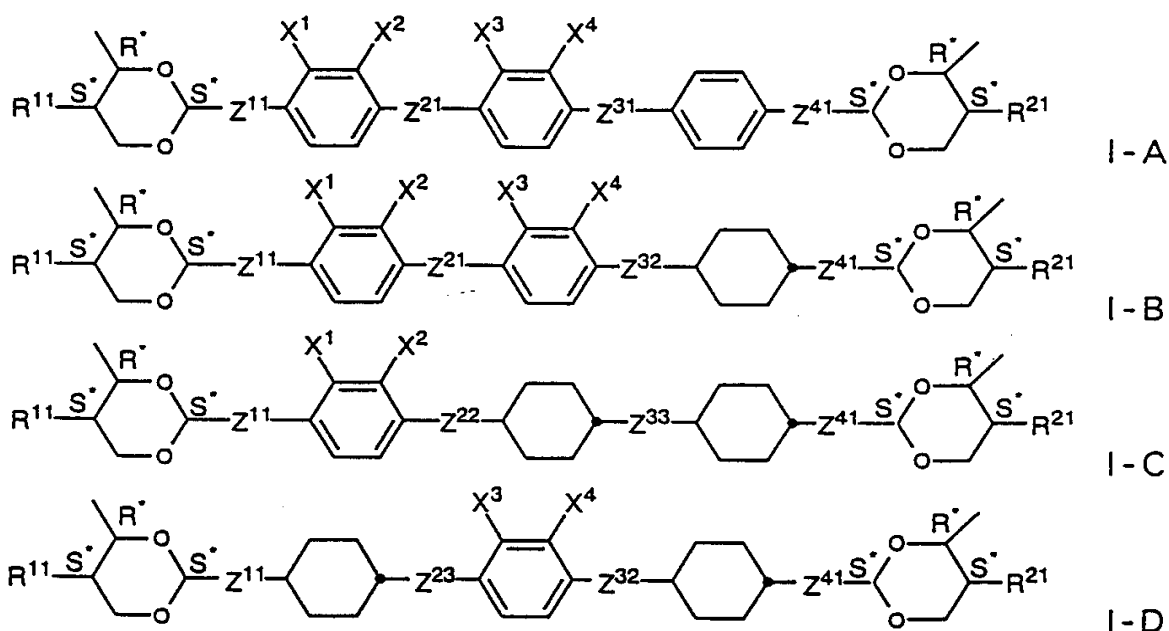
Z^2 和 Z^3 各自独立地表示单键， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $-\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{COO}-$ ， $-\text{OOC}-$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $-(\text{CH}_2)_4-$ ， $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ ， $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ， $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ ；和

R^* 和 S^* 表示手性碳原子的相对构型。

2. 权利要求1的化合物, 其中Z¹和Z⁴表示单键, -CH₂CH₂-, -CH₂O-或-OCH₂-; 并且Z²和Z³表示单键, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-或-OOC-, Z¹和Z⁴中的氧原子与芳环相连。

3. 权利要求1或2的化合物, 其中Z¹-Z⁴中至多两个基团不是单键。

4. 权利要求1至3任一项的通式化合物



其中

R¹¹和R²¹ 各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基, 其中一个亚甲基任选地被-O-, -COO-或-OOC-取代;

Z¹¹, Z²³和Z¹⁴各自独立地表示单键或-CH₂CH₂-;

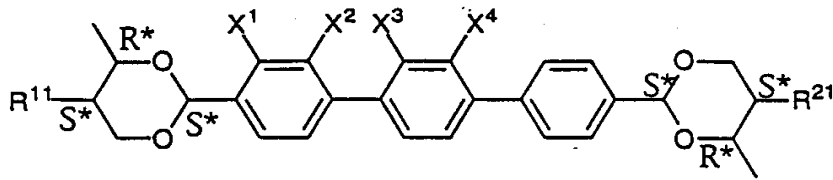
Z²¹和Z³¹ 各自独立地表示单键, -COO-或-OOC-;

Z²²和Z³² 各自独立地表示单键, -CH₂CH₂-或-OCH₂-;

