



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I823864 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：107130147

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C43/20 (2006.01)

C07C255/54 (2006.01)

C07D307/91 (2006.01)

C07D333/76 (2006.01)

C08G64/06 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/30 歐洲專利局

17188576.7

(71)申請人：德商路透化學儀器公司(德國) REUTER CHEMISCHE APPARATEBAU KG (DE)
德國

(72)發明人：路透 凱羅 REUTER, KARL (DE)；安德羅許寇 維西 ANDRUSHKO, VASYL (UA)；坎特 馬克 KANTOR, MARK (DE)；史多茲 佛羅里恩 STOLZ, FLORIAN (DE)；加藤宣之 KATO, NORIYUKI (JP)；近藤光輝 KONDO, MITSUTERU (JP)；白武宗憲 SHIRATAKE, MUNENORI (JP)；石原健太郎 ISHIHARA, KENTARO (JP)；池田慎也 IKEDA, SHINYA (JP)；鈴木章子 SUZUKI, SHOKO (JP)；廣瀨晃司 HIROSE, KOJI (JP)；大島健輔 OSHIMA, KENSUKE (JP)；永山修也 NAGAYAMA, SHUYA (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201538562A

審查人員：羅尹秀

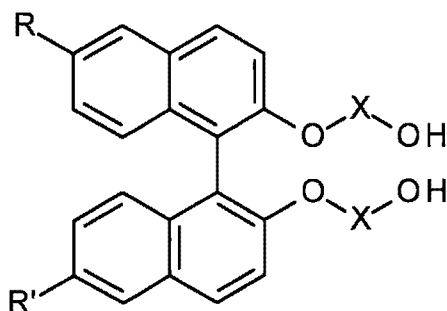
申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

聯萘化合物

(57)摘要

本發明關於式(I)聯萘化合物，其適合作為用於製備具有有益光學性能的聚碳酸酯樹脂的單體，並且可用於製備光學透鏡：

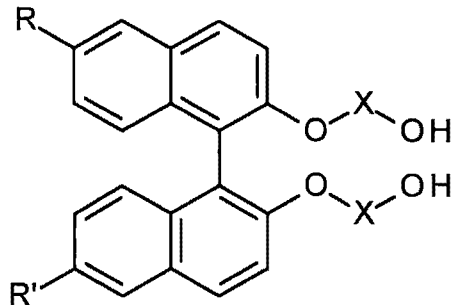


(I)

其中 X 係 C₂-C₄-烷二基或 C₁-C₄-烷二基-C(O)-，其中 C(O)係鍵結至羥基之氧原子且其中 C₂-C₄-烷二基或 C₁-C₄-烷二基分別地係未經取代或帶有苯基環；R 及 R'係相同或不同且選自具有 6 至 36 個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數 5 至 36 個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中此等原子中 1、2、3 或 4 個係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基及

單環或多環雜芳基係未經取代或帶有 1 或 2 個自由基 R^a ，其係選自由 CN、 CH_3 、 OCH_3 、O-苯基、O-萘基、S-苯基、S-萘基、Cl 或 F 組成之群，且，如果 X 係 C_1 - C_4 -烷二基-C(O)-、其酯，特別是其 C_1 - C_4 -烷基酯。

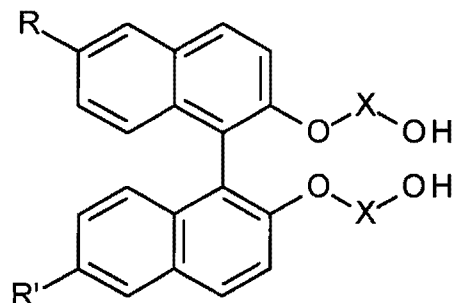
The present invention relates to binaphthyl compounds of the formula (I), which are suitable as monomers for preparing polycarbonate resins having beneficial optical properties and which can be used for producing optical lenses:



(I)

where X is C_2 - C_4 -alkandiyl or C_1 - C_4 -alkandiyl-C(O)-, where C(O) is bound to the oxygen atom of the hydroxyl group and where C_2 - C_4 -alkandiyl or C_1 - C_4 -alkandiyl, respectively, are unsubstituted or carry a phenyl ring; R and R' are identical or different and selected from mono or polycyclic aryl having from 6 to 36 carbon atoms and mono- or polycyclic hetaryl having a total of 5 to 36 atoms, which are ring members, where 1, 2, 3 or 4 of these atoms are selected from nitrogen, sulfur and oxygen, while the remainder of these atoms are carbon atoms, where mono- or polycyclic aryl and mono- or polycyclic hetaryl are unsubstituted or carry 1 or 2 radicals R^a , which are selected from the group consisting of CN, CH_3 , OCH_3 , O-phenyl, O-naphthyl, S-phenyl, S-naphthyl, Cl or F; and, if X is C_1 - C_4 -alkandiyl-C(O)-, the esters thereof, in particular the C_1 - C_4 -alkylesters thereof.

特徵化學式：



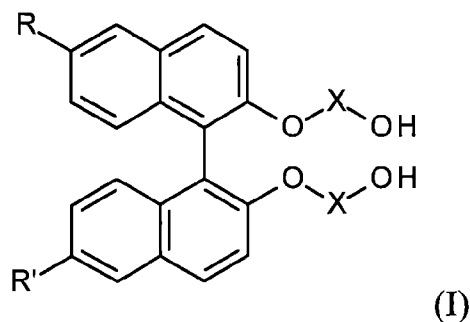
(I)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聯萘化合物
 【英文發明名稱】 Binaphthyl compounds

【中文】

本發明關於式(I)聯萘化合物，其適合作為用於製備具有有益光學性能的聚碳酸酯樹脂的單體，並且可用於製備光學透鏡：



其中

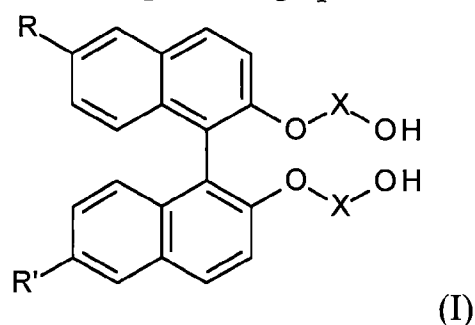
X 係C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基-C(O)-，其中C(O)係鍵結至羥基之氧原子且其中C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基分別地係未經取代或帶有苯基環；

R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中此等原子中1、2、3或4個係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基及單環或多環雜芳基係未經取代或帶有1或2個自由基R^a，其係選自由CN、CH₃、OCH₃、O-苯基、O-萘基、S-苯基、S-萘基、Cl或F組成之群，且，如果X係C₁-C₄-烷二基-C(O)-、其酯，特別是其C₁-C₄-烷基酯。

【英文】

The present invention relates to binaphthyl compounds of the formula (I), which are suitable as monomers for preparing polycarbonate resins having beneficial optical

properties and which can be used for producing optical lenses:



where

X is C₂-C₄-alkandiyl or C₁-C₄-alkandiyl-C(O)-, where C(O) is bound to the oxygen atom of the hydroxyl group and where C₂-C₄-alkandiyl or C₁-C₄-alkandiyl, respectively, are unsubstituted or carry a phenyl ring;

R and R' are identical or different and selected from mono or polycyclic aryl having from 6 to 36 carbon atoms and mono- or polycyclic hetaryl having a total of 5 to 36 atoms, which are ring members, where 1, 2, 3 or 4 of these atoms are selected from nitrogen, sulfur and oxygen, while the remainder of these atoms are carbon atoms, where mono- or polycyclic aryl and mono- or polycyclic hetaryl are unsubstituted or carry 1 or 2 radicals R^a, which are selected from the group consisting of CN, CH₃, OCH₃, O-phenyl, O-naphthyl, S-phenyl, S-naphthyl, Cl or F;

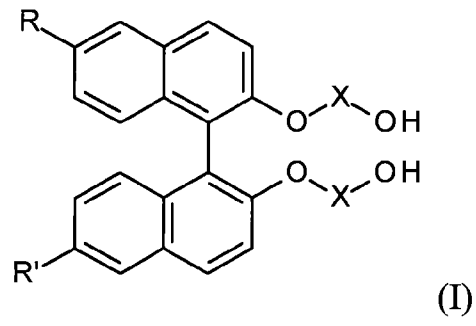
and, if X is C₁-C₄-alkandiyl-C(O)-, the esters thereof, in particular the C₁-C₄-alkylesters thereof.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

- 【中文發明名稱】 聯萘化合物
 【英文發明名稱】 Binaphthyl compounds

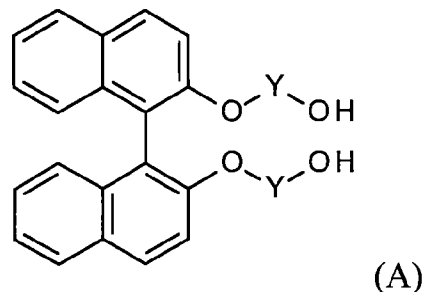
【技術領域】

【0001】 本發明關於聯萘化合物，其適合作為用於製備具有有益光學性能的聚碳酸酯樹脂的單體，並且可用於製備光學透鏡。

【先前技術】

【0002】 由光學樹脂代替光學玻璃製成的光學透鏡是有利的，因為它們可以藉由注射成型大量生產。現在，光學樹脂，特別是透明聚碳酸酯樹脂經常用於生產相機透鏡。在此方面，具有較高折射率的樹脂是非常理想的，因為它們容許減小最終產物的尺寸及重量。通常，當使用具有較高折射率的光學材料時，可以用具有較小的曲率表面實現相同屈光力(refractive power)的透鏡元件，從而可以減少在該表面上產生的像差量。結果，可以減少透鏡的數量，降低透鏡的偏心靈敏度及/或減小透鏡厚度從而實現減輕重量。

【0003】 US 9,360,593敘述具有衍生自式(A)聯萘單體之重複單元之聚碳酸酯樹脂：



其中Y係C₁-C₄-烷二基，特別是1,2-乙二基。據說，聚碳酸酯樹脂在高折射率、低阿貝數、高透明度、低雙折射率及適合用於注射成型的玻璃轉化變溫度

方面具有有益的光學性質。

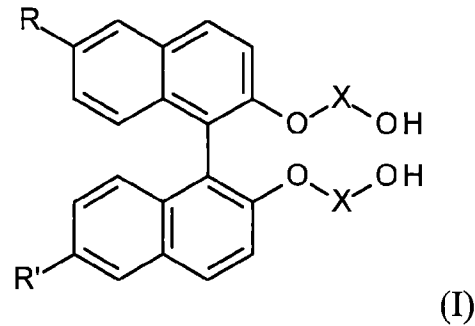
【0004】 具有10,10-雙(4-羥基苯基)蒽酮單體之式A之共聚碳酸酯單體以及其用於製備光學透鏡之用途係敘述於US 2016/0319069。

【0005】 儘管在光學樹脂領域取得了進步，但仍然需要用於製備光學樹脂的單體，特別是聚碳酸酯樹脂，該單體產生高折射率，特別是提供比式(A)單體更高的折射率。除此之外，單體不應損害光學樹脂的其他光學性質，例如低阿貝數、高透明度及低雙折射。而且，單體應易於製備。

【發明內容】

【0006】 令人驚訝地發現，如本文所述的式(I)化合物適用於製備高透明度及高折射率的光學樹脂。特別是，當在光學樹脂的製備中用作單體時，式(I)化合物導致比式(A)單體更高的折射率。

【0007】 因此，本發明關於式(I)化合物



其中

X 係C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基-C(O)-，其中C(O)係鍵結至羥基之氧原子且其中C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基分別地係未經取代或帶有苯基環；

R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中此等原子中1、2、3或4個係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基及單環或多環雜芳基係未經取代或帶有1或2個基團R^a，其係選自由CN、CH₃、

OCH₃、O-苯基、O-萘基、S-苯基、S-萘基及鹵素諸如Cl或F組成之群，

且，如果X係C₁-C₄-烷二基-C(O)-、其酯，特別是其C₁-C₄-烷基酯。

【0008】 當作為用於製備光學樹脂的單體，特別是聚碳酸酯樹脂，式(I)化合物提供的樹脂的折射率高於式(A)的單體。此外，式(I)化合物提供樹脂的高透明度，並且它們不會顯著損害其它光學性質。除此之外，式(I)單體可以被容易地製備並以高產率及高純度獲得。特別地，式(I)化合物可以結晶形式獲得，其允許有效地純化至製備光學樹脂所需要的程度。特別地，式(I)化合物可以提供低霧度的純度獲得，這對於用於製備光學樹脂特別重要。不具有賦予顏色的基團R、R'的式(I)化合物也可以純度獲得，其提供根據ASTM E313測定之低黃度指數YI，其對於用於製備光學樹脂亦很重要。

