

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/773

C07C 69/86

C07C 69/94 C09K 19/20

C09K 19/30 C09K 19/46

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192511.6

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1073548C

[22] 申请日 1996. 2. 7

[21] 申请号 96192511.6

[30] 优先权

[32] 1995. 2. 9 [33] JP [31] 46353/1995

[32] 1995. 6. 27 [33] JP [31] 184933/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/00256 1996. 2. 7

[87] 国际公布 WO96/24574 日 1996. 8. 15

[85] 进入国家阶段日期 1997. 9. 11

[73] 专利权人 智索股份有限公司

地址 日本大阪府

[72] 发明人 松井秋一 大西德幸 近藤智之

宫泽和利 后藤泰行 中川悦男

泽田信一

[56] 参考文献

JP2233626

1990. 9. 17

JP316540 1994. 11. 15

JP6220454 1994. 8. 9

JP6248268 1994. 9. 6

WO9426838 1994. 11. 17

审查员 吕 青

[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 杨宏军

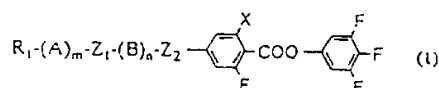
权利要求书 3 页 说明书 93 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 苯甲酸苯酯衍生物及液晶组合物

[57] 摘要

本发明提供一种液晶组合物,其中至少含有 1 种由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物,

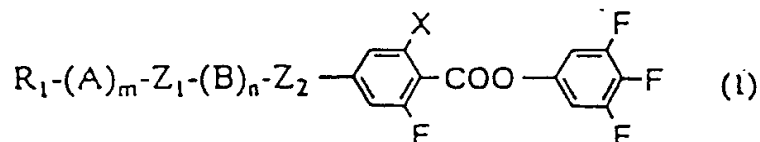
式中, R_1 是氢或 1—10 个碳原子的直链或支链的烷基,该基团中的 1 个或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-CH=CH-$ 基取代, X 表示氢或卤原子, A 、 B 分别独立地表示 1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基,该基团可以被卤原子取代, Z_1 和 Z_2 彼此独立,是 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或共价键, m 和 n 彼此独立,是 0 或 1。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 由通式 (1) 表示的苯甲酸苯酯衍生物:



式中, R_1 是氢或 1 - 10 个碳原子的直链或支链的烷基, 该基团中的 1 个或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代, X 表示氢或氟原子, A 、 B 分别独立地表示 1, 4 - 亚苯基或反式 - 1, 4 - 亚环己基, Z_1 和 Z_2 彼此独立, 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或共价键, m 和 n 彼此独立, 是 0 或 1。

2. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 都是共价键。

3. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 Z_1 、 Z_2 中的任一方是共价键、 A 是反式 - 1, 4 - 亚环己基。

4. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 中的任一方是共价键、 A 是 1, 4 - 亚苯基。

5. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且 A 、 B 分别是反式 - 1, 4 - 亚环己基。

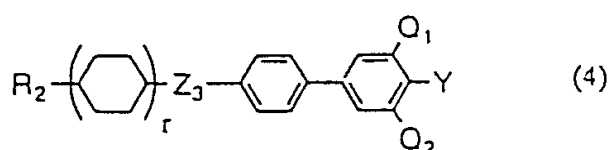
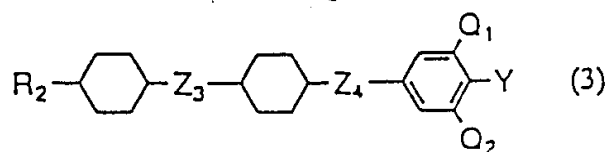
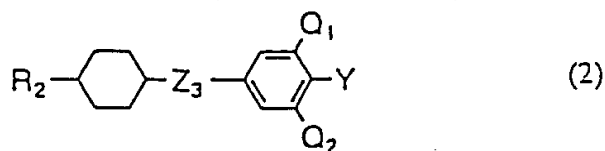
6. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且 A 是反式 - 1, 4 - 亚环己基、 B 是 1, 4 - 亚苯基。

7. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且 A 是 1, 4 - 亚苯基、 B 是反式 - 1, 4 - 亚环己基。

8. 权利要求 1 所述的苯甲酸苯酯衍生物, 其特征是, 通式 (1) 中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且 A 、 B 分别是 1, 4 - 亚苯基。

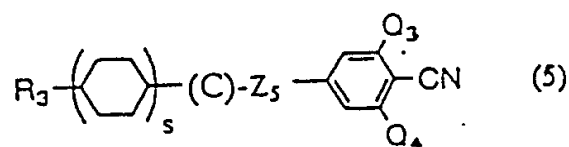
9. 液晶组合物, 其特征是, 其中至少含有一种由通式 (1) 表示的苯甲酸苯酯衍生物。

10. 权利要求 9 记载的液晶组合物, 其中还含有作为第二成分的选自通式 (2)、(3) 和 (4) 所示的化合物中的 1 种或 1 种以上:

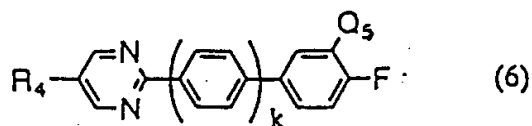


式中, R_2 表示 1 - 10 个碳原子的烷基, Y 表示 F 或 Cl, Q_1 和 Q_2 分别独立地表示 H 或 F, r 表示 1 或 2, Z_3 和 Z_4 分别独立地表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共价键。

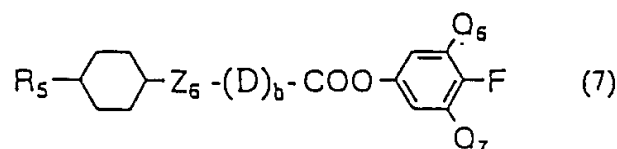
11. 权利要求 9 记载的液晶组合物, 其中还含有作为第二成分的选自通式 (5)、(6)、(7)、(8) 和 (9) 所示的化合物中的 1 种或 1 种以上:



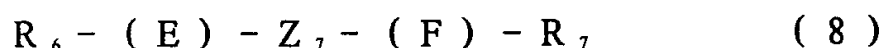
式中, R_3 是 1 - 10 个碳原子的烷基或 2 - 10 个碳原子的链烯基; 无论哪一个, 其中任意的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 可以被氧原子 ($-\text{O}-$) 取代, 但是不可以 2 个以上的亚甲基连续被氧原子取代; Z_5 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 或共价键, Q_3 和 Q_4 表示 H 或 F, C 表示环己烷环、苯环, S 表示 0 或 1,



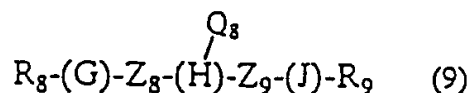
式中, R_4 是 1 - 10 个碳原子的烷基, Q_5 表示 H 或 F, k 表示 0 或 1,



式中, R_5 表示 1 - 10 个碳原子的烷基, D 表示环己烷环或苯环, Q_6 和 Q_7 分别独立地表示 H 或 F, Z_6 表示 $-\text{COO}-$ 或共价键, h 表示 0 或 1,



式中, R_6 和 R_7 分别独立地表示 1 - 10 个碳原子的烷基、烷氧基或烷氧基甲基, E 表示环己烷环、嘧啶环或苯环, F 表示环己烷环或苯环, Z_7 表示 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共价键,



式中, R_8 表示 1 - 10 个碳原子的烷基或烷氧基, R_9 表示 1 - 10 个碳原子的烷基、烷氧基或烷氧基甲基, G 表示环己烷环或嘧啶环, H 和 J 分别独立地表示环己烷环或苯环, Z_8 表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或共价键, Z_9 表示 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或共价键, Q_8 表示 H 或 F.

苯甲酸苯酯衍生物及液晶组合物

技术领域

本发明主要涉及表现出适合于TN用液晶组合物的各种物性的新的液晶化合物以及使用该液晶化合物的、具有各种适宜的物性的液晶组合物。

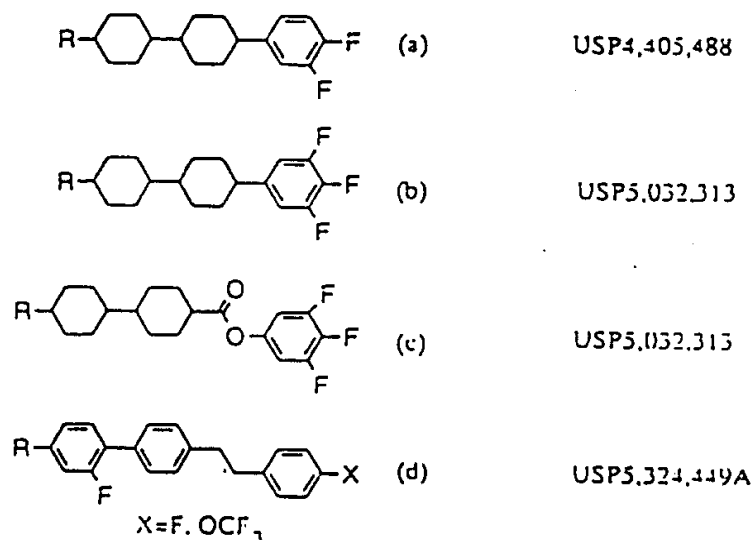
背景技术

液晶显示元件是利用液晶物质所具有的光学各向异性和介电常数各向异性，其显示方法已知的有扭曲向列型（TN型）、超扭曲向列型（STN型）、动态散射型（DS型）、宾主型（G-H型）、DAP型等。它们的驱动方式有静态驱动方式、时间分配驱动方式、有源矩阵驱动方式、2周波驱动方式等。这些液晶显示元件中使用的液晶物质的性质，虽然根据其使用用途而各不相同，但所有的液晶物质都要求对水份、空气、热、光等外界环境因素具有稳定性，另外，还要求在以室温为中心的尽可能宽的温度范围内呈现为液晶相、粘性低并且驱动电压也低。此外，为了调制成各个显示元件所要求的最佳介电常数各向异性（ $\Delta\epsilon$ ）或折射率各向异性（ Δn ），通常，液晶显示元件中使用的液晶物质是由几种至20几种液晶化合物构成的。因此，要求与其它液晶化合物具有良好的相容性，特别是考虑到最近在各种环境下使用的情况，要求具有良好的低温相容性。

可是，在液晶化合物的末端具有氟原子作为取代基的化合物，与具有氟基作为取代基的化合物相比，虽然介电常数各向异性（ $\Delta\epsilon$ ）和折射率各向异性（ Δn ）一般较小，但具有显著优于氟基取代的化合物的化学稳定性，并且伴随时间变化而产生的离子性杂质等较少。因此，目前氟系化合物在以有源矩阵为首的各种方式中得到广泛应用。在各应用领域中，近年来的研究发展方向是，以便携式TV为首的液晶元件的小型化、低电压化，以及伴随这种要求而降低驱动电压，为了实现这一目的，具有较大的介电常数各向异性值（ $\Delta\epsilon$ ）的化合物的研究异常活跃。

对于使氟系化合物增大介电常数各向异性值（ $\Delta\epsilon$ ）来说，增加氟原子

的取代数是十分有效的，这也是本技术领域通行的办法。但是，本专业的技术人员都知道，氟原子的取代数与粘性具有比例关系，另外氟原子的取代数与液晶相温度范围存在相反的关系。因此，要想抑制粘性增大和液晶相温度范围降低而只提高介电常数各向异性 ($\Delta\epsilon$) 是十分困难的。作为氟原子多取代的化合物的具体例子，文献中已经公开了具有下列结构的化合物。



比较一下化合物 (a)、(b) 和 (c) 的介电常数各向异性值 ($\Delta\epsilon$) 可以看出，其大小顺序是 (c) > (b) > (a)。但是化合物 (c) 与其它液晶化合物的相容性、特别是低温相容性不太好。另一方面，化合物 (d) 是在分子骨架的侧方位置上取代氟原子的一个例子，但该化合物的相容性也不理想。

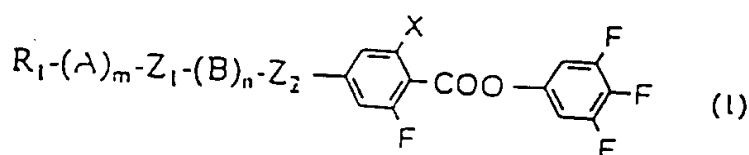
发明概述

本发明的目的是，提供具有低粘性、大的介电常数各向异性及较小的折射率各向异性、与其它已知的液晶化合物具有良好的相容性特别是低温相容性的新的液晶化合物以及含有该化合物的液晶组合物。

为了解决上述问题，本发明人进行了潜心的研究，作为具有高介电常数各向异性的液晶化合物，考察了具有苯甲酸苯酯的部分结构、在酯羰基的邻位上取代氟原子的化合物并研究了其物性，结果发现，在酯羰基的邻位上取代的氟原子，抑制了粘性提高和液晶相温度范围降低，呈现出比本发明人最初预想的要高得多的介电常数各向异性，另外，与其它液晶化合物的相容性、特别是低温相容性显著得到改善，可以作为新的液晶性物质，

从而完成了本发明。

本发明的第一方面是由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物:



式中, R_1 是氢或 1 - 10 个碳原子的直链或支链的烷基, 该基团中的 1 个或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代, X 表示氢或卤原子, A 、 B 分别独立地表示 1, 4 - 亚苯基或反式 - 1, 4 - 亚环己基, 该基团可以被卤原子取代, Z_1 和 Z_2 彼此独立, 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或共价键, m 和 n 彼此独立, 是 0 或 1。

通式(1)中 R_1 是氢原子以外的基团时, 包括下列具体的基团:

R_1 为直链状的基团时, 是 1 - 10 个碳原子的烷基、1 - 9 个碳原子的烷氧基、2 - 9 个碳原子的烷氧基烷基、2 - 8 个碳原子的烷氧基烷氧基、2 - 11 个碳原子的链烯基、2 - 10 个碳原子的链烯氧基、3 - 10 个碳原子的链烯氧基烷基、3 - 10 个碳原子的烷氧基链烯基;

R_1 为支链状的基团时, 是 3 - 10 个碳原子的烷基、3 - 9 个碳原子的烷氧基、4 - 9 个碳原子的烷氧基烷基、4 - 8 个碳原子的烷氧基烷氧基、3 - 11 个碳原子的链烯基、3 - 10 个碳原子的链烯氧基、4 - 10 个碳原子的链烯氧基烷基、4 - 10 个碳原子的烷氧基链烯基;

在 R_1 是支链的基团的场合, 特别是旋光性基团的场合, 还可以用来作为使向列液晶相产生扭曲结构的添加剂, 或者作为显示强介电性的手性蝶状液晶的成分。

本发明的第一方面的优选的实施方案之一, 是通式(1)中 $m = n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 都是共价键的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第一方面的另一优选的实施方案, 是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 中的任一方是共价键、 A 是反式 - 1, 4 - 亚环己基的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第一方面的又一优选的实施方案，是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 中的任一方是共价键、A是1,4-亚苯基的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第一方面的另一个优选的实施方案，是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且A、B分别是反式-1,4-亚环己基的苯甲酸苯酯的衍生物。

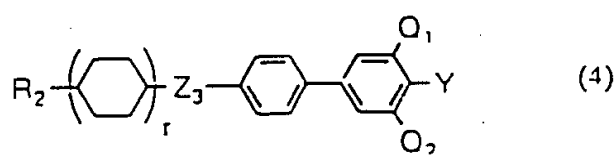
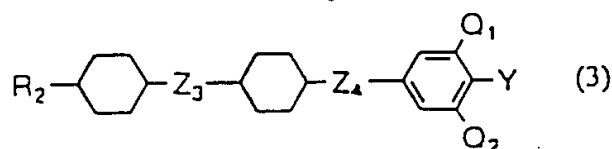
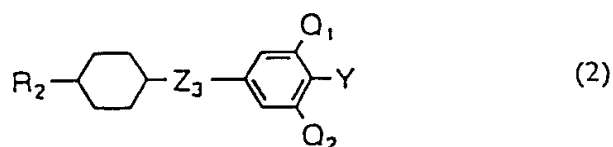
本发明的第一方面的又一个优选的实施方案，是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且A是反式-1,4-亚环己基、B是1,4-亚苯基的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第一方面的另一个优选的实施方案，是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且A是1,4-亚苯基、B是反式-1,4-亚环己基的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第一方面还有一个优选的实施方案，是通式(1)中 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、并且A、B分别是1,4-亚苯基的苯甲酸苯酯的衍生物。

本发明的第二方面是至少由2种成分构成的液晶组合物，其特征是，其中至少1种成分是本发明的第一方面所述的、由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物。

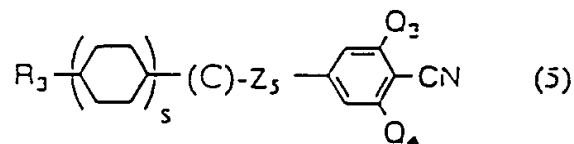
本发明的第二方面的优选实施方案之一是一种液晶组合物，其特征在于，至少含有一种本发明的第一方面所述的、由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物作为第一成分，并含有1种或1种以上选自通式(2)、(3)和(4)所示的化合物作为第二成分：



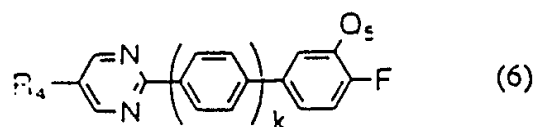
式中， R_2 表示1-10个碳原子的烷基，Y表示F或Cl， Q_1 和 Q_2 分别

独立地表示H或F， r 表示1或2， Z_3 和 Z_4 分别独立地表示 $-CH_2CH_2-$ 或共价键。

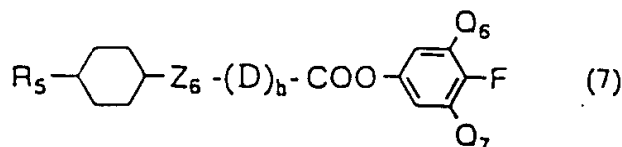
本发明的第二方面的另一优选的实施方案是一种液晶组合物，其特征是，至少含有一种本发明的第一方面所述的、由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物作为第一成分，并含有1种或1种以上选自通式(5)、(6)、(7)、(8)和(9)所示的化合物作为第2成分：



式中， R_3 是1 - 10个碳原子的烷基或2 - 10个碳原子的链烯基；无论哪一个，其中任意的亚甲基($-CH_2-$)可以被氧原子($-O-$)取代，但是不可以2个以上的亚甲基连续被氧原子取代； Z_3 表示 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 或共价键， Q_3 和 Q_4 表示H或F， C 表示环己烷环、苯环或1,3-二噁烷环， S 表示0或1。



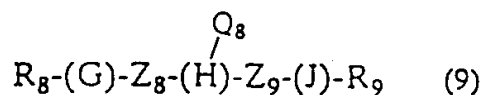
式中， R_4 是1 - 10个碳原子的烷基， Q_5 表示H或F， k 表示0或1。



式中， R_5 表示1 - 10个碳原子的烷基， D 表示环己烷环或苯环， Q_6 和 Q_7 分别独立地表示H或F， Z_6 表示 $-COO-$ 或共价键， h 表示0或1。



式中, R_6 和 R_7 分别独立地表示1 - 10个碳原子的烷基、烷氧基或烷氧基甲基, E表示环己烷环、嘧啶环或苯环, F表示环己烷环或苯环, Z_7 表示 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或共价键。

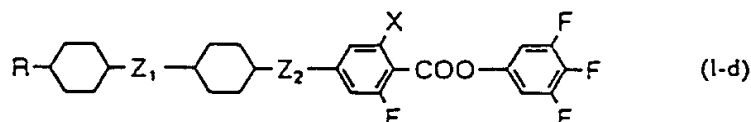
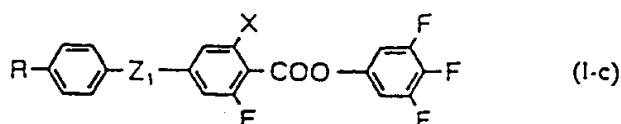
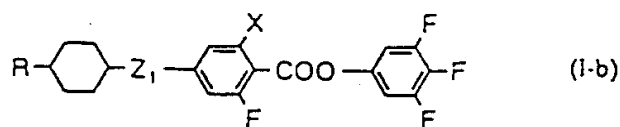
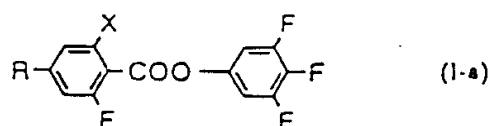


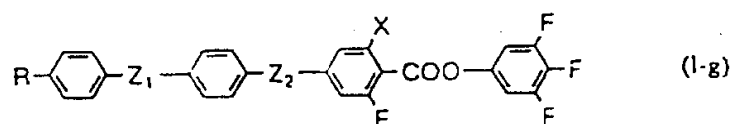
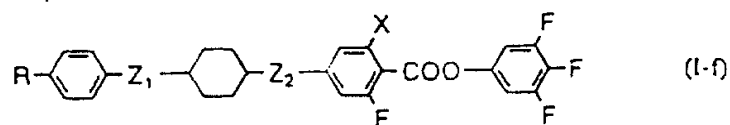
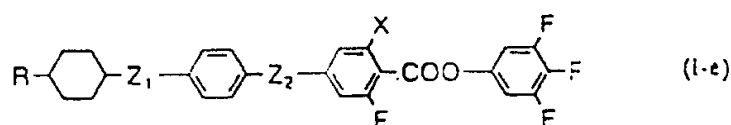
式中, R_8 表示1 - 10个碳原子的烷基或烷氧基, R_9 表示1 - 10个碳原子的烷基、烷氧基或烷氧基甲基, G表示环己烷环或嘧啶环, H和J分别独立地表示环己烷环或苯环, Z_8 表示 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或共价键, Z_9 表示 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 或共价键, Q_8 表示H或F。

本发明的第三方面是使用至少由2种成分构成的液晶组合物的显示元件, 其特征是, 所用液晶组合物至少含有一种本发明的第一方面所述的、由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物。

本发明的第三方面所使用的液晶组合物的优选实施方案, 是本发明的第二方面所述的任一形态的液晶组合物。

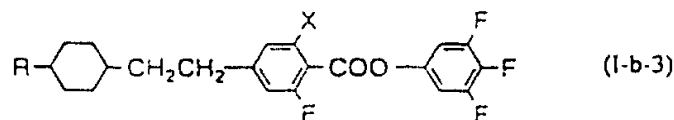
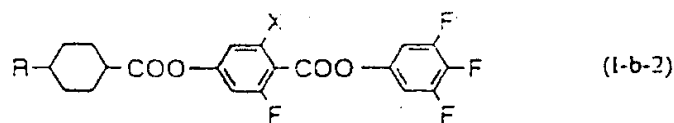
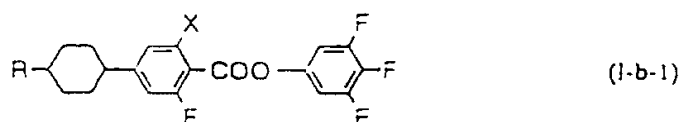
本发明的第一方面的、由通式(1)表示的苯甲酸苯酯衍生物的优选的具体例子, 可以举出由下组通式(1-a) ~ (1-g)所表示的化合物。





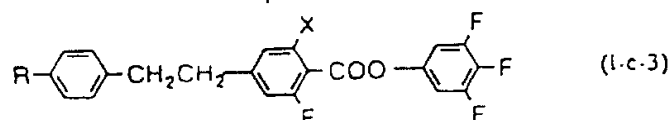
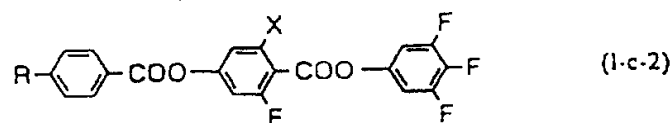
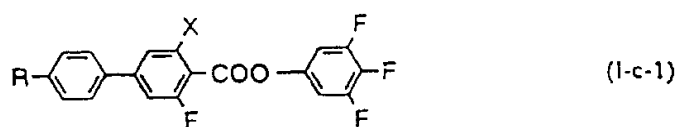
式中，R 是氢或者 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基，该基团中的 1 个或不邻接的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代，X 表示氢或卤原子， Z_1 和 Z_2 彼此独立地表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或共价键。

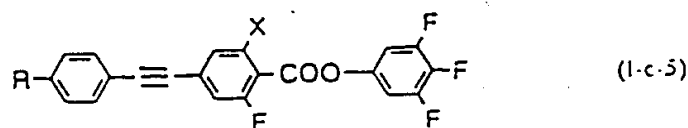
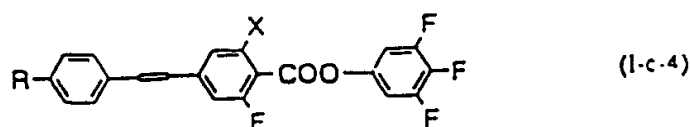
通式组 (1 - b) 表示的优选的化合物，更具体地可以举出下列化合物



式中，R 是氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基，其中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代，X 表示氢或卤原子。

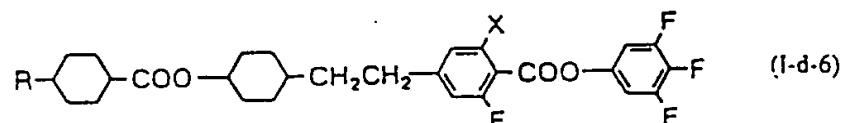
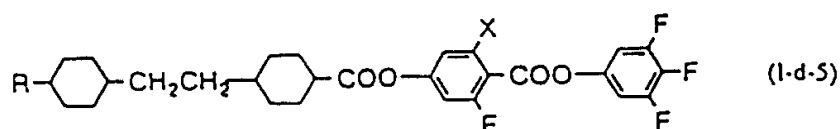
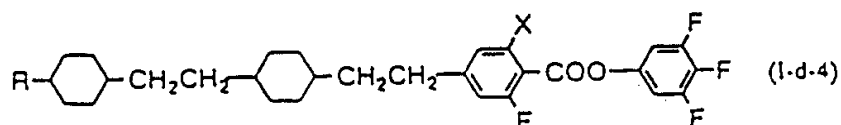
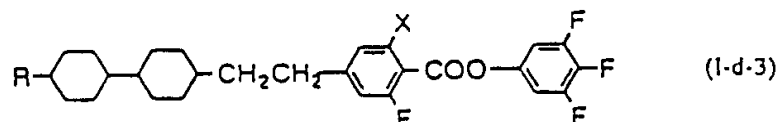
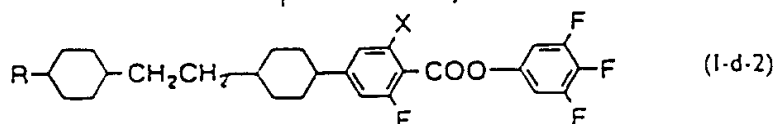
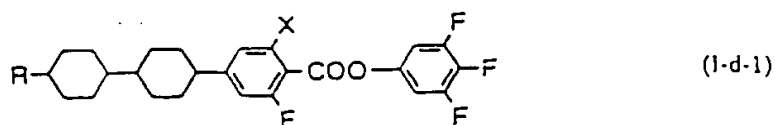
通式组 (1 - c) 所表示的优选的化合物，更具体地可以举出下列的化合物。





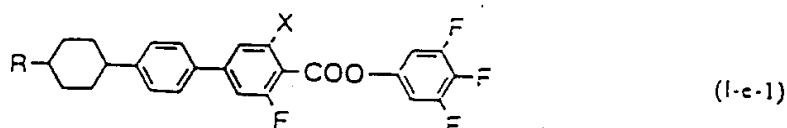
式中, R 表示氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链的烷基, 其中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代, X 表示氢或卤原子。