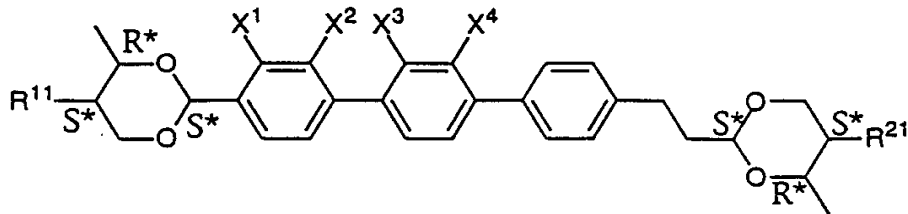
Z²³ 表示单键, -CH₂CH₂-或-CH₂O-; 并且取代基

X¹至X⁴ 各自独立地表示氢或氟。

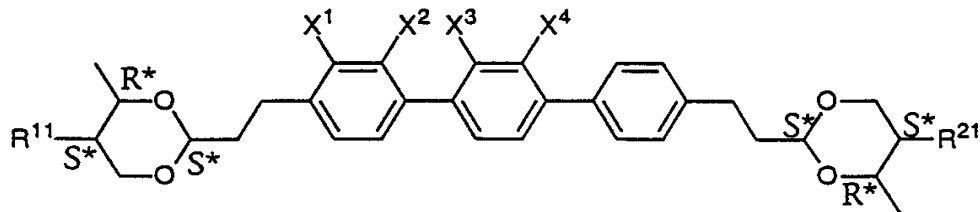
5. 权利要求4的通式化合物



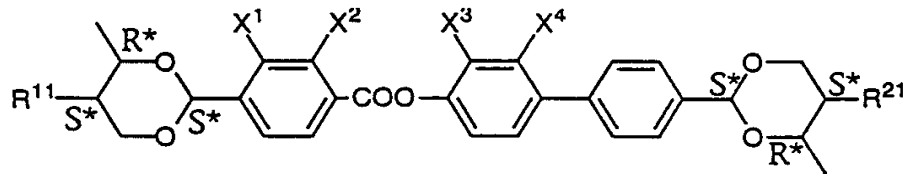
I-1



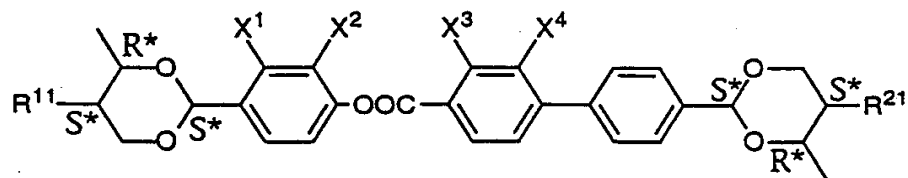
I-2



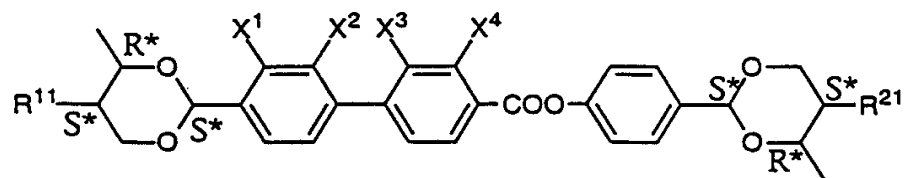
I-3



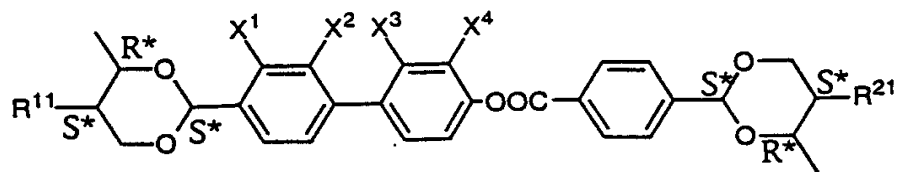
I-4



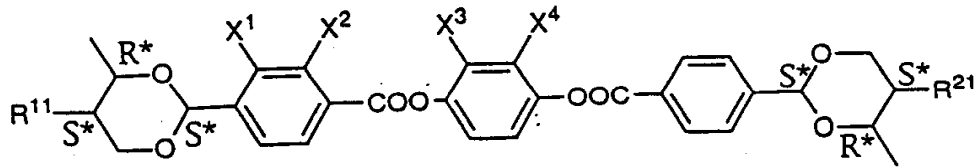
I-5



I-6



I-7

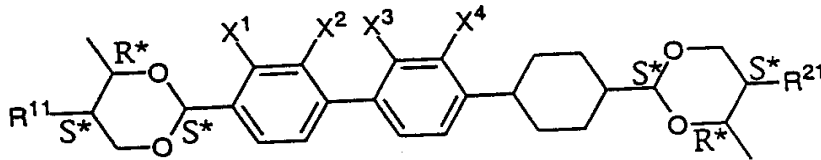


I-8

其中

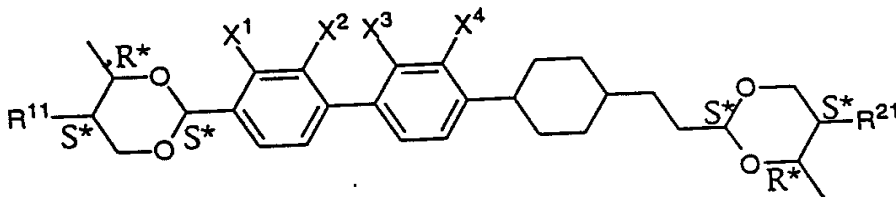
R¹¹和R²¹ 各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基，其中一个亚甲基任选地被-O-，-COO-或-OOC-取代并且取代基X¹和X⁴ 各自独立地表示氢或氟。

6. 权利要求4的通式化合物

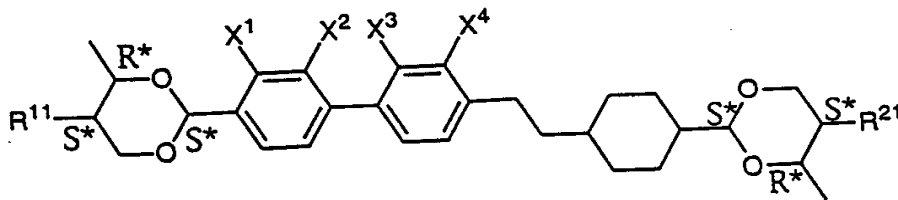


I-9

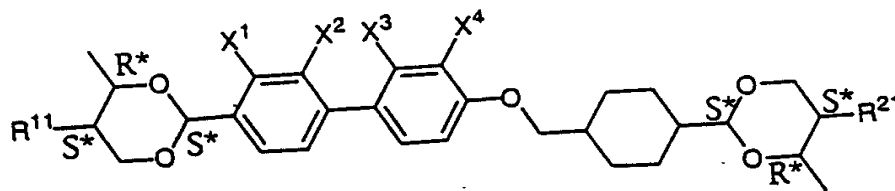
15



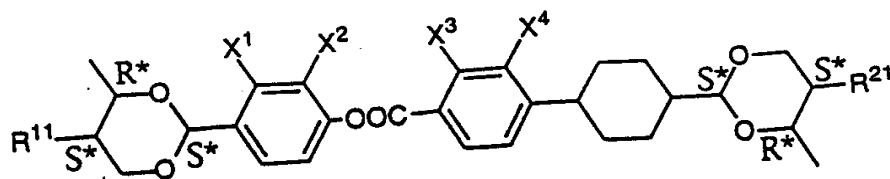
I-10



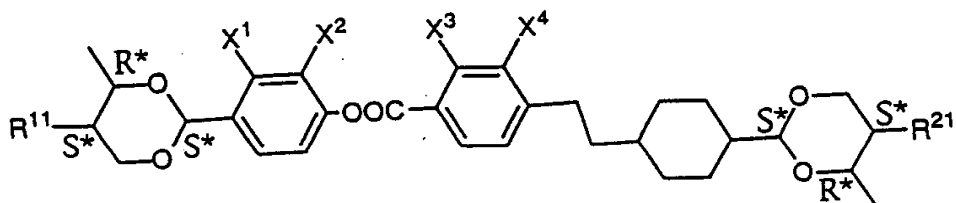
I-11



I-12



I-13

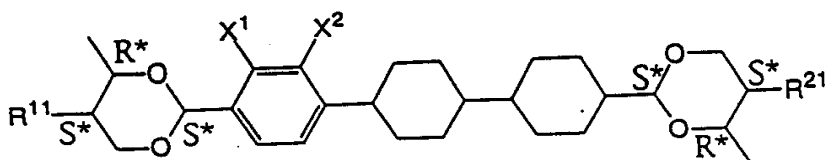


其中

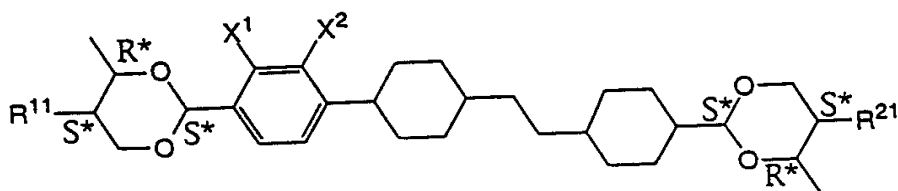
I-14

R¹¹和R²¹ 各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基，其中
一个亚甲基任选地被-O-，-COO-或-OOC-取代并且取代基
X¹和X⁴ 各自独立地表示氢或氟。

