

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4824015号  
(P4824015)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.

|             |           |             |       |
|-------------|-----------|-------------|-------|
| C07C 25/18  | (2006.01) | C07C 25/18  | C S P |
| C07C 43/225 | (2006.01) | C07C 43/225 | C     |
| C07D 307/91 | (2006.01) | C07D 307/91 |       |
| C09K 19/32  | (2006.01) | C09K 19/32  |       |
| C09K 19/34  | (2006.01) | C09K 19/34  |       |

F 1

請求項の数 12 (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-507685 (P2007-507685)  
 (86) (22) 出願日 平成17年3月18日 (2005.3.18)  
 (65) 公表番号 特表2007-535506 (P2007-535506A)  
 (43) 公表日 平成19年12月6日 (2007.12.6)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2005/002922  
 (87) 國際公開番号 WO2005/105772  
 (87) 國際公開日 平成17年11月10日 (2005.11.10)  
 審査請求日 平成20年3月17日 (2008.3.17)  
 (31) 優先権主張番号 102004018526.3  
 (32) 優先日 平成16年4月14日 (2004.4.14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesellschaft mit beschraenkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 O, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic of Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

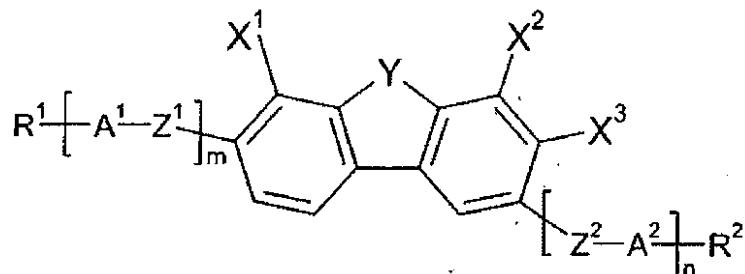
(54) 【発明の名称】ベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、およびフルオレン誘導体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 I :

## 【化 1】



10

式中、

m および n それぞれは、互いに独立して 0、1、2 または 3 であり、

Y は、O、S、S(O)、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、CCl<sub>2</sub>、CHF、CHCl、CFCl、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CHCF<sub>3</sub>、C(CN)<sub>2</sub> または CHCN を示し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> および X<sup>3</sup> は、F を示し、A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> それぞれは、互いに独立して、=CH- が一度か二度 =N- に置換されてもよく、また非置換であるか、互いに独立して、-CN、-F、-Cl、-Br、-I

20

、非置換であるか、フッ素および／または塩素により一または多置換されたC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルカニル、または非置換であるか、フッ素および／または塩素により一または多置換されたC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルコキシにより一から四置換されてもよい1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、または、-CH<sub>2</sub>-が一度か二度、互いに独立して、ヘテロ原子が直接結合されていないように-O-または-S-に置換されてもよく、非置換であるか、-F、-Cl、-Brおよび／または-Iにより一または多置換されてもよい1, 4 - シクロヘキサジエニレンを示し、

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>それぞれは、互いに独立して、単結合、-CF<sub>2</sub>O-、-O-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CHF-CHF-、-C(O)O-、-OC(O)-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-、-CH=CH-または-C=C-を示し、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、水素、1～15個あるいは2～15個のC原子を有する、それぞれ非置換であるか、-CNまたは-CF<sub>3</sub>により一置換された、またはF、Cl、Brおよび／またはIにより一置換または多置換され、さらにこれらの基中のCH<sub>2</sub>基が、1つまたは2つ以上それぞれ互いに独立して、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-、-OCO-または-OCO-O-により、ヘテロ原子が直接結合されないように置換されてもよいアルカニル、アルコキシ、アルケニル、またはアルキニル基、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-SCN、-NCSまたは-SF<sub>5</sub>を示し、

mまたはnが1より大きい場合、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ同一または異なる意味を有してもよい、

で表される化合物。

【請求項2】

(m+n) 3であることを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

Y=OまたはCF<sub>2</sub>であることを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>が互いに独立して、単結合、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CH-、-CH=CF-または-CF=CF-であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】

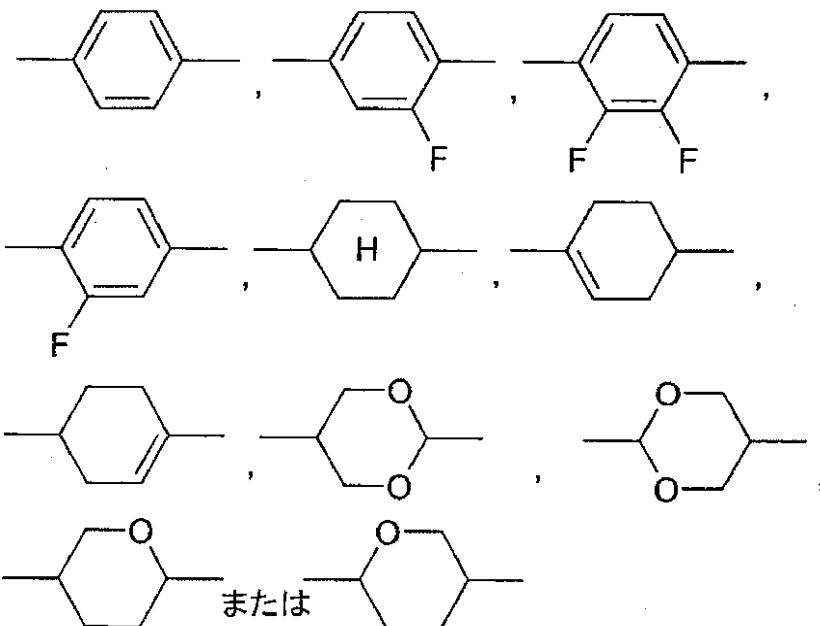
A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>が互いに独立して、

10

20

30

## 【化2】



10

であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の化合物。

20

## 【請求項6】

$R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ、互いに独立して、1～7個または2～7個の炭素原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であって、非置換であるか、ハロゲンにより一置換または多置換されたもの、または水素を示すことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項7】

$m$  および  $n$  が両方ゼロであり、

$R^1$  および  $R^2$  がそれぞれ、互いに独立して、1～7個または2～7個の炭素原子を有する分枝していないアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

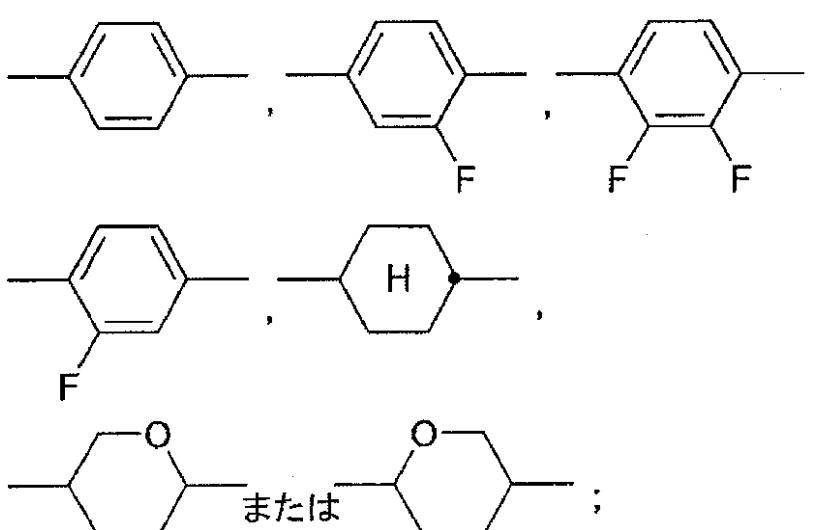
30

## 【請求項8】

$m = 1$  および  $n = 0$

$A^1$  が

## 【化3】



40

50

$Z^1$  が単結合、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、または $-CF=CF-$ であり、

$R^1$  が1～7個または2～7個の炭素原子をそれぞれ有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、

$R^2$  が水素、または1～7個または2～7個の炭素原子をそれぞれ有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基

であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

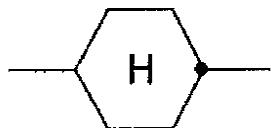
【請求項9】

$m=1$  および  $n=1$  であり、

$A^1$  および  $A^2$  の両方が、

10

【化4】



であり、

$R^1$  が1～7個または2～7個の炭素原子をそれぞれ有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、

$R^2$  が水素、1～7個または2～7個の炭素原子をそれぞれ有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基

20

であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の化合物の液晶媒体での使用。

【請求項11】

少なくとも2つの液晶化合物を含み、請求項1～9のいずれかに記載の化合物を少なくとも1つ含むことを特徴とする液晶媒体。

【請求項12】

請求項11に記載の液晶媒体を含む電気光学表示素子。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明はジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびフルオレン誘導体、これらの誘導体を含む液晶媒体、およびこれらの液晶媒体を含む電気光学表示素子に関する。とくに、本発明は、負の誘電異方性のジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンおよびフルオレン誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

約30年前に最初の商業上使用できる液晶化合物が発見されてから、液晶は広範囲な用途を見つけてきた。周知の応用分野は、とくに、腕時計およびポケット計算機のディスプレイ、ならびに駅、空港、スポーツアリーナで使われるような大きなディスプレイである。さらなる応用分野は、ポータブルコンピューターおよびナビゲーションシステムならびにビデオアプリケーションのディスプレイである。最後にとくに言及するアプリケーションとして、応答時間およびそのイメージのコントラストへの高い需要が作られている。

40

【0003】

液晶中の分子の空間的配置は、その特性の多くが、方向に依存するという影響をもっている。光学、誘電および弾性機械異方性は液晶ディスプレイでの使用に極めて重要である。分子がコンデンサーの2つのプレートに対し、その縦軸に垂直に配向されるか、または平行に配向されるかによって、後者は異なる静電容量を有する。いいかえると、液晶媒体の誘電異方性は2つの配向に異なる値を有する。分子の縦軸がコンデンサープレートに

50

垂直に配向された場合、平行に配向された場合より誘電異方性が大きい物質は、誘電的にポジティブである。いいかえると、分子の縦軸に平行である誘電定数  $\epsilon_{\parallel}$  が、分子の縦軸に垂直である誘電定数  $\epsilon_{\perp}$  より大きい場合、その誘電異方性  $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  はゼロより大きい。従来のディスプレイに使われた大抵の液晶は、このグループに分類される。

#### 【0004】

分子の分極率および永久双極子モーメントはどちらも、誘電異方性に役目を果たす。ディスプレイへの電圧の印加において、その分子の縦軸は誘電定数の大きい方が有効になるように配向する。電場との相互作用の強さは、2つの定数の相違に左右される。小さい相違の場合、大きい相違の場合よりもより高い切り換え電圧が必要である。例えばニトリル基またはフルオレンなどの適当な極性基の液晶分子への導入は、広範囲の作動電圧が達成されることを可能にする。

10

#### 【0005】

従来の液晶ディスプレイに液晶分子が使われる場合、その分子の縦軸にそって配向された双極子モーメントは、その分子の縦軸に垂直に配向された双極子モーメントよりも大きい。最も広く普及したTN（“ねじれネマチック”）セルで、僅か約5~10 μmの厚さの液晶層は、2枚の平面平行ガラスプレートの間に配置され、それぞれの上に、酸化スズまたはインヂウムスズ酸化（ITO）の導電性、透明層が電極として蒸気沈着された。同様に、通常プラスチック（例えば、ポリイミド）を含んでいる透明な配向層がこれらのフィルムと液晶層の間に配置される。この配向層は、電圧フリーの状態で、ディスプレイ表面の内側にそれらが平らまたは同じ小さな傾き角で、一様に同じ方向に並ぶような方法で、表面力を通して近接した液晶分子の縦軸を優先的な方向に有していく働きをする。直線的に分極した光が入るまたは漏れることを可能にする2つの偏光フィルムが、特定の配列でそのディスプレイの外側につけられる。

20

#### 【0006】

より大きい双極子モーメントがその分子の縦軸に平行に配向された液晶を用いて、非常に高性能なディスプレイがすでに開発された。ここでほとんどの場合は、中間相の広範囲の温度および短い応答時間、ならびに低いしきい値電圧を十分に達成するために、5~20成分の混合物が使われる。しかしながら、例えば、ラップトップ用に使われるディスプレイのように、液晶ディスプレイの強い視覚野角依存性による困難はやはり生じる。最良の画像品質は、ディスプレイの表面が観察者の鑑賞方向に垂直である場合に、達成することができる。ディスプレイが観察方向と比較して傾いている場合、画像品質は特定の環境下においては大幅に悪化する。

30

#### 【0007】

より良い快適性のために、大幅に画像品質を減少せずに、観察者の鑑賞方向からのディスプレイを傾かせることができるよう角度を最大にする試みが行われた。分子の縦軸に垂直な双極子モーメントが、分子の縦軸に平行なものよりも大きい液晶化合物を使って、視覚野角依存性を向上させるための試みが最近行われた。その誘電異方性  $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  は負である。フィールドフリー状態で、これらの分子はディスプレイのガラス表面に垂直な縦軸で配向される。電場の適用は、分子がガラス表面にほぼ平行に配向するように作用する。この方法で、視覚野角依存性の改善を達成することが可能になった。このタイプのディスプレイはVA-TFT（“垂直配向”）ディスプレイとして知られている。

40

#### 【0008】

液晶物質の分野の発達は、いまだに完成から遠い。液晶ディスプレイ要素の特性を向上させるために、そのようなディスプレイを最適化することを可能にする新しい化合物の発達のために、常に試みが行われている。

#### 【0009】

WO 02/055463 A1は、物理的または電気光学的特性の正確な詳細を与えずに、とりわけ、3-一置換および3,7-二置換4,6-ジフルオロジベンゾフランおよび-チオフェン、を開示している。

#### 【発明の開示】

50

## 【0010】

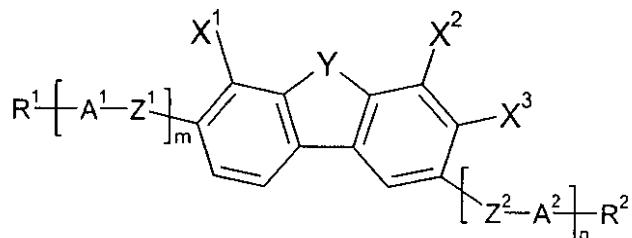
したがって、本発明の目的は、液晶媒体での使用で有利な特性を有する化合物を提供することである。とくに、その化合物がVAディスプレイのための液晶媒体の使用にとくに適当であるよう、その化合物は負の誘電異方性を持たなければならない。

## 【0011】

この目的は、本発明に従って、

一般式I:

## 【化1】



10

式中、

$m$ および $n$ それぞれは、互いに独立して0、1、2、または3であり、

## 【0012】

$Y$ は、O、S、S(0)、 $SO_2$ 、 $CH_2$ 、 $CF_2$ 、 $CCl_2$ 、 $CHF$ 、 $CHCl$ 、 $CFCI$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $CHCF_3$ 、 $C(CN)_2$ または $CHCN$ を示し、

20

## 【0013】

$X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ それぞれは、互いに独立してH、ハロゲン、CN、SCN、NCSまたは $SF_5$ を示し、

## 【0014】

$A^1$ および $A^2$ それぞれは、互いに独立して、 $=CH-$ が一度か二度=N-に置換されてもよく、また非置換であるか、互いに独立して、-CN、-F、-Cl、-Br、-I、非置換であるか、フッ素および/または塩素により一または多置換された $C_1-C_6$ -アルカニル、または非置換であるか、フッ素および/または塩素により一または多置換された $C_1-C_6$ -アルコキシにより一から四置換されてもよい1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、または、 $-CH_2-$ が一度か二度、互いに独立して、ヘテロ原子が直接結合されていないように-0-または-S-に置換されてもよく、非置換であるか、-F、-Cl、-Brおよび/または-Iにより一または多置換されてもよい1,4-シクロヘキサジエニレンを示し、

30

## 【0015】

$Z^1$ および $Z^2$ それぞれは、互いに独立して、単結合、二重結合、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CHF-CHF-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CH-$ または-C-C-を示し、

## 【0016】

$R^1$ および $R^2$ は、水素、1～1～15個あるいは2～15個のC原子を有する、それぞれ非置換であるか、-CNまたは $-CF_3$ により一置換された、またはF、Cl、Brおよび/またはIにより一置換または多置換され、さらにこれらの基中の $CH_2$ 基が、1つまたは2つ以上それぞれ互いに独立して、-0-、-S-、 $-SO_2-$ 、-CO-、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCO-O-$ により、ヘテロ原子が直接結合されないように置換されてもよいアルカニル、アルコキシ、アルケニル、またはアルキニル基、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-SCN、-NCSまたは-SF<sub>5</sub>を示し、

40

## 【0017】

$m$ または $n$ が1より大きい場合、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ同一または異なる意味を有してもよく、

## 【0018】

そして同時に $n$ が0であり、 $X^1$ がFを示し、 $X^2$ がHまたはFを示し、および $X^3$ がHを示す場合、 $R^2$ はHを示さない、

50

で表される化合物によって達成される。

【0019】

この化合物は負の  $\eta$  を有していて、したがって、とくにVA-TFTディスプレイでの使用に適当である。本発明に記載のこの化合物は、好ましくは $<-2$ の  $\eta$  を有して、とくに $<-4$ の  $\eta$  が好ましい。それらはディスプレイのための液晶混合物に使われる通常の物質ととても良い相性を示す。

【0020】

さらに、本発明に記載の式Iの化合物は、VA-TFTディスプレイでの使用にとくに適している光学異方性  $n$  のための価値を有している。本発明に記載のこの化合物は、好ましくは0.05より大きく、0.40より小さい  $n$  を有する。

10

【0021】

その他の、本発明に記載のこの化合物の物理的、物理化学的または電気光学的要素はまた、液晶媒体内の同化合物の利用に有利である。該化合物、またはこれらの化合物を含む液晶媒体は、とくに、ネマチック相の十分な幅、および良い低温度安定性、および長期の安定性、そして十分に高い透明点を有している。

【0022】

$Y$ が酸素、硫黄、 $CH_2$ 、 $CCl_2$ または $CF_2$ を表し、とくに $Y$ が酸素原子または $CF_2$ であることが好ましい。

【0023】

基 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ のうち少なくとも1つがハロゲンを示すことが更に好ましい。とくに好ましくは、置換基 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ のうち少なくとも2つはハロゲンを示し、3つ目は水素またはハロゲンを示す。非常にとくに好ましくは、すべての三つの基 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ はハロゲンである。ここでハロゲンは、とくにフッ素である。