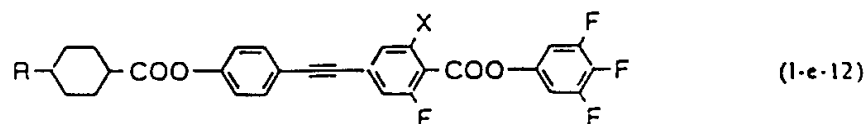
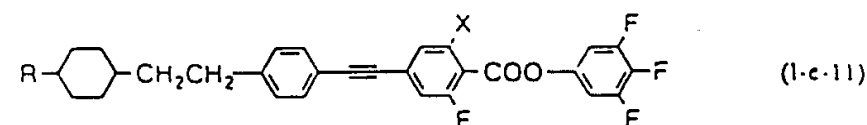
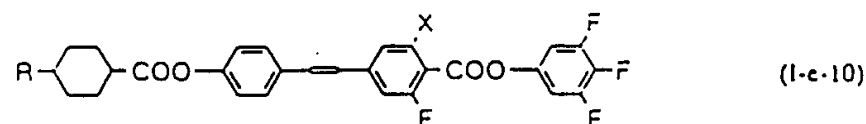
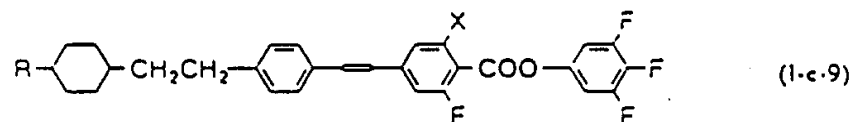
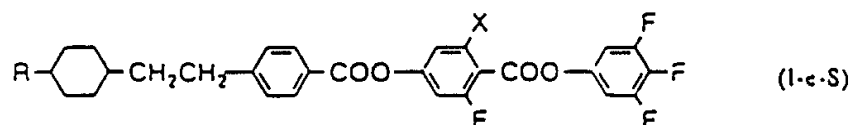
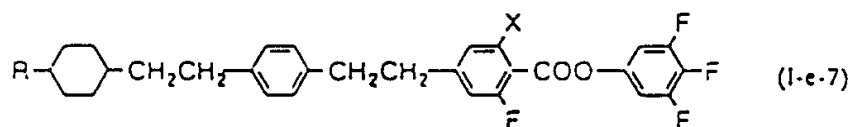
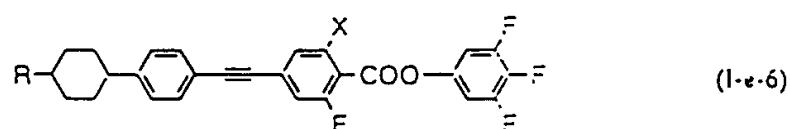
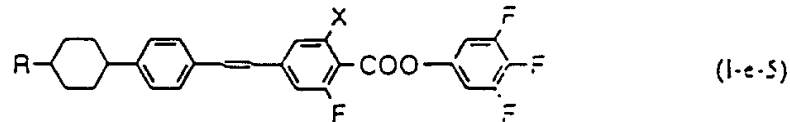
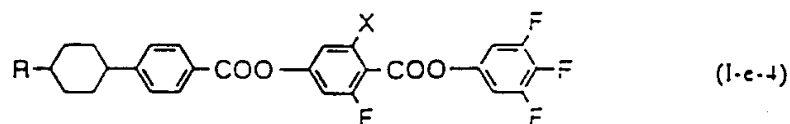
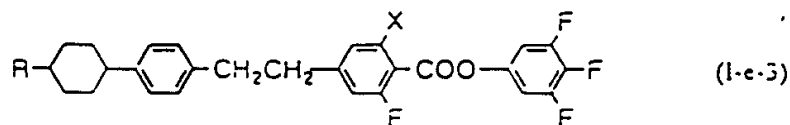
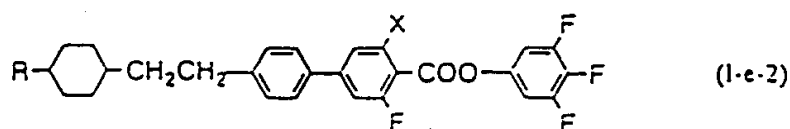
通式组 (1 - d) 所表示的优选的化合物, 更具体地可以举出下列的化合物。



式中, R 是氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基, 该基团中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代, X 表示氢或卤原子。

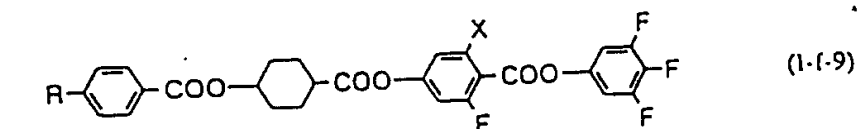
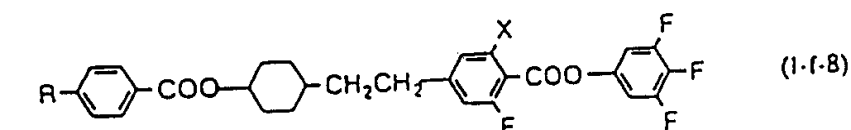
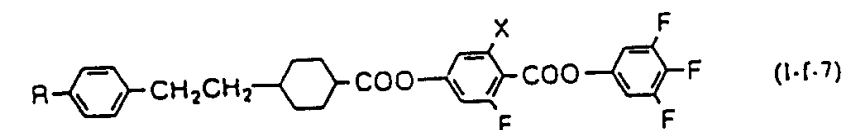
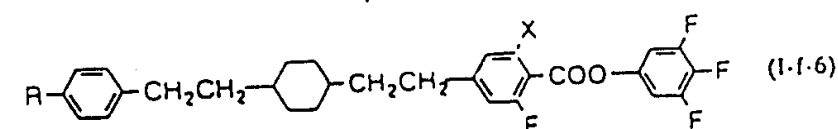
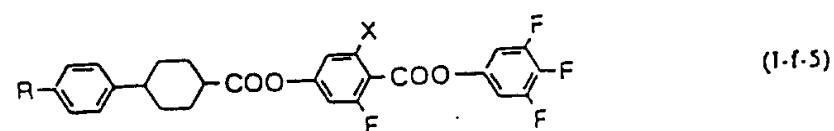
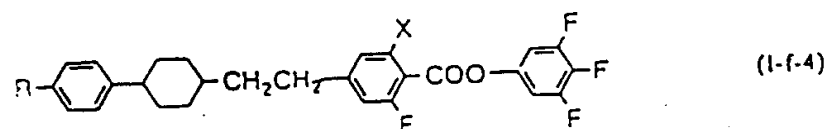
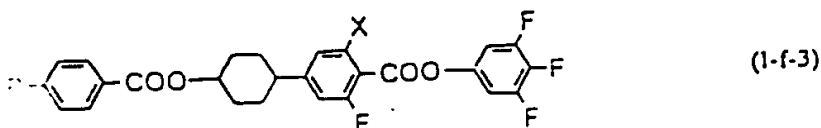
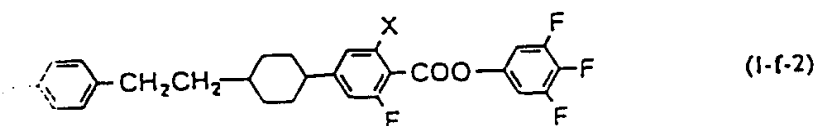
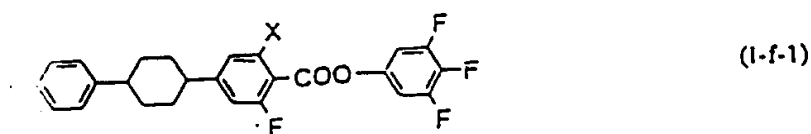
通式组 (1 - e) 所表示的优选的化合物, 更具体地可以举出下列的化合物。





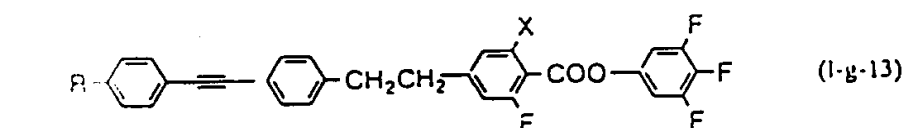
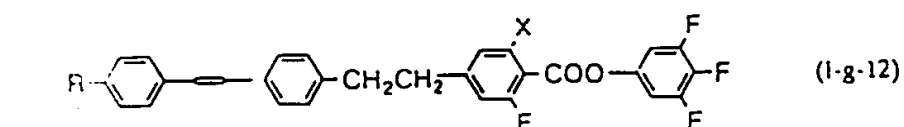
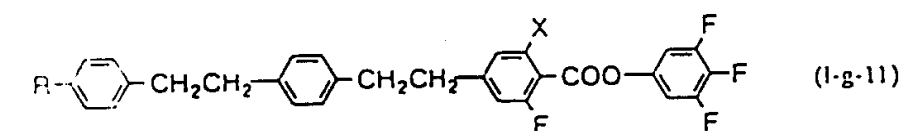
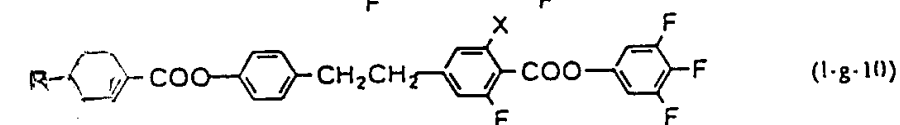
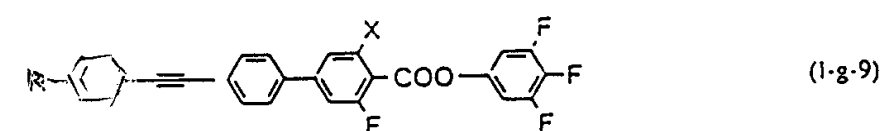
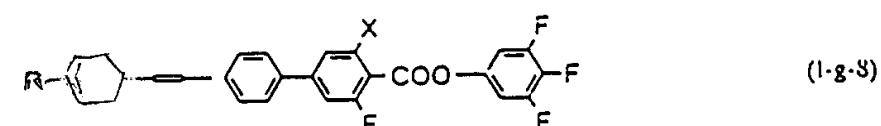
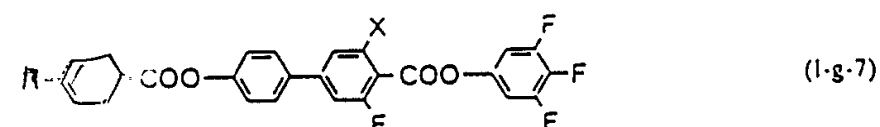
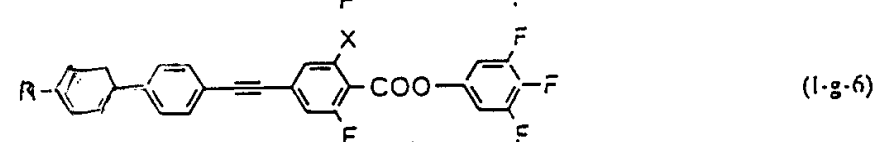
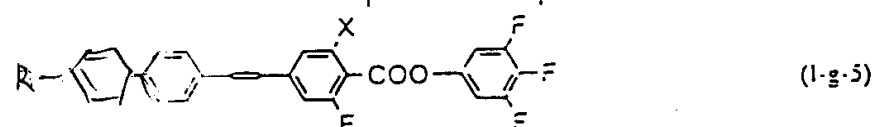
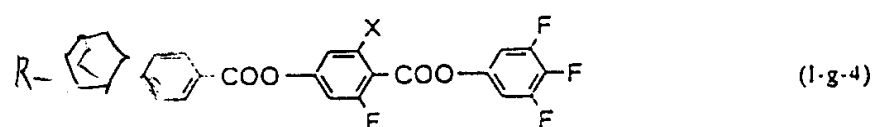
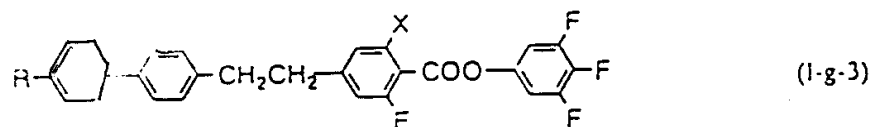
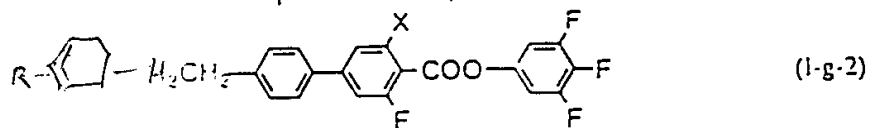
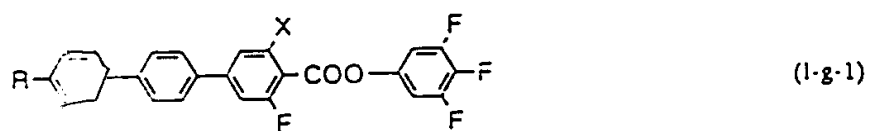
式中，R 是氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基，该基团中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代，X 表示氢或卤原子。

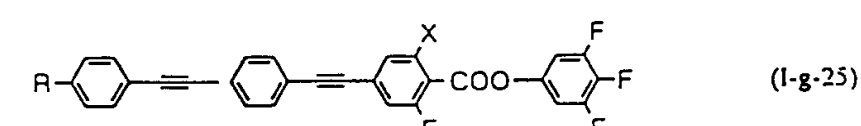
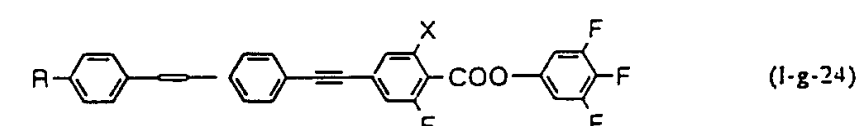
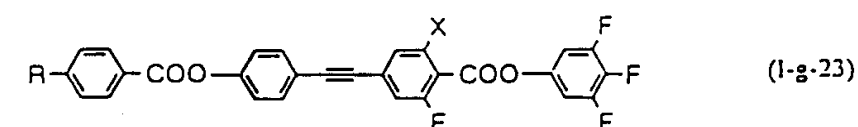
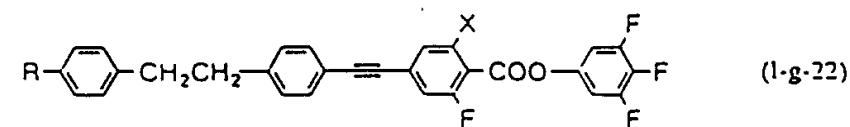
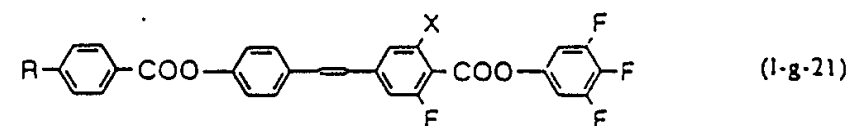
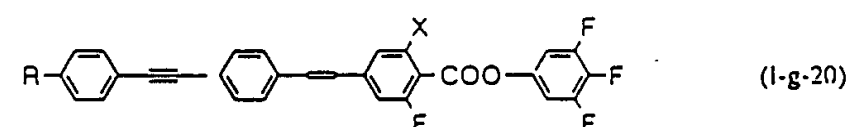
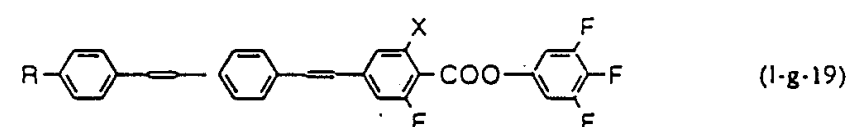
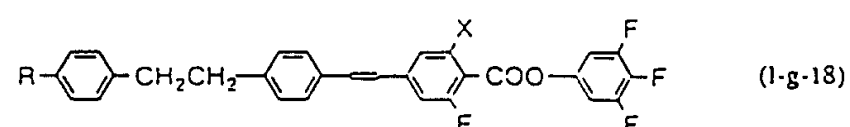
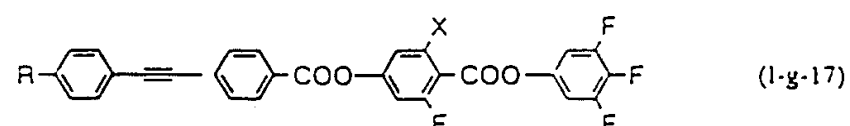
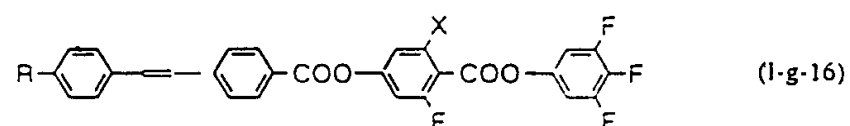
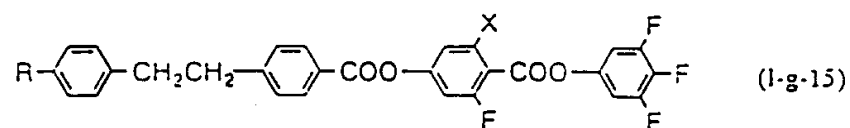
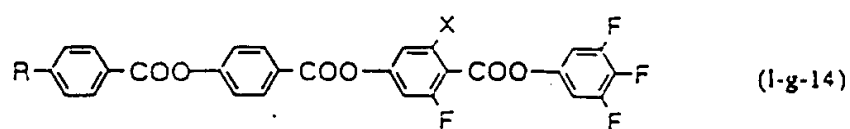
通式组 (1 - f) 所表示的优选的化合物，更具体地可以举出下列的化合物。



式中, R 是氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基, 该基团中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代, X 表示氢或卤原子.

通式组 (1 - g) 所表示的优选的化合物, 更具体地可以举出下列的化合物。





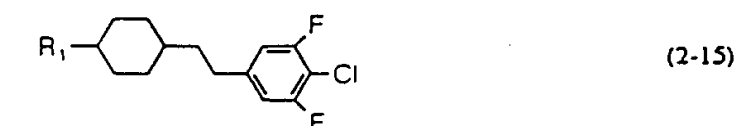
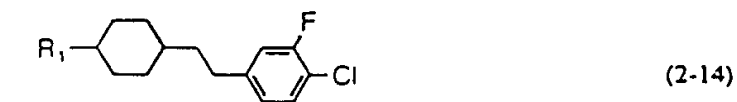
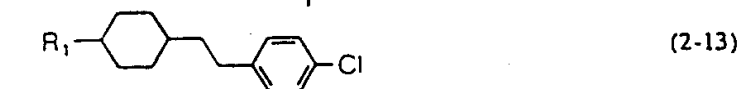
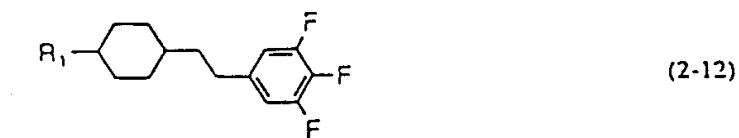
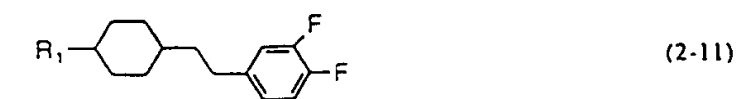
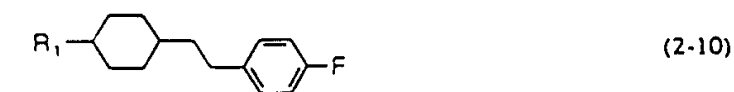
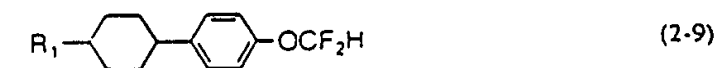
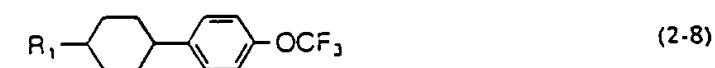
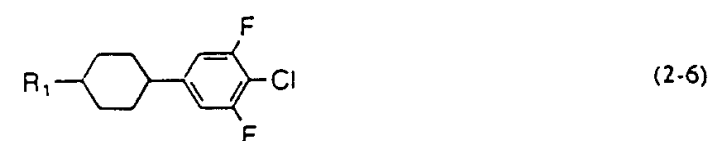
式中，R 是氢或 1 - 9 个碳原子的直链或支链烷基，该基团中的 1 个或不相邻的 2 个 CH_2 基可以被氧原子或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基取代，X 表示氢或卤原子。

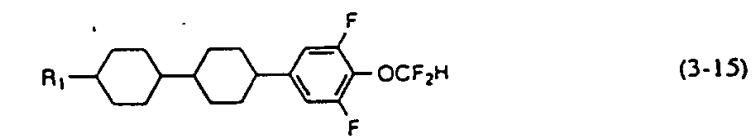
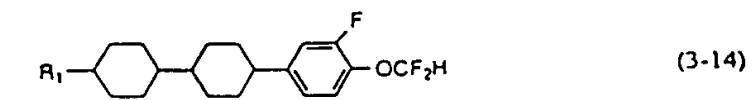
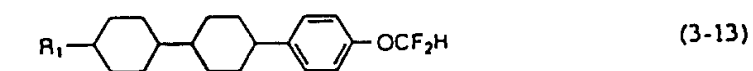
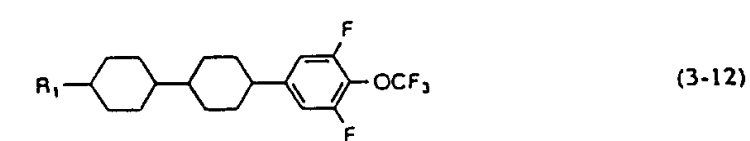
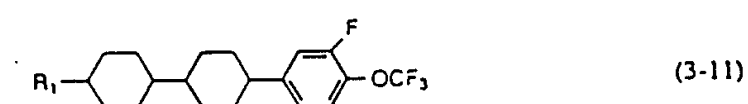
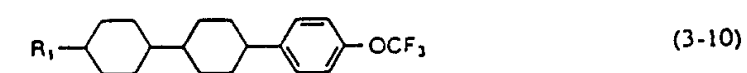
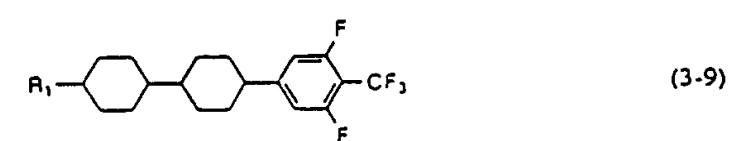
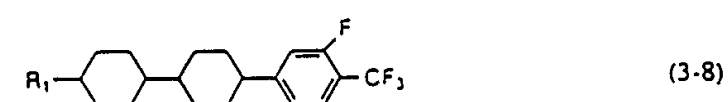
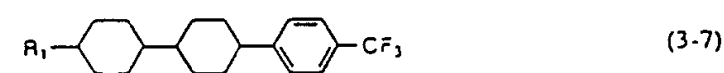
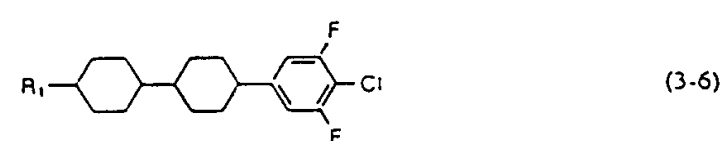
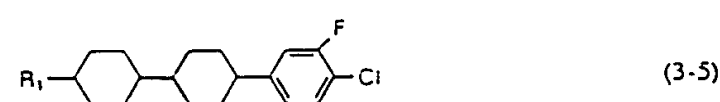
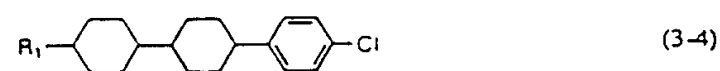
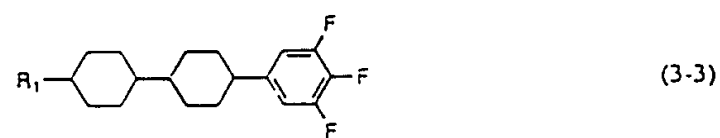
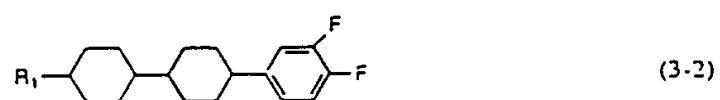
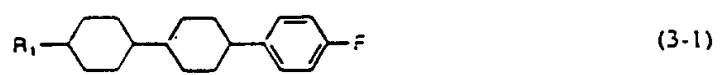
本发明的第二方面的液晶组合物，以 0.1 - 99 % (重量) 的比例含有 1 种以上通式 (1) 所示的苯甲酸苯酯衍生物时，表现出优异的特性，因此优先加以选用。

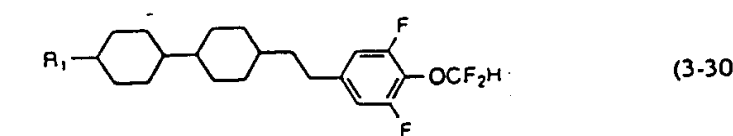
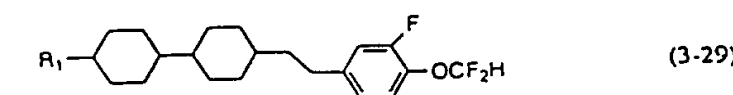
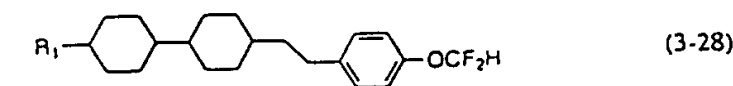
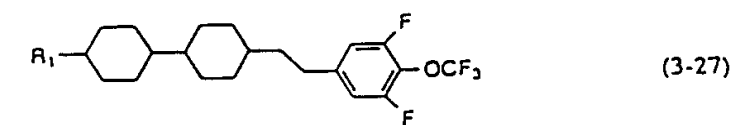
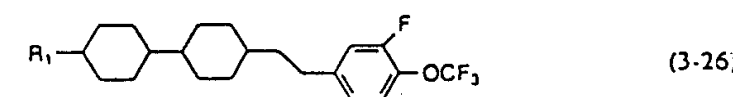
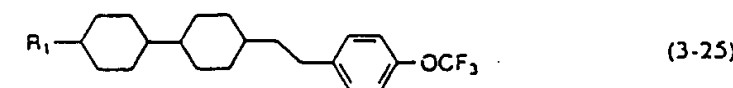
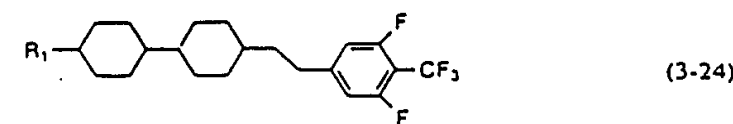
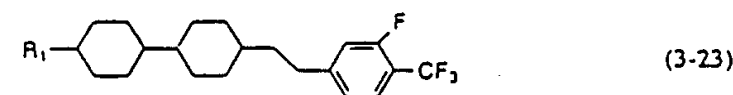
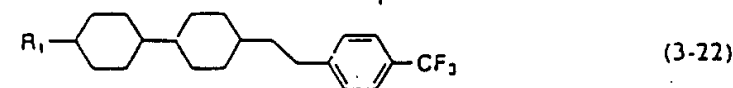
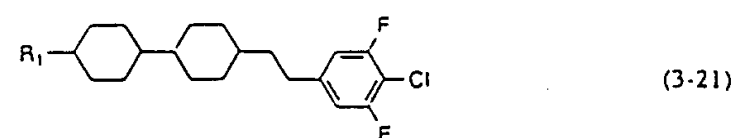
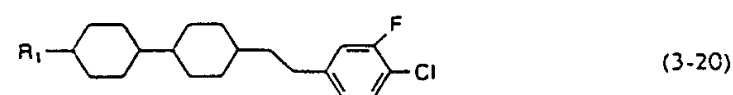
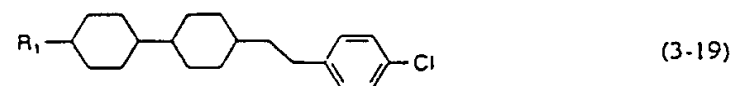
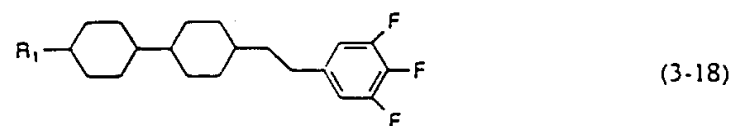
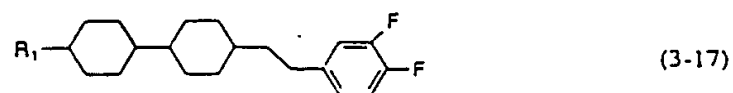
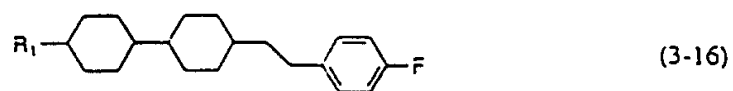
更具体地说，本发明的所提供的液晶组合物，是在含有至少 1 种通式 (1) 所示的苯甲酸苯酯衍生物的第一成分的基础上，根据液晶组合物的使用目的混合从通式 (2) - (9) 所示的化合物组中任选的化合物而完成的。