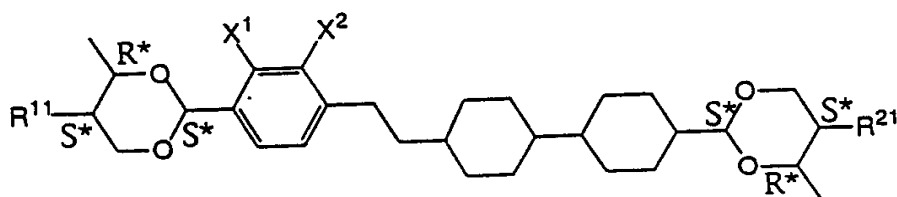
7. 权利要求4的通式化合物



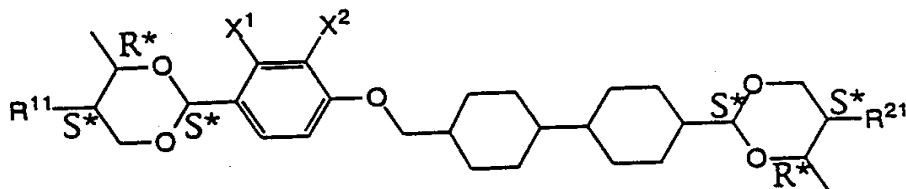
I-15



I-16



I-17



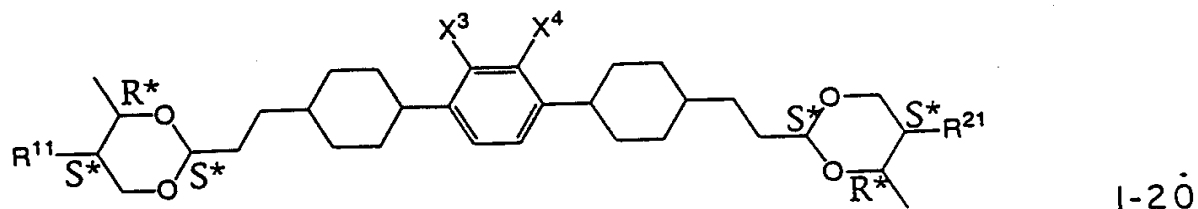
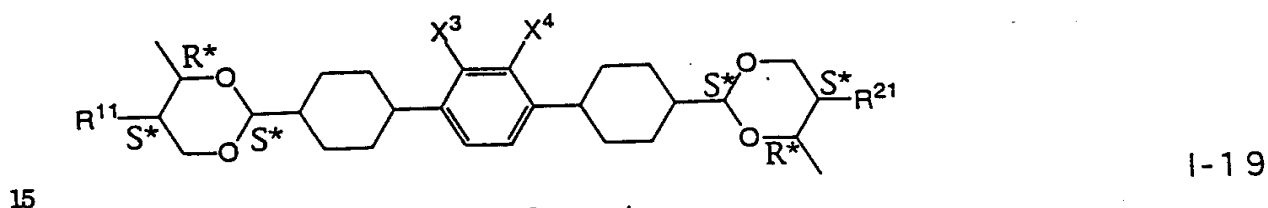
I-18

其中

R¹¹和R²¹ 各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基，其中

一个亚甲基任选地被-O-, -COO-或-OOC-取代并且取代基X¹和X⁴各自独立地表示氢或氟。

8. 权利要求4的通式化合物



其中

R¹¹和R²¹各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基，其中一个亚甲基任选地被-O-, -COO-或-OOC-取代并且取代基X¹和X⁴各自独立地表示氢或氟。

9. 权利要求4-8任一项的化合物，其中X¹至X⁴中的至多两个基团表示氟。

10. 含有至少两种成分的液晶混合物，其中至少一种成分是权利要求1至9中任意一项定义的光学活性的式I化合物。

11. 权利要求10的液晶混合物，其中权利要求1至9中任意一项定义的式I的光学活性化合物的含量是1-30wt.%。

12. 权利要求1至9中任意一项定义的式I化合物在光电领域中的应用。

13. 权利要求10或11中的液晶混合物在光电领域中的应用。
14. 包含权利要求1 - 9任一项的化合物的光电管。
15. 包含权利要求10或11的混合物的光电管。

说明书

光学活性的双甲基二噁烷衍生物

本发明涉及新的液晶，光学活性的双甲基二噁烷，含有此类化合物的液晶混合物，此类化合物和混合物在光学和光电仪器中的应用及含有一种或多种式I化合物的光电仪器。

液晶主要被用作显示仪中的电介质，因为这些物质的光学特性受到所施电压的影响。基于液晶的光电仪是本领域专业人员所熟知的，并且它们可以各种效应为基础。这类光电仪，例如有动力散射光电管，DAP光电管（调相压缩），客/主晶光电管，具有“螺旋向列”结构的TN光电管，STN光电管（“超螺旋向列”），SBE光电管（“超双折射效应”）和OMI光电管（“光学波型干扰”）。除被动控制的多路光电管外，近来显示高信息量的主动控制光电管，如TFT光电管（“薄膜晶体管”）也显得尤其重要。除上述类型的以使用向列或胆甾醇（cholesteric）液晶为基础的光电管外，近来基于手性翻转层列相原理的光电管也日益为人们所熟悉。此外，还有SSF光电管（表面稳定的强电介质），SBF光电管（短螺距双稳态强电介质）或DHF光电管（压缩的螺旋强电介质）。在这些类型的光电管中，通常优先手性层列C(Sc*)相为翻转层列相，它可允许很快的反应速度。

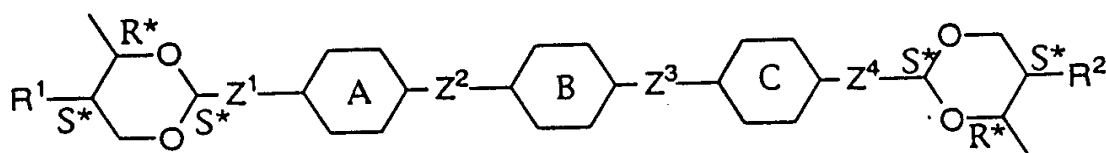
基于手性翻转层列相的显示仪材料优选由具有翻转层列相，通常是Sc相的物质和一种或多种光学活性掺杂剂。在强电介质液晶中使用这类手性掺杂剂的主要目的是产生或改变翻转层列相的螺旋以激发自发极化。手性掺杂剂应具有足够的热和光化学稳定性，应与翻转层列液晶具有良好的相容性，应具有足够低的粘度并且不应太严格地限制中间相范围。另外，尽可能高的自发极化电位（取决于光电管类型），相对较低的螺旋容量（SSG光电管）或尽可能高的螺旋容量（SBF、DHF光电管）是理想的。

作为手性掺杂剂，在原则上应考虑本身不存在翻转相或通常不存在中间相的化合物。特别常用的是具有极高螺旋容量的掺杂剂。但这些掺杂剂

往往具有使被加入的标记 (post) 混合物的翻转相变窄的缺点。因此, 需要寻求不存在这种缺点或减弱了这种缺点的掺杂剂。

本发明的化合物表现出高螺旋容量和相对较高的自发极化电位, 在相对较高的温度下基本上存在层列中间相, 甚至部分是Sc*相。在与Sc基础混合物的混合物中, 它们不减少或仅是相对很少的减少Sc*相。尽管它们的基本结构中包含了五个环, 但在Sc基础混合物中仍具有意外良好的溶解度。基于这些特性, 它们非常适于用作强电介质光电管, 尤其是DHF光电管中的掺杂剂。另外, 它们还可用于胆甾醇混合物, 特别是用作胆甾醇过滤器或极化器。

这些化合物的通式为



其中

R1和R2 各自独立地表示烷基或链烯基, 其中的一个亚甲基或两个不相邻的亚甲基任选地被-O-、-COO-和/或-OOC-取代, 和/或一个或多个氢原子被氟、氯或氟基取代; 一个环

A, B和C 表示任选地被1或2个氟原子取代的1,4-亚苯基, 吡啶-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基和其它各自独立地表示任选地被1或2个氟原子取代的1,4-亚苯基或反-1,4-亚环己基的两环;

Z1和Z4 各自独立地表示单键, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃-, -CH=CH-CH₂O-, -OCH₂-CH=CH-, -CH=CH-(CH₂)₂-或-(CH₂)₂CH=CH-, 假设氧原子不与手性二噁烷直接相连;

Z2和Z3 各自独立地表示单键, -CH₂-CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -

COO-, -OOC-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃-,
(CH₂)₃O-, -CH=CH-CH₂O-, -OCH₂-CH=CH-, -
(CH₂)₂CH=CH-或-CH=CH-(CH₂)₂-; 和

R*和S* 表示手性碳原子的相对构型。

下文将进一步解释定义中的术语:

