

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-82569
(P2005-82569A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷C07C 43/225
C07C 41/16

F 1

C07C 43/225
C07C 41/16

テーマコード(参考)

Z 4H006

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2003-319460 (P2003-319460)

(22) 出願日

平成15年9月11日 (2003.9.11)

(71) 出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区京橋1丁目1番1号

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

(72) 発明者 村垣 耕司

和歌山市小雜賀二丁目5番115号 本州
化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大野 裕康

和歌山市小雜賀二丁目5番115号 本州
化学工業株式会社総合研究所内F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AC43 GN03
GP03

(54) 【発明の名称】新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類

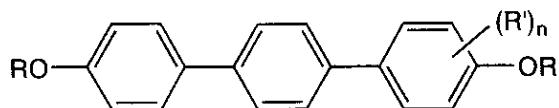
(57) 【要約】

【課題】一方の分子末端のアルコキシフェニル基にアルキル置換基を有する/有しない新規な4,4"-ジアルコキシターフェニル類とその製造方法を提供する。

【解決手段】

本発明による新規な4,4"-ジアルコキシターフェニル類は、一般式(I)

【化1】



10

(式中、Rは炭素原子数1~24のアルキル基を示し、R'は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、nは0~3の整数を示す。)

で表される(但し、4,4"-ジデシロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルを除く。)。

このような4,4"-ジアルコキシターフェニル類は、対応する4,4"-ジヒドロキシターフェニル類にアルカリの存在下にハロゲン化アルキルを反応させることによって得

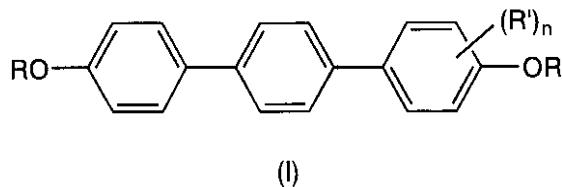
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



10

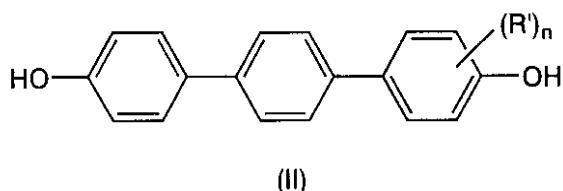
(式中、Rは炭素原子数1～24のアルキル基を示し、R'は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～3の整数を示す。)

で表されることを特徴とする4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類（但し、4,4"-ジデシロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルを除く。）。

【請求項 2】

一般式 (II)

【化 2】



20

(式中、R'は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～3の整数を示す。)

で表される4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類にアルカリの存在下、一般式 (III)

【化 3】

 $R''-X$

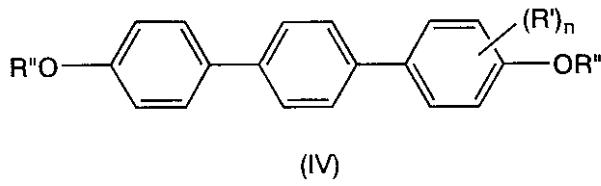
(III)

30

(式中、R''は炭素原子数1～24のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるハロゲン化アルキルを反応させることを特徴とする一般式 (IV)

【化 4】



40

(式中、R'、R''及びnは上記と同じである。)

で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類に関し、好ましくは、

50

分子の一方の末端のアルコキシフェニル基にアルキル置換基を有する新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類に関する。このような4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、種々の機能性化学品やその原料等として有用である。

【背景技術】

【0002】

従来、分子の一方の末端に置換基を有し、又は有しない4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類は、既に、幾つかが知られている。例えば、4,4"-ジヒドロキシフェニル-p-ターフェニル(特許文献1及び2参照)や、一方の分子の末端のヒドロキシフェニル基にのみ、低級アルキル基を置換基として有する4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類(特許文献3参照)が知られている。