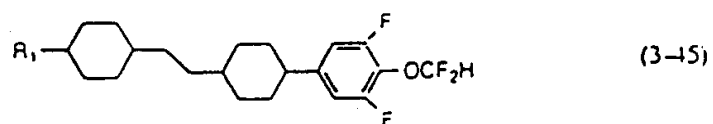
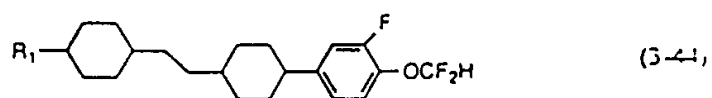
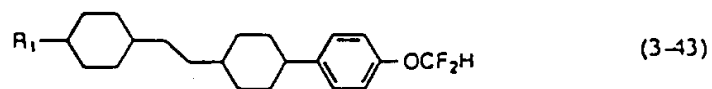
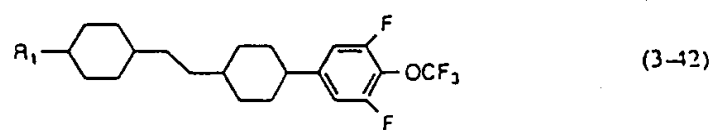
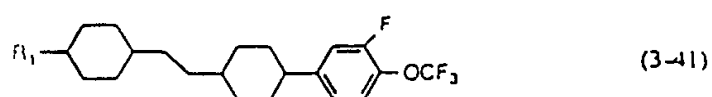
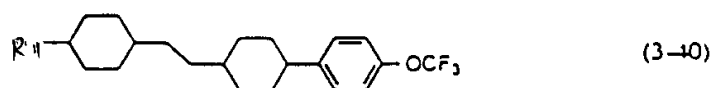
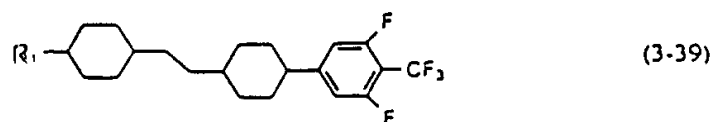
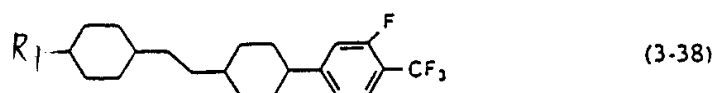
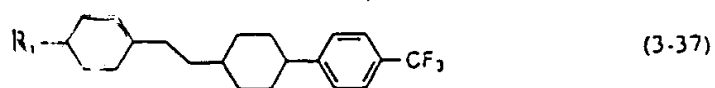
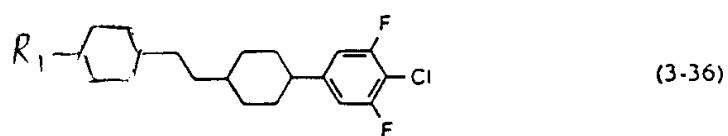
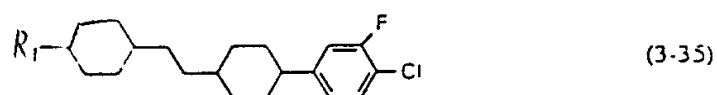
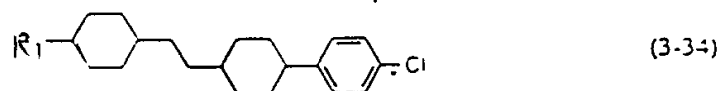
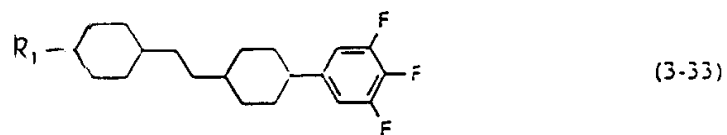
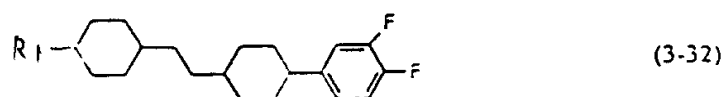
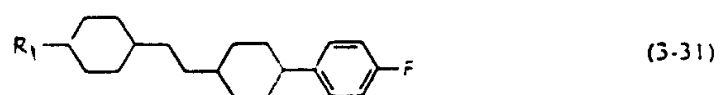
本发明中使用的通式 (2) - (4) 的化合物，优选地可以举出下列化合物。

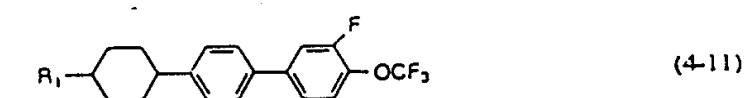
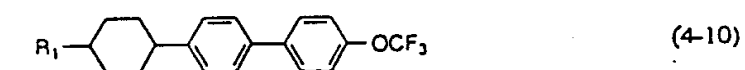
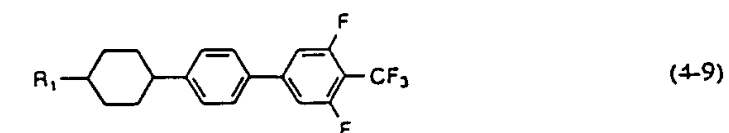
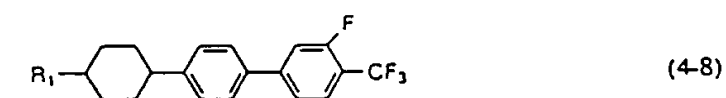
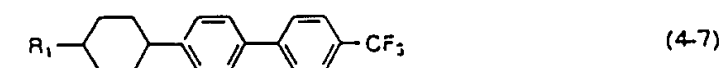
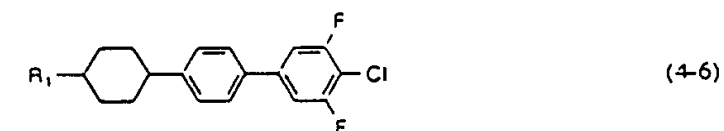
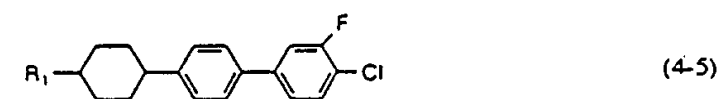
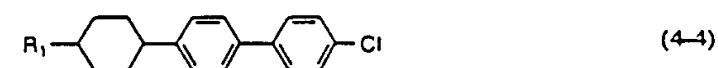
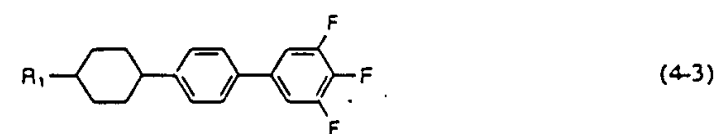
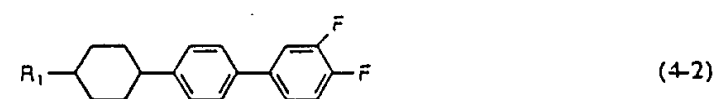
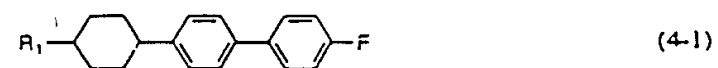
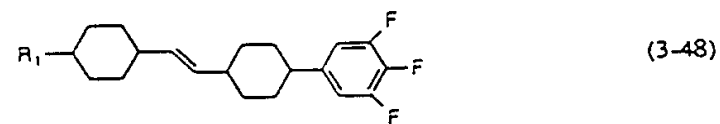
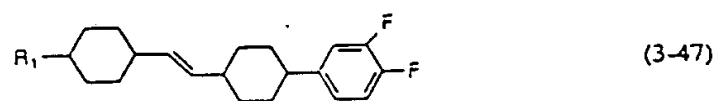
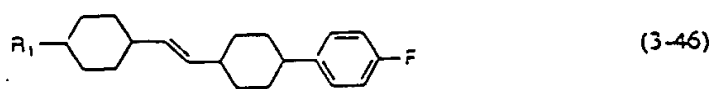
(R: 表示烷基或烷氧基。)

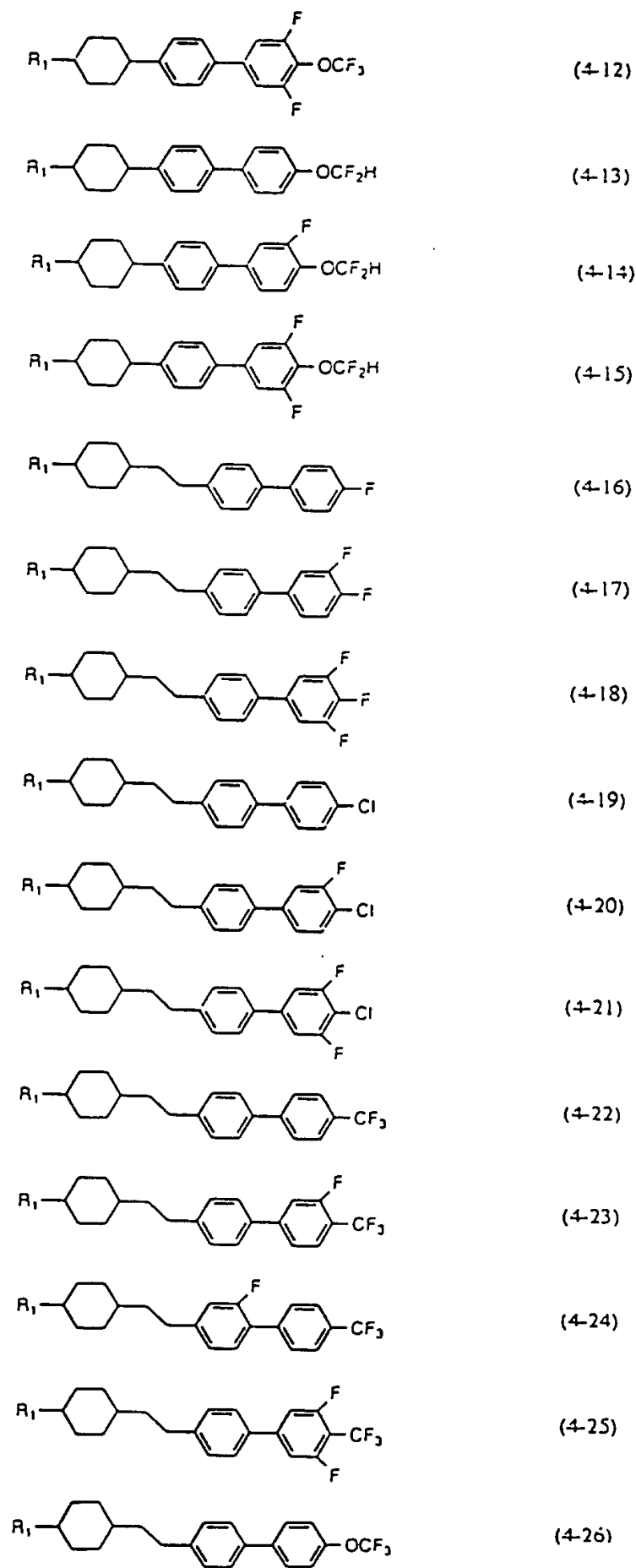


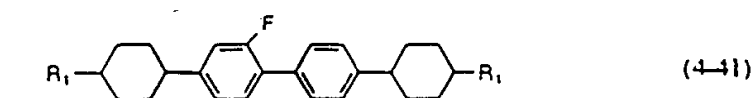
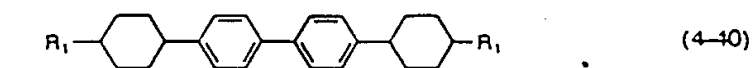
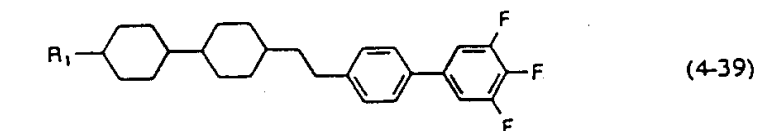
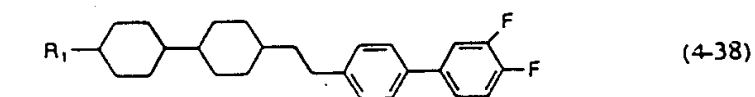
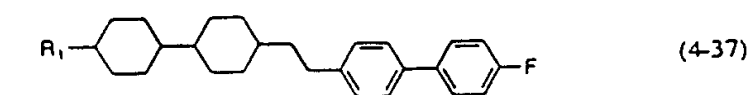
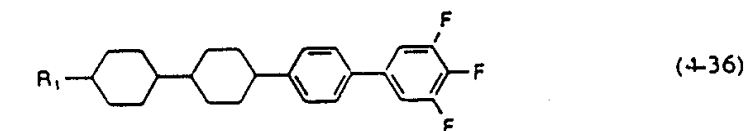
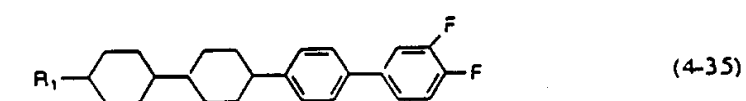
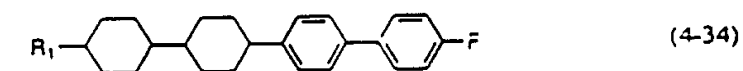
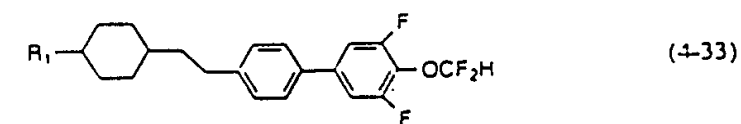
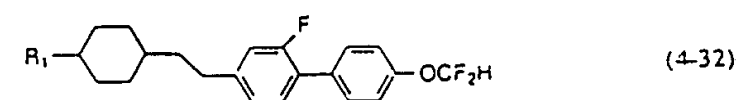
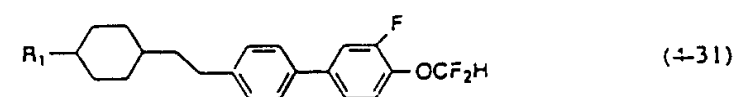
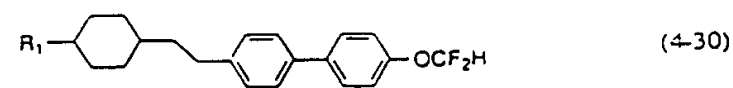
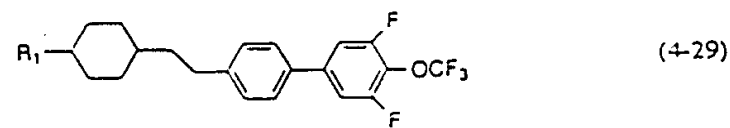
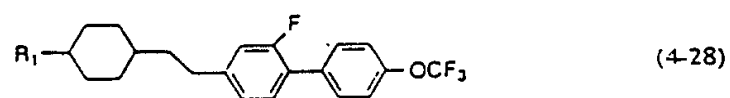
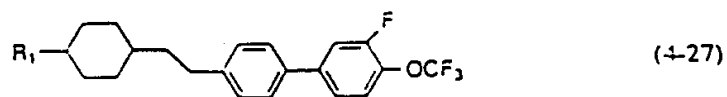










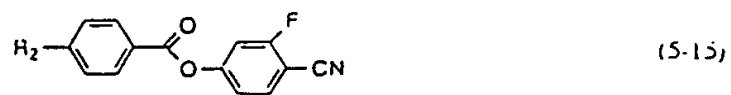
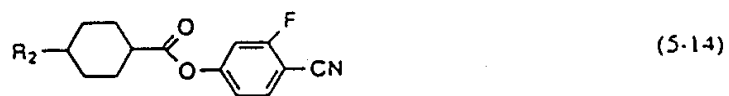
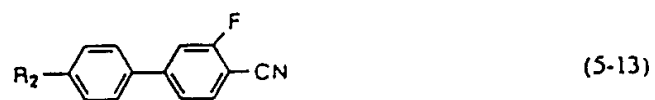
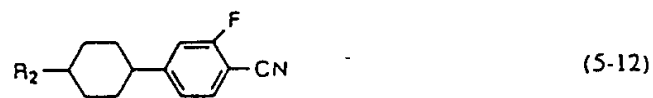
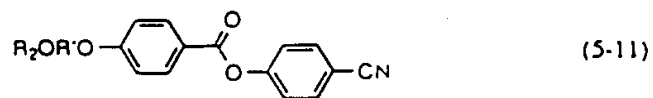
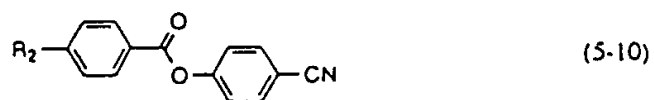
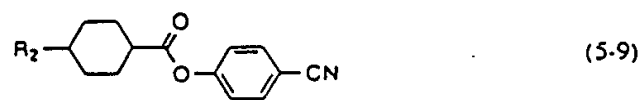
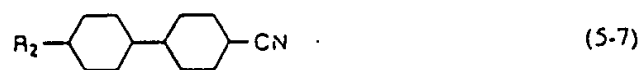
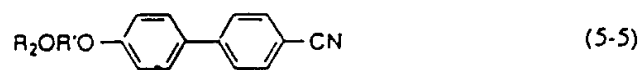
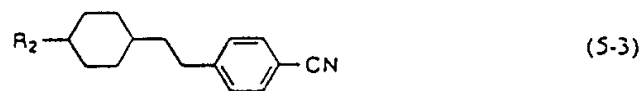
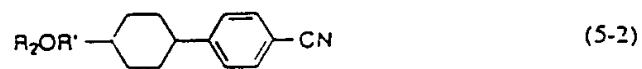


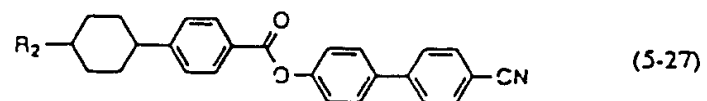
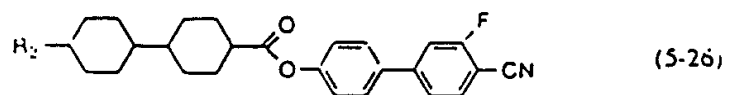
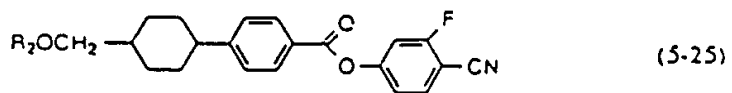
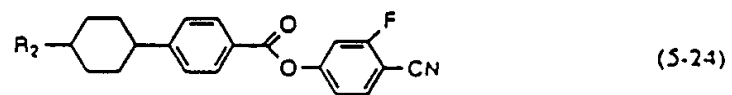
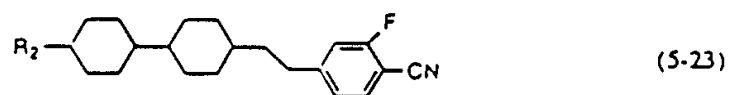
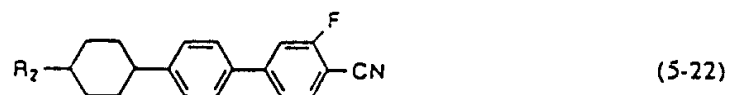
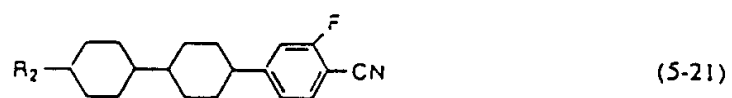
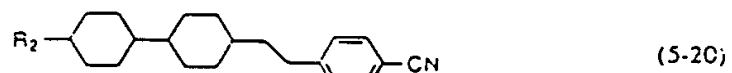
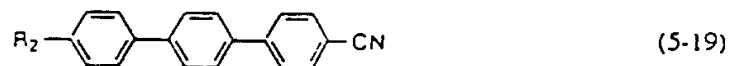
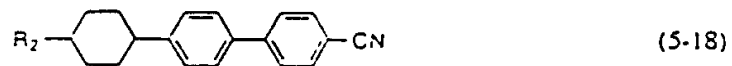
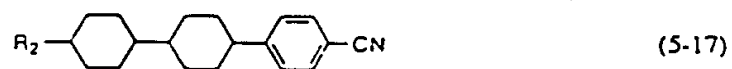
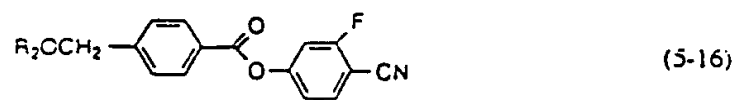
通式(2) - (4)表示的化合物是介电常数各向异性为正值的化合物, 其热稳定性和化学稳定性非常好, 特别是在制备要求电压保持率高或比电阻值大的高可靠性的TFT (AM-LCD) 用的液晶组合物时是不可缺少的化合物。

在制备TFT用液晶组合物时, 相对于液晶组合物总重量来说, 通式(2) - (4)所示的化合物的用量可以在1 - 99% (重量) 的范围内任意选择, 优选的是10 - 97% (重量), 最好是40 - 95% (重量)。另外, 此时还可以含有一部分通式(5) - (9)所示的化合物。在制备STN显示方式或通常的TN显示方式用的液晶组合物时, 也可以使用通式(2) - (4)所示的化合物。

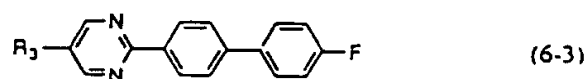
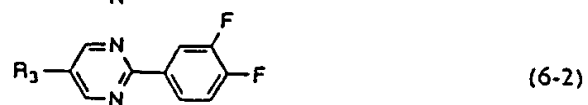
本发明的通式(5) - (7)所示的化合物, 优选地可以举出下列化合物。

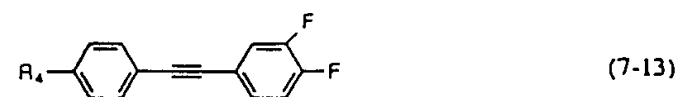
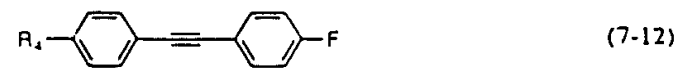
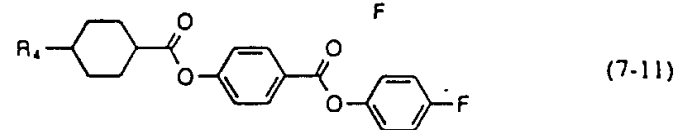
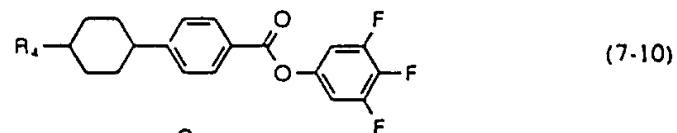
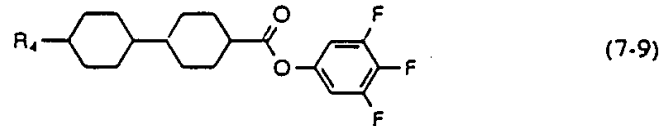
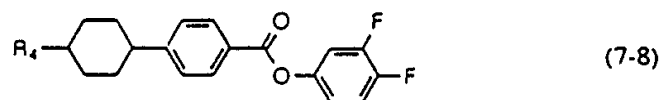
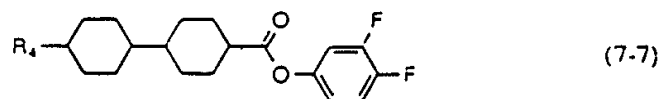
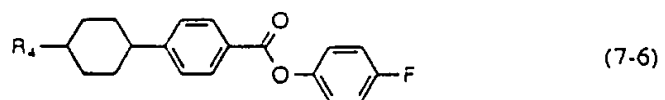
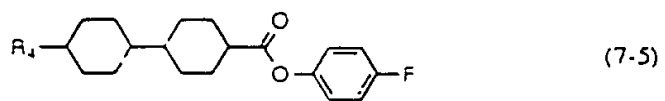
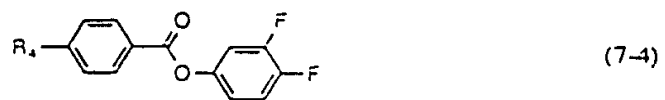
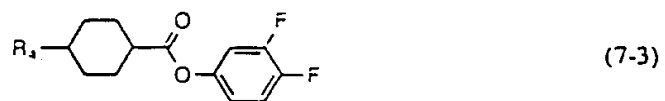
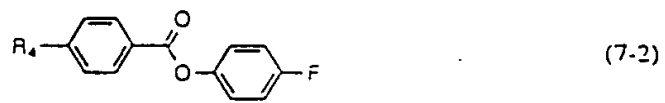
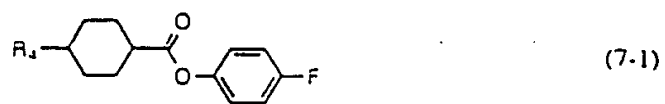
(R₂、R₃和R₄表示烷基或链烯基, R' 表示亚烷基。)





(R' はアルキレンを示す。)

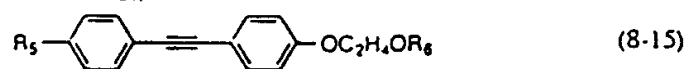
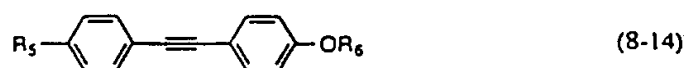
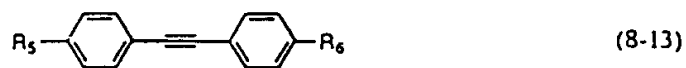
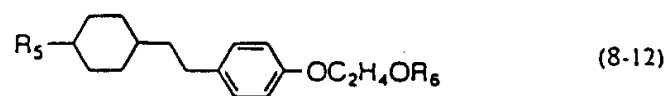
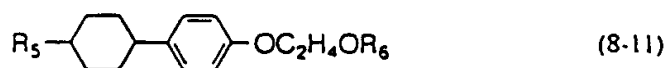
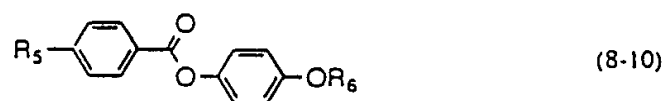
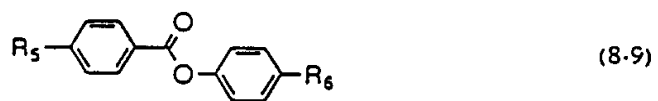
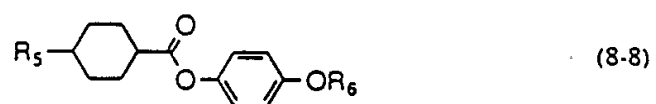
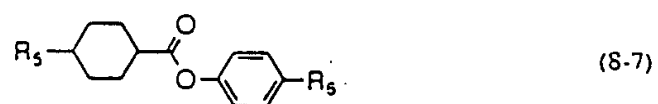
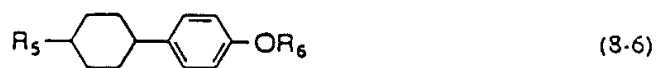
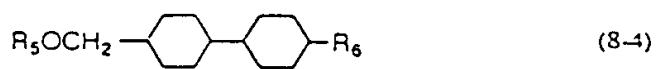
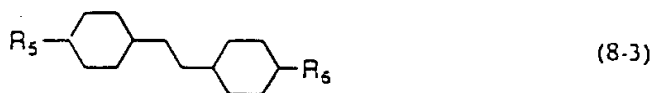