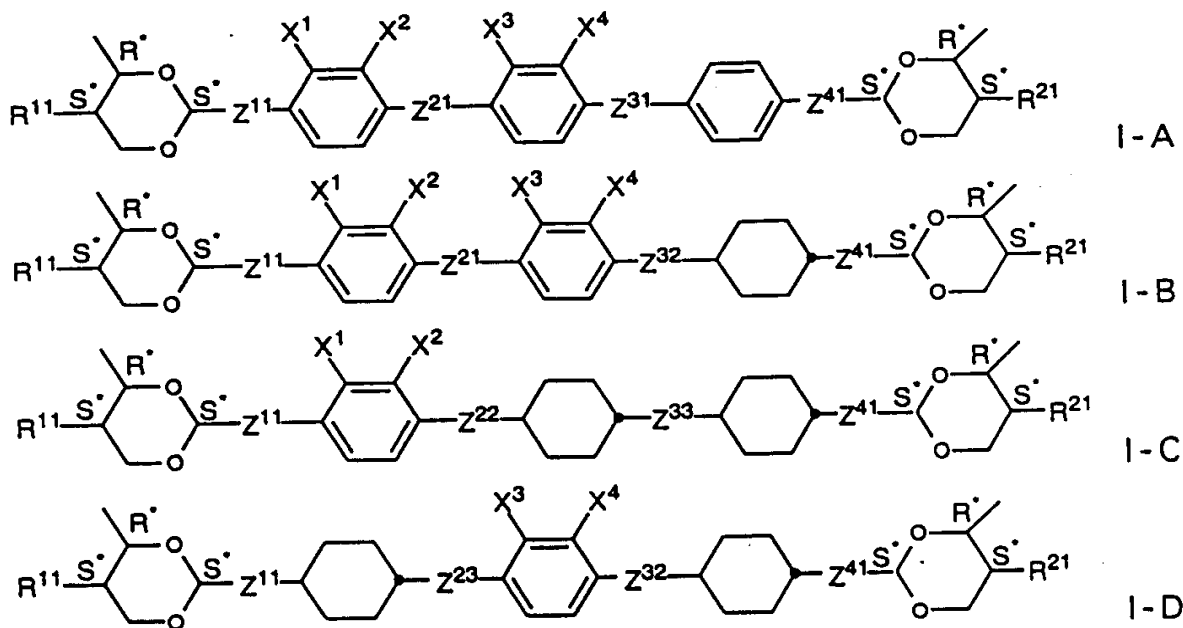
术语“烷基或链烯基, 其中一个亚甲基或一个或两个不相邻的亚甲基任选地被-O-、-COO-和/或-OOC-取代, 和/或一个或多个氢原子被氟、氯或氧基取代”包括直链和分支(任选手性)基团, 如烷基, 2-链烯基, 3-链烯基, 4-链烯基, 带有末端双键的链烯基, 烷氧烷基, 链烯基氧烷基, 烷羰基氧烷基, 烷氧羰基烷基, 氟代烷基, 二氟代烷基, 三氟代烷基, 氯代烷基, 氧基烷基, 1-甲基烷基, 2-甲基烷基等, 所述各基团不超过16个碳原子的, 优选不超过12个碳原子。优选的基团例如是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 1-甲基丙基, 1-甲基庚基, 2Z-戊烯基, 2Z-己烯基, 2Z-庚烯基, 2Z-辛烯基, 3E-戊烯基, 3E-己烯基, 3E-庚烯基, 3E-辛烯基, 5E-辛烯基, 3-丁烯基, 4-戊烯基, 5-己烯基, 6-庚烯基, 7-辛烯基, 甲氧乙基, 甲氧丙基, 甲氧丁基, 乙氧乙基, 丙氧乙基, 2-氟丙基, 2-氟戊基, 2-氟辛基, 2-氟己基, 2-氟辛基等。术语“任选地被1或2个氟原子取代的1,4-亚苯基”表示1,4-亚苯基, 2-或3-氟-1,4-亚苯基, 2,3-二氟-1,4-亚苯基, 2,6-或3,5-二氟-1,4-亚苯基。优选的氟取代环是2-或3-氟-1,4-亚苯基或者2,3-二氟-1,4-亚苯基。

特别优选的化合物是那些其中Z¹和Z⁴表示单键, -CH₂CH₂-, -CH₂O-或-OCH₂-; 并且Z²和Z³表示单键, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-或-OOC-, Z¹和Z⁴中的氧原子优选与芳环相连的化合物。更特别优选的是Z¹-Z⁴中至多两个基团不是单键的化合物。

特别优选的是其中A、B和C环各自独立地表示1,4-亚苯基, 2-或3-氟-1,4-亚苯基或者2,3-二氟-1,4-亚苯基; 或者A、B和C环之一是1,4-亚苯基, 2-或

3-氟-1,4-亚苯基或者2,3-二氟-1,4-亚苯基并且其它两个环各自独立地表示1,4-反-环己烯，1,4-亚苯基，2-或3-氟-1,4-亚苯基或者2,3-二氟-1,4-亚苯基。

更特别优选的是下式的化合物



其中

R_{11} 和 R_{21} 各自独立地表示不超过12个碳原子的烷基或链烯基，其中一个亚甲基任选地被-O-，-COO-或-OOC-取代；

Z_{11} 、 Z_{23} 和 Z_{14} 各自独立地表示单键或-CH₂CH₂-；

Z_{21} 和 Z_{31} 各自独立地表示单键，-COO-或-OOC-；

Z_{22} 和 Z_{32} 各自独立地表示单键，-CH₂CH₂-或-OCH₂-；

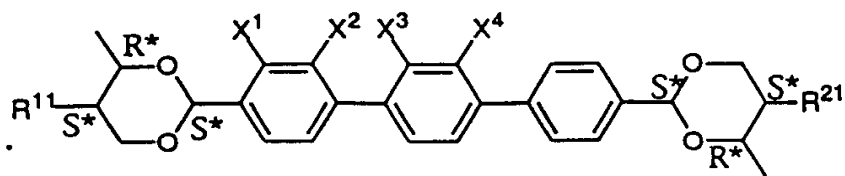
Z_{23} 表示单键，-CH₂CH₂-或-CH₂O-；并且取代基

X_1 至 X_4 各自独立地表示氢或氟。

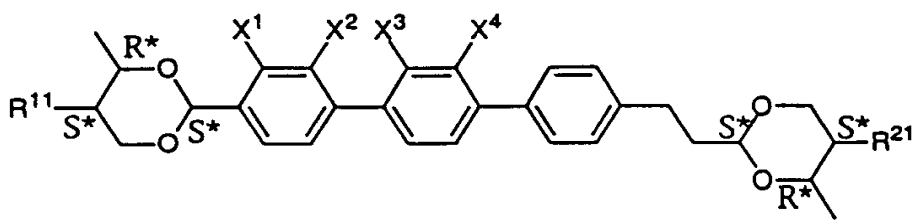
式I和下式中以(S*)和(R*)指示的手性碳原子的相对构型表示所示碳原子是所示的(S)或(R)构型，或者所有所示的碳原子具有镜像构型。因此在各

