世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5
C07C 31/42, 43/12, 43/13
C07C 43/176, 43/178, 43/192
C07C 43/225, 43/247, 43/29
C07C 59/315, 59/60, 69/62
C07C 69/708, 69/734, 69/75
C07C 69/76, 69/773, 69/96
C07C 309/66, 309/73
C07D 213/55, 237/14, 239/26
C07D 239/34, 239/52, 241/18
C07D 309/04, C09K 19/12

A1

(11) 国際公開番号 WO 92/20641

(43) 国際公開日 1992年11月26日(26.11.1992)

(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00646
(22) 国際出願日 1992年5月20日(20.05.92)

(30) 優先権データ
特願平3/114947 1991年5月20日(20.05.91) JP
特願平3/212312 1991年8月23日(23.08.91) JP
特願平3/256573 1991年10月3日(03.10.91) JP

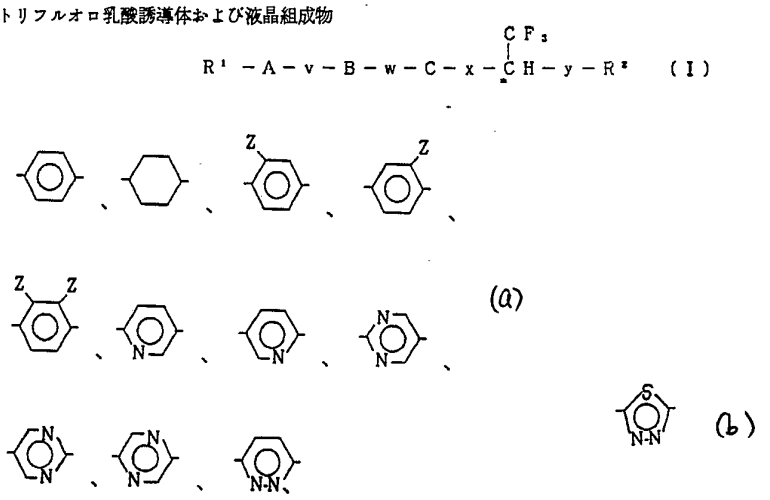
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP]
〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
福島正俊(FUKUSHIMA, Masatoshi)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP)
斉藤伸一(SAITO, Shinichi)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市五井8890番地 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 川北武長(KAWAKITA, Takenaga)
〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目11番8号 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), JP, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類
国際調査報告書
補正書

(54) Title : OPTICALLY ACTIVE TRIFLUOROLACTIC ACID DERIVATIVE AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION

(54) 発明の名称 光学活性トリフルオロ乳酸誘導体および液晶組成物



(57) Abstract

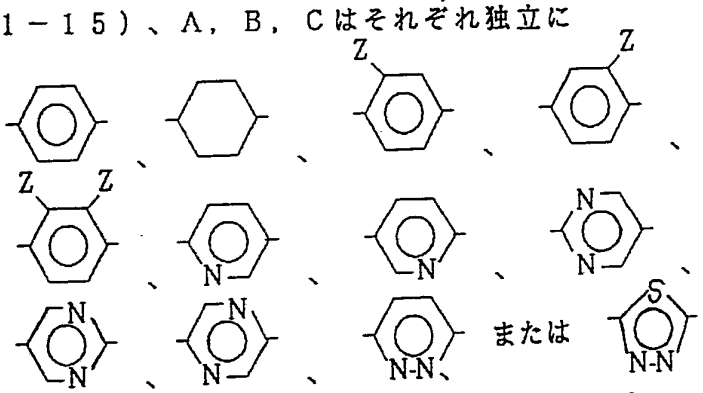
An optically active compound derived from a novel trifluorolactic acid, useful as a component of a ferroelectric liquid crystal composition, and a liquid crystal composition. A compound represented by general formula (I), wherein R^1 represents C_1 to C_{18} alkyl, alkoxy, C_2 to C_{18} alkanoyl, alkanoyloxy or alkoxycarbonyl; R^2 represents optionally alkoxy-substituted alkyl (where the total number of the carbon atoms is 1 to 15); A, B and C represent each independently the group (a) or (b); v and w represent each independently -COO-, -OCO-, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, -CH=CH-, -C≡C- or a single bond; and x and y together represent any of the following combinations: $-OCH_2-$ and -O-; $-OCH_2-$ and -OCO-; $-OCH_2-$ and -OCOO-; -OCO- and -O-; -OCO- and -OCO-; -OCO- and -OCOO-; -COO- and -COO-; -COO- and -CO-; -COO- and $-CH_2O-$; -COO- and $-CH_2OCO-$; -COO- and $-CH_2OCOO-$; $-COOCH_2-$ and -O-; $-COOCH_2-$ and -OCO-; $-COOCH_2-$ and -OCOO-; -O- and $-CH_2O-$; -O- and $-CH_2OCO-$; and -O- and $-CH_2OCOO-$.

(57) 要約　　強誘電性液晶組成物の成分として有用な、新規なトリフルオロ乳酸から誘導される光学活性化合物および液晶組成物を提供する。

1．一般式（1）

$$R^1-A-v-B-w-C-x-\overset{*}{C}H(CF_3)-y-R^2 \quad (I)$$

（但し、(I)式においてR^1は炭素数1－18のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数2－18のアルカノイル基、アルカノイルオキシ基およびアルコキシカルボニル基のうちのいずれか、R^2はアルコキシ基で置換されていてもよいアルキル基（総計の炭素数は1－15）、A，B，Cはそれぞれ独立に



v，wはそれぞれ独立に－COO－，－OCO－，－CH_2O－，－OCH^2－，－CH_2CH_2－，－CH＝CH－，－C≡C－および単結合から選択され、xおよびyは、次の組合わせより選択される。－OCH_2－および－O－、－OCH_2－および－OCO－、－CH_2O－および－OCOO－、－OCO－および－O－、－OCO－および－OCO－、－OCO－および－OCOO－、－COO－および－COO－、－COO－および－CO－、－COO－および－CH_2O－、－COO－および－CH_2OCO－、－COO－および－CH_2OCOO－、－$COOCH_2$－および－O－、－$COOCH_2$－および－OCO－、－$COOCH_2$－および－OCOO－、－O－および－CH_2O－、－O－および－CH_2OCO－、－O－および－CH_2OCOO－）で表される化合物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GN ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国

明　細　書

光学活性トリフルオロ乳酸誘導体および液晶組成物

技術分野

本発明は光学活性トリフルオロ乳酸誘導体および液晶組成物に関し、さらに詳しくは、強誘電性液晶組成物の成分として有用な、新規なトリフルオロ乳酸から誘導される光学活性化合物に関する。更に加えて、これらの光学活性化合物を製造するに当り、光学活性トリフルオロ乳酸から誘導可能な、新規光学活性中間体に関する。

背景技術

現在、液晶表示素子としてＴＮ（ねじれネマチック）型表示方式が最も広く使用されている。このＴＮ表示は低駆動電圧、低消費電力などの利点を多く備えている。しかしながら応答速度に関しては、陰極管、エレクトロルミッセンス、プラズマディスプレイ等の発光型の表示素子に著しく劣っている。捻れ角を１８０°～２７０°にした新しいタイプのＴＮ表示素子も開発されているが、応答速度に関してはやはり劣っている。このように種々の改善の努力はなされているにもかかわらず、いまだに応答速度の速いＴＮ表示素子の開発は実現には至っていない。

しかしながら、現在、盛んに研究の進められている強誘電性液晶を用いた新しい表示方式においては、応答速度の著しい改善が見込まれている（クラークら；Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓ．ｌｅｔｔ．，３６，８９９（１９８０））。　この表示方式は強誘電性を示すカイラルスメクチックＣ相（以下、Ｓｃ＊相と略記する）等のカイラルスメクチック相を利用するものである。

実際に使用される強誘電性液晶表示素子に使用される強誘電性液晶材料には多くの特性が要求される。その特性としては、自発分極（Ｐｓ），傾き角（θ）、粘度（η）、液晶相系列、等が代表的なものとしてあげられる。

強誘電性液晶中の分子は円錐上のみでの運動が可能であり、電界

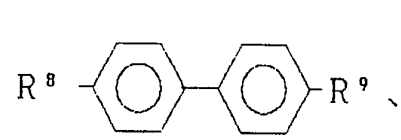
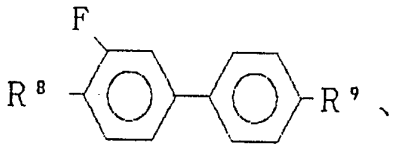
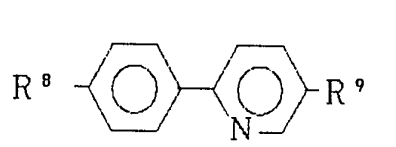
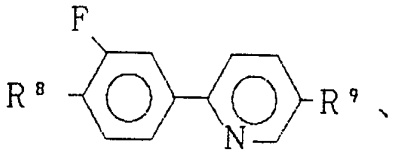
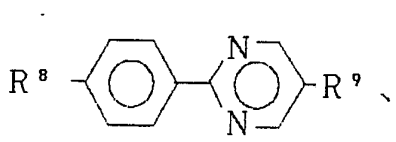
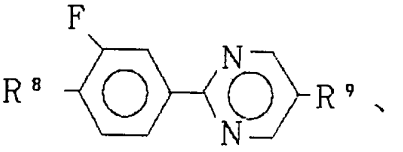
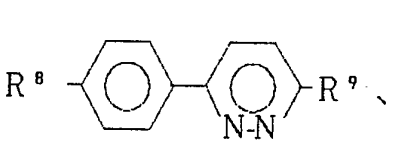
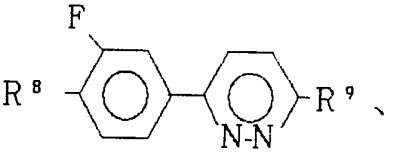
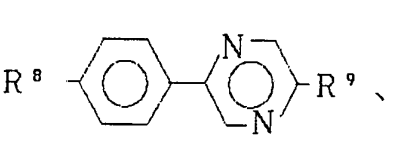
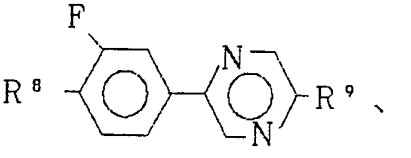
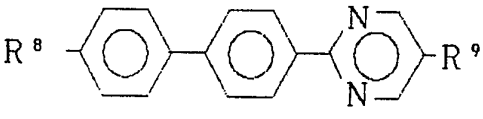
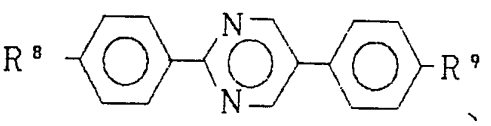
の方向に対応して、分子の長軸方向が電界方向に垂直な２状態をとり得る。この２状態間のなす角はコーン角と呼ばれ、コーン角の半分が傾き角（θ）と呼ばれている。

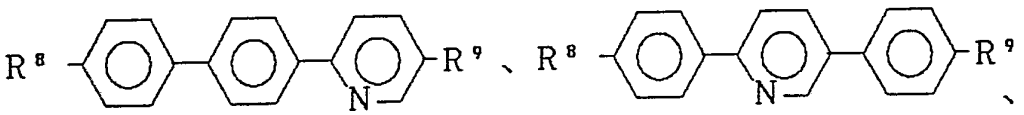
強誘電性液晶表示方式としては、現在主として、偏光板を上下２枚用いる複屈折型と呼ばれるもの、偏光板は１枚で液晶組成物に２色性色素を添加するゲストホスト（Ｇ．Ｈ）型と呼ばれるもの、の２方式がある。このとき、明暗の両状態の明るさの比（コントラスト比）が最良となるためには、複屈折型、Ｇ．Ｈ型、それぞれ２２．５°、４５°の傾き角が要求される。

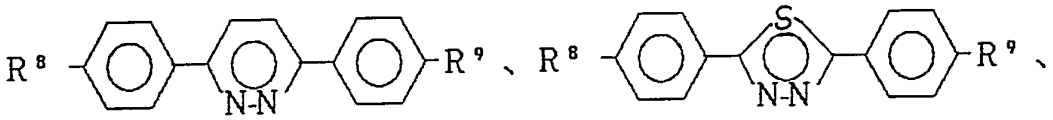
また、応答時間（τ）とＰｓ、ηのあいだにはτ∞η／Ｐｓなる関係が成立するので、応答速度をより速くするためには、Ｐｓ大、η小の材料が要求される。　実際に使用される強誘電性液晶表示素子に使用される強誘電性液晶材料には多くの特性が要求されるが、その要求に対して現状では一化合物では答えられず、多くの材料の混合物の形で強誘電性液晶組成物は提供されている。組成物は、液晶化合物または非液晶化合物からでも構成できる。強誘電性液晶組成物は強誘電性液晶化合物のみから構成する方法、非カイラルなスメクチックＣ，Ｆ，Ｇ，Ｈ，Ｉ等の傾いたスメクチック相（以下、Ｓｃ等の相と略記する）を呈する化合物及び組成物を基本物質として、１種以上の強誘電性液晶化合物または非液晶の光学活性化合物を混合することにより、全体を強誘電性液晶相を呈する組成物となし得る方法がある。

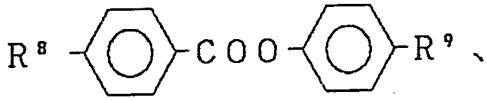
これらの基本物質としては、Ｓｃ等の非カイラルなスメクチック液晶相を示す種々の系統の化合物群が用いられているが、実用的には低温から室温以上の温度領域で幅広くスメクチック相を呈する液晶化合物または液晶組成物が用いられている。これらのスメクチック相の中でもＳｃ相が、強誘電性液晶相の中でも最も高速応答性を示す理由から、広く一般的に基本物質の液晶相となっている。これらのスメクチックＣ液晶組成物の構成成分としては、フェニルベン

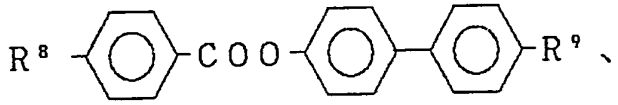
ゾエート系、シッフ塩基系、ビフェニル系、フェニルピリジン系、フェニルピリミジン系等のような液晶化合物が挙げられる。これらの代表的なものを以下に例示する。なお、各化合物中、R^8 および R^9 はそれぞれ独立に炭素数１－２０のアルキル基またはアルコキシ基を表す。

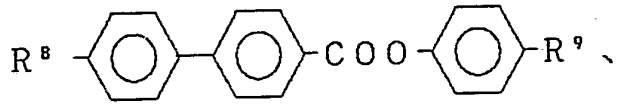













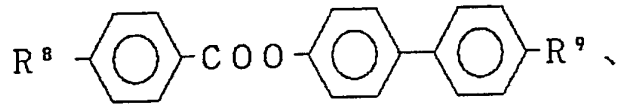


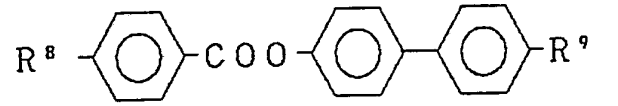








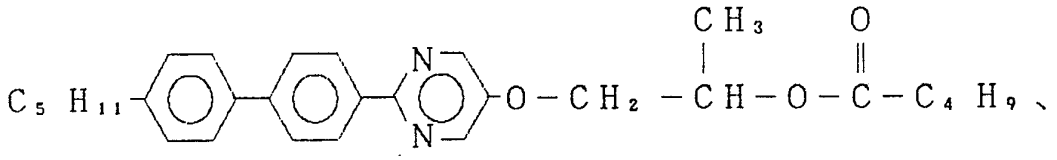


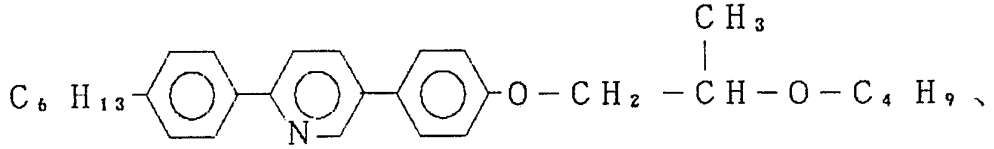


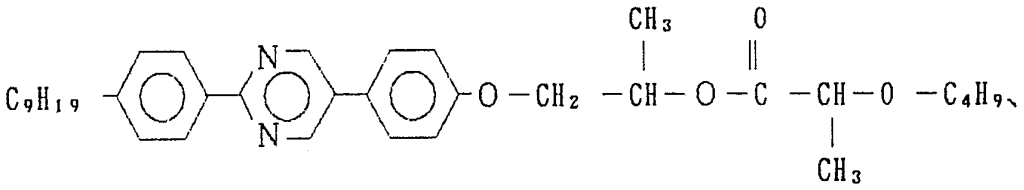
さらに、これらの基本物質に添加し、強誘電性を誘起する化合物としてはこれまで多くのものが報告されてきた。

