

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 25/18	(45) 공고일자 1999년05월 15일
	(11) 등록번호 10-0184869
	(24) 등록일자 1998년12월22일
(21) 출원번호 10-1991-0700836	(65) 공개번호 특1992-0701098
(22) 출원일자 1991년08월05일	(43) 공개일자 1992년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP 90/02109	(87) 국제공개번호 W0 91/08184
(86) 국제출원일자 1990년12월06일	(87) 국제공개일자 1991년06월13일
(81) 지정국 국내특허 : 독일	
(30) 우선권주장	P3940343.2 1989년12월06일 독일(DE) P3941881.2 1989년12월19일 독일(DE) P4000534.8 1990년01월10일 독일(DE) P4000535.6 1990년01월10일 독일(DE)
(73) 특허권자	메르크 파텐트 게젤샤프트 미트 베쉬랭크터 하프퉁 위르겐 호이만 독일연방공화국 데-6100 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250메르크 파텐트 게젤샤프트 미트 베쉬랭크터 하프퉁 라인하르트 슈틀러 독일연방공화국 데-6100 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자	아이케 포엣취 독일연방공화국 데-6109 뮐탈 6 암 부흐발트 4 볼케르 메이어 독일연방공화국 데-6112 그로스-짐메른 2 세머더 파트 23 볼케르 라이펜라트 독일연방공화국 데-6101 로스도르프 얀스트라세 18 안드레아스 베쉬틀러 독일연방공화국 데-6103 그리아샤임 괴테스트라세 34 올리히 힌켄젤러 독일연방공화국 데-6831 플랑크스타트 발드파트 74 한스-아돌프 쿠르마이어 독일연방공화국 데-6104 세하임-유겐하임 힌터 데어 슐레 30아 라인하르트 히티히 독일연방공화국 데-6101 모다우탈 1 암 키르흐버그 11 베른하르트 리이거 일본국 가나가와켄 227 요코하마시 미도리구 나라마찌 오오따다이라 2834 와코르-다마가와가꾸엔 데이비드 코츠 영국 도셋 비에이치 21 1에스더블유 웜본 머레이 소워드 크레센트 87 시몬 그린필드 영국 도셋 비에이치 17 7와이에이 푸울 크리크무어 블랙버드 클로즈 2 로버트 윌리엄 클레잇슨 영국 도셋 비에이치 14 9큐에프 푸울 로우어 파크스톤 킹스 애비뉴 1
(74) 대리인	김창세, 김영, 장성규

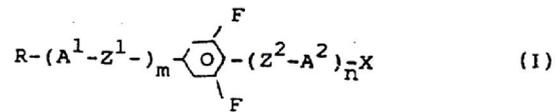
심사관 : 박우근

(54) 1,4-이치환된 2,6-디플루오로벤젠 화합물 및 액정 매질

요약

하기 일반식(I)의 1,4-이치환된 2,6-디플루오로벤젠 화합물은 액정 매질 성분으로 적합하다 :

[화학식 1]



상기식에서, R은 비치환되거나 또는 할로겐으로 적어도 일치환되고, 또한 하나 이상의 CH₂ 그룹이 각 경우에 서로 독립적으로 산소원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, , , -CO-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O-로 치환될 수 있는, 1 내지 15개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, A¹ 및 A²는 각 경우에 서로 독립적으로 (a) 하나 이상의 비인접 CH₂ 그룹이 또한 -O- 및/또는 -S-로 치환될 수 있는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 라디칼, (b) 1 또는 2개의 CH그룹이 또한 N으로 치환될 수 있는 1,4-페닐렌 라디칼, (c) 1,4-사이클로헥세닐렌, 1,4-비사이클로(2,2,2)옥틸렌, 피페리딘-1,4-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일 및 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2, 6-디일을 포함하는 그룹중에서 선택되는 라디칼이며, 라디칼(a) 및 (b)는 CN으로 치환되거나 또는 플루오르로 일 또는 이치환될 수 있고, Z¹ 및 Z²는 각 경우에 서로 독립적으로 -CO-O-, -O-CO-, CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 단일 결합이며, m 및 n은 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, (m+n)은 1, 2 또는 3이며, X는 R의 의미중 하나를 갖거나 또는 F, Cl, -CF₃, -OCF₃-, -OCF₂H, -OC₂F₅, -CN 또는 -NCS이나, 단, 분자중에 존재하는 라디칼 Z¹ 및 Z² 중 적어도 하나는 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 이고/이거나 분자중에 존재하는 라디칼 A¹ 및 A² 중 적어도 하나는  또는  이고/이거나 n은 1 또는 2이고, (Z²-A²)_n가  인 경우, X는 F, Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCF₂H, -OC₂F₅, -CN 또는 -NCS이다.

명세서

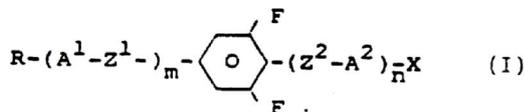
[발명의 명칭]

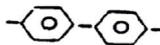
1,4-이치환된 2,6-디플루오로벤젠 화합물 및 액정 매질

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 하기 일반식(1)의 신규한 1,4-이치환된 2,6-디플루오로벤젠 화합물에 관한 것이다 :