20

【0024】

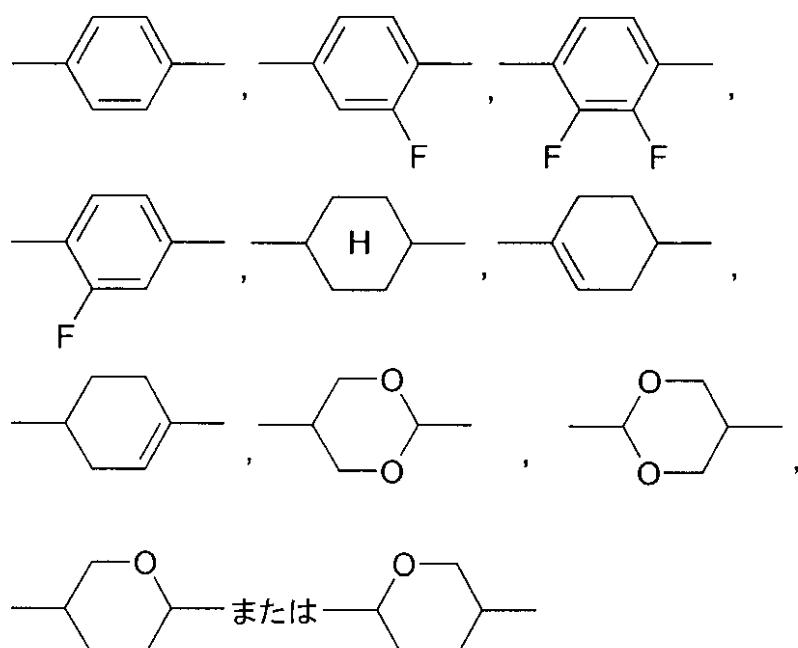
$A^1$ および $A^2$ は好ましくは、互いに独立して、任意に置換された1,4-フェニレン、 $-CH_2-$ が一度か二度-0-に置換されてもよい任意に置換された1,4-シクロヘキシレン、または任意に置換された1,4-シクロヘキセニレンである。 $n$ または $m$ が2または3の場合、環 $A^1$ および $A^2$ は同一、または異なる意味を選んでよい。

【0025】

$A^1$ および $A^2$ は、とくに好ましくは互いに独立して、

30

【化2】



40

50

である。

【0026】

$A^1$ および $A^2$ は、極めてとくに好ましくは、1,4-シクロヘキシレン環および/または、任意にフッ素置換された1,4-フェニレン環である。

【0027】

$Z^1$ および $Z^2$ は、好ましくは、互いに独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ または $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、とくに好ましくは、互いに独立して、単結合、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ または $-\text{CF}=\text{CF}-$ である。 $Z^1$ および $Z^2$ は、極めてとくに好ましくは、互いに独立して、単結合、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ または $-\text{CF}=\text{CF}-$ である。

10

【0028】

式Iの $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、互いに独立して、直鎖状または、1~15個のC原子を有するアルカニル基および/またはアルコキシ基(アルキルオキシ基)を示す。これらの基はそれぞれ、好ましくは直鎖状であり、1、2、3、4、5、6または7個のC原子を有する、したがって好ましくは、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、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシまたはヘプトキシである。

【0029】

式Iの $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、互いに独立して、オキサアルキル基、例えば、少なくとも1つの非末端の $\text{CH}_2$ 基が-0-により置換されたアルカニル基、好ましくは直鎖状2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシ-メチル)または3-オキサブチル(=メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサベンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-および6-オキサヘプチルでもあってよい。対応して、式Iの $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して、チオアルカニルまたはスルホンアルカニル基、すなわち、1つの $\text{CH}_2$ 基が-S-または $-\text{SO}_2-$ により置換されたアルカニル基であってよい。

20

【0030】

式Iの $R^1$ および $R^2$ はさらにそれぞれ、互いに独立して、直鎖状または分枝状の、少なくとも1つのC-C二重結合を有している、2~15個のC原子を有するアルケニル基であってよい。これは、好ましくは直鎖状の、2~7個のC原子を有している。したがって、これらは、好ましくは、ビニル、プロブ-1-または-2-エニル、ブト-1-、-2-または-3-エニル、ペント-1-、-2-、-3-または4-エニル、ヘクス-1-、-2-、-3-、-4-または-5-エニル、ならびにヘプト-1-、-2-、-3-、-4-、-5-または-6-エニルである。C-C二重結合の2つのC原子が置換された場合、アルケニル基は、Eおよび/またはZ異性体(トランス/シス)の形であることができる。一般的に、各E異性体が好ましい。

30

【0031】

アルカニル基の場合と同様に、アルケニル基内の少なくとも1つの $\text{CH}_2$ 基は、酸素、硫黄、または $-\text{SO}_2-$ に置換されてもよい。-0-による置換の場合、アルケニルオキシ基(末端酸素を有している)またはオキサアルケニル基(非末端酸素を有している)が、そして存在する。

40

【0032】

式Iの $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して、直鎖状または分枝状の、少なくとも1つのC-C三重結合を有している、2~15個のC原子を有する基であってよい。

【0033】

式Iの $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、互いに独立して、1つの $\text{CH}_2$ 基が-0-に置換され、1つが-CO-に置換され、好ましくは、これらは隣接している、1~15個のC原子を有するアルカニル基であってよい。したがって、これはアシルオキシ基-CO-O-またはオキシカルボニル基-O-CO-を含む。この基は、好ましくは、直鎖状であり、2~6個のC原子を有している。

【0034】

下記のこれらの基は、ここで好ましくは：アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリル

50

オキシ、ペントノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセトキシメチル、プロピオニルオキシ-メチル、ブチリルオキシメチル、ペントノイルオキシメチル、2-アセトキシエチル、2-プロピオニルオキシエチル、2-ブチリルオキシエチル、2-アセトキシプロピル、3-プロピオニル-オキシ-プロピル、4-アセトキシブチル、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、ペントキシカルボニル、メトキシ-カルボニル-メチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニル-メチル、2-(メト-オキシカルボニル)エチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、2-(プロポキシカルボニル)エチル、3-(メトキシカルボニル)プロピル、3-(エトキシカルボニル)プロピルおよび4-(メトキシカルボニル)ブチルである。さらには、アルカニル基は、-O-CO-O-単位を有することもできる。ただ1つの-CO-基(カルボニル機能)によるCH<sub>2</sub>の置換も可能である。 10

## 【0035】

式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、互いに独立して、CH<sub>2</sub>基、好ましくは未置換または置換された-C=C-単位の近くのCH<sub>2</sub>基が、-CO-、-CO-O-、-O-CO-または-O-CO-O-により置換された、2～15個のC原子を有している、アルケニル基であってもよく、この基は直鎖状または分枝状でよい。この基は好ましくは直鎖状で、4～13個のC原子を有している。とくに好ましいのはここでは、アクリロイルオキシメチル、2-アクリロイルオキシエチル、3-アクリロイルオキシプロピル、4-アクリロイルオキシブチル、5-アクリロイルオキシペンチル、6-アクリロイルオキシヘキシル、7-アクリロイルオキシヘプチル、8-アクリロイルオキシオクチル、9-アクリロイルオキシノニル、メタクリロイルオキシメチル、2-メタクリロイルオキシエチル、3-メタクリロイルオキシプロピル、4-メタクリロイルオキシブチル、5-メタクリロイルオキシペンチル、6-メタクリロイルオキシヘキシル、7-メタクリロイルオキシヘプチルまたは8-メタクリロイルオキシオクチルである。したがって、アルカニル基内の置換された-C-C-単位の近くのCH<sub>2</sub>基は-CO-、-CO-O-、-O-CO-または-O-CO-O-により置換されてもよい。 20

## 【0036】

式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、互いに独立して、1～15個のC原子を有するアルカニル基またはアルコキシ基、または2～15個のC原子を有するアルケニル基またはアルキニル基であり、それぞれ-CNまたは-CF<sub>3</sub>、により置換され、好ましくは直鎖状である。-CNまたは-CF<sub>3</sub>による置換はいずれの所望の位置においても可能である。 30

## 【0037】

式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、互いに独立して、2つまたはそれ以上のCH<sub>2</sub>基が-O-および/または-CO-O-により置換された、直鎖状または分枝状であってよい、アルカニル基であってもよい。これは、好ましくは分枝状で、3～12個のC原子を有する。

## 【0038】

式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、互いに独立して、1～15個のC原子を有するアルカニル基またはアルコキシ基、または2～15個のC原子を有するアルケニル基またはアルキニル基であって、それぞれはF、Cl、Brおよび/またはIにより置換または多置換され、これらの基は好ましくは直鎖状であり、ハロゲンは好ましくは-Fおよび/または-Clである。多置換の場合、ハロゲンは好ましくは-Fである。結果として生ずる基は、-CF<sub>3</sub>などの全フッ素置換された基を含む。一置換の場合、フッ素、または塩素置換が望ましいポジションで行われることができるが、好ましくは1位である。 40

## 【0039】

式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、互いに独立して、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-SCN、-NCSまたは-SF<sub>5</sub>であってもよい。

## 【0040】

一般式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、とくに好ましくは互いに独立して、水素または、それぞれ1～7個のC原子または2～7個のC原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、これらそれぞれの基は好ましくは、未置換またはハロゲンによる一置換または多置換である。 50

## 【0041】

本発明と関連する場合、ハロゲンはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を示す。

## 【0042】

本発明と関連する場合、用語「アルキル」は、この説明または請求の外の場所に別段の定義がない限り、直鎖状または分枝状の、1～15（例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15）個の炭素原子を有する、脂肪性の炭化水素基である。この基は未置換であるか、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、カルボキシル、ニトロ、-NH<sub>2</sub>、-N(アルカニル)<sub>2</sub>および/またはシアノにより一置換または多置換され、多置換は同一または異なる置換基によって行われる。このアルキル基が飽和基の場合、これは「アルカニル」とも呼ばれる。

10

## 【0043】

さらに、用語「アルキル」は、未置換、または同様に一、または同一または異なる置換基、とくにF、-Cl、-Br、-Iおよび/または-CN or -CF<sub>3</sub>、により多置換された炭化水素基を含み、1つまたは2つ以上のCH<sub>2</sub>基が、鎖内のヘテロ原子(OまたはS)はそれぞれ直接接合していないように、-O-("アルコキシ"、"オキサアルキル")、-S-("チオアルキル")、-SO<sub>2</sub>-、-CH=CH-("アルケニル")、-C=C-("アルキニル")、-CO-O-、-O-CO-または-O-CO-O-により置換されてもよい。

## 【0044】

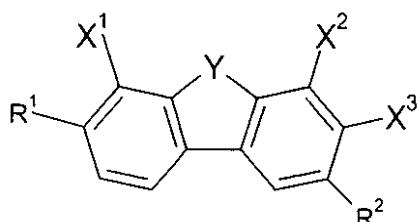
好ましい一般式Iの化合物は、合計0、1、2または3単位の-Z<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-および/または-Z<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-を有し、すなわちmおよびnがそれぞれ0、1、2または3であり、m+n=0、1、2または3である。2または3単位の-Z<sup>1</sup>-A<sup>1</sup>-および/または-Z<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-が存在する場合、分子の片側だけと結合していてよいか、（たとえばm=2または3であり、n=0、またはn=2または3でありm=0）、または分子の両側と結合していてよい。とくに好ましくは、m+n=0、1または2である。

20

## 【0045】

m+n=0である、好ましい一般式Iの化合物は、下記の式：

## 【化3】



30

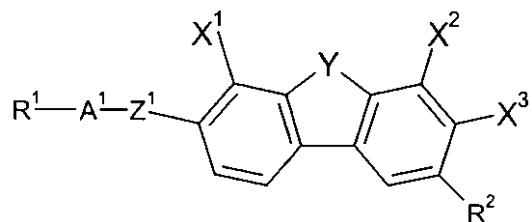
Ia

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>およびYは同一の、および上記の式Iと同一の好ましい意味をもつて いる。とくに、Yは酸素またはCF<sub>2</sub>基を示す、  
で表される。

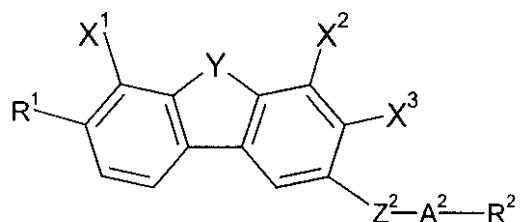
## 【0046】

m+n=1である、好ましい一般式Iの化合物は、下記の式：

【化4】



Ib



10

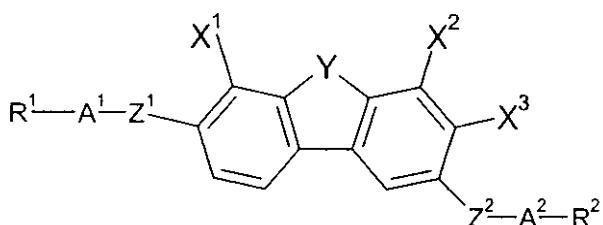
Ic

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ およびYは同一の、および上記の式Iと同一の好ましい意味をもっている。とくに、Yは酸素または $CF_2$ 基を示す、で表される。

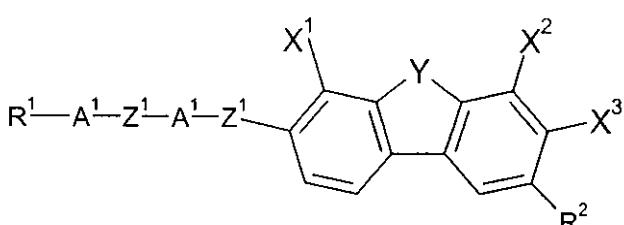
【0047】

m+n=2である、好ましい一般式Iの化合物は、下記の式：

【化5】

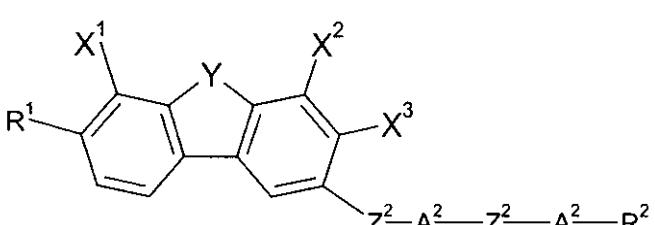


Id



30

Ie



40

【0048】

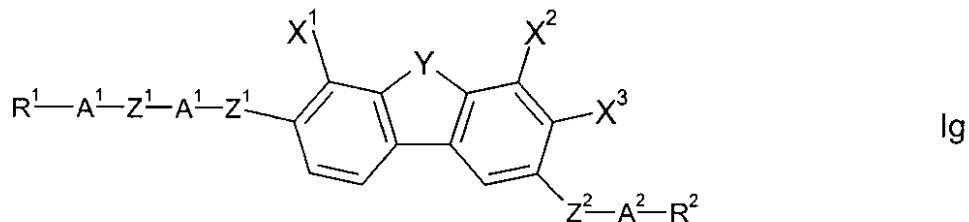
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ およびYは同一の、および上記の式Iと同一の好ましい意味をもっている。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ または $Z^2$ が式IeおよびIfで二度起こる場合、それらは、それぞれの場合、同一または異なる意味を有することができる。とくに、Yは酸素または $CF_2$ 基を示す、で表される。

【0049】

50

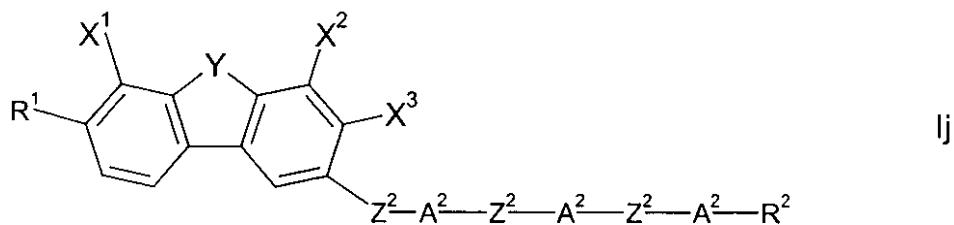
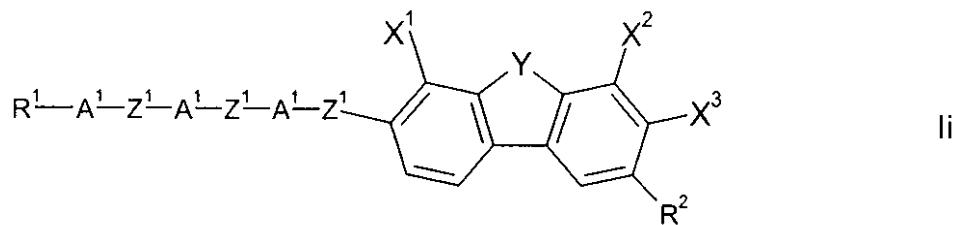
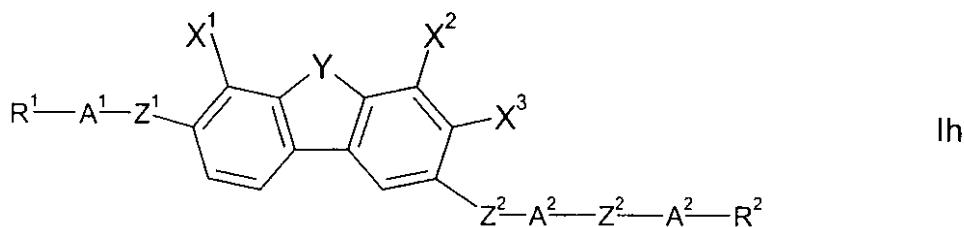
$m+n=3$ である、好ましい一般式Iの化合物は、下記の式：

【化6】



【0050】

【化7】



【0051】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ およびYは同一の、および上記の式Iと同一の好ましい意味をもっている。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$ または $Z^2$ が式IgからIjで2度起こる場合、それらは、それぞれの場合、同一または異なる意味を有することができる。とくに、Yは酸素または $CF_2$ 基を示す、

で表される。

【0052】

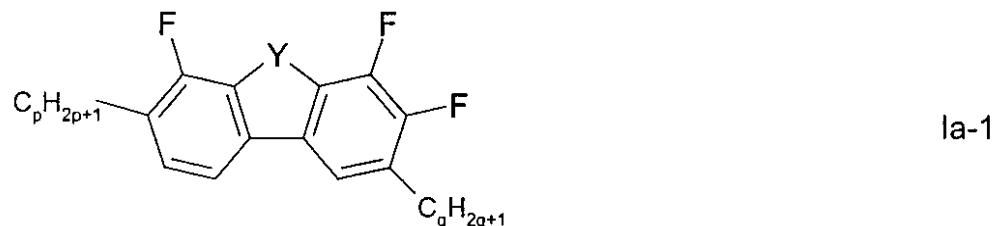
本発明に従って、特別な優先度が式Ia、Ib、IcおよびId(とくに式Ia、IbおよびId)の化合物に与えられる。