【0009】 由於沿萘單元之間的鍵的有限旋轉，式(I)化合物可具有軸向手性(axial chirality)，因此式(I)化合物可以其(S)-鏡像異構物及其(R)-鏡像異構物的形式存在。因此，式(I)化合物可以作為外消旋混合物或作為非外消旋混合物存在或分別以其純(S)-和(R)-鏡像異構物的形式存在。本發明涉及式(I)化合物的對映體的外消旋和非外消旋混合物，還涉及它們的純(S)-和(R)-鏡像異構物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 本發明用語中，用語「C₁-C₄-烷二基」指的是具有1、2、3或4個碳原子之二價、飽和、脂肪烴基。C₁-C₄-烷二基之實例特別是1,1-甲二基(C₁-烷二基)以及直鏈C₂-C₄-烷二基諸如1,2-乙二基(=CH₂CH₂)、1,3-丙二基(=CH₂CH₂CH₂)以及1,4-丁二基(=CH₂CH₂CH₂CH₂)，但也有分支鏈C₂-C₄-烷二基諸如乙-1,1-二

基、1-甲基-1,2-乙二基、1-甲基-1,2-丙二基、2-甲基-1,2-丙二基、2-甲基丙-1,3-二基以及1,3-丁二基。用語「C₂-C₄-烷二基」具有相同意義，除了不包含1,1-甲二基。據上所述，C₂-C₄-烷二基之實例特別是直鏈烷二基，但也有以上所述之分支鏈烷二基。

【0011】 本發明用語中，用語「鹵素」指的是氟、氯、溴或碘基團。R^a內容中，用語「鹵素」特別是指氟或氯。

【0012】 本發明用語中，用語「單環芳基」指的是苯基。

【0013】 本發明用語中，用語「O-苯基」及「O-萘基」指的是苯基或萘基團，其經由氧原子連接至分子之其餘者。同理，用語「S-苯基」以及「S-萘基」指的是苯基或萘基基團，其經由硫原子連接至分子之其餘者。

【0014】 本發明用語中，應理解為片語「如果X係C₁-C₄-烷二基-C(O)-、其酯，特別是其C₁-C₄-烷基酯」指的是X-OH之羥基與C(O)-基團一起形成羧基，其可被醇酯化，該醇特別是脂肪醇，更特別是與C₁-C₄-烷醇諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇或第三丁醇。

【0015】 本發明用語中，用語「多環芳基」指的是芳香多環羥基團，亦即完全不飽和多環羥基團，其中每一個碳原子係共軛π-電子系統、蒽基、或多環羥基團的一部分，其帶有至少2個苯基環，該苯基環藉共價鍵彼此連接或者彼此直接稠合(fused)或者稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環羥環。通常，多環芳基具有9至36個，例如9、10、12、13、14、16、17、18、19、20、22、24、25、26、28、30或35個碳原子、特別是10至20個碳原子、特別是10、12、13、14或16個碳原子。

【0016】 多環芳基包含，藉由例如1*H*-蒽基、萘基、萘基、9*H*-蒽基、菲基、蒽基、蒽基、二氫蒽基(acenaphthenyl)、蒽基(acenaphthylenyl)、環戊[fg]蒽基、2,3-二氫蒽基、丙二烯合蒽基、苯并[k]丙二烯合蒽基、伸聯蒽基

(biphenylenyl)、伸聯三苯基(triphenylenyl)、伸聯四苯基(tetraphenylenyl)、二苯并[*a,e*][8]輪烯基(annulenylyl)、茈基、聯苯、聯三苯基、萘基苯基、菲基苯基、蔥基苯基、茈基苯基、*9H*-蒽基苯基、二(萘基)苯基、萘基聯苯基、三(苯基)苯基、四(苯基)苯基、五苯基(苯基)、苯基萘基、聯萘基、菲基萘基、茈基萘基、苯基蔥基、聯苯基蔥基、萘基蔥基、菲基蔥基、二苯并[*a,e*][8]輪烯基、9,10-二氫-9,10[1', 2']苯并蔥基、9,9'-螺二-*9H*-蒽基以及螺[1*H*-環丁[*de*]萘-1,9'-[*9H*]蒽]基。

【0017】 本發明用語中，用語「單環雜芳基」指的是雜芳香單環，其中環員原子係共軛 π -電子系統之一部分，其中雜芳香單環具有5或6個環原子，其包含1、2、3或4個氮原子或1個氧原子以及0、1、2或3個氮原子或1個硫原子以及0、1、2或3個氮原子，其中其餘環原子為碳原子。其實例包含呋喃基、噻吩基吡咯基、咪唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、噁唑基、噻唑基、異噁唑基、異噻唑基、1,3,4-噁二唑基、1,3,4-噻二唑基、吡啶基、吡嗪基、噻吩基、嘧啶基和三吡嗪基。

【0018】 本發明用語中，用語「多環雜芳基」指的是雜芳香多環基，其帶有如以上定義之單環雜芳基環以及至少一個，例如1、2、3、4或5個進一步選自如以上定義之苯基及雜芳香單環之芳香環，其中多環雜芳基之芳香環係藉共價鍵彼此連接或彼此直接稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環。用語「多環雜芳基」亦指的是雜芳香多環基，其帶有至少一種飽和或半不飽和之5或6員雜環狀環，其帶有1或2個選自氧、硫及氮雜原子作為環原子，諸如2*H*-吡喃、4*H*-吡喃、1,4-二氫吡啶、4*H*-1,4-噁吡、4*H*-1,4-噻吡、1,4-戴奧辛或1,4-二噻吡(dithiin)，以及至少一個，例如1、2、3、4或5個選自苯基以及雜芳香單環之進一步芳香環，其中至少一個進一步芳香環係直接稠合至飽和或部分不飽和5或6員雜環基且其中多環雜芳基之進一步芳香環其餘者係藉共價鍵彼此連

接或彼此直接稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環。通常，多環雜芳基具有9至36個環原子，特別是9至20個環原子，其包含1、2、3或4個氮原子或1個氧原子以及0、1、2或3個硫原子，其中其餘環原子係碳原子。

【0019】 多環雜芳基之實例包含但不限於苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘并呋喃基、萘并噻吩基、呋喃并[3,2-*b*]呋喃基、噻吩[3,2-*b*]噻吩基、呋喃并[2,3-*b*]呋喃基、噻吩[2,3-*b*]噻吩基、呋喃并[3,4-*b*]呋喃基、噻吩[3,4-*b*]噻吩基、𨮓蒽烯基(oxanthrenyl)、噻蒽基(thianthrenyl)、吲哚基、異吲哚基、咪唑基、吡啶基、吡啶并[2,3-*b*]吡啶基、吡啶并[3,4-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*g*]喹啉基、吡啶并[2,3-*b*][1,8]萘啶基、吡咯并[3,2-*b*]吡啶基、蝶啶基、嘌呤基、9*H*-咕噸基(9*H*-xanthenyl)、9*H*-硫咕噸基、2*H*-苯并哌喃基、2*H*-硫代苯并哌喃基、啡啶基、菲咯啉基、呋喃并[3,2-*f*][1]苯并呋喃基、噻吩[3,2-*f*][1]苯并噻吩基、呋喃并[2,3-*f*][1]苯并呋喃基、噻吩[2,3-*f*][1]苯并噻吩基、呋喃并[3,2-*g*]喹啉基、噻吩[3,2-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]喹啉基、噻吩[2,3-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]喹啉基、噻吩[2,3-*g*]喹啉基、苯并[*g*]苯并哌喃基、苯并[*g*]硫代苯并哌喃基、吡咯并[3,2,1-*hi*]吲哚基、苯并[*g*]喹啉基、苯并[*f*]喹啉基、以及苯并[*h*]異喹啉基。

【0020】 基於本發明目的，R及R'基團可相同或不同。較佳地，R及R'基團係相同，特別是基於合成之理由。

【0021】 較佳地，R及R'基團係選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中1、2、3或4個

原子係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基以及單環或多環雜芳基係未經取代。

【0022】 基於本發明目的，關於式(I)化合物具體實例之特別組群，其中R及R'基團特別是選自由如本文所定義之苯基及多環芳基組成之群，其中苯基及多環芳基係如本文所定義之未經取代且其中苯基及多環芳基特別是未經取代。

【0023】 更佳地，R及R'基團係選自由以下組成之群：

- 萸基，例如1-萸基、2-萸基、3-萸基、5-萸基或6-萸基；
- 茛基，例如1*H*-茛-1-基、1*H*-茛-2-基、1*H*-茛-3-基、1*H*-茛-4-基、1*H*-茛-5-基、1*H*-茛-6-基或1*H*-茛-6-基，其中茛基係未經取代或經1、2、3、4或5個選自苯基以及帶有2、3或4個苯基環之多環芳基之基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環，且其中茛基特別是經取代或經1、2或3個苯基基團取代；
- 苯基，其未經取代；
- 苯基，其經1或2個CN基取代；
- 苯基，其經1、2、3、4或5個選自苯基以及帶有2、3或4個苯基環之多環芳基之基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環；以及
- 帶有2、3或4個苯基環之多環芳基，其係彼此直接稠合，諸如於萘基、蒽基、菲基、芘基或伸聯三苯基中，及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環，其中多環芳基係未經取代或經1或2個選自苯基以及帶有2或3個苯基環之多環芳基基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環，其中多環芳基之苯基環係未經取代或帶有1或2個R^a基團。

【0024】 本文中，帶有2、3或4個經由單一鍵彼此連接之苯基環之多環芳

基包含例如聯苯基及聯三苯基。帶有2、3或4個直接彼此稠合之苯基環之多環芳基包含例如萘基、蔥基、菲基、芘基以及伸聯三苯基。帶有2、3或4個稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環之苯基環之多環芳基包含例如萘基、伸聯苯基、伸聯四苯基、二氫萘基、萘基、環戊[fg]萘基、蒽基、丙二烯合萘基、苯并[k]丙二烯合萘基、芘基、9,10-二氫-9,10[1',2']-橋亞苯基(benzeno)蔥基、二苯并[a,e][8]輪烯基、9,9'-螺二[9H-萘]基以及螺[1H-環丁[de]萘-1,9'-[9H]萘]基。

【0025】 此種較佳基團之實例包含但不限於

【0026】 苯基、以及經取代苯基，諸如：2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰基苯基、聯苯基-4-基、聯苯基-3-基、聯苯基-2-基、[1,1':4',1''-聯三苯基]-4-基、4-(萘-1-基)苯基、3-(萘-1-基)苯基、2-(萘-1-基)苯基、4-(萘-2-基)苯基、3-(萘-2-基)苯基、2-(萘-2-基)苯基、4-(菲-9-基)苯基、4-(菲-4-基)苯基、4-(菲-3-基)苯基、4-(菲-2-基)苯基、4-(菲-1-基)苯基、3-(菲-9-基)苯基、3-(菲-4-基)苯基、3-(菲-3-基)苯基、3-(菲-2-基)苯基、3-(菲-1-基)苯基、2-(菲-9-基)苯基、4-(蔥-9-基)苯基、3-(蔥-9-基)苯基、4-(芘-1-基)苯基、4-(芘-2-基)苯基、4-(芘-4-基)苯基、3-(芘-1-基)苯基、3-(芘-2-基)苯基、3-(芘-4-基)苯基、4-(9H-萘-2-基)苯基、3-(9H-萘-2-基)苯基、[1,1':3',1''-聯三苯基]-5'-基、1,1':3',1''-聯三苯基-5'-基、[1,1':2',1''-聯三苯基]-4'-基、3,5-二(1-萘基)苯基、3,5-二(2-萘基)苯基、5-(1-萘基)[1,1'-聯苯基]-3-基、5-(2-萘基)[1,1'-聯苯基]-3-基、3'-苯基-1,1':2',1''-聯三苯基、3',4'-二苯基-1,1':2',1''-聯三苯基、以及4',5',6'-三苯基-1,1':2',1''-聯三苯基(五苯基苯基)；