화학식 1



상기식에서, R은 비치환되거나 또는 할로겐으로 적어도 일치환되고, 또한 하나 이상의 CH₂ 그룹이 각 경우에 서로 독립적으로 산소원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, , , -CO-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O-로 치환될 수 있는, 1 내지 15개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알케닐 라디칼이고, A¹ 및 A²는 각 경우에 서로 독립적으로 (a)하나 이상의 비인접 CH₂ 그룹이 또한 -O- 및/또는 -S-로 치환될 수 있는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 라디칼, (b) 1 또는 2개의 CH그룹이 또한 N으로 치환될 수 있는 1,4-페닐렌 라디칼, (c) 1,4-사이클로헥세닐렌, 1,4-비사이클로(2,2,2)옥틸렌, 피페리딘-1,4-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일 및 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일을 포함하는 그룹중에서 선택되는 라디칼이며, 라디칼(a) 및 (b)는 CN으로 치환되거나 또는 플루오르로 일 또는 이치환될 수 있고, Z¹ 및 Z²는 각 경우에 서로 독립적으로 -CO-O-, -O-CO-, CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, 또는 단일 결합이며, m 및 n은 각 경우에 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, (m+n)은 1, 2 또는 3이며, X는 R의 의미중 하나를 갖거나 또는 F, Cl, -CF₃, -OCF₃-, -OCF₂H, -OC₂F₅, -CN 또는 -NCS이나, 단, 분자중에 존재하는 라디칼 Z¹ 및 Z² 중 적어도 하나는 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH- 또는 -C≡C- 이고/이거나 분자중에 존재하는 라디칼 A¹ 및 A² 중 적어도 하나는  또는  이고/이거나 n은 1 또는 2이고, (Z²-A²)_n가  인 경우, X는 F, Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCF₂H, -OC₂F₅, -CN 또는 -NCS이다.

본 발명은 또한 액정 매질 성분으로서 이들 화합물의 용도, 및 본 발명에 따른 액정 매질을 함유하는 액정 및 전광 디스플레이에 관한 것이다.

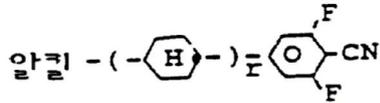
일반식(1)의 화합물은, 특히 비틀린 셀(twisted cell), 게스트-호스트 효과(guest-host effect), 연합상의 변형 효과, 또는 동적 산란 효과의 원리를 기초로 하는 디스플레이용 액정 매질의 성분으로 사용할 수 있다.

본 발명의 목적은 액정 매질 성분으로 적합하고 특히 동시에 비교적 낮은 점도와 비교적 높은 유전 이방성을 갖는 신규하고 안정한 액정 또는 메소제닉 화합물을 찾는 것이다.

본 발명에 이르러, 일반식(1)의 화합물이 액정 매질 성분으로 탁월하게 적합함이 밝혀졌다. 특히, 이들은 비교적 낮은 점도를 갖는다. 이들 화합물을 사용하여, 넓은 메조상 범위, 유리한 값의 광학 및 유전 이방성, 및 탁월한 자외선 및 온도 안정성을 갖는 안정한 액정 매질이 수득된다.

하기 일반식의 액정이 이미 DE 3209178에 개시되어 있다 :

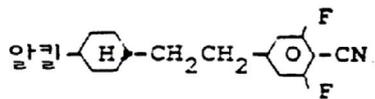
화학식 2



여기서, r은 1 또는 2이다.

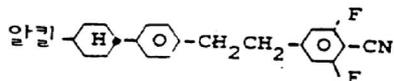
JP 62-103057에는 하기 일반식의 화합물들이 개시되어 있다 :

화학식 3



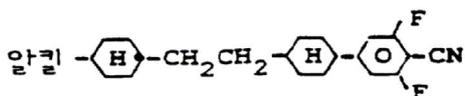
및

화학식 4



마지막으로, JP 63-216858은 하기 일반식의 화합물을 개시하고 있다 :

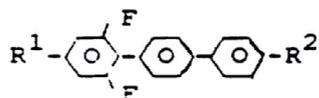
화학식 5



그러나, 매우 높은 $\Delta\epsilon$ 를 갖는 상기 화합물의 매우 광범위한 적용 분야의 관점에서 특정 용도에 정확히 조정된 성질을 갖는 유용한 다른 화합물을 찾는 것이 바람직하다.

하기 일반식의 액정은 이미 WO 89/02425에 개시되었으며 높은 복굴절과 비교적 높은 점도가 두드러진다 :

화학식 6



포지티브 $\Delta\epsilon$ 를 갖는 상기 화합물의 매우 광범위한 적용 분야의 관점에서, 특정 용도에 정확히 조정된 성질을 갖는 유용한 다른 화합물을 찾는 것이 바람직하다.

또한, 매우 일반적으로 일반식(1)의 화합물을 제공함으로써 다양한 적용상의 관점에서 액정 혼합물의 제

조에 적합한 액정 물질의 범위가 상당히 확장된다.

일반식(1)의 화합물은 광범위한 적용 분야를 갖는다. 치환체의 선택에 따라서, 이들 화합물을 액정 매질을 주로 구성하는 기본 물질로 사용할 수 있다. 그러나, 예를 들면, 상기 타입의 유전체의 유전 및/또는 광학 이방성을 변화시키고/시키거나 그의 한계 전압 및/또는 그의 점도를 최적화하기 위해, 일반식(1)의 화합물을 또한 다른 부류의 화합물로부터 선택된 액정 기본 물질에 가할 수 있다.

순수한 상태에서, 일반식(1)의 화합물은 무색이며, 전광 용도에 매우 유리한 온도 범위에서 액정 메조상을 형성한다. 이들은 화학적, 열적으로 및 빛에 대해 안정하다.

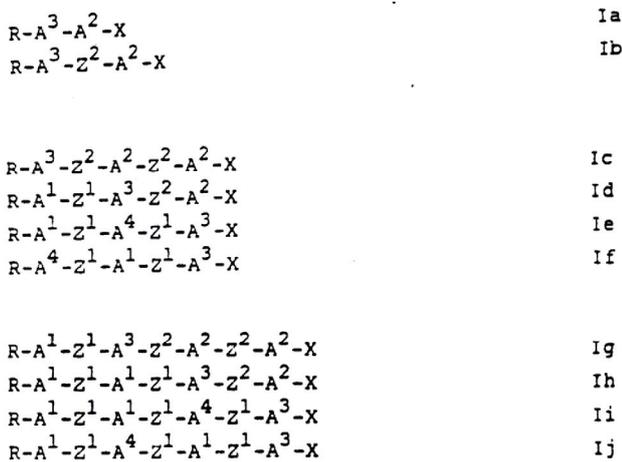
따라서, 본 발명은 일반식(1)의 화합물 및 액정매질 성분으로서 그의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하나 이상의 일반식(1) 화합물을 함유하는 액정 매질, 및 상기 타입의 매질을 함유하는 액정 디스플레이 소자, 특히 전광 디스플레이 소자에 관한 것이다.

