

明 細 書

ジフルオロオキシメタン誘導体および液晶組成物

技術分野

本発明は、種々の液晶ディスプレイにおける液晶材料として好適な液晶性化合物としてのジフルオロメタン誘導体およびこれを含む液晶組成物に関する。

背景技術

液晶表示素子は液晶物質が有する光学異方性および誘電率異方性を利用するものであるが、その表示タイプとしては、ねじれネマチック型（TN型）、スーパーツイストネマチック型（STN型）、動的散乱型（DS型）、ゲスト・ホスト型（G-H型）、DAP型等が知られている。また、これらの駆動方式として、スタティック駆動方式、時分割駆動方式、アクティブマトリックス駆動方式、2周波駆動方式等が知られている。このような液晶表示素子に用いられる液晶物質の性質はその用途に応じて種々異なるが、いずれの液晶物質も水分、空気、熱、光等外的環境因子に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相を示し、低粘性であり、かつ駆動電圧が低いことが要求される。さらに通常、液晶表示素子に用いられる液晶物質は、個々の表示素子に要求される最適な誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）または屈折率異方性（ Δn ）を得るために、数種ないし十数種の液晶性化合物から構成されている。このため、他の液晶性化合物との相溶性、特に最近では種々の環境下での使用要求から低温相溶性に関しても良好であることが望まれている。

ところで近年、コントラスト、表示容量、応答時間等の表示性能の面から、アクティブマトリックス方式、特にTFT（薄膜トランジスタ）方式がテレビジョンやビューファインダー等の表示モードとして盛んに採用されている。また、大きい表示容量を持ちながら製造工程が簡単でコストが安いSTN方式も、パーソナルコンピューター等のディスプレイとして、多く採用されている。

これらの分野の近年における開発傾向は、小型軽量で、携帯できることを特長としたテレビや、ノート型パーソナルコンピューターに代表されるように、液晶表示素子の小型化、携帯化が中心となって進められており、材料の面からはICの耐電圧から駆動電圧の低い、すなわちしきい値電圧の低い液晶性化合物ならば

に液晶組成物の開発が中心に行われている。

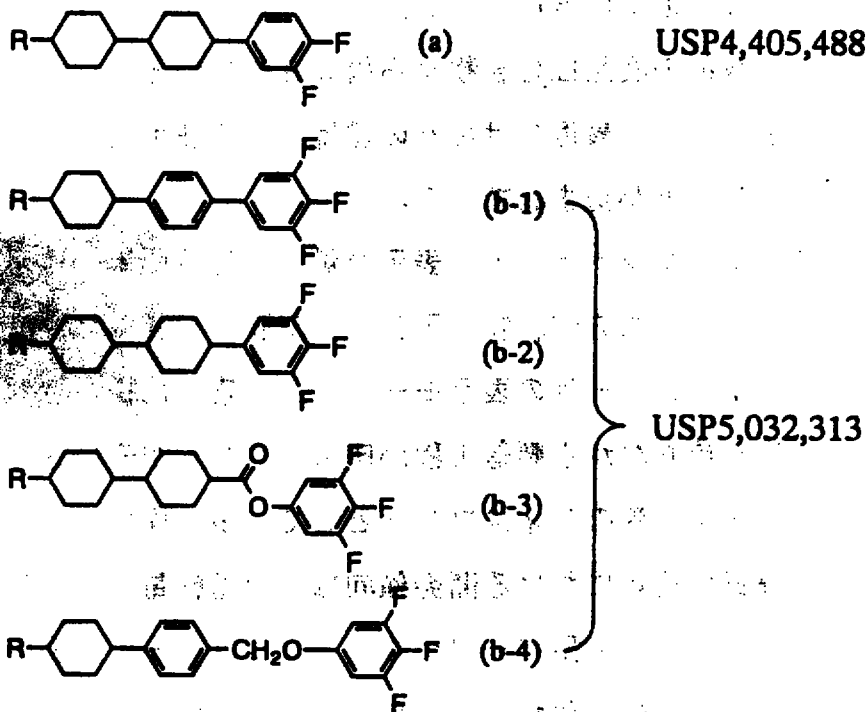
しきい値電圧 (V_{th}) は、以下の式 (H. J. Deuling, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27 (1975) 81) によって表されることが知られている。

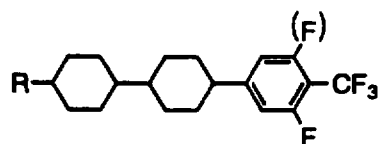
$$V_{th} = \pi (K / \epsilon_0 \Delta \epsilon)^{1/2}$$

5 上式において K は弾性定数、 ϵ_0 は真空の誘電率である。上式からしきい値電圧を低下させるには誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) の大きな材料を使用するのが常法であり、このため大きな誘電率異方性値を有する化合物の開発が盛んに行われている。

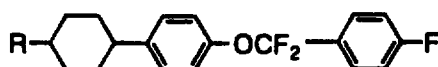
一方、フッ素原子を置換基として有する液晶性化合物において、その誘電率異方性を増大させるには、分子上のフッ素原子の置換数を増加させることが効果的であることが知られている。しかし化合物分子上のフッ素原子の置換数と粘性とは比例的な関係があり、さらにフッ素原子の置換数が増えれば液晶相温度範囲が低下することも当業者の間で経験的に知られている。従って粘性の上昇を抑制し、かつ液晶相温度範囲の低下を抑制して誘電率異方性のみを向上させることは困難と考えられている。

15 従来のフッ素原子多置換の液晶性化合物の一例として、下記のものが開示されている。

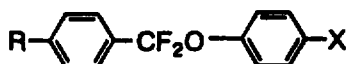




(c) DE4027840A1



(d) 特開平2-289529号



(e) 特開平5-112778号

X=F, CF₃, OCF₃

化合物 (a) および (b-1) ~ (b-4) はいずれも化合物分子末端に数個のフッ素原子を有する化合物である。その誘電率異方性の大きさを比較すると以下の順番となる。

(b-3) >> (b-1)、(b-2)、(b-4) > (a)

化合物 (b-3) は分子骨格間の結合基としてエステル結合基を有しており、エステルカルボニル基の大きな分極が化合物分子長軸の誘電率に有効に寄与し、非常に大きな誘電率異方性を示すと考えられている。しかし反面、(b-3) は (a) や (b-1)、(b-2)、(b-4) よりも著しく大きな粘性を有することから応答速度の面で好ましい化合物とは言えない。また、化合物 (c) に関しても比較的大きな誘電率異方性を有するが、(b-3) と同様に粘性も大きく、従って要求を満たす化合物とは言えない。

ところで、液晶性化合物においてその分子中に -CF₂O- の部分構造を有するものとして、分子末端基にこれを有するものは公開特許公報等において既に報告されているが、化合物構造中の結合基として2つのベンゼン環を架橋した部分構造を有するものとしては、特開平2-289529号および特開平5-112778号にそれぞれ記載の化合物 (d) および (e) が開示されているにすぎない。さらに、上記公報中には構造式の記載はあるものの化合物の物理データならびに液晶性化合物としての有用性を評価する具体的な物性値等は全く開示されておらず、2つのベンゼン環を -CF₂O- 基で結合した部分構造を有する液晶性化合物の性質は全く知られていない。ところで本発明者等は、化合物 (d) は、分子末端のフッ素原子の分極に対して分子中の結合基である -OCF₂- 基の分極が逆の向きであるため、分子長軸方向の誘電率が相殺され、大きな誘電率異方

性を期待することはできないと予想した。また、化合物(e)についても $-\text{CF}_2\text{O}-$ 基の分極の寄与から比較的大きな誘電率異方性は期待できるものの、骨格構造が2環系の化合物であるため、高い透明点は期待できないと思われた。このように、化合物(d)、(e)をはじめとする $-\text{CF}_2\text{O}-$ 結合基の効果、特にその誘電率異方性と粘性との関係に関する知見は、全く知られていないのが現状であった。

発明の開示

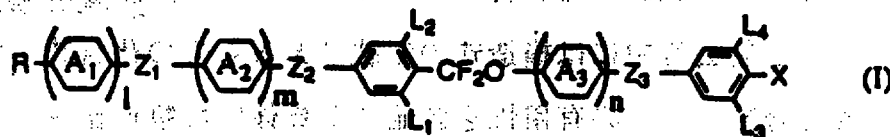
本発明の目的は、アクティブマトリックス方式およびSTN方式をはじめ種々のモードにおける低電圧用液晶性化合物として、大きな誘電率異方性を有すると共に著しく低粘性である新規な液晶性化合物およびこれを含有する液晶組成物を提供することにある。

本発明者らは、フェニルベンゾアート誘導体から誘導できる新規なジフルオロオキシメタン誘導体の物性を検討したところ、結合基であるジフルオロメトキシ基の2つのフッ素原子の分極による双極子モーメントの方向が化合物分子長軸方向の誘電率の増加に有効に寄与し、大きな誘電率異方性を有すること、また、フッ素原子を分子内に持つにもかかわらず粘度は著しく小さいことを見出した。

さらに、これらの化合物の末端の置換基としてフッ素系置換基を選択したものはアクティブマトリックス方式において、またシアノ基を代表とするその他の置換基を選択したものはSTNをはじめとする種々のモードにおいて有用な低電圧用新規液晶性化合物であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の効果を上げようとする発明は以下のとおりである。

(1) 以下の式(II)で表される液晶性化合物



(式中1、m、nは各々0または1であり、環 A_1 、 A_2 はそれぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、6員環の1個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基、トランス-1, 3-ジオ

キサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン2, 5-ジイルを表し、環A₃は6員環の1個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを表し、Z₁、Z₂、Z₃はそれぞれ独立して共有結合、-CH₂-、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂O-、-OCH、-CH=CH-または-C≡C-であり、L₁、L₂、L₃、L₄はそれぞれして水素原子またはハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子、CN、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、炭素数1~10の直鎖もしくは分岐のアルキ基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1~10の直鎖もしくは分岐のアルキル基またはアルケニル基であり、該R中の1つもしくは隣接しない2つ以上のCH₂基は酸素原子により置換されていてもよい。ただしZ₂が-F₂O-または-OCF₂-である場合以外は、Xがアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であることはない。)で表されるジフルオロオキシメタン誘導体。

(2) 一般式(I)においてl=1、m=0、nは0または1であり、Z₁は共有結合または-CH₂CH₂-、Z₂およびZ₃はともに共有結合、A₁はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、A₃は1, 4-フェニレン基、Rは炭素数1~10の直鎖のアルキル基またはアルケニル基である(1)に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(3) L₃およびL₄の少なくとも一方がハロゲン原子である(1)または(2)に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(4) 一般式(I)においてl=m=n=0であり、Z₁、Z₂およびZ₃がともに共有結合である(1)に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(5) 一般式(I)においてl=1、m=n=0であり、Z₂、Z₃がともに共有結合である(1)に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(6) 一般式(I)においてL₃、L₄、Xがともにフッ素原子である(1)なし(5)のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(7) 一般式(I)においてXがOCF₃である(5)に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

(8) 一般式(I)においてXがCNである(5)に記載のジフルオロオキシメ

タン誘導体。

(9) 一般式 (I) において $l = 1$ であり、環 A_1 が 6 員環の 1 個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基、 Z_1 が $-OCF_2-$ 、 Z_2 、 Z_3 がともに共有結合、 X が炭素数 1~10 の直鎖もしくは
5 岐のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基で表される (1) に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

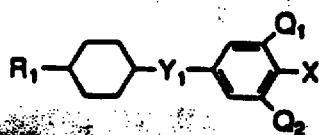
(10) 一般式 (I) において $l = m = 0$ 、 $n = 1$ であり、 Z_1 、 Z_2 がともに有結合であり、環 A_3 が 1, 4-フェニレン基である (1) に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

10 (11) 一般式 (I) において Z_3 が共有結合である (10) に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

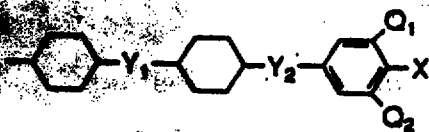
(12) 一般式 (I) において Z_3 が $-CH_2CH_2-$ である (10) に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。

15 (13) (1) ~ (12) のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶組成物。

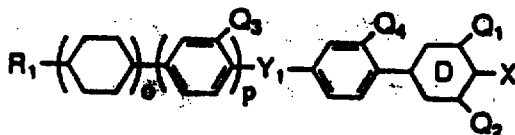
(14) 第 1 成分として (1) ~ (12) のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも 1 種含有し、第 2 成分として一般式 (II)、(III) および (IV)



(I)



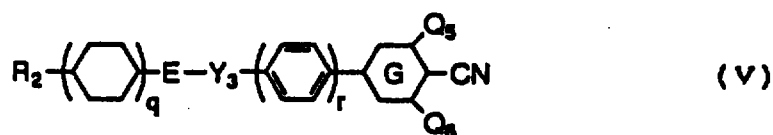
(II)



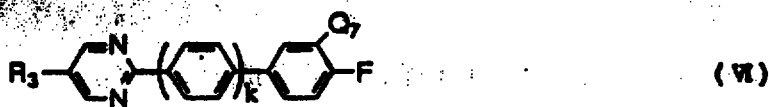
(IV)

(式中 R_1 は炭素数1～10のアルキル基を示し、 X はF、Cl、 CF_3 、 OCF_3 、 OCF_2H または炭素数1～10のアルキル基を示し、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、それぞれ独立してHまたはFを示し、 o は1または2を示し、 p は0または1を示す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立して $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ または共有結合を示す。環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基または1, 4-フェニレン基を示す。) で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

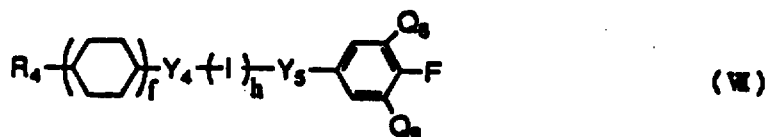
(15) 第1成分として(1)～(12)のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも1種含有し、第2成分として一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)および(IX)



(式中 R_2 はフッ素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数2～10のアルケニル基を示す。いずれにおいてもそのうちの1つもしくは隣接しない2つ以上の CH_2 基は酸素原子によって置換されていてもよい。 Y_3 は $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、 Q_5 および Q_6 はそれぞれ独立して水素またはフッ素原子を示し、 E はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、トランス-1, 3-ジオキサソラン-2, 5-ジイルを示し、環Gはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレンを示し、 q 、 r はそれぞれ独立して0または1を示す。)



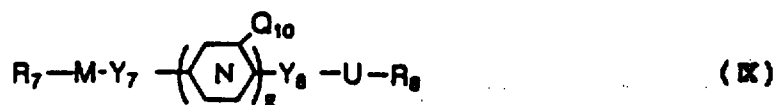
(式中 R_3 は炭素数1～10のアルキル基を示し、 Q_7 は水素またはフッ素原子を示し、 k は0または1を示す。)



(式中 R_4 は炭素数1～10のアルキル基を示し、Iはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、 Q_8 および Q_9 は水素またはフ素原子を示し、 Y_4 は $-COO-$ または $-C\equiv C-$ を示し、f、hはそれぞれ独立して0または1を示す。)



(式中 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシメチル基を示し、Jはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ピリミジン-2, 5-ジイルまたは1, 4-フェニレンを示し、Kはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、 Y_6 は $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または共有結合を示す。)



(式中 R_7 は炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシ基を示す。 R_8 は炭素数1～10のアルキル基を示し、そのうちの1つまたは2つ以上の隣接しない CH_2 基は酸素原子により置換されてもよい。Mはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 3-ピリミジン-2, 5-ジイルを示し、環NおよびUはそれぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、 Y_7 は $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、 Y_8 は $\equiv C-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、gは0または1を示し、 Q_{10} は水素またはフ素原子を示す。) で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

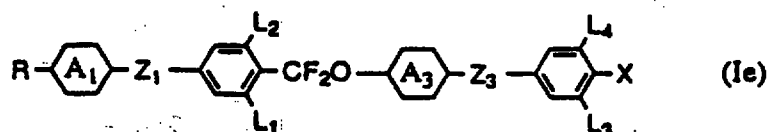
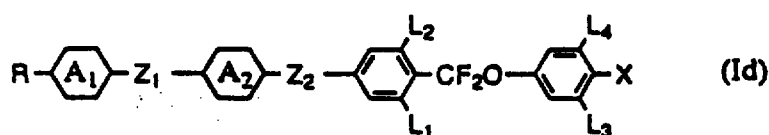
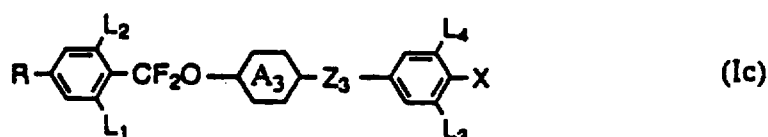
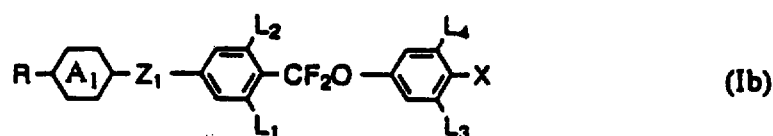
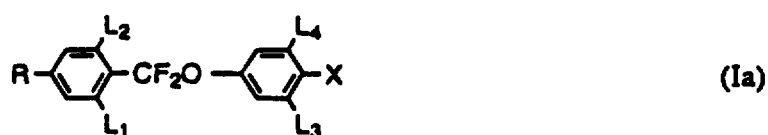
(16) 第1成分として(1)～(12)のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体液晶を少なくとも1種含有し、第2成分の一部として一般式(I)、(III)および(IV)で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有し、第2成分の他の部分として一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)および(IX)で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

(17) (13)～(16)のいずれかに記載の液晶組成物を用いて構成された

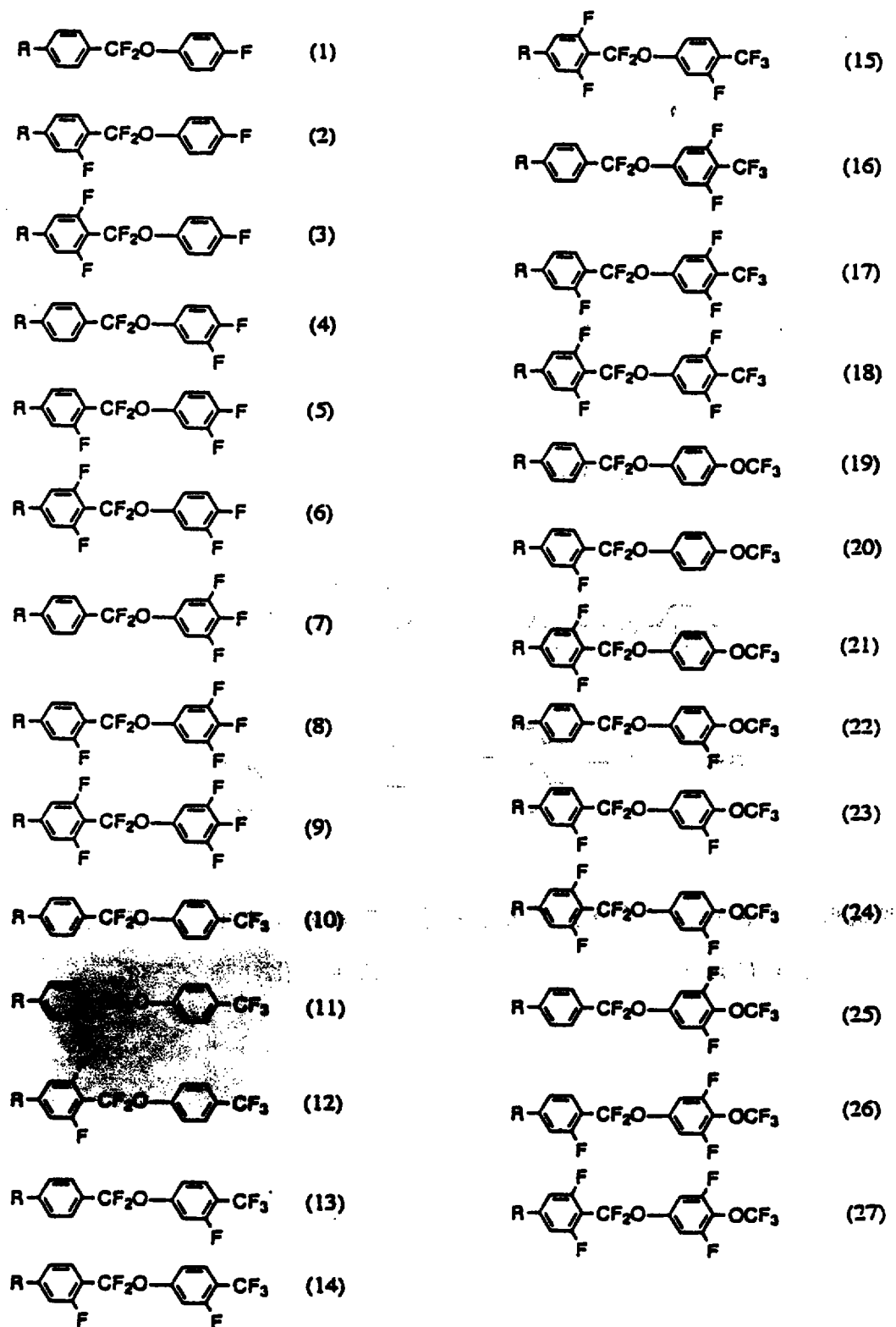
液晶表示素子。

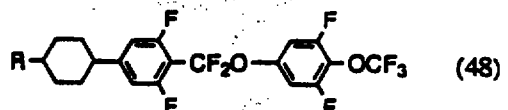
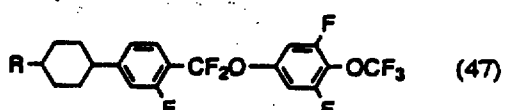
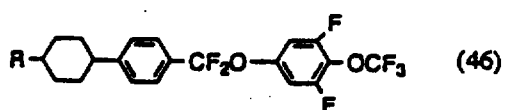
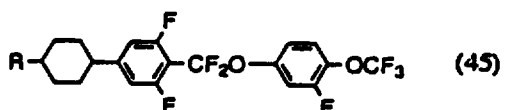
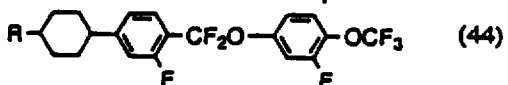
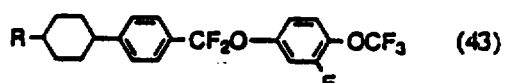
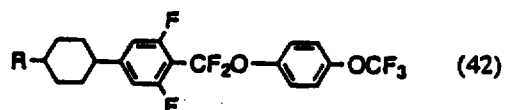
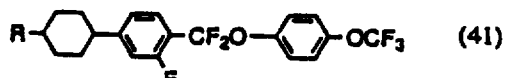
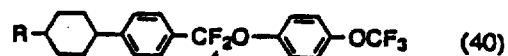
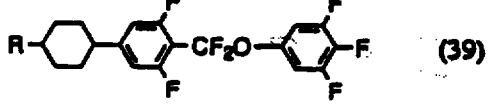
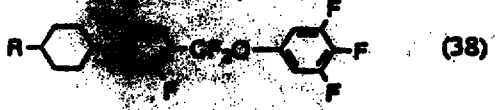
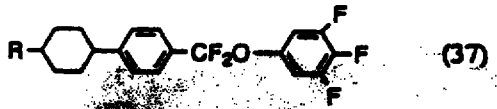
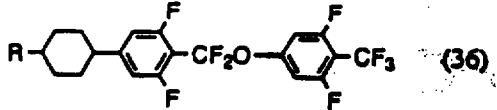
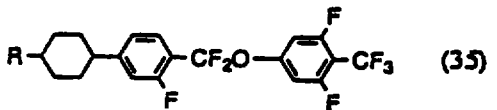
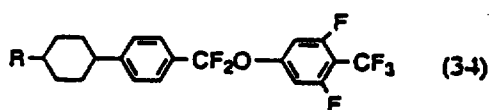
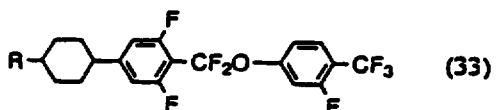
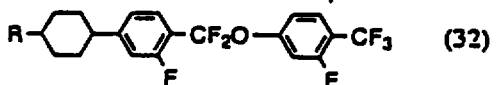
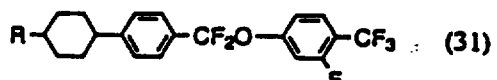
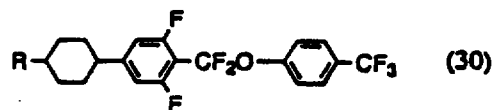
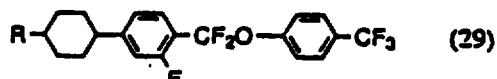
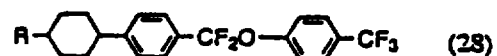
発明を実施するための最良の形態

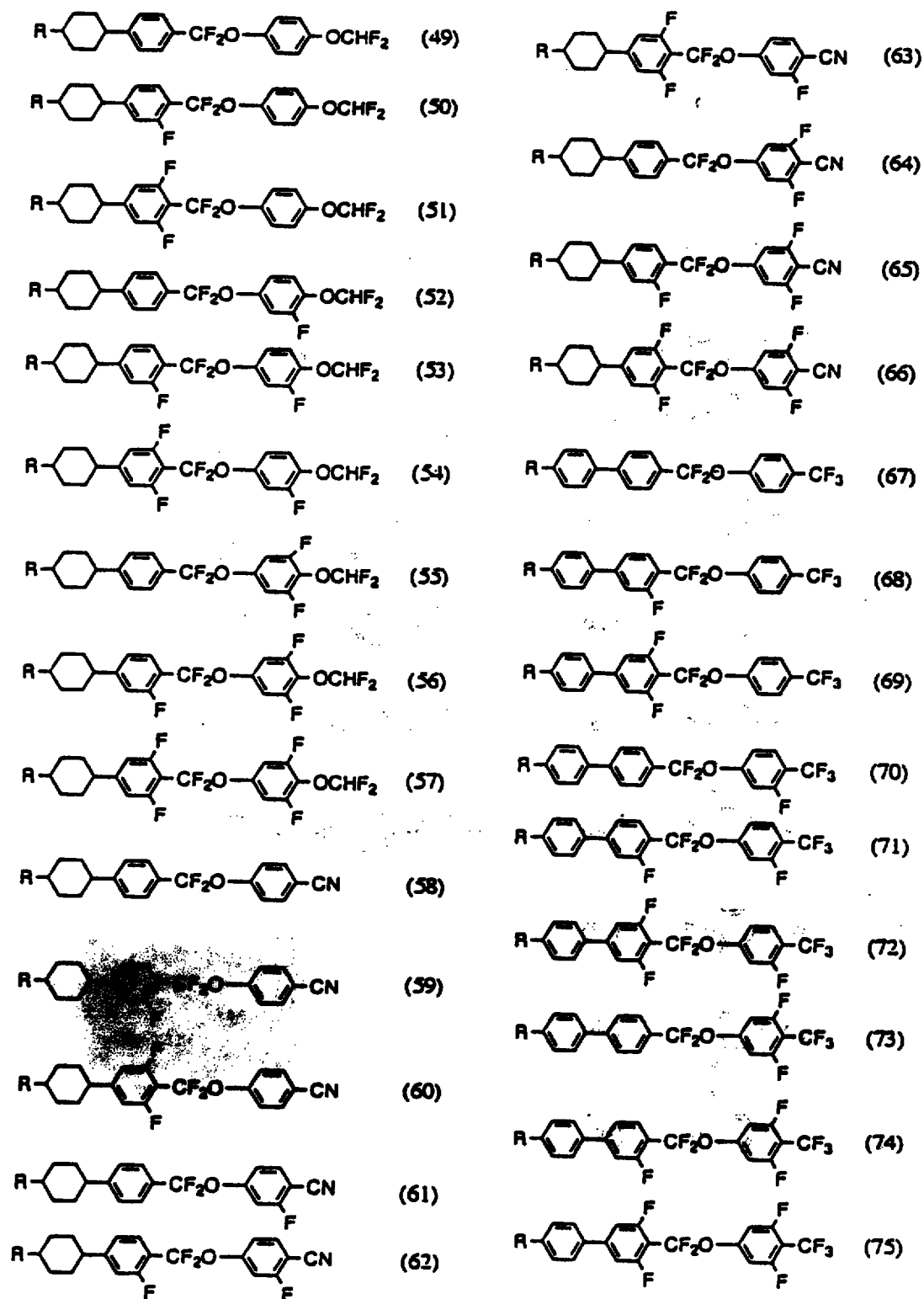
本発明において、一般式（I）で表されるジフルオロオキシメタン誘導体の好ましい態様は、次の（I a）～（I e）の一般式群により表される化合物である。

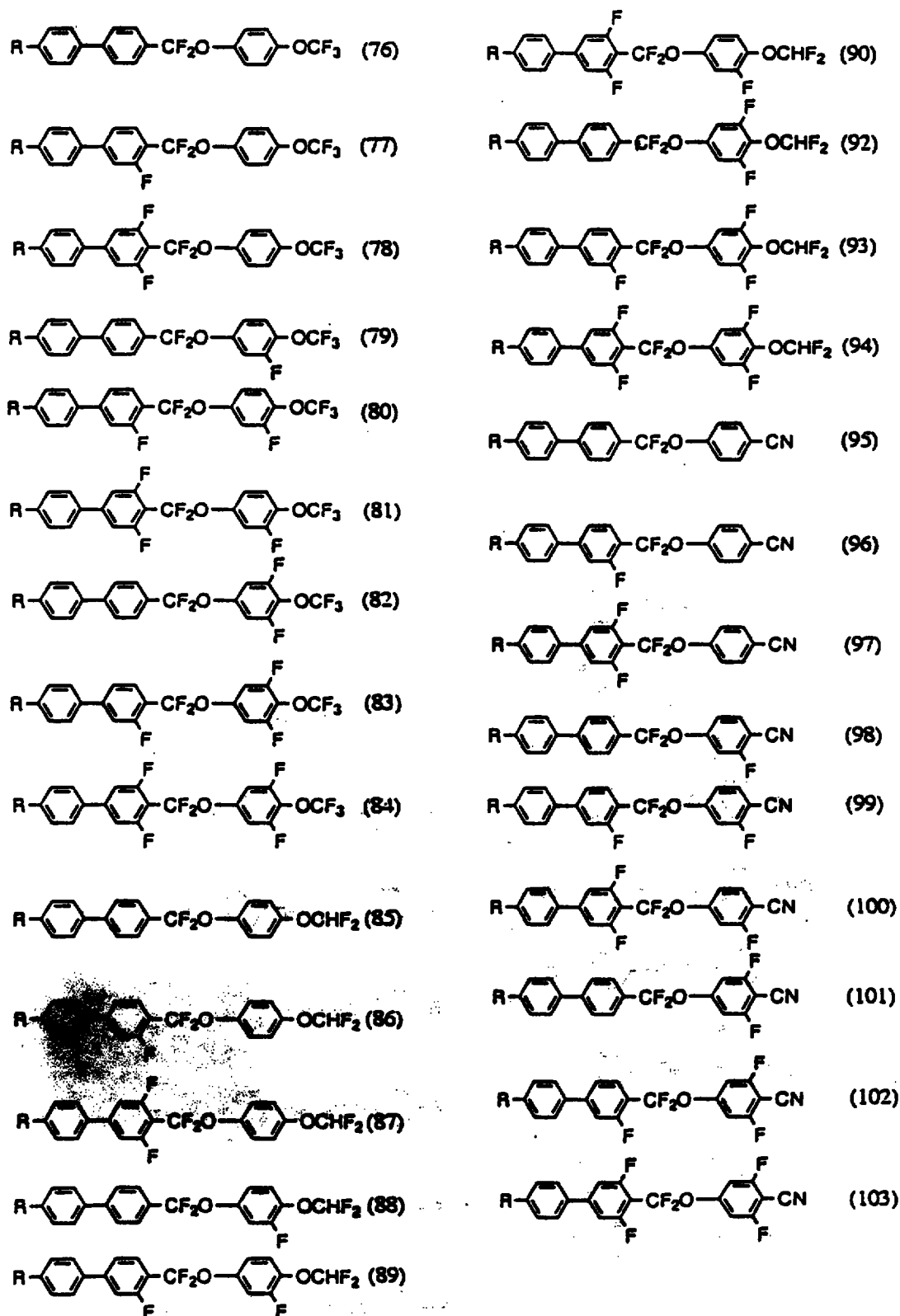


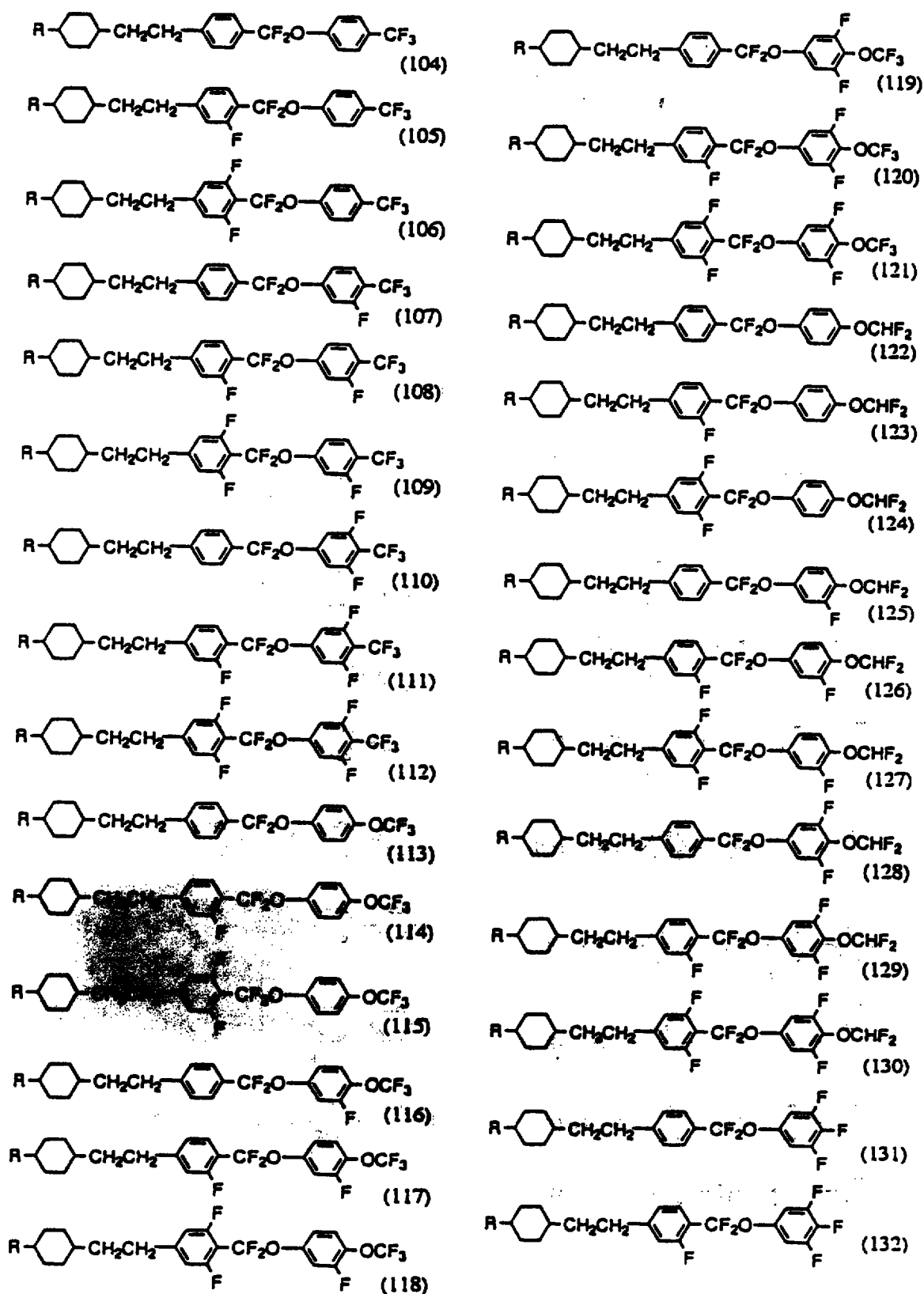
一般式群（I a）～（I e）で表されるジフルオロオキシメタン誘導体の具体例として、さらに以下の（1）～（661）に示す化合物を挙げることができる。

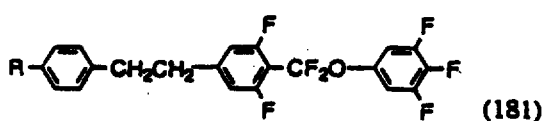
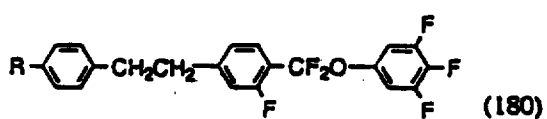
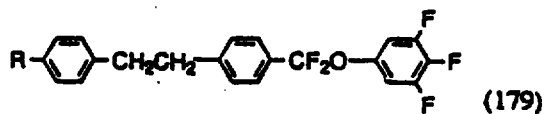
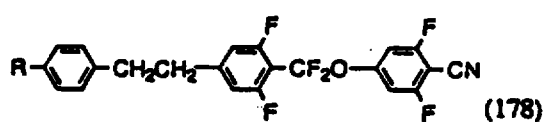
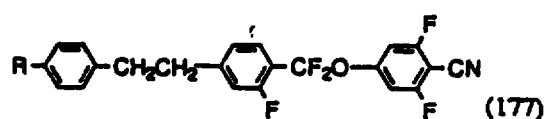
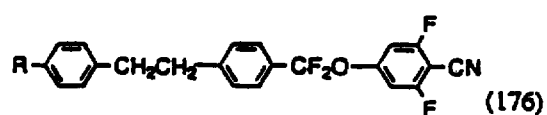
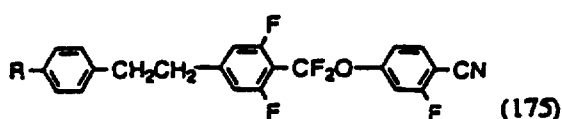
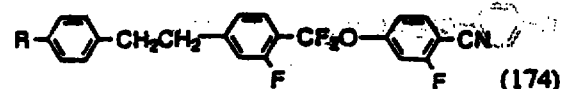
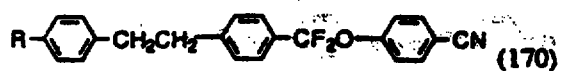
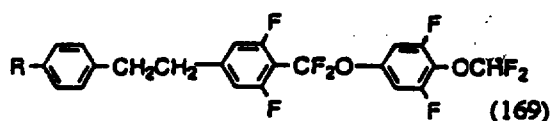
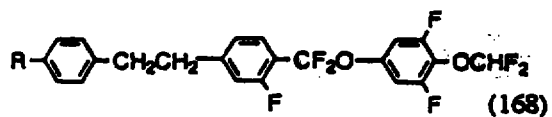
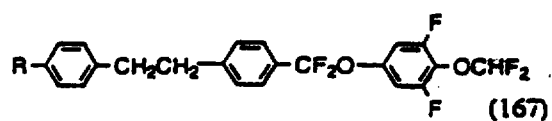
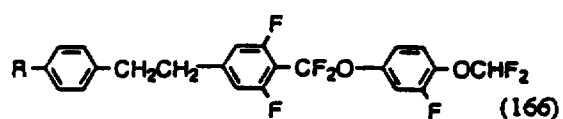
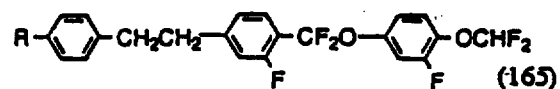
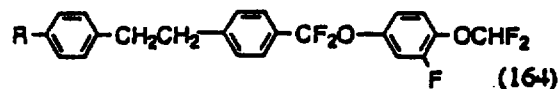
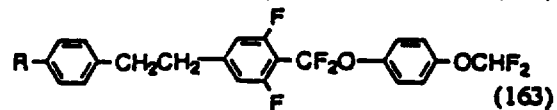
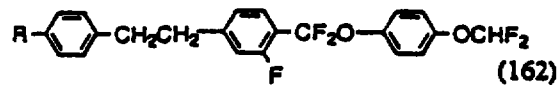
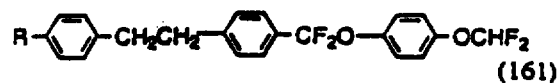


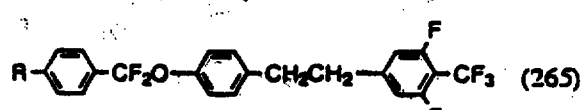
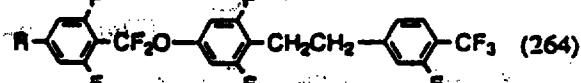
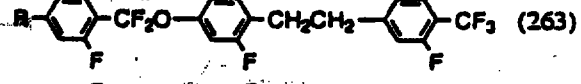
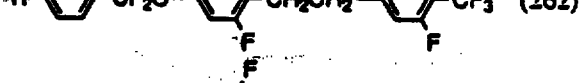
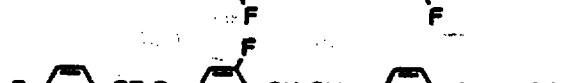
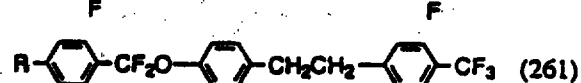
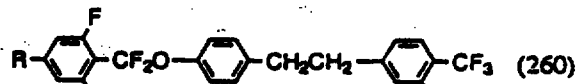
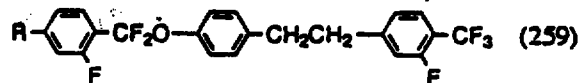
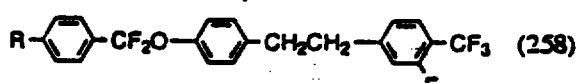
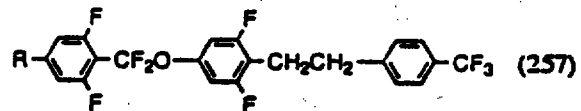
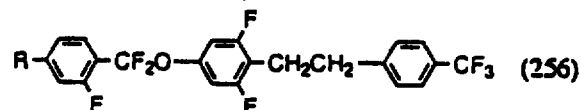
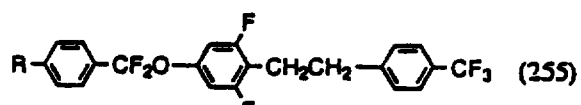
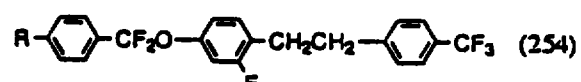
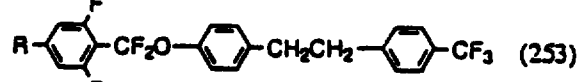
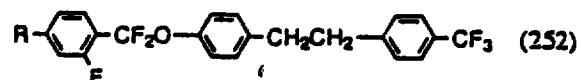
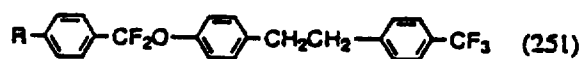
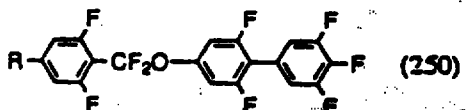
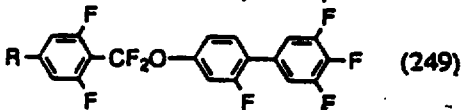
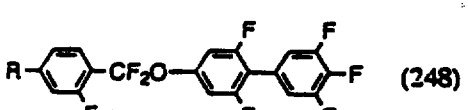
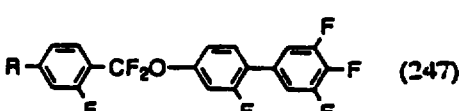
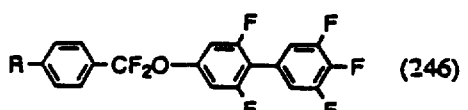
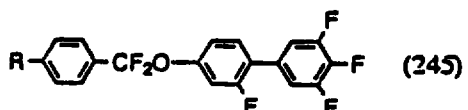
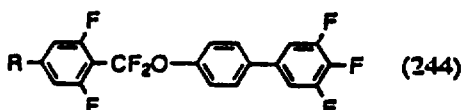
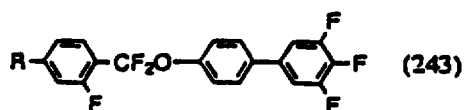
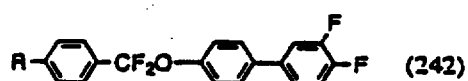