10

【0003】

しかし、従来、分子の両方の末端のフェニル基にアルコキシ基を有する4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は知られていない。このような4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、そのアルコキシ基におけるアルキル基が中乃至長鎖である場合には、剛直なp-ターフェニル骨格の分子の両末端にエーテル結合を介して、そのようなアルキル基が結合しているので、例えば、液晶性や溶剤への溶解性等の点においてすぐれたり、種々の用途への利用が期待できる。

20

【特許文献1】特開平1-168632号公報

【特許文献2】特開平2-212449号公報

【特許文献3】特開2002-308808号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明は、分子の一方の末端のアルコキシフェニル基にアルキル置換基を有し、又は有しない新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類を提供することを目的とする。更に、本発明は、上記新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類を含む4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

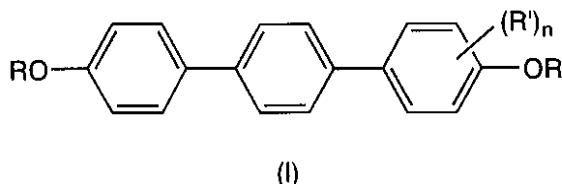
【0005】

30

本発明によれば、一般式(I)

【0006】

【化5】



40

【0007】

(式中、Rは炭素原子数1~24のアルキル基を示し、R'は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、nは0~3の整数を示す。)

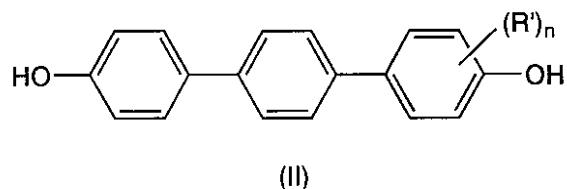
で表されることを特徴とする4,4"-ジアルコキシターフェニル類(但し、4,4"-ジデシロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルを除く。)が提供される。

【0008】

更に、本発明によれば、一般式(II)

【0009】

【化6】



【0010】

(式中、R'は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～3の整数を示す。) 10
で表される4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類にアルカリの存在下、一般式(III)

【0011】

【化7】



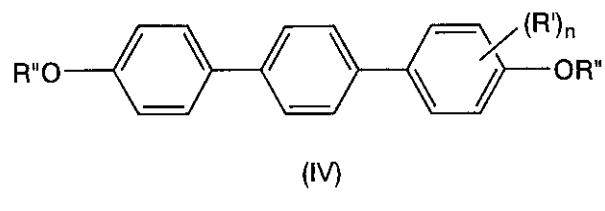
(III)

【0012】

(式中、R''は炭素原子数1～24のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。) 20
で表されるハロゲン化アルキルを反応させることを特徴とする一般式(IV)

【0013】

【化8】



30

【0014】

(式中、R'、R''及びnは上記と同じである。)

で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明による新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、好ましくは、分子の一方の末端のアルコキシフェニル基にアルキル置換基を有し、このような4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、種々の機能性化学品やその原料等の用途に有用である。特に、アルコキシ基におけるアルキル基が中乃至長鎖である4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、例えば、液晶性や溶剤への溶解性等の点においてすぐれているので、種々の用途への利用が期待できる。 40

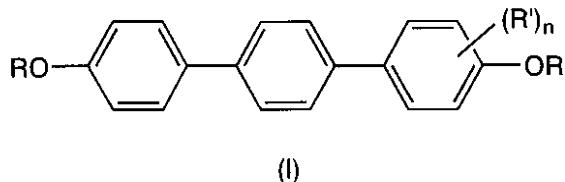
【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明による新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、一般式(I)

【0017】

【化9】



【0018】

(式中、Rは炭素原子数1～24のアルキル基を示し、R'は炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～3の整数を示す。) 10

で表される(但し、4,4"-ジデシロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルを除く。)。

【0019】

上記一般式(I)で表される本発明による4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類において、Rは炭素原子数1～24のアルキル基であり、好ましくは、炭素原子数3～24のアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数4～20のアルキル基であり、最も好ましくは、炭素原子数4～18のアルキル基である。しかし、このようなアルキル基は、直鎖状でも、分岐鎖状でもよいが、好ましくは、直鎖状である。

