



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1942461 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200580011229. 4

(22) 申请日 2005. 03. 18

(30) 优先权数据

102004018526. 3 2004. 04. 14 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 10. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/002922 2005. 03. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02005/105772 DE 2005. 11. 10

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 L·利曹 M·布雷默

M·克拉森-梅默

(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 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C07D 307/91 (2006. 01)

(56) 对比文件

Schimmelschmidt, Kurt. Syntheses in the diphenylene oxide series. (CAPLUS 1950:30120) Annalen der Chemie, Justus Liebigs. 2004, (195030120), 1-2.

E. B. McCall et al.. Syntheses and properties of derivatives of dibenzofuran and dibenzothiophen. part I. Monophenyl derivatives. J. Chem. Soc.. 1962, 4900-4905.

审查员 金英

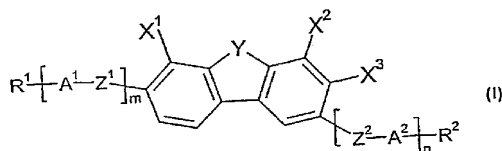
权利要求书 3 页 说明书 52 页

(54) 发明名称

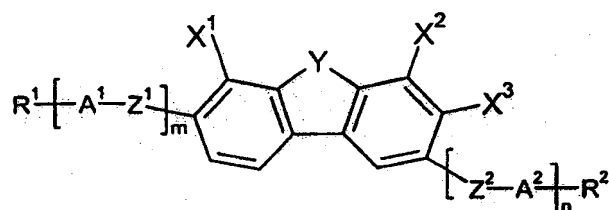
二苯并呋喃、二苯并噻吩和茈萘衍生物

(57) 摘要

本发明涉及式 I 的化合物, 其中, Y, X¹, X², X³, R¹, R², A¹, A², Z¹, Z², m 和 n 如权利要求 1 中所定义, 涉及其作为液晶介质中的组分的用途, 和涉及包含根据本发明的液晶介质的电光学显示器元件。



1. 具有通式 I 的化合物,



其中:

m 和 n 彼此独立地各自为 0、1、2 或 3;

Y 表示 O, S, S(O), SO₂, CH₂, CF₂, CCl₂, CHF, CHCl, CFC1, C(CF₃)₂, CHCF₃, C(CN)₂ 或 CHCN;

X¹、X² 和 X³ 表示 F;

A¹ 和 A² 彼此独立地各自表示 1,4-亚苯基,其中 =CH- 可被 =N- 替代一次或两次,并且该亚苯基可未被取代或彼此独立地被 -CN, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₆-链烷基单取代至四取代,该链烷基未取代或被氟和 / 或氯单取代或多取代,或该亚苯基可被 C₁-C₆-烷氧基单取代至四取代,该烷氧基未取代或被氟和 / 或氯单取代或多取代;1,4-亚环己基,1,4-亚环己烯基或 1,4-亚环己二烯基,其中 -CH₂- 可彼此独立地被 -O- 或 -S- 替代一次或两次并使得杂原子不直接键接,并且这些亚基可未被取代或被 -F, -Cl, -Br 和 / 或 -I 单取代或多取代;

Z¹ 和 Z² 彼此独立地各自表示单键, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CHF-CHF-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- 或 -C≡C-;

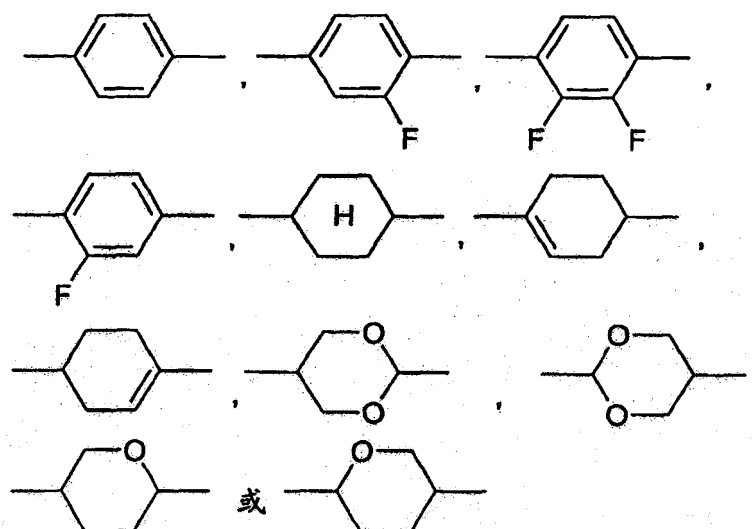
R¹ 和 R² 表示氢,具有 1 至 15 个 C 原子的链烷基或烷氧基基团,或具有 2 至 15 个 C 原子的链烯基或炔基基团,所述基团是未取代的,被 -CN 或 -CF₃ 单取代的或被 F, Cl, Br 和 / 或 I 单取代的或多取代的,其中,另外,这些基团中的一个或多个 CH₂ 基团可彼此独立地各自被 -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -C(O)-, -OC(O)- 或 -OC(O)-O- 替代并使得杂原子不直接键接;-F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -NCS 或 -SF₅。

2. 根据权利要求 1 的化合物,其特征在于 (m+n) ≤ 3。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 Y = O 或 CF₂。

4. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 Z¹ 和 Z² 彼此独立地是单键, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF- 或 -CF=CF-。

5. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 A¹ 和 A² 彼此独立地是



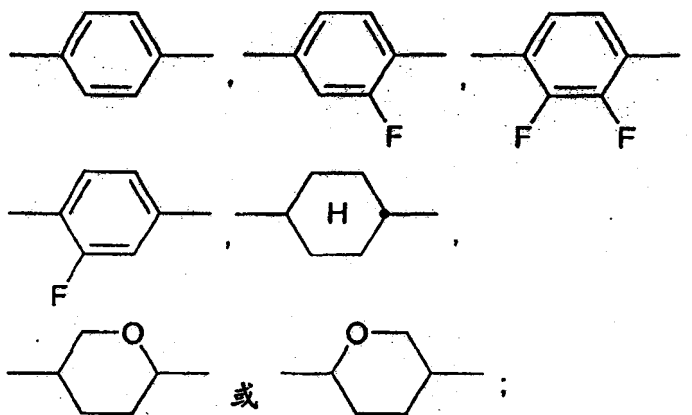
6. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 R^1 和 R^2 彼此独立地各自是具有 1 至 7 个碳原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的链烯基基团,其中这些基团各自是未取代的或被卤素单取代的或多取代的,或表示氢。

7. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 m 和 n 都是零;和 R^1 和 R^2 彼此独立地各自是具有 1 至 7 个碳原子的未支化链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的未支化链烯基基团。

8. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于

$m = 1$ 和 $n = 0$;

A^1 是



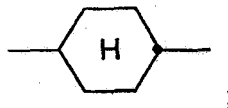
Z^1 是单键, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$ 或 $-\text{CF}=\text{CF}-$;

R^1 是具有 1 至 7 个碳原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的链烯基基团;和

R^2 是氢或具有 1 至 7 个碳原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的链烯基基团。

9. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于 m 和 $n = 1$;

A^1 和 A^2 都是



Z^1 和 Z^2 是单键；

R^1 是具有 1 至 7 个碳原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的链烯基基团；和

R^2 是氢或具有 1 至 7 个碳原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 7 个碳原子的链烯基基团。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的化合物用于液晶介质中的用途。

11. 包含至少两种液晶化合物的液晶介质，其特征在于它包含至少一种根据权利要求 1 至 9 中任一项的化合物。

12. 包含根据权利要求 11 的液晶介质的电光显示器元件。

二苯并呋喃、二苯并噻吩和苐衍生物

技术领域

[0001] 本发明涉及二苯并呋喃、二苯并噻吩和苐衍生物,涉及包含这些衍生物的液晶介质,和涉及包含这些液晶介质的电光显示器元件。尤其是,本发明涉及具有负介电各向异性的二苯并呋喃、二苯并噻吩和苐衍生物。

背景技术

[0002] 自从第一种商业上可使用的液晶化合物在大约 30 年前被发现以来,液晶已得到广泛使用。已知的应用领域尤其是,用于手表和小型计算器的显示器,和如用于火车站、飞机场和运动场中的大型显示板。其它的应用领域是便携式计算机和导航体系的显示器和视频应用。尤其对于最后提及的应用,对响应时间和图像对比度提出高的需求。

[0003] 分子在液晶中的空间排列具有这样的效果:其许多性能是方向依赖性的。对用于液晶显示器中特别重要的是光学、介电和弹性力学各向异性。根据分子是否以其纵轴垂直于或平行于电容器的两个板而取向,后者具有不同的电容;换言之,液晶介质的介电常数 ϵ 对于这两种取向而言具有不同的值。其介电常数当分子的纵轴垂直于电容器板而取向时大于它们平行取向时的物质被称作介电正性的。换言之,如果平行于分子纵轴的介电常数 $\epsilon_{\parallel}$ 大于垂直于分子纵轴的介电常数 $\epsilon_{\perp}$,那么介电各向异性 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 大于零。用于常规显示器中的大多数液晶属于这类。

[0004] 分子的极化性和永久偶极矩都对于介电各向异性起着作用。在将电压施加到显示器上时,分子的纵轴自身取向,使得介电常数中较大者变成有效的。与电场的相互作用的强度取决于这两种常数之间的差异。在差异小的情况下,需要比大差异情况下更高的切换电压。合适的极性基团,如,例如,腈基团或氟,向液晶分子中的引入使得可实现宽范围的工作电压。

[0005] 如果液晶分子用于常规液晶显示器中,那么沿着分子纵轴取向的偶极矩大于垂直于分子纵轴取向的偶极矩。在最普遍的 TN(“扭转向列”)液晶盒(cells)中,厚度仅约 5 至 10 μm 的液晶层被排列在两个平面平行的玻璃板之间,每个板上已蒸汽沉积作为电极的氧化锡或氧化铟锡(ITO)导电透明层。通常由塑料(例如聚酰亚胺)组成的同样为透明的配向层位于这些膜和液晶层之间。该配向层通过表面力用于使相邻液晶分子的纵轴采用优先方向,这样在无电压的状态下,它们平整地或在相同的小倾斜角下以相同的取向均一地处于显示器表面的内部。仅使线性偏振光进入和逃逸的两个偏振膜以某种排列被施加到显示器的外侧。

[0006] 利用其中较大偶极矩平行于分子纵轴而取向的液晶,已经开发出非常高性能的显示器。在大多数情况下,在此使用 5 至 20 种组分的混合物以实现足够宽的中间相温度范围以及短响应时间和低阈值电压。但例如用于膝上电脑(laptops)的液晶显示器的强视角依赖性仍造成困难。如果显示器的表面垂直于观察者的注视方向,则可实现最佳的成像质量。如果显示器相对观察方向而倾斜,则成像质量在某些情况下急剧劣化。为了更高的舒适度,正尝试使显示器可从观察者的注视方向倾斜而不明显降低成像质量的角度最大化。最近已

经尝试使用其垂直于分子纵轴的偶极矩大于平行于分子纵轴的偶极矩的液晶化合物而提高视角依赖性。介电各向异性 $\Delta \epsilon$ 是负值。在无电场状态下,这些分子以其纵轴垂直于显示器的玻璃表面而取向。电场的施加使得它们自身或多或少平行于玻璃表面而取向。这样可改进视角依赖性。这种类型的显示器称作 VA-TFT(“垂直排列”)显示器。

[0007] 液晶材料领域的发展仍远未完成。为了提高液晶显示器元件的性能,不断尝试开发能够优化这样的显示器的新型化合物。

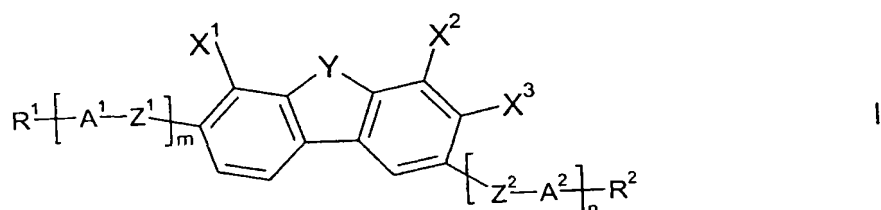
[0008] WO 02/055463 A1 尤其公开了 3-单取代的和 3,7-二取代的 4,6-二氟二苯并呋喃和 -噻吩,但没有给出物理或电光性能的精确细节。

发明内容

[0009] 本发明的目的因此是提供具有对用于液晶介质中有利的性能的化合物。尤其是,它们应该具有负介电各向异性,这使得它们尤其适用于 VA 显示器用的液晶介质中。

[0010] 该目的按照本发明通过具有通式 I 的化合物而实现

[0011]



[0012] 其中:

[0013] m 和 n 彼此独立地各自为 0, 1, 2 或 3;

[0014] Y 表示 O, S, S(O), SO₂, CH₂, CF₂, CCl₂, CHF, CHCl, CFC1, C(CF₃)₂, CHCF₃, C(CN)₂ 或 CHCN;

[0015] X¹, X² 和 X³ 彼此独立地各自表示 H, 卤素, CN, SCN, NCS 或 SF₅;

[0016] A¹ 和 A² 彼此独立地各自表示 1,4-亚苯基,其中 =CH- 可被 =N- 替代一次或两次,并且该亚苯基可未被取代,或彼此独立地被 -CN, -F, -Cl, -Br, -I, C₁-C₆-链烷基(alkanyl)(未取代或被氟和/或氯单取代或多取代)或被 C₁-C₆-烷氧基(未取代或被氟和/或氯单取代或多取代)单取代至四取代,1,4-亚环己基,1,4-亚环己烯基或 1,4-亚环己二烯基,其中 -CH₂- 可彼此独立地被 -O- 或 -S- 替代一次或两次,并使得杂原子不直接键接,且这些亚基可未被取代或被 -F, -Cl, -Br 和/或 -I 单取代或多取代;

[0017] Z¹ 和 Z² 彼此独立地各自表示单键,双键, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CHF-CHF-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- 或 -C≡C-;

[0018] R¹ 和 R² 表示氢,分别具有 1 至 15 或 2 至 15 个 C 原子的链烷基、烷氧基、链烯基或炔基基团,所述基团是未取代的,被 -CN 或 -CF₃ 单取代的,或被 -F、-Cl、-Br 和/或 -I 单取代的或多取代的,其中,另外,这些基团中的一个或多个 CH₂ 基团可彼此独立地各自被 -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -COO-, -OCO- 或 -O-CO-O- 替换,并使得杂原子不直接键接;-F, -Cl, -Br, -I, -CN, -SCN, -NCS 或 -SF₅;

[0019] 其中

5-甲基丙烯酰基氧基戊基,6-甲基丙烯酰基氧基己基,7-甲基丙烯酰基氧基庚基和8-甲基丙烯酰基氧基辛基。相应地,炔基基团中在取代的 $-C \equiv C-$ 单元附近的 CH_2 基团也可被替换为 $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ 或 $-O-CO-O-$ 。

[0041] 式 I 中的 R^1 和 R^2 可彼此独立地各自是具有 1 至 15 个 C 原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 15 个 C 原子的链烯基基团或炔基基团,它们分别被 $-CN$ 或 $-CF_3$ 单取代,其中这些优选为直链的。可在任何所需位置上被 $-CN$ 或 $-CF_3$ 取代。

[0042] 式 I 中的 R^1 和 R^2 可彼此独立地各自是其中两个或更多个 CH_2 基团已被替换为 $-O-$ 和 / 或 $-CO-O-$ 的链烷基基团,其中它可以是直链或支链的。它优选为支链的和具有 3 至 12 个 C 原子。

[0043] 式 I 中的 R^1 和 R^2 可彼此独立地各自是具有 1 至 15 个 C 原子的链烷基基团或烷氧基基团或具有 2 至 15 个 C 原子的链烯基基团或炔基基团,它们分别被 F, Cl, Br 和 / 或 I 单取代或多取代,其中这些基团优选为直链的且卤素优选为 $-F$ 和 / 或 $-Cl$ 。在多取代的情况下,卤素优选为 $-F$ 。所得基团还包括全氟化基团,如 $-CF_3$ 。在单取代的情况下,氟或氯取代基可在任何所需位置上,但优选在 ω 位上。

