

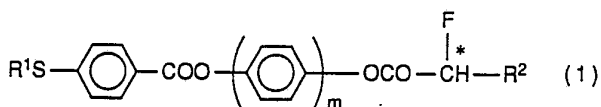


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 323/62, 319/20 C09K 19/20, 19/46, G02F 1/13		A1	(11) 国際公開番号 WO 93/05015
		(43) 国際公開日 1993年3月18日 (18.03.1993)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01105 (22) 国際出願日 1992年8月28日 (28. 08. 92)		添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平 3/244504 1991年8月29日 (29. 08. 91) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP] 〒105 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 内條秀一 (NAIJOH, Shuichi) [JP/JP] 岡本美賀子 (OKAMOTO, Mikako) [JP/JP] 松川彩子 (MATSUKAWA, Ayako) [JP/JP] 黒滝綾子 (KUROTAKE, Ayako) [JP/JP] 本橋直子 (MOTOHASHI, Naoko) [JP/JP] 井上長三 (INOUE, Chozo) [JP/JP] 〒146 東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和電工株式会社 生化学研究所内 Tokyo, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 大家邦久, 外 (OHIE, Kunihiisa et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo, (JP)			
(81) 指定国 DE, US.			

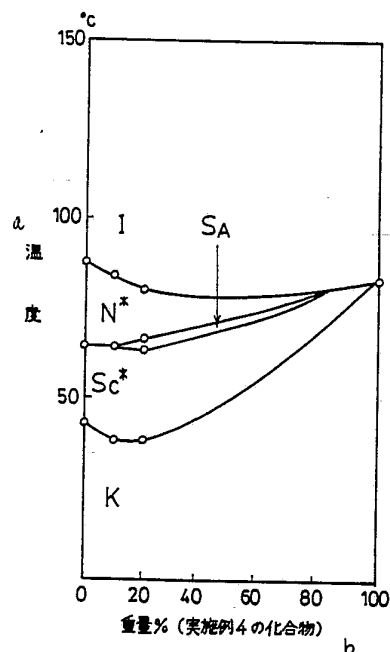
(54) Title : OPTICALLY ACTIVE ALKYLTHIOBENZOIC ACID DERIVATIVE, AND PRODUCTION AND USE THERE-OF

(54) 発明の名称 光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体、その製造法および用途



a ... Temperature

b ... wt. % (the compound of Ex. 4)

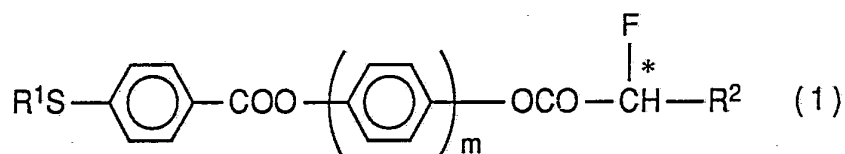


(57) Abstract

A novel optically active alkylthiobenzoic acid derivative represented by general formula (1) wherein R^1 represents C_1 to C_{18} alkyl, R^2 represents C_1 to C_{12} alkyl, and m represents 1 or 2. This compound is ferroelectric in itself and as a mixture thereof with other liquid crystal compounds and is excellent as a dopant liquid crystal, thus being usable as an optical switching element and so forth.

(57) 要約

本発明は新規な光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体



(R^1 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 m は 1 または 2)、その製造法およびその用途に関する。本発明の化合物は単独で、または他の液晶化合物と混合することにより強誘電性を示し、ドーパント液晶として優れており光スイッチング素子などに利用することが出来る。

情報としての用途のみ

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

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

1

明 細 書

光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体、その製造法および用途

技 術 分 野

- 5 本発明は、新規な液晶化合物、その製造法および用途に関する。さらに詳しくいえば、単独でまたは他の液晶化合物と混合することにより強誘電性（キラルスメクチック C 相）を呈する新規光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体、その製造法、並びにその化合物を含有する液晶組成物とその液晶組成物を使用した光スイッチング素子に関する。
- 10

背 景 技 術

- 液晶表示素子の表示方式として、現在広く実用に供されているものにねじれネマチック（TN）型がある。これは、ネマチック液晶と呼ばれる液晶化合物を主成分とした液晶表示素子であるが、応答速度が遅く、最高数ミリ秒のオーダーの応答速度しか得られないという短所があり、ネマチック液晶を用いる表示素子の大型化を制約する一因となっている。このような従来型の液晶表示素子の欠点を改善するものとして、クラークおよびラガウエルにより提案された双安定性を有する液晶を用いた液晶表示素子が注目されている（特開昭56-107216号；米国特許第 4,367,924号）。
- 15
- 20

- この双安定性を有する液晶は強誘電性液晶と呼ばれ、高速応答性とメモリー性が得られることが注目され、特
- 25

2

に近年において液晶テレビなどのディスプレイ用のみならず、光プリンターヘッド、ライトバルブ、光コンピュータ素子などオプトエレクトロニクスの分野においても、その実用化に向けた開発が盛んに行なわれている。

- 5 一般に、強誘電性液晶は光学活性部位を有する化合物で、かつその分子長軸が層の法線方向から傾いた分子配向を有する一連のスメクチック相において発現される。中でもキラルスメクチックC（以下、 S_C^* と略記する。）相は、粘性が低く、比較的低電圧動作性のため実
10 用上優位とされる。このような強誘電性液晶として、1975年、マイヤー（R.B.Meyer）らにより合成された4-（4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ）桂皮酸・2-メチルブチルエステル（以下、DOBAMBCと略記する。）が知られている（J. Physique, 36, L-69
15 (1975)参照）。しかし、このDOBAMBCはシッフ塩基構造を含むため、水や光等に対する安定性に難がある。そこで強誘電性液晶材料として物理的・化学的に安定で、しかも S_C^* 相を示す温度範囲が広い材料系の実現が強く期待されている。

- 20 強誘電性液晶の応答速度（ τ ）は、

$$\tau = \eta / (P_s \times E)$$

（ P_s ：自発分極、 η ：粘性、 E ：印加電界）

として表わされ、自発分極（ P_s ）が大きいほど τ が小、すなわち応答速度は速くなる。従って、応答速度の速い

- 25 強誘電性液晶を得るためには、自発分極の大きな材料開

3

発が必要である。実際に、自発分極の増大をねらい、環
状構造（ベンゼン環、ピリミジン環、シクロヘキサン環
など）を含むコア骨格とキラル骨格の間の結合子（ス
ーサ部）の検討が盛んに行なわれている（例えば特開平
5 1-238557号）。

しかし、これらは大きな自発分極を示すものの、逆
に粘性が増大して応答速度が遅くなったり、液晶相や
 S_c^* 相の温度範囲が狭くなることが多く、必ずしも強
誘電性液晶として有効な分子設計指針と言えなかった。
10 そこで既知の強誘電性液晶に比べ、 S_c^* 相の温度範囲
が広くかつ自発分極の大きい強誘電性液晶の開発が望ま
れていた。

発 明 の 目 的

従って、本発明の目的は、強誘電性液晶材料に用いる
15 液晶化合物として、

1. 構造から見て物理的、化学的に安定であること、
2. 広い温度範囲で S_c^* 相を示すこと、
3. 不斉炭素にフッ素を導入して炭素-フッ素結合の
双極子モーメントに由来した大きな自発分極を有するこ
20 と、

4. 他の液晶化合物と混合することにより、または単
独で強誘電性を発現すること、および

5. 印加電圧に対して高速応答性を示すこと、の諸条
件を満たす化合物を見だし、この化合物単独で、ある
25 いはこの化合物の少なくとも1種を液晶成分とする組成

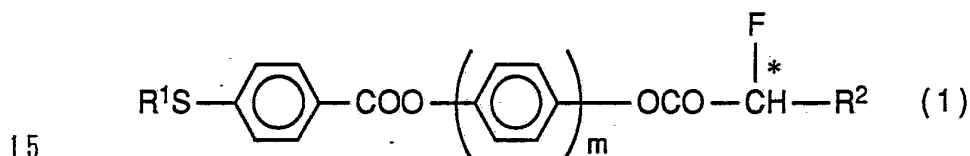
4

物で、実際に表示素子用の液晶として使用できる化合物を提供することにある。

より具体的に言えば、本発明の目的はこのような要求に応じるため、物理的、化学的に安定で、広い温度範囲にわたり強誘電性を有するアルキルチオ安息香酸誘導体
 5 (特開平2-134361号参照)の光学活性基として、炭素-フッ素原子間に大きな双極子モーメントを持つフッ素化アルキル基を導入することに着目し、大きな自発分極を有し、かつ低い温度で幅広い S_C^* 相を持つ化合物を提供
 10 することにある。

発 明 の 開 示

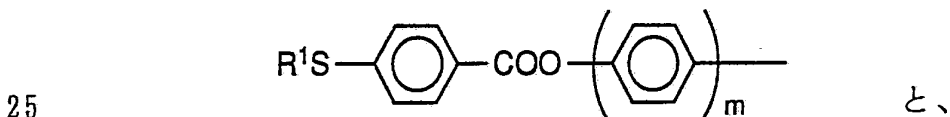
本発明の化合物は以下に示す一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基を表わし、 R^2 は炭素数1～12のアルキル基を表わし、 m は1または2を表わす。)