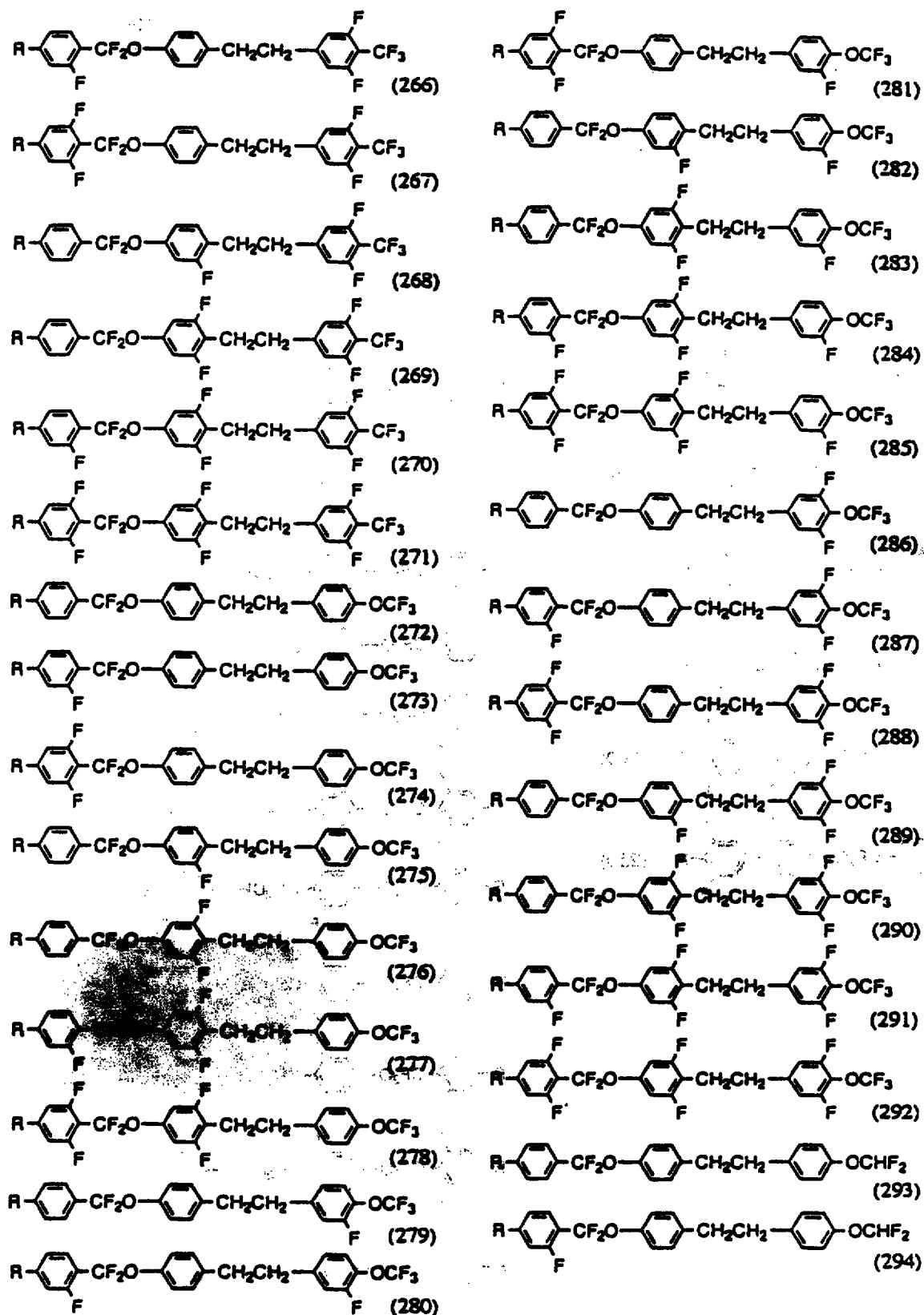


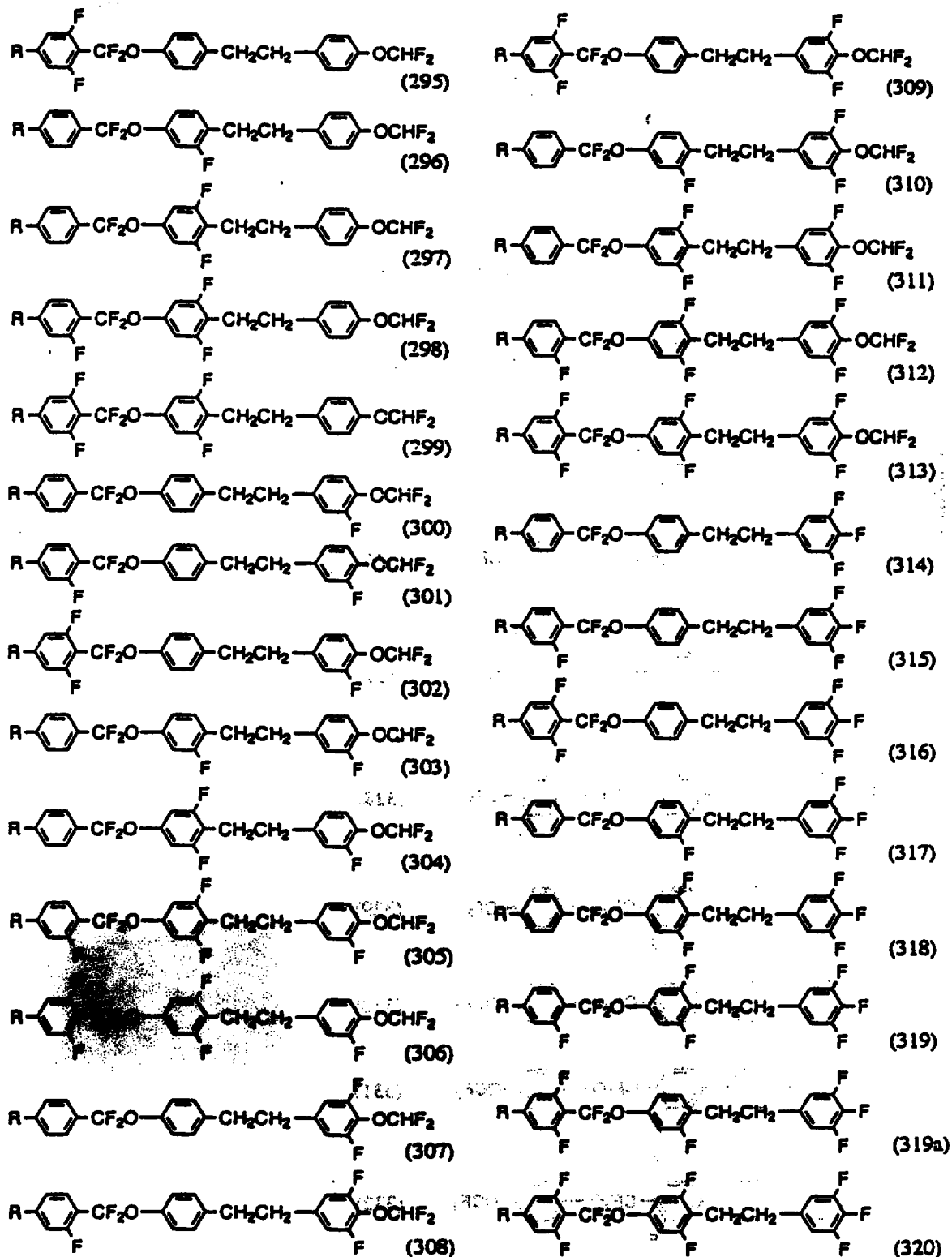


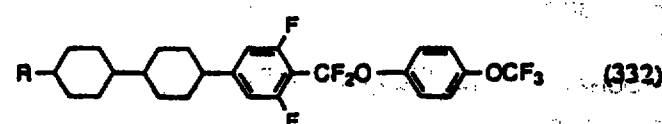
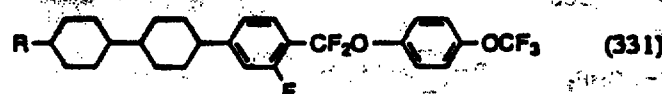
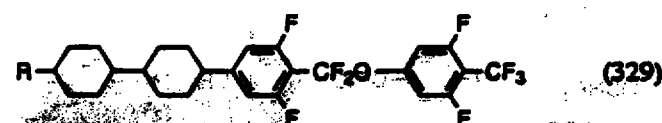
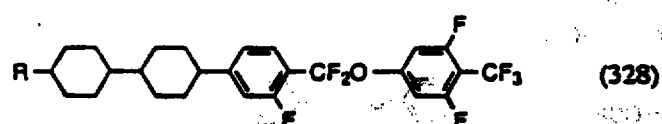
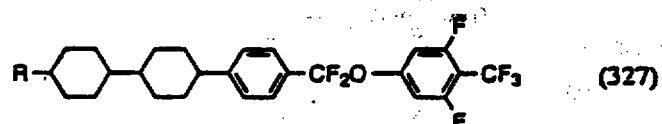
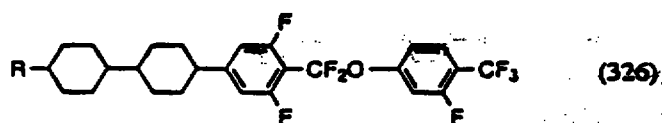
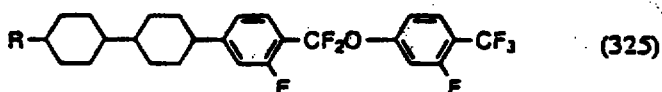
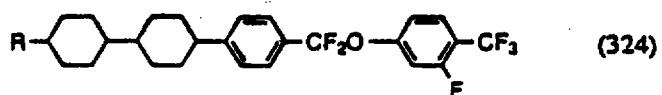
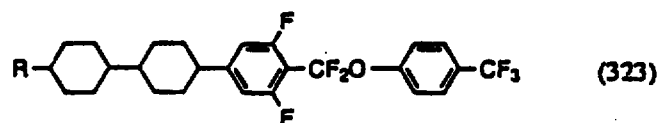
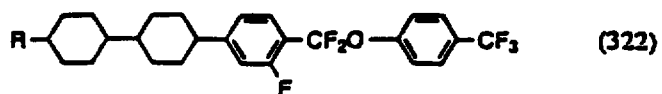


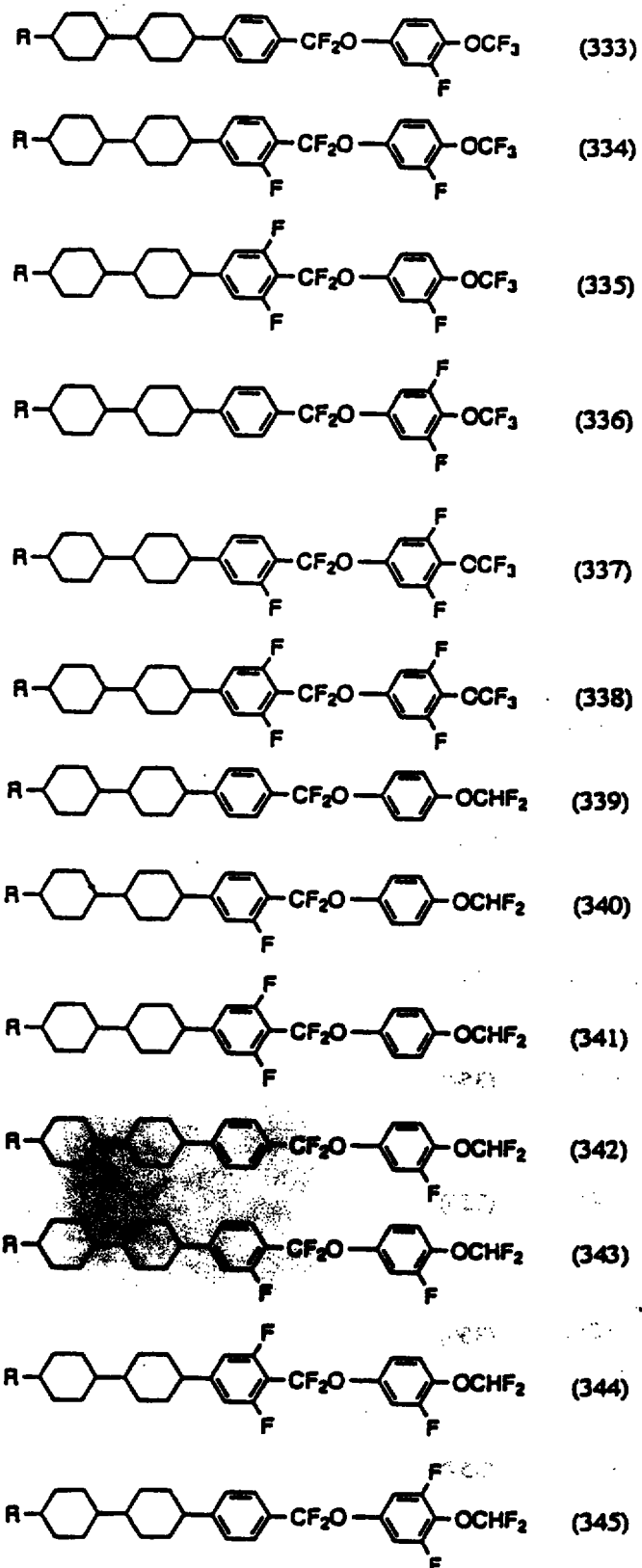


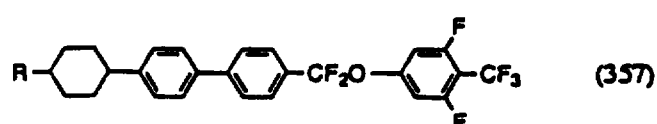
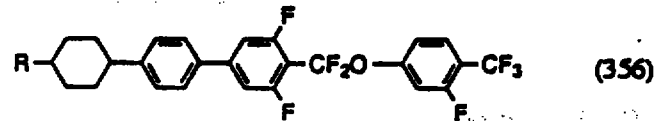
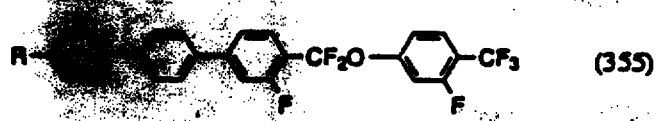
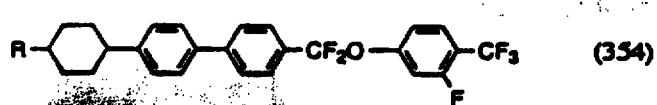
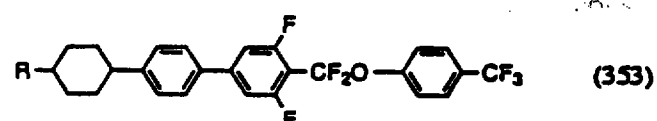
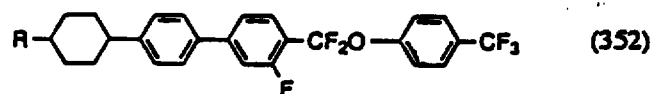
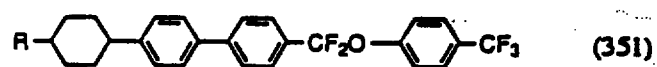
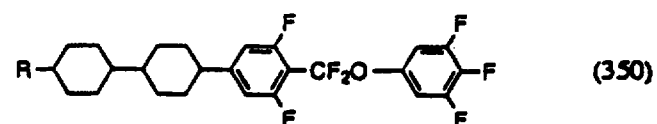
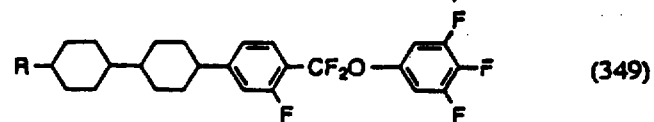
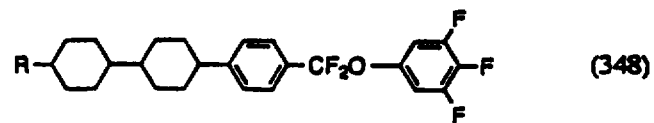
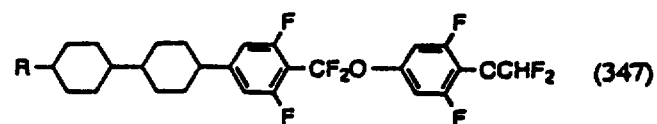
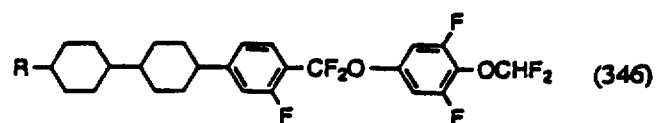


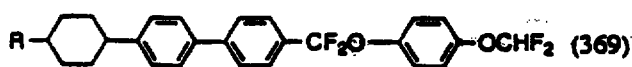
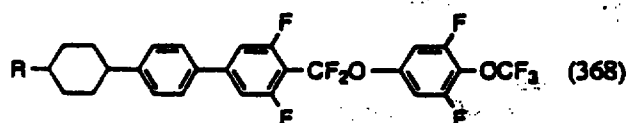
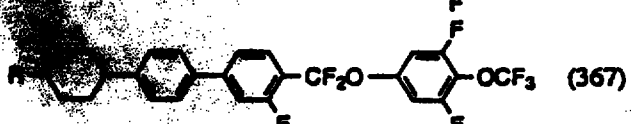
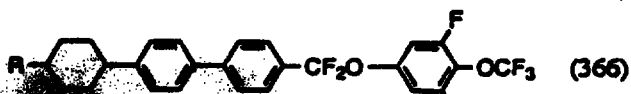
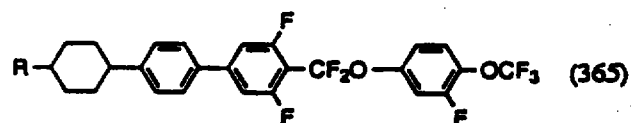
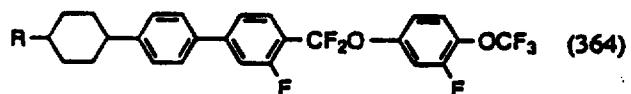
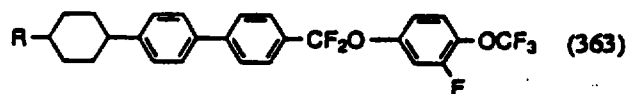
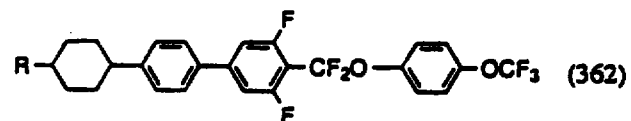
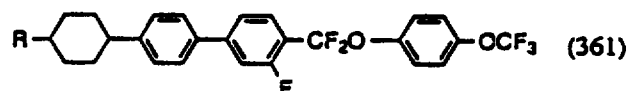
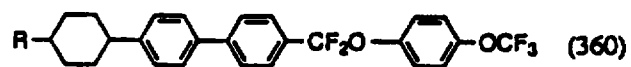
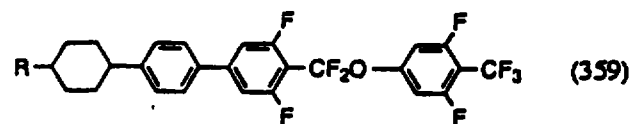
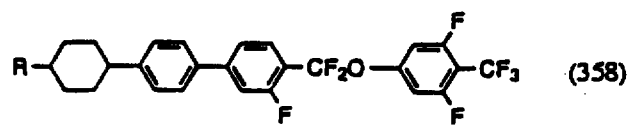


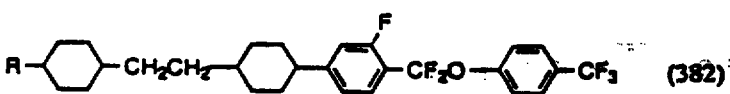
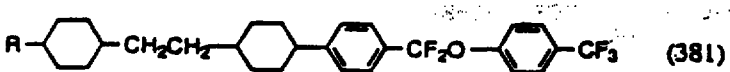
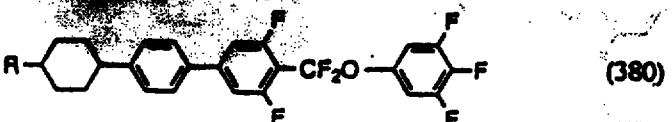
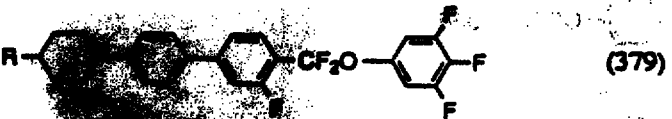
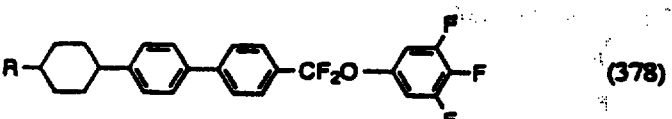
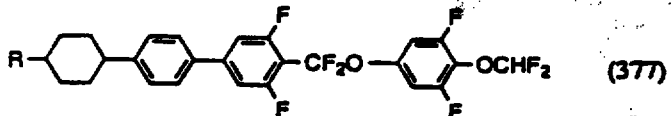
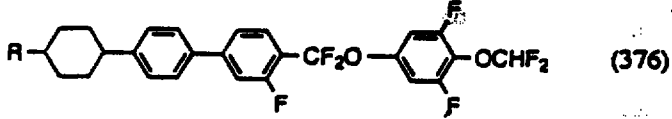
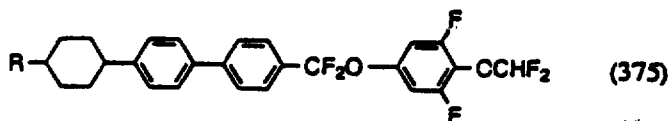
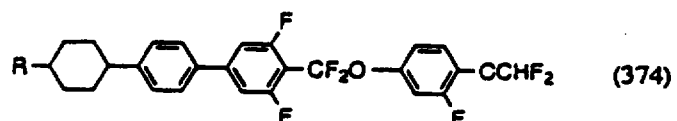
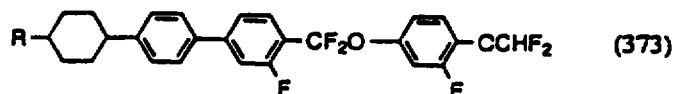
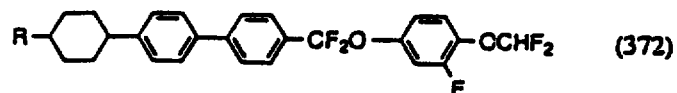
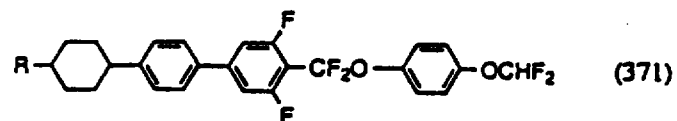
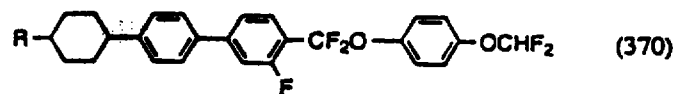


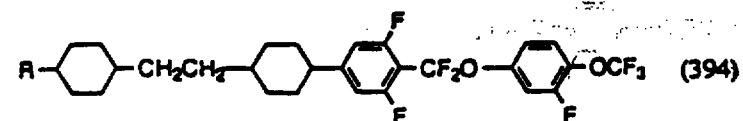
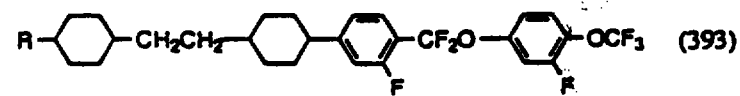
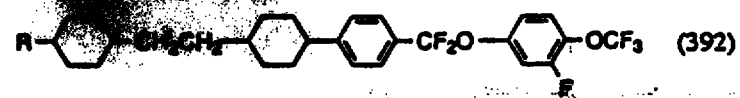
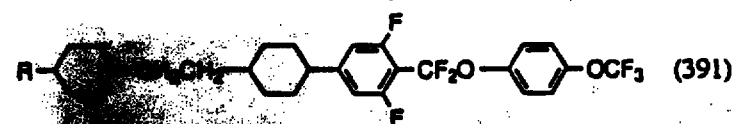
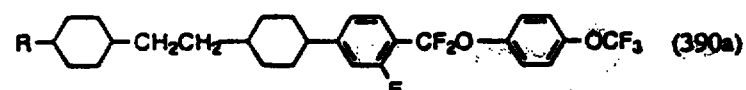
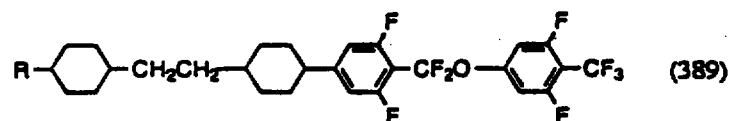
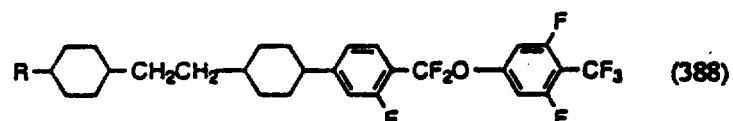
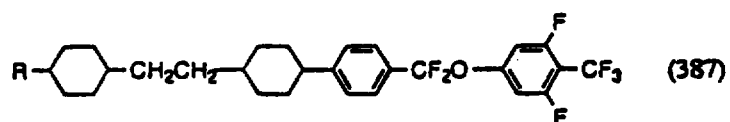
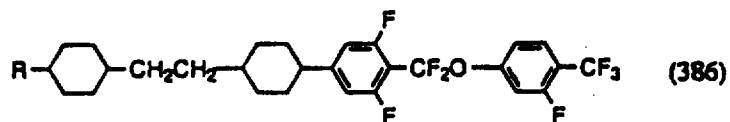
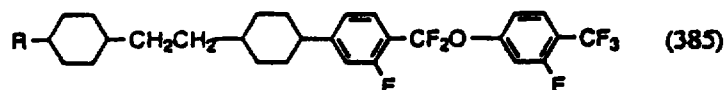
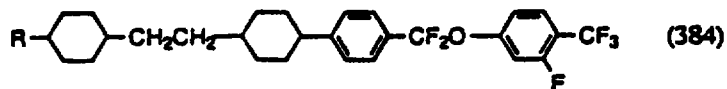
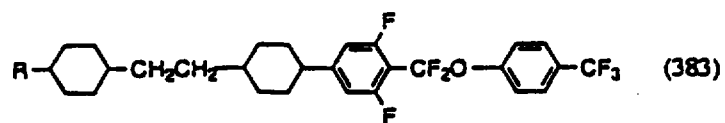


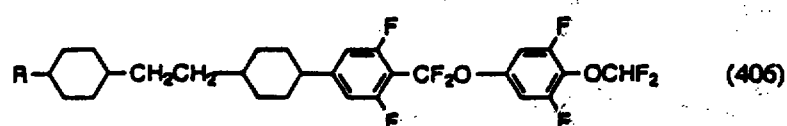
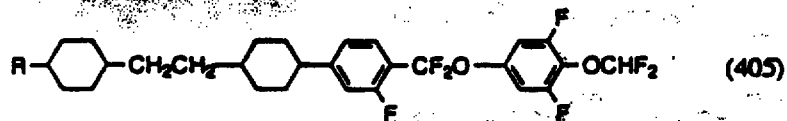
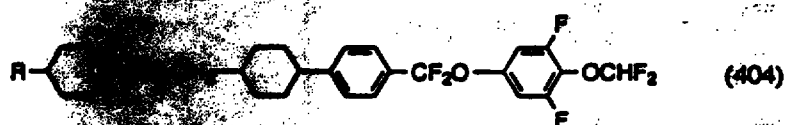
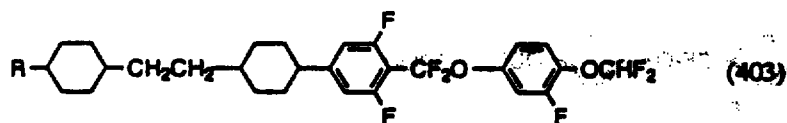
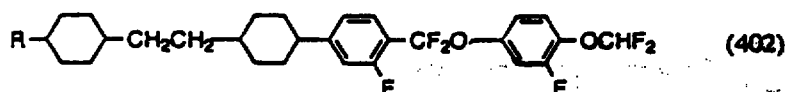
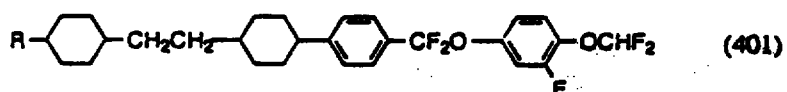
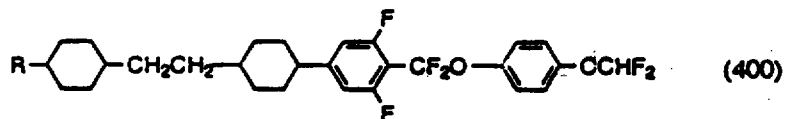
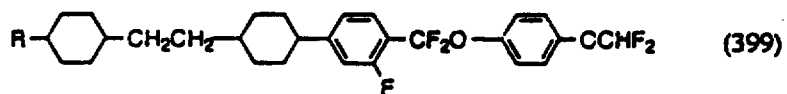
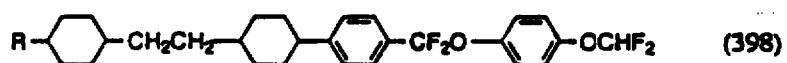
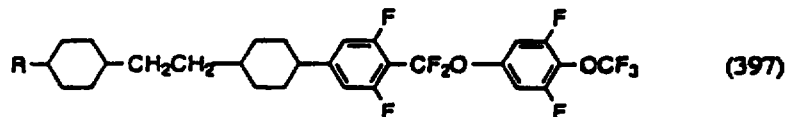
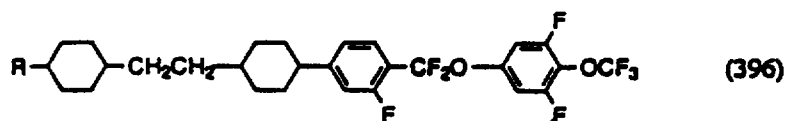
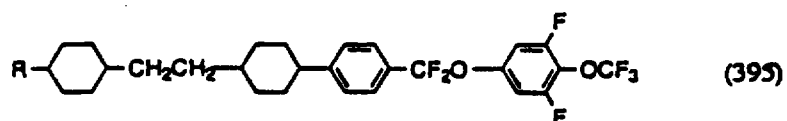


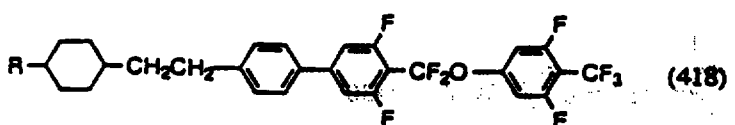
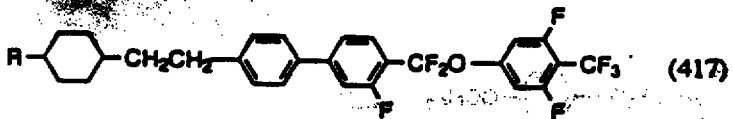
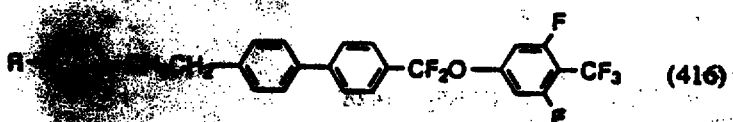
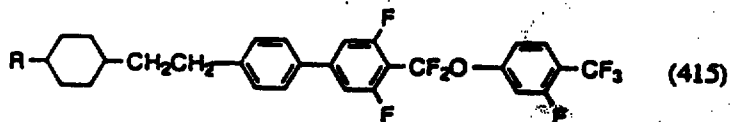
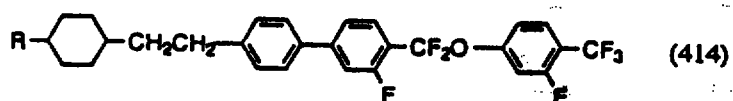
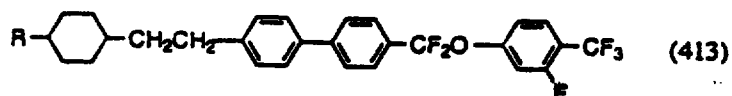
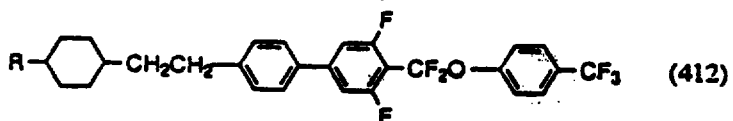
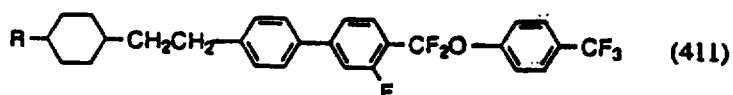
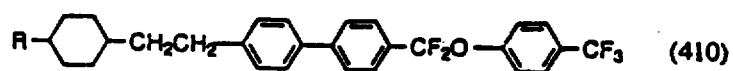
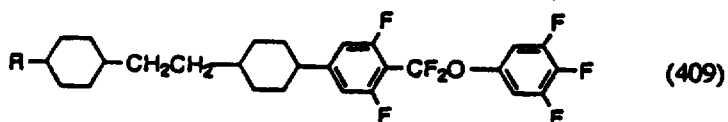
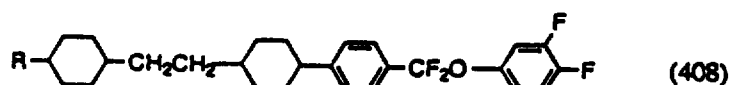
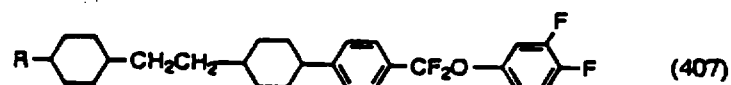


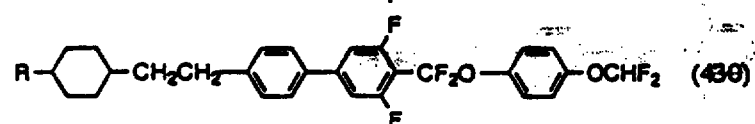
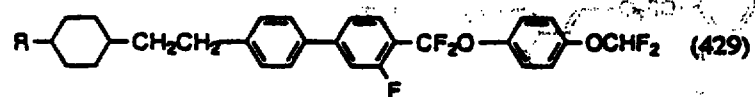
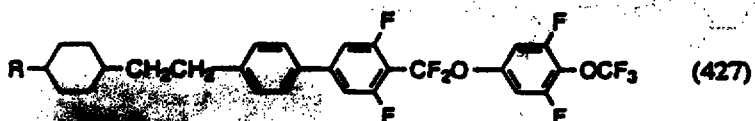
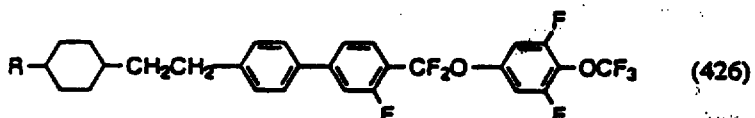
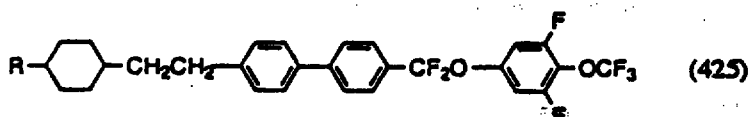
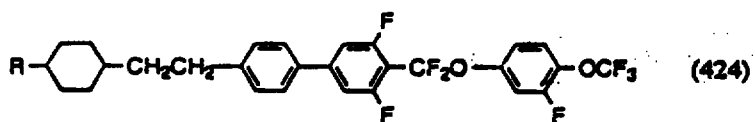
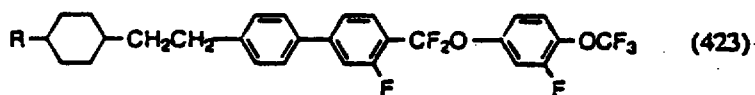
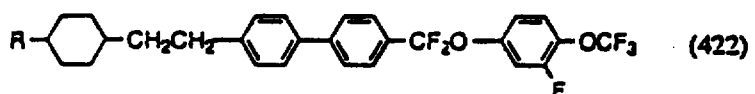
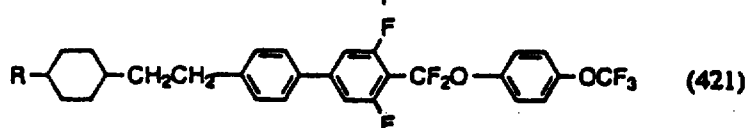
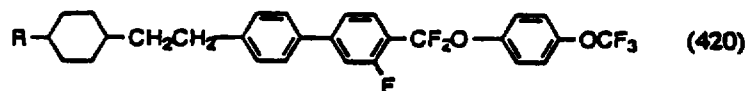
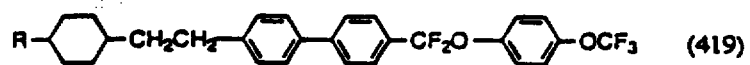


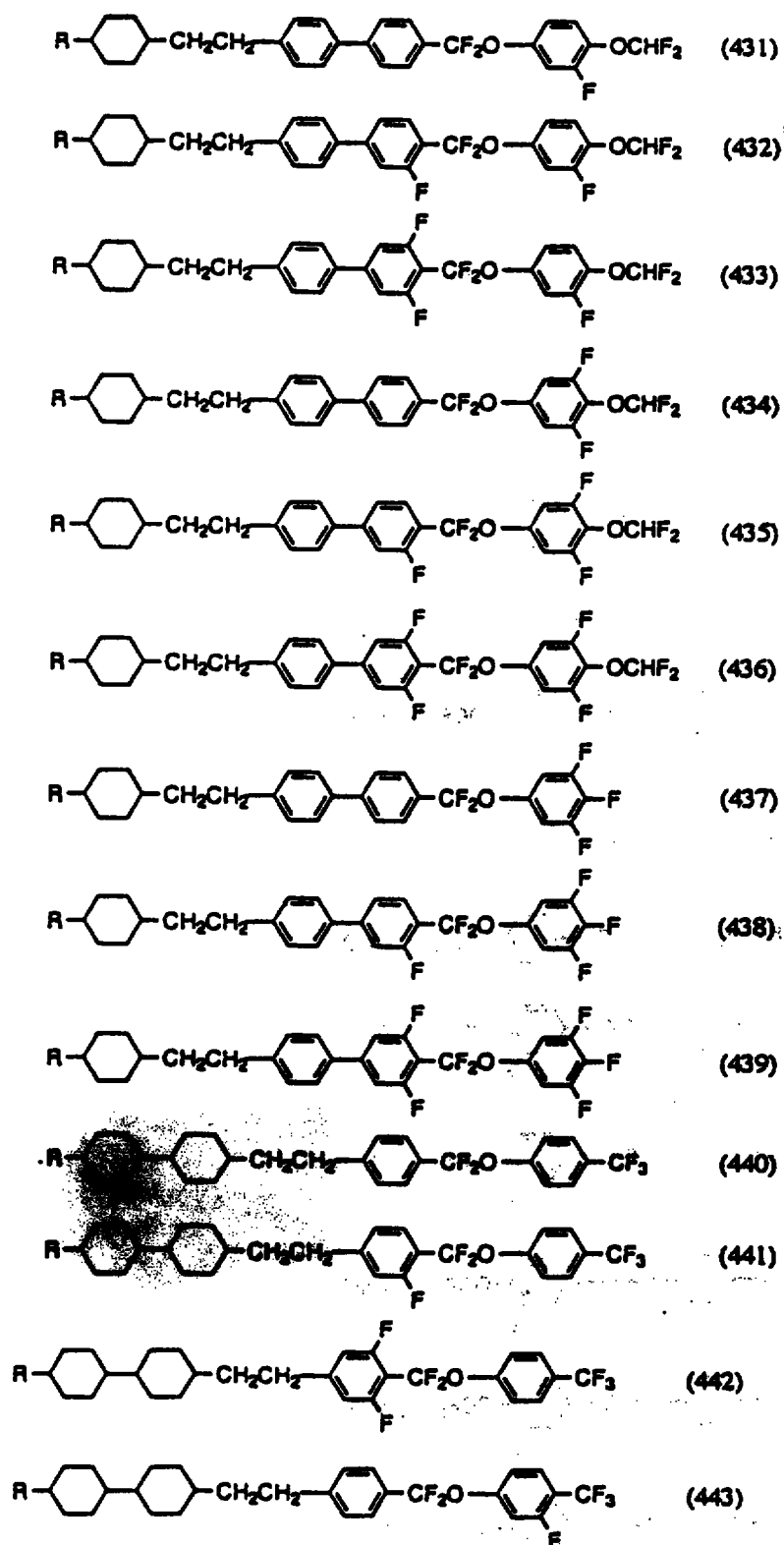


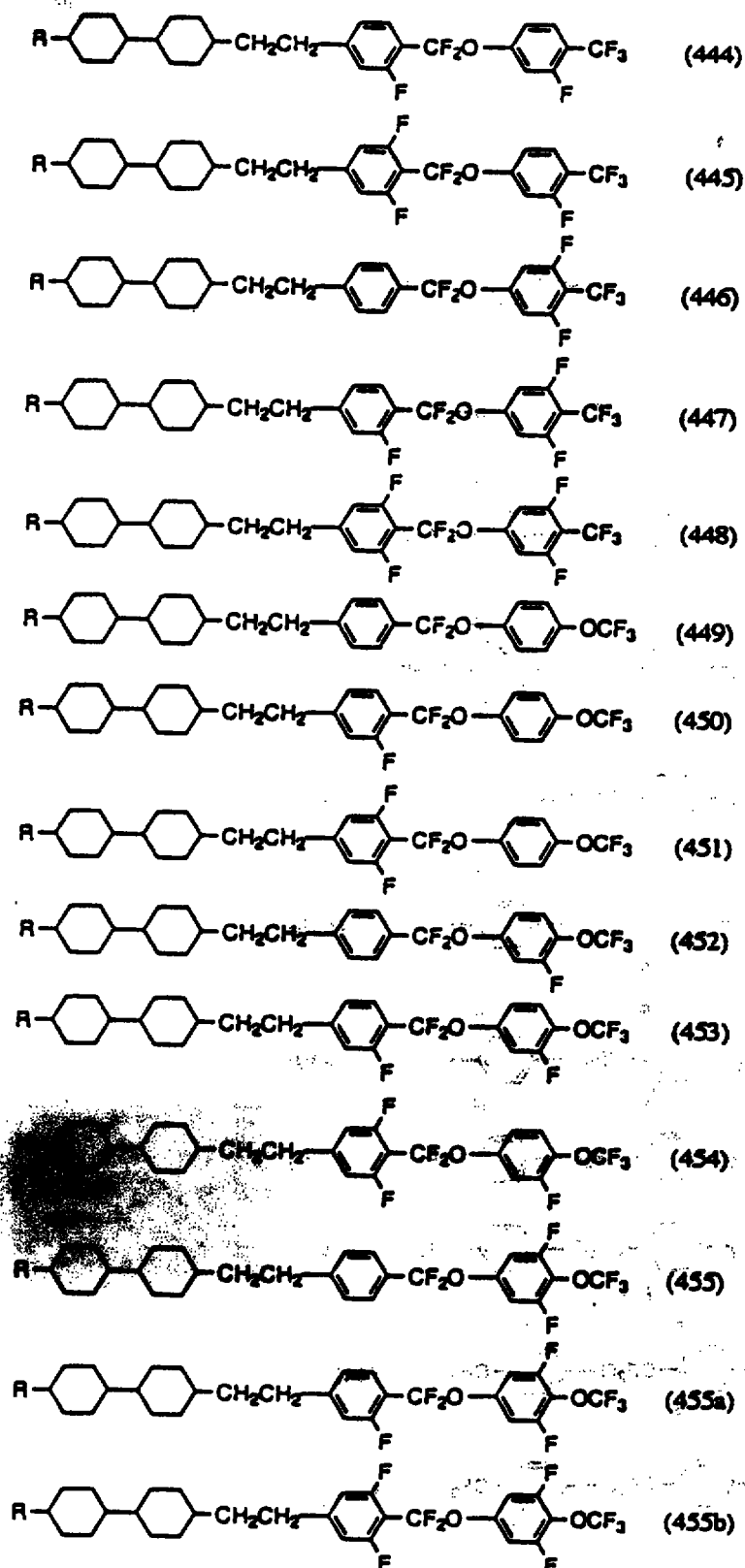


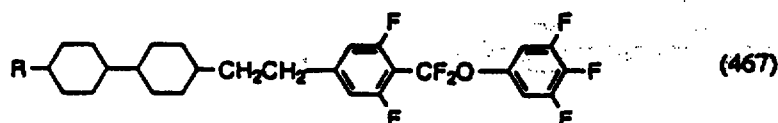
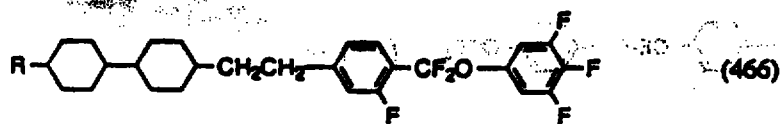
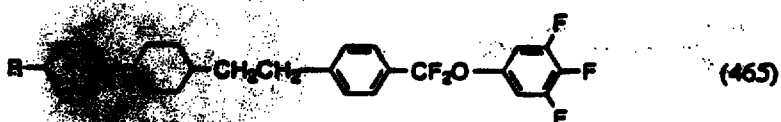
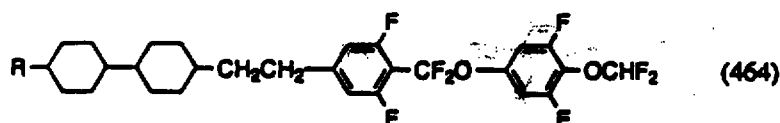
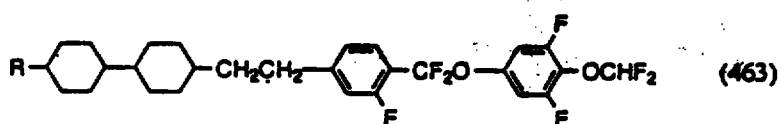
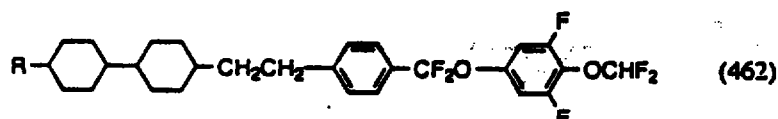
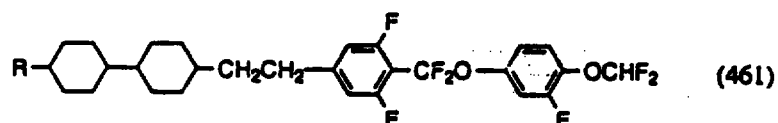
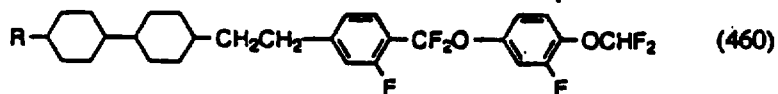
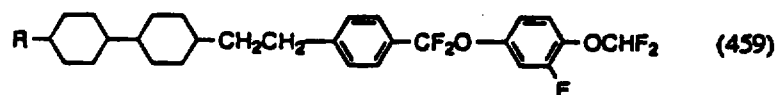
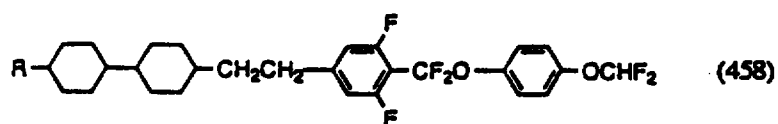
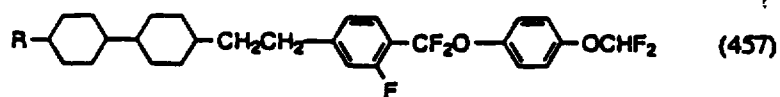
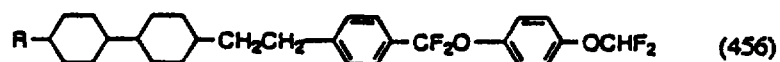