[0044] 式 I 中的 R^1 和 R^2 也可彼此独立地各自是 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-SCN$, $-NCS$ 或 $-SF_5$ 。

[0045] 通式 I 中的 R^1 和 R^2 尤其优选彼此独立地是氢或分别具有 1 至 7 或 2 至 7 个 C 原子的链烷基基团、烷氧基基团或链烯基基团,其中这些基团分别优选为未取代的或被卤素单取代的或多取代的。

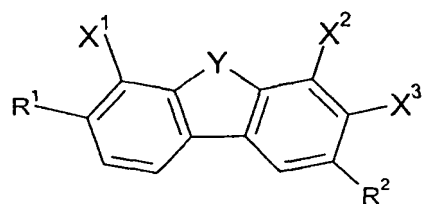
[0046] 对于本发明,卤素表示氟,氯,溴或碘。

[0047] 对于本发明,术语“烷基”-除非在该说明书或在权利要求书中另有定义-表示具有 1 至 15 (即 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 或 15) 个碳原子的直链或支链脂族烃基团。该基团是未取代的或被氟,氯,溴,碘,羧基,硝基, $-NH_2$, $-N$ (链烷基)₂ 和 / 或氰基单取代的或多取代的,其中多取代可使用相同的或不同的取代基进行。如果该烷基基团是饱和基团,则它也被称作“链烷基”。另外,术语“烷基”还包括未取代的或相应被相同的或不同的取代基,尤其是被 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$ 和 / 或 $-CN$ 或 $-CF_3$ 单取代或多取代的,并且其中一个或多个 CH_2 基团可被替换为 $-O-$ (“烷氧基”、“氧杂烷基”), $-S-$ (“硫代烷基”), $-SO_2-$, $-CH=CH-$ (“链烯基”), $-C \equiv C-$ (“炔基”), $-CO-O-$, $-O-CO-$ 或 $-O-CO-O-$, 并使得链中的杂原子 (O 或 S) 不直接相互键接的烃基团。

[0048] 优选的具有通式 I 的化合物具有总共零个,一个,两个或三个单元 $-Z^1-A^1-$ 和 / 或 $-Z^2-A^2-$, 即 $m+n = 0, 1, 2$ 或 3, 其中 m 和 n 分别为 0, 1, 2 或 3。如果存在两个或三个单元 $-Z^1-A^1-$ 和 / 或 $-Z^2-A^2-$, 则它们可键接至该分子的仅一侧 (即 $m = 2$ 或 3 和 $n = 0$, 或 $n = 2$ 或 3 和 $m = 0$) 或键接至该分子的两侧。尤其优选, $m+n = 0, 1$ 或 2。

[0049] 优选的式 I 的化合物 (其中 $m+n = 0$) 由下式表示:

[0050]

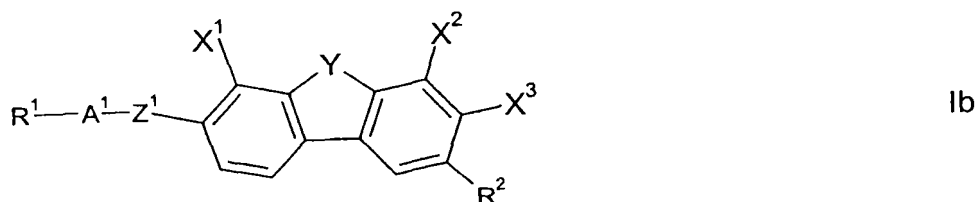


Ia

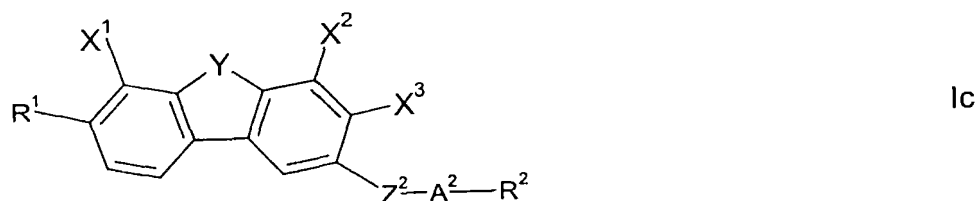
[0051] 其中 R^1, R^2, X^1, X^2, X^3 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义的相同的含义和相同的优选含义。尤其是, Y 表示氧原子或 CF_2 基团。

[0052] 优选的式 I 的化合物 (其中 $m+n = 1$) 由下式表示:

[0053]



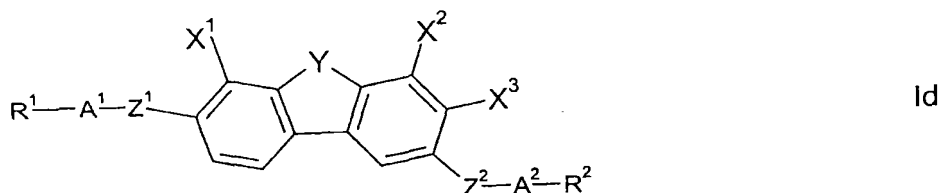
[0054]



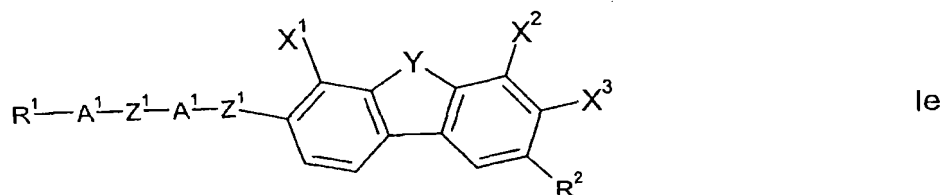
[0055] 其中 $R^1, R^2, A^1, A^2, X^1, X^2, X^3, Z^1, Z^2$ 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义的相同含义和相同的优选含义。尤其是, Y 表示氧原子或 CF_2 基团。

[0056] 优选的式 I 的化合物 (其中 $m+n = 2$) 由下式表示:

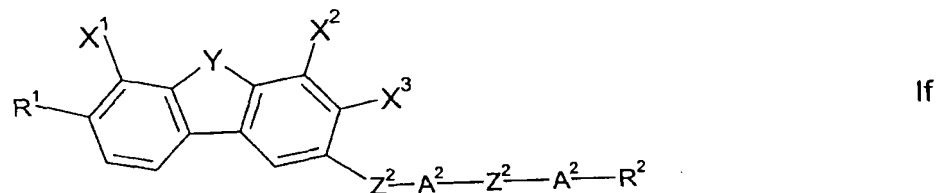
[0057]



[0058]



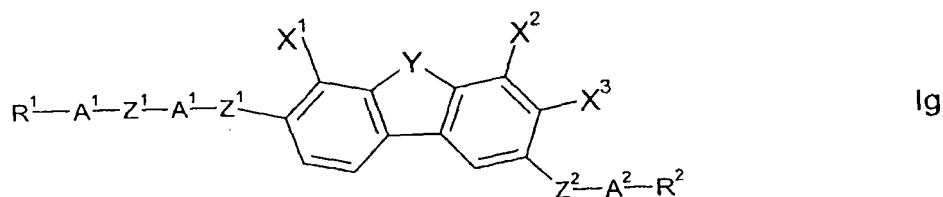
[0059]



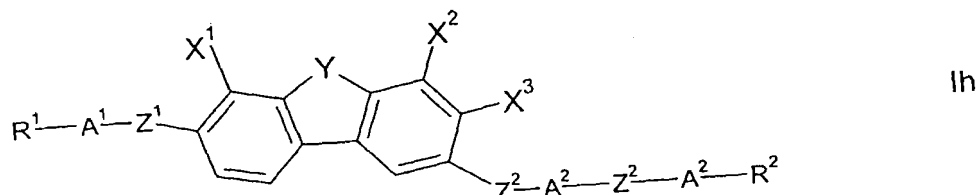
[0060] 其中 $R^1, R^2, A^1, A^2, X^1, X^2, X^3, Z^1, Z^2$ 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义的相同含义和相同的优选含义。如果 A^1, A^2, Z^1 或 Z^2 在式 Ie 和 If 中两次出现, 则它们可在每种情况下具有相同的或不同的含义。尤其是, Y 表示氧原子或 CF_2 基团。

[0061] 优选的式 I 的化合物 (其中 $m+n = 3$) 由下式表示:

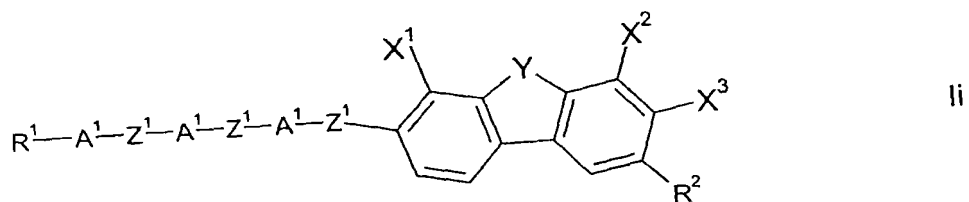
[0062]



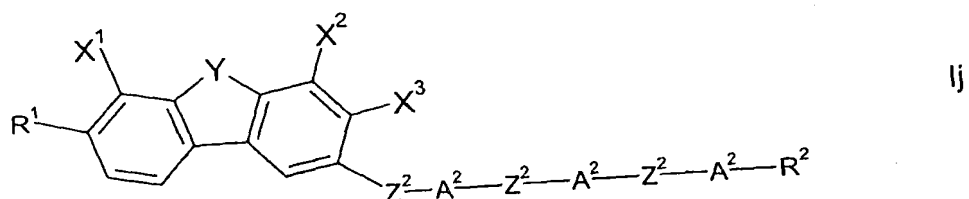
[0063]



[0064]



[0065]

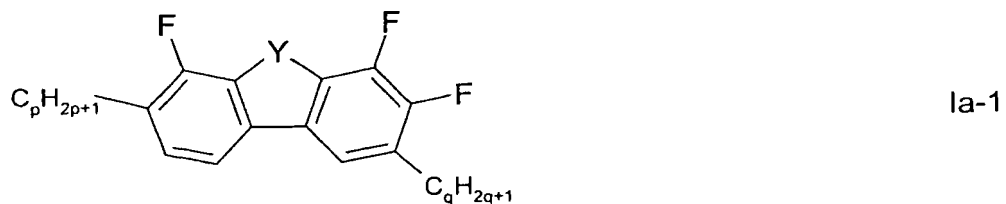


[0066] 其中 R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , X^1 , X^2 , X^3 , Z^1 , Z^2 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义相同含义和相同的优选含义。如果 A^1 , A^2 , Z^1 或 Z^2 在式 Ig 至 Ij 中出现多于一次, 则它们可在每种情况下具有相同的或不同的含义。尤其是, Y 表示氧原子或 CF_2 基团。

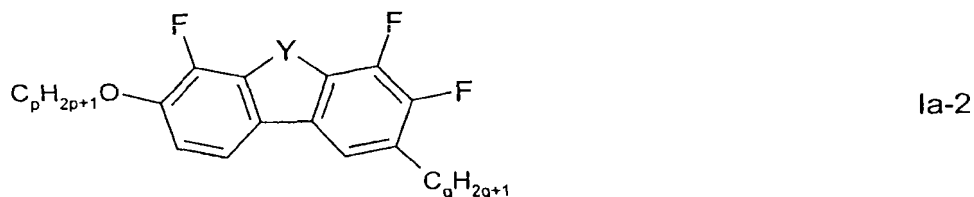
[0067] 根据本发明特别优选的是式 Ia, Ib, Ic 和 Id, 尤其是式 Ia, Ib 和 Id 的化合物。

[0068] 非常尤其优选的式 Ia 的化合物如下:

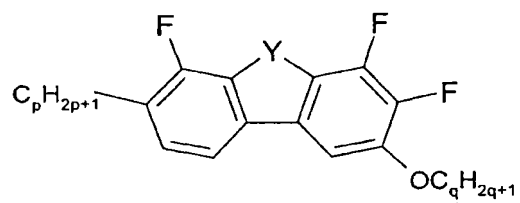
[0069]



[0070]

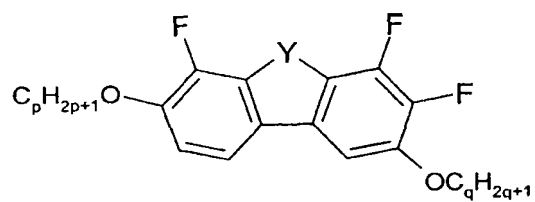


[0071]



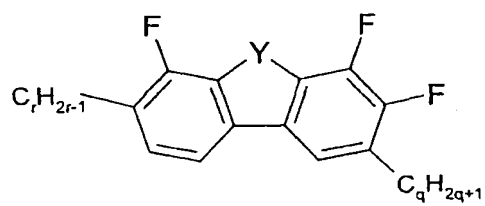
Ia-3

[0072]



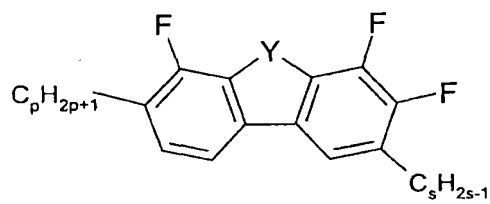
Ia-4

[0073]



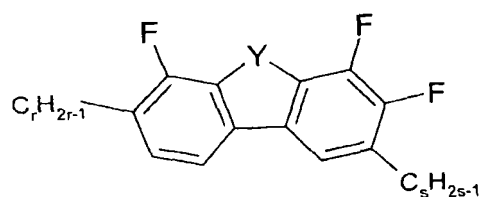
Ia-5

[0074]

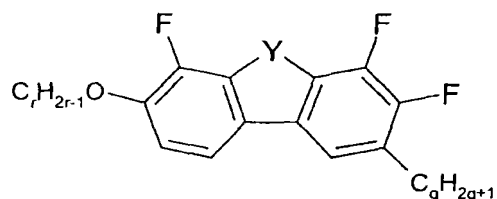


Ia-6

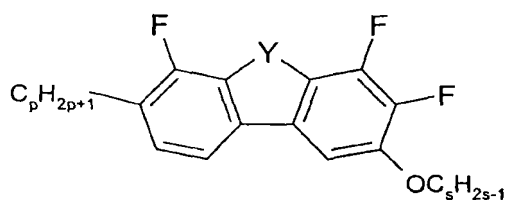
[0075]



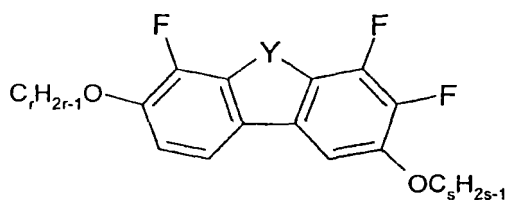
Ia-7



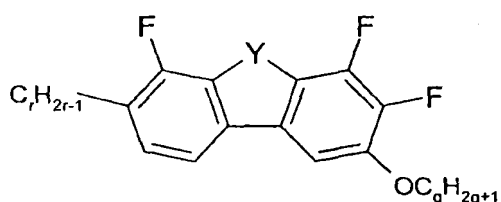
Ia-8



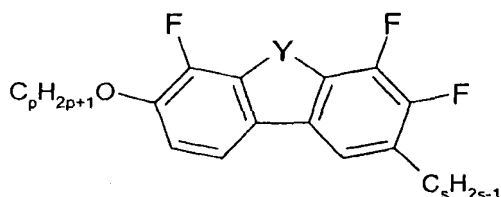
Ia-9



Ia-10



Ia-11

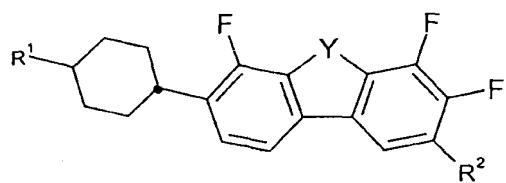


Ia-12

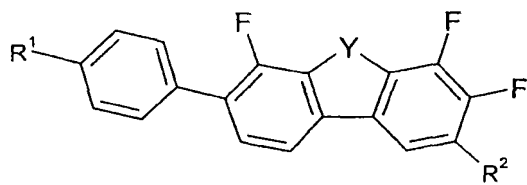
[0076] 其中 p 和 q 彼此独立地各自是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8, 和 r 和 s 彼此独立地各自是 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8, 其中相应的基团优选为直链的和每个基团中的一个至四个氢原子可被替换为氟, 和 Y 表示氧原子或 CF_2 基团。在式 Ia-1 至 Ia-12 的化合物中, 式 Ia-1 至 Ia-7 的那些是更进一步优选的, 尤其是式 Ia-1 的化合物。