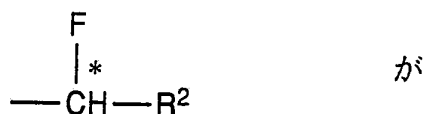
20 で示されることを特徴とする光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体である。

本発明の化合物はアルキル基と安息香酸エステル基とを硫黄で結合したチオエーテル骨格を含むコア骨格



5

フッ素化アルキル基からなるキラル骨格



- 5 オキシカルボニル基 ---O---C---O--- で結合された構造を形成している。コア骨格としてチオエーテル骨格を用いたことにより、硫黄原子の物性を S_C^* 相の発現や強誘電性に寄与させている。

- 10 一方、キラル骨格において不斉炭素部に電気陰性度の大きなフッ素原子を導入することによって不斉炭素部に隣接するカルボニル基の双極子モーメントを、高速応答性を実現するために必要な自発分極の増大に寄与させることができた。

- 15 一般式 (1) で示される化合物において、置換基 R^1 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基であり、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等が挙げられる。特に炭素数 6 ~ 14 のアルキル基が液晶温度領域が
20 広いので好ましい。

m は 1 または 2 である。 $m = 0$ の場合は液晶性を示さず、 $m = 3$ 以上の場合は液晶性は示すが、温度域が高く実用的ではない。

- 25 また R^2 はアルキル基である。アルキル基の炭素数が

6

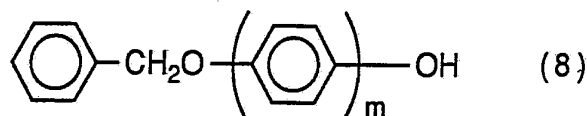
多くなるにしたがい、 S_c^* の温度幅が狭くなる傾向があるので、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 7 以下のアルキル基である。

R^2 の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-
 5 *n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、イソ
 プロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イ
 ソペンチル、*sec*-ペンチル、イソヘキシル基などを挙げる
 ことができる。

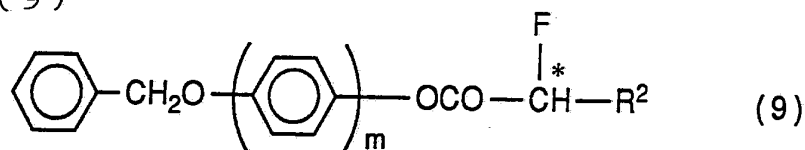
本発明に係る式 (1) の化合物は次の製造法に従って
 10 製造することができる。即ち、一般式 (7)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表わす。)
 15 で示される光学活性 2-フルオロカルボン酸と、一般式
 (8)



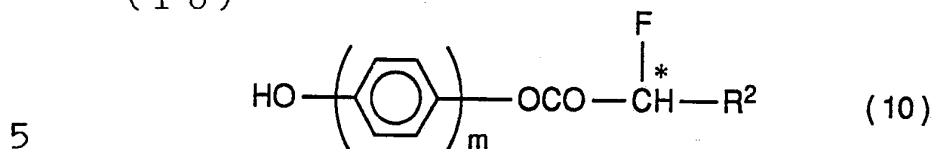
(式中、 m は 1 または 2 を表わす。) で示される (ベン
 20 ジルオキシ) フェノール誘導体とを反応させ、一般式
 (9)



(式中、 R^2 および m は前記と同じ意味を表わす。)
 25 で示される 2-フルオロカルボン酸・(*p*-ベンジルオ

キシ) フェノール誘導体エステルを製造した後、常法により、例えば接触還元により脱ベンジル化し、一般式

(10)



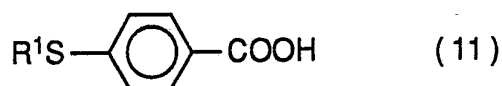
(式中、 R^2 および m は前記と同じ意味を表わす。)

で示される化合物を得る。

次に一般式 (10) で示される化合物と、一般式

(11)

10

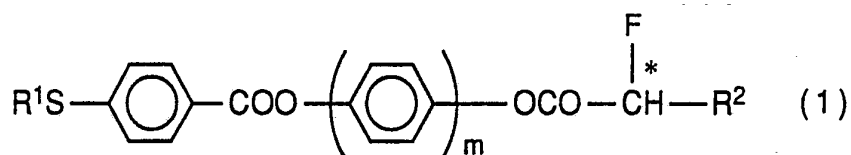


(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表わす。)

で示されるアルキルチオ安息香酸を反応させることによ

15

って一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ意味を表わ

20

す。) で示される光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体
が得られる。

前記一般式 (7) で示される光学活性フルオロカルボ
ン酸は市販品としては入手しがたい化合物であるが、光
学活性な α -ヒドロキシカルボン酸やアミノ酸を原料と

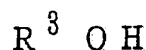
25

して合成することができる。

8

ここで原料となる光学活性な α -ヒドロキシカルボン酸やアミノ酸は市販されているか、または公知の方法により容易に合成することができる。

5 廉価で入手しやすい光学活性アミノ酸を出発原料とする場合は、まずアミノ酸を亜硝酸ナトリウムでジアゾ化し、加水分解して α -ヒドロキシカルボン酸に変換する。更に α -ヒドロキシカルボン酸を一般式



(式中、 R^3 は低級アルキル基を表わす。)

10 で示される低級アルコールでエステル化した後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いてトリフルオロメタンスルホン酸エステルとし、次いでテトラアルキルアンモニウムフルオライド(テトラ(n-ブチル)アンモニウムフルオライドなど)を加えてフッ素化し、一般式

15 (14)



(式中、 R^3 は前記と同じ意味を表わす。)

20 で示される2-フルオロカルボン酸エステルとした後、アルカリ性(水酸化ナトリウム水溶液など)条件下で加水分解することにより光学活性 α -フルオロカルボン酸を得ることが出来る。

25 上記合成法で得られる α -フルオロカルボン酸の立体配置はトリフルオロメタンスルホン酸エステルと、フッ素化する段階において OSO_2CF_3 基から F 基へ変換

9

する反応で反転が起こるため、不斉炭素部の立体配置は反転する。

一般式(8)で示される(p-ベンジルオキシ)フェノール誘導体は市販の化合物が使用でき、この化合物と
5 一般式(7)で示される光学活性2-フルオロカルボン酸を常法により反応させることにより一般式(9)で示される光学活性2-フルオロカルボン酸・(p-ベンジルオキシ)フェノール誘導体エステルが得られる。

一般式(9)で示される化合物は常法により溶媒中接
10 触還元して脱ベンジル化した後、一般式(10)で示される化合物を得る。

一般式(11)で示されるアルキルチオ安息香酸は特開平2-134361号に記載された方法により合成することができる。

15 一般式(10)と一般式(11)で示される化合物の反応は、例えば酢酸エチル、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、ヘキサン等の溶媒中、縮合剤の存在下で行なうか、一般式(11)で示されるアルキルチオ安息香酸の反応性誘導体を使用して
20 行なう。

ここで縮合剤としてはジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)等が用いられる。

また、反応性誘導体としては酸クロライド等の酸ハライド等が用いられる。

25 一般式(1)で示されるアルキルチオ安息香酸誘導体

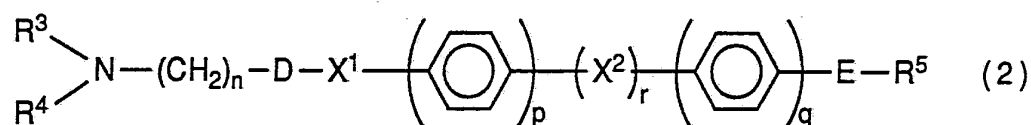
10

は新規な液晶化合物であり、単一の化合物で、または複
数の一般式(1)で示される化合物の混合物で、あるい
は他の液晶化合物との組成物で、広い温度範囲にて強誘
電性を示し、印加電圧に対して高速応答性を示す光スイ
5 ッチング素子として利用できる。

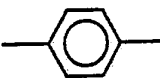
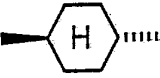
以下、本発明の液晶組成物について説明する。

本発明の一般式(1)で示される光学活性なフッ素化
アルキル基を有するアルキルチオ安息香酸誘導体は、そ
れ自体でも S_c^* 相を有する液晶化合物であり、このも
10 のを単独として液晶素子の成分として使用することもで
きるが、この少なくとも1種を他のスメクチックC相を
有する液晶化合物に配合することにより、 S_c^* 相を示
す強誘電性の液晶組成物とすることができる。勿論、他
の液晶化合物が S_c^* 相を有するものであっても構わな
15 い。このような混合用液晶として使用できる化合物に特
に制限はないが、好ましい液晶化合物として下記一般式

(2)