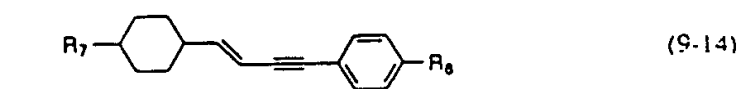
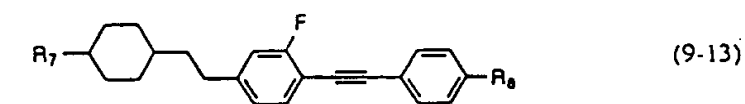
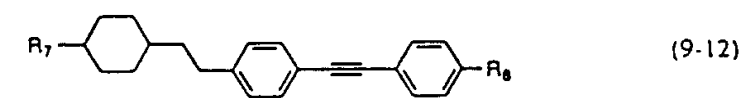
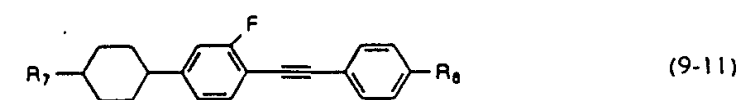
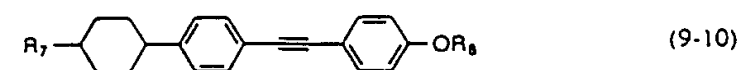
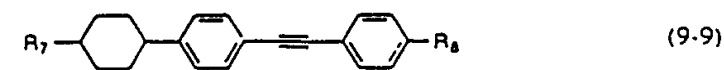
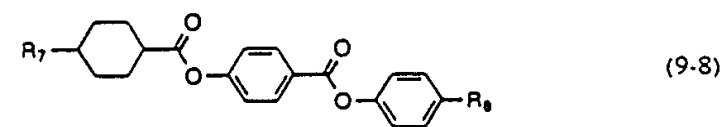
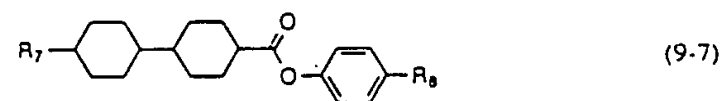
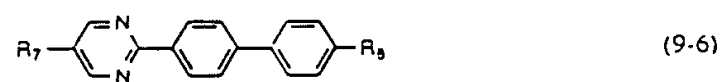
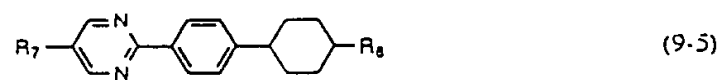
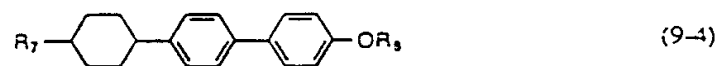
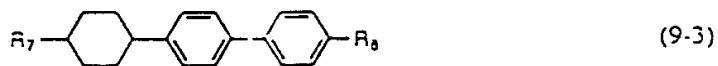
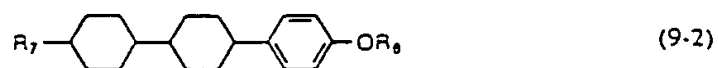
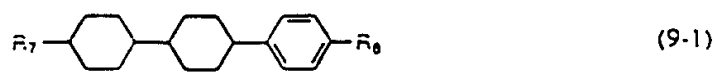


通式 (5) - (7) 的化合物是介电常数各向异性为正值且其值较大的化合物, 可用于特别是阈值电压小的目的。另外还可用于粘度调整、 Δn 调整、提高透明点等扩展向列范围的目的。另外也可以用于改良尖锐性的目的。

本发明的通式 (8) 和 (9) 所示的化合物, 优选地可以举出下列化合物。

(R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 表示烷基或链烯基)





通式(8)和(9)的化合物,是介电常数各向异性为负值或弱的正值的化合物。通式(8)的化合物主要用于降低粘度和/或调整 Δn 的目的。另外,通式(9)的化合物可用于提高透明点等拓宽向列范围的目的和/或调整 Δn 的目的。

通式(5)-(9)的化合物,尤其是在制备STN显示方式或通常的TN显示方式用的液晶组合物时,是不可缺少的化合物。

在制备通常的TN显示方式和STN显示方式用的液晶组合物时,通式(5)-(9)的化合物的用量可以在1-99%(重量)的范围内任意选择,优选的是10-97%(重量),最好是40-95%(重量)。另外,此时还可以使用一部分通式(2)-(4)的化合物。

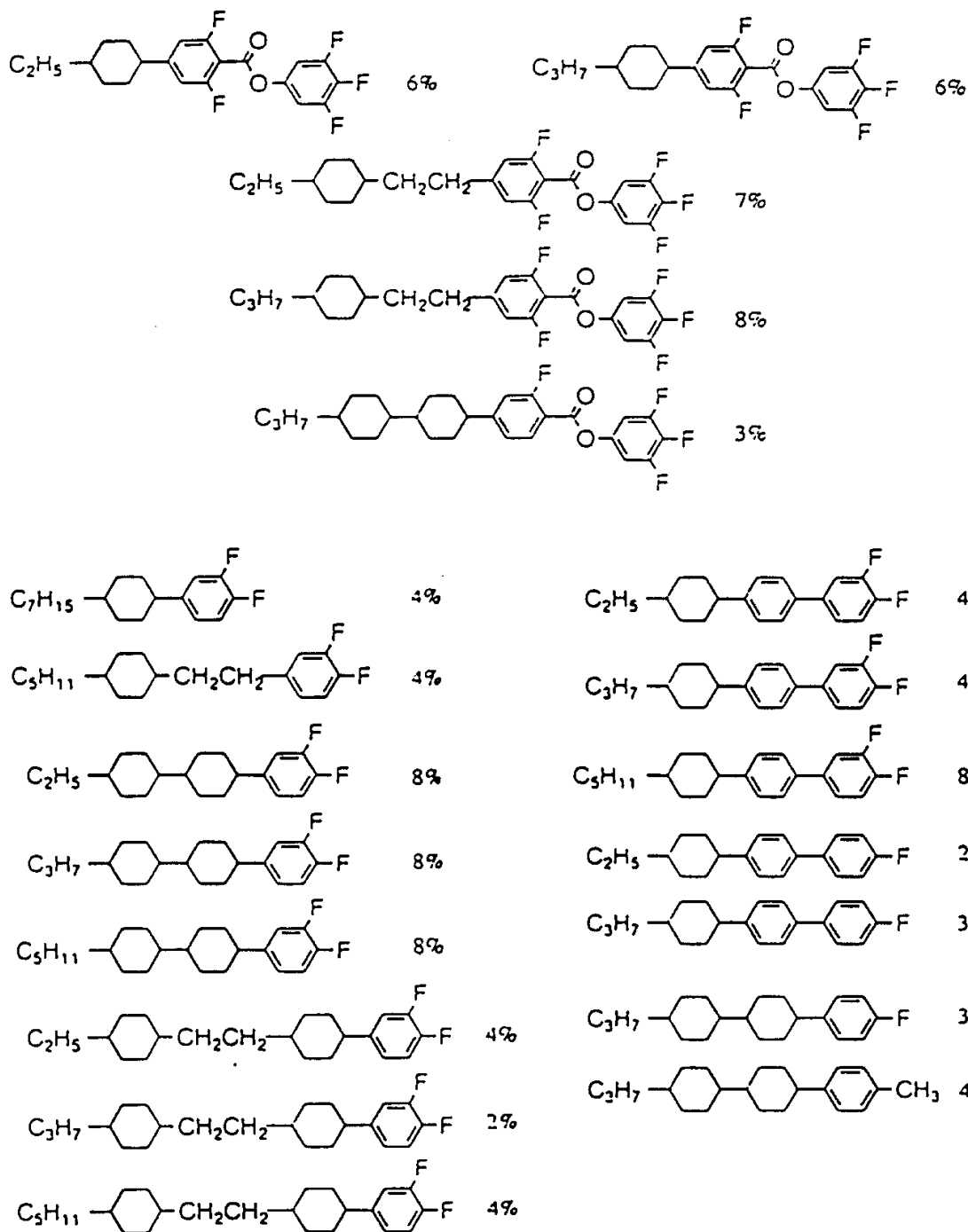
将本发明的液晶组合物用于TF-T液晶显示元件,可以改善尖锐性和视野角。另外,(1)式的化合物是低粘性化合物,因此使用该化合物的液晶显示元件的应答速度得到改善。

按照本发明所使用的液晶组合物,其本身可以采用惯用的方法制备。一般地,可以采用在高温下使各个成分互相溶解的方法。另外,本发明的液晶材料,通过添加适当的添加物可以实现与使用目的相适应的改善,达到最优化。这样的添加物是本领域的普通技术人员熟知的,文献中也有详细记载。通常,为了引发液晶的螺旋结构,调整必要的扭曲角,防止反扭曲(reverse-twist),要添加手性掺杂剂(chiral dopant)。

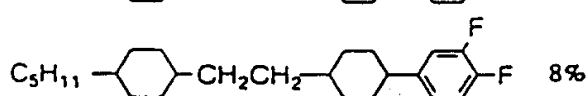
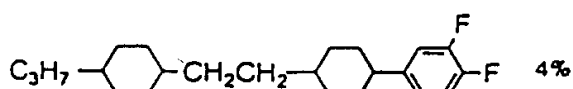
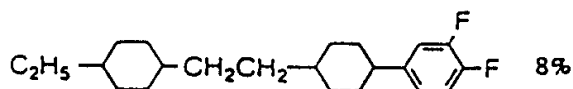
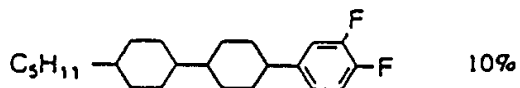
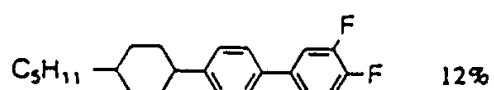
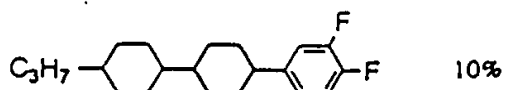
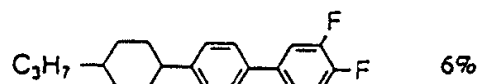
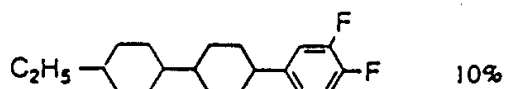
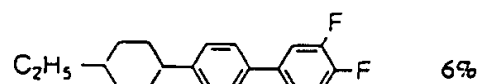
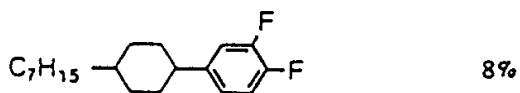
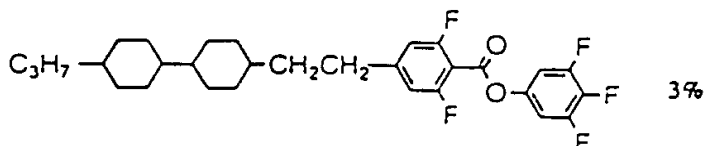
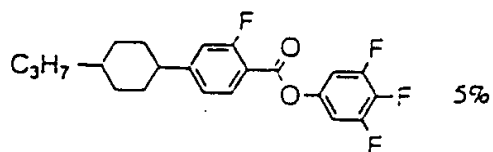
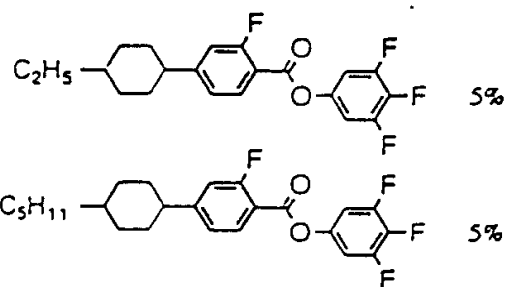
另外,按照本发明所使用的液晶组合物,添加部花青系、苯乙烯系、偶氮系、甲亚胺系、氧化偶氮系、奎啉酮系、蒽醌系和四嗪系等二色性色素后,可以用来作为宾主(GH)型液晶组合物。或者也可以用来作为将向列型液晶微囊化而制成的NCA-P或在液晶中形成三维网眼状高分子而制成的聚合物向列型液晶显示元件(PNL-CB)所代表的聚合物分散型液晶显示元件(PD-LCD)用的液晶组合物。此外,还可以用来作为双折射控制(ECB)型或动态散射(DS)型用的液晶组合物。

本发明的含有苯甲酸苯酯衍生物的向列型液晶组合物,可以举出下列的组成例。

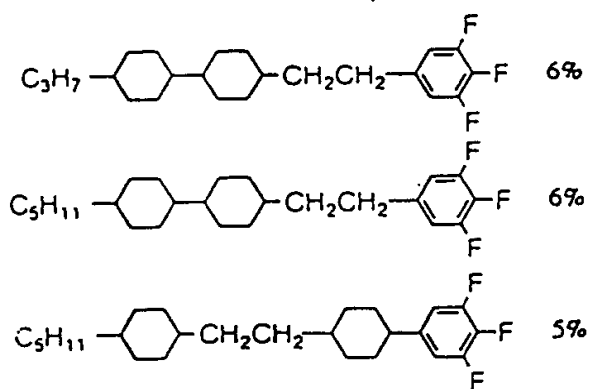
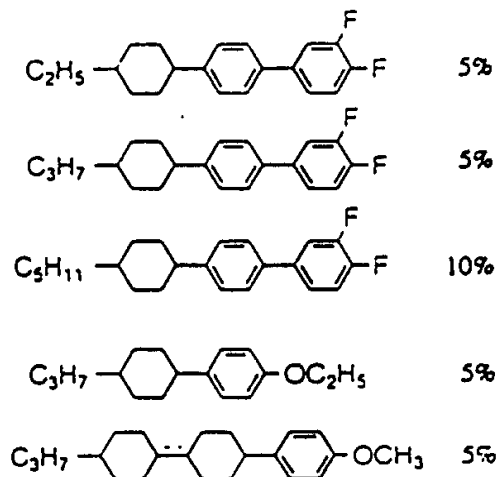
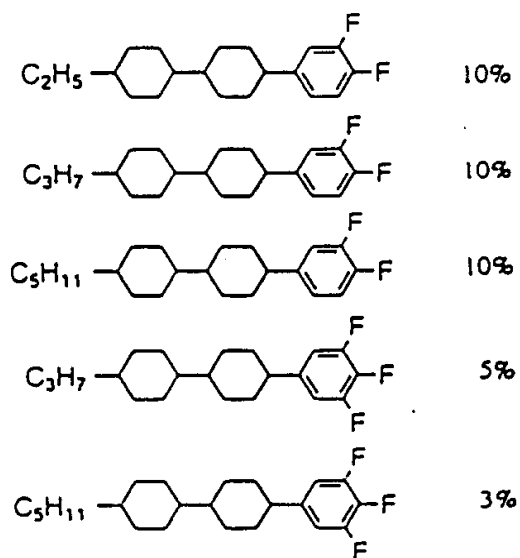
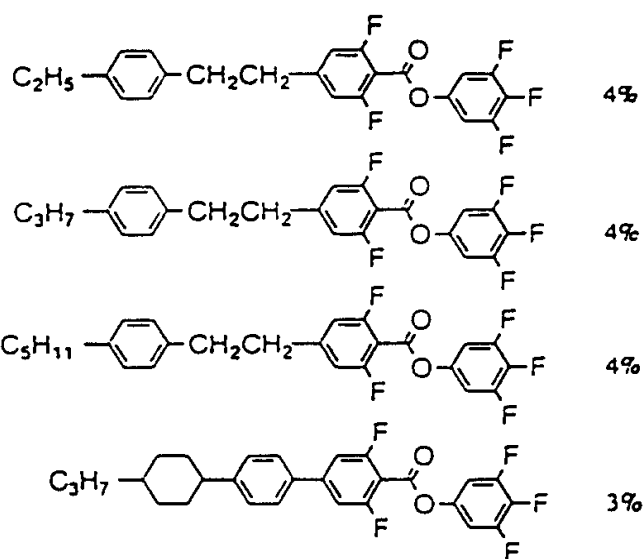
組成例 1