[0077] 在根据本发明优选的式 Ib 的化合物中,特别优选的是以下化合物:

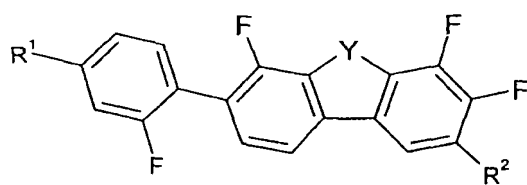
[0078]



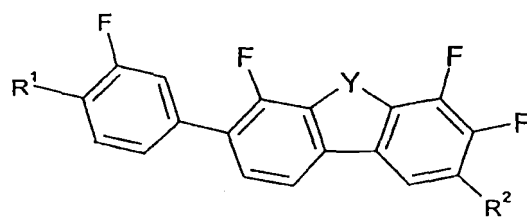
Ib-1



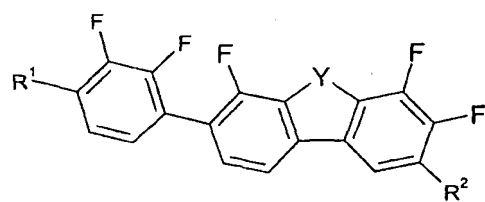
Ib-2



Ib-3

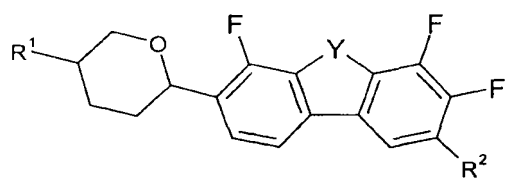


Ib-4

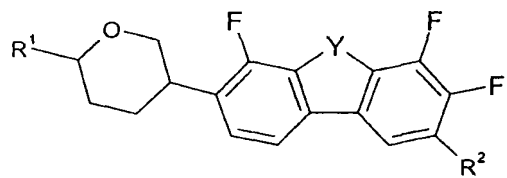


Ib-5

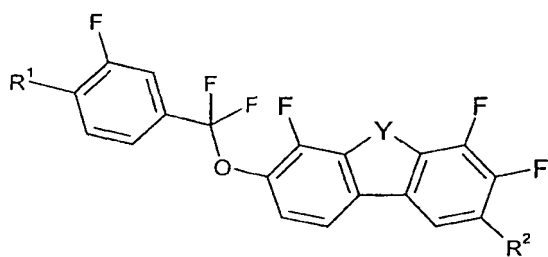
[0079]



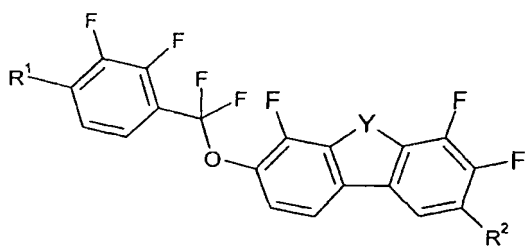
Ib-6



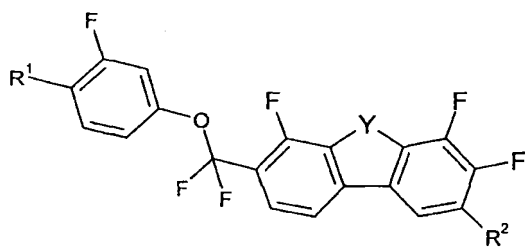
Ib-7



Ib-8

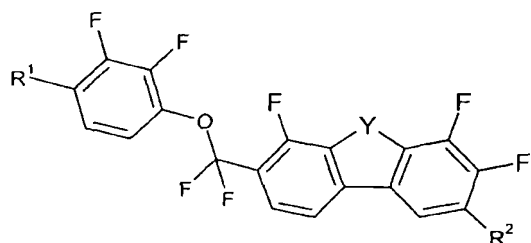


Ib-9

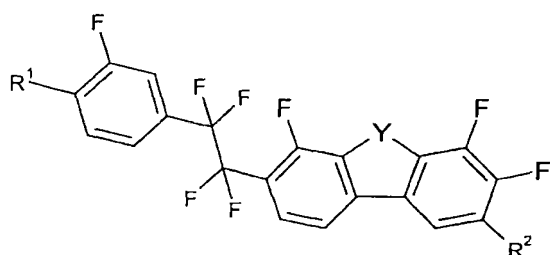


Ib-10

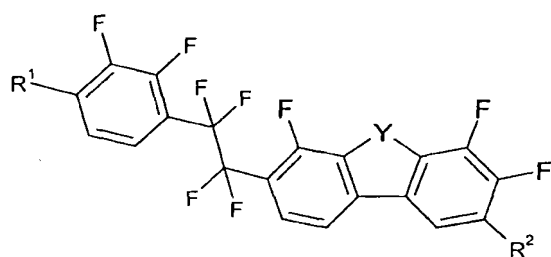
[0080]



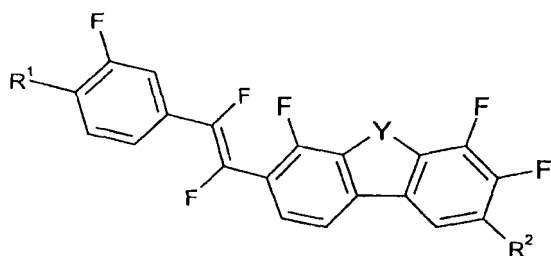
Ib-11



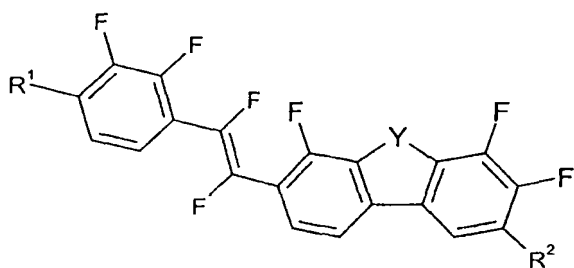
Ib-12



Ib-13



Ib-14

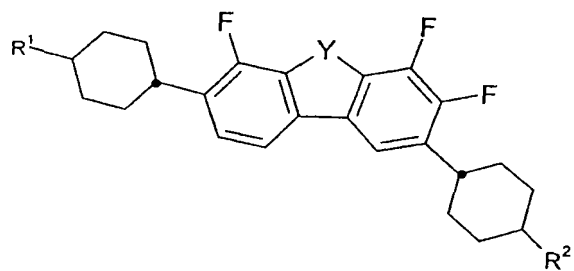


Ib-15

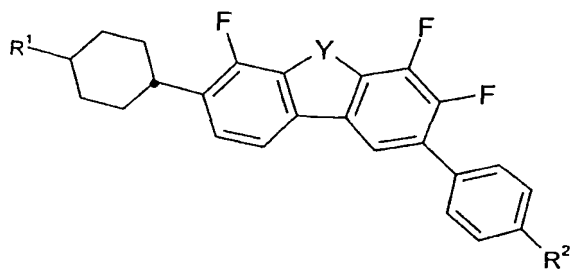
[0081] 其中 R^1 , R^2 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义的相同含义和相同的优选含义。非常尤其优选, R^1 是分别具有 1 至 7 或 2 至 7 个碳原子的链烷基基团、烷氧基基团或链烯基基团, R^2 是氢或分别具有 1 至 7 或 2 至 7 个碳原子的链烷基基团、烷氧基基团或链烯基基团, 和 Y 是氧原子或 CF_2 基团。

[0082] 在根据本发明优选的式 Id 的化合物中, 特别优选的是以下化合物:

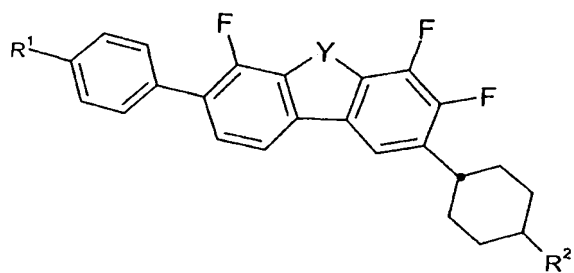
[0083]



Id-1

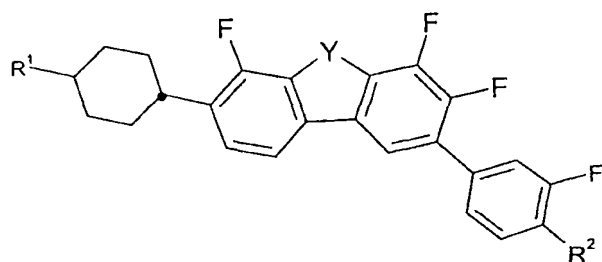


Id-2

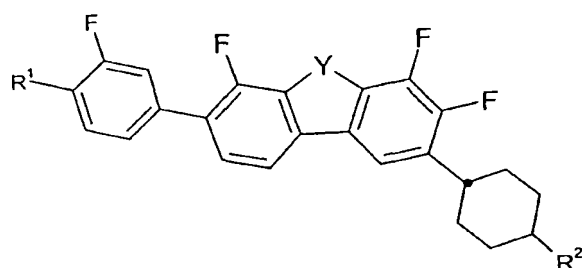


Id-3

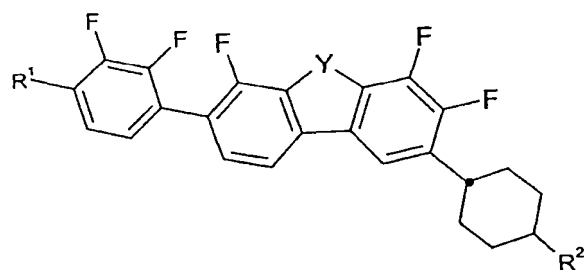
[0084]



Id-4



Id-5



Id-6

[0085] 其中 R¹, R² 和 Y 具有与上文对于式 I 所定义的不同含义和相同的优选含义。非常尤其优选, R¹ 是分别具有 1 至 7 或 2 至 7 个碳原子的链烷基基团、烷氧基基团或链烯基基团, R² 是氢或分别具有 1 至 7 或 2 至 7 个碳原子的链烷基基团、烷氧基基团或链烯基基团, 和 y 是氧原子或 CF₂ 基团。在式 Id-1 至 Id-6 的化合物中, 式 Id-1 的化合物是最优选的。

[0086] 如果根据本发明的化合物的基团或取代基或根据本发明的化合物自身分别因为它们具有例如不对称性中心而作为旋光性或立体异构体基团、取代基或化合物而存在, 那么这些也被包括在本发明中。在此当然, 根据本发明的具有通式 I 的化合物可以异构体纯形式, 例如作为纯对映异构体, 非对映体, E 或 Z 异构体, 反式或顺式异构体, 或作为多种异构体按照任何所需比率的混合物, 例如作为外消旋体, E/Z 异构体混合物或顺式 / 反式异构体混合物的形式而存在。

[0087] 具有通式 I 的化合物通过本身已知的, 如描述于文献 (例如标准著作, 如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (有机化学方法), Georg-Thieme 出版社, Stuttgart) 的方法制备, 精确地说在适用于所述反应并已知的反应条件下制备。在此可使用本身已知的, 但没有在此更详细提及的变化方案。

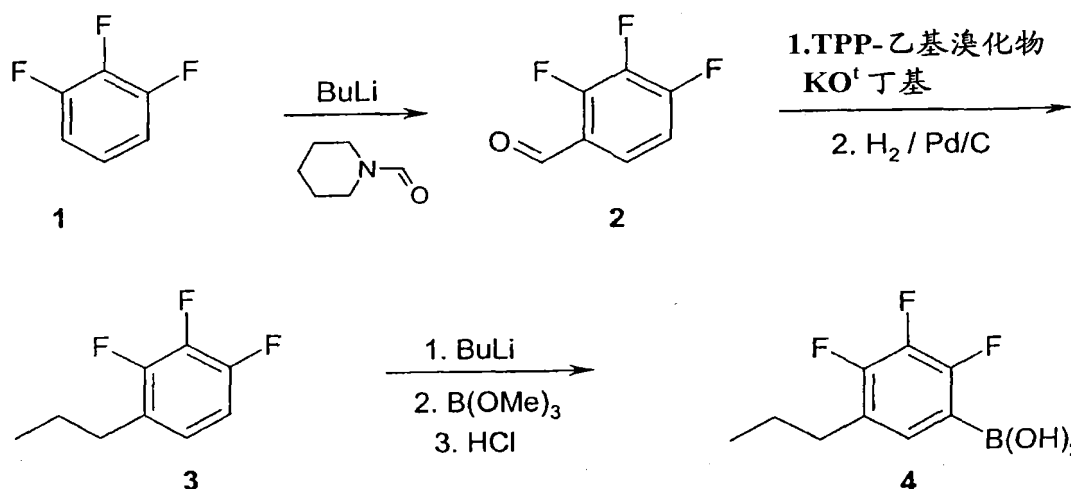
[0088] 如果需要, 起始原料也可通过不将它们从反应混合物中分离, 反而立即将它们进一步转化成具有通式 I 的化合物而原位形成。

[0089] 根据本发明的各种具有通式 I 的化合物的合成在实施例例示描述。起始物质可通过一般可得的文献操作步骤而得到或是市售的。所述反应应该视为是从文献中已知的。

[0090] 以下显示根据本发明的二苯并呋喃 ($Y = O$, X^1 、 X^2 和 $X^3 = F$, m 和 $n = 0$, 和 R^1 和 $R^2 =$ 正丙基) 的例示合成。该合成可通过选择合适的起始原料而适用于各自所需要的具有通式 I 的化合物。单个合成步骤同样应该被认为是从文献中已知的。

[0091] 硼酸 4 的合成:

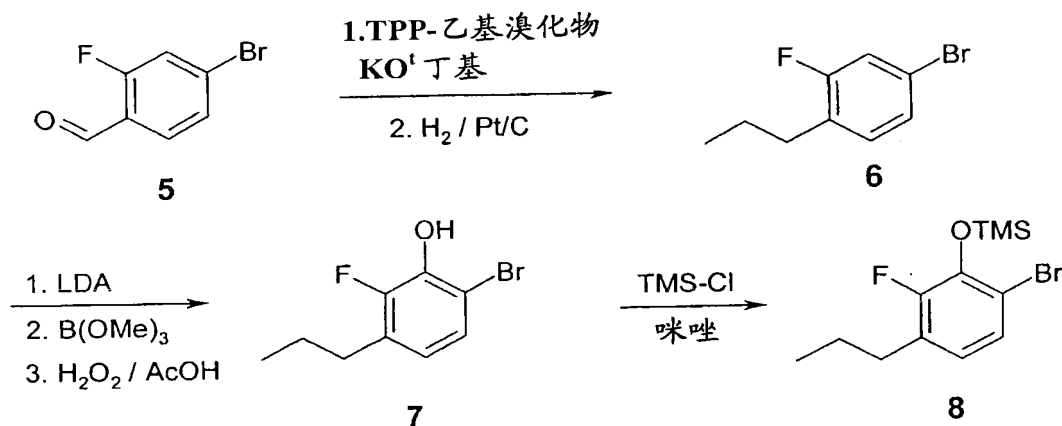
[0092]



[0093] 将三氟苯 1 使用丁基锂和 N-甲酰基哌啶转化成醛 2。在随后的 Wittig 反应之后, 在钯催化剂上进行氢化。三氟丙基苯 3 在标准条件下被转化成硼酸 4。

[0094] 甲硅烷基醚 8 的合成:

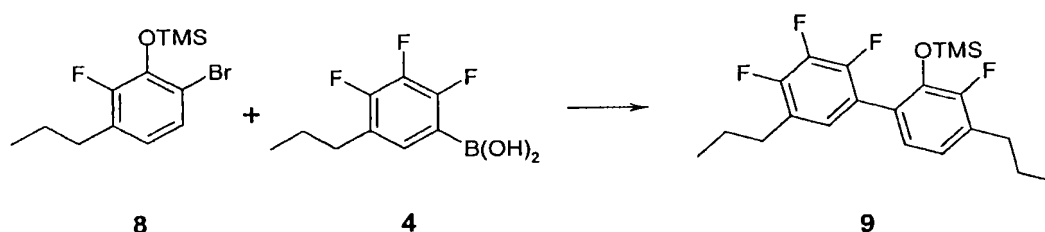
[0095]



[0096] 醛 5 利用 Wittig 反应和随后的在铂催化剂上的氢化而转化成溴氟丙基苯 6。将从二异丙基酰胺锂 (LDA) 和硼酸三甲酯获得的硼酸酯类似于硼氢化而转化成酚 7。OH 官能团使用三甲基甲硅烷基氯 (TMS-Cl) 和咪唑转化成甲硅烷基醚 8。

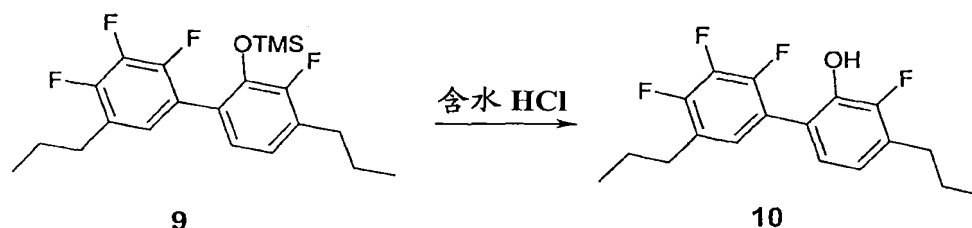
[0097] 二苯并呋喃的合成:

[0098]



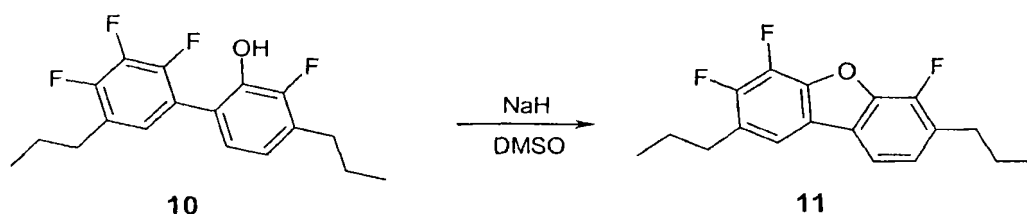
[0099] 将甲硅烷基醚 8 在氮气下溶解在甲苯中, 并加入碳酸钠, 水和四(三苯基膦)钯。将硼酸 4 在无水乙醇中的溶液缓慢加入在沸点温度下的反应混合物中。在回流下沸腾并冷却之后, 相分离。将水相用 MTB 醚萃取。将有机相在硫酸钠上干燥并蒸发。将残余物在硅胶上色谱分离。

[0100]



[0101] 将甲硅烷基醚 9 溶解在 THF 中, 并加入稀 HCl。将溶液在室温下搅拌直至转化完全。溶剂随后被去除, 并将残余物吸收在稀 HCl 溶液和 MTB 醚中。将水相用 MTB 醚萃取三次。将有机相干燥, 蒸发和通过硅胶。

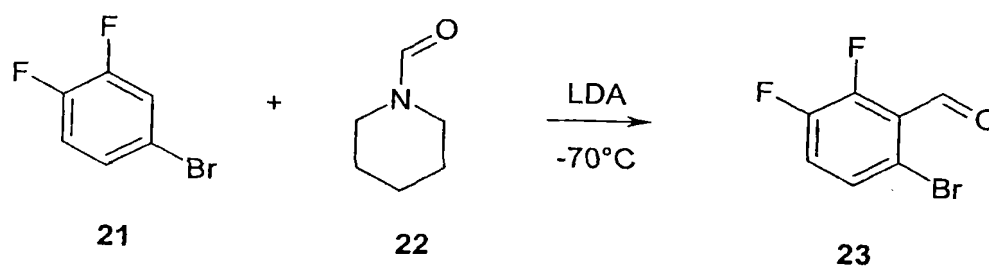
[0102]



[0103] 将酚 10 在氮气下溶解在 DMSO 中, 加入 60% 氢化钠 / 矿物油悬浮液, 并将混合物温热至 120°C。在该温度下 5 小时之后, 将冷却的批料加入稀 HCl 溶液中。将水相用 MTB 醚萃取。将有机相在硫酸钠上干燥, 蒸发和在硅胶上色谱分离。

[0104] 以下显示根据本发明的衍生物 ($Y = CF_2$, X^1 、 X^2 和 $X^3 = F$, m 和 $n = 0$ 和 $R^1 =$ 乙氧基, $R^2 =$ 正丙基) 的例示合成。该合成可通过选择合适的起始原料而适应于各自所需要的具有通式 I 的化合物。单个合成步骤同样应该被视为从文献中是已知的。

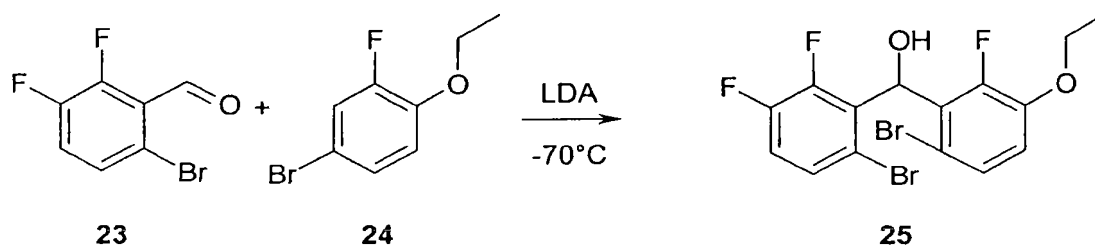
[0105]



[0106] 将二异丙基酰胺锂在环己烷 / 乙苯 / THF 中的 2M 溶液在氮气下和在 -70°C 下加入芳族化合物 21 在 THF 中的溶液中。将 N-甲酰基哌啶 22 加入该批料中。将批料在 0°C 下水

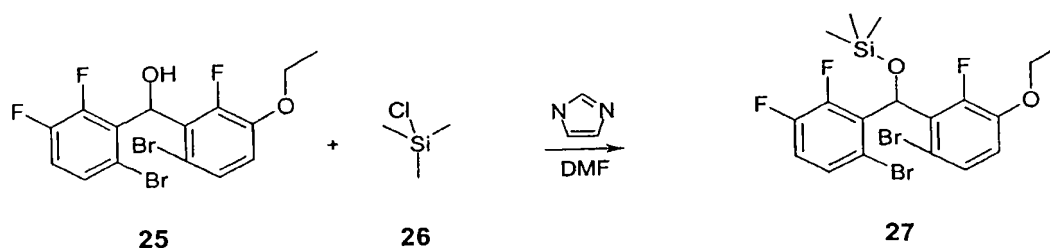
解和使用氢氯酸进行酸化。后处理得到醛 23。

[0107]



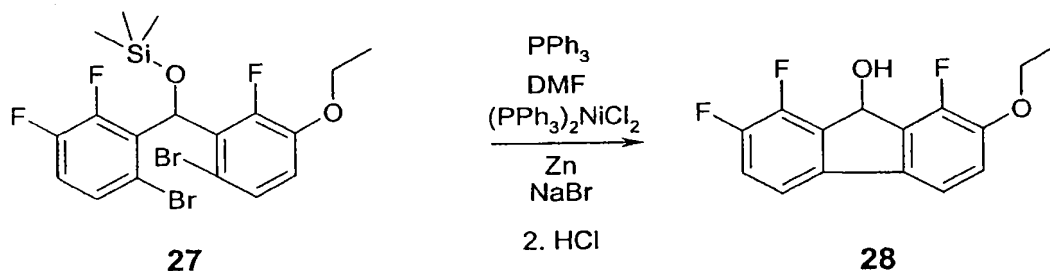
[0108] 将二异丙基酰胺锂在环己烷 / 乙苯 / THF 中的 2M 溶液在氮气下和在 -70°C 下加入芳族化合物 24 在 THF 中的溶液中。将溶解在 THF 中的醛 23 加入该批料。将批料水解和使用氢氯酸进行酸化。后处理得到二苯基甲醇 25。

[0109]



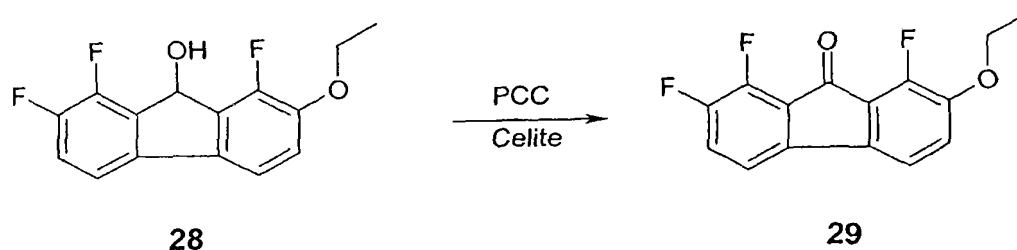
[0110] 在氮气下,将咪唑和二苯基甲醇 25 溶解在 DMF 中,加入三甲基甲硅烷基氯 26,并将混合物在室温下搅拌过夜。后处理得到甲硅烷基醚 27。

[0111]



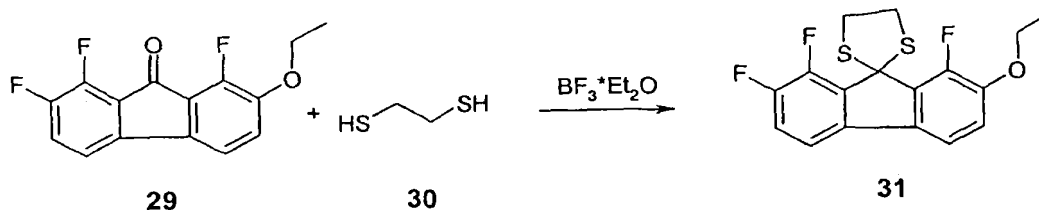
[0112] 将 DMF 在氮气下加入锌,双三苯基膦氯化镍 (II),溴化钠和三苯基膦中,并将混合物温热至 80°C 。在 30 分钟之后,将溶解在 DMF 中的甲硅烷基醚 27 滴加至该批料中。后处理得到茱醇 28。

[0113]



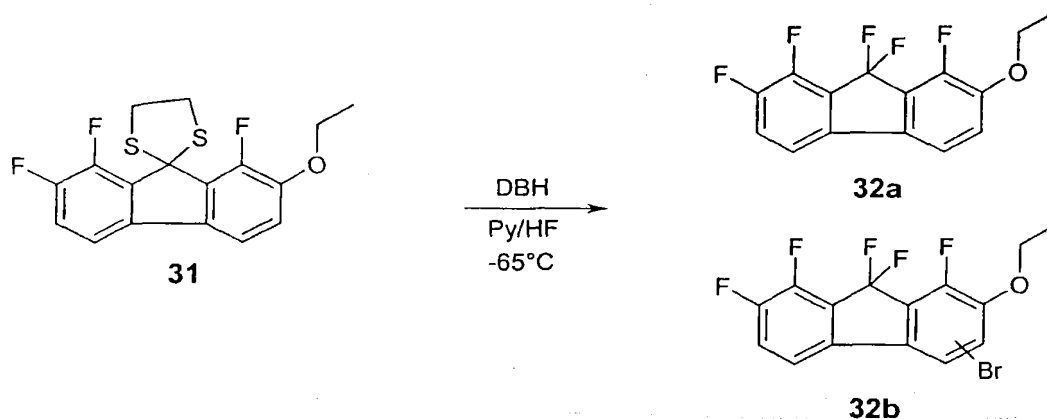
[0114] 将氯铬酸吡啶鎓 (PCC) 在氮气下加入 Celite 在二氯甲烷中的悬浮液中。将茱醇 28 在二氯甲烷中的溶液随后加入悬浮液中。将批料在室温下搅拌过夜。后处理得到茱酮 29。

[0115]



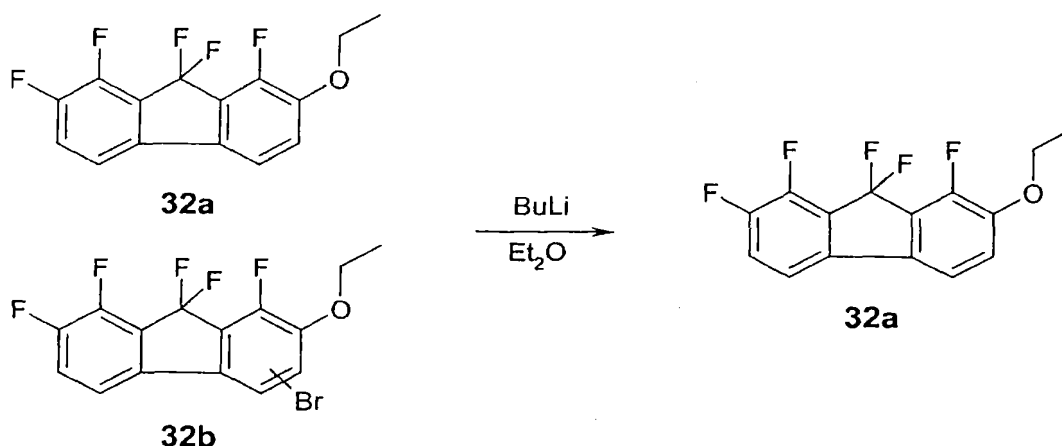
[0116] 将三氟化硼 / 乙醚配合物在氮气下和在 -10°C 下加入茚酮 29 和乙二硫醇 30 在二氯甲烷中的溶液中。将该批料融化过夜和小心地加入饱和碳酸氢钠溶液中。pH 被调节至 8。后处理得到酮缩硫醇 31。

[0117]



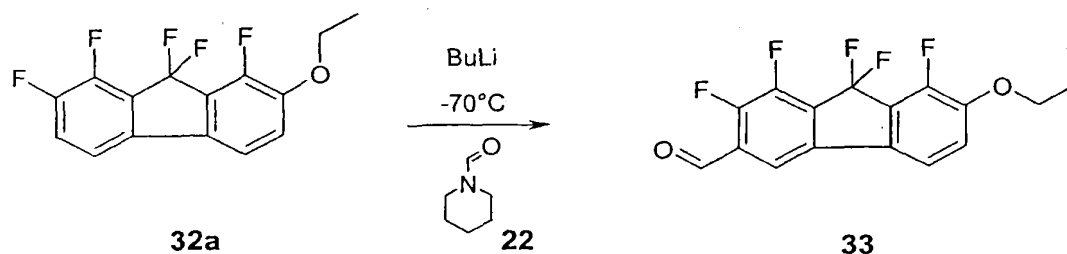
[0118] 将酮缩硫醇 31 在二氯甲烷中的溶液在氮气下和在低于 -65°C 的温度下加入 1, 3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲在二氯甲烷中的悬浮液和 HF 在吡啶中的 65% 溶液中。在 5 小时之后，去除冷却，并将批料搅拌过夜。将批料随后加入用冰冷却的已向其中加入 19% 亚硫酸氢钠溶液的 1N 氢氧化钠溶液中。pH 被调节至 8。后处理得到茚 32a 和 32b 的混合物。

[0119]



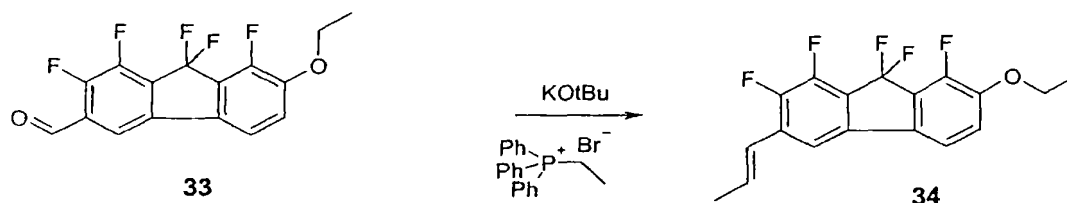
[0120] 将茚混合物在氮气下溶解在乙醚中，并将丁基锂在正己烷中的 15% 溶液在 -70°C 下加入。在 1 小时之后，将 1 : 1 THF / 水混合物加入溶液中，并将批料温热至室温。后处理得到茚 32a。