种情况下，通式包括其中(S*)代表(S)构型和(R*)代表(R)构型的非对映异构体及其中(S*)代表(R)构型和(R*)代表(S)构型的光学对映体。

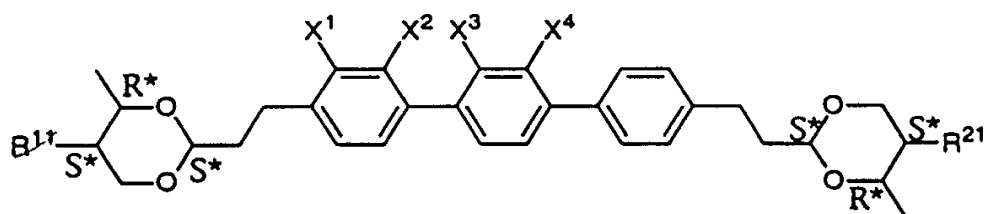
具体地说，优选的是下式化合物：



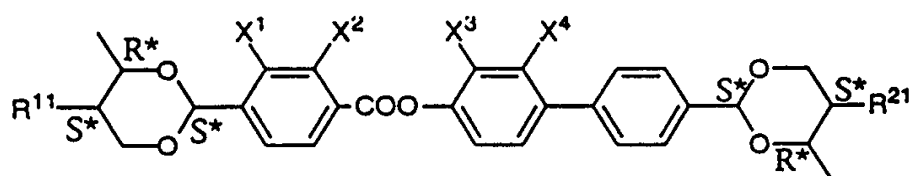
I-1



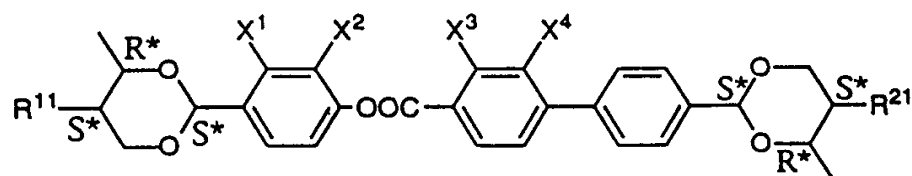
I-2



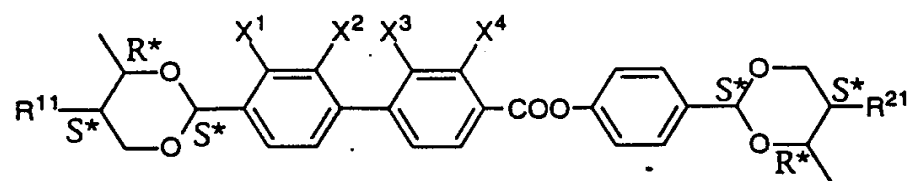
I-3



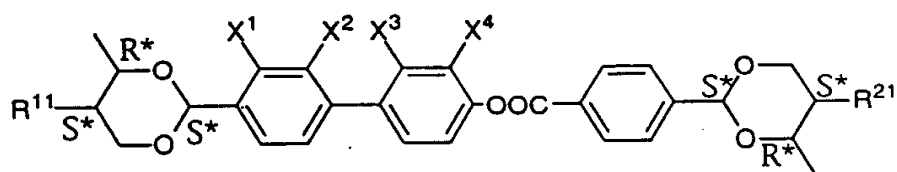
I-4



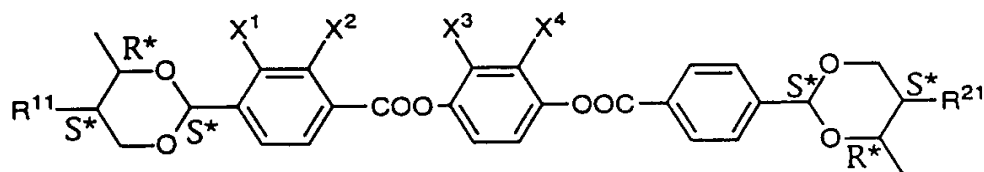
I-5



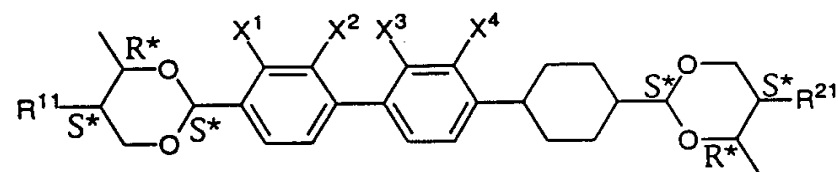
I-6



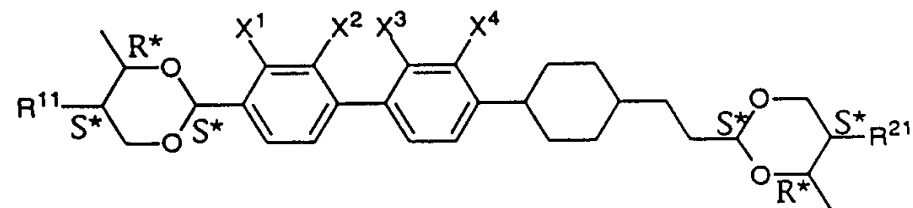
I-7



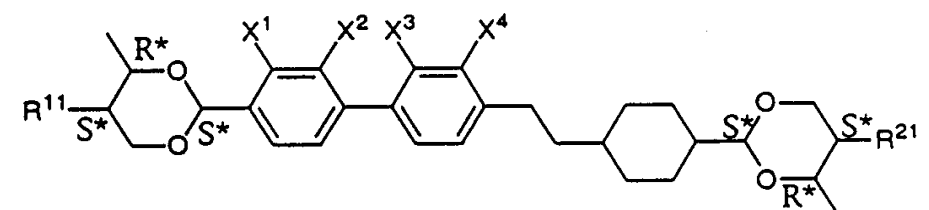
I-8



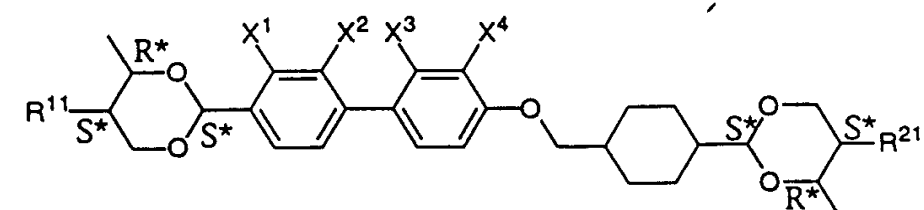
I-9



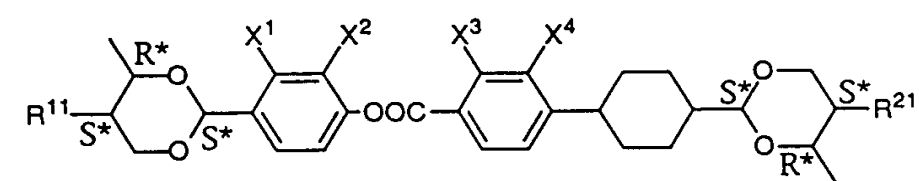
I-10



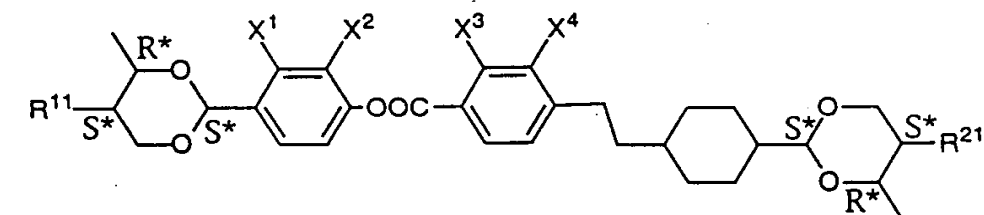
I-11



I-12



I-13



I-14

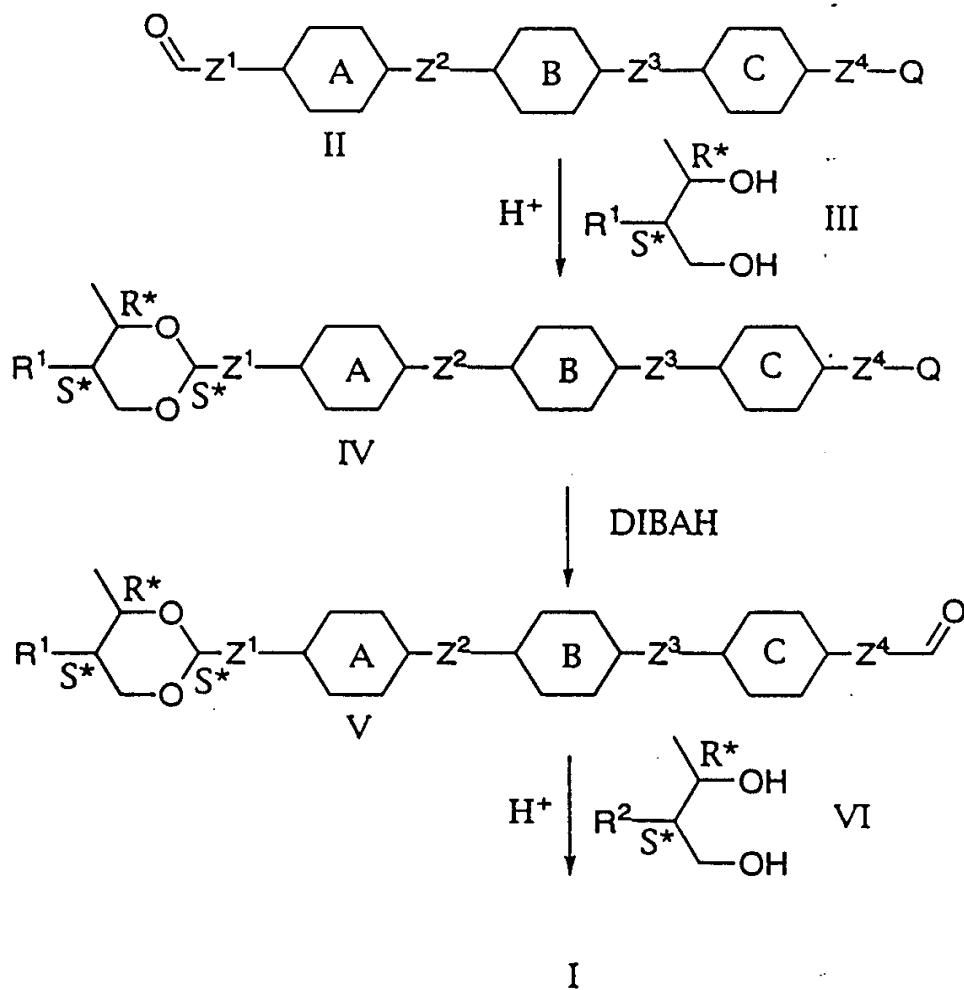
其中

R¹¹和R²¹ 具有上述含义；并且取代基

X¹至X⁴ 表示氢或氟；优选X¹至X⁴中的至多一个或两个取代基不是氢。

通式I化合物可以已知的方式制备，例如按照反应式 1 制备。

反应式 1



其中

Q 表示-CN或-COOR;

R b表示低级烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、2-丁基或叔丁基；

并且其余符号具有上述定义。

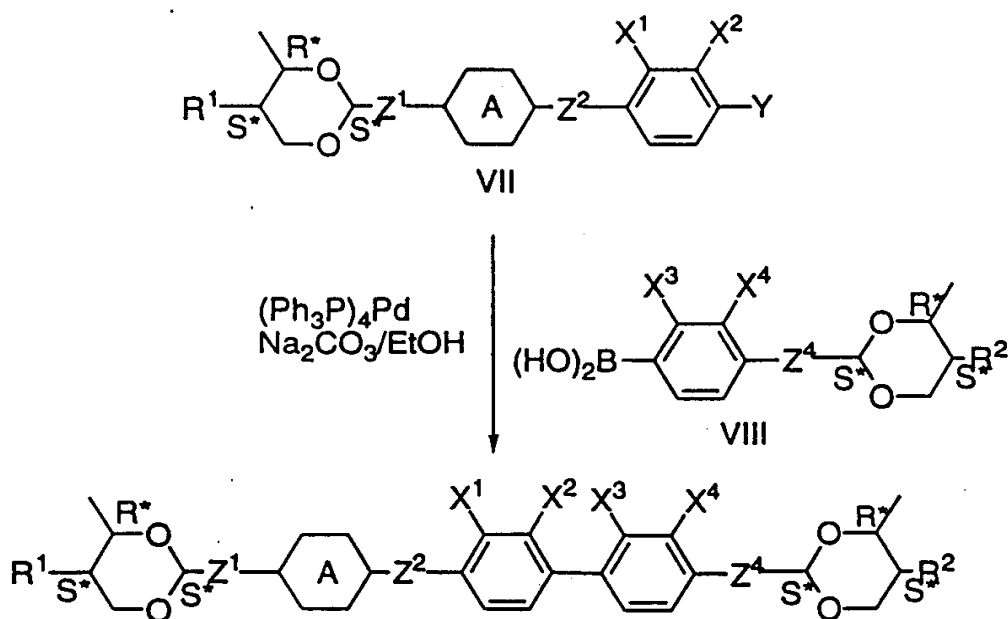
因此,包含易于转化为醛的第二基团Q的通式II的醛首先与通式III的二醇反应,得到通式IV的醛缩。之后,通式IV的氟或酯通过,例如使用二异丁基氢化铝(DIBALH)还原转化为通式V的醛,通式V的醛与通式VI的二醇进行第二次缩醛化,得到通式I的二缩醛。

当R¹和/或R²中存在酯基时,酯化反应优选在形成二恶烷环之后进行。另外,当R¹和/或R²中存在醚基时,如果需要,在形成二恶烷环之后也可进行醚化。

