

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 683522 A5

(51) Int. Cl.⁵: C 07 B 37/04
C 07 C 15/14
C 07 D 521/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 821/92

(73) Inhaber:
F. Hoffmann-La Roche AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 13.03.1992

(24) Patent erteilt: 31.03.1994

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1994(72) Erfinder:
Buchecker, Richard, Zürich
Marck, Guy, Lutterbach (FR)
Villiger, Alois, Basel

(54) Verfahren zur Herstellung von Diarylen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Diarylen durch Kupplung eines Aryl- oder Heteroarylhalogenides bzw. eines Aryl- oder Heteroarylfuoralkylsulfonates mit einer aromatischen Boronsäure oder mit einem aromatischen Boronsäurederivat in Gegenwart einer Base. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplung in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.



Beschreibung

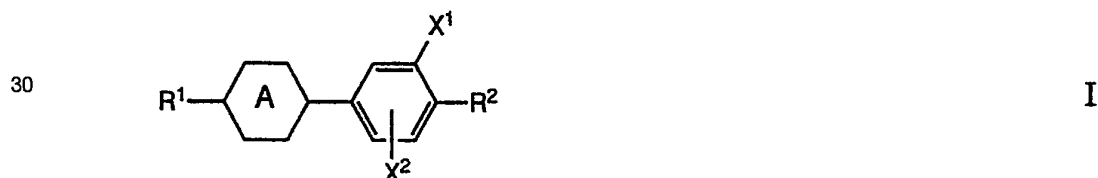
Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Diarylderivaten.

Verfahren zur direkten Kupplung von Arylen mit einer geeigneten Abgangsgruppe mit Organobor-Verbindungen sowie mit aromatischen Boronsäuren bzw. aromatischen Boronsäure-Derivaten sind bekannt. Beispielsweise werden solche metallkatalysierten Kupplungen mit Organobor-Verbindungen in EP 354 434 beschrieben. Ebenfalls beschrieben sind palladiumkatalysierte Kupplungen von aromatischen Boronsäuren mit entsprechenden Arylhalogeniden (Synth. Comm. 11, 513 (1981)). Den bisher bekannten Kupplungen gemeinsam ist die Tatsache, dass der Metallkatalysator immer in Form eines Metallkomplexes vorlag oder zumindest in Gegenwart von Liganden eingesetzt wurde.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die palladiumkatalysierte Kupplung von Aryl- oder Heteroarylhalogeniden bzw. Aryl- oder Heteroarylfluoralkylsulfonaten mit aromatischen Boronsäuren oder mit deren Derivaten in Gegenwart von Base ohne jegliche Zugabe von Liganden erfolgreich verläuft, d.h. dass das Palladium auf einem Trägermaterial – z.B. in der Form eines Hydrierkatalysators – für die Kupplung eingesetzt werden kann. Auf diese Weise wird eine ausserordentlich einfache Methode zur Herstellung von Diarylen insbesondere zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von flüssigkristallinen Verbindungen sowie auch für die Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen selbst zur Verfügung gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein neues Verfahren zur Herstellung von Diarylen durch Kupplung eines Aryl- oder Heteroarylhalogenids bzw. eines Aryl- oder Heteroarylfluoralkylsulfonates mit einer aromatischen Boronsäure oder mit einem aromatischen Boronsäurederivat in Gegenwart einer Base. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplung in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.

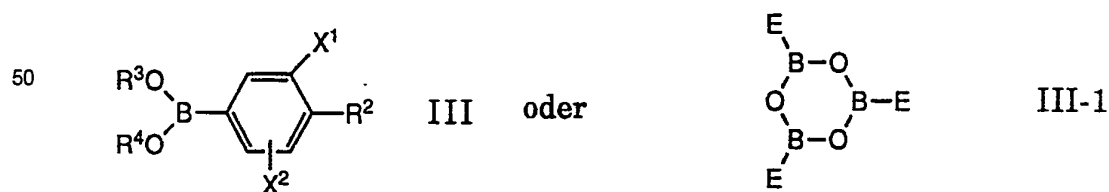
Obwohl das erfindungsgemässe Verfahren generell zur Synthese von Diaryl-Derivaten anwendbar ist, ist es insbesondere von Interesse zur Herstellung von Diarylen der allgemeinen Formel



35 Dies erfolgt erfindungsgemäss durch Kupplung eines Aryl- oder Heteroarylhalogenids oder eines Aryl- oder Heteroarylfluoralkylsulfonates der allgemeinen Formel



45 mit einer aromatischen Boronsäure, deren Anhydride oder einem aromatischen Boronsäurederivat der allgemeinen Formel

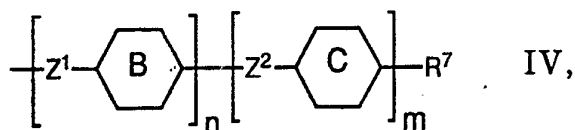


55 in Gegenwart einer Base und in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial.
In den Formeln I-III und III-1 bedeuten:

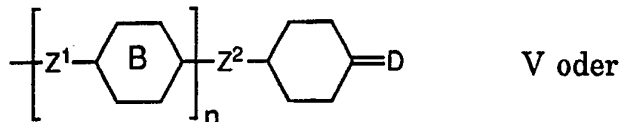
60 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes (gegebenenfalls chirales) Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch –O–, –COO–, –OOC–, –CO–, –CHY– und/oder –CY₂– ersetzt sein können; Alkyl, Halogen, Cyano, –OH, –Q–CHO, –Q–CH(OR⁵)(OR⁶)

65

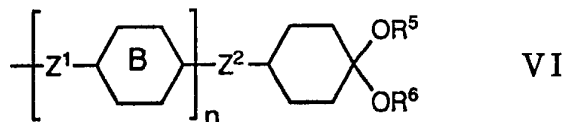
eine Gruppe



eine Gruppe



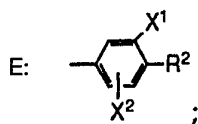
eine Gruppe

Y Fluor, Chlor, -CN, Methyl oder -CF₃;

Ring A: ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyrazin-3,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Tetralin-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3,4-Oxadiazol-2,5-diyl, 1,3,4-Thiodiazol-2,5-diyl;

X¹, X²: unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, -CN, -NO₂, -NH₂ oder niederes Alkyl;

Z eine Abgangsgruppe;

R³, R⁴ Wasserstoff oder niederes Alkyl;

Q: eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe;

R⁵, R⁶ niederes Alkyl oder R⁵ und R⁶ zusammen eine Alkylendiylgruppe der Formel -(CH₂)_p-;

p eine Zahl 2 oder 3;

Z¹, Z² unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂-CH₂-, -COO-, -OOC-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃-, die trans-Form von -CH=CH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CH=CH-, -O-CH₂-CH=CH- oder -CH=CH-CH₂O-;

Ringe B, C: unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyrazin-3,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Tetralin-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3,4-Oxadiazol-2,5-diyl, 1,3,4-Thiodiazol-2,5-diyl; trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl, trans-1,3-Dithian-2,5-diyl, trans-Decalin-2,6-diyl oder Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl;

n, m: unabhängig voneinander eine Zahl 0 oder 1;

R⁷: geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch -O-, -COO-, -OOC-, -CO-, -CHY- und/oder -CY₂- ersetzt sein können; oder Alkynyl, -Q-CHO oder -Q-CH(OR⁵)(OR⁶); undD: Sauerstoff, CHOCH₃, CHQ-CHO oder CHQ-CH(OR⁵)(OR⁶).