[0121]



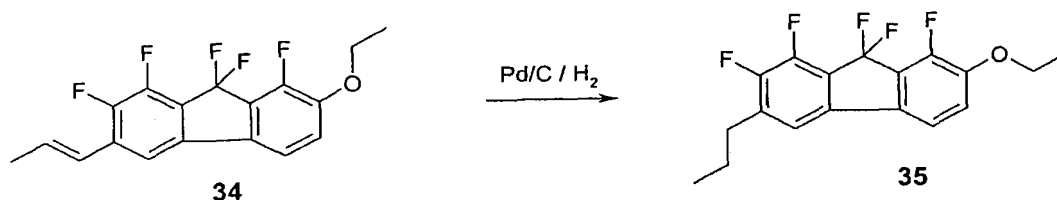
[0122] 将丁基锂在正己烷中的 15% 溶液在氮气下和在 -70°C 下加入茚 32a 在 THF 中的溶液中。将 N-甲酰基哌啶 22 加入该批料中。将批料水解和使用氢氯酸进行酸化。后处理得到醛 33。

[0123]



[0124] 在 0°C 下, 将叔丁醇钾在 THF 中的溶液在氮气下加入溴化乙基三-三苯基磷在 THF 中的悬浮液中。在 1 小时之后, 缓慢加入溶解在 THF 中的醛 33。将批料在室温下搅拌过夜, 随后加入水。后处理得到烯烃 34。

[0125]



[0126] 将烯烃 34 溶解在 THF 中和在钯催化剂上氢化。将氢化溶液蒸发。后处理得到五氟茚 35。

[0127] 所示反应方案应该仅被认为是例示性的。本领域技术人员可对所述合成进行相应的变化以及遵循其它合适的合成路径从而得到式 I 的化合物。

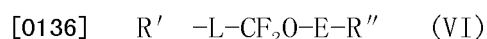
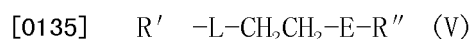
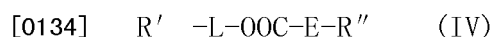
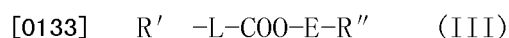
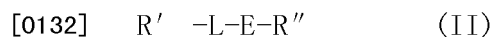
[0128] 如已提及, 具有通式 I 的化合物可用于液晶介质中。

[0129] 本发明因此还涉及包含至少两种液晶化合物的液晶介质, 其中包含至少一种具有通式 I 的化合物。

[0130] 本发明还涉及除了一种或多种根据本发明的式 I 的化合物外, 还包含 2 至 40, 优选 4 至 30 种组分作为进一步成分的液晶介质。这些介质尤其优选除了一种或多种根据本发明的化合物外还包含 7 至 25 种组分。这些进一步成分优选选自向列型或向列态 (nematogenic) (单变或各向同性) 物质, 尤其是选自以下类别的物质: 氧化偶氮苯, 茛叉苯胺, 联苯, 三联苯, 1,3-二噁烷, 2,5-四氢吡喃, 苯甲酸苯酯或环己酯, 环己烷羧酸的苯酯或环己酯, 环己基苯甲酸的苯基酯或环己基酯, 环己基环己烷羧酸的苯基酯或环己基酯, 苯甲酸、环己烷羧酸或环己基环己烷羧酸的环己基苯基酯, 苯基环己烷, 环己基联苯, 苯基环己基环己烷, 环己基环己烷, 环己基环己基环己烯, 1,4-双环己基苯, 4',4'-双环己基

联苯, 苯基 - 或环己基嘧啶, 苯基 - 或环己基吡啶, 苯基 - 或环己基二噁烷, 苯基 - 或环己基 -1,3- 二噁烷, 1,2- 二苯基乙烷, 1,2- 二环己基 - 乙烷, 1- 苯基 -2- 环己基乙烷, 1- 环己基 -2-(4- 苯基环己基) 乙烷, 1- 环己基 -2- 联苯乙烷, 1- 苯基 -2- 环己基 - 苯基乙烷, 视需要卤化的芪, 苄基苯基醚, 二苯乙炔和取代的肉桂酸。这些化合物中的 1,4- 亚苯基基团也可被单氟化或多氟化。

[0131] 根据本发明适用作介质的进一步成分的最重要的化合物可由式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 表征:



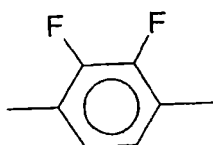
[0137] 在式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 中, 可为相同或不同的 L 和 E, 彼此独立地各自表示二价基团, 选自 -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -Thp-, -G-Phe- 和 -G-Cyc- 和其镜像, 其中 Phe 表示未取代的或氟取代的 1,4- 亚苯基, Cyc 表示反式 -1,4- 亚环己基或 1,4- 亚环己烯基, Pyr 表示嘧啶 -2,5- 二基或吡啶 -2,5- 二基, Dio 表示 1,3- 二噁烷 -2,5- 二基, Thp 表示四氢吡喃 -2,5- 二基和 G 表示 2-(反式 -1,4- 环己基) 乙基, 嘧啶 -2,5- 二基, 吡啶 -2,5- 二基, 1,3- 二噁烷 -2,5- 二基或四氢吡喃 -2,5- 二基。

[0138] 基团 L 和 E 之一优选为 Cyc 或 Phe。E 优选为 Cyc, Phe 或 Phe-Cyc。根据本发明的介质优选包含一种或多种选自式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物 (其中 L 和 E 选自 Cyc 和 Phe) 的组分, 和同时包含一种或多种选自式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物 (其中基团 L 和 E 之一选自 Cyc 和 Phe 和另一基团选自 -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- 和 -G-Cyc-) 的组分, 和非必要的一种或多种选自式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物 (其中基团 L 和 E 选自 -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- 和 -G-Cyc-) 的组分。

[0139] 在式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物的较小亚组中, R' 和 R'' 彼此独立地各自表示具有最高至 8 个 C 原子的烷基, 链烯基, 烷氧基, 烷氧基烷基 (氧杂烷基), 链烯基氧基或链烷酰基氧基。该较小亚组以下称作组 A, 且这些化合物被以子式 (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) 和 (VIa) 提及。在大多数这些化合物中, R' 和 R'' 相互不同, 这些基团之一通常是烷基, 链烯基, 烷氧基或烷氧基烷基 (氧杂烷基)。

[0140] 在称作组 B 的式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物的另一较小亚组中, E 表示

[0141]



[0142] 在以子式 (IIb), (IIIb), (IVb), (Vb) 和 (VIb) 提及的组 B 的化合物中, R' 和 R'' 如对于子式 (IIa) 至 (VIa) 的化合物所定义和优选为烷基, 链烯基, 烷氧基或烷氧基烷基

(氧杂烷基)。

[0143] 在式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物的另一较小亚组中, R'' 表示 $-CN$ 。该亚组以下称作组 C, 且该亚组的化合物相应地被描述为子式 (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) 和 (VIc)。在子式 (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) 和 (VIc) 的化合物中, R' 如对于子式 (IIa) 至 (VIa) 的化合物所定义和优选为烷基, 链烯基, 烷氧基或烷氧基烷基 (氧杂烷基)。

[0144] 除了组 A, B 和 C 的优选化合物以外, 式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) (具有所提出的取代基的其它变化形式) 的其它化合物也是常用的。所有的这些物质可通过从文献中得知的方法或与其类似的方式得到。

[0145] 除了根据本发明的具有通式 I 的化合物以外, 根据本发明的介质优选包含一种或多种选自组 A, B 和 / 或 C 的化合物。选自这些组的化合物在根据本发明的介质中的重量比例是:

[0146] 组 A:

[0147] 0 至 90%, 优选 20 至 90%, 尤其是 30 至 90%。

[0148] 组 B:

[0149] 0 至 80%, 优选 10 至 80%, 尤其是 10 至 70%。

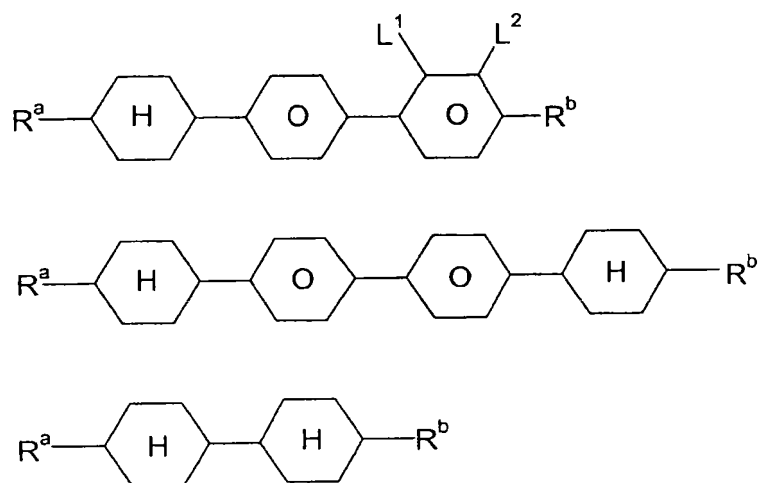
[0150] 组 C:

[0151] 0 至 80%, 优选 5 至 80%, 尤其是 5 至 50%。

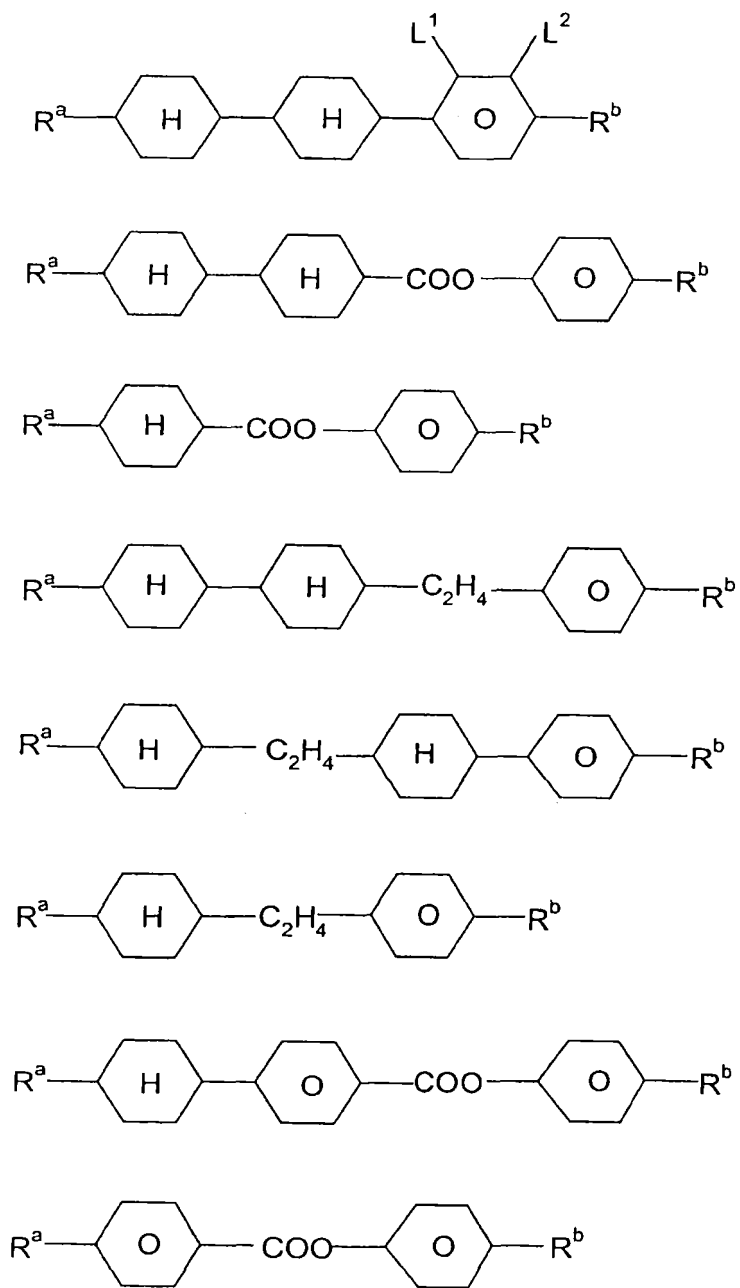
[0152] 根据本发明的介质优选包含 1 至 40%, 尤其优选 5 至 30% 的根据本发明的式 I 的化合物。另外, 优选的是包含多于 40%, 尤其是 45 至 90% 的根据本发明的式 I 的化合物的介质。该介质优选包含一种, 两种, 三种, 四种或五种根据本发明的式 I 的化合物。

[0153] 式 (II), (III), (IV), (V) 和 (VI) 的化合物的例子是以下列举的化合物:

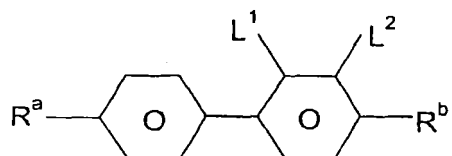
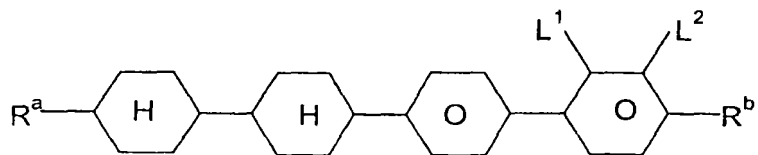
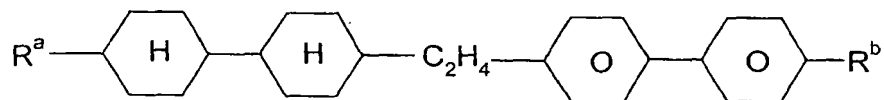
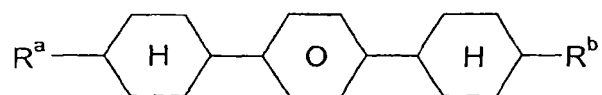
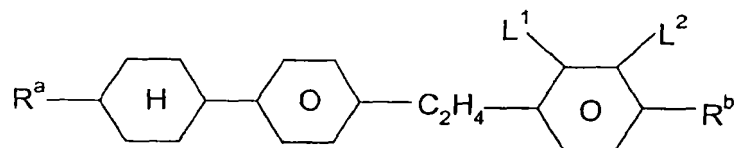
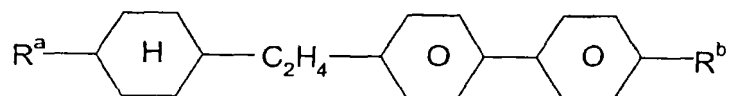
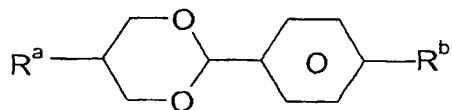
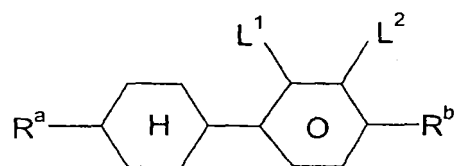
[0154]



[0155]