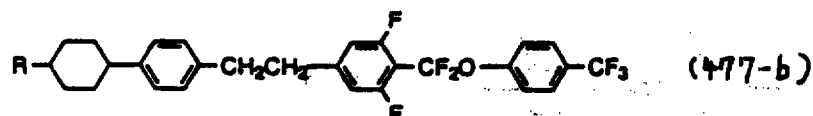
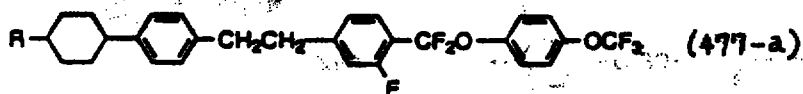
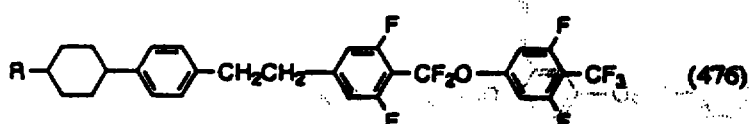
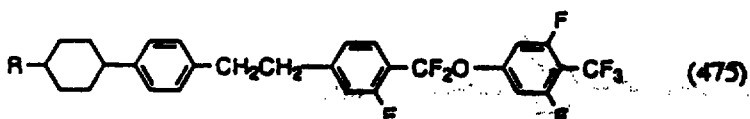
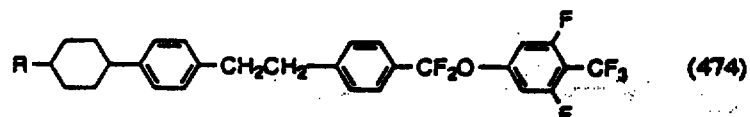
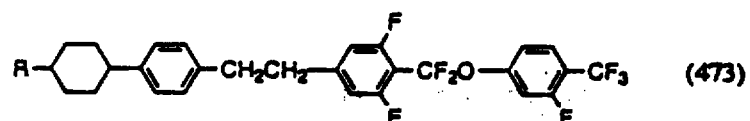
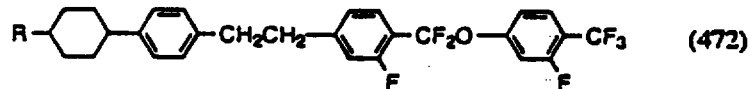
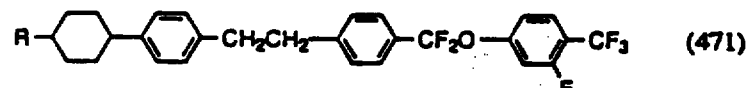
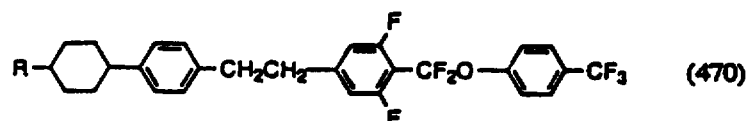
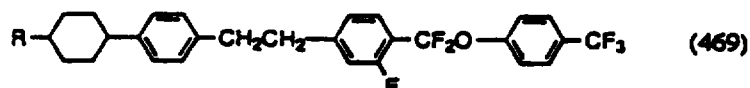
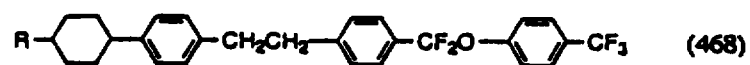


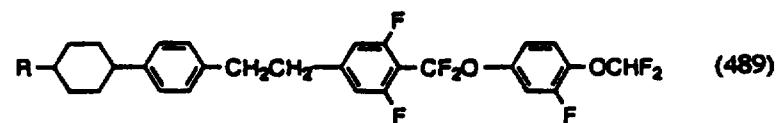
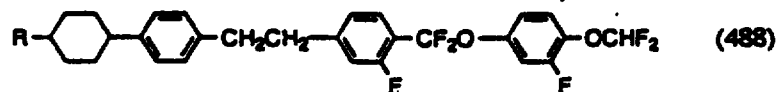
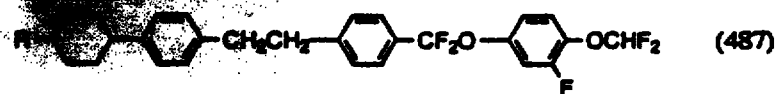
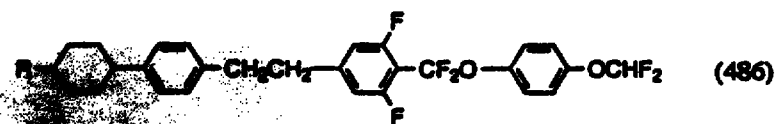
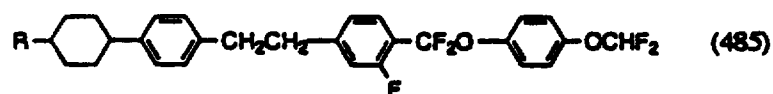
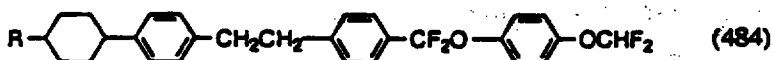
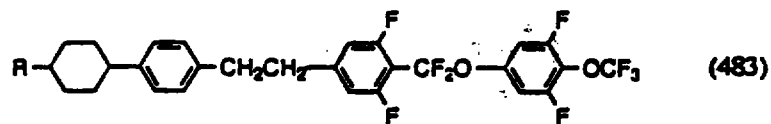
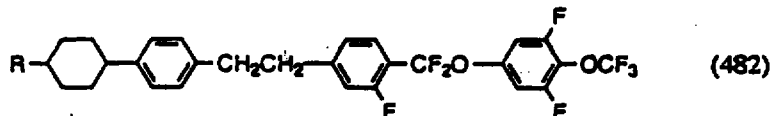
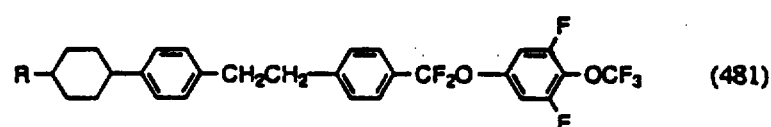
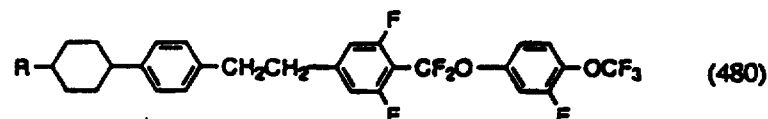
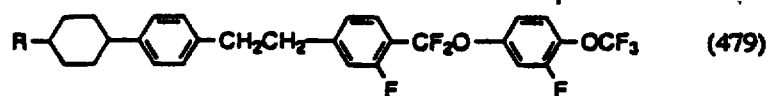
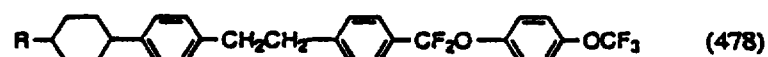


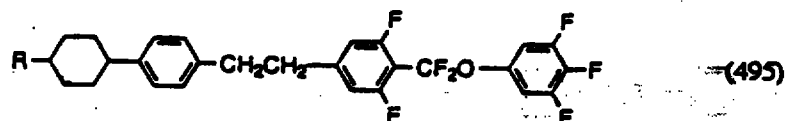
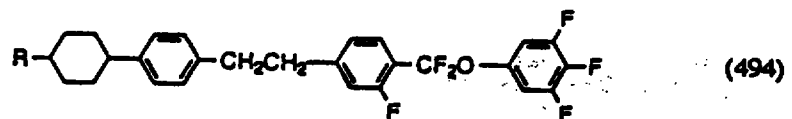
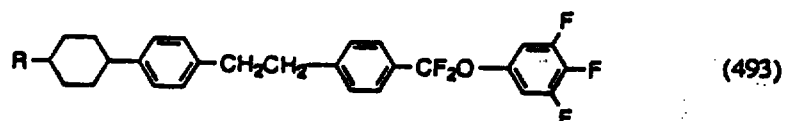
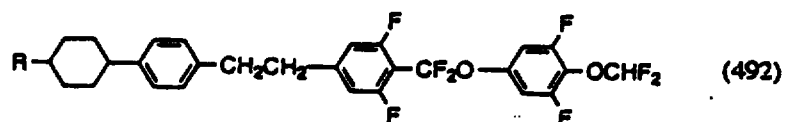
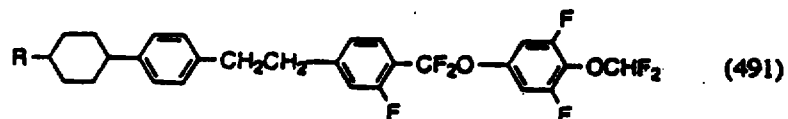
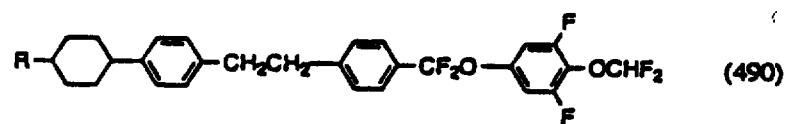


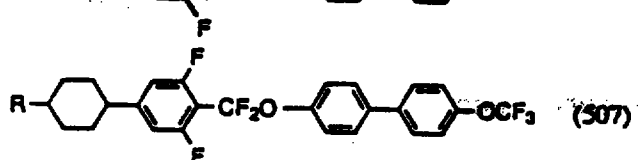
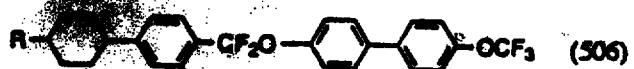
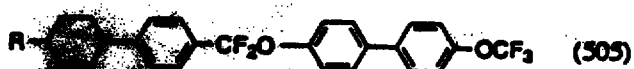
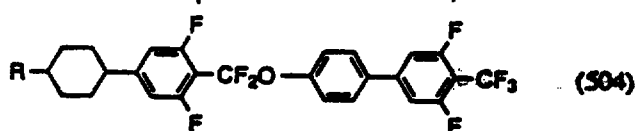
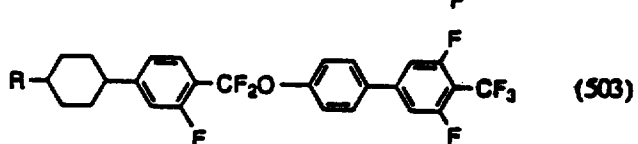
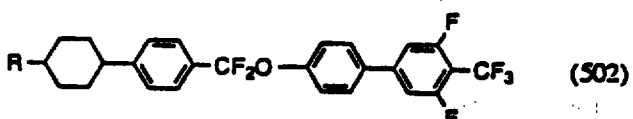
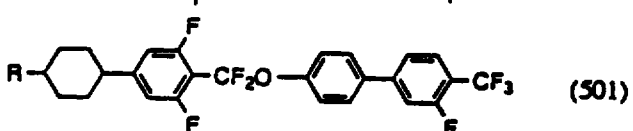
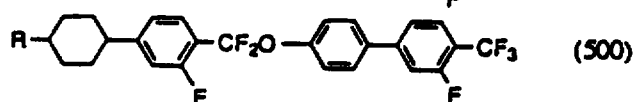
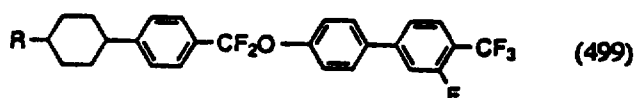
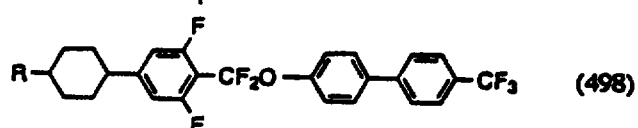
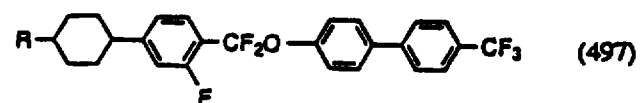
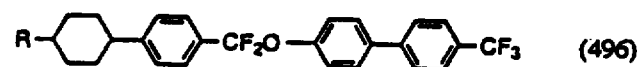


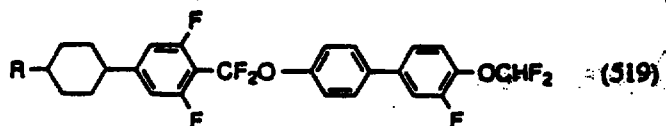
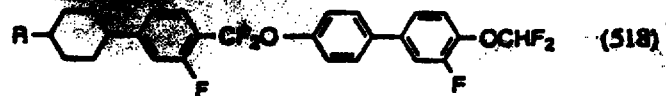
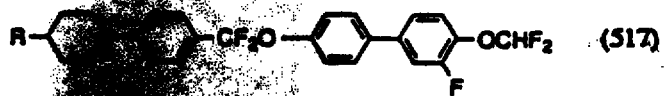
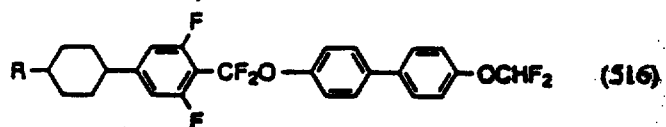
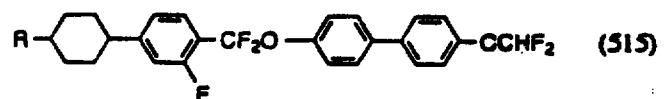
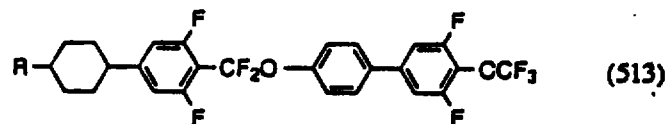
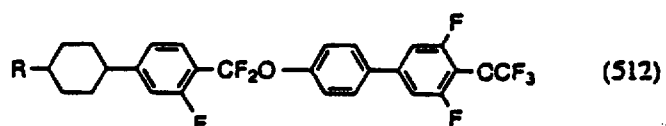
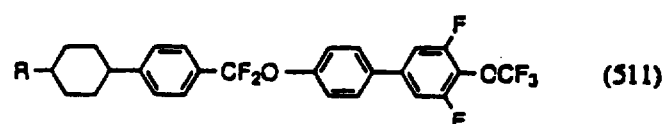
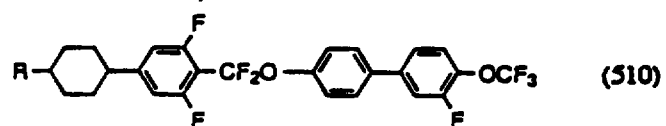
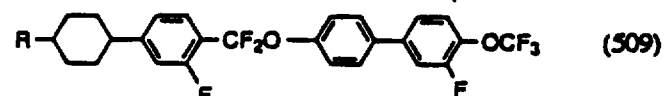
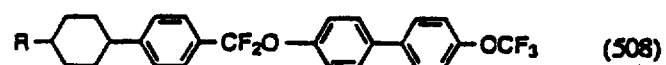


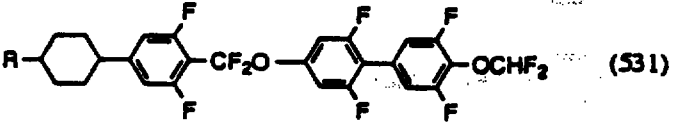
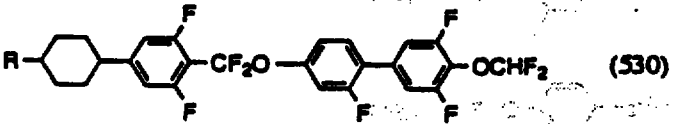
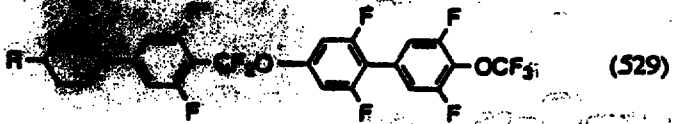
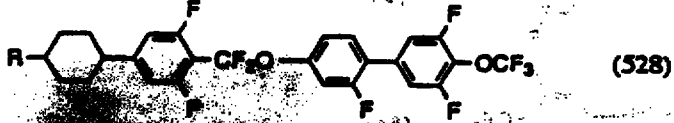
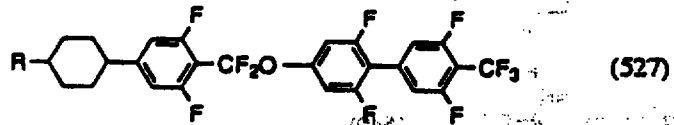
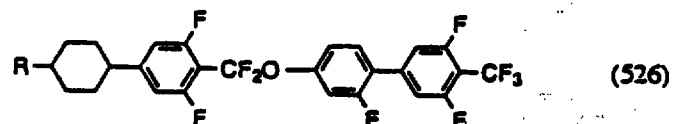
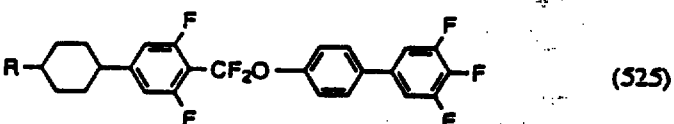
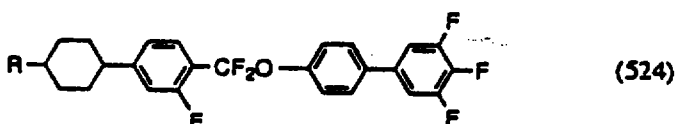
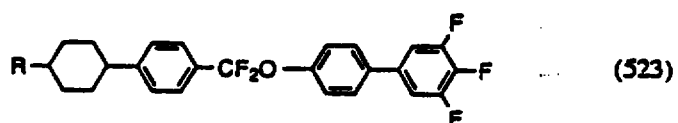
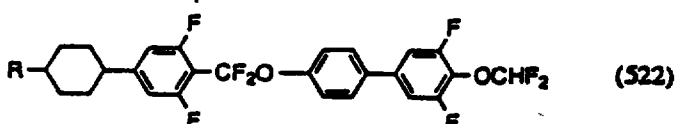
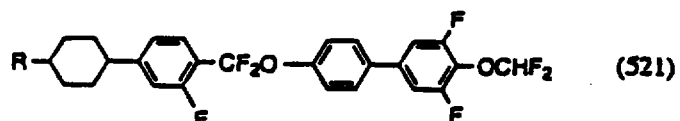
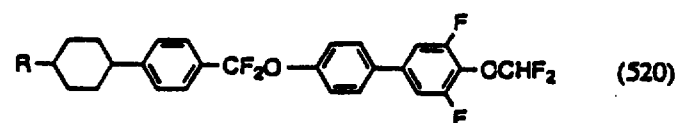


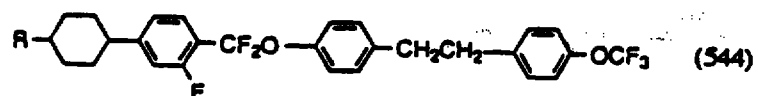
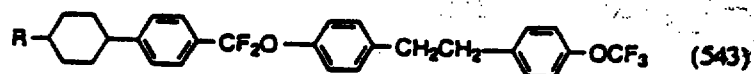
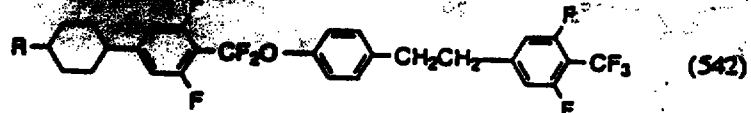
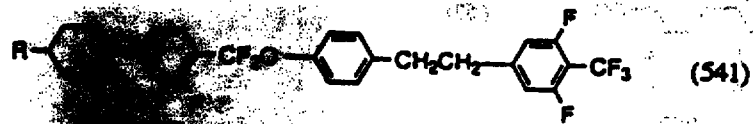
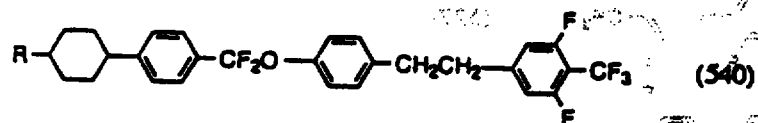
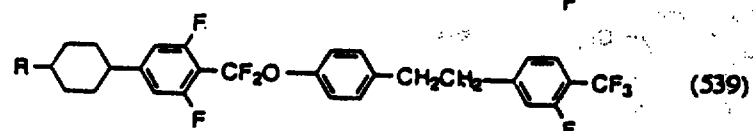
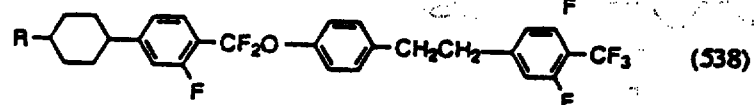
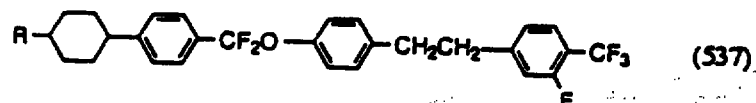
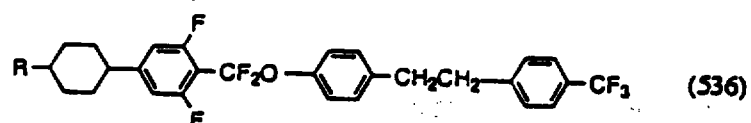
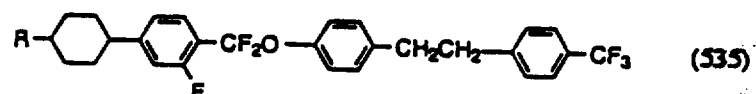
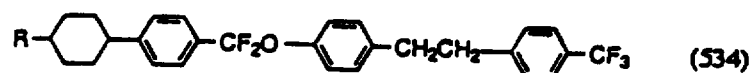
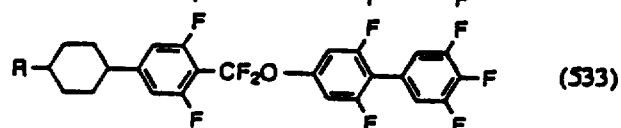
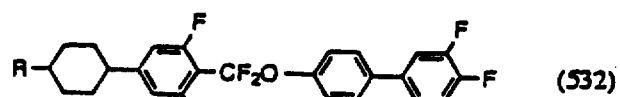


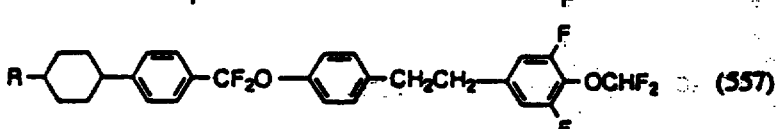
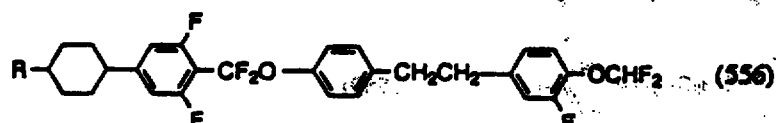
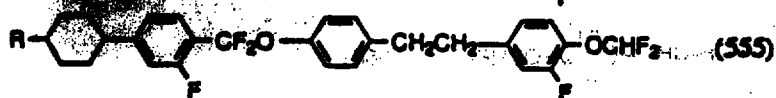
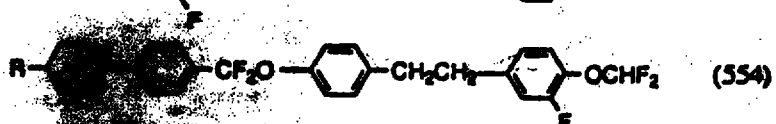
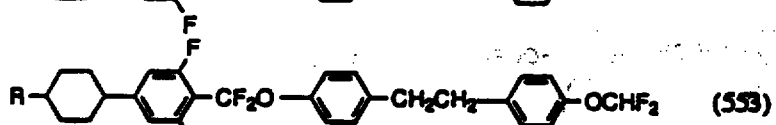
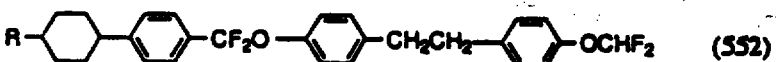
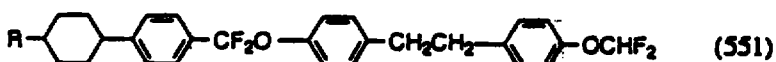
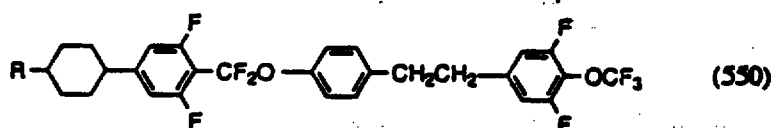
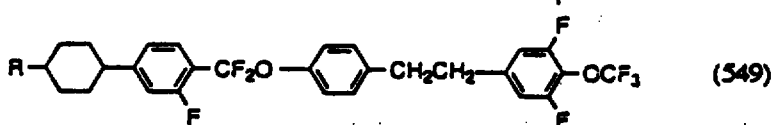
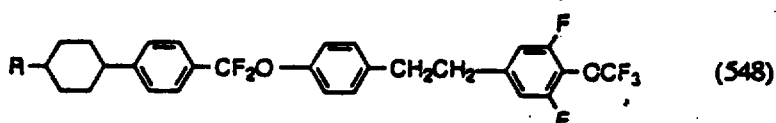
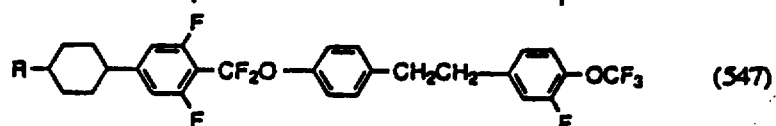
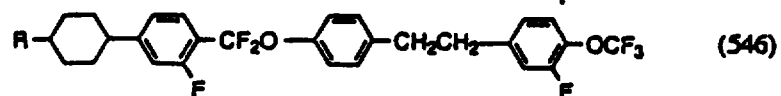
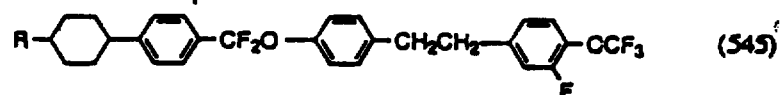
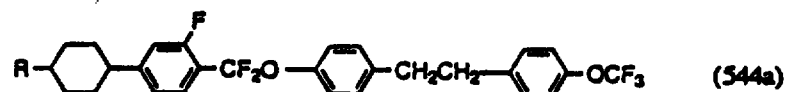


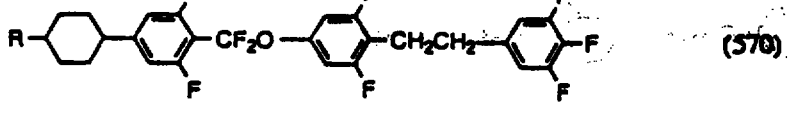
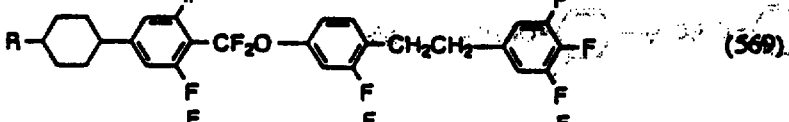
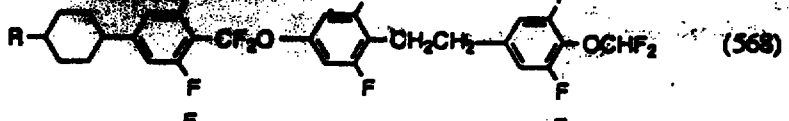
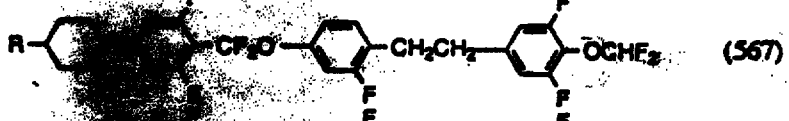
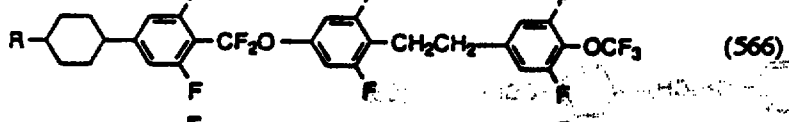
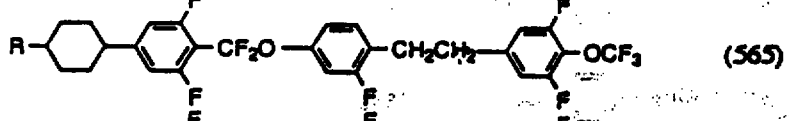
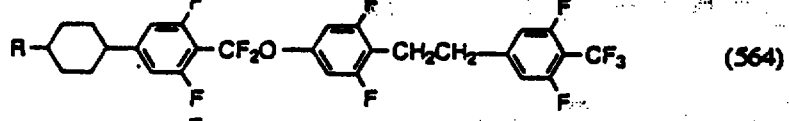
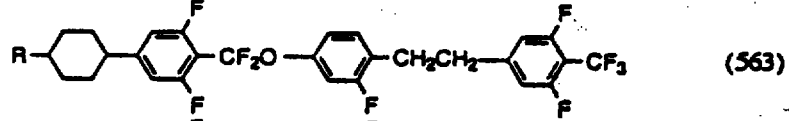
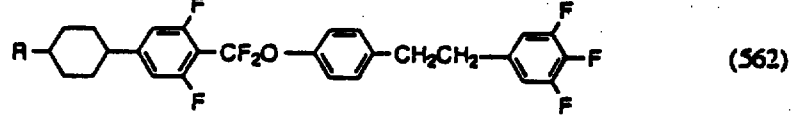
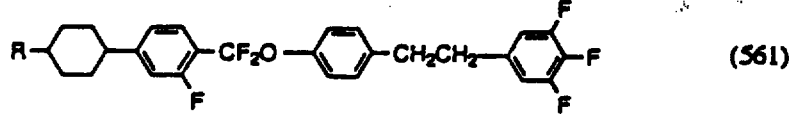
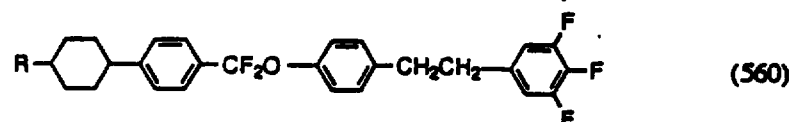
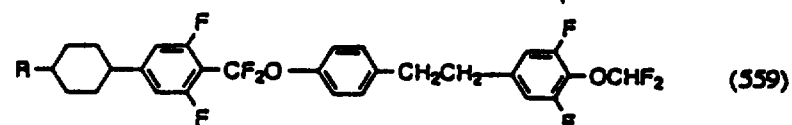
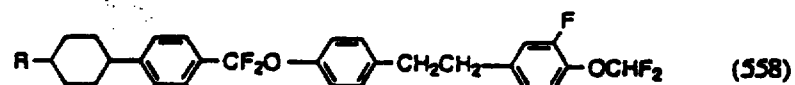


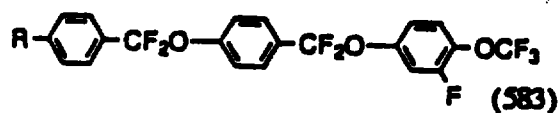
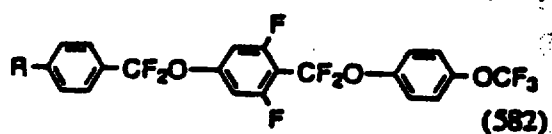
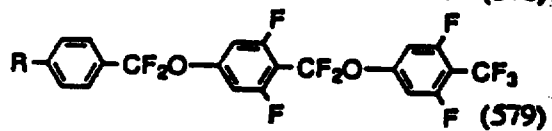
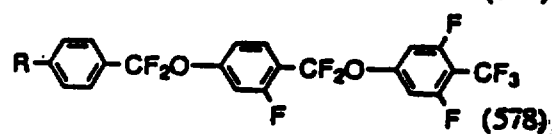
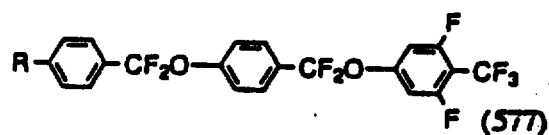
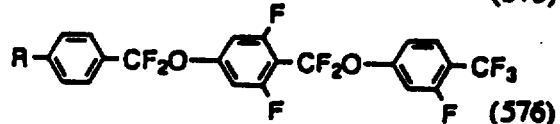
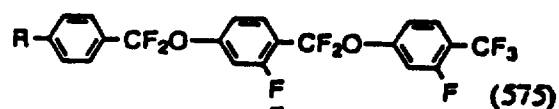
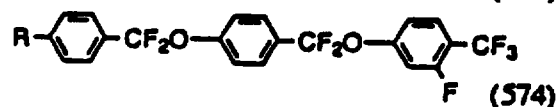
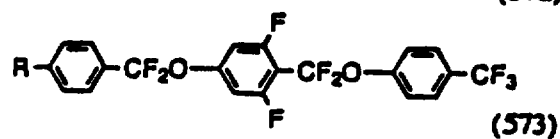
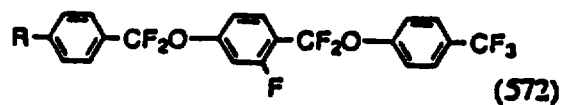
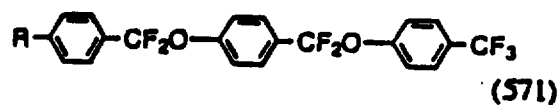


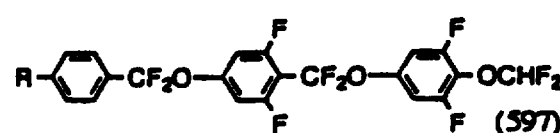
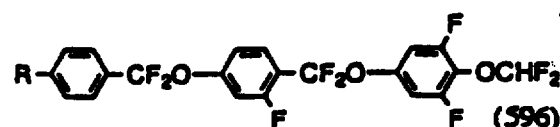
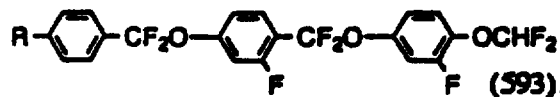
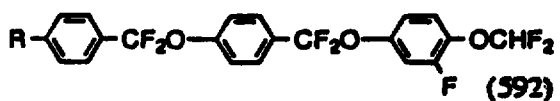
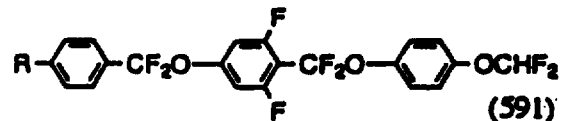
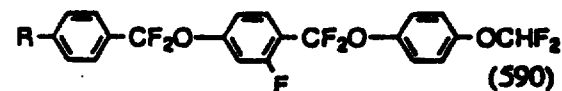
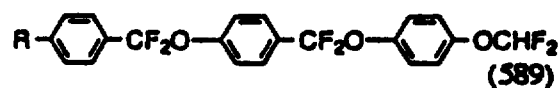
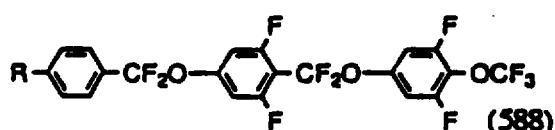
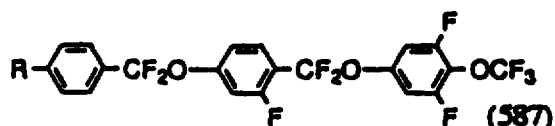
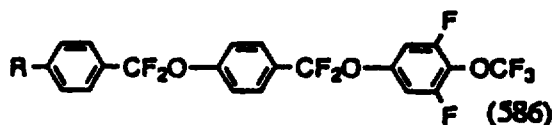
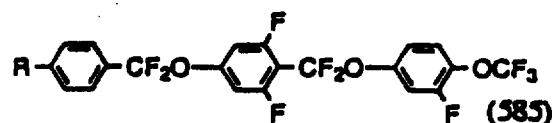
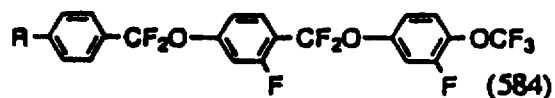


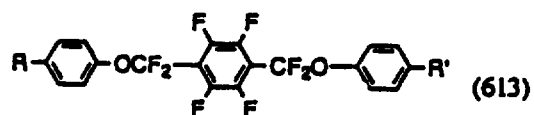
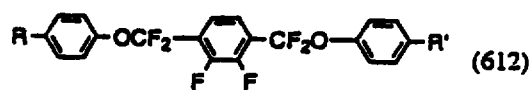
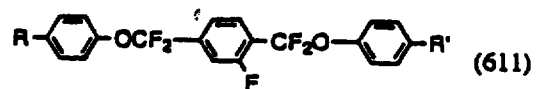
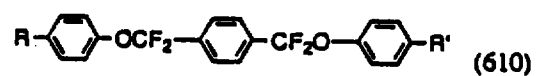
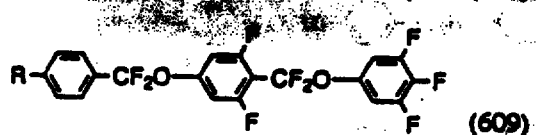
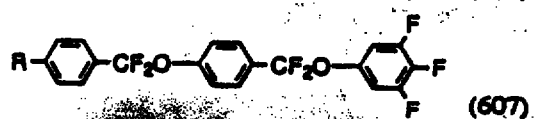
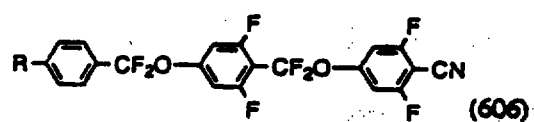
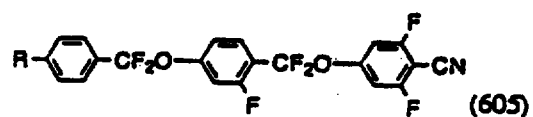
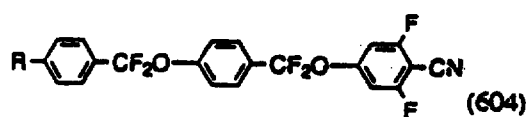
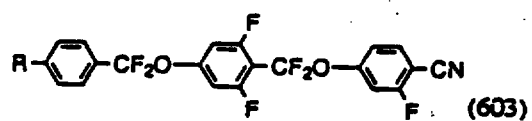
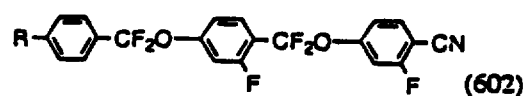
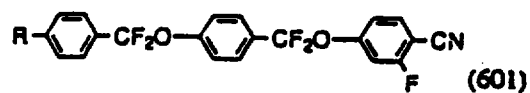
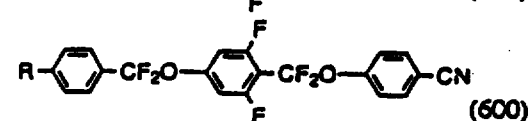
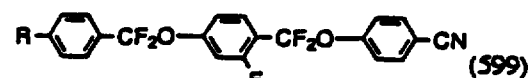
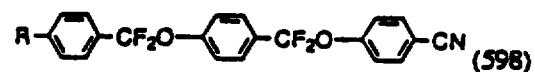


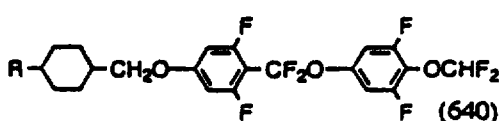
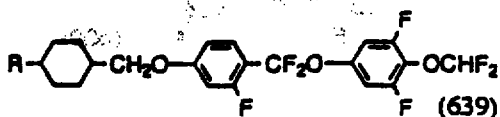
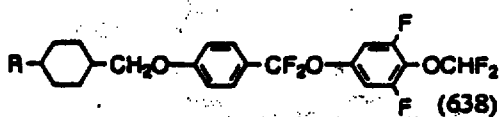
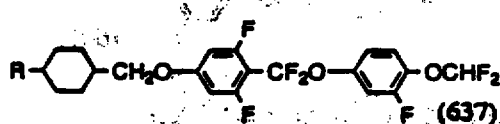
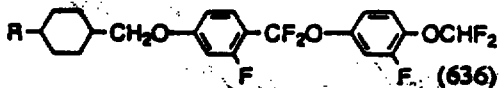
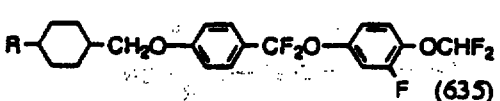
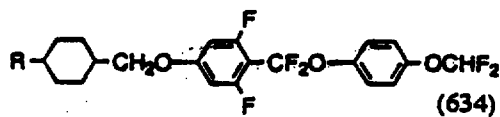
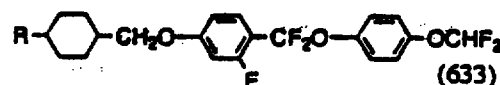
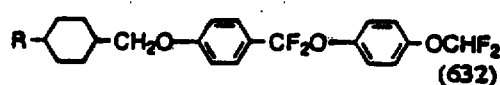
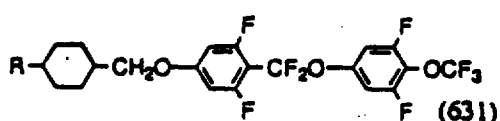
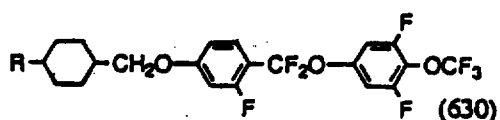
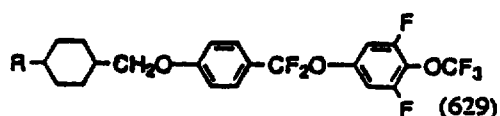
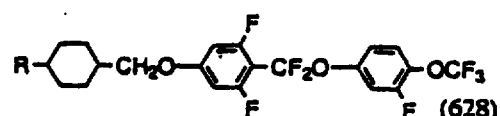
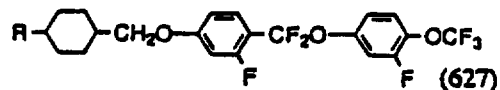
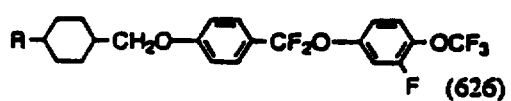
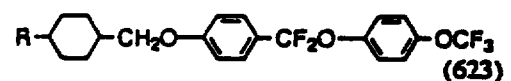
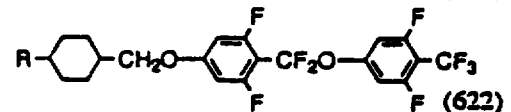
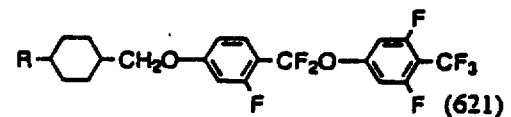
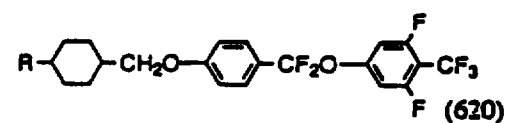
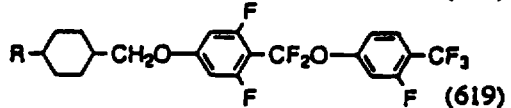
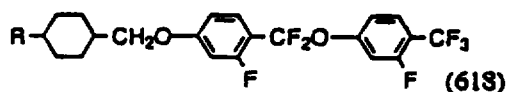
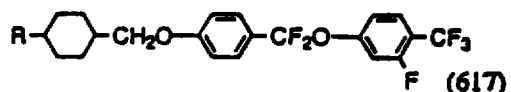
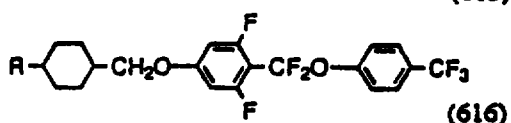
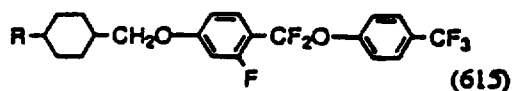
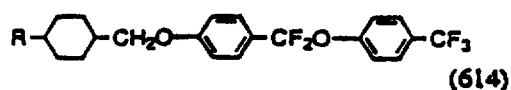