20

(式中、Dは  または  を表わし、

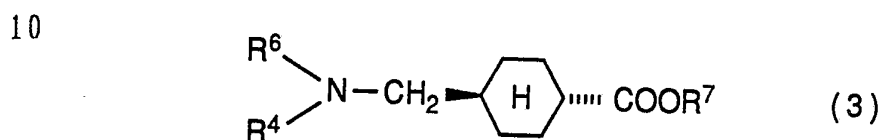
X^1 および X^2 は同じでも異なってもよく、それぞ
れ $-COO-$ または $-OCO-$ を表わし、Eは $-O-$ ま
25 たは $-COO-$ を表わし、 R^3 および R^5 は同じでも異

11

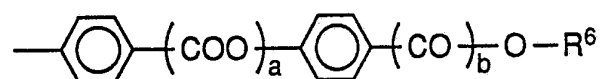
なっているとしてもよく、それぞれ直鎖または分岐の炭素数 1
 ～18 のアルキル基を表わし、 R^4 は水素またはメチル
 基を表わし、 n および r は 0 または 1 の数であり、 p お
 5 よび q は 1 または 2 の数である。但し、 r が 0 のときは
 $p = q = 1$ であり、 r が 1 のときは p と q は同時に 2 と
 はならない。)

で示される化合物を挙げることができる。

この一般式 (2) で示される化合物を例示すると、下
 記一般式 (3)

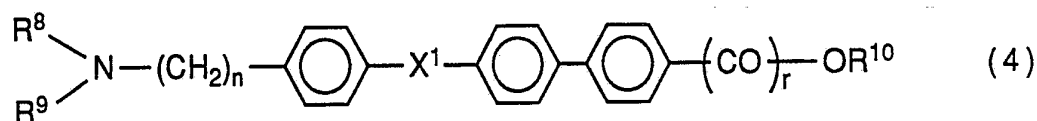


(式中、 R^6 はハロゲン原子で置換されていてもよい、
 炭素数 1 ～ 16 の直鎖または分岐の飽和または不飽和の
 15 炭化水素残基を表わし、 R^7 は



であり、 a 、 b はそれぞれ 0 または 1 を表わし、他の記
 号は前記と同じ意味を表わす。)

20 で示されるトラネキサム酸誘導体 (特開平 3-218338 号 ;
 U.S. Ser. No. 640,753)、一般式 (4)



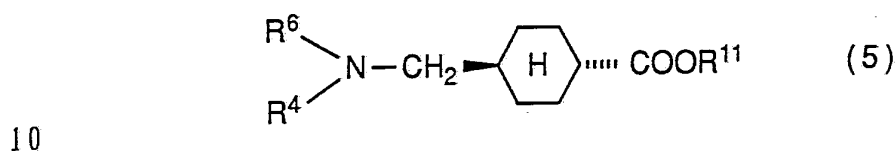
25 (式中、 R^8 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭

12

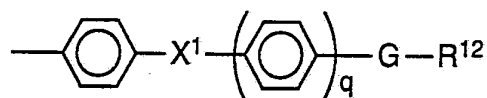
素数 1 ~ 12 の直鎖アルキル基を表わし、 R^9 は水素、メチル基またはエチル基を表わし、 R^{10} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖アルキル基を表わし、他の記号は前記と同じ意味を表わす。)

5 で示されるアミン誘導体（特開平3-284656号；U.S. Ser. No. 640,753）、

下記一般式（5）



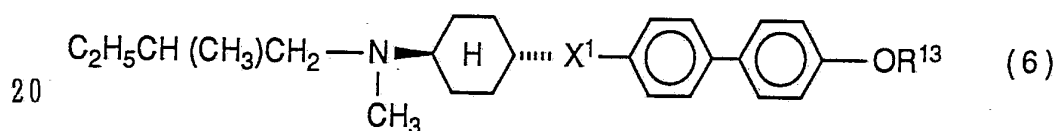
（式中、 R^{11} は



15 であって、 G は $-OCO-$ 、 $-COO-$ または $-O-$ を表わし、 R^{12} は炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表わし、他の記号は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるトラネキサム酸誘導体（特開平4-41468号）、

下記一般式（6）



（式中、 R^{13} は炭素数 5 ~ 16 のアルキル基を表わし、他の記号は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるアミン誘導体などを挙げることができる。

25 この場合、一般式（1）で示される本発明の化合物は

13

光学活性体なので、組成物として配合される他のスメクチック液晶が S_c^* 相を有していないとしても一般式 (1) の化合物を添加することにより強誘電性が誘起され、液晶組成物としては S_c^* 相を示すことになる。すなわち、本化合物はベース液晶 (S_c 相あるいは S_c^* 相を持つ液晶) に添加することで S_c^* 相を誘起する光学活性化合物であって、それ自体液晶であってもなくとも良い混合用液晶としての作用を有するものである。

一般式 (1) で示される化合物の中で S_c^* 相を有する化合物は、任意の割合で液晶組成物に配合して用いることができるが、粘性が高くなり応答速度が遅くなること、電界を印加していると焼き付け現象が起こり反転しにくくなることがあるのでその配合量は液晶組成物中に 1 ~ 20 % 程度が好ましい。

例えば、本発明の実施例 6 に示した (2R, 3S) - 2-フルオロ-3-メチルペンタン酸・4'-(4"-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニル) フェニルエステルは、単独で 116℃ ~ 143℃ で S_c^* 相を示し、応答速度 3.3 μ sec を示す。

この化合物 10 重量% に対しベース液晶として既知のアミン系液晶 [4-(N-ヘプチル-N-メチルアミノメチル)安息香酸・4"-ノニルオキシカルボニル-4'-ビフェニルエステル] (S_c 相 43.8℃ ~ 63.0℃) 90 重量% と混合した液晶組成物は、38℃ ~ 62℃ において S_c^* 相を示し、応答速度 145 μ sec を示す。こ

14

のように本発明の化合物を他の液晶化合物と混合した液晶組成物は混合前の化合物よりも、より低温で S_c^* 相を示し、また格段に速い応答速度を示す。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、実施例4で得た(R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸・4'-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルと4-(N-ヘプチル-N-メチルアミノメチル)安息香酸・4"-ノニルオキシカルボニル-4'-ビフェニルエステルとの混合物の相転移を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明の化合物について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものでない。

- 15 以下、記号 C_{ry} , S_x , S_c^* , S_A , Ch , I_{so} は、それぞれ結晶、同定できないスメクチック相、キラルスメクチックC相、スメクチックA相、コレステリック相、等方相を表わす。

- 20 本化合物の精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶にて行なった。以下に示す相転移点の測定値は、物質の純度により若干の影響を受け、例えば相転移点では1℃程度異なることがある。

[相転移温度の測定]

- 25 本発明のアルキルチオ安息香酸誘導体(実施例3~8)について相転移温度を測定した。

15

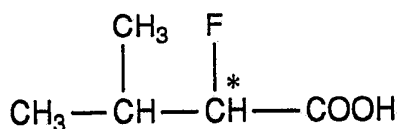
[自発分極、応答速度の測定]

本発明のアルキルチオ安息香酸誘導体を加熱し等方性液体とした後、ポリイミドを塗布しラビング処理を施した透明電極付き薄型セル（4ミクロン）に注入した。然
 5 後、セルを徐冷し、螺旋構造が消失している均一な S_c^* のモノドメインを得、このセルに $5\text{ V}/\mu$ 、 50 Hz の矩形波を印加し、自発分極及び応答速度を測定した。

実施例 1

(R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸の合成 ;

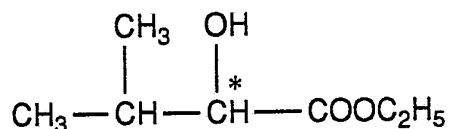
10



1 - 1 : (S) - 2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸

15

エチルの合成 ;



かき混ぜ機、滴下ロートを取りつけた内容 500 ml の
 20 三つ口フラスコに、L - バリン 15.39 g および 0.5 M 硫酸 262 ml を加え、温度を $-2^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ に維持しながら
 攪拌した。次に、この反応溶液の温度を $-2^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ に
 保ち、攪拌しながら滴下ロートから水 50 ml に溶解した
 25 亜硝酸ナトリウム 13.2 g の冷たい溶液を 1.5 時間かけ徐
 々に加えた。滴下終了後、引き続きそのまま 1 時間かき

16

混ぜながら同温度に保ち、その後反応溶液を室温で一晩
攪拌した。次に、固体の重炭酸ナトリウムを加えて反応
溶液のpHを6に調整し、減圧下で溶液を75mlまで濃縮
した。40%りん酸で溶液をリトマス酸性とし、次にテ
5 トラヒドロフラン（THF）300mlを用いて生成物を
抽出した。抽出した有機層は、飽和食塩水で洗い、無水
硫酸マグネシウムで乾燥後、THFを減圧留去し、淡黄
色の油状物として（S）-2-ヒドロキシ-3-メチル
ブタン酸13.3gを得た（収率86%）。

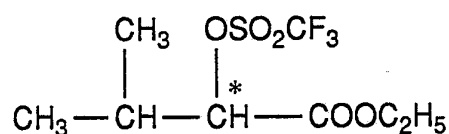
10 次に、内容200mlのナスフラスコに、得られた（S）
-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸13.1g、エタノ
ール80mlおよび濃硫酸3mlを加え、3時間加熱還流し
た。室温まで放冷した後、エタノールを減圧留去し、次
に80mlの氷冷水を加え、150mlのエーテルで抽出し
15 た。このエーテル層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグ
ネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去（1mmHg, 53℃）
し、（R）-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸エチ
ル（薄淡黄色の液体）7.18gを得た（収率44%）。得
られた生成物はNMRにより構造を確認した。