【0027】 萘基以及經取代萘基，諸如：1-萘基、2-萘基、2-氰基-1-萘基、3-氰基-1-萘基、4-氰基-1-萘基、5-氰基-1-萘基、6-氰基-1-萘基、7-氰基-1-萘基、8-氰基-1-萘基、1-氰基-2-萘基、3-氰基-2-萘基、4-氰基-2-萘基、5-氰基-2-萘基、6-氰基-2-萘基、7-氰基-2-萘基、8-氰基-2-萘基、2-苯基萘-1-基、3-苯基萘-1-基、4-苯基萘-1-基、5-苯基萘-1-基、6-苯基萘-1-基、7-苯基萘-1-基、8-苯基萘-1-基、

1-苯基萘-2-基、3-苯基萘-2-基、4-苯基萘-2-基、5-苯基萘-2-基、6-苯基萘-2-基、7-苯基萘-2-基、8-苯基萘-2-基、2-(萘-1-基)萘-1-基、3-(萘-1-基)萘-1-基、4-(萘-1-基)萘-1-基、5-(萘-1-基)萘-1-基、6-(萘-1-基)萘-1-基、7-(萘-1-基)萘-1-基、8-(萘-1-基)萘-1-基、1-(萘-1-基)萘-2-基、3-(萘-1-基)萘-2-基、4-(萘-1-基)萘-2-基、5-(萘-1-基)萘-2-基、6-(萘-1-基)萘-2-基、7-(萘-1-基)萘-2-基、8-(萘-1-基)萘-2-基、2-(萘-2-基)萘-1-基、3-(萘-2-基)萘-1-基、4-(萘-2-基)萘-1-基、5-(萘-2-基)萘-1-基、6-(萘-2-基)萘-1-基、7-(萘-2-基)萘-1-基、8-(萘-2-基)萘-1-基、1-(萘-2-基)萘-2-基、3-(萘-2-基)萘-2-基、4-(萘-2-基)萘-2-基、5-(萘-2-基)萘-2-基、6-(萘-2-基)萘-2-基、7-(萘-2-基)萘-2-基、8-(萘-2-基)萘-2-基、2-(菲-9-基)萘-1-基、3-(菲-9-基)萘-1-基、4-(菲-9-基)萘-1-基、5-(菲-9-基)萘-1-基、6-(菲-9-基)萘-1-基、7-(菲-9-基)萘-1-基、8-(菲-9-基)萘-1-基、1-(菲-9-基)萘-2-基、3-(菲-9-基)萘-2-基、4-(菲-9-基)萘-2-基、5-(菲-9-基)萘-2-基、6-(菲-9-基)萘-2-基、7-(菲-9-基)萘-2-基、8-(菲-9-基)萘-2-基、2-(菲-4-基)萘-1-基、2-(菲-3-基)萘-1-基、2-(菲-2-基)萘-1-基、2-(菲-1-基)萘-1-基、3-(菲-4-基)萘-1-基、3-(菲-3-基)萘-1-基、3-(菲-2-基)萘-1-基、3-(菲-1-基)萘-1-基、4-(菲-4-基)萘-1-基、4-(菲-3-基)萘-1-基、4-(菲-2-基)萘-1-基、4-(菲-1-基)萘-1-基、5-(菲-4-基)萘-1-基、5-(菲-3-基)萘-1-基、5-(菲-2-基)萘-1-基、5-(菲-1-基)萘-1-基、6-(菲-4-基)萘-1-基、6-(菲-3-基)萘-1-基、6-(菲-2-基)萘-1-基、6-(菲-1-基)萘-1-基、7-(菲-4-基)萘-1-基、7-(菲-3-基)萘-1-基、7-(菲-2-基)萘-1-基、7-(菲-1-基)萘-1-基、8-(菲-4-基)萘-1-基、8-(菲-3-基)萘-1-基、8-(菲-2-基)萘-1-基、8-(菲-1-基)萘-1-基、4-(芘-1-基)萘-1-基、4-(芘-2-基)萘-1-基、4-(芘-4-基)萘-1-基、5-(芘-1-基)萘-1-基、5-(芘-2-基)萘-1-基、5-(芘-4-基)萘-1-基、6-(芘-1-基)萘-2-基、6-(芘-2-基)萘-2-基、以及6-(芘-4-基)萘-2-基；

【0028】 萘基諸如：1-萘基、2-萘基、3-萘基、5-萘基以及6-萘基；

【0029】 蒽基，諸如：1*H*-蒽-1-基、1*H*-蒽-2-基、1*H*-蒽-3-基、1*H*-蒽-4-

基、1*H*-萸-5-基、1*H*-萸-6-基以及1*H*-萸-6-基，以及經1、2或3個苯基環取代之萸基，諸如2-苯基-1*H*-萸-1-基、2-苯基-1*H*-萸-3-基、2-苯基-1*H*-萸-4-基、2-苯基-1*H*-萸-5-基、2-苯基-1*H*-萸-6-基、3-苯基-1*H*-萸-1-基、3-苯基-1*H*-萸-2-基、3-苯基-1*H*-萸-4-基、3-苯基-1*H*-萸-5-基、3-苯基-1*H*-萸-6-基、2,3-二苯基-1*H*-萸-1-基、2,3-二苯基-1*H*-萸-4-基、2,3-二苯基-1*H*-萸-5-基以及2,3-二苯基-1*H*-萸-6-基；

【0030】 卮基(acenaphenyl)、卮基(acenaphtylenyl)以及2,3-二氫-1*H*-萸基，諸如：二氫卮-5-基(1,2-二氫卮基-5-基)、二氫卮-4-基(1,2-二氫卮基-4-基)、二氫卮-3-基(1,2-二氫卮基-3-基)、5-卮基、4-卮基、3-卮基、1-卮基、2,3-二氫-1*H*-萸-6-基、2,3-二氫-1*H*-萸-5-基以及2,3-二氫-1*H*-萸-4-基；

【0031】 丙二烯合萸基以及苯并[k]丙二烯合萸基諸如：3-丙二烯合萸基、2-丙二烯合萸基、1-丙二烯合萸基、苯并[k]丙二烯合萸-3-基、苯并[k]丙二烯合萸-2-基以及苯并[k]丙二烯合萸-1-基；

【0032】 蔥基以及經取代蔥基，諸如：1-蔥基(蔥-1-基)、2-蔥基(蔥-2-基)、9-蔥基(蔥-9-基)、10-苯基蔥-9-基、10-[1,1'-聯苯基]-4-基-9-蔥基、10-[1,1'-聯苯基]-3-基-9-蔥基、10-(1-萘基)-9-蔥基、10-(2-萘基)-9-蔥基以及10-(9-菲基)-9-蔥基，

【0033】 9*H*-萸基，諸如：9*H*-萸-1-基、9*H*-萸-2-基、9*H*-萸-3-基、9*H*-萸-4-基、以及9*H*-萸-9-基，

【0034】 伸聯苯基諸如：1-伸聯苯基以及1-伸聯苯基；

【0035】 菲基，諸如：9-菲基、4-菲基、3-菲基、2-菲基以及1-菲基；

【0036】 芘基，諸如：1-芘基、2-芘基以及4-芘基；

【0037】 伸聯三苯基，諸如1-伸聯三苯基以及2-伸聯三苯基；

【0038】 伸聯四苯基，諸如1-伸聯四苯基以及2-伸聯四苯基；

【0039】 芘基，諸如：3-芘基、2-芘基以及2-芘基；

【0040】 芳基，其帶有4個稠合至飽和之8或9員碳二環之苯基環，諸如：

二苯并[*a,e*][8]輪烯-1-基、二苯并[*a,e*][8]輪烯-2-基、二苯并[*a,e*][8]輪烯-5-基、9,10-二氫-9,10[1',2']-橋亞苯基蔥-2-基、9,10-二氫-9,10[1',2']-橋亞苯基-蔥-1-基、9,9'-螺二[9*H*-蒾]-2-基、9,9'-螺二[9*H*-蒾]-3-基、9,9'-螺二[9*H*-蒾]-4-基以及螺[1*H*-環丁[*de*]萘e-1,9'-[9*H*]蒾]-2'-基。

【0041】 在此具體實例之群中，**R**及**R'**基團特別是選自以下之群：

- 未經取代之苯基；
- 苯基，其經1、2、3、4或5個，特別是1、2或3個苯基基團取代；
- 苯基，其經1或2個CN基團，特別是1個CN基團取代；
- 苯基，其經1或2個選自聯苯基、萘基、蒾基、蔥基、菲基以及芘基之多環芳基基團取代，以及視需要進一步經1個苯基基團取代；
- 萘基，其未經取代或經1或2個選自CN、苯基以及多環芳基基團取代，多環芳基選自聯苯基、萘基、蒾基、蔥基、菲基以及芘基；
- 伸聯苯基；
- 伸聯三苯基；
- 伸聯四苯基；
- 菲基；
- 芘基；
- 9*H*-蒾基；
- 二苯并[*a,e*][8]輪烯基；
- 芘基；以及
- 9,9'-螺二[9*H*-蒾]基。

【0042】 更特別的是，**R**及**R'**基團係選自由苯基、萘基以及菲基組成之群。特別的是，**R**及**R'**係選自由苯基、2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰基苯基、2-萘基、1-萘基、以及9-菲基組成之群。

【0043】 在另一群具體實例之中，R及R'其中至少一個且特別是R及R'二者係選自由具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基組成之群，特別是選自由以下組成之群：

- 單環雜芳基，亦即雜芳香單環基團，具有5或6個環原子，其包含1、2、3或4個氮原子或1個氧原子以及0、1、2或3個氮原子或1個硫原子以及0、1、2或3個氮原子，其中其餘環原子係碳原子，

- 雜芳香多環基團，其帶有如以上定義之雜芳香單環環以及1、2、3、4或5個選自苯基及雜芳香單環之進一步芳香環，其中該雜芳香多環基團之芳香環係經由共價鍵彼此連接或直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環；以及

- 雜芳香多環基團，其帶有至少一個飽和或部分不飽和之5或6員雜環、該雜環帶有1或2個選自氧、硫及氮為環原子之雜原子、諸如2H-吡喃、4H-吡喃、1,4-二氫吡啶、4H-1,4-噁吡或1,4-戴奧辛、以及1、2、3、4或5個選自如以上定義之苯基及雜芳香單環之進一步芳香環，其中進一步芳香環中至少一個係直接稠合至飽和或部分不飽和之5或6員雜芳香單環且其中多環雜芳基之進一步芳香環其餘者係經由共價鍵彼此連接或直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環。

【0044】 在此具體實例之其它群中，R及R'其中至少一個且特別是R及R'二者特別是選自由單環或多環雜芳基組成之群，其係選自由以下組成之群：

- 單環雜芳基，亦即雜芳香單環基團，其具有5或6環原子，其包含1或2個氮原子或1個硫原子或1個氧原子且其中其餘環原子係碳原子，

- 雜芳香多環基團，其帶有具有5或6個環原子之雜芳香單環，其包含1或2個氮原子或1個氧原子或1個硫原子且其中其餘環原子係碳原子，及1或2個稠合至雜芳香單環之進一步苯基環。

【0045】 在此具體實例之其它群中，R及R'其中至少一個且特別是R及R'二者特別是選自由以下組成之群：呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、噁唑基、異噁唑基、1,3,4-噁二唑基、吡啶基、吡嗪基、噻嗪基、嘧啶基以及三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻蒾基、萘并呋喃基、呋喃并[3,2-*b*]呋喃基、呋喃并[2,3-*b*]呋喃基、呋喃并[3,4-*b*]呋喃基、噁蒾烯基、吡啶基、異吡啶基、吡嗪基、吡嗪基、苯并吡嗪基、苯並咪唑基、苯并噁唑基、苯并[*cd*]吡啶基、1*H*-苯并[*g*]吡啶基、喹啉基、異喹啉基、吡啶基、吩嗪基、喹啉基、喹噁啉基、吩噁嗪基、苯并[*b*][1,5]萘啶基、噌啉基、1,5-萘啶基、1,8-萘啶基、苯基吡咯基、萘基吡咯基、二吡啶基、苯基吡啶基、萘基吡啶基、吡啶并[4,3-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*g*]喹啉基、吡啶并[2,3-*b*][1,8]萘啶基、吡咯并[3,2-*b*]吡啶基、蝶啶基、嘌呤基、9*H*-咕噸基、2*H*-苯并哌喃基、啡啶基、菲咯啉基、呋喃并[3,2-*f*][1]苯并呋喃基、呋喃并[2,3-*f*][1]苯并呋喃基、呋喃并[3,2-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]噁噁啉基、苯并[*g*]苯并哌喃基、吡咯并[3,2,1-*hi*]吡啶基、苯并[*g*]噁噁啉基、苯并[*f*]噁噁啉基、以及苯并[*h*]異喹啉基，特佳者為呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、異噁唑基、吡啶基、吡嗪基、噻嗪基、嘧啶基、三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基以及二苯并噻吩基。