【0020】

従って、Rの具体例として、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル等を挙げることができる。

【0021】

更に、本発明によれば、上記一般式(I)で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類において、好ましくは、Rから炭素原子数が10のアルキル基が除かれる。

【0022】

また、R'は炭素数1～4のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、ブロピル基又はブチル基であり、ブロピル基又はブチル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。また、nは0～3の整数を示す。

【0023】

従って、本発明による4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の具体例として例えば、次のようなものを挙げることができる。先ず、分子の一方の末端のアルコキシフェニル基がアルキル置換基を有するもの、即ち、前記一般式(I)において、nが1、2又は3であるものの具体例として、例えば、

- 4,4"-ジメトキシ-3"-メチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-メチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-3"-エチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-エチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-3"-n-プロピル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-n-プロピル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-イソプロピル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-3"-n-ブチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-n-ブチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-3"-イソブチル-p-ターフェニル、
- 4,4"-ジメトキシ-2"-イソブチル-p-ターフェニル、

20

30

40

50

4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " - t - ブチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 2 " - t - ブチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " , 6 " - ジメチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " , 5 " - ジメチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 2 " , 3 " , 6 " - トリメチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 2 " , 3 " , 5 " - トリメチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " - イソプロピル - 6 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " - t - ブチル - 6 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " - t - ブチル - 5 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジメトキシ - 3 " , 5 " - ジ - t - ブチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジエトキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - プロポキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ブトキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ペントキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ヘキシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - オクチロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ドデシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - テトラデシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ヘキサデシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - オクタデシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - テトラコサロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル
 等を挙げることができる。 20

【0024】

次に、分子の一方の末端のアルコキシフェニル基がアルキル置換基を有しないもの、即ち、前記一般式(I)において、nが0であるものの具体例として、例えば、

4 , 4 " - ジメトキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジエトキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - プロポキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ブトキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ペントキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ヘキシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - オクチロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - デシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ドデシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - テトラデシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - ヘキサデシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - オクタデシロキシ - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジ - n - テトラコサロキシ - p - ターフェニル
 等を挙げることができる。 30

【0025】

これらのなかでも、本発明によれば、4 , 4 " - ジアルコキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル類、例えば、

4 , 4 " - ジブトキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジオクチロキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジドデシロキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル、
 4 , 4 " - ジヘキサデシロキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル

等を好ましい具体例として挙げることができる。

【0026】

また、本発明によれば、

4 , 4 " - ジデシロキシ - 3 " - メチル - p - ターフェニル 50

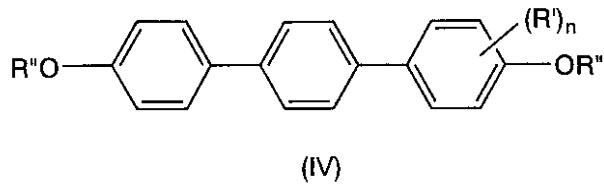
も好ましい具体例として挙げることができる。

【0027】

本発明によれば、別の側面として、上述した新規な4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類を含め、一般式(IV)

【0028】

【化10】



10

【0029】

(式中、R'は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R''は炭素原子数1~24のアルキル基を示し、nは0~3の整数を示す。)

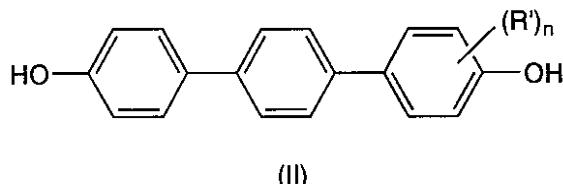
で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の製造方法が提供される。

【0030】

即ち、本発明によれば、一般式(II)