20 ^1H -NMR ; ppm

0.87(3H,d), 1.02(3H,d), 1.30(3H,t), 2.10(1H,m),
2.70(1H,bs), 4.02(1H,d), 4.25(2H,q)。

1-2 : （S）-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸
エチルのトリフルオロメタンスルホン酸エステル合成；

17



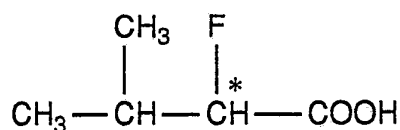
内容 50 ml のナスフラスコに、実施例 1-1 で得た
 (S) - 2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸エチル
 5 7.18 g、ジクロロメタン 13 ml およびルチジン 5.7 ml を
 加え、この溶液を氷浴上 0℃ に保ちながら、11.0 ml のト
 リフルオロメタンスルホン酸無水物を滴下し、滴下終了
 後 0℃ で 30 分間、次に室温で 2 時間攪拌した。

次に、水 10 ml を加え反応を終了させ、分液ロートで
 10 水層を除いた。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、有機溶
 媒を減圧留去し、得られた粗生成物を 200 g のシリカ
 ゲルを用いてヘキサン/酢酸エチル混合溶媒でカラムク
 ロマトグラフィーを行ない、さらに減圧蒸留 (1 mmHg,
 70℃) して、(S) - 2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブ
 15 タン酸エチルのトリフルオロメタンスルホン酸エステル
 6.05 g を得た (収率 46%)。

$^1\text{H} - \text{NMR}$; p p m

1.01 (3H, d), 1.20 (3H, d), 1.35 (3H, t), 2.40 (1H, m),
 4.31 (2H, q), 4.98 (1H, d)。

20 1-3 : (R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸の
 合成 ;



25 内容 100 ml のテフロン製ナスフラスコに、実施例 1

18

-2で得た(S)-2-ヒドロキシ-3-メチルブタン
 酸エチルのトリフルオロメタンスルホン酸エステル6.05
 g、アセトニトリル30mlを加え、氷浴上溶液を0℃に
 保ちながら、7.26gのテトラ(n-ブチル)アンモニウ
 ムフルオリド・3水和物を加え、0℃で一晩攪拌した。
 この反応溶液に水40mlを加え、100mlのエーテルを
 用いて抽出し、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウ
 ムで乾燥後、有機溶媒を減圧留去した。

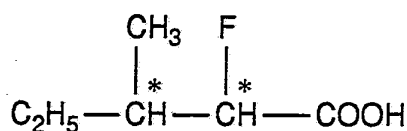
得られた粗生成物を200gのシリカゲルを用いてヘ
 キサン/酢酸エチル混合溶媒でカラムクロマトグラフィー
 を行ない、溶媒を減圧留去して1.36gの(R)-2-
 フルオロ-3-メチルブタン酸エチルを得た(収率40
 %)。これを1N水酸化ナトリウム水溶液38mlに加え、
 室温下12時間攪拌した後、10%塩酸で中和し、エー
 テル100mlで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネ
 シウムで乾燥後留去し、(R)-2-フルオロ-3-メ
 チルブタン酸1.06gを得た(収率92%)。

$^1\text{H-NMR}$; ppm

1.03(3H,d), 1.12(3H,d), 2.20(1H,m), 4.80(1H,dd),
 6.95(1H,bs)。

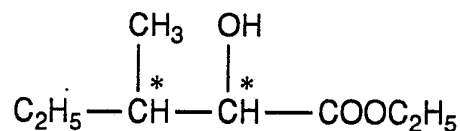
実施例 2

(2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸
 の合成:



19

2-1: (2S, 3S) - 2-ヒドロキシ-3-メチル
 ペンタン酸エチルエステルの合成;



5

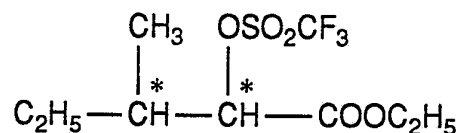
実施例 1-1 において、L-バリンに代えてL-イソ
 ロイシンを用いて同様の反応を行なった。得られた (2
 S, 3S) - 2-ヒドロキシ-3-メチルペンタン酸エ
 チルはNMRにより構造を確認した。

10 ^1H -NMR; ppm

0.87(3H,t), 0.98(3H,d), 1.30(5H,m), 1.80(1H,m),
 2.60(1H,bs), 4.05(1H,d), 4.25(2H,q)。

2-2: (2S, 3S) - 2-ヒドロキシ-3-メチル
 ペンタン酸エチルエステルのトリフルオロメタンスルホ
 ン酸エステルの合成;

15



20 実施例 1-2 において (S) - 2-ヒドロキシ-3-
 メチルブタン酸エチルに代えて、実施例 2-1 で得た
 (2S, 3S) - 2-ヒドロキシ-3-メチルペンタン
 酸エチルエステルを用いて、同様の反応を行なった。得
 られた (2S, 3S) - 2-ヒドロキシ-3-メチルペ
 ンタン酸エチルのトリフルオロメタンスルホン酸エス
 25 テルはNMRにより構造を確認した。

20

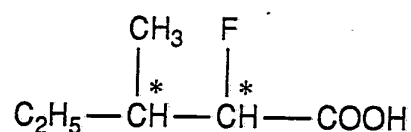
$^1\text{H-NMR}$; p p m

0.95(3H,t), 1.08(3H,d), 1.32(3H,t), 1.60(2H,m),

2.18(1H,m), 4.31(2H,q), 5.02(1H,d)。

2-3 : (2R, 3S) - 2-フルオロ-3-メチルペ

5 ンタン酸の合成 ;



実施例 1-3 において (S) - 2-ヒドロキシ-3-
10 メチルブタン酸エチルのトリフルオロメタンスルホン酸
エステルに代えて、実施例 2-2 で得た (2S, 3S)
- 2-ヒドロキシ-3-メチルペンタン酸エチルのトリ
フルオロメタンスルホン酸エステルを用いて、同様の反
応を行なった。得られた (2R, 3S) - 2-フルオロ
15 - 3-メチルペンタン酸は NMR により構造を確認した。

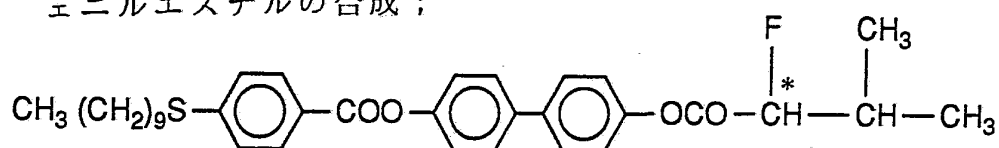
$^1\text{H-NMR}$; p p m

1.03(6H,m), 1.50(2H,m), 2.00(1H,m), 4.92(1H,dd),

9.42(1H,bs)。

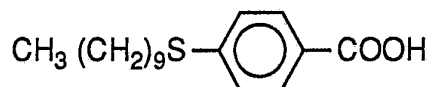
実施例 3

20 (R) - 2-フルオロ-3-メチルブタン酸・4'-
(4"-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニル) フ
エニルエステルの合成 ;



21

3-1 : 4-n-デシルチオ安息香酸の合成 ;



- 5 p-アミノ安息香酸10.3 g、濃塩酸15.0mlおよび水30
 .1mlを、激しく攪拌しながら50℃に加熱し懸濁させた
 後、0℃付近まで液温を下げた。この懸濁液に、亜硝酸
 ナトリウム5.18 gを最少量の水に溶かしたものを徐々に
10 加えてジアゾ化した。このとき必要により水を加え液温
 が0～5℃に保たれるようにした。反応液が黄色透明に
 なる点を終点とし、次に酢酸ナトリウム冷飽和水溶液で
 液のpHを6とした。このとき生成析出物を適宜ろ過した。
 デシルメルカプタン13.1 gを水酸化ナトリウム6.00 gの
 水30.0ml溶液に溶かし、これを0～5℃に保ち、攪拌し
15 ながら上記のジアゾニウム塩溶液を徐々に滴下した。

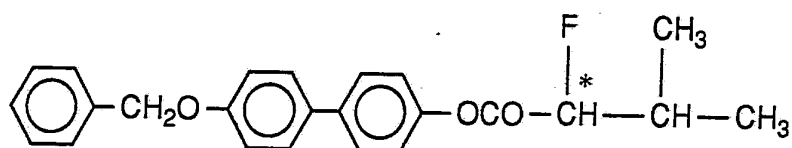
- 滴下終了後、反応液を1時間かけて60℃に加熱し、
 その後60℃、2時間攪拌を続けると激しい反応が起こ
 り、窒素が発生した。窒素発生が収まった後冷却し、褐
 色の固形物をろ過した。この固形物に水500ml、2-
20 プロパノール50mlを加え、攪拌しながら70℃に加熱
 し固形物を溶解させた。その後10重量%硫酸を液のpH
 を1以下になるように加えた後、5℃に冷却して析出物
 を得た。この析出物をn-ヘキサン300mlおよびメタ
 ノール200mlで再結晶を行なうことで無色針状晶の4-
25 n-デシルチオ安息香酸8.20 gを得た（収率37%）。

