



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884390 B

(45) 授权公告日 2022.05.31

(21) 申请号 201780020330.9	WO 2015153683 A1,2015.10.08
(22) 申请日 2017.04.05	US 2007073052 A1,2007.03.29
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108884390 A	CN 104610178 A,2015.05.13
(43) 申请公布日 2018.11.23	CN 105377995 A,2016.03.02
(30) 优先权数据 16164565.0 2016.04.08 EP	DE 2031907 A1,1971.01.14
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.09.27	WO 2016029996 A1,2016.03.03
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2017/058045 2017.04.05	JIANG TAO等.Tetraphenylethene end-capped [1,2,5]thiadiazolo [3,4-c]pyridine with aggregation-induced emission and large two-photon absorption cross-sections.《RSC Advances》.2014,(第5期), 1500-1506.
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/174619 EN 2017.10.12	YUAN JIANYU等.Structure,band gap and energy level modulations for obtaining efficient materials in inverted polymer solar cells.《ORGANIC ELECTRONICS》.2013,第14卷(第2期),635-643页.
(73) 专利权人 默克专利股份有限公司 地址 德国达姆施塔特	SILVIA ZIMDARS等.Functionalization of the Benzo[c][1,2,5]thiadiazole Scaffold via Mg-,Zn- and Mn-Intermediates.《STUTTGART》.2011,(第8期),1302-1308.
(72) 发明人 P·基尔施 S·贡斯特	BLOUIN N等.Toward a rational design of Poly(2,7-carbazole) Derivatives for Solar Cells.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.2008,第130卷(第2期), 732-742.
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所 有限公司 11038 专利代理师 陈晰	审查员 胡建朝
(51) Int.Cl. C09K 19/34 (2006.01)	权利要求书3页 说明书17页
(56) 对比文件 US 2013092912 A1,2013.04.18 CN 105377830 A,2016.03.02	

(54) 发明名称

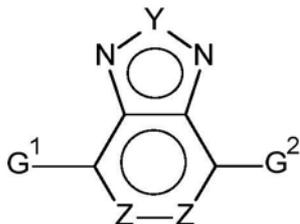
用于合成功能性材料的中间体和工序

(57) 摘要

本发明涉及具有两个不同反应性基团的杂芳族化合物、其在不对称取代化合物的合成中的用途和其中根据本发明的化合物与两种不同化合物依序反应,由此形成不对称取代化合物的合成方法。

CN 108884390 B

1. 式 (I) 的化合物



式 (I),

其中以下适用于出现的可变基团:

G^1 是 Cl;

G^2 是 Br;

Y 是 S;

Z 是 CR^1 ;

R^1 在每次出现时, 相同或不同地选自 H、D、F、Cl、CN、 NO_2 、 $N(R^2)_2$ 、 $-(C=O)OR^2$ 、 $-O(C=O)R^2$ 和具有 1 至 20 个 C 原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其中烷基、烷氧基和硫代烷氧基可由一个或多个 R^2 基团取代, 且其中烷基、烷氧基和硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-Si(R^2)_2-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

R^2 在每次出现时, 相同或不同地选自 H、D、F、Cl、CN、 NO_2 、 NH_2 、 NAr_2 和具有 1 至 20 个 C 原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其中烷基、烷氧基和硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-HC=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代, 且其中烷基、烷氧基和硫代烷氧基可由选自 F、Cl 和 CN 的一个或多个基团取代; 和

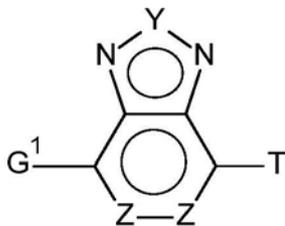
Ar 相同或不同地选自具有 5 至 30 个芳族环原子的芳基和杂芳基, 其可由一个或多个 R^2 基团取代, R^2 基团不包含 Ar 基团。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其中对 R^1 基团进行相同地选择。

3. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于在每次出现时 R^1 相同或不同地选自 H、F、CN、 NO_2 和 NH_2 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的化合物, 其特征在于在每次出现时 R^1 相同地选自 H、F、CN、 NO_2 和 NH_2 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的化合物的合成, 其特征在于式 (I-Int) 的化合物用作起始物质

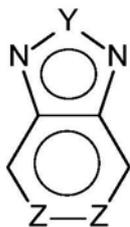


式 (I-Int),

其中 T 选自 H 和 D, 以及

出现的其他可变基团如权利要求 1 至 4 中任一项中所定义。

6. 根据权利要求1至4中任一项的化合物的用途,其用于合成在具有式(I-核)的结构中心单元的两侧具有不同侧链的化合物

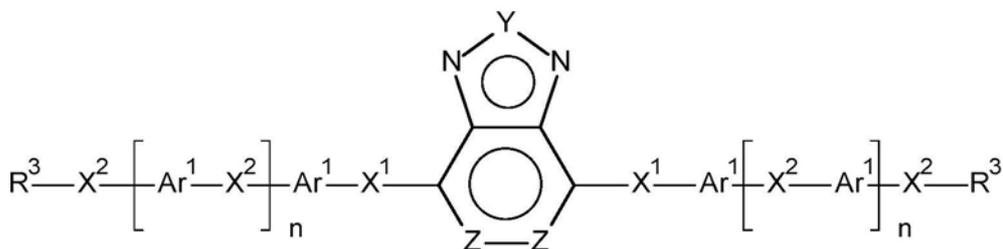


式(I-核),

其中Y和Z具有如权利要求1至4中任一项中的含义。

7. 根据权利要求6的用途,其特征在于在所述合成中,第一侧链在第一反应中选择性地偶合至根据权利要求1至4中任一项的化合物,且第二侧链在第二反应中偶合。

8. 根据权利要求6的用途,其特征在于合成根据式(P)的化合物



式(P),

其中Z和Y根据权利要求1至4中任一项中所定义,且以下适用于出现的其他可变基团:

Ar¹在每次出现时,相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的可由一个或多个R⁴基团取代的芳基或杂芳基;

X¹在每次出现时,相同或不同地是单键、-CR⁵=CR⁵-或-C≡C-;或选自基团-CR⁵=CR⁵-和-C≡C-的彼此组合的二、三、四或五个基团;

X²在每次出现时,相同或不同地是单键、-CR⁵=CR⁵-或-C≡C-;或选自基团-CR⁵=CR⁵-和-C≡C-的彼此组合的二、三、四或五个基团;

R³在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、CN、N(R⁶)₂或具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,或具有2至20个C原子的烯基或炔基,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可由一个或多个R⁶基团取代,和其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个CH₂基团可由-R⁶C=CR⁶-、-C≡C-、C=O、C=S、-C(=O)O-、-OC(=O)-、Si(R⁶)₂、NR⁶、-O-或-S-替代;

R⁴、R⁵在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、Cl、CN或具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,或具有2至20个C原子的烯基或炔基,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可由一个或多个R⁶基团取代,和其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个CH₂基团可由-R⁶C=CR⁶-、-C≡C-、C=O、C=S、-C(=O)O-、-OC(=O)-、Si(R⁶)₂、NR⁶、-O-或-S-替代;

R⁶在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、Cl、CN、N(R⁷)₂、具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,具有2至20个C原子的烯基或炔基,或具有5至30个芳族环原子的芳基或

杂芳基,其中在各情况下所述芳基和杂芳基可由一个或多个 R^7 基团取代,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可各自由一个或多个 R^7 基团取代,且其中在烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-R^7C=CR^7-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^7)_2$ 、 NR^7 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