【0053】

極めてとくに好ましい式Iaの化合物は下記：

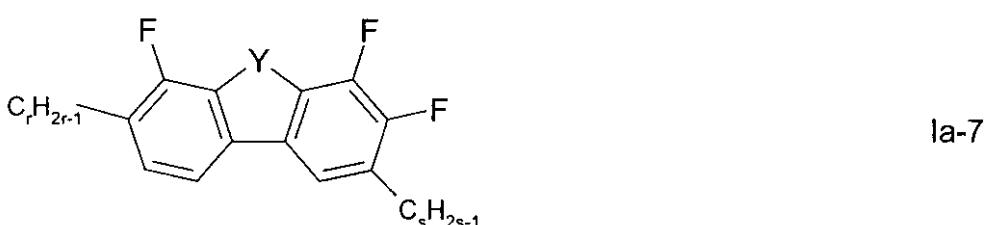
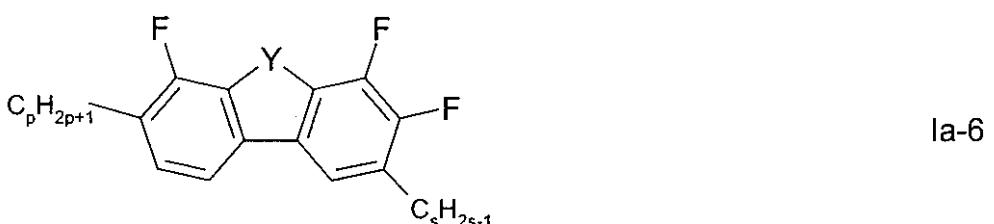
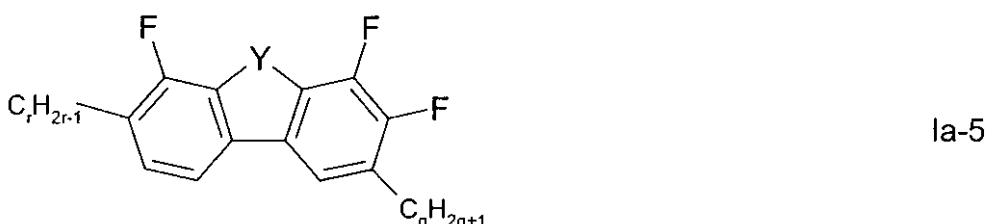
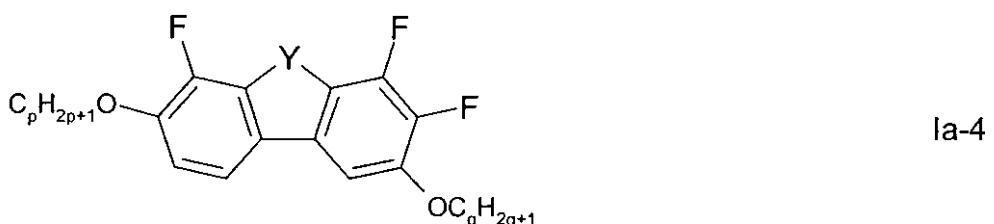
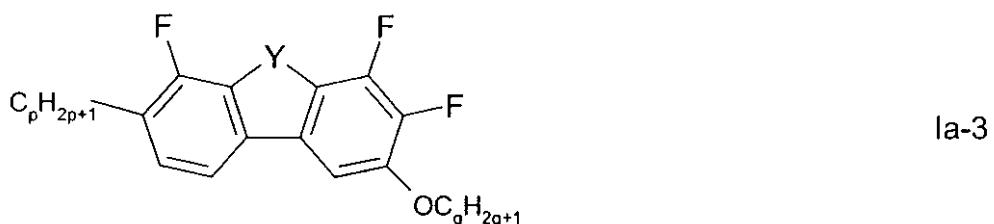
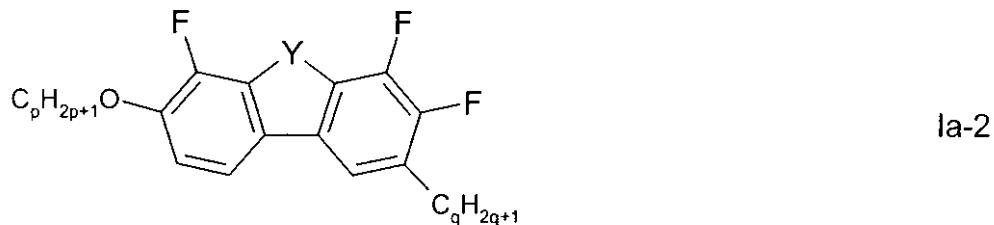
40

【化8】



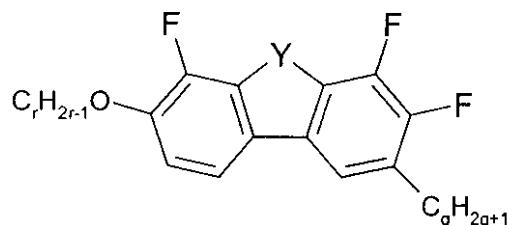
【0 0 5 4】

【化9】

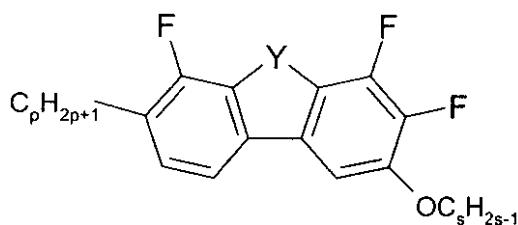


【0055】

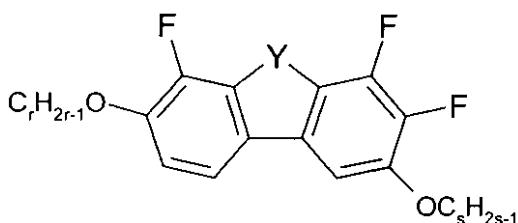
## 【化10】



Ia-8

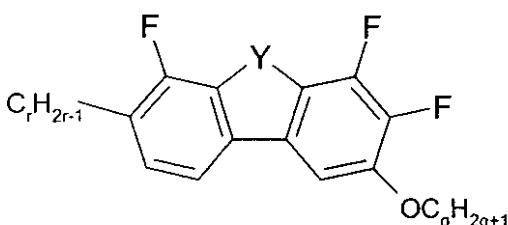


Ia-9



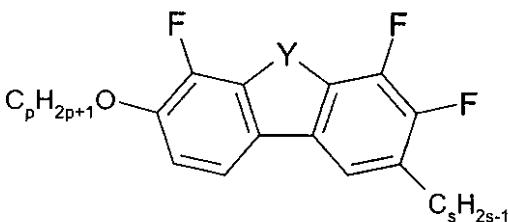
Ia-10

20



Ia-11

30



Ia-12

40

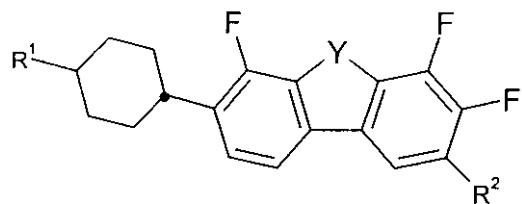
## 【0056】

pおよびqはそれぞれ、互いに独立して、1、2、3、4、5、6、7または8であり、rまたはsはそれぞれ、互いに独立して、2、3、4、5、6、7または8である。各自の基は好ましくは直鎖状であり、それぞれの基の1から4つの水素がフッ素により置換されてもよく、Yが酸素原子またはCF<sub>2</sub>基を示す。式Ia-1からIa-12の化合物のうち、式Ia-1からIa-7の化合物（とくにIa-1）がさらに好ましい、で表される。

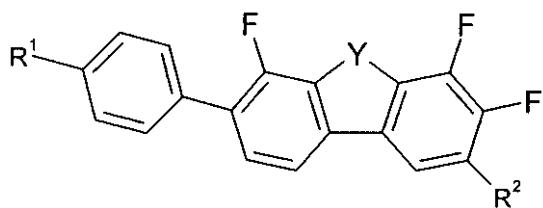
## 【0057】

本発明に記載の式Ibの好ましい化合物のうち、とくに好ましいのは下記：

【化 1 1】

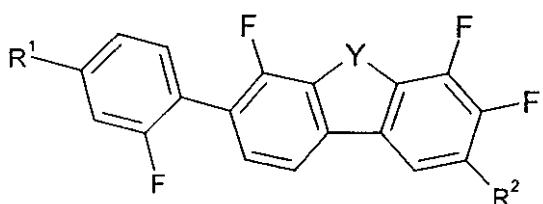


Ib-1



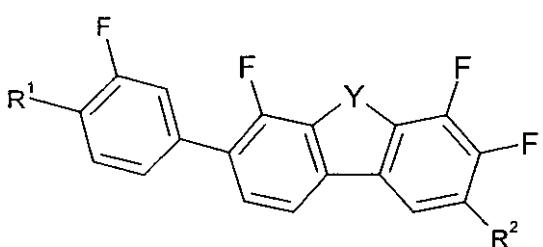
Ib-2

10



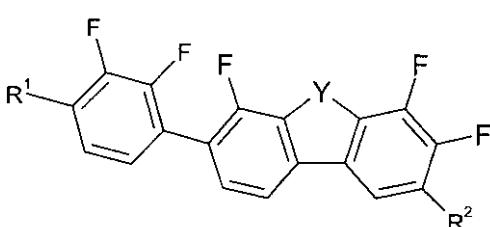
Ib-3

20



Ib-4

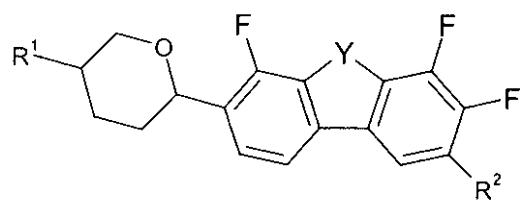
30



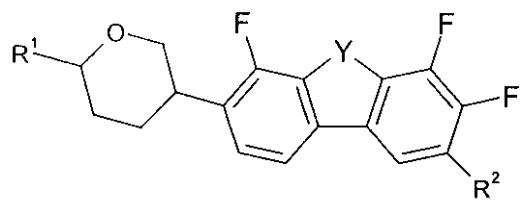
Ib-5

【 0 0 5 8 】

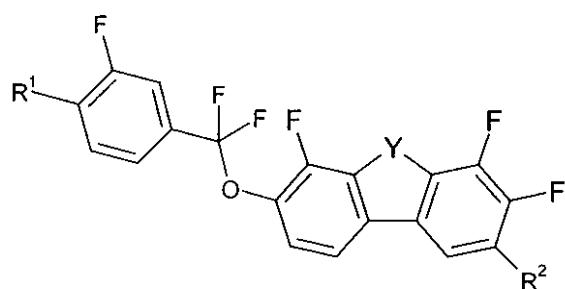
【化 1 2】



Ib-6

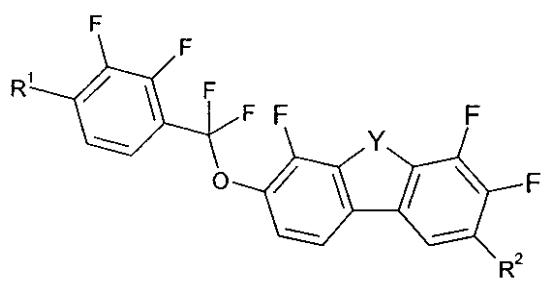


Ib-7



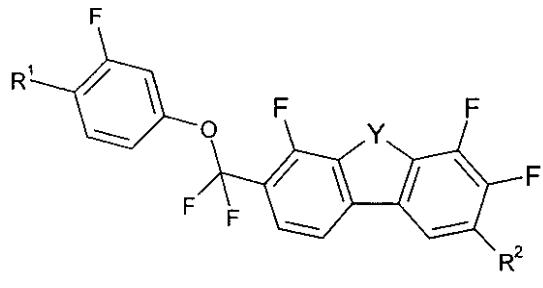
Ib-8

10



Ib-9

20



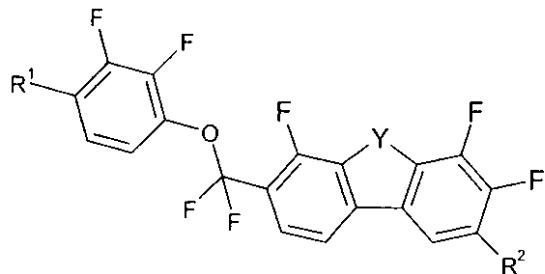
Ib-10

30

【 0 0 5 9 】

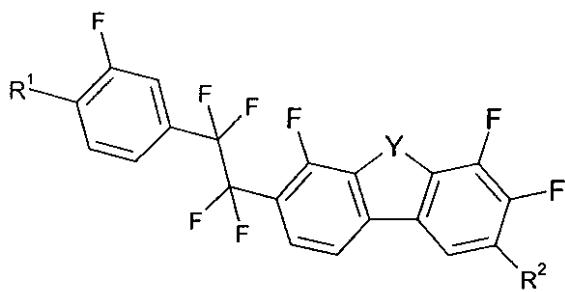
40

## 【化13】



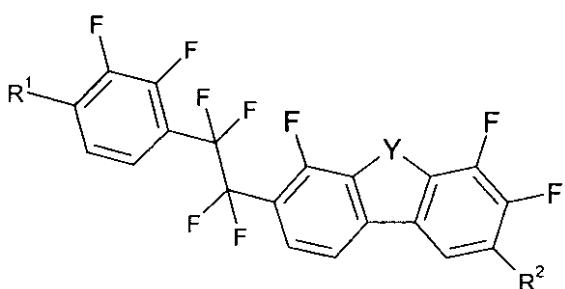
Ib-11

10



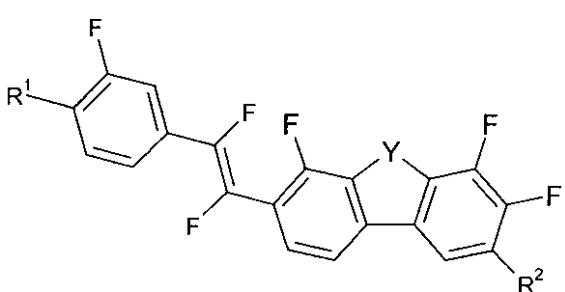
Ib-12

20



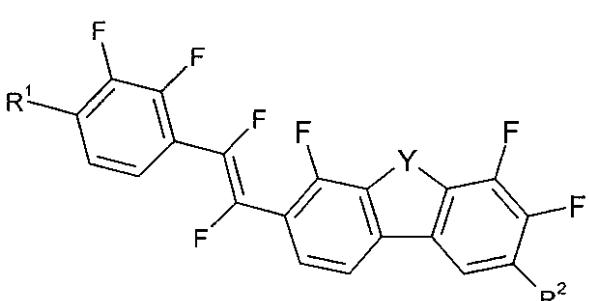
Ib-13

30



Ib-14

40



Ib-15

## 【0060】

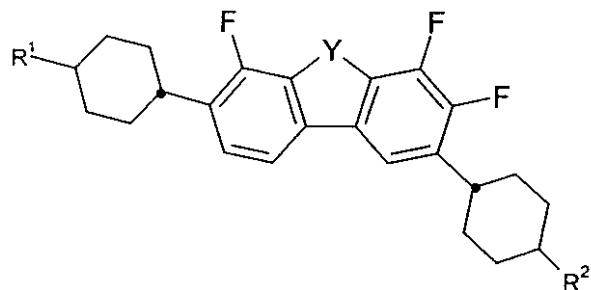
$R^1$ 、 $R^2$ および $Y$ は同一のもの、および上記の式Iと同じ好ましい意味をもっている。極めてとくに好ましくは、 $R^1$ はそれぞれ1～7個または2～7個の炭素原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、 $R^2$ は水素、またはそれぞれ1～7または2～7個の炭素原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、 $Y$

50

は酸素原子または $\text{CF}_2$ 基である、  
で表される。

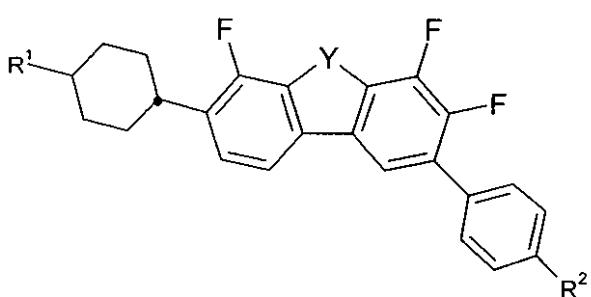
## 【 0 0 6 1 】

本発明に記載の式Idの好ましい化合物のうち、とくに好ましいのは下記：  
【 化 1 4 】



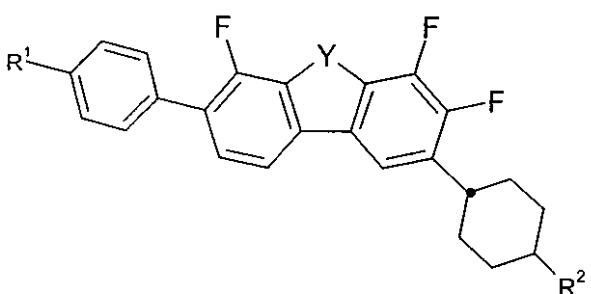
Id-1

10



Id-2

20

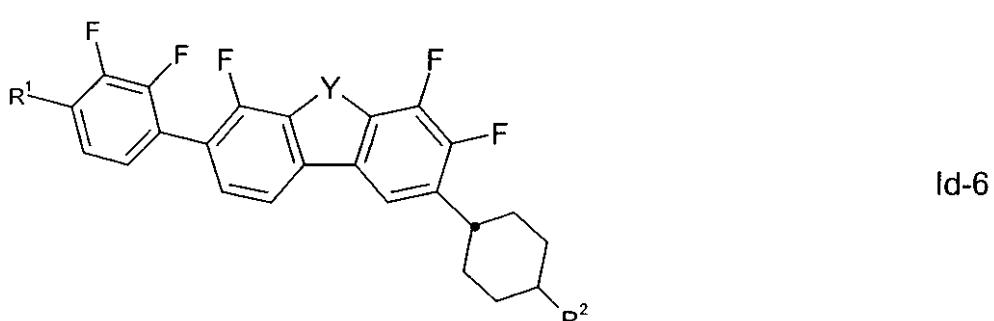
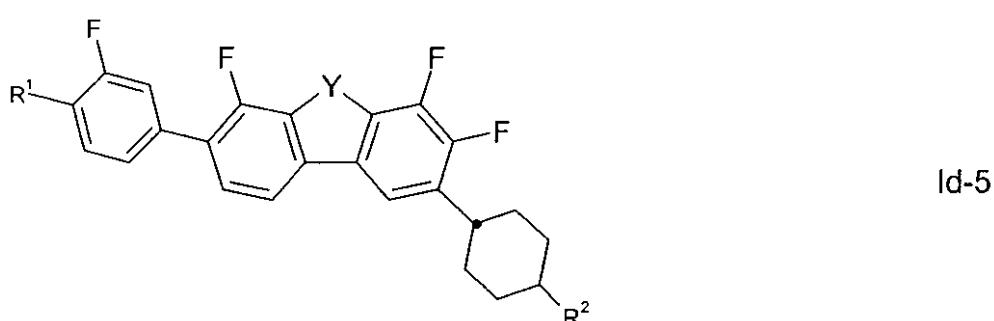
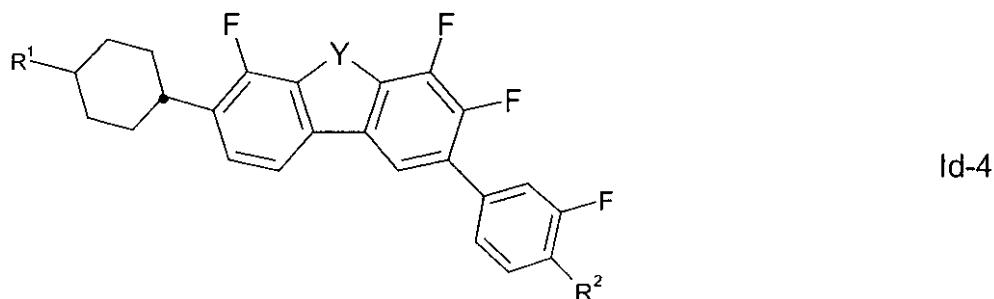