22

$^1\text{H-NMR}$; ppm

0.90, 1.28, 3.00, 7.30, 7.98。

3-2: (R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸・
4'-(p-ベンジルオキシフェニル)フェニルエス
5 テルの合成;



実施例1で得られた(R)-2-フルオロ-3-メチ
10 ルブタン酸0.5 gと、常法により製造した4-(p-ベ
ンジルオキシフェニル)フェノール1.27 gを、ジクロ
メタン5 ml中0.95 gのジシクロヘキシルカルボジイミド
と0.14 gの4-ピロリジノピリジンを加え、室温で12
時間攪拌した。

15 溶媒を減圧留去し、酢酸エチル10 mlを加え、しば
らく攪拌して不溶物をろ過後、この酢酸エチル層を水30
ml、ついで飽和食塩水30 mlで洗った後、無水硫酸マグ
ネシウムを入れ乾燥させた。酢酸エチルを留去してこれ
を溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル系を用い、シ
20 リカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、0.50
gの無色結晶(R)-2-フルオロ-3-メチルブタン
酸・4'-(p-ベンジルオキシフェニル)フェニルエ
ステルを得た(収率32%)。

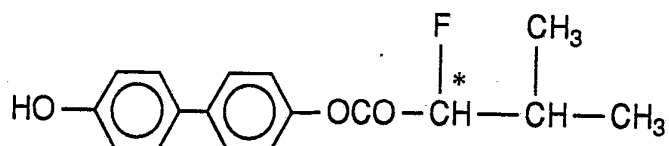
$^1\text{H-NMR}$; ppm

25 1.12(3H,d), 1.19(3H,d), 2.40(1H,m), 4.95(1H,dd),

23

5.10(2H,s), 7.05(2H,d), 7.15(2H,d), 7.40~7.60
(9H,m)。

3-3: (R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸・
4'-(p-ヒドロキシフェニル)フェニルエステルの
5 合成;



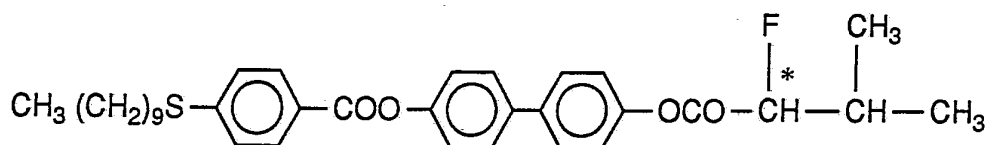
実施例3-2で得た(R)-2-フルオロ-3-メチ
10 ルブタン酸・4'-(p-ベンジロキシフェニル)フェ
ニルエステル0.5 gを酢酸エチル15 mlに溶解し、シ
クロヘキセン1.60 mlおよびパラジウムブラック0.05 gの
存在下、2時間加熱還流した。反応液をろ過し、パラジ
ウムブラックを除いた後、酢酸エチルおよびシクロヘキ
15 センを留去して得られた生成物を、n-ヘキサン/酢酸
エチル系を溶離液としシリカゲルカラムクロマトグラフ
ィーにより精製し、0.20 gの(R)-2-フルオロ-3
-メチルブタン酸・4'-(p-ヒドロキシフェニル)
フェニルエステルを得た(収率54%)。

20 $^1\text{H-NMR}$; ppm

1.12(3H,d), 1.19(3H,d), 2.40(1H,m), 4.98(1H,dd),
6.90(2H,d), 7.17(2H,d), 7.44(2H,d), 7.55(2H,d)。

3-4: (R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸・
4'-(4''-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニ
25 ル)フェニルエステルの合成;

24



実施例 3-1 で合成した 4-n-デシルチオ安息香酸
 5 0.22 g を四塩化炭素 5 ml 中、塩化チオニル 1.28 ml、ジメ
 チルホルムアミド 0.01 g と共に 4 時間加熱還流した後、
 未反応の塩化チオニルおよび四塩化炭素を留去し黄色の
 油状物を得た。次に実施例 3-3 で合成した (R)-2
 -フルオロ-3-メチルブタン酸・4'-(p-ヒドロ
 10 キシフェニル)フェニルエステル 0.19 g をトルエン 5 ml
 に溶かした溶液を加え、更にピリジン 0.60 ml を加え、
 60℃にて 3 時間、次いで室温で一晩攪拌した。

反応終了後、酢酸エチル 30 ml および水 50 ml を加え、
 酢酸エチルを抽出した。更にこの酢酸エチル層を 5 重量
 15 % 塩酸 20 ml、5 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 20
 ml、水 20 ml で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥
 し、酢酸エチルを留去した。これを n-ヘキサン/酢酸
 エチル系を溶離液としてシリカゲルカラムクロマトグラ
 フィーにより精製し、(R)-2-フルオロ-3-メチ
 20 ルブタン酸・4'-(4"-n-デシルチオベンゾイル
 オキシフェニル)フェニルエステル 0.080 g を得た (収
 率 21%)。得られた化合物は NMR により構造を確認
 した。

$^1\text{H}-\text{NMR}$; ppm

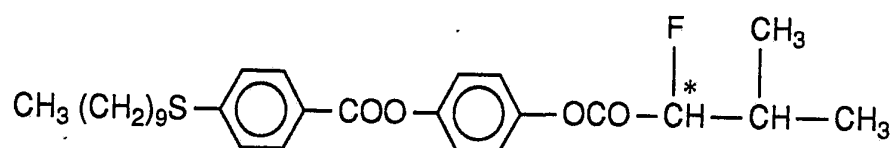
25 0.88 (3H, t), 1.15 (6H, dd), 1.26 (14H, m), 1.70 (2H, m),

25

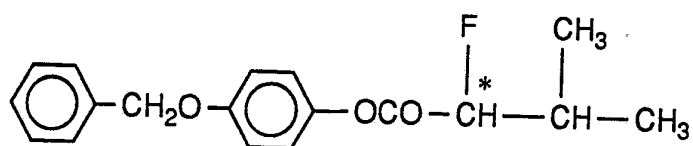
2.40(1H,m), 3.00(2H,t), 4.98(1H,dd), 7.20(2H,d),
7.35(2H,d), 7.60(4H,d), 8.10(2H,d)。

実施例 4

(R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸・4' - n
5 - デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルの合成；



4 - 1 : (R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸・
10 4' - ベンジルオキシフェニルエステルの合成；



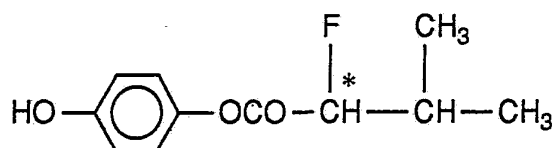
実施例 3 - 2 において 4 - (p - ベンジルオキシフェ
15 ニル) フェノールに代えて、p - ベンジルオキシフェノールを用いて同様の反応を行なった（収率 95%）。得られた (R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸・4' - ベンジルオキシフェニルエステルは NMR により構造を確認した。

20 ^1H - NMR ; ppm

1.12(3H,d), 1.19(3H,d), 2.20(1H,m), 5.08(1H,s),
5.15(2H,dd), 7.00(4H,d), 7.40(5H,m)。

4 - 2 : (R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸・
4' - ヒドロキシフェニルエステルの合成；

26

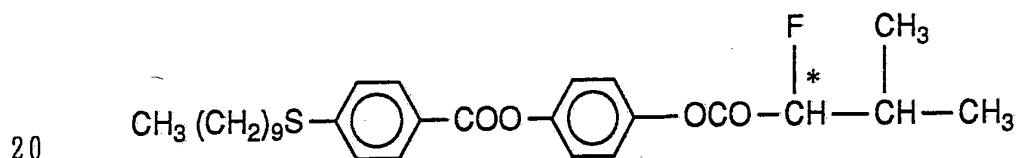


実施例 3-3 において (R) - 2-フルオロ-3-メ
 5 チルブタン酸・4' - (p-ベンジルオキシフェニル)
 フェニルエステルに代えて、(R) - 2-フルオロ-3-
 -メチルブタン酸・4' - ベンジルオキシフェニルエス
 テルを用いて、同様の反応を行なった (収率 46%)。
 得られた (R) - 2-フルオロ-3-メチルブタン酸・
 10 4' - ヒドロキシフェニルエステルは NMR により構造
 を確認した。

^1H -NMR ; p p m

1.12 (3H, d), 1.19 (3H, d), 2.30 (1H, m), 5.10 (1H, dd),
 6.85 (2H, d), 6.95 (2H, d)。

15 4-3 : (R) - 2-フルオロ-3-メチルブタン酸・
 4' - n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステ
 ルの合成 ;