하기에서, 간단히 하기 위해, A³는 일반식 의 라디칼이고, Cyc는 1,4-사이클로헥실렌 라디칼이

며, A⁴는 일반식  또는 의 라디칼이고, Che는 1,4-사이클로헥세닐렌 라디칼이며, Dio는 1,3-디옥산-2,5-디일 라디칼이고, Dit는 1,3-디티안-2,5-디일 라디칼이며, Phe는 1,4-페닐렌 라디칼이고, Pyd는 피리딘-2,5-디일 라디칼이며, Pyr은 피리미딘-2,5-디일 라디칼이고, Bi는 비사이클로(2,2,2)옥틸렌 라디칼이다.

따라서, 일반식(1)의 화합물은 하기 아류일반식(1a) 및 (1b)의 바람직한 이핵 화합물, 하기 아류일반식(1c) 내지 (1f)의 3핵 화합물, 및 하기 아류일반식 (1g) 내지 (1j)의 4핵 화합물을 포함한다.

화학식 7



상기 화합물들중에서, 아류일반식(1d), (1e), (1h) 및 (1i)의 화합물이 특히 바람직하다.

상기 및 하기 일반식의 화합물에서, X는 바람직하게 -OCF₃, -OCHF₂, -CF₂, F 또는 Cl이다. X가 R의 의미 중 하나를 갖는 상기 및 하기의 일반식의 화합물이 또한 바람직하다.

X가 F, Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OC₂F₅, -CN 또는 -NCS인 경우, 일반식(1)의 분자에 존재하는 라디칼 A¹

및 A²중 하나 이상은 바람직하게  또는  이고/이거나 n은 1 또는 2이다.

R은 바람직하게 알킬, 또한 알콕시이다. A¹ 및/또는 A²는 바람직하게 Phe, Cyc, Che, Pyr 또는 Dio이다. 일반식(1)의 화합물은 Bi, Pyd, Dio 또는 Dit 라디칼중 하나 이하를 함유하는 것이 바람직하다.

일반식(1) 및 모든 아류일반식의 바람직한 화합물은 A¹ 및/또는 A²가 F로 일 또는 이치환되거나 CN으로 일치환된 1,4-페닐렌인 화합물이다. 이들은, 특히, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌 및 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 및 2-시아노-1,4-페닐렌 및 3-시아노-1,4-페닐렌이다.

Z¹ 및 Z²는 바람직하게 단일 결합, -CO-O-, -O-CO- 및 -CH₂CH₂-이고, 다음으로 바람직하게는 -CH₂O- 및 -OCH₂-이다. 바람직하게, 분자내에 존재하는 그룹 Z¹ 및 Z²중 단지 하나만이 단일 결합 이외의 다른 것이다.

R이 알킬 라디칼 및/또는 알콕시 라디칼인 경우, 상기 라디칼은 직쇄이거나 분지될 수 있다. 상기 라디

칼은 바람직하게 직쇄이고 2, 3, 4, 5, 6 또는 7개의 C원자를 가지며, 따라서, 바람직하게는, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시 또는 헵톡시, 또한 메틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 메톡시, 옥톡시, 노톡시, 데코시, 운데코시, 도데코시, 트리데코시 또는 테트라데코시이다.

옥사알킬은 바람직하게 직쇄의 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시메틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐, 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

R이 하나의 CH₂ 그룹이 -CH=CH-로 치환된 알킬 라디칼인 경우, 이것은 직쇄이거나 분지될 수 있다. 상기 라디칼은 바람직하게 직쇄이고 2 내지 10개의 C원자를 갖는다. 따라서, 상기 라디칼은, 특히, 비닐, 프로프-1- 또는 -2-에닐, 부트-1-, -2- 또는 -3-에닐, 펜트-1-, -2-, -3- 또는 -4-에닐, 헥스-1-, -2-, -3-, -4- 또는 -5-에닐, 헵트-1-, -2-, -3-, -4-, -5- 또는 -6-에닐, 옥트-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- 또는 -7-에닐, 논-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- 또는 -8-에닐, 또는 -1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8- 또는 데코 -9-에닐이다.

R이 하나의 CH₂ 그룹이 -O-로 치환되고 하나가 -CO-로 치환된 알킬 라디칼인 경우, 이들은 인접한 것이 바람직하다. 따라서, 이들은 아실옥시 그룹 -CO-O- 또는 옥시카보닐 그룹 -O-CO-를 함유한다. 이들은 바람직하게 직쇄이며 2 내지 6개의 원자를 갖는다.

따라서, 상기 라디칼은, 특히, 아세틸옥시, 프로피오닐 옥시, 부틸옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 아세틸옥시메틸, 프로피오닐옥시메틸, 부틸옥시메틸, 펜타노일옥시메틸, 2-아세틸옥시메틸, 2-프로피오닐옥시메틸, 2-부틸옥시메틸, 3-아세틸옥시프로필, 3-프로피오닐옥시프로필, 4-아세틸옥시부틸, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 부톡시카보닐, 펜톡시카보닐, 메톡시카보닐메틸, 에톡시카보닐메틸, 프로폭시카보닐메틸, 부톡시카보닐메틸, 2-(메톡시카보닐)에틸, 2-(에톡시카보닐)에틸, 2-(프로폭시카보닐)에틸, 3-(메톡시카보닐)프로필, 3-(에톡시카보닐)프로필 및 4-(메톡시카보닐)부틸이다.