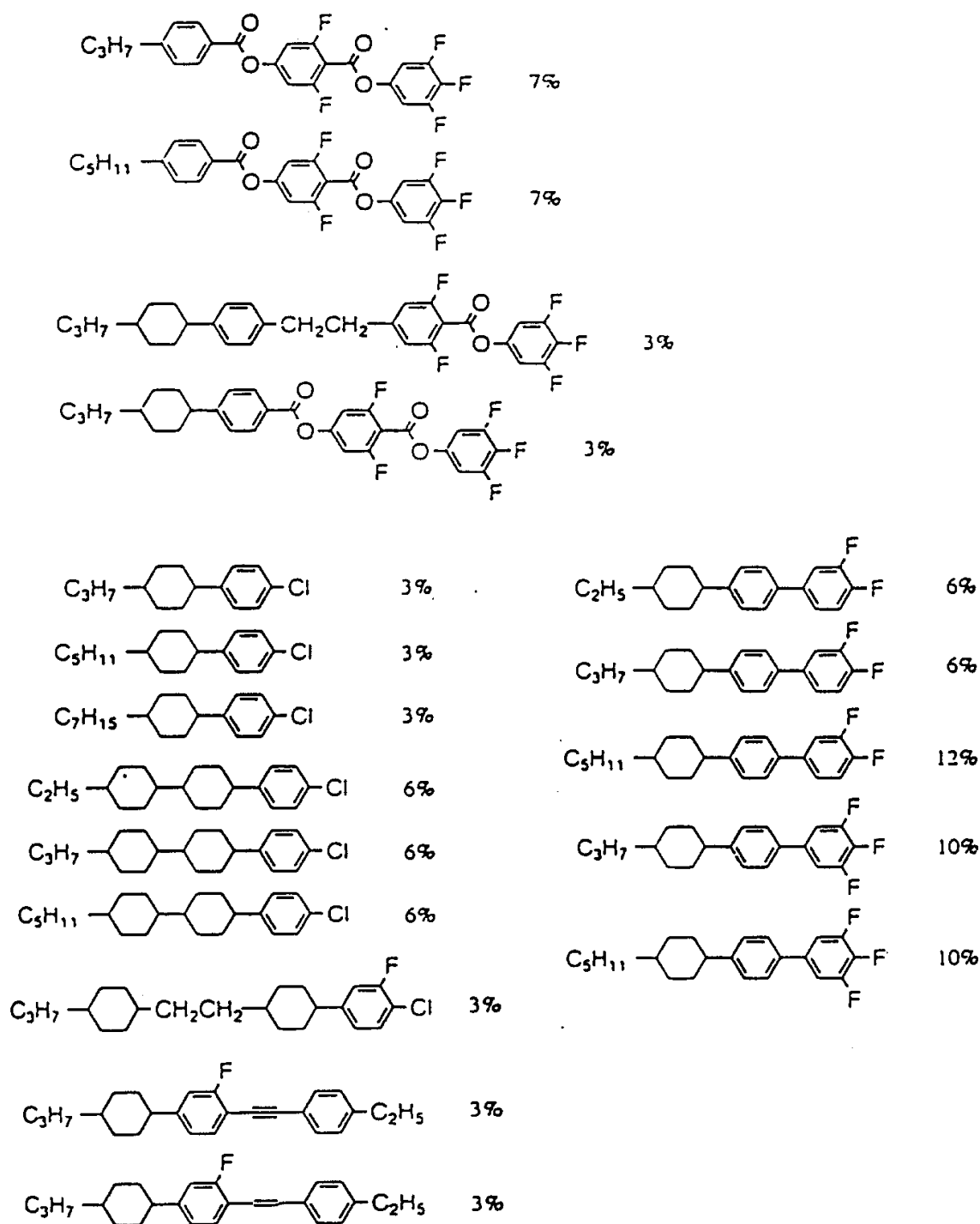
組成例 2



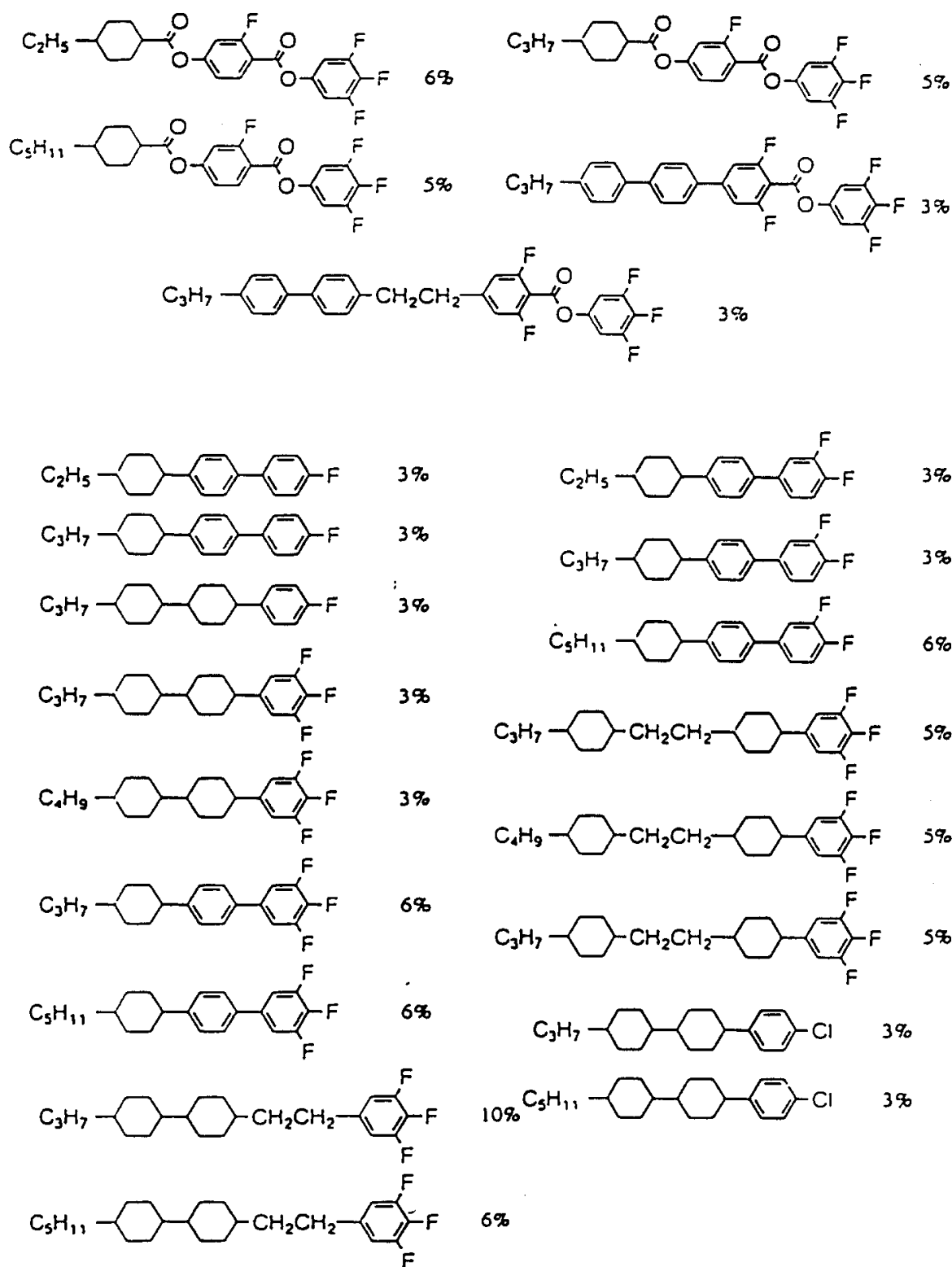
組成例 3



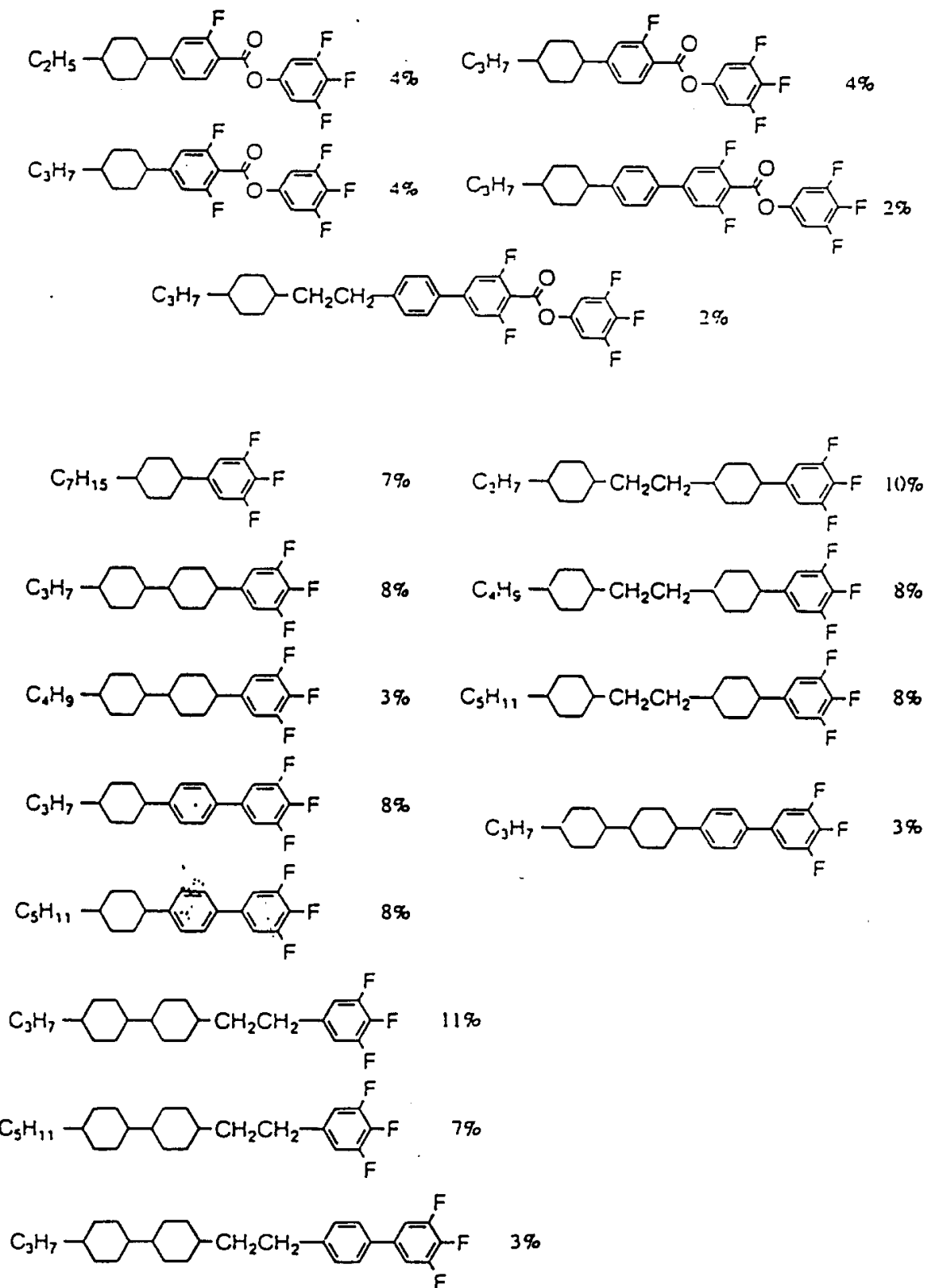
組成例 4



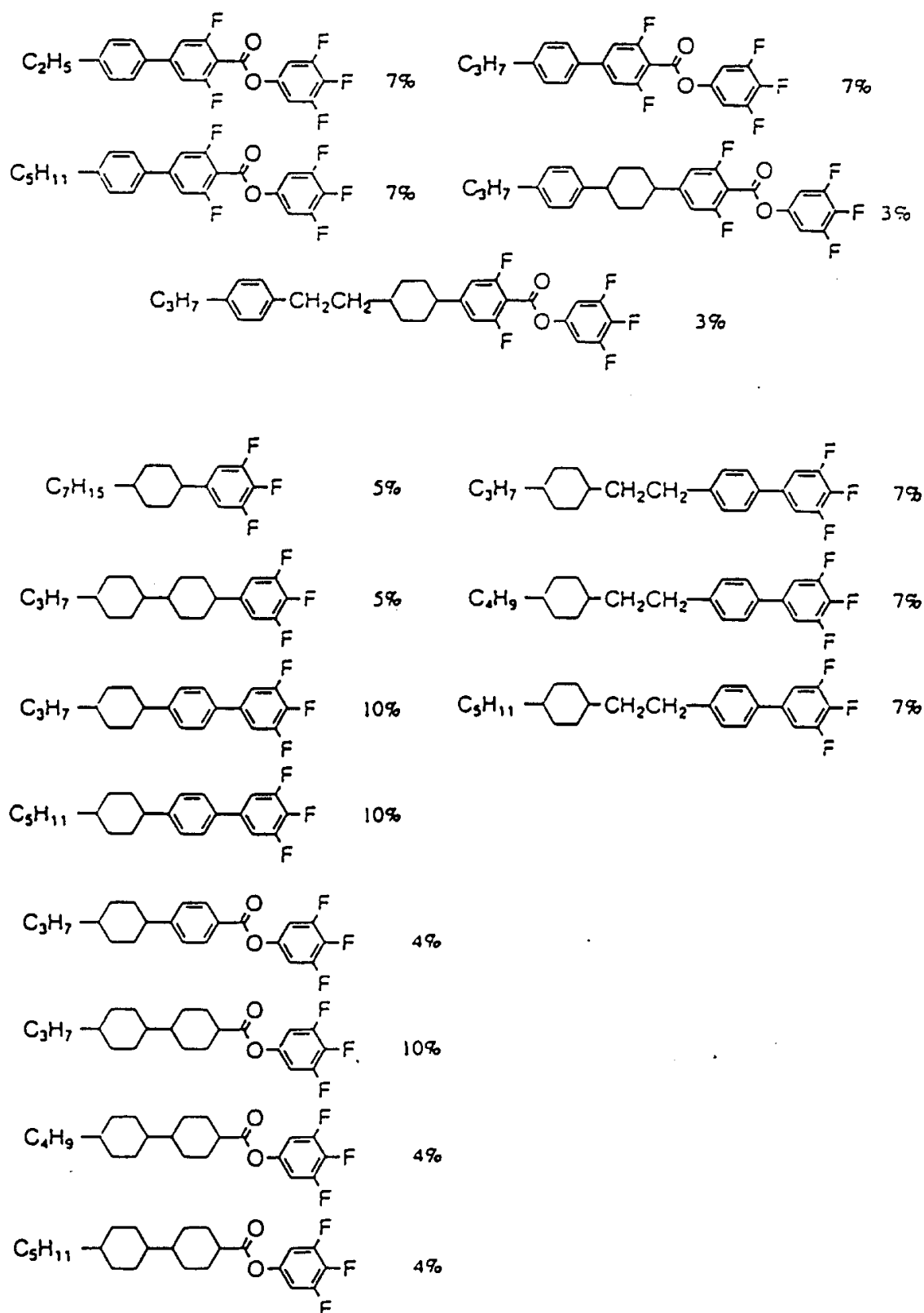
組成例 5



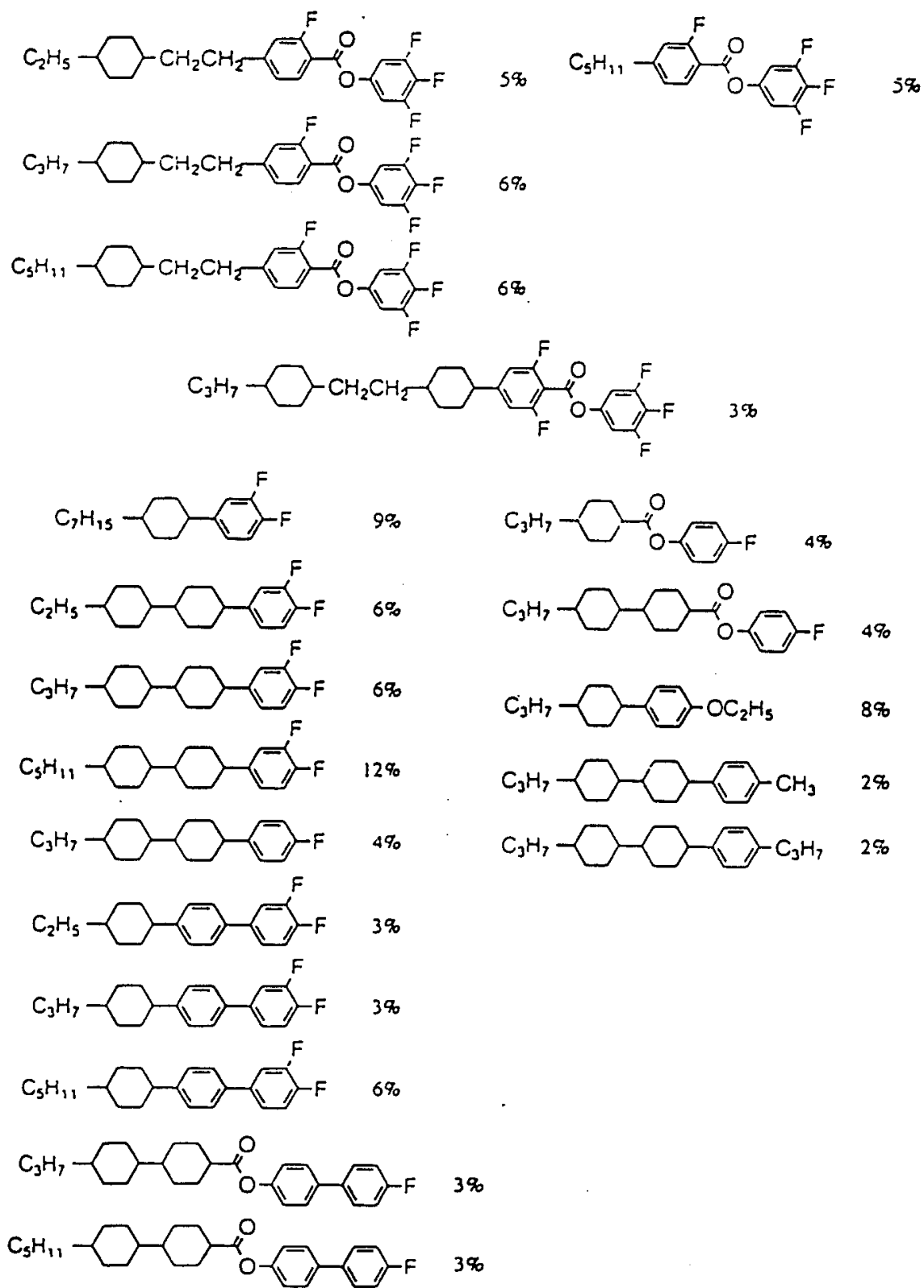
組成例 6



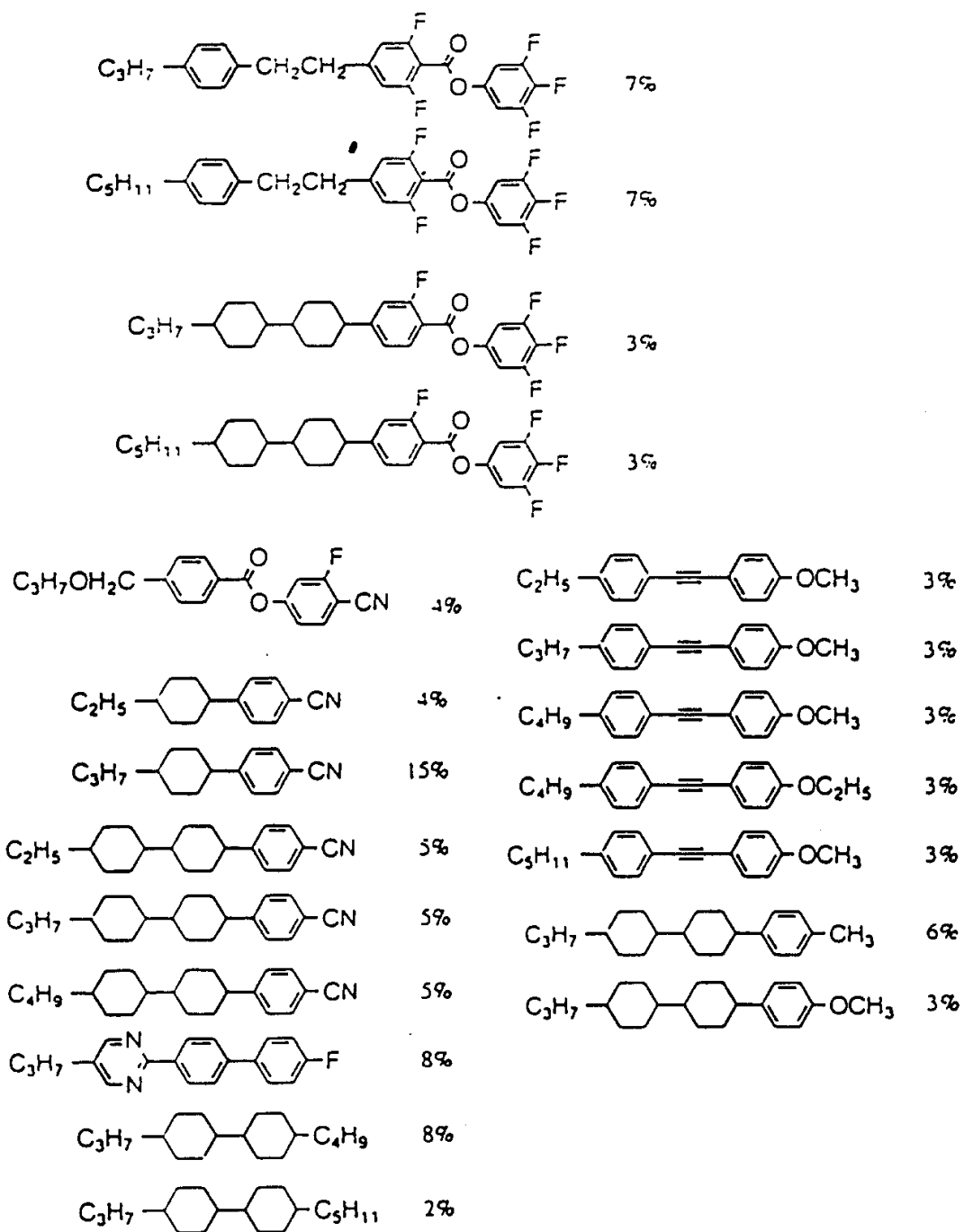
組成例 7



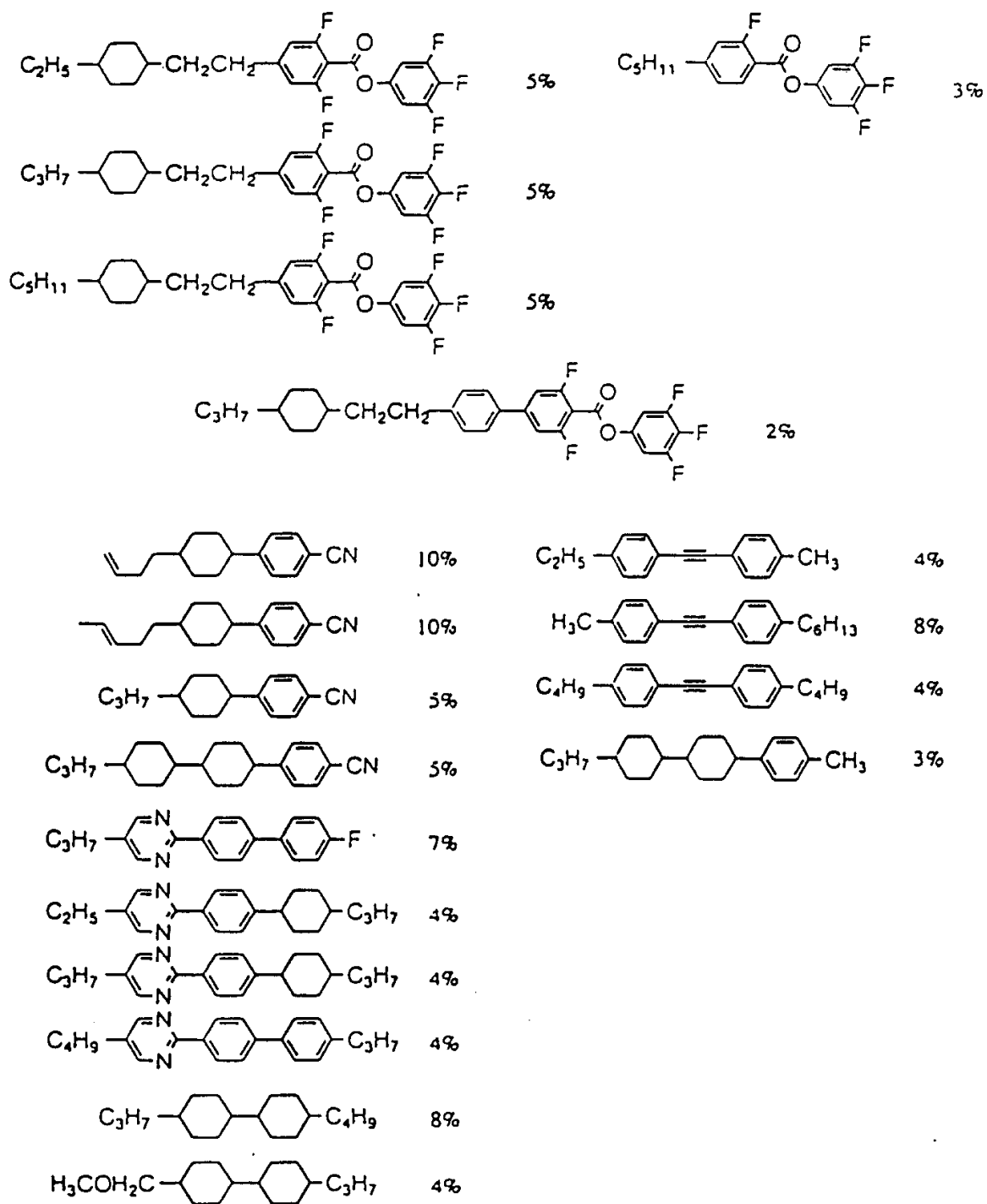
組成例 8



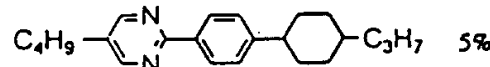
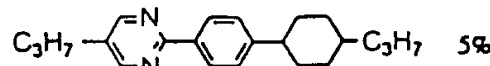
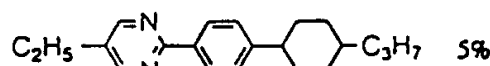
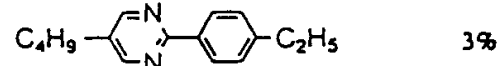
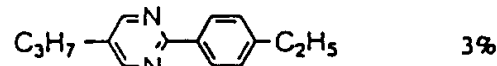
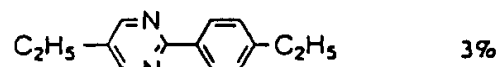
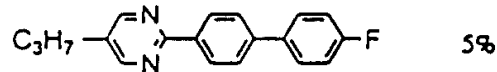
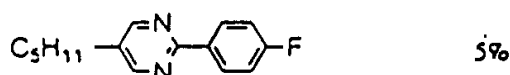
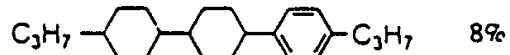
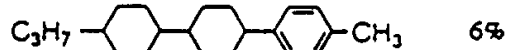
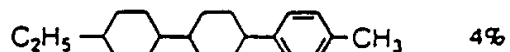
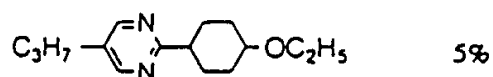
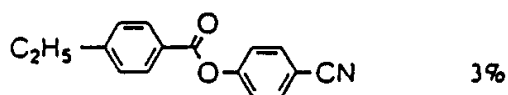
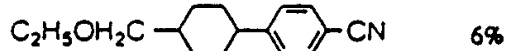
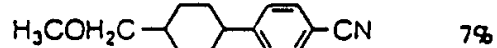
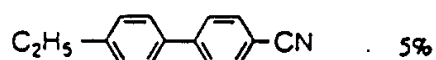
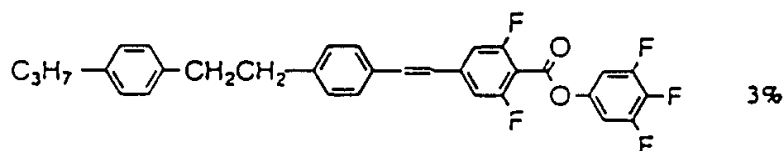
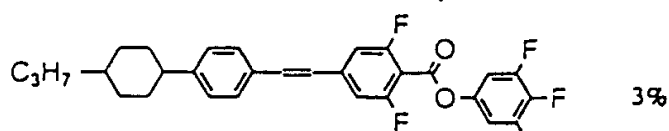
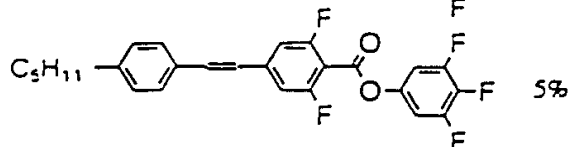
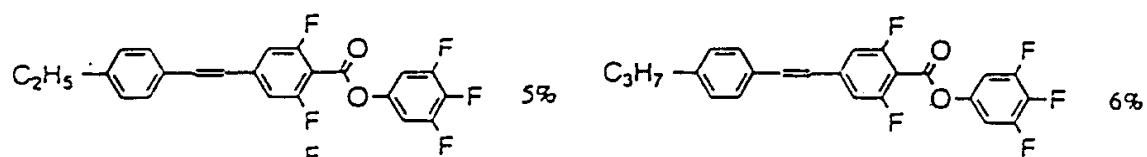
組成例 9



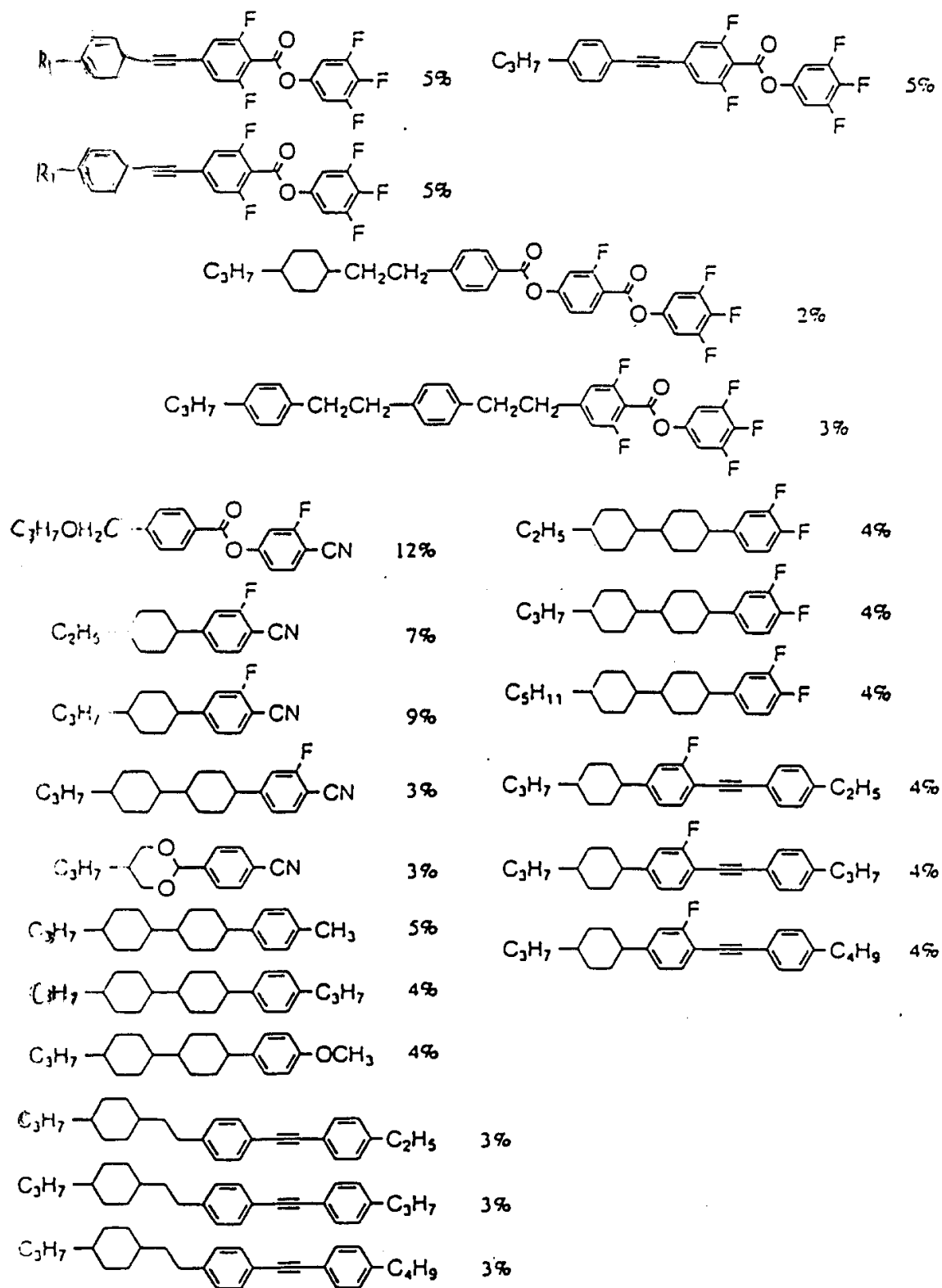
組成例10



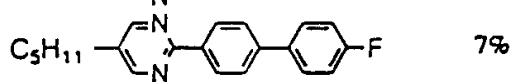
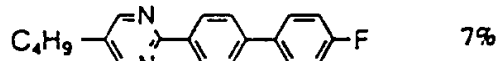
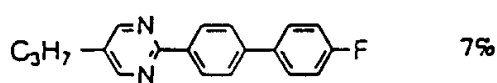
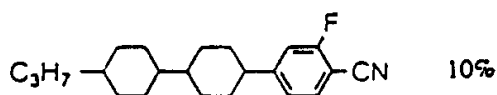
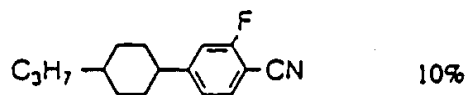
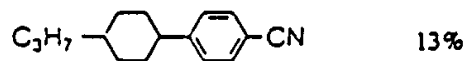
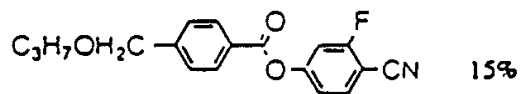
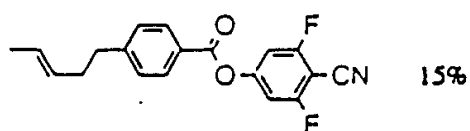
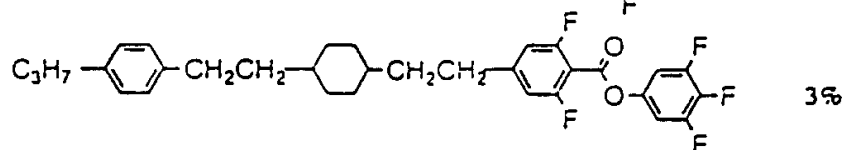
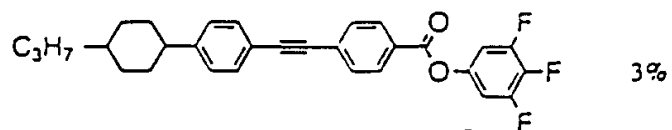
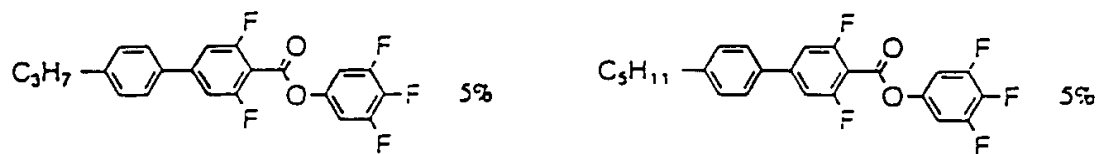
組成例11



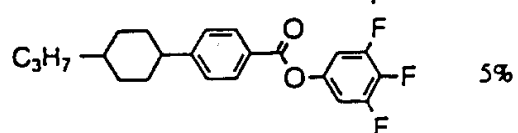
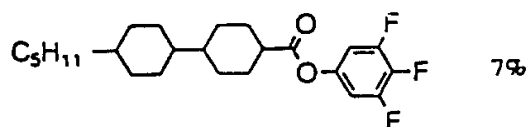
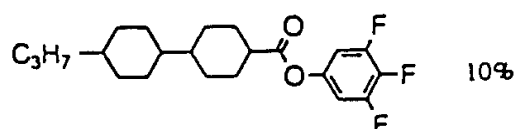
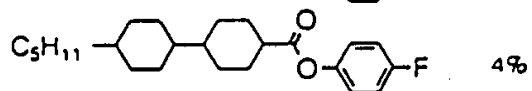
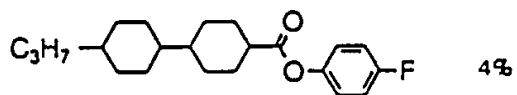
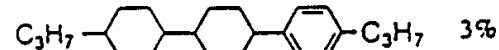
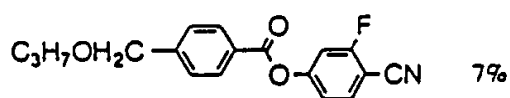
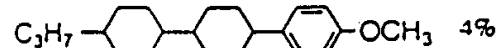
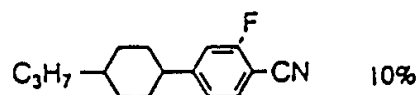
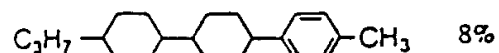
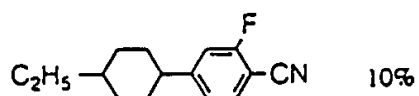
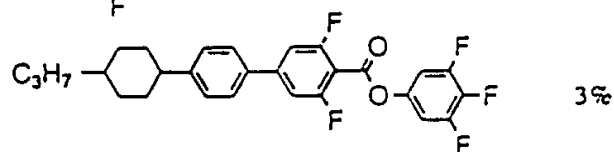
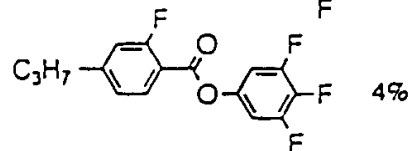
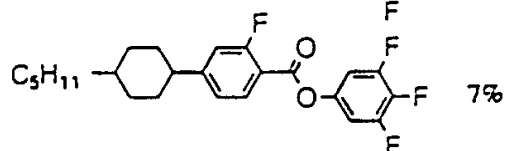
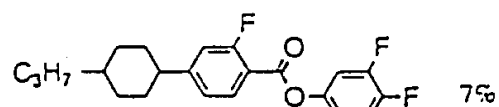
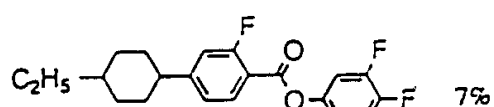
組成例12



