



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년02월03일  
(11) 등록번호 10-2357223  
(24) 등록일자 2022년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 19/60 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 19/60 (2013.01)  
C09B 57/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7031018  
(22) 출원일자(국제) 2017년04월05일  
심사청구일자 2020년03월30일  
(85) 번역문제출일자 2018년10월26일  
(65) 공개번호 10-2018-0128952  
(43) 공개일자 2018년12월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/058045  
(87) 국제공개번호 WO 2017/174619  
국제공개일자 2017년10월12일  
(30) 우선권주장  
16164565.0 2016년04월08일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20140274702 A1\*  
WO2011156478 A2\*  
WO2014187529 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
(72) 발명자  
키르슈 페어  
독일 64342 제하임-유겐하임 베토벤링 28  
군스트 수잔  
독일 64283 다름슈타트 휠게스스트라췌 26  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정현석

**(54) 발명의 명칭 기능성 물질의 합성을 위한 중간체 및 절차**

**(57) 요약**

본 발명은 2개의 상이한 반응성 기를 갖는 헤테로방향족 화합물, 이의 비대칭적으로 치환된 화합물의 합성에서의 용도, 및 본 발명에 따른 화합물이 2개의 상이한 화합물과 반응하고, 비대칭적으로 치환된 화합물이 생성되는, 합성 방법에 관한 것이다.

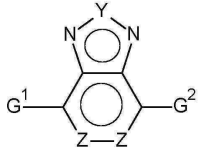
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 I의 화합물:

[화학식 I]



상기 식에서,

G<sup>1</sup>은 Cl이고;

G<sup>2</sup>는 Br이고;

Y는 S이고;

Z는 CR<sup>1</sup>이고;

R<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -(C=O)OR<sup>2</sup>, -O(C=O)R<sup>2</sup> 및 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기로부터 선택되되, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기는 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기에서 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-, -C≡C-, C=O, C=S, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-, -NR<sup>2</sup>-, -O- 또는 -S-에 의해 대체될 수 있고;

R<sup>2</sup>는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NAr<sub>2</sub> 및 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기로부터 선택되되, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기에서 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 -HC=CH-, -C≡C-, C=O, C=S, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -NH-, -O- 또는 -S-에 의해 대체될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기는 F, Cl 및 CN으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있고;

Ar은 동일하거나 상이하게 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되되, 기 Ar을 포함하지 않는 하나 이상의 라디칼 R<sup>2</sup>에 의해 치환될 수 있다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

기 R<sup>1</sup>이 동일하게 선택되는, 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

R<sup>1</sup>이 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, F, CN, NO<sub>2</sub> 및 NH<sub>2</sub>로부터 선택되는, 화합물.

**청구항 4**

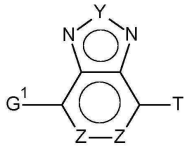
제1항에 있어서,

R<sup>1</sup>이 각각의 경우에 동일하게 H, F, CN, NO<sub>2</sub> 및 NH<sub>2</sub>로부터 선택되는, 화합물.

**청구항 5**

하기 화학식 I-Int의 화합물이 출발 물질로서 사용되는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 합성 방법:

[화학식 I-Int]



상기 식에서,

T는 H 및 D로부터 선택되고;

나머지 가변성 기들은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

**청구항 6**

하기 화학식 I-코어에 따른 구조를 갖는 중심 단위의 2개의 측면에 상이한 측쇄를 갖는 화합물의 합성을 위하여 제1항에 따른 화합물을 사용하는 방법:

[화학식 I-코어]



상기 식에서, Y 및 Z는 제1항에 정의된 바와 같다.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

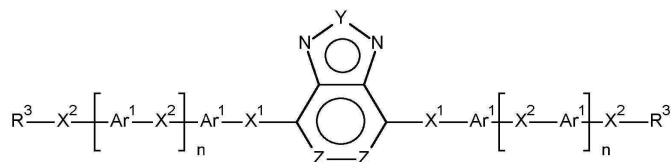
합성 방법에서, 제1 반응에서 제1 측쇄가 제1항에 따른 화합물에 선택적으로 커플링되고, 제2 반응에서 제2 측쇄가 커플링되는, 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

하기 화학식 P에 따른 화합물이 합성되되, 화학식 P의 화합물에서, 2개의 측쇄  $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^1)_n-X^2-R^3$ 이 서로 상이한, 방법:

[화학식 P]



상기 식에서,

Z 및 Y는 제1항에 정의된 바와 같고;

Ar<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴

기이되, 하나 이상의 라디칼  $R^4$ 에 의해 치환될 수 있고;

$X^1$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 단일결합,  $-CR^5=CR^5-$  또는  $-C\equiv C-$ , 또는  $-CR^5=CR^5-$  및  $-C\equiv C-$ 로부터 선택되어 서로 조합된 2, 3, 4 또는 5개의 기이고;

$X^2$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 단일결합,  $-CR^5=CR^5-$  또는  $-C\equiv C-$ , 또는  $-CR^5=CR^5-$  및  $-C\equiv C-$ 로부터 선택되어 서로 조합된 2, 3, 4 또는 5개의 기이고;

$R^3$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN,  $N(R^6)_2$ , 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기이되, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^6$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ , C=O, C=S,  $-C(=O)O-$ ,  $-OC(=O)-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $NR^6$ , -O- 또는 -S-에 의해 대체될 수 있고;

$R^4$  및  $R^5$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN, 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기이되, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^6$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ , C=O, C=S,  $-C(=O)O-$ ,  $-O(C=O)-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $NR^6$ , -O- 또는 -S-에 의해 대체될 수 있고;

$R^6$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN,  $N(R^7)_2$ , 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기, 또는 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 상기 아릴 및 헤테로아릴 기는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼  $R^7$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^7$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^7C=CR^7-$ ,  $-C\equiv C-$ , C=O, C=S,  $-C(=O)O-$ ,  $-O(C=O)-$ ,  $Si(R^7)_2$ ,  $NR^7$ , -O- 또는 -S-에 의해 대체될 수 있고;

$R^7$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, F, 또는 하나 이상의 H 원자가 F에 의해 대체될 수 있는, 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼이거나, 하나 이상의 H 원자가 F에 의해 대체될 수 있는, 5 내지 20개의 C 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로 아릴 기이고;

n은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 0, 1, 2, 3, 4 또는 5로부터 선택된다.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 기능성 물질, 특히 염료 화합물, 보다 특히 게스트-호스트(guest-host) 액정 물질용 염료 화합물의 합성에서 사용하기 위한 중간체 화합물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 게스트-호스트 액정 물질의 성분으로서 염료는 액정 창(window)(WO 2014/090373, WO 2014/187529 및 WO 2015/090497에 개시되어 있음), 및 이미 오래전부터 액정 디스플레이에 적용되어져 왔다.

[0003] 전술된 게스트-호스트 액정 창의 작동 원리는 하기와 같다: 액정 물질 중에 존재하는 염료는 이색성이고, 액정 물질의 분자와 동일한 방향으로 배향된다. 결론적으로, 액정 물질의 분자는 그 자체로 전기장에 의해 특정한 공통 방향으로 배향될 수 있다. 층이 상기 염료를 포함하는 액정 물질에 의해 형성되는 경우, 염료 분자의 배향은 층 전반에서 전기장의 인가에 의해 제어될 수 있다. 상기 염료가 이색성이기 때문에, 이의 배향에 있어서 상기 변화는 이의 흡광 계수의 변화를 야기한다. 따라서, 상기 염료를 포함하는 액정 매질의 층의 광에 대한 투광성은 전압의 인가에 의해 변화될 수 있다.

[0004] 본 발명의 목적에 있어서, "이색성 염료"는 흡광 화합물을 의미하되, 흡광 특성은 편광 방향에 대해 상대적인 화합물의 배향에 의존한다. 전형적으로, 이색성 염료 화합물은 신장된 형태를 갖고, 이는 상기 화합물이 하나의 공간적 방향(장축 방향)으로 다른 2개의 공간적 방향으로보다 현저히 긴 것을 의미한다.

[0005] 특히, 전술된 적용례에 사용하기 위한 염료 화합물의 목적 특성은 이색성, 및 액정 물질과 공통 방향으로 배향되는 특성이다. 또한, 큰 관심이 되는 특성은 형광, 높은 화학적 안정성, 특히 내광성, 및 적합한 흡수 파장이다.

[0006] 현재 공지되어 있는 게스트-호스트 액정 창용 화합물 중에서, WO 2014/187529에 개시되어 있듯이, 중심의 벤조티아다디아졸 잔기, 및 상기 벤조티아다디아졸 잔기의 좌측 및 우측으로 연장되는 2개의 방향족 측쇄를 갖는 염료 화합물이 이의 바람직한 특성에 기인하여 특히 관심이 된다.