R이 하나의 CH₂ 그룹이 비치환되거나 치환된 -CH=CH-로 치환되고, 인접한 CH₂ 그룹이 CO 또는 CO-O 또는 O-CO로 치환된 알킬 라디칼인 경우, 상기 라디칼은 직쇄이거나 분지될 수 있다. 상기 라디칼은 바람직하게 직쇄이며 4 내지 13개의 C원자를 갖는다. 따라서, 상기 라디칼은 특히 아크릴로일옥시메틸, 2-아크릴로일옥시메틸, 3-아크릴로일옥시프로필, 4-아크릴로일옥시부틸, 5-아크릴로일옥시펜틸, 6-아크릴로일옥시헥실, 7-아크릴로일옥시헵틸, 8-아크릴로일옥시옥틸, 9-아크릴로일옥시노닐, 10-아크릴로일옥시데실, 메타크릴로일옥시메틸, 2-메타크릴로일옥시메틸, 3-메타크릴로일옥시프로필, 4-메타크릴로일옥시부틸, 5-메타크릴로일옥시펜틸, 6-메타크릴로일옥시헥실, 7-메타크릴로일옥시헵틸, 8-메타크릴로일옥시옥틸 또는 9-메타크릴로일옥시노닐이다.

중합 반응에 적합한 링 그룹 R을 함유하는 일반식(1)의 화합물이 액정 중합체 제조에 적합하다.

분지된 링 그룹을 함유하는 일반식(1)의 화합물은 때때로 통상적인 액정 기본 물질중에서의 우수한 용해도로 인해 중요할 수 있으나, 이들이 광학적으로 활성을 갖는 경우 특히 키랄도프로서 중요하다. 상기 타입의 스멕틱 화합물은 강유전성 물질의 성분으로 적합하다.

S_A상을 갖는 일반식(1)의 화합물이, 예를 들면, 열적으로 어드레싱된 디스플레이에 적합하다.

상기 타입의 분지 그룹은 일반적으로 하나 이하의 쇠분지를 함유한다. 바람직한 분지 라디칼 R은 이소프로필, 2-부틸(=1-메틸프로필), 이소부틸(=2-메틸프로필), 2-메틸부틸, 이소펜틸(=3-메틸부틸), 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 이소프로폭시, 2-메틸프로폭시, 2-메틸부톡시, 3-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸헥소시, 1-메틸헥소시 또는 1-메틸헵톡시이다.

R이 2개 이상의 CH₂ 그룹이 -O- 및/또는 -CO-O-로 치환된 알킬 라디칼인 경우, 상기 라디칼은 직쇄이거나 분지될 수 있다. 상기 라디칼은 바람직하게 분지되며 3 내지 12개의 C원자를 갖는다. 따라서, 상기 라디칼은, 특히, 비스카복시 메틸, 2,2-비스카복시 에틸, 3,3-비스카복시프로필, 4,4-비스카복시 부틸, 5,5-비스카복시펜틸, 6,6-비스카복시헥실, 7,7-비스카복시헵틸, 8,8-비스카복시옥틸, 9,9-비스카복시노닐, 10,10-비스카복시데실, 비스(메톡시카보닐)메틸, 2,2-비스(메톡시카보닐)에틸, 3,3-비스(메톡시카보닐)프로필, 4,4-비스(메톡시카보닐)부틸, 5,5-비스(메톡시카보닐)펜틸, 6,6-비스(메톡시카보닐)헥실, 7,7-비스(메톡시카보닐)헵틸, 8,8-비스(메톡시카보닐)옥틸, 비스(에톡시카보닐)메틸, 2,2-비스(에톡시카보닐)에틸, 3,3-비스(에톡시카보닐)프로필, 4,4-비스(에톡시카보닐)부틸 또는 5,5-비스(에톡시카보닐)헥실이다.

중축합에 적합한 링 그룹 R을 함유하는 일반식(1)의 화합물이 액정 중축합물의 제조에 적합하다.

일반식(1)은 이들 화합물의 라세미체 및 광학 대장체, 및 그의 혼합물을 포함한다.

상기 일반식(1) 및 아류일반식의 화합물중에서, 그중에 존재하는 라디칼중 하나 이상이 전술한 바람직한 의미중 하나를 갖는 화합물이 바람직하다.

일반식(1)의 화합물에서, 고리 Cyc 및 피페리딘이 트랜스-1,4-이치환된 입체이성체가 바람직하다. 각 경우에 하나 이상의 P_{yd}, P_{yr} 및/또는 Dio 그룹을 함유하는 전술한 일반식의 화합물은 2개의 2,5-위치 이성체를 포함한다.

1,4-사이클로헥세닐렌 그룹은 바람직하게 하기 구조를 갖는다 :

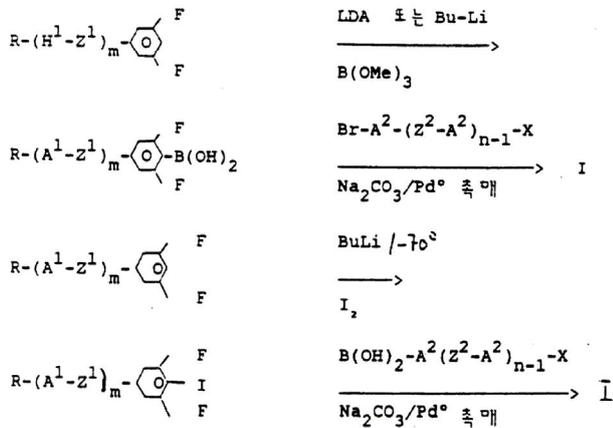
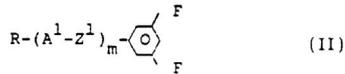
화학식 9



일반식(I)의 화합물은 문헌(예를 들면, 하우벤-웨이(Houben-Weyl)의 [Methoden der Organischen Chemie(Methods of Organic Chemistry), Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Vol. IX, pp. 867 ff.]와 같은 표준 연구)에 개시된 바와 같이 공지된 방법에 의해, 공지되어 있고 전술한 반응에 적합한 반응 조건 하에서 정확히 제조한다. 여기에, 공지된 변형 방법도 또한 사용할 수 있으나, 여기서 더욱 상세히 기술 하지는 않는다.