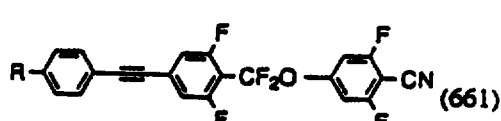
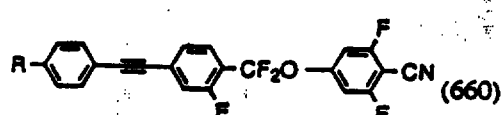
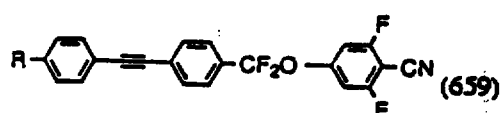
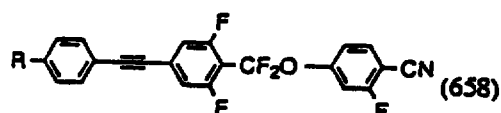
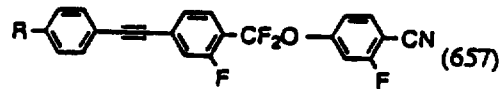
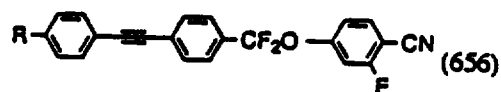
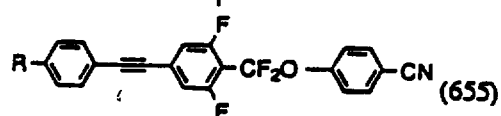
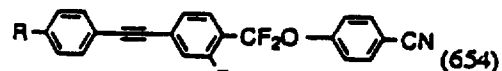
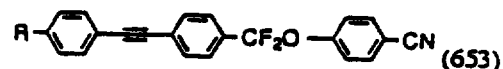
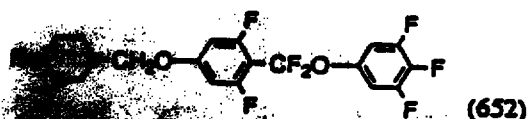
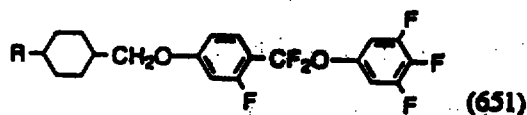
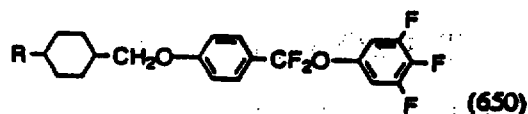
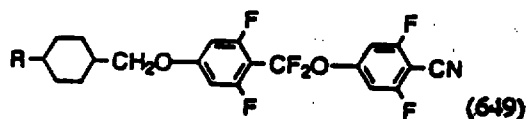
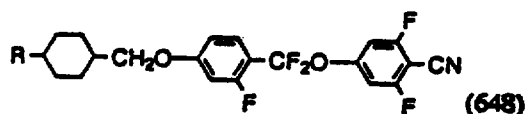
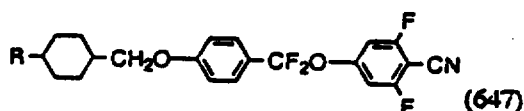
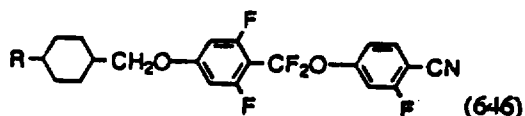
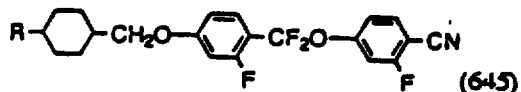
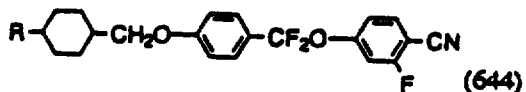
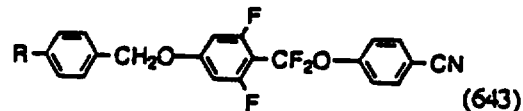
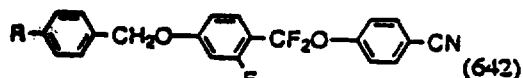
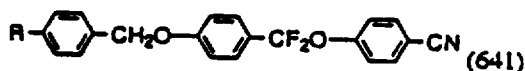












(式中RおよびR'は、炭素数1～10の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基を表す。)

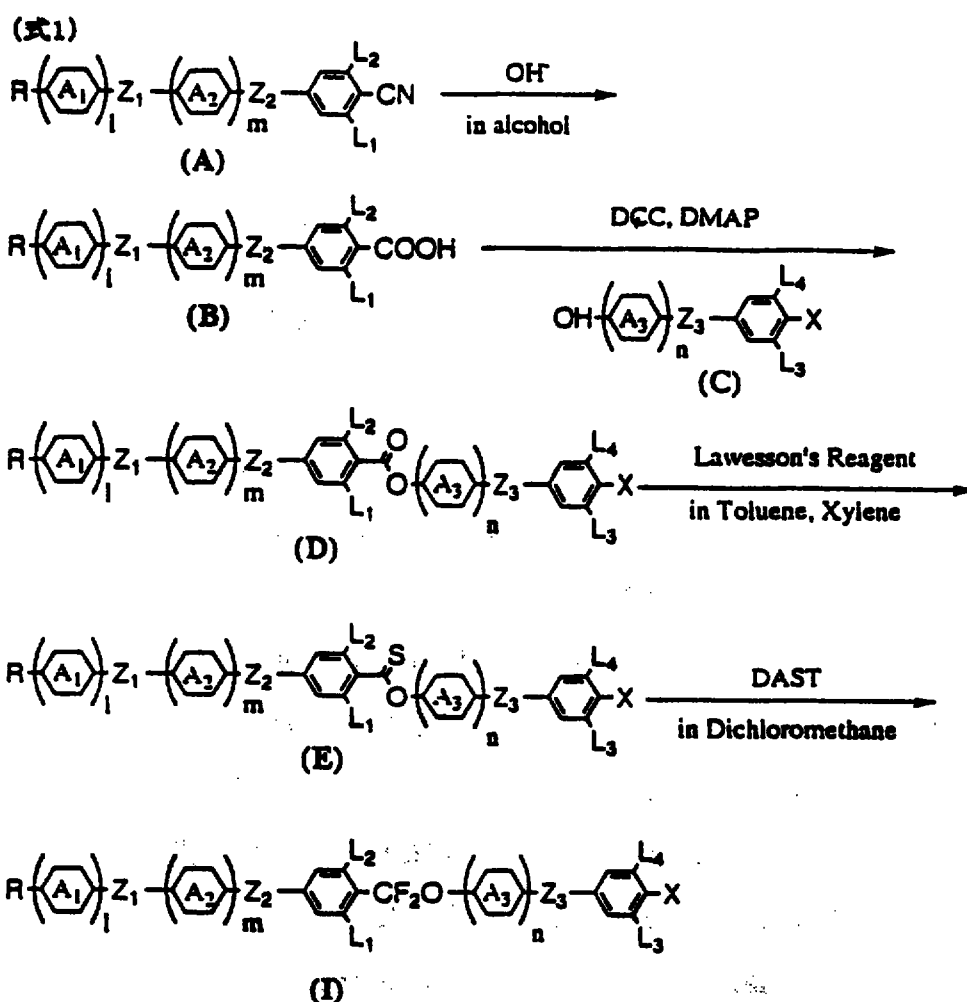
これらの化合物(1)～(661)は、大きな誘電率異方性を示すと共に低粘性である。特に、分子末端の置換基としてF、CF₃またはCN基を有する化合物は非常に大きな誘電率異方性を示す一方、OCF₃またはOCHF₂基を有する化合物は、著しく低粘性である。また、化合物分子長軸に対し側方位にフッ素原子を有する化合物は、さらに大きな誘電率異方性を示すと共に、相溶性に優れた

特徴を有する。化合物(571)から(613)は分子内に2つの $-CF_2O-$ 基を有しており、(67)～(103)および(143)～(320)の化合物と比較した場合さらに低粘性である。また、特に(610)～(613)の化合物は減粘剤として著しく優れた特徴を有する化合物である。

5 (化合物の製法)

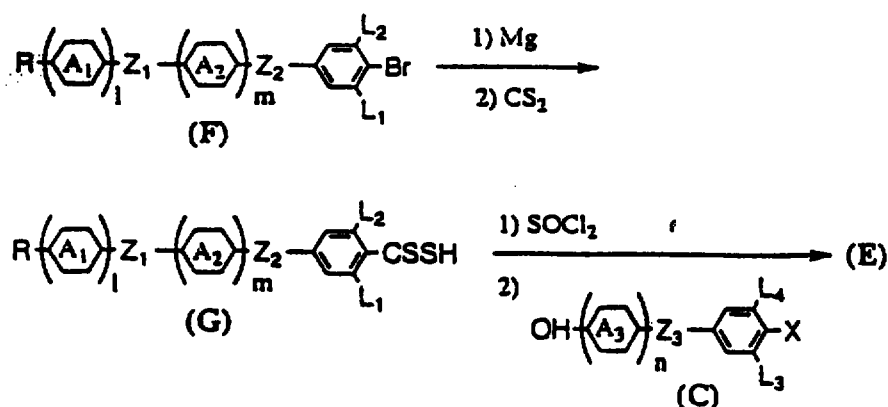
次に、本発明の化合物である一般式(I)で表されるジフルオロオキシメタン誘導体は、以下に示す製造工程により好適に製造することができる。

すなわち、下記の式1に示すように、一般式(A)で表されるベンゾニトリル誘導体を製造原料として、エチルアルコール、エチレングリコールまたはジエチレングリコール等のアルコール溶媒中、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基、または塩酸、硫酸等の鉱酸を触媒として加水分解しカルボン酸誘導体(B)に導く。次にカルボン酸誘導体(B)は一般的なエステル化の方法に従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸アンバーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、またはN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を触媒として一般式(C)で表されるフェノール誘導体と反応させることによって一般式(D)で表されるエステル誘導体を製造する。また、(B)に塩化チオニルを作用させ酸塩化物とした後、ピリジン等の塩基の存在下(C)を作用させることでも(D)を製造することができる。次にエステル誘導体(D)はベンゼンまたはトルエンを溶媒としローソン(Lawesson)試薬[2, 4-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3-ジチア-2, 4-ジフッオキメタン-2, 4-ジスルフィド] (Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 223, 229, 299, 1973), Synthesis, 941(1979), Tetrahedron, 35, 2433(1979), Tetrahedron Lett., 21, 4061(1980))を室温から溶媒の沸点までの任意の温度で作用させることでチオエステル(チオン型)誘導体(E)に誘導する。次にチオエステル(チオン型)誘導体(E)は、ジクロロメタン、クロロホルムを溶媒とし、ジエチルアミノサルファートリフルオリド(DAST) (Synthesis, 787(1973))を室温から溶媒の沸点までの任意の温度で作用させることでチオカルボニル基のgem-フッ素化を行い、目的とするジフルオロオキシメタン誘導体を製造することができる。

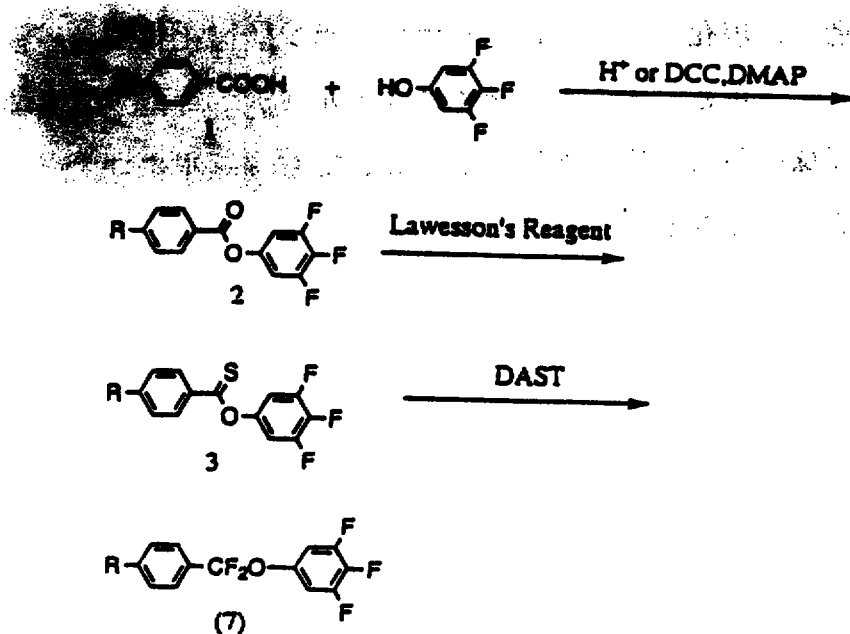


また別法として、下記の式2に示すように、プロモベンゼン誘導体(F)から
 グリニャール試薬を調製し、二硫化炭素を作用させることでジチオカルボン酸誘
 導体(G)を製造し、塩化チオニルにてチオカルボン酸塩化物に誘導後、フェノ
 ール誘導体(C)を作用させることでチオエステル(チオン型)誘導体(E)を
 製造し、上記と同様にDASTを作用させることでもジフルオロオキシメタン誘
 導体を製造することができる。

(式2)

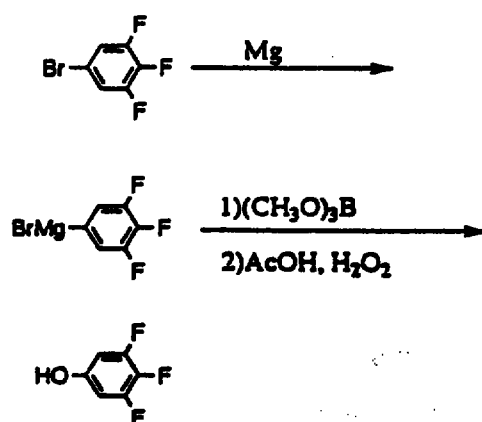


また、下記の式3に示すように、一般式(Ia)で表される化合物のうち、例
 えば化合物(7)は、アルキル安息香酸誘導体1を一般的なエステル化の方法に
 従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、アンバ
 ーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、またはN, N'-ジシ
 クロヘキシルカルボジイミド(DCC)を触媒として3, 4, 5-トリフルオフ
 ェノールとエステル化を行い、3, 4, 5-トリフルオロベンゾアート誘導体2
 を製造する。次に、2は、ローソン試薬とトルエン還流下で反応を行いチオエ
 ステル(チオン型)誘導体3とし、さらにジクロロメタン中DASTを作用するこ
 とで(7)を製造することができる。また3, 4, 5-トリフルオフェノールの
 代わりに種々の置換基を有するフェノールを使用し、さらに種々の既知の安息香
 酸誘導体とから上記製造操作に準じて化合物(1)~(6)、(8)~(27)
 を製造することができる。



合成原料である 3, 4, 5-トリフルオロフェノールは、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンを出発物質として製造することができる。すなわち、下記の式 4 に示すように、S. O. Lawesson らの方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4230(1959))に従い、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンから調製したグリニャール試薬に *t*-ブチルヒドロペルオキシドを作用させるか、または R. L. Kidwell らの方法(Org. Synth., V, 918(1973))に従い、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンから調製したグリニャール試薬をホウ酸トリアルキルで処理してホウ酸エステル誘導体とした後、過酸化水素水にて酸化処理して製造することができる。

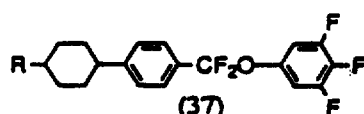
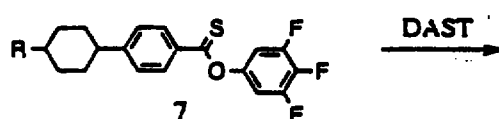
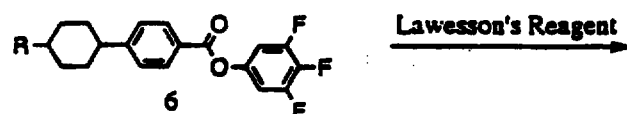
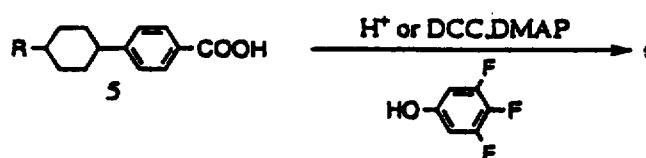
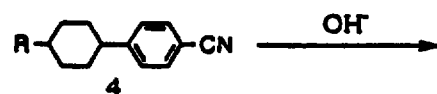
(式 4)



また、下記の式 5 に示すように、一般式 (I b) で表される化合物のうち、例えば化合物 (37) は、2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル) ベンゾニトリル 4 をエチレングリコールまたはジエチレングリコール中水酸化ナトリウム存在下加水分解を行い、安息香酸誘導体 5 とした後、一般的なエステル化の方法に従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、アンバーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、または N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を触媒として 3, 4, 5-トリフルオロフェノールとエステル化を行い、4-トリフルオロベンゾアート誘導体 6 を製造する。次に 6 はローソン試薬とトルエン還流下で反応を行いチオエステル (チオン型) 誘導体 7 とし、さらにジクロロメタン中 DAST を作用することで (37) を製造することができる。また 3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の置換基を有するフェノールを使用し、さらに種々の既知の安息香酸誘導体とから上記製造操作に準じて化合物 (28) ~ (36)、

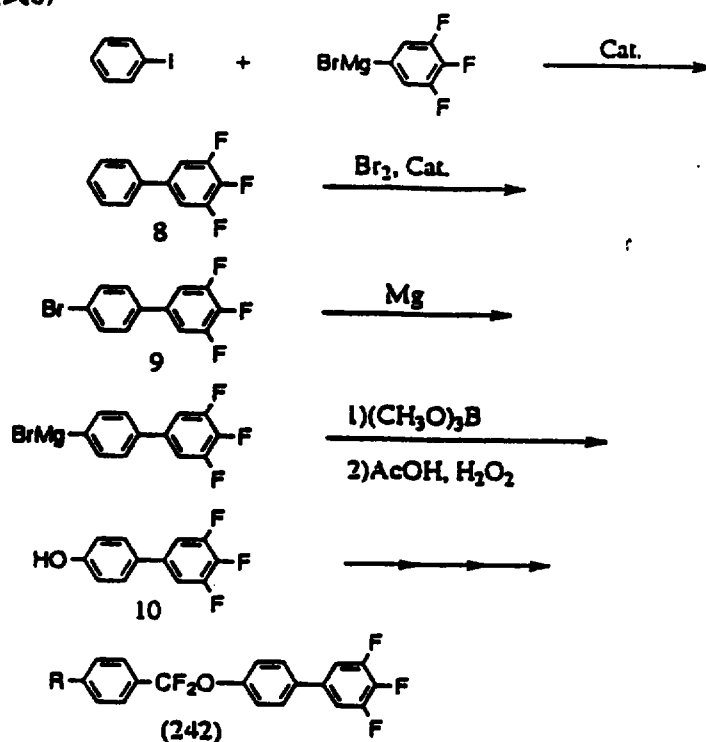
(38) ~ (181) を製造することができる。

(式5)

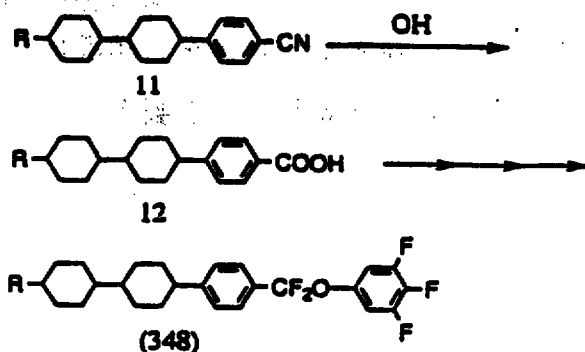


また、下記の式6に示すように、一般式(Ic)で表される化合物のうち、例えば化合物(242)は、次の方法で製造することができる。すなわち4-ヨードベンゼンを塩化パラジウム等の貴金属触媒存在下、3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼンから調製したグリニャール試薬とカップリングを行い、ビフェニル誘導体8とした後、8に鉄粉等の金属粉体存在下で臭素を作用させ、プロモビフェニル誘導体9を製造する。次いでR. L. Kidwellらの報告(Org. Synth., V, 918 1973)に従い、9から調製したグリニャール試薬にホウ酸トリメチルを作用させ、~~有機溶媒存在下~~過酸化水素で酸化することによりフェニルフェノール誘導体10を製造する。10を(7)製造の場合と同様に処理することにより、化合物(242)を製造することができる。さらに、3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼンの代わりに、種々の置換基を有するブロモベンゼン誘導体を用いて製造したフェニルフェノール誘導体から、その他の一般式(Ic)で表される化合物(182) ~ (241)、(243) ~ (320)を製造することができる。

(式6)

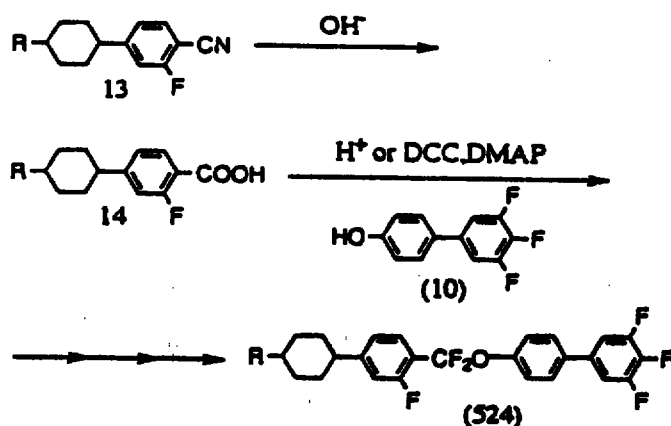


また、下記の式7に示すように、一般式(I d)で表される化合物のうち、例
 えば化合物(348)は、4-[トランス-4-(トランス-アルキルシクロヘ
 キシル)シクロヘキシル]ベンゾニトリル11を常法に従い加水分解して得られ
 る4-[トランス-4-(トランス-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキ
 ル]安息香酸12を製造原料として、上述と同様な方法にて製造することか
 り。またその他の一般式(I d)で表される化合物(321)~(347)、
 (349)~(495)に関しても、既知のカルボン酸誘導体およびフェノール
 誘導体を用いて上述の反応操作とそれ以外の既知の反応操作の組み合わせと選択
 により製造される。



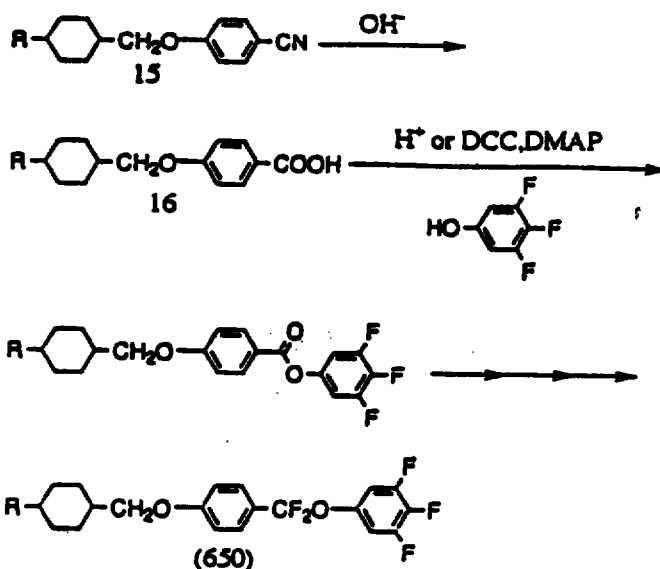
また、下記の式 8 に示すように、一般式 (I e) で表される化合物のうち、例えば化合物 (524) は、2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)ベンゾニトリル 13 を常法に従い加水分解して得られる 2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸 14 を製造原料として、(I c) の場合と同様にして製造したフェニルフェノール誘導体とから上述と同様の操作にて化合物 (524) を製造することができる。またその他の一般式 (I d) で表される化合物 (496) ~ (523)、(525) ~ (570) に関しても、既知のカルボン酸誘導体およびフェノール誘導体を用いて上述の反応操作とそれ以外の既知の反応操作の組み合わせと選択により製造できる。

(式 8)



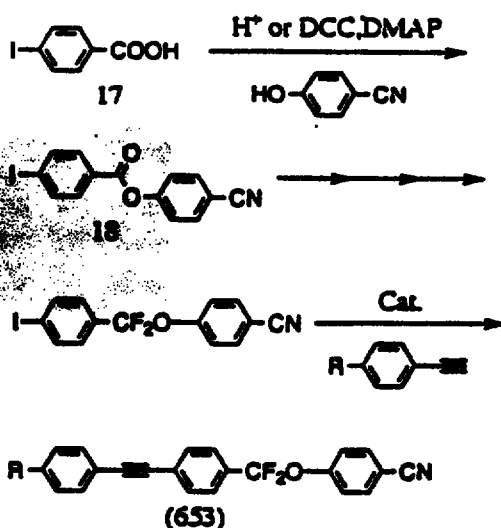
また、下記の式 9 に示すように、例えば化合物 (650) は、(4-アルキルシクロヘキシル)-(4-シアノフェニルオキシ)メタン 15 を常法に従い加水分解して得られるカルボン酸誘導体 16 を原料として、(I b) と同様の方法にて製造できる。また、3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の置換基を有するフェノール誘導体を使用し、さらに種々のフッ素置換(4-アルキルシクロヘキシル)-(4-シアノフェニルオキシ)メタン誘導体を用いて化合物 (614) ~ (649)、(651)、(652) を製造できる。

(式9)



また、下記の式10に示すように、例えば化合物(653)は、4-ヨード安息香酸17と4-シアノフェノールとから(1a)の製造の場合と同様の方法にてヨード体19を製造し、さらに19にPt、Pd等の貴金属触媒存在下4-アルキルフェニルアセチレンを作用させることで製造できる。さらに4-シアノフェノールの代わりに種々の置換基を有するフェノール誘導体を使用し、また種々の既知の安息香酸誘導体を用いて化合物(654)～(661)が製造できる。

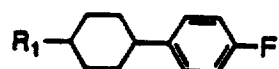
(式10)



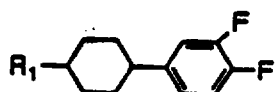
次に、本発明の液晶組成物について説明する。液晶組成物に関する以下の説明では、本発明の一般式 (I) で表されるジフルオロオキシメタン誘導体を A 群と称する。

本発明の液晶組成物は、A 群から選ばれる 2 種以上の化合物のみで構成されていてもよい。また、第 1 成分として A 群の化合物を 1 種以上含有し、第 2 成分として他の化合物を 1 種以上含有していてもよい。第 2 成分を含有する場合は、A 群の化合物を 0.1～99 重量 % の割合で含有することが好ましい。

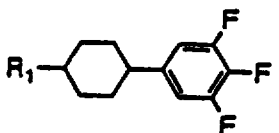
本発明の液晶組成物の第 2 成分として、一般式 (II)、(III) および (IV) で表される化合物（これらを B 群と称する）を用いることができる。B 群の化合物として、好ましくは以下のもの (II-1～IX-14) を挙げることができる。



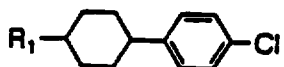
(I -1)



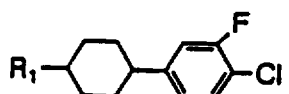
(I -2)



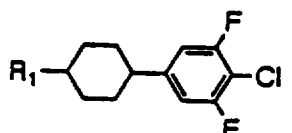
(I -3)



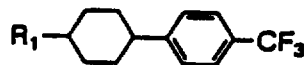
(I -4)



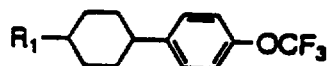
(I -5)



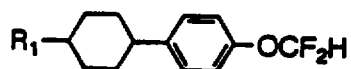
(I -6)



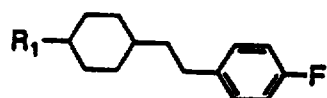
(I -7)



(I -8)



(I -9)



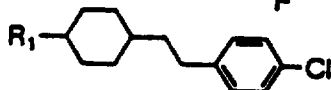
(I -10)



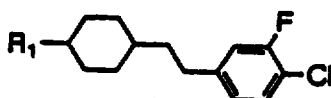
(I -11)



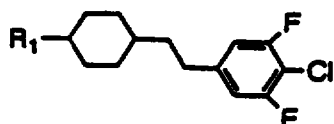
(I -12)



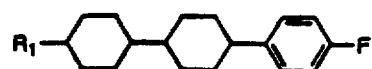
(I -13)



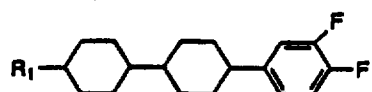
(I -14)



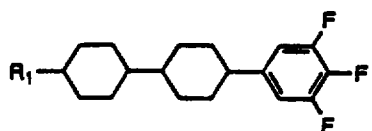
(I -15)



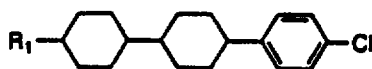
(H-1)



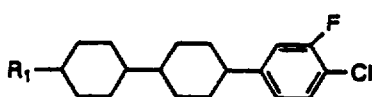
(H-2)



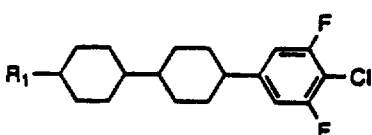
(H-3)



(H-4)



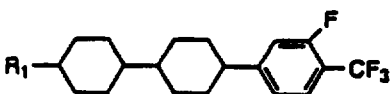
(H-5)



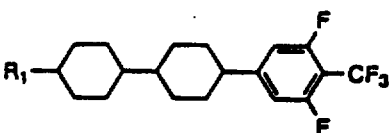
(H-6)



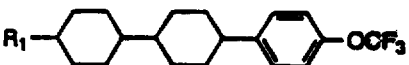
(H-7)



(H-8)



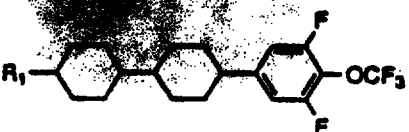
(H-9)



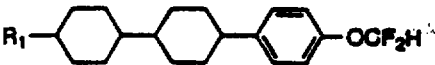
(H-10)



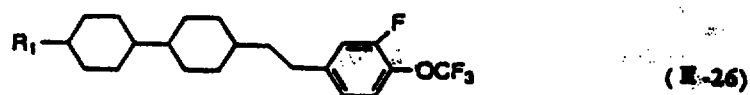
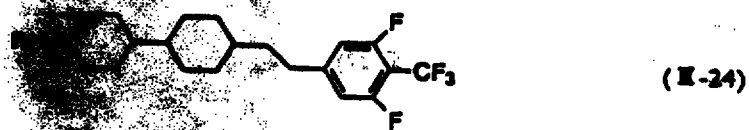
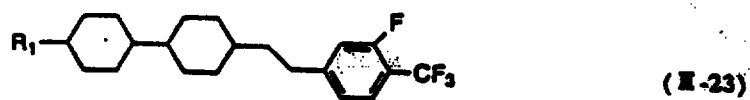
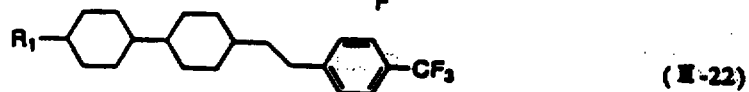
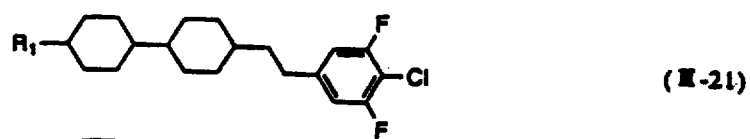
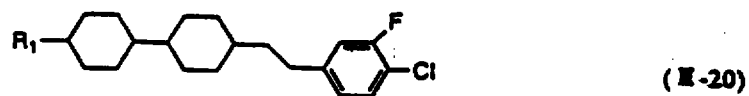
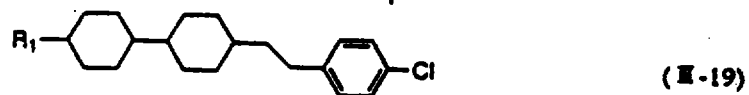
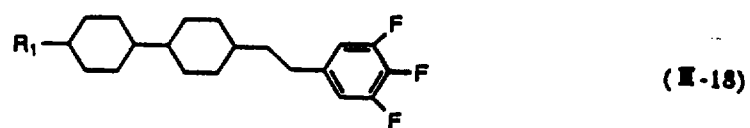
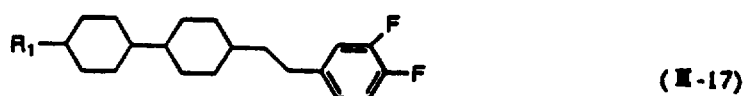
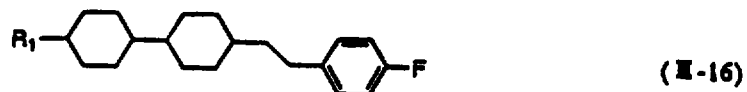
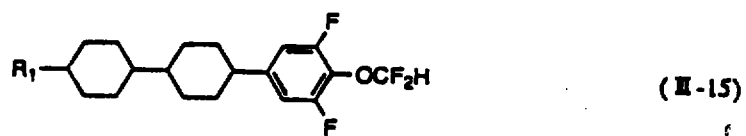
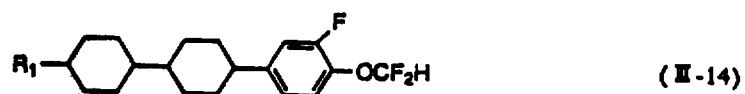
(H-11)

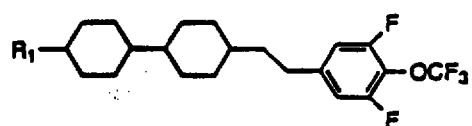


(H-12)

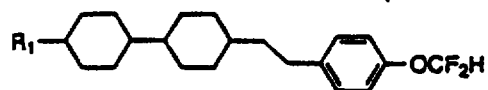


(H-13)

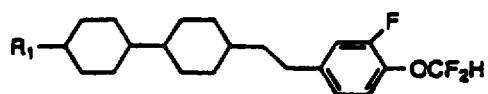




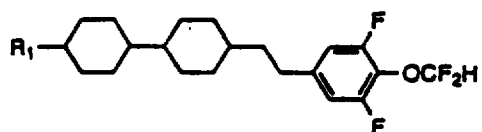
(H-27)



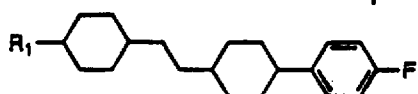
(H-28)



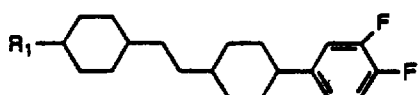
(H-29)



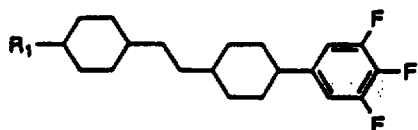
(H-30)



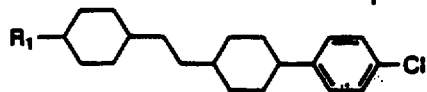
(H-31)



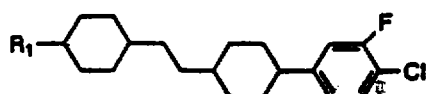
(H-32)



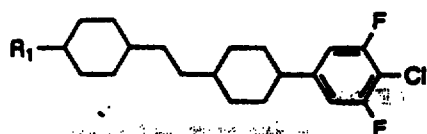
(H-33)



(H-34)



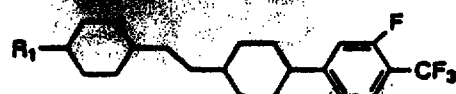
(H-35)



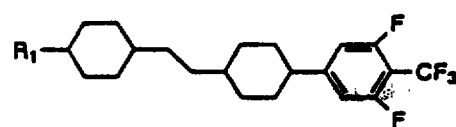
(H-36)



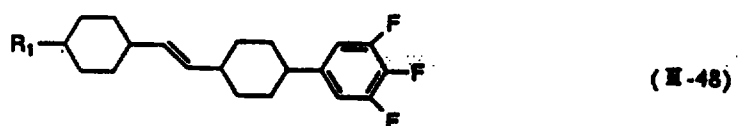
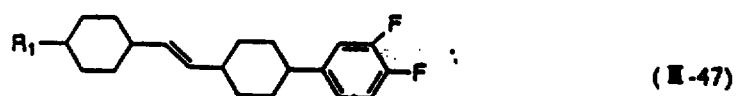
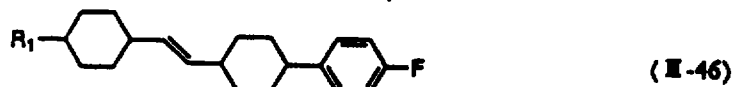
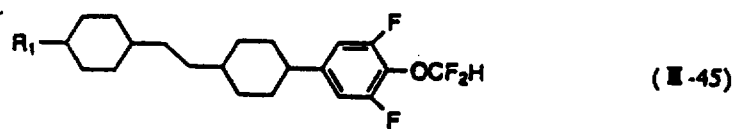
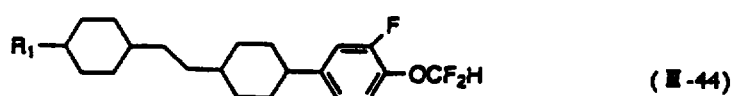
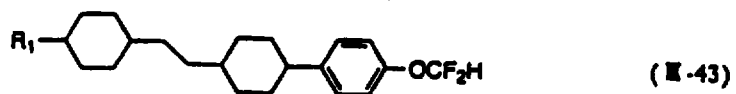
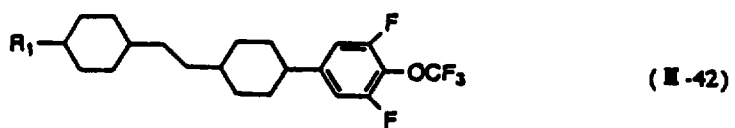
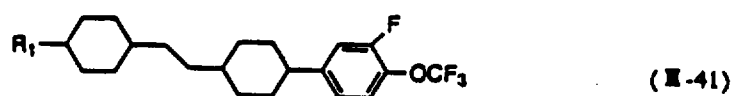
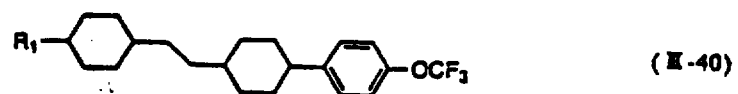
(H-37)

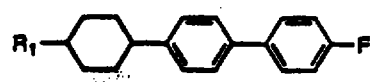


(H-38)

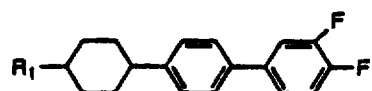


(H-39)

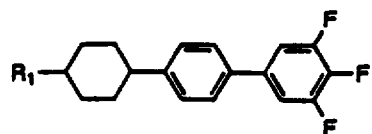




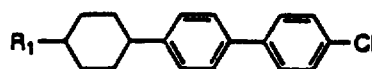
(IV-1)



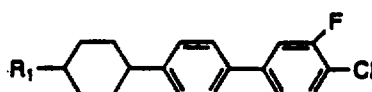
(IV-2)



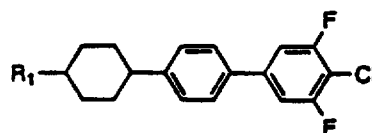
(IV-3)



(IV-4)



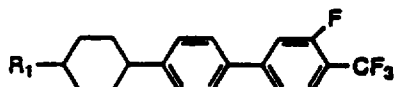
(IV-5)



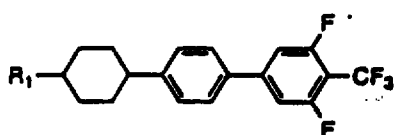
(IV-6)



(IV-7)



(IV-8)



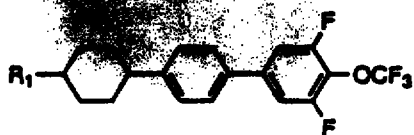
(IV-9)



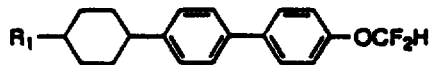
(IV-10)



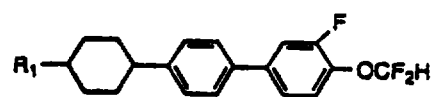
(IV-11)



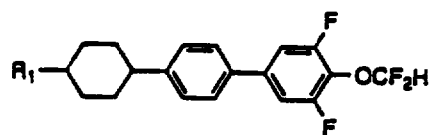
(IV-12)



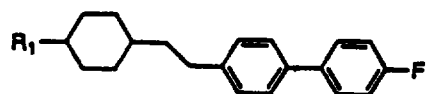
(IV-13)



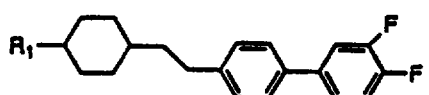
(IV-14)



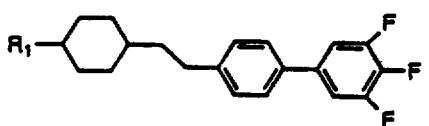
(IV-15)



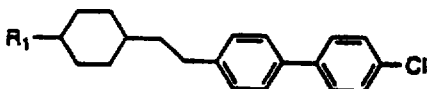
(IV-16)



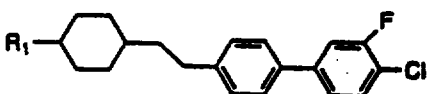
(IV-17)



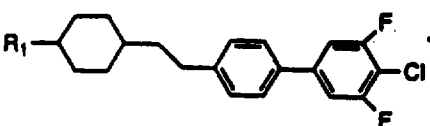
(IV-18)



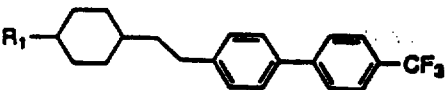
(IV-19)



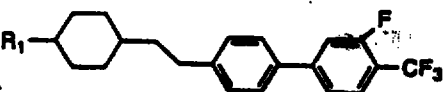
(IV-20)



(IV-21)



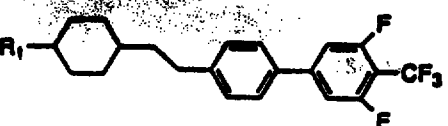
(IV-22)



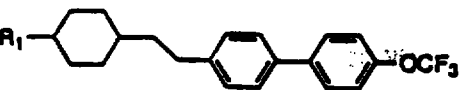
(IV-23)



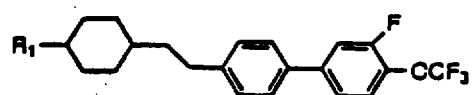
(IV-24)



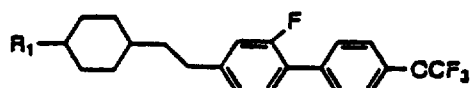
(IV-25)



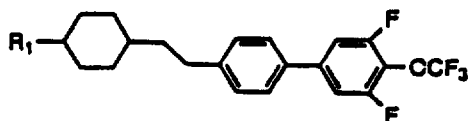
(IV-26)



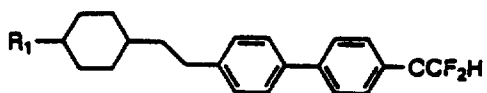
(N-27)



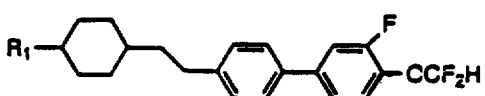
(N-28)



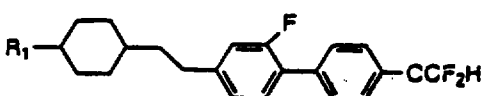
(N-29)



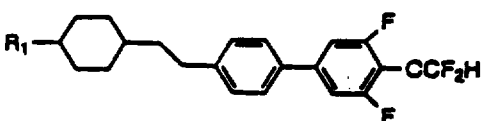
(N-30)



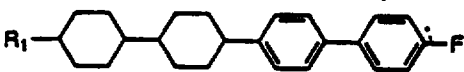
(N-31)



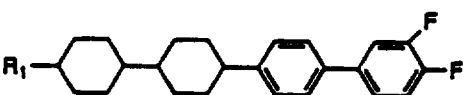
(N-32)



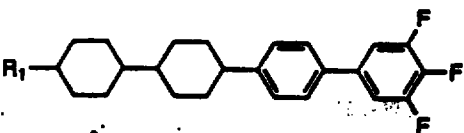
(N-33)



(N-34)



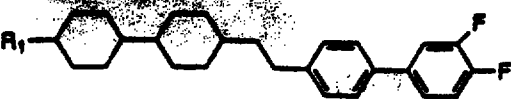
(N-35)



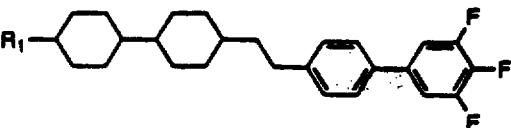
(N-36)



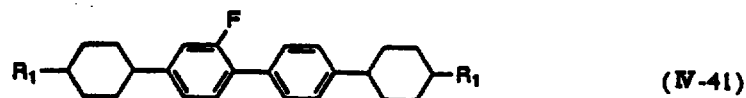
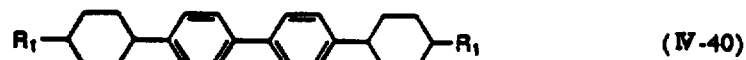
(N-37)



(N-38)



(N-39)



5

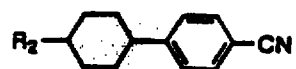
上記B群の化合物は誘電率異方性値が正の化合物であり、熱的安定性が非常に優れており、特に高い電圧保持率、または大きい非抵抗値といった特性が要求されるTF Tに代表されるアクティブマトリックス方式用の液晶組成物を調製する場合には有用な化合物である。

10 B群の化合物の使用量はTF T用の液晶組成物を調製する場合、液晶組成物の全重量に対して1～99重量%の範囲で任意に使用できるが、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～95重量%が適する。

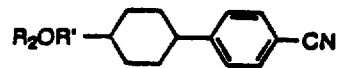
15 本発明の第二の第2成分として、一般式(V)～(IX)で表される化合物(これらの化合物を以下C群と称する)を用いることもできる。C群のうち一般式(V)～(VII)で表されるものとして、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。

20

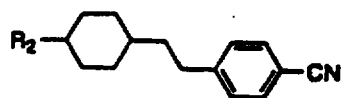
25



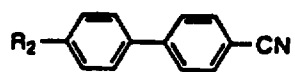
(V-1)



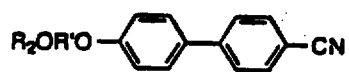
(V-2)



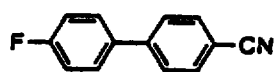
(V-3)



(V-4)



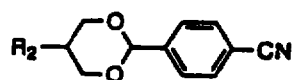
(V-5)



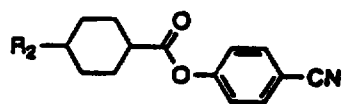
(V-6)



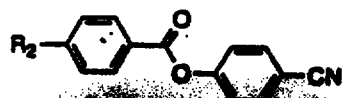
(V-7)



(V-8)



(V-9)



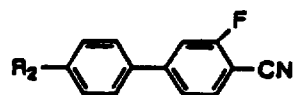
(V-10)



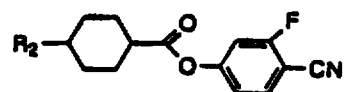
(V-11)



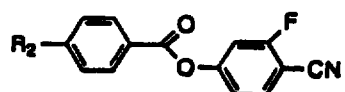
(V-12)



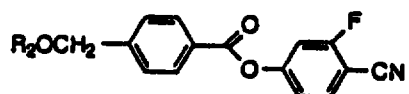
(V-13)



(V-14)



(V-15)



(V-16)



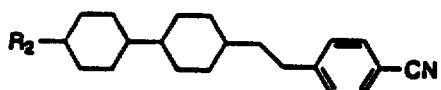
(V-17)



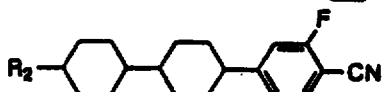
(V-18)



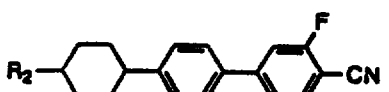
(V-19)