R^7 在每次出现时,相同或不同地是H、F,或具有1至20个C原子、其中一个或多个H原子可由F替代的脂族有机基团,或具有5至20个C原子、其中一个或多个H原子可由F替代的芳基或杂芳基;

n在每次出现时,相同或不同地选自0、1、2、3、4或5;

其中,在该式(P)的化合物中,两个侧链 $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^1)_n-X^2-R^3$ 彼此不同。

用于合成功能性材料的中间体和工序

[0001] 本申请涉及用于功能性材料的合成的中间化合物,特别是染料化合物,更特别是用于客体-主体液晶材料的染料化合物。

[0002] 作为客体主体液晶材料的组分的染料已应用于液晶窗(如公开于例如WO 2014/090373,WO 2014/187529和WO 2015/090497中)且长久以来已应用于液晶显示器中。

[0003] 上文提及的客体主体液晶窗的基本工作原理如下:存在于液晶材料中的染料是二向色的且以与液晶材料的分子相同的方向取向。液晶材料的分子本身则可由电场以特别常用的方向取向。现若由包含染料的液晶材料形成层,则染料分子的取向可受层上所施加的电场控制。因为染料是二向色的,所以其取向中的此类变化导致其吸收系数改变。由此,包含染料的液晶材料的层对光的透射率可通过施加电压来改变。

[0004] 出于本申请的目的,二向色染料意指吸光化合物,其中吸收特性取决于化合物相对于光的偏振方向的取向。二向色染料化合物通常具有伸长的形状,意指化合物在一个空间方向(纵向方向)上比在其他两个空间方向上显著更长。

[0005] 用于上文提及的应用中的染料化合物的所期望特性特别是二向色性和以液晶材料的常用方向取向的特性。受到高度关注的其他特性是荧光性、高化学稳定性,特别是耐光性,和适合的吸收波长。

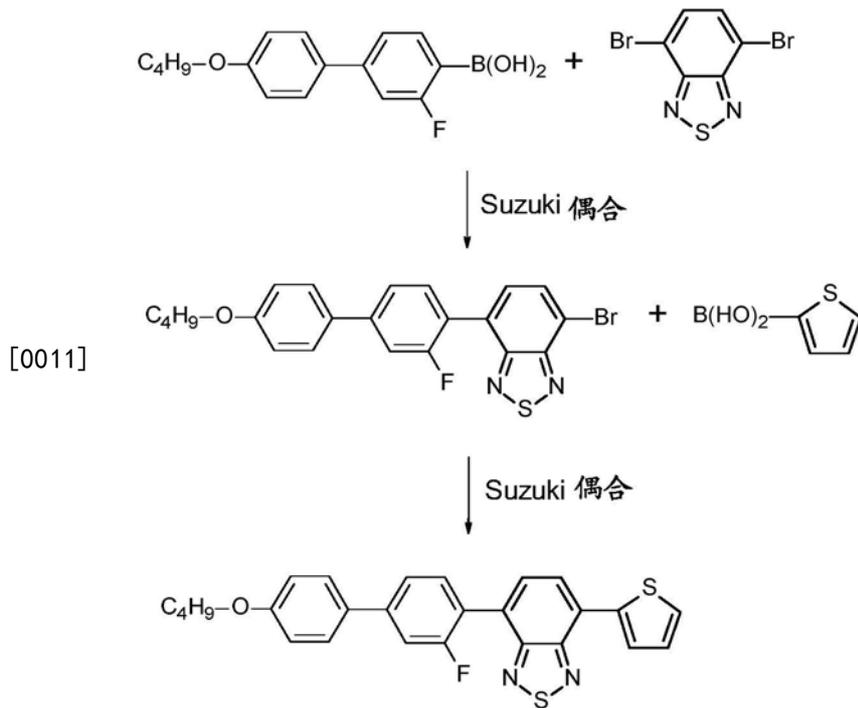
[0006] 目前已知的用于客体主体液晶窗的化合物中,具有中心苯并噻二唑部分和延伸至苯并噻二唑部分的左边和右边的两个芳族侧链的染料化合物,如在WO 2014/187529中所公开,由于其有利特性而特别受关注。

[0007] 在本申请的此情形中,在其最广泛范围内,在其中S原子由O或Se替代的各个苯并噻二唑衍生物也理解为包涵于通用术语“苯并噻二唑”中。

[0008] 在用于客体主体液晶材料的此类染料化合物中,经不对称取代的那些,意为其具有两个不同的侧链,由于其改善的溶解性且由于其允许准确色彩调谐的事实而特别受关注。

[0009] 此类苯并噻二唑化合物的合成问题尚未得到充分解决。特别地,若待合成具有两个不同侧链的苯并噻二唑化合物,则现有技术的方法(其公开于上文所提及的WO 2014/187529中)使用中心苯并噻二唑核的二溴衍生物,其与一当量第一侧链反应用以获得仅带有一个侧链且仍具有一个未反应溴基的中间体。在第二步中,此中间体与第二侧链反应以得到具有两个不同侧链的最终产物(参见以下示出的方案1)。

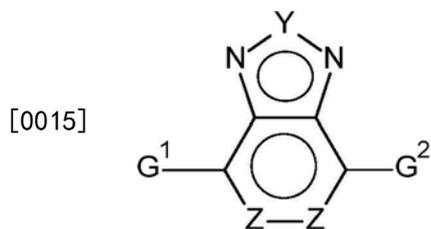
[0010] 方案1



[0012] 然而,此合成方法在第一反应步骤中产生大量未反应和双反应的副产物,其分离起来是复杂的。因此,此方法高度非常不令人满意。

[0013] 为解决此问题,本申请的发明人已发现新的苯并噻二唑中间化合物,其可在第一步骤中与第一侧链和随后在第二步骤中与第二侧链选择性地反应,而不产生现有技术方法中所特有的大量副产物。

[0014] 此类化合物为本发明的一个目的,其符合下列式(I)



[0016] 式(I),

[0017] 其中以下适用于出现的可变基团:

[0018] G^1 、 G^2 选自反应性基团,且 G^1 和 G^2 不同地选择;

[0019] Y 选自O、S和Se;

[0020] Z 相同或不同地选自 CR^1 和N;

[0021] 或单元 $Z-Z$ 由选自-S-和-Se-的二价基团替代;

[0022] R^1 在每次出现时,相同或不同地选自H、D、F、Cl、CN、 NO_2 、 $N(R^2)_2$ 、 $-(C=O)OR^2$ 、 $-O(C=O)R^2$ 和具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其中烷基、烷氧基和硫代烷氧基可由一个或多个 R^2 基团取代,且其中在烷基、烷氧基和硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-Si(R^2)_2-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

[0023] R^2 在每次出现时,相同或不同地选自H、D、F、Cl、CN、 NO_2 、 NH_2 、 NAr_2 和具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其中在烷基、烷氧基和硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-HC=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代,且其

中烷基、烷氧基和硫代烷氧基可由选自F、Cl和CN的一个或多个基团取代；

[0024] Ar相同或不同地选自具有5至30个芳族环原子的芳基和杂芳基，其可由一个或多个R²基团取代，其不包含基团Ar。

[0025] 根据式(I)的化合物具有优于现有技术中已知的那些的以下优点：

[0026] 1) 其制备容易且直接，以可商购化合物作为起始物质，

[0027] 2) 其可反应产生不对称取代化合物，收率高且具有少量副产物，

[0028] 3) 可使用式(I)的化合物获得的染料化合物具有优异的耐光性、荧光强度、溶解性和吸收特征，

[0029] 4) 取决于式(I)的化合物中使用的取代基和可变基团，可获得具有不同吸收波长的染料。

[0030] 在此情形中应注意在以下苯并噻二唑五元环和六元环中所绘的环表明这两个环具有芳香性。

[0031] 在本发明意义上的芳基含有6至30个芳族环原子；在本发明意义上的杂芳基含有5至30个芳族环原子，其中的至少一个为杂原子。杂原子优选选自N、O和S。这代表基本定义。当在本发明的说明书中指示其他优先选择时，例如关于存在的芳族环原子或杂原子的数目，这些条件适用。