본 발명에 따른 화합물은, 예를 들면, 하기 반응 도식에 따라서 하기 일반식(II)의 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다 :

화학식 10

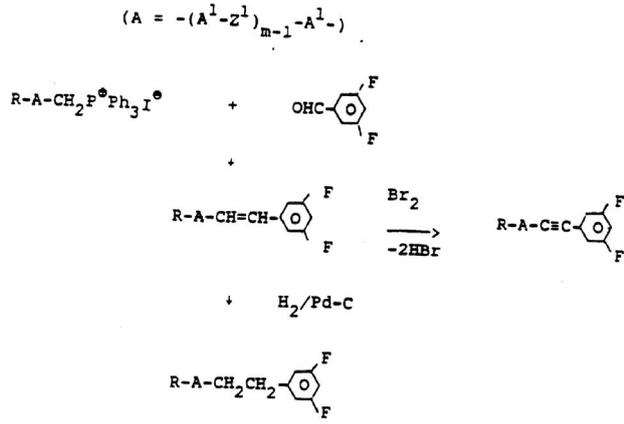


상기식에서, R, A¹, Z¹ 및 m은 상기 정의한 바와 같다.

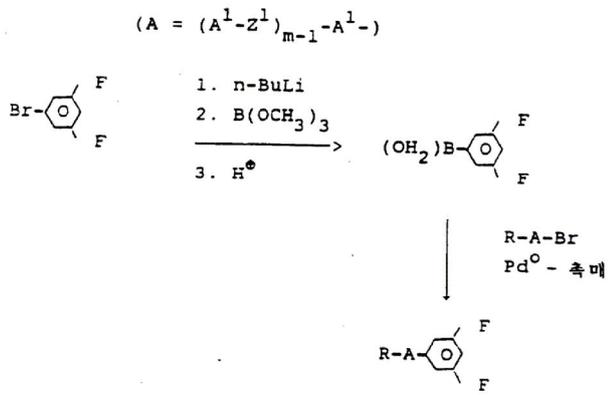
다른 합성 방법이 당해 분야에 숙련된 자에게 명백하다. 예를 들면, 적절히 5-치환된 1,3-디플루오로벤젠 화합물을 상기 도식에 따라 2-치환된 1,3-디플루오로 화합물로 전환시키고, 이어서 라디칼 R-(A¹-Z¹)_m-을 액정 화학의 통상적인 반응(예를 들면, 문헌[E. Poetsch, Kontakte(Darmstadt) 1988(2), p. 15]에 따른 에스테르화, 에테르화 또는 커플링 반응)에 의해 혼입할 수 있거나 또는 역으로도 가능하다.

일반식(II)의 화합물은, 예를 들면 하기 합성 도식에 따라 제조할 수 있다 :

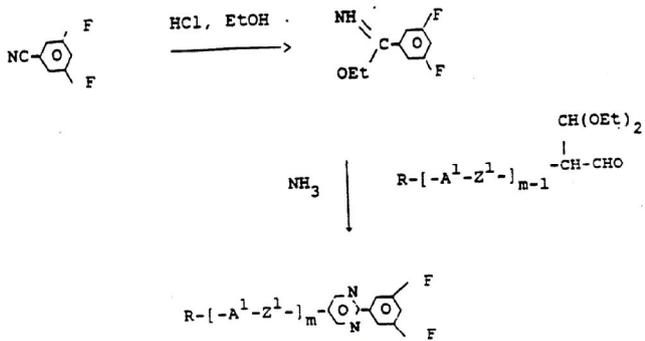
화학식 11



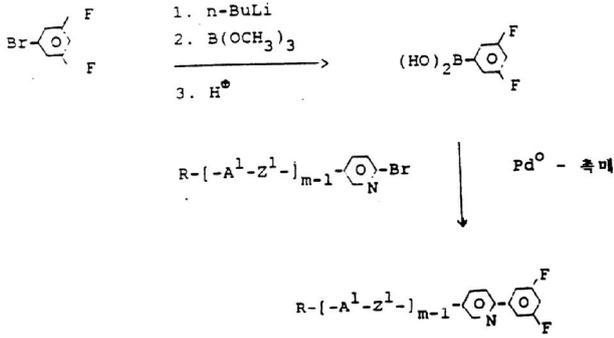
화학식 12



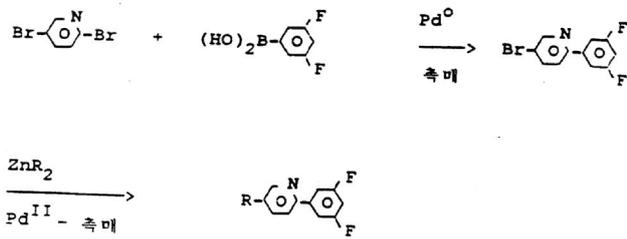
화학식 13



화학식 14



화학식 15



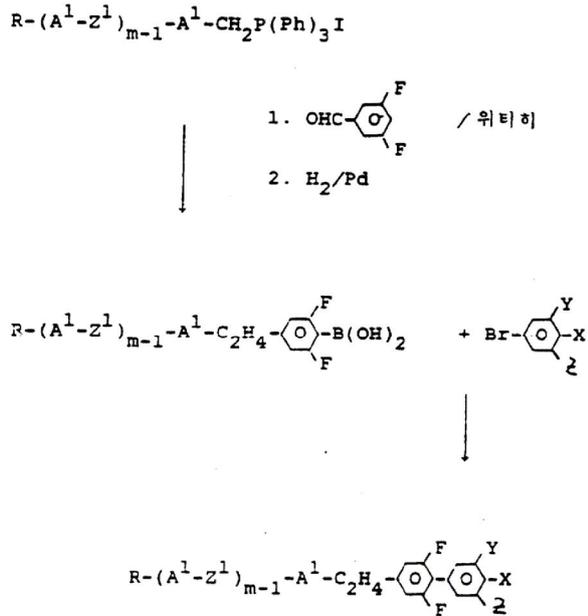
출발 물질은 공지되어 있거나 공지된 화합물과 유사하게 제조할 수 있다.