【0046】 特別的是，R及R'其中至少一個且特別是R及R'二者特別是選自由以下組成之群：

- 苯基，其未經取代；
- 苯基，其經1、2、3、4或5個，特別是1、2或3個苯基基團取代；
- 苯基，其經1或2個CN基團，特別是1個CN基團取代；
- 苯基，其經1或2個選自聯苯基、萘基、蒾基、蒾基、菲基以及芘基之多環芳基基團取代以及視需要進一步經1個苯基基團取代；

- 萘基、其係未經取代或經1或2個選自CN、苯基以及多環芳基之基團取代，該多環芳基係選自聯苯基、萘基、蒽基、菲基以及芘基；
- 伸聯苯基；
- 伸聯三苯基；
- 伸聯四苯基；
- 菲基；
- 芘基；
- 9H-蒽基；
- 二苯并[a,e][8]輪烯基；
- 芘基；以及
- 9,9'-螺二[9H-蒽]基。
- 單環雜芳基，亦即雜芳香單環基團，其具有5或6環原子，其包含1或2個氮原子或1個硫原子或1個氧原子且其中其餘環原子係碳原子，
- 雜芳香多環基團，其帶有具有5或6個環原子之雜芳香單環，其包含1或2個氮原子或1個氧原子或1個硫原子且其中其餘環原子係碳原子，以及1或2個稠合至雜芳香單環之進一步苯基環。

【0047】 更特別的是，R及R'基團係選自由以下組成之群：苯基(其係未經取代或經CN取代)、萘基、菲基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、異噁唑基、吡啶基、吡嗪基、噻嗪基、嘧啶基、吡嗪基、嘧啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并吡啶基、二苯并嘧啶基、二苯并咪唑基、二苯并噁唑基、二苯并噻吩基以及二苯并噻吩基。特別的是，R及R'係選自由以下組成之群：苯基、2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰基苯基、2-萘基、1-萘基、9-菲基、二苯并[b,d]噻吩-4-基以及二苯并[b,d]呋喃-4-基。

【0048】 基於本發明目的，基團R^a(若存在)較佳係選自CN、CH₃及F，且特別是CN。

【0049】 特別是，式(I)化合物不包含R^a基團。

【0050】 基於本發明目的，式(I)中X基團較佳係C₂-C₄-烷二基且特別是1,2-乙二基。

【0051】 在此具體實例之其它群中，式(I)中X基團係C₁-C₄-烷二基-C(O)-且特別是CH₂-C(O)-。

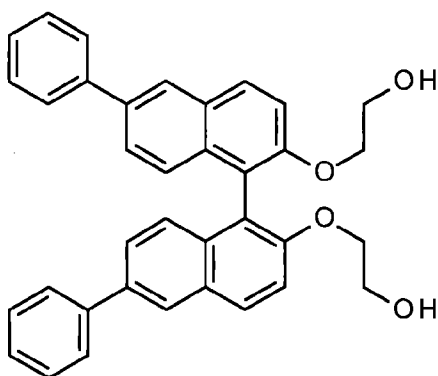
【0052】 特佳者為以下化合物：

- 6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.1)化合物)，
- 6,6'-二-(1-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.2)化合物)，
- 6,6'-二-(2-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.3)化合物)，
- 6,6'-二-(9-菲基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.4)化合物)，
- 6,6'-二-(3-氰基苯基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.5)化合物)，
- 6,6'-二-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.6)

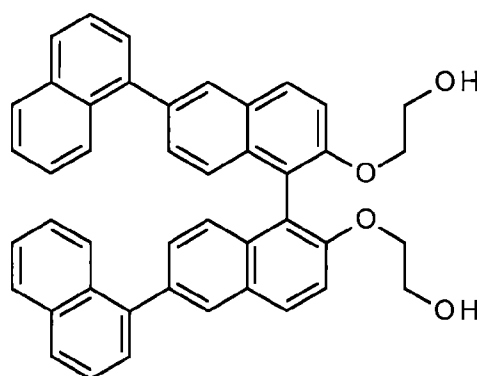
化合物)，以及

- 6,6'-二-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.7)

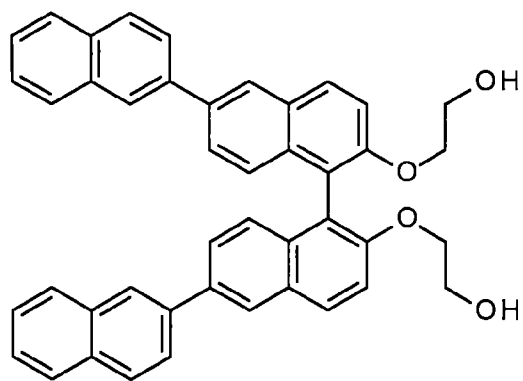
化合物)。



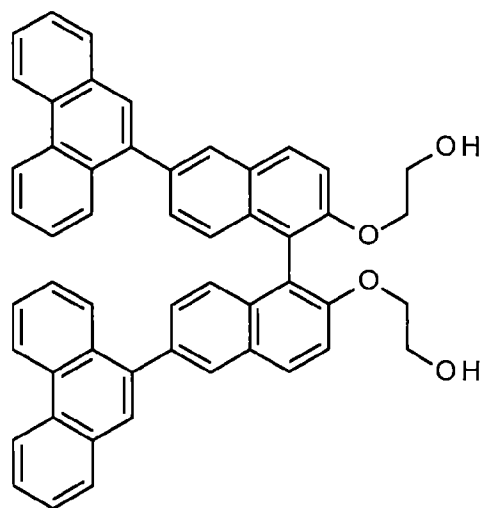
(Ia.1)



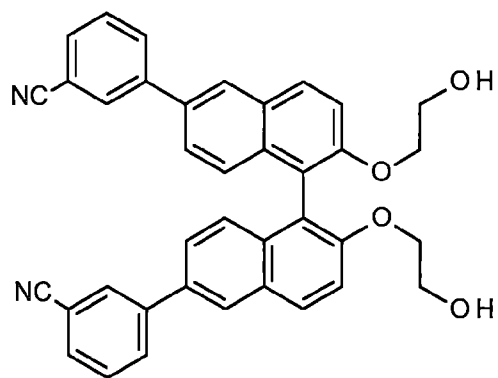
(Ia.2)



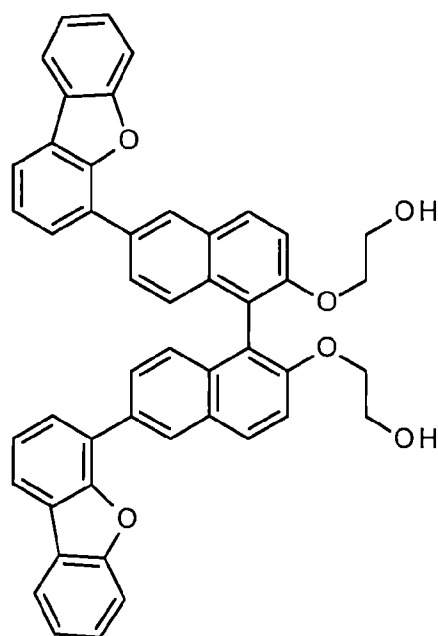
(Ia.3)



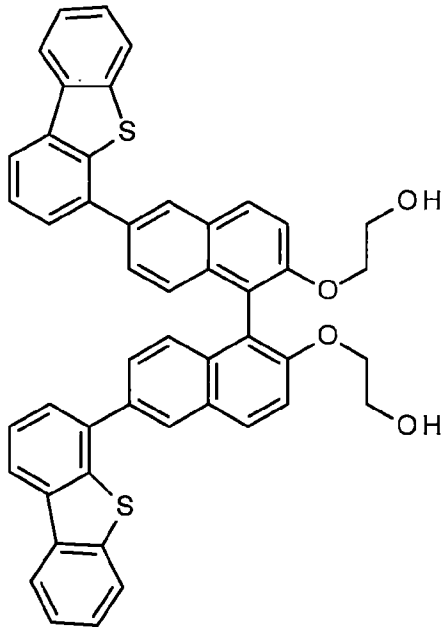
(Ia.4)



(Ia.5)



(Ia.6)



(Ia.7)

【0053】 如上所述，本發明化合物可以高純度獲得，意味著獲得的產物除了揮發物以外不含有顯著量式(I)化合物以外之有機雜質。通常，式(I)化合物純度以非揮發性有機物質計係至少95%，特別是至少98%且特別是至少99%，亦即產物包含至多5%，特別是至多2%且特別是至多1%式(I)化合物以外之非揮發性雜質。

【0054】 用語「揮發物」指的是有機化合物，其在標準壓力(10^5 Pa)下有小於 200°C 的沸點。所以，理解非揮發性有機物質意味著化合物在標準壓力下具有超過 200°C 之沸點。

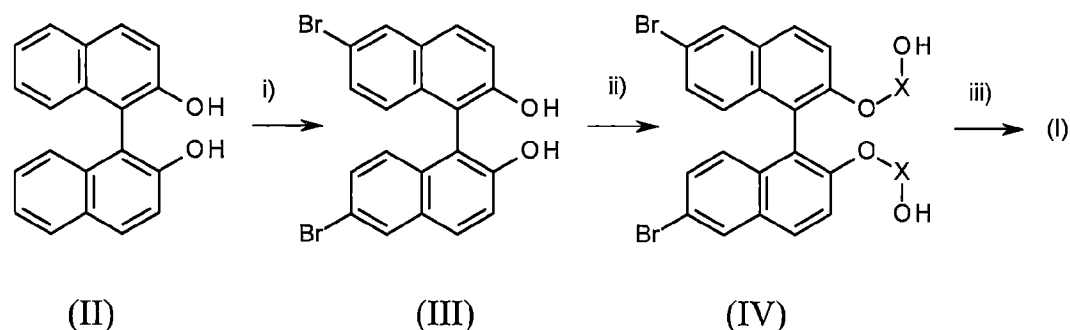
【0055】 本發明特別有利之處為式(I)化合物可以結晶形式獲得。結晶形式中，式(I)化合物可以純形式或者為含水或有機溶劑之溶劑化物形式存在。因此，本發明特別態樣關於實質上以結晶形式存在之式(I)化合物。特別的是，本發明關於結晶形式，其中式(I)化合物係以無溶劑存在，以及關於式(I)化合物之結晶溶劑化物，其中結晶包含併入之溶劑。

【0056】 本發明特別有利之處為式(I)化合物以及其溶劑化物可容易地由

傳統有機溶劑結晶。此容許式(I)化合物之有效純化。用於使式(I)化合物或其溶劑化物結晶之適合有機溶劑包含但不限於芳香烴諸如甲苯或二甲苯、脂肪酮特別是具有3至6個碳原子之酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮或二乙基酮、脂環醚，諸如二噁烷或四氫呋喃，以及具有1至4個碳原子之脂肪醇，諸如甲醇，乙醇或異丙醇，以及其混合物。

【0057】 式(I)化合物(其中R及R'係相同且X係C₂-C₄-烷二基)可以根據以下反應流程1a從容易取得之1,1'-聯萘酚(化合物II)加以製備：

流程1a：

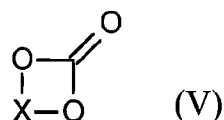


【0058】 在根據流程1a之方法步驟i)中，1,1'-聯萘酚經溴化以選擇性產生式(III)之6,6'-二溴-1,1'-聯萘酚。溴化可藉由在低溫度下混合1,1'-聯萘酚在極性非質子性溶劑中之適合的溴化劑而輕易完成，極性非質子性溶劑對溴化係呈惰性。適合的溴化劑特別是元素溴。用於步驟i)之適合的極性非質子性溶劑包含脂肪族鹵化烴化合物，諸如二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷或二溴乙烷、酯，諸如乙酸異丙酯或乙酸乙酯，以及其混合物。用於1,1'-聯萘酚與溴之溴化之適合反應溫度通常在-100至10°C範圍，特別是在-100至-30°C範圍或，可替代的，在-10至10°C範圍。進一步詳細內容可自Bunzen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(10), 3621-3630取得。作為替代方案，*N*-溴琥珀醯亞胺可作為溴化劑。在此情況下，反應溫度將高於與元素溴之溴化，例如0至50°C。然後，除了脂肪族鹵化烴以外，適合的溶劑也可包含具有3至6個碳原子之脂肪族酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮或二乙基酮、具有4至6個碳原子之環醚，諸如四氫呋喃、二噁烷、