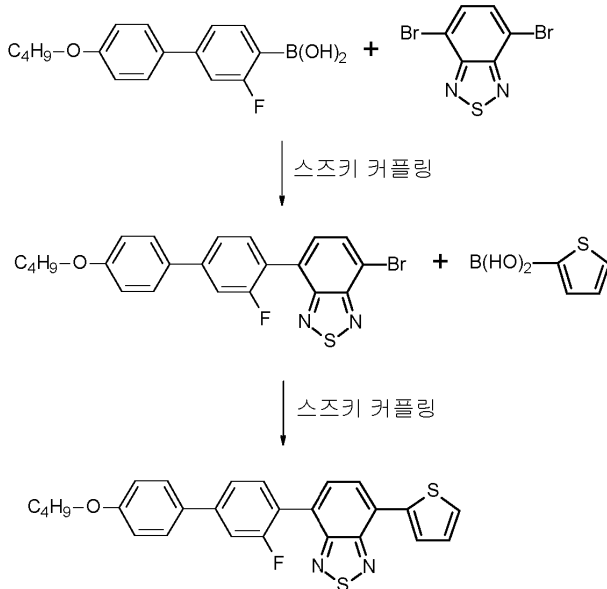
[0007] 본 발명의 가장 넓은 범주에 있어서, S 원자가 O 또는 Se에 의해 대체되는 각각의 벤조티아다디아졸 유도체도 용어 "벤조티아다디아졸"에 일반적으로 내포되는 것으로 이해된다.

[0008] 게스트-호스트 액정에 사용하기 위한 이러한 염료 중에서, 2개의 상이한 측쇄를 갖는다는 점에서 비대칭적으로 치환된 것이 이의 향상된 가용성에 기인하여, 정확한 색상 조율을 가능하게 한다는 사실에 기인하여 특히 관심이 된다.

[0009] 이러한 벤조티아다디아졸 화합물의 합성의 문제는 아직 충분히 해결되지 않았다. 특히, 2개의 상이한 측쇄를

갖는 벤조티아디아아졸 화합물이 합성되어야 하는 경우, 전술된 WO 2014/187529에 개시되어 있는 최신 방법은 1 당량의 제1 측쇄와 반응하는 중심의 벤조티아디아아졸 코어의 다이브로모-유도체를 사용하는데, 이는 단지 하나의 측쇄만을 보유하면서 여전히 하나의 미반응 브로모 기를 갖는 중간체를 생성하기 위함이다. 제2 단계에서, 상기 중간체는 제2 측쇄와 반응하여 2개의 상이한 측쇄를 갖는 최종 생성물을 생성한다(하기 반응식 1 참고).

[0010] [반응식 1]



[0011]

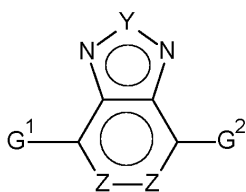
[0012] 이러한 합성 방법은 제1 반응 단계에서 분리해 내기에 복잡한 다량의 미반응되고 비스(bis)-반응된 부생성물을 야기한다. 따라서, 이러한 방법은 매우 만족스럽지 않다.

[0013] 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 최신 방법의 특징이 되는 다량의 부생성물을 생성함 없이 제1 단계에서 제1 측쇄와, 이어서 제2 단계에서 제2 측쇄와 선택적으로 반응할 수 있는 신규한 벤조티아디아아졸 중간체 화합물을 발견하였다.

**발명의 내용**

[0014] 본 발명의 목적 중 하나인 상기 화합물은 하기 화학식 I의 화합물이다:

[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017] 상기 식에서,

[0018] G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>는 반응성 기로부터 선택되되, 상이하게 선택되고;

[0019] Y는 O, S 및 Se로부터 선택되고;

[0020] Z는 동일하거나 상이하게 CR<sup>1</sup> 및 N으로부터 선택되거나, 단위 Z-Z는 -S- 및 -Se-로부터 선택되는 2가 기에 의해 대체되고;

[0021] R<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, -(C=O)OR<sup>2</sup>, -O(C=O)R<sup>2</sup> 및 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기로부터 선택되되, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기는 하

나 이상의 라디칼  $R^2$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-OC(=O)-$ ,  $-Si(R^2)_2-$ ,  $-NR^2-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 에 의해 대체될 수 있고;

[0022]  $R^2$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN,  $NO_2$ ,  $NH_2$ ,  $NAr_2$  및 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기로부터 선택되되, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-HC=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-OC(=O)-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 에 의해 대체될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시 및 티오알콕시 기는 F, Cl 및 CN으로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있고;

[0023] Ar은 동일하거나 상이하게 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되되, 기 Ar을 포함하지 않는 하나 이상의 라디칼  $R^2$ 에 의해 치환될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 화학식 I의 화합물은 선행 기술에 공지되어 있는 것에 비해 하기 장점들을 갖는다:

[0025] (1) 시판되어 이용가능한 화합물로부터 출발하는 제조가 용이하고 수월함;

[0026] (2) 소량의 부생성물 및 높은 수율을 갖도록 반응하여 비대칭적으로 치환된 화합물이 됨;

[0027] (3) 화학식 I의 화합물을 사용하여 수득될 수 있는 염료 화합물은 뛰어난 내광성, 형광 강도, 가용성 및 흡광 특성을 가짐; 및

[0028] (4) 화학식 I의 화합물에 사용되는 치환기 및 가변성 기에 의존하여, 상이한 흡수 파장을 갖는 염료가 수득될 수 있음.

[0029] 이러한 맥락에서, 벤조티아디아아졸의 5원 고리 및 6원 고리에 나타난 원들은 상기 2개의 고리가 방향성을 가짐을 나타낸다.

[0030] 본 발명에 있어서, 아릴 기는 6 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖고; 헤테로 아릴 기는 5 내지 30개의 방향족 고리 원자(이 중 적어도 하나는 헤테로원자임)이다. 바람직하게는, 상기 헤테로원자는 N, O 및 S로부터 선택된다. 이는 기본적인 정의를 대표한다. 예를 들어, 존재하는 방향족 고리 원자 또는 헤테로원자의 수에 대해 다른 바람직함이 본 발명의 설명에 제시되는 경우, 이를 적용한다.

[0031] 본원에서, 아릴 기 또는 헤테로아릴 기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 축합된(어넬레이팅(annellating)된) 방향족 또는 헤테로방향족 다환형 화합물, 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌, 퀴놀린 또는 카바졸을 의미한다. 본 발명에 있어서, 축합된(어넬레이팅된) 방향족 또는 헤테로방향족 다환형 화합물은 서로 축합된 2개 이상의 단순 방향족 또는 헤테로방향족 고리로 이루어진다. 이러한 유형의 다환형 화합물은, 예를 들어 플루오렌 기본 구조의 경우와 같이 공액되지 않은 개별적인 단위도 함유할 수 있다.

[0032] 각각의 경우에 전술된 라디칼에 의해 치환될 수 있고 임의의 목적 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 고리계에 연결될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기는 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 다이하이드로피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 퓨란, 벤조퓨란, 이소벤조퓨란, 다이벤조퓨란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 다이벤조티오펜, 벤조다티오펜, 사이클로펜타다티오펜, 티에노티오펜, 인데노티오펜, 다이티에노피롤, 실롤로다티오펜, 셀레노펜, 벤조셀레노펜, 다이벤조셀레노펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페노옥사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리드이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프티옥사졸, 안트록옥사졸, 페난트록옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카바졸, 벤조카볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아아졸, 1,2,4-트리아아졸, 벤조트리아아졸, 1,2,3-옥사다리아아졸, 1,2,4-옥사다리아아졸, 1,2,5-옥사다리아아졸, 1,3,4-옥사다리아아졸, 1,2,3-티아다리아아졸, 1,2,4-티아다리아아졸, 1,2,5-티아다리아아졸, 1,3,4-티아다리아아졸, 1,3,5-트리아아진, 1,2,4-트리아아진, 1,2,3-트리아아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아아졸로부터 유도된 기를 의미한다.

[0033] 본 발명의 목적에 있어서, 추가로 개별적인 H 원자 또는 CH<sub>2</sub> 기가 라디칼의 정의하에 전술된 기에 의해 치환될 수 있는 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 사이클로펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 사이클로헵틸, n-옥틸, 사이클로옥틸, 2-에틸헥실, 트라이플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트라이플루오로에틸, 에틸일, 프로펜일, 부텐일, 펜텐일, 사이클로펜텐일, 헥센일, 사이클로헥센일, 헵텐일, 사이클로헵텐일, 옥텐일, 사이클로옥텐일, 에틸일, 프로핀일, 부틸일, 펜틸일, 헥실일 또는 옥틸일을 의미한다.