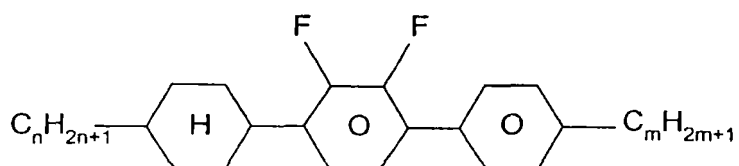
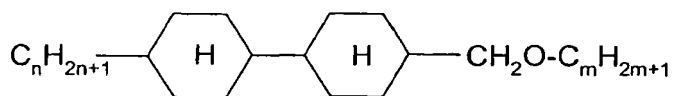
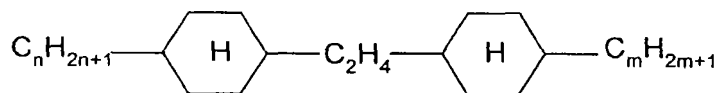
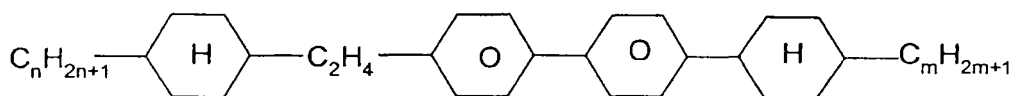
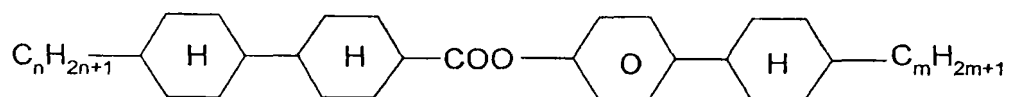
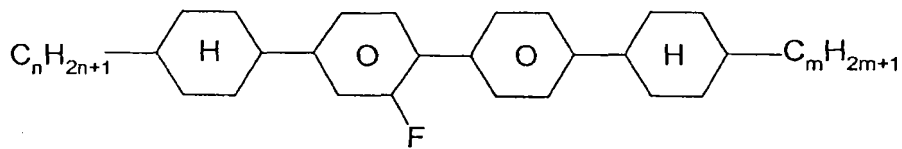
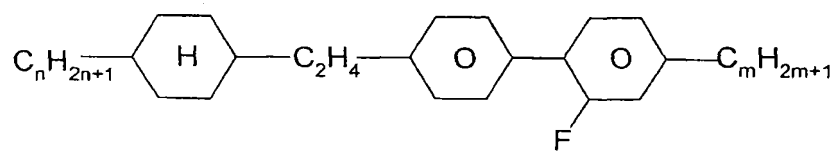


[0156]

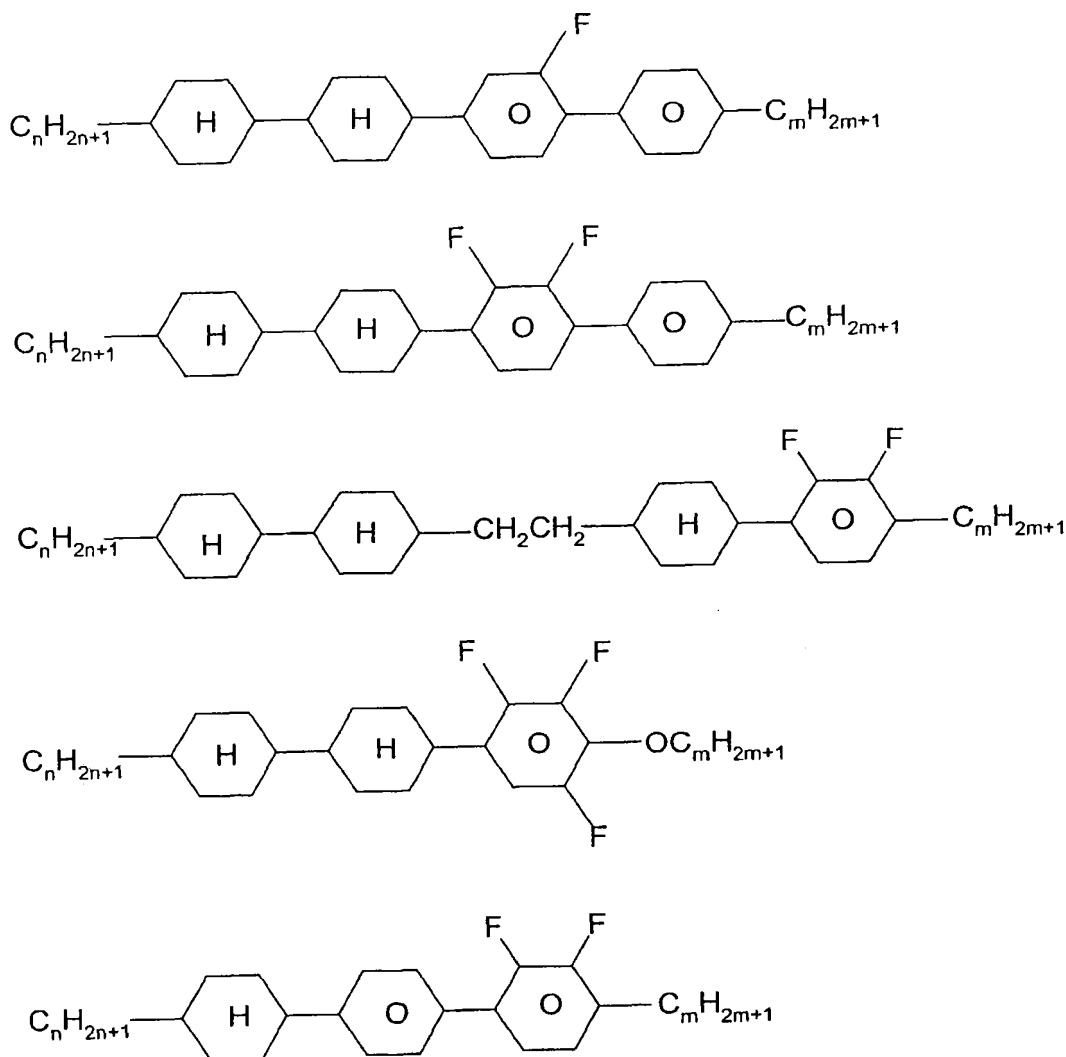


[0157] 其中 R^a 和 R^b 彼此独立地是 $-C_pH_{2p+1}$ 或 $-OC_pH_{2p+1}$, 和 $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 或 8 , 和 L^1 和 L^2 彼此独立地是 $-H$ 或 $-F$,

[0158]



[0159]



[0160] 其中 m 和 n 彼此独立地是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8。

[0161] 根据本发明的介质按照本身常规的方式而制备。一般来说, 将组分优选在升高的温度下溶解在彼此中。利用合适的添加剂, 本发明液晶相可改性使得它们可用于迄今已被公开的所有类型的液晶显示器元件中。这种类型的添加剂是本领域技术人员已知的和详细描述于文献 (H. Kelker/R. Hatz, 液晶手册 (Handbook of Liquid Crystals), Chemie 出版社, Weinheim, 1980) 中。例如, 多色染料可用于生产彩色客-主体系, 或可加入各种物质以改变向列相的介电各向异性、粘度和 / 或排列。

[0162] 由于其负 $\Delta\epsilon$, 式 I 的化合物特别适用于 VA-TFT 显示器中。

[0163] 本发明因此还涉及包含根据本发明的液晶介质的电光液晶显示器元件。

[0164] 本发明以下参考实施例而更详细解释, 但不受此限制。

[0165] 在上下文中, Δn 表示光学各向异性 (589nm, 20°C) 和 $\Delta\epsilon$ 表示介电各向异性 (1kHz, 20°C)。

[0166] 根据本发明的化合物的 $\Delta\epsilon$ 和 Δn 值通过从由 10% 根据本发明的相应化合物和 90% 市售液晶混合物 ZLI-2857 (对于 $\Delta\epsilon$) 或 ZLI-4792 (对于 Δn) (Merck KGaA,

Darmstadt) 组成的液晶混合物外推而得到。如果溶解度有限,则将该化合物在包含仅 5% 该化合物的混合物中测量,这通过在所述值之后添加 (5%) 而标注。

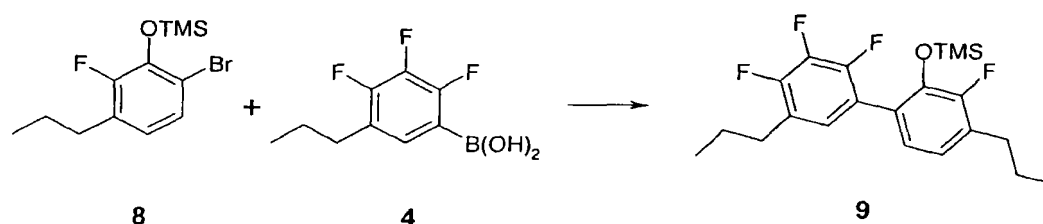
具体实施方式

[0167] 实施例

[0168] 起始物质可通过一般可得到的文献操作步骤而得到或是市售的。所述反应从文献中是已知的。

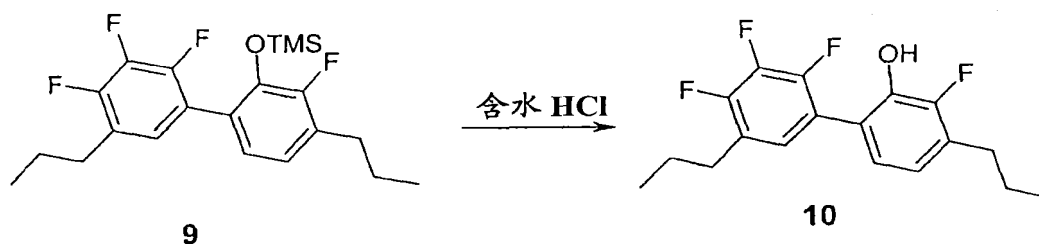
[0169] 实施例 1

[0170]



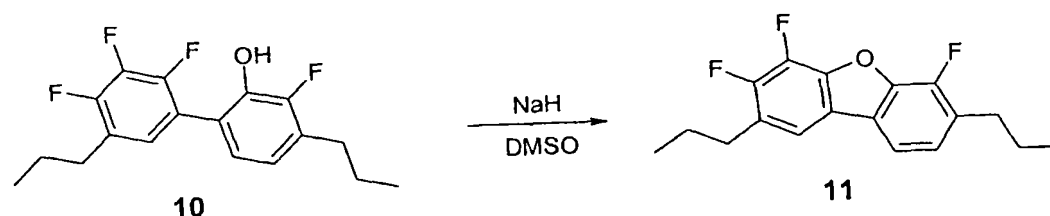
[0171] 将 7.0g (22.9mmol) 甲硅烷基醚 8 在氮气下溶解在 20ml 甲苯中, 然后加入 5.0g (49.3mmol) 碳酸钠, 10ml 水和 175mg (0.2mmol) 四 (三苯基膦) 钯。将 5.0g (22.9mmol) 硼酸 4 在 10ml 无水乙醇中的溶液缓慢加入在沸点温度下的反应混合物中。在回流 5 小时和冷却之后, 相分离。将水相用 MTB 醚萃取。将有机相在硫酸钠上干燥和蒸发。将残余物在硅胶上色谱分离, 得到 6.5g 甲硅烷基醚 9 (收率: 71%)。

[0172]



[0173] 将 5.0g (12.6mmol) 甲硅烷基醚 9 溶解在 40ml THF 中, 和加入 10ml 稀 HCl。将溶液在室温下搅拌直至转化完全 (TLC 检查)。溶剂随后被去除, 并将残余物吸收在 10ml 稀 HCl 溶液和 20ml MTB 醚中。将水相用 MTB 醚萃取三次。将有机相干燥, 蒸发和通过硅胶, 得到 3.7g 酚 10 (收率: 90%)。

[0174]



[0175] 将 3.0g (9.2mmol) 酚 10 在氮气下溶解在 40ml DMSO 中, 加入 736mg (18.4mmol) 60% 氢氧化钠 / 矿物油悬浮液, 并将混合物温热至 120°C。在该温度下 5 小时之后, 将冷却的批料加入稀 HCl 溶液中。将水相用 MTB 醚萃取。将有机相在硫酸钠上干

燥,蒸发和在硅胶上色谱分离,得到 1.8g 二苯并呋喃 11 (收率 :62%)。

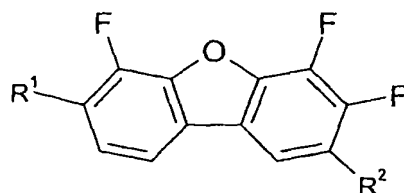
[0176] $\Delta \varepsilon$: -4.3

[0177] Δn : 0.064

[0178] 根据本发明的以下化合物类似于实施例 1,使用相应的前体而得到:

[0179] 实施例 2 至 64

[0180]



[0181]

实施例编号	R¹	R²	$\Delta \varepsilon$	Δn
2	H	H		
3	H	CH₃		
4	H	C₂H₅		
5	H	n-C₃H₇		
6	H	n-C₄H₉		
7	H	n-C₅H₁₁		
8	H	n-C₆H₁₃		
9	H	n-C₇H₁₅		
10	CH₃	H		
11	CH₃	CH₃		
12	CH₃	C₂H₅		
13	CH₃	n-C₃H₇		
14	CH₃	n-C₄H₉		
15	CH₃	n-C₅H₁₁		
16	CH₃	n-C₆H₁₃		

[0182]

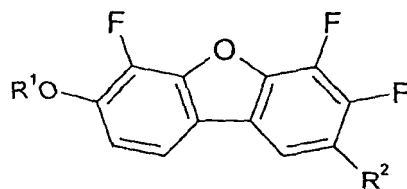
17	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅		
18	C ₂ H ₅	H		
19	C ₂ H ₅	CH ₃		
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
21	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇		
22	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉		
23	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁		
24	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃		
25	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅		
26	n-C ₃ H ₇	H	-2.8	0.110
27	n-C ₃ H ₇	CH ₃		
28	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		
29	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉		
30	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁		
31	n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃		
32	n-C ₃ H ₇	n-C ₇ H ₁₅		
33	n-C ₄ H ₉	H		
34	n-C ₄ H ₉	CH ₃		
35	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅		
36	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇		
37	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉		
38	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁		
39	n-C ₄ H ₉	n-C ₆ H ₁₃		

[0183]

实施例编号	R ¹	R ²	$\Delta \varepsilon$	Δn
40	n-C ₄ H ₉	n-C ₇ H ₁₅		
41	n-C ₅ H ₁₁	H		
42	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃		
43	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅		
44	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇		
45	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₄ H ₉		
46	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁		
47	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
48	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅		
49	n-C ₆ H ₁₃	H		
50	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃		
51	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅		
52	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇		
53	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉		
54	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁		
55	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃		
56	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅		
57	n-C ₇ H ₁₅	H		
58	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃		
59	n-C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅		
60	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₃ H ₇		
61	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉		
62	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁		
63	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃		
64	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅		

[0184] 实施例 65-128

[0185]



[0186]

实施例编号	R ¹	R ²	$\Delta \varepsilon$	Δn
65	H	H		
66	H	CH ₃		
67	H	C ₂ H ₅		
68	H	n-C ₃ H ₇		
69	H	n-C ₄ H ₉		
70	H	n-C ₅ H ₁₁		
71	H	n-C ₆ H ₁₃		
72	H	n-C ₇ H ₁₅		
73	CH ₃	H		
74	CH ₃	CH ₃		
75	CH ₃	C ₂ H ₅		
76	CH ₃	n-C ₃ H ₇		
77	CH ₃	n-C ₄ H ₉		
78	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁		
79	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃		
80	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅		
81	C ₂ H ₅	H	-7.8	0.149(5%)

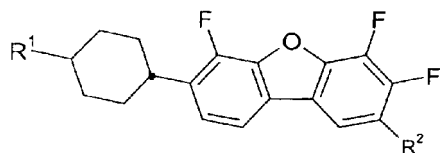
82	C_2H_5	CH_3		
83	C_2H_5	C_2H_5		
84	C_2H_5	$n-C_3H_7$	-9.1	0.107(5%)
85	C_2H_5	$n-C_4H_9$		
86	C_2H_5	$n-C_5H_{11}$	-8.4	0.088
87	C_2H_5	$n-C_6H_{13}$		
88	C_2H_5	$n-C_7H_{15}$		
89	$n-C_3H_7$	H		
90	$n-C_3H_7$	CH_3		
91	$n-C_3H_7$	C_2H_5		
92	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$		
93	$n-C_3H_7$	$n-C_4H_9$		
94	$n-C_3H_7$	$n-C_5H_{11}$		
95	$n-C_3H_7$	$n-C_6H_{13}$		
96	$n-C_3H_7$	$n-C_7H_{15}$		
97	$n-C_4H_9$	H		
98	$n-C_4H_9$	CH_3		
99	$n-C_4H_9$	C_2H_5		
100	$n-C_4H_9$	$n-C_3H_7$		
101	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$		
102	$n-C_4H_9$	$n-C_5H_{11}$		
103	$n-C_4H_9$	$n-C_6H_{13}$		
104	$n-C_4H_9$	$n-C_7H_{15}$		

[0187]