[0032] 本文中的芳基或杂芳基意指简单的芳族环，即苯或简单的杂芳族环，例如吡啶、嘧啶或噻吩，或稠合(稠合(annellated))芳族或杂芳族多环，例如萘、菲、喹啉或咔唑。在本申请意义上的稠合(稠合)芳族或杂芳族多环由两个或更多个彼此稠合的简单芳族或杂芳族环组成。此类型的多环也可含有各个非共轭单元，例如在茛基本结构的情况中。

[0033] 可在各情况下由上文提及的基团取代且可由任何所期望的位置连接至芳族或杂芳族环体系的芳基或杂芳基尤其意指来自以下的基团：苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、**蒹**、芘、茱萸、苯并茱萸、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、茛、螺二茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并二噻吩、环戊二噻吩、噻吩并噻吩、茛并噻吩、二噻吩并吡咯、硅杂环戊二烯并二噻吩(silolodithiophene)、硒吩、苯并硒吩、二苯并硒吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘咪唑、菲咪唑、吡啶咪唑、吡啶咪唑、喹啉咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、喹啉、吡啶、吩噻、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、喋啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0034] 出于本发明的目的，具有1至20个C原子的烷基或具有2至20个C原子的烯基或炔基(其中，此外，各个H原子或CH₂基团可由上文在基团的定义下提及的基团取代) 优选意指基团：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或

辛炔基。

[0035] 具有1至20个C原子的烷氧基或硫代烷氧基优选意指：甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯基硫基、丙烯基硫基、丁烯基硫基、戊烯基硫基、环戊烯基硫基、己烯基硫基、环己烯基硫基、庚烯基硫基、环庚烯基硫基、辛烯基硫基、环辛烯基硫基、乙炔基硫基、丙炔基硫基、丁炔基硫基、戊炔基硫基、己炔基硫基、庚炔基硫基或辛炔基硫基。

[0036] 优选地，在式(I)的化合物中， G^1 和 G^2 选自能够充当离去基团的反应性基团。在本发明的意义上离去基团理解为在与包含离去基团的化合物反应的亲核试剂或亲电试剂的作用下从化合物分离的基团。更优选地， G^1 和 G^2 选自离核试剂。在本发明的意义上离核试剂理解为在与包含离核试剂的化合物反应的亲核试剂的作用下从化合物分离的基团。最优选地， G^1 和 G^2 选自强离去基团，特别是强离核试剂，甚至更优选选自离去基团，特别是离核试剂，其强于芳氧基，优选强于氟离子，更优选强于胺。

[0037] 优选地， G^1 和 G^2 中的一者是比较 G^1 和 G^2 中的另一者更强的离去基团，特别是更强的离核试剂。

[0038] 更优选地， G^1 和 G^2 中的一者是比较 G^1 和 G^2 中的另一者更倾向于氧化加成至Pd(0)络合物的基团。

[0039] 优选地， G^1 和 G^2 选自卤素原子、氟磺酸酯基、其中烷基任选由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基、和碳酸酯基。在这些基团中，Cl、Br、I和其中烷基由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基是尤其优选的。甚至更优选的是Cl、Br和I，最优选的是Cl和Br。

[0040] 下表显示 G^1 和 G^2 基团的优选组合。

[0041]

式(I)的变化	G^1	G^2
式(I-a)	$-OS(O)_2R^x$	Br
式(I-b)	$-OS(O)_2R^x$	I
式(I-c)	Cl	Br
式(I-d)	Cl	I
式(I-e)	Br	I
式(I-f)	Br	Cl
式(I-g)	Br	$-OS(O)_2R^x$
式(I-h)	I	Cl
式(I-i)	I	Br
式(I-j)	I	$-OS(O)_2R^x$

[0042] 其中 R^x 选自F和其中烷基任选由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基。

[0043] 对于式(I)的化合物，优选适用以下之一：a) G^1 是Cl，且 G^2 选自Br和I；或b) G^1 是Br，且 G^2 选自I、Cl和其中烷基由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基；或c) G^1 是I，且 G^2 选自Cl、Br和其中烷基由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基；或d) G^1 选自其中烷基由一个或

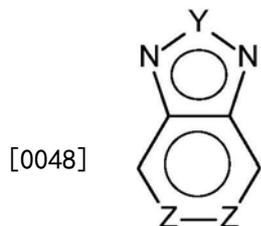
多个F基团取代的烷基磺酸酯基,且G²选自I和Br。

[0044] 对于式(I)的化合物,更优选地,G¹和G²中的一者是Br,且G¹和G²中的另一者是Cl。

[0045] 对于式(I)的化合物,优选地,Y是S。此外,优选地,Z是CR¹。

[0046] 此外,关于式(I)的化合物,优选地适用以下之一:a)两个Z基团均为CR¹,其中R¹基团如上文所定义且相同地选择;或b)两个Z基团均为N;或c)单元Z-Z经二价基团-S-替代。

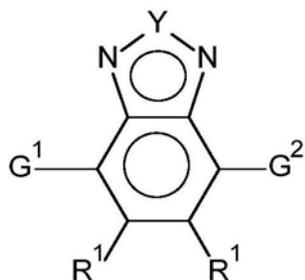
[0047] 在式(I)的化合物中,优选的是其式(I-核)的单元属于点基团(point group)C_{2v},式(I-核)包括Z基团的任何取代基



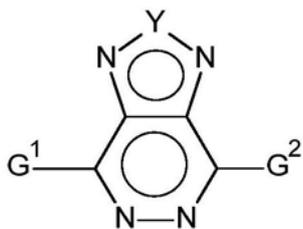
式(I-核)。

[0049] 将此理解为意指式(I-核)的单元具有垂直于该纸面的镜面,其包含Y基团且切穿单元Z-Z的键的中间。

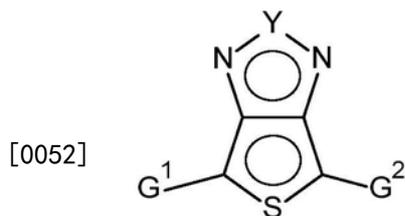
[0050] 关于式(I),优选地,其符合更具体的式(I-1)、(I-2)和(I-3)



[0051] 式(I-1)



式(I-2)