[0034] 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬 기는 바람직하게는 메톡시, 트라이플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소키, 사이클로헥실옥시, n-헵톡시, 사이클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 사이클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트라이플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 사이클로헥실티오, n-헵틸티오, 사이클로헵틸티오, n-옥틸티오, 사이클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트라이플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트라이플루오로에틸티오, 에틸일티오, 프로펜일티오, 부텐일티오, 펜텐일티오, 사이클로펜텐일티오, 헥센일티오, 사이클로헥센일티오, 헵텐일티오, 사이클로헵텐일티오, 옥텐일티오, 사이클로옥텐일티오, 에틸일티오, 프로핀일티오, 부틸일티오, 펜틸일티오, 헥실일티오, 헵틸일티오 또는 옥틸일티오를 의미한다.

[0035] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물에서, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>는 이탈기로서 작용할 수 있는 반응성 기로부터 선택된다. 본 발명에 있어서, 이탈기는 상기 이탈기를 포함하는 화합물과 반응하는 친핵체 또는 친전자체의 작용하에 상기 화합물로부터 쪼개져 나오는 기로 이해된다. 보다 바람직하게는, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>는 핵융합기(nucleofuge)로부터 선택된다. 본 발명에 있어서, 핵융합기는 상기 핵융합기를 포함하는 화합물과 반응하는 친핵체의 작용하에 상기 화합물로부터 쪼개져 나오는 기로 이해된다. 가장 바람직하게는, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>는 강력한 이탈기, 특히 강력한 핵융합기로부터, 보다 바람직하게는, 아릴옥시보다 강력하고, 바람직하게는 플루오라이드보다 강력하고, 보다 바람직하게는 아민보다 강력한 이탈기, 특히 강력한 핵융합기로부터 선택된다.

[0036] 바람직하게는, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup> 중 하나는 G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup> 중 다른 하나보다 강력한 이탈기, 특히 강력한 핵융합기이다.

[0037] 추가로 바람직하게는, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup> 중 하나는 G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup> 중 다른 하나보다 Pd(0) 착물에 산화적으로 첨가되는 경향이 강한 기이다.

[0038] G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>가 할로겐 원자, 플루오로설포네이트 기, 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포네이트 기, 및 탄산 에스터 기로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기 기 중에서, Cl, Br, I, 및 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 임의적으로 치환된 알킬설포네이트 기가 특히 바람직하다. Cl, Br 및 I가 보다 더 바람직하고, Cl 및 Br이 가장 바람직하다.

[0039] 하기 표는 기 G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>의 바람직한 조합을 나타낸다:

화학식 I의 변형	G <sup>1</sup>	G <sup>2</sup>
화학식 I-a	-OS(O) <sub>2</sub> R <sup>x</sup>	Br
화학식 I-b	-OS(O) <sub>2</sub> R <sup>x</sup>	I
화학식 I-c	Cl	Br
화학식 I-d	Cl	I
화학식 I-e	Br	I
화학식 I-f	Br	Cl
화학식 I-g	Br	-OS(O) <sub>2</sub> R <sup>x</sup>
화학식 I-h	I	Cl
화학식 I-i	I	Br
화학식 I-j	I	-OS(O) <sub>2</sub> R <sup>x</sup>

본 표에서, R<sup>x</sup>는 F, 및 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 임의적으로 치환된 알킬 설포네이트 기로부터 선택된다.

[0040]



[0041] 화학식 I에 따른 화합물에 있어서, 하기 사항 중 하나가 적용되는 것이 바람직하다:

[0042] (a)  $G^1$ 이 Cl이고,  $G^2$ 가 Br 및 I로부터 선택되거나;

[0043] (b)  $G^1$ 이 Br이고,  $G^2$ 가 I, Cl, 및 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포네이트이 기이거나;

[0044] (c)  $G^1$ 이 I이고,  $G^2$ 가 Cl, Br, 및 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포네이트 기이거나;

[0045] (d)  $G^1$ 이 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포네이트 기로부터 선택되고,  $G^2$ 가 I 및 Br로부터 선택된다.

[0046] 화학식 I에 따른 화합물에 있어서,  $G^1$  및  $G^2$  중 하나가 Br이고,  $G^1$  및  $G^2$  중 다른 하나가 Cl인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 화학식 I에 따른 화합물에 있어서, Y는 S인 것이 바람직하다. 추가로, Z가  $CR^1$ 인 것이 바람직하다.

[0048] 추가로, 화학식 I의 화합물에 대해, 하기 사항 중 하나가 적용되는 것이 바람직하다:

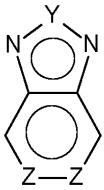
[0049] (a) 기 Z 둘 다  $CR^1$ 이되, 기  $R^1$ 이 상기 정의되고 동일하게 선택되거나;

[0050] (b) 기 Z 둘 다 N이거나;

[0051] (c) 단위 Z-Z가 2가 기 -S-에 의해 대체된다.

[0052] 화학식 I의 화합물에서, 이의 기 Z의 치환기를 포함하는 하기 화학식 I-코어의 단위가 점군(point group)  $C_{2v}$ 에 속하는 것이 바람직하다.

[0053] [화학식 I-코어]

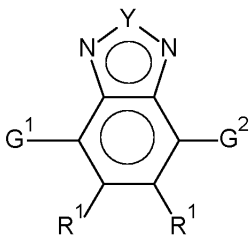


[0054]

[0055] 이는 화학식 I-코어의 단위가 지면의 평면에 수직하고 기 Y를 포함하면서 Z-Z의 결합의 중간을 절단하는 거울 평면을 갖는 것을 의미하므로 이해된다.

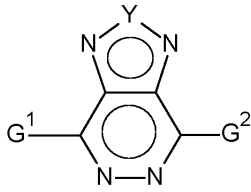
[0056] 화학식 I에 대해, 화학식 I이 보다 구체적인 하기 화학식 I-1, I-2 및 I-3 중 어느 하나의 화합물인 것이 바람직하다.

[0057] [화학식 I-1]



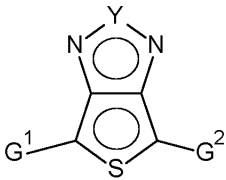
[0058]

[0059] [화학식 I-2]



[0060]

[0061] [화학식 I-3]



[0062]

[0063] 상기 식에서, 가변성 기는 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 이의 바람직한 의미를 갖는다.

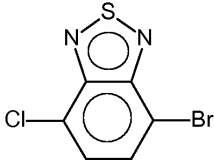
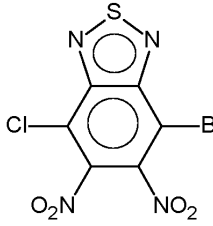
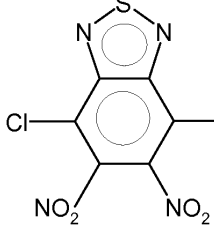
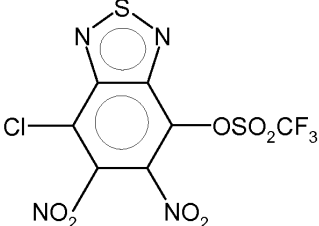
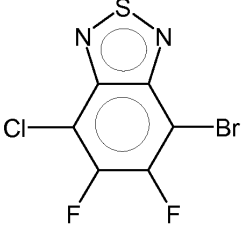
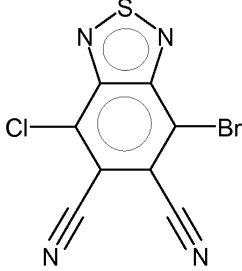
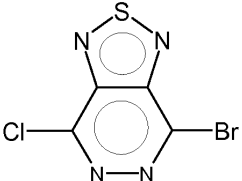
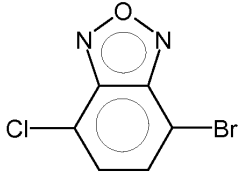
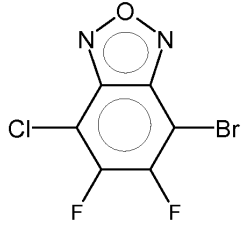
[0064] 화학식 I-1 내지 I-3 중에서, 화학식 I-1이 바람직하다.

[0065] 화학식 I-1의 경우, R<sup>1</sup>이 동일하게 선택되는 것이 바람직하다.

[0066] 일반적으로, R<sup>1</sup>에 대해, R<sup>1</sup>이 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, F, CN, NO<sub>2</sub> 및 NH<sub>2</sub>로부터 선택되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, R<sup>1</sup>은 상기 기로부터 동일하게 선택된다. R<sup>1</sup>이 H인, 양태가 특히 바람직하다.

[0067] 일반적으로, R<sup>2</sup>에 대해, 상기 기가 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 1 내지 20개의 C 원자로부터 선택되는 것이 바람직하되, 상기 알킬 및 알콕시 기는 F 및 Cl로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의해 치환될 수 있다.