其中Z²和/或Z³表示酯基的式I化合物优选通过酯化预先形成二恶烷环相应部分的结构来制备。

另外,包含两个相邻的直接连接的苯环的式I化合物可通过钯催化偶合反应制备,例如将通式VII的适当取代的芳香卤化物或磺酸酯与通式VIII的适当取代的芳基硼酸酯偶合(参见反应式2)。这类偶合反应已多次记载,如在<四面体通讯>, 35, 3277 (1994)中。

反应式 2



其中

Y 表示Br, I或-OSO₂CF₃; 其它符号的含义如上。

合成式I化合物的原料是已知的或已知化合物的类似物。例如在EP-A-0122 389记载了用作液晶合成中间体的多种式II的氯或酯。式III二醇的制备也可从文献，如Mol Cryst.Liq.Cryst 213,159(1992)中获知。

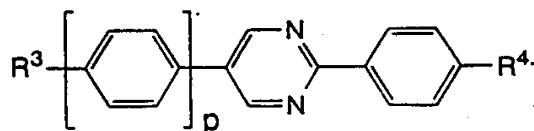
通常用作保护基的式VII或VIII原料的类似物，如带有二恶烷或二氧六环的化合物也是文献已知的。按照本领域技术人员已知的方法，如<四面体通讯>，35，3277(1994)所述通过酯的形成，醚的形成或使用硼酸直接进行芳香偶合来实现环连接反应。这些液晶合成中的标准反应方法是本领域专业技术人员熟知的。

本发明的化合物适于作为液晶混合物的手性掺杂剂。因此，本发明还涉及具有至少两种组份的液晶混合物，其中至少有一种组份是光学活性的式I化合物。

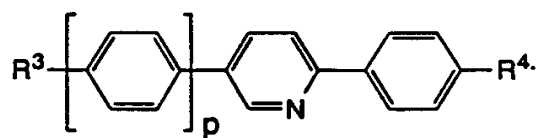
本发明的混合物优选包括单一液晶化合物或者液晶混合物载体材料和一种或多种光学活性的式I化合物。从原则上说，适宜的载体材料是任何具有可旋转液晶相，并具有足够宽的中间相范围的液晶材料。如上所述，液晶载体材料可以是单一化合物或混合物，优选透明点是至少约60℃的物质。式I化合物尤其适于作为具有向列、胆甾醇或翻转层列相的载体材料的手性掺杂，特别是适于作为具有非手性或手性层列C相的载体材料。适宜的液晶成分有许多是本领域专业人员熟知的，如参见D.Demus等，Flussige Kristalle in tabellen，VEB Deutscher Verlag Furgrundstoffindustrie,Leipzig，第一和第二卷，或者参见Landolt-Bornstein,Liquid Crystals，第IV卷7a-d，它们中的许多有市售。

式I的手性掺杂剂的含量在很大程度上取决于螺旋容量、自发极化电位和理想螺距。因此手性掺杂剂含量可在较宽范围，如约0.1-40wt%内改变。用于翻转层列相液晶显示仪的式I化合物光学活性掺杂剂的含量通常优选是约1-30wt%，尤其是约3-25wt%。