式(I-3),

[0053] 其中可变基团如上文所定义,且优选具有其优选的含义。

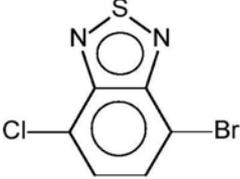
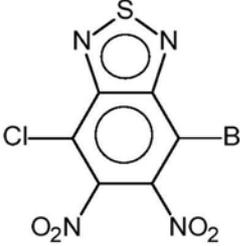
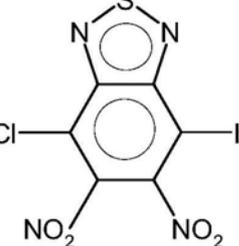
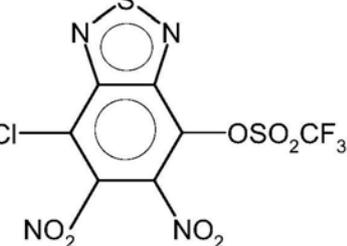
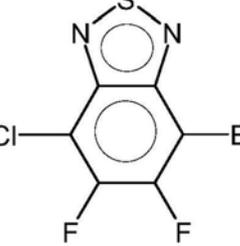
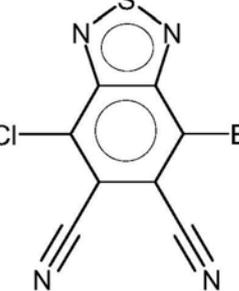
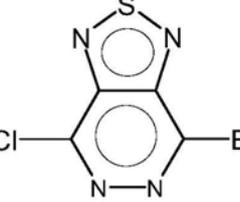
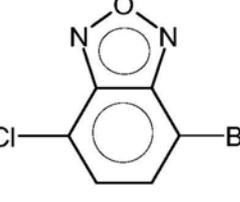
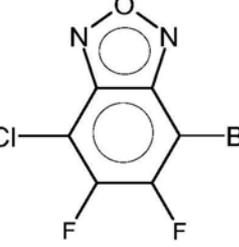
[0054] 在式 (I-1) 至 (I-3) 中,式 (I-1) 是优选的。

[0055] 在式 (I-1) 的情况下,优选地 R^1 基团相同地选择。

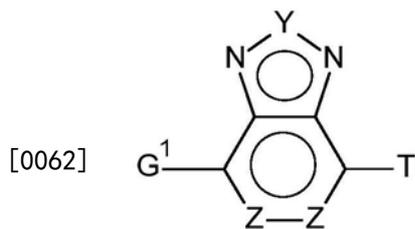
[0056] 通常,关于 R^1 ,优选地,在每次出现时其相同或不同地选自H、F、CN、NO₂和NH₂。优选地, R^1 相同地选自这些基团。尤其优选的是其中 R^1 是H的实施方式。

[0057] 通常,关于 R^2 ,优选地,此基团在每次出现时相同或不同地选自具有1至20个C原子的烷基和烷氧基,其中烷基和烷氧基可由一个或多个选自F和Cl的基团取代。

[0058] 式 (I) 的化合物的具体实例是以下:

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

[0061] 式 (I) 的化合物优选使用一种方法制备,在该方法中式 (I-Int) 的化合物用作起始物质,



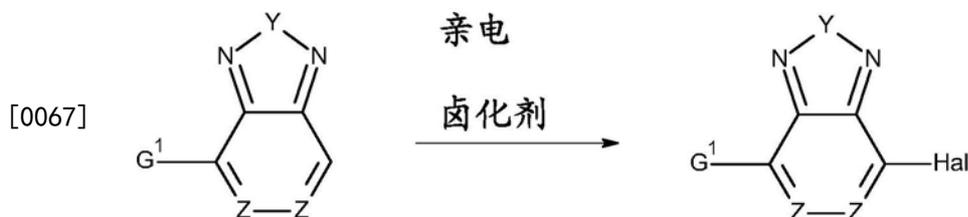
式 (I-Int)

[0063] 其中T选自H、D和-OH,且出现其他可变基团如上文所定义。对于上述可变基团,这些优选地存在于其优选实施方式中。尤其优选地,在式 (I-Int) 中, G^1 选自Cl和Br,和/或Y是S。

[0064] 合成式 (I) 的化合物的优选方法描绘如下:

[0065] 根据一种优选方法,使用如下起始物质,其中T是氢且 G^1 如上文所定义且优选是Br或Cl,最优选Cl,其中 G^1 和 G^2 在各情况下不同(方案2)。

[0066] 方案2



[0068] Hal=卤素原子,优选Cl、Br或I

[0069] 在此方法中,根据式 (I-Int) 的起始物质(其中T是氢)与亲电卤化剂,优选与N-卤素型的亲电卤化剂反应,以将卤原子引入式 (I) 中 G^2 基团的位置。

[0070] 方案2的方法的优选实施方式展示于以下方案2A中:

[0071] 方案2A

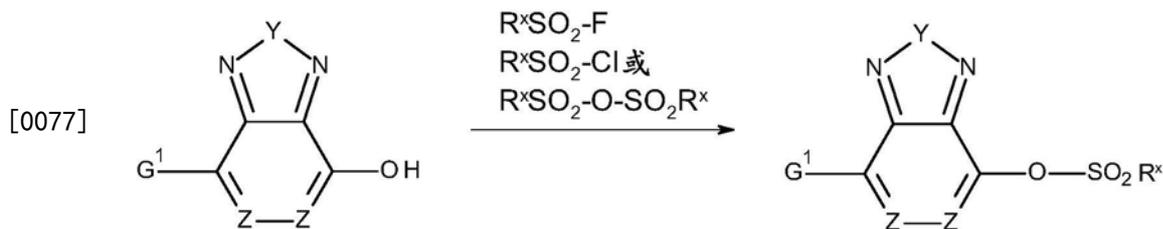


[0074] 在此方法中,根据式 (I-Int) 的起始物质与N-溴丁二酰亚胺 (NBS) 反应以将Br作为 G^2 基团引入(部分a),或起始物质与N-碘丁二酰亚胺 (NIS) 反应以将I作为 G^2 基团引入(部分b)。在此反应中可作为NBS的替代使用的另一可能的试剂是1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲 (DBH)。

[0075] 根据另一优选方法,使用如下起始物质,其中T是-OH,且 G^1 如上文所定义且优选是

I或Br (方案3, R^x如上文所定义)。

[0076] 方案3



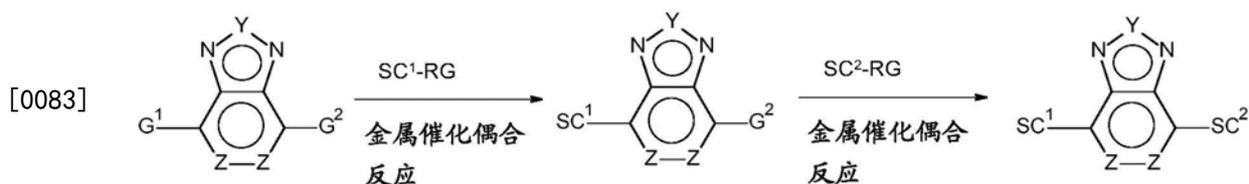
[0078] 在此方法中,根据式(I-Int)的起始物质转化为氟磺酸酯基或其中烷基任选由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基。这可通过氟磺酰氯或酸酐的作用,或通过其中烷基任选由一个或多个F基团取代的烷基磺酰氯、烷基磺酰氟或酸酐的作用进行。

[0079] 因此,根据上文,本发明的目的是式(I)的化合物的合成方法,其中a) T是H或D,且通过亲电卤化剂的作用,优选N-卤素型亲电卤化剂,最优选通过N-溴丁二酰亚胺或N-碘丁二酰亚胺的作用,T基团由卤素,优选Br或I替代,或b) T是OH,且通过各个氟磺酰氯或酸酐的作用,或分别通过各个烷基磺酰氯、烷基磺酰氟或酸酐的作用,T基团转化为氟磺酸酯基或其中烷基任选由一个或多个F基团取代的烷基磺酸酯基。

[0080] 可使用式(I)的化合物作为用于合成广泛多种化合物的起始物质。优选地,其用于染料化合物的合成,尤其优选用于二向色染料化合物的合成。最优选地,其用于具有不对称结构的染料化合物,特别地,用于在具有根据上文式(I-核)的结构的中心单元的两侧具有不同侧链的染料化合物的合成。