実施例 4-2 で得られた (R) - 2-フルオロ-3-
 メチルブタン酸・4' - ヒドロキシフェニルエステル
 0.3 g と、実施例 3-1 で得た 4-n-デシルチオ安息
 25 香酸 0.37 g をジクロロメタン 3 ml 中 0.31 g のジシクロヘ

27

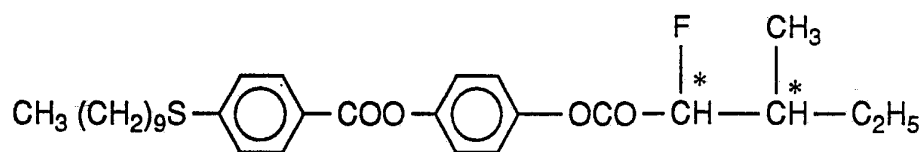
キシルカルボジイミドと0.04 gの4-ピロリジノピリジンを加え、室温で24時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、酢酸エチル10 mlを加え、しばらく攪拌して不溶物をろ過後、n-ヘキサン/酢酸エチル系を溶離液とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、これを80 mlのn-ヘキサンから再結晶し、0.088 gの無色結晶(R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸・4'-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルを得た(収率14%)。

$^1\text{H-NMR}$; ppm

0.87(3H,t), 1.13(8H,d), 1.17(3H,d), 1.27(14H,m),
1.70(2H,m), 2.40(1H,m), 3.00(2H,t), 4.95(1H,dd),
7.20(4H,m), 7.35(2H,d), 8.07(2H,d)。

実施例5

(2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸・4'-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルの合成;



実施例4において(R)-2-フルオロ-3-メチルブタン酸に代えて、実施例2で合成した(2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸を用いて同様の反応を行ない、(2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸・4'-n-デシルチオベンゾイルオキ

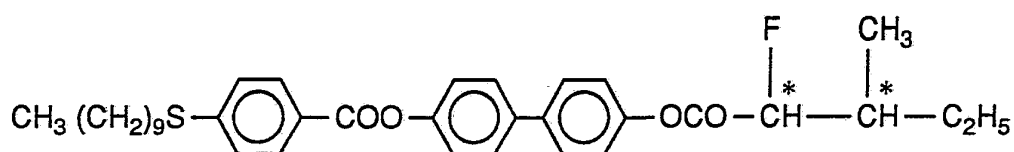
シフェニルエステルを得た。得られた化合物はNMRにより構造を確認した。

^1H -NMR : ppm

0.88(3H,t), 1.03(3H,d), 1.10(3H,d), 1.28(14H,m),
 5 1.60(4H,m), 2.15(1H,m), 3.00(2H,t), 5.13(1H,dd),
 7.20(4H,m), 7.35(2H,d), 8.07(2H,d)。

実施例 6

(2R, 3S) - 2-フルオロ-3-メチルペンタン酸
 ・ 4' - (4'' - n-デシルチオベンゾイルオキシフェ
 10 ニル) フェニルエステルの合成；

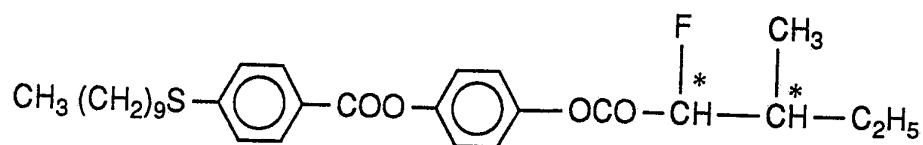


実施例 3 において、(R) - 2-フルオロ-3-メチ
 15 ルブタン酸に代えて、実施例 2 で合成した (2R, 3S
 - 2-フルオロ-3-メチルペンタン酸を用いて同様の
 反応を行ない、(2R, 3S) - 2-フルオロ-3-メ
 チルペンタン酸・4' - (4'' - n-デシルチオベンゾ
 イルオキシフェニル) フェニルエステルを得た。得られ
 20 た化合物の NMR は実施例 3 におけるものと殆ど同様で
 あって、イソブチル基に対応するピークのみ異なるスペ
 クトルが得られた。

実施例 7

(2S, 3S) - 2-フルオロ-3-メチルペンタン
 25 酸・4' - n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエ

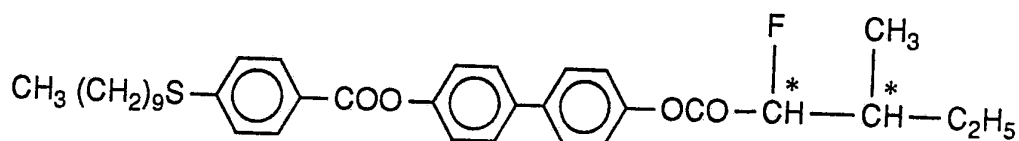
ステルの合成



- 5 実施例 2 において、L-イソロイシンに代え D-アロイソロイシンを用い同様の方法で (2S, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸を合成した。次に、この化合物を実施例 5 の (2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸に代えて同様の反応を行ない、
- 10 (2S, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸・4'-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルを得た。

実施例 8

- (2S, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン
- 15 酸・4'-(4"-n-デシルチオベンゾイルオキシフェニル)フェニルエステルの合成



- 20 実施例 2 において、L-イソロイシンに代え D-アロイソロイシンを用い同様の方法で (2S, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸を合成した。次に、この化合物を実施例 6 の (2R, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸に代えて同様の反応を行ない、
- 25 (2S, 3S)-2-フルオロ-3-メチルペンタン酸

30

・ 4' - (4'' - n - デシルチオベンゾイルオキシフェ
ニル) フェニルエステルを得た。

実施例 3 ~ 8 で得られたアルキルチオ安息香酸誘導体
の相転移温度、自発分極および応答速度の測定結果を表

5 1 に示す。

10

15

20

25

表 1

実施例	R ₁	m	R ₂	相転移温度 (°C)	自発分極 ¹⁾ /nC cm ⁻²	応答速度 ¹⁾ /μsec
3	C ₁₀ H ₂₁	2	CH(CH ₃) ₂	Cry ↔ S _X ↔ Sc* ↔ S _A ↔ Iso 100 118 136 160	ND	ND
4	C ₁₀ H ₂₁	1	CH(CH ₃) ₂	Cry ↔ Iso 84	ND	ND
²⁾ 5	C ₁₀ H ₂₁	1	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cry ↔ Iso 80	ND	ND
²⁾ 6	C ₁₀ H ₂₁	2	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cry ↔ S _X ↔ Sc* ↔ S _A ↔ Ch ↔ Iso 107 116 143 160 161	70	3.3
³⁾ 7	C ₁₀ H ₂₁	1	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cry ↔ Iso 84	ND	ND
³⁾ 8	C ₁₀ H ₂₁	2	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cry ↔ Sc* ↔ S _A ↔ Iso 97 132 147	70	3.0

* Sc* ↔ S_A の相転移温度より10℃低い温度で測定した。

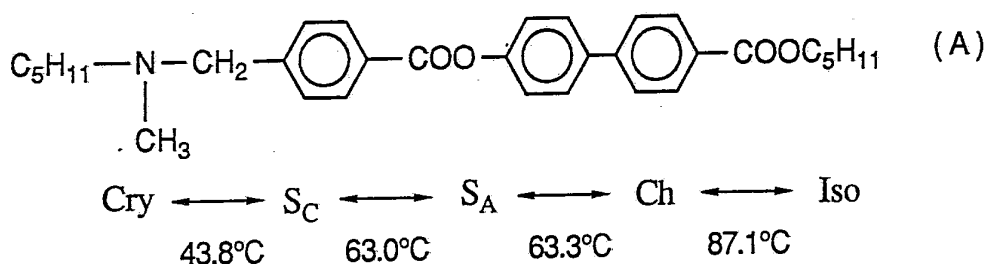
2) R² 基の結合している不斉炭素の立体配置はR体である。

3) R² 基の結合している不斉炭素の立体配置はS体である。

ND: 測定せず。

実施例 9

実施例 4 で得た (R) - 2 - フルオロ - 3 - メチルブタン酸・4' - n - デシルチオベンゾイルオキシフェニルエステルと下記式 (A)



10

に示す S_c 相を有する光学活性でないアミン系液晶を任意の割合で混合し、相転移温度を測定し図 1 に示す相転移の図を得た。これらの液晶組成物は、広い温度範囲で S_c^{*} 相を示した。実施例 3, 5, 6 の化合物においても同様な液晶組成物の相転移が行なわれることがわかった。

15

実施例 10

前記実施例 9 に記載のアミン系液晶 (A) 90 重量% に対して、それぞれ実施例 4, 5, 6 の化合物を 10 重量% 添加した液晶組成物を調製し、実施例 9 で述べたセルを用い 30 V_{pp}、50 Hz の短形波を印加し自発分極、応答速度を測定した。すべて明瞭な明暗のスイッチングを示した。これらの組成物の相転移温度、自発分極および応答速度を表 2 に示す。