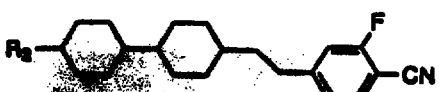
(V-20)



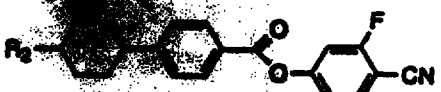
(V-21)



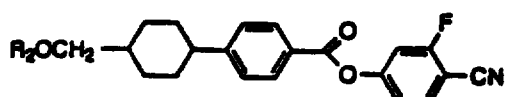
(V-22)



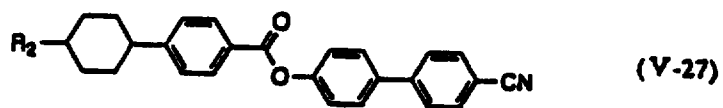
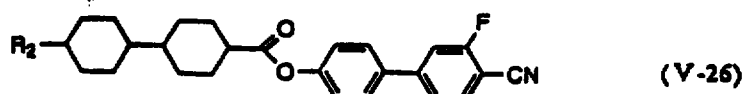
(V-23)



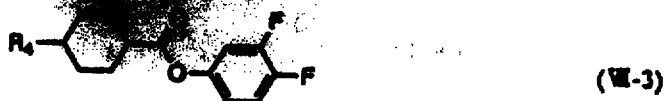
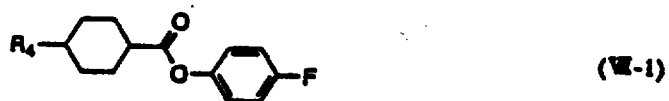
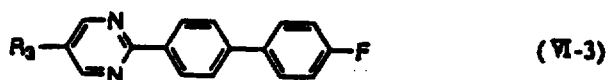
(V-24)

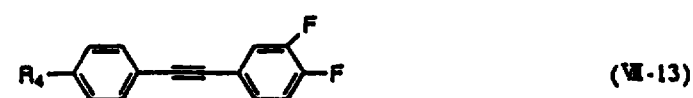
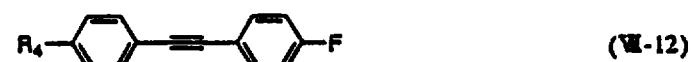
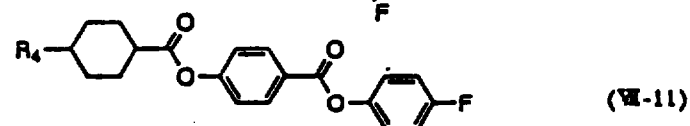
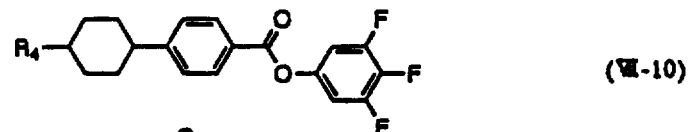
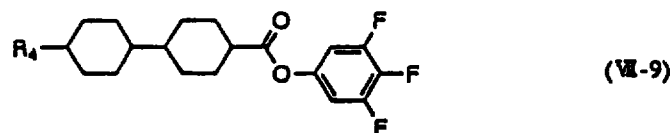
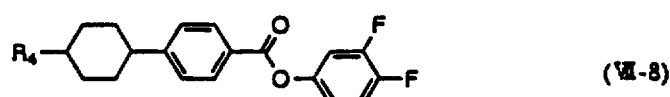
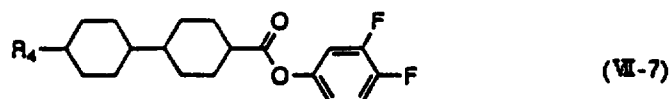
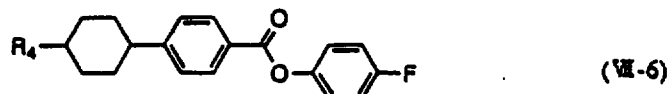
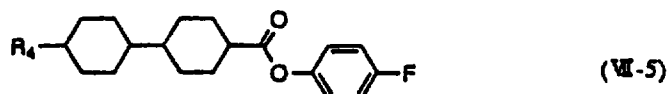
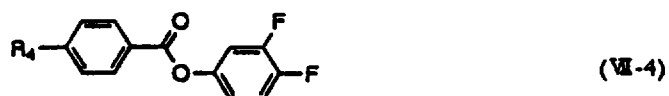


(V-25)



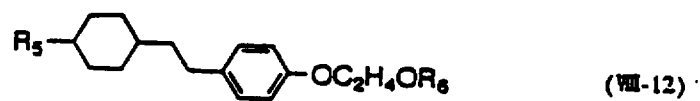
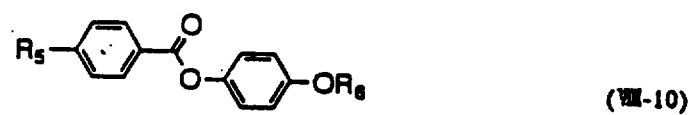
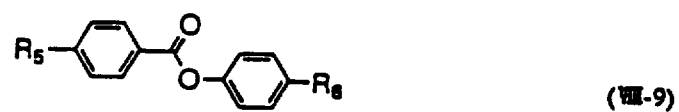
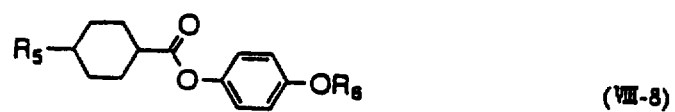
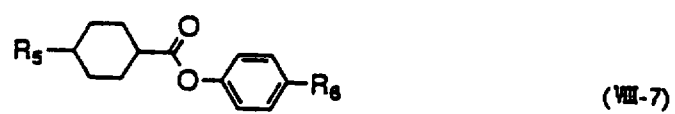
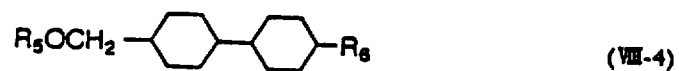
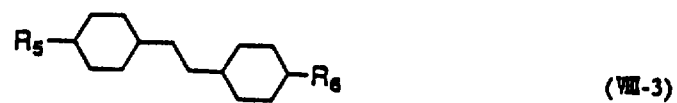
(R' はアルキレンを示す。)

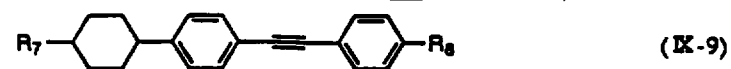
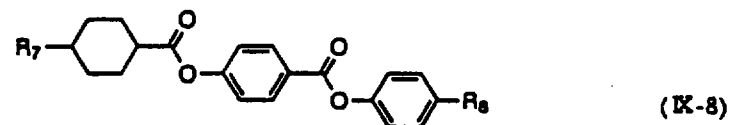
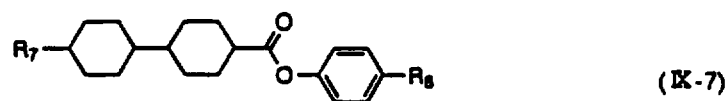
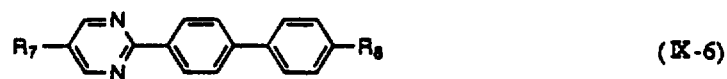
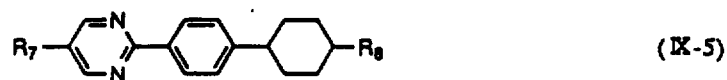
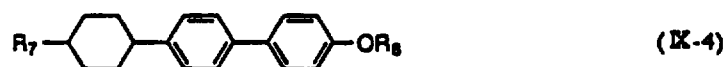
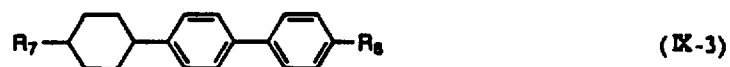
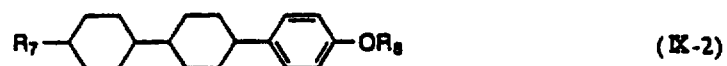
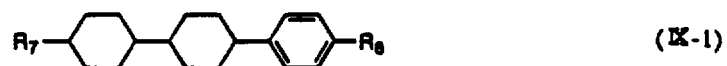
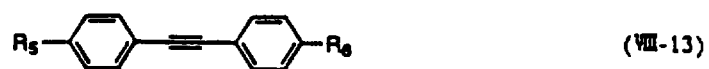


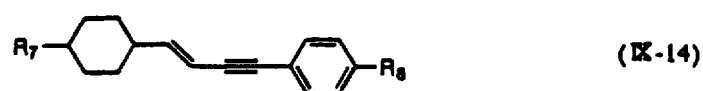
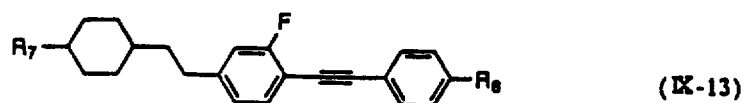
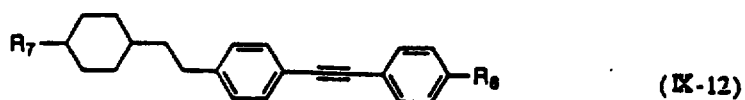
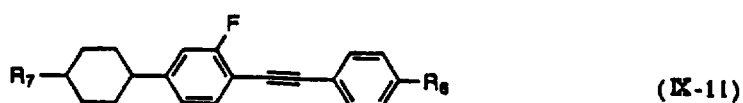


上記一般式 (V) ~ (VII) で表される化合物は誘電率異方性値が正でその値が大きく、特にしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また粘度調整、 Δn 調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的にも使用される。さらに急峻性を改良する目的にも使用される。

C群のうち一般式 (VIII) および (IX) で表される化合物として、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。







上記一般式 (VIII) および (IX) で表される化合物は、誘電率異方性値が負か
 または弱い正の化合物である。一般式 (VIII) で表される化合物は主として粘度
 低下および Δn 調整の目的で使用する事ができる。また (IX) で表される化合
 物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的および Δn 調整の目的
 で使用することができる。

C群の化合物は、スーパーツイストネマチック（STN）表示方式用の液晶組成物を調製する場合に有用な化合物であり、1～99重量%の範囲、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～95重量%の範囲で利用できる。

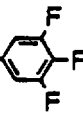
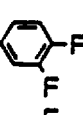
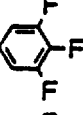
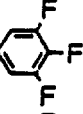
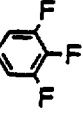
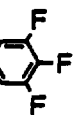
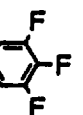
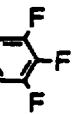
5 T F T用の液晶組成物を調製する場合には、A群の化合物とB群の化合物に加えて、さらにC群から選択される少なくとも1種の化合物を含有してもよい。またSTNおよび汎用のTN用の液晶組成物を調製する場合には、A群の化合物とC群の化合物に加えて、さらにB群から選択される少なくとも1種の化合物を含有してもよい。

10 本発明の液晶組成物は、慣用的な方法で調製される。一般には種々の成分を高い温度で互いに溶解させる方法がとられている。また本発明の液晶組成物は、適当な添加剤を添加することによって意図する用途に応じた改良がなされ、最適化される。このような添加剤は当業者によく知られており、文献等に詳細に記載されている。通常は、液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれを防ぐためのキラルドーパ剤等を添加する。

15 また本発明の液晶組成物は、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノ系およびテトラジン系等の二色性色素を添加してゲストホスト（GH）モード用の液晶組成物としても利用できる。またはネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したN C A Pや液晶中に三次元編み目状高分子を作製したポリマーネットワーク液晶表示素子（P N L C D）に代表されるポリマー分散型液晶表示素子（P D L C D）用の液晶組成物としても利用できる。その他複屈折制御（E C B）モードや動的散乱（D S）モード用の液晶組成物としても利用できる。

20 さらに本発明の液晶組成物として、以下に示すような組成例1～39を示すことができる。

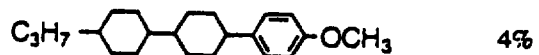
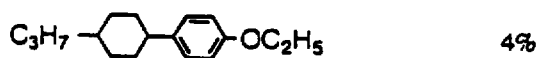
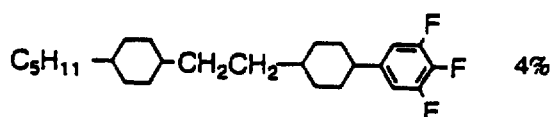
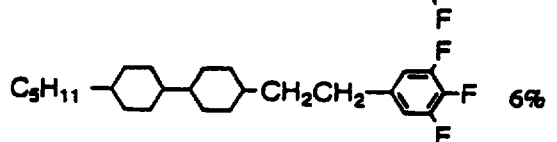
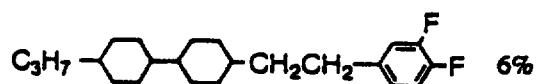
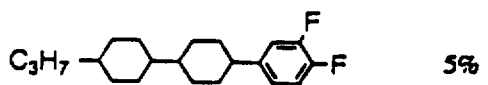
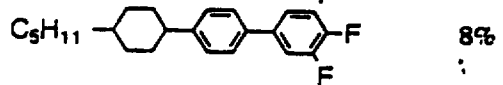
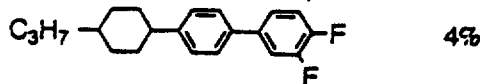
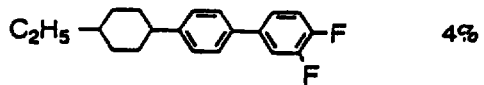
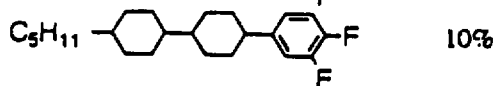
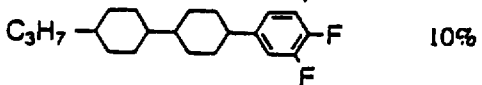
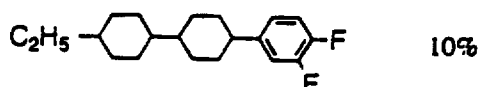
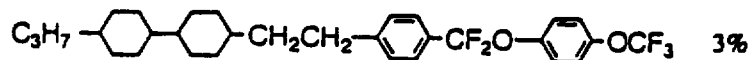
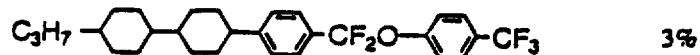
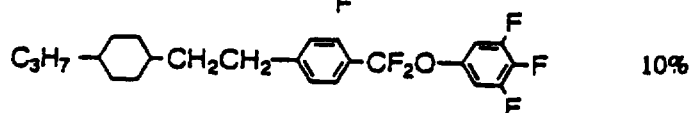
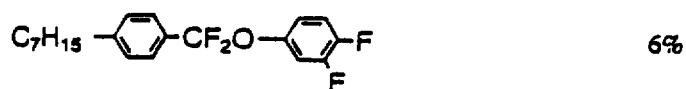
「組成例 1」

C_7H_{15} —  — CF_2O — 	5%
C_7H_{15} —  — CF_2O — 	5%
C_2H_5 —  —  — CF_2O — 	12%
C_3H_7 —  —  — CF_2O — 	12%
C_5H_{11} —  —  — CF_2O — 	12%
C_2H_5 —  —  — CF_2O — 	6%
C_3H_7 —  —  — CF_2O — 	6%
C_5H_{11} —  —  — CF_2O — 	6%
C_2H_5 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	12%
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	12%
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	12%

「組成例 2」

C_7H_{15} —  —  —CF ₂ O— 	5%	C_3H_7 —  —  —CF ₂ O—  —OCF ₃	3%
C_2H_5 —  —  —CF ₂ O— 	10%	C_2H_5 —  —  —CF ₂ O— 	4%
C_3H_7 —  —  —CF ₂ O— 	10%	C_3H_7 —  —  —CF ₂ O— 	4%
C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O— 	10%	C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O— 	4%
C_2H_5 —  —  —CF ₂ O—  —OCHF ₂	7%		
C_3H_7 —  —  —CF ₂ O—  —OCHF ₂	7%		
C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O—  —OCHF ₂	7%		
C_2H_5 —  —  —CF ₂ O—  —CF ₃	7%		
C_3H_7 —  —  —CF ₂ O—  —CF ₃	7%		
C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O—  —CF ₃	7%		
C_2H_5 —  —  —CF ₂ O—  —OCF ₃	4%		
C_3H_7 —  —  —CF ₂ O—  —OCF ₃	4%		
C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O—  —OCF ₃	3%		

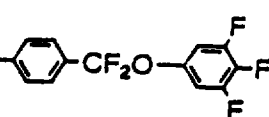
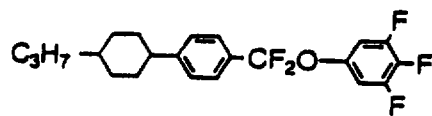
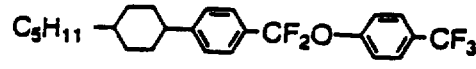
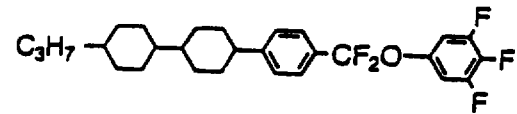
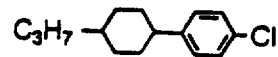
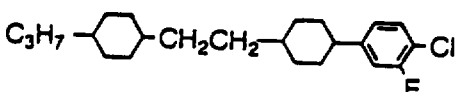
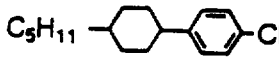
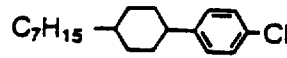
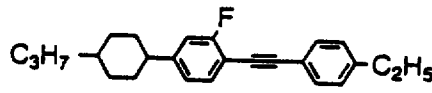
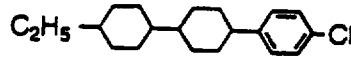
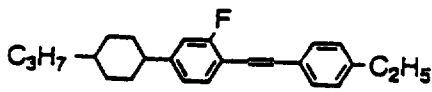
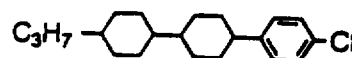
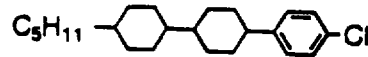
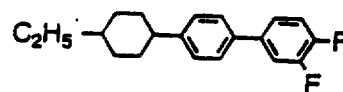
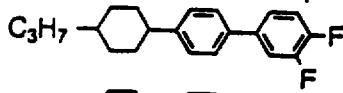
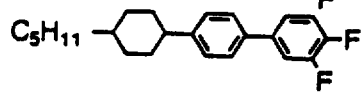
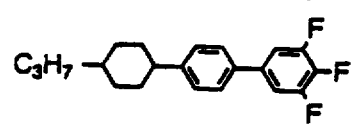
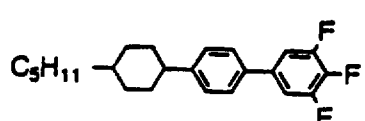
「組成例 3」



「組成例 4」

C_7H_{15} —  — CF_2O —  — OCF_3	5%		
C_5H_{11} —  —  — CF_2O —  — OCF_3	6%		
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  — OCF_3	6%		
C_3H_7 —  —  —  — CF_2O —  — OCF_3	2%		
C_3H_7 —  —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  — CF_3	2%		
C_7H_{15} —  — 	3%	C_2H_5 —  —  —  —F	2%
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 — 	5%	C_3H_7 —  —  —  —F	2%
C_2H_5 —  —  — 	11%	C_5H_{11} —  —  —  —F	2%
C_3H_7 —  —  — 	11%	C_3H_7 —  —  —  —F	3%
C_5H_{11} —  —  — 	11%	C_3H_7 —  —  —  — CH_3	3%
C_2H_5 —  — CH_2CH_2 —  — 	4%		
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — 	2%		
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — 	4%		
C_2H_5 —  —  — 	4%		
C_3H_7 —  —  — 	4%		
C_5H_{11} —  —  — 	8%		

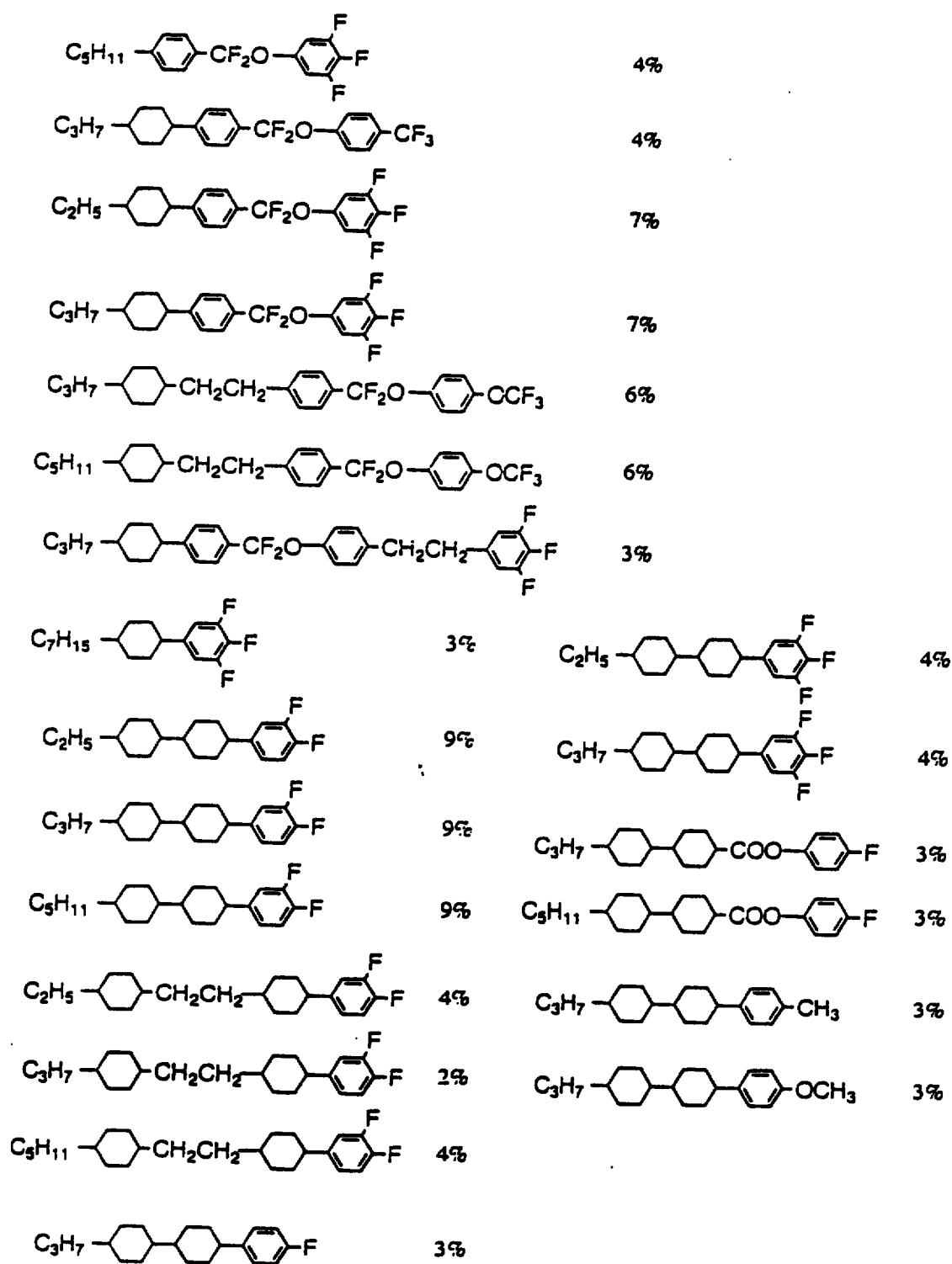
「組成例 b」

C_7H_{15} - 	4%		
C_3H_7 - 	5%		
C_5H_{11} - 	4%		
C_3H_7 - 	3%		
C_3H_7 - 	3%	C_3H_7 - 	3%
C_5H_{11} - 	3%		
C_7H_{15} - 	3%	C_3H_7 - 	2%
C_2H_5 - 	6%	C_3H_7 - 	2%
C_3H_7 - 	6%		
C_5H_{11} - 	6%		
C_2H_5 - 	6%		
C_3H_7 - 	6%		
C_5H_{11} - 	12%		
C_3H_7 - 	13%		
C_5H_{11} - 	13%		

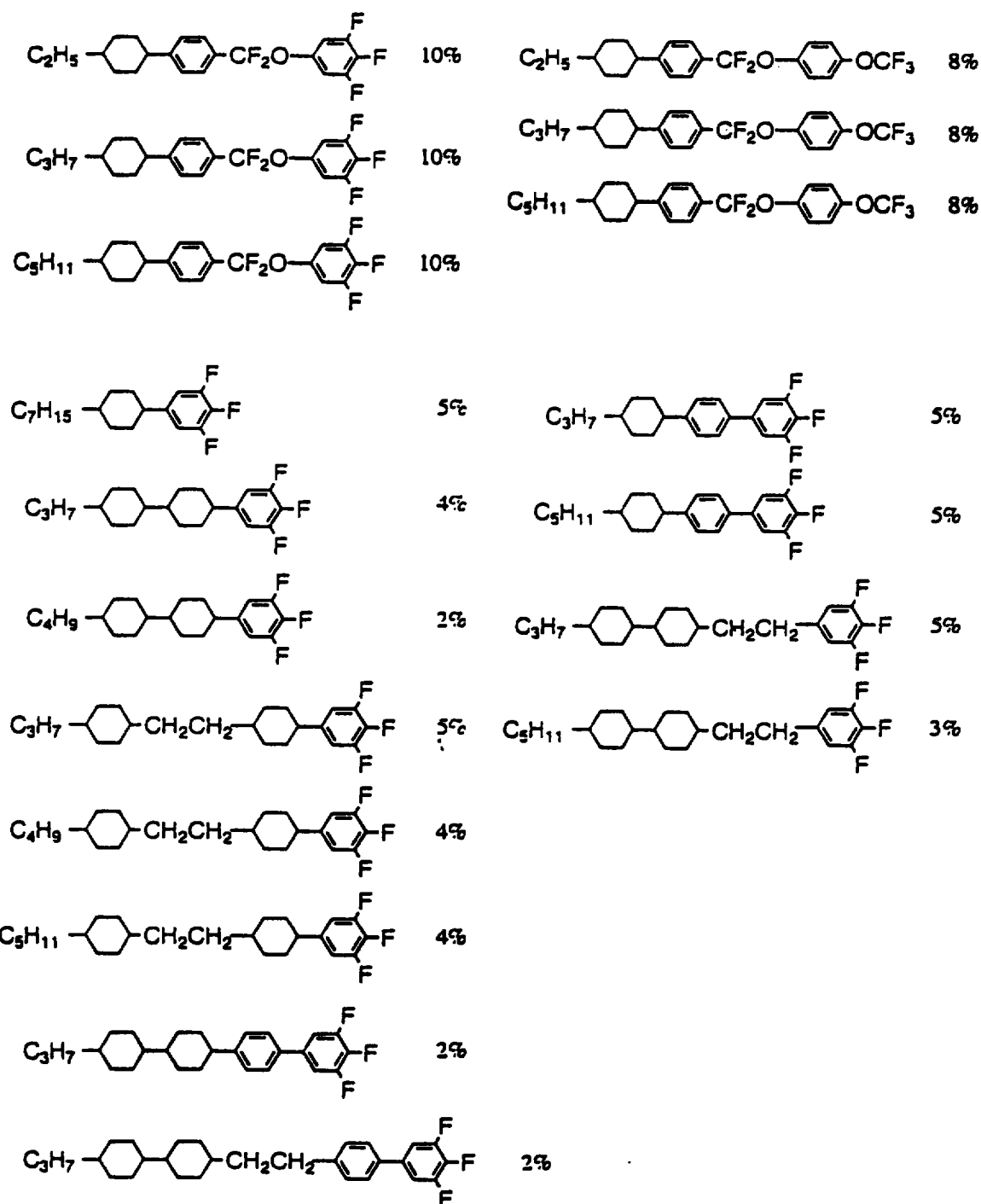
「組成例 6」

C_7H_{15} —  — CF_2O —  — OCF_3	5%		
C_3H_7 —  —  — CF_2O — 	7%		
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	7%		
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	7%		
C_3H_7 —  —  — CF_2O —  — CH_2CH_2 —  — CF_3	2%		
C_3H_7 —  —  — CF_2O —  — CH_2CH_2 —  — OCF_3	2%		
C_2H_5 —  —  — 	3%	C_3H_7 —  —  — CH_2CH_2 — 	10%
C_3H_7 —  —  — 	3%	C_5H_{11} —  —  — CH_2CH_2 — 	5%
C_5H_{11} —  —  — 	6%	C_3H_7 —  —  — 	5%
C_2H_5 —  —  — 	3%	C_5H_{11} —  —  — 	5%
C_3H_7 —  —  — 	3%	C_3H_7 —  —  —  —Cl	3%
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — 	5%	C_5H_{11} —  —  —  —Cl	3%
C_4H_9 —  — CH_2CH_2 —  — 	5%		
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — 	5%		
C_3H_7 —  —  — 	3%		
C_4H_9 —  —  — 	3%		

「組成例 7」



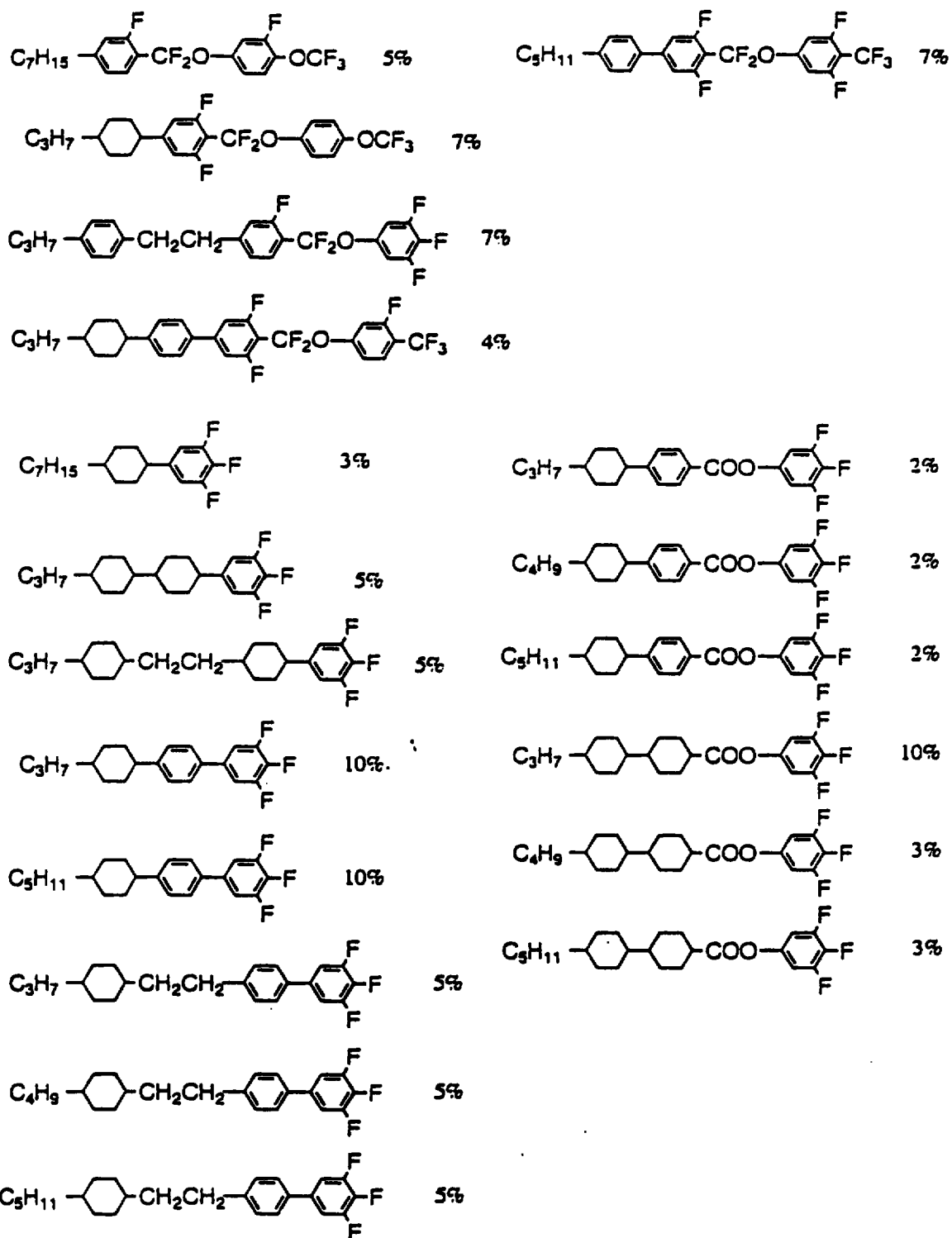
「組成例 8」



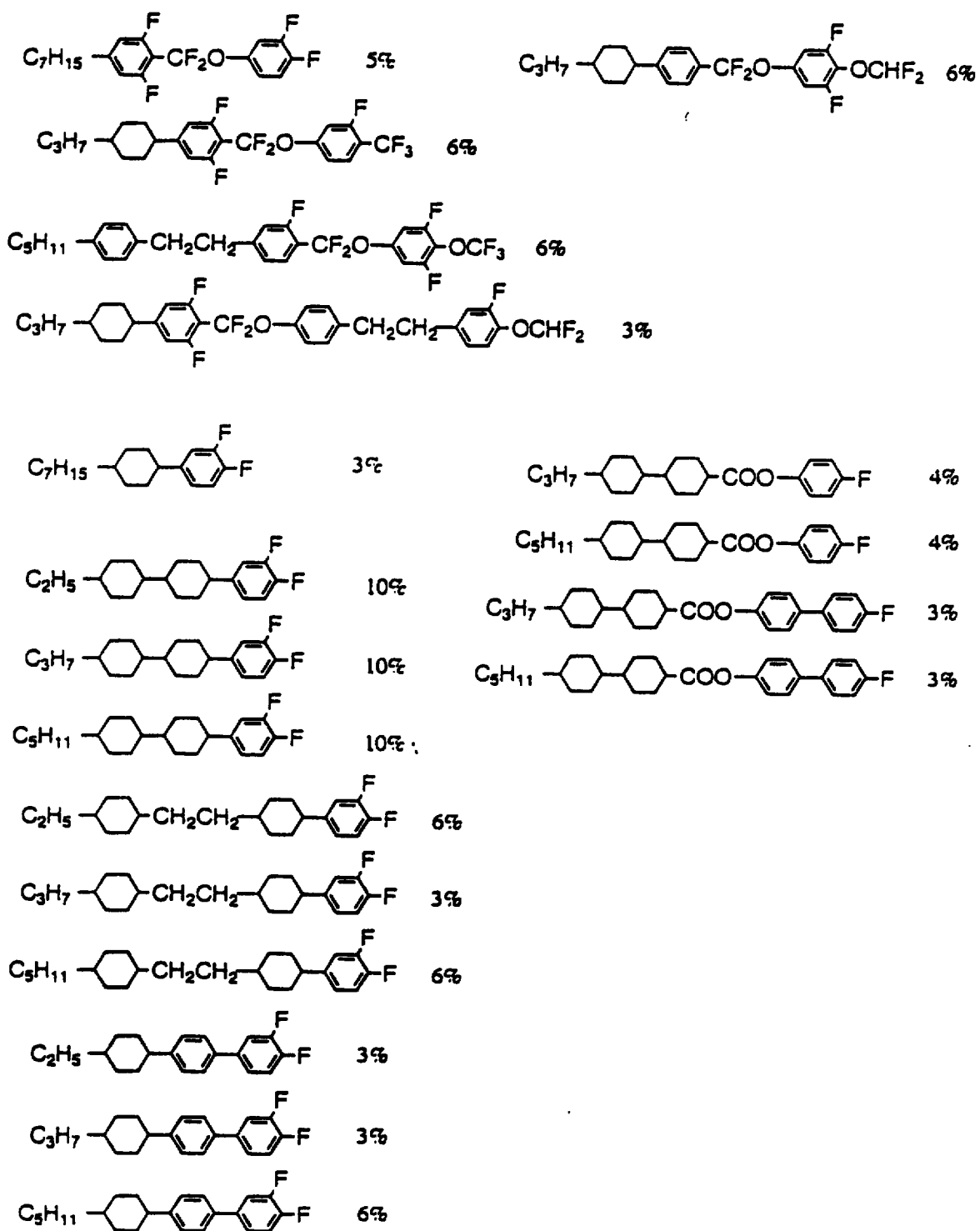
「組成例 9」

	2%		
	4%		
	4%		
	5%		4%
	10%		3%
	10%		3%
	10%		3%
	6%		4%
	3%		4%
	6%		
	5%		
	5%		
	5%		
	4%		

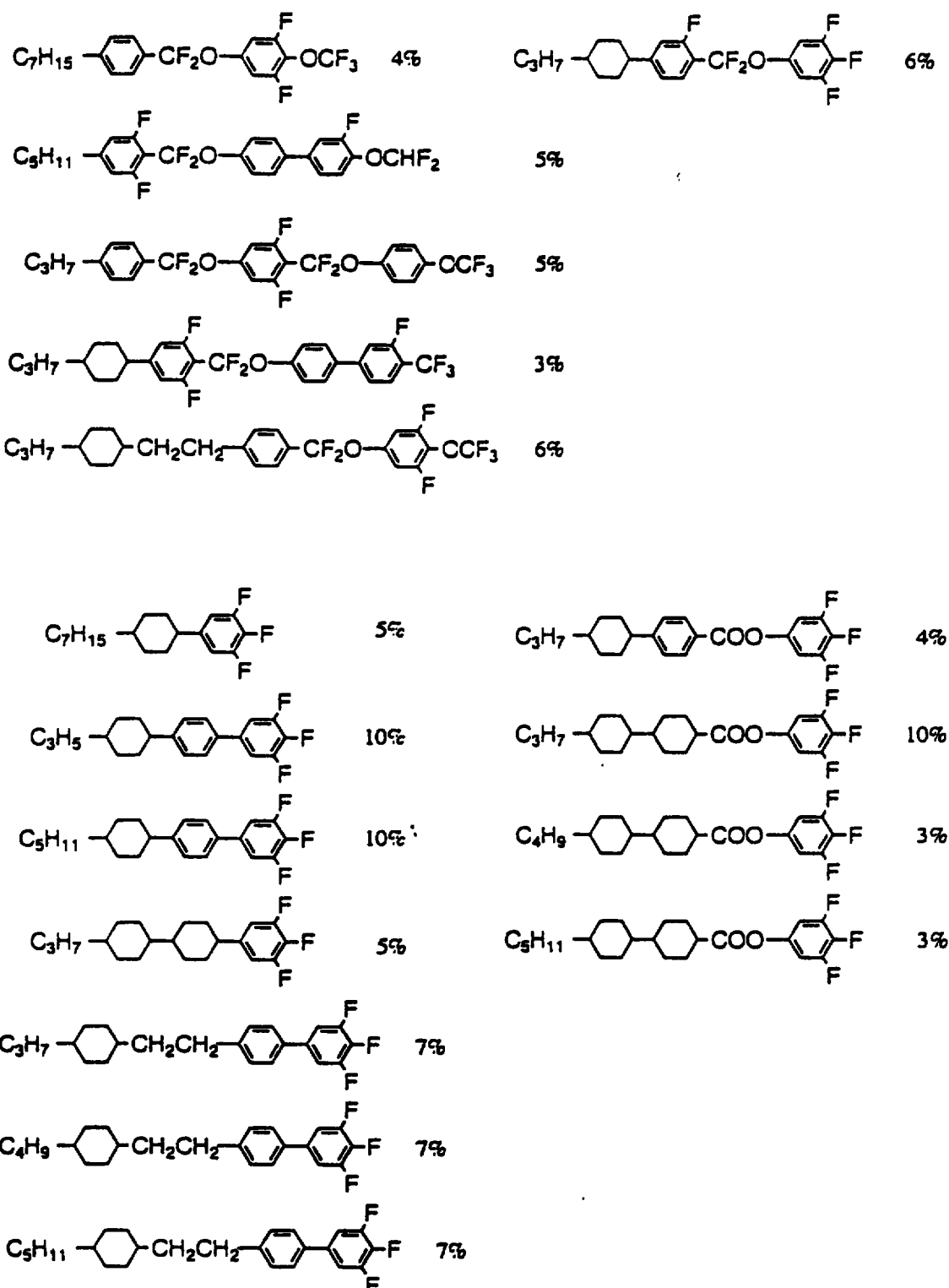
「組成例 10」



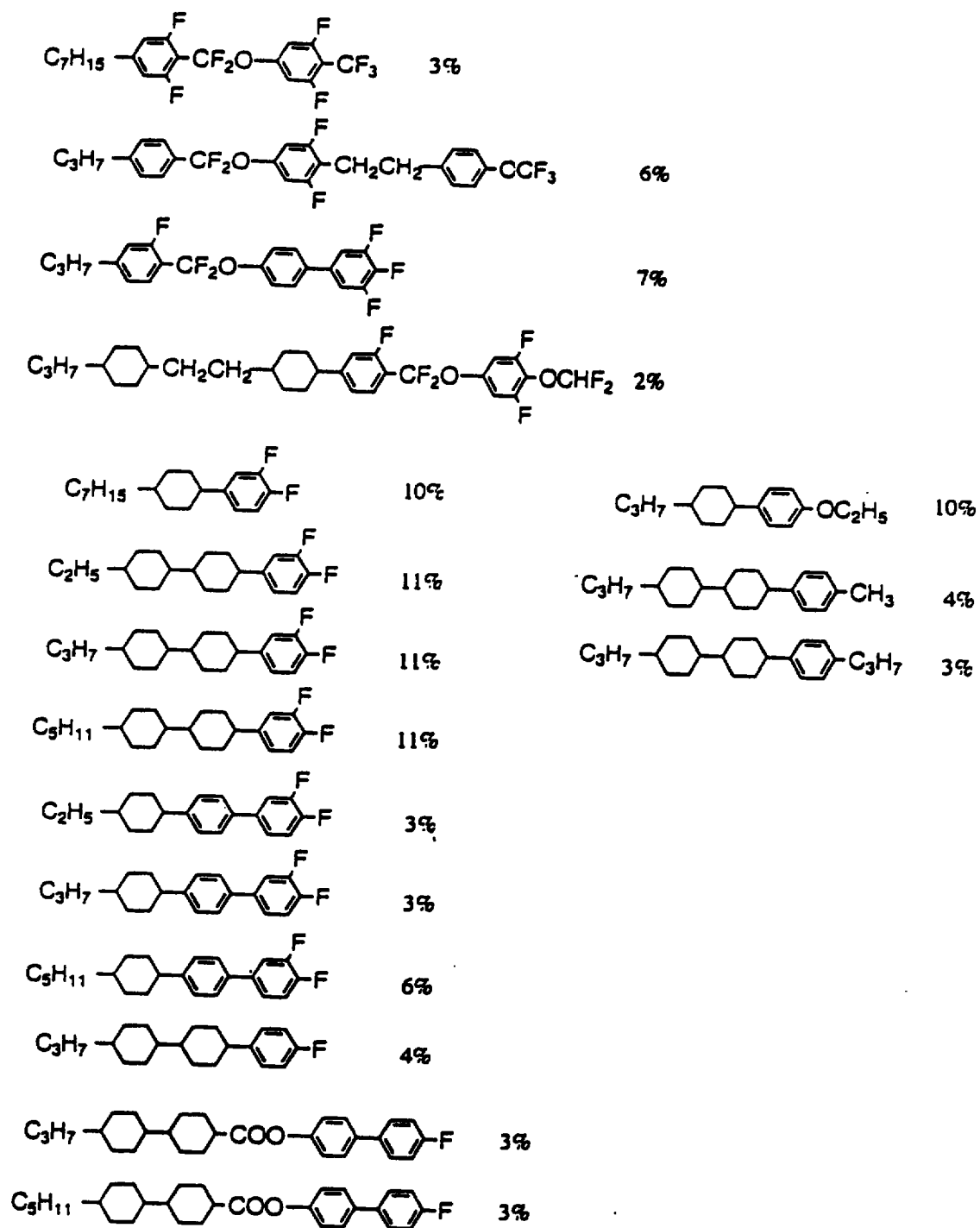
「組成例 1 1」



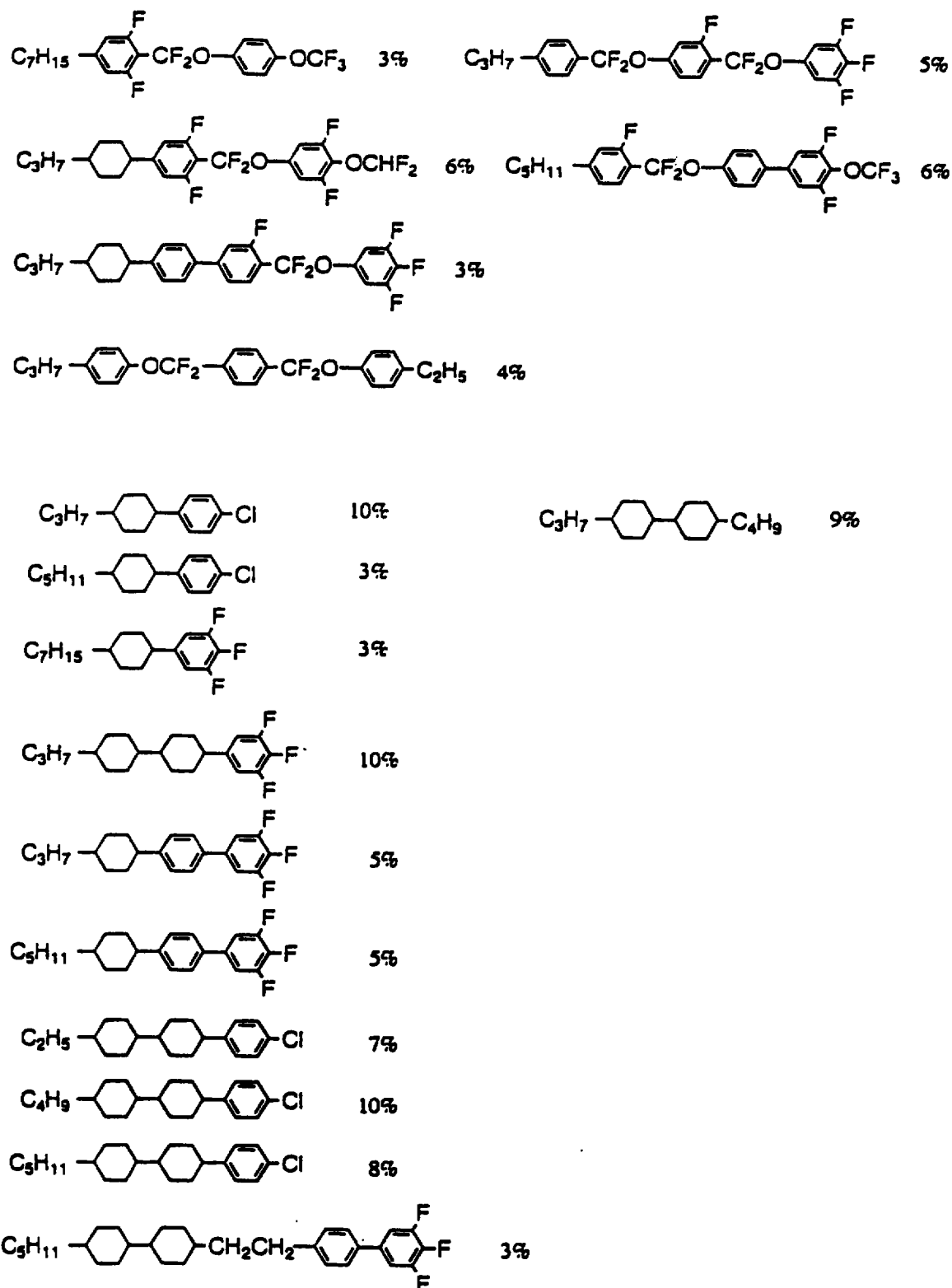
「組成例 1 2」



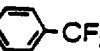
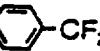
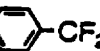
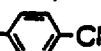
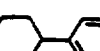
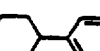
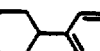
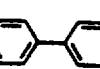
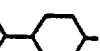
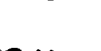
「組成例 13」