[0081] 用于由式(I)的化合物合成根据式(P)的染料化合物或前体的优选反应方案展示于以下方案中:

[0082] 方案4



[0084] 在上文的方案中,可变基团Y、G¹、G²和Z如上文所定义,SC¹代表第一芳族侧链,SC²代表第二芳族侧链,且RG代表反应性基团。

[0085] 该方案的特征为第一侧链在第一反应中选择性地偶合至式(I)的化合物,和在第二反应中偶合第二侧链。

[0086] 优选地,在此方案中,G¹是比G²更具反应性的基团。更优选地,G¹是Br,且G²是Cl。

[0087] 优选地,SC¹和SC²的化学结构不同。此外,优选地,SC¹和SC²选自包含1至3个通过单键或通过有机连接基团彼此连接的芳基或杂芳基的芳族链。尤其优选地,SC¹和SC²选自式(SC)的基团

[0088] $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^1)_n-X^2-R^3$

[0089] 式(SC),

[0090] 其中以下适用于所使用的可变基团和指数:

[0091] Ar¹在每次出现时,相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的可由一个或多个R⁴基团取代的芳基或杂芳基;

[0092] X^1 在每次出现时,相同或不同地是单键、 $-CR^5=CR^5-$ 或 $-C\equiv C-$;或选自基团 $-CR^5=CR^5-$ 和 $-C\equiv C-$ 的彼此组合的二、三、四或五个基团;

[0093] X^2 在每次出现时,相同或不同地是单键、 $-CR^5=CR^5-$ 或 $-C\equiv C-$;或选自基团 $-CR^5=CR^5-$ 和 $-C\equiv C-$ 的彼此组合的二、三、四或五个基团;

[0094] R^3 在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、CN、 $N(R^6)_2$ 或具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,或具有2至20个C原子的烯基或炔基,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可由一个或多个 R^6 基团取代,且其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个 CH_2 基可由 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 NR^6 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

[0095] R^4 、 R^5 在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、Cl、CN或具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,或具有2至20个C原子的烯基或炔基,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可由一个或多个 R^6 基团取代,且其中在烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个 CH_2 基团可由 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 NR^6 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

[0096] R^6 在每次出现时,相同或不同地是H、D、F、Cl、CN、 $N(R^7)_2$ 、具有1至20个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基、具有2至20个C原子的烯基或炔基,或具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基,其中在各情况下芳基和杂芳基可由一个或多个 R^7 基团取代,其中烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基可各自由一个或多个 R^7 基团取代,且其中在烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个 CH_2 基可由 $-R^7C=CR^7-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^7)_2$ 、 NR^7 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

[0097] R^7 在每次出现时,相同或不同地是H、F,或具有1至20个C原子且其中一个或多个H原子可由F替代的脂族有机基团,或具有5至20个C原子且其中一个或多个H原子可由F替代的芳基或杂芳基;

[0098] n 在每次出现时,相同或不同地选自0、1、2、3、4或5。

[0099] 若 n 大于1,则括号内的基团可相同或不同。

[0100] 若 n 等于0,则括号内的基团不存在,且基团 Ar^1 和 X^2 直接彼此连接。

[0101] 表述“选自基团…的彼此组合的二、三、四或五个基团”在本申请的意义上意指彼此键合,优选呈其中二、三、四或五个基团彼此键合的链的形式的基团。优选的是确切的二或三个基团的组合。基团通常可相同或不同。

[0102] 具有1至20个C原子的脂族有机基团原则上意指非芳族或杂芳族的任何所期望的有机基团。其优选意指如上文所详细描述的进行具有1至10个C原子的烷基、具有1至10个C原子的烷氧基或具有2至10个C原子的烯基或炔基。

[0103] 此外,优选地,RG选自包含硼的基团和包含锡的基团。更优选地,若RG是包含硼的基团则其选自 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR)_2$ 和 $-BF_3^-$,或若RG是包含锡的基团则其选自 $-SnR_3$ 。在此情况下,R相同或不同地选自有机基团,包括卤素。

[0104] 在RG选自包含硼的基团的情况下,优选反应条件是Suzuki偶合反应的反应条件。在RG选自包含锡的基团的情况下,优选反应条件是Stille偶合反应的那些。

[0105] 在第一和第二反应步骤中,在各情况下优选使用分别0.8至1.8当量,更优选0.9至1.4当量,最优选1.0至1.2当量的化合物 SC^1-RG 或 SC^2-RG 。

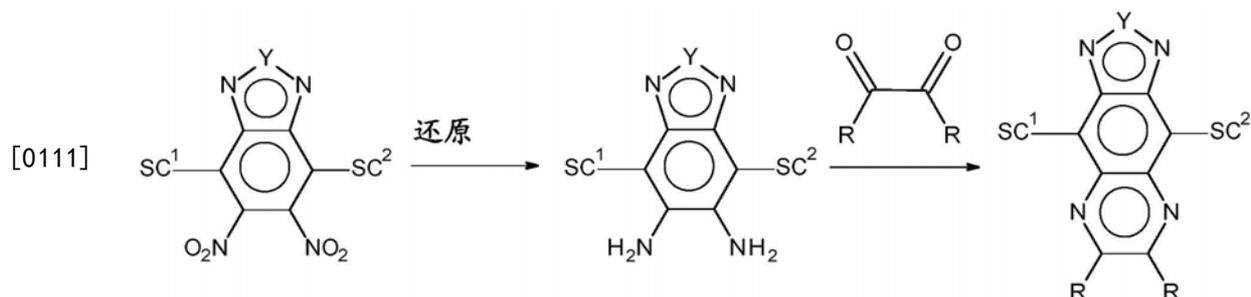
[0106] 作为催化剂, Pd⁰络合物是优选的, 尤其优选Pd(PPh₃)₄、Pd(PCyc₃)₄ (其中Cyc是环己基) 和由tBu和/或金刚烷基取代膦配位体的Pd⁰络合物。

[0107] 优选地, 在第一反应步骤中, 使用反应性较小的催化剂和/或较温和的反应条件, 而在第二步骤中, 使用反应性较大的催化剂和/或较苛刻的反应条件。用于第一反应步骤的优选催化剂是Pd(PPh₃)₄, 而用于第二反应步骤的优选催化剂是Pd(PCyc₃)₄, 其中Cyc是环己基。

[0108] 根据本发明的一个实施方式, 在第二偶合反应之后获得的化合物是合成的最终产物。根据本发明的另一个实施方式, 可能需要添加一个或多个其他反应步骤以便随后获得最终染料化合物。

[0109] 举例而言, 在喹啉噻二唑的合成中, 如在尚未公开的DE 102015005800.2中所公开, 优选在随后施加以下反应步骤(方案5):

[0110] 方案5:

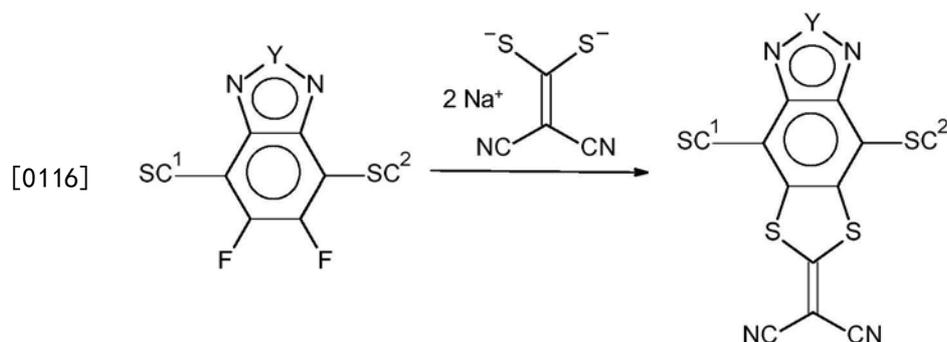


[0112] 此处R是有机基团, 且SC¹和SC²如上文所定义。

[0113] 可通过使用HNO₃和CF₃SO₃H硝化, 由未经取代的起始物质获得二硝基化合物。此外, 在所示反应顺序的第一步骤中, 使用乙酸或海绵镍催化剂, 通过还原剂(优选元素铁)的作用, 将硝基还原成胺基。在第二反应步骤中, 中间体与经适合取代的二羰基化合物反应以得到最终产物。

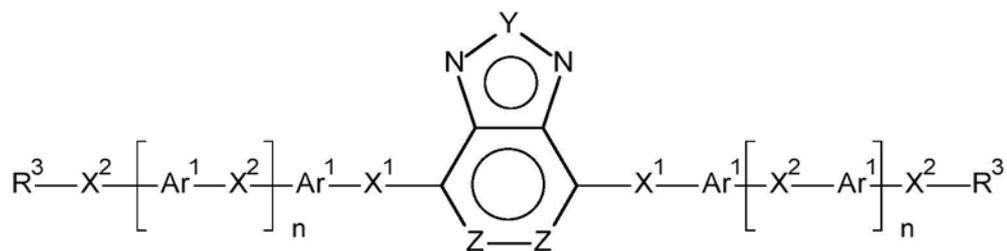
[0114] 作为另一实例, 如在尚未公布的欧洲专利14004145.0中所公开, 在丙二腈(malonodinitrile)的合成中, 优选在随后施加以下反应步骤(方案6):

[0115] 方案6:

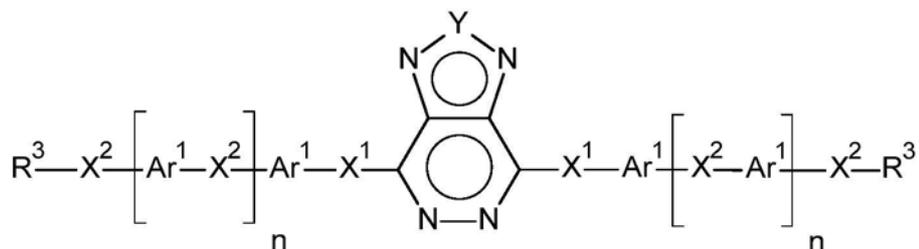


[0117] 在此反应步骤中, 在亲核取代反应中氟基由丙二腈反应物中的硫离子替代, 由此形成包含两个硫原子的五元环。

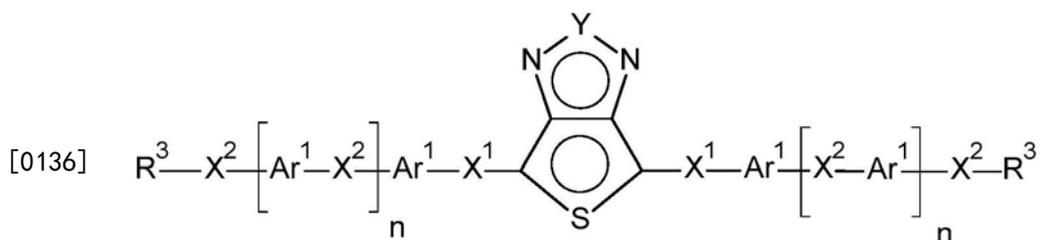
[0118] 尤其优选的是起始于式(I)的化合物的化合物合成, 其中化合物具有根据以下式(P)的结构



[0135] 式 (P-1)



式 (P-2)

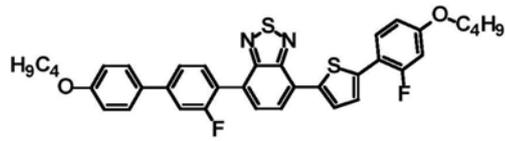


式 (P-3),

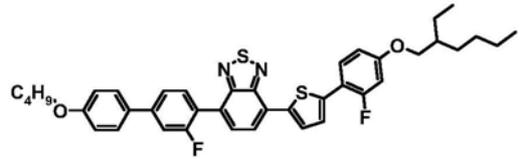
[0137] 其中出现的可变基团和指数如上文所定义。优选地,可变基团和指数根据其优选实施方式定义。

[0138] 特别地,优选的是化合物的两个侧链 $-X^1-Ar^1-(X^2-Ar^1)_n-X^2-R^3$ 彼此不同。

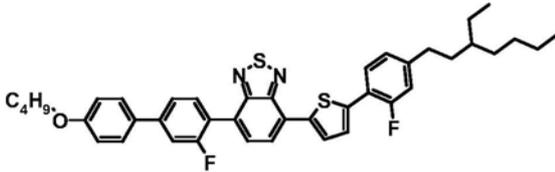
[0139] 以下化合物是可通过使用式 (I) 的化合物作为起始物质来制备的最终产物的实例



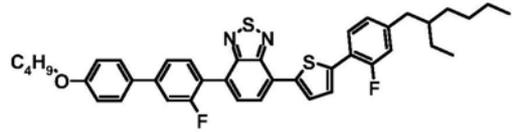
(P-1)



(P-2)

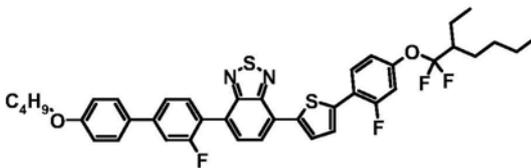


(P-3)

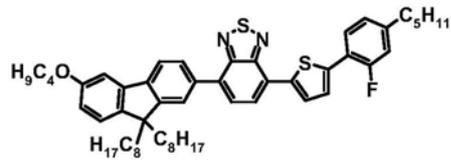


(P-4)

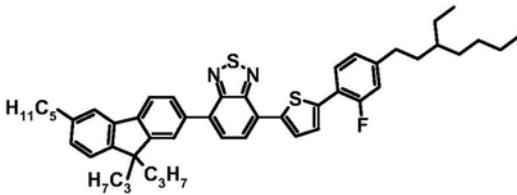
[0140]



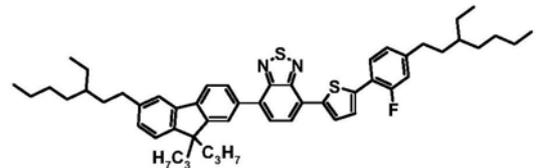
(P-5)



(P-6)

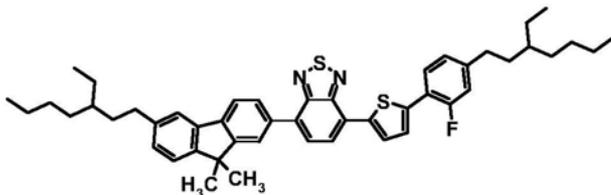


(P-7)

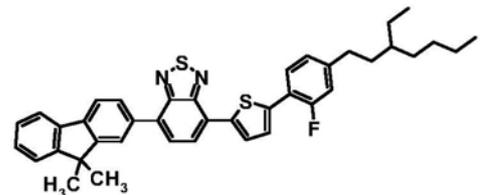


(P-8)

[0141]



(P-9)



(P-10)