二乙基醚、環戊基甲基醚，以及其他溶劑如乙腈、二甲醯胺、氯仿、二氯甲烷、以及二氯乙烷，以及其與脂肪族鹵化烴之混合物。

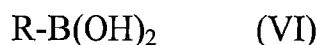
【0059】 另一個替代方案，式(III)之6,6'-二溴-1,1'-聯萘酚也可藉由6-溴-2-萘酚之銅(II)催化氧化偶合而之合成，例如根據H. Egami等人, *J. Am. Chem. Soc.* 2009,13(17),6082-83所述流程。

【0060】 根據流程1a之步驟ii)，式(III)化合物係與式(V)之環狀碳酸酯反應



其中X係如以上所定義，特別是1,2-乙二基，以產生式(IV)化合物。因此，適合的式(V)化合物實例為碳酸乙烯酯。式(V)化合物通常係以過量之所欲化學計量施用，亦即化合物(V)比化合物(III)之莫耳比率超過2:1且特別是在2.2:1至5:1之範圍。根據流程1a之步驟ii)之反應通常係在鹼存在下進行，特別是含氧鹼(oxobase)，特別是鹼金屬碳酸鹽諸如碳酸鈉或碳酸鉀。該鹼通常係以催化量使用，例如每1莫耳化合物(III) 0.1至0.5莫耳之量。常見的是，式(III)化合物與式(VI)化合物之反應係在非質子性有機溶劑中進行，非質子性有機溶劑特別是芳香烴溶劑諸如甲苯、二甲苯或苯甲醚以及其混合物。根據流程1a之步驟ii)之反應通常係在50至150°C範圍之溫度進行。

【0061】 根據流程1a之步驟iii)，式(IV)化合物與式(VI)之芳基硼酸化合物反應



其中R係如式(I)所定義，或者與(VI)之酯或酸酐反應，特別是C₁-C₄-烷基酯(VI)，其係在過渡金屬催化劑存在下，特別是在鈀催化劑存在下進行。常見的是，步驟iii)係在所謂「Suzuki 反應」或「Suzuki 偶合」之條件下進行(參見例如 A. Suzuki等人, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457-2483; N. Zhe等人 *J. Med. Chem.* 2005,

48(5), 1569-1609 ; Young等人J. Med. Chem. 2004,47(6),1547-1552 ; C. Slee等人 , Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001, 9, 3243-3253 ; T. Zhang等人 , Tetrahedron Lett. 52(2011), 311-313, S. Bourrain等人 , Synlett. 5(2004), 795-798, B. Li等人 , Europ. J. Org. Chem. 2011 3932-3937)。適合的過渡金屬催化劑特別是鈀化合物，其帶有至少一個鈀原子以及至少一個經三取代磷配位基。鈀催化劑之實例為肆(三苯基磷)鈀、肆(三甲苯基磷)鈀以及[1,1-雙(二苯基磷基)二茂鐵]二氯鈀(II)(PdCl₂(dppf))。常見的是，鈀催化劑係從適合的鈀前驅物以及適合的磷配位基原位製備。適合的鈀前驅物為鈀化合物諸如三-(二亞苄基丙酮)二鈀(0)(Pd₂(dba)₃)或乙酸鈀(II)(Pd(OAc)₂)。適合的磷配位基特別是三(經取代)磷，例如三芳基磷諸如三苯基磷、三甲苯基磷或2,2'-雙(二苯基磷基)-1,1'-二萘(BINAP)、三(環)烷基磷諸如三-正丁基磷、三(第三丁基)磷或三(環己基)磷，或二環己基-(2',4',6'-三-異丙基-聯苯基-2-基)-磷烷(X-Phos)。通常，反應係在鹼存在下進行，特別是含氧鹼，諸如鹼金屬醇化物、鹼土金屬醇化物、鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、碳酸鹽或鹼土金屬碳酸鹽，諸如乙醇鈉、第三丁醇鈉、第三丁醇鉀、氫氧化鋰、氫氧化鋇、碳酸鈉、碳酸鉀、或碳酸鈾。常見的是，根據流程1a之步驟iii)之反應係在有機溶劑或其與水之混合物中進行。如果反應係在有機溶劑與水之混合物中進行，反應混合物可為單相或二相。適合的有機溶劑包含但不限於芳香烴諸如甲苯或二甲苯、非環狀及環狀醚，諸如甲基第三丁基醚、乙基第三丁基醚、二異丙基醚、二噁烷或四氫呋喃，以及具有1至4個碳原子之脂肪族醇，諸如甲醇、乙醇或異丙醇，以及其混合物。根據流程1a之步驟iii)之反應通常係在50至150°C範圍之溫度下進行。

【0062】 步驟i)、ii)及iii)之排序可如以下流程1b及1c所述者變化。

流程1b：

習知方法較佳在反應排序之最後步驟中被水解。

【0065】 流程1a)至1c)之個別步驟i)至iii)以及其他以上所述反應步驟所得反應混合物係以傳統方式研製，例如藉與水混合、分離各相以及在適當情況下藉層析術或結晶純化粗產物。一些情況下之中間物導致無色或淡棕色黏性油形式，其不含揮發物或在減壓及在中等高溫下純化。如果所得中間物為固體，可藉由再結晶達到純化。

【0066】 對發明所屬技術領域中具有通常知識者顯而易見的是，化合物(其中R及R'係不同的)可藉由類似於流程1a)至1c)所述方法而獲得，例如藉由使用具有不同芳基基團之芳基硼酸化合物(VI)混合物或藉由施用具有二種不同式(VI)芳基硼酸化合物之式(III)或(IV)之二溴化合物之逐步步驟反應。藉由此等方法，通常會獲得式(I)化合物之混合物，該混合物包含式(I)化合物(其中R及R'係相同)以及式(I)化合物(其中R及R'係不相同)。此等混合物可例如藉由層析術被分離，以獲得個別式(I)化合物。基於本發明目的，亦即使用式(I)化合物為製備光學樹脂之單體，可能不必離析(resolve)此等混合物。相反的，混合物也可以作為單體使用。

【0067】 化合物(其中R及R'係不相同)也可藉由類似根據流程1a)、1b)及1c)之方法獲得，其中在步驟i)中，式(II)及(VIII)化合物分別經受單溴化而不是二溴化，接著藉步驟iii)以及視需要步驟ii)以產生僅具有一個芳香基團R之化合物。然後，進行第二溴化步驟i)，接著進行使用不同芳基硼酸化合物R'-B(OH)₂之進一步步驟iii)，以產生帶有二個不同芳香基團R及R'之式(I)化合物。

【0068】 如以上所述，包含呈聚合形式之式(I)單體之聚碳酸酯樹脂對熱塑性樹脂提供高透明度及高折射率，因此適合用於製備光學器件，例如需要高透明度及高折射率之相機鏡頭。更確切地說，由式(I)單體製備的熱塑性聚碳酸酯的特徵在於具有高折射率，較佳至少1.65，更佳至少1.70，特別是至少1.75。

【0069】 式(I)單體對熱塑性樹脂，特別是聚碳酸酯樹脂，之折射率之貢獻將視該單體之折射率及該單體在熱塑性樹脂中的相對量而定。通常，熱塑性樹脂中含有的單體的較高折射率將導致所得熱塑性樹脂的較高折射率。除此之外，包含呈聚合形式之式(I)單體之熱塑性樹脂的折射率可以由用於製備熱塑性樹脂的單體的折射率計算，或者可替代的，從一開始例如藉由使用計算機軟體ACD/ChemSketch 2012(Advanced Chemistry Development, Inc.)。

【0070】 在熱塑性共聚物樹脂的情況下，熱塑性樹脂，特別是聚碳酸酯樹脂，的折射率可以藉由以下所謂的「Fox方程式」由形成共聚物樹脂的各單體的均聚物的折射率加以計算：

$$1/n_D = x_1/n_{D1} + x_2/n_{D2} + \dots x_n/n_{Dn},$$

其中 n_D 是共聚物的折射率， x_1 、 x_2 、... x_n 是共聚物中單體1、2、.....n的質量分數， n_{D1} 、 n_{D2} 、... n_{Dn} 是一次僅由一種單體1、2、.....n合成之均聚物的折射率。在聚碳酸酯的情況下， x_1 、 x_2 、... x_n 是以OH單體的總量計OH單體1、2、....n的質量分數。顯然的，均聚物之較高折射率將導致共聚物之較高折射率。

【0071】 在下表1中，概述幾種式(I)化合物的均聚碳酸酯在589 nm波長下的折射率 n_D 。間接測定式(I)化合物的均聚碳酸酯的折射率。為此，根據US 9,360,593第48欄中實施例1的方案製備具有9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)氟及碳酸二苯酯的各式(I)單體之共聚碳酸酯，根據方案JIS-K-7142，使用阿貝(Abbe)折射計，在0.18 mm的共聚碳酸酯膜上，測定共聚碳酸酯在波長589 nm的折射率 n_D 。根據如此量測的折射率 n_D ，藉由應用Fox方程以及9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)氟已知的折射率計算各單體的均聚碳酸酯的折射率($n_D(589 \text{ nm})= 1.639$)。

【0072】 表1：均聚碳酸酯在波長589 nm之折射率 n_D

化合物	n_D ¹⁾
2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘 ²⁾	1.668
6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘 (化合物 Ia.1)	1.697
6,6'-二-(1-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯 萘(化合物 Ia.2)	1.716
6,6'-二-(2-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯 萘(化合物 Ia.3)	1.742
6,6'-二-(9-菲基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯 萘(化合物 Ia.4)	1.727
6,6'-二-(3-氰基苯基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧 基)-1,1'-聯萘(化合物 Ia.5)	1.70
6,6'-二-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基 乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物 Ia.6)	1.82 ²⁾
6,6'-二-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基 乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物 Ia.7)	1.84 ²⁾
9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)蒽 ³⁾	1.639
雙酚 A ³⁾	1.589

1) 均聚碳酸酯在波長589 nm之折射率

2) 使用上述軟體從一開始計算

3) 參考化合物—如US 9,360,593記載之 n_D 值

【0073】 以下實例用於進一步說明本發明。

【0074】 縮寫：

DCM：二氯甲烷

MEK：2-丁酮

MeOH：甲醇

EtOH：乙醇

MTBE：甲基第三丁基醚

RT：室溫

TLC：薄層層析術

TMEDA：N,N,N',N'-四甲基乙二胺

分析：

【0075】 使用來自Bruker BioSpin GmbH的400 MHz NMR光譜儀Avance III 400 HD在23°C下測定¹H-NMR光譜。如果沒有另外說明，溶劑是CDCl₃。

【0076】 使用Shimadzu FTIR-8400S光譜儀(掃描45次，解析率4cm⁻¹；變跡：Happ-Genzel)，經由ATR FT-IR記錄IR光譜。

【0077】 藉由Büchi 熔點B-545測定化合物熔點。

【0078】 使用以下系統及條件進行UPLC(超高效液相層析術)分析：

Waters Acquity UPLC H-Class系統; 色譜柱：Acquity UPLC BEH C18, 1.7µm，2 x 100 mm；柱溫：40°C，梯度：乙腈/水；注射量：0.4µl；操作時間：8分鐘；在210 nm處檢測。

【0079】 式(I)化合物的黃度指數YI可以藉由類似於ASTN E313使用以下方案測定：將1克式(I)化合物溶於19克MEK/水95：5的混合物(v/v)中。將溶液轉移到50 mm比色皿中，經由Shimadzu UV-可見光分光光度計UV-1650PC測定在300-800 nm範圍內的透射率。使用甲基乙基酮/水95：5(v/v)的混合物作為參考。從光譜可以使用軟體「RCA-軟體UV2DAT」根據ASTM E308(使用CIE系統計算物體顏色的標準實務)及ASTM E 313(從儀器測量的顏色坐標計算黃度及白度指

數的標準實務)。

【0080】 霧度可以藉由使用標準濁度計量測相應的式(I)化合物在甲基乙基酮/水95：5(v/v)的混合物中的5%溶液在860 nm下之透射率來確定。

【0081】 藉由使用電腦軟體ACD/ChemSketch 2012(Advanced Chemistry Development, Inc.)計算實施例8及9的化合物的折射率。