【0031】

【化11】



20

【0032】

(式中、R'は炭素原子数1~4のアルキル基を示し、nは0~3の整数を示す。)

で表される4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類にアルカリの存在下、一般式(III)

【0033】

【化12】



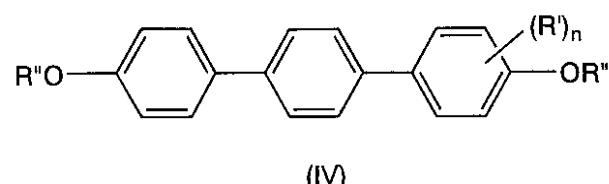
【0034】

(式中、R''は炭素原子数1~24のアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるハロゲン化アルキルを反応させることを特徴とする一般式(IV)

【0035】

【化13】



30

40

50

【0036】

(式中、R'、R"及びnは上記と同じである。)

で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の製造方法が提供される。

【0037】

上記一般式(II)で表される原料4,4"-ジヒドロキシターフェニル類としては、目的とする4,4"-ジアルコキシターフェニル類に対応して、例えば、

4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-メチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-エチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-エチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-n-プロピル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-n-プロピル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-イソプロピル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-n-ブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-n-ブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"イソブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-イソブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-t-ブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2"-t-ブチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3",6"-ジメチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3",5"-ジメチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2",3",6"-トリメチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-2",3",5"-トリメチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-6"-メチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-t-ブチル-6"-メチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3"-t-ブチル-5"-メチル-p-ターフェニル、
 4,4"-ジヒドロキシ-3",5"-ジ-t-ブチル-p-ターフェニル
 等を挙げることができる。

【0038】

他方の原料である上記一般式(III)で表されるハロゲン化アルキルも、目的とする4,4"-ジアルコキシターフェニル類に対応して用いられる。従って、前記一般式(II)で表されるハロゲン化アルキルにおいて、R"は、前記一般式(IV)で表される4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類の有するR"と同じであり、ハロゲン原子Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、好ましくは、塩素原子である。

【0039】

従って、上記ハロゲン化アルキルの具体例として、例えば、塩化メチル、塩化工チル、塩化n-プロピル、塩化イソプロピル、塩化n-ブチル、塩化t-ブチル、塩化n-ペンチル、塩化イソペンチル、塩化ネオペンチル、塩化t-ペンチル、塩化n-ヘキシリ、塩化1-メチルペンチル、塩化2-メチルペンチル、塩化n-オクチル、塩化n-デシル、塩化n-ドデシル、塩化n-テトラデシル、塩化n-ヘキサデシル、塩化n-オクタデシル等を挙げることができる。

【0040】

4,4"-ジヒドロキシターフェニル類とハロゲン化アルキルとの反応は、好ましくは、反応溶剤中、ハロゲン化アルキル/4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類モル比を0.1~1.0、好ましくは、2~4の範囲として、アルカリの存在下に行われる。

【0041】

上記アルカリとしては、4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類のヒドロキシリ基とハロゲン化アルキルのハロゲン原子の反応を促進するものであれば、特に制限はなく

10

20

30

40

50

、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、ブチルリチウム等の有機金属化合物、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等の有機塩基性化合物等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましく用いられる。

【0042】

このようなアルカリは、4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類1モル部に対して、通常、1~20モル部の範囲、好ましくは、2~5モル部の範囲で用いられる。アルカリは、どのような形態で用いられてもよいが、反応に際して、仕込み操作が容易である点から、好ましくは、10~60重量%の水溶液として用いられる。10

【0043】

上記4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類と上記ハロゲン化アルキルとの反応生成物は融点が高い。そこで、本発明によれば、その液状性の改善を図り、更には、反応における熱重合を防止するために、前述したように、好ましくは、反応溶剤の存在下に行われる。この反応溶剤としては、上記目的に適うものであれば特に制限はないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることができ、なかでも、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられる。特に、限定されるものではないが、このような反応溶剤は、原料4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類100重量部に対して、通常、10~2000重量部、好ましくは、100~1000重量部の範囲で用いられる。20