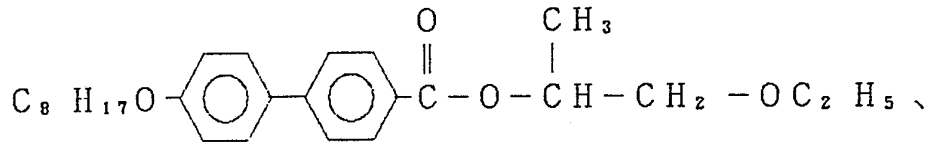
これらの光学活性原料として使用されてきたものには以下のような物がある。 2－メチルブタノール、2－オクタノール、乳酸エステル、1－トリフルオロメチル－1－ヘプタノール、4，4，4－トリフルオロ－3－ヒドロキシブタン酸エチル、イソロイシン等のアミノ酸、エポキシオクタン等が挙げられる。

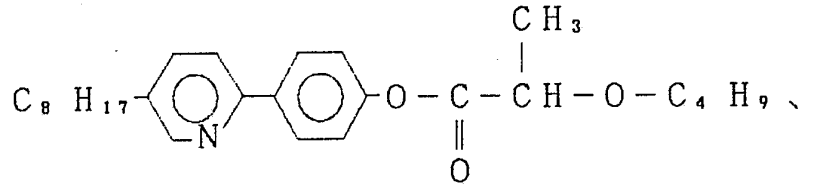
さらに、乳酸を光学活性原料として使用した強誘電性液晶組成物用の化合物も多く試みられてきた。これらの化合物を以下にあげる。











しかし、強誘電性液晶表示素子は実用には至っていない。これは、実用の素子に要求される特性が、現在既知の化合物では達成されていないからである。この主たる原因は、使用されてきた光学活性原料が限定されてきたためである。本発明の目的は、新しい光学活性原料を使用して、新しい光学活性な液晶材料を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、乳酸エステルに代る新規な光学活性原料としてトリフルオロ乳酸エステルに着目した。この化合物は、乳酸のメチル基がトリフルオロメチル基に置換した化合物であり、以下の点で有用である。

1．2官能性であること

水酸基、エステル基ともに化学的に変換が可能であり、かつ他の部分との結合が可能である。従って、トリフルオロ乳酸エステルは、結合可能な部分を2ヵ所有しているので、液晶化学構造の末端部分のみならず、任意の中間位置へトリフルオロ乳酸エステルを変換した構造を導入できる。この結果、化学構造の変化に富んだ化合物を製造できる。

2．トリフルオロメチル基を有していること

発明者らは、液晶材料の原料として乳酸エステルを多用している。既に述べたようにトリフルオロ乳酸エステルは、乳酸のトリフルオロアナログである。乳酸エステルのメチル基は電気的な分極は小さいが、トリフルオロメチル基のそれは大きいと類推した。従って、トリフルオロ乳酸から誘導される液晶材料の自発分極は大きいと考えられる。

3．3つの極性基が1炭素原子に結合していること

3つの極性基とは、水酸基、エステル基、トリフルオロメチル基をさす。この3つの極性基が1つの炭素原子に結合しているため、分子構造を調整して電気的な分極の方向を1つの方向に向けることが出来れば、双極子モーメントが大きくなり、その結果、自発分極

が増大する可能性がある。

4．新規であること

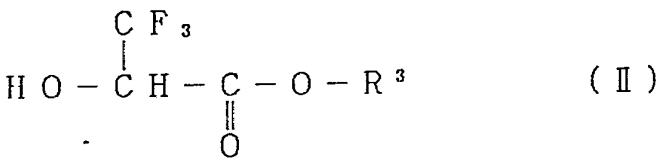
ダイアログ社のケミカルアブストラクトサーチで調査すると、トリフルオロ乳酸エステルは以下の登録番号を有していることが判明する。

	絶対配置	登録番号
トリフルオロ乳酸	＋－	648-07-1
トリフルオロ乳酸	R	121250-04-2
トリフルオロ乳酸メチル	＋－	93496-85-6
トリフルオロ乳酸メチル	＋－	94725-99-2
トリフルオロ乳酸エチル	＋－	94726-00-8
トリフルオロ乳酸エチル	R	121210-28-4

これによると光学活性なトリフルオロ乳酸エチルは既知であるとなっている。登録番号121210-28-4はケミカルアブストラクト111(4):31747p、日本特許公開報　昭６４－３１５４に記載されているとなっている。

しかし、特開昭６４－３１５４にはトリフルオロ乳酸エステルは全く記載されておらず、記載されているのはトリフルオロヒドロキシ酪酸エチルのみである。さらに、当該公開公報の特許請求範囲に記載された物は、本願のトリフルオロ乳酸エステルからは誘導出来ない物である。従って、ケミカルアブストラクトの記載は間違っていることが判る。

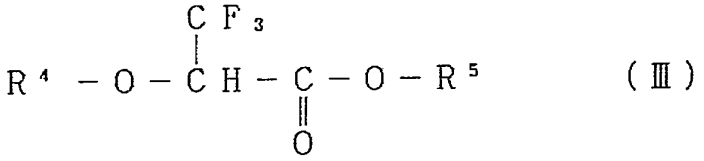
この事実を考えると、請求の範囲６の下記トリフルオロ乳酸エステルの光学活性体は新規であり、この新規の原料を用いた本出願化合物は全くの新規であることが判明する。



（Ⅱ）

また、請求の範囲７－９の範囲の化合物もまた新規である。

すなわち上記のトリフルオロ乳酸の場合と同様に、請求項７で示される下記化合物を検索した。その結果、以下が判明した。



（Ⅲ）

132096-76-5

3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acid 1-ethyl-2-methylpentyl estr

(1S-(1R* (S*),2R*))-

日本特許公開公報　平2-250840

127473-56-7

3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acid 2-methylbutyl ester

(S-(R* ,R*))-

Chem. Ber. (123) PAGES: 2023-30 1990

122751-27-3

3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acid 2-cyclopenten-1-yl ester

(R-(R* ,R*))-

日本特許公開公報　平1-6228

115793-08-3

3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acid 11-chloro-2,3,4,8a,9,13,14,17-octahydro-16-hydroxy-1,4-dimethoxy-12-methyl-14,17-dioxo-1H-xantheno(4',3',2':4,5)(1,3)benzodioxino(7,6-g)i

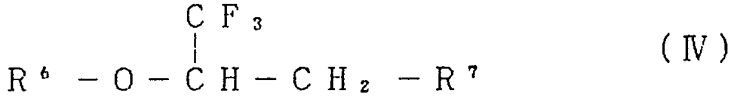
soquinoline-3,15-diyl ester
(1S-(1.alpha.,3.alpha.(S*),4.beta.,8a.alpha.,15(S*)))-
J. Antibiot. (41) PAGES: 502-11 1988
115655-88-4

3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acid 11-chloro-2,3,4,8a,9,13,14,17-octahydro-16-hydroxy-1,4-dimethoxy-12-methyl-14,17-dioxo-1H-xantheno(4',3',2':4,5)(1,3)benzodioxino(7,6-g)isoquinoline-3,15-diyl ester
(1S-(1.alpha.,3.alpha.(R*),4.beta.,8a.alpha.,15(R*)))-
J. Antibiot. (41) PAGES: 502-11 1988

いずれの化合物も3,3,3-trifluoro-2-methoxy-Propanoic acidのエステルである。これらの一次情報源を調査すると、これらはいずれも(R)-(+)-α-methoxy-α-(trifluoromethyl)phenylacetic acid (20445-31-2)または(S)-(-)-α-methoxy-α-(trifluoromethyl)phenylacetic acid (17257-71-5)のエステル誘導体であることが判った。

従って、これらのケミカルアブストラクトの情報が誤記であることは明白であり、これに伴って、請求の範囲7の化合物は全く新規であることが判明する。

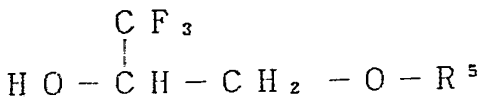
また、請求の範囲8の下記化合物を検索すると、類似の物として以下の結果が得られた。



(Ⅳ)

360-26-9
3-ethoxy-1,1,1-trifluoro-2-Propyl acetate

請求の範囲9の下記化合物の場合は、以下の様になった。



(V)

21511-97-7
3-(allyloxy)-1,1,1-trifluoro-2-Propanol
339-64-0
3-ethoxy-1,1,1-trifluoro-2-Propanol
339-54-8
2-ethoxy-3,3,3-trifluoro-1-Propanol

これらのいずれの化合物も、光学活性ではない。強誘電性を誘起するには光学活性化合物である必要性がある。上記の化合物を本発明の中間体として使用しても、強誘電性を誘起することは不可能である。

したがって、本発明の請求の範囲のいずれの化合物が新規性を有していることが判明する。

上記4点より、本発明者らは光学活性なトリフルオロ乳酸エステルの誘導体を検討した。

また、本願に先立ち、日本特許公開公報　平2－131444は本願化合物を包含する請求範囲で出願公開されている。以下にその請求範囲を示す。

R-X-A-Y-B-Z-(CH_2)m-H*(CF_3)-O-W-R'

(R, X, A, Y, B, Z, m, W, R'は当該公開公報に記載のとおり)

上記式で表される化合物の具体的例として、当該公開公報表1に表されている化合物No.9～18の化合物は本願化合物の光学活性基と一致する。

しかし当該出願が、本願の"新規性"を喪失させるものではないことを以下に示す。

まず第一に、当該公開公報の実施例で使用している原料は、光学

活性4-エチルオキシ-5,5,5-トリフルオロペンチルアルコールだけである。すなわち当該公開公報には、当該公開公報に於けるmの値が3である骨格しか実施されておらず、mの値が1の骨格についてはまったく実施例が無い。よって、その特性を示唆するような記述もまったくなされていない。

第二に、当該公開公報には光学活性な原料の具体的な製法が、まったく記されていない。すなわち、当該出願化合物を構築する際の原料となる光学活性アルコール（当該出願における$HO-(CH_2)m-C^*(CF_3)H-O-W-R'$）の具体的な製法の例が全く記載されていない。化合物の製法の項では、突然トリフルオロメチル基を含む光学活性なアルコールが

$HO-(CH_2)m-C^*(CF_3)H-O-W-R'$

の形で記載されているだけで、本願が有用であるとしている、mの値が1であるような光学活性なアルコールが、いったいどのようにして入手できるのかまったく記されていない。また、実施例に記載のあるmの値が3である時のアルコール、光学活性4-エチルオキシ-5,5,5-トリフルオロペンチルアルコールでさえ製造法は全く記されていない。

第三に、当該公開公報の実施例で得られた化合物の物性データは、相転移温度のみ記されているだけで、その他の物性値、例えば強誘電性液晶化合物の重要な物性値である自発分極値、粘度等については全く触れられていない。さらに当該公開公報における効果の項では、自発分極値が大きくなる可能性があるというような抽象的な表現にとどまっていて、具体的な測定値による表現、つまり既知化合物との比較による発明化合物の進歩性などの記述がまったくなされていない。

上記三点より、当該公開公報に記載された化合物は、光学活性な原料4-エチルオキシ-5,5,5-トリフルオロペンチルアルコールから誘導した化合物の骨格を一般的に表し、単に考えられる骨格を羅列

しただけのものであり、そこには強誘電性液晶における自発分極値や粘度の改良といった思想的な背景がまったく見られないということに帰着される。また、請求範囲に比べて実施例が極めて少ない点も指摘される。

これに対し本発明者らは、トリフルオロメチル基の双極子モーメントが有効に化合物の自発分極の発現に寄与させる構造を鋭意検討した。その結果、大きな自発分極を有する化合物は、当該公開公報におけるmの値が1であるような化合物、すなわちトリフルオロメチル基が結合した不斉炭素を、芳香環に直結する酸素原子にメチレン鎖を一つ介して結合させた構造（（Ｉ）式参照）であることを見いだした。

さらに本願において本発明者らは、当該公開公報におけるmの値が1である骨格を、新規な光学活性原料である光学活性トリフルオロ乳酸エステルを誘導して初めて製造した。また本願は、光学活性トリフルオロ乳酸エステルの製造法についても詳細に記述している。光学活性トリフルオロ乳酸エステルは、当該公開公報には記述されていないことから、本願は当該公開公報とはまったく思想、目的が異なるといえる。

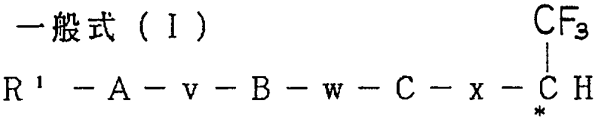
また、本願は後で詳述するように、一般式（Ｉ）で表される化合物が強誘電性液晶用化合物として、従来の化合物よりも格段に優れた特性を有することを、測定値による比較で明確に示している。本願はこの点に於いても、抽象的な表現で効果があるとしている日本特許公開公報　平２－１３１４４４とは異なるものであると言える。

このようにして見て行くと光学活性トリフルオロ乳酸エステルを誘導して構築した本発明化合物はまったく新規であり、平２－１３１４４４によってその新規性が喪失してしまうことはないといえる。

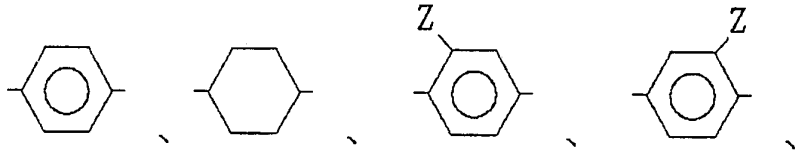
すなわち本発明は光学活性トリフルオロ乳酸エステルから誘導された下記一般式（Ｉ）の光学活性化合物であることに特徴がある。

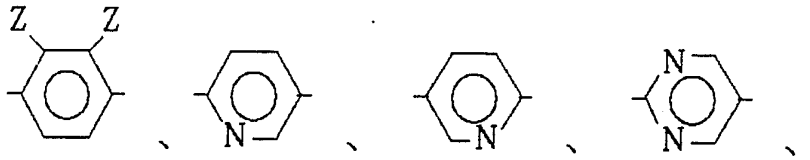
本発明は、

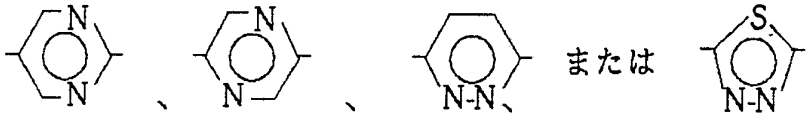
一般式（Ｉ）



（但し、(I)式においてＲ¹ は炭素数１－１８のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数２－１８のアルカノイル基、アルカノイルオキシ基およびアルコキシカルボニル基のうちのいずれか、Ｒ² はアルコキシ基で置換されていてもよいアルキル基（総計の炭素数は１－１５）、Ａ，Ｂ，Ｃはそれぞれ独立に