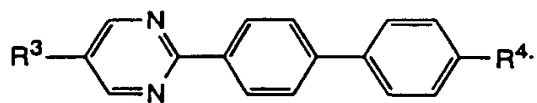
除一种或多种式I化合物外，本发明的混合物优选包括一种或多种下述通式的化合物



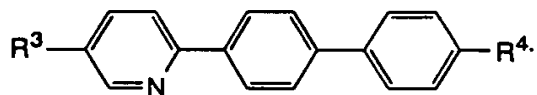
IX



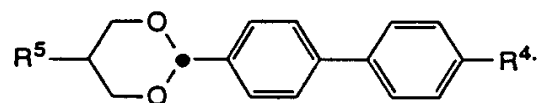
X



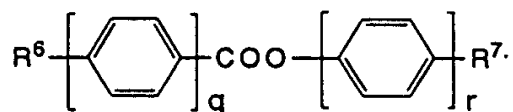
XI



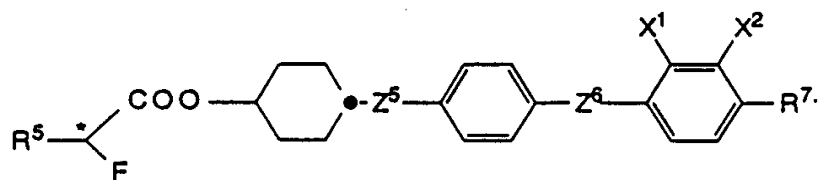
XII



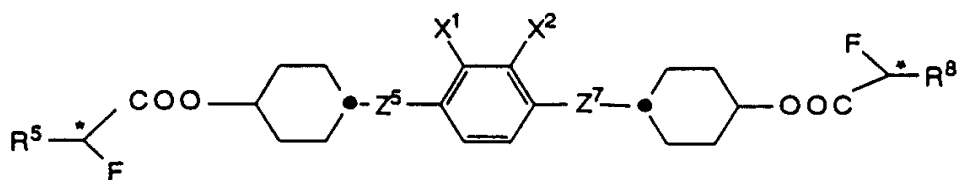
XIII



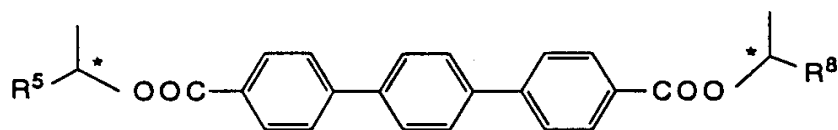
XIV



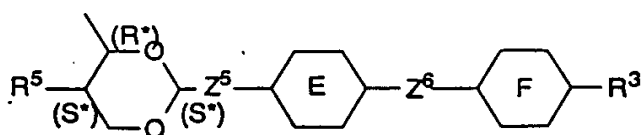
XV



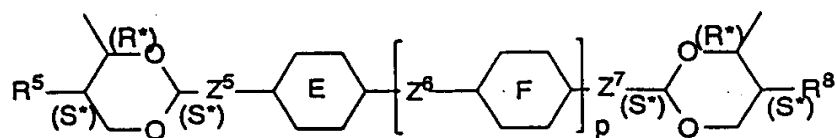
XVI



XVII



XVIII



XIX

其中

p 表示0或1;

q和r 各自独立地表示1或2, 且 $q+r=2$ 或3;

R^3 和 R^4 各自独立地表示烷基, 链烯基, 烷氧基, 链烯氧基, 烷氧基烷基, 烷氧基烷氧基, 链烷酰氧基, 链烯酰氧基, 烷氧羰基, 链烯氧羰基;

R^5 和 R^8 各自独立地表示烷基或链烯基;

R^6 和 R^7 各自独立地表示烷基, 链烯基, 烷氧基和/或链烯氧基;

Z^5 , Z^6 和 Z^7 各自独立地表示单键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{O}-$, 并且 Z^6 还表示 $-\text{OCH}-$, $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$;

E和F 各自独立地表示亚苯基-1,4-二基或亚环己基-1,4-二基;

X^1 和 X^2 各自独立地表示氢或氟。

(R^*) 和 (S^*) 表示相对构型。

式XV至XIX的化合物是光学活性掺杂剂, 根据所期望的效果, 除一种或多种式I化合物外, 它们可以两种对映体形式之一存在于混合物中。

取代基 R^3 至 R^8 具有最多18个碳原子, 优选具有5-12个碳原子。它们可以是直链或分支的, 但优选是直链的。

含有一种或多种式I化合物的光电仪也是本发明的目的之一。液晶混合物及光电仪的生产可按已知方式进行。

下列实施例将详细说明式I化合物和含有这些化合物的液晶混合物的制备。在各种情况下, 式I化合物的光学对映体生产相同的相变温度, 激发相同绝对值的自发极化电位和旋转, 但方向相反。

C 液晶

S 层列的

S_A, S_B, S_C 等 层列A, B, C等

S_A^*, S_F^* 等 手性层列C, F等

N 向列的
N* 胆甾醇的, 和
I 各向同性的。

实施例 1

- a) 在装有机械搅拌、水分离器和冷凝器的园底烧瓶中, 氮气氛下将0.80g4-氟基-4'-(反-4-甲酰基-环己基)联苯(制备参见Mol Cryst.Liq.Cryst.(1985)), 0.587g(2R,2S)-2-辛基-1,3-丁二醇(制备参见EP-0457105), 40毫升甲苯和8滴2N硫酸的混合物加热回流15小时。然后, 将该混合物冷却至室温, 加入30滴三乙胺, 并将该混合物分配到乙醚和饱和碳酸氢钠溶液中。将分离出的有机相用硫酸镁干燥, 过滤并蒸发滤液。得到1.4g浅黄色固体粗品4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]环己基}-4-氟基联苯。
- b) 1.4g4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]环己基}-4-氟基联苯溶于30毫升甲苯, 冷却至0℃并在3分钟内滴加3.2毫升DIBAH溶液(20%甲苯中)。将该反应混合物温热至室温并在该温度下搅拌15小时。之后, 将混合物分配到乙醚和水中, 将醚相倾入80毫升水中, 并将该混合物冷却至0℃, 再搅拌下滴加1N盐酸直至PH为2。将该混合物转移到分液漏斗中, 分出水相, 有机相立即用饱和碳酸氢钠溶液洗。醚相用硫酸镁干燥, 过滤并蒸发滤液。得到1.37g黄色固体粗品4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]环己基}联苯-4-甲醛。
- c) 在装有磁力搅拌、水分离器和冷凝器的园底烧瓶中, 氮气氛下将1.37g4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]环己基}联苯-4-甲醛和0.61g(2R,3S)-2-辛基-1,3-丁二烯在40毫升甲苯中的溶液用8滴2N硫酸处理, 并搅拌回流2.5小时。然后, 将该混合物冷却至室温并将反应混合物分配到乙醚和饱和碳酸氢钠溶液中。有机相用硫酸镁干燥, 过滤, 蒸发滤液, 残留物在140g硅胶上用甲苯/乙酸乙酯(50:1)进行色谱。在己烷中结晶三次, 得到0.95g无色结晶4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二恶烷-2-基]联苯,

m.p.(C/S_B):73.5 °C, S_B/S_A:75.5 °C, S_A/N*:106 °C, cl.p.(N*/I):219 °C,
[α]_D(CHCl₃):-23.9°。

下列化合物可以类似方法制备:

4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-己基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-己基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-壬基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-壬基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

2',3'-二氟-4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

2,3-二氟-4'-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

4'-{2-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}乙基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

4'-{反-4-{2-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]乙基}环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯, m.p.(C/S_A):88 °C,
(S_A/N*):98 °C, cl.p.(N/I):184.6 °C,