【0044】

上記4,4"-ジヒドロキシ-p-ターフェニル類と上記ハロゲン化アルキルとの反応は、通常、0~150、好ましくは、40~100の範囲で行われる。また、反応圧力は、特に限定されるものではないが、通常、常圧乃至加圧下で行われる。このような反応条件において、反応は、通常、1~10時間程度で完結する。

【0045】

目的とする4,4"-ジアルコキシ-p-ターフェニル類は、このようにして得られた反応混合物から、常法によって分離し、必要に応じて、精製することができる。例えば、得られた反応混合物に、トルエン等の希釈溶媒を加え、冷却して、目的物を析出させた後、更に、リン酸等の酸の水溶液を加えて、これを中和し、析出した結晶を濾過し、かくして、目的物の粗結晶を得ることができる。このようにして得られた粗結晶を、更に必要に応じて、再度、晶析濾過等の方法にて精製すれば、高純度品を得ることができる。30

【実施例】

【0046】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0047】

実施例1

(4,4"-ジオクチロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた500mL容量の四つ口フラスコに4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル10g(0.0329モル)、48%水酸化ナトリウム水溶液5.8g及びジメチルスルホキシド70gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度70において、塩化n-オクチル12g(0.0808モル)を攪拌下に約15分かけて滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に10時間、攪拌下に反応を行った。40

【0048】

反応終了後、得られた反応混合物にトルエンを加え、冷却し、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、析出した結晶を濾過した。50

このようにして得られた粗結晶に再度、トルエンを加えて溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4"-ジオクチロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル14.7gを白色結晶(ゲル浸透クロマトグラフィーによる純度99.9%)として得た。原料4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルに対する収率は86モル%であった。

【0049】

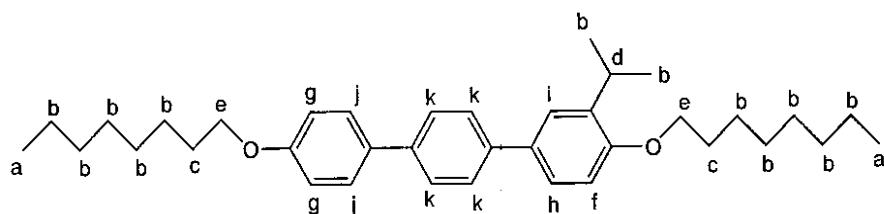
相転移温度: 68.3, 95.9 (示差熱分析法)

プロトンNMRスペクトル分析(400MHz、重クロロホルム溶媒):

【0050】

【化14】

10



【0051】

【表1】

20

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数J (Hz)
a	0.895	t	6	6.8
b	1.25-1.54	m	26	
c	1.79-1.87	m	4	
d	3.33-3.44	m	1	
e	3.97-4.03	m	4	
f	6.90	d	1	8.4
g	6.97	d	2	8.4
h	7.40	dd	1	2.0; 8.4
i	7.47	d	1	2.4
j	7.55	d	2	8.8
k	7.60	s	4	

30

40

【0052】

実施例2

(4,4"-ジドデシロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた100mL容量の四つ口フラスコに4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル2.0g(6.58ミリモル)、48%水酸化ナトリウム水溶液1.2g及びジメチルスルホキシド28gを

50

仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度 70 °において、塩化 n - ドデシル 3 . 4 g (16 . 5 ミリモル) を攪拌下に滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に 9 時間、攪拌下に反応を行った。

【 0 0 5 3 】

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする 4 , 4 " - ジドデシロキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニル 3 . 8 g を白色結晶 (高速液体クロマトグラフィー分析による純度 99 . 4 %) として得た。原料 4 , 4 " - 10
ジヒドロキシ - 3 " - イソプロピル - p - ターフェニルに対する収率は 90 モル % であった。