25

表 2

混合用液晶	相転移温度 (°C)	自発分極 ¹⁾ /nC cm ⁻²	応答速度 ¹⁾ /μsec
実施例 4	Cry $\longleftrightarrow$ Sc* $\longleftrightarrow$ S _A $\longleftrightarrow$ Ch $\longleftrightarrow$ Iso 36 69 70 80	13	120
実施例 5	Cry $\longleftrightarrow$ Sc* $\longleftrightarrow$ S _A $\longleftrightarrow$ Ch $\longleftrightarrow$ Iso 42 58 59 76	14	185
実施例 6	Cry $\longleftrightarrow$ Sc* $\longleftrightarrow$ S _A $\longleftrightarrow$ Ch $\longleftrightarrow$ Iso 38 62 64 86	11	145

組成物 ベース液晶：アミン系液晶 (A) 90重量%

 混合用液晶：実施例4～6 10重量%

1) Sc* $\longleftrightarrow$ S_A の相転移温度より10℃低い温度で測定した。

表1より実施例3、6および8の化合物は、幅広い温度範囲で液晶相を示しS_c*相も有することがわかる。

実施例4、5および7の化合物は、単独では液晶性を示さないが、これをS_c相を持つ液晶に加えることによって、S_c*相を発現する光学活性な混合用液晶となり得る。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したように、本発明は、物理化学的に安定で幅広い温度範囲で強誘電性を有するアルキルチオ安息香酸誘導体の光学活性基に、炭素フッ素原子間の大きな双極子モーメントを有するフッ素化アルキル基を導入した光学活性なフッ素化アルキル基を有するアルキルチオ安息香酸誘導体を提供したものである。

本発明の化合物では、ベンゼン環に近いカルボニル基

34

の隣の不斉炭素部に電気陰性度の大きなフッ素原子を導入することにより分子の短軸方向の双極子モーメントが増大し、更にチオエーテルを有するアルキルチオ安息香酸骨格を用いることにより、既知のエーテル結合と同様の広い温度範囲での強誘電性と低粘性化の発現効果を示す。

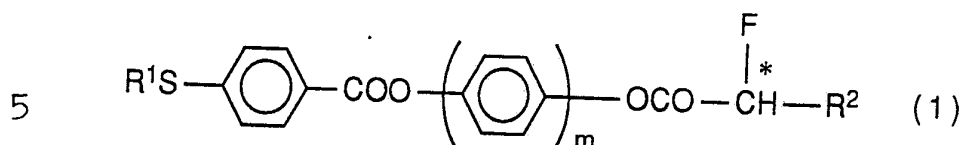
本発明の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体は大きな自発分極を持ち、かつ低い温度で幅広い S_C^* 相を有し、物理化学的に安定であり、単独あるいは他の液晶と混合することによって広範な温度領域において強誘電性を呈する。特に、自発分極の値が十分に大きいので、実用的な液晶組成物を得るために種々の他のスメクチック C 相を有する（キラルであってもなくともよい。）液晶と混合して液晶組成物として S_C^* 相を有する強誘電性液晶組成物とするための混合用液晶としても有用である。

従って、本発明によれば実用温度領域において高速応答性を有する電気光学液晶表示素子の材料として有用な新規な化合物を工業的に有利に提供できる。

35

請求の範囲

1) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表わし、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表わし、 m は 1 または 2 を表わす。)

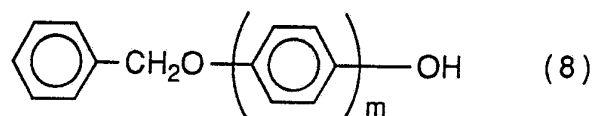
10 示される光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体。

2) 一般式(7)

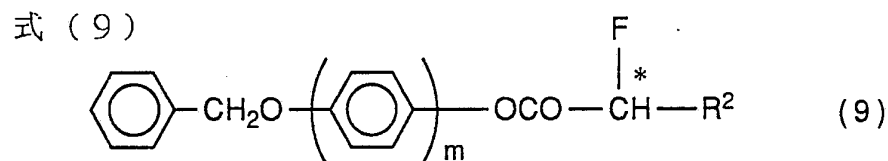


15 (式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表わす。)

示される 2-フルオロカルボン酸と一般式(8)



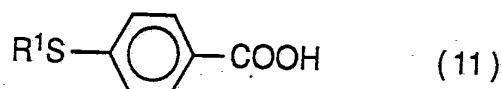
20 (式中、 m は 1 または 2 を表わす。)で示される(p-ベンジルオキシ)フェノール誘導体を反応させて、一般



36

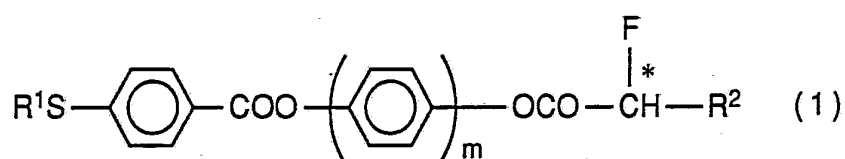
(式中、 R^2 および m は前記と同じ意味を表わす。) で示される 2-フルオロカルボン酸・(p-ベンジルオキシ)フェノール誘導体エステルとし、脱ベンジルし、ついで一般式 (11)

5



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表わす。) で示されるアルキルチオ安息香酸と反応させることを特徴とする一般式 (1)

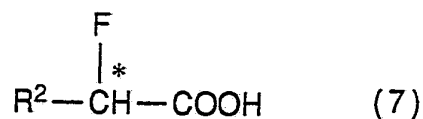
10



15

(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ意味を表わす。) で示される光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体の製造法。

3) 一般式 (7)



20

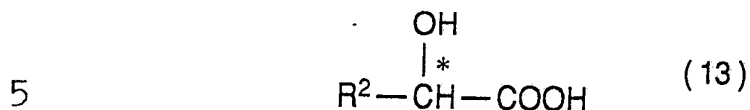
(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表わす。) で示される 2-フルオロカルボン酸が、一般式 (12)



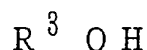
25

37

(式中、 R^2 は前記と同じ意味を表わす。) で示される光学活性 α -アミノ酸に亜硝酸を作用させて一般式 (13)



(式中、 R^2 は前記と同じ意味を表わす。) で示される2-ヒドロキシカルボン酸とし、一般式



10 (式中、 R^3 は低級アルキル基を表わす。)

で示される低級アルコールによりカルボン酸をエステルとした後、トリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) を加えてヒドロキシ基をトリフルオロメタンスルホン酸エステルとし、テトラアルキルアンモニウムフルオリドを加え、一般式 (14)



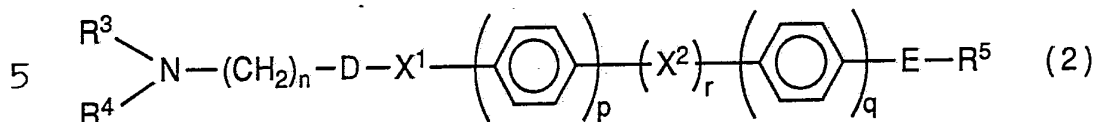
(式中、 R^2 および R^3 は前記と同じ意味を表わす。)

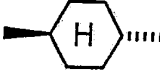
20 で示される2-フルオロカルボン酸エステルとし、さらにアルカリ性条件下で加水分解して得られたものである請求の範囲2に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体の製造法。

4) 請求の範囲1に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とす
25

る液晶組成物。

5) 請求の範囲 1 に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体と一般式 (2)

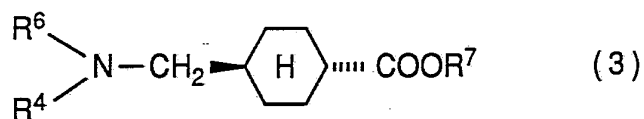


(式中、D は  または  を表わし、

X^1 および X^2 は同じでも異なってもよく、それぞれ
10 ーCOOーまたはーOCOーを表わし、E はーOーまたはーCOOーを表わし、 R^3 および R^5 は同じでも異なってもよく、それぞれ直鎖または分岐の炭素数 1
～18 のアルキル基を表わし、 R^4 は水素またはメチル基を表わし、n および r は 0 または 1 の数であり、p
15 および q は 1 または 2 の数である。但し、r が 0 のときは $p = q = 1$ であり、r が 1 のときは p と q は同時に 2 とはならない。)

で示される化合物の少なくとも 1 種を含有する液晶組成物。

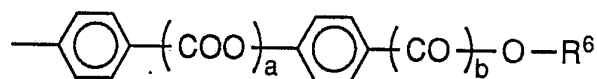
20 6) 請求の範囲 1 に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体と一般式 (3)



25 (式中、 R^6 はハロゲン原子で置換されていてもよい、

39

炭素数 1 ～ 16 の直鎖または分岐の飽和または不飽和の炭化水素残基を表わし、 R^7 は

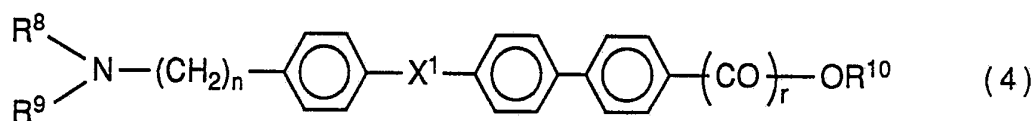


5

であり、 a 、 b はそれぞれ 0 または 1 であり、他の記号は請求の範囲 5 の記載と同じ意味を表わす。)