Palladium bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung metallisches Palladium auf einem Trägermaterial oder ein Palladiumsalz auf einem Trägermaterial.

«Halogen» bedeutet in Verbindung mit R¹ und R² Fluor, Chlor oder Brom.

Der Ausdruck «unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6-Difluor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2,3-Dichlor-1,4-phenylen, 2,6-Dichlor-1,4-phenylen, 2-Cyano-1,4-phenylen, 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen und dergleichen. Besonders bevorzugt sind 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen oder 2,6-Difluor-1,4-phenylen.

Der Ausdruck «geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch -O-, -COO-, -OOC-, -CO-, -CHY- und/oder -CY₂- ersetzt sein können» umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Gruppen wie beispielsweise Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Fluoroalkyl, Fluoroalkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl, Alkanoyl, Alkanoylalkyl und dergleichen, sowie beispielsweise (C₂-C₁₂)-1-Al-

kenyl, (C₃–C₁₂)-2-Alkenyl, (C₄–C₁₂)-3-Alkenyl, (C₅–C₁₂)-4-Alkenyl oder (C₃–C₁₂)-Alkenyl mit endständiger Doppelbindung, (C₃–C₁₂)-2-Alkenyloxy, (C₄–C₁₂)-3-Alkenyloxy, Alkenyloxy mit endständiger Doppelbindung, Alkenyloxyalkyl, Alkoxyalkenyl und dergleichen.

Y bedeutet in diesem Zusammenhang Fluor, Chlor, –CN, Methyl oder –CF₃.

5 Beispiele bevorzugter Alkyl-Reste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyl, 2-Pentyl, 2-Hexyl, 2-Heptyl, 2-Octyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Undecyl, 2-Dodecyl, Isopropyl, Isobutyl, tert. Butyl, 2-Methyl-pentyl, 2-Methyl-hexyl, 2-Methyl-heptyl, 2-Methyl-octyl, 2-Methyl-nonyl, 2-Methyl-decyl, 2-Methyl-undecyl, 3-Methyl-pentyl, 3-Methyl-hexyl, 3-Methyl-heptyl, 3-Methyl-octyl, 3-Methyl-nonyl, 3-Methyl-decyl, 3-Methyl-undecyl und dergleichen.

10 Beispiele bevorzugter Alkoxy-Reste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, 2-Butyloxy, 2-Pentyloxy, 2-Hexyloxy, 2-Heptyloxy, 2-Octyloxy, 2-Nonyloxy, 2-Decyloxy, 2-Undecyloxy, 2-Dodecyloxy, 2-Methyl-butyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylheptyloxy, 6-Methylheptyloxy und dergleichen.

15 Beispiele bevorzugter Alkyloxyalkyl-Reste sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Methoxybutyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Ethoxybutyl, Propoxymethyl, Propoxyethyl, Propoxypropyl, Propoxybutyl und dergleichen.

Beispiele bevorzugter Fluoroalkyl-Reste sind Difluormethyl, Trifluormethyl, Perfluorethyl, Perfluorpropyl, Perfluorbutyl, Perfluorpentyl, Perfluorhexyl, 2-Fluorhexyl, 3-Fluorpropyl, 5-Fluorpentyl und dergleichen.

20 Beispiele bevorzugter Fluoroalkoxy-Reste sind Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Perfluorethoxy, Perfluorpropoxy, 2-Fluorhexyloxy, 2-Fluorheptyloxy, 2-Fluoroctyloxy, 2-Fluorhexanoyloxy, 2-Fluorheptanoyloxy und dergleichen.

Beispiele bevorzugter Alkanoyloxy-Reste sind Acetyl, Propanoyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy und dergleichen.

25 Beispiele bevorzugter Alkoxy-carbonyl-Reste sind Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxy-carbonyl, Butyloxy-carbonyl, Pentyloxy-carbonyl, Hexyloxy-carbonyl, Heptyloxy-carbonyl, Octyloxy-carbonyl, Nonyloxy-carbonyl, Decyloxy-carbonyl, Undecyloxy-carbonyl, Dodecyloxy-carbonyl und dergleichen.

30 Beispiele solcher bevorzugter Alkenyl-Reste sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 1E-Octenyl, Allyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Heptenyl, 2-Octenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 3E-Octenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl, 7-Octenyl und dergleichen.

35 Beispiele bevorzugter (C₃–C₁₂)-2-Alkenyloxy-, (C₄–C₁₂)-3-Alkenyloxy-, Alkenyloxy-Reste mit endständiger Doppelbindung sind Allyloxy, 2E-Butenyloxy, 2E-Pentenloxy, 2E-Hexenyloxy, 2E-Heptenyloxy, 3-Butenyloxy, 3Z-Pentenloxy, 3Z-Hexenyloxy, 3Z-Heptenyloxy, 4-Pentenloxy, 5-Hexenyloxy, 6-Heptenyloxy, Allyloxymethyl und dergleichen.

E und Z geben jeweils die Konfiguration der Doppelbindung an.

40 Der Ausdruck «Alkynyl» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung verzweigte und geradkettige, vorzugsweise geradkettige Alkynylreste mit 2–12 Kohlenstoffatomen, in denen sich die Dreifachbindung in der 1- oder in der 3-Stellung befindet. Beispiele solcher bevorzugter Reste sind Ethinyl, 1-Propinyl, 1-Butinyl, 1-Pentinyl und dergleichen.

Der Ausdruck «Abgangsgruppe» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Halogen wie beispielsweise Chlor, Brom oder Iod oder eine Fluoroalkylsulfonatgruppe der Formel –OSO₂C_qF_{2q+1}, worin q eine ganze Zahl 1 bis 4 ist, wie beispielsweise Trifluoromethylsulfonat und dergleichen.

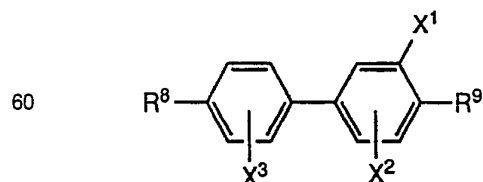
45 Der Ausdruck «niederes Alkyl» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, insbesondere jedoch Methyl und Ethyl.

Der Ausdruck «Alkylen» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Methylen, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl.

50 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein kostengünstiger und synthetisch problemloser Zugang zu flüssigkristallinen Verbindungen und vor allem auch zu einer ganzen Palette von Zwischenprodukten für die Synthese von flüssigkristallinen Verbindungen zur Verfügung gestellt.

Von besonderem Interesse ist dieses Verfahren zur Herstellung von Zwischenprodukten und Verbindungen der allgemeinen Formel

55



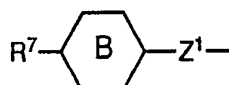
I-a

65

In der allgemeinen Formel I-a bedeuten:
 R^8 Brom, Chlor, geradkettiges oder verzweigtes (gegebenenfalls chirales) Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch $-O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CHY-$ und/oder $-CY_2-$ ersetzt sein können; $-Q-CHO$, $-Q-CH(OR^5)(OR^6)$,

5

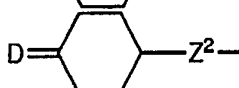
eine Gruppe



VII,

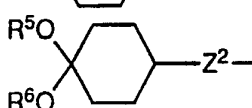
10

eine Gruppe



VIII oder

eine Gruppe



IX

15

X^1 , X^2 , X^3 : unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl;

R^9 Alkyl, Alkoxy, Fluor, Chlor oder $-CN$;

20

Q : eine Einfachbindung oder $-CH_2-CH_2-$;

Z^1 , Z^2 eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$;

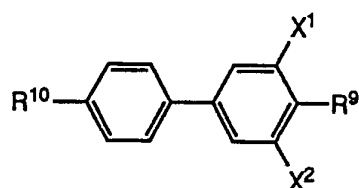
Ring B: unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl.