105	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H		
106	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	CH_3		
107	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5		
108	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		
109	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		
110	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$		
111	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$		
112	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$		
113	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H		
114	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3		
115	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	C_2H_5		
116	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		
117	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		
118	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$		
119	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$		
120	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$		
121	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	H		
122	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	CH_3		
123	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	C_2H_5		
124	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		
125	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$		
126	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$		
127	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$		
128	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$		

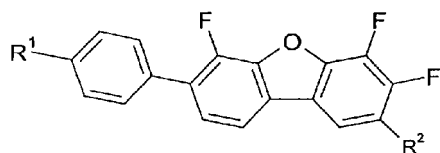
[0188] 实施例 129-192

[0189]



[0190] 实施例 193-256

[0191]



[0192]

实施例编号	R ¹	R ²
129, 193	H	H
130, 194	H	CH ₃
131, 195	H	C ₂ H ₅
132, 196	H	n-C ₃ H ₇
133, 197	H	n-C ₄ H ₉
134, 198	H	n-C ₅ H ₁₁
135, 199	H	n-C ₆ H ₁₃
136, 200	H	n-C ₇ H ₁₅
137, 201	CH ₃	H
138, 202	CH ₃	CH ₃
139, 203	CH ₃	C ₂ H ₅
140, 204	CH ₃	n-C ₃ H ₇
141, 205	CH ₃	n-C ₄ H ₉
142, 206	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
143, 207	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
144, 208	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
145, 209	C ₂ H ₅	H
146, 210	C ₂ H ₅	CH ₃
147, 211	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

[0193]

实施例编号	R ¹	R ²
148, 212	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
149, 213	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
150, 214	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁
151, 215	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃
152, 216	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅
153, 217	n-C ₃ H ₇	H
154, 218	n-C ₃ H ₇	CH ₃
155, 219	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
156, 220	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
157, 221	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
158, 222	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁
159, 223	n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃
160, 224	n-C ₃ H ₇	n-C ₇ H ₁₅
161, 225	n-C ₄ H ₉	H
162, 226	n-C ₄ H ₉	CH ₃
163, 227	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
164, 228	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇
165, 229	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
166, 230	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁
167, 231	n-C ₄ H ₉	n-C ₆ H ₁₃
168, 232	n-C ₄ H ₉	n-C ₇ H ₁₅
169, 233	n-C ₅ H ₁₁	H

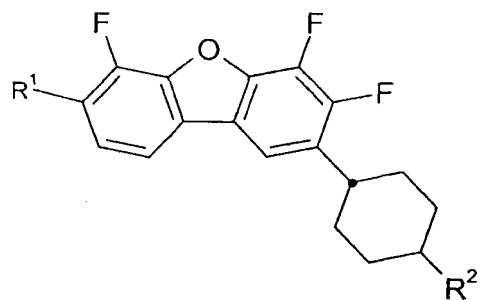
170, 234	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃
171, 235	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅
172, 236	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇
173, 237	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₄ H ₉
174, 238	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁
175, 239	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₆ H ₁₃
176, 240	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅
177, 241	n-C ₆ H ₁₃	H
178, 242	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃
179, 243	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅
180, 244	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇

[0194]

实施例编号	R ¹	R ²
181, 245	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉
182, 246	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁
183, 247	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
184, 248	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅
185, 249	n-C ₇ H ₁₅	H
186, 250	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃
187, 251	n-C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅
188, 252	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₃ H ₇
189, 253	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉
190, 254	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁
191, 255	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃
192, 256	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅

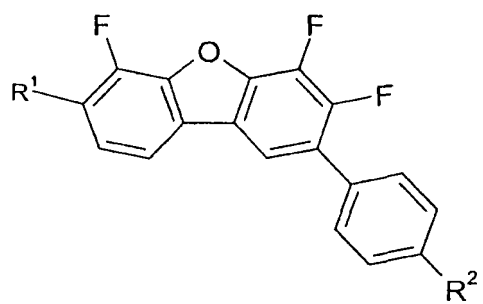
[0195] 实施例 257-320

[0196]



[0197] 实施例 321-384

[0198]



[0199]

实施例编号	R ¹	R ²
257, 321	H	H
258, 322	H	CH ₃
259, 323	H	C ₂ H ₅
260, 324	H	n-C ₃ H ₇
261, 325	H	n-C ₄ H ₉
262, 326	H	n-C ₅ H ₁₁
263, 327	H	n-C ₆ H ₁₃
264, 328	H	n-C ₇ H ₁₅
265, 329	CH ₃	H
266, 330	CH ₃	CH ₃
267, 331	CH ₃	C ₂ H ₅
268, 332	CH ₃	n-C ₃ H ₇

269, 333	CH ₃	n-C ₄ H ₉
270, 334	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
271, 335	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
272, 336	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
273, 337	C ₂ H ₅	H
274, 338	C ₂ H ₅	CH ₃
275, 339	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
276, 340	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
277, 341	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
278, 342	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁
279, 343	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃
280, 344	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅
281, 345	n-C ₃ H ₇	H
282, 346	n-C ₃ H ₇	CH ₃
283, 347	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
284, 348	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
285, 349	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
286, 350	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁
287, 351	n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃
288, 352	n-C ₃ H ₇	n-C ₇ H ₁₅
289, 353	n-C ₄ H ₉	H

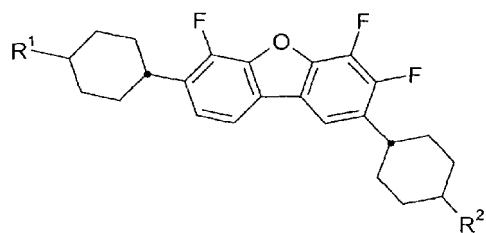
[0200]

实施例编号	R ¹	R ²
290, 354	n-C ₄ H ₉	CH ₃
291, 355	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅

292, 356	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇
293, 357	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
294, 358	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁
295, 359	n-C ₄ H ₉	n-C ₆ H ₁₃
296, 360	n-C ₄ H ₉	n-C ₇ H ₁₅
297, 361	n-C ₅ H ₁₁	H
298, 362	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃
299, 363	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅
300, 364	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇
301, 365	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₄ H ₉
302, 366	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁
303, 367	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₆ H ₁₃
304, 368	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅
305, 369	n-C ₆ H ₁₃	H
306, 370	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃
307, 371	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅
308, 372	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇
309, 373	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉
310, 374	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁
311, 375	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
312, 376	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅
313, 377	n-C ₇ H ₁₅	H
314, 378	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃
315, 379	n-C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅
316, 380	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₃ H ₇
317, 381	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉
318, 382	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁
319, 383	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃
320, 384	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅

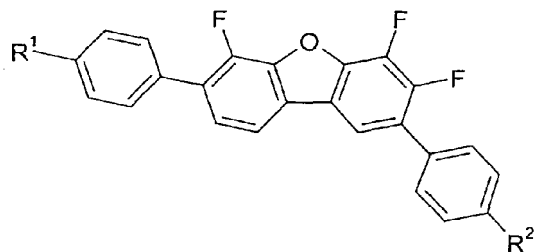
[0201] 实施例 385-448

[0202]



[0203] 实施例 449-512

[0204]



[0205]

实施例编号	R ¹	R ²
385, 449	H	H
386, 450	H	CH ₃
387, 451	H	C ₂ H ₅
388, 452	H	n-C ₃ H ₇
389, 453	H	n-C ₄ H ₉
390, 454	H	n-C ₅ H ₁₁
391, 455	H	n-C ₆ H ₁₃
392, 456	H	n-C ₇ H ₁₅
393, 457	CH ₃	H
394, 458	CH ₃	CH ₃
395, 459	CH ₃	C ₂ H ₅
396, 460	CH ₃	n-C ₃ H ₇
397, 461	CH ₃	n-C ₄ H ₉
398, 462	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁

[0206]

实施例编号	R ¹	R ²
399, 463	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
400, 464	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
401, 465	C ₂ H ₅	H
402, 466	C ₂ H ₅	CH ₃
403, 467	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
404, 468	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
405, 469	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
406, 470	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁
407, 471	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃
408, 472	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅
409, 473	n-C ₃ H ₇	H
410, 474	n-C ₃ H ₇	CH ₃
411, 475	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
412, 476	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
413, 477	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
414, 478	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁
415, 479	n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃
416, 480	n-C ₃ H ₇	n-C ₇ H ₁₅
417, 481	n-C ₄ H ₉	H
418, 482	n-C ₄ H ₉	CH ₃
419, 483	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
420, 484	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇

421, 485	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
422, 486	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
423, 487	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
424, 488	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
425, 489	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H
426, 490	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	CH_3
427, 491	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5
428, 492	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
429, 493	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
430, 494	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
431, 495	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

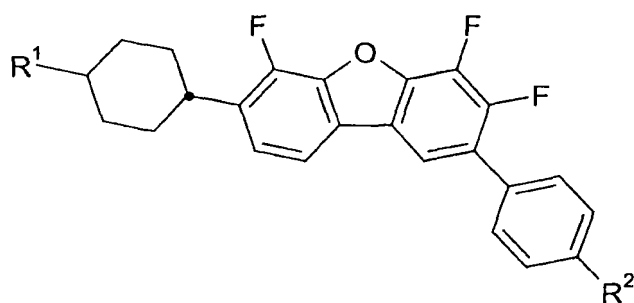
[0207]

实施例编号	R^1	R^2
432, 496	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
433, 497	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H
434, 498	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3
435, 499	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	C_2H_5
436, 500	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
437, 501	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
438, 502	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
439, 503	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
440, 504	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
441, 505	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	H
442, 506	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	CH_3

443, 507	n-C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅
444, 508	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₃ H ₇
445, 509	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉
446, 510	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁
447, 511	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃
448, 512	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅

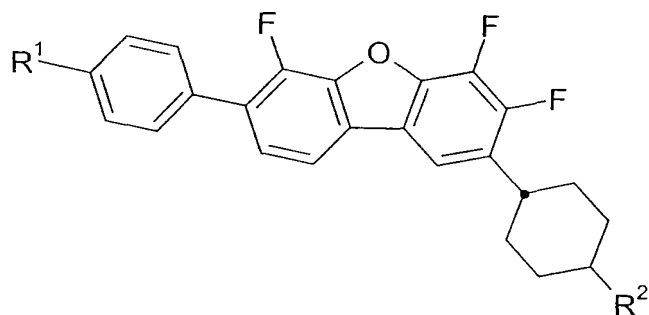
[0208] 实施例 513-576

[0209]



[0210] 实施例 577-640

[0211]



[0212]

实施例编号	R ¹	R ²
513, 577	H	H
514, 578	H	CH ₃
515, 579	H	C ₂ H ₅
516, 580	H	n-C ₃ H ₇
517, 581	H	n-C ₄ H ₉

518, 582	H	n-C ₅ H ₁₁
519, 583	H	n-C ₆ H ₁₃
520, 584	H	n-C ₇ H ₁₅
521, 585	CH ₃	H
522, 586	CH ₃	CH ₃
523, 587	CH ₃	C ₂ H ₅
524, 588	CH ₃	n-C ₃ H ₇
525, 589	CH ₃	n-C ₄ H ₉
526, 590	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
527, 591	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
528, 592	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
529, 593	C ₂ H ₅	H
530, 594	C ₂ H ₅	CH ₃
531, 595	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
532, 596	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
533, 597	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
534, 598	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁
535, 599	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃

[0213]

实施例编号	R ¹	R ²
536, 600	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅
537, 601	n-C ₃ H ₇	H
538, 602	n-C ₃ H ₇	CH ₃
539, 603	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅

540,604	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
541,605	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
542,606	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
543,607	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
544,608	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
545,609	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H
546,610	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3
547,611	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5
548,612	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
549,613	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
550,614	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
551,615	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
552,616	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
553,617	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H
554,618	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	CH_3
555,619	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5
556,620	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
557,621	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
558,622	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
559,623	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
560,624	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
561,625	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H
562,626	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3
563,627	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	C_2H_5

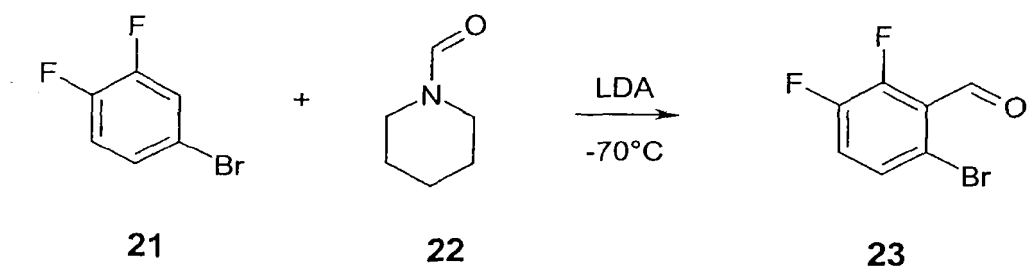
564,628	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇
565,629	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉
566,630	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁
567,631	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
568,632	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅

[0214]

实施例编号	R ¹	R ²
569,633	n-C ₇ H ₁₅	H
570,634	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃
571,635	n-C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅
572,636	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₃ H ₇
573,637	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₄ H ₉
574,638	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₅ H ₁₁
575,639	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₆ H ₁₃
576,640	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅

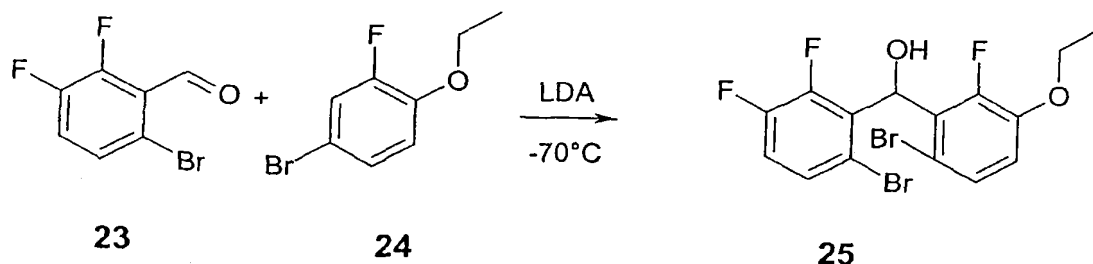
[0215] 实施例 641

[0216]



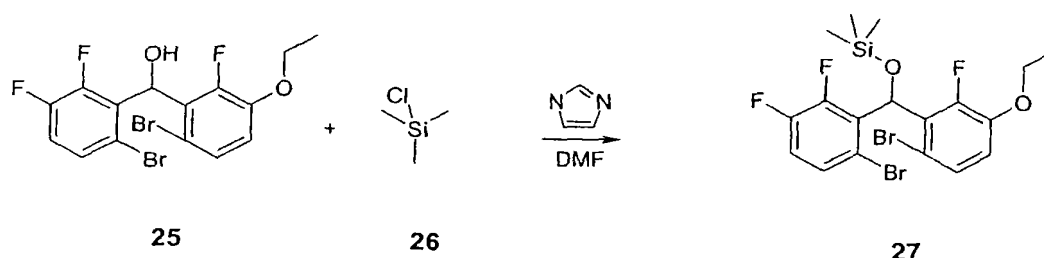
[0217] 将 220ml (440mmol) 二异丙基酰胺锂在环己烷/乙苯/THF 中的 2M 溶液在氮气下和在 -70°C 下加入 77.2g (400mmol) 芳族化合物 21 在 500ml THF 中的溶液中。在低温下 1.5 小时之后,将 55.5ml (500mmol) N-甲酰基哌啶 22 在 -50°C 至 -40°C 下加入批料中。在 -40°C 下 3 小时之后,将批料在 0°C 下水解并使用氢氯酸进行酸化。将水相用 MTB 醚萃取,并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤,在硫酸钠上干燥,蒸发和通过硅胶 (MTB 醚/正庚烷 1 : 20), 得到 72.1g (81%) 醛 23。

[0218]