【0082】 製備實例：

【0083】 實施例1：6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.1)化合物之製備-程序1

【0084】 1.1：6,6'-二溴-1,1'-二-2-萘酚(化合物III)之製備

【0085】 在氬氣氛下，將155克(541.34毫莫耳)1,1'-二-2-萘酚(化合物II)懸浮於2.6升DCM中，並將懸浮液冷卻至-78°C的溫度。然後在約2小時的時間內將2.3至2.5當量的溴(純淨的或以在DCM中的溶液)滴加到該懸浮液中。在22°C下繼續攪拌約1小時後，TLC分析(流動相：MTBE/正庚烷2：1(v/v))顯示原料大致完全消耗，然後經由添加1.16公斤飽和焦亞硫酸鈉水溶液使反應淬滅。相分離後，將有機相用鹽水洗滌，經硫酸鈉乾燥並用旋轉蒸發器濃縮直至產物開始沉澱。沉澱完成後，濾出所得固體，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥。藉由濃縮母液，得到另外的產物，也將其濾出，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥。合併產物分餾物得到205-210克(約85.3%-87.3%)粗標題化合物。

【0086】 1.2：經由氧化偶合替代製備6,6'-二溴-1,1'-二-2-萘酚(化合物III)

【0087】 對6-溴-2-萘酚(750克；3.36莫耳)的甲醇(750克)溶液中加入5.5克氯化銅(II)和7.5克TMEDA。將混合物加熱至35°C並在攪拌下使空氣流通過混合物36小時。將混合物冷卻至20°C，濾出固體產物，用甲醇洗滌並乾燥，產生529克(1.19莫耳)化學純度為約97%(UPLC)的標題化合物(71%)。濃縮母液，濾出沉澱物，洗滌並乾燥得到的濾餅，產生另外的164克，化學純度為約90%(UPLC)。

【0088】 所得產物可以藉由從甲苯中再結晶進一步純化。

【0089】 1.3 : 6,6'-二溴-1,1'-二-2-萘酚(化合物III)之替代製備

【0090】 在氬氣氛下將44.87克1,1'-聯-2-萘酚懸浮在350毫升(305克)乙酸異丙酯中，並將混合物冷卻至0°C。然後在約1小時的時間內緩慢加入溴(76.71克)，使溫度不升至5°C以上。加入溴後，將反應混合物溫熱至室溫。在轉化完成後(約2小時)，將現在均勻的混合物冷卻至0°C並加入Na₂S₂O₅(25克)在水(100毫升)中之溶液以除去剩餘的溴。分離各相，依次用水(60毫升)、飽和Na₂CO₃水溶液(120毫升)洗滌有機相，直至水相的pH值保持在7以上，並用鹽水(50毫升)洗滌。然後將有機相用Na₂CO₃乾燥，以真空除去溶劑，得到78.4克6,6'-二溴-1,1'-聯-2-萘酚，為褐色固體，化學純度為91%(UPLC)。該粗產物用2.5-3.5倍體積的甲苯結晶，用戊烷徹底洗滌，得到58.3克標題化合物(微黃色至白色結晶)，化學純度為98.8%(UPLC)。從4.2至4.6倍體積的甲苯中再結晶，然後用戊烷徹底洗滌，得到54.4克化學純度為99.5%(UPLC)的標題化合物(白色結晶)。

【0091】 1.4 : 6,6'-二苯基-1,1'-聯-2-萘酚(化合物VII，其Ar = 苯基)之製備

【0092】 將根據方案1.1獲得的222.06克(500毫莫耳)6,6'-二溴-1,1'-聯-2-萘酚(化合物III)、152.41克(1.25莫耳)苯基硼酸(2.5當量)及7.61克(25毫莫耳)三(鄰甲苯基)膦(3莫耳%)在氬氣下加入到反應容器中，然後加入500毫升2.0M碳酸鉀水溶液、1350毫升(1.17公斤)甲苯及加入1350毫升(1.07公斤)乙醇[甲苯/EtOH混合物(1 : 1, v/v)]。將混合物脫氣，並在加入1.13克(5毫莫耳)乙酸鈣(II)(1莫耳%)後，在惰性氣體下在90°C的溫度下攪拌約1至3小時直至TLC分析(流動相：DCM/MTBE/正庚烷20 : 1 : 5(v/v/v))顯示原料大致完全消耗。將反應混合物冷卻至室溫，然後用500毫升飽和K₂CO₃水溶液/1升水/1升MEK稀釋，並將混合物攪拌1小時。水相分離後，分離有機相，用鹽水洗滌，與MEK混合，用活性炭純化均相溶液，通過Celite過濾，以除去痕量的鈣。用旋轉蒸發器(在60°C和高達180

毫巴下)濃縮濾液直至固體沉澱。將懸浮液冷卻至室溫並在該溫度下攪拌1-2小時。濾出沉澱的固體，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥，得到167-202克粗標題化合物(約77-92%)。藉由在甲苯中在80-90°C下漿液洗滌3-4小時以純化粗產物，得到160-165克純化的產物(約73-75%)。

【0093】 1.5 : 6,6'-二苯基-2,2'-聯-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.1)

【0094】 150.0克(342毫莫耳)6,6'-二苯基-1,1'-聯-2-萘酚、90.37克(1.026莫耳)碳酸乙烯酯(3當量)及14.18克(102.6毫莫耳)碳酸鉀(30莫耳%)在900克(1.04升)甲苯中回流加熱至少5小時(注意：CO₂氣體逸出)，同時藉由TLC(流動相：乙酸乙酯或MTBE)監測反應進程。然後將混合物冷卻至70°C，加入甲苯(300-400毫升)，然後將150毫升水緩慢加入混合物中。注意：CO₂氣體逸出。在完成氣體逸出和相分離後，將有機相依次用5%氫氧化鈉水溶液洗滌兩次，用水洗滌兩次或更多次，直到洗滌水溶液為中性(pH = 7)。然後用旋轉蒸發器濃縮有機相直至產物開始沉澱。在室溫下完全沉澱後，濾出所得固體，用甲苯洗滌並乾燥，得到149-158克粗標題化合物(產率：82.7-87.7%，純度約87-90%)。從甲苯或MEK連續兩次再結晶，得到110-124克純化的標題化合物(約61-69%)，純度>99%(UPLC)。

【0095】 熔點：162至164°C。

【0096】 實施例2：6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.1)化合物)之製備-程序2

【0097】 2.1 : 6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)

【0098】 將根據方案1.1獲得的71.1克(160毫莫耳)6,6'-二溴-1,1'-聯-2-萘酚(化合物III)、42.27克(480毫莫耳)碳酸乙烯酯(3當量)以及6.634克(48毫莫耳)碳酸鉀(30莫耳%)在360克(415毫升)甲苯中加熱回流至少5小時(注意：CO₂氣體逸

出)，同時藉由TLC (流動相：乙酸乙酯或MTBE)監測反應進程。然後將反應混合物冷卻至80°C，加入另外的300毫升MEK以溶解沉澱的固體並獲得澄清溶液。然後對反應混合物中緩慢加入150毫升水(注意：氣體逸出)。在完成氣體逸出和相分離後，將有機相依次用5%或10%氫氧化鈉水溶液洗滌兩次，用水洗滌兩次或更多次，直至洗滌水溶液呈中性(pH = 7)。然後用旋轉蒸發器濃縮有機相直至產物開始沉澱。完全沉澱後，濾出所得固體，用甲苯洗滌並乾燥，得到17.1克粗標題化合物(約80.3%)。

【0099】 2.2：6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)替代的製備

【0100】 對70克(157毫莫耳)6,6'-二溴-1,1'-聯-2-萘酚、452克苯甲醚以及6.5克(47毫莫耳)碳酸鉀(30莫耳%)之混合物加入41.6克(473毫莫耳)碳酸乙烯酯(3當量)，將混合物加熱回流至少1小時(注意：CO₂氣體逸出)，同時藉由TLC (流動相：MTBE)監測反應進程。然後將反應混合物冷卻至80°C並緩慢加入50毫升水及19克鹽水(注意：氣體逸出)。在完成氣體逸出和相分離後，將有機相用15%氫氧化鈉水溶液處理1小時。分離水相後，用稀釋的NaCl水溶液洗滌有機相兩次或更多次，直至洗滌水溶液呈中性(pH = 7)。有機相直接用於下一反應步驟(參見下面的方案2.4)。

【0101】 2.3：6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.1)

【0102】 在氫氣下212.89克(400毫莫耳)6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘、121.93克(1莫耳)苯基硼酸(2.5當量)以及6.087克(20毫莫耳)三(鄰甲苯基)-膦(5莫耳%)加入到反應容器中，然後加入400毫升2.0 M碳酸鉀水溶液以及2.16升甲苯/EtOH混合物(1：1，v/v)。將混合物脫氣，並在加入900毫克(4毫莫耳)乙酸鈮(II)(1莫耳%)後，在惰性氣體下在90°C的溫度下攪拌1至3小時直至TLC分析(流動相：MeOH/H₂O = 7：3(v/v))顯示原料大致完全消耗。將反應混合物冷卻

至室溫，然後用500毫升飽和 K_2CO_3 水溶液、1升水以及1升MEK稀釋，並將所得混合物攪拌1小時。分離有機相，隨後用500 毫升的2M HCl水溶液、500毫升鹽水洗滌，並用活性炭(約10克)純化所得的均相溶液，並藉由Celite過濾以除去痕量鈣。用旋轉蒸發器除去溶劑，得到黏性油狀物，在真空下將其乾燥，除去揮發物。然後加入甲苯(約180-200克)並將混合物在回流下均化。將所得溶液緩慢冷卻至室溫，同時沉澱出固體物質。將懸浮液在室溫下攪拌超過12小時，同時產物非常緩慢地結晶。然後濾出沉澱的固體，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥，得到161-185克粗標題化合物(約76-88%，純度81-87%)。藉由在MeOH中漿液洗滌純化粗產物，然後從MEK中再結晶，得到145-150克純度> 99.5%(UPLC)的純化產物(約69-71%)。

【0103】 2.4 : 6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.1)替代之製備

【0104】 對根據方案2.2獲得的有機相中加入40.4克苯基硼酸、73.6克 K_3PO_4 、163.5克水以及192毫克三(鄰甲苯基)膦。將混合物加熱至60°C並加入35毫克乙酸鈣(II)(0.1莫耳%)。放熱反應使溫度升高至95°C。然後將混合物加熱至回流15分鐘，然後冷卻至70°C。依次用稀釋NaOH水溶液(5% ; 200 毫升)、4M HCl水溶液(63毫升)以及鹽水(200毫升)洗滌有機相。然後用活性炭處理有機相，用 Na_2SO_4 (40克)乾燥並藉由Celite過濾。減壓除去溶劑，將殘餘物溶於甲苯及甲醇(3 : 7(v/v) ; 85克)的熱混合物中。將得到的混合物冷卻至室溫並攪拌過夜。過濾收集形成的結晶，用戊烷洗滌並在60°C下乾燥，得到70.8克標題化合物，化學純度為96.7%(UPLC)。

【0105】 實施例3 : 6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(式(Ia.1)化合物)之製備-程序3

【0106】 3.1 : 2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物VIII，其X = 1,2-乙

二基)

【0107】 150.0克(523.88毫莫耳)1,1'-聯-2-萘酚(化合物II)、138.37克(1571.3毫莫耳)碳酸乙烯酯(3當量)以及21.75克(157.13毫莫耳)碳酸鉀(30莫耳%)在1L甲苯中藉由保持氫氣氛在回流下被加熱至少5至6小時。在反應過程中，氣體會逸出。使用TBME作為溶劑，藉由TLC監測反應。當TLC顯示完全反應時，將淺黃色反應混合物冷卻至70°C並與100克水混合(注意：CO₂氣體逸出)。然後將反應混合物在70°C下再攪拌10-15分鐘以溶解碳酸鉀。停止攪拌器並在約70°C下分離各相。將有機相用100克5% w/w NaOH水溶液在80-90°C下洗滌至少1小時(注意：CO₂氣體逸出)，然後在70°C下用水(每次100毫升)洗滌，直至洗滌水的pH為中性(pH 7)。

【0108】 視需要將15克活性炭加入有機相中，並將混合物在70°C下攪拌30分鐘。然後藉由Celite®過濾溫熱的溶液。將澄清且淺黃色濾液冷卻至室溫，產物以薄片形式結晶。濾出固體，用甲苯洗滌並乾燥。得到142-170克(72.4-86.7%)標題化合物，為白色乾燥固體。