25

Während Y , R^5 , R^6 , R^7 , D die obengenannten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Synthese von Zwischenprodukten und Verbindungen der allgemeinen Formeln angewendet:

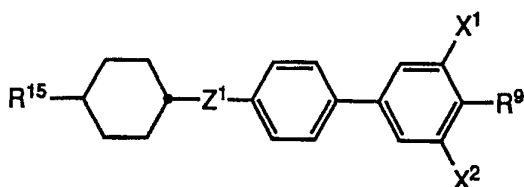
30



I-b

35

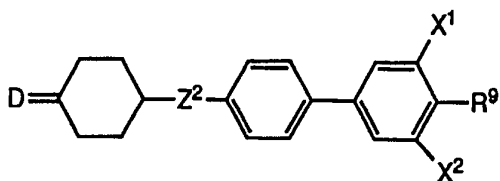
40



I-c

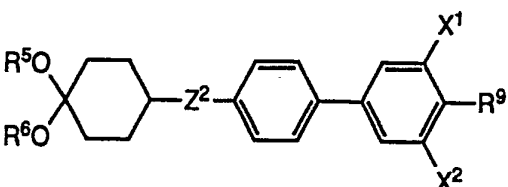
45

50



I-d

55



I-e

60

In den Formeln I-b bis I-e bedeuten

R^{10} Chlor, Brom, geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis

65

12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch $-O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CHY-$ und/oder $-CY_2-$ ersetzt sein können; oder $-Q-CHO$, oder $-Q-Dioxolan-$;

R^{15} Alkyl, Alkenyl, $-Q-CHO$ oder $-Q-Dioxolan$;

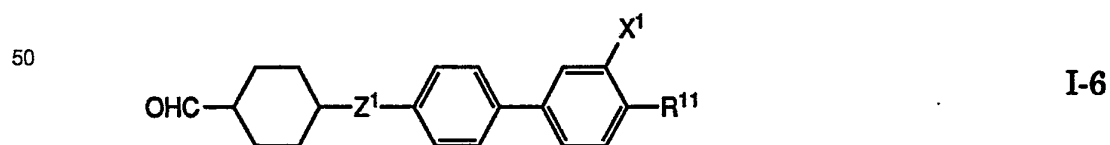
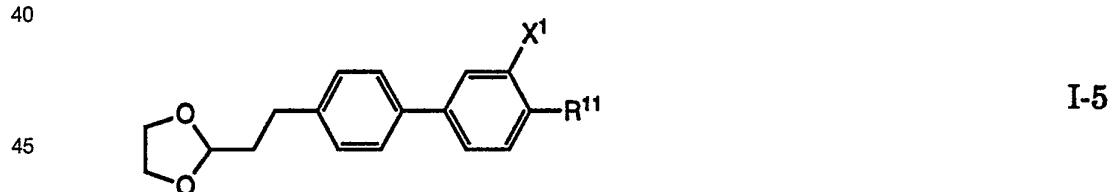
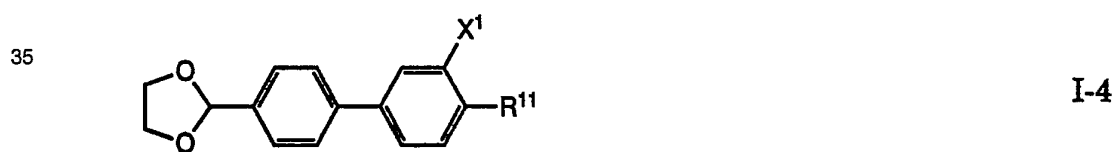
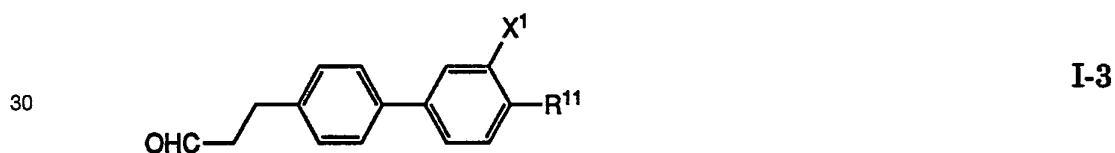
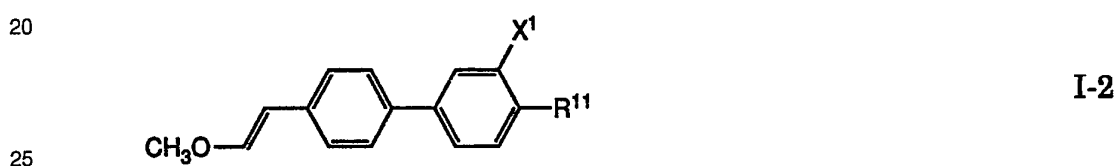
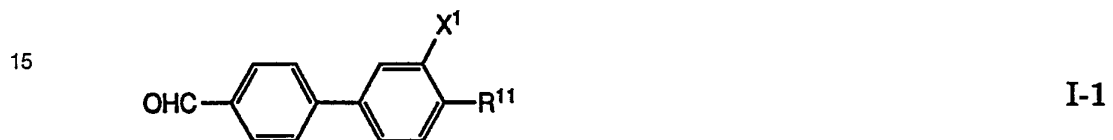
Z^1 , Z^2 , Q unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder $-CH_2-CH_2-$;

X^1 , X^2 Wasserstoff oder Fluor bedeutet;

D Sauerstoff, $CHOCH_3$, und $CHQ-CHO$ oder $CHQ-Dioxolan$; und

R^9 , Y die weiter oben genannte Definition.