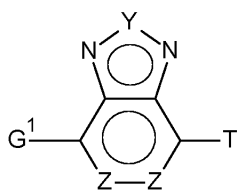
[0068] 화학식 I의 화합물의 구체적인 예는 하기와 같다.

		
(1)	(2)	(3)
		
(4)	(5)	(6)
		
(7)	(8)	(9)

[0069]

[0070] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물은 하기 화학식 I-Int의 화합물을 출발 물질로서 사용하는 방법에 의해 제조된다:

[0071] [화학식 I-Int]



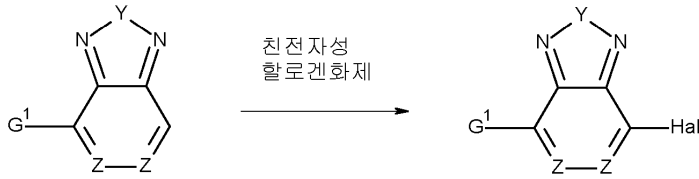
[0072]

[0073] 상기 식에서, T는 H, D 및 -OH로부터 선택되고, 나머지 가변성 기들은 상기 정의된 바와 같다. 전술된 가변성 기에 있어서, 이는 바람직하게는 이의 바람직한 양태에서 존재한다. 특히 바람직하게는, 화학식 I-Int에서, G<sup>1</sup>은 Cl 및 Br로부터 선택되고/거나 Y는 S이다.

[0074] 화학식 I의 화합물의 바람직한 합성 방법은 하기 설명된다:

[0075] 하나의 바람직한 방법에 따라, T가 수소이고, G<sup>1</sup>이 상기 정의된 것, 바람직하게는 Br 또는 Cl, 가장 바람직하게는 Cl이되, G<sup>1</sup> 및 G<sup>2</sup>이 각각의 경우 상이한, 출발 물질이 사용된다(반응식 2).

[0076] [반응식 2]



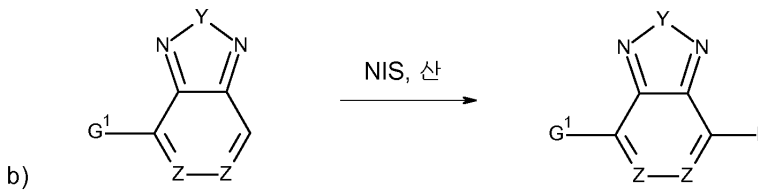
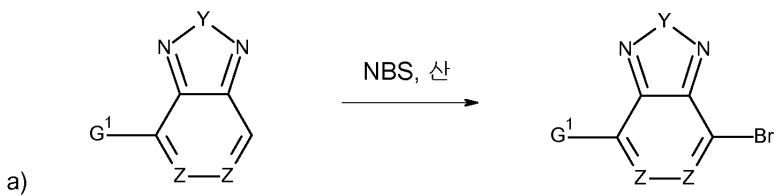
[0077]

[0078] 상기 식에서, Hal은 할로겐 원자, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I이다.

[0079] 상기 방법에서, T가 수소인, 화학식 I-Int에 따른 출발 물질은 친전자성 할로겐화제, 바람직하게는 N-할로겐 유형의 친전자성 할로겐화제와 반응하여 화학식 I의 기 G<sup>2</sup>의 위치에 할로겐 원자를 도입한다.

[0080] 반응식 2의 방법의 바람직한 양태는 하기 반응식 2A에 제시된다:

[0081] [반응식 2A]

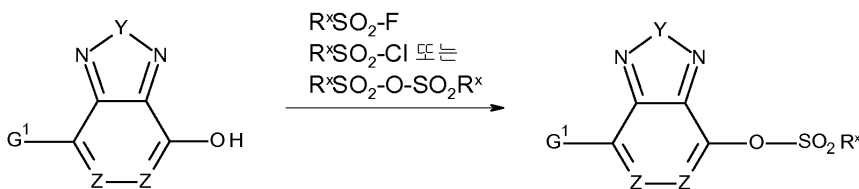


[0082]

[0083] 상기 방법에서, 화학식 I-Int에 따른 출발 물질은 N-브로모숙신이미드(NBS)와 반응하여 Br을 G<sup>2</sup>로서 도입하거나 (a 부분), 출발 물질을 N-요오도숙신이미드(NIS)와 반응시켜 I를 G<sup>2</sup>로서 도입한다(b 부분). 상기 반응에서 NBS를 대신하여 사용될 수 있는 추가로 가능한 시약은 1,3-다이브로모-5,5-다이메틸히단토인(DBH)이다.

[0084] 또 다른 바람직한 방법에서, T가 -OH이고, G<sup>1</sup>이 상기 정의된 것, 바람직하게는 I 또는 Br인, 출발 물질이 사용된다(반응식 3, R<sup>x</sup>는 상기 정의된 바와 같다).

[0085] [반응식 3]



[0086]

[0087] 상기 방법에서, 화학식 I-Int에 따른 출발 물질은 플루오로설포네이트 기, 또는 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포네이트 기로 전환된다. 이는 플루오로설포닐 클로라이드 또는 무수물의 작용, 또는 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 치환된 알킬설포닐 클로라이드, 플루오라이드 또는 무수물의 작용에 의해 수행될 수 있다.

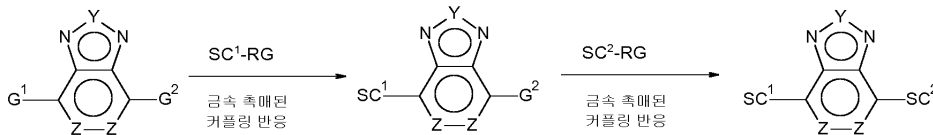
[0088] 그러므로 전술한 바에 따라, 본 발명의 목적은 (a) T가 H 또는 D이고, 상기 기 T가 친전자성 할로겐화제, 바람직하게는 N-할로겐 유형의 친전자성 할로겐화제의 작용에 의해, 가장 바람직하게는 N-브로모숙신이미드 또는 N-요오도숙신이미드의 작용에 의해 할로겐, 바람직하게는 Br 또는 I에 의해 대체되거나; (b) T가 OH이고, 상기 기

T가 플루오로설포닐 클로라이드 또는 무수물의 작용에 의해, 또는 알킬설포닐 클로라이드, 플루오라이드 또는 무수물의 작용에 의해 플루오로설포네이트 기, 또는 알킬 기가 하나 이상의 F 기에 의해 임의적으로 치환된 알킬설포네이트 기로 전환된 화학식 I의 화합물의 합성 방법이다.

[0089] 화학식 I의 화합물은 출발 물질로서 매우 다양한 화합물의 합성에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이는 염료 화합물의 합성, 특히 바람직하게는 이색성 염료의 합성에 사용된다. 가장 바람직하게는, 이는 비대칭적 구조를 갖는 염료 화합물, 특히 상기 화학식 I-코어에 따른 구조를 갖는 중심 단위의 2개의 측면에 상이한 측쇄를 갖는 염료 화합물의 합성에 사용된다.

[0090] 화학식 I의 화합물로부터 염료 화합물 또는 화학식 P에 따른 전구체를 합성하기 위한 바람직한 반응식은 하기 반응식 4에 제시된다:

[0091] [반응식 4]



[0092]

[0093] 상기 반응식에서,

[0094] 가변성 기 Y, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> 및 Z는 상기 정의된 바와 같고;

[0095] SC<sup>1</sup>은 제1 방향족 측쇄를 나타내고;

[0096] SC<sup>2</sup>는 제2 방향족 측쇄를 나타내고;

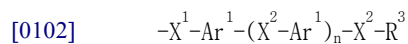
[0097] RG는 반응성 기를 나타낸다.

[0098] 제1 반응에서 제1 측쇄가 화학식 I의 화합물에 선택적으로 커플링되고, 제2 반응에서 제2 측쇄가 커플링되는 것이 상기 반응식의 특징이다.

[0099] 바람직하게는, 상기 반응식에서, G<sup>1</sup>은 G<sup>2</sup>와 상이한 추가의 반응성 기이다. 보다 바람직하게는, G<sup>1</sup>은 Br이고, G<sup>2</sup>는 Cl이다.