[0142] 使用式(I)的化合物作为起始物质来合成的化合物优选用作客体主体液晶材料中的染料,客体主体液晶材料继而用作电光器件,诸如液晶窗和液晶显示器中的可切换层。然而,其也可用于聚合物的着色的染料化合物,用作颜料,和用作有机半导体,例如用于有机太阳能电池。

[0143] 若化合物用于液晶窗,则其优选用作混合至液晶材料中的染料化合物。可使用大量不同化合物作为液晶材料。优选的是包含5-25种不同化合物的混合物,诸如公开于W0 2014/090367、W0 2015/090506和W0 2015/154848中的那些。

[0144] 在液晶窗中,包含染料化合物的液晶材料优选以由各具有一个电极的两个基板所

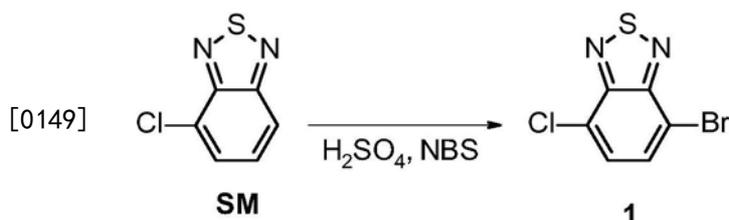
包围的薄层的形式存在。当在包含染料化合物的液晶材料的层上施加电场时，材料的分子响应于所施加的电场配向，其产生染料化合物的取向改变。由于式(P)的化合物的二向色特性，因此在取向上的改变引起化合物吸收上的改变，其改变层的透射率并从而改变液晶窗的透射率。

[0145] 工作实施例

[0146] 根据本发明的化合物的合成

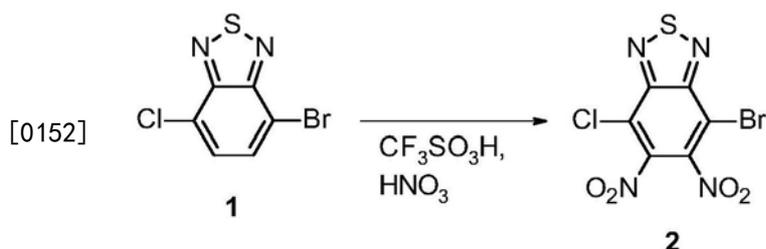
[0147] 起始化合物SM可根据公开于F.Montanari等人, *Boll.Fac.Chim.Ind.Bologna* 1953, 11, 42-50和S.Uchiyama等人, *Chem.Eur.J.* 2012, 18, 9552-9563中的工序获得。

[0148] 1的合成:



[0150] 在0-18°C下将SM(9.2g, 53mmol)溶解于浓H₂SO₄中。在0°C下,在15min内逐份添加N-溴丁二酰亚胺(9.6g, 94mmol)。将溶液在6°C下搅拌6h,随后使其温热至室温并再搅拌18h。将所得橙色溶液在搅拌下倒入冰水(500mL)中,并将沉淀的粗产物通过经玻璃粉过滤分离出并用水洗涤。随后,将分离的沉淀物溶解于温CH₂Cl₂(300mL)中并用水和5%NaHCO₃水溶液洗涤。将溶液经Na₂SO₄干燥并在真空中移除溶剂。将所得固体(12.5g; 97% HPLC纯度)由正庚烷/甲苯1:1再结晶。产生9.5g化合物1, 70%, 98.4% HPLC纯度, 呈米黄色长针状。分析数据: 熔点181.4°C; ¹H NMR(400.1MHz, CDCl₃): δ = 7.79(d, J = 7.66Hz; 1H), 7.54(d, J = 7.66Hz; 1H); MS(HPLC-APLI): m/z(%) = 250[M]⁺(100), 169(27)。

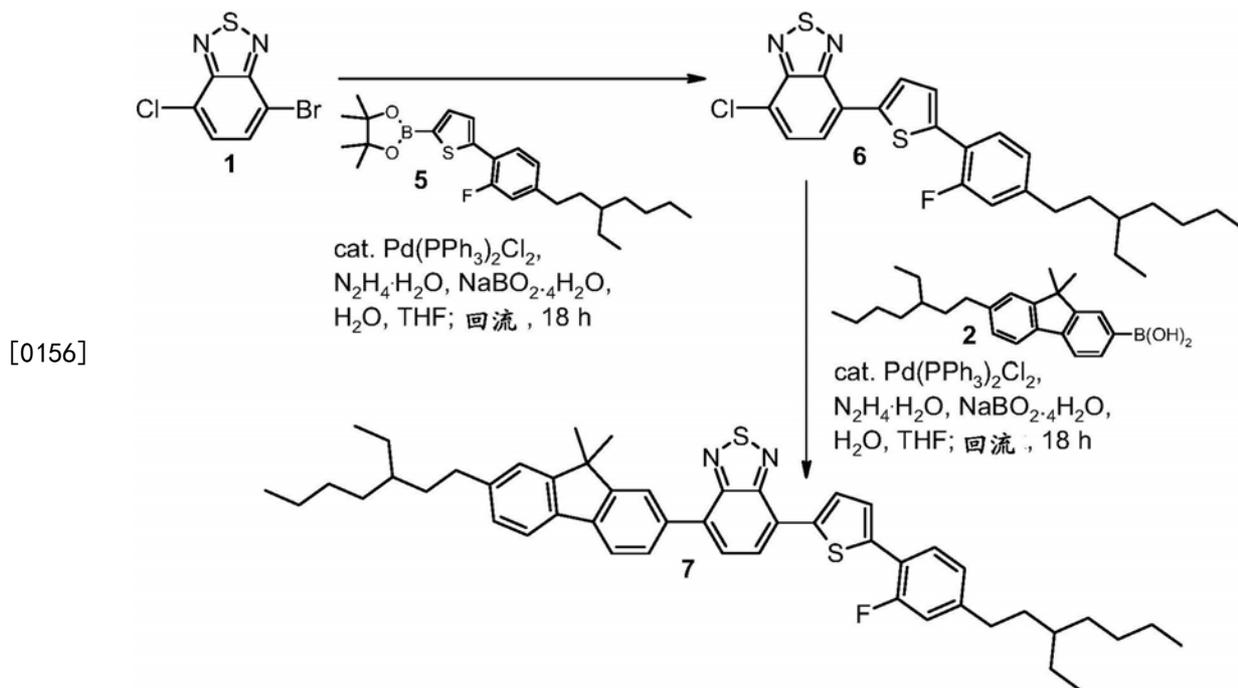
[0151] 2的合成:



[0153] 在0°C下向三氟甲磺酸(20mL, 228mmol)中添加发烟HNO₃(10mL, 24mmol)。向冷却至0°C的该混合物添加化合物1(2.0g, 7.9mmol)。随后在60°C下搅拌混合物18h,随后冷却至-10°C。在此温度下小心地添加50g冰。在添加更多水(200mL)之后,将混合物用47%KOH(约15mL)水溶液中和。通过经玻璃粉过滤分离出所得沉淀,并用水洗涤。在-20°C下将所得粗产物(1.9g)由乙腈(25mL)再结晶。产量: 1.1g, 38%的化合物2的米黄色结晶。分析数据: 熔点187.5°C; HR-MS(C₆N₄O₄SClBr): 计算值337.8512, 发现值(found) 337.8495; MS(HPLC-APLI): m/z(%) = 339[M]⁺(60), 265(27), 235(42), 166(45), 154(60), 131(80)。