「組成例 1 4」



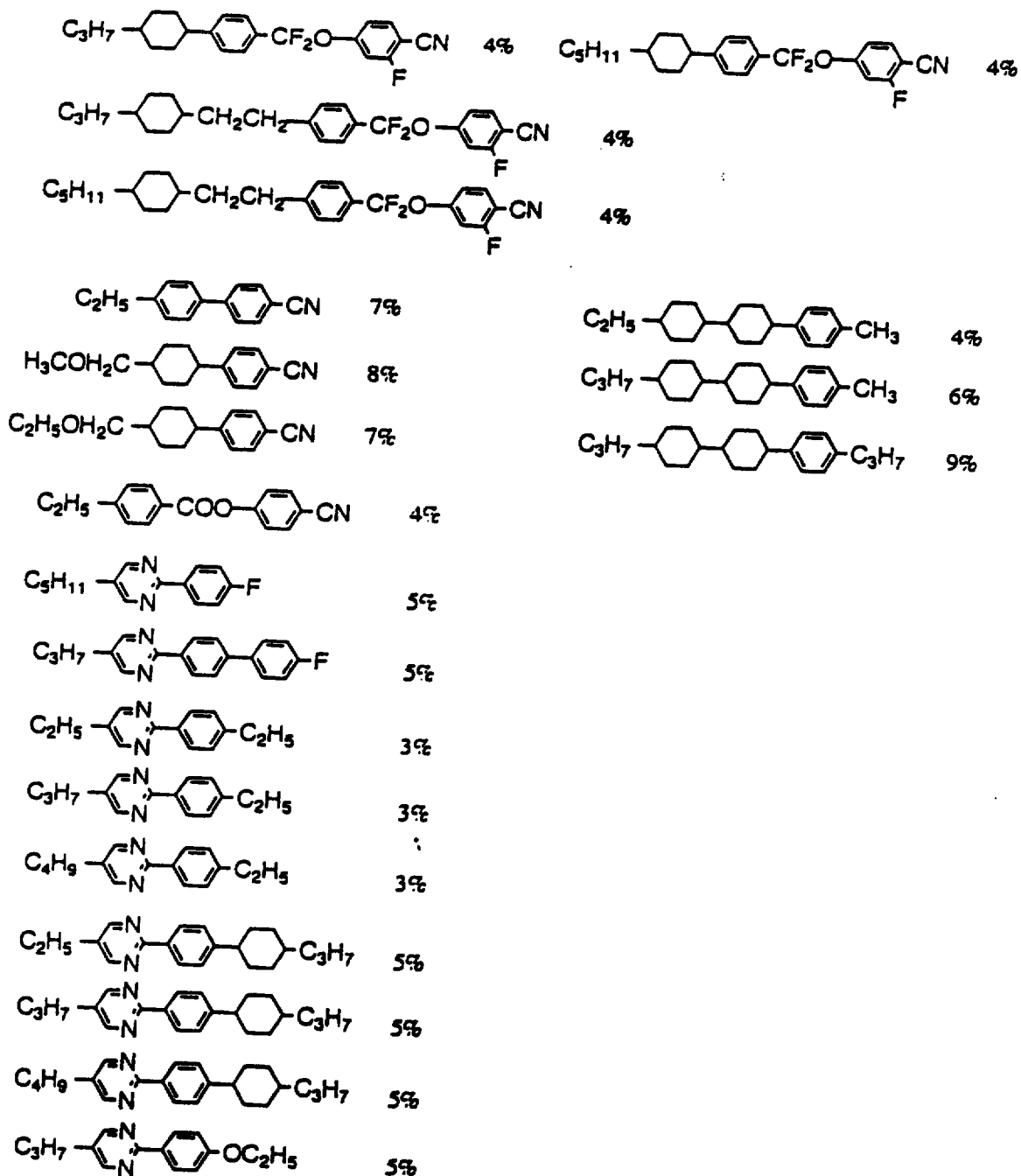
「組成例 15」

C_2H_5 —  —  —CF ₂ O— 	6%		
C_3H_7 —  —  —CF ₂ O— 	6%		
C_5H_{11} —  —  —CF ₂ O— 	6%		
$C_3H_7OH_2C$ —  —COO— 	5%	C_3H_7 —  —  — 	6%
C_2H_5 —  — 	5%	C_3H_7 —  —  — 	3%
C_3H_7 —  — 	15%		
C_2H_5 —  —  — 	5%		
C_3H_7 —  —  — 	5%		
C_5H_{11} —  —  — 	5%		
C_3H_7 —  —  — 	5%		
C_3H_7 —  —  —C ₄ H ₉	10%		
C_3H_7 —  —  —C ₅ H ₁₁	3%		
C_2H_5 —  —  — 	3%		
C_3H_7 —  —  — 	3%		
C_4H_9 —  —  — 	3%		
C_4H_9 —  —  — 	3%		
C_5H_{11} —  —  — 	3%		

「組成例 16」

C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  —CN	5%	
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  —CN	5%	
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  —CN	5%	
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O —  —CN	5%	
 —  —  —CN	7%	C_3H_7 —  —  —  — CH_3 4%
 —  —  —CN	7%	
C_3H_7 —  —  —CN	5%	
C_3H_7 —  —  —  —CN	5%	
C_3H_7 —  —  —  —F	8%	
C_2H_5 —  —  —  — C_3H_7	4%	
C_3H_7 —  —  —  — C_3H_7	4%	
C_4H_9 —  —  —  — C_3H_7	4%	
C_3H_7 —  —  — C_4H_9	10%	
H_3COH_2C —  —  — C_3H_7	6%	
C_2H_5 —  —  —  — CH_3	4%	
H_3C —  —  —  — C_6H_{13}	8%	
C_4H_9 —  —  —  — C_4H_9	4%	

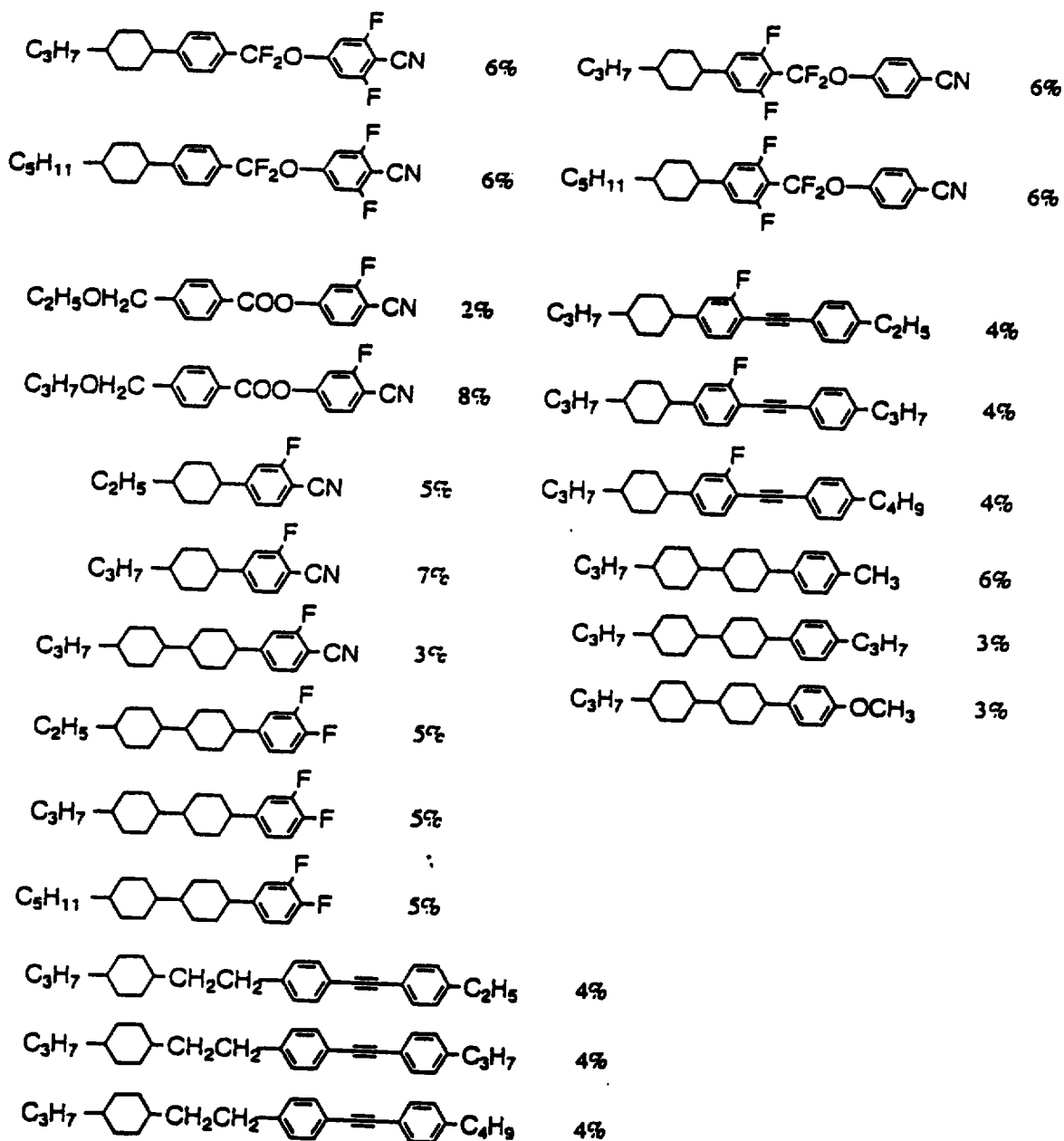
「組成例 17」



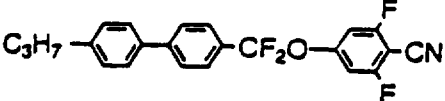
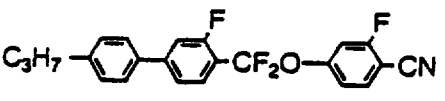
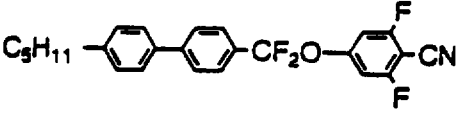
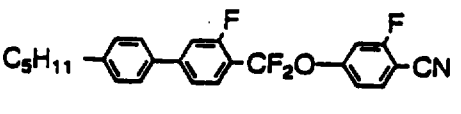
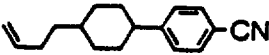
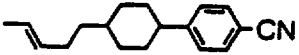
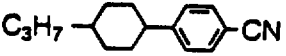
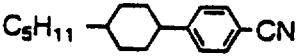
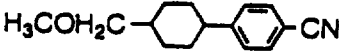
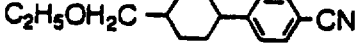
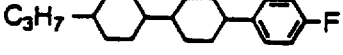
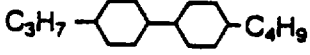
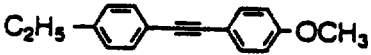
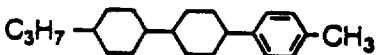
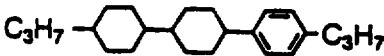
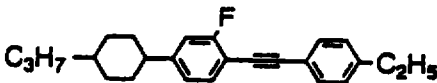
「組成例 18」

C_2H_5 —  —CH ₂ CH ₂ —  —CF ₂ O—  —CN	5%		
C_3H_7 —  —CH ₂ CH ₂ —  —CF ₂ O—  —CN	5%		
C_5H_{11} —  —CH ₂ CH ₂ —  —CF ₂ O—  —CN	5%		
C_3H_7 —  —  —F	6%	C_3H_7 —  —  —  —CH ₃	7%
C_3H_7 —  —  —  —F	4%	C_3H_7 —  —  —  —C ₃ H ₇	7%
C_4H_9 —  —  —  —F	4%		
C_5H_{11} —  —  —  —F	4%		
C_2H_5 —  —  —C ₂ H ₅	6%		
C_3H_7 —  —  —C ₂ H ₅	6%		
C_4H_9 —  —  —C ₂ H ₅	6%		
C_3H_7 —  —COO—  —OC ₄ H ₉	6%		
C_4H_9 —  —COO—  —OC ₂ H ₅	6%		
C_5H_{11} —  —COO—  —OCH ₃	6%		
C_2H_5 —  —CH ₂ CH ₂ —  —  —  —C ₄ H ₉	4%		
C_3H_7 —  —CH ₂ CH ₂ —  —  —  —C ₄ H ₉	4%		
C_3H_7 —  —  —COO—  —  —CN	3%		
C_5H_{11} —  —  —COO—  —  —CN	3%		
C_3H_7 —  —  —COO—  —  —CN	3%		

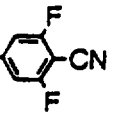
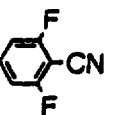
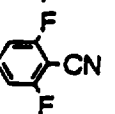
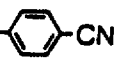
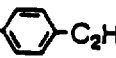
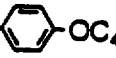
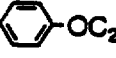
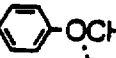
「組成例 19」



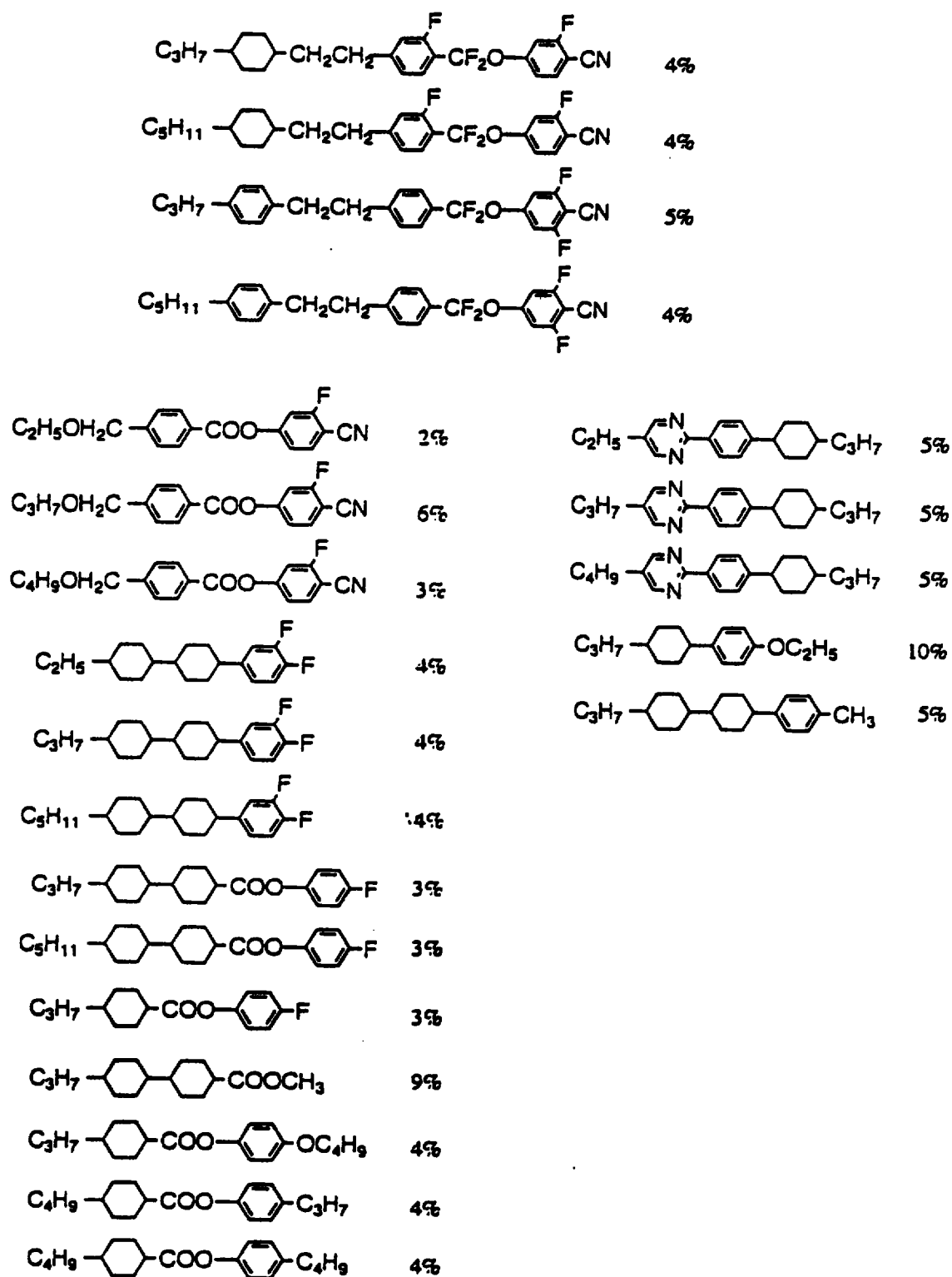
「組成例 20」

	4%		4%
	4%		4%
	8%		
	8%		
	13%		
	7%		
	4%		
	4%		
	4%		
	4%		
	8%		
	6%		
	10%		
	4%		
	4%		

「組成例 2 1」

C_2H_5 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	6%
C_3H_7 —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	6%
C_5H_{11} —  — CH_2CH_2 —  — CF_2O — 	6%
C_2H_5 —  — COO — 	5%
C_2H_5 —  —  — CN	11%
C_3H_7 —  —  — CN	5%
H_3CO —  — COO — 	10%
C_3H_7 —  — COO — 	10%
C_4H_9 —  — COO — 	10%
C_5H_{11} —  — COO — 	10%
C_3H_7 —  —  — COO — 	5%
C_3H_7 —  —  — COO — 	5%
C_5H_{11} —  —  — COO — 	5%
C_3H_7 —  — COO —  — COO — 	3%
C_3H_7 —  — COO —  — COO — 	3%

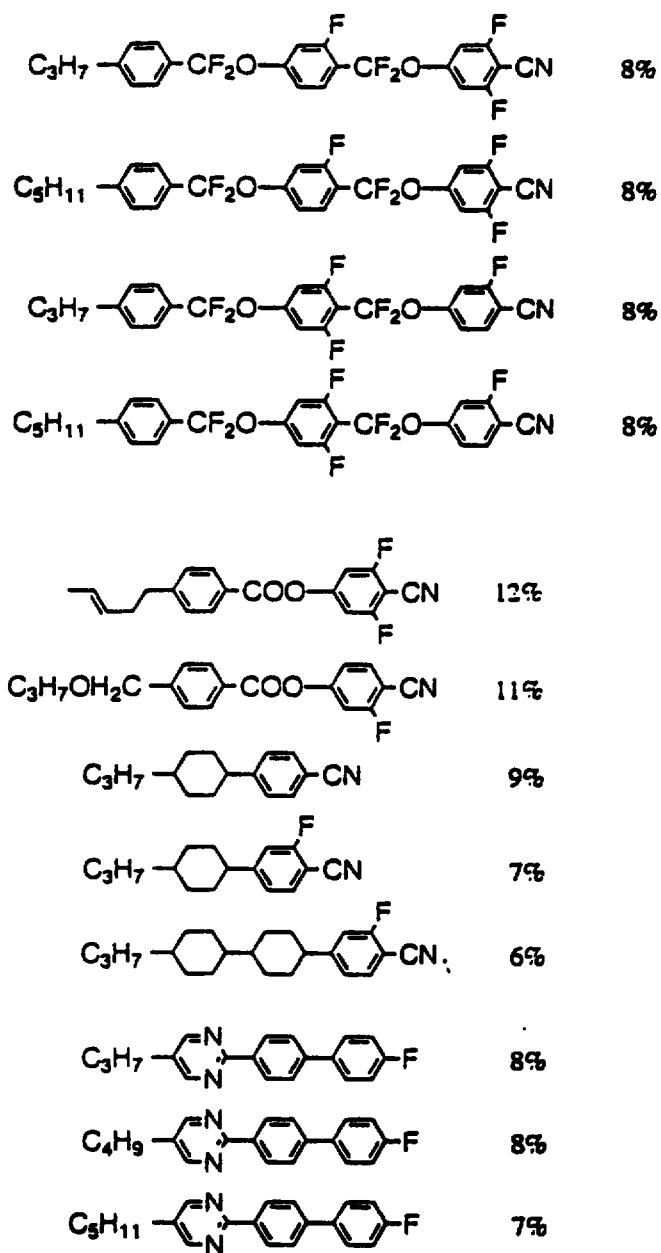
「組成例 2 2」



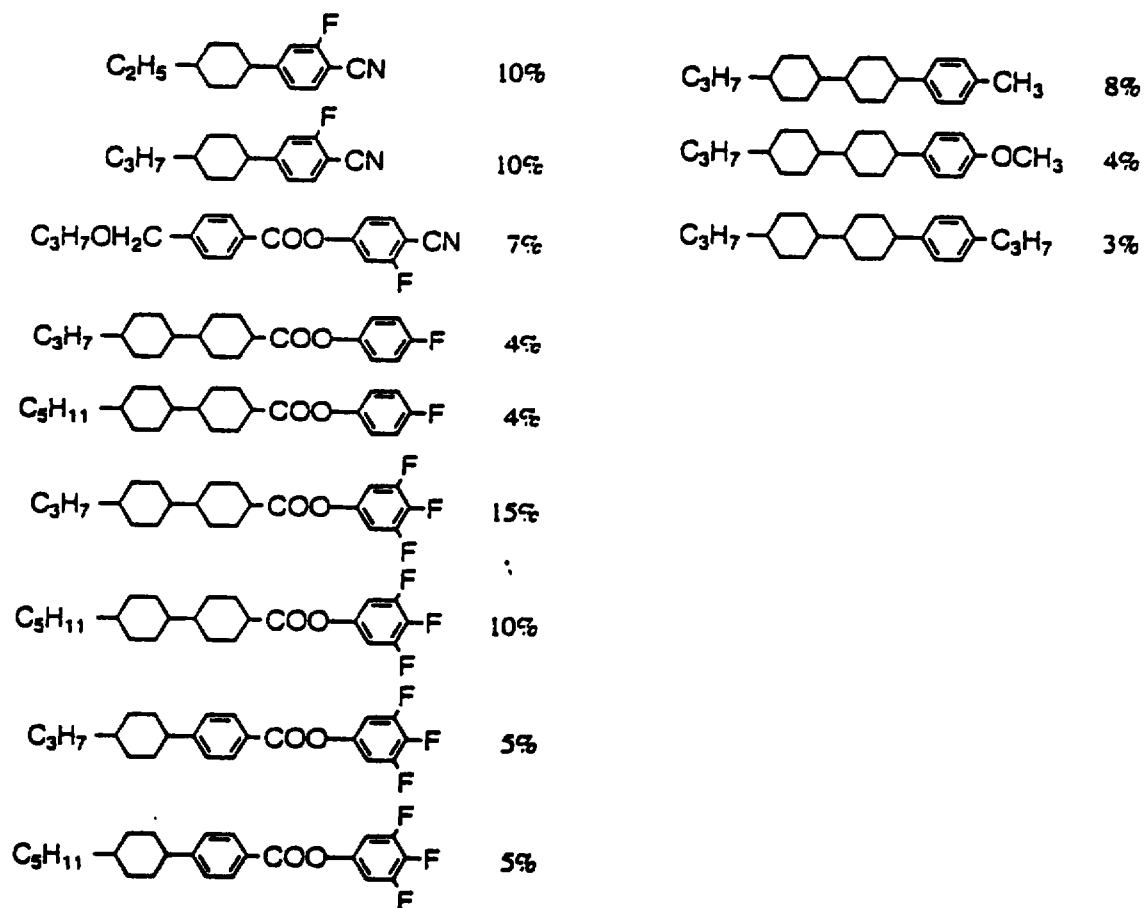
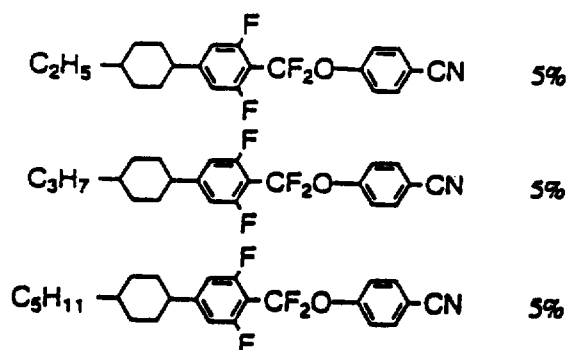
「組成例 2 3」

	5%
	5%
	5%
	4%
	4%
	5%
	9%
	9%
	9%
	7%
	6%
	6%
	8%
	6%
	6%
	6%

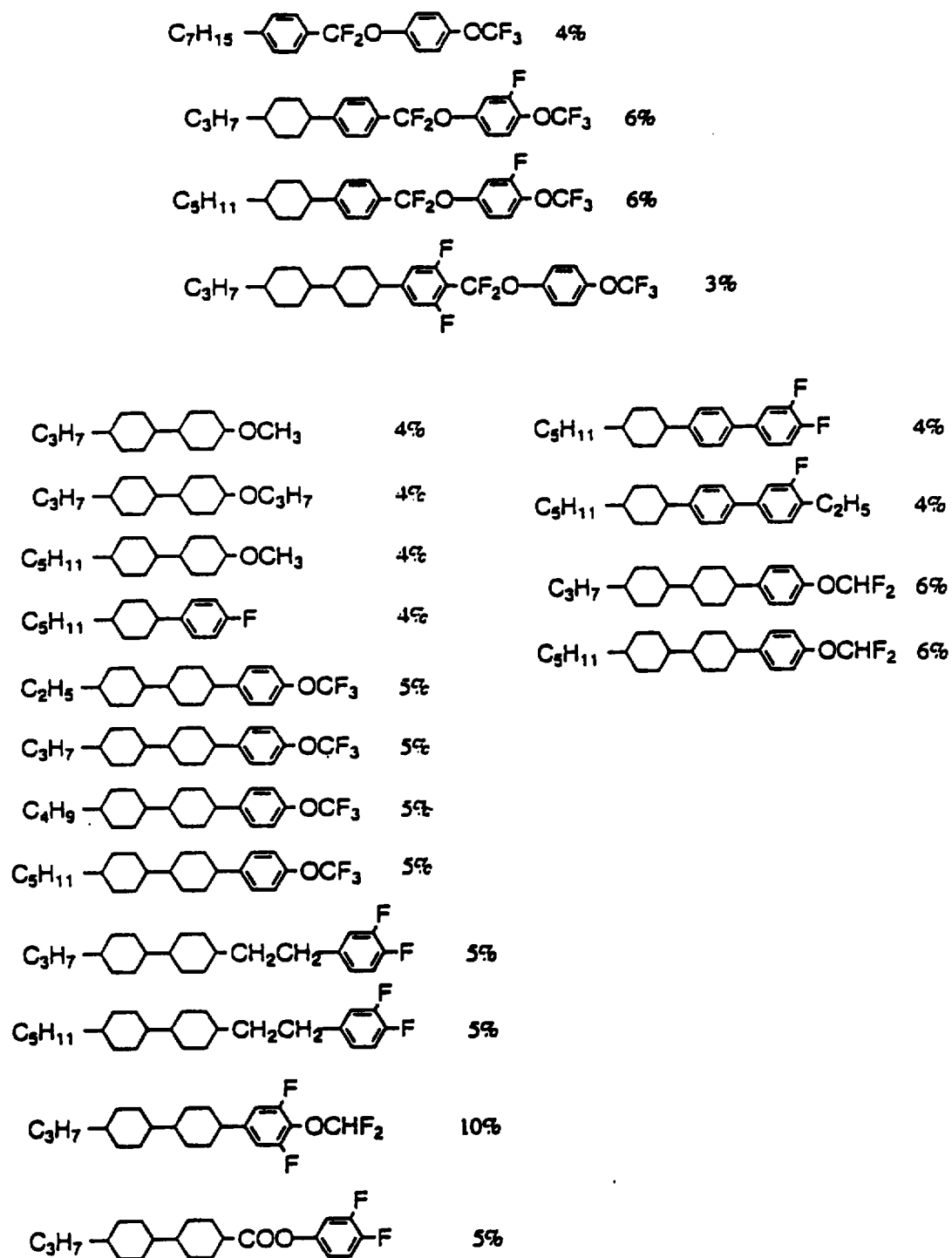
「組成例 2 4」



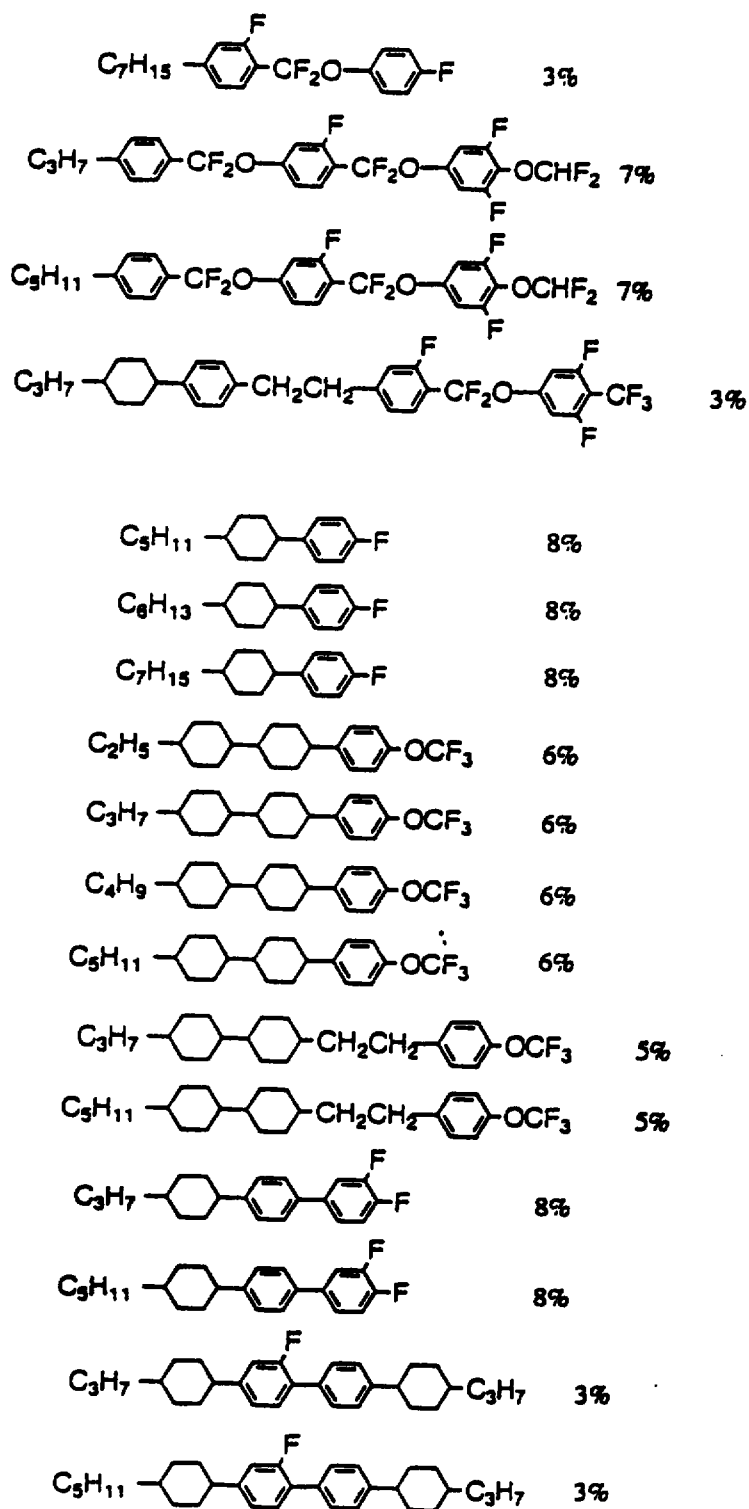
「組成例 25」



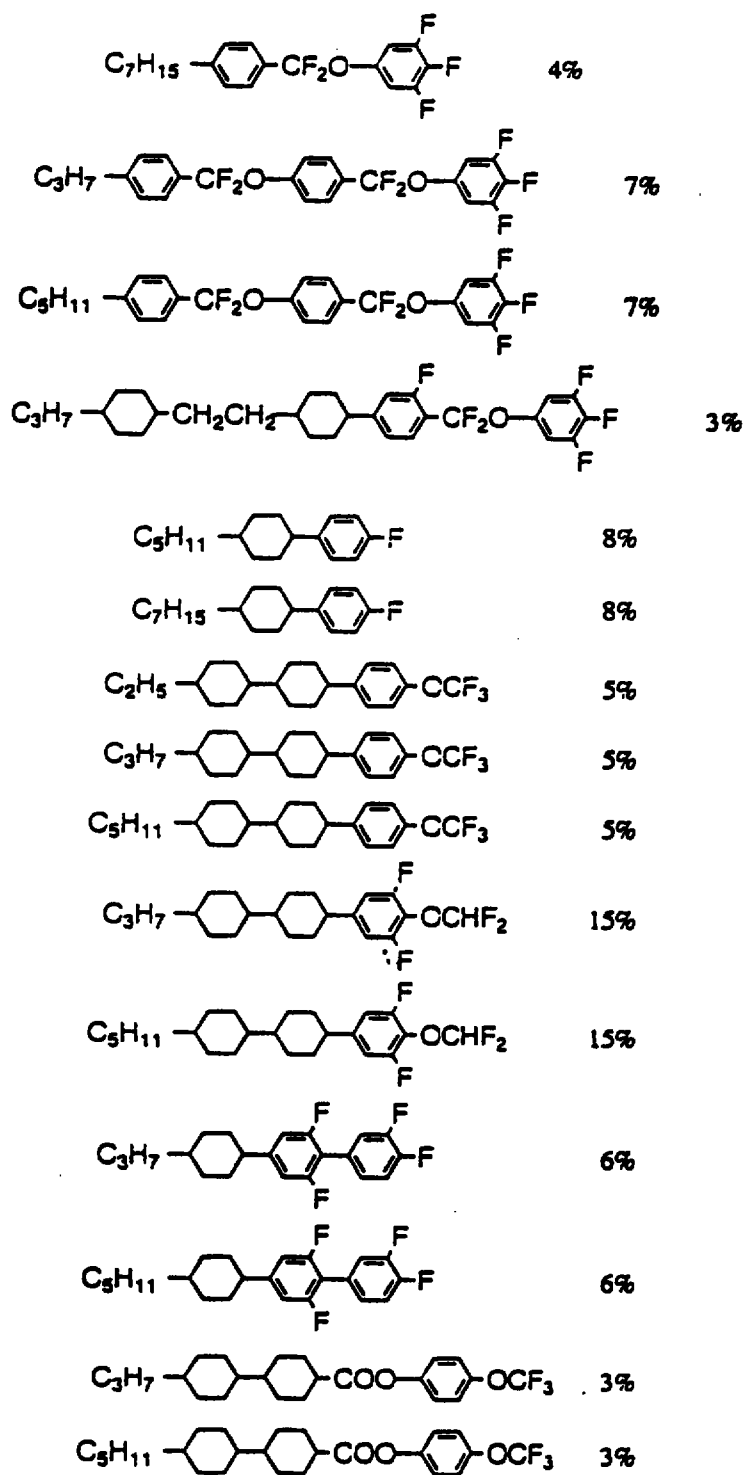
「組成例 26」



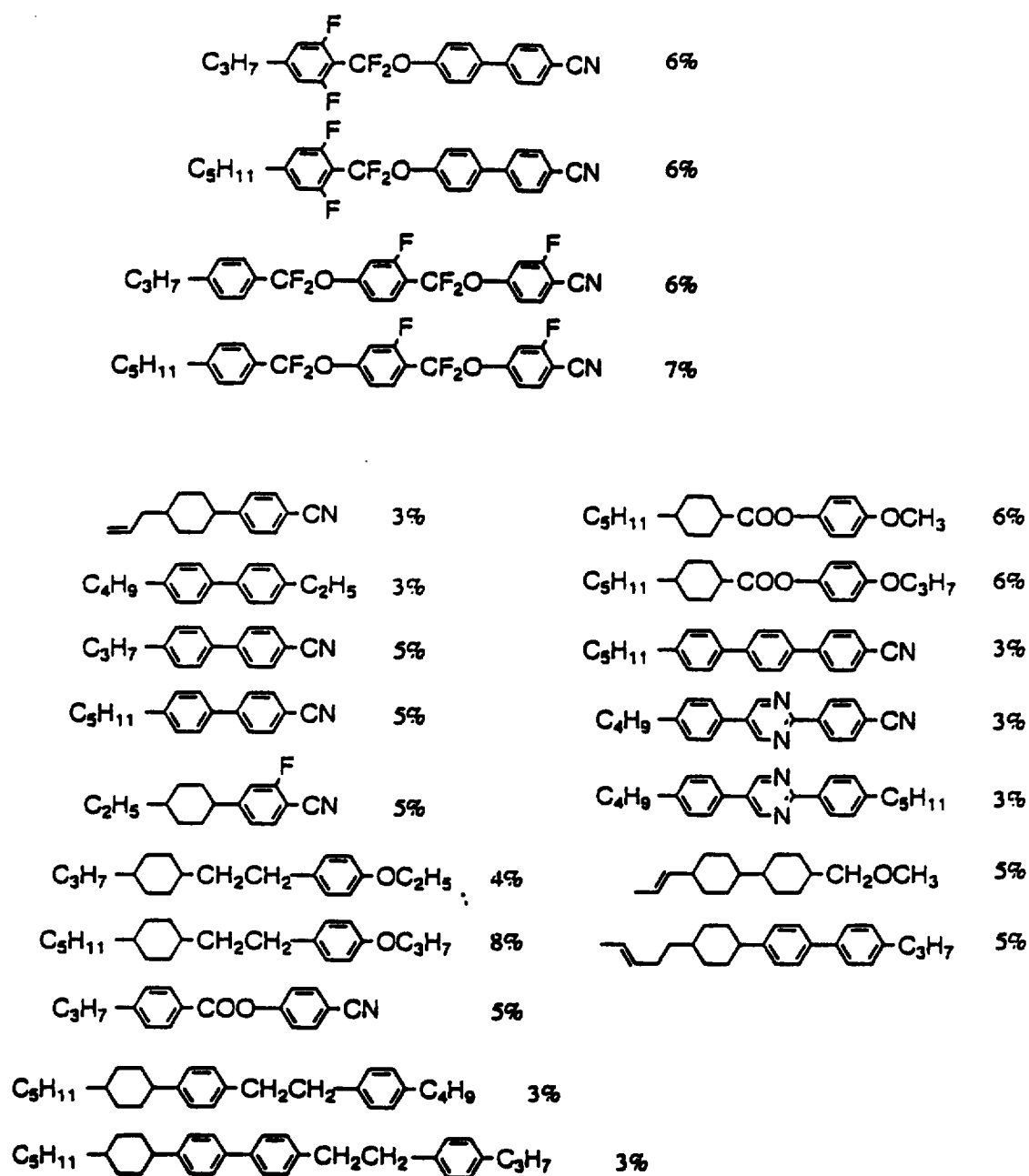
「組成例 27」



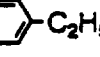
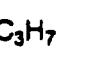
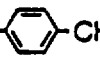
「組成例 28」



「組成例 29」



「組成例 30」

C_3H_7 -  -  - CF_2O -  -CN	5%		
C_5H_{11} -  -  - CF_2O -  -CN	5%		
C_3H_7 -  -  - CF_2O -  -CN	5%		
C_5H_{11} -  -  - CF_2O -  -CN	5%		
C_4H_9 -  - COO -  -F	5%	C_3H_7 -  -  $\equiv$  - C_2H_5	10%
C_5H_{11} -  - COO -  -F	5%	 -  -  - C_3H_7	3%
C_2H_5 -  - COO -  -CN	4%	 -  -  -  - CH_3	3%
C_3H_7 -  - COO -  -CN	4%		
C_4H_9 -  - COO -  -CN	6%		
C_5H_{11} -  - COO -  -CN	6%		
$\text{H}_3\text{COC}_3\text{H}_8$ -  -  -CN	6%		
C_3H_7 -  -  - COO -  -F	4%		
C_5H_{11} -  -  - COO -  -F	4%		
C_2H_5 -  -  - COO -  -CN	5%		
C_3H_7 -  -  - COO -  -CN	5%		
C_4H_9 -  -  - COO -  -CN	5%		
C_5H_{11} -  -  - COO -  -CN	5%		

本発明のジフルオロオキシメタン誘導体は「従来の技術」の項に示した類似の構造を有する化合物と比較し、非常に大きな誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) を有すると共に、粘性に関しては同一の分子末端置換基を有する化合物と比較し著しく低粘性であり、アクティブマトリックス方式やSTN方式をはじめ種々のモードにおける低電圧用液晶性化合物として優れた特性を有する化合物である。また本発明のジフルオロオキシメタン誘導体は、他の多くの液晶性化合物、すなわちフッ素系の化合物をはじめとし、エステル系、シッフ塩基系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、ビスシクロヘキサン系、複素環系を含む既存の液晶性化合物との相溶性が良く、特に低温における相溶性に優れた特性を有する。さらに本発明の化合物を液晶組成物の成分として加えることにより粘性の向上を抑制しつつ駆動電圧（しきい値電圧）を著しく低下させることができる。

以下、実施例により本発明の化合物の製造方法および使用例についてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は、本発明を限定するためのものではない。尚、各実施例中においてCrは結晶、Nはネマチック相、Sはスメクチック相、Isoは等方性液体を表し、相転位温度の単位は全て℃である。

実施例 1

ジフルオロ（4-プロピルフェニル）-（3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ）メタン〔（I）式において $R=C_3H_7$ 、 l, m および n は0であり Z_1, Z_2 および Z_3 は共有結合、 $L_1=L_2=H$ 、 $L_3=L_4=F$ 、 $X=F$ のもの〕の製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-プロピル安息香酸15.0g(91.4mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド（以下DCCと略す）22.6g(109.7mmol)および4-ジメチルアミノピリジン（以下DMA Pと略す）0.4g(3.3mmol)をジクロロメタン200mlに溶解し室温下攪拌しながら3, 4, 5-トリフルオロフェノール16.2g(109.7mmol)を5分で滴下し、滴下後18時間室温下で攪拌した。反応溶液に水100mlを添加し反応を終了した。ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、水層をさらにジクロロメタン100mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2、「x2」は2回繰返しの意味、以下同じ)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlお

よ水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して、反応物を25.8g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し無色結晶物22.8gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロー(4-プロピルフェニル)ベンゾアートである。

- 5 次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロー(4-プロピルフェニル)ベンゾアート22.8g(77.6mmol)、2, 4-ビス(メトキシフェニル)-1, 3-ジチア-2, 4-ジフォスフェタン-2, 4-ジスルフィド(以下ローソン試薬と略す)62.8g(155.2mmol)をトルエン400mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。
- 10 反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200ml)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物23.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物
- 15 5.4gを得た。これが4-プロピルフェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

- 次に上記操作で得たチオンカルボン酸エステル誘導体はgem-フッ素化を行った。すなわち窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-プロピルフェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル5.4g(17.4mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、ジエチルアミノサルファートリフルオリド(以下DASTと略す)8.4g(52.2mmol)を添加して室温にて28時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび
- 25 水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して淡黄色油状物4.5gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物1.2gを得た。これがジフルオロー(4-プロピルフェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンである。

上記製造方法に準じて4-プロピル安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-アルキル安息香酸を用いて以下の化合物を製造できる。

ジフルオロ- (4-メチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

5 ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

10 ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ヘキシルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ヘプチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

15 ジフルオロ- (4-オクチルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ノニルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロ- (4-デシルフェニル) - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

25 ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (4-トリフルオロメチルフェニル

オキシ) メタン

ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン Cr 12, 1 Iso

ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-エチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメチルフェニルオキシ）メタン

5 ジフルオロー（４－エチルフェニル）－（３－フルオロー４－トリフルオロメ
トキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－（３－フルオロー４－トリフルオロ
メトキシフェニルオキシ）メタン

10 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－（３－フルオロー４－トリフルオロメ
トキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－（３－フルオロー４－トリフルオロ
メトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメトキシフェニルオキシ）メタン

15 ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメトキシフェニルオキシ）メタン

20 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフル
オロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－（３－フルオロー４－ジフルオロメト
キシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－（３－フルオロー４－ジフルオロメ
トキシフェニルオキシ）メタン

25 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－（３－フルオロー４－ジフルオロメト
キシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－（３－フルオロー４－ジフルオロメ
トキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－ジフルオ

ロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-プロピルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフル
オロメトキシフェニルオキシ) メタン

5 ジフルオロ- (4-ブチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフル
ロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (4-ペンチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフル
オロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

10 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-プロピルフェニル) - (3, 5-ジフルオ
ロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

15 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ペンチルフェニル) - (3, 5-ジフルオ
ロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-プロピルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
ロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ペンチルフェニル) - (3, 5-ジフルオ
ロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

25 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-プロピルフェニル) - (3, 5-ジフルオ
ロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - (3, 5-ジフルオロ
-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メタン

5 ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メタン

10 ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

15 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

20 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

25 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－（３，５－ジ

フルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-ブチルフェニル)-(3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

5 ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル)-(3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-エチルフェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

10 ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-ブチルフェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(2, 6-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

実施例 2

15 ジフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン〔(I)式において $R = C_3H_7$ 、 $l = 1$ 、 $m, n = 0$ であり、環A1がトランス-1, 4-シクロヘキシン基、 Z_1, Z_2 および Z_3 は共有結合、 $L_1 = L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの〕の製造

20 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸15.0g(60.9mmol)、DCC15.1g(73.1mmol)およびDMA P0.3g(2.2mmol)をジクロロタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら3, 4, 5-トリフルオロフェノール0.8g(73. mmol)を3分で滴下し、滴下後10時間室温下で攪拌した。反応溶液に

25 水00mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100ml x2、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100ml x2)で順次洗浄し、無水酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を23.8g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精

製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物13.2gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕ベンゾアート13.2g(35.2mmol)、ローソン試薬28.5g(70.4mmol)をトルン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物13.8gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して転移点C_r 127.7-128.2°C I_soの黄色針状結晶物4.7gを得た。これが4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) 0.8-2.0(16H, m), 2.57(1H, m), 6.78(2H, m), 7.29(2H, d, J=8.2Hz), and 8.23(2H, d, J=8.2Hz).