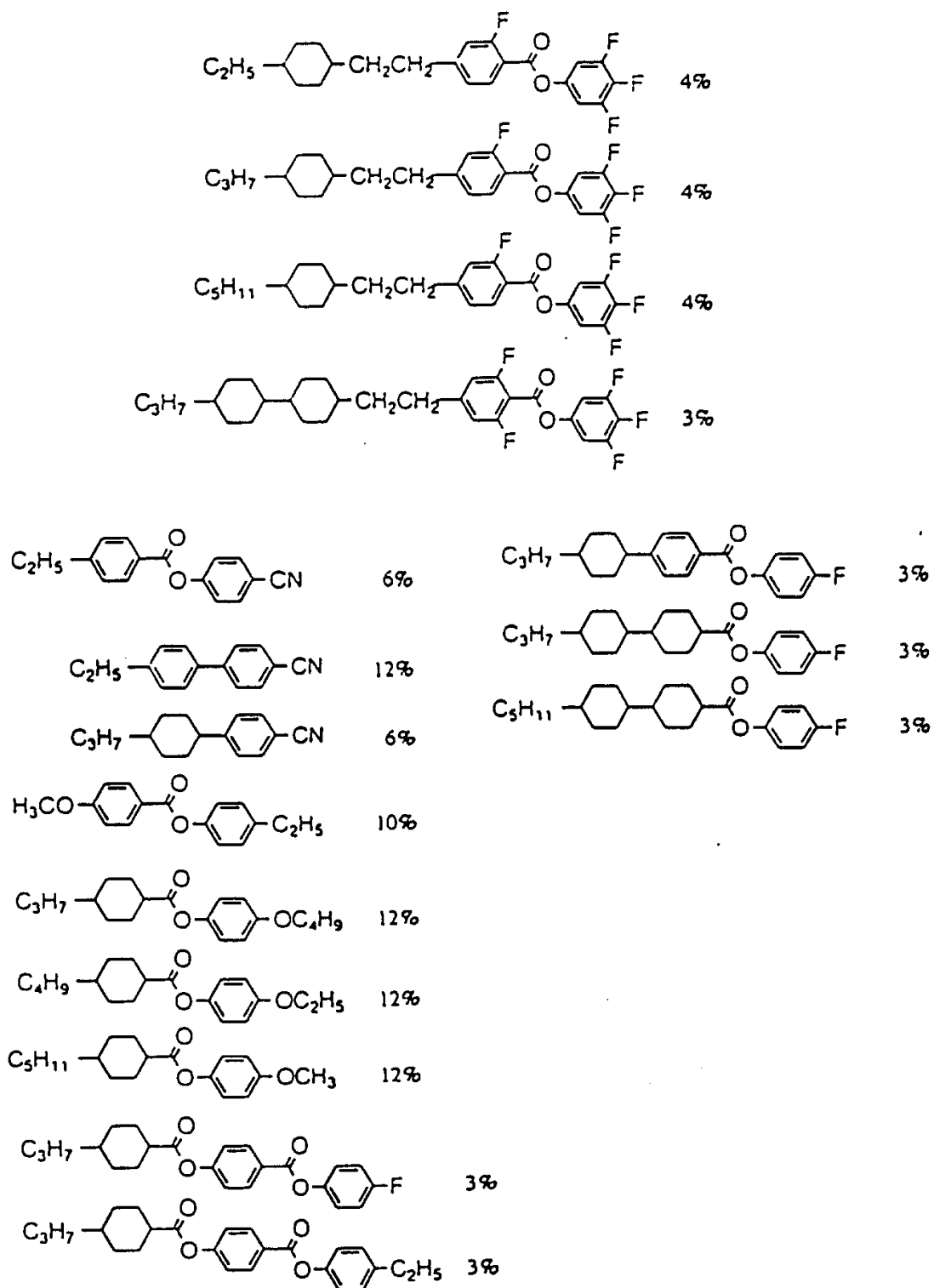
組成例13



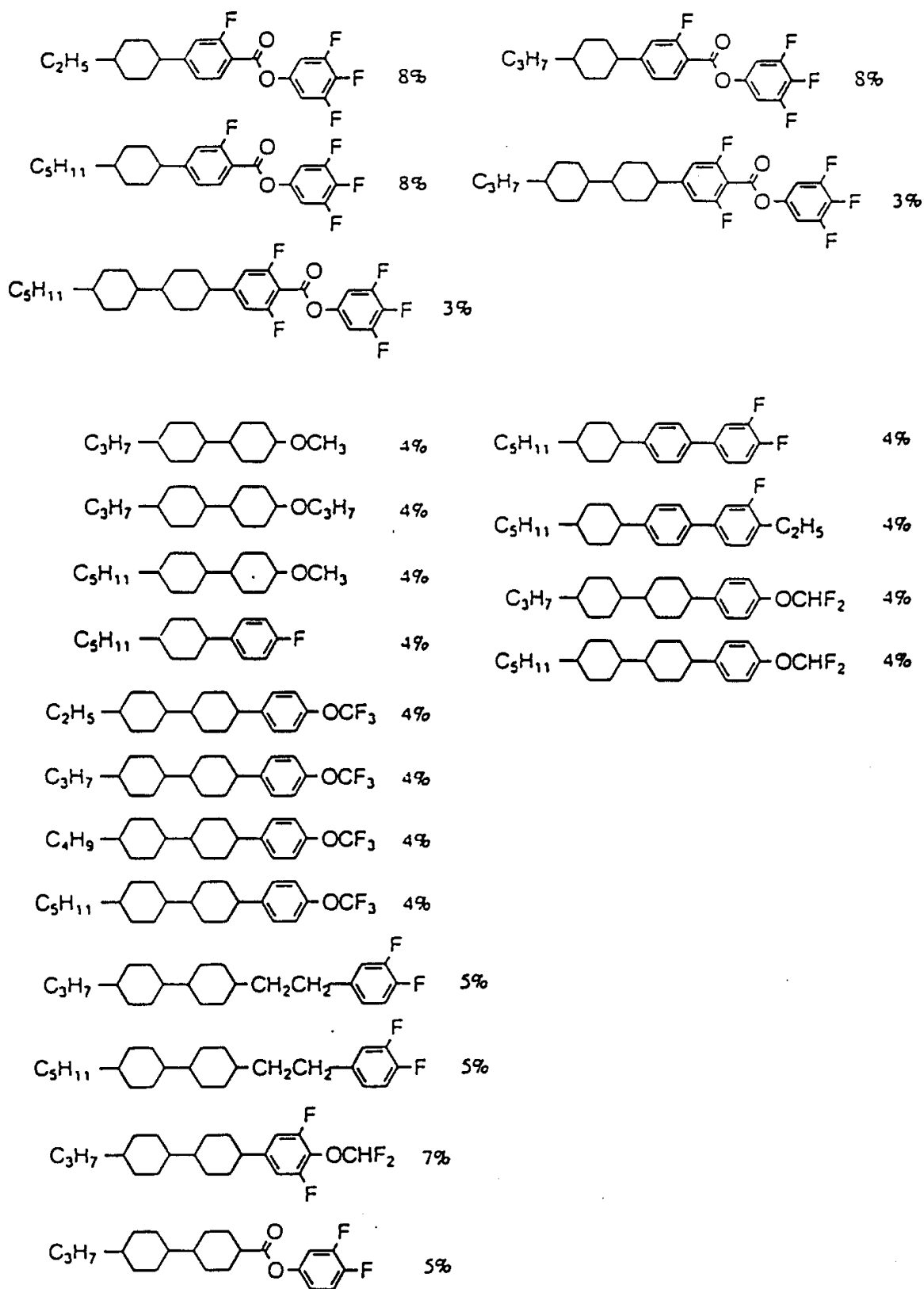
組成例14



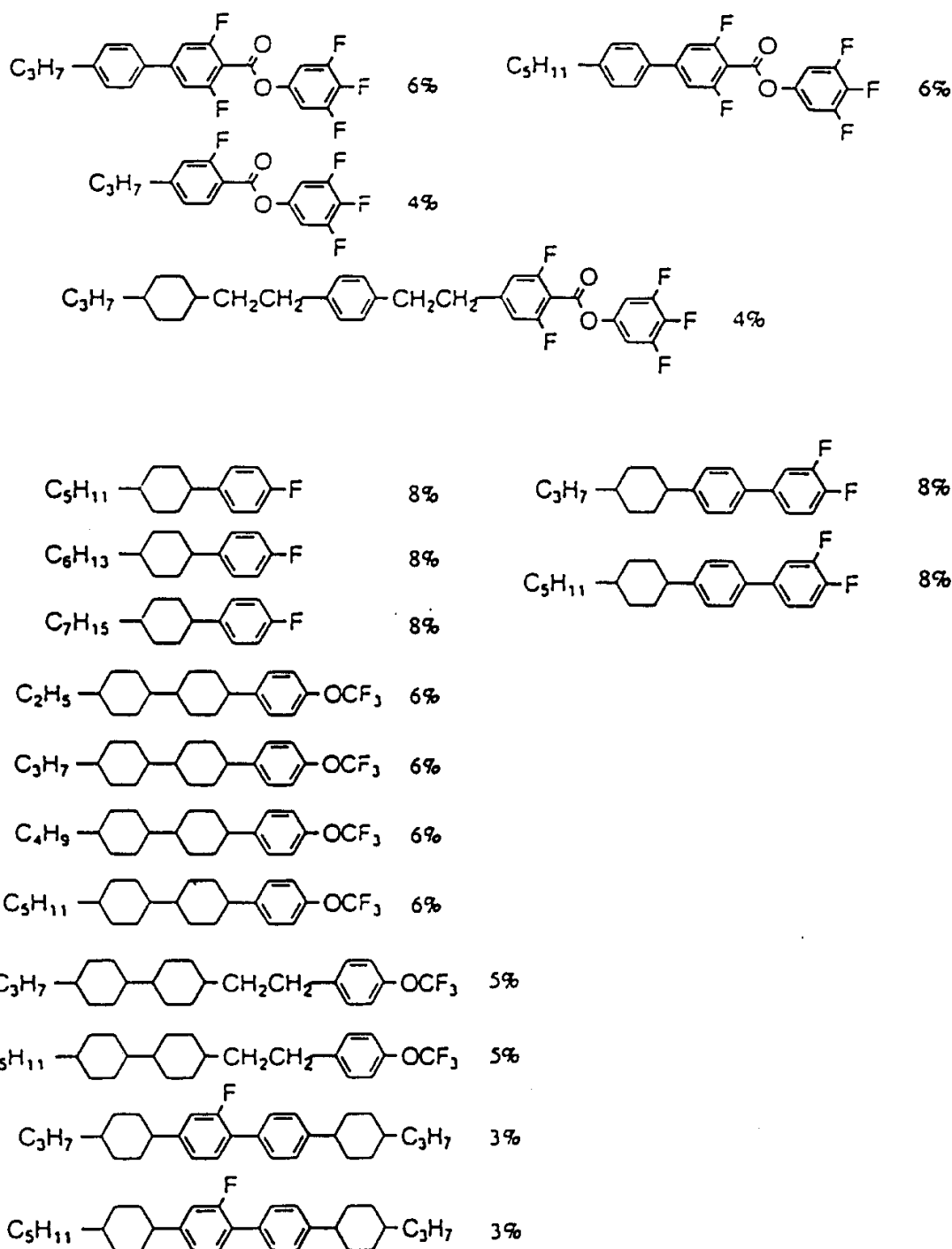
組成例15



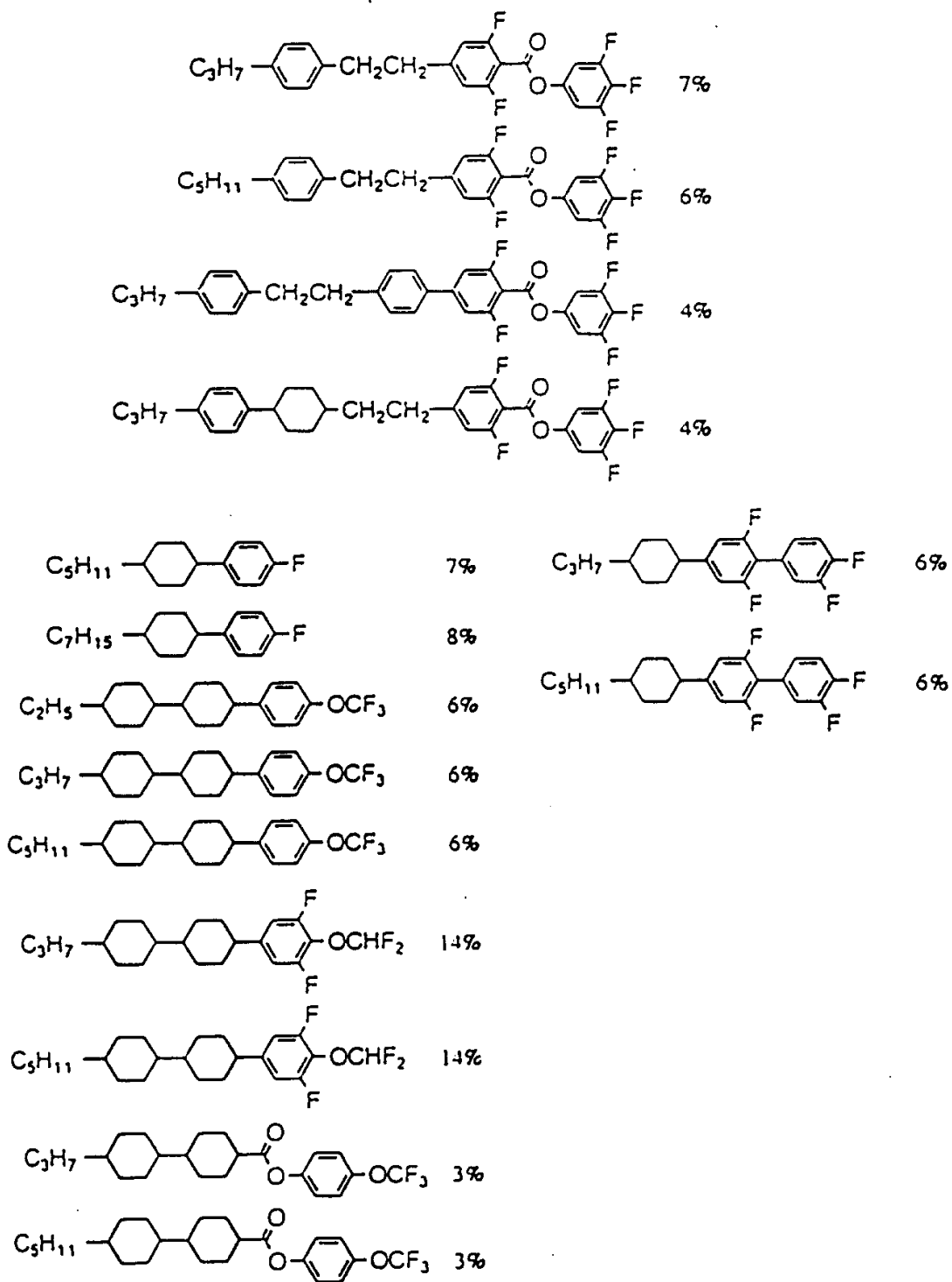
組成例16



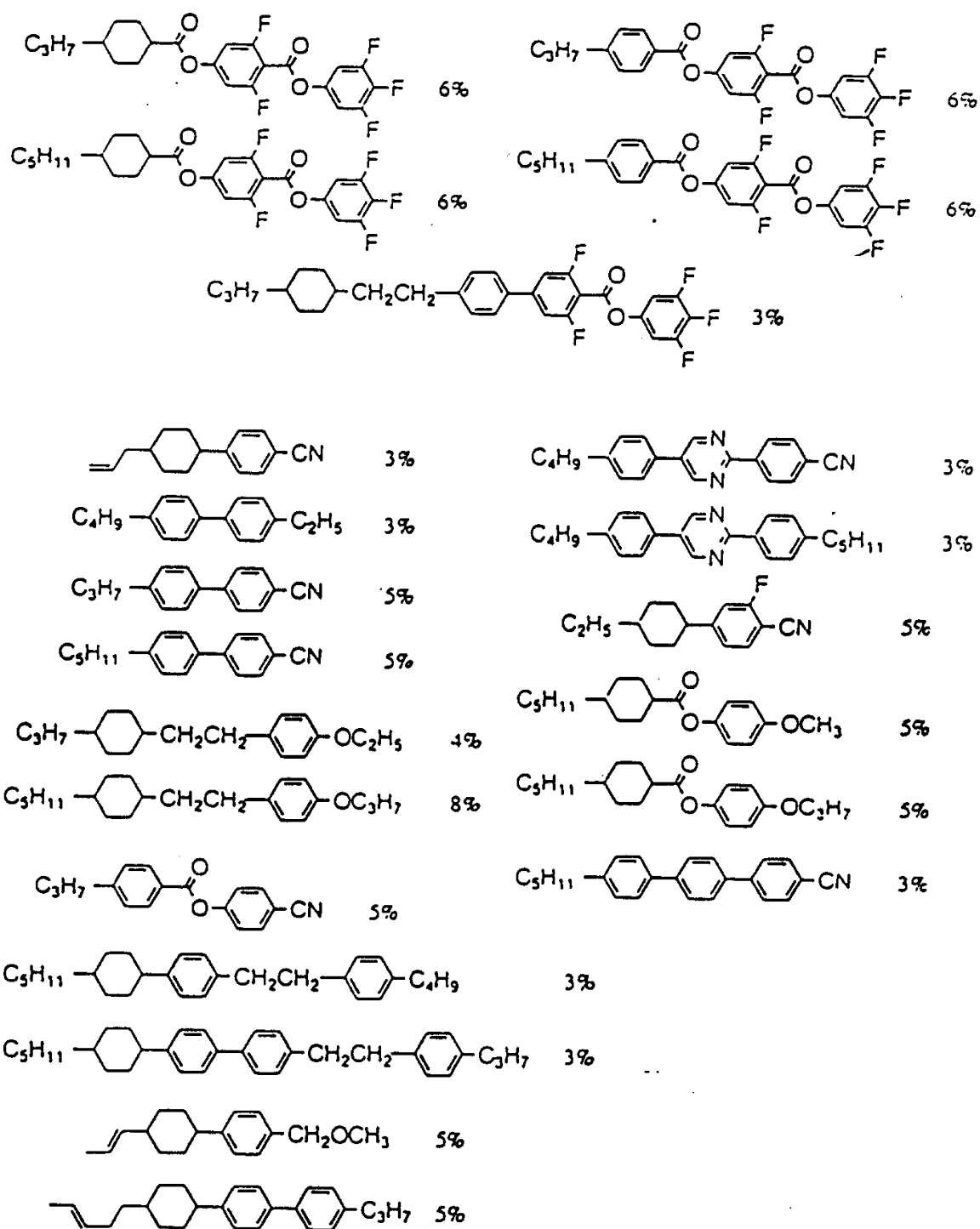
組成例17



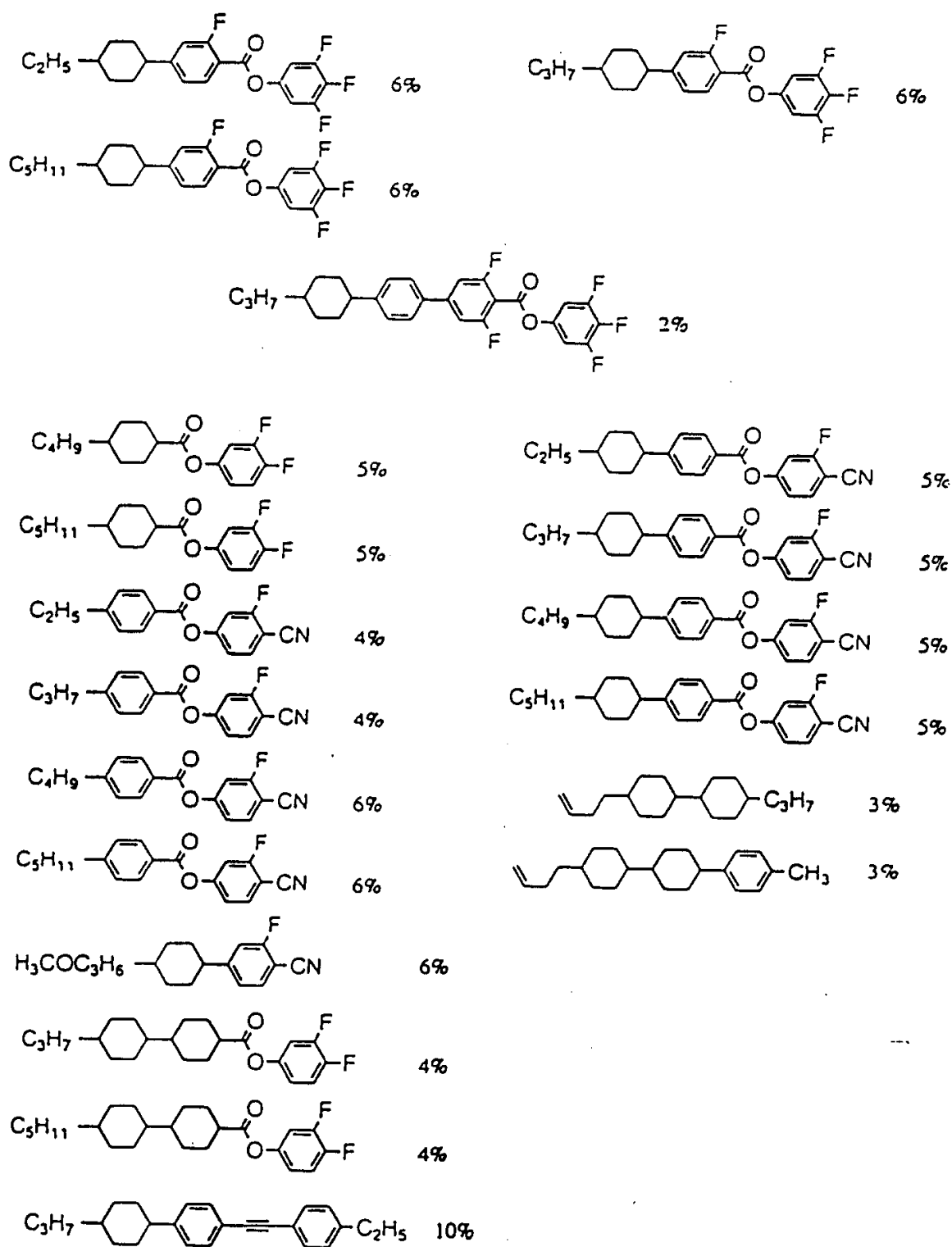
組成例18



組成例19

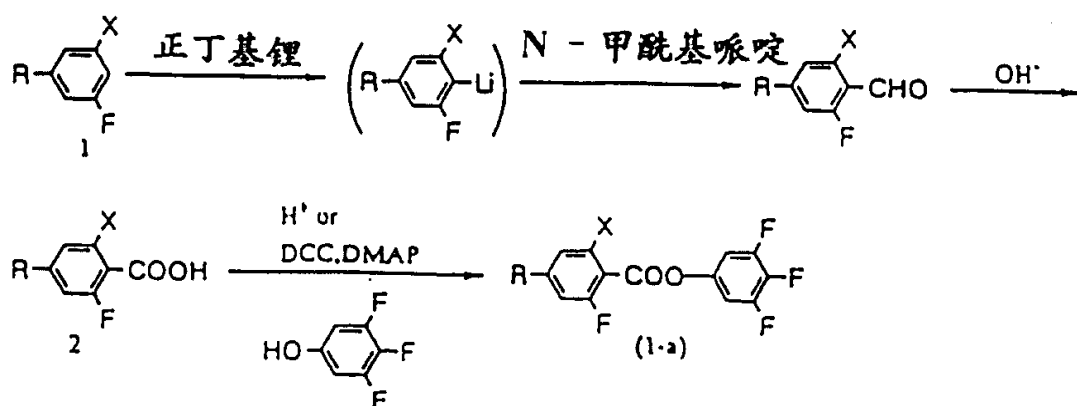


組成例20

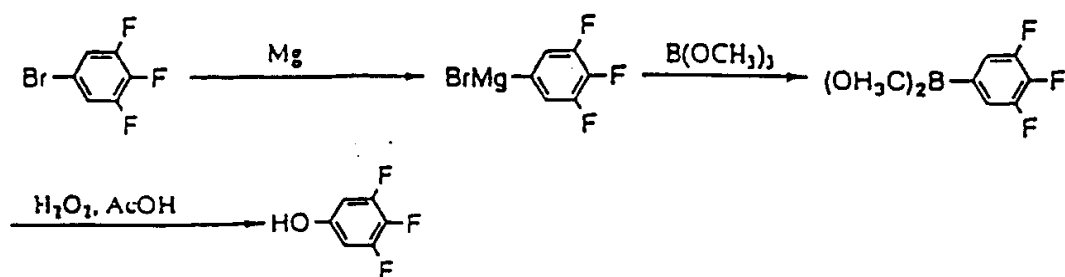


本发明的苯甲酸苯酯衍生物的制造方法

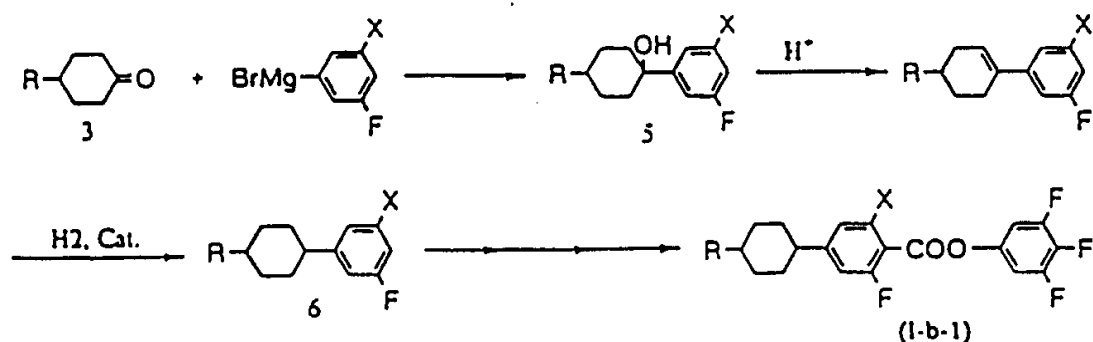
本发明的苯甲酸苯酯衍生物的制造方法, 例如作为优选化合物示出的通式组 (1 - a) 所示的化合物, 是以 3 - 氟烷基苯 1 作为合成原料, 使烷基锂等公知的锂化剂对其发生作用, 使其 4 位锂化, 然后使甲酰基吡啶、N, N - 二甲基甲酰胺等甲酰化剂发生作用, 得到醛衍生物, 使适当的氧化剂发生作用, 制成羧酸衍生物 2。使 CO₂ 对锂化体发生作用, 也可以制造上述 2。另外, 通过弗里德尔 - 克拉夫茨反应使草酰氯对上述 1 发生作用, 也可以得到上述 2 的酰氯衍生物。随后, 羧酸衍生物 2, 按照一般的酯化方法, 例如使用盐酸、硫酸等无机酸、对甲苯磺酸等有机酸、苯酚甲醛等非水性离子交换树脂作为酸催化剂, 或者用 N, N' - 二环己基碳二亚胺 (DCC) 作为催化剂, 与 3, 4, 5 - 三氟苯酚作用, 可以制造化合物 (1 - a)。另外, 使亚硫酸氯对 2 发生作用, 衍生成酰氯, 然后在吡啶等碱的存在下使 3, 4, 5 - 三氟苯酚发生作用, 也可以制造 (1 - a)。



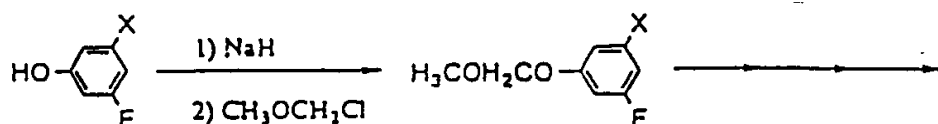
作为反应原料之一的 3, 4, 5 - 三氟苯酚, 可以用 3, 4, 5 - 三氟溴苯为起始物质制得。即, 按照 S.O. Lawesson 等人的方法 (J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 (1959)), 使叔丁基过氧化氢对由 3, 4, 5 - 三氟溴苯制得的格利雅试剂发生作用, 或者按照 R.L. Kidwell 等人的方法 (Org. Synth., 5, 918 (1973)), 用硼酸三烷基酯处理格利雅试剂, 生成硼酸酯衍生物, 然后用过氧化氢进行氧化处理, 即可制得。

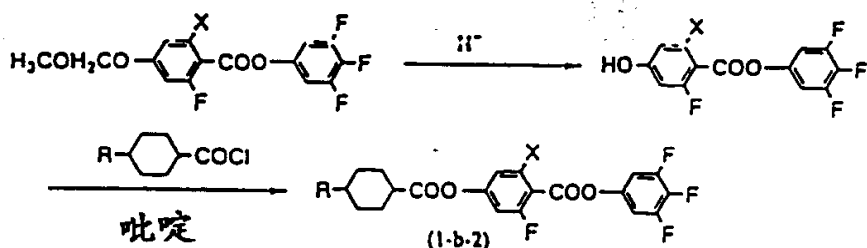


对于通式组 (1-b) 所示的化合物, 可以按下述工艺路线制造。即, 对于化合物 (1-b-1), 使由 3-氟溴苯衍生物 4 制成的格利雅试剂对烷基取代的环己酮 3 作用, 生成醇衍生物 5, 然后用盐酸、硫酸等无机酸、对甲苯磺酸等有机酸、苯酚甲醛等非水性离子交换树脂作为酸催化剂进行脱水反应, 然后在 Pt、Rh、Pd 等贵金属催化剂存在下进行接触加氢, 得到 1-(4-烷基环己基)-3-氟代苯衍生物 6。6 可以与上述化合物 (1-a) 制造的场合同样, 经由锂化生成羧酸衍生物, 通过与 3, 4, 5-三氟苯酚的酯化而制造。