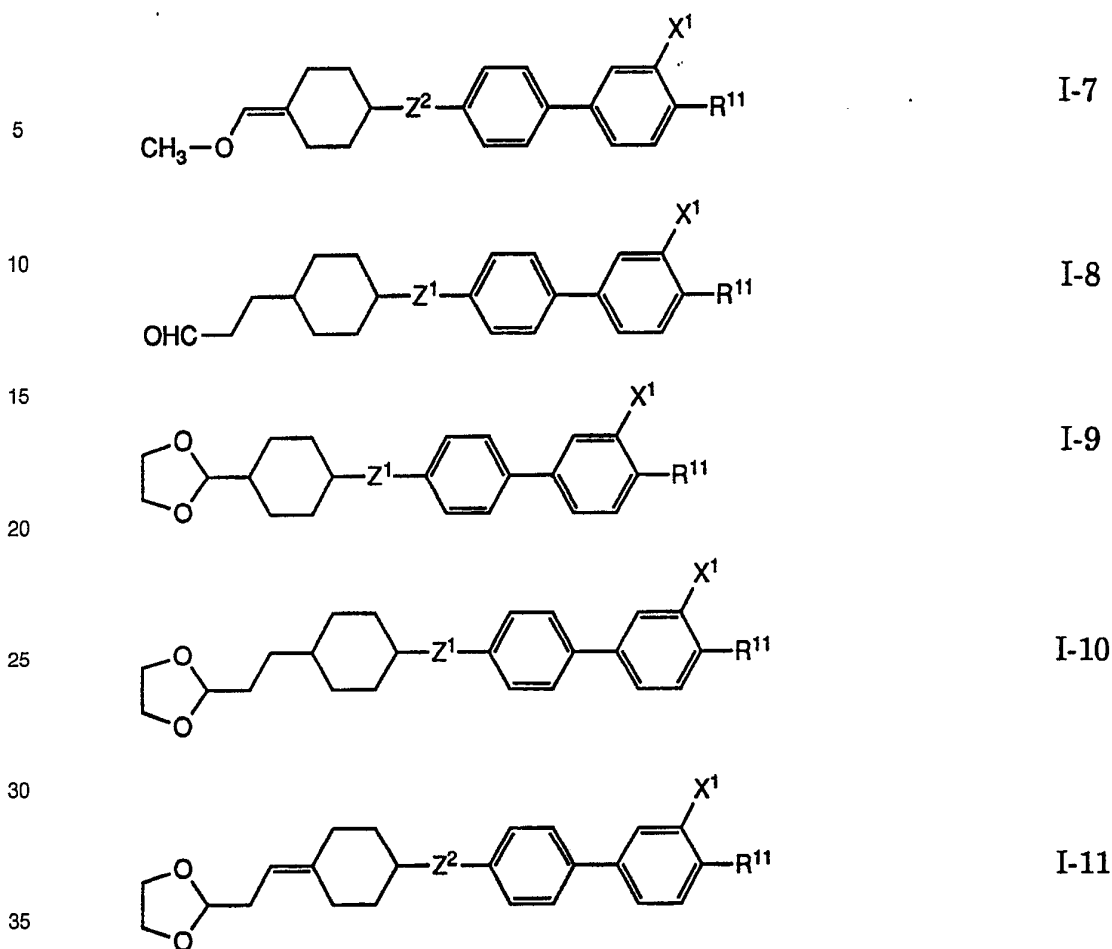
Beispiele solcher ganz besonders bevorzugter Zwischenprodukte für die Synthese von flüssigkristallinen Verbindungen, die durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestellt werden können, sind nachstehend aufgeführt:



55

60

65



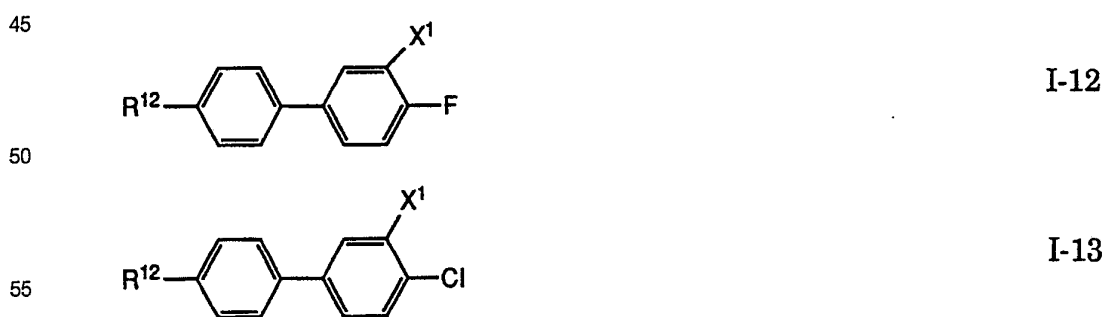
In der Formeln I-1 bis I-11 bedeuten

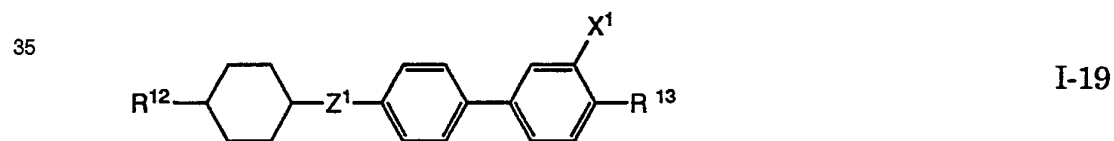
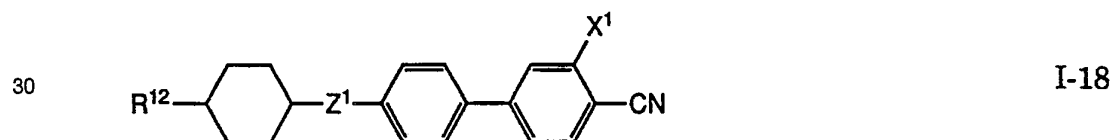
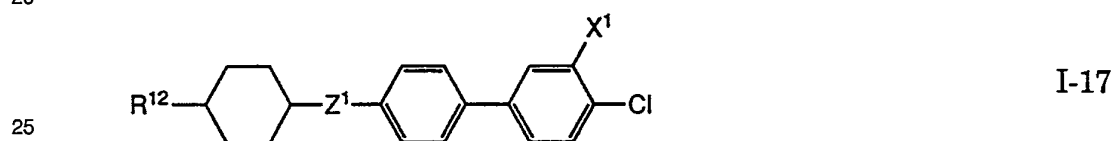
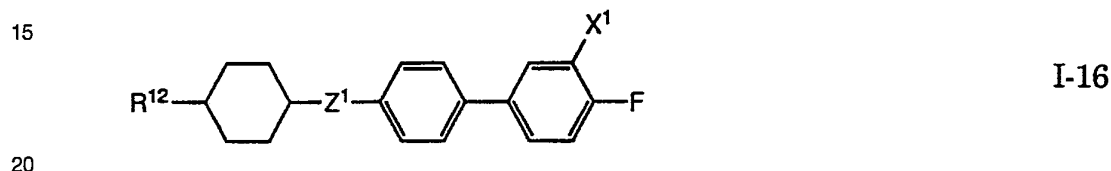
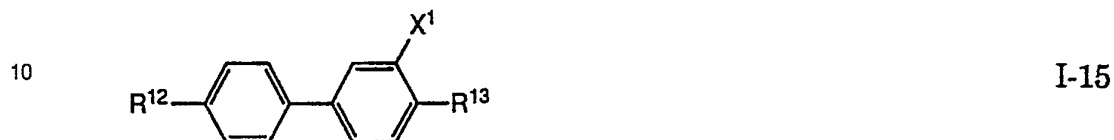
X¹: Wasserstoff oder Fluor

R¹¹: Fluor, Chlor, -CN, Alkyl, Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.

Während Z¹, Z² die obengenannten Bedeutungen haben.