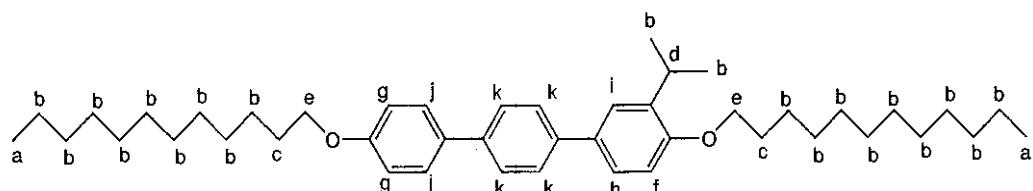
【 0 0 5 4 】

相転移温度 : 93 . 9 (示差熱分析法)

プロトン N M R スペクトル分析 (400 MHz 、重クロロホルム溶媒) :

【 0 0 5 5 】

【 化 1 5 】



20

【 0 0 5 6 】

【表2】

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数 J (Hz)
a	0.883	t	6	6.8
b	1.23-1.54	m	42	
c	1.77-1.86	m	4	10
d	3.34-3.44	m	1	
e	3.97-4.03	m	4	
f	6.90	d	1	6.8
g	6.98	d	2	8.8
h	7.40	dd	1	2.4; 8.4
i	7.47	d	1	2.4
j	7.56	d	2	8.8
k	7.61	s	4	

【0057】

実施例3

(4,4'-ジヘキサデシロキシ-3'-イソプロピル-p-ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた100mL容量の四つ口フラスコに4,4'-ジヒドロキシ-3'-イソプロピル-p-ターフェニル2.0g(6.58ミリモル)、48%水酸化ナトリウム水溶液1.2g及びジメチルスルホキシド28gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度70において、塩化n-ヘキサデシル4.3g(16.5ミリモル)を攪拌下に滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に9時間、攪拌下に反応を行った。

【0058】

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4'-ジヘキサデシロキシ-3'-イソプロピル-p-ターフェニル4.0gを白色結晶(高速液体クロマトグラフィー分析による純度98.7%)として得た。原料4,4'-ジヒドロキシ-3'-イソプロピル-p-ターフェニルに対する収率は80モル%であった。

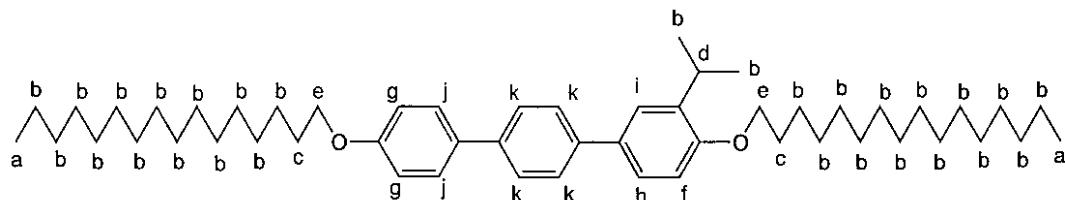
【0059】

相転移温度：100.2(示差熱分析法)

プロトンNMRスペクトル分析(400MHz、重クロロホルム溶媒)：

【0060】

【化16】



【0061】

10

【表3】

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数 J (Hz)
a	0.881	t	6	6.8
b	1.25-1.54	m	58	
c	1.77-1.86	m	4	
d	3.34-3.44	m	1	
e	3.98-4.05	m	4	
f	6.90	d	1	8.8
g	6.98	d	2	8.8
h	7.40	dd	1	2.4; 8.0
i	7.47	d	1	2.4
j	7.57	d	2	6.4
k	7.60	s	4	

20

30

【0062】

実施例4

(4,4"-ジブトキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた500mL容量の四つ口フラスコに4,4"-ジヒドロキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル15.0g(49.3ミリモル)、48%水酸化ナトリウム水溶液8.6g及びジメチルスルホキシド105gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度70において、塩化n-ブチル11.4g(123ミリモル)を攪拌下に約15分かけて滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に10時間、攪拌下に反応を行った。