일반식(1)의 에스테르는 또한 알콜 또는 페놀(또는 그의 반응성 유도체)을 사용하여 적절한 카복실산(또는 그의 반응성 유도체)을 에스테르화시키거나, 또는 DCC(디사이클로헥실카보디이미드) 방법으로 수득할 수 있다.

상응하는 카복실산 및 알콜 또는 페놀은 공지되어 있거나, 또는 공지된 방법에 유사하게 또는 다른 방법으로 금속화 화합물(11)을 적합한 친전자체(B(OH)₃/H₂O₂ 또는 CO₂)와 반응시켜 제조할 수 있다.

몇몇의 특히 바람직한 화합물의 합성을 하기에 더욱 상세히 나타낸다(Y=H 또는 F, Z=H 또는 F) :

화학식 16



일반식(1)의 화합물을 제조하는 다른 방법에서는, 3급 아민과 팔라듐 촉매의 존재하에서 할로겐화 아릴을 올레핀과 반응시킨다(알. 에프. 헤크(R. F. Heck)의 문헌 [Acc. Chem. Res. 12(1979) 146] 참조). 적합한 할로겐화 아릴은, 예를 들면, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물, 특히 브롬화물 및 요오드화물이다. 예를 들어, 트리메틸아민과 같은, 커플링 반응에 필수적인 3급 아민도 또한 용매로서 적합하다. 적합한 팔라듐 촉매는, 예를 들면, 트리아릴포스핀과 같은 유기 인(III) 화합물의 염, 특히 Pd(II) 아세테이트이다. 반응은 0° 내지 150°, 바람직하게는 20° 내지 100°의 온도에서 불활성 용매의 존재 또는 부재하에 수행하며, 적합한 용매는, 예를 들면, 아세토니트릴과 같은 니트릴, 또는 벤젠 또는 톨루엔과 같은 탄화수소이다. 출발 물질로 사용된 할로겐화 아릴 및 올레핀은 대부분의 경우 시판하거나, 또는 문헌으로부터 공지된 방법, 예를 들면, 적절한 모 화합물을 할로겐화시키거나 또는 적절한 알콜 또는 할로겐화물상에서 제거 반응에 의해 제조할 수 있다.

이렇게 하여, 예를 들면, 스틸벤 유도체를 제조할 수 있다. 스틸벤은 또한 4-치환된 벤즈알데하이드를 위티히(Wittig)방법으로 적절한 인 일리드와 반응시켜 제조할 수 있다. 그러나, 올레핀을 일치환된 아세틸렌으로 대체하여 일반식(1)의 톨란을 제조하는 것도 또한 가능하다[Synthesis 627(1980) or Tetrahedron Lett. 27, 1171(1986)].

또한, 방향족 화합물을 커플링시키기 위해 할로겐화 아릴을 아릴 아연 화합물과 반응시킬 수 있다. 이들 반응은 보호 기체하에서, 승온에서, 예를 들면, 비등 크실렌중에서 탄화수소와 같은 불활성 용매중에서 예를 들면 팔라듐(0) 착화합물과 같은 촉매를 가하여 수행하는 것이 바람직하다.

알킬닐 화합물과 할로겐화 아릴과의 커플링 반응은 에이. 오. 킹(A. O. King), 이. 네기쉬(E. Negishi), 에프. 제이. 빌라니(F. J. Villani) 및 에이. 실베이라(A. Silveira)의 문헌[J. Org. Chem. 43, 358(1978)]에 개시된 방법과 유사하게 수행할 수 있다.

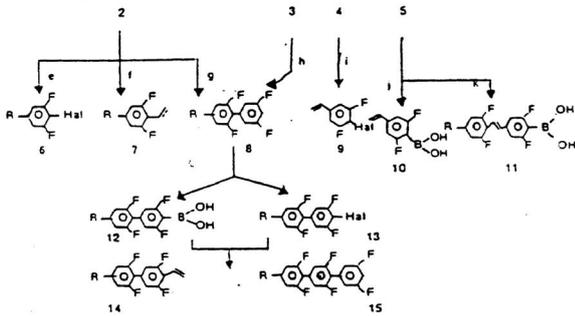
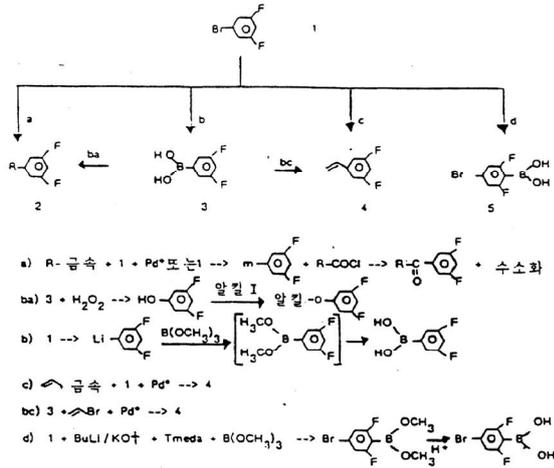
일반식(1)의 톨란은 또한 1,1-디아릴-2-할로에틸렌을 광염기의 존재하에 재배열시켜 디아릴아세틸렌을 수득하는 프리취-부텐버그-뷔이첼(Fritsch-Buttenberg-Wiechell) 재배열에 의해 제조할 수 있다.

일반식(1)의 톨란은 또한 상응하는 스틸벤을 브롬화시키고 연속하여 브롬화 생성물을 탈수소할로겐화시켜 제조할 수 있다. 여기에 공지된 상기 반응의 변형 방법을 사용할 수 있으나 본 명세서에 더욱 상세히 기술하지 않는다.