[0100] 바람직하게는, SC<sup>1</sup> 및 SC<sup>2</sup>는 이의 화학적 구조에 있어서 상이하다. 추가로 바람직하게는, SC<sup>1</sup> 및 SC<sup>2</sup>는 1 내지 3개의 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함하는 방향족 측쇄로부터 선택되고, 단일결합 또는 유기 연결기에 의해 서로 연결된다. 특히 바람직하게는, SC<sup>1</sup> 및 SC<sup>2</sup>는 하기 화학식 SC의 기로부터 선택된다:

[0101] [화학식 SC]



[0103] 상기 식에서, 가변성 기 및 지수에 하기 사항이 적용된다:

[0104] Ar<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 하나 이상의 라디칼 R<sup>4</sup>에 의해 치환될 수 있고;

[0105] X<sup>1</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 단일결합,  $-CR^5=CR^5-$  또는  $-C\equiv C-$ , 또는  $-CR^5=CR^5-$  및  $-C\equiv C-$ 로부터 선택되어 서로 조합된 2, 3, 4 또는 5개의 기이고;

[0106] X<sup>2</sup>는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 단일결합,  $-CR^5=CR^5-$  또는  $-C\equiv C-$ , 또는  $-CR^5=CR^5-$  및  $-C\equiv C-$ 로부터 선택되어 서로 조합된 2, 3, 4 또는 5개의 기이고;

[0107] R<sup>3</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, D, F, CN, N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기이되, 상기 알킬, 알콕시, 티오알

콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^6$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-OC(=O)-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $NR^6$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 에 의해 대체될 수 있고;

[0108]  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN, 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기이되, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^6$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^6C=CR^6-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-O(C=O)-$ ,  $Si(R^6)_2$ ,  $NR^6$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 에 의해 대체될 수 있고;

[0109]  $R^6$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H, D, F, Cl, CN,  $N(R^7)_2$ , 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기, 또는 2 내지 20개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기, 또는 5 내지 30개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이되, 상기 아릴 및 헤테로아릴 기는 각각의 경우 하나 이상의 라디칼  $R^7$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기는 하나 이상의 라디칼  $R^7$ 에 의해 치환될 수 있고, 상기 알킬, 알콕시, 티오알콕시, 알켄일 및 알킨일 기에서 하나 이상의  $CH_2$  기는  $-R^7C=CR^7-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-O(C=O)-$ ,  $Si(R^7)_2$ ,  $NR^7$ ,  $-O-$  또는  $-S-$ 에 의해 대체될 수 있고;

[0110]  $R^7$ 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, F, 또는 하나 이상의 H 원자가 F에 의해 대체될 수 있는, 1 내지 20개의 C 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼이거나, 하나 이상의 H 원자가 F에 의해 대체될 수 있는, 5 내지 20개의 C 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로 아릴 기이고;

[0111] n은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 0, 1, 2, 3, 4 또는 5로부터 선택된다.

[0112] n이 1 초과인 경우, 상기 괄호 내의 기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0113] n이 0인 경우, 상기 괄호 내의 기는 부재하고, 기  $Ar^1$  및  $X^2$ 가 서로 직접 연결된다.

[0114] 본원에서 "임의의 기로부터 선택되어 조합된 2, 3, 4 또는 5개의 기"는 상기 기가, 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5개의 기가 서로 결합된 쇠의 형태로 서로 결합된 것을 의미한다. 2 또는 3개의 기의 조합이 바람직하다. 일반적으로, 상기 기는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0115] "1 내지 20개의 C 원자를 갖는 지방족 유기 라디칼"은 원칙적으로 방향족이 아니거나 헤테로방향족이 아닌 임의의 목적 유기 라디칼을 의미한다. 바람직하게는, 상세히 기술된 바와 같이, 이는 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 알콕시 기, 또는 2 내지 10개의 C 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일 기를 의미한다.

[0116] 추가로 바람직하게는, RG는 붕소를 포함하는 기 및 주석을 포함하는 기로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, RG가 붕소를 포함하는 기인 경우, 이는  $B(OH)_2$ ,  $-B(OR)_2$  및  $-BF_3-$ 으로부터 선택되고, RG가 주석을 포함하는 기인 경우, 이는  $-SnR_3$ 으로부터 선택된다. 이러한 경우, R은 동일하거나 상이하게 할로젠을 비롯한 유기라디칼로부터 선택된다.

[0117] 붕소를 포함하는 기로부터 선택되는 기 RG의 경우, 바람직한 반응 조건은 스즈키(Suzuki) 커플링 반응의 반응 조건이다. 주석을 포함하는 기로부터 선택되는 기 RG의 경우, 바람직한 반응 조건은 스틸(Stille) 커플링 반응의 반응 조건이다.

[0118] 제1 및 제2 반응 단계에서, 각각의 경우 바람직하게는 0.8 내지 1.8, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.4, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.2 당량의 화합물  $SC^1-RG$  또는  $SC^2-RG$  각각이 사용된다.

[0119] 촉매로서,  $Pd^0$  착물이 바람직하고, tBu 및/또는 아다만틸에 의해 치환된 포스핀 리간드를 갖는  $Pd(PPh_3)_4$ ,

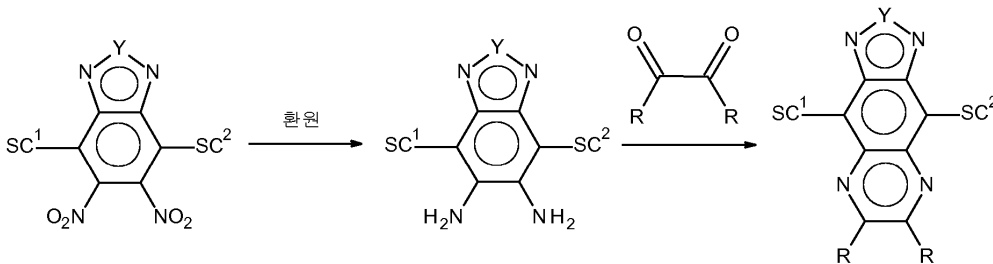
$\text{Pd}(\text{PCyc}_3)_4$ (Cyc는 사이클로헥실임)와  $\text{Pd}^0$ 의 착물이 바람직하다.

[0120] 바람직하게는, 제1 단계에서, 보다 작은 반응성의 촉매 및/또는 보다 온화한 조건이 사용되고, 제2 단계에서, 보다 반응성인 촉매 및/또는 보다 가혹한 반응 조건이 사용된다. 제1 반응 단계에 바람직한 촉매는  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 이고, 제2 반응 단계에서 바람직한 촉매는  $\text{Pd}(\text{PCyc}_3)_4$ (Cyc는 사이클로헥실임)이다.

[0121] 본 발명의 하나의 양태에 따라, 제2 커플링 단계 후에 수득되는 화합물은 상기 합성의 최종 생성물이다. 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 이후 최종 염료 화합물에 도달하기 위한 하나 이상의 추가 단계를 부가할 필요가 있을 수 있다.

[0122] 예를 들어, 아직은 공개되지 않은 DE 102015005800.2에 개시되어 있는 바와 같이, 퀴녹살리노 티아다리아졸의 합성에서, 하기 반응 단계가 바람직하게는 후속으로 적용된다(반응식 5):

[0123] [반응식 5]



[0124]

[0125] 상기 식에서,

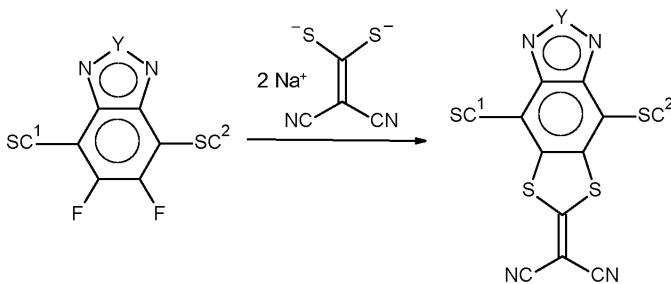
[0126] R은 유기 라디칼이고;

[0127]  $\text{SC}^1$  및  $\text{SC}^2$ 는 하기 정의된 바와 같다.

[0128] 다이니트로 화합물은 치환되지 않은 출발 물질로부터  $\text{HNO}_3$  및  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 에 의한 니트로화 반응에 의해 수득될 수 있다. 추가로, 상기 제시된 반응 순서의 제1 단계에서, 니트로 기는 환원제, 바람직하게는 아세트산 또는 스폰지 니켈 촉매를 갖는 원소성 철의 작용에 의해 아민 기로 환원된다. 제2 반응 단계에서, 중간체는 적합하게 치환된 다이카보닐 화합물과 반응하여 최종 생성물을 생성한다.

[0129] 또 다른 예로서, 아직은 공개되지 않은 EP 14004145.0에 개시된 바와 같이, 말라노 다이니트릴 유도체의 합성에서, 하기 반응 단계가 바람직하게 후속으로 적용된다(반응식 6).

[0130] [반응식 6]

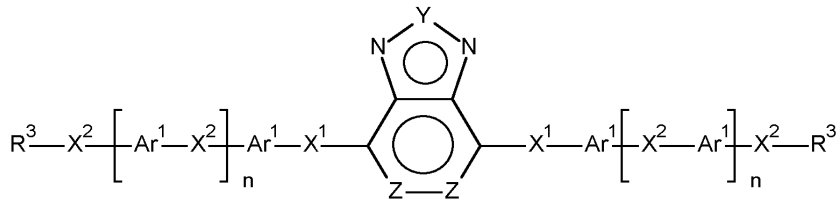


[0131]

[0132] 상기 반응 단계에서, 불소 기는 친핵성 치환 반응에서 말라노 다이니트릴 반응물의 설파이드 이온에 의해 대체되고, 2개의 황 원자를 포함하는 5원 고리가 형성된다.