または

ｖ，ｗはそれぞれ独立に－ＣＯＯ－，－ＯＣＯ－，－ＣＨ₂ Ｏ－，－ＯＣＨ₂ －，－ＣＨ₂ ＣＨ₂ －，－ＣＨ＝ＣＨ－，－Ｃ≡Ｃ－および単結合から選択され、ｘおよびｙは、次の組合わせより選択される。

－ＯＣＨ₂ －および－Ｏ－、－ＯＣＨ₂ －および－ＯＣＯ－、－ＯＣＨ₂ －および－ＯＣＯＯ－、－ＯＣＯ－および－Ｏ－、－ＯＣＯ－および－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－および－ＯＣＯＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＯＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ₂ Ｏ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ₂ ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ₂ ＯＣＯＯ－、－ＣＯＯＣＨ₂ －および－Ｏ－、－ＣＯＯＣＨ₂ －および－ＯＣＯ－、－ＣＯＯＣＨ₂ －および－ＯＣＯＯ

－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$Ｏ－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯＯ－）

で表される化合物およびこれを含む強誘電性液晶組成物である。

発明を実施するための最良の形態

一般式（Ｉ）で表される化合物のうち、Ｒ^{1}の好適なものは炭素数１から１２のアルキル基またはアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数２から１０の物である。好適な具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル等があげられる。

また、Ｒ^{2}の好適なものは炭素数１から１２のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数２から１０の物である。Ｒ^{2}の好適な例の具体的なものとして、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等があげられる。

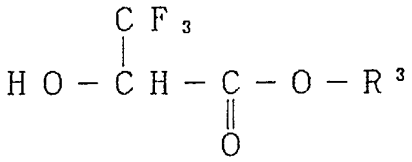
Ｒ^1、Ｒ^{2}はメチル分岐、エチル分岐等を含んでいてもよい。この場合、光学活性に成りえる物は、光学活性体となることも可能である。その具体例として以下のアルキル基が上げられる。

１－メチルプロピル、１－メチルブチル、１－メチルペンチル、１－メチルヘキシル、１－メチルヘプチル、１－メチルオクチル、

－メチルドデシル、２－メチルブチル、３－メチルペンチル、４－メチルヘキシル、５－メチルヘプチル、６－メチルオクチル、７－メチルノニル、８－メチルデシル

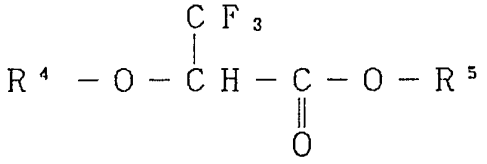
本発明に用いる光学活性原料は前記一般式（Ⅱ）の化合物およびその誘導体である一般式（Ⅲ）、（Ⅳ）および（Ⅴ）の化合物である。

一般式（Ⅱ）の化合物



におけるR³は、炭素数１－１０のアルキル基またはアラルキル基である。R³の好適な具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ベンジル、１－フェニルエチル等があげられる。

一般式（Ⅲ）の化合物

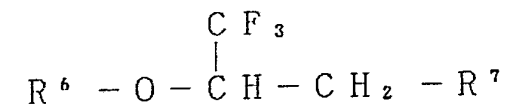


におけるR⁴はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数１－１６のアルキル基、アラルキル基、アルカノイル基、またはアルコキシカルボニル基である。それらは環状になっていてもよい。R⁴の好適な具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ベンジル、１－フェニルエチル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ノニルオキシカルボニル、メトキシメチル、ベンジルオキシメチル、１－エト

キシエチル、2－エトキシエチル、1－メトキシ－1－メチルエチル、tert-ブチル、2－テトラヒドロピラニル、4－メトキシ－5，6－テトラヒドロピラン－4－イル等があげられる。

R^5 が R^3 に等しい時はエステルであり、その時の好適な R^3 は既に述べた物とおなじである。R^5 が水素原子である時は、上記化合物はカルボン酸を示す。

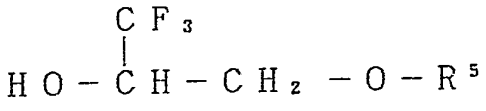
一般式（Ⅳ）の化合物



における R^6 はアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1－16のアルキル基、アラルキル基である。それらは環状になっていてもよい。R^6 の好適な具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ベンジル、1－フェニルエチル、メトキシメチル、ベンジルオキシメチル、1－エトキシエチル、2－エトキシエチル、1－メトキシ－1－メチルエチル、tert-ブチル、2－テトラヒドロピラニル、4－メトキシ－5，6－テトラヒドロピラン－4－イル等があげられる。

R^7 は水酸基、ハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ基、p－トルエンスルホニルオキシ基またはベンゼンスルホニルオキシ基であり、R^7 が水酸基の場合は、上記化合物はアルコールをしめす。R^7 がハロゲン原子またはメタンスルホニルオキシ基、p－トルエンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基のいずれかの場合は、反応中間体として有用に用いることが出来る。

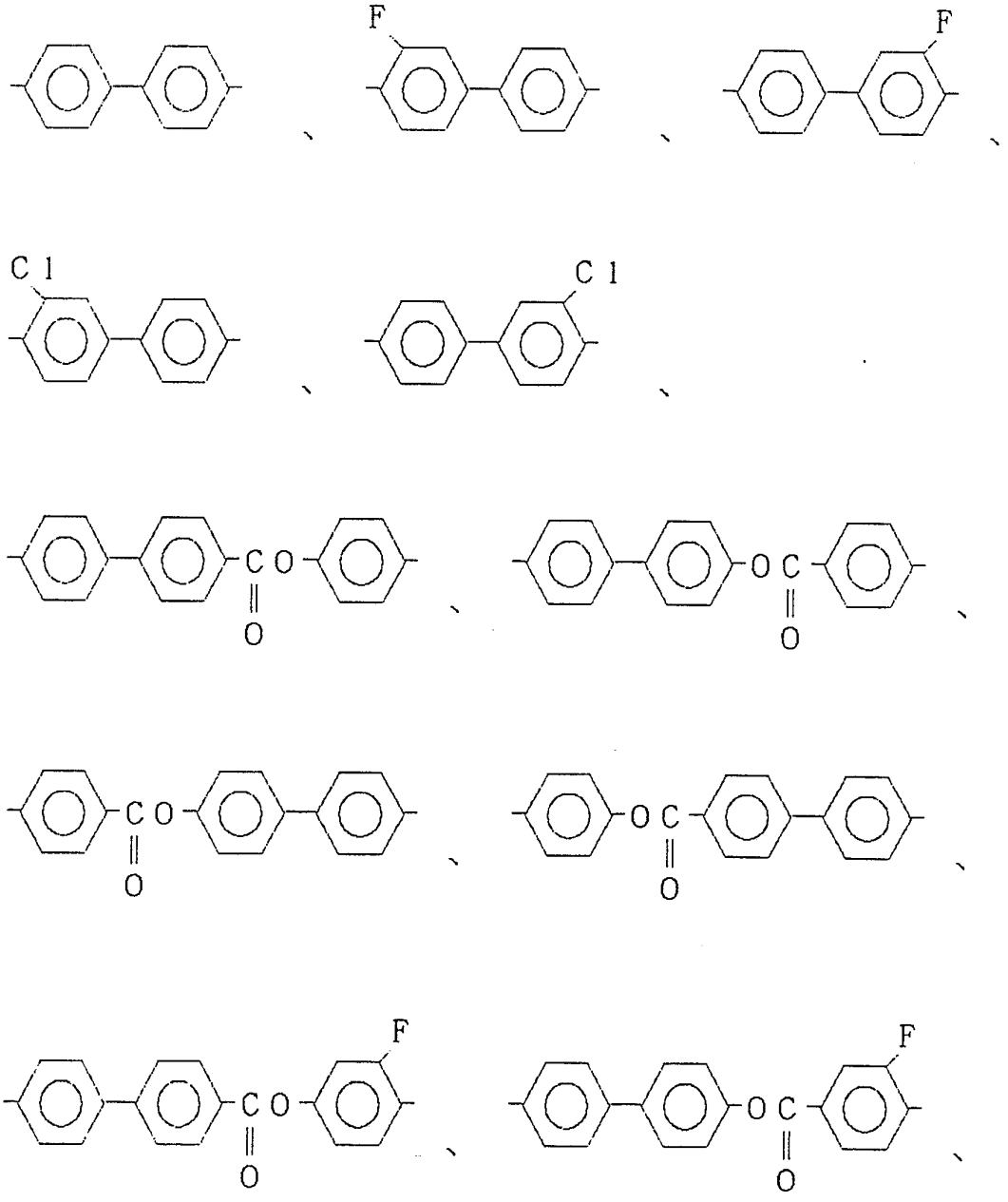
一般式（Ⅴ）の化合物

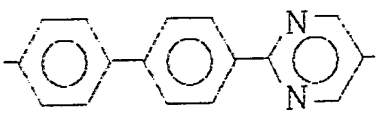
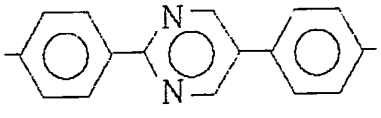
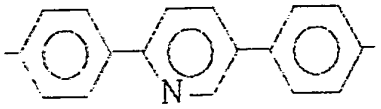
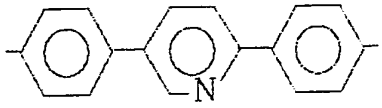
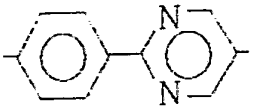
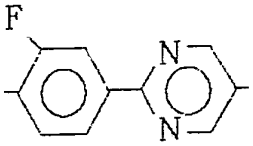
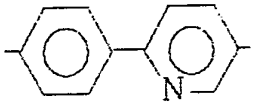
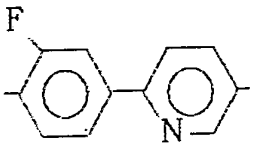
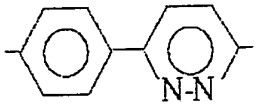
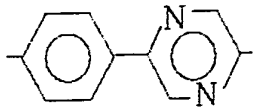
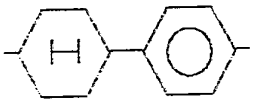
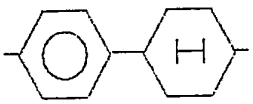
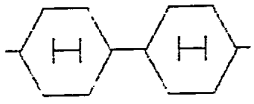
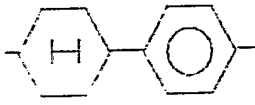


における R^5 は水素原子、炭素数1―10のアルキル基またはアラルキル基を示し、水素原子の場合はジオールとなり2つの水酸基を

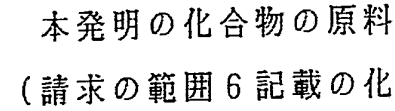
反応に用いることが出来る。また炭素数１－１０のアルキル基、アラルキル基の場合はアルコールとなり、液晶化合物の直前の前駆体となる。

本発明の一般式（Ｉ）の化合物中、－Ａ－ｖ－Ｂ－ｗ－Ｃ－の好ましい例を以下にあげる。



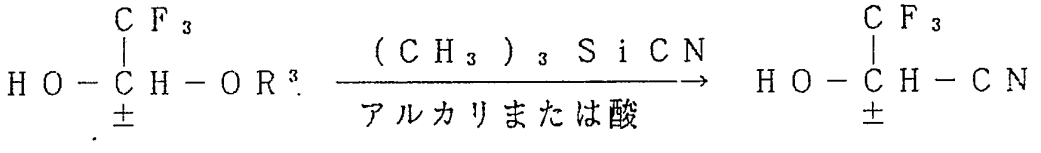

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

、

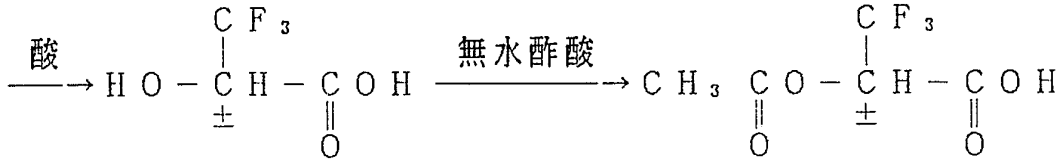
、

、

化合物の製法

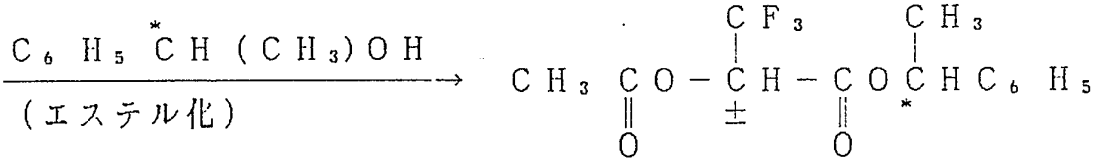
本発明の化合物の原料である光学活性トリフルオロ乳酸エステル（請求の範囲６記載の化合物）は、以下の経路にて好適に製造できる。



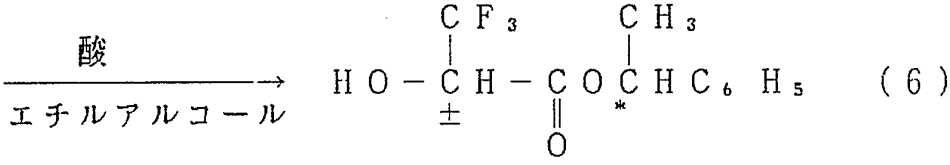
(1) (2)



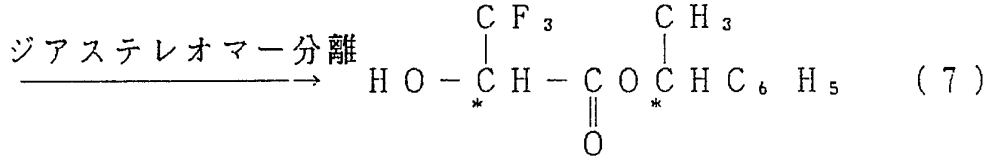
(3) (4)



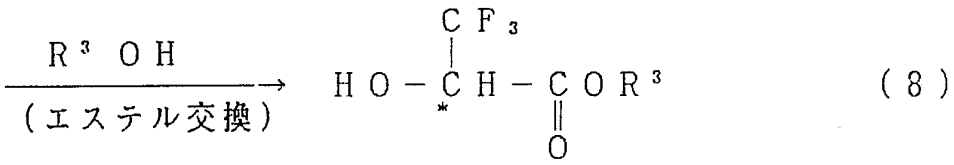
(5)



(6)



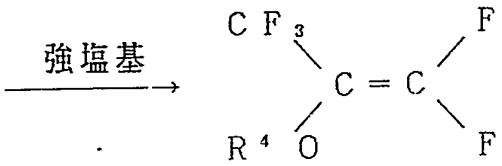
(7)



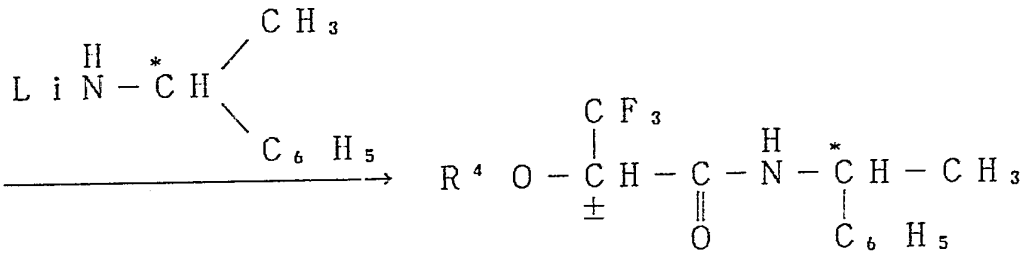
(8)