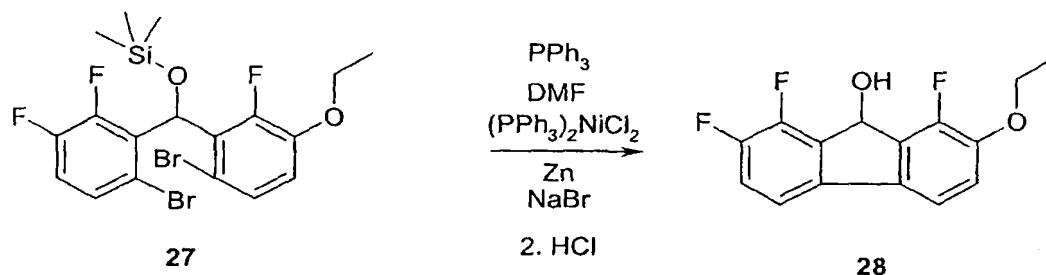
[0219] 将 16.1ml (120mmol) 二异丙基酰胺锂在环己烷 / 乙苯 / THF 中的 2M 溶液在氮气下和在 -70°C 下加入 24.0g (110mmol) 芳族化合物 24 在 150ml THF 中的溶液中。在低温下 1.5 小时之后, 将溶解在 50ml THF 中的 22.1g (100mmol) 醛 23 加入批料中。在 -70°C 下 3 小时之后, 将批料温热至室温, 水解和使用氢氯酸进行酸化。将水相用 MTB 醚萃取, 并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥, 蒸发和通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 10), 得到 40.2g (83%) 二苯基甲醇 25。

[0220]



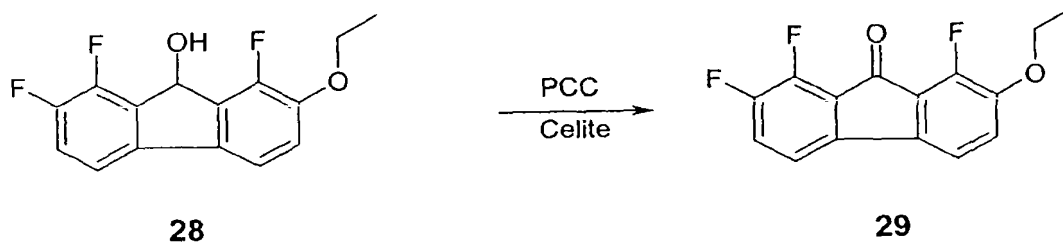
[0221] 在氮气下, 将 14.7g (213mmol) 咪唑和 35.0g (79.5mmol) 二苯基甲醇 25 溶解在 100ml DMF 中, 加入 14.4ml 三甲基甲硅烷基氯 26, 并将混合物在室温下搅拌过夜。将饱和氯化钠溶液加入批料中, 将其用 MTB 醚萃取。将有机相在硫酸钠上干燥, 蒸发和通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 20), 得到 37.9g (93%) 甲硅烷基醚 27。

[0222]



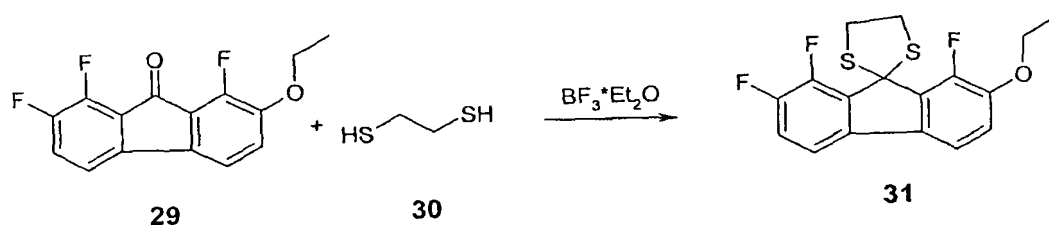
[0223] 将 200ml DMF 在氮气下加入 12.4g (189mmol) 锌, 19.6g (30mmol) 双三苯基膦氯化镍 (II), 18.5g (180mmol) 溴化钠和 47.6g (180mmol) 三苯基膦中, 并将混合物温热至 80°C 。在 30 分钟之后, 将溶解在 50ml DMF 中的 30.7g (60mmol) 甲硅烷基醚 27 滴加到批料中。在 3 天之后, 将水加入冷却的批料中, 将其用 MTB 醚萃取。将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥和蒸发。将残余物吸收在 THF 中, 并加入浓氢氯酸。在完全转化 (TLC) 之后, 将饱和氯化钠溶液加入批料中, 将其用 MTB 醚萃取。将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥和蒸发。在硅胶上的色谱 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 1) 分离得到 2.5g (15%) 茛醇 28。

[0224]



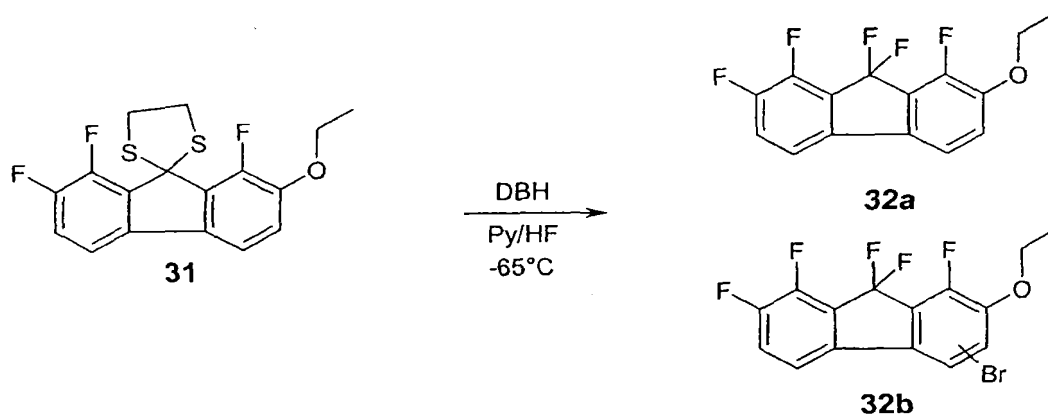
[0225] 将 15g 氯铬酸吡啶鎓 (PCC) 在氮气下加入 40g Celite 在 150ml 二氯甲烷中的悬浮液中。将 10.0g (35.6mmol) 茛醇 28 在 25ml 二氯甲烷中的溶液随后加入悬浮液中。将批料在室温下搅拌过夜。将 Celite 分离出并用二氯甲烷洗涤。将有机相蒸发和通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 3), 得到 9.0g (91%) 茛酮 29。

[0226]



[0227] 将 16.1ml 三氟化硼 / 乙醚配合物在氮气下和在 -10°C 下加入 8.5g (30.6mmol) 茛酮 29 和 3.8ml (45mmol) 乙二硫醇 30 在 50ml 二氯甲烷中的溶液中。将该批料融化过夜和小心地加入饱和碳酸氢钠溶液中。pH 被调节至 8。将水相用二氯甲烷萃取, 并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥和蒸发。将残余物通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 15), 得到 9.6g (89%) 酮缩硫醇 31。

[0228]

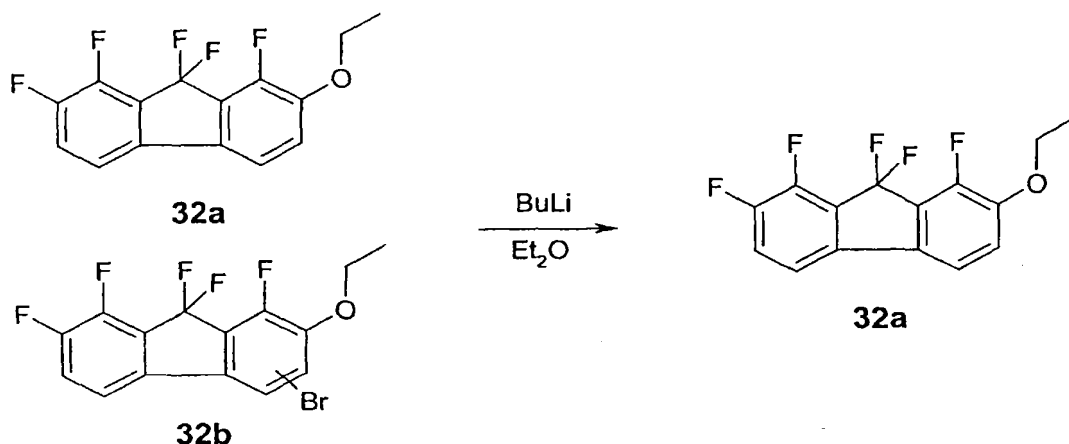


[0229] 将 9.0g (25.4mmol) 酮缩硫醇 31 在 50ml 二氯甲烷中的溶液在氮气下和在低于 -65°C 的温度下加入 28.6g (100mmol) 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲在 150ml 二氯甲烷中的悬浮液和 29.2ml 的 65% 的 HF 在吡啶中的溶液。在 5 小时之后, 去除冷却, 并将批料搅拌过夜。

[0230] 将批料随后加入已向其中加入 35ml 19% 亚硫酸氢钠溶液的 1 升用冰冷却的 1N 氢氧化钠溶液中。pH 被调节至 8。将水相用二氯甲烷萃取, 并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥, 蒸发和通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 30), 得到 8g 茛 32a 和 32b 的混

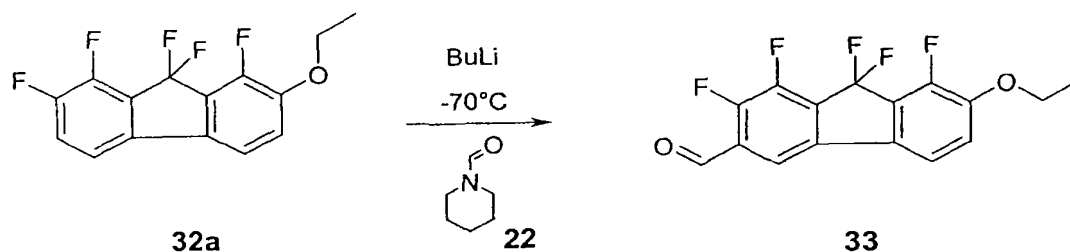
合物。

[0231]



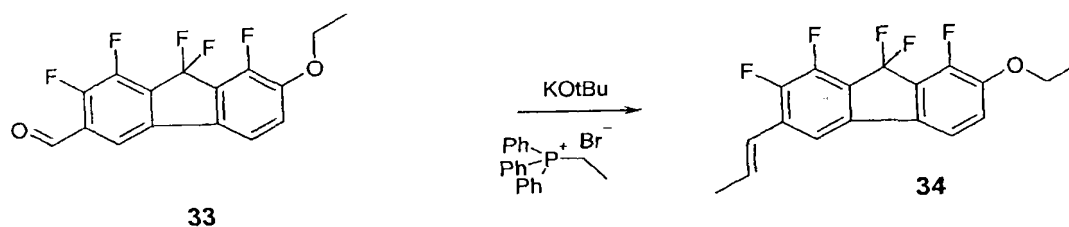
[0232] 将 8g 芴混合物在氮气下溶解在 50ml 乙醚中,并将 15.7ml (25.0mmol) 15% 的丁基锂在正己烷中的溶液在 -70°C 下加入。在 1 小时之后,将 10ml 的 1 : 1THF/ 水混合物加入所述溶液中,并将批料温热至室温。将批料用饱和氯化钠溶液洗涤,在硫酸钠上干燥和蒸发。将所得残余物通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 30),得到 5.3g (70%, 基于前一步骤) 芴 32a。

[0233]



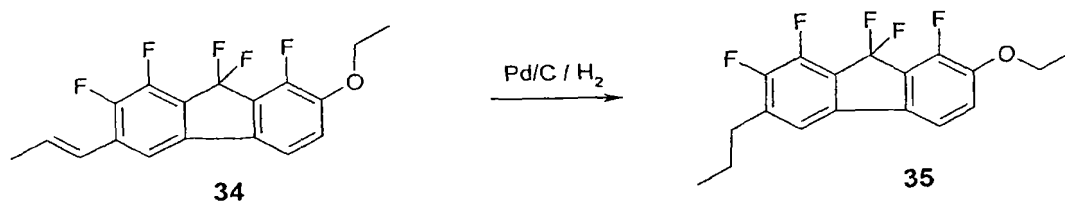
[0234] 将 10.7ml (17.0mmol) 15% 的丁基锂在正己烷中的溶液在氮气下和在 -70°C 下加入 5.0g (16.7mmol) 芴 32a 在 75ml THF 中的溶液。在低温下 1.5 小时之后,将 2.2ml (20mmol) N-甲酰基哌啶 22 在 -50°C 至 -40°C 下加入该批料中。在 -40°C 下 3 小时之后,将批料在 0°C 下水解并使用氢氯酸进行酸化。将水相用 MTB 醚萃取,并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤,在硫酸钠上干燥,蒸发和通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 15),得到 4.3g (79%) 醛 33。

[0235]



[0236] 将 1.7g (15mmol) 叔丁醇钾在 15ml THF 中的溶液在氮气下加入在 0°C 下的 6.0g (16.2mmol) 溴化乙基三-三苯基磷在 30ml THF 中的悬浮液中。在 1 小时之后,缓慢加入溶解在 10ml THF 中的醛 33,在此过程中批料温度不超过 10°C 。将批料在室温下搅拌过夜,并随后加入水。将水相用 MTB 醚萃取,并将有机相用饱和氯化钠溶液洗涤,在硫酸钠上

干燥和蒸发。使残余物通过硅胶 (MTB 醚 / 正庚烷 1 : 15), 得到 3.7g (79%) 烯烃 34。
[0237]

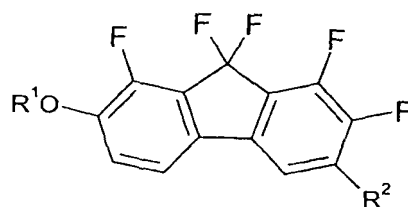


[0238] 将 3.5g (10.3mmol) 烯烃 34 溶解在 40ml THF 中并在钯催化剂上氢化。将氢化溶液蒸发。使所得残余物通过硅胶, 得到 3.2g (92%) 五氟茚 35。

[0239] 根据本发明的以下化合物类似于实施例 641, 使用相应的前体而得到:

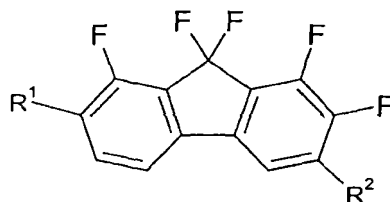
[0240] 实施例 642 至 704

[0241]



[0242] 实施例 705 至 768

[0243]



[0244]

实施例编号	R ¹	R ²
641, 705	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
642, 706	H	H
643, 707	H	CH ₃

[0245]

实施例编号	R ¹	R ²
644, 708	H	C ₂ H ₅
645, 709	H	n-C ₃ H ₇
646, 710	H	n-C ₄ H ₉

647,711	H	n-C ₅ H ₁₁
648,712	H	n-C ₆ H ₁₃
649,713	H	n-C ₇ H ₁₅
650,714	CH ₃	H
651,715	CH ₃	CH ₃
652,716	CH ₃	C ₂ H ₅
653,717	CH ₃	n-C ₃ H ₇
654,718	CH ₃	n-C ₄ H ₉
655,719	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁
656,720	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
657,721	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
658,722	C ₂ H ₅	H
659,723	C ₂ H ₅	CH ₃
660,724	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
661,725	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
662,726	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁
663,727	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃
664,728	C ₂ H ₅	n-C ₇ H ₁₅
665,729	n-C ₃ H ₇	H
666,730	n-C ₃ H ₇	CH ₃
667,731	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
668,732	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇
669,733	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
670,734	n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁

671, 735	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
672, 736	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
673, 737	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H
674, 738	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3
675, 739	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5
676, 740	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$

[0246]

实施例编号	R^1	R^2
677, 741	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
678, 742	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
679, 743	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
680, 744	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
681, 745	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	H
682, 746	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	CH_3
683, 747	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	C_2H_5
684, 748	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$
685, 749	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
686, 750	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$
687, 751	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
688, 752	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$
689, 753	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	H
690, 754	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3
691, 755	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	C_2H_5
692, 756	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$

693, 757	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$
694, 758	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$
695, 759	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$
696, 760	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$
697, 761	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	H
698, 762	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	CH_3
699, 763	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	C_2H_5
700, 764	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	$\text{n-C}_3\text{H}_7$
701, 765	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$
702, 766	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$
703, 767	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}$
704, 768	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$	$\text{n-C}_7\text{H}_{15}$