Id-3

30

## 【 0 0 6 2 】

## 【化15】



## 【0063】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびYは同一のもの、および上記の式Iと同じ好ましい意味をもっている。極めてとくに好ましくは、R<sup>1</sup>はそれぞれ1～7個または2～7個の炭素原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、R<sup>2</sup>は水素、またはそれぞれ1～7または2～7個の炭素原子を有するアルカニル基、アルコキシ基またはアルケニル基であり、Yは酸素原子またはCF<sub>2</sub>基である、

で表される。式Id-1からId-6のうち、式Id-1の化合物が最も好ましい。

## 【0064】

本発明に記載の基または置換基、または本発明に記載の化合物自体がそれぞれ、光学的に活性、または立体異性基、置換基または化合物として存在する場合、例えばそれらは非対称の中心を有しているので、それらは本発明に含まれる。本発明に記載の一般式Iの化合物は、例えば純粋な鏡像異性体、ジアステレオマー、EまたはZ異性体、トランスまたはシス異性体、またはどんな望まれる割合での複数個の異性体の混合物、例えばラセミ化合物、E/Z異性体混合物、またはシス/トランス異性体混合物、などの異性体的に純粋な形で存在することができるところで言うまでもない。

## 【0065】

一般式Iの化合物は、文献（例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgartなどの標準的な著作の中）に示されるように、前記反応に適している反応状況の下で正確であるために、自体公知の方法によって準備される。ここで用途は、公知の様々なものになりえるが、ここでは

更なる詳細には言及しない。

【0066】

必要に応じて、その出発物質は、反応混合物から分離させるのではなく、代わりにそれらをさらに一般式Iの化合物に即座に変化させることによって、そのまま形成されることもできる。

【0067】

本発明に記載された一般式Iの様々な化合物の合成は一例として、例のなかに記述される。その出発物質は、一般的に入手しやすい文献の手順によって手に入れられるか、または市販である。記述された反応は、文献から知られるものであると考えられるものである。

10

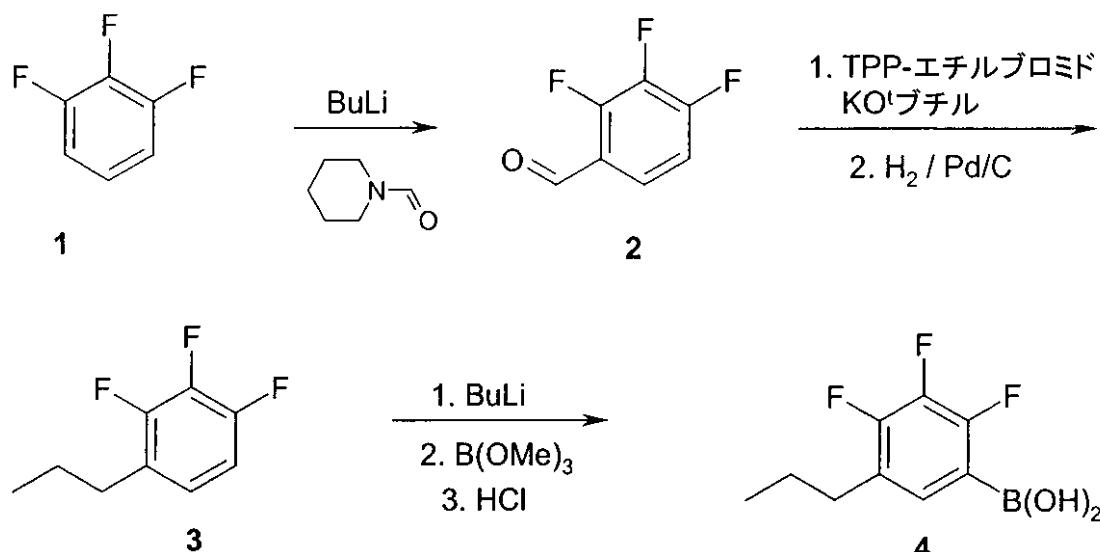
【0068】

本発明に記載のジベンゾフランの具体的な合成例 (Y=0、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>=F、mおよびn=0、およびR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>=n-プロピル) が下に表される。この合成は適当な出発物質の選択を通してそれぞれ一般式Iの化合物に適応することができる。個々の合成工程は、文献から知られると考えられるものである。

【0069】

ボロン酸4の合成：

【化16】



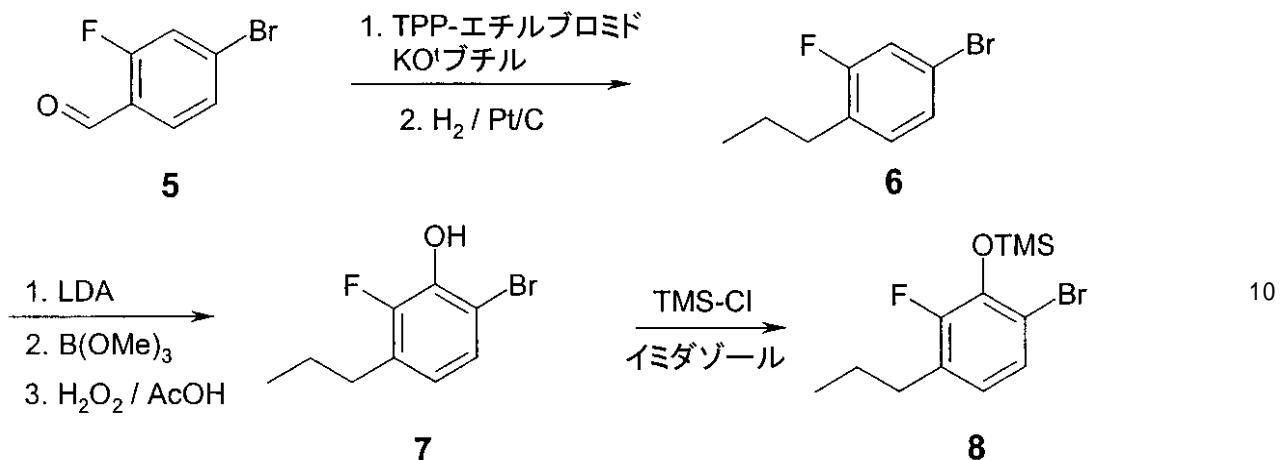
【0070】

トリフルオロベンゼン1を、ブチルリチウムおよびN-ホルミルピペリジンを使用して、アルデヒド2に変換する。引き続きのウィティッシュ反応の後、パラジウム触媒への水素付加が行われる。トリフルオロプロピルベンゼン3が標準条件下でボロン酸4に変換する。

【0071】

シリルエーテル8の合成：

## 【化17】



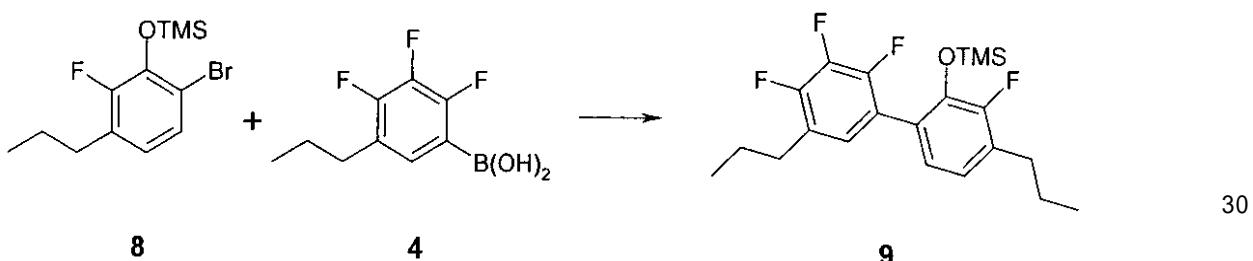
## 【0072】

アルデヒド5を、ウイティッヒ反応および引き続きのプラチナ触媒への水素付加を用いて、プロモフルオロプロピルベンゼン6に変換する。リチウムジイソプロピルアミド(LDA)およびホウ酸トリメチルから得られたボロン酸エステルを、ヒドロホウ素化反応に類似してフェノール7に変換する。OH官能基を、トリメチルシリルクロリド(TMS-Cl)およびイミダゾールを使ってシリルエーテル8に変換する。

## 【0073】

ジベンゾフランの合成：

## 【化18】

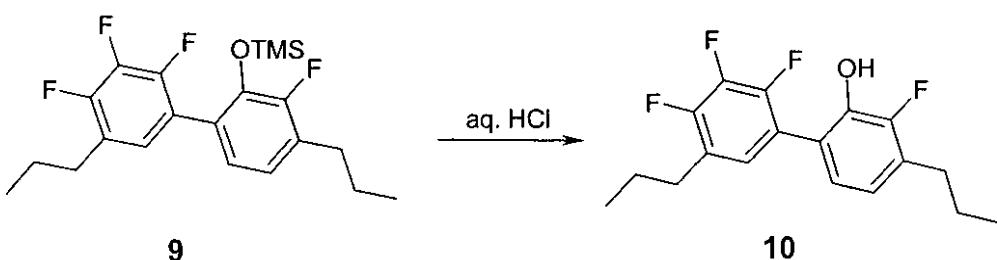


## 【0074】

シリルエーテル8を窒素下でトルエンの中に溶解し、炭酸ナトリウム、水およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを加える。ボロン酸4を無水エタノールに含む溶液を、沸点の反応混合物にゆっくりと加える。還流させながらの沸騰、および冷却の後、相を分離する。水相をMTBエーテルで抽出する。これを硫酸ナトリウムの上で乾燥し、蒸発する。残留物をシリカゲルでクロマトグラフにかける。

## 【0075】

## 【化19】



## 【0076】

シリルエーテル9をTHFに溶解し、希塩酸を加える。この溶液を室温で置換が完結するま

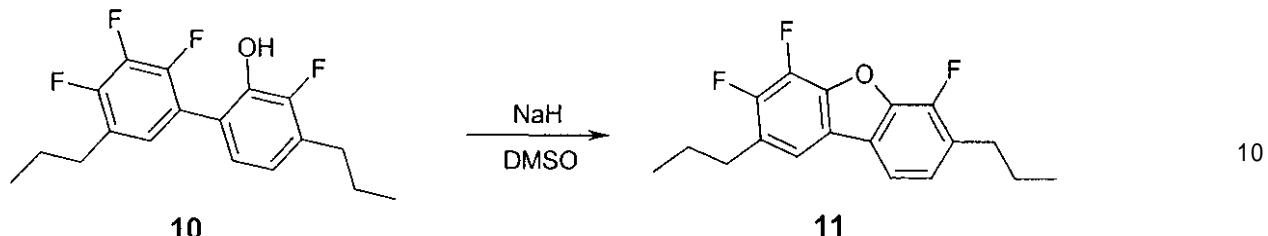
40

50

で攪拌する。溶媒を引き続いて除去し、残留物を希塩酸溶液およびMTBエーテルで取り上げる。水相をMTBエーテルで3回抽出する。有機相を乾燥し、蒸発し、シリカゲルに通過させる。

【0077】

【化20】



【0078】

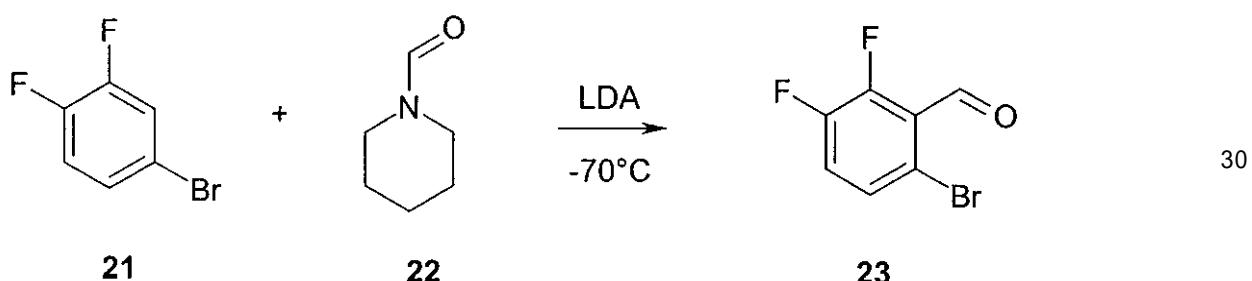
フェノール10を窒素下でDMSOに溶解し、60%水素化ナトリウム/鉱油懸濁液を加え、その混合物を120℃に温める。この温度で5時間経過した後、冷却されたバッヂを希塩酸溶液に加える。水相をMTBエーテルで抽出する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲルでクロマトグラフにかける。

【0079】

本発明に記載のフルオレン誘導体の具体的な合成例 (Y=CF<sub>2</sub>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>=F、mおよびn=0およびR<sup>1</sup>=エトキシ、R<sup>2</sup>=n-プロピル) が下に示される。この合成は適当な出発物質の選択を通してそれぞれ一般式1の化合物に適応することができる。個々の合成段階は、文献から知られると考えられるものである。

【0080】

【化21】

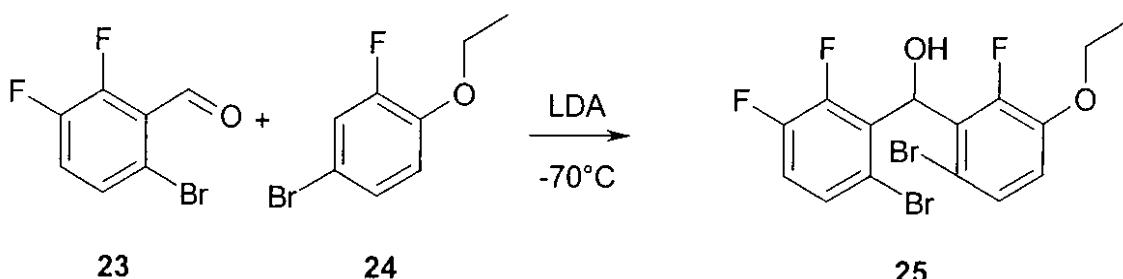


【0081】

リチウムジイソプロピルアミドを含むのシクロヘキサン/エチルベンゼン/THFの溶液2Mを、窒素下および-70℃で、芳香族化合物21を含むTHFの溶液に加える。N-ホルミルピペリジン22をバッヂに加える。このバッヂを0℃で加水分解し、塩酸を使って酸性化させる。仕上げ操作でアルデヒド23を得る。

【0082】

【化22】

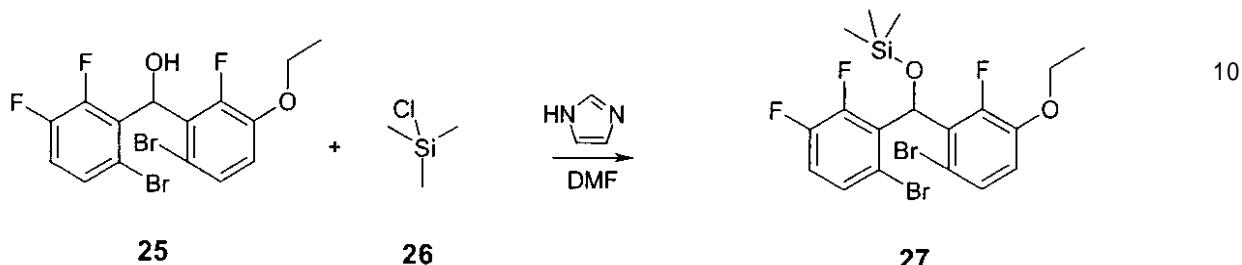


## 【0083】

リチウムジイソプロピルアミドを含むシクロヘキサン / エチルベンゼン / THFの溶液 2 Mを、窒素下および-70℃で芳香族化合物24を含むTHFの溶液に加える。アルデヒド23をTHFに溶解し、バッチに加える。このバッチを加水分解し、塩酸を使って酸性化する。仕上げ操作でジフェニルメタノール25を得る。

## 【0084】

## 【化23】

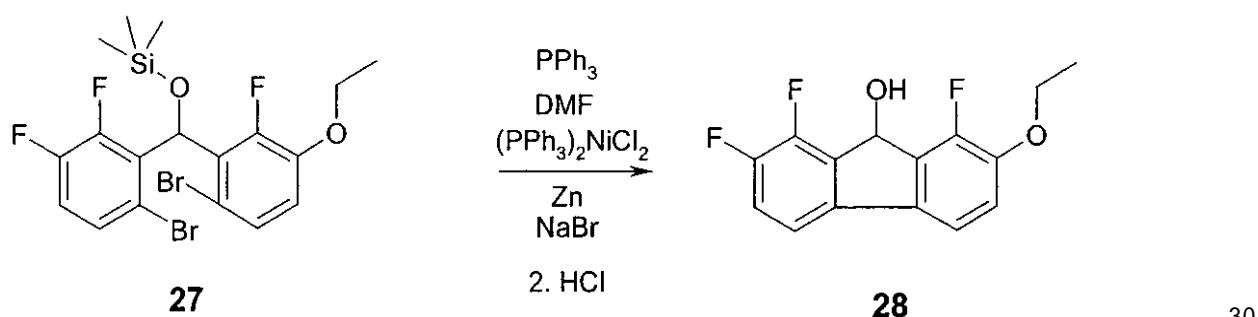


## 【0085】

窒素下で、イミダゾールおよびジフェニルメタノール25をDMFに溶解し、塩化トリメチルシリル26を加え、その混合物を室温で一晩攪拌させる。仕上げ操作でシリルエーテル27を得る。

## 【0086】

## 【化24】

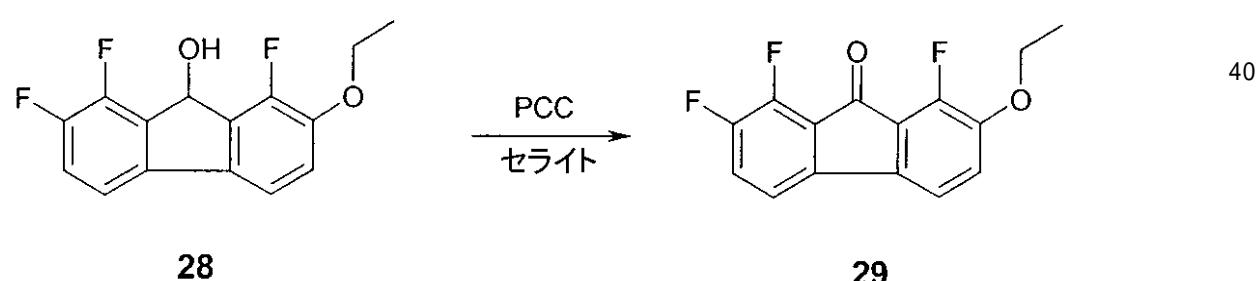


## 【0087】

DMFを窒素下で、ビストリフェニルホスфинニッケル(II)亜鉛、塩化物、ナトリウムプロミドおよびトリフェニルホスфинに加え、その混合物を80℃に温める。30分後、DMFに溶解されたシリルエーテル27を滴下することでバッチに加える。仕上げ操作でフルオレノール28を得る。