【0109】 3.2 : 6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)

【0110】 將37.44克(100毫莫耳)2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘在485毫升DCM中的懸浮液冷卻至-10°C的溫度。然後在1至2小時的時間內對懸浮液中滴加40克溴(2.3至2.5當量)的DCM(120毫升)溶液。在室溫下持續攪拌約1至2小時後，TLC分析(流動相：MTBE/正庚烷2 : 1(v/v)或MeOH/水7 : 3(v/v))顯示原料大約完全消耗，然後藉由加入偏亞硫酸氫鈉水溶液(12克Na₂S₂O₅溶解在50克水中)淬滅反應。由於產物緩慢沉澱，另外加入2.35升MEK及750毫升水以使有機層和水層均勻化並獲得兩個澄清相。相分離後，依次用水(500克)、飽和Na₂CO₃溶液(80毫升)[氣體逸出]以及鹽水(500毫升)洗滌有機相，用硫酸鎂乾燥。將乾燥的有機

相藉由Celite過濾並用旋轉蒸發器濃縮直至產物開始沉澱。沉澱完成後，濾出所得固體，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥。藉由濃縮母液，得到另外的產物，將其濾出，用冰冷的甲苯洗滌並乾燥。將產物餾分合併並懸浮在MTBE中並經由在45-50°C下漿液洗滌2小時進行純化兩次，最後得到44.5克純化的標題化合物(83%)，在不經另外再結晶之下用於下一步驟。

【0111】 3.3 : 6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)替代之製備

【0112】 在氫氣或氮氣下及在20-22°C溫度下將44.9克2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘懸浮於250毫升MEK中。對懸浮液中加入100毫克作為催化劑之乙酸鉍(約1.5莫耳%)以及48.1克N-溴代琥珀醯亞胺(2.1-2.2當量)在500毫升MEK中的懸浮液。將反應混合物變成微紅色溶液並再攪拌1至2小時直至TLC分析顯示原料大致完全消耗。然後藉由加入25毫升飽和焦亞硫酸鈉水溶液淬滅反應。相分離後，依次用水和鹽水洗滌有機相，用硫酸鈉乾燥並用旋轉蒸發器濃縮直至產物開始沉澱。然後加入300毫升水，並在旋轉蒸發器中在60°C的溫度下除去殘留的MEK。將得到的固體在剩餘的水中在60°C的溫度下漿化並過濾。將固體再次在60°C的300毫升水中漿化，過濾並用水洗滌並在溫度60°C的烘箱中乾燥過夜。藉由在45°C的溫度下將固體在337毫升的MTBE中漿化來實現進一步的洗滌。將漿液冷卻至室溫後，濾出固體，用MTBE洗滌並乾燥，得到40.0克標題化合物(63%)，化學純度為77.25%(UPLC)。

【0113】 3.4 : 6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)替代之製備

【0114】 在預先乾燥並用氮氣或氫氣沖洗的反應容器中，在氫氣或氮氣下將44.9克2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘懸浮於337毫升乾燥THF(不含過氧化物且經穩定)(溫度為20-22°C)。在1.5小時內將43.5克為固體N-溴代琥珀醯亞胺

(2.1-2.2當量)分四等分加入該懸浮液。將反應混合物變成黃色溶液並攪拌過夜，之後TLC分析顯示原料大致完全消耗。然後藉由加入25毫升飽和焦亞硫酸鈉水溶液淬滅反應。相分離後，依次用水和鹽水洗滌有機相，用硫酸鈉乾燥並用旋轉蒸發器濃縮直至產物開始沉澱。然後加入300毫升水，並在旋轉蒸發器中在60°C的溫度下除去殘留的THF。將得到的固體在剩餘的水中在60°C的溫度下漿化，過濾，用水洗滌並在60°C的烘箱中乾燥並過濾。將固體再次在60°C的300毫升水中漿化，過濾並用水洗滌並在溫度60°C的烘箱中乾燥過夜。藉由在45°C的溫度下將固體在337毫升的MTBE中漿化來實現進一步的洗滌。將漿液冷卻至室溫後，濾出固體，用MTBE洗滌並乾燥，得到57.2克標題化合物(90%)，化學純度為91.34%(UPLC)。

【0115】 3.5 : 6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.1)

【0116】 212.89克(400毫莫耳)6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘、121.93克(1莫耳)苯基硼酸(2.5當量)以及6.087克(20毫莫耳)三(鄰甲苯基)膦(5莫耳%)在氬氣下將加入到反應容器中，然後加入400毫升2.0M碳酸鉀水溶液和2.16升甲苯/EtOH混合物(加入1 : 1, v/v)。將混合物脫氣，並在加入900毫克(4毫莫耳)乙酸鈣(II)(1莫耳%)後，在惰性氣體下在90°C的溫度下攪拌1至3小時直至TLC分析(流動相：MeOH/H₂O = 7 : 3(v/v))顯示原料大致完全消耗。將反應混合物冷卻至室溫，然後用500毫升飽和K₂CO₃水溶液、1升水以及1升MEK稀釋，然後將混合物攪拌1小時。相分離後，分離有機相，依次用500毫升2M HCl、500毫升鹽水洗滌，用活性炭(約10克)純化得到的均相溶液，並藉由Celite過濾，以除去痕量的鈣。用旋轉蒸發器除去溶劑，得到黏性油狀物，在真空下乾燥，除去揮發物。然後加入甲苯(約180-200克)並將混合物在回流下均化。將所得溶液緩慢冷卻至室溫，同時沉澱出固體。將由此獲得的懸浮液在室溫下攪拌超過12小時，同時產物非常緩慢地結晶。然後濾出沉澱的固體，用冰冷的甲苯洗滌並乾

燥，得到161-185克粗標題化合物(約76-88%)，純度為81-87%(UPLC)。經由在MeOH中的漿液洗滌純化粗產物，然後從MEK中再結晶，得到145-150克純度>99.5%(UPLC)的純化的標題化合物(約69-71%)。

【0117】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.12(d, J = 1.7 Hz, 2H), 8.06(d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.75-7.65(m, 4H), 7.60-7.43(m, 8H), 7.40-7.32(m, 2H), 7.31-7.23(m, 2H), 4.27(ddd, J = 10.0, 6.6, 2.7 Hz, 2H), 4.07(ddd, J = 10.3, 5.4, 2.7 Hz, 2H), 3.66(ddd, J = 12.4, 5.4, 2.7 Hz, 2H), 3.59(ddd, J = 12.4, 6.6, 2.7 Hz, 2H), 2.44(br s, 2H) ppm。

【0118】 IR [cm^{-1}]: 819.77, 825.56, 835.21, 850.64, 864.14, 885.36, 896.93, 941.29, 983.73, 1037.74, 1053.17, 1082.10, 1149.61, 1201.69, 1217.12, 1247.99, 1282.71, 1340.57, 1361.79, 1375.29, 1442.80, 1492.95, 1575.89, 1595.18, 1622.19, 2870.17, 2933.83, 2972.40, 3319.60。

【0119】 熔點: 164°C

【0120】 實施例4: 6,6'-二-(1-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物 Ia.2)之製備

【0121】 依照實施例2.3之方案, 6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV, 其X = 1,2-乙二炔基)以及1-萘基硼酸(2.5當量)反應。對反應混合物進行後處理, 粗產物再結晶, 得到標題化合物, 產率74%。所得產物的純度>99%(UPLC)。

【0122】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.11-8.03(m, 4H), 7.99(d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.93(d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.89(d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.60-7.46(m, 10H), 7.46-7.40(m, 2H), 7.37(d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.38-4.28(m, 2H), 4.21-4.09(m, 2H), 3.88-3.54(m, 4H), 2.50(t, J = 6.4, 2H) ppm。

【0123】 IR [cm^{-1}]: 802.41, 831.35, 864.14, 889.21, 937.44, 962.51, 987.59,

1018.45, 1049.31, 1082.1, 1095.60, 1112.96, 1145.75, 1207.48, 1238.34, 1251.84, 1280.78, 1334.78, 1394.58, 1454.38, 1483.31, 1575.89, 1591.33, 1624.12, 2874.03, 2920.32, 3045.70, 3383.26。

【0124】 熔點：220°C

【0125】 實施例5：6,6'-二-(2-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.3)之製備

【0126】 依照實施例2.3之方案，6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二炔基)以及1-萘基硼酸(2.5當量)反應。處理反應混合物並從丙酮中再結晶粗產物，得到標題化合物，產率86%。所得產物的純度>99%(UPLC)。

【0127】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.25(d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.13(d, J = 1.3 Hz, 2H), 8.10(d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.98-7.81(m, 8H), 7.68(dd, J = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 7.60-7.42(m, 6H), 7.32(d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.29(ddd, J = 10.3, 6.6, 2.8 Hz, 2H) 4.10(ddd, J = 10.4, 5.4, 2.7 Hz, 2H), 3.68(ddd, J = 12.4, 5.4, 2.7 Hz, 2H), 3.61(ddd, J = 12.4, 6.6, 2.7 Hz, 2H), 2.11(br s, 2H) ppm。

【0128】 IR [cm^{-1}]: 800.49, 815.92, 835.21, 864.14, 879.57, 931.65, 952.87, 1014.59, 1028.09, 1049.31, 1097.53, 1143.83, 1201.69, 1228.70, 1246.06, 1296.21, 1329.00, 1359.86, 1394.58, 1435.09, 1460.16, 1479.45, 1572.04, 1585.54, 1618.33, 1979.03, 2955.04, 3053.42, 3495.13, 3574.21。

【0129】 熔點：199°C

【0130】 實施例6：6,6'-二-(9-菲基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.4)之製備

【0131】 依照實施例2.3之方案，6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二炔基)以及9-菲基硼酸(2.5當量)反應。處理反應混合物

並從四氫呋喃中再結晶粗產物，得到標題化合物，產率88%。所得產物的純度>99%(UPLC)。

【0132】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.79(d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.74(d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.10(d, J = 1.5 Hz, 2H), 8.08(d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.01(d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.91(dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 7.80(s, 2H), 7.72-7.58(m, 6H), 7.58-7.50(m, 6H), 7.40(d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.34(ddd, J = 10.1, 6.2, 2.8, 2H), 4.17(ddd, J = 10.3, 5.4, 2.7 Hz, 2H), 3.83-3.64(m, 4H), 2.09(br s, 2H) ppm。

【0133】 IR [cm^{-1}]: 702.11, 725.26, 750.33, 767.69, 792.77, 808.20, 831.35, 854.49, 889.21, 929.72, 954.80, 968.30, 995.30, 1051.24, 1087.89, 1128.39, 1166.97, 1192.05, 1247.99, 1271.13, 1307.78, 1334.78, 1423.51, 1450.52, 1481.38, 1591.33, 2872.10, 2933.83, 3400.62。

【0134】 熔點: 257°C

【0135】 實施例7: 6,6'-二-(3-氰基苯基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.5)之製備

【0136】 在氫氣下將87.3克(160毫莫耳)6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV, 其X = 1,2-乙二炔基)、49.4克(336毫莫耳)3-氰基苯基硼酸(2.1當量)、74.7克 K_3PO_4 (352毫莫耳)、165克水、472毫升甲苯、472毫升乙醇以及390毫克三(鄰甲苯基)膦將(1.3毫莫耳)加入反應燒瓶中。將混合物加熱至60°C並在加入72毫克(0.32毫莫耳)乙酸鈣(II)(0.2莫耳%)後,在回流下攪拌2.5小時直至TLC分析(流動相: 甲醇/水) = 3:1(v/v)顯示完全轉化。然後將反應混合物冷卻至60°C並分離有機相,與400毫升MEK和200毫升水混合,並將所得混合物攪拌5分鐘。除去水相,依次用8%NaOH水溶液(200毫升)、4M HCl水溶液(100毫升)以及鹽水(100毫升)洗滌有機相。將有機相冷卻至20°C並攪拌過夜。過濾收集形成的沉澱,用戊烷洗滌並乾燥(在60°C下),得到84.6克化學純度為96.2%的粗標

題化合物(88%)(UPLC)。藉由從甲苯/乙腈(1:1(v/v); 514克)中再結晶進一步純化該物質，得到72.2克結晶標題化合物，化學純度為97.7%(UPLC)。