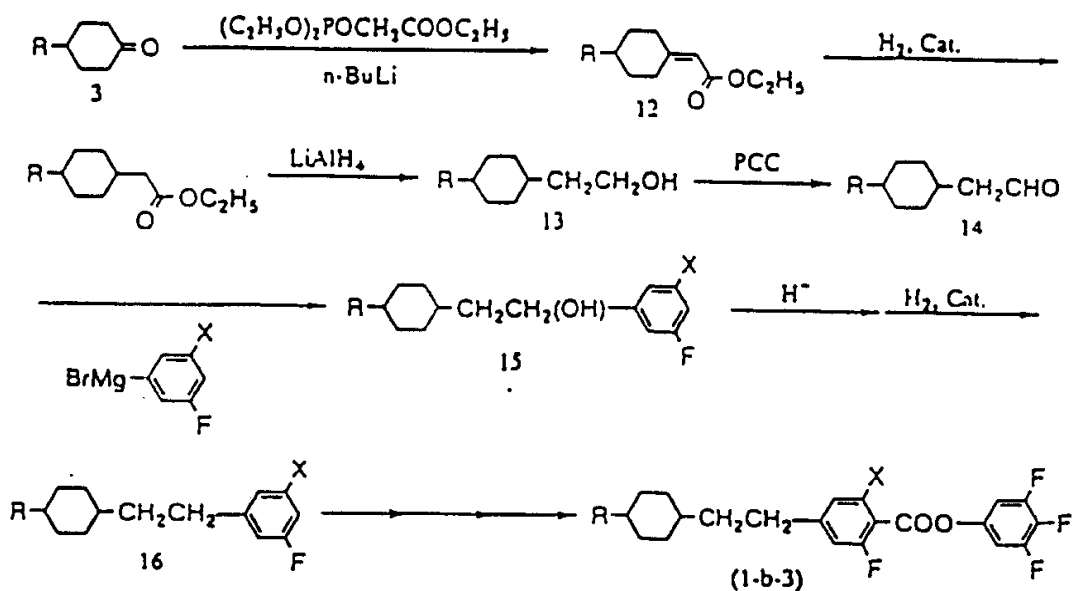


对于化合物 (1-b-2), 以 3-氟代苯酚衍生物 7 作为起始物质, 使氢化钠对 7 发生作用, 然后用氯甲基甲醚等保护酚羟基, 得到中间体 8。与上述化合物 (1-a) 制造的场合同样, 对该中间体 8 进行处理, 衍生出酯中间体 9。在盐酸、硫酸等无机酸存在下将该中间体 9 脱去保护, 然后在吡啶存在下使烷基环己基羧酸 11 与由草酰氯制得的酰氯发生作用, 即可制得目的物。



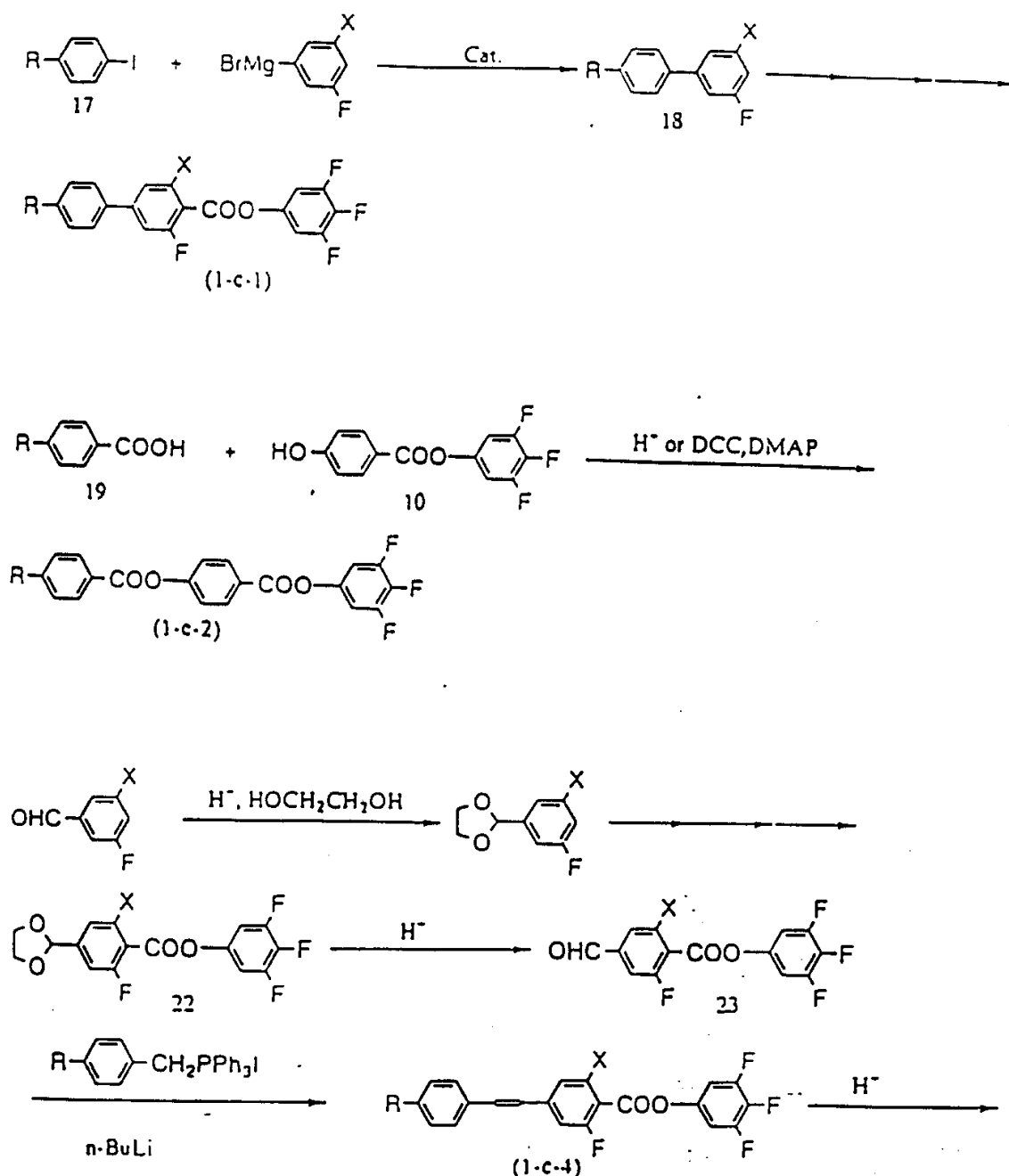


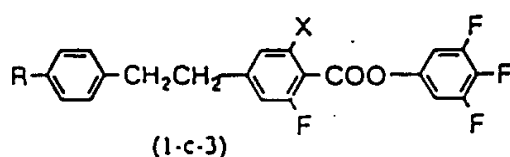
对于化合物 (1-b-3)，使二乙基膦基醋酸乙酯与烷基锂、乙醇钠、叔丁醇钾等碱发生作用，使制得的内酯化合物 (イリド) 与烷基取代环己酮 3 反应，制得 2 碳增碳的中间体 12，然后在 Pt、Rh、Pd 等贵金属催化剂存在下进行接触加氢，将烯烃还原，再用氢化铝将酯还原，得到醇衍生物 13。使吡啶鎓氯铬酸盐 (PCC) 对该醇衍生物 13 发生作用或用 DMSO (Swern 氧化) 对其进行氧化处理，得到醛衍生物 14。使该衍生物 14 与由上述 4 制得的格利雅试剂反应，形成醇体 15，以盐酸、硫酸等无机酸、对甲苯磺酸等有机酸、苯酚甲醛等非水性离子交换树脂作为酸催化剂进行脱水反应，然后在 Pt、Rh、Pd 等贵金属催化剂存在下进行接触加氢，制得 1-(4-烷基环己基)-2-(3-氟苯基)乙烷 16。与制造上述化合物 (1-a) 的场合同样，对 16 进行处理，即可制得化合物 (1-b-3)。



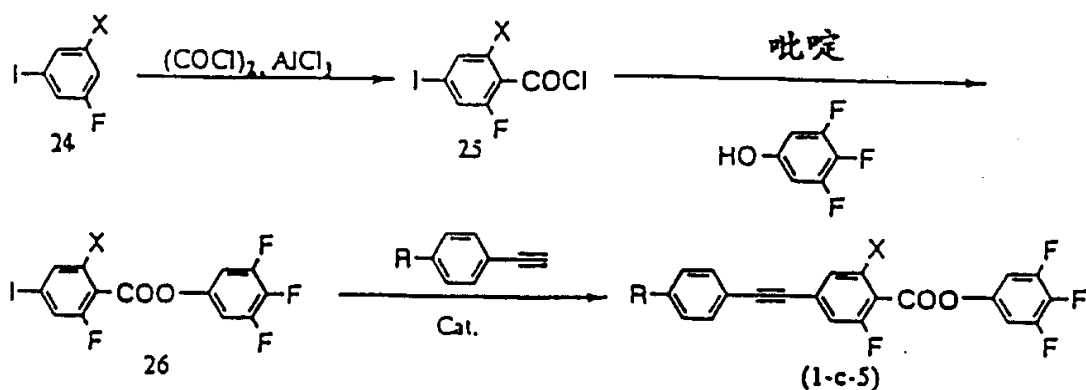
对于通式组 (1-c) 所示的化合物，可以按下述工艺路线制造。即，对于化合物 (1-c-1)，以 4-烷基碘代苯 17 为起始原料，在氯化钯等催化剂存在下使由 4 制得的格利雅试剂对 17 作用，得到联苯衍生物 18。与上述化合物 (1-a) 制造的场合同样，对 18 进行处理，即可制得化合物 (1-c-1)。另外，对于化合物 (1-c-2)，也可以通过上述化合物 10 与 4-烷基取代苯甲酸衍生物 19 的酯化来制造。对

于化合物 (1-c-3) 和化合物 (1-c-4), 以 3-氟苯甲醛 20 为起始物质, 在酸催化剂存在下用乙二醇保护醛, 然后与上述制造化合物 (1-a) 的场合同样进行处理, 衍生成酯体 22。该酯体 22 在甲酸、乙酸等酸催化剂存在下脱保护, 形成 23, 然后与由 4-烷基苄基碘制得的 Wittig 试剂偶联, 即可制得化合物 (1-c-4)。然后在 Pt、Rh、Pd 等贵金属催化剂存在下对 (1-c-4) 进行接触加氢, 即可制得 (1-c-3)。





另外, 对于化合物 (1-c-5), 通过弗里德尔-克拉夫茨反应使草酰氯对 3-氟碘代苯衍生物 24 发生作用, 生成酰氯 25, 然后在吡啶等碱存在下使三氟苯酚发生作用, 生成酯体 26。用公知的方法使该酯体 26 与 2-(4-烷基苯基)乙炔 27 偶联, 即可制得化合物 (1-c-5)。



对于通式组 (1-e) 所表示的化合物, 也可以通过上述反应操作来制造。例如, 对于化合物 (1-e-1) 和 (1-e-2), 可以按照与制造上述化合物 (1-c-1) 同样的反应路线, 使用 4-(4-烷基环己基)碘代苯 27 或 1-(4-烷基环己基)-2-(4-碘代苯基)乙烷 28 代替起始原料 17 来制造。对于上述以外的通式组 (1-e) 所表示的化合物, 也可以同样处理。另外, 对于通式组 (1-f) 所表示的化合物, 也可以通过选择起始物质, 将上述反应操作与其它已知的反应操作适当组合来制造。

实施例

下面通过实施例进一步说明本发明的苯甲酸苯酯衍生物的制造方法及其使用例, 但本发明不受这些实施例的限制。另外, 在下面的实施例中, Cr 表示结晶, N 表示向列相, S 表示碟状液晶相, Iso 表示各向同性液体, 相转变温度的单位全部是℃。

实施例 1

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - 丙基) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = n - C_3H_7$ 、 $m = n = 0$ 、 Z_1 和 Z_2 是共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

制造过程分为 2 个工序, 即 1) 经由锂化制造苯甲酸衍生物, 以及 2) 酯化。下面详细说明各个制造工序。

1) 制造 2 - 氯 - 4 - 丙基苯甲酸

在配备有温度计、氮气导入管和滴液漏斗的 300 ml 三口烧瓶中, 将 3 - 氯丙基苯 25.0 g (0.18 mol) 溶解在四氢呋喃 (以下简称 THF) 100 ml 中, 在氮气氛下一面用磁力搅拌器搅拌, 一面在丙酮 - 干冰冷冻剂中冷却至 -50°C 以下, 然后, 一面保持 -50°C 以下、一面用 30 分钟时间滴加正丁基锂己烷溶液 (1.62 M soln.) 133 ml (0.21 mol)。滴加完毕后, 在该温度下保持 2 小时并进行搅拌, 然后, 一面保持在 -50°C 以下、一面用 20 分钟滴加在 THF 30 ml 中溶解 1 - 甲酰基吡啶 30.5 g (0.27 mol) 的溶液。滴加完毕后, 用 40 分钟缓慢升温至室温, 滴加饱和氯化铵水溶液 50 ml, 结束反应。反应物用二乙醚 (100 ml $\times$ 3) 萃取, 水洗 (200 ml $\times$ 3) 后, 用无水硫酸镁干燥。减压浓缩萃取液, 得到 28.5 g 反应物 (茶褐色油状物)。用硅胶作填充剂、甲苯作展开溶剂的柱色谱处理反应物, 得到 20.9 g 2 - 氯 - 4 - 丙基苯甲醛 (无色油状物)。在配备有冷却管、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中, 将铬酸 12.6 g (0.126 mol) 溶解在醋酸 200 ml 和水 20 ml 的溶液中, 在室温下一面搅拌、一面用 15 分钟滴加将上述操作得到的苯甲醛衍生物 20.9 g 溶解于 20 ml 的醋酸中形成的溶液。滴加完毕后加热到 50°C , 在该温度下搅拌 5 小时。反应结束后将反应溶液添加到 200 ml 的冰水中, 用二乙醚 (150 ml $\times$ 2) 萃取。萃取液经水洗 (150 ml $\times$ 3) 后, 用无水硫酸镁干燥, 得到褐色结晶物 24.5 g。所得结晶物是 2 - 氯 - 4 - 丙基苯甲酸。

2) 制造 3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - 丙基) 苯甲酸酯

按公知方法进行酯化。即, 在配备有温度计、氮气导入管、滴液漏斗和碱阱的 300 ml 三口烧瓶中, 将上述 1) 的操作所得到的 2 - 氯 - 4 - 丙基苯甲酸 22.0 g 和吡啶 0.1 ml 溶解在甲苯 100 ml 中, 一面搅拌、

一面在室温下用10分钟滴加亚硫酸氯17.1g。滴加完毕后在水浴中加热至50℃，搅拌2小时。待反应溶液冷却到室温后，在水流吸气器减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯，使之浓缩，然后进行减压蒸馏，得到无色油状物22.0g。该产物是2-氯-4-丙基苯甲酰氯。然后在配备有温度计、氮气导入管、滴液漏斗和冷却管的200ml三口烧瓶中，添加3,4,5-三氯苯酚23.1g(0.156mol)、甲苯50ml和吡啶9.5g(0.12mol)，在室温下一面搅拌、一面用15分钟滴加在甲苯20ml中溶解2-氯-4-丙基苯甲酰氯22.0g的溶液。滴加后，一面在水浴上50℃加热保温、一面持续搅拌3小时进行熟成。冷却至室温后，向反应溶液中添加水50ml，将溶液转移到分液漏斗中，分离有机层后，用甲苯(100ml)萃取下层。合并萃取层后，依次用1N盐酸水溶液40ml、水(100ml×2)、饱和碳酸氢钠水溶液(50ml)和水(100ml×2)洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，减压浓缩，得到浅黄色结晶物29.1g。用硅胶作填充剂、甲苯作展开溶剂的柱色谱处理反应物，再由庚烷乙醚系混合溶剂中重结晶，得到无色结晶物18.6g。该产物是3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-丙基)苯甲酸酯。

按上述制造方法，用烷基链长不同的3-氯烷基苯代替3-氯丙基苯，可以制造下列的3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-烷基)苯甲酸酯。

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-甲基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-乙基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-丁基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-戊基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-己基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-庚基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-辛基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-壬基)苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-4-癸基)苯甲酸酯

另外，按上述制造方法，用3,5-二氯烷基苯代替3-氯丙基苯，可以制造下列的3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-烷基)苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 甲基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 乙基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 丙基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 丁基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 戊基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 己基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 庚基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 辛基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 壬基) 苯甲酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - 癸基) 苯甲酸酯

实施例 2

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = n - C_3H_7$, $m = 1$, Δ 表示亚环己基, $n = 0$, Z_1 和 Z_2 是共价键, $X = H$ 的化合物) 的制造

反应过程分为 2 个工序, 即 1) 制造 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯甲酸, 以及 2) 酯化。下面详细说明各制造工序。

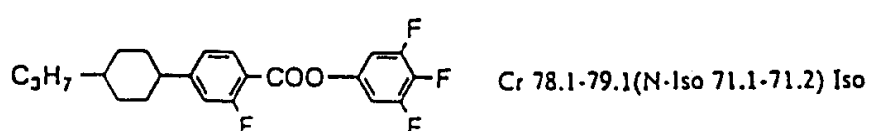
1) 制造 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯甲酸

在配备有温度计、冷却管、搅拌器的 1 L 三口烧瓶中, 添加乙二醇 400 ml、2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苄腈 40.0 g (163.0 mmol) 和溶解于等量的水中的氢氧化钠 (19.6 g, 489.1 mmol) 水溶液, 加热至 150℃, 搅拌 10 小时。一面搅拌反应溶液, 一面放冷至室温, 然后添加水 200 ml 和 6 N 盐酸水溶液 200 ml, 使系统成为酸性, 然后滤取析出的不溶物。用水充分洗净滤取物后, 减压干燥, 从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 30.5 g。该产物是 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯甲酸。

2) 制造 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)) 苯甲酸酯

在配备有温度计、冷却管、滴液漏斗和碱阱的三口烧瓶中, 将上述 1) 的操作所得到的 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯甲酸 20 g (75.7 mmol) 和吡啶 0.3 ml 溶解在甲苯 100 ml 中, 在室温下一面搅

拌、一面用10分钟滴加亚硫酰氯13.5 g (113.5 mmol)。滴加完毕后加热至60℃, 搅拌2小时。待反应溶液冷却到室温后, 在水流吸气器减压下馏去未反应的亚硫酰氯和甲苯, 使之浓缩, 残渣经过减压蒸馏, 分离bp 158-160℃/1.0 mmHg的馏分, 得到无色油状物19.2 g。该产物是2-氟-4-(反式-4-丙基环己基)苯甲酰氯。然后, 在配备有温度计、冷却管、滴液漏斗和搅拌器的200 ml三口烧瓶中, 添加3, 4, 5-三氟苯酚5.2 g (35 mmol)、吡啶3.0 g (38.0 mmol)和甲苯20 ml, 在室温下一面搅拌一面用15分钟滴加2-氟-4-(反式-4-丙基环己基)苯甲酰氯。滴加后在水浴中加热至60℃, 搅拌2小时。将反应溶液放冷至室温后添加水100 ml, 结束反应。分离反应溶液的甲苯层后, 用甲苯(50 ml × 2)萃取水层, 合并有机层后, 依次用1 N盐酸水溶液50 ml、水(50 ml × 2)、饱和碳酸氢钠水溶液50 ml和水(50 ml × 2)洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 减压浓缩得到褐色结晶状反应物23.1 g。用硅胶作填充剂、甲苯作展开溶剂的柱色谱处理反应物, 然后从庚烷中重结晶, 得到无色结晶物14.8 g。该产物是3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基环己基))苯甲酸酯。



按上述制造方法, 用烷基链长不同的2-氟-4-(反式-4-烷基环己基)苄腈代替2-氟-4-(反式-4-丙基环己基)苄腈, 可以制造下列3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-烷基环己基))苯甲酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-甲基环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-乙基环己基))苯甲酸酯 Cr 79.3-79.6 Iso

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 丁基环己基))
苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 戊基环己基))
苯甲酸酯 Cr 73.8-74.7 N 85.0-85.1 Iso

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 己基环己基))
苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 庚基环己基))
苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 辛基环己基))
苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 壬基环己基))
苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 癸基环己基))
苯甲酸酯

按上述制造方法, 用 2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 苄腈代替 2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 甲基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 丁基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 戊基环己基)) 苯甲酸酯 Cr 76.8-77.1 (N 63.1-63.8) I

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - 己基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - 庚基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - 辛基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - 壬基环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - 癸基环己基)) 苯甲酸酯

实施例 3

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基)环己基)) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = C_4H_7$ 、 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、A 表示亚环己基、 Z_1 和 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

在配备有搅拌器、温度计和冷却管的 300 ml 的三口烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基)环己基) 苄腈 10 g (38.9 mmol) 和氢氧化钠 3.9 g (97.1 mmol) 溶解在等量的水中形成的水溶液 5 ml 加热溶解于乙二醇 100 ml 中, 保持在 180 °C 并搅拌 5 小时。冷却到室温后添加 50 ml 水和 6 N 盐酸水溶液 20 ml, 滤取析出的结晶物。用水反复洗涤滤取物后进行干燥, 然后从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 9.8 g。该结晶物是 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基)环己基) 苯甲酸。然后, 在配备有搅拌器、温度计、滴液漏斗和氮气导入管的 500 ml 的三口烧瓶中, 在室温下一面搅拌上述操作得到的 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基)环己基) 苯甲酸 9.8 g (35.4 mmol)、二环己基碳化二亚胺 8.0 g (38.9 mmol) 和 4 - 二甲氨基吡啶 0.13 g (1.1 mmol), 一面使之悬浮于二氯甲烷 200 ml 中, 用 5 分钟时间滴加 3, 4, 5 - 三氟苯酚 6.8 g (46.0 mmol), 滴加完毕后在室温下搅拌 10 小时。向反应溶液中添加 100 ml, 结束反应, 滤取二氯甲烷不溶物后, 分离反应溶液的二氯甲烷层, 然后用二氯甲烷 100 ml 萃取水层。合并有机层后, 水洗 (100 ml $\times$ 3), 用无水硫酸镁干燥, 减压浓缩后得到浅黄色结晶状反应物 9.4 g。以甲苯为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应物, 再从甲苯 - 庚烷混合溶剂中重结晶, 得到无色结晶

物 4. 9 g. 该结晶物是 3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基) 环己基)) 苯甲酸酯。

按照上述制造方法, 用烷基的链长或烷基链上的烯烃的位置不同的 2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 链烯基) 环己基) 苄腈代替 2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (3 - 丁烯基) 环己基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 链烯基) 环己基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 1 - 丁烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 2 - 丁烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 1 - 戊烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 2 - 戊烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 3 - 戊烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (4 - 戊烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 1 - 己烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 2 - 己烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 3 - 己烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - ((E) - 4 - 己烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (5 - 己烯基) 环己基)) 苯甲酸酯

按照上述制造方法, 用烷基的链长或烷基链上的链烯位置不同的 2, 6

-二氯-4-(反式-4-((E)-链烯基)环己基)苄腈代替2-氯-4-(反式-4-(3-丁烯基)环己基)苄腈,可以制造下列的3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-链烯基)环己基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-1-丁烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-2-丁烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-1-戊烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-2-戊烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-3-戊烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-(4-戊烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-1-己烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-2-己烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-3-己烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-((E)-4-己烯基)环己基))苯甲酸酯

3,4,5-三氯苯基-(2,6-二氯-4-(反式-4-(5-己烯基)环己基))苯甲酸酯

实施例4

3,4,5-三氯苯基-(2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基))苯甲酸酯((1)式中 $R_1 = n - C_3H_7$ 、 $m = 1$ 、A表示亚环己基、 $n = 0$ 、 $Z_1 = -CH_2CH_2-$ 、 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物)

的制造

制造过程分为2个工序，即1)制造2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酰氯，以及2)通过酯化制造3,4,5-三氯苯基-(2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基))苯甲酸酯。下面详细说明各个制造工序。

1) 制造2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酰氯

在装有搅拌器、温度计和冷却管的300 ml三口烧瓶中，将2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苄腈19.5 g (71.0 mmol)和溶解于等量的水中的氢氧化钠71. g (177.0 mmol)水溶液溶解在乙二醇100 ml中，一面在150℃下加热一面搅拌8小时。将反应溶液放冷至室温后，添加水100 ml、6 N盐酸水溶液40 ml，滤取析出的不溶物。用水300 ml洗涤滤取物后，减压干燥，再从甲苯中重结晶，得到无色结晶物16.6 g。该产物是2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酸。然后在装有温度计和滴液漏斗的300 ml茄形烧瓶中，将上述操作得到的2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酸16.6 g (57.0 mmol)和吡啶0.5 g溶解在甲苯100 ml中，一面用磁力搅拌器搅拌、一面加热至40℃，然后保持在40℃、用10分钟滴加亚硫酸氯10.2 g (86.0 mmol)。滴加完毕后，在该温度下搅拌1.5小时。在吸气器减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯，浓缩反应液。然后利用减压蒸馏提纯浓缩的残渣，得到无色油状物15.7 g。该油状产物是2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酰氯。

2) 制造3,4,5-三氯苯基-(2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基))苯甲酸酯

在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的200 ml三口烧瓶中及氮气氛下，将3,4,5-三氯苯酚9.8 g (66.3 mmol)溶解在甲苯50 ml，添加吡啶5.8 g (72.9 mmol)后，在室温下一面搅拌、一面用20分钟滴加上述1)中合成的2-氯-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯甲酰氯15.7 g (51.0 mmol)。滴加后温度保持在60℃熟成2小时，然后向反应溶液中添加水100 ml，结束

反应。分离反应溶液的甲苯层，用甲苯 100 ml 萃取水层。合并有机层后，依次用水 100 ml、饱和碳酸氢钠水溶液 50 ml 和水 (100 ml × 2) 洗涤，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得到反应物 19.9 g。以甲苯作为展开溶剂，用硅胶柱色谱提纯反应物，由甲苯-庚烷混合溶剂中重结晶，得到无色结晶物 12.9 g。该产物是 3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基))苯甲酸酯。

按照上述制造方法，使用烷基的链长不同的 2-氟-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基)苄腈代替 2-氟-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苄腈，可以制造下列的 3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基))苯甲酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-甲基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-乙基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-丁基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-戊基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-己基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-庚基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-辛基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-壬基环己基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-(2-(反式-4-癸基环己基)乙基))苯甲酸酯

另外，按照上述制造方法，使用烷基的链长不同的 2, 6-二氟-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基)苄腈代替 2-氟-(2-(反式-4-

-丙基环己基)乙基)苄腈,可以制造下列的3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基))苯甲酸酯。

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-甲基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-乙基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-丁基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-戊基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-己基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-庚基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-辛基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-壬基环己基)乙基))苯甲酸酯

3,4,5-三氟苯基-(2,6-二氟-(2-(反式-4-癸基环己基)乙基))苯甲酸酯

实施例5

3,4,5-三氟苯基-(3-氟-4'-丙基联苯基)羧酸酯((1)式中 $R_1 = n-C_3H_7$ 、 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、A表示1,4-亚苯基、 Z_1 和 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物)的制造

在300 ml的茄形烧瓶中,将2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸15 g (58.1 mmol)溶解在甲苯60 ml中,添加吡啶0.2 g,一面搅拌、一面在室温下用10分钟滴加亚硫酸氯8.9 g (75.5 mmol)。滴加完毕后,在热浴中加热至60℃,保持该温度反应2小时。在吸气器

减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯，浓缩反应溶液，然后减压蒸馏，得到酰基氯衍生物（无色油状物 14.6 g）。然后，在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的 200 ml 三口烧瓶中及氮气氛下，将 3, 4, 5-三氟苯酚 10.2 g (68.6 mmol) 和吡啶 4.4 g 溶解在甲苯 50 ml (55.4 mmol) 中，一面搅拌、一面用 20 分钟滴加酰基氯衍生物 14.6 g (52.8 mmol)。滴完后温浴保持在 60℃ 熟成 2 小时，然后向反应溶液中添加水 100 ml，结束反应。分离反应溶液的甲苯层后，用甲苯 100 ml 萃取水层。混合有机层后，依次用水 100 ml、饱和碳酸氢钠水溶液 50 ml 和水 (100 ml × 2) 洗涤，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得到反应产物 18.2 g。以甲苯作为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应产物，由甲苯-庚烷混合溶剂中重结晶，得到无色结晶物 11.3 g。该结晶物是 3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-丙基联苯基)羧酸酯。

按照上述制造方法，用烷基的链长不同的 2-氟-4-(4-烷基苯基)苯甲酸代替 2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸，可以制造下列的 3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-烷基联苯基)羧酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-甲基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-乙基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-丁基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-戊基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-己基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-庚基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-辛基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-壬基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3-氟-4'-癸基联苯基)羧酸酯

另外，按照上述制造方法，使用 2, 6-二氟-4-(4-烷基苯基)苯甲酸代替 2-氟-4-(4-丙基苯基)苯甲酸，可以制造下列的 3, 4, 5-三氟苯基-(3, 5-二氟-4'-烷基联苯基)羧酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(3, 5-二氟-4'-甲基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(3, 5-二氟-4'-乙基联苯基)羧酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 丙基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 丁基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 戊基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 己基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 庚基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 辛基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 壬基联苯基) 羧酸酯
 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (3, 5 - 二氟 - 4' - 癸基联苯基) 羧酸酯

实施例 6

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (2 - (4 - 丙基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = n - C_3H_7$ 、 $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 Δ 表示 1, 4 - 亚苯基、 $Z_1 = -CH_2CH_2-$ 、 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