## 【0088】

## 【化25】



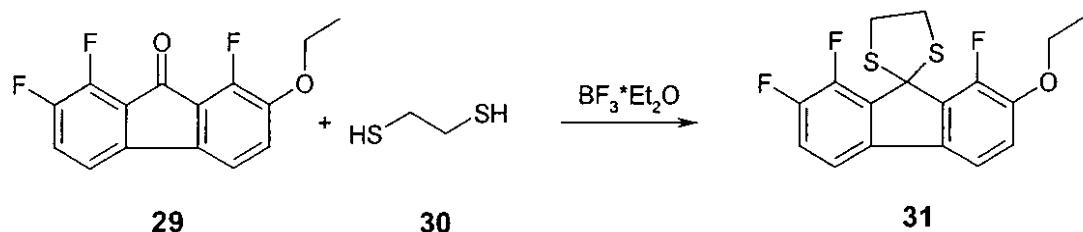
## 【0089】

クロロクロム酸ピリジニウム(PCC)を窒素下で、ジクロロメタンに含まれるセライトの懸濁液に加えられる。フルオレノール28を含むジクロロメタンの溶液を引き続きその懸濁液に加える。バッチを室温で一晩攪拌させる。仕上げ操作でフルオレノン29を得る。

50

〔 0 0 9 0 〕

【化 2 6】



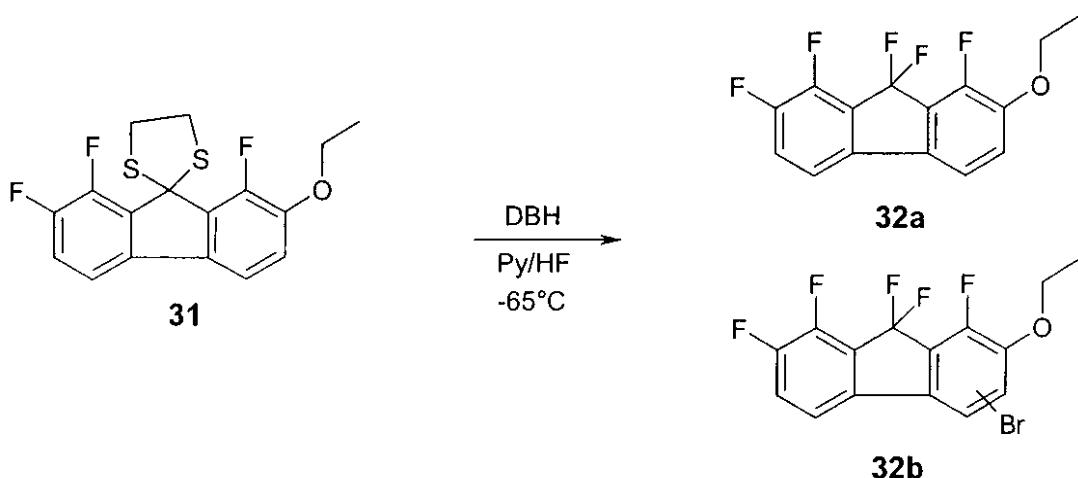
〔 0 0 9 1 〕

10

三フッ化ホウ素 / ジエチルエーテル複合物を、窒素下および -10°C で、フルオレノン 29 およびエタンジチオール 30 を含むジクロロメタンの溶液に加える。バッヂを一晩で解凍し、注意深く飽和炭酸水素ナトリウム溶液を加える。pH を 8 に調節する。仕上げ操作でチオケタール 31 を得る。

〔 0 0 9 2 〕

【化 2 7 】

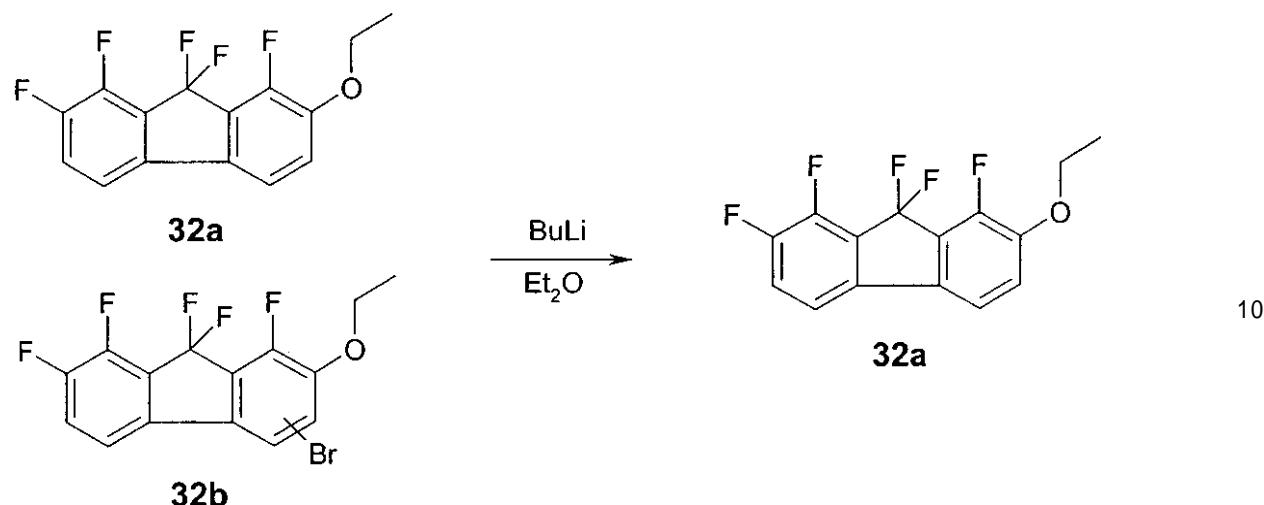


[ 0 0 9 3 ]

ジクロロメタンを含むチオケタール31の溶液を窒素下および-65℃以下の温度で、1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントインを含むジクロロメタンおよび65%HF溶液を含むピリジンの懸濁液に加える。5時間後、冷却剤を除去し、バッチを一晩攪拌する。バッチを引き続き、氷で冷やし、19%亜硫酸水素ナトリウム溶液が加えられた1N水酸化物ナトリウムに加える。pHを8に調節する。仕上げ操作でフルオレン32aおよび32bの混合物を得る。

〔 0 0 9 4 〕

## 【化28】



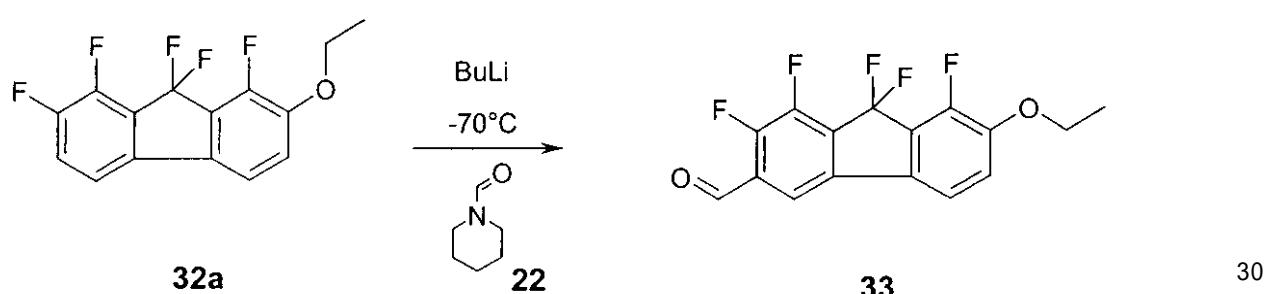
## 【0095】

フルオレン混合物を窒素下でジエチルエーテルに溶解し、-70℃で内の15%ブチルリチウムを含むn-ヘキサンの溶液を加える。1時間後、1:1THF / 水混合物をその溶液に加え、バッヂを室温まで温める。仕上げ操作でフルオレン32aを得る。

20

## 【0096】

## 【化29】

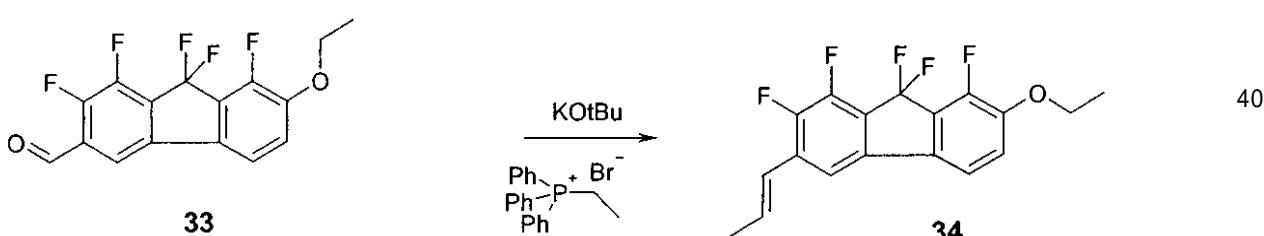


## 【0097】

15%ブチルリチウムを含むn-ヘキサンの溶液を、窒素下および-70℃でフルオレン32a溶液を含むTHFに加える。N-ホルミルビペリジン22をバッヂに加える。バッヂを加水分解し、塩酸を使って酸性化させる。仕上げ操作でアルデヒド33を得る。

## 【0098】

## 【化30】



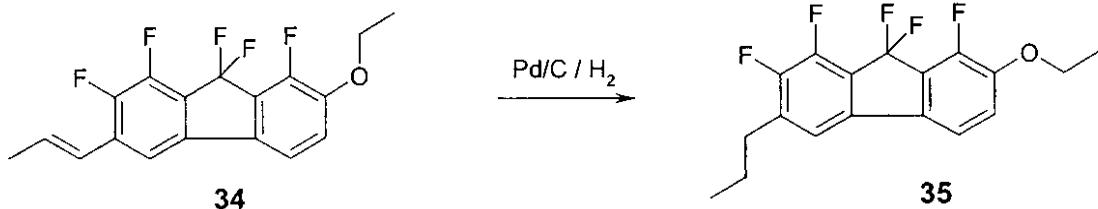
## 【0099】

カリウムtert-ブトキシドを含むTHFの溶液を窒素下で、0℃の臭化工チルトリストリフェニルホスホニウムを含むTHFの懸濁液に加える。1時間後、THFに溶解されたアルデヒド33をゆっくりと加える。バッヂを室温で一晩攪拌させ、および引き続き水を加える。仕上げ操作でオレフィン34を得る。

## 【0100】

50

## 【化31】



## 【0101】

オレフィン34をTHFに溶解し、パラジウム触媒で水素付加させる。水素付加溶液を蒸発させる。仕上げ操作でペンタフルオロフルオレン35を得る。

10

## 【0102】

示された反応スキームは具体例としてだけ認められるべきである。当業者は類似するさまざまな記述された合成を行うことができ、式Iの化合物を得るために別の適当な合成ルートに従うこともできる。

## 【0103】

既に言及されたように、一般式Iの化合物は液晶媒体に使われることができる。

## 【0104】

本発明はしたがって、一般式Iの化合物を少なくとも1つ含む、少なくとも2つの液晶化合物を含む液晶媒体にも関する。

20

## 【0105】

本発明は、1つまたは2つ以上の本発明に記載の式Iの化合物に加えて、2~40、好みしくは4~30の成分を更なる組成物として含んでいる液体媒体とも関する。これらの媒体はとくに好みしくは、7~25の成分を本発明に記載の式Iの化合物に加えて含んでいる。

## 【0106】

これらの更なる成分は好みしくは、ネマチックまたはネマトジェニック(nematicic) (单方性(monotropic)または等方性)物質、とくに、アゾキシベンゼン類、ベンジリデンアニリン類、ビフェニル類、テルフェニル類、1,3-ジオキサン類、2,5-テトラヒドロピラン類、フェニルまたはシクロヘキシル安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシル安息香酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、安息香酸のシクロヘキサンカルボン酸のまたはシクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のシクロヘキシルフェニルエステル、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビフェニル類、フェニルシクロヘキシルシクロヘキサン類、シクロヘキシルシクロヘキサン類、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン類、1,4-ビスシクロヘキシルベンゼン類、4',4'-ビスシクロヘキシルビフェニル類、フェニル-またはシクロヘキシルピリミジン類、フェニル-またはシクロヘキシルピリジン類、フェニル-またはシクロヘキシルジオキサン類、フェニル-またはシクロヘキシル-1,3-ジチアン類、1,2-ジフェニルエタン類、1,2-ジシクロヘキシルエタン類、1-フェニル-2-シクロヘキシルエタン類、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン類、1-シクロヘキシル-2-ビフェニルエタン類、1-フェニル-2-シクロヘキシルフェニルエタン類、任意でハロゲン化されたスチルベネス、ベンジルフェニルエーテル類、トランスおよび置換された桂皮酸の種類からの物質から選ばれる。これらの化合物の1,4-フェニレン基は-または多フッ化されてもよい。

30

## 【0107】

発明に記載の媒体の組成物としてさらに適当な最も重要な化合物は式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)で特徴づけられることができる：

40

## 【0108】

## 【化32】

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| $R'-L-E-R''$          | (II)  |
| $R'-L-COO-E-R''$      | (III) |
| $R'-L-OOC-E-R''$      | (IV)  |
| $R'-L-CH_2CH_2-E-R''$ | (V)   |
| $R'-L-CF_2O-E-R''$    | (VI)  |

## 【0109】

10

式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)では、同一または異なるかも知れない、LおよびEは互いに独立して、-Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-Thp-、-G-Phe-および-G-Gyc、およびそれらの鏡像によって形成されるグループから二価の基を示す。そして、Pheは未置換またはフッ素置換された1,4-フェニレンを示し、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-シクロヘキセニレンを示し、Pyrはピリミジン-2,5-ジイルまたはピリジン-2,5-ジイルを示し、Dioは1,3-ジオキサン-2,5-ジイルを示し、Thpはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルを示し、Gは2-(トランス-1,4-シクロヘキシル)エチル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサン-2,5-ジイルまたはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルを示す。

## 【0110】

20

基LおよびEのうち1つは好ましくはCycまたはPheである。Eは好ましくはCyc、PheまたはPhe-Cycである。発明に記載の媒体は、好ましくは、LおよびEがCycおよびPheからなる群から選ばれた、(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物から選んだ1つまたは2つ以上の化合物を含んでいて、同時に1つまたは2つ以上の化合物が、基LおよびEがCycおよびPheからなっている群から選ばれ、およびその他の基は-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-および-G-Cyc-からなっている群から選ばれる、式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物から選ばれ、および任意に1つまたは2つ以上の化合物が、基LおよびEが-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-および-G-Cyc-からなる群から選ばれた、式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物から選ばれる。

## 【0111】

30

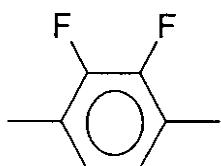
(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物のさらに小さいサブグループの場合、R'およびR''はそれぞれ、互いに独立して、8個までのC原子を有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル(オキサルキル)、アルケニルオキシまたはアルカノイルオキシを示す。このさらに小さいサブグループは下記のグループAと称され、その化合物はサブ式(IIa)、(IIIa)、(IVa)、(Va)および(VIa)に参照される。これらの化合物はほとんどの場合、R'およびR''はそれぞれ異なっていて、これらの基の1つは通常アルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルコキシアルキル(オキサルキル)である。

## 【0112】

グループBで知られている、式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物の他のさらに小さいサブグループの場合、Eは

40

## 【化33】



を示す。

## 【0113】

サブ式(IIb)、(IIIb)、(IVb)、(Vb)および(VIb)に参照される、グループBの化合物の

50

場合、R'およびR"はサブ式(IIa)～(VIa)の化合物と定義され、好ましくはアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルコキシアルキル(オキサアルキル)である。

【0114】

式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物の、いっそうさらに小さいサブグループの場合、R"は-CNを示す。このサブグループは、下でグループCに参照され、このサブグループの化合物は、これに対してサブ式(IIc)、(IIIC)、(IVc)、(Vc)および(VIc)で説明される。サブ式(IIc)、(IIIC)、(IVc)、(Vc)および(VIc)の化合物の場合、R'はサブ式(IIa)～(VIa)の化合物として定義され、好ましくはアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルコキシアルキル(オキサアルキル)である。

【0115】

グループA、BおよびCの好ましい化合物に加え、提案された置換基の他の変形を有する、式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の他の化合物も慣習的である。これらの置換基すべては、文献またはそれに類似するものから知られる方法によって得られる。

【0116】

本発明に記載の一般式Iの化合物に加えて、発明に記載の媒体は好ましくはグループA、Bおよび/またはCからの1つまたは2つ以上の化合物を含んでいる。本発明に記載の媒体内でのこれらの3つのグループからの化合物の重量割合は：

グループA：

0～90%、好ましくは20～90%、とくに好ましくは30～90%。

グループB：

0～80%、好ましくは10～80%、とくに好ましくは10～70%。

グループC：

0～80%、好ましくは5～80%、とくに好ましくは5～50%。

である。

【0117】

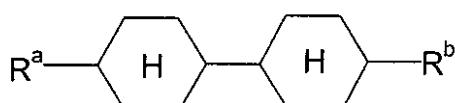
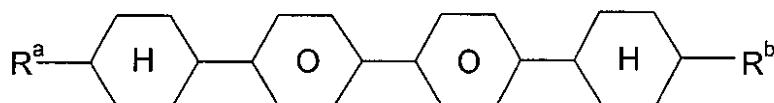
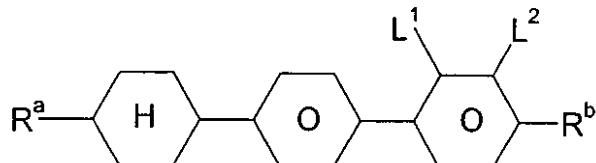
発明に記載の媒体は好ましくは、1～40%、とくに好ましくは5～30%の本発明に記載の式Iの化合物を含んでいる。好みはさらに、40%以上、とくに45～90%の本発明に記載の式Iの化合物を含む媒体に与えられる。この媒体は好ましくは、本発明に記載の式Iの1、2、3、4、または5つの化合物を含む。

【0118】

式(II)、(III)、(IV)、(V)および(VI)の化合物の例を下記に示す：

【0119】

【化34】



【0120】

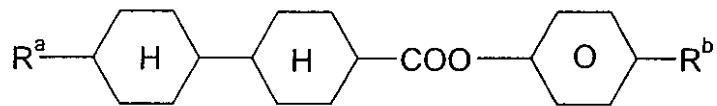
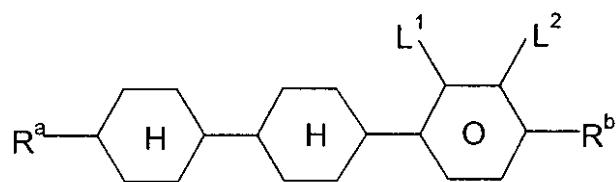
10