[0133] 화학식 I의 화합물로부터 출발하는 화합물로부터 출발하는 화합물의 합성이 특히 바람직하되, 상기 화합물은 하기 화학식 P에 따른 구조를 갖는다:

[0134] [화학식 P]



[0135]

[0136] 상기 식에서, 가변성 기 및 지수는 상기 정의된 바와 같다.

[0137] 화학식 P에서, Y는 O, S 및 Se로부터 선택되고; Z는 동일하거나 상이하게 CR<sup>1</sup> 및 N으로부터 선택되거나; 단위 Z—Z는 —S— 및 —Se—(이 중에서 —S—가 바람직함)로부터 선택되는 2가 기에 의해 대체된다.

[0138] 일반적으로, 화학식 P의 화합물, 및 화학식 SC의 측쇄에 있어서, 하기 바람직함이 적용된다:

[0139] Y는 바람직하게는 S를 나타내고;

[0140] Z는 바람직하게는 동일하거나 상이하게 기 CR<sup>1</sup>을 나타내고;

[0141] X<sup>1</sup>은 바람직하게는 단일결합을 나타내고;

[0142] X<sup>2</sup>는 바람직하게는 단일결합을 나타낸다.

[0143] Ar<sup>1</sup>은 바람직하게는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 6 내지 15개의 C 원자를 갖는 아릴 기, 또는 5 내지 15개의 C 원자를 갖는 헤테로아릴 기를 나타내고, 이는 하나 이상의 라디칼 R<sup>4</sup>에 의해 치환될 수 있다. Ar<sup>1</sup>은 특히 바람직하게는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 벤젠, 플루오렌, 나프탈렌, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 티오펜, 벤조티오펜, 다이벤조티오펜, 벤조다이티오펜, 사이클로헥사다이티오펜, 티에노티오펜, 인데노티오펜, 다이티에노피롤, 실로다이티오펜, 셀레노펜, 벤조셀레노펜, 다이벤조셀레노펜, 퓨란, 벤조퓨란, 다이벤조퓨란 및 퀴놀린으로부터 선택되고, 이들 각각은 라디칼 R<sup>4</sup>에 의해 임의적으로 치환된다. 벤젠 또는 티오펜이 특히 바람직하고, 이들 각각은 F에 의해 임의적으로 치환될 수 있다.

[0144] 기 R<sup>3</sup>은 바람직하게는 각각의 경우에 동일하게 상이하게 H, F, N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, 또는 하나 이상의 라디칼 R<sup>6</sup>에 의해 치환될 수 있는 3 내지 10개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기이거나, 하나 이상의 라디칼 R<sup>6</sup>에 의해 치환될 수 있는 3 내지 10개의 C 원자를 갖는 분지쇄 알킬 또는 알콕시기이되, 상기 알킬 및 알콕시 기에서 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 기는 —O—, —S— 또는 —R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>—에 의해 대체될 수 있다.

[0145] R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 바람직하게는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, F, 또는 하나 이상의 라디칼 R<sup>6</sup>에 의해 치환될 수 있는 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 알킬 기이다. R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 특히 바람직하게는 각각의 경우에 동일하거나 상이하게 H 또는 F이다.

[0146] R<sup>6</sup>은 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, H, F, CN, 또는 하나 이상의 라디칼 R<sup>7</sup>에 의해 치환될 수 있는 1 내지 10개의 C 원자를 갖는 알콕시 기이거나, 각각의 경우 하나 이상의 라디칼 R<sup>7</sup>에 의해 치환될 수 있는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이다.

[0147] 지수 n은 바람직하게는 1, 2 또는 3, 특히 바람직하게는 1 또는 2, 매우 특히 바람직하게는 1이다.

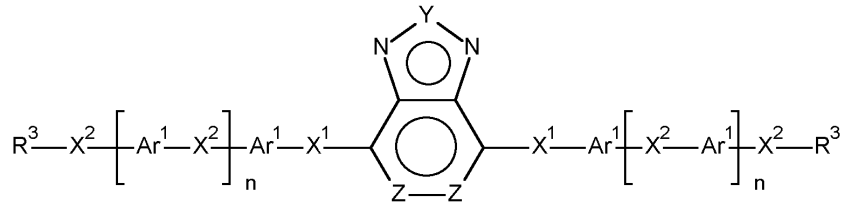
[0148] 화학식 P의 화합물은 바람직하게는 총 3 내지 5개의 방향족 고리 구조를 갖는다. 따라서, 방향족 고리 구조는 단일 고리 또는 어블레이팅된 고리계를 나타내되, 상기 어블레이팅된 고리계는 2 내지 4개의 어블레이팅된 고리를 갖는다. 화학식 P의 화합물은 바람직하게는 5개 고리계, 즉 벤조티아다리아졸 및 각각의 측면으로 서로 연결된 2개의 방향족 고리를 포함하는 중심기를 갖는다.



[0149] 화학식 P에 따른 화합물에서, 2개의 측쇄  $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^1)_n-X^2-R^3$ 이 서로 상이한 것이 바람직하다.

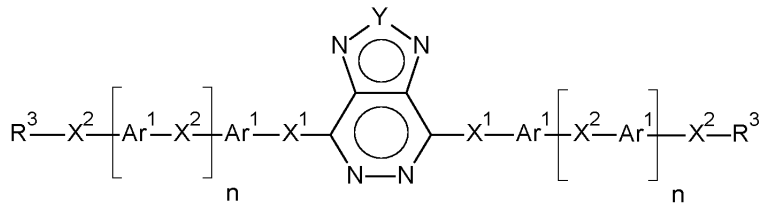
[0150] 화학식 P의 화합물 중 바람직한 것은 하기 화학식 P-1 내지 P-3의 화합물이다:

[0151] [화학식 P-1]



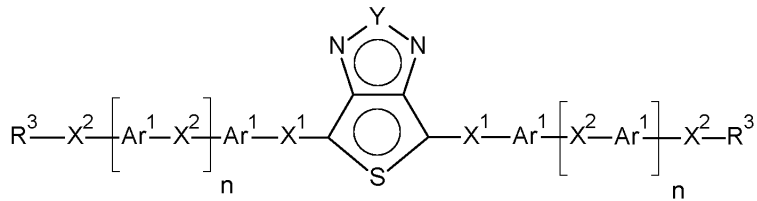
[0152]

[0153] [화학식 P-2]



[0154]

[0155] [화학식 P-3]

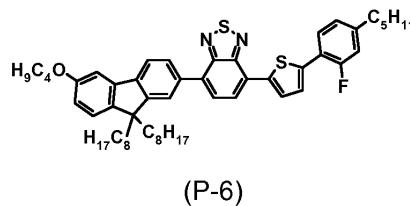
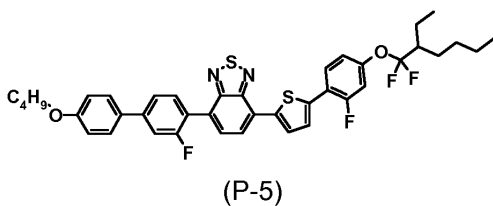
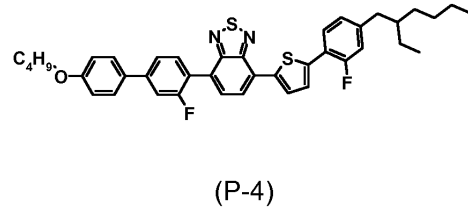
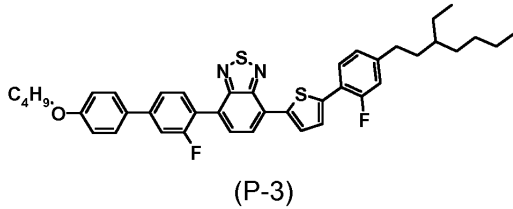
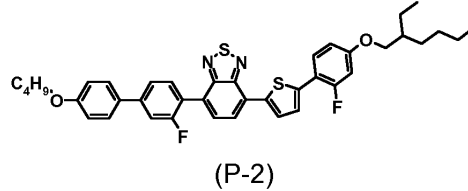
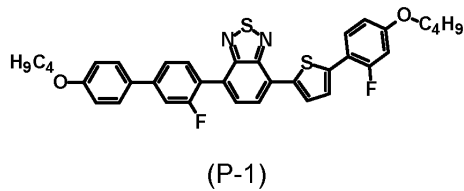


[0156]