[0154] 根据本发明的化合物用于合成不对称取代苯并噻二唑化合物的用途

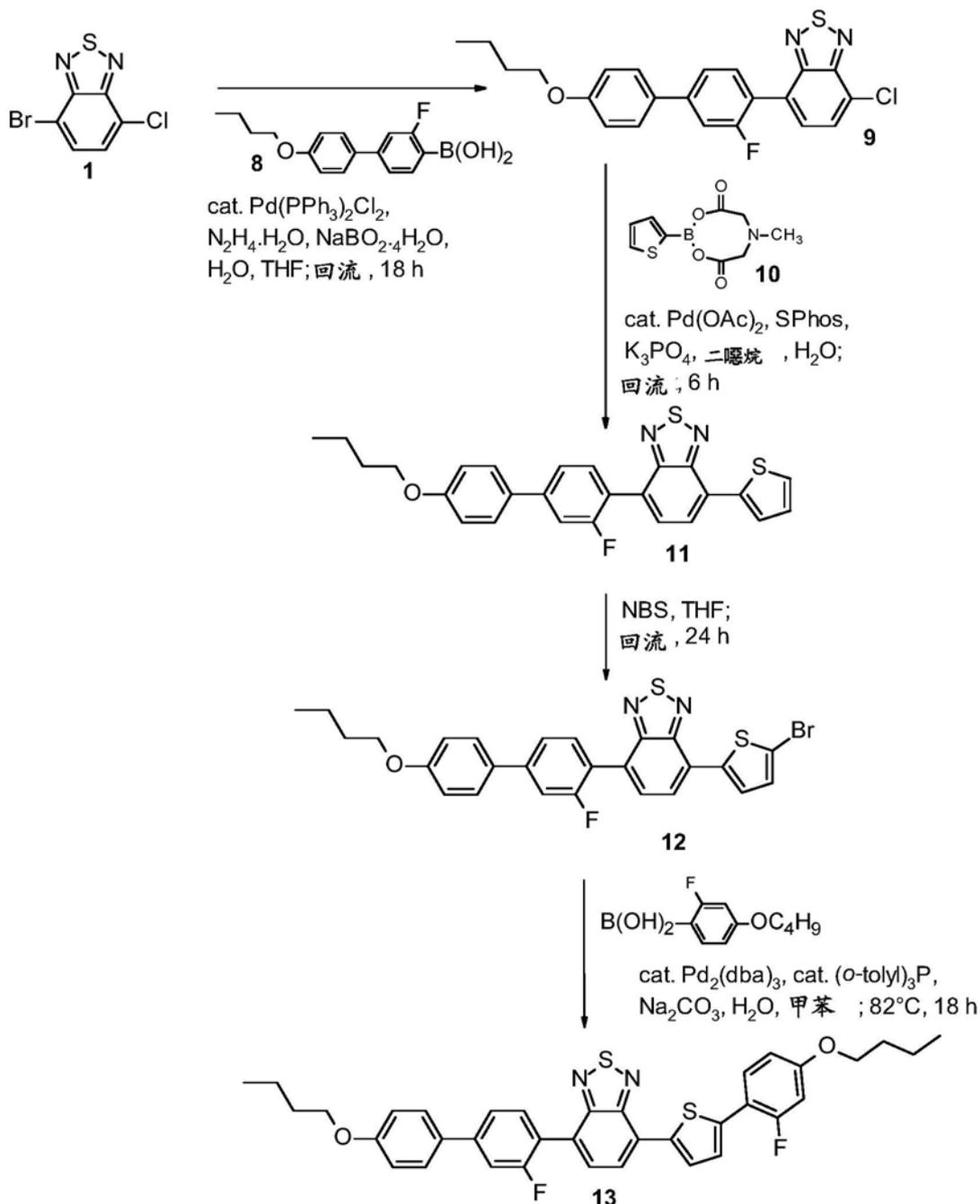
[0155] 化合物7的合成:



[0157] 6:在氮气下回流1 (10g, 40mmol)、5 (19.2g, 41mmol)、NaBO₂·4H₂O (8.3g, 60mmol)、双(三苯基膦基)氯化钯(II) (561mg, 0.80mmol)、H₂O (25mL)、THF (150mL) 和水合肼 (49μl) 的混合物18h。将溶液用H₂O/MTBE处理, 合并的有机相经Na₂SO₄干燥并蒸发至干燥。粗产物 (19g) 通过经硅胶 (正庚烷/1-氯丁烷4:1) 过滤而进一步纯化, 得到17.2g (91%) 呈红色晶体状的6。

[0158] 7:在氮气下将6 (0.59g, 1.25mmol)、2 (0.45g, 1.25mmol)、NaBO₂·4H₂O (0.26g, 1.9mmol)、双(三环己基膦基)氯化钯(II) (18.4mg, 0.025mmol)、H₂O (0.6mL)、THF (2.5mL) 和水合肼 (2.5μl) 的混合物回流18h。水性处理 (H₂O/MTBE)、合并的有机相经Na₂SO₄干燥并在真空中蒸发溶剂得到粗制7 (6.9g, 红色油状物), 其通过硅胶层析 (正庚烷/甲苯1:1) 进一步纯化。产量: 0.5g (31%) 呈橙色晶体状的7。

[0159] 化合物13的合成



[0160]

[0161] 9: 在氮气下将1 (3.3g, 13.1mmol)、8 (4.9g, 14.0mmol)、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.7g, 20mmol)、双(三苯基膦基)氯化钯(II) (184mg, 0.26mmol)、 H_2O (10mL)、THF (50mL) 和水合肼 (16 μl) 的混合物回流18h。水性处理 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MTBE}$)、合并的有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空中蒸发溶剂得到粗制的9 (6.9g), 其通过硅胶过滤(正庚烷/甲苯1:1)进一步纯化。产量: 6g (94%) 呈亮黄色结晶状的9。

[0162] 11: 在氮气下将9 (5.0g, 12.0mmol)、10 (3.45g, 14.0mmol)、 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (19.1g, 90mmol)、乙酸钯(II) (135mg, 1mmol)、SPhos配体 (494mg, 1mmol)、 H_2O (8mL) 和二噁烷 (42mL) 的混合物回流6h。水性处理 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MTBE}$)、合并的有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空中蒸发溶剂得到粗制的11 (6.1g), 其通过硅胶过滤(甲苯)进一步纯化。产量: 5.5g (99%) 呈橙色晶体状的11。

[0163] 12: 将11 (5.0g, 9.3mmol) 和N-溴丁二酰亚胺 (1.82g, 10.2mmol) 于THF (50mL) 中的悬浮液回流24h。使溶液冷却至室温, 随后添加0.5N NaOH水溶液 (10mL)。将经沉淀的产物滤出, 用冷THF洗涤并在真空中干燥。产量: 4.6g (91%) 呈橙色晶体状的12。

[0164] 13: 在氮气下将12 (1.5g, 2.53mmol)、13 (0.63g, 2.9mmol)、 Na_2CO_3 (1.1g, 10mmol)、三(二苯亚甲基丙酮) 钯 (23mg, 0.025mmol)、三(邻甲苯基) 膦 (31mg, 0.1mmol)、 H_2O (8mL) 和甲苯 (2.5mL) 的混合物加热至82℃持续18h。水性处理 (H_2O /甲苯)、合并的有机相经 Na_2SO_4 干燥并在真空中蒸发溶剂得到粗制的13, 其通过由二氯甲烷结晶进一步纯化。产量: 1.0g (62%) 呈橙色晶体状的13。

[0165] 上文的合成证明本发明的式(I)的中间化合物用于高效合成不对称苯并噻二唑衍生物的可能性。