20

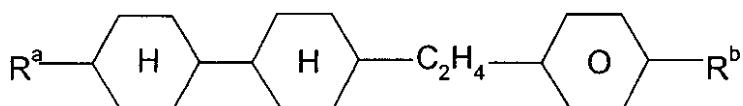
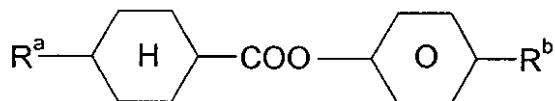
30

40

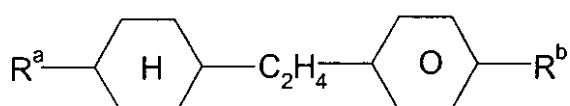
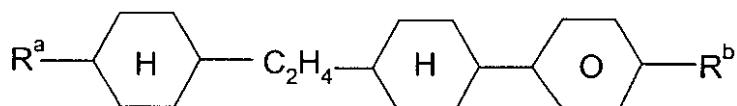
【化 3 5】



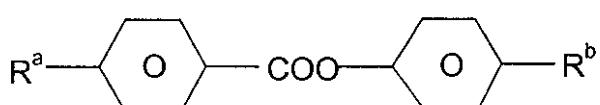
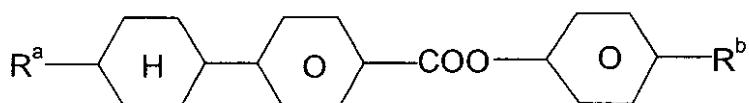
10



20



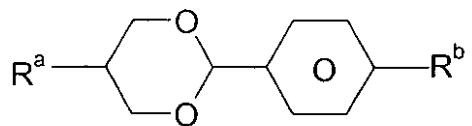
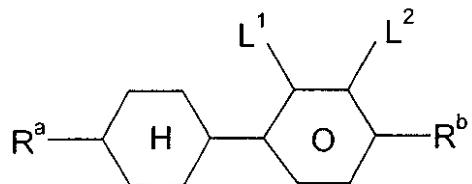
30



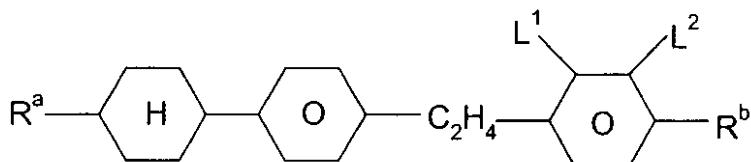
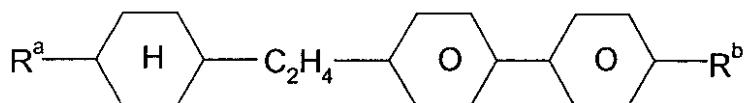
【 0 1 2 1 】

40

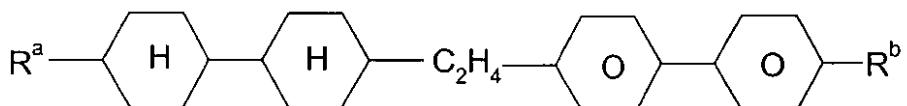
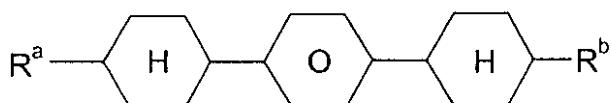
【化36】



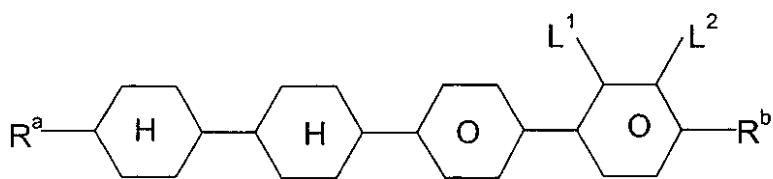
10



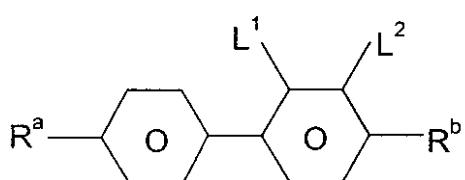
20



30



40

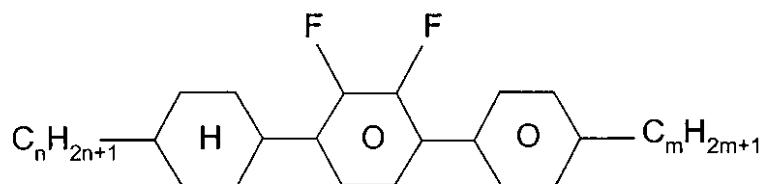
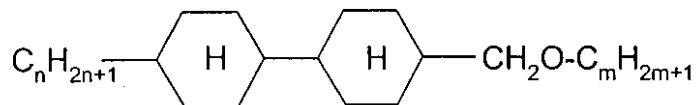
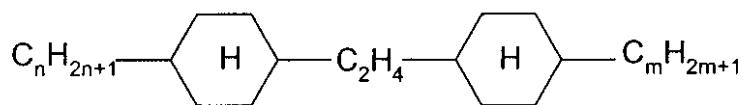
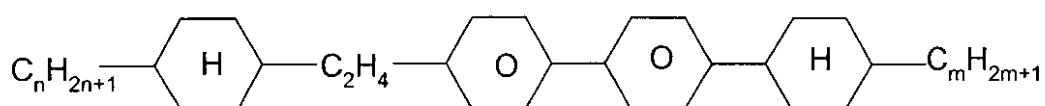
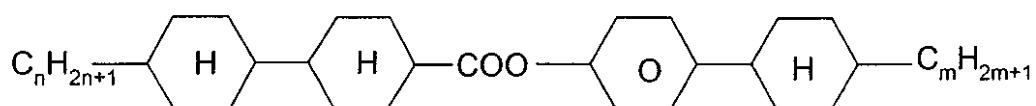
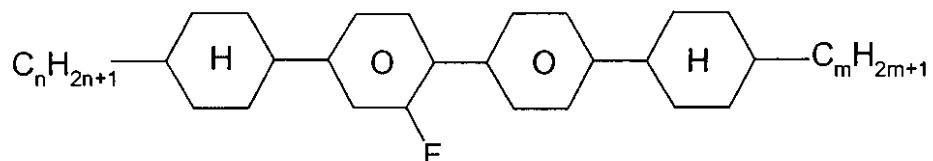
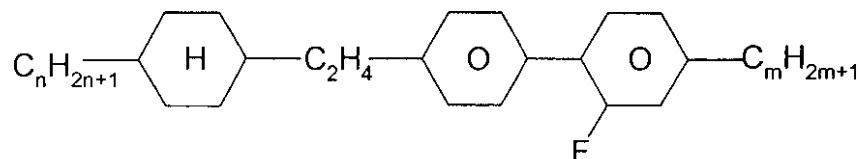


【0122】

$R^a$ および $R^b$ は、互いに独立して、 $-C_pH_{2p+1}$ または $-OC_pH_{2p+1}$ 、 $p=1、2、3、4、5、6、7$ または $8$ 、 $L^1$ および $L^2$ は、互いに独立して、 $-H$ または $-F$ である。

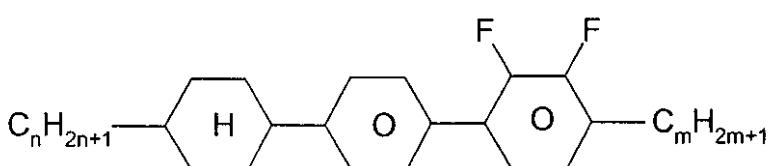
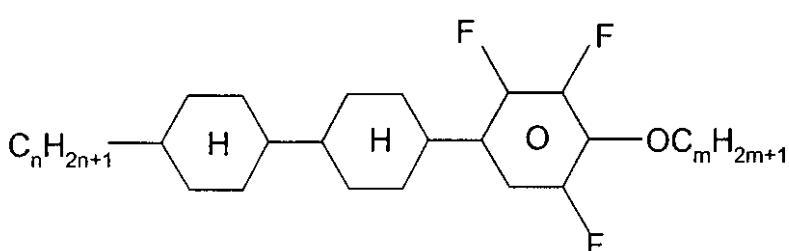
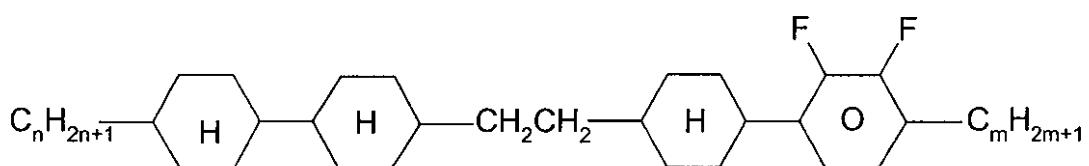
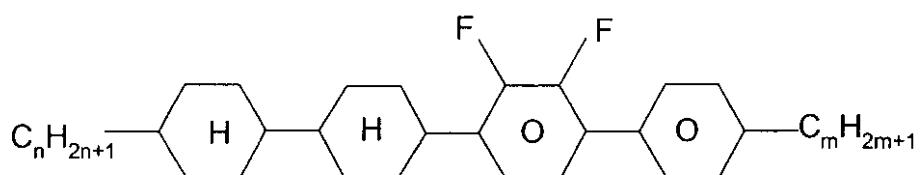
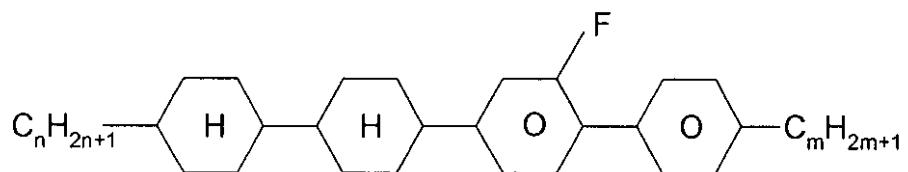
【0123】

【化37】



【0124】

## 【化38】



## 【0125】

mおよびnは、互いに独立して、1、2、3、4、5、6、7または8である。

## 【0126】

発明に記載のこの媒体は、それ自体慣用の方法で調製される。一般的に、構成要素は好ましくは高温で、互いに溶解される。適当な添加物によって、本発明の液晶相は、今までに明らかにされた液晶ディスプレイ要素の全ての種類で使われることができるように変更されることができる。この種類の添加物は問う業者に周知であって、文献に詳細が説明されている (H. Kelker/ R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980)。例えば、多色性色素が着色ゲストホストシステムの製造に使われることができ、誘電異方性、粘度および/またはネマチック相の配列を変えるために物質が加えられることができる。

## 【0127】

これらの負の のおかげで、式Iの化合物はとくにVA-TFTディスプレイでの使用に適切である。

## 【0128】

したがって、本発明は本発明に記載の液晶媒体を含む電気光学的液晶ディスプレイ要素にも関する。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

本発明はさらに詳細に、実施例への参照と共に説明されるが、これらに限られるものではない。

[ 0 1 3 0 ]

上下に、 $n$  は光学異方性 (5.89 nm, 2.0) を示し、 $\epsilon$  は誘電異方性 (1 kHz, 2.0) を示す。

[ 0 1 3 1 ]

本発明に記載の化合物の  $n$  値は、発明に記載のそれぞれの化合物を10%、市販の液晶混合物ZLI-2857（のため）またはZLI-4792（ $n$  のため）(Merck KGaA, Darmstadt)を90%含んでいる液晶混合物からの外挿によって得られる。溶解度が限定的である場合、当該化合物に関する測定は同化合物の5%だけを含んでいる混合物の中において行う。このような場合は、問題となった値の後に（5%）を追加する。

[ 0 1 3 2 ]

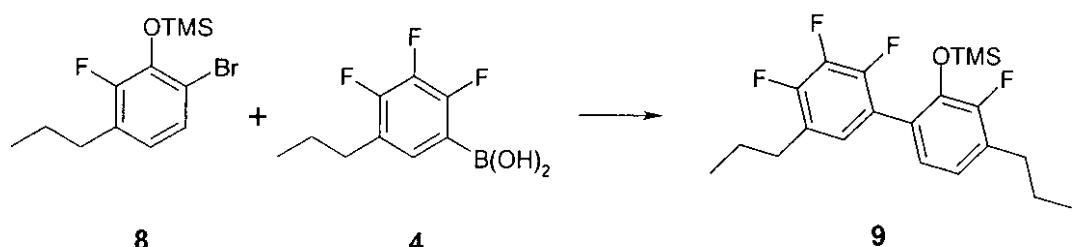
例

その出発物質は、一般的に入手しやすい文献の手順によって手に入れられることができるか、または市販である。記述された反応は、文献から知ったものである。

[ 0 1 3 3 ]

### 例 1

【化 3 9】

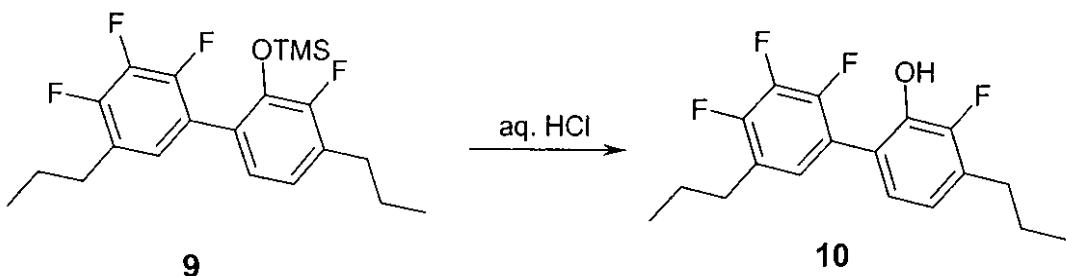


[ 0 1 3 4 ]

7.0 g (22.9 mmol) のシリルエーテル8を窒素下で20 ml のトルエンの中に溶解し、5.0 g (49.3 mmol) の炭酸ナトリウム、10 ml の水および175 mg (0.2 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを加える。5.0 g (22.9 mmol) のボロン酸4を含む10 ml の無水エタノールの溶液を沸点の反応混合物の中にゆっくりと加える。5時間の還流および冷却の後、相を分離する。水相をMTBエーテルで抽出する。有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。残留物をシリカゲルでクロマトグラフにかけ、6.5 g のシリルエーテル9(収率: 71%)を得る。

[ 0 1 3 5 ]

### 【化 4 0 】



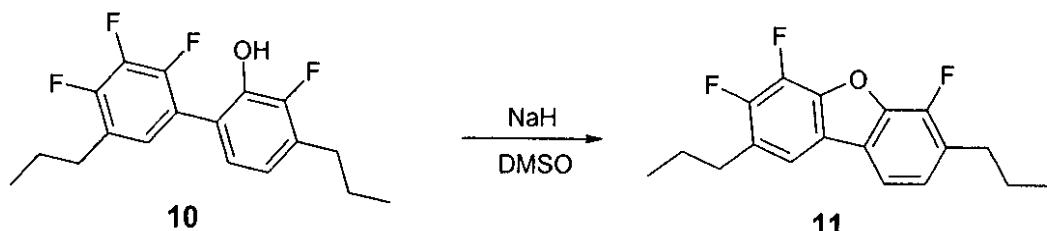
【 0 1 3 6 】

5.0 g (12.6 mmol) のシリルエーテル9を40 ml のTHFに溶解し、10 ml の希塩酸を加える。その溶液を、置換が完成するまで (TLCチェック) 室温で攪拌する。溶媒を引き続き取り除き、残留物を10 ml の希塩酸溶液および20 ml のMTBエーテルで取り上げる。水相をMTBエーテルで3回抽出する。有機層を乾燥し、蒸発させ、シリカゲル

に通過し、3.7 g のフェノール10（収率：90%）を得る。

【0137】

【化41】



10

【0138】

3.0 g (9.2 mmol) のフェノール10を 40 ml のDMSOに窒素下で溶解し、73.6 mg (18.4 mmol) の60%水素化ナトリウム / 鉛油懸濁液を加え、混合物を 120℃ に温める。この温度で 5 時間経過した後、冷却されたバッヂを希塩酸溶液に加える。水相をMTBエーテルで抽出する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲルでクロマトグラフにかけ、1.8 g のジベンゾフラン11（収率：62%）をえる。

： - 4.3

n : 0.064

【0139】

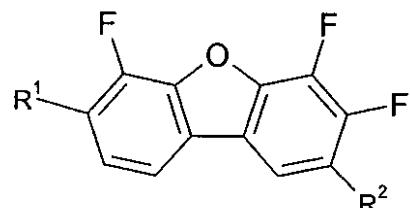
20

本発明に記載の下記の化合物は、類似の前駆物質を使って例1と同様に得られる：

【0140】

例2～64

【化42】



30

【0141】

【表1】

| 例No. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                   | Δε | Δn |
|------|----------------|----------------------------------|----|----|
| 2    | H              | H                                |    |    |
| 3    | H              | CH <sub>3</sub>                  |    |    |
| 4    | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |
| 5    | H              | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |
| 6    | H              | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |
| 7    | H              | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |    |

40

【0142】

【表2】

| 例No. | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                   | Δε   | Δn    |
|------|---------------------------------|----------------------------------|------|-------|
| 7    | H                               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |       |
| 8    | H                               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |       |
| 9    | H                               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |       |
| 10   | CH <sub>3</sub>                 | H                                |      |       |
| 11   | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                  |      |       |
| 12   | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      | 10    |
| 13   | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |       |
| 14   | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |       |
| 15   | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |       |
| 16   | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |       |
| 17   | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |       |
| 18   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                |      |       |
| 19   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                  |      |       |
| 20   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      | 20    |
| 21   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |       |
| 22   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |       |
| 23   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |       |
| 24   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |       |
| 25   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |       |
| 26   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                | -2.8 | 0.110 |
| 27   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                  |      |       |
| 28   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |       |
| 29   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |       |
| 30   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |       |
| 31   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |       |
| 32   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |       |
| 33   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                                |      |       |
| 34   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>                  |      |       |
| 35   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |       |
| 36   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |       |
| 37   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |       |
| 38   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |       |
| 39   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |       |

【0 1 4 3】

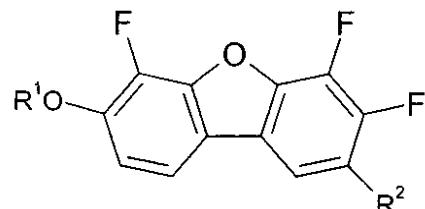
【表3】

| 例 No. | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   | Δε | Δn |    |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|----|----|----|
| 40    | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    | 10 |
| 41    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |    |    |
| 42    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |    |
| 43    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |    |
| 44    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |    |
| 45    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |    |
| 46    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |    |    |
| 47    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |    |
| 48    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |    |
| 49    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |    |    | 20 |
| 50    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |    |
| 51    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |    |
| 52    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |    |
| 53    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |    |
| 54    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |    |    |
| 55    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |    |
| 56    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |    |
| 57    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |    |    |    |
| 58    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |    |
| 59    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    | 30 |
| 60    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |    |
| 61    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |    |
| 62    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |    |    |
| 63    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |    |
| 64    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |    |