【0063】

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4"-ジブトキシ-3"-イソプロピル-p-ターフェニル17.8gを白色結晶(50

高速液体クロマトグラフィー分析による純度 99.8%) として得た。原料 4 , 4" - ジヒドロキシ - 3" - イソプロピル - p - ターフェニルに対する収率は 87 モル % であった。

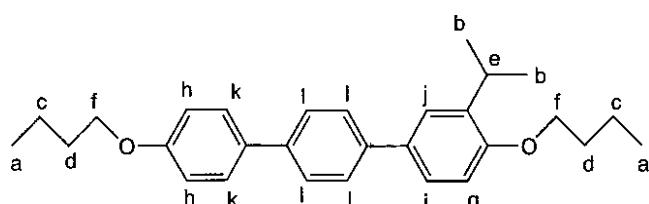
【 0064 】

相転移温度 : 137.8 (示差熱分析法)

プロトン NMR スペクトル分析 (400 MHz 、 重クロロホルム溶媒) :

【 0065 】

【 化 17 】



10

20

30

40

帰 属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数 J (Hz)
a	0.97-1.03	m	6	
b	1.28	dd	6	2.0; 6.8
c	1.46-1.59	m	4	
d	1.75-1.84	m	4	
e	3.34-3.44	m	1	
f	3.97-4.04	m	4	
g	6.90	dd	1	1,6; 8.0
h	6.97	dd	2	2.0; 8.8
i	7.38-7.42	m	1	
j	7.48	t	1	2.0
k	7.55	dd	2	2.0; 6.8
l	7.60	d	4	1.6

【 0067 】

実施例 5

(4 , 4" - ジデシロキシ - 3" - メチル - p - ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた 300 mL 容量の四つ口フラスコに 4 , 4" - ジヒドロキシ - 3" - メチル - p - ターフェニル 5.0 g (18.1 ミリモル) 、 48% 水酸化ナトリウム水溶液 3.2 g 及びジメチルスルホキシド 35 g を仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度 70 において、塩化 n - デシル 7.7

50

g (43.6ミリモル)を攪拌下に約15分かけて滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に8時間、攪拌下に反応を行った。

【0068】

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4"-ジデシロキシ-3"-メチル-p-ターフェニル8.9gを白色結晶(高速液体クロマトグラフィー分析による純度98.8%)として得た。原料4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニルに対する収率は88モル%であった。

10

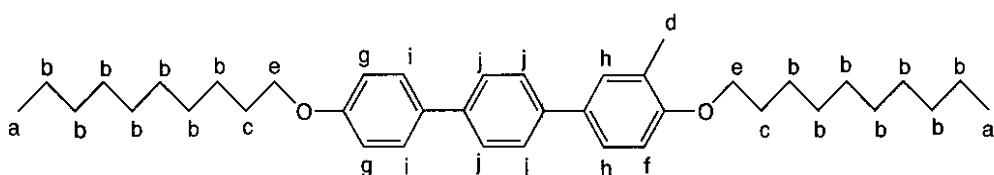
【0069】

相転移温度: 73.9、140.3、165.3 (示差熱分析法)

プロトンNMRスペクトル分析(400MHz、重クロロホルム溶媒):

【0070】

【化18】



20

【0071】

【表5】

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数J (Hz)
a	0.85-0.92	m	6	
b	1.25-1.54	m	28	
c	1.76-1.86	m	4	
d	2.29	s	3	
e	3.96-4.03	m	4	
f	6.88	d	1	8.0
g	6.98	d	2	8.8
h	7.37-7.43	m	2	
i	7.55	d	2	8.8
j	7.59	s	4	

30

40

【0072】

実施例6

(4,4"-ジドデシロキシ-3"-メチル-p-ターフェニルの合成)

50

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた300mL容量の四つ口フラスコに4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニル10.0g(35.2ミリモル)、48%水酸化ナトリウム水溶液6.4g及びジメチルスルホキシド70gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度70において、塩化n-ドデシル18.5g(91.7ミリモル)を攪拌下に約15分かけて滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に8時間、攪拌下に反応を行った。