【0137】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.40(\text{d}, J = 1.9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 8.25(\text{t}, J = 1.8 \text{ Hz}, 2\text{H}), 8.20\text{--}8.14(\text{m}, 2\text{H}), 8.11(\text{ddd}, J = 8.0, 1.9, 1.1 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.83(\text{dt}, J = 7.7, 1.3 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.74\text{--}7.60(\text{m}, 6\text{H}), 7.03(\text{d}, J = 8.9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.64(\text{t}, J = 5.3 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.13\text{--}4.03(\text{m}, 4\text{H}), 3.44(\text{q}, J = 5.4 \text{ Hz}, 4\text{H})$ 。

【0138】 熔點：208至209°C。

【0139】 實施例8：6,6'-二-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.7)之製備

【0140】 在氬氣下將43.8克(80毫莫耳)6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二基)、40.33克(168毫莫耳)二苯並噻吩-4-硼酸(2.1當量)、37.4克 K_3PO_4 (176毫莫耳)、83克水、236毫升甲苯、236毫升乙醇及97.4毫克三(鄰甲苯基)膦(0.32毫莫耳)加入反應容器中。將混合物加熱至60°C，並在加入18毫克(0.08毫莫耳)乙酸鈣(II)(0.1莫耳%)後，在回流下攪拌6小時直至TLC分析(流動相：乙基)乙酸鹽/二氯甲烷= 1:1(v/v))顯示完全轉化。將反應混合物冷卻至60°C並除去水相。將有機相冷卻至室溫，過濾收集形成的沉澱。濃縮母液，過濾收集另外的沉澱物。將合併的濾餅依次用水(200毫升)、20%NaOH水溶液(200 毫升)洗滌，再用水(2×200克)洗滌兩次，得到42克標題化合物(70%)。化學純度為98.2%(UPLC)。

【0141】 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.45\text{--}8.35(\text{m}, 6\text{H}), 8.20(\text{d}, J = 9.0 \text{ Hz}, 2\text{H}), 8.04\text{--}7.95(\text{m}, 2\text{H}), 7.75(\text{d}, J = 9.2 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.69\text{--}7.60(\text{m}, 6\text{H}), 7.58\text{--}7.47(\text{m}, 4\text{H}), 7.18(\text{d}, J = 8.8 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.68(\text{t}, J = 5.3 \text{ Hz}, 2\text{H}), 4.14(\text{td}, J = 5.5, 1.9 \text{ Hz}, 4\text{H}), 3.51(\text{q}, J = 5.7 \text{ Hz}, 4\text{H})$ 。

【0142】 熔點：214至216°C。

【0143】 實施例9：6,6'-二-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物Ia.6)之製備

【0144】 在氫氣下將89克(160毫莫耳)6,6'-二溴-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘(化合物IV，其X = 1,2-乙二炔基)、75克(336毫莫耳)二苯並呋喃-4-硼酸(2.1當量)、74.7克K₃PO₄(352 毫莫耳)、166克水、472毫升甲苯、472毫升乙醇以及194.8毫克三(鄰甲苯基)膦(0.64毫莫耳)加入反應容器中。將混合物加熱至60°C，並在加入36毫克(0.16毫莫耳)乙酸鈹(II)(0.1莫耳%)後，在回流下攪拌0.5小時直至TLC分析(流動相：乙酸乙酯/二氯甲烷= 1：1(v/v))顯示完全轉化。將反應混合物冷卻至60°C並除去水相。將有機相冷卻至室溫，過濾收集沉澱物。將濾餅用水(200毫升)洗滌並乾燥，得到99.8克標題化合物，化學純度為95%(UPLC)。

【0145】 ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)：δ = 8.52(d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.26–8.10(m, 6H), 7.85–7.75(m, 4H), 7.77–7.70(m, 4H), 7.58–7.47(m, 4H), 7.42(td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.16(d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.66(t, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.12(td, *J* = 5.3, 2.5 Hz, 4H), 3.50(q, *J* = 5.4 Hz, 4H)。

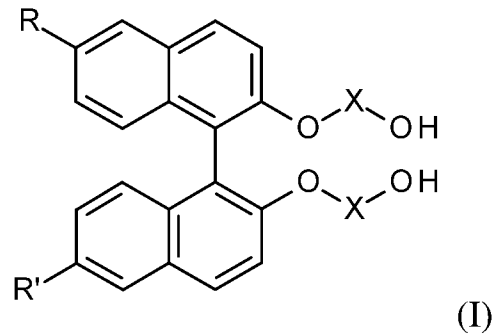
【0146】 熔點範圍：230至235°C。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種式(I)化合物

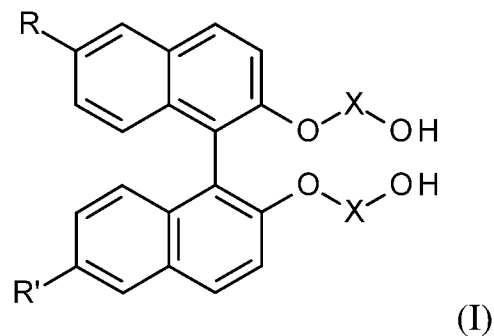


其中

X 係C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基-C(O)-，其中C(O)係鍵結至羥基之氧原子且其中C₂-C₄-烷二基或C₁-C₄-烷二基分別地係未經取代或帶有苯基環；

R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中此等原子中1、2、3或4個係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基以及單環或多環雜芳基係未經取代或帶有1或2個基團R^a，R^a係選自由CN、CH₃、OCH₃、O-苯基、O-萘基、S-苯基、S-萘基及鹵素組成之群。

【第2項】一種式(I)化合物



其中

X 係C₁-C₄-烷二基-C(O)-，其中C(O)係鍵結至羥基之氧原子且其中C₁-C₄-烷二基係未經取代或帶有苯基環；

其中X-OH之羥基與C(O)-基團一起形成羧基，其被醇酯化；

R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中此等原子中1、2、3或4個係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基以及單環或多環雜芳基係未經取代或帶有1或2個基團R^a，R^a係選自由CN、CH₃、OCH₃、O-苯基、O-萘基、S-苯基、S-萘基及鹵素組成之群。

【第3項】根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R及R'係相同。

【第4項】根據申請專利範圍第2項之化合物，其中R及R'係相同。

【第5項】根據申請專利範圍第1項之化合物，其中R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中1、2、3或4個原子係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基以及單環或多環雜芳基係未經取代。

【第6項】根據申請專利範圍第2項之化合物，其中R及R'係相同或不同且選自具有6至36個碳原子之單環或多環芳基以及具有總數5至36個原子之單環或多環雜芳基，其係環員，其中1、2、3或4個原子係選自氮、硫及氧，而此等原子之其餘者係碳原子，其中單環或多環芳基以及單環或多環雜芳基係未經取代。

【第7項】根據申請專利範圍第1至4項中任何一項之化合物，其中R及R'係選自由以下組成之群：

- 萸基；
- 茛基，其係未經取代或經1、2、3、4或5個選自苯基以及帶有2、3或4個苯基環之多環芳基之基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環；
- 苯基，其未經取代；
- 苯基，其經1或2個CN基團取代；
- 苯基，其經1、2、3、4或5個選自苯基以及帶有2、3或4個苯基環之多環

芳基之基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環；以及

- 帶有2、3或4個苯基環之多環芳基，其係彼此直接稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環，其中多環芳基係未經取代或經1或2個選自苯基以及帶有2或3個苯基環之多環芳基基團取代，其經由單一鍵彼此連接、直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環，其中多環芳基之苯基環係未經取代或帶有1或2個R^a基團。

【第8項】根據申請專利範圍第7項之化合物，其中R及R'係選自由以下組成之群：

- 苯基，其未經取代或經1、2、3、4或5個苯基基團取代；
- 苯基，其經1或2個CN基團取代；
- 苯基，其經1或2個選自聯苯基、萘基、蒾基、蔥基、菲基以及芘基之多環芳基基團取代，以及視需要進一步經1個苯基基團取代；
- 萘基，其未經取代或經1或2個選自CN、苯基以及多環芳基基團取代，該多環芳基選自聯苯基、萘基、蒾基、蔥基、菲基以及芘基；
- 伸聯苯基；
- 伸聯三苯基；
- 伸聯四苯基；
- 菲基；
- 芘基；
- 9H-蒾基；
- 二苯并[a,e][8]輪烯基；
- 芘基；以及
- 9,9'-螺二[9H-蒾]基。

【第9項】根據申請專利範圍第8項之化合物，其中R及R'係選自由苯基、2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰基苯基、2-萘基、1-萘基、以及9-菲基組成之群。

【第10項】根據申請專利範圍第1至6項中任一項之化合物，其中R及R'係選自由以下組成之群：

- 具有5或6個環原子之雜芳香單環基團，其包含1、2、3或4個氮原子或1個氧原子以及0、1、2或3個氮原子或1個硫原子以及0、1、2或3個氮原子，其中其餘環原子係碳原子，

- 雜芳香多環基團，其帶有如以上定義之雜芳香單環之環以及1、2、3、4或5個選自苯基及如以上定義之雜芳香單環之進一步芳香環，其中多環雜芳基團之(雜)芳香環係經由共價鍵彼此連接或直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環；以及

- 雜芳香多環基團，其帶有至少一個飽和或部分不飽和之5或6員雜環，該雜環帶有1或2個選自氧、硫及氮為環原子之雜原子，以及1、2、3、4或5個選自苯基及如以上定義之雜芳香單環之進一步芳香環，其中進一步芳香環中至少一個係直接稠合至飽和或部分不飽和之5或6員雜環基團且其中多環雜芳基之進一步芳香環其餘者係經由共價鍵彼此連接或直接彼此稠合及/或稠合至飽和或不飽和之4至10員單環或二環烴環。

【第11項】根據申請專利範圍第10項之化合物，其中R及R'係選自由以下組成之群：呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、噁唑基、異噁唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、吡啶基、吡嗪基、噻吩基、噁唑基、三吡嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻萘基、萘并呋喃基、呋喃并[3,2-*b*]呋喃基、呋喃并[2,3-*b*]呋喃基、呋喃并[3,4-*b*]呋喃基、噁萘烯基、呋喃基、異呋喃基、咪唑基、呋嗪基、苯并吡啶基、苯並咪唑基、苯并噁唑基、苯并[*cd*]呋喃基、1*H*-苯并[*g*]呋喃基、喹啉基、

異喹啉基、吡啶基、吩吡基、喹啉基、喹啉基、吩喹基、苯并[b][1,5]萘啶基、噌啉基、1,5-萘啶基、1,8-萘啶基、苯基吡咯基、萘基吡咯基、二吡啶基、苯基吡啶基、萘基吡啶基、吡啶并[4,3-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*b*]吡啶基、吡啶并[3,2-*g*]喹啉基、吡啶并[2,3-*b*][1,8]萘啶基、吡咯并[3,2-*b*]吡啶基、蝶啶基、嘌呤基、9*H*-咕噸基、2*H*-苯并呋喃基、啡啶基、菲咯啉基、呋喃并[3,2-*f*][1]苯并呋喃基、呋喃并[2,3-*f*][1]苯并呋喃基、呋喃并[3,2-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]喹啉基、呋喃并[2,3-*g*]喹啉基、苯并[*g*]苯并呋喃基、吡咯并[3,2,1-*hi*]吡啶基、苯并[*g*]喹啉基、苯并[*f*]喹啉基、以及苯并[*h*]異喹啉基。

【第12項】根據申請專利範圍第1、3或5項中任一項之化合物，其中X係C₂-C₄-烷二基。

【第13項】根據申請專利範圍第12項之化合物，其中X係1,2-乙二基。

【第14項】根據申請專利範圍第1、3或5項中任一項之化合物，其中X係C₁-C₄-烷二基-C(O)-。

【第15項】根據申請專利範圍第14項之化合物，其中X係CH₂-C(O)-。

【第16項】根據申請專利範圍第2、4或6項中任一項之化合物，其中X係CH₂-C(O)-。

【第17項】根據申請專利範圍第1項之化合物，其係選自由以下組成之群：

6,6'-二苯基-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基、6,6'-二-(1-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基、6,6'-二-(2-萘基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基、6,6'-二-(9-菲基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基、6,6'-二-(3-氰基苯基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基、6,6'-二-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘以及

6,6'-二-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)-2,2'-雙-(2-羥基乙氧基)-1,1'-聯萘基。

【第18項】根據申請專利範圍第1至6項中任一項之化合物，其具有以非揮發

性有機物質計至少95%之純度。

【第19項】根據申請專利範圍第1至6項中任一項之化合物，其係結晶性。

【第20項】根據申請專利範圍第2項之化合物，其係C₁-C₄-烷基酯。