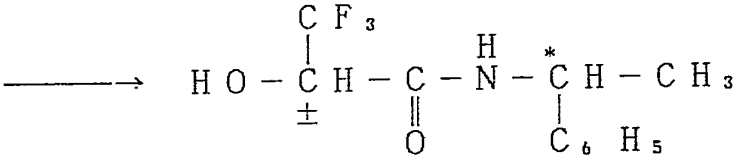
(9) (10)



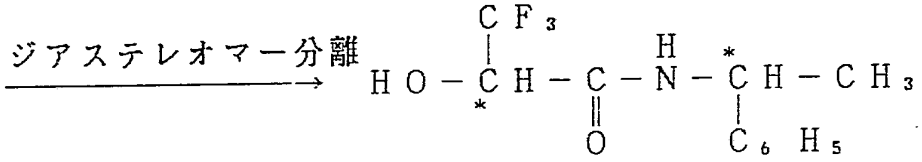
(11)



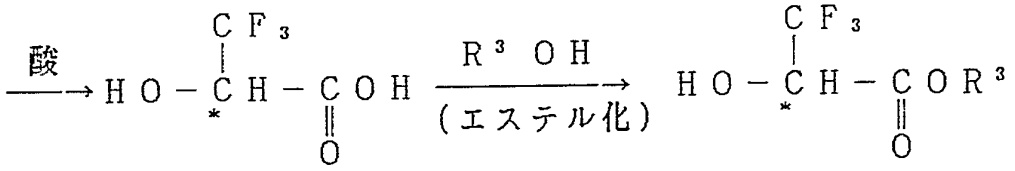
(12)



(13)

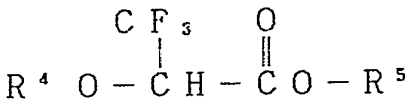


(14)



(15) (8)

一般式（Ⅲ）の化合物



の製法を以下に示す。

◎R^5 ＝R^3 の場合

(8) ・ R^4I / Ag_2O → ［R^4 ＝アルキル基 アラルキル基のとき］
・ R^4Cl / ピリジン → ［R^4 ＝アルカノイル基 アルコキシカルボニル基 のとき］
・ 相当する前駆体 → ［R^4 ＝アルコキシ置換された アルキル基、アラルキル基 のとき］

$R^4O-\underset{*}{C}H(CF_3)COO-R^3$

（16）

◎R^5 ＝水素原子のとき

(7) ・ R^4I / Ag_2O → ［R^4 ＝アルキル基、 アラルキル基のとき］
・ R^4Cl / ピリジン → ［R^4 ＝アルカノイル基、 アルコキシカルボニル基 のとき］
・ 相当する前駆体 → ［R^4 ＝アルコキシ置換された アルキル基、アラルキル基 のとき］

$R^4O-\underset{*}{C}H(CF_3)COO-\underset{*}{C}H(CH_3)-C_6H_5$

（17）

$\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$ $R^4O-\underset{*}{C}H(CF_3)COOH$

（18）

一般式（Ⅳ）の化合物

$R^6O-\underset{*}{C}H(CF_3)-CH_2-R^7$ の製法

(7) $\xrightarrow[Ag_2O]{R^6I}$ 相当する前駆体 → $R^6O-\underset{*}{C}H(CF_3)-COO-\underset{*}{C}H(CH_3)-C_6H_{13}$

（17）

$\xrightarrow{LiAlH_4}$ $R^6O-\underset{*}{\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2OH$ （R^7 ＝水酸基のとき）

（19）

(19) $\xrightarrow[NaHal]{DEAD\cdot TPP}$ $R^6O-\underset{*}{\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-Hal$ （Halはハロゲン原子）（R^7 ＝ハロゲン原子のとき）

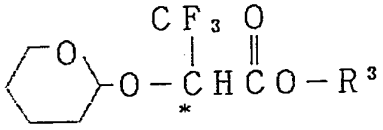
（20）

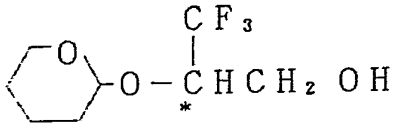
（19） $\xrightarrow[ピリジン]{}$ $R^6O-\underset{*}{\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-R^7$ （R^7 はメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ、またはベンゼンスルホニルオキシ）

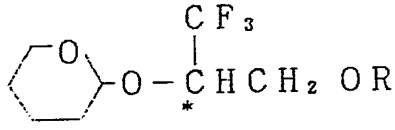
（21）

一般式（V）の化合物

$HO-\underset{*}{\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-OR^5$ の製法を以下に示す。

(8) $\xrightarrow[H^+]{DHP}$  （22）

$\xrightarrow{LiAlH_4}$  （23）

$\xrightarrow{R^5Hal}$  （24）

$$\xrightarrow{H^+} \quad HO-\overset{*}{C}H\overset{CF_3}{\overset{|}{C}}H_2OR^5 \qquad (25)$$

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例3で得られた化合物の1H－NMRチャートを示す図、図2は、本発明の実施例14で得られた化合物の1H－NMRチャートを示す図である。

〔実施例〕

以下、実施例にしたがって、本発明化合物を更に詳しく説明する。

各種の強誘電性液晶物性の測定方法は以下に依った。

(1) 自発分極（Ps）はソーヤ・タウアー法により測定した。

(2) 傾き角（θ）は、ホモジニアス配向させたセルに臨界電圧以上の十分高い電場を印加したときの消光位と、極性反転時の消光位の移動角の1／2として求めた。

(3) 応答時間（τ）は、配向処理材としてポリビニルアルコールを塗布し、表面をラビングして平行配向処理を施した透明電極付きの厚さ10μmのセルに組成物を注入し、10V／μm、100Hzの矩形波を印加したときの透過光強度の変化時間である。

(4) 粘度（η）は矩形波印加時の分極反転電流曲線ピークの半値幅と自発分極値より計算した（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.),26, 1225 (1987)。

また、Psおよびηはθに大きく依存するので、測定値をθに依存しないようにするために、Psはsinθで、ηはsin2θでそれぞれ規格化したPo、ηを設定した。（Po＝Ps／sinθ、ηo＝η／sin2θ）

実施例1

光学活性 トリフルオロ乳酸 エチル（請求の範囲6の化合物（Ⅱ）においてR³ ＝エチルの化合物）の製造

第1段階

1－シアノ－2，2，2－トリフルオロエタノール（2）の製造

水素化ナトリウム49.9gとテトラヒドロフラン（以下、ＴＨＦと略記する）1.1との混合物を氷冷した。トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール（1）の100gのＴＨＦ200ml溶液を滴下した。その後トリメチルシリルシアニド5.4gのＴＨＦ200ml溶液を滴下した。室温まで温度を上げて2時間かくはんした。反応液を氷冷し、2規定塩酸を200ml滴下し、反応溶液をｐＨ6にした。　エーテル500mlを加え、有機層を水洗いをした後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムを濾過、濃縮後残分を減圧蒸留し、1－シアノ－2，2，2，－トリフルオロエタノール（2）を75.8gを得た。沸点75℃(44mmHg)

第2段階

トリフルオロ乳酸（（ラセミ体（3））の製造

前段階で得た（2）50gと濃硫酸250gと水100mlの混合物を3時間加熱還流し。放冷後エーテル500mlを加え有機層を水洗いの後無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。無水硫酸マグネシウムを濾過、濃縮後、残分を減圧蒸留しトリフルオロ乳酸（（ラセミ体（3））を41.2g得た。沸点62℃(2mmHg)。

第3段階

2－アセトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸（ラセミ体（4））の製造

前段階で得たラセミ体（3）35gと無水酢酸37.2g、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムルデヒド（以下、ＤＭＦと略記する）0.9gを加え、室温で3時間かくはんした。反応液を氷水に注ぎ込みエーテル500mlを加え、有機層を水洗いした。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後濃縮し、残分を減圧蒸留して2－アセトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸（ラセミ体（4））を39g得た。沸点0℃(1mmHg)。

第4段階

（1'S，2RS）－2－アセトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸　1'－フェニルエチル　エステル（5）の製造

（S）－（－）－1－フェニルエタノール28.1g、ジシクロヘキシルカルボジイミド（以下、DCCと略す）59.8g、N，N－ジメチルアミノピリジン（以下、DMAPと略す）2.3g、塩化メチレン350mlの混合物を氷冷した。前段階で得たラセミ体（4）の塩化メチレン350ml溶液を滴下し、室温で3時間かくはんした。析出した固体を濾過して除き、母液を濃縮した。残分にトルエン500mlを加え、有機層を6規定塩酸、水、2規定水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。残分を減圧蒸留し、（5）を37g得た。　沸点90℃(1mmHg)。

第5段階

（1'S，2RS）－トリフルオロ乳酸　1'－フェニルエチル　エステル（6）の製造

前段階で得た（5）24g、エチルアルコール240ml、p－トルエンスルホン酸1gの混合物を12時間加熱かくはんした。放冷後氷水500mlに注ぎ込みエーテル30mlを加え、有機層を分離した。濃縮して残分をヘプタンを用いて再結晶をし、（6）を10g得た。融点76℃～79℃。

第6段階

ジアステレオマー分離

第5段階で得られた（1'S，2RS）－トリフルオロ乳酸　1'－フェニルエチル　エステル（6）7gをシリカゲルクロマトグラフィーを用いてジアステレオマー分離した。

ジアステレオマー1収量3.1g　融点79.5℃、[α]D28-108.1 (c1.04,CHCl3)

ジアステレオマー2収量3.3g　融点75.7℃、[α]D24-84.9 (c1.01,CHCl3)

第7段階

（－）－トリフルオロ乳酸　エチル　エステル（（８）でR^3＝C_2H_5の化合物）の製造

前段階で得たジアステレオマー１　2.3gエチルアルコール50ml濃硫酸0.6gの混合物を14時間加熱還流した。　放冷後、エーテル200mlを加え、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後濃縮した。残分をヘキサンで再結晶し、(-)-トリフルオロ乳酸　エチルを1.0g得た。融点53.3℃、] D28　-31.0 (c1.05,CHCl3)

この化合物のプロトンＮＭＲデータは以下のようであった。

σ(ppm)　（ＴＭＳ内部標準）

4.4　(q,2H,J=7.0Hz)

4.4　(q,1H,J=7.1Hz)

3.4　(d,1H,J=7.7Hz)

1.4　(t,3H,J=7.3Hz)

これと同様な方法で以下の化合物が製造できる。

光学活性　トリフルオロ乳酸　メチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　プロピル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　イソプロピル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ブチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　イソブチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　sec-ブチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ペンチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　２－メチルブチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ヘキシル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ヘプチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　オクチル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ノニル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　デシル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　ベンジル　エステル

光学活性　トリフルオロ乳酸　フェネチル　エステル

実施例2

光学活性　エチル　2－（2－テトラヒドロピラニルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート（請求の範囲7の化合物（Ⅲ）においてR^4＝2－テトラヒドロピラニル基、R^5＝エチルの化合物）の製造

実施例1の第7段階で得られた(-)-トリフルオロ乳酸　エチル2．8gと3-ジヒドロ-4H-ピラン（以下、DHPと略記する）、塩化メチレン20mlとの混合物を氷冷下かくはんし、その中へピリジウム　p－トルエンスルホン酸（以下PPTsと略記する）0．08gと塩化メチレン10mlとの混合液を滴下した。一夜かくはんした後、炭酸水素ナトリウム0．04gを加え、1時間かくはんした。溶媒除去後、残分をシリカゲルカラムで精製し、残分を真空ポンプで乾燥した。収量4．0g。

実施例3

光学活性　2－（2－テトラヒドロピラニルオキシ）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール（請求の範囲8の化合物（Ⅳ）において　R^6＝2－テトラヒドロピラニル基、R^{7}が水酸基である化合物）の製造

水素化リチウムアルミニウム0．44gとTHF10mlとの混合物を氷冷下かくはんした。この中へ実施例2で得られたエステル4．0gとTHF15mlの混合液を徐々に滴下した。室温まで温度をあげたのち1時間かくはんした。再び氷冷下に冷却し、0．8gの酢酸エチル、2規定水酸化ナトリウム水溶液を順次滴下した。析出物を濾別した後、エーテル100mlで抽出した。飽和食塩水で洗い無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を除去した。収量3．2g

この化合物の 1H－NMRチャートを図1に示す。

実施例2におけるDHPをエチルビニルエーテルに代えることによ

って、以下の化合物が製造できる。

エチル　2－（1－エトキシエチル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（1－エトキシルエチル）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール

実施例2におけるDHPを2－メトキシプロペンに代えることによって、以下の化合物が製造できる。

エチル　2－（1－メトキシ－1－メチルエチル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（1－メトキシ－1－メチルエチル）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール

実施例2におけるDHPを4－メトキシ－5，6－ジヒドロ－2H－ピランに代えることによって、以下の化合物が製造できる。

エチル　2－（4－メトキシ－5，6－テトラヒドロピラン－4－イル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（4－メトキシ－5，6－テトラヒドロピラン－4－イル）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール

実施例4

光学活性　1－トリフルオロメチル－2－エトキシエタノール（請求項9の化合物（V）において、R^5＝エチルの化合物）の製造

水素化ナトリウム340mgとTHF30mlとの混合物を氷冷下かくはんした。ここに、実施例で得られたアルコール1gとTHF.10ml との混合物を滴下し、さらにヨウ化エチルとTHF10mlとの混合物を加え、氷冷下で3時間かくはんした後、室温で3時間攪はんした。ジエチルエーテル100mlで抽出し、2規定水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後中和水洗した。溶媒を除去した後真空ポンプで乾燥した。この化合物と、p-トルエンスルホン酸50mgとエタノール0mlとの混合物を2時間加熱かくはんした。エーテルで抽出し、中和水洗した後、溶媒を除去した。真空ポンプで乾燥し、

目的物を５５０mg得た。

これと同様にして、以下の請求項の範囲９の化合物が製造できる。

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－メトキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－プロポキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－ブトキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－ペンチルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－ヘキシルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－ヘプチルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－オクチルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－メニルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－デシルオキシエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－ベンジルエタノール

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－フェネチルエタノール

実施例５

光学活性　１’－フェニルエチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート（請求の範囲７の化合物（Ⅲ）においてR^4＝ブチル、R^5＝フェネチルの化合物）の製造

実施例１の第５段階で得られたトリフルオロ乳酸　１－フェニルエチル　エステル４．０ｇ、ヨウ化ブチル　３．５ｇ、　酸化銀４．１ｇおよびトルエン１０ｍｌの混合物を一夜かくはんした。固体をろ別して、母液をアルカリ洗浄、中和洗浄した。これを減圧蒸留して　１－フェニルエチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネートを得た。

この物の絶対配置は（２Ｓ，１’Ｓ）である。

これと同様にして、以下の請求の範囲７の化合物が製造できる

1'－フェニルエチル　2－メトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－エトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

（2R，1'R）　沸点147（8．5mmHg）　[α]　－90．9

1'－フェニルエチル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－オクチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－ノニルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

1'－フェニルエチル　2－デシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

実施例6

（＋）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸（請求の範囲7の化合物（Ⅲ）において、R^4＝ブチル、R^5＝水素原子の化合物）の製造

実施例5で得られたエステル3gと炭素担示のパラジュウム触媒を用いて、水素添加反応を行った。減圧蒸留して99（8mmHg）の2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸1．5gを得た。

[α]　＋17．67（c1．06，CHC13）

これと同様にして、以下の請求の範囲７の化合物が製造できる。

２－メトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－エトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－プロポキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

(－)－２－ペンチルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

[α]　－１５．０（ｃ１．１，ＣＨＣｌ３）

２－ヘキシルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－ヘプチルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－オクチルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－ノニルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