在 300 ml 的茄形烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (2 - (4 - 丙基苯基) 乙基) 苯甲酸 15 g (52.4 mmol) 溶解在甲苯 80 ml 中, 添加吡啶 0.2 g, 一面搅拌、一面在室温下用 10 分钟滴加亚硫酸氯 8.1 g (68.1 mmol)。滴加完毕后, 在热浴中加热至 60℃, 保持该温度反应 2 小时。在吸气器减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯, 浓缩反应溶液, 然后减压蒸馏, 得到酰基氯衍生物 (无色油状物 13.9 g)。然后, 在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的 200 ml 三口烧瓶中及氮气氛下, 将 3, 4, 5 - 三氟苯酚 8.8 g (59.3 mmol) 和吡啶 3.9 g (50.2 mmol) 溶解在甲苯 50 ml 中, 一面搅拌、一面用 15 分钟滴加酰基氯衍生物 13.9 g (45.6 mmol)。滴完后温浴保持在 60℃ 熟成 2 小时, 然后向反应溶液中添加水 100 ml, 结束反应。分离反应溶液的甲苯层后, 用甲苯 100 ml 萃取水层。混合有机层后, 依次用水 100 ml、饱和碳酸氢钠水溶液 50 ml 和水 (100 ml $\times$ 2) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得到反应产物 13.7 g。以甲苯作为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应产物, 由甲苯 - 庚烷混合溶剂中重结晶, 得到无色结晶物 8.6 g。该结晶物是 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (2 - (4 - 丙基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯。

按照上述制造方法，用烷基的链长不同的 2-氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基)苯甲酸代替 2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基)苯甲酸，可以制造下列的 3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基))苯甲酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-甲基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-乙基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-丁基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-戊基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-己基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-庚基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-辛基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-壬基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(2-(4-癸基苯基)乙基))苯甲酸酯

按照上述制造方法，用烷基的链长不同的 2, 6-二氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基)苯甲酸代替 2-氟-4-(2-(4-丙基苯基)乙基)苯甲酸，可以制造下列的 3, 4, 5-三氟苯基-(2, 6-二氟-4-(2-(4-烷基苯基)乙基))苯甲酸酯。

3, 4, 5-三氟苯基-(2, 6-二氟-4-(2-(4-甲基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5-三氟苯基-(2, 6-二氟-4-(2-(4-乙基苯基)乙基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 丙基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 丁基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 戊基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 己基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 庚基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 辛基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 壬基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (2 - (4 - 癸基苯基) 乙基)) 苯甲酸酯

实施例 7

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = C_2H_5$ 、 $m = n = 1$ 、A、B 一起表示 1, 4 - 亚环己基、 Z_1 和 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

在装有搅拌器、温度计和冷却管的 300 ml 三口烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 环己基)) 苄腈 10 g (31.9 mmol) 和氢氧化钠 3.2 g (79.8 mmol) 溶解在等量的水中而形成的水溶液 5 ml 加热溶解在乙二醇 100 ml 中, 保持在 180℃ 搅拌 5 小时。冷却到室温后, 添加水 50 ml 和 6 N 盐酸水溶液 20 ml, 滤取析出的结晶物。反复用水洗涤滤取物, 然后干燥, 再从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 9.8 g。该结晶物是 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 环己基) 苯甲酸。

在 300 ml 的茄形烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4

- 乙基环己基) 环己基) 苯甲酸 9.8 g (29.3 mmol) 溶解在甲苯 100 ml 中, 添加吡啶 0.2 g, 一面搅拌、一面在室温下用 3 分钟滴加亚硫酰氯 4.5 g (38.1 mmol)。滴加完毕后, 温浴加热至 60℃, 保持该温度反应 2 小时。在吸气器减压下馏去未反应的亚硫酰氯和甲苯, 浓缩反应溶液, 然后减压蒸馏, 得到酰基氯衍生物 (无色结晶物 8.5 g)。然后, 在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的 200 ml 三口烧瓶中及氮气氛下, 将 3, 4, 5 - 三氟苯酚 4.3 g (29.2 mmol) 和吡啶 2.1 g (26.7 mmol) 溶解在甲苯 50 ml 中, 一面搅拌、一面用 10 分钟滴加酰基氯衍生物 8.5 g (24.3 mmol)。滴完后在热浴中保持在 60℃ 熟成 2 小时, 然后向反应溶液中添加水 100 ml, 结束反应。分离反应溶液的甲苯层后, 用二乙醚 100 ml 萃取水层。混合有机层后, 依次用水 100 ml、2 N 氢氧化钠水溶液 50 ml 和水 (100 ml × 2) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得到反应产物 9.7 g。以甲苯作为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应产物, 由甲苯-庚烷混合溶剂中重结晶, 得到无色结晶物 5.7 g。该结晶物是 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯。

按照上述制造方法, 用烷基的链长不同的 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 环己基) 苄腈代替 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 环己基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 甲基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯 Cr 110.1-110.9 N 248.9-249.7 Iso

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 丁基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 戊基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 己

基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 庚基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 辛基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 壬基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 癸基环己基)环己基))苯甲酸酯

另外, 按照上述制造方法, 使用烷基的链长不同的2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基)环己基)苜腈代替2 - 氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基)环己基)苜腈, 可以制造下列的3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 烷基环己基)环己基))苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 甲基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 乙基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 丁基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 戊基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 己基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 庚基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氯苯基 - (2, 6 - 二氯 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 辛基环己基)环己基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 壬基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (反式 - 4 - (反式 - 4 - 癸基环己基) 环己基)) 苯甲酸酯

实施例 8

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = C_3H_7$ 、 $m = n = 1$ 、 Δ 表示 1, 4 - 亚环己基、B 表示 1, 4 - 亚苯基、 Z_1 和 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

在装有搅拌器、温度计和冷却管的 200 ml 三口烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基) 苜腈 5 g (15.6 mmol) 和氢氧化钠 1.6 g (38.9 mmol) 加热溶解在乙二醇 50 ml 中, 保持在 180 °C 搅拌 5 小时。冷却到室温后, 添加水 30 ml 和 6 N 盐酸水溶液 15 ml, 滤取析出的结晶物。反复用水洗涤滤取物, 然后干燥, 再从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 4.1 g。该结晶物是 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基) 苯甲酸。

在 200 ml 的茄形烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基) 苯甲酸 4.1 g (11.9 mmol) 溶解在甲苯 50 ml 中, 添加吡啶 0.1 g 后, 一面搅拌、一面在室温下滴加亚硫酸氯 1.8 g (15.5 mmol)。滴加完毕后, 温浴加热至 60 °C, 保持该温度反应 2 小时。在吸气器减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯, 浓缩反应溶液。然后, 在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的 100 ml 三口烧瓶中及氮气气氛下, 将 3, 4, 5 - 三氟苯酚 2.5 g (16.7 mmol) 和吡啶 1.1 g (13.1 mmol) 溶解在甲苯 30 ml 中, 一面搅拌、一面用 5 分钟滴加上述操作得到的浓缩物。滴加完毕后温浴保持在 60 °C 熟成 2 小时, 然后向反应溶液中添加水 50 ml, 结束反应。分离反应溶液的甲苯层后, 用二乙醚 100 ml 萃取水层。混合有机层后, 依次用水 100 ml、2 N 氢氧化钠水溶液 50 ml 和水 (100 ml $\times$ 2) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得到反应物 4.1 g。以甲苯作为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应物, 由甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 3.0 g。该结晶物是 3, 4,

5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯。

按照上述制造方法, 用烷基的链长不同的 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 苯基) 苄腈代替 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 甲基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丁基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 戊基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 己基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 庚基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 辛基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 壬基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 癸基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯

另外, 按照上述制造方法, 使用烷基的链长不同的 2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 苯基) 苄腈代替 2 - 氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苯基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 苯基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 甲

基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 乙基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 丁基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 戊基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 己基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 庚基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 辛基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 壬基环己基)苯基))苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (反式 - 4 - 癸基环己基)苯基))苯甲酸酯

实施例 9

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 丙基环己基)乙基)苯基))苯甲酸酯 ((1) 式中 $R_1 = C_3H_7$ 、 $m = n = 1$ 、A 表示 1, 4 - 亚环己基、B 表示 1, 4 - 亚苯基、 $Z_1 = -CH_2CH_2-$ 、 Z_2 表示共价键、 $X = H$ 的化合物) 的制造

在装有搅拌器、温度计和冷却管的 200 ml 三口烧瓶中, 将 2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 丙基环己基)乙基)苯基))苄腈 8 g (22.9 mmol) 和氢氧化钠 2.3 g (57.3 mmol) 加热溶解在乙二醇 50 ml 中, 保持在 180℃ 搅拌 5 小时。冷却到室温后, 添加水 30 ml 和 6 N 盐酸水溶液 15 ml, 滤取析出的结晶物。反复用水洗涤滤取物, 然后干燥, 再从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物 7.3 g。该结晶物是 2 -

氯-4-(4-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯基)苯甲酸。

在200 ml 的茄形烧瓶中, 将2-氯-4-(4-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯基)苯甲酸7.3 g (19.9 mmol) 溶解在甲苯50 ml 中, 添加吡啶0.1 g 后, 一面搅拌、一面在室温下滴加亚硫酸氯3.1 g (25.9 mmol)。滴加完毕后, 温浴加热至60℃, 保持该温度反应2小时。在吸气器减压下馏去未反应的亚硫酸氯和甲苯, 浓缩反应溶液。然后, 在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和滴液漏斗的100 ml 三口烧瓶中及氮气氛下, 将3, 4, 5-三氯苯酚3.8 g (25.9 mmol) 和吡啶1.7 g (21.9 mmol) 溶解在甲苯30 ml 中, 一面搅拌、一面用5分钟滴加上述操作得到的浓缩物。滴加完毕后温浴保持在60℃熟成2小时, 然后向反应溶液中添加水50 ml, 结束反应。分离反应溶液的甲苯层后, 用二乙醚100 ml 萃取水层。混合有机层后, 依次用水100 ml、2 N 氢氧化钠水溶液50 ml 和水(100 ml × 2) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩后得到反应物6.7 g。以甲苯作为展开溶剂、用硅胶柱色谱提纯反应物, 从甲苯中重结晶, 得到无色结晶物3.7 g。该结晶物是3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯。

按照上述制造方法, 用烷基的链长不同的2-氯-4-(4-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基)苯基)苄腈代替2-氯-4-(4-(2-(反式-4-丙基环己基)乙基)苯基)苄腈, 可以制造下列的3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-烷基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-甲基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-乙基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-丁基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5-三氯苯基-(2-氯-4-(4-(2-(反式-4-戊基环己基)乙基)苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 己基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 庚基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 辛基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 壬基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 癸基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

另外, 按照上述制造方法, 使用烷基的链长不同的 2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 乙基) 苯基) 苄腈代替 2 - 氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 乙基) 苯基) 苄腈, 可以制造下列的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 烷基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯。

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 甲基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 乙基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 丁基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 戊基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 己基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 庚基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 -

4 - 辛基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 壬基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2, 6 - 二氟 - 4 - (4 - (2 - (反式 - 4 - 癸基环己基) 乙基) 苯基)) 苯甲酸酯

实施例 10 (使用例 1)

4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苜腈	2 4 %
(重量、 以下相同)	
4 - (反式 - 4 - 戊基环己基) 苜腈	3 6 %
4 - (反式 - 4 - 庚基环己基) 苜腈	2 5 %
4 - (4 - 丙基苯基) 苜腈	1 5 %

由上述成分组成的液晶组合物的向列型液晶的透明点(C_p)是 72.4°C 。将该液晶组合物封入 cell 厚 $9\mu\text{m}$ 的 TN cell (扭曲向列 cell) 中的液晶元件的工作阈值电压(V_{th})是 1.78V , 介电常数各向异性值($\Delta\epsilon$)是 $+11.0$, 折射率各向异性值(Δn)是 0.137 , 20°C 下的粘度(η_{20})是 27.0 厘泊。

以该液晶组合物作为母液晶, 在 85 份该母液晶中混合 15 份实施例 2 所示的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 丙基环己基)) 苯甲酸酯, 测定其物性值, 结果是 C_p : 70.3°C 、 V_{th} : 1.45V 、 $\Delta\epsilon$: 13.3 、 Δn : 0.133 、 η_{20} : 32.8 厘泊。另外, 将该组合物在 -20°C 的冷藏箱中放置 20 天, 未发现析出结晶。

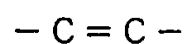
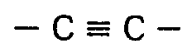
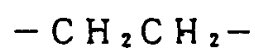
实施例 11 (使用例 2)

以使用例 1 中的组合物作为母液晶, 在 85 份该母液晶中混合 15 份实施例 2 中所示的 3, 4, 5 - 三氟苯基 - (2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 戊基环己基)) 苯甲酸酯, 测定其物性值, 结果是 C_p : 71.4°C 、 V_{th} : 1.47V 、 $\Delta\epsilon$: 12.9 、 Δn : 0.133 、 η_{20} : 32.5 厘泊。另外, 将该组合物在 -20°C 的冷藏箱中放置 20 天, 未发现析出结晶。

另外, 作为含有本发明化合物的向列型液晶组合物, 可以举出下列的组合物实施例 (实施例 12 - 24)。组成例中的化合物根据下述约定用简写符号表示。即左末端基是 s、sO、sOt、Vs 和 sVt, 键合基是

2、E、T和V，环结构是B、B(F)、B(F, F)、H和Py，右末端基是F、CL、C、OCF₃、OCF₂H、w、Ow、EMe、wV和wVx。

<u>左末端基</u>	<u>简写记号</u>
C.H ₂ ,...-	s -
C.H ₂ ,...O-	s O -
C.H ₂ ,...OC.H ₂ -	s O t -
H ₂ C=CHC.H ₂ -	V s -
C.H ₂ ,...CH=CHC.H ₂ -	s V t -

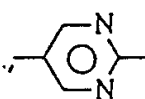
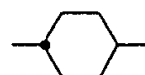
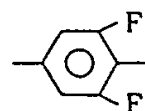
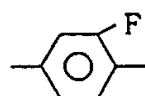
键合基简写记号

2

E

T

V

环结构简写记号

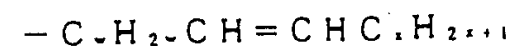
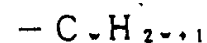
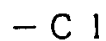
B

B(F)

B(F, F)

H

P y

右末端基简写记号 $-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{C}$ $-\text{OCF}_3$ $-\text{OCF}_2\text{H}$ $-\text{w}$ $-\text{Ow}$ $-\text{EMe}$ $-\text{wV}$ $-\text{wVx}$

实施例 12

2-HB (F) EB (F, F) - F	7.0 %
3-HB (F) EB (F, F) - F	5.0 %
5-HB (F) EB (F, F) - F	8.0 %
7-HB (F) - F	9.0 %
2-HHB (F) - F	11.0 %
3-HHB (F) - F	11.0 %
5-HHB (F) - F	11.0 %
2-H2HB (F) - F	7.0 %
3-H2HB (F) - F	7.0 %
5-H2HB (F) - F	14.0 %
2-HBB (F) - F	4.0 %
3-HBB (F) - F	2.0 %
5-HBB (F) - F	4.0 %

$$C_p = 74.2 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 27.7 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.097$$

$$\Delta \varepsilon = 8.5$$

$$V_{\text{th}} = 1.46 [\text{V}]$$

实施例 13

2-HB (F) EB (F, F) - F	5.0 %
5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0 %
5-HB-CL	10.0 %

2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
4-H2BB (F) - F	5.0%
5-H2BB (F) - F	5.0%
2-HHB-CL	5.0%
4-HHB-CL	10.0%
5-HHB-CL	5.0%
3-HBB (F, F) - F	10.0%
5-HBB (F, F) - F	10.0%
3-HB (F) VB-2	5.0%
3-HB (F) VB-3	5.0%

$C_p = 103.4 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 29.3 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.139$

$\Delta \varepsilon = 7.1$

$V_{th} = 2.05 [\text{V}]$

实施例 14

5-HB (F) EB (F, F) - F	8.0%
5-H2B (F) - F	10.0%
2-HHB (F) - F	10.0%
3-HHB (F) - F	10.0%
5-HHB (F) - F	10.0%
2-H2HB (F) - F	4.0%

3-H2HB (F) - F	2.0%
5-H2HB (F) - F	4.0%
3-H2HB (F, F) - F	6.0%
4-H2HB (F, F) - F	5.0%
5-H2HB (F, F) - F	5.0%
3-HHB (F, F) - F	8.0%
3-HH2B (F, F) - F	8.0%
5-HH2B (F, F) - F	7.0%
101-HBBH-3	3.0%

$C_p = 85.1 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 24.2 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.078$

$\Delta \varepsilon = 7.2$

$V_{th} = 1.81 [\text{V}]$

实施例 15

5-HB (F, F) EB (F, F) - F	5.0%
2-HHB (F) - F	10.0%
3-HHB (F) - F	10.0%
5-HHB (F) - F	10.0%
2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
3-HHB (F, F) - F	7.0%
5-HHB (F, F) - F	4.0%

3-HH2B (F. F) - F	9.0%
5-HH2B (F. F) - F	9.0%
5-H2HB (F. F) - F	5.0%
5-HHEBB - F	3.0%
3-HB-O2	5.0%
3-HHB-O1	3.0%

$C_p = 98.6 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 26.8 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.095$

$\Delta \varepsilon = 7.3$

$V_{1k} = 1.98 [\text{V}]$

实施例 16

3-HHB (F) EB (F. F) - F	5.0%
5-HEB - F	2.5%
7-HEB - F	2.5%
2-HHB (F) - F	8.0%
3-HHB (F) - F	8.0%
5-HHB (F) - F	8.0%
2-HBB (F) - F	5.0%
3-HBB (F) - F	5.0%
5-HBB (F) - F	10.0%
3-H2HB (F. F) - F	10.0%
3-HHB (F. F) - F	10.0%
3-HH2B (F. F) - F	12.0%

5-HH2B (F, F) - F 10.0%

3-HBB - F 4.0%

$C_p = 93.5 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 27.8 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.095$

$\Delta \varepsilon = 7.4$

$V_{10} = 1.50 [\text{V}]$

实施例 17

3-HB (F) EB (F, F) - F 4.0%

5-HB (F) EB (F, F) - F 10.0%

3O1-BEB (F) - C 12.0%

5O1-BEB (F) - C 4.0%

1V2-BEB (F, F) - C 10.0%

5-HHEB - F 5.0%

3-HBEB - F 6.0%

3-HHB - F 3.0%

3-HB-O2 10.0%

3-HH-4 5.0%

3-HHB-1 8.0%

3-HHB-3 6.0%

3-HHB-O1 4.0%

3-H2BTB-2 4.0%

3-H2BTB-3 4.0%

3-HB (F) TB-2 5.0%

$$C_p = 93.7 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 37.3 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.132$$

$$\Delta \varepsilon = 22.4$$

$$V_{in} = 1.12 [\text{V}]$$

实施例 18

2-HB (F) EB (F, F) - F 6.0%

3-HB (F) EB (F, F) - F 4.0%

V 2-HB-C 12.0%

1 V 2-HB-C 12.0%

3-HB-C 7.0%

3-HHB-C 6.0%

3-PyBB-F 8.0%

2-PyBH-3 6.0%

3-PyBH-3 3.0%

4-PyBB-3 3.0%

3-HH-4 6.0%

1 O 1-HH-3 5.0%

2-BTB-1 3.8%

1-BTB-6 7.4%

4-BTB-4 3.8%

3-HHB-1 4.0%

3-HH-EMe 3.0%

$$C_p = 83.4 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\eta = 24.5 \text{ [cP]}$$

$$\Delta n = 0.152$$

$$\Delta \varepsilon = 9.2$$

$$V_{1h} = 1.71 \text{ [V]}$$

实施例 19

2-HB (F) EB (F, F) - F 10.0%

V 2-HB - C 11.0%

1 V 2-HB - C 10.0%

1 O 1-HB - C 10.0%

2-HB - C 5.0%

3-HB - C 5.0%

3-HH - 4 12.0%

2-BTB - O 1 4.0%

3-BTB - O 1 4.0%

4-BTB - O 1 4.0%

4-BTB - O 2 4.0%

5-BTB - O 1 4.0%

2-HHB - C 5.0%

3-HHB - C 5.0%

3-HHB - F 4.0%

3-HHB - 1 3.0%

$$C_p = 67.1 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\eta = 21.5 \text{ [cP]}$$

$$\Delta n = 0.139$$

$$\Delta \varepsilon = 10.2$$

$$V_{th} = 1.43 \text{ [V]}$$

实施例 20

$$3-HB(F)EB(F,F)-F \quad 5.0\%$$

$$5-HB(F)EB(F,F)-F \quad 5.0\%$$

$$2-BB-C \quad 12.0\%$$

$$3-HB(F)-C \quad 12.0\%$$

$$5-HB(F)-C \quad 8.0\%$$

$$2-BEB-C \quad 12.0\%$$

$$2-HHB(F)-C \quad 6.0\%$$

$$3-HHB(F)-C \quad 5.0\%$$

$$2-HHB-C \quad 3.0\%$$

$$3-HHB-C \quad 3.0\%$$

$$3-PyB-2 \quad 4.0\%$$

$$6-PyB-O4 \quad 4.0\%$$

$$3-HB-O2 \quad 7.0\%$$

$$3-HB(F)VB-2 \quad 7.0\%$$

$$3-HB(F)VB-3 \quad 7.0\%$$

$$C_p = 76.0 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\eta = 42.1 \text{ [cP]}$$

$$\Delta n = 0.158$$

$$\Delta \varepsilon = 16.1$$

$$V_{th} = 1.14 \text{ [V]}$$

实施例 21

5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
3-DB-C	10.0%
4-DB-C	10.0%
2-BEB-C	12.0%
3-PyB (F) - F	6.0%
3-HEB-O4	6.0%
4-HEB-O2	4.6%
5-HEB-O1	4.6%
3-HEB-O2	3.8%
5-HEB-O2	3.0%
5-HEB-1	3.0%
10-BEB-2	3.0%
3-HHB-1	10.0%
3-HHEBB-C	3.0%
3-HBEBB-C	3.0%
5-PyB-F	3.0%
3-HEBEB-1	5.0%
3-HEBEB-F	5.0%

$C_p = 79.5 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 46.4 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.125$

$\Delta \varepsilon = 12.4$

$V_{1h} = 1.31 [\text{V}]$

实施例 22

2-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
5-HB (F) EB (F, F) - F	5.0%
7-HB - F	11.0%
3-HHB - OCF3	12.0%
5-HHB - OCF3	8.0%
2-H2HB - OCF3	5.0%
5-H2HB - OCF3	5.0%
3-HH2B (F) - F	10.0%
5-HH2B (F) - F	10.0%
3-H2HB (F, F) - F	6.0%
4-H2HB (F, F) - F	5.0%
5-H2HB (F, F) - F	5.0%
3-HBB (F, F) - F	8.0%
3-HH2B (F, F) - F	5.0%

$$C_p = 86.1 [^{\circ}\text{C}]$$

$$\eta = 20.6 [\text{cP}]$$

$$\Delta n = 0.084$$

$$\Delta \varepsilon = 7.3$$

$$V_{1h} = 1.81 [\text{V}]$$

实施例 23

5-HB (F, F) EB (F, F) - F	5.0%
---------------------------	------

5-HB-F	6.0%
7-HB-F	6.0%
2-HHB-OCF ₃	8.0%
3-HHB-OCF ₃	7.0%
5-HHB-OCF ₃	5.0%
3-HHB-OCF ₂ H	5.0%
5-HHB-OCF ₂ H	4.0%
3-HHB(F, F)-OCF ₂ H	7.0%
5-HHB(F, F)-OCF ₂ H	11.0%
3-HH ₂ B(F)-F	11.0%
5-HH ₂ B(F)-F	11.0%
3-HHEB(F)-F	5.0%
3-HHEB(F)-F	5.0%
3-HB(F, F)B(F)-F	2.0%
3-HHEB-OCF ₃	2.0%

$C_p = 100.9 [^{\circ}\text{C}]$

$\eta = 23.6 [\text{cP}]$

$\Delta n = 0.084$

$\Delta \varepsilon = 6.4$

$V_{1h} = 2.20 [\text{V}]$

实施例 24

5-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
3-HB(F)-C	5.0%
3O1-BEB(F)-C	10.0%

V-HB-C	10.0%
1 V-HB-C	10.0%
2-BTB-O1	10.0%
3-HB-O2	10.0%
V2-IIH-3	5.0%
V-HH-4	5.0%
V-HHB-1	10.0%
1 V2-HBB-2	10.0%
3-HHB-1	10.0%

$C_p = 69.4$ [°C]

$\eta = 17.2$ [cP]

$\Delta n = 0.130$

$\Delta \varepsilon = 8.8$

$V_{1.5} = 1.55$ [V]

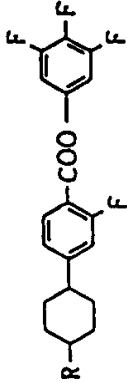
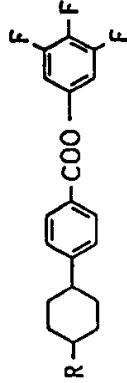
比较例

4 - (反式 - 4 - 丙基环己基) 苜腈	30 %
(重量、以下相同)	
4 - (反式 - 4 - 戊基环己基) 苜腈	40 %
4 - (反式 - 4 - 庚基环己基) 苜腈	30 %

由上述成分组成的液晶组合物的向列型液晶的透明点(C_p)是 52.3°C 。将该液晶组合物封入 cell 厚 $9\mu\text{m}$ 的 TN cell (扭曲向列 cell) 中的液晶元件的工作阈值电压(V_{th})是 1.60V ，介电常数各向异性值($\Delta\epsilon$)是 $+10.7$ ，折射率各向异性值(Δn)是 0.119 ，另外在 20°C 下的粘度(η_{20})是 21.7 厘泊。

以该液晶组合物作为母液晶，在85份该母液晶中混合15份实施例2所示的3, 4, 5-三氟苯基-(2-氟-4-(反式-4-丙基环己基))苯甲酸酯和3, 4, 5-三氟苯基(2-氟-4-(反式-4-戊基环己基))苯甲酸酯的等量混合物，制成新的组合物。另外，作为比较，在背景技术部分所述的、(c)式(US 5 032 313)所示的化合物中，由具有与上述实施例所示化合物相同的烷基链长的化合物制备新的组合物，测定各组合物的物性值，比较所得结果。另外，关于相溶性，将制得的组合物在 -20°C 的冷藏箱中静置，观察结晶析出情况，进行比较。物性值测定结果和相溶性的试验结果示于表1中。

表 1

化合物	$C_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta \epsilon$	Δn	$V_H(\text{V})$	$\eta_{20}(\text{cP})$	相溶性(days)*
母液晶	52.3	10.7	0.119	1.60	21.7	
	52.5	13.5	0.114	1.19	28.3	20
	54.6	13.1	0.116	1.28	28.1	3

*将组合物在 -20°C 的冷藏箱中静置, 从静置开始到发现组合物中析出结晶的天数

由表 1 可以看出, 与引例化合物相比, 本发明的苯甲酸苯酯衍生物虽然显示同等的粘性, 但阈值电压 (V_{th}) 比使用引例化合物的组合物低大约 10%。至于相溶性, 由引例化合物制得的组合物在静置开始后 3 天析出结晶, 相比之下, 本发明的化合物经过 20 天以上仍未发现结晶析出。

由以上结果可以看出, 本发明的苯甲酸苯酯衍生物粘性较低, 具有大的介电常数各向异性, 同时还具有小的折射率各向异性, 与其它已知液晶化合物的相溶性、特别是低温相溶性非常好, 是一种新的液晶化合物, 将本发明化合物用于液晶组合物, 不会提高粘度, 可以有效地降低阈值电压, 从而可以提供具有改良特性的液晶组合物。

本发明的苯甲酸苯酯衍生物, 具有非常大的介电常数各向异性值 ($\Delta\epsilon$), 同时具有较小的折射率各向异性值, 作为 TN 驱动、特别是 first minimum 系的低电压 TN 用液晶材料和低电压 TFT 用液晶材料具有优异的特性。另外, 本发明的苯甲酸苯酯衍生物, 与其它众多的液晶化合物、即酯系、席夫碱系、联苯系、苯基环己烷系、二环己烷系、杂环系、氟系等已知的液晶化合物具有良好的相溶性, 特别是具有良好的低温相溶性。另外, 作为液晶组合物的成分添加本发明的化合物时, 可以提高粘性并抑制向列液晶相温度范围的降低, 从而显著降低驱动电压。