4'-{{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}甲氧基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯,

4'-{2-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}乙基}-4-{2-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]乙基}联苯,

1,4-二-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-己基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}苯, m.p.(C/N*):106.1 °C, cl.p.(N*/I):222 °C,

1,4-二-{2-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-己基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}乙基}苯及

1,4-二-{反-4-{2-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-己基-1,3-二噁烷-2-基]乙基}环己基}苯。

实施例 2

a) 在装有磁力搅拌、水分离器和冷凝器的园底烧瓶中，氮气氛下将 0.871g 4-溴代苯甲醛, 0.587g (2R,3S)-2-辛基-1,3-丁二烯, 40 毫升甲苯和 8 滴 2N 硫酸的混合物加热回流 15 小时。然后，将该混合物冷却至室温，加入 30 滴三乙胺，再将混合物分配到乙醚和饱和碳酸氢钠溶液中。有机相用硫酸镁干燥，过滤，蒸发滤液，残留物在 140g 硅胶上用 3% 乙酸乙酯己烷进行色谱。得到 0.69g 棕色油状 1-溴-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯。

b) 将 1.33g 1-溴-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯, 0.3g 苯基-1,4-二硼酸, 0.077g 10% 披钨木炭 0.477g 细粉状碳酸钠和 20 毫升乙醇的混合物在 90℃ 加热 100 小时。然后，再加入 0.050g 苯基-1,4-双硼酸, 0.02g 催化剂和 0.2g 碳酸钠，并将该混合物在 90℃ 再搅拌 15 小时。然后，将该反应混合物冷却，滤过硅藻土/硅胶，并将滤液分配到乙醚和 1N 氯化铵溶液中。合并有机相，用硫酸镁干燥并过滤，蒸发滤液。残留物在 200 克硅胶上用 3% 乙酸乙酯的己烷溶液进行色谱，然后在己烷中重结晶，得到 0.1g 无色结晶 1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯，m.p.: <25℃, SG/SC*: 129.8℃, SC*/N*: 193℃, cl.p.(N/I): 246.3℃。

下列化合物可以类似方法制备:

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-己基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-戊基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-壬基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-癸基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1-{4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}-4-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}-2,3-二氯代苯,

1,4-二-{3-氟-4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{2-氟-4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯,

1,4-二-{2,3-二氟-4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}-4-{4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯及

1,4-二-{4-{2-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]乙基}苯基}苯, m.p.(S/A_A):140.2℃, (S_A/N^{*}):175℃, cl.p.(N^{*}/I):181.8℃。

实施例 3

搅拌下在10分钟内将1.2gN,N'-二环己基碳化二亚胺分批加到2.05g4-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯甲酸, 1.4g4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酚和0.1g4-(二甲氨基)吡啶的250毫升二氯甲烷溶液中。将该混合物搅拌过夜, 然后过滤。滤液用二氯甲烷稀释, 再用每次50毫升饱和碳酸钠溶液洗两次, 然后用水洗, 硫酸镁干燥并过滤, 蒸发滤液。残留物在硅胶上用甲苯进行色谱, 用己烷重结晶得到4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯: m.p.(C/S_A):95.6℃, (S_A/N^{*}):106.6℃, cl.p.(N/I)234℃。

下列化合物可以类似方法制备:

4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-壬基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

4'-[(2R,3S,5R)-5-壬基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-庚基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

4'-[(2R,3S,5R)-5-(7-辛烯基)-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

2,3-二氟-4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

2',3'-二氟-4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯,

4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯甲酸4'-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯酯, m.p.(C/S_A):114.1℃, (S_A/N^{*}):128.5℃, cl.p.(N^{*}/I):230.6℃,

4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯甲酸4-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}苯酯及

4-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}苯甲酸4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯酯。

实施例 4

制备每种与两种基本混合物BM-I和BM-II的试验混合物以观测式I化合物在混合物中的性质。GM-I是非手性(未掺杂)混合物,用以测定相序,尤其是Sc^{*}相变在程度以及自发极化电位(Ps)。GM-II手性掺杂混合物,用以测量选择性反射波长(λ_{sel})。它是螺距的度量,即测得的 λ_{sel} 值越小,则掺杂剂的螺距越小,螺旋能力越强。另外,为进行比较,制备两种对比混合物。为此,将两种基本混合物GM-I和GM-II分别与四个手性核心的二甲基二噁烷掺杂。

在下述条件下进行测量:在约8m μ 的光电仪厚度和10Hz和5V/ μ 的 δ 电位下测量Ps。在同一旋转(homeotropic)方向上测量 λ_{sel} 。所有测试均在25℃下进行。

基本混合物 I(BM-I)

7.0wt.% 5-(5-庚基-1,3-二噁烷-2-基)-2-(4-辛氧基苯基)吡啶;

7.0wt.% 5-(5-辛基-1,3-二噁烷-2-基)-2-(4-辛氧基苯基)吡啶;

6.0wt.% 5-(5-癸基-1,3-二噁烷-2-基)-2-(4-辛基苯基)吡啶;

15.9wt.% 4-癸氧基苯甲酸4-[2-(反-4-戊基环己基)乙基]苯酯;

7.0wt.% 2,3-二氧-4-十一烷氧基苯甲酸4-[2-(反-4-戊基环己基)乙基]苯酯;

14.9wt.% 2-(4-己基氧苯基)-5-壬基噻啶;

19.9wt.% 2-(4-壬基氧苯基)-5-壬基噻啶;

5.0wt.% 2-(4-辛基氧苯基)-5-庚基噻啶;

10.1wt.% 2-(4-己基氧苯基)-5-辛基噻啶;

相序: I - 103°C - N - 80°C - S_A - 76.5°C - S_C - 17.5°C

对比实施例 I

7.0wt.% 1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]}苯

93.0wt.% BM-I

顺序: I - 104.0°C - N* - 67.4°C - S_C*-;

Ps: 10.1nC/cm²

试验混合物 I-1

7.0wt.% 1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯

93.0wt.% BM-I

顺序: I - 109.4°C - N* - 80°C - S_A-72.9°C - S_C*-;

Ps: 13.1nC/cm²

试验混合物 I-2

7.0wt.% 4-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯

93.0wt.% BM-I

顺序: I - 110.1°C - N* - 72.0°C - S_c*-;

Ps: 11.5nC/cm²

基本混合物 II(BM-II)

27.0wt.% 1,4-二-{4-[(S)-2-辛基氧]苯基}苯

15.7wt.% 2-(4-辛基氧苯基)-5-[(4E)-4-丙烯酰氧基]嘧啶;

5.2wt.% 2-(4-辛酰氧基苯基)-5-辛基吡啶;

5.2wt.% 2-{4-[(2E)-2-辛烯酰氧基]苯基}-5-庚基吡啶;

5.2wt.% 2-{4-[(2E)-2-辛烯酰氧基]苯基}-5-辛基吡啶;

10.4wt.% 2-(4-庚基苯基)-5-[(2E)-2-辛烯氧基]嘧啶;

15.6wt.% 2-(4-己基氧苯基)-5-壬基嘧啶;

15.6wt.% 2-(4-壬基氧苯基)-5-壬基嘧啶;

λ_{sel} : 508nm

对比混合物 II

3.0wt.% 1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]}苯

93.0wt.% BM-I

λ_{sel} : 437nm

试验混合物 II-1

3.0wt.% 1,4-二-{4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]苯基}苯

97.0wt.% BM-II

λ_{sel} : 404nm

试验混合物 II-2

3.0wt.% 4-{反-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]环己基}-4-[(2R,3S,5R)-5-辛基-4-甲基-1,3-二噁烷-2-基]联苯

97.0wt.% BM-II

λ sel: 414nm