２－デシルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸

実施例７

(＋)－エチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート（請求の範囲７の化合物（Ⅲ）において、R^4＝ブチル、R^5＝エチルの化合物）の製造

実施例６において得られた(＋)－２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸　１．２ｇ、エタノール４０ｍｌ、ｐ－トルエンスルホン酸　一水和物０．１ｇの混合溶液を１２時間加熱かくはんした。溶媒を常圧で留去した残分をエーテルで抽出し、中和水洗して、濃縮して０．９ｇの。(＋)－エチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネートを得た。

[α]　＋２４．１（ｃ１．０６，ＣＨＣｌ３）

これと同様にして、以下の請求の範囲７の化合物が製造できる。

メチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

ブチル　２－ブトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

メチル　２－メトキシ－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－メトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－メトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－メトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
メチル　2－エトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
エチル　2－エトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－エトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－エトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
メチル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
エチル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
メチル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
エチル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
メチル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
エチル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

メチル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

メチル　2－オクチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－オクチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－オクチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－オクチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

実施例8

（－）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール（請求の範囲8の化合物（Ⅳ）においてR^6＝ブチル、R^7＝水酸基の化合物）の製造

水素化リチウムアルミニウム0．1gとTHF10mlとの混合物を氷冷下かくはんした。この中へ実施例7において得られた（＋）－エチル　2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート0．8gとTHF5mlの混合液を徐々に滴下した。室温まで温度をあげたのち1時間かくはんした。再び氷冷下に冷却し、2規定水

酸化ナトリウム水溶液を滴下した。析出物をろ別した後、エーテル５０mlで抽出した。飽和食塩水で洗い無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を除去した。収量０．５ｇ

［α］　－１１．７　（ｃ１．０，ＣＨＣｌ３）

これと同様にして、以下の請求の範囲８の化合物が製造できる。

２－メトキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－エトキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－ペントキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－ベンチルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－ヘキシルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－ヘプチルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－オクチルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－ノニルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

２－デシルオキシ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロパノール

実施例９

光学活性　１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４’－オクチルオキシ－４－ビフェニルカルボキシレート

（一般式（Ｉ）において、R^1＝オクチルオキシ、Ａ＝Ｂ＝フェニレン、Ｃ＝単結合、ｖ＝ｗ＝単結合、ｘ＝－ＣＯＯ－，ｙ＝－ＣＨ２Ｏ－、R^2＝エチルの化合物）

実施例４で得られた１－トリフルオロメチル－２－エトキシエタノール　２００mgとＤＣＣ　３００mg、ＤＭＡＰ　３０mg塩化メチレン１５ml の混合物を氷冷下かくはんした。この中へ、４’－オクチルオキシビフェニル－４－カルボン酸　４００mgと塩化メチレン２０mlの溶液を滴下した。２時間かくはんした後、析出した固体

をろ過して除き、母液を濃縮した。残分をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後、エタノールで再結晶して、標題の光学活性1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－オクチルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレートを得た。収量240mg 、融点25．9℃。

これと同様にして、以下の化合物が得られる。

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4'－ヘキシルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4'－オクチルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4'－ノニルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4'－ヘプチル－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4'－オクチル－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－ヘキシルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－オクチルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－デシルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－ヘプチル－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4'－ノニル－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4'－ヘキシルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4'－オクチル

オキシ－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル 4'－ノニルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル 4'－ヘプチル－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル 4'－デシル－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル 4'－ヘキシルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル 4'－ノニルオキシ－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル 4'－オクチル－4－ビフェニルカルボキシレート
1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル 4－（5－ヘキシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル 4－（5－オクチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル 4－（5－デシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル 4－（5－ヘプチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル 4－（5－オクチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル 4－（5－ヘキシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル 4－（5－ヘプチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート
1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル 4－（5－ノニルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（5－ヘキシル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－ドリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（5－オクチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（5－ノニル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（5－ヘキシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（5－ヘプチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（5－ノニルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（5－ヘキシル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（5－オクチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－ヘキシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－オクチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－デシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－ヘキシル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－オクチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－ノニル－ピリミジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　4－（5－ヘキシ

ルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－メトキシエチル　４－（５－ヘプチルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－メトキシエチル　４－（５－ノニルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－メトキシエチル　４－（５－ヘキシルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－メトキシエチル　４－（５－オクチルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－メトキシエチル　４－（５－ノニルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４－（５－ヘプチルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４－（５－オクチルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４－（５－デシルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４－（５－ヘキシルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－エトキシエチル　４－（５－オクチルーピリジン－２イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－プロポキシエチル　４－（５－ヘキシルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－プロポキシエチル　４－（５－オクチルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－プロポキシエチル　４－（５－ノニルーピリジン－２－イル）ベンゾエート
１－トリフルオロメチル－２－ブトキシエチル　４－（５－オクチルオキシーピリジン－２－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－デシルオキシ－ピリジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（5－ノニル－ピリジン－2－イル）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　2－（4－ヘキシルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　2－（4－オクチルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　2－（4－ヘプチル－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－メトキシエチル　2－（4－ノニル－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　2－（4－ヘプチルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　2－（4－オクチルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　2－（4－ヘキシル－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　2－（4－ノニル－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　2－（4－ヘキシルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレートト

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　2－（4－ヘプチルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレートト

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　2－（4－ノニルオキシ－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　2－（4－ヘキシル－フェニル）ピリミジン－5－カルボキシレート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　2－（4－オク

チルーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ープロポキシエチル 2ー（4ーデシルーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーブトキシエチル 2ー（4ーヘプチルオキシーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーブトキシエチル 2ー（4ーオクチルオキシーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーブトキシエチル 2ー（4ーデシルオキシーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーブトキシエチル 2ー（4ーオクチルーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーブトキシエチル 2ー（4ーノニルーフェニル）ピリミジンー5ーカルボキシレート
1ートリフルオロメチルー2ーメトキシエチル 4ー（4ー（5ーヘキシルオキシーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート
1ートリフルオロメチルー2ーメトキシエチル 4ー（4ー（5ーノニルオキシーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート
1ートリフルオロメチルー2ーメトキシエチル 4ー（4ー（5ーヘキシルーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート
1ートリフルオロメチルー2ーメトキシエチル 4ー（4ー（5ーノニルーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート
1ートリフルオロメチルー2ーエトキシエチル 4ー（4ー（5ーヘプチルオキシーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート
1ートリフルオロメチルー2ーエトキシエチル 4ー（4ー（5ーオクチルオキシーピリミジンー2ーイル）ベンゾイルオキシ）ベン

ゾエート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（4－（5－ヘキシル－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（4－（5－ヘプチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－エトキシエチル　4－（4－（5－ノニル－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（4－（5－ヘキシルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（4－（5－オクチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（4－（5－ノニルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（4－（5－ヘプチル－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－プロポキシエチル　4－（4－（5－デシル－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

1－トリフルオロメチル－2－ブトキシエチル　4－（4－（5－オクチルオキシ－ピリミジン－2－イル）ベンゾイルオキシ）ベンゾエート

実施例１０

光学活性　3，3，3－トリフルオロ－2－ペンタノイルオキシ

プロピル　4－（4－オクチルオキシフェニル）ベンゾエート

（（I）式においてR¹がオクチルオキシ、A＝B＝1，4－フェニレン、C＝単結合、v＝w＝単結合、x＝－COO－、y＝－OCO－、R²がブチルである化合物）の製造

第1段階

1－トリフルオロメチル－2－（4－（4－オクチルオキシフェニル）ベンゾイルオキシエタノールの製造

実施例3で得られたアルコール200mgとDCC　230mg、DMAP20g、塩化メチレン15mlの混合物を氷冷下かくはんした。この中へ、4－（4－オクチルオキシフェニル）安息香酸330mgと塩化メチレン20mlの溶液を滴下した。2時間かくはん後、析出した固体を口過して除き、母液を濃縮した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、残分を真空ポンプで乾燥した。収量360mg。つぎにこの化合物とp－トルエンスルホン酸20mgとトルエン10mlとの混合物を2時間加熱かくはんした。冷却後ジエチルエーテルで抽出し、中和水洗の後、溶媒を除去した。残分をヘプタン3：トルエン2の混合溶媒で再結晶した。収量210mg。

第2段階

標題化合物の製造

前段階で得られた化合物100mgとDCC60mg、DMAP2mg、塩化メチレン10mlの混合物を氷冷下かくはんした。この中へ、ペンタン酸30mgと塩化メチレン10mlの混合液を滴下した。2時間かくはん後、析出した固体を口過して除き、母液を濃縮した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、残分をエタノールで再結晶した。収量100mg、融点47℃。

これと同様にして、以下の化合物が製造できる。

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（4－オクチルフェニル）ベンゾエート

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（4－オクチルフェニル）ベンゾエート

3，3；3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（4－オクチルフェニル）ベンゾエート

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（4－オクチルフェニル）ベンゾエート

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）ベンゾエート

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）ベンゾエート

3，3，3－トリフルオロ－2－ブタノイルオキシプロピル　4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）ベンゾエート

実施例１１

光学活性　エチル　2－（4'－オクチルオキシ－ビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート（一般式（Ｉ）において、R^1＝オクチルオキシ、Ａ＝Ｂ＝フェニレン、Ｃ＝単結合、ｖ＝ｗ＝単結合、ｘ＝－ＣＯＯ－，ｙ＝－ＣＯＯ－、R^2＝エチルの化合物）

実施例１で得られた（－）－トリフルオロ乳酸　エチル　５０ｍｇ、ＤＣＣ７２ｍｇ、ＤＭＡＰ３．７ｍｇ、塩化メチレン１５ｍｌの混合物を氷冷下かくはんした。この中へ、4'－オクチルオキシビフェニル－４－カルボン酸　４００ｍｇと塩化メチレン２０ｍｌの溶液を滴下した。２時間かくはんした後、析出した固体をろ過して除き、母液を濃縮した。残分をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後、エタノールを用いて再結晶して、標題の化合物を得た。収量４０ｍｇ、融点５９．４℃。

この化合物のプロトンＮＭＲデータは以下のようであった。

σ(ppm) （ＴＭＳ内部標準）

8.2-6.9 (m,8H)

5.7 (q,1H,J=7.4Hz)

4.4 (q,2H,J=7.3Hz)

4.0 (t,2H,J=6.4Hz)

1.8-0.7 (m,18H)

これと同様にして以下の化合物が製造できる。

エチル　２－（４’－ヘキシルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－ヘプチルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－オクチルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－ノニルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－デシルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－ヘキシルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－ヘプチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－オクチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－ノニルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

エチル　２－（４’－デシルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４’－ヘキシルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－（4'－ヘプチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－オクチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－ノニルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－デシルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－ヘキシルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－ヘプチルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－オクチルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－ノニルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル　2－（4'－デシルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－ヘキシルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－ヘプチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－オクチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－ノニルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－デシルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル　2－（4'－ヘキシルオキシビフェニリル－4－カルボキ

シル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ブチル　２－（４’－ヘプチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ブチル　２－（４’－オクチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ブチル　２－（４’－ノニルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ブチル　２－（４’－デシルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ヘキシルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ヘプチルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－オクチルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ノニルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－デシルビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ヘキシルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ヘプチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－オクチルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－ノニルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４’－デシルオキシビフェニリル－４－カルボキシル）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

ヘキシル　2－（4'－ヘキシルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－ヘプチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－オクチルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－ノニルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－デシルビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－ヘキシルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－ヘプチルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－オクチルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－ノニルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ヘキシル　2－（4'－デシルオキシビフェニリル－4－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

実施例12

エチル　2－（4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート（一般式（I）においてR^{1}がヘキシル、A＝C＝フェニレン、B＝2，5－ピリジニレン、v＝w＝単結合、x＝y＝－COO－、R^{2}がエチルの化合物）の製造

DCC144.4mg、DMAP7.3mg、塩化メチレン50mlと実施例1で得られた(トリフルオロ乳酸エチル100mgとの混合物を室温でかくはんした。これに、4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリ

ジン－５－イル）安息香酸230mgの塩化メチレン25ml溶液を滴下した。３時間かくはん後、析出物を口過して除き、母液を濃縮した。残分にトルエン100mlを加え、有機層を６規定塩酸、水、２規定水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後濃縮した。残分をエタノールを用いて再結晶して標題化合物を150mg得た。この化合物はカイラルスメクチック相を呈し、その転移温度は以下のようであった。

Ｃｒ　９９．５　ＳｃＡ＊　１０３　Ｓｃ＊　１０５．３　ＳＡ　１４１．２　Ｉｓｏ

（ただし、Ｃｒは結晶、ＳｃＡ＊は反強誘電性液晶相を、Ｓｃ＊はカイラルスメクチックＣ相を、ＳＡはスメクチックＡ相を、Ｉｓｏは等方性液体をしめす）

この化合物のプロトンＮＭＲのデータは以下の様であった。

σ（ｐｐｍ）	（ＴＭＳ内部標準）
９．０－７．３	（ｍ，１１Ｈ）
５．７	（ｑ，１Ｈ，Ｊ＝７．１Ｈｚ）
４．４	（ｑ，２Ｈ，Ｊ＝７．３Ｈｚ）
２．７	（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝７．６Ｈｚ）
１．６－０．７	（ｍ，１４Ｈ）

これと同様な方法で以下の化合物が製造できる。

プロピル　２－（４－（２－（４－ペンチルフェニル）－ピリジン－５－イル）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（２－（４－ヘキシルフェニル）－ピリジン－５－イル）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（２－（４－ヘプチルフェニル）－ピリジン－５－イル）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－（4－（2－（4－オクチルフェニル）－ピリジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

プロピル　2－（4－（2－（4－ノニルフェニル）－ピリジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－（4－（2－（4－ペンチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－（4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリミジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－（4－（2－（4－ヘプチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－（4－（2－（4－オクチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ブチル　2－（4－（2－（4－ノニルフェニル）－ピリミジン－5－イル）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－（2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－（2－（4'－ヘキシルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

エチル　2－（2－（4'－ヘプチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピ

オネート

エチル　2－（2－（4'－オクチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－カルボキシル）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

実施例13

エチル　2－（4－（4'－ペンチル－4－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート（一般式（I）式においてR¹がオクチルオキシ、A＝B＝C＝1，4－フェニレン、v＝単結合、w＝－COO－、x＝－COO－、y＝－COO－、R²がエチルである化合物）の製造

第1段階

4－ベンジルオキシ安息香酸クロライド214.4mg、乾燥ピリジン 5mlと、(トリフルオロ乳酸　エチル100mgとの混合物を室温で3時間かくはんした。トルエン100mlを加え、有機層を水、6規定塩酸、水、2規定水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後濃縮した。残分をトルエンを溶離液として活性アルミナを充填したカラムクロマトグラフィーで精製し、流出液を濃縮し、エタノールを用いて再結晶し、エチル　2（－（4－ベンジルオキシ）ベンゾイルオキシ）－3，3，3，－トリフルオロプロピオネートを110mg得た。この化合物の融点は56．0℃であった。

第2段階

50mlナス型フラスコに第1段階で得られたエチル　2（－（4－ベンジルオキシ）ベンゾイルオキシ）－3，3，3，－トリフルオロプロピオネート100mgとエチルアルコール20ml、パラジウム炭素触媒12mgを加え、水素化分解した。反応後パラジウム炭素を除去し濃縮した。残分をエチルアルコールを用いて再結晶し、エチル　2－（4－ヒドロキシベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート100mgを得た。この化合物の融点は83．8℃で