일반식(1)의 에테르는 상응하는 하이드록실 화합물, 바람직하게는 상응하는 페놀을 에테르화시켜 수득하는데, 상기 하이드록실 화합물은 편리하게 NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃로 처리하여 적절한 금속 유도체, 예를 들면, 상응하는 금속 알칼리 알콜레이트 또는 알칼리 금속 페놀레이트로 먼저 전환시킨다. 이어서, 이것을 편리하게 예를 들면, 아세톤, 1,2-디메톡시에탄, DMF 또는 디메틸설폭사이드와 같은 불활성 용매중에서 적절한 할로겐화 알킬, 알킬 설포네이트 또는 디알킬 설페이트와 반응시키거나, 또는 달리 약 20° 내지 100°의 온도에서 과량의 수성 또는 수-알콜성 NaOH 또는 KOH와 반응시킬 수 있다.

하기의 일반식(1a)의 화합물이 특히 바람직하다 :

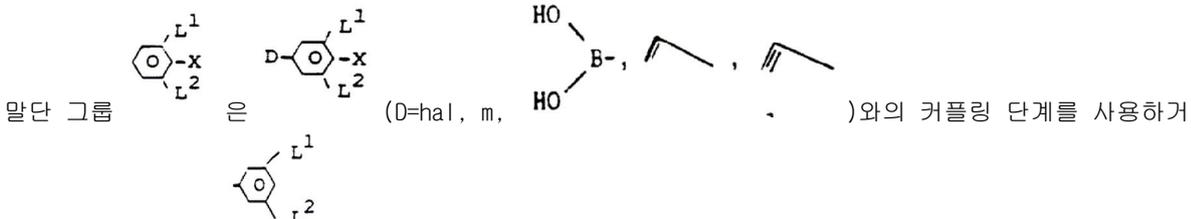
화학식 18



- e) 2 + BuLi/KOTf + Tmeda + Hal₂ (Br₂ 또는 I₂)
- f) 2 + BuLi/KOTf + Tmeda + v 브롬화 비닐 + Pd*
- g) 2 + BuLi/KOTf + Tmeda + 1 브롬, 3,5- 디플루오로 벤젠 + Pd*
- h) 6 + 3 + Pd*
- i) 4 + BuLi/KOTf + Tmeda + Hal₂ (Br₂ 또는 I₂)
- j) 디메틸페닐비닐실란 + 5 + Pd* + NEt₃ + MeOH (헵트 반응)
- k) 7 + 5 + Pd* (헵트 반응)

화합물(8)은 단계 d)에 따라 화합물(12)로 전환시키고 단계 e)와 유사하게 화합물(13)으로 전환시킬 수 있다. 화합물(12)는 단계 bc)에 따라 브롬화 비닐을 사용해 화합물(14)로 전환시키고, 화합물(13)은 단계 c)에 따라 디비닐 아연을 사용해 화합물(14)로 전환시킨다. 화합물(15)는 단계 h)에 따라 교차-커플링에 의해 화합물(12) 및 (1)로부터 수득하거나 또는 화합물(13)과 (3)으로부터 교차-커플링에 의해 수득한다.

성분 1 내지 15의 적합한 조합에 의해, Z가 C≡C 또는 단일 결합인 일반식 (1a)의 전구체 모두를 합성할 수 있다. CH=CH 그룹은 CH₂-CH₂ 또는 -C≡C- 그룹으로 전환시킬 수 있다.



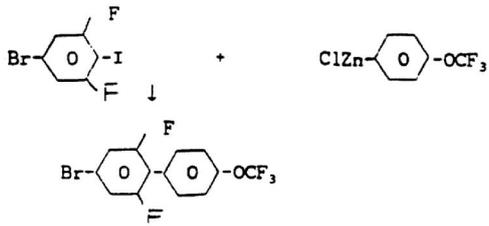
또한 CO₂ 및/또는 C≡C 가교원을 함유하는 화합물은 유사한 일반식 도식에 따라 유사하게 제조할 수 있다.

합성의 다른 변형 방법이 당해 분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으며 적절히 치환된 브로모바이페닐로부터 진행한다. 바람직한 변형 방법을 하기 도식에 나타낸다. 출발 물질은 모두 공지되어 있거나 또는 공지된 화합물과 유사하게 제조할 수 있다.

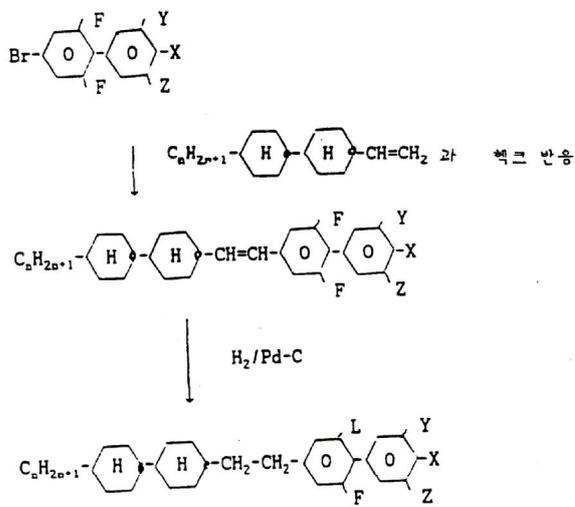
상기 브로모바이페닐은 귀금속으로 촉진되는 교차-커플링 반응에 의해 공지된 방법으로 제조할 수 있다[E. Poetsch, Kontakte(Darmstadt) 1988(2) p. 15].