Beispiele solcher ganz besonders bevorzugter flüssigkristalliner Verbindungen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden können, sind nachstehend aufgeführt:



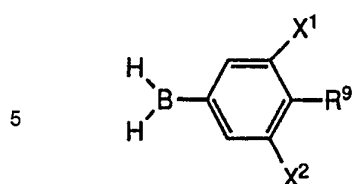


40 In der Formeln I-12 bis I-19 bedeuten
 X¹, Z¹: oben genannte Definition;
 R¹²: Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl; und
 R¹³: Alkyl, Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.
 45 Für die Kupplung werden vorzugsweise Ausgangsverbindungen der Formel II eingesetzt, die als R¹
 entweder eine weitere funktionelle Gruppe – wie beispielsweise Halogen, –OH, –Q–CHO,
 –Q–CH(OR⁵)(OR⁶) oder eine Gruppe der Formel V oder VI – tragen und sich zur Synthese von Zwi-
 schenprodukten von flüssigkristallinen Verbindungen eignen oder aber bereits eine – auf dem Gebiet
 der Flüssigkristall-Chemie übliche – Seitenkette tragen.
 50 Besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen sind solche der Formel

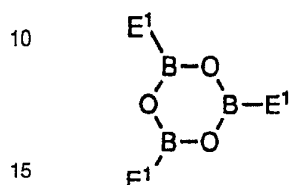


60 worin R⁸ und X³ die obengenannten Bedeutungen haben und Z Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsul-
 fonat, insbesondere jedoch Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat bedeuten.
 Die vorhergehend erwähnten Ausgangsverbindungen der Formel II und insbesondere der Formel II-a
 werden mit aromatischen Boronsäuren der Formel III-a, deren Anhydriden beispielsweise der Formel III-
 b oder aromatischen Boronsäureestern der Formel III-c gekuppelt:

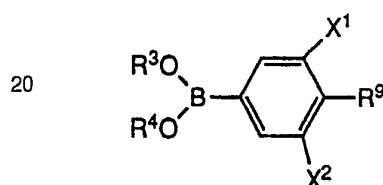
65



III-a

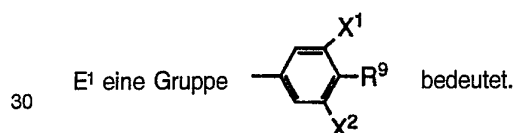


III-b



III-c

worin X¹, X², R³, R⁴ und R⁹ die obengenannten Bedeutungen haben und



Besonders bevorzugt werden die Boronsäuren der Formel III-a für die erfindungsgemässe Kupplung verwendet.

35 Die erfindungsgemässe Kupplung zur Herstellung von Diarylen ist wie vorhergehend erwähnt dadurch gekennzeichnet, dass sie in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.

Als Trägermaterial kommen die für Hydrierkatalysatoren üblichen Träger in Frage, wie beispielsweise Kohle, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat und dergleichen.

40 Als Palladium-Katalysator kann sowohl metallisches Palladium verwendet werden als auch andere nicht reduzierte Pd-Verbindungen, beispielsweise Pd(II)-Salze wie Pd(II)-Chlorid oder Pd(II)-Acetat und dergleichen. Bevorzugt wird als Katalysator Palladium auf Kohle eingesetzt, beispielsweise in der Form eines Hydrierkatalysators.

Die Menge des eingesetzten Katalysator beträgt in der Regel bis etwa 0,1 mol-äquivalent vorzugsweise bis etwa 0,04 mol-äquivalent, insbesondere jedoch bis etwa 0,01 mol-äquivalent bezüglich der Menge des eingesetzten Eduktes der Formel II.

45 Die Kupplung wird in Gegenwart einer Base durchgeführt. Zu diesem Zweck eignen sich die für derartige Kupplungen üblichen anorganischen oder organischen Basen, wie Alkalimetallcarbonate oder Alkalimetallhydrogencarbonate wie beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat und dergleichen oder auch niedere Alkylamine, wie z.B. Diisopropylamin, Triethylamin und dergleichen. Die Alkalicarbonate können in wässriger Lösung oder in fester Form eingesetzt werden. Die Menge der verwendeten Base ist unkritisch, sie muss aber mindestens 1 Äquivalent bezüglich der Boronsäure oder des entsprechenden Borsäurederivates betragen.

50 Die Reaktion kann in verschiedenen – unter den Reaktionsbedingungen inerten – Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen in Frage niedere Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol und dergleichen; Ether wie beispielsweise Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Diglyme oder Triglyme und dergleichen; Amide wie beispielsweise Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon und dergleichen; aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol oder Xylol und dergleichen; Ebenfalls geeignet sind Lösungsmittelgemische wie beispielsweise Alkohol/Wasser, aromatischer Kohlenwasserstoff/Wasser, Ether/Wasser, Amid/Wasser, Amid/Alkohol und dergleichen.

60 Ganz besonders bevorzugt sind Dimethoxyethan, Ethanol, Dimethoxyethan/Wasser, Toluol/Wasser, insbesondere jedoch Ethanol oder Dimethoxyethan/Wasser.

Der Druck und die Temperatur sind im erfindungsgemässen Verfahren keine kritischen Grössen. Die Reaktion kann bei Normaldruck bei Temperaturen von 50°C bis 150°C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion bei Rückflusstemperatur durchgeführt.

65

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt einen einfachen und kostengünstigen Zugang zu flüssigkristallinen Diarylen bzw. zu Zwischenprodukten, die zu solchen flüssigkristallinen Diarylen führen. Dieses Verfahren ist insbesondere dadurch so interessant, als dass – anstelle der eingangs erwähnten, teuren Katalysatoren – bekannte Palladium-Hydrierkatalysatoren, die im Handel ohne weiteres erhältlich sind eingesetzt werden können.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und stellen keinerlei Einschränkung hiervon dar.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 370 mg (2 mmol) p-Brombenzaldehyd, 308 mg (2,2 mmol) p-Fluorphenylboronsäure, 43 mg 5%-iger Palladiumkohle (DEGUSSA E 101N/D), 10 ml Benzol, 5 ml Ethanol und 10 ml 2M Natriumcarbonat-Lösung wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt, vom Katalysator abfiltriert und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit 1N Natriumhydroxid-Lösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene, farblose, feste Rohprodukt (373 mg, 93,2% d.Th) erhielt nach GC. 95,1% 4'-Fluor-4-biphenyl-carboxaldehyd und 3,1% p-Brombenzaldehyd; dieses wurde ohne weitere Reinigung für die Synthese eines flüssigkristallinen 1.3-Dioxans eingesetzt.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 185 mg p-Brombenzaldehyd, 154 mg p-Fluorphenylboronsäure, 21,5 mg 5%-iger Palladiumkohle (DEGUSSA E 101 N/D), 18 ml Ethanol, 2 ml Wasser und 0,5 ml Triethylamin wurde 5 Stunden zum Sieden erhitzt, vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde in Diethylether und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 1 N Natriumhydroxid-Lösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der gelbliche Rückstand (176 mg, 88% d.Th.) enthielt nach GC. 95,1% 4'-Fluor-4-biphenylcarboxyldehyd und 3,0% p-Brombenzaldehyd.

Beispiel 3

Ein Gemisch von 500 mg (1,43 mmol) 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-phenyltrifluormethylsulfonat, 208 mg (1,71 mmol) Phenylboronsäure, 90 mg (0,03 mmol) 5%-iger Palladiumkohle (DEGUSSA E 101 R/D), 302 mg festem Natriumcarbonat und 5 ml Dimethylformamid wurden während 15 Stunden bei 90°C gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurden weitere 45 mg Palladiumkohle zugefügt und die Reaktion weitere 15 Stunden fortgesetzt. Hierauf wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und die klare Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 360 mg rohes 4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-biphenyl erhalten, das noch 17.4% Edukt enthielt.