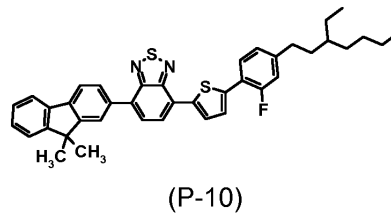
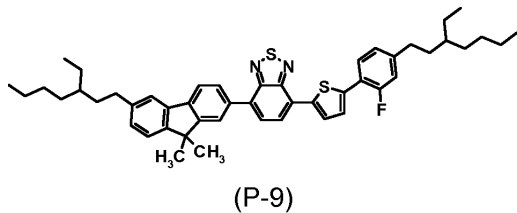
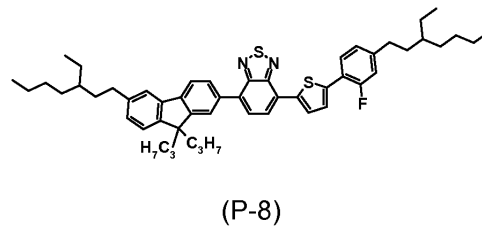
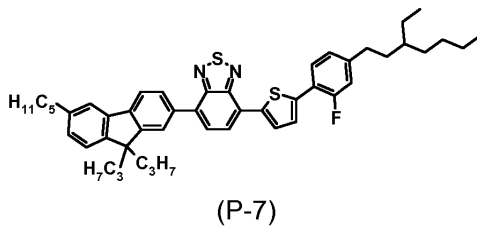
[0157] 상기 식에서, 나타낸 가변성 기 및 지수는 상기 정의된 바와 같다. 바람직하게는, 상기 가변성 기 및 지수는 이의 바람직한 양태를 따른다.

[0158] 특히, 화합물의 2개의 측쇄  $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^2)_n-X^2-R^3$ 이 서로 상이한 것이 바람직하다.

[0159] 하기 화합물들은 화학식 I의 화합물을 출발 물질로서 사용하여 제조될 수 있는 최종 생성물의 예이다.



[0160]



[0161]

[0162] 화학식 I의 화합물을 출발 물질로서 사용하여 합성되는 화합물은 바람직하게는 호스트-게스트 액정 물질로서 사용되고, 결론적으로 전자광학 장치, 예컨대 액정 창 및 액정 디스플레이에서 스위칭가능한 층으로서 사용된다. 그러나, 이는 중합체의 착색을 위한 염료 화합물, 안료 및 유기 반도체, 예를 들어 유기 태양광 전지에 사용하기 위한 유기 반도체로서 사용될 수도 있다.

[0163] 상기 화합물이 액정 창에 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 액정 물질에 혼합된 염료 화합물로서 사용된다. 액정 물질로서, 다수의 상이한 혼합물이 사용될 수 있다. 5 내지 25개의 상이한 화합물을 포함하는 혼합물, 예컨대 WO 2014/090367, WO 2015/090506 및 WO 2015/154848에 개시되어 있는 것이 바람직하다.

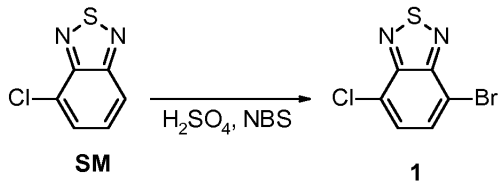
[0164] 액정 창에서, 염료 화합물을 포함하는 액정 물질은 바람직하게는, 각각이 하나의 전극을 갖는 2개의 기판에 의해 둘러싸인 박층의 형태로 존재한다. 전기장이 염료 화합물을 포함하는 액정 물질의 층에 인가되는 경우, 상기 물질의 분자가 인가된 전기장에 반응하여 정렬되고, 이는 염료 화합물의 배향의 변화를 야기한다. 화학식 P의 화합물의 이색성 특성에 기인하여, 따라서 상기 배향은 화합물의 흡광도의 변화를 야기하고, 이는 층의 투광성을 변화시킴으로써 액정 창의 투광성을 변화시킨다.

[0165] 실시예

[0166] 본 발명에 따른 화합물의 합성

[0167] 출발 화합물 SM은 문헌[F. Montanari et al., Boll. Fac. Chim. Ind. Bologna 1953, 11, 42-50; 및 문헌[S. Uchiyama et al., Chem. Eur. J. 2012, 18, 9552-9563]에 개시되어 있는 절차에 따라 수득될 수 있다.

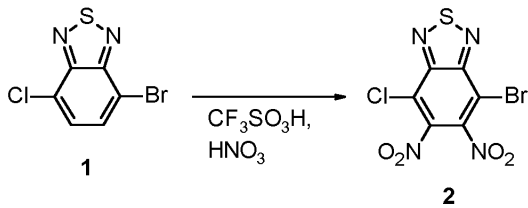
[0168] 화합물 1의 합성:



[0169]

[0170] SM(9.2 g, 53 mmol)을 0 내지 18°C에서 농축 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 용해시켰다. 15분 이내에, 0°C에서, N-브로모숙신이미드(9.6 g, 94 mmol)를 분할로 첨가하였다. 용액을 6°C에서 6시간 동안 교반한 후, 실온까지 가온하고 추가로 18시간 동안 교반하였다. 수득된 주황색 용액을 교반하에 빙수(500 mL)에 붓고, 침전된 미정제 생성물을 유리 프리트(frit)을 통한 여과에 의해 여과해 내고 물에 의해 세척하였다. 이어서, 분리된 침전물을 따뜻한 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(300 mL) 중에 용해시키고 물 및 5% NaHCO<sub>3</sub> 수용액에 의해 세척하였다. 상기 용액을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거하였다. 수득된 고체(12.5 g, 97% HPLC-순도)를 n-헵탄/톨루엔 1:1으로부터 재결정화하였다. 화합물 1(9.5 g, 70%, 98.4% HPLC-순도)을 베이지색 장형 침상물(long needle)로서 수득하였다. 분석 데이터: 융점 181.4°C; <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.79 (d, J = 7.66 Hz; 1H), 7.54 (d, J = 7.66 Hz; 1H); MS (HPLC-APLI): m/z (%) = 250 [M]<sup>+</sup> (100), 169 (27).

[0171] 화합물 2의 합성:

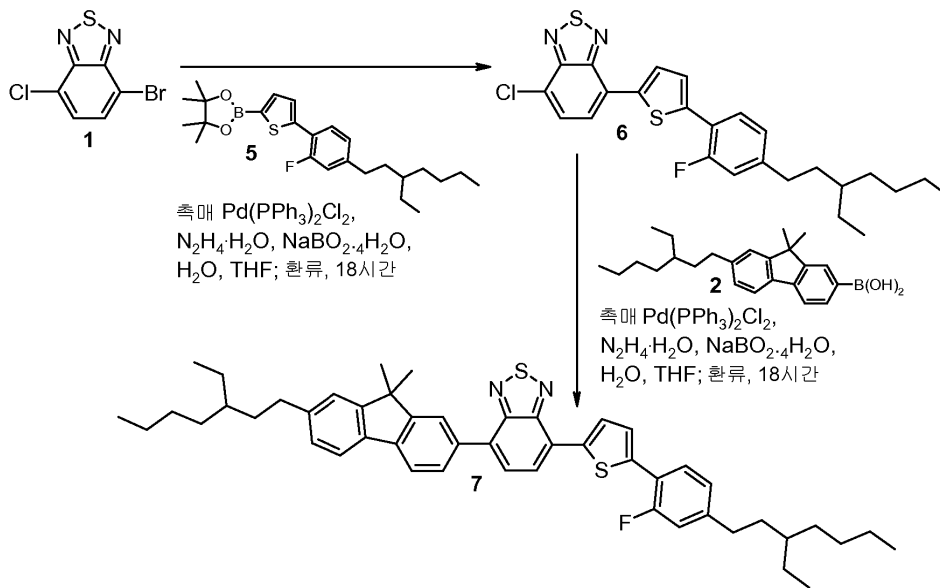


[0172]

[0173] 트라이플루오르메탄설폰산(20 mL, 228 mmol)에, 혼중 HNO<sub>3</sub>(10 mL, 24 mmol)을 0°C에서 첨가하였다. 0°C까지 냉각된 상기 혼합물에, 화합물 1(2.0 g, 7.9 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 60°C에서 18시간 동안 교반한 후, -10°C까지 냉각하였다. 상기 온도에서, 얼음(50 g)을 주의하여 첨가하였다. 물(200 mL)을 더 첨가한 후, 혼합물을 47% 수성 KOH(약 15 mL)에 의해 중화시켰다. 생성된 침전물을 유리 프리트를 통한 여과에 의해 분리해 내고 물에 의해 세척하였다. 수득된 미정제 생성물(1.9 g)을 -20°C에서 아세토니트릴(25 mL)로부터 재결정화하였다. 화학식 2의 베이지색 결정(1.1 g, 38%)을 수득하였다. 분석 데이터: 융점 187.5° C; HR-MS (C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>SClBr): 계산치 337.8512, 실측치 337.8495; MS (HPLC-APLI): m/z (%) = 339 [M]<sup>+</sup> (60), 265 (27), 235 (42), 166 (45), 154 (60), 131 (80).