あった。

第３段階

ＤＣＣ61.0mg、ＤＭＡＰ7.3mg、塩化メチレン30mlとエチル　２－（４－ヒドロキシベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート　80mg、４’－オクチルオキシ－４－ビフェニルカルボン酸　97mgの混合物を、室温で４時間かくはんした。　析出物をろ別し、母液を濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製しエチルアルコールを用いて再結晶した。この化合物の融点は６７．３℃であった。この化合物はカイラルスメクチック相を呈し、その転移温度は以下のようであった。

Ｃｒ　６７．３　ＳｃＡ＊　１２７．６　ＳＡ　１５５．４　Ｉｓｏ（ただし、Ｃｒは結晶、ＳｃＡ＊は反強誘電性液晶相を、Ｓｃ＊はカイラルスメクチックＣ相を、ＳＡはスメクチックＡ相を、Ｉｓｏは等方性液体をしめす）

これと同様にして以下の化合物が製造できる。

プロピル　２－（４－（４’－ペンチル－４－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（４’－ヘキシル－４－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（４’－ヘプチル－４－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（４’－オクチル－４－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

プロピル　２－（４－（４’－ノニル－４－ビフェニルカルボニルオキシ）ベンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオ

ネート
プロピル 2－(4－(4'－デシル－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－ペンチルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－ヘキシルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－ヘプチルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－オクチルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－ノニルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
ブチル 2－(4－(4'－デシルオキシ－4－ビフェニルカルボニルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル 2－(4－(4－ペンチルベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル 2－(4－(4－ヘキシルベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル 2－(4－(4－ヘプチルベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
プロピル 2－(4－(4－オクチルベンゾイルオキシ)ベンゾイ

ルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
プロピル　２－（４－（４－ノニルベンゾイルオキシ）ベンゾイル
オキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
プロピル　２－（４－（４－デシルベンゾイルオキシ）ベンゾイル
オキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－ペンチルオキシベンゾイルオキシ）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－ヘキシルオキシベンゾイルオキシ）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－ヘプチルオキシベンゾイルオキシ）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－オクチルオキシベンゾイルオキシ）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－ノニルオキシベンゾイルオキシ）ベン
ゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
ペンチル　２－（４－（４－デシルオキシベンゾイルオキシ）ベン
ゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－ペンチルオキシフェノキシカルボニル）
ベンゾイルオキシ）－３，３，３３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－ヘキシルオキシフェノキシカルボニル）
ベンゾイルオキシ）－３，３，３３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－ヘプチルオキシフェノキシカルボニル）
ベンゾイルオキシ）－３，３，３３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－オクチルオキシフェノキシカルボニル）
ベンゾイルオキシ）－３，３，３３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－ノニルオキシフェノキシカルボニル）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート
エチル　２－（４－（４－デシルオキシフェノキシカルボニル）ベ
ンゾイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロピオネート

ペンチル　2－（4'－（4－ペンチルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート・

ペンチル　2－（4'－（4－ヘキシルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ペンチル　2－（4'－（4－ヘプチルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ペンチル　2－（4'－（4－オクチルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ペンチル　2－（4'－（4－ノニルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

ペンチル　2－（4'－（4－デシルオキシベンゾイルオキシ）－ビフェニルカルボキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

実施例14

光学活性　3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン（一般式（I）において、R^1 がノニル、A＝フェニレン、B＝3，6－ピリダジニレン、C＝単結合、v＝w＝単結合、x＝－O－，y＝－OCO－、R^2 がブチルの化合物）の製造

第一段階

水素化ナトリウム100mgとトルエン10mlとの混合物を氷冷下かくはんした。ここに実施例3で得られた光学活性　2－（2－テトラヒドロピラニルオキシ）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール450mgとトルエン4mlの混合液を徐々に滴下した後

1時間室温でかくはんした。この中へ3－（4－ノニルフェニル）－6－クロルピリダジン　540mgのトルエン10ml混合溶液を注入し、80℃で2時間かくはんした。

反応混合物をトルエンで抽出して洗液が中和するまで洗浄した。溶媒除去後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、残分を真空ポンプで乾燥した。このものは3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－（2－テトラヒドロピラニルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジンである。

収量700mg、融点96．1℃。

次にこの残分をエタノール20ml、3規定硫酸水溶液2mlと共に1時間かくはんした。冷却後、溶液をエーテルで抽出し、水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去した後、真空ポンプで乾燥した。このものは光学活性3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ヒドロキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジンである。収量300mg。

第2段階

標題化合物の製造

前段階で得られたピリダジン100mg、DCC60mg、DMAP10mg、塩化メチレン10mlの混合物を氷冷下撹はんした。この中へ、ペンタン酸30mgと塩化メチレン5mlの混合液を滴下した。2時間かくはん後、析出した固体をろ別して除き、母液を濃縮した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、残分をエタノール3：水2の混合溶媒で再結晶した。このものが目的である光学活性　3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジンである。収量80mg、融点43．9℃であった。

この化合物の 1H－NMRチャートを図2に示す。

これと同様にして以下の化合物が製造できる。

3－（4－ヘプチルフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，

3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－オクチルフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，
3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，
3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ペンチルオキシフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘキシルオキシフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘプチルオキシフェニル）－6－（2－ブタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘプチルフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－オクチルフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ペンチルオキシフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘキシルオキシフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘプチルオキシフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ヘプチルフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－オクチルフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン
3－（4－ペンチルオキシフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ヘキシルオキシフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ヘプチルオキシフェニル）－6－（2－ヘキサノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ヘプチルフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－オクチルフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ペンチルオキシフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ヘキシルオキシフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ヘプチルオキシフェニル）－6－（2－ヘプタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

融点　41．5℃

3－（4－ヘプチルフェニル）－6－（2－（2’－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－オクチルフェニル）－6－（2－（2’－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－（2’－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

（2S，2’S）体　融点25．5℃

（2S，2’R）体　融点－7．9℃

3－（4－ペンチルオキシフェニル）－6－（2－（2’－ブトキ

シ）－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

３－（４－ヘキシルオキシフェニル）－６－（２－（２’－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

３－（４－ヘプチルオキシフェニル）－６－（２－（２’－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

（２Ｓ，２’Ｓ）体　融点３０．８℃

（２Ｓ，２’Ｒ）体　融点４８．３℃

３－（４－ヘプチルシクロヘキシルフェニル）－６－（２－ヘプタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

３－（４－オクチルシクロヘキシルフェニル）－６－（２－ヘプタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

３－（４－ノニルシクロヘキシルフェニル）－６－（２－ヘプタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリダジン

５－（４－ヘキシルフェニル）－２－（２－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

５－（４－ヘプチルフェニル）－２－（２－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

５－（４－オクチルフェニル）－２－（２－プロパノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

５－（４－ヘキシルフェニル）－２－（２－ペンタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

５－（４－ヘプチルフェニル）－２－（２－ペンタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

５－（４－オクチルフェニル）－２－（２－ペンタノイルオキシ－

3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

融点 0．6℃

5－（4－ヘキシルフェニル）－2－（2－（2'－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

5－（4－ヘプチルフェニル）－2－（2－（2'－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

5－（4－オクチルフェニル）－2－（2－（2'－ブトキシ）－プロパノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

（2S，2'R）体 融点18．0℃

実施例15

光学活性 2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン（一般式（I）において、R^1 がペンチル、A＝B＝フェニレン、C＝2，5－ピリミジニレン、v＝w＝単結合、x＝－O－，y＝－OCO－、R^2 がブチルの化合物）の製造

第1段階

フラスコにトリフェニルフォスフィン（以下、TPPと略称する）1．5g、2－（2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－ヒドロキシピリミジン 0．8g、実施例3で得られた2－（2－テトラヒドロピラニルオキシ）－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノール 0．5g、およびTHF20ml を入れた。ここにジエチルアゾジカルボキシレート（以下、DEADと略称する）のTHF5ml溶液を滴下した。一夜かくはんし、THFの大部分を減圧下に留去した。残分をエーテルを用いて抽出し、アルカリ洗浄、中和水洗した。カラムクロマトグラフを用いて精製し、2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－（2－

テトラピラニル）オキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン　０．４ｇを得た。

第２段階

上記の全量に３規定の硫酸１０ｍｌを加え、１時間加熱かくはんした。溶液をエーテルを用いて抽出し、中和水洗した、濃縮した。残分をヘキサンを用いて再結晶して、２－（４’－ペンチルビフェニル－４－イル）－５－（２－ヒドロキシシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジンを得た。

Ｃｒ　１５２．７℃　ｍｅｓｏｐｈａｓｅ　１９３℃　ｉｓｏ

第３段階

２－（４’－ペンチルビフェニル－４－イル）－５－（２－ヒドロキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン　８０ｍｇ、ペンタン酸　２０ｍｇ、ＤＣＣ　５０ｍｇ、ＤＭＡＰ　１０ｍｇおよび塩化メチレン１０ｍｌの混合溶液を室温でかくはんした。析出した固体をろ別して、母液を濃縮した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、残分をエタノールで再結晶し、目的の２－（４’－ペンチルビフェニル－４－イル）－５－（２－ペンタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン９０ｍｇを得た。Ｃｒ　３３℃　ｍｅｓｏｐｈａｓｅ　８４℃　ｉｓｏ

これと同様にして以下の化合物を製造できる。

２－（４’－ペンチルビフェニル－４－イル）－５－（２－ブタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

２－（４’－ヘキシルビフェニル－４－イル）－５－（２－ブタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

２－（４’－ヘプチルビフェニル－４－イル）－５－（２－ブタノイルオキシ－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

２－（４’－ペンチルビフェニル－４－イル）－５－（２－（２’－ブトキシプロパノイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロ

ポキシ）－ピリミジン

（２Ｓ，２’Ｓ）体　融点　７２．１℃

（２Ｓ，２’Ｒ）体　Ｃｒ　５４．９　ＳＡ　７７．７　Ｉｓｏ

２－（４’－ヘキシルビフェニル－４－イル）－５－（２－（２’－ブトキシプロパノイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

２－（４’－ヘプチルビフェニル－４－イル）－５－（２－（２’－ブトキシプロパノイルオキシ）－３，３，３－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

１－ペンタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－ヘキシルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

１－ペンタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－ヘプチルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

１－ペンタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－オクチルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

融点　５．３℃

１－ペンタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－ノニルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

１－ブタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－ヘキシルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

１－ブタノイルオキシ－２－（３－フルオロ－４－（５－ヘプチルピリミジン－２－イル）フェノキシ）－３，３，３－トリフルオロプロパン

1－ブタノイルオキシ－2－（3－フルオロ－4－（5－オクチルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－ブタノイルオキシ－2－（3－フルオロ－4－（5－ノニルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

2－（4－オクチルオキシフェニル）－5－（2－（2'－プロポキシプロパノイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4－オクチルオキシフェニル）－5－（2－（2'－ブトキシプロパノイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

融点　29．8℃

2－（4－オクチルオキシフェニル）－5－（2－（2'－ペンチルオキシプロパノイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4－オクチルオキシフェニル）－5－（2－（2'－ヘキシルオキシプロパノイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

1－ブタノイルオキシ－2－（4－（5－ヘキシルピリジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－ブタノイルオキシ－2－（4－（5－ヘプチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－ブタノイルオキシ－2－（4－（5－オクチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－ブタノイルオキシ－2－（4－（5－ノニルピリジン－2－イル）フェノキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

実施例16

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ヒドロ

キシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン　60mg、ヨウ化ペンチル　30mg、酸化銀　40mgの混合物を一夜かくはんした。不溶物を口過して除き、母液を濃縮して、エタノールを用いて再結晶して2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

30mgを得た。

Cr　11　N*　52.7　Iso

これと同様にして以下の化合物が製造できる。

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4'－ヘプチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

2－（4'－オクチルビフェニル－4－イル）－5－（2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）－ピリミジン

1－（4'－（5－ブチルピリジン－2－イル）－4－ビフェニリルオキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4'－（5－ペンチルピリジン－2－イル）－4－ビフェニリルオキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4'－（5－ヘキシルピリジン－2－イル）－4－ビフェニリルオキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4'－（5－ヘプチルピリジン－2－イル）－4－ビフェニリルオキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

実施例17

実施例8で製造した（－）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロ－1－プロパノールとTPP、DEAD、および5－ヘキシル－2－（4－ヒドロキシフェニル）ピリミジンを用いて

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパンを製造することが出来る。

同様にして以下の化合物が製造できる。

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－ヘキシルピリミジン－2－イル）フェノキシ）－2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－オクチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－オクチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－オクチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（5－オクチルピリジン－2－イル）フェノキシ）－2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－ノニルオキシピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－ノニルオキシピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－ノニルオキシピリミジン－5－イル）フェノキ

シ）－2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－ノニルオキシピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（2－（4－オクチルオキシフェニル）ピリミジン－5－オキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（2－（4－オクチルオキシフェニル）ピリミジン－5－オキシ）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（2－（4－オクチルオキシフェニル）ピリミジン－5－オキシ）－2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（2－（4－オクチルオキシフェニル）ピリミジン－5－オキシ）－2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－（4－ノニルフェニル）ピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－（4－ノニルフェニル）ピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－（4－ノニルフェニル）ピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－（2－メチルブトキシ）－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－（4－ノニルフェニル）ピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

1－（4－（2－（4－ノニルフェニル）ピリミジン－5－イル）フェノキシ）－2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロパン

実施例18

4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート（一般式（I）において、R^1 がヘキシル、A＝C＝フェニレ

ン、B＝2，5－ピリジニレン、v＝w＝単結合、x＝－OCO－、y＝－O－、R^2がペンチルの化合物）の製造

実施例6で得られた（－）－2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオン酸　100mg、4－（5－（4－オクチルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェノール　160mg、DCC　100mg、DMAP　10mgおよび塩化メチレン10mlの混合溶液を室温でかくはんした。析出した固体をろ別して、母液を濃縮した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、残分をエタノールで再結晶した。収量140mg。

Cr　88　Sc＊　103.7　SA　132.7　Iso

これと同様にして以下の化合物が製造できる。

4－（2－（4－ブチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ペンチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ヘプチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－オクチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ノニルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－プロポキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ブチルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ペンチルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ヘキシルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート．

4－（2－（4－ヘプチルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－オクチルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ノニルオキシフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ブトキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（5－（4－ブチルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

室温　ＳＡ　１７７．１　Ｉｓｏ

4－（5－（4－ペンチルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（5－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（5－（4－ヘプチルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（5－（4－オクチルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（5－（4－ノニルフェニル）－ピリジン－2－イル）フェニ

ル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

3－フルオロ－4－（2－（4－ブチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

Cr　102.1　SA　145.2　Iso

3－フルオロ－4－（2－（4－ペンチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

3－フルオロ－4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

3－フルオロ－4－（2－（4－ヘプチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

3－フルオロ－4－（2－（4－オクチルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

3－フルオロ－4－（2－（4－ノニルフェニル）－ピリジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ブチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ペンチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオ

ネート

4－（2－（4－ペプチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－オクチルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

4－（2－（4－ノニルフェニル）－ピリミジン－5－イル）フェニル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

融点　121．6℃

2－（4'－ブチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

Cr　105　（S　94．1）SA　115．4　Iso

2－（4'－ヘキシルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（4'－ペプチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（4'－ブチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート

2－（4'－ペンチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネ

ート
2－（4'－ヘキシルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル・2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
2－（4'－ヘプチルビフェニル－4－イル）－ピリミジン－5－イル　2－ヘキシルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ペンチルビフェニル－4－イル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ヘキシルビフェニル－4－イル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ヘプチルビフェニル－4－イル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－オクチルビフェニル－4－イル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ノニルビフェニル－4－イル　2－ヘプチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ペンチルオキシビフェニル－4－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ヘキシルオキシビフェニル－4－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－ペンチルオキシビフェニル－4－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
4'－オクチルオキシビフェニル－4－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロピオネート
融点　78．6℃
4'－ノニルオキシビフェニル－4－イル　2－ペンチルオキシ－3，3，3－トリフルオロピオネート