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル4.7g(12.1mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST5.9g(36.2mmol)を添加して室温にて34時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物4.3gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物(転移点C_r 70.5-71.4 I_so)を1.5g得た。これがジフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンであ

る。

^1H -NMR (CDCl_3 ; δ ppm) 0.80-2.10(16H, m), 2.60(1H, m), 6.96(2H, m)
7.32(2H, d, $J=8.6\text{Hz}$) and 7.62(2H, d, $J=8.6\text{Hz}$).

^{19}F -NMR (CDCl_3 ; δ ppm) -66.754(2F, s, $-\text{CF}_2\text{O}-$), -133.521(2F, d), -
164.754(1F, t).

GC-MS (CI) m/z 251(100%), 379($\text{M}^+ + 1 - \text{HF}$, 34), and 125(27).

上記製造方法に準じて4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

10 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

Cr 62.6-63.0 Iso

20 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

25 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種

々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，４－ジフルオロフェニルオキシ）メタン

5 ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，４－ジフルオロフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，４－ジフルオロフェニルオキシ）メタン

Cr 42.9-43.4 N 66.2-67.5 Iso

10 ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

15 ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

Cr 79.6-79.9 Iso

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

20 ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

25 ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

Cr 57.3-58.2 S_B 70.9-72.0 N 83.1-83.5 Iso

ジフルオロー〔4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

5 ジフルオロー〔4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

Cr 68.1-68.3 S_B 80.5-80.8 N 90.2-90.4 Iso

ジフルオロー〔4-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-シアノフェニルオキシ）メタン

10 ジフルオロー〔4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-シアノフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-シアノフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（4-シアノフェニルオキシ）メタン

15 ジフルオロー〔4-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

20 ジフルオロー〔4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

Cr 35.9-36.3 N 61.1-61.3 Iso

25 ジフルオロー〔4-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕-
（3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

5 ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

10 ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－シアノフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－シアノフェニルオキシ）メタン

15 Cr 65.4-66.3 N 104.9-105.4 Iso

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－シアノフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３－フルオロー４－シアノフェニルオキシ）メタン

20 ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

25 ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

5 ジフルオロー〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

Cr 56.9-57.5 Iso

ジフルオロー〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

10 ジフルオロー〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロー〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

20 ジフルオロー〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-
(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

実施例 3

25 ジフルオロー〔2-フルオロー-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

〔(I)式において $R = C_3H_7$ 、 $l = 1$ 、 $m = n = 0$ であり、環 A_1 がトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 $L_1 = F$ 、 $L_2 = L_3 = L_4 = H$ 、 $X = OCF_3$ のもの〕の製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、削り状マグネシウム1.8g(75.8mmol)およびジエチルエーテル50mlを添加し、攪拌しながら2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ヨードベンゼン25g(72.2mmol)のジエチルエーテル溶液50mlをジエチルエーテル還流下で40分を要して滴下した。反応溶液は、さらに温浴上1時間加熱還流し熟成した。次に、反応溶液を氷冷下10℃以下まで冷却後、二硫化炭素7.5g(987mmol)を10℃以下を保ちながら滴下後、室温まで昇温し、さらに室温で3時間攪拌した。反応溶液を再び氷冷下10℃以下まで冷却し、2規定塩酸水溶液50mlを滴下し反応を終了した。反応溶液は、ジエチルエーテル層を分離後、水層をさらにジエチルエーテル200mlで抽出した。有機層を混合し、水200mlで回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して濃赤紫色固体のジチオカルボン酸誘導体19.7gを得た。

冷却管を備えた300mlナス型フラスコ中上記操作で得たジチオカルボン酸誘導体19.7gをジエチルエーテル150mlに溶解し、室温下攪拌しながらチオニルクロド25.8g(217.0mmol)を15分を要して滴下した。滴下後、温浴上で加熱還流を8時間行った。反応溶液は、ジエチルエーテルを加熱留去後、アスピレーター減圧下濃縮し、チオ酸クロリド誘導体18.4gを得た。次に攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-トリフルオロメトキシフェノール6.4g(36.1mmol)およびピリジン5.7g(72.2mmol)をトルエン50mlに溶解し、室温下攪拌しながら上記操作で得たチオ酸クロリド誘導体18.4gのトルエン溶液60mlを20分を要して滴下し、さらに温浴上内温を60℃まで加熱し3時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液に水300mlおよび2規定塩酸水溶液30mlを滴下し反応を終了させた後、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン200mlで抽出した。抽出層は水(200ml×2)、2規定水酸化ナトリウム水溶液00mlおよび水(200ml×3)で順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して赤茶褐色結晶状の反応物14.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタン/トルエンの混合溶媒を用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物6.7gを得た。これが2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ

酸-〇-4-トリフルオロメトキシフェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナス型フラスコ中、室温下2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-〇-4-トリフルオロメトキシフェニル6.7g(15.2mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST4.9g(30.4mmol)を添加して室温にて28時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50ml×2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液40mlおよび水(50ml×2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶状の反応物3.2gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタンから再結晶して無色針状結晶物1.9gを得た。これがジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタンである。

上記製造方法に準じて2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ヨードベンゼンの代わりにアルキル鎖の異なる2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)ヨードベンゼンを用いて以下の化合物を製造できる。

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-[2-フルオロ-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)フェニル]-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)フェニル〕-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)フェニル〕-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

5 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)フェニル〕-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

また、上記製造方法に準じて4-トリフルオロメトキシフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

10 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

20 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

25 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

5 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

10 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

20 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

25 ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2-フルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニル
5 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニル
10 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニル
15 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメトキシフェニル
20 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニル
25 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニル
30 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニル
35 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-トリフルオロメチルフェニル
40 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニル
45 オキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

5 ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

10 ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

20 ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

25 ジフルオロー〔2, 6-ジフルオロー4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 5-ジフルオロー4-シアノフェニルオキシ)メタン

実施例 4

ジフルオロー〔4-(2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチ

ル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン ((I)
式において $R = C_3H_7$ 、 $l = 1$ 、 $m, n = 0$ であり、環 A1 がトランス-1,
4-シクロヘキシレン基、 Z_1 が $-CH_2CH_2-$ 、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 L_1
 $= L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの) の製造

- 5 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中
窒素雰囲気下、4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル]
安息香酸15.0g(54.7mmol)、DCC13.5g(65.6mmol)およびDMA P0.25g(1.9m
mol)をジクロロメタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら3, 4, 5-トリフ
10 ルオロフェノール9.7g(65.6mmol)を3分で滴下し、滴下後15時間室温下で攪拌し
た。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジ
クロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を
混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx
2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を22.
5g 得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカ
15 ラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶
して無色結晶物12.9gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロ-〔4-〔2-
(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル] ベンゾアートで
ある。

- 次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3,
20 4, 5-トリフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシ
ル) エチル] フェニル] ベンゾアート12.9g(31.9mmol)、ローソン試薬25.8g(63.
9mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を65時間
行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水
層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭
25 酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよ
び水200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶
褐色結晶状混合物13.3gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒とし
てヘプタンを用いたラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄
色針状結晶物4.5gを得た。これが4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘ

キシル) エチル) フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

Cr 95.5-97.6 Iso

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) 0.7-1.9(19H, m), 2.70(2H, m), 6.80(2H, m),
5 7.25(2H, d, J=8.3Hz), and 8.21(2H, d, J=8.3Hz).

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-〔2-(トランス-4-
-プロピルシクロヘキシル) エチル) フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-
トリフルオロフェニル4.5g(10.8mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST
5.3g(32.6mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、
10 ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を
混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順
次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物3.9gを得
た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラム
クロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.5g得た。
15 これがジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エ
チル) フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンである。

Cr 36.8-37.5(NI 23.5-23.7) Iso

¹H-NMR (CDCl₃; δ ppm) 0.7-2.0(19H, m), 2.68(2H, m), 6.93(2H, m),
7.27(2H, d, J=8.4Hz), and 7.58(2H, d, J=8.4Hz).

20 上記製造方法に準じて4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)
エチル) 安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-〔2-(トランス-4-ア
ルキルシクロヘキシル) エチル) 安息香酸を用いて以下の化合物を製造できる。

ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-メチルシクロヘキシル) エチル)
フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

25 ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル)
フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル)
フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチ

ル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

5 ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-オクチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ノニルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

10 ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-デシルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

15 ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

25 ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]
フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

5 Cr 60.2-60.9 N 72.6-73.2 Iso

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フ
ェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

10 ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]
フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

15 ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル]
フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタ
ン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)
メタン

Cr 30.8-31.3 N 76.9-77.7 Iso

25 ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フ
ェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチ
ル] フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)
メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メ
タン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メ
タン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メ
タン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メ
タン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]
フェニル} - (3-フルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチ
ル]フェニル} - (3-フルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]

フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4 - ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2 - フフルオロー-4 - [2 - (トランス-4 - エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2 - フフルオロー-4 - [2 - (トランス-4 - プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2 - フフルオロー-4 - [2 - (トランス-4 - ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2 - フフルオロー-4 - [2 - (トランス-4 - ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2 - フフルオロー-4 - [2 - (トランス-4 - エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5 - ジフルオロー-4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロ-4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタ

ン

ジフルオロー {2-フルオロー-4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロー-4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロー-4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロー-4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2-フルオロー-4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー-4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー-4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー-4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー-4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル}フェニル}-(3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー-4-〔2-(トランス-4-エチルシク

ロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2, 6-ジフルオロ-4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4-〔2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニルオキシ)メタン

実施例 5

ジフルオロー {4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン [(I)式においてRが3-ブテニル基、 $l=1$ 、 m 、 $n=0$ であり、環A1がトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 $L_1=L_2=H$ 、 $L_3=L_4=F$ 、 $X=F$ のもの]の製造

製造工程はベンゾニトリル誘導体の加水分解、エステル体の中間の製造、チオンエステル化、およびgem-フッ素化の4工程である。以下、各工程について詳述する。

攪拌機および温度計を備えた1000ml三口フラスコ中4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕ベンゾニトリル20.0g(83.6mmol)および水酸化カ

リウム11.7g(208.9mmol)をエチレングリコール500mlに溶解し、内温を150°Cにしながら10時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、水300mlおよび6規定塩酸水溶液300mlを添加し、析出した不溶物をろ取分別した。ろ取物は水で十分洗浄後、トルエン-ヘプタン混合溶媒から再結晶し、無色結晶物を16.5g得た。これが4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕安息香酸である。次にこの安息香酸誘導体をフェノール誘導体と反応させてエステル化した。すなわち、攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、上記操作で得た4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕安息香酸16.5g(63.8mmol)、DCC 15.8g(76.6mmol)およびDMA P 0.28g(2.3mmol)をジクロロメタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら3, 4, 5-トリフルオロフェノール11.3g(76.6mmol)を3分で滴下し、滴下後13時間室温下で攪拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を25.1g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし、展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物16.6gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロ-〔4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニル〕ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロ-〔4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニル〕ベンゾアート16.6g(42.8mmol)、ローソン試薬34.6g(85.6mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を55時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状物17.6gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタン

を用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物4.5gを得た。これが4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル4.5g(11.3mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST5.5g(33.8mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物3.8gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、エタノールから再結晶して無色針状結晶物を1.1g得た。これがジフルオロ-〔4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンである。

上記製造方法に準じて4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕安息香酸の代わりに鎖長および二重結合位置の異なる4-(トランス-4-アルケニルシクロヘキシル)安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-〔(Z)-1-ブテニル〕シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-〔(Z)-2-ブテニル〕シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-(3-ブテニル)シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-〔(Z)-1-ペンテニル〕シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-〔(Z)-2-ペンテニル〕シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔トランス-4-〔(Z)-3-ペンテニル〕シクロヘキシル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (3-ブテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-3-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (3-ブテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-3-ペンテニル] シクロヘキ

シル} フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3-フルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (3-ブテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-1-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-2-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- [(Z)-3-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2-フルオロ-4- [トランス-4- [(Z)-1-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2-フルオロ-4- [トランス-4- [(Z)-2-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2-フルオロ-4- [トランス-4- (3-ブテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {2-フルオロ-4- [トランス-4- [(Z)-1-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {2-フルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 2-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2-フルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 3-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2-フルオロー 4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 1-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 2-ブテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- (3-ブテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 1-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 2-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- { (Z) - 3-ペンテニル] シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル オキシ) メタン

ジフルオロー {2, 6-ジフルオロー 4- [トランス-4- (4-ペンテニル) シクロヘキシル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロー 4-シアノフェニル

オキシ) メタン

実施例 6

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - [4-(3', 4', 5'-トリフル
ルオロビフェニル) オキシ] メタン [(I) 式において $R = C_3H_7$ 、 $l = m =$
5 0 、 $n = 1$ であり、環 A3 が 1, 4-フェニレン基、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は共
有結合、 $L_1 = L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの] の製造

1) 4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) フェノールの製造

本化合物の製造原料である 4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) フェノ
ールは以下の操作にて製造した。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロ
ートおよび冷却管を備えた 1000ml 三口フラスコに削り状マグネシウム 7.9g (324.2
10 mmol) を添加し、3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼン 65.2g (308.8mmol) を
テトラヒドロフラン (以下 THF と略す) 80ml に溶解した溶液を内温が 50°C を保
つように 50 分を要して滴下した。滴下終了後 1 時間温浴上にて同温度を保つよう
に攪拌、熟成を行いグリニャール試薬を調製した。次に別に用意した攪拌機、温
度計、窒素導入管、滴下ロートおよび冷却管を備えた 1000ml 三口フラスコに窒素
15 雰囲気下ヨードベンゼン 35.0g (171.6mmol)、塩化パラジウム 1.64g (9.3mmol) およ
び THF 300ml を添加し、加熱還流させながら前記操作で調製したグリニャール
試薬を 50 分を要して滴下した。滴下後さらに 3 時間加熱還流を行った後、室温ま
で冷却し水 200ml を添加して反応を終了した。反応溶液は不溶物をろ取分別後、
20 トルエン (300ml x 2) で抽出した。抽出層は水 (300ml x 3) で洗浄後、無水硫酸マグ
ネシウムで乾燥、減圧下濃縮して黒褐色固形物 38.4g を得た。濃縮残渣はシリカゲ
ルを充填剤、展開溶媒としてヘプタンを用いたクロマト処理操作にて精製後、ヘ
プタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物を 19.0g 得た。これが 3,
4, 5-トリフルオロビフェニルである。次に得られたビフェニル誘導体はブロ
ム化を行った。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた 100m
25 l 三口フラスコ中上記操作で得た 3, 4, 5-トリフルオロビフェニル 19.0g (91.
5mmol) をジクロロメタン 200ml に溶解し、攪拌しながら -5°C まで冷却後、鉄
粉 0.26g (4.6mmol) を添加し、さらに臭素 8.8g (109.8mmol) を -5 ~ 0°C を保つよ
うに 15 分を要して滴下した。滴下終了後さらに同温度を保ちながら 1 時間攪拌し

た。反応溶液に水200mlを添加し反応を終了後、トルエン(250mlx2)にて抽出、抽出層は水(200mlx4)で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して茶褐色油状物25.1gを得た。濃縮残渣はシリカゲルを充填剤、展開溶媒としてヘプタンを用いたクロマト処理操作にて精製後、ヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物を16.6g得た。これが4-ブロモ-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルである。

上記操作で得たブロモビフェニル誘導体はR.L.Kidwellらの報告 (Org. Synth., V, 918(1973)) を参考に以下の操作でフェニルフェノール誘導体へと誘導した。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300ml三口フラスコ中削り状マグネシウム1.5g(60.9mmol)を添加し、4-ブロモ-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル16.6g(58.0mmol)をTHF 30mlに溶解した溶液を内温が50°Cを保つように25分を要して滴下した。滴下終了後1時間温浴上にて同温度を保つように攪拌、熟成を行いグリニャール試薬を調製した。次に反応溶液をドライアイス-アセトン冷媒下-20°Cまで冷却後、ほう酸トリメチル7.2gを滴下し、30分間同温度にて攪拌した。同温度にて酢酸3.5g(58.0mmol)を添加し、20°Cまで昇温後、30%過酸化水素水7.9g(69.6mmol)を25°Cを保つように10分を要して滴下した。反応溶液は冷媒にて再度-30°Cまで冷却後、20%-チオ硫酸ナトリウム水溶液50mlを10分を要して滴下し反応を終了した。反応溶液は酢酸エチル(150mlx3)で抽出し、飽和食塩水(200mlx2)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して褐色固形状物14.5gを得た。濃縮残渣はヘプタン-トルエン混合溶媒から再結晶し無色結晶物10.9gを得た。これが4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノールである。

2) ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)-[4-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル)オキシ]メタンの製造

攪拌機、温度計、滴下ルートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-プロピル安息香酸6.7g(40.7mmol)、DCC 10.1g(48.8mmol)およびDMA P 0.18g(1.5mmol)をジクロロメタン150mlに溶解し、室温下攪拌しながら4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノール10.9g(48.8mmol)をジクロロメタン50mlに溶解した溶液を20分で滴下し、滴下後17時間室温下で攪

拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を15.

5 3g 得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物10.5gを得た。これが4-(3', 4', 5'-トリフルオロ)ビフェニル-(4-プロピル)ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナススラスコ中上記操作で得た4
10 -(3', 4', 5'-トリフルオロ)ビフェニル-(4-プロピル)ベンゾアート10.5g(28.5mmol)、ローソン試薬23.0g(56.9mmol)をトルエン350mlに溶解し、窒素気流下撹拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、
15 10% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物10.9gを得た。濃縮物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物6.3gを得た。これが4-プロピルフェニルカルボチオ酸-O-4-(3', 4', 5'-トリフルオ
20 ロ)ビフェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-プロピルフェニルカルボチオ酸-O-4-(3', 4', 5'-トリフルオロ)ビフェニル6.3g(16.3mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST7.9g(48.9mmol)を添加し、室温にて30時間撹拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物5.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を得た。これがジフルオロー(4-プロピル

フェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタンである。

上記製造方法に準じて4-プロピル安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-アルキル安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

5 ジフルオロー(4-メチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-エチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

10 ジフルオロー(4-ブチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-ペンチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-ヘキシルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

15 ジフルオロー(4-ヘプチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-オクチルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

20 ジフルオロー(4-ノニルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-デシルフェニル) - [4 - (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン

25 また上記製造方法に準じて4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノールの代わりに種々のフェニルフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー(4-エチルフェニル) - [4 - (4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー(4-プロピルフェニル) - [4 - (4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

5 ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

10 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

15 ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

20 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

25 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（３’－フルオロー４’－トリ

フルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

5 ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

10 ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

15 ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

20 ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

25 ジフルオロー (4-エチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - [4 - (3' -フルオロ-4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（３’－フルオロー４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

5. ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

10 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

15 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

20 ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

25 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－トリフルオロメチルビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー４’－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－〔４－（３’，５’－ジフルオロー

4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (4 -ブチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -ジフルオロー
4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

5 ジフルオロー (4 -ペンチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -ジフルオロー
4' -シアノビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -エチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -プロピルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

10 ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ブチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ペンチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

15 ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -エチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -プロピルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ブチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

20 ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ペンチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -エチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

25 ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -プロピルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ブチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー (2 -フルオロー 4 -ペンチルフェニル) - [4 - (3' , 5' -
ジフルオロー 4' -トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－〔４－（３′，４′，
 ５′－トリフルオロビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－〔４－（３′，４′，
 ５′－トリフルオロビフェニル）オキシ〕メタン

5 ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－〔４－（３′，４′，
 ５′－トリフルオロビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－〔４－（３′，４′，
 ５′－トリフルオロビフェニル）オキシ〕メタン

10 ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－〔４－（３′，５′－
 ジフルオロー４′－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－〔４－（３′，５′
 －ジフルオロー４′－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－〔４－（３′，５′－
 ジフルオロー４′－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

15 ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－〔４－（３′，５′
 －ジフルオロー４′－シアノビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

20 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－トリフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

25 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－〔４－（３′，
 ５′－ジフルオロー４′－ジフルオロメトキシビフェニル）オキシ〕メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－〔４－（３′，

- 5' - ジフルオロ - 4' - ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ペンチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - ジフルオロメトキシビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - エチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5 5' - ジフルオロ - 4' - トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - プロピルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ブチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン
 10 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ペンチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - トリフルオロメチルビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - エチルフェニル) - [4 - (3' ,
 4' , 5' - トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - プロピルフェニル) - [4 - (3' ,
 15 4' , 5' - トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ブチルフェニル) - [4 - (3' ,
 4' , 5' - トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ペンチルフェニル) - [4 - (3' ,
 4' , 5' - トリフルオロビフェニル) オキシ] メタン
 20 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - エチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - シアノビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - プロピルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - シアノビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ブチルフェニル) - [4 - (3' ,
 25 5' - ジフルオロ - 4' - シアノビフェニル) オキシ] メタン
 ジフルオロ - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - ペンチルフェニル) - [4 - (3' ,
 5' - ジフルオロ - 4' - シアノビフェニル) オキシ] メタン

実施例 7

ジフルオロ - (4 - プロピルフェニル) - {4 - [2 - (3, 4, 5 - トリフ

ルオロフェニル) エチル] フェニルオキシ) メタン [(I) 式において $R = C_3H_7$ 、 $l = m = 0$ 、 $n = 1$ であり、環 A3 が 1, 4-フェニレン基、 Z_1 および Z_2 は共有結合、 $Z_3 = -CH_2CH_2-$ 、 $L_1 = L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの] の製造

5 1) 4-〔2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル] フェノールの製造

本化合物の製造原料である 4-〔2-(4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル] フェノールは以下の操作にて製造した。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび冷却管を備えた 300ml 三口フラスコに削り状マグネシウム 2.7g (108.9mmol) を添加し、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼン 21.8g (103.7mmol) を THF 30ml に溶解した溶液を内温が 50°C を保つように 25 分を要して滴下した。滴下終了後 1 時間温浴上にて同温度を保つように攪拌、熟成を行いグリニャール試薬を調製した。次に別に用意した攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび冷却管を備えた 500ml 三口フラスコに窒素雰囲気下フェニル酢酸塩化物 13.4g (86.4mmol) を THF 200ml に溶解し、攪拌しながら 0°C まで冷却後、鉄 (III) アセチルアセトネート 1.1g (3.1mmol) を添加、さらに上記操作で調製したグリニャール試薬を 0°C を保ちながら 40 分を要して滴下した。滴下終了後さらに 1 時間同温度で攪拌した後、6N-塩酸水溶液 100ml を添加して反応を終了した。反応溶液はトルエン (200ml x 2) で抽出後、水 (200ml x 2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (100ml) および水 (200ml x 2) で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して反応物 23.4g を得た。濃縮物は減圧蒸留にて精製し無色油状物 18.3g を得た。次に反応物は 1 L オートクレープ中トルエン 150ml に溶解し 5%-Pd/C 1.0g を添加し、水素圧 100Kg/cm²、温度 90-100°C で 13 時間水素還元を行った。反応溶液は触媒をろ取分離後、減圧下濃縮して反応物 17.2g を得た。濃縮物はシリカゲルクロマト処理にて精製し、無色結晶物 15.3g を得た。これが 4-〔2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル] ベンゼンである。4-〔2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル] ベンゼンは前述の (実施例 5) の 1) に示した操作と同様に処理することで 4-〔2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル] フェノールを 10.8g (43.1mmol) 製造した。

2) ジフルオロー(4-プロピルフェニル)-{4-[2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)エチル]フェニルオキシ}メタンの製造

5 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-プロピル安息香酸5.9g(35.9mmol)、DCC 8.5g(43.1mmol)およびDMA P 0.15g(1.2mmol)をジクロロメタン150mlに溶解し、室温下攪拌しながら4-[2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)エチル]フェノール10.8g(43.1mmol)をジクロロメタン50mlに溶解した溶液を15分で滴下し、滴下後20時間室温下で攪拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで
10 抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を14.8g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物11.4gを得た。これが4-[2-(3, 4, 5-
15 トリフルオロフェニル)エチル]フェニル-(4-プロピル)ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た4-[2-(3, 4, 5-トリフルオロシフェニル)エチル]フェニル-(4-プロピル)ベンゾアート11.4g(28.7mmol)、ローソン試薬23.2g(57.4mmol)をトル
20 ン350mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で
25 順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物11.4gを得た。濃縮物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物5.5gを得た。これが4-プロピルフェニルカルボチオ酸-O-4-[2-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)エチル]フェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-プロピルフェニルカル

ポチオ酸- $\text{O}-4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェ
 ニル5.5g(13.3mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST6.4g(39.8mmol)を
 添加し、室温にて30時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン
 層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50m
 5 1x2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水
 硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物5.5gを得た。反応物はシ
 リカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理に
 て精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.1g得た。これがジフルオ
 ロー(4-プロピルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェ
 ニルオキシ}メタンである。

上記製造方法に準じて4-プロピル安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4
 -アルキル安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー(4-メチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフル
 オロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

15 ジフルオロー(4-エチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフル
 オロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(4-ブチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフル
 オロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

20 ジフルオロー(4-ペンチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフ
 ルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(4-ヘキシルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフ
 ルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(4-ヘプチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフ
 ルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

25 ジフルオロー(4-オクチルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフ
 ルオロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(4-ノニルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフル
 オロフェニル})\text{エチル}\}$ フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(4-デシルフェニル)- $\{4-\{2-(3, 4, 5\text{-トリフル$

オロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

また上記製造方法に準じて4 - {2 - (3, 4, 5 -トリフルオロフェニル) エチル} フェノールの代わりに1) の操作で製造できる種々のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

5 ジフルオロ - (4 - エチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - プロピルフェニル) - {4 - {2 - (4 - ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロ - (4 - ブチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - エチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

15 ジフルオロ - (4 - プロピルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - ブチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

20 ジフルオロ - (4 - ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - エチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - プロピルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

25 ジフルオロ - (4 - ブチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

 ジフルオロ - (4 - エチルフェニル) - {4 - {2 - (4 - シアノフェニル)

エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4 - {2 - (4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4 - {2 - (4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-フルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-フルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-フルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-フルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4 - {2 - (3-フルオロー 4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3－フルオロー 4－トリフルオロメチルフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3－フルオロー 4－シアノフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

5 ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3－フルオロー 4－シアノフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3－フルオロー 4－シアノフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

10 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3－フルオロー 4－シアノフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

15 ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

20 ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

25 ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロー 4－トリフルオロメチルフェニル）エチル } フェニルオキシ } メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { 4－ { 2－（ 3， 5－ジフルオロ

－ 4－トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ－ (4－ブチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ－
4－トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロ－ (4－ペンチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ
－ 4－トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ－ (4－エチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ－
4－シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ－ (4－プロピルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ
－ 4－シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロ－ (4－ブチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ－
4－シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ－ (4－ペンチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5－ジフルオロ
－ 4－シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

15 ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－エチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5
－ジフルオロ－ 4－トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－プロピルフェニル) － {4－ {2－ (3,
5－ジフルオロ－ 4－トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキ
シ} メタン

20 ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－ブチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5
－ジフルオロ－ 4－トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

25 ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－ペンチルフェニル) － {4－ {2－ (3,
5－ジフルオロ－ 4－トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキ
シ} メタン

ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－エチルフェニル) － {4－ {2－ (3, 5
－ジフルオロ－ 4－ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メ
タン

ジフルオロ－ (2－フルオロ－ 4－プロピルフェニル) － {4－ {2－ (3,

5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

5 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メ
タン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

10 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メ
タン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

15 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メ
タン

20 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ}
メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-
トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-
トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

25 ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-
トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-
トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2-フルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-

ージフルオロー 4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (2-フルオロー 4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3,
5-ジフルオロー 4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロー (2-フルオロー 4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-
ージフルオロー 4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (2-フルオロー 4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3,
5-ジフルオロー 4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-エチルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニル
オキシ} メタン

ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-プロピルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニル
オキシ} メタン

15 ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-ブチルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニル
オキシ} メタン

ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-ペンチルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニル
オキシ} メタン

20 ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-エチルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオ
キシ} メタン

25 ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-プロピルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオ
キシ} メタン

ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-ブチルフェニル) - {4- {2-
(3, 5-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオ
キシ} メタン

ジフルオロー (2, 6-ジフルオロー 4-ペンチルフェニル) - {4- {2-

(3, 5-ジフルオロ-4-ジフルオロメトキシフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

15 ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

20 ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2- (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-エチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

25 ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ブチルフェニル) - {4- {2- (3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル) エチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロ- (2, 6-ジフルオロ-4-ペンチルフェニル) - {4- {2-

(3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェニル)エチル}フェニルオキシ}メタン
実施例 8

ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロ-(4-トリフル
ロロメトキシフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン〔(I)式に
5 おいて $R=C_3H_7$ 、 $l=1$ 、 $m=n=0$ であり、 A_1 が1, 4-フェニレン基、
 $Z_1=-CF_2O-$ 、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は水
素原子、 $X=OCF_3$ のもの〕の製造

1) 4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]安息香酸の製
造

10 製造原料である4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]
安息香酸は以下の操作にて製造した。

前記(実施例1)の製造操作で得られるジフルオロ-(4-プロピルフェニ
ル)-(4-シアノフェニルオキシ)メタンを製造原料として加水分解にて製造
した。すなわち攪拌機、温度計および冷却管を備えた500ml三口フラスコ中ジフ
15 ルオロ-(4-プロピルフェニル)-(4-シアノフェニルオキシ)メタン15.0
g(52.2mmol)、水酸化カリウム7.3g(130.5mmol)をエチレングリコール200mlに
溶解し、150℃で10時間加熱攪拌を行った。反応溶液は室温まで冷却後、水100m
lおよび6規定塩酸水溶液50mlを添加し、析出した不溶物をろ取分別した。ろ取
物は水で洗浄後減圧乾燥し、さらにトルエン-ヘプタン混合溶媒から再結晶して
20 無色結晶物を14.3g得た。これが4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)
メチルオキシ]安息香酸である。

2) ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロ-(4-トリ
フルオロメトキシフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタンの製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中
25 窒素雰囲気下 4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]安
息香酸14.3g(55.7mmol)、DCC11.5g(55.7mmol)およびDMA P 0.2g(1.7mmo

l)をジクロロメタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら(4-トリフルオ
ロメトキシ)フェノール9.9g(55.7mmol)を5分で滴下し、滴下後20時間室温下で攪
拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、

ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を25.

4g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物21.8gを得た。これが4-トリフルオロメトキシフェニル-4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た4-トリフルオロメトキシフェニル-4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]ベンゾアート21.8g(46.8mmol)、ローソン試薬37.8g(93.6mmol)をトルエン350mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物21.9gを得た。濃縮物はシリカゲルを充填剤とし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物8.9gを得た。これが4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]フェニルカルボチオ酸-O-(4-トリフルオロメトキシ)フェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-[ジフルオロ-(4-プロピルフェニル)メチルオキシ]フェニルカルボチオ酸-O-(4-トリフルオロメトキシ)フェニル8.9g(18.4mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST8.9g(55.3mmol)を添加し、室温にて30時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物8.5gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.9g得

た。これがジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタンである。

上記製造方法に準じて４－（ジフルオロー（４－プロピルフェニル）メチルオキシ）安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる４－（ジフルオロー（４－アルキルフェニル）メチルオキシ）安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー（４－メチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ヘキシルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ヘプチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－オクチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ノニルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－デシルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

また上記製造方法に準じて（４－トリフルオロメトキシ）フェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ {４－ [ジフルオロー（４－ジフル

オロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-ジフルオ
ロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-ジフル
オロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-トリフル
オロメチルフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-トリフ
ルオロメチルフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-トリフル
オロメチルフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-トリフ
ルオロメチルフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

15 ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (3, 4, 5-
トリフルオロフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4- [ジフルオロー (3, 4, 5-
トリフルオロフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (3, 4, 5-
トリフルオロフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

20 ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (3, 4, 5-
トリフルオロフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-エチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-シアノフ
ェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

25 ジフルオロー (4-プロピルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-シアノ
フェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-シアノフ
ェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4-ペンチルフェニル) - {4- [ジフルオロー (4-シアノ
フェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ
ン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ
ン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ
ロ－４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオロ
－４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ { ４－ {ジフルオロー（３－フルオ

ロー 4 - シアノフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4 - ブチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3 - フルオロ
- 4 - シアノフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロー (4 - ペンチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3 - フルオ
ロー 4 - シアノフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー (4 - エチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 - ジフ
フルオロー 4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ}
メタン

10 ジフルオロー (4 - プロピルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 - ジ
フルオロー 4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキ
シ} メタン

ジフルオロー (4 - ブチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 - シフ
フルオロー 4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ}
メタン

15 ジフルオロー (4 - ペンチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 -
フルオロー 4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキ
シ} メタン

20 ジフルオロー (4 - エチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 -
フルオロー 4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ}
メタン

ジフルオロー (4 - プロピルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 -
フルオロー 4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ}
メタン

25 ジフルオロー (4 - ブチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 - ジフ
フルオロー 4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ} メ
タン

ジフルオロー (4 - ペンチルフェニル) - {4 - [ジフルオロー (3, 5 - ジ
フルオロー 4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) メチル] フェニルオキシ}
メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－プロピルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ブチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－ {４－ {ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル]
フェニルオキシ} メタン

5 ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェ
ニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フ
ェニルオキシ} メタン

10 ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フェ
ニルオキシ} メタン

15 ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチル] フ
ェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル] フェ
ニルオキシ} メタン

20 ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル] フ
ェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル] フェ
ニルオキシ} メタン

25 ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチル] フ
ェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－ { 4－ [ジフルオロー
（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
－（３，４，５－トリフルオローフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ
ン

5 ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
（３，４，５－トリフルオローフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
－（３，４，５－トリフルオローフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタ
ン

10 ジフルオロー（２－フルオロー４－エチルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ}
メタン

ジフルオロー（２－フルオロー４－プロピルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ
シ} メタン

15 ジフルオロー（２－フルオロー４－ブチルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ}
メタン

20 ジフルオロー（２－フルオロー４－ペンチルフェニル）－ { 4－ {ジフルオロー
－（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ
シ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－ { 4－ {ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル} フェニルオキシ} メタン

25 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－ { 4－ {ジフ
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メ
チル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－ { 4－ {ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－ {４－ [ジフル
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メ
チル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－ {４－ [ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－ {４－ [ジフル
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－ {４－ [ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－ {４－ [ジフル
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－ {４－ [ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－ {４－ [ジフル
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－ {４－ [ジフル
オロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－ {４－ [ジフル
ルオロー（３，５－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メチ
ル] フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－ {４－ [ジフル
オロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メチル] フェニルオキシ}

メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

5 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

10 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－エチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

15 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－プロピルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ブチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

20 ジフルオロー（２，６－ジフルオロー４－ペンチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（３，５－ジフルオロー４－シアノフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（ジフルオロー４－エチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

25 ジフルオロー（ジフルオロー４－エチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（４－プロピルフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（ジフルオロー４－エチルフェニル）－{４－{ジフルオロー（４－ブチルフェニルオキシ）メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（ジフルオロー４－エチルフェニル）－{４－{ジフルオロー

(4-ペンチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-エチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ヘキシルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

5

ジフルオロー(ジフルオロー4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-エチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-プロピルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ブチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

10

ジフルオロー(ジフルオロー4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ペンチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-プロピルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ヘキシルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-ブチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-エチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

15

ジフルオロー(ジフルオロー4-ブチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-プロピルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-ブチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ブチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

20

ジフルオロー(ジフルオロー4-ブチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ペンチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-ブチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ヘキシルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

25

ジフルオロー(ジフルオロー4-ペンチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-エチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-ペンチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-プロピルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー(ジフルオロー4-ペンチルフェニル)-{4-[ジフルオロー
(4-ブチルフェニルオキシ)メチル}フェニルオキシ}メタン

ジフルオロー（ジフルオロー 4-ペンチルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-ペンチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（ジフルオロー 4-ペンチルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-ヘキシルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

5. ジフルオロー（ジフルオロー 4-ヘキシルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-エチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（ジフルオロー 4-ヘキシルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-プロピルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

10. ジフルオロー（ジフルオロー 4-ヘキシルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-ブチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（ジフルオロー 4-ヘキシルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-ペンチルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

ジフルオロー（ジフルオロー 4-ヘキシルフェニル）- {4- [ジフルオロー
（4-ヘキシルフェニルオキシ）メチル} フェニルオキシ} メタン

15 実施例 9

ジフルオロー（4-プロピルフェニルオキシ）- {4- [ジフルオロー（4-
ペンチルフェニルオキシ）メチル} フェニル} メタン〔（I）式において $R=C_3H_7$ 、 $l=1$ 、 $m=n=0$ であり、環A1が1, 4-フェニレン基、 $Z_1=-O$
CF₂-、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は水素原子、
20 $X=C_6H_{11}$ のもの〕の製造

攪拌機、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた1000ml三口フラスコ中室温
下、ジクロロメタン300mlに4-ホルミル安息香酸25.0g(166.5mmol)、DCC41.
2g(199.8mmol) およびDMA P 0.73g(5.9mmol)を溶解し、攪拌しながら4-ブ
25 ロピルフェノール27.2g(199.8mmol)をジクロロメタン100mlに溶解した溶液を40
分を要して滴下した。滴下後、10時間攪拌を行った後、反応溶液に水200mlを添
加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さら
に水層をジクロロメタン300mlで抽出し、抽出層を混合後、水(300mlx2)、飽和
炭酸水素ナトリウム水溶液200mlおよび水(300mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マ
グネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を42.1g得た。これが4-プロピル

フェニル- (4-ホルミル) ベンゾアートである。4-プロピルフェニル- (4-ホルミル) ベンゾアートはそのまま次の製造工程に使用した。攪拌機、滴下ロー
ートおよび温度計を備えた1000ml三口フラスコ中上記操作で得た4-プロピルフェ
ニル- (4-ホルミル) ベンゾアート42.1gをアセトン450mlに溶解し、冷媒
5 にて0まで冷却後同温度を保つように8M溶液のジョーンズ (Jones) 試薬 (K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, et al., J. Chem. Soc., 1946, 39) 58.8 ml (470.7mmol) を30分を要して滴下した。滴下後4時間攪拌した後、水300mlを
添加して反応を終了した。反応溶液はジエチルエーテル(250mlx2)で抽出し、抽
出層をさらに水(250mlx3)で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮
10 して褐色結晶物43.1gを得た。濃縮物はトルエンから再結晶を行い無色結晶物35.2gを得た。これが4-プロピルフェニル- (4-カルボキシ) ベンゾアートで
ある。攪拌機、滴下ロー、温度計および冷却管を備えた1000ml三口フラスコ中
室温下、ジクロロメタン500mlに4-プロピルフェニル- (4-カルボキシ) ベ
ンゾアート35.2g(123.9mmol)、DCC 30.7g(148.7mmol)およびDMA P 0.55g
15 (4.5mmol)を溶解し、攪拌しながら4-ペンチルフェノール24.4g(148.7mmol)を
ジクロロメタン100mlに溶解した溶液を30分を要して滴下した。滴下後、10時間
攪拌を行った後、反応溶液に水200mlを添加し反応を終了した。反応溶液はジク
ロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジク
ロメタン300mlで抽出し、抽出層を混合後、水(300mlx2)、飽和炭酸水素ナトリ
20 ウム水溶液200mlおよび水(300mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥
後、減圧下濃縮して反応物を50.2g得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展
開溶媒としてトルエン-酢酸エチル混合溶媒を用いたカラムクロマト処理にて精
製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物36.8gを
得た。これがテレフタル酸- (4-プロピルフェニル) - (4-ペンチルフェニ
25 ル) である。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得たテ
レフタル酸- (4-プロピルフェニル) - (4-ペンチルフェニル) 36.8g(85.5
mmol)、ローソン試薬138.3g(341.9mmol)をトルエン600mlに溶解し、窒素気流
下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200ml

を添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン400mlで抽出した。有機層を混合し、水(300mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(300ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液300mlおよび水(300mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物38.7gを得た。濃縮物はシリカゲルを充填剤とし展開溶媒としてヘプタン-トルエン混合溶媒を用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶してジチオカルボン酸エステル誘導体の黄色針状結晶19.8gを得た。

窒素導入管を備えた200mlナスフラスコ中、室温下上記操作で得たジチオカルボン酸エステル誘導体19.8g(42.7mmol)をジクロロメタン100mlに溶解し、DAST 20.7g(128.3mmol)を添加し、室温にて30時間攪拌した。反応溶液に水100mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン150mlで抽出、抽出層を混合し、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して褐色結晶物18.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を9.1g得た。これがジフルオロー(4-プロピルフェニルオキシ)-{4-[ジフルオロー(4-ペンチルフェニルオキシ)メチル]フェニル}メタンである。

上記製造方法に準じて4-プロピルフェノールまたは4-ペンチルフェノールの代わりにアルキル鎖の異なるフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロー(4-メチルフェニルオキシ)-{4-[ジフルオロー(4-メチルフェニルオキシ)メチル]フェニル}メタン

ジフルオロー(4-メチルフェニルオキシ)-{4-[ジフルオロー(4-エチルフェニルオキシ)メチル]フェニル}メタン

ジフルオロー(4-メチルフェニルオキシ)-{4-[ジフルオロー(4-プロピルフェニルオキシ)メチル]フェニル}メタン

ジフルオロー(4-メチルフェニルオキシ)-{4-[ジフルオロー(4-ブチルフェニルオキシ)メチル]フェニル}メタン

ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

5 ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－オクチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

10 ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ノニルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－メチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－デシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

15 ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－プロピルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ブチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

20 ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

25 ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－オクチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－ノニルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－エチルフェニルオキシ）－ { 4－ [ジフルオロー（４－デ

シルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

5 ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ヘキシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ヘプチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

10 ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

15 ジフルオロー (4-プロピルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ペンチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

20 ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ヘキシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ヘプチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

25 ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ブチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

5 ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－オクチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

10 ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ノニルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ペンチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－デシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

15 ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－オクチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

20 ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ノニルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘキシルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－デシルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

25 ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－オクチルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－ノニルフェニルオキシ）メチル] フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ヘプチルフェニルオキシ）－ { ４－ [ジフルオロー（４－

デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-オクチルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ノニルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) - {4- [ジフルオロー (4-デシルフェニルオキシ) メチル} フェニル} メタン

実施例 10

ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン [(I) 式において $R = C_3H_7$ 、 $l = m = 1$ 、 $n = 0$ であり、環 A1、A2 がともに トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は共有結合、 $L_1 = L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの] の製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた 500ml 三口フラスコ中窒素雰囲気下、4- [トランス-4- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル] 安息香酸 15.0g (45.7mmol)、DCC 11.3g (54.8mmol) および DMA P 0.2g (1.6mmol) をジクロロメタン 250ml に溶解し、室温下攪拌しながら 3, 4, 5-トリフルオロフェノール 8.1g (54.8mmol) を 3 分で滴下し、滴下後 10 時間室温下で攪拌した。反応溶液に水 100ml を添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン 200ml で抽出し、抽出層を混合後、水 (100ml x 2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100ml および水 (100ml x 2) で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を 21.9g を得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒とし

てトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物16.5gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロフェニル-4-〔4-トランス-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕ベンゾアートである。

E 次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロフェニル-4-〔4-トランス-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕ベンゾアート16.5g(33.9mmol)、ローソン試薬27.5g(67.9mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200ml x2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200ml x2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物15.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物6.4gを得た。これが4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

20 窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル6.4g(13.5mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST6.5g(40.5mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50ml x2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50ml x2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して褐色結晶物6.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.3g得た。これがジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタンである。

上記製造方法に準じて 4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる 4-〔トランス-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

5 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

10 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

15 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

20 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

25 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

30 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

35 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

40 ジフルオロ-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

前記実施例に製造例を詳述した化合物をはじめとする種々の既知の安息香酸誘

導体および種々の既知のフェノール誘導体を任意に選択し、上記製造方法に準じて4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕安息香酸または3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに使用することにより以下の化合物が製造できる。

5 ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

10 ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

 ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

15 ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

 ジフルオロー(4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

20 ジフルオロー(4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

25 ジフルオロー(4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

 ジフルオロー(4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ)-{4-〔トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル〕フェニル}メタン

 ジフルオロー(4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)-{4-〔トランス

－ 4 － (トランス－ 4 －エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メ
タン

ジフルオロー (4－トリフルオロメチルフェニルオキシ) － {4－〔トランス
－ 4 － (トランス－ 4 －プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル}
メタン

ジフルオロー (4－トリフルオロメチルフェニルオキシ) － {4－〔トランス
－ 4 － (トランス－ 4 －ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メ
タン

ジフルオロー (4－トリフルオロメチルフェニルオキシ) － {4－〔トランス
－ 4 － (トランス－ 4 －ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル}
メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －エチルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －プロピルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －ブチルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－トリフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －エチルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3－フルオロー 4－ジフルオロメトキシフェニルオキシ) －
{4－〔トランス－ 4 － (トランス－ 4 －プロピルシクロヘキシル) シクロヘキ
シル} フェニル} メタン