[0174] 비대칭적으로 치환된 벤조티아디아아졸 화합물의 합성을 위한 본 발명에 따른 화합물의 용도

[0175] 화합물 7의 합성:



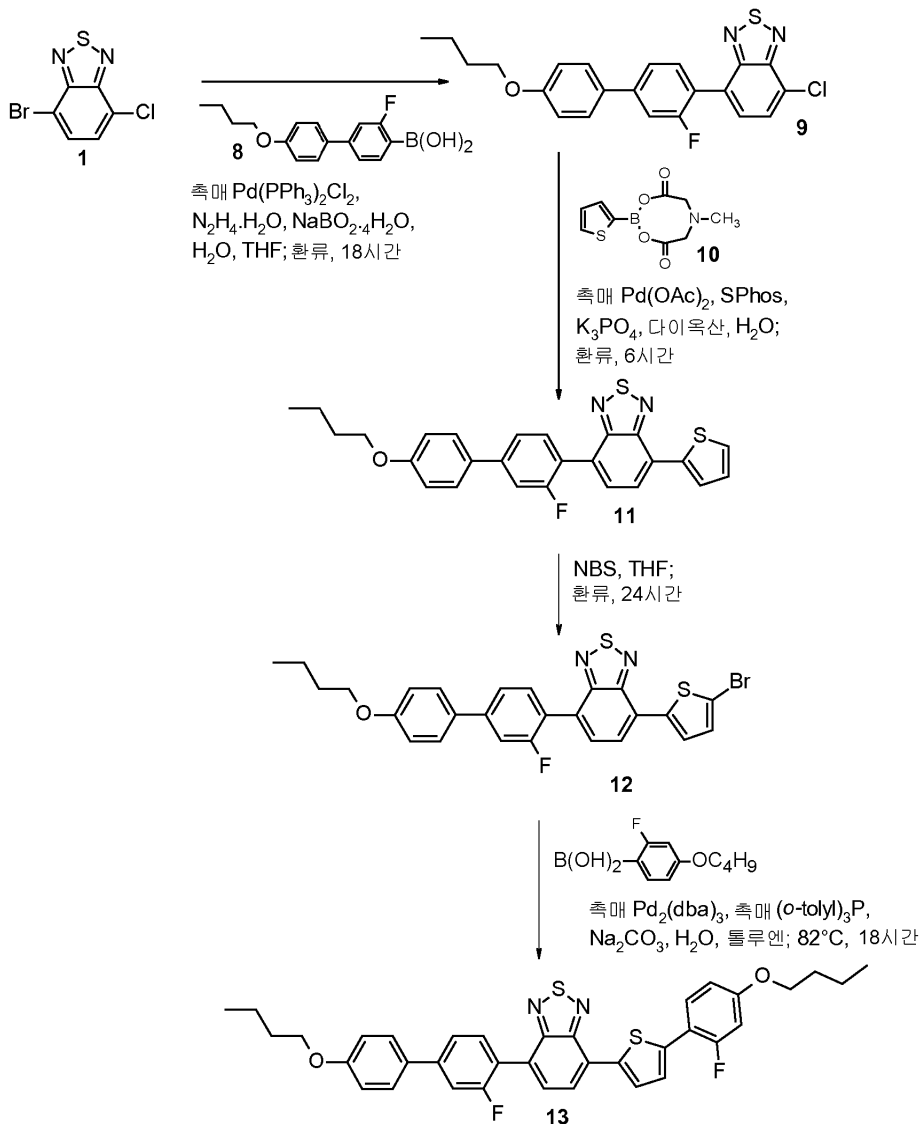
[0176]

[0177] 화합물 6: 화합물 1(10 g, 40 mmol), 화합물 5(19.2 g, 41 mmol), NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(8.3 g, 60 mmol), 비스(트라이페닐포스피노)팔라듐(II)-클로라이드(561 mg, 0.80 mmol), H<sub>2</sub>O(25 mL), THF(150 mL)와 히드라진 수화물(49 μL)의 혼합물을 18시간 동안 질소하에 환류시켰다. 상기 용액을 H<sub>2</sub>O/MTBE에 의해 후처리하고, 합친 유기 층을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고 증발 건조시켰다. 미정제 생성물(19 g)을 실리카겔(*n*-헵탄/1-클로로부탄 4:1)에 의한 여과에 의해 정제하여, 화합물 6(17.2 g, 91%)을 적색 결정으로서 수득하였다.

[0178]

화합물 7: 화합물 6(0.59 g, 1.25 mmol), 화합물 2(0.45 g, 1.25 mmol), NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.26 g, 1.9 mmol), 비스(트라이사이클로헥실포스피노)팔라듐(II)-클로라이드(18.4 mg, 0.025 mmol), H<sub>2</sub>O(0.6 mL), THF(2.5 mL)와 히드라진 수화물(49 μL)의 혼합물을 18시간 동안 질소하에 환류시켰다. 수성 후처리(H<sub>2</sub>O/MTBE), 합친 유기 층의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 건조 및 진공에서 용매의 증발에 의해 미정제 화합물 7(6.9 g, 적색 오일)을 실리카겔 크로마토그래피(*n*-헵탄/톨루올 1:1)에 의해 추가로 정제하여 화합물 7(0.5 g, 31%)을 주황색 결정으로서 수득하였다.

[0179] 화합물 13의 합성:



[0180]

[0181] 화합물 9: 화합물 1(3.3 g, 13.1 mmol), 화합물 8(4.9 g, 20 mmol), NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (19.1 g, 90 mmol), 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II)-클로라이드(184 mg, 0.26 mmol), H<sub>2</sub>O(10 mL), THF(50 mL) 및 하이드라진 수화물(16 μL)의 혼합물을 18시간 동안 질소하에 환류시켰다. 수성 후처리(H<sub>2</sub>O/MTBE), 합친 유기 층의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 건조 및 진공에서 용매의 증발에 의해 미정제 화합물 9(6.9 g)를 실리카겔 여과(*n*-헵탄/톨루엔 1:1)에 의해 추가로 정제하여 화합물 9(94%)를 연황색 결정으로서 수득하였다.

[0182]

화합물 11: 화합물 9(3.3 g, 13.1 mmol), 화합물 8(4.9 g, 14.0 mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O(19.1 g, 90 mmol), 팔라듐(II)-아세테이트(135 mg, 1 mmol), 에스포스(SPhos) 리간드(494 mg, 1 mmol), H<sub>2</sub>O(8 mL) 및 다이옥산(42 mL)의 혼합물을 6시간 동안 질소하에 환류시켰다. 수성 후처리(H<sub>2</sub>O/MTBE), 합친 유기 층의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 건조 및 진공에서 용매의 증발에 의해 미정제 화합물 11(6.1 g)을 수득하고, 이를 실리카겔 여과(톨루엔)에 의해 추가로 정제하여 화합물 11(99%)을 주황색 결정으로서 수득하였다.

[0183]

화합물 12: THF(50 mL) 중 화합물 11(5.0 g, 9.3 mmol)과 *N*-브로모모숙신이미드(1.82 g, 10.2 mmol)의 현탁액을 24시간 동안 환류시켰다. 상기 용액을 실온까지 냉각한 후, 0.5 N 수성 NaOH(10 mL)를 첨가하였다. 침전된 생성물을 여과해 내고 냉 THF에 의해 세척하고 진공에서 건조하였다. 화합물 12(4.6 g, 91%)를 주황색 결정으로서 수득하였다.

[0184]

화합물 13: 화합물 12(1.5 g, 2.53 mmol), 화합물 13(0.63 g, 2.9 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.1 g, 10 mmol), 트리스(다

이벤일리덴아세톤)팔라듐(23 mg, 0.025 mmol), 트리스(*o*-톨릴)포스핀(31 mg, 0.1 mmol), H<sub>2</sub>O(8 mL) 및 톨루엔(2.5 mL)의 혼합물을 82℃까지 18시간 동안 질소하에 가열하였다. 수성 후처리(H<sub>2</sub>O/MTBE), 흡착 유기 층의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 건조 및 진공에서 용매의 증발에 의해 미정제 화합물 **13**을 수득하고, 이를 다이클로로메탄으로부터 결정화에 의해 추가로 정제하였다. 화합물 **13**(1.0 g, 62%)을 주황색 결정으로서 수득하였다.

[0185]

상기 합성들은 비대칭적 벤조티아디아아졸 유도체의 효율적 합성을 위한 본 발명의 화학식 I의 화합물의 중간체의 잠재성을 입증한다.