実施例19（測定例1）

単独の化合物にて強誘電性液晶相を呈した2－（4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）－ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネートの化合物単独での自発分極および傾き角を測定した。

Tc－T	5	10	15	20	30
自発分極	96.8	116.6	138.8	151.0	158.1
傾き角	26.4	30.1	34.1	34.7	35.6

実施例20（使用例1）

5-オクチル-2-（4-ヘキシルオキシフェニル）ピリミジン
30重量%

5-オクチル-2-（4-オクチルオキシフェニル）ピリミジン
20重量%

5-オクチル-2-（4-ノニルオキシフェニル）ピリミジン
10重量%

5-オクチル-2-（4-デシルオキシフェニル）ピリミジン
10重量%

5-オクチル-2-（4'-ペンチル-4-ビフェニリル）ピリミジン 20重量%

5-オクチル-2-（4'-ヘプチル-4-ビフェニリル）ピリミジン 10重量%

上記組成の液晶組成物Aは以下の相転移温度（℃）を示す。

Cr・4 Sc・ 65 SA・ 79 N・ 90 Iso

（ただし、Crは結晶、ScはスメクチックC相、SAはスメクチックA相、Nはネマチック相、Isoは等方性液体を示す。）

この組成物A90%と光学活性 3－（4－ノニルフェニル）－

6－（2－ペンタノイルオキシ－3，3，3－トリフルオロプロポキシ）ピリダジン10重量%との組成物（組成物B）は以下の相転移温度を示した。

Sc・ 44.4 SA・74.2 N・84.7 Iso

（使用参考例1）

この組成物A90重量%と3－（4－ノニルフェニル）－6－（2－ペンタノイルオキシプロポキシ）ピリダジン10重量%との混合物（組成物C）は以下の相転移温度を示した。

Sc・53.3 SA・67.3 N・71.9 Iso

（ただし、Sc、SA、N、Isoは前述と同様である。）

本発明化合物を用いた組成物Bの優秀性を明確にするために、組成物Cとの40℃における強誘電性液晶物性値の比較を表1に示す。

表1 組成物Bと組成物Cとの物性値の比較

	Ps (nC/cm²)	Po (nC/cm²)	τ (μsec)	ηo (mPaμsec)	θ (°)
組成物B	5.9	27.9	14	42.5	12
組成物C	0.9	3.8	70	38.7	13

実施例21（使用例2）

4'－エチル－4－シアノビフェニル 20重量%
4'－ペンチル－4－シアノビフェニル 35重量%
4'－オクチル－4－シアノビフェニル 30重量%
4'－ペンチル－4－シアノビフェニル 15重量%

からなるネマチック液晶組成物を配向処理としてポリビニルアルコールを塗布し、その表面をラビングして平行処理をした透明電極付きの電極間隔10μmのセルに注入してTN型表示セルとし、これ

を偏光顕微鏡で観察したところ、リバース・ドメインが生じていることが観察された。このネマチック液晶組成物に本発明の化合物である、光学活性　1，1，1－トリフルオロ－3－エトキシ－2－プロピル　4－（4－オクチルオキシフェニル）ベンゾエートを0．1重量％添加し、同様なＴＮ型セルにして観察したところ、リバース・ドメインは生成せず、均一なネマチック相が観察された。

実施例22（使用例３）

メルク社製ネマチック液晶組成物ＺＬＩ－１１３２に2－（4－（2－（4－ヘキシルフェニル）－ピリジン－5－イル）－ベンゾイルオキシ）－3，3，3－トリフルオロプロピオネートを１重量％添加して構成したカイラルネマチック液晶組成物のカイラルピッチ長は以下の様であった。

温度（℃）	ピッチ長（μｍ）
20	8．1
30	8．2
40	8．4
50	8．6
60	8．8

この様に、本発明の化合物が誘起するネマチックカイラルピッチ長は著しく短く、ＳＴＮ等の強いねじり力が要求される表示モードに最適である。

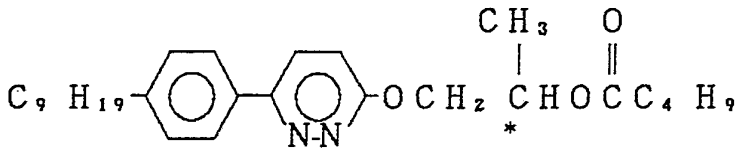
更に、上記のピッチ長は温度にあまり依存しない。換言すると、温度に対して平坦な変化を示す。これは温度補償等の必要の無い表示素子の実現の可能性を示唆している。

産業上の利用可能性

本発明化合物の特徴の第一点は、本発明の光学活性部分構造によって、ある場合には自発分極値が著しく大きいことである。化合物単独で強誘電性液晶相を呈するものは、その自発分極値が著しく大

きい。例えば、後で実施例4で述べるように、自発分極値が150nC／cm2以上の値を呈するものもある。化合物単独では強誘電性液晶相を呈しないものであっても、それを前述の項で述べた非カイラルな基本物質に添加すると強誘電性が誘起され、さらにその自発分極値は著しく大きい。例えば、後に実施例6で詳しく述べるように、本発明化合物の添加により充分な強誘電性が誘起され、実用に耐えうる組成物が構成できる。このことは、本発明の化合物が強誘電性液晶相を呈するか否かに関わらず、潜在的に大きな自発分極値を有していることを意味している。すでに述べたように大きな自発分極値を有することは応答時間の短縮につながり、動画表示素子の実現の可能性を示している。

化合物単独で強誘電性液晶相を呈するものは、その自発分極値が著しく大きい。化合物単独で強誘電性液晶相を呈しない化合物であっても、それを前述の項で述べた非カイラルな基本物質に添加すると強誘電性が誘起され、さらにその自発分極値は従来よりも著しく大きい。例えば、従来の光学活性乳酸エステルから誘導された光学活性部位を有する化合物として以下のような化合物が公知である。



特開昭　64－49

光学活性トリフルオロ乳酸エステルから誘導した本発明化合物の特徴を明確にするために、光学活性トリフルオロ乳酸エステルから誘導した本発明化合物（実施例1の化合物）と、従来の光学活性乳酸エステルから誘導された上記化合物（Ⅵ）とをそれぞれ非カイラルな基本物質に10重量％添加した組成物の諸物性を表1に示した（実施例20の表1参照）。

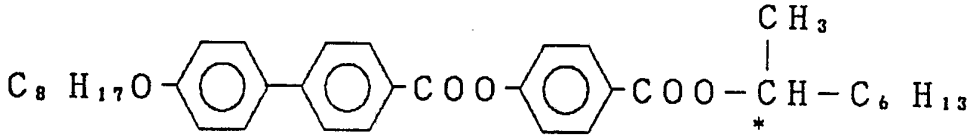
表1から明らかなように光学活性トリフルオロ乳酸エステルから誘導した本発明化合物を使用した強誘電性液晶組成物（組成物B）

は、従来の光学活性乳酸エステルから誘導された（VI）の化合物を使用した組成物（組成物C）に比べ、自発分極値が6倍以上の値を呈している（規格化したPoではさらに著しく大きくなり、7倍以上の値を呈している）。さらに、従来開発されてきた強誘電性液晶は自発分極値が大きくなるほど粘度も上昇してしまう欠点があったが、本発明化合物は自発分極値が飛躍的に大きくなったにも関わらず、粘度はほとんど上昇していないことがわかる。その結果、応答速度も従来の5倍と飛躍的に高速化され、強誘電性液晶を用いた動画表示素子実現の可能性を著しく高めているといえる。　同様の傾向が、実施例10と11の化合物にも見られ、本発明化合物の一般的な傾向と見なすことが出来る。

さらに第二点として、本発明化合物の中のあるものは反強誘電性液晶相を呈することである。（ジャパニーズ　ジャーナル　オブ　アプライドフィジックス28、（1989）、p1265）

この液晶相と強誘電性液晶相との間のスイッチングを利用した表示方式が提案されている。この表示素子の特徴は、高解像度、高コントラスト等であり、その実現が期待されている。その実現の第一には反強誘電性液晶相を低温から高温まで幅広く示す液晶材料が必要である。しかしながら、現在までに反強誘電性液晶相を呈する化合物はわずかに知られているのみである。

本発明化合物のいくつかは低温から高温まで幅広く反強誘電性液晶相を呈するものがあり、従来知られていた化合物に比べて大幅に反強誘電性液晶相を呈する温度領域が広い。例えば、反強誘電性液晶相を呈することが見いだされ、しかも現在も代表的な化合物として知られている化合物（MHPOBC）は以下の構造と転移温度を示す。



Cr 30 SIA* 66 ScA* 118.3 Scγ* 119 Scβ* 120.7 Scα* 122 SA 156 Iso ただし、Scα*はＳＡ相とＳｃ＊相との中間相、Scβ*はＳｃ＊相を、Scγ*ｃ＊相とＳｃＡ＊相との中間相を示し、SIA*はＳｃＡ＊よりも高次の反強誘電性液晶相を示す。Iso、SA、ScA*、Crは前述と同様、またSIA* 30 Crは再結晶温度を示す。（ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジックス ２９，Ｎｏ．６，June，１９９０，１１２２－１１２７）

現在、利用されている反強誘電性液晶相はＳｃＡ＊相を利用した物である。したがって、組成物に添加する化合物中にはＳｃＡ＊相以外の高次の相は存在しない方が望ましい。後に実施例で詳しく説明するが、ＭＨＰＯＢＣと類似の構造を有する実施例２の化合物は、ＭＨＰＯＢＣに見られるような高次の反強誘電性液晶相がない。しかも呈する反強誘電性液晶相はＳｃＡ＊相のみであり、その温度領域は著しく広いことがわかる。

また、トリフルオロメチル基を有した反強誘電性液晶材料としてＴＦＭＨＰＯＢＣなる化合物がある。その構造と相転移温度は以下のようである。

Cr 60.1 ScA* 108.0 Sc* 109.0 SA 121.0 Iso

（第１５回液晶討論会　３Ａ１７）

後に実施例２で詳しく説明するように、本発明化合物（実施例２の化合物）はＴＦＭＨＰＯＢＣと比較して反強誘電性液晶相の上限温度が約２０℃も上昇していることがわかる。この特性は反強誘電性液晶組成物を構成する際に重要であるといえる。

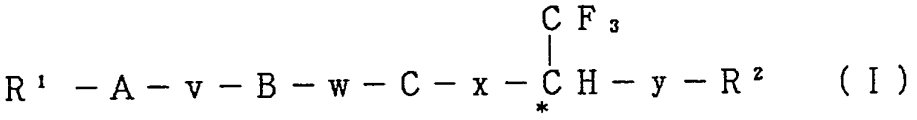
このように本発明化合物は反強誘電性液晶として利用した場合には反強誘電性液晶相を呈する温度領域が広く、しかも高次の反強誘電性液晶相を呈することが無いので上述の表示方式に好適に利用できるものである。

さらに光学活性トリフルオロ乳酸エステルを誘導した本発明化合物の第三の特徴は、従来の光学活性乳酸エステル誘導体と比較して

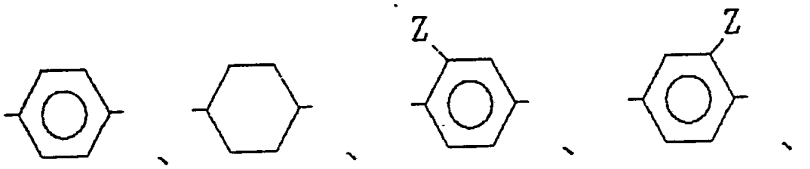
融点が著しく低いことであり、中には－７．９℃と氷冷温度以下の融点を呈するものもある。従来の光学活性乳酸エステル誘導体（Ⅵ）を用いた同様の組成物を調製し、２５℃での応答速度を測定したところ組成物が結晶化してしまい、測定不可能であった。この原因としては（Ⅵ）の融点が８７℃と高いため、組成物自体の融点を引き上げていることが考えられる。それに反し、（Ⅵ）のトリフルオロアナログである本発明化合物（実施例１の化合物）の融点は４３．９℃であり、（Ⅵ）の約２分の１であった。さらに同様の組成物を調製しても２５℃で結晶化が起こることなく応答速度が測定でき、２８μsecという高速応答性を示した。すなわち、本発明化合物を使用した強誘電性液晶組成物は、融点が従来に比べて高くならず、強誘電性液晶温度領域を低温まで拡大できる可能性がある。

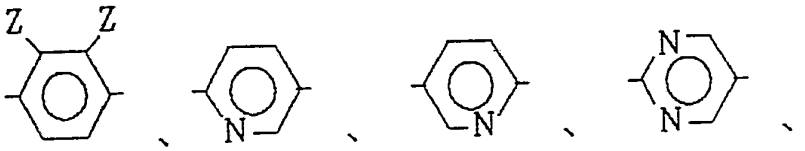
請 求 の 範 囲

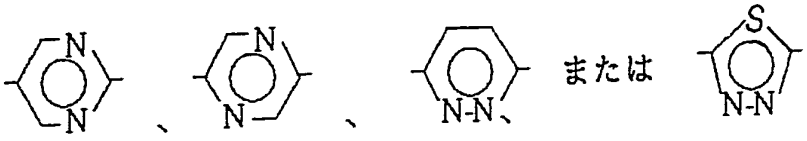
1．一般式（1）



（但し、(I)式においてR^1は炭素数1－18のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数2－18のアルカノイル基、アルカノイルオキシ基およびアルコキシカルボニル基のうちのいずれか、R^2はアルコキシ基で置換されていてもよいアルキル基（総計の炭素数は1－15）、A，B，Cはそれぞれ独立に







v，wはそれぞれ独立に－COO－，－OCO－，－CH_2O－，－OCH^2－，－CH_2CH_2－，－CH＝CH－，－C≡C－および単結合から選択され、xおよびyは、次の組合わせより選択される。

－ＯＣＨ$_2$－および－Ｏ－、－ＯＣＨ$_2$－および－ＯＣＯ－、－ＯＣＨ$_2$－および－ＯＣＯＯ－、－ＯＣＯ－および－Ｏ－、－ＯＣＯ－および－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－および－ＯＣＯＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＯＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯＯ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$－および－Ｏ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$－および－ＯＣＯ－、－ＣＯＯＣＨ$_2$－および－ＯＣＯＯ－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$Ｏ－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯ－、－Ｏ－および－ＣＨ$_2$ＯＣＯＯ－）

で表される化合物。

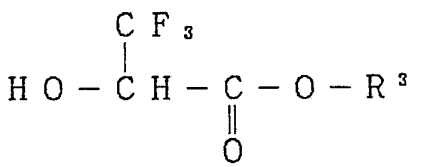
2．請求の範囲１記載の化合物を少なくとも１種含有する液晶組成物。

3．請求の範囲２において呈する液晶相がカイラルスメクチック相である液晶組成物。

4．請求の範囲２において呈する液晶相がカイラルネマチック相である液晶組成物。

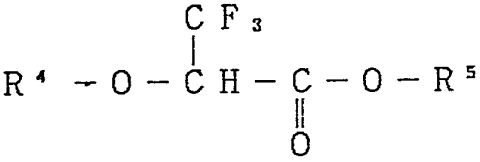
5．請求の範囲１記載の化合物を少なくとも１種含有する液晶組成物を使用して構成された光スイッチング素子。

6．



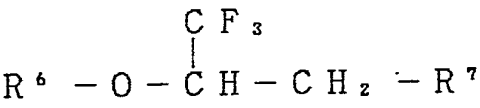
で示される光学活性化合物（但し、R^3 は、炭素数１－１０のアルキル基またはアラルキル基を表す）。

7.