한 변형방법을 예로서 하기에 나타낸다 :

화학식 19

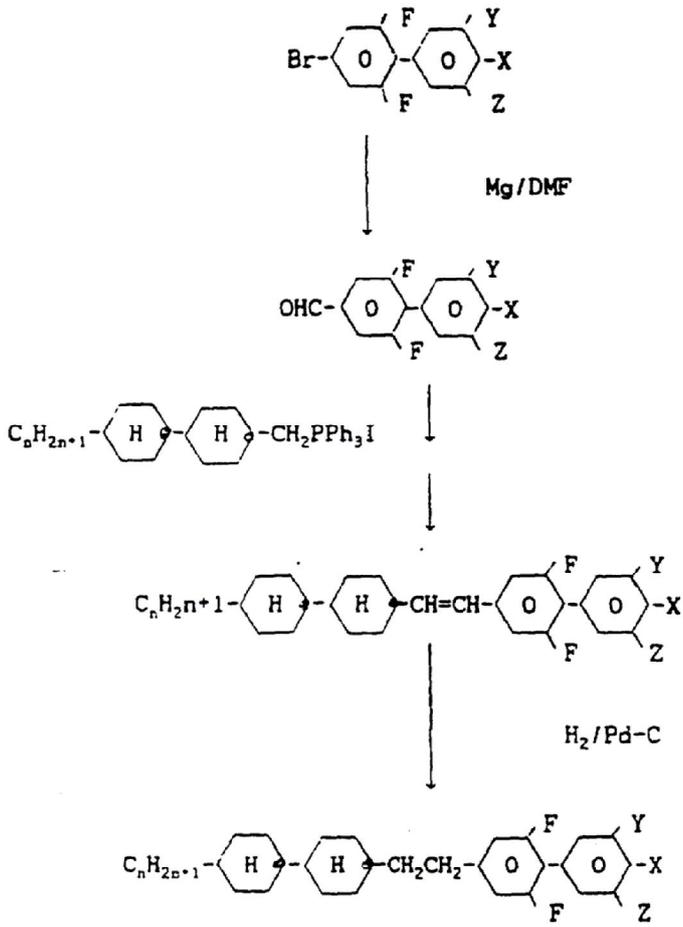


화학식 20



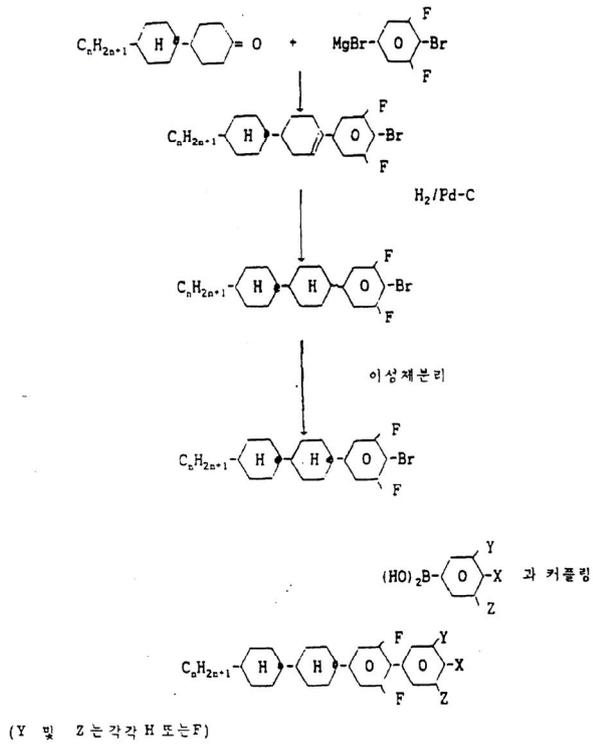
(Y 및 Z는 각각H 또는F)

화학식 21

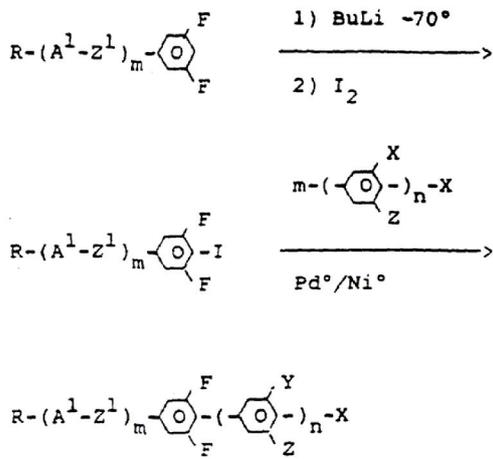


(Y 및 Z는 각각 H 또는 F)

[도식 5]



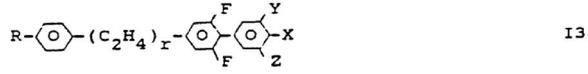
화학식 22



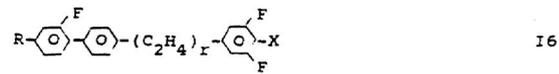
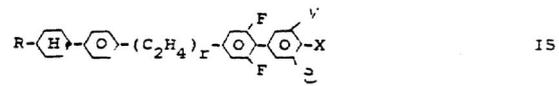
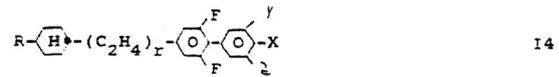
(Y 및 Z는 각각 H 또는 F)

몇몇의 특히 바람직한 일반식(1) 화합물의 소 그룹을 하기에 나타낸다.

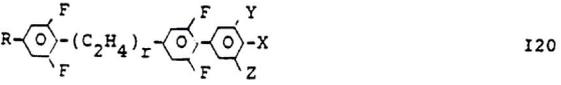
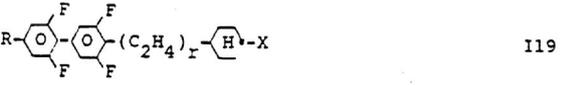
화학식 23a



화학식 23b



화학식 23c



(r 은 0 또는 1, Y 및 Z 는 각각 H 또는 F)

일반식(18)에서, X는 바람직하게 R이다.

라디칼 Z¹ 및 Z² 중 하나가 -CH=CH-인 본 발명에 따른 화합물이 또한 특히 바람직하다. 이들은, 예를 들면, 하기 도식에 따라서 제조할 수 있다 :