ジフルオロー（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）シクロヘキシ
ル〕フェニル}メタン

5 ジフルオロー（３－フルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキ
シル〕フェニル}メタン

ジフルオロー（３－フルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシ
ル〕フェニル}メタン

10 ジフルオロー（３－フルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキ
シル〕フェニル}メタン

15 ジフルオロー（３－フルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）シクロヘキシ
ル〕フェニル}メタン

ジフルオロー（３－フルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－
{４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキ
シル〕フェニル}メタン

20 ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキ
シ）－{４－〔トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロ
ヘキシル〕フェニル}メタン

ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキ
シ）－{４－〔トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シク
ロヘキシル〕フェニル}メタン

25 ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキ
シ）－{４－〔トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）シクロ
ヘキシル〕フェニル}メタン

ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキ
シ）－{４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シク

ロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

5 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

10 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

15 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

20 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

25 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4- [トランス-4- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {2-フルオロー 4- [トランス-4- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {2-フルオロ

－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

5 ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

10 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

15 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

20 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

25 ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロ－ 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) － {2-フルオロ－ 4 － {トランス－ 4 － (トランス－ 4 － ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－ {２－フルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

5 ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ {２－フルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ {２－フルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

10 ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ {２－フルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

15 ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ {２－フルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ {２，６－ジフルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

20 ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ {２，６－ジフルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ {２，６－ジフルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

25 ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ {２，６－ジフルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル〕フェニル} メタン

ジフルオロー（３，４－ジフルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）－ {２，６－ジフルオロー４－〔トランス－４－（トランス－４－エチルシ

クロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

E ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

10

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

15

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

20

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

25

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロー 4-〔トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4-ジフルオロー 4-トリフルオロメチルフェニルオキシ

シ) - {2, 6-ジフルオロ-4-[トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル]フェニル}メタン

5 ジフルオロ- (3, 4-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {2, 6-ジフルオロ-4-[トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル]フェニル}メタン

ジフルオロ- (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

10 ジフルオロ- (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

ジフルオロ- (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

15 ジフルオロ- (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

20 ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

25 ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4-[トランス-4-[2-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]シクロヘキシル]フェニル}メタン

ジフルオロー（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

5 ジフルオロー（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

ジフルオロー（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

10 ジフルオロー（４－ジフルオロメトキシフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

15 ジフルオロー（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

ジフルオロー（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

20 ジフルオロー（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

ジフルオロー（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）－ { ４－ [トランス
－ ４－ { ２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル } シクロヘキシ
ル } フェニル } メタン

25 ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ { ４－ [２－
[トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル] エ
チル } フェニル } メタン

ジフルオロー（３，４，５－トリフルオロフェニルオキシ）－ { ４－ [２－
[トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル]

エチル} フェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エ
チル} フェニル} メタン

5 ジフルオロー (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル]
エチル} フェニル} メタン

10 ジフルオロー (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エ
チル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル]
エチル} フェニル} メタン

15 ジフルオロー (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エ
チル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 -
[トランス-4 - (トランス-4 -ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル]
エチル} フェニル} メタン

20 ジフルオロー (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 - [ト
ランス-4 - (トランス-4 -エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エチ
ル} フェニル} メタン

25 ジフルオロー (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 - [ト
ランス-4 - (トランス-4 -プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エチ
ル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 - [ト
ランス-4 - (トランス-4 -ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] エチ
ル} フェニル} メタン

ジフルオロー (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4 - [2 - [ト

ランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル}エチル}フェニル}メタン

5 ジフルオロー(4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)-{4-[2-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)エチル}フェニル}メタン

ジフルオロー(4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)-{4-[2-(トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)エチル}フェニル}メタン

10 ジフルオロー(4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)-{4-[2-(トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)エチル}フェニル}メタン

ジフルオロー(4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)-{4-[2-(トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)エチル}フェニル}メタン

15 ジフルオロー(3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

ジフルオロー(3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

20 ジフルオロー(3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

ジフルオロー(3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

25 ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-[4'-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)ビフェニル}メタン

ジフルオロー(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)-[4'-(トラ

ンスー 4 - ペンチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - エチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

5 ジフルオロー (4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - プロピルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - ブチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - ペンチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

10 ジフルオロー (4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - エチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - プロピルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

15 ジフルオロー (4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - ブチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - (トランスー 4 - ペンチルシクロヘキシル) ビフェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5 - トリフルオロフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - エチルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

20 ジフルオロー (3, 4, 5 - トリフルオロフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - プロピルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

ジフルオロー (3, 4, 5 - トリフルオロフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - ブチルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

25 ジフルオロー (3, 4, 5 - トリフルオロフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - ペンチルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - エチルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

ジフルオロー (4 - トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - {2 - (トランスー 4 - プロピルシクロヘキシル) エチル} ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

5 ジフルオロ- (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

10 ジフルオロ- (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-ジフルオロメトキシフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

15 ジフルオロ- (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

ジフルオロ- (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

20 ジフルオロ- (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) - {4' - [2 -
(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] ビフェニル} メタン

実施例 1 1

25 ジフルオロ- (3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ) - [4 -
(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン [(I) 式におい
て $R = C_3H_7$ 、 $l = n = 1$ 、 $m = 0$ であり、環 A 1 がトランス-1, 4-シク
ロヘキシレン基、環 A 3 が 1, 4-フェニレン基であり、 Z_1 、 Z_2 および Z_3
は共有結合、 $L_1 = L_2 = H$ 、 $L_3 = L_4 = F$ 、 $X = F$ のもの] の製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた 500ml 三口フラスコ中
窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) 安息香酸 15.0g
(60.9mmol)、DCC 15.1g(73.1mmol) および DMA P 0.27g(2.2mmol) をジクロ

ロメタン300mlに溶解し、室温下攪拌しながら実施例6に記述の操作に準じて製造した3', 4', 5'-トリフルオロビフェノール16.4g(73.1mmol)をジクロロメタン80mlに溶解した溶液を20分を要して滴下し、滴下後10時間室温下で攪拌した。反応溶液に水200mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、

5. ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物26.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶

10 して無色結晶物22.8gを得た。これが(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル)-4-(トランス-4-シクロヘキシル)ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル)-4-(トランス-4-シクロヘキシル)ベンゾアート22.8g(50.5mmol)、ローソン試薬40.9g(101.1mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン200mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx

15 2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物23.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物8.3gを得た。これが4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-O-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルである。

20

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-O-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル8.3g(17.7mmol)をジクロロメタン80mlに溶解し、DAST8.5g(53.0mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗

25

浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して褐色結晶物8.1gを得た。
 反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタソから再結晶して無色針状結晶物を1.9g得た。これ
 がジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
 （トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル）メタンである。
 上記製造方法に準じて4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）安息香
 酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-（トランス-4-アルキルシクロヘキシル
 ル）安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

- | | |
|----|---|
| 5 | （トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル）メタンである。
がジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル）メタンである。
上記製造方法に準じて4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）安息香
酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-（トランス-4-アルキルシクロヘキシル
ル）安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。 |
| 10 | （トランス-4-メチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
Cr 73.8-74.4 N 163.4-164.0 Iso |
| 20 | （トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-オクタチルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ノニルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-デシルシクロヘキシル）フェニル）メタン |
| 25 | （トランス-4-デシルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ヘキサデシルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ヘキサデシルシクロヘキシル）フェニル）メタン
ジフルオロー（3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ）-（4-
（トランス-4-ヘキサデシルシクロヘキシル）フェニル）メタン |

前記実施例に製造例を詳述した化合物をはじめとする種々の既知の安息香酸誘
 導体および種々の既知のフェノール誘導体を任意に選択し、上記製造方法に準じ

て4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸または3', 4', 5'-トリフルオロビフェノールの代わりに使用することにより以下の化合物が製造できる。

- 5 ジフルオロー(4'-トリフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-トリフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-トリフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- 10 ジフルオロー(4'-トリフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-ジフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-ジフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- 15 ジフルオロー(4'-ジフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-ジフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- 20 ジフルオロー(4'-トリフルオロメチルビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-トリフルオロメチルビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(4'-トリフルオロメチルビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- 25 ジフルオロー(4'-トリフルオロメチルビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)メタン
- ジフルオロー(3'-フルオロー-4'-トリフルオロメトキシビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

5 ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

10 ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

15 ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

20 ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' - フルオロー 4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

25 ジフルオロー（3' , 5' - ジフルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' , 5' - ジフルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3' , 5' - ジフルオロー 4' - トリフルオロメトキシビフェ

ニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メ

5 タン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタ

10 ン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタ

15 ン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタ

20 ン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 5' - ジフルオロー-4' - トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタ

25 ン

ジフルオロー (3', 4', 5' - トリフルオロビフェニルオキシ) - [2 - フルオロー-4 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー (3', 4', 5' - トリフルオロビフェニルオキシ) - [2 - フルオロー-4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3'， 4'， 5' -トリフルオロビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'， 4'， 5' -トリフルオロビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

5 ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

10 ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

15 ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

20 ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

25 ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ） -〔2-フルオロー 4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'， 5' -ジフルオロー 4' -トリフルオロメチルビフェニ

ルオキシ) - [2-フルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)

5 フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [2-フルオロ-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

10 ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [2-フルオロ-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

15 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

20 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

25 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

5 ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

10 ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－ジフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－ジフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

15

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－ジフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－ジフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

20

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

25 ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（3'，5'－ジフルオロー4'－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔2，6－ジフルオロー4－（トランス－4－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

5 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

10 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

15 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

20 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

25 ジフルオロ- (4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -ジフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4- [2-

- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン
 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - {2 -
 (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン
 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - {2 -
 5 (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン
 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - {2 -
 (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン
 ジフルオロ- (3' , 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニ
 ルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フ
 10 ェニル} メタン
 ジフルオロ- (3' , 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニ
 ルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル}
 フェニル} メタン
 Cr 101.8-102.1 N 134.4-135.0 Iso
 15 ジフルオロ- (3' , 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニ
 ルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フ
 ェニル} メタン
 ジフルオロ- (3' , 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニ
 ルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フ
 20 フェニル} メタン

実施例 12 (使用例 1)

4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) ベンゾニトリル 24% (重
 量、以下同じ)

4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) ベンゾニトリル 36%

25 4 - (トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) ベンゾニトリル 25%

4 - (4-プロピルフェニル) ベンゾニトリル 15%

なる組成の液晶組成物のネマチック液晶の透明点 (C_p) は 72.4°C である。
 この液晶組成物をセル厚 $9\mu\text{m}$ の TN セル (ねじれネマチックセル) に封入した
 ものの動作しきい値電圧 (V_{th}) は 1.78V 、誘電率異方性値 ($\Delta\epsilon$) は +1

1. 0、屈折率異方性値 (Δn) は 0. 1 3 7、また 2 0 °C における粘度 (η_{20}) は 2 7. 0 c P であった。この液晶組成物を母液晶としてその 8 5 部に実施例 2 に示したジフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン 1 5 部を混合し、
5 その物性値を測定した。その結果 C_p : 7 0. 1、 V_{th} : 1. 7 1、 $\Delta \epsilon$: 1 0. 8、 Δn : 0. 1 3 2、 η_{20} : 2 3. 5 c P であった。また、この組成物を - 2 0 °C のフリーザーに 2 0 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 1 3 (使用例 2)

- 10 使用例 1 に示した組成物を母液としてその 8 5 部に実施例 2 に示したジフルオロ〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン 1 5 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 6 4. 5、 V_{th} : 1. 4 9、 $\Delta \epsilon$: 1 1. 6、 Δn : 0. 1 2 8、 η_{20} : 2 6. 6 c P であった。また、この組成物を - 2 0 °C のフリーザーに 2 0 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

15 実施例 1 4 (使用例 3)

- 使用例 1 に示した組成物を母液としてその 8 5 部に実施例 2 に示したジフルオロ〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン 1 5 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 6 6. 6、 V_{th} : 1. 4 8、 $\Delta \epsilon$: 1 1. 4、 Δn : 0. 1 2 6、 η_{20} : 2 5. 5 c P であった。また、この組成物を - 2 0 °C のフリーザーに 2 0 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 1 5 (使用例 4)

- 25 使用例 1 に示した組成物を母液としてその 8 5 部に実施例 2 に示したジフルオロ〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-(3, 4-ジフルオロフェニルオキシ)メタン 1 5 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 6 9. 3、 V_{th} : 1. 6 8、 $\Delta \epsilon$: 1 0. 3、 Δn : 0. 1 3 0、 η_{20} : 2 5. 0 c P であった。また、この組成物を - 2 0 °C のフリーザーに 2 0 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシ

ル) - 1、2 - ジフルオロベンゼン

33.3% (重量、

以下同じ)

4 - (トランス - 4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) - 1、2 - ジフルオロベンゼン

33.3%

5 4 - (トランス - 4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) - 1、2 - ジフルオロベンゼン

33.3%

なる組成の液晶組成物のネマチック液晶の透明点 (C_p) は 112.4°C である。

この液晶組成物をセル厚 $9\mu\text{m}$ の TN セル (ねじれネマチックセル) に封入したものの誘電率異方性値 ($\Delta\epsilon$) は $+5.0$ 、屈折率異方性値 (Δn) は 0.08

10 0 、また 20°C における粘度 (η_{20}) は 24.3cP であった。この液晶組成物を母液晶としてその 80 部に上記ジフルオロ - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] - (3、4 - ジフルオロフェニルオキシ) メタン 20 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 99.4 、 $\Delta\epsilon$: 5.6 、 Δn : 0.083 、 η_{20} : 21.6cP であった。また、この組成物を -20°C

15 のフリーザーに 40 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 16 (使用例 5)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 2 に示したジフルオロ - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] - (4 - トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン 15 部を混合し、その物性値を測定した。

20 その結果 C_p : 69.0 、 V_{1h} : 1.65 、 $\Delta\epsilon$: 11.4 、 Δn : 0.131 、 η_{20} : 27.0cP であった。また、この組成物を -20°C のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 17 (使用例 6)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 2 に示したジフルオロ - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) フェニル] - (3 - フル

25 オロ - 4 - シアノフェニルオキシ) メタン 15 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 74.6 、 V_{1h} : 1.64 、 $\Delta\epsilon$: 12.3 、 Δn : 0.140 、 η_{20} : 30.9cP であった。また、この組成物を -20°C のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 18 (使用例 7)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 3 に示したジフルオ
 ロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル}フェニ
 ル}- (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン 15 部を混合し、そ
 5 の物性値を測定した。その結果 C_p : 65.8、 V_{in} : 1.61、 $\Delta\epsilon$: 11.3、 Δn : 0.129、 η_{20} : 25.4 cP であった。また、この組成物を -20℃ のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 19 (使用例 8)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 3 に示したジフルオ
 10 ロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル}フェニ
 ル}- (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン 15 部を混合し、そ
 の物性値を測定した。その結果 C_p : 69.8、 V_{in} : 1.79、 $\Delta\epsilon$: 10.4、 Δn : 0.131、 η_{20} : 24.2 cP であった。また、この組成物を -20℃ のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

15 実施例 20 (使用例 9)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 3 に示したジフルオ
 ロー {4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル}フェニ
 ル}- (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン 15
 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 68.9、 V_{in} : 1.69、
 20 $\Delta\epsilon$: 10.9、 Δn : 0.131、 η_{20} : 25.3 cP であった。また、この
 組成物を -20℃ のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められな
 かった。

実施例 21 (使用例 10)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 10 に示したジフル
 25 オロー (3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-〔4-(トラン
 ス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル}メタン 15 部を混合し、その物性
 値を測定した。その結果 C_p : 80.4、 V_{in} : 1.62、 $\Delta\epsilon$: 10.3、 Δn : 0.140、 η_{20} : 28.8 cP であった。また、この組成物を -20℃ の
 フリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出は認められなかった。

実施例 22 (使用例 11)

使用例 1 に示した組成物を母液としてその 85 部に実施例 10 に示したジフル
 オロー (3', 5' - ジフルオロー 4 - トリフルオロメチルビフェニルオキシ)
 - {4 - [2 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル}
 5 メタン 15 部を混合し、その物性値を測定した。その結果 C_p : 76.6、 V_i
 n_d : 1.75、 $\Delta\epsilon$: 11.9、 Δn : 0.139、 η_{20} : 29.8 cP であっ
 た。また、この組成物を -20°C のフリーザーに 20 日間放置したが結晶の析出
 は認められなかった。

本発明の化合物を含有するネマチック液晶組成物としてさらに以下のもの (組
 10 成例 12 ~ 28) を示すことができる。ただし組成物中の化合物は次表に示す取
 り決めに従い略号で示した。すなわち、左末端基は s、sO、sOt、Vs、s
 Vt で、結合基は 2、E、T、CF2O で、環構造は B、B(F)、B(F,
 F)、H、Py で、および右末端基は F、CL、OCF3、w、Ow で示した。

表 1

15

20

25

左末端基	記号	結合基	記号
$C_8H_{2s+1}-$	s —	$—CH_2CH_2—$	2
$C_8H_{2s+1}O-$	sO —	$—COO—$	E
$C_8H_{2s+1}OC_6H_{2t}-$	sOt —	$—C\equiv C—$	T
$CH_2=CHC_8H_{2s}-$	Vs —	$—CF_2O—$	CF2O
$C_8H_{2s+1}CH=CHC_6H_{2t}-$	sVt —		
環構造	記号	右末端基	記号
	B	$-F$	$-F$
	B(F)	$-Cl$	$-CL$
	B(F,F)	$-CN$	$-C$
	H	$-OCF_3$	$-OCF_3$
	Py	$-C_wH_{2w+1}$	$-w$
		$-OC_wH_{2w+1}$	$-Ow$

実施例 2 3 (使用例 1 2)

	3-HBCF2OB-OCF3	10.0%
	5-HBCF2OB-OCF3	8.0%
	3O1-BEB(F)-C	5.0%
5	2-HB-C	5.0%
	3-HB-C	15.0%
	2-HHB-C	5.0%
	3-HHB-C	5.0%
	4-HHB-C	5.0%
10	3-PyBB-F	5.0%
	3-HH-4	10.0%
	3-HH-5	3.0%
	2-BTB-O1	3.0%
	3-BTB-O1	3.0%
15	4-BTB-O1	3.0%
	4-BTB-O2	3.0%
	5-BTB-O1	3.0%
	3-HHB-1	6.0%
	3-HHB-O1	3.0%
20	透明点 (°C)	92.2
	粘度 (mPa·s)	20.9
	屈折率異方性	0.142
	誘電率異方性	8.6
	しきい値電圧 (V)	1.83

25 実施例 2 4 (使用例 1 3)

	3-HBCF2OB-OCF3	10.0%
	3-HBCF2OB(F, F)-F	5.0%
	5-HBCF2OB(F, F)-F	5.0%
	V2-HB-C	7.0%

	1 V 2 - H B - C	7. 0 %
	3 - H B - C	5. 0 %
	3 - H H B - C	5. 0 %
	3 - P y B B - F	8. 0 %
5	2 - P y B H - 3	4. 0 %
	3 - P y B H - 3	4. 0 %
	4 - P y B B - 3	4. 0 %
	3 - H H - 4	1 0. 0 %
	1 O 1 - H H - 3	6. 0 %
10	2 - B T B - 1	4. 0 %
	1 - B T B - 6	8. 0 %
	4 - B T B - 4	4. 0 %
	3 - H H B - 1	4. 0 %
	透明点 (°C)	8 3. 5
15	粘度 (mPa·s)	2 6. 8
	屈折率異方性	0. 1 4 8
	誘電率異方性	7. 0
	しきい値電圧 (V)	2. 0 2

実施例 2 5 (使用例 1 4)

20	3 - H B C F 2 O B (F, F) - F	8. 0 %
	5 - H B C F 2 O B (F, F) - F	8. 0 %
	2 - B B - C	7. 0 %
	1 O 1 - H B - C	8. 0 %
	2 O 1 - H B - C	7. 0 %
25	2 - B E B - C	4. 0 %
	5 - P y B - F	5. 0 %
	3 - P y B B - F	5. 0 %
	2 - P y B - 2	3. 0 %
	3 - P y B - 2	3. 0 %

	4 - P y B - 2	3. 0 %
	2 - P y B H - 3	5. 0 %
	3 - P y B H - 3	5. 0 %
	4 - P y B H - 3	5. 0 %
5	3 - P y B - O 2	5. 0 %
	2 - H H B - 1	4. 0 %
	3 - H H B - 1	6. 0 %
	3 - H H B - 3	9. 0 %
	透明点 (°C)	7 1. 5
10	粘度 (mPa·s)	3 2. 5
	屈折率異方性	0. 1 4 2
	誘電率異方性	1 0. 2
	しきい値電圧 (V)	1. 4 4

実施例 2 6 (使用例 1 5)

15	3 - H B C F 2 O B - O C F 3	1 0. 0 %
	5 - H B C F 2 O B - C F 3	5. 0 %
	3 - P y B (F) - F	6. 0 %
	3 - P y B B - F	4. 0 %
	4 - P y B B - F	4. 0 %
20	5 - P y B B - F	4. 0 %
	2 - P y B - 2	6. 0 %
	3 - P y B - 2	6. 0 %
	4 - P y B - 2	6. 0 %
	3 - H E B - O 4	6. 0 %
25	4 - H E B - O 2	6. 0 %
	5 - H E B - O 1	6. 0 %
	2 - H 2 B T B - 4	4. 0 %
	3 - H 2 B T B - 4	4. 0 %
	3 - H H B - 1	7. 0 %

	3-HHB-3	7.0%
	3-HHEBB-C	3.0%
	5-HHEBB-C	3.0%
	3-HBEBB-C	3.0%
5	透明点 (°C)	99.3
	粘度 (mPa·s)	30.1
	屈折率異方性	0.156
	誘電率異方性	5.3
	しきい値電圧 (V)	2.36
10	実施例 27 (使用例 16)	
	5-HBCF2OB (F, F) -CF3	10.0%
	3-HBCF2OB (F, F) -F	7.0%
	5-HBCF2OB (F, F) -F	7.0%
	2O1-BEB (F) -C	2.0%
15	3O1-BEB (F) -C	8.0%
	2-HB (F) -C	5.0%
	3-HB (F) -C	7.0%
	3-HHB (F) -C	3.0%
	2-HHB (F) -F	5.0%
20	3-HHB (F) -F	5.0%
	5-HHB (F) -F	5.0%
	3-HHB-1	6.0%
	3-HHB-3	3.0%
	3-HHB-O1	3.0%
25	3-H2BTB-2	4.0%
	3-H2BTB-3	4.0%
	3-H2BTB-4	4.0%
	3-HB (F) TB-2	4.0%
	3-HB (F) TB-3	4.0%

3-HB (F) TB-4

4. 0 %

透明点 (°C) 94. 3

粘度 (mPa·s) 32. 9

屈折率異方性 0. 137

5 誘電率異方性 12. 8

しきい値電圧 (V) 1. 46

実施例 28 (使用例 17)

3-HBCF2OB-OCF3 6. 0 %

5-HBCF2OB-OCF3 5. 0 %

10 5-HBCF2OB-CF3 5. 0 %

V2-HB-C 8. 0 %

1V2-HB-C 8. 0 %

3-HB-C 13. 0 %

5-HB-C 7. 0 %

15 1O1-HB-C 4. 0 %

2O1-HB-C 4. 0 %

3-HHB-F 4. 0 %

3-HH-4 4. 0 %

2-BTB-O1 8. 0 %

20 3-HHB-O1 4. 0 %

3-HHB-1 6. 0 %

3-HHB-3 10. 0 %

3-HB (F) TB-2 4. 0 %

透明点 (°C) 80. 5

25 粘度 (mPa·s) 19. 4

屈折率異方性 0. 130

誘電率異方性 8. 2

しきい値電圧 (V) 1. 86

(実施例 29) (使用例 18)

	3-HBCF2OB (F, F) - F	9. 0 %
	5-HBCF2OB (F, F) - OCF3	9. 0 %
	2-BEB-C	5. 0 %
	2-BB-C	11. 0 %
5	3-HB-C	5. 0 %
	1O-BEB-2	10. 0 %
	3-HEB-O4	10. 0 %
	4-HEB-O2	10. 0 %
	5-HEB-O1	10. 0 %
10	3-HBEB-F	5. 0 %
	3-HHEB-F	5. 0 %
	5-HHEB-F	5. 0 %
	3-HEBEB-F	3. 0 %
	3-HEBEB-1	3. 0 %
15	透明点 (°C)	71. 7
	粘度 (mPa·s)	36. 8
	屈折率異方性	0. 117
	誘電率異方性	7. 5
	しきい値電圧 (V)	1. 52
20	実施例30 (使用例19)	
	3-HBCF2OB-OCF3	6. 0 %
	3-HBCF2OB (F, F) - F	6. 0 %
	3-H2BCF2OBB (F, F) - CF3	5. 0 %
	2O1-BEB (F) - C	2. 0 %
25	3O1-BEB (F) - C	6. 0 %
	4O1-BEB (F) - C	3. 0 %
	2-HHB (F) - F	4. 0 %
	3-HHB (F) - F	4. 0 %
	5-HHB (F) - F	4. 0 %

	3 - H H E B - F	3 . 0 %
	5 - H H E B - F	3 . 0 %
	3 - H E B - F	3 . 0 %
	3 - H H - E M e	9 . 0 %
5	3 - H E B - O 4	4 . 0 %
	4 - H E B - 3	4 . 0 %
	4 - H E B - 4	4 . 0 %
	2 - P y B H - 3	5 . 0 %
	3 - P y B H - 3	5 . 0 %
10	4 - P y B H - 3	5 . 0 %
	3 - H B - O 2	1 0 . 0 %
	3 - H H P - 1	5 . 0 %
	透明点 (°C)	8 3 . 6
	粘度 (mPa·s)	3 2 . 9
15	屈折率異方性	0 . 1 0 5
	誘電率異方性	7 . 1
	しきい値電圧 (V)	1 . 8 3

実施例 3 1 (組成例 2 0)

	5 - H B C F 2 O B - C F 3	5 . 0 %
20	5 - H B C F 2 O B (F, F) - C F 3	1 0 . 0 %
	3 - D B - C	4 . 0 %
	4 - D B - C	4 . 0 %
	1 O 1 - H B - C	5 . 0 %
	2 - P y B - 2	9 . 0 %
25	3 - P y B - 2	9 . 0 %
	4 - P y B - 2	9 . 0 %
	2 - P y B H - 3	7 . 0 %
	3 - P y B H - 3	6 . 0 %
	4 - P y B H - 3	6 . 0 %

	1 O 1 - H H - 5	8. 0 %
	3 - H B (F) T B - 2	6. 0 %
	3 - H B (F) T B - 3	6. 0 %
	3 - H B (F) T B - 4	6. 0 %
5	透明点 (°C)	7 1. 0
	粘度 (mPa·s)	2 5. 5
	屈折率異方性	0. 1 4 9
	誘電率異方性	6. 0
	しきい値電圧 (V)	1. 7 8
10	実施例 3 2 (使用例 2 1)	
	3 - H B C F 2 O B (F, F) - F	1 4. 0 %
	5 - H B C F 2 O B (F, F) - F	1 4. 0 %
	5 - H B C F 2 O B (F) - O C F 3	4. 0 %
	1 V 2 - B E B (F, F) - C	1 2. 0 %
15	3 O 1 - B E B (F) - C	1 1. 0 %
	3 - H B - C	9. 0 %
	3 - H B (F) - C	7. 0 %
	3 - H H B (F) - C	6. 0 %
	3 - P y B B - F	8. 0 %
20	4 - P y B B - F	8. 0 %
	5 - P y B B - F	7. 0 %
	透明点 (°C)	5 7. 6
	粘度 (mPa·s)	5 2. 0
	屈折率異方性	0. 1 4 4
25	誘電率異方性	2 4. 4
	しきい値電圧 (V)	0. 7 7
	(実施例 3 3) (使用例 2 2)	
	3 - H B C F 2 O B - O C F 3	1 0. 0 %
	5 - H B C F 2 O B - O C F 3	5. 0 %

	2-HB (F) - C	1 0. 0 %
	3-HB (F) - C	1 0. 0 %
	3 O 1 - BEB (F) - C	7. 0 %
	3-HHEB-F	4. 0 %
5	5-HHEB-F	4. 0 %
	3-HHEB (F, F) - F	1 5. 0 %
	5-HHEB (F, F) - F	1 0. 0 %
	3-HBEB (F, F) - F	5. 0 %
	5-HBEB (F, F) - F	5. 0 %
10	3-HHB-1	8. 0 %
	3-HHB-O 1	4. 0 %
	3-HHB-3	3. 0 %

	透明点 (°C)	8 3. 2
	粘度 (mPa·s)	3 3. 2
15	屈折率異方性	0. 0 9 6
	誘電率異方性	1 3. 6
	しきい値電圧 (V)	1. 1 6

実施例 3 4 (使用例 2 3)

	3-HBCF 2 OB-OCF 3	1 0. 0 %
20	5-HBCF 2 OB-OCF 3	5. 0 %
	1 V-HB-C	9. 0 %
	1 V 2-HB-C	9. 0 %
	3-HB-C	1 4. 0 %
	2-HHB-C	3. 0 %
25	3-HHB-C	4. 0 %
	V 2-HH-3	1 0. 0 %
	1 O 1-HH-5	8. 0 %
	2-BTB-O 1	1 1. 0 %
	V-HHB-1	8. 0 %

	V-HBB-2	5.0%
	1V2-HBB-2	4.0%
	透明点 (°C)	83.6
	粘度 (mPa·s)	17.1
5	屈折率異方性	0.134
	誘電率異方性	7.0
	しきい値電圧 (V)	2.03
実施例 3 5 (使用例 2 4)		
	3-HBCF2OB (F, F) - F	10.0%
10	5-HBCF2OB (F, F) - F	10.0%
	2-HB (F) - C	7.0%
	3-HB (F) - C	10.0%
	3-HHB - F	5.0%
	3-HB - O 2	10.0%
15	V-HH - 5	5.0%
	V2-HH - 3	5.0%
	2-BTB - O 1	8.0%
	V-HHB - 1	8.0%
	V-HBB - 2	5.0%
20	1V2-HBB - 2	5.0%
	3-HHB - O 1	4.0%
	3-H2BTB - 2	4.0%
	3-H2BTB - 3	4.0%
	透明点 (°C)	71.6
25	粘度 (mPa·s)	16.9
	屈折率異方性	0.121
	誘電率異方性	6.1
	しきい値電圧 (V)	1.81

実施例 3 6 (使用例 2 5)

	3-HBCF2OB (F, F) - F	5. 0 %
	5-HBCF2OB (F, F) - F	10. 0 %
	5-HBCF2OB-CF3	5. 0 %
	5-HBCF2OB (F) - F	5. 0 %
5	3-HBCF2OB-OCF3	5. 0 %
	7-HB (F, F) - F	8. 0 %
	3-HHB (F, F) - F	6. 0 %
	4-HHB (F, F) - F	3. 0 %
	3-H2HB (F, F) - F	10. 0 %
10	4-H2HB (F, F) - F	6. 0 %
	5-H2HB (F, F) - F	6. 0 %
	3-HH2B (F, F) - F	10. 0 %
	5-HH2B (F, F) - F	5. 0 %
	3-HBB (F, F) - F	5. 0 %
15	5-HBB (F, F) - F	5. 0 %
	3-HHBB (F, F) - F	3. 0 %
	3-HH2BB (F, F) - F	3. 0 %
	透明点 (°C)	61. 8
	粘度 (mPa·s)	23. 6
20	屈折率異方性	0. 083
	誘電率異方性	8. 4
	しきい値電圧 (V)	1. 50

実施例 37 (使用例 26)

	3-HBCF2OB (F, F) - F	5. 0 %
25	3-HBCF2OB-OCF3	5. 0 %
	3-HB-CL	4. 0 %
	5-HB-CL	4. 0 %
	7-HB-CL	5. 0 %
	2-HHB-CL	6. 0 %

	3-HHB-CL	7. 0 %
	5-HHB-CL	6. 0 %
	2-HBB (F) -F	6. 0 %
	3-HBB (F) -F	6. 0 %
5	5-HBB (F) -F	12. 0 %
	3-HBB (F, F) -F	13. 0 %
	5-HBB (F, F) -F	13. 0 %
	3-H ₂ HB (F) -CL	3. 0 %
	3-HB (F) TB-2	3. 0 %
10	3-HB (F) VB-2	2. 0 %
	透明点 (°C)	89. 3
	粘度 (mPa·s)	21. 9
	屈折率異方性	0. 128
	誘電率異方性	6. 4
15	しきい値電圧 (V)	2. 08

実施例 38 (使用例 27)

	5-HBCF2OB (F, F) -F	10. 0 %
	5-HBCF2OB-CF3	5. 0 %
	3-HBCF2OB-OCF3	5. 0 %
20	2-HBB (F) -F	3. 0 %
	3-HBB (F) -F	3. 0 %
	5-HBB (F) -F	6. 0 %
	2-HBB-F	3. 0 %
	3-HBB-F	3. 0 %
25	3-H ₂ HB (F, F) -F	6. 0 %
	4-H ₂ HB (F, F) -F	6. 0 %
	5-H ₂ HB (F, F) -F	6. 0 %
	3-HHB (F, F) -F	3. 0 %
	4-HHB (F, F) -F	3. 0 %

	3-HH2B(F, F)-F	12.0%
	5-HH2B(F, F)-F	6.0%
	3-HBB(F, F)-F	6.0%
	5-HBB(F, F)-F	6.0%
5	3-HHB-CL	4.0%
	5-HHB-CL	4.0%
	透明点(°C)	82.8
	粘度(mPa·s)	24.8
	屈折率異方性	0.100
10	誘電率異方性	8.0
	しきい値電圧(V)	1.69

実施例39(使用例28)

	3-HBCF2OB(F, F)-F	3.0%
	5-HBCF2OB(F, F)-F	8.0%
15	3-HBCF2OB-OCF3	5.0%
	2-HBB(F)-F	8.0%
	3-HBB(F)-F	8.0%
	5-HBB(F)-F	16.0%
	5-HB-F	6.0%
20	7-HB-F	6.0%
	5-HHB-OCF3	8.0%
	3-H2HB-OCF3	8.0%
	5-H2HB-OCF3	8.0%
	3-HH2B-OCF3	8.0%
25	5-HH2B-OCF3	8.0%
	透明点(°C)	84.9
	粘度(mPa·s)	16.6
	屈折率異方性	0.101
	誘電率異方性	5.5

しきい値電圧 (V) 2. 1 2

比較例

本発明の比較化合物として従来技術の項に示した (b-1) 式および (b-4) 式 (USP 5 0 3 2 3 1 3) で表されるもののうち、1, 2, 6-トリフル
5 オロ-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]ベンゼン〔(b-1) 式において $R = C_3H_7$ のもの〕を取り上げ、特許記載の実施例
従い実際に合成し、実施例 1 1 に示した液晶組成物を母液晶としてその 8 5 部に
1, 2, 6-トリフルオロ-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)
フェニル]ベンゼンおよび 4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)
10 フェニル-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンをそれぞれ 1 5
部を混合し、その物性値を測定した。実施例 1 1 および 1 2 の結果とあわせて物
性値を表 2 に示す。表中、かっこ内の数値は外挿値である。

15

20

25

表 2

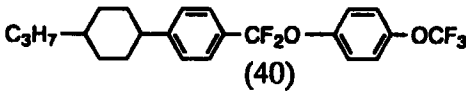
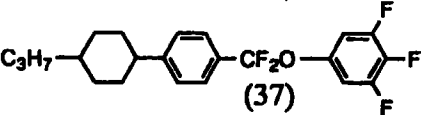
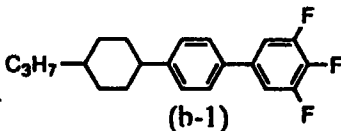
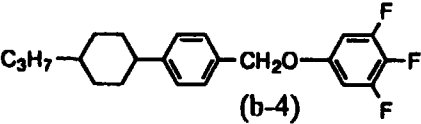
	$V_{th}(V)$	$\eta_{20}(cP)$	$\Delta \epsilon$	$C_p(^{\circ}C)$	
5	1.78	27.0	11.0	72.4	母液晶
10	1.71	23.5(3.7)	10.8(9.7)	70.1(57.1)	 (40)
15	1.49	26.6(24.3)	11.6(15.0)	64.5(19.7)	 (37)
20	1.51	28.8(39.0)	11.1(11.7)	68.7(47.7)	 (b-1)
25	1.61	30.5(54.3)	10.4(7.0)	61.2(1.7)	 (b-4)

表 2 から本発明化合物 (3 7) は同じ分子骨格を有する比較化合物 (b - 1) と比較し、外挿値の比較で 1 . 2 8 倍と大きな誘電率異方性値 ($\Delta \epsilon$) を有しながら、粘性 (η_{20}) においては (b - 1) の約 6 0 % と非常に小さな粘度を示し、優れた特長を有することがわかる。また、本発明化合物 (3 7) のベンジル位の

フッ素原子を水素原子で置換した化合物（b-4）との比較ではその粘性（ η 20）において（b-4）の約40%と著しく低粘性であり、本願発明の特徴である2つのベンゼン環を架橋した-CF₂O-結合基が誘電率異方性値（ $\Delta\epsilon$ ）の向上と共に粘性の低下に寄与することが判る。さらに分子末端基にトリフルオロメトキシ基を有する本発明化合物（40）においては粘度の外挿値が3.7cPと非常に小さく、さらに母液晶との比較から透明点、誘電率異方性値をほとんど低下させずに粘度のみを約13%も低下させることがわかり、粘度を低下させる減粘材としても非常に有用な化合物と言える。

産業上の利用可能性

10 本発明のジフルオロオキシメタン誘導体およびこれを含む液晶組成物は、例えばアクティブマトリックス方式、STN方式等の種々のモードにおける低電圧用液晶材料として有用である。

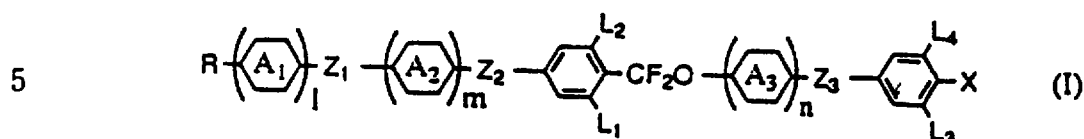
15

20

25

請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中 l 、 m 、 n は各々 0 または 1 であり、環 A_1 、 A_2 はそれぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、6 員環の 1 個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基、トランス-1, 3-ジオキサ-2, 5-ジイルまたはピリミジン 2, 5-ジイルを表し、環 A_3 は 6 員環の 1 個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基、トランス-1, 3-ジオキサ-2, 5-ジイルまたはピリミジン 10
-2, 5-ジイルを表し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ独立して共有結合、 $-\text{CCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}$ 、
15 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ であり、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれして水素原子またはハロゲン原子であり、 X はハロゲン原子、 CN 、 CF_3 、 OCF_3 、 OCHF_2 、 OCH_2F 、炭素数 1~10 の直鎖もしくは分岐のアルキ基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、 R は炭素数 1~10 の直鎖もしくは分岐のアルキル基またはアルケニル基であり、該 R 中の 1 つもしくは隣接しない 2
20 つ以上の CH_2 基は酸素原子により置換されていてもよい。ただし Z_2 が $-\text{F}_2\text{O}-$ または $-\text{OCF}_2-$ である場合以外は、 X がアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であることはない。) で表されるジフルオロオキシメタン誘導体。

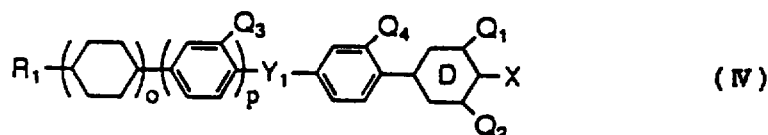
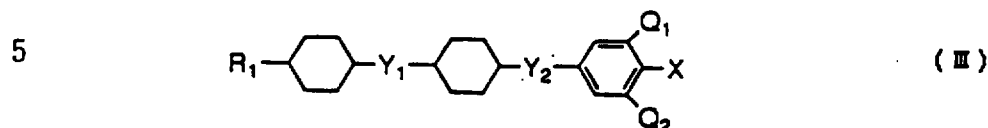
(2) 一般式 (I) において $l=1$ 、 $m=0$ 、 n は 0 または 1 であり、 Z_1 は共有結合または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 Z_2 および Z_3 はともに共有結合、 A_1 ンス-1, 4-シクロヘキシレン基、 A_3 は 1, 4-フェニレン基、 R は炭素数 1~10 の直鎖のアルキル基またはアルケニル基である請求項 1 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
25

(3) L_3 および L_4 の少なくとも一方がハロゲン原子である請求項 1 または 2 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。



- (4) 一般式 (I) において $l = m = n = 0$ であり、 Z_1 、 Z_2 および Z がともに共有結合である請求項 1 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- (5) 一般式 (I) において $l = 1$ 、 $m = n = 0$ であり、 Z_2 、 Z_3 がともに共有結合である請求項 1 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- 5 (6) 一般式 (I) において L_3 、 L_4 、 X がともにフッ素原子である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- (7) 一般式 (I) において X が OCF_3 である請求項 5 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- (8) 一般式 (I) において X が CN である請求項 5 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- 10 (9) 一般式 (I) において $l = 1$ であり、環 A_1 が 6 員環の 1 個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基、 Z_1 が OCF_2- 、 Z_2 、 Z_3 がともに共有結合、 X が炭素数 1~10 の直鎖もは分岐のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基で表される請求項 1 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- 15 (10) 一般式 (I) において $l = m = 0$ 、 $n = 1$ であり、 Z_1 、 Z_2 がともに共有結合であり、環 A_3 が 1, 4-フェニレン基である請求項 1 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- (11) 一般式 (I) において Z_3 が共有結合である請求項 10 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- 20 (12) 一般式 (I) において Z_3 が $-CH_2CH_2-$ である請求項 10 に記載のジフルオロオキシメタン誘導体。
- (13) 請求項 1~12 のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも 1 種含有することを特徴とする液晶組成物。
- 25 (14) 第 1 成分として請求項 1~12 のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも 1 種含有し、第 2 成分として一般式 (II)、(III) および (IV)





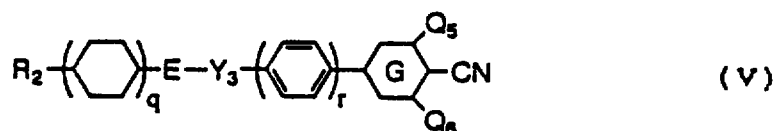
10

(式中 R_1 は炭素数1～10のアルキル基を示し、 X は F 、 Cl 、 CF_3 、 OCF_3 、 OCF_2H または炭素数1～10のアルキル基を示し、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、それぞれ独立して H または F を示し、 o は1または2を示し、 p は0または1を示す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立して $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ または共有結合を示す。環 D はトランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を示す。)で表される化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

15

(15) 第1成分として請求項1～12のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも1種含有し、第2成分として一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)および(IX)

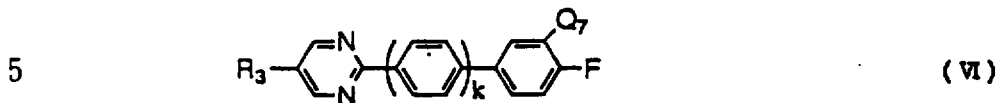
20



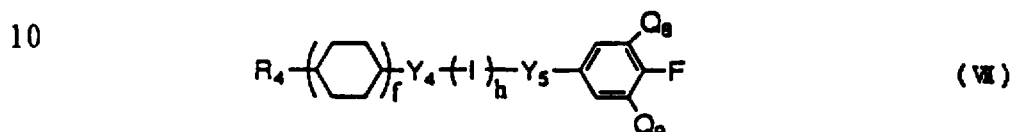
25 (式中 R_2 はフッ素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数2～10のアルケニル基を示す。いずれにおいてもそのうちの1つもしくは隣接しない2つ以上の CH_2 基は酸素原子によって置換されていてもよい。 Y_3 は $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、 Q_5 および Q_6 はそれぞれ独立して水素またはフッ素原子を示し、 E はトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニ



レン、トランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルを示し、環Gはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレンを示し、q、rはそれぞれ独立して0または1を示す。)



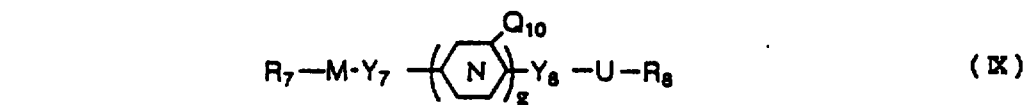
(式中R₃は炭素数1～10のアルキル基を示し、Q₇は水素またはフッ素原子を示し、kは0または1を示す。)



(式中R₄は炭素数1～10のアルキル基を示し、Iはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、Q₈およびQ₉は水素またはフ
15 素原子を示し、Y₄は-COO-または-C≡C-を示し、f、hはそれぞれ独立して0または1を示す。)



(式中R₅およびR₆はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、アルコ
シ基またはアルコキシメチル基を示し、Jはトランス-1, 4-シクロヘキシレ
20 ン、1, 3-ピリミジン-2, 5-ジイルまたは1, 4-フェニレンを示し、K
はトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、Y₆
は-C≡C-、-COO-、-CH₂CH₂-または共有結合を示す。)



(式中R₇は炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシ基を示す。R₈は炭
数1～10のアルキル基を示し、そのうちの1つまたは2つ以上の隣接しないC
H₂基は酸素原子により置換されてもよい。Mはトランス-1, 4-シクロ
ヘキシレンまたは1, 3-ピリミジン-2, 5-ジイルを示し、環NおよびUは



それぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し、 Y_7 は $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、 Y_8 は $\equiv C-$ 、 $-COO-$ または共有結合を示し、 g は0または1を示し、 Q_{10} は水素またはフッ素原子を示す。) で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

(16) 第1成分として請求項1~12のいずれかに記載のジフルオロオキシメタン誘導体液晶を少なくとも1種含有し、第2成分の一部として一般式(II)、(III)および(IV)で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有し、第2成分の他の部分として一般式(V)、(VI)、(VII)、(III)および(IX)で表される化合物群から選択される1種以上の化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

(17) 請求項13~16のいずれかに記載の液晶組成物を用いて構成された液晶表示素子。