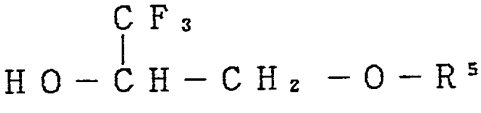
で示される光学活性化合物（但し、R^4 は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数１－１６のアルキル基、アラルキル基、アルカノイル基、またはアルコキシカルボニル基、R^5 は、水素原子、炭素数１－１０のアルキル基またはアラルキル基を表す）。

8.



で示される光学活性化合物（但し、R^6 は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数１－１６のアルキル基またはアラルキル基、R^7 は水酸基、ハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ基、ｐ－トルエンスルホニルオキシ基またはベンゼンスルホニルオキシ基を表す）。

9.

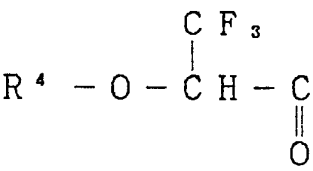


で示される光学活性化合物（但し、R^5 は、水素原子、炭素数１－５のアルキル基またはアラルキル基を表す）。

補正された請求の範囲

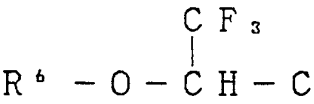
[1992年10月21日(21.10.92)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲7は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

7.



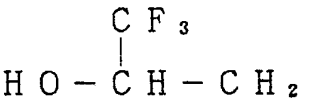
で示される光学活性化合物（但し、R^4は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1－16のアルキル基、アルカノイル基、またはアルコキシカルボニル基、R^5は、水素原子、炭素数1－10のアルキル基またはアラルキル基を表す）。

8.



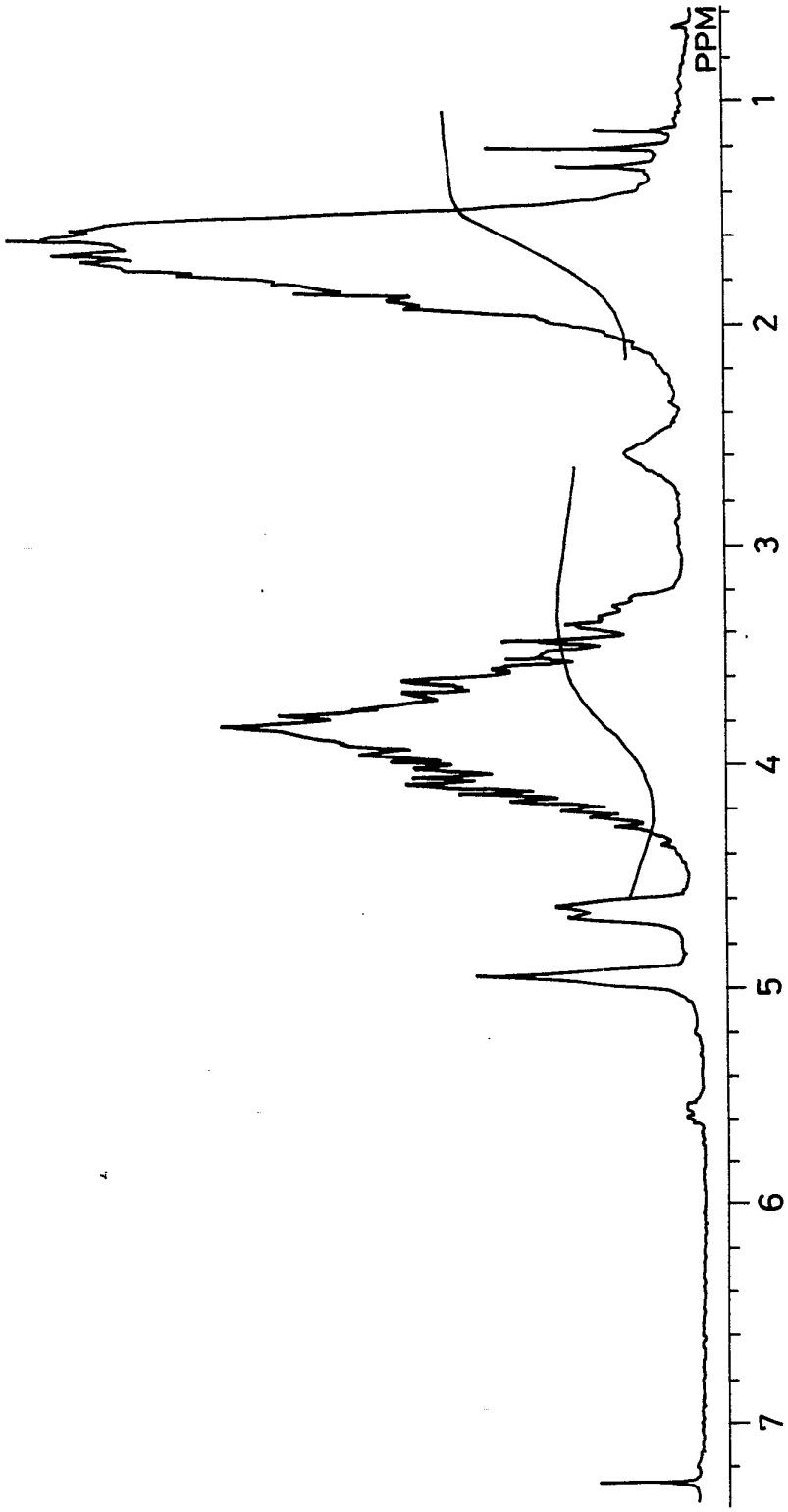
で示される光学活性化合物（但し、R^6は、アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1－16のアルキル基またはアラルキル基、R^7は水酸基、ハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ基、p－トルエンスルホニルオキシ基またはベンゼンスルホニルオキシ基を表す）。

9.



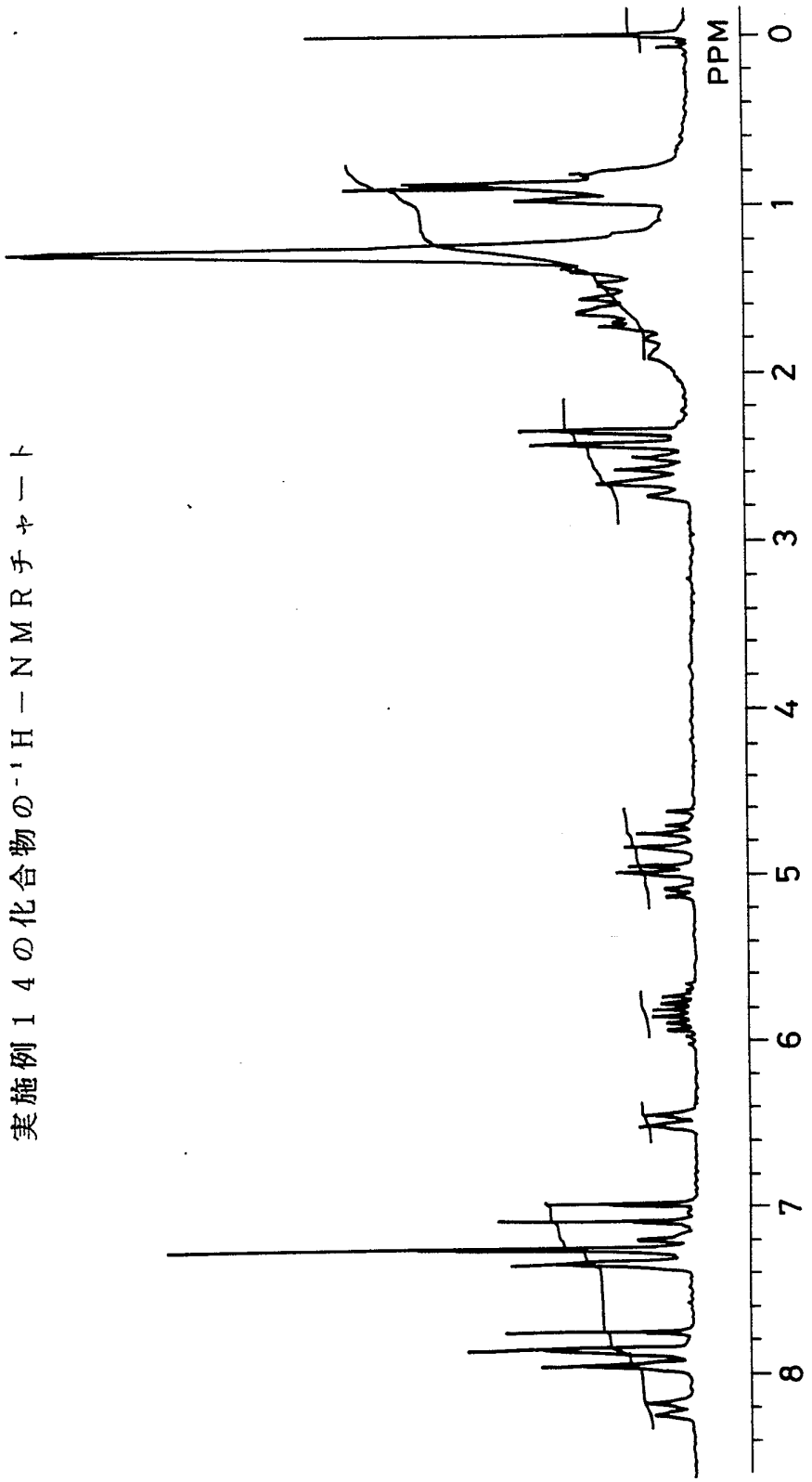
で示される光学活性化合物（但し、R^5は、水素原子、炭素数1－5のアルキル基またはアラルキル基を表す）。

図 1



実施例３の化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャート

図 2



実施例１４の化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャート

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00646

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl[5] C07C31/42, 43/12, 43/13, 43/176, 43/178, 43/192, 43/225, 43/247, 43/29, 59/315, 59/60, 69/62, 69/708

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	C07C31/42, 43/12, 43/13, 43/176, 43/178, 43/192, 43/225, 43/247, 43/29, 59/315, 59/60, 69/62, 69/708, 69/734, 69/75, 69/76, 69/773, 69/96, 309/66, 309/73,

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	JP, A, 2-131444 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), May 21, 1990 (21. 05. 90), (Family: none)	1-4
Y	JP, A, 2-131444 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), May 21, 1990 (21. 05. 90), (Family: none)	5
Y	JP, A, 62-123141 (Canon Inc.), June 4, 1987 (04. 06. 87), & US, A, 4882085	1-8
X	JP, A, 2-36177 (H. Lundbeck A/S), February 6, 1990 (06. 02. 90), & EP, A1, 347066 & US, A, 4943590	7
Y	JP, A, 64-3154 (Takasago Koryo Kogyo K.K.), January 6, 1989 (06. 01. 89), (Family: none)	1-6, 9

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
August 4, 1992 (04. 08. 92)	August 25, 1992 (25. 08. 92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

(Information concerning IPC to be added in the column I)

69/734, 69/75, 69/76, 69/773, 69/96, 309/66, 309/73, C07D213/55, 237/14, 239/26, 239/34, 239/52, 241/18, 309/04, C09K19/12, 19/20, 19/30, 19/34, G02F1/13

(Information concerning The Classification System to be added in the column II)

C07D213/55, 237/14, 239/26, 239/34, 239/52, 241/18, 309/04, C09K19/12, 19/20, 19/30, 19/34, G02F1/13

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	Journal of Organic Chemistry, Vol. 55, No. 13, (1990), Pierfrancesco Bravo, Massimo Frigerio, Giuseppe Resnati "Synthesis of (S)-β,β,β-Trifluorolactic Acid and (S)-α-Methyoxy-α-(trifluromethyl)-phenylacetic Acid from (R)-Methyl p-Tolyl Sulfoxide" p. 4216-4218	7
X	Eur. J. Med. Chem. - Chim. Ther, Vol. 19, No. 3, (1984), David B. Haydock, Thomas P. C. Mulholland, Berwick Telford, Jeffrey M. Thorp, John S. Wain "Analogues of clofibrate and clobuzarit containing fluorine in the side chains"	6

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [1]

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [2]

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	p. 205-214	
X	Chemical Abstracts, Vol. 70, No. 22, June 2, 1969 (02. 06. 69), (Columbus, Ohio, U.S.A.), V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, N. A. Zadorozhnyi "Nature of catalytic centers in polymerization reactions of trifluoropropylene oxide in the presence of ferric chloride", refer to Abstract No. 97 245 q, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1969, (2), p. 340-347	9

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [1]

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [2]

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国　際　調　査　報　告

国際出願番号PCT/JP92 / 00646

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC)　Int. Cl[5]
C07C31/42, 43/12, 43/13, 43/176, 43/178, 43/192, 43/225, 43/247, 43/29,

II. 国際調査を行った分野

調　査　を　行　っ　た　最　小　限　資　料

分類体系	分類記号
IPC	C07C31/42, 43/12, 43/13, 43/176, 43/178, 43/192, 43/225, 43/247, 43/29, 59/315, 59/60, 69/62, 69/708, 69/734,

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

引用文献のカテゴリー※	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 2-131444 (三洋化成工業株式会社), 21. 5月. 1990 (21. 05. 90), (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, A, 2-131444 (三洋化成工業株式会社), 21. 5月. 1990 (21. 05. 90), (ファミリーなし)	5
Y	JP, A, 62-123141 (キヤノン株式会社), 4. 6月. 1987 (04. 06. 87), &US, A, 4882085	1-8
X	JP, A, 2-36177 (ハー・ルンドベック・アクチエゼルスカベット), 6. 2月. 1990 (06. 02. 90), &EP, A1, 347066&US, A, 4943590	7
Y	JP, A, 64-3154 (高砂香料工業株式会社), 6. 1月. 1989 (06. 01. 89), (ファミリーなし)	1-6, 9

※引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認　　証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04. 08. 92	25.08.92
国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官　4H 8619　関　政立 ㊞

様式PCT/ISA/210(第2ページ)　(1981年10月)

(第２頁のI.の続き)

59/315, 59/60, 69/62, 69/708, 69/734,
69/75, 69/76, 69/773, 69/96, 309/66,
309/73, C07D213/55, 237/14, 239/26,
239/34, 239/52, 241/18, 309/04, C09K19/12,
19/20, 19/30, 19/34, G02F1/13

(第２頁のIIの続き)

69/75, 69/76, 69/773, 69/96, 309/66,
309/73, C07D213/55, 237/14, 239/26,
239/34, 239/52, 241/18, 309/04, C09K19/12,
19/20, 19/30, 19/34, G02F1/13

第2ページから続く情報

（III欄の続き）

X	Journal of Organic Chemistry, 第55巻, 第13号, (1990) Pierfrancesco Bravo, Massimo Frigerio, Giuseppe Resnati「Synthesis of (S)-β, β, β-Trifluorolactic Acid and (S)-α-Methoxy-α-(trifluoromethyl)phenylacetic Acid from (R)-Methyl p-Tolyl Sulfoxide」p. 4216-4218	7
X	Eur. J. Med. Chem.-Chim. Ther, 第19巻, 第3号, (1984) David B. Haydock, Thomas P. C. Mulholland, Berwick Telford, Jeffrey M.	6

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。

3. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿＿
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿＿
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。

☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献（第2ページからの続き）

引用文献のカテゴリー*	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	Thorp, John S. Wain 「Analogues of clofibrate and clobuzarit containing fluorine in the side chains」 p. 205－214	
X	Chemical Abstracts, 第70巻, 第22号, 2. 6月 1969 (02. 06. 69) (Columbus. Ohio. USA) V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, N. A. Zadorozhnyi " Nature of catalytic centers in polymerization reactions of trifluoropropylene oxide in the presence of ferric chloride", 要約番号97 245 q参照, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1969. (2) p. 340－347	9