【0 1 4 4】

例 6 5 ~ 1 2 8

【化43】



【0 1 4 5】

【表4】

| 例 No. | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                   | Δε   | Δn          |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|------|-------------|
| 65    | H                               | H                                |      |             |
| 66    | H                               | CH <sub>3</sub>                  |      |             |
| 67    | H                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |             |
| 68    | H                               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |             |
| 69    | H                               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |             |
| 70    | H                               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |             |
| 71    | H                               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |             |
| 72    | H                               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |             |
| 73    | CH <sub>3</sub>                 | H                                |      |             |
| 74    | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                  |      |             |
| 75    | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |             |
| 76    | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |             |
| 77    | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |             |
| 78    | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |             |
| 79    | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |             |
| 80    | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |             |
| 81    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                | -7.8 | 0.149 (5 %) |
| 82    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                  |      |             |
| 83    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |             |
| 84    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | -9.1 | 0.107 (5 %) |
| 85    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |             |
| 86    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | -8.4 | 0.088       |
| 87    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |             |
| 88    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |             |
| 89    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                |      |             |
| 90    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                  |      |             |
| 91    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |      |             |
| 92    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |      |             |
| 93    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |      |             |
| 94    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |      |             |
| 95    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |      |             |
| 96    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |      |             |
| 97    | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                                |      |             |

10

20

30

40

【0 1 4 6】

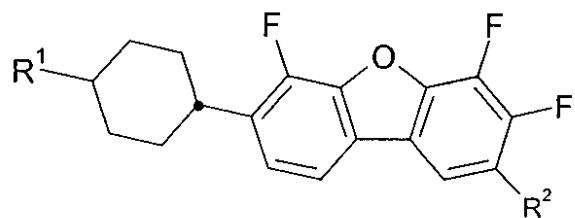
【表5】

| 例No. | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   | Δε | Δn |
|------|----------------------------------|----------------------------------|----|----|
| 98   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |    |
| 99   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |
| 100  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |
| 101  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |
| 102  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    | 10 |
| 103  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |
| 104  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |
| 105  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |    |
| 106  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |
| 107  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |
| 108  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |
| 109  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |
| 110  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    | 20 |
| 111  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |
| 112  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |
| 113  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |    |    |
| 114  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |
| 115  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |
| 116  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |
| 117  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |
| 118  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    | 30 |
| 119  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |
| 120  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |
| 121  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |    |    |
| 122  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |    |
| 123  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |    |
| 124  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |    |
| 125  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |    |
| 126  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    | 40 |
| 127  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |    |
| 128  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |    |

【0 1 4 7】

例 1 2 9 ~ 1 9 2

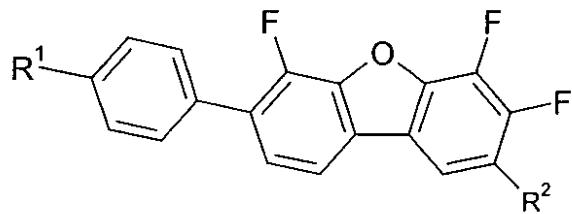
【化44】



【0148】

例193～256

【化45】



【0149】

【表6】

10

20

30

40

| 例No.     | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                   |
|----------|-------------------------------|----------------------------------|
| 129, 193 | H                             | H                                |
| 130, 194 | H                             | CH <sub>3</sub>                  |
| 131, 195 | H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 132, 196 | H                             | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 133, 197 | H                             | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 134, 198 | H                             | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 135, 199 | H                             | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 136, 200 | H                             | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 137, 201 | CH <sub>3</sub>               | H                                |
| 138, 202 | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  |
| 139, 203 | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 140, 204 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 141, 205 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 142, 206 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 143, 207 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 144, 208 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 145, 209 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                                |
| 146, 210 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 147, 211 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |

【0150】

【表7】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----|
| 148, 212 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 149, 213 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 150, 214 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 151, 215 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 152, 216 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 10 |
| 153, 217 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                                |    |
| 154, 218 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 155, 219 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 156, 220 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 157, 221 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 158, 222 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 159, 223 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 160, 224 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 20 |
| 161, 225 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                                |    |
| 162, 226 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 163, 227 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 164, 228 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 165, 229 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 166, 230 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 167, 231 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 168, 232 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 30 |
| 169, 233 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |
| 170, 234 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 171, 235 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 172, 236 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 173, 237 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 174, 238 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 175, 239 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 176, 240 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 40 |
| 177, 241 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |    |
| 178, 242 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 179, 243 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 180, 244 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |

【0 1 5 1】

【表 8】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| 181, 245 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 182, 246 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 183, 247 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 184, 248 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 185, 249 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |
| 186, 250 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 187, 251 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 188, 252 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 189, 253 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 190, 254 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 191, 255 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 192, 256 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |

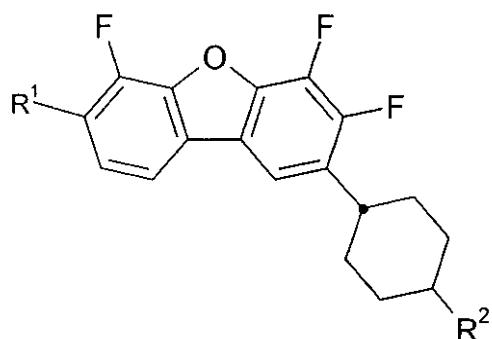
10

20

【0 1 5 2】

例 2 5 7 ~ 3 2 0

【化 4 6】

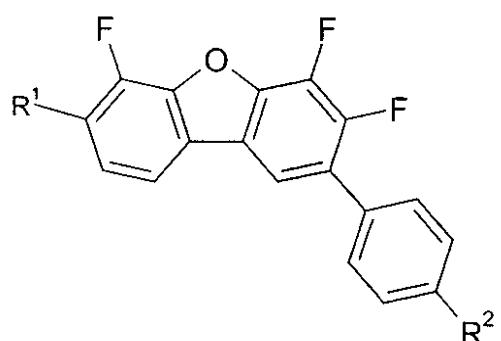


30

【0 1 5 3】

例 3 2 1 ~ 3 8 4

【化 4 7】



40

【0 1 5 4】

【表9】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|----|
| 257, 321 | H                               | H                                |    |
| 258, 322 | H                               | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 259, 323 | H                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 260, 324 | H                               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 261, 325 | H                               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 10 |
| 262, 326 | H                               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 263, 327 | H                               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 264, 328 | H                               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 265, 329 | CH <sub>3</sub>                 | H                                |    |
| 266, 330 | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 267, 331 | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 268, 332 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 269, 333 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 20 |
| 270, 334 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 271, 335 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 272, 336 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 273, 337 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                |    |
| 274, 338 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 275, 339 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 276, 340 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 277, 341 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 30 |
| 278, 342 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 279, 343 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 280, 344 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 281, 345 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                |    |
| 282, 346 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 283, 347 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 284, 348 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 285, 349 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 40 |
| 286, 350 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 287, 351 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 288, 352 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 289, 353 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                                |    |

【0 1 5 5】

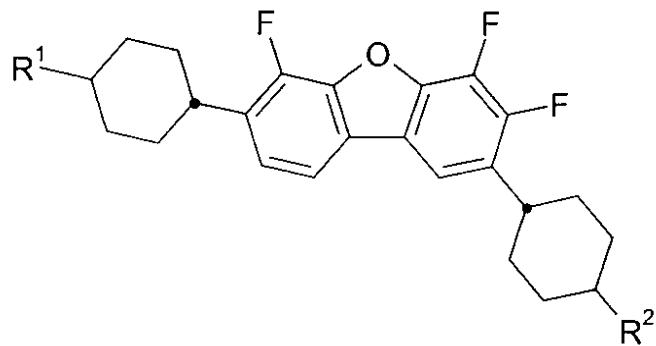
【表 1 0】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----|
| 290, 354 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 291, 355 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 292, 356 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 293, 357 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 294, 358 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 10 |
| 295, 359 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 296, 360 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 297, 361 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |
| 298, 362 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 299, 363 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 300, 364 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 301, 365 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 302, 366 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 20 |
| 303, 367 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 304, 368 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 305, 369 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |    |
| 306, 370 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 307, 371 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 308, 372 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 309, 373 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 310, 374 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 30 |
| 311, 375 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 312, 376 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 313, 377 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |    |
| 314, 378 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 315, 379 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 316, 380 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 317, 381 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 318, 382 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | 40 |
| 319, 383 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 320, 384 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |

【0 1 5 6】

例 3 8 5 ~ 4 4 8

【化48】

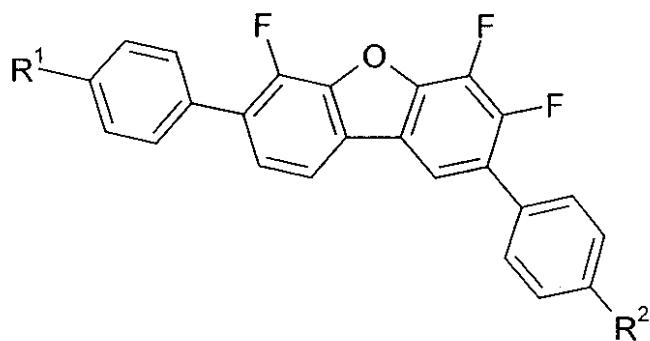


10

【0 1 5 7】

例 4 4 9 ~ 5 1 2

【化49】



20

【0 1 5 8】

【表11】

| 例No.     | R¹              | R²                               |
|----------|-----------------|----------------------------------|
| 385, 449 | H               | H                                |
| 386, 450 | H               | CH <sub>3</sub>                  |
| 387, 451 | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 388, 452 | H               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 389, 453 | H               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 390, 454 | H               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 391, 455 | H               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 392, 456 | H               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 393, 457 | CH <sub>3</sub> | H                                |
| 394, 458 | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 395, 459 | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 396, 460 | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 397, 461 | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 398, 462 | CH <sub>3</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |

30

【0 1 5 9】

40

【表 1 2】

| 例 No. |     | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |    |
|-------|-----|----------------------------------|----------------------------------|----|
| 399,  | 463 | CH <sub>3</sub>                  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 400,  | 464 | CH <sub>3</sub>                  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 401,  | 465 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | H                                |    |
| 402,  | 466 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 403,  | 467 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 10 |
| 404,  | 468 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 405,  | 469 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 406,  | 470 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 407,  | 471 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 408,  | 472 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 409,  | 473 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                                |    |
| 410,  | 474 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 411,  | 475 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 20 |
| 412,  | 476 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 413,  | 477 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 414,  | 478 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 415,  | 479 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 416,  | 480 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 417,  | 481 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                                |    |
| 418,  | 482 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 419,  | 483 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 30 |
| 420,  | 484 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 421,  | 485 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 422,  | 486 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 423,  | 487 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 424,  | 488 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 425,  | 489 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |
| 426,  | 490 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 427,  | 491 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 40 |
| 428,  | 492 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 429,  | 493 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 430,  | 494 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 431,  | 495 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |

【 0 1 6 0 】

【表 1 3】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| 432, 496 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 433, 497 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |
| 434, 498 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 435, 499 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 436, 500 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 437, 501 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 438, 502 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 439, 503 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 440, 504 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 441, 505 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |
| 442, 506 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 443, 507 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 444, 508 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 445, 509 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 446, 510 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 447, 511 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 448, 512 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |

10

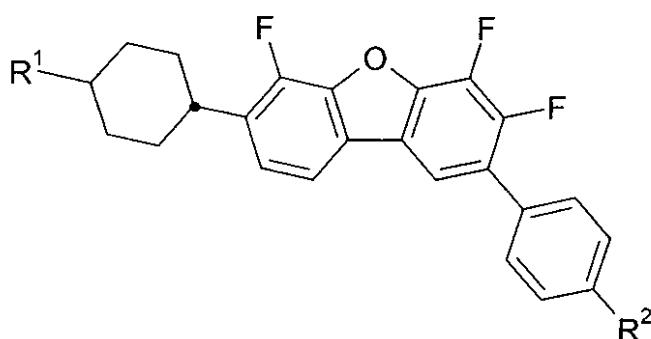
20

30

【0 1 6 1】

例 5 1 2 ~ 5 7 6

【化 5 0】

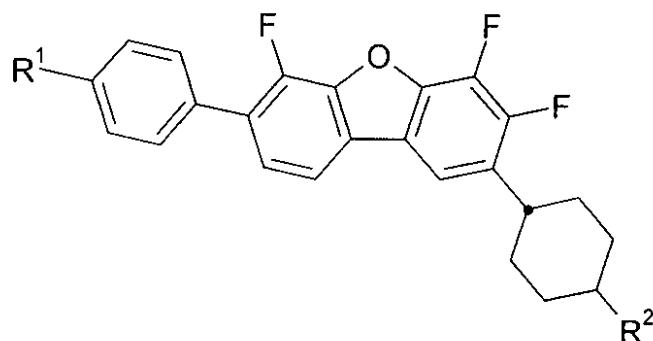


【0 1 6 2】

例 5 7 7 ~ 6 4 0

40

【化51】



10

【0163】

【表14】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                   |
|----------|-------------------------------|----------------------------------|
| 513, 577 | H                             | H                                |
| 514, 578 | H                             | CH <sub>3</sub>                  |
| 515, 579 | H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 516, 580 | H                             | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 517, 581 | H                             | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 518, 582 | H                             | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 519, 583 | H                             | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 520, 584 | H                             | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 521, 585 | CH <sub>3</sub>               | H                                |
| 522, 586 | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  |
| 523, 587 | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 524, 588 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 525, 589 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 526, 590 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 527, 591 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 528, 592 | CH <sub>3</sub>               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |
| 529, 593 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                                |
| 530, 594 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 531, 595 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 532, 596 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 533, 597 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 534, 598 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 535, 599 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |

20

30

40

【0164】

【表 1 5】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----|
| 536, 600 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 537, 601 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                                |    |
| 538, 602 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 539, 603 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 540, 604 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 10 |
| 541, 605 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 542, 606 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 543, 607 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 544, 608 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 545, 609 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H                                |    |
| 546, 610 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 547, 611 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 548, 612 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 20 |
| 549, 613 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 550, 614 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 551, 615 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 552, 616 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 553, 617 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                |    |
| 554, 618 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 555, 619 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 556, 620 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 30 |
| 557, 621 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 558, 622 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 559, 623 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 560, 624 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 561, 625 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                |    |
| 562, 626 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 563, 627 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 564, 628 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | 40 |
| 565, 629 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 566, 630 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 567, 631 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 568, 632 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |

【0 1 6 5】

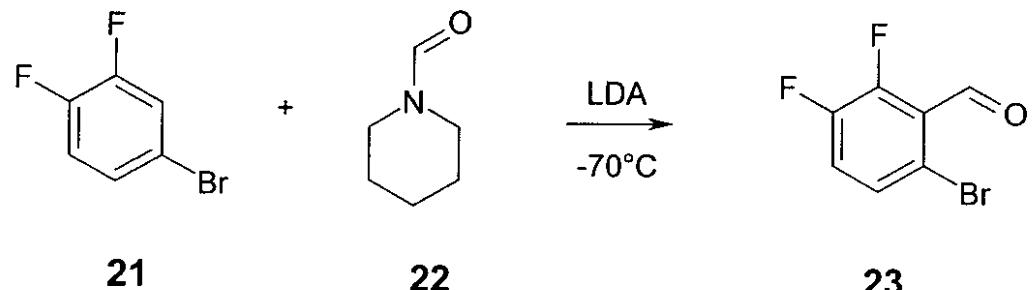
【表 1 6】

| 例 No. |     | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |
|-------|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 569,  | 633 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                |
| 570,  | 634 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |
| 571,  | 635 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |
| 572,  | 636 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |
| 573,  | 637 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |
| 574,  | 638 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |
| 575,  | 639 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |
| 576,  | 640 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |

【 0 1 6 6 】

### 例 6 4 1

【化 5 2】

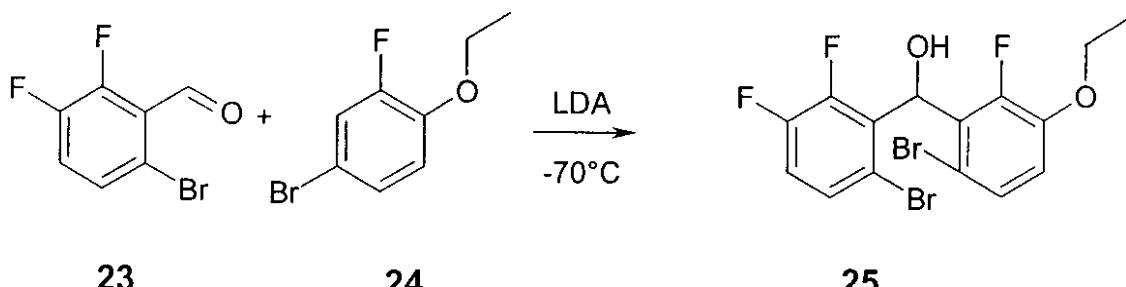


【 0 1 6 7 】

220 ml (440 mmol)、2 M のリチウムジイソプロピルアミドを含むシクロヘキサン / エチルベンゼン / THF の溶液を、窒素下および -70 °C で 77.2 g (400 mmol) の芳香族化合物21を含む 500 ml のTHFの溶液へ加える。低温で 1.5 時間経過した後、55.5 ml (500 mmol) のN-ホルミルピペリジン22を -50 ~ -40 °C のバッチへ加える。-40 °C で 3 時間経過した後、バッチを 0 °C で加水分解し、塩酸を使って酸性化させる。水相をMTBエーテルで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル (MTBエーテル / n-ヘプタン1:20) に通過し、72.1 g (81%) のアルデヒド23を得る。

【 0 1 6 8 】

### 【化 5 3】



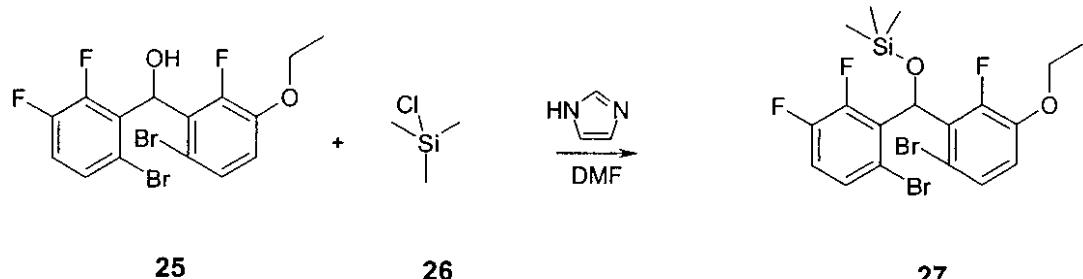
【 0 1 6 9 】

16.1 ml (120 mmol) の 2 M のリチウムジイソプロピルアミドを含むシクロヘキサン / エチルベンゼン / THF の溶液を、窒素下および -70° で、24.0 g (110 mmol)