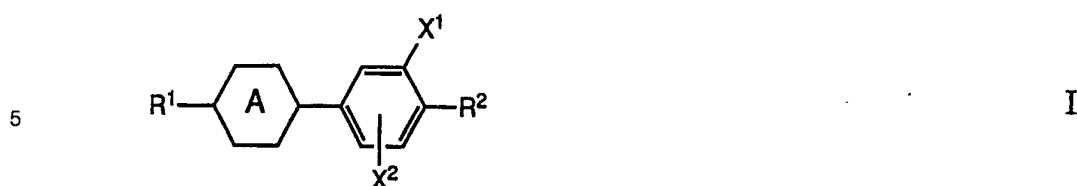
Beispiel 4

Ein Gemisch von 588 mg (3,18 mmol) 1-Brom-4-ethylbenzol, 666 mg (3,8 mmol) 3-Fluor-4-chlorphenylboronsäure, 135 mg (0,04 mmol) 10%-iger Palladiumkohle (DEGUSSA E 10 H/D), 2,5 ml 2M wässriger Natriumcarbonatlösung und 5 ml Dimethoxyethan wurde während 2 Stunden bei 80° gerührt, mit weiteren 60 mg Palladiumkohle versetzt und die Reaktion während 19 Stunden fortgesetzt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab einen Gehalt von 94,5% an 3-Fluor-4-chlor-4'-ethylbiphenyl.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diarylen durch Kupplung eines Aryl- oder Heteroarylhalogenides bzw. eines Aryl- oder Heteroarylfluoralkylsulfonates mit einer aromatischen Boronsäure oder mit einem aromatischen Boronsäurederivat in Gegenwart einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplung in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial durchgeführt wird.

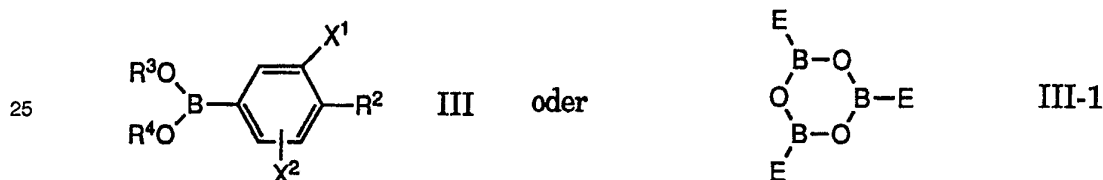
2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Diarylen der allgemeinen Formel



10 durch Kupplung eines Aryl- oder Heteroarylhalogenids oder eines Aryl- oder Heteroarylfluoralkylsulfonates der allgemeinen Formel

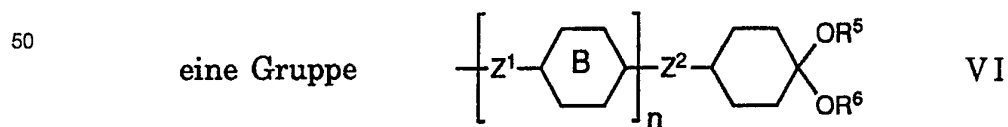
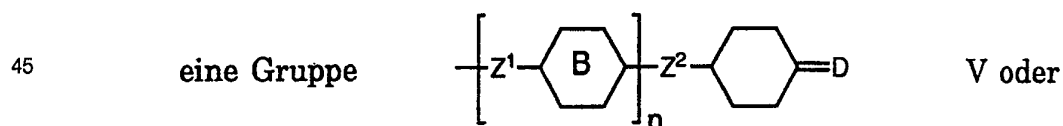
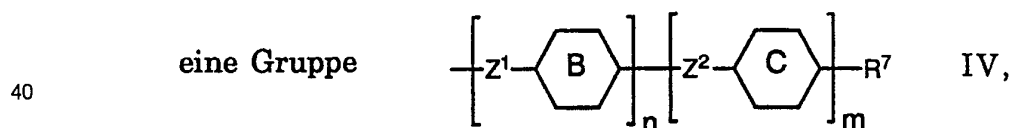


20 mit einer aromatischen Boronsäure, deren Anhydrid oder einem aromatischen Boronsäurederivat der allgemeinen Formel



30 in Gegenwart einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplung in Gegenwart von Palladium auf einem Trägermaterial durchgeführt wird, in den Formeln I bis III und III-1 bedeuten:

35 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch -O-, -COO-, -OOC-, -CO-, -CHY- und/oder -CY₂- ersetzt sein können; Alkynyl, Halogen, Cyano, -OH, -Q-CHO, -Q-CH(OR⁵)(OR⁶)



55

Y Fluor, Chlor, -CN, Methyl oder -CF₃;

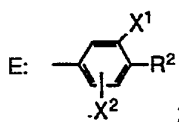
Ring A: ein unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyrazin-3,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Tetralin-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3,4-Oxadiazol-2,5-diyl, 1,3,4-Thiodiazol-2,5-diyl;

60 X¹, X²: unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, -CN, -NO₂, -NH₂ oder niederes Alkyl;

Z eine Abgangsgruppe;

R³, R⁴ Wasserstoff oder niederes Alkyl;

65



Q: eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe;

R⁵, R⁶ niederes Alkyl oder R⁵ und R⁶ zusammen eine Alkylendiylgruppe der Formel $-(CH_2)_p-$;

p eine Zahl 2 oder 3;

Z¹, Z² unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3O-$, $-O(CH_2)_3-$, die trans-Form von $-CH=CH-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-CH=CH-$, $-O-CH_2-CH=CH-$ oder $-CH=CH-CH_2O-$;

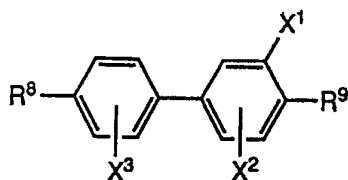
Ringe B, C: unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyrazin-3,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Tetralin-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3,4-Oxadiazol-2,5-diyl, 1,3,4-Thiodiazol-2,5-diyl; trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl, trans-1,3-Dithian-2,5-diyl, trans-Decalin-2,6-diyl oder Bicyclo[2,2,2]octan-1,4-diyl;

n, m: unabhängig voneinander eine Zahl 0 oder 1;

R⁷: geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl- oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch $-O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CHY-$ und/oder $-CY_2-$ ersetzt sein können; oder Alkynyl, $-Q-CHO$ oder $-Q-CH(OR^5)(OR^6)$; und

D: Sauerstoff, $CHOCH_3$, $CHQ-CHO$ oder $CHQ-CH(OR^5)(OR^6)$.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Zwischenprodukten und Verbindungen der allgemeinen Formel

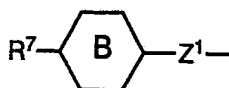


I-a

worin die einzelnen Substituenten die folgende Bedeutung haben:

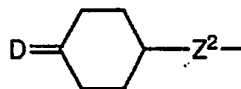
R⁸ Brom, Chlor, geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch $-O-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CHY-$ und/oder $-CY_2-$ ersetzt sein können, oder $-Q-CHO$, $-Q-CH(OR^5)(OR^6)$, oder

eine Gruppe



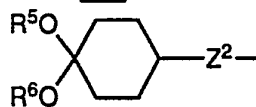
VII,

eine Gruppe



VIII oder

eine Gruppe



IX

X¹, X², X³: unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl;