〔 0 0 7 3 〕

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にアセトンを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4"-ジドデシロキシ-3"-メチル-p-ターフェニル12.0gを白色結晶(高速液体クロマトグラフィー分析による純度98.3%)として得た。原料4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニルに対する収率は55モル%であった。

〔 0 0 7 4 〕

相転移温度 : 87.0 、 134.0 、 157.8 (示差熱分析法)

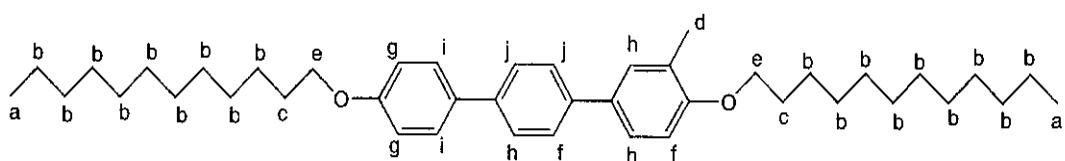
プロトン NMR スペクトル分析 (400 MHz、重クロロホルム溶液)

〔 0 0 7 5 〕

【化 1 9】

10

20



【 0 0 7 6 】

【表6】

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数 J (Hz)
a	0.85-0.92	m	6	
b	1.25-1.54	m	36	
c	1.76-1.86	m	4	10
d	2.29	s	3	
e	3.96-4.03	m	4	
f	6.88	d	1	8.0
g	6.98	d	2	8.8
h	7.37-7.43	m	2	
i	7.55	d	2	8.8
j	7.59	s	4	

【0077】

実施例7

(4,4"-ジイソプロポキシ-3"-メチル-p-ターフェニルの合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却管を備えた200mL容量の四つ口フラスコに4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニル2.0g(7.25ミリモル)、48%水酸化ナトリウム水溶液1.3g及びジメチルスルホキシド14gを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、常圧下に、温度70において、臭化イソプロピル2.3g(17.7ミリモル)を攪拌下に約15分かけて滴下した。滴下終了後、同じ温度で更に6時間、攪拌下に反応を行った。

【0078】

反応終了後、得られた反応混合物にメタノールを加え、結晶を析出させた後、更に、リン酸水溶液を加えて、水酸化ナトリウムを中和した後、冷却して、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた粗結晶にトルエンを加え、加熱、溶解し、水洗した後、水層を分液し、得られた油層にメタノールを加え、冷却、晶析、濾過、乾燥して、目的とする4,4"-ジイソプロポキシ-3"-メチル-p-ターフェニル1.0gを白色結晶(高速液体クロマトグラフィー分析による純度99.3%)として得た。原料4,4"-ジヒドロキシ-3"-メチル-p-ターフェニルに対する収率は38モル%であった。

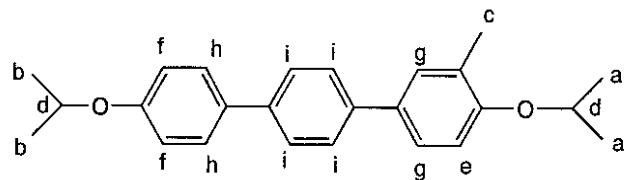
【0079】

相転移温度: 172.2 (示差熱分析法)

プロトンNMRスペクトル分析(400MHz、重クロロホルム溶媒):

【0080】

【化20】



【0081】

【表7】

10

帰属	化学シフト δ (ppm)	シグナル	プロトン数	結合定数 J (Hz)
a	1.36	s	6	
b	1.38	s	6	
c	2.28	s	3	
d	4.53-4.62	m	2	20
e	6.90	d	1	8.4
f	6.96	d	2	8.0
g	7.38-7.43	m	2	
h	7.55	d	2	11.0
i	7.61	s	4	

30

フロントページの続き

【要約の続き】

ことができる。

【選択図】なし