I) の芳香族化合物24を含む 150 ml のTHFの溶液に加える。低温で 1.5 時間経過した後、50 ml のTHFに溶解された 22.1 g (100 mmol) のアルデヒド23をバッチに加える。-70°で 3 時間経過した後、バッチを室温まで温め、加水分解し、塩酸を使って酸性化させる。水相をMTBエーテルで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル (MTBエーテル / n-ヘプタン1:10) に通過され、40.2 g (83%) のジフェニルメタノール25を得る。

( 0 1 7 0 )

【化 5 4】

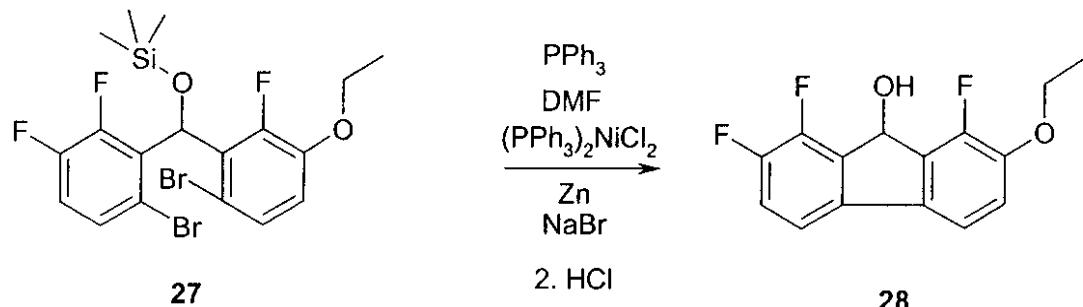


〔 0 1 7 1 〕

窒素下で、14.7 g (21.3 mmol) のイミダゾールおよび35.0 g (79.5 mmol) のジフェニルメタノール25を100 ml のDMFに溶解し、14.4 ml の塩化トリメチルシリル26を加え、混合物を室温で一晩攪拌する。飽和塩化ナトリウム溶液をバッヂに加え、それをMTBエーテルで抽出する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル(MTBエーテル / n-ヘプタン1:20)に通過し、37.9 g (93%) のシリルエーテル27を得る。

【 0 1 7 2 】

【化 5 5 】

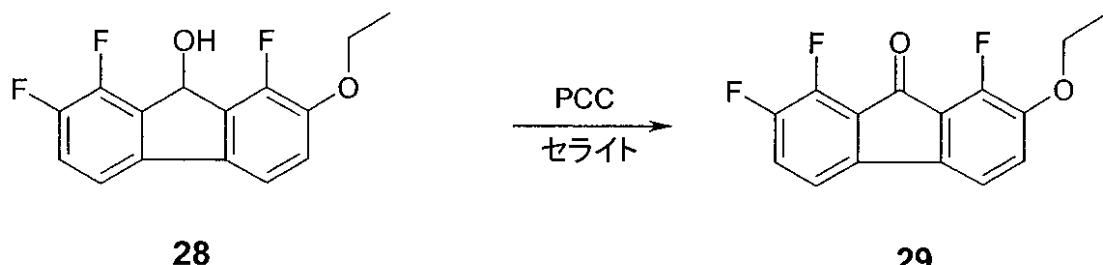


[ 0 1 7 3 ]

200 ml のDMFを窒素下で4 g (189 mmol) の亜鉛、19.6 g (30 mmol) のピストリフェニルホスфинニッケル(II)塩化物、18.5 g (180 mmol) の臭化ナトリウムおよび47.6 g (180 mmol) のトリフェニルホスфинに加え、混合物を80まで温める。30分後、50 ml のDMFに溶解された30.7 g (60 mmol) のシリルエーテル27を、滴下することでバッチに加える。3日後、水を冷却されたバッチに加え、それをMTBエーテルで抽出する。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。残留物をTHFに取り上げ、濃塩酸を加えらる。完全な置換の後 (TLC)、飽和塩化ナトリウム溶液をバッチに加え、それをMTBエーテルで抽出する。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。シリカゲルのクロマトグラフィー (MTBエーテル / n-ヘプタン1:1) により2.5 g (15%) のフルオレノール28を得る。

〔 0 1 7 4 〕

## 【化56】

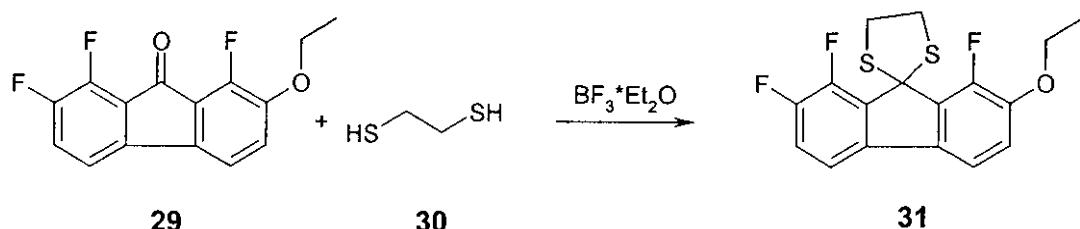


## 【0175】

15 g のクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) を窒素下で、40 g のセライトを含む150 ml のジクロロメタンの懸濁液に加える。10.0 g (35.6 mmol) のフルオレノール28を含む25 ml のジクロロメタンの溶液を引き続いで懸濁液に加える。バッチを室温で一晩攪拌する。セライトを分離し、ジクロロメタンで洗浄する。有機相を蒸発させ、シリカゲル (MTBエーテル / n-ヘプタン1:3) に通過することで、9.0 g (91%) のフルオレノン29を得る。

## 【0176】

## 【化57】

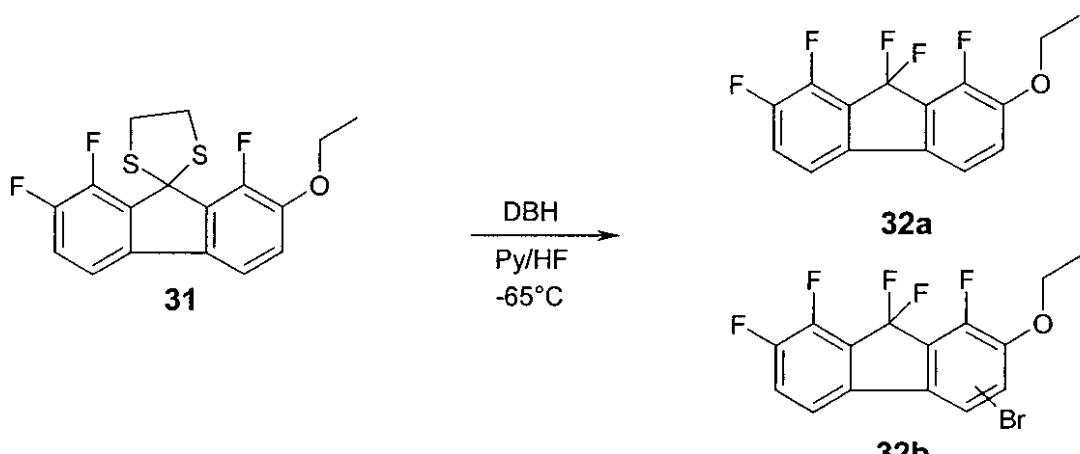


## 【0177】

16.1 ml の三フッ化ホウ素 / ジエチルエーテル複合体を、窒素下および -10° で、8.5 g (30.6 mmol) のフルオレノン29の溶液および3.8 ml (4.5 mmol) のエタンジチオール30を含む50 ml のジクロロメタンに加える。バッチを一晩で解凍し、慎重に飽和炭酸水素ナトリウム溶液に加える。pHを8に調節する。水相をジクロロメタンで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。残留物をシリカゲル (MTBエーテル / n-ヘプタン1:15) に通過し、9.6 g (89%) のチオケタール31を得る。

## 【0178】

## 【化58】



## 【0179】

10

20

30

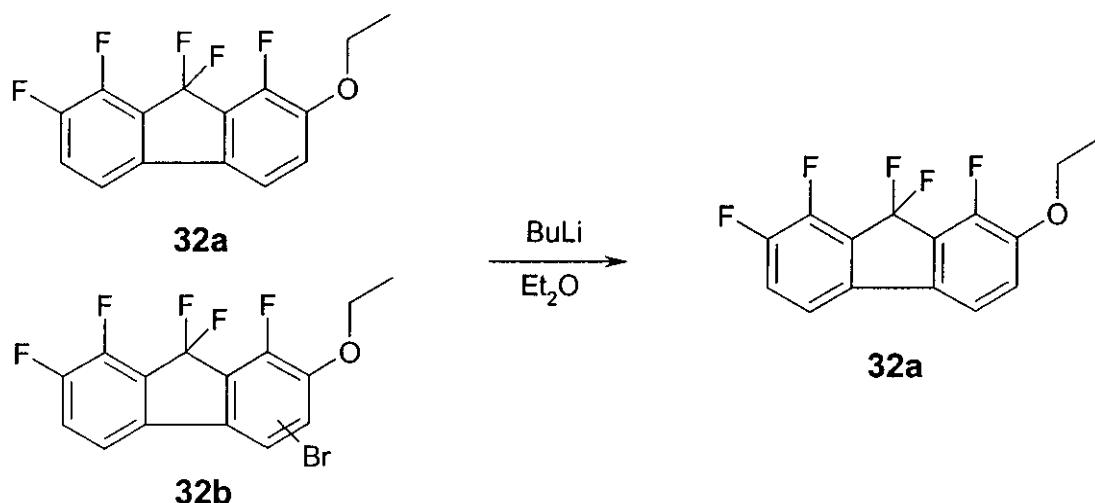
40

50

9.0 g (25.4 mmol) のチオケタール31を含む50m1のジクロロメタンの溶液を窒素下および-65以下で、28.6 g (100 mmol) の1,3-ジブロモ-5,5-ジメチルヒダントインを含む150m1のジクロロメタン、および29.2 m1の65%HF溶液を含むピリジンの懸濁液に加える。五時間後、冷却剤を取り除き、バッヂを一晩攪拌する。バッヂを引き続いて、35m1の19%亜硫酸水素ナトリウム溶液が加えられ、1Lの氷で冷却された1Nの水酸化ナトリウム溶液に加える。pHを8に調節する。水相をジクロロメタンで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル(MTBエーテル/n-ヘプタン1:30)に通過し、8gのフルオレネス32aおよび32bの混合物を得る。

【0180】

【化59】



10

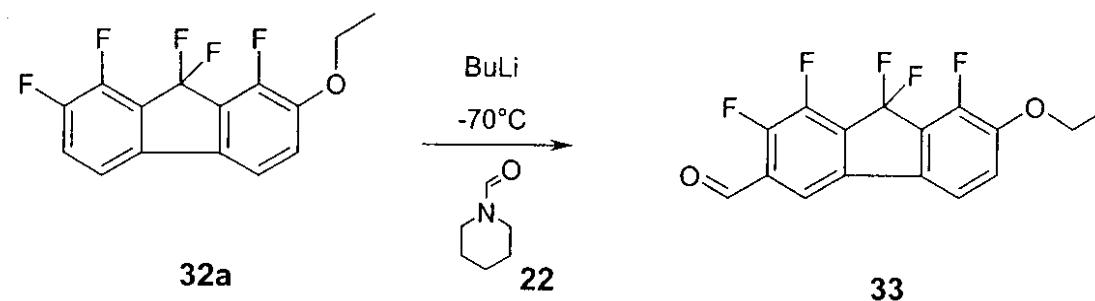
20

【0181】

8gのフルオレン混合物を50m1のジエチルエーテルに窒素下で加え、15.7m1 (25.0 mmol) の15%ブチルリチウムを含むn-ヘキサンの溶液を-70で加える。1時間後、10m1の1:1THF/水混合物をその溶液に加え、バッヂを室温まで温める。バッヂを飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。得られた残留物をシリカゲル(MTBエーテル/n-ヘプタン1:30)に通過し、5.3g (70%、前のステップに基づいて) のフルオレン32aを得る。

【0182】

【化60】



30

40

【0183】

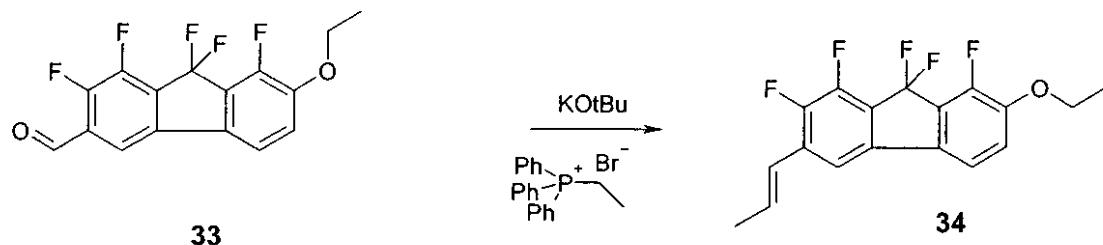
10.7m1 (17.0 mmol) の15%ブチルリチウムを含むn-ヘキサンの溶液を、窒素下および-70で、5.0g (16.7 mmol) のフルオレン32aを含む75m1のTHFの溶液に加える。低温で1.5時間経過した後、2.2m1 (20 mmol) のN-ホルミルピペリジン22を-50~-40のバッヂに加える。-40で3時間経過した後、バッヂを0で加水分解し、塩酸を使って酸性化させる。水相をMTBエーテルで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル(

50

MTBエーテル / n-ヘプタン1:15) に通過し、4.3 g (79%) のアルデヒド33を得る。

【0184】

【化61】



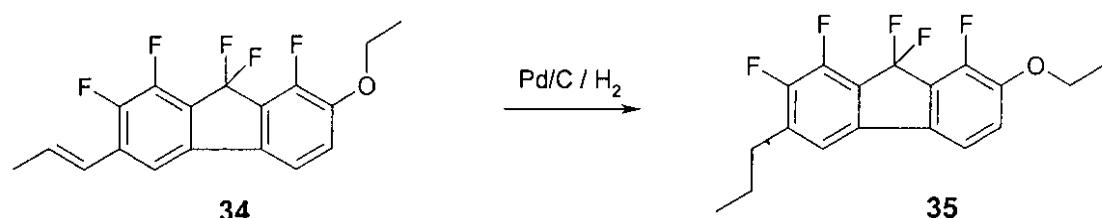
10

【0185】

1.7 g (1.5 mmol) のカリウム三-ブトキシドを含む 1.5 ml の THF の溶液を、窒素下で、0 の 6.0 g (16.2 mmol) の臭化工チルトリリストリフェニルホスホニウムを含む 3.0 ml の THF 溶液の懸濁液に加える。1 時間後、バッヂの温度が 10 を越えない間に、1.0 ml の THF に溶解されたアルデヒド33をゆっくりと加える。バッヂを室温で一晩攪拌し、引き続いて水を加える。水相を MTB エーテルで抽出し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させる。残留物をシリカゲル (MTB エーテル / n-ヘプタン1:15) に通過し、3.7 g (79%) のオレフィン34を得る。

【0186】

【化62】



20

【0187】

3.5 g (10.3 mmol) のオレフィン34を 4.0 ml の THF に溶解し、パラジウム触媒で水素付加させる。水素付加溶液を蒸発させる。得られた残留物をシリカゲルに通過し、3.2 g (92%) のペンタフルオロフルオレン35を得る。

30

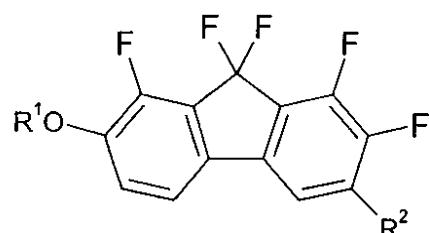
【0188】

本発明に記載の下記の化合物は、類似の前駆物質を使って例641と同様に得られる：

【0189】

例642～704

【化63】

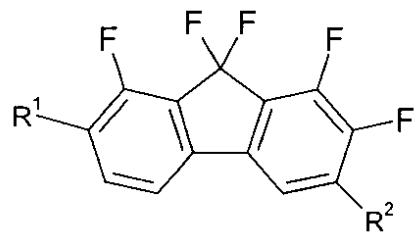


40

【0190】

例705～768

【化64】



【0191】

【表17】

10

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>                  |
|----------|-------------------------------|---------------------------------|
| 641, 705 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> |
| 642, 706 | H                             | H                               |
| 643, 707 | H                             | CH <sub>3</sub>                 |

【0192】

【表 1 8】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                  | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|----|
| 644, 708 | H                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 645, 709 | H                               | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 646, 710 | H                               | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 647, 711 | H                               | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 648, 712 | H                               | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | 10 |
| 649, 713 | H                               | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 650, 714 | CH <sub>3</sub>                 | H                                |    |
| 651, 715 | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 652, 716 | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 653, 717 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 654, 718 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 655, 719 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 656, 720 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | 20 |
| 657, 721 | CH <sub>3</sub>                 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 658, 722 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                                |    |
| 659, 723 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 660, 724 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 661, 725 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 662, 726 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 663, 727 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 664, 728 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 30 |
| 665, 729 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                |    |
| 666, 730 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 667, 731 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 668, 732 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 669, 733 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 670, 734 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 671, 735 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 672, 736 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | 40 |
| 673, 737 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H                                |    |
| 674, 738 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 675, 739 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 676, 740 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |

【0 1 9 3】

【表 1 9】

| 例 No.    | R <sup>1</sup>                   | R <sup>2</sup>                   |    |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----|
| 677, 741 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 678, 742 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 679, 743 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 680, 744 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 681, 745 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H                                | 10 |
| 682, 746 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 683, 747 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 684, 748 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 685, 749 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 686, 750 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 687, 751 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 688, 752 | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 689, 753 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | H                                | 20 |
| 690, 754 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 691, 755 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 692, 756 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 693, 757 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 694, 758 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 695, 759 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 696, 760 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |
| 697, 761 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | H                                | 30 |
| 698, 762 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | CH <sub>3</sub>                  |    |
| 699, 763 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    |    |
| 700, 764 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  |    |
| 701, 765 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  |    |
| 702, 766 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> |    |
| 703, 767 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> |    |
| 704, 768 | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> | n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> |    |

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 2 F 1/13 (2006.01)** G 0 2 F 1/13 5 0 0

(74)代理人 100125715  
弁理士 稲宮 真衣子

(72)発明者 リーツァウ, ラルス  
ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 5 ダルムシュタット、イングルハイマー シュトラーセ 3

(72)発明者 ブレーマー, マティーアス  
ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 5 ダルムシュタット、シェップ アレー 5 1

(72)発明者 クラーゼン - メムマー, メラニー  
ドイツ連邦共和国 6 7 2 5 9 ホイヒエルハイム、ドンナースベルクシュトラーセ 3

審査官 宮田 和彦

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01223209 (EP, A1)

特開昭59-130838 (JP, A)

特開平05-117261 (JP, A)

西獨国特許出願公開第02823424 (DE, A)

特開昭52-116461 (JP, A)

国際公開第2002/055463 (WO, A1)

国際公開第2001/010803 (WO, A1)

NAMKUNG, M.J. et al, Derivatives of fluorene. XV. Fluorofluorenes. 4, Journal of Organic Chemistry, 1961年, Vol.26, 2243-4, p.26, 2243-4

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C

C07D

C09K 19/00

CA/REGISTRY(STN)