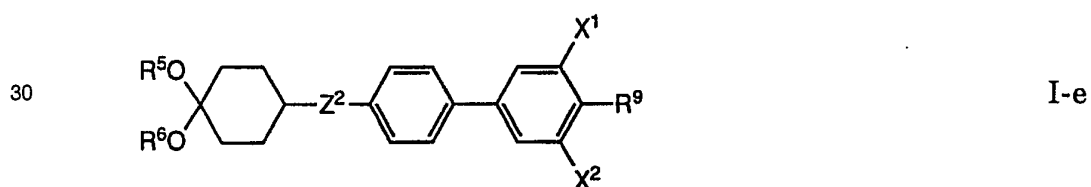
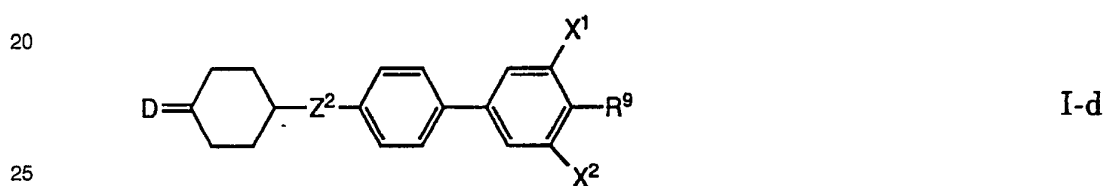
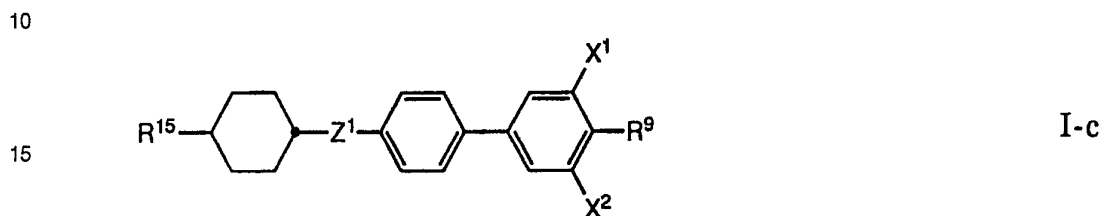
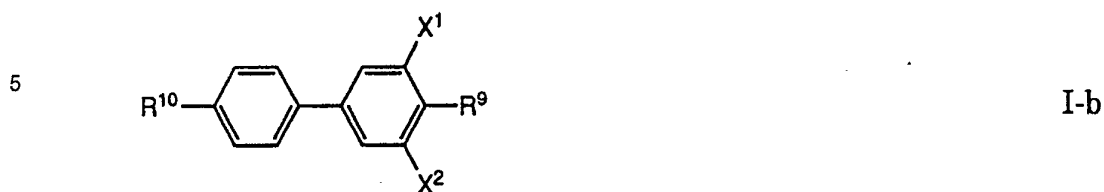
R⁹ Alkyl, Alkoxy, Fluor, Chlor oder $-CN$;

Q: eine Einfachbindung oder $-CH_2-CH_2-$;

Z¹, Z² eine Einfachbindung, $-CH_2-CH_2-$, $-COO-$, $-OOC-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$;

Ring B: unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Zwischenprodukten und Verbindungen der allgemeinen Formeln:



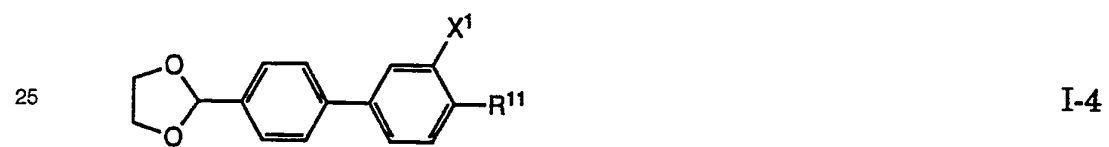
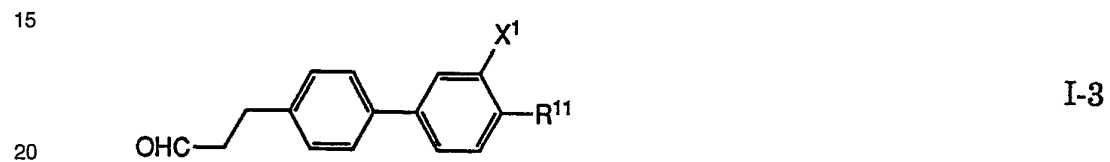
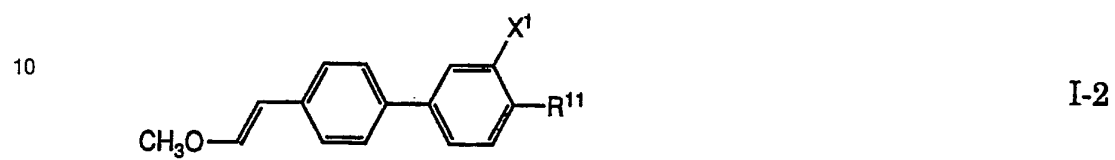
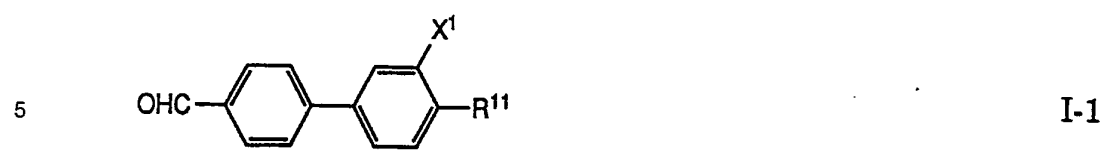
- 35
- worin die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben,
- R¹⁰ Chlor, Brom, geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls chirales, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, in welchen gegebenenfalls eine oder mehrere Methylengruppen durch -O-, -COO-, -OOC-, -CO-, -CHY- und/oder -CY₂- ersetzt sein können; oder -Q-CHO oder -Q-Dioxolan;
- 40
- R¹⁵ Alkyl, Alkenyl, -Q-CHO oder -Q-Dioxolan;
- Z¹, Z², Q unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder -CH₂-CH₂-;
- X¹, X² Wasserstoff oder Fluor bedeutet;
- D Sauerstoff, CHOCH₃, und CHQ-CHO oder CHQ-Dioxolan.
- 45
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von flüssigkristallinen Verbindungen, der Formeln:

50

55

60

65



30

35

40

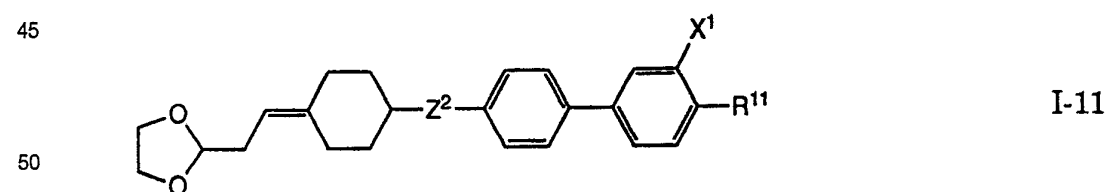
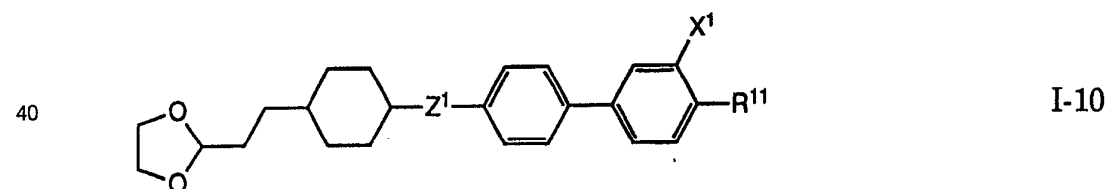
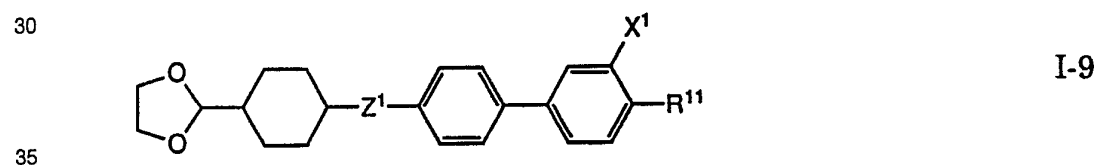
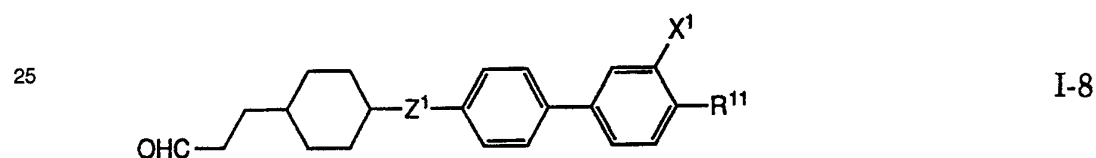
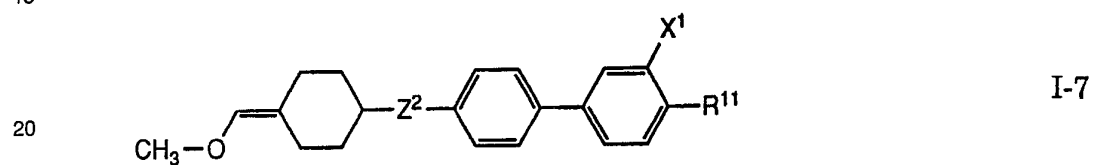
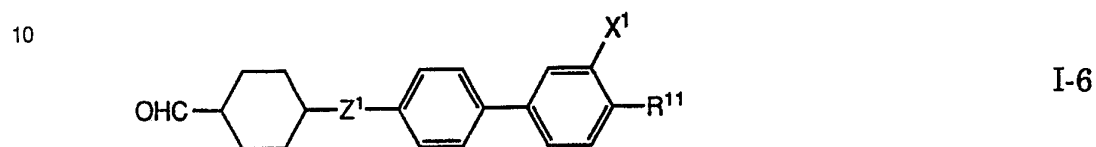
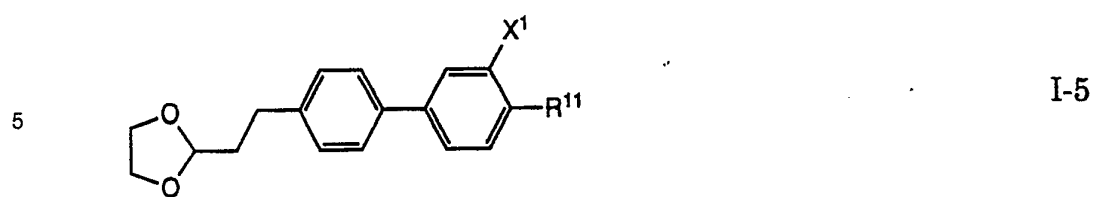
45

50

55

60

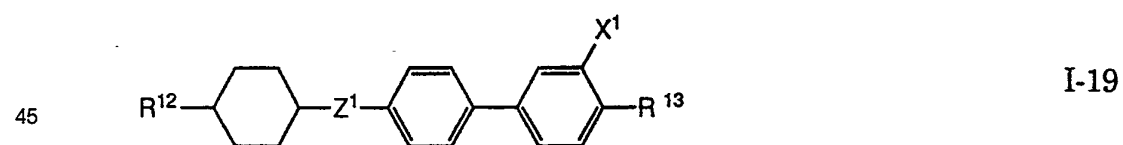
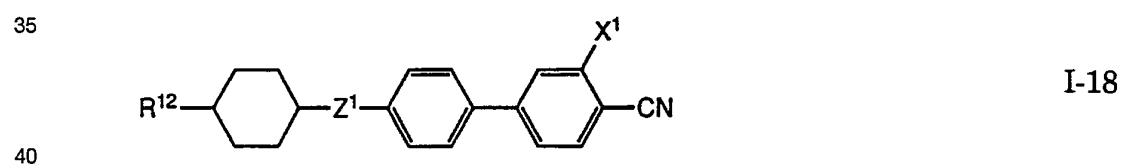
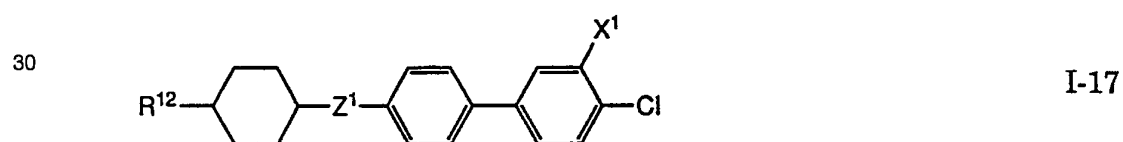
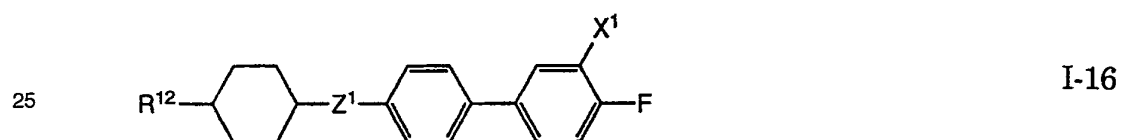
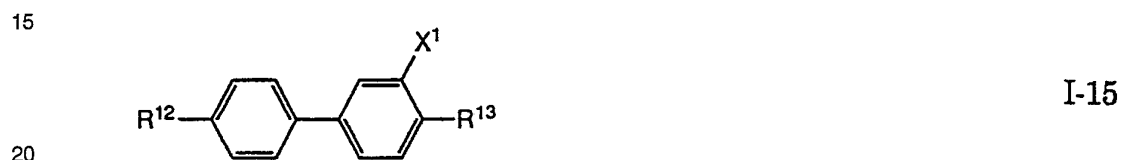
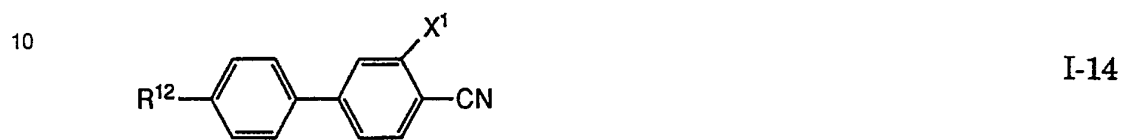
65



55 worin R¹¹ Fluor, Chlor, -CN, Alkyl, Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy bedeutet.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen der allgemeinen Formeln:



65



40 worin R¹² Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl darstellt; und R¹³ Alkyl, Alkoxy, Difluormethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy bedeutet.

50

55

60

65