で示される化合物の少なくとも 1 種を含有する請求の範囲 4 または 5 に記載の液晶組成物。

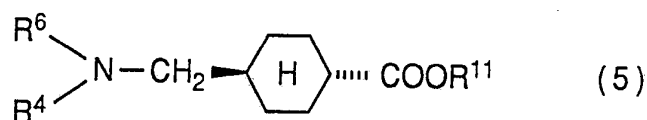
10 7) 請求の範囲 1 に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体と一般式 (4)



15 (式中、 R^8 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の直鎖アルキル基を表わし、 R^9 は水素、メチル基またはエチル基を表わし、 R^{10} は炭素数 1 ～ 20 の直鎖アルキル基を表わし、他の記号は請求の範囲 5 の記載と同じ意味を表わす。)

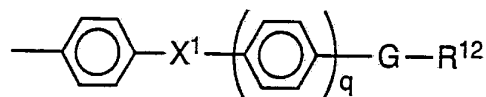
20 で示される化合物の少なくとも 1 種を含有する請求の範囲 4 または 5 に記載の液晶組成物。

8) 請求の範囲 1 に記載のアルキルチオ安息香酸誘導体と一般式 (5)



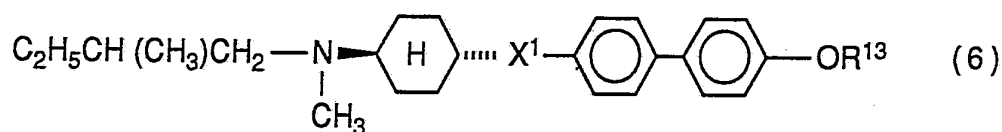
25

(式中、 R^{11} は



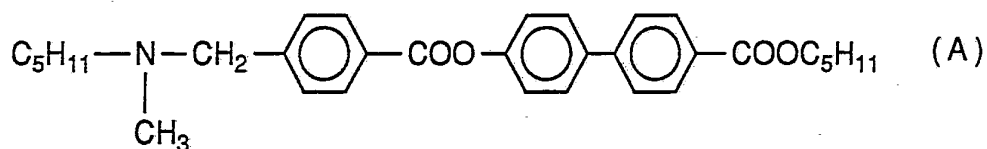
5 であって、 G は $\text{---} \text{O} \text{C} \text{O} \text{---}$ 、 $\text{---} \text{C} \text{O} \text{O} \text{---}$ または $\text{---} \text{O} \text{---}$ を表わし、 R^{12} は炭素数1～16のアルキル基を表わし、他の記号は請求の範囲5の記載と同じ意味を表わす。)で示される化合物の少なくとも1種を含有する請求項の範囲4または5に記載の液晶組成物。

10 9) 請求の範囲1に記載の光学活性アルキルチオ安息香酸誘導体と一般式(6)



15 (式中、 R^{13} は炭素数5～16のアルキル基を表わし、他の記号は請求の範囲5の記載と同じ意味を表わす。)で示される化合物の少なくとも1種を含有する請求の範囲4または5に記載の液晶組成物。

10) 少なくとも請求項1に記載の光学活性アルキル
20 チオ安息香酸誘導体と次式(A)



で示されるアミン系液晶とからなる液晶組成物。

25 11) 請求の範囲4に記載の光学活性液晶組成物を使

41

用して構成されることを特徴とする光スイッチング素子。

5

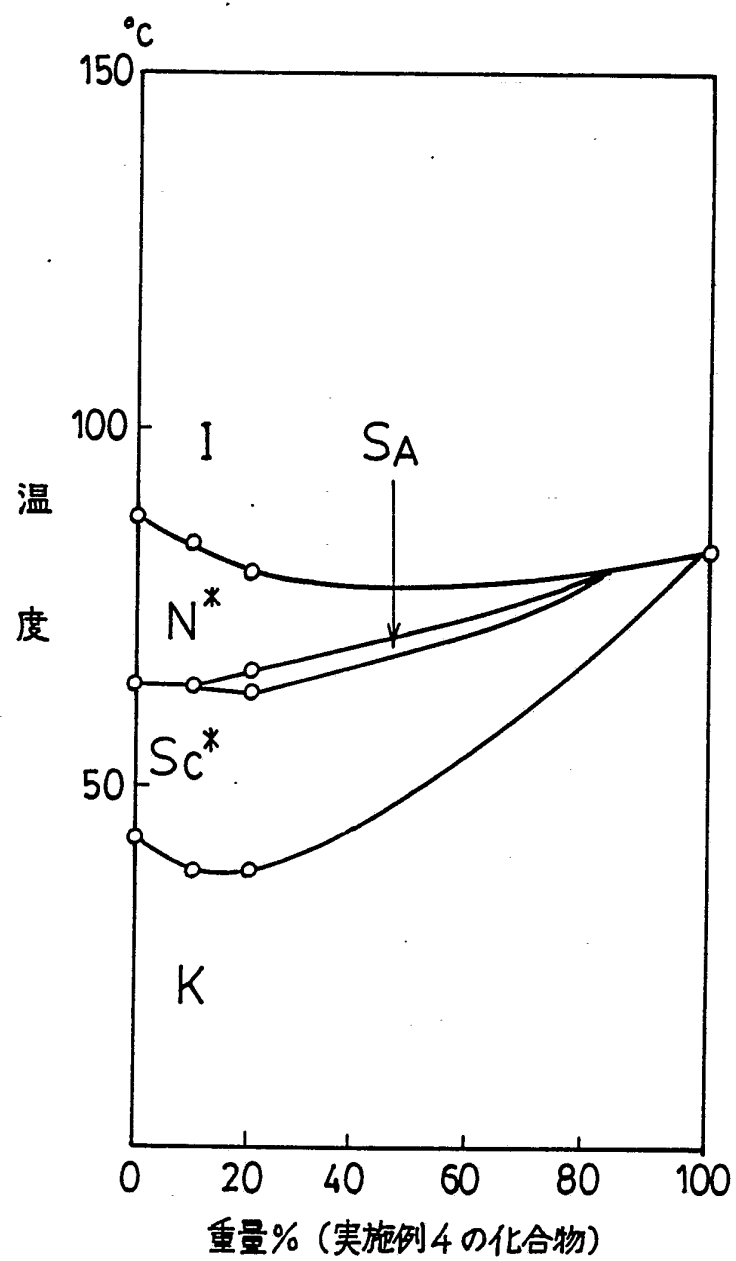
10

15

20

25

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01105

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C07C323/62, C07C319/20, C09K19/20, C09K19/46, G02F1/13		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C323/62, C07C319/20, C09K19/20, C09K19/46, G02F1/13	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
PY	JP, A, 4-66557 (Nippon Mining Co., Ltd.), March 2, 1992 (02. 03. 92), Claims 1 to 3, lines 3 to 10, lower right column, page 1, upper right column, page 4 (Family: none)	1-11
PY	JP, A, 3-275651 (Nippon Mining Co., Ltd.), December 6, 1991 (06. 12. 91), Claims 1 to 3, lines 3 to 10, lower right column, page 1, line 3, upper left column to line 17, upper right column, page 4 (Family: none)	1-11
PY	JP, A, 4-13648 (Sony Corp.), January 17, 1992 (17. 01. 92), Claims 1 to 3, line 19, lower left column, page 1 to line 7, upper left column, page 2, example 5 (Family: none)	1-11
PY	JP, A, 3-218338 (Showa Denko K.K.), September 25, 1991 (25. 09. 91), Claims 1, 3 (Family: none)	5, 6, 8, 9
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
November 2, 1992 (02. 11. 92)		December 1, 1992 (01. 12. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

PY	JP, A, 4-41468 (Showa Denko K.K.), February 12, 1992 (12. 02. 92), Claims 1, 3	5, 6, 8
PY	JP, A, 3-284656 (Showa Denko K.K.), December 16, 1991 (16. 12. 91), Claims 1, 4	5, 7, 10
PY	JP, A, 3-251554 (Nippon Mining Co., Ltd.), November 11, 1991 (11. 11. 91), Claims 1 to 3, lines 3 to 11, lower right column, page 1 & EP, A1, 427166	1-11
Y	DE, A1, 3915698 (Merck Patent GmbH),	1-11

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

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

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

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

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

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	November 15, 1990 (15. 11. 90), Line 26, page 9 to line 3, page 10 (Family: none)	
Y	Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 11, (1990), N. Shiratori et al., "Effect of Core Structure on Spontaneous Polarization in New Ferroelectric Liquid Crystals with a Fluorinated Chiral Part", L2086-L2088	1-4, 11
Y	Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 199, (1991), N. Shiratori et al., "New Ferroelectric Liquid Crystals Having 2-Fluoro-2-Methyl	1-11

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

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

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

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

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

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	Alkanoyloxy Group", P. 129-140	
Y	Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 204, (1991), S. Arakawa et al., "Synthesis of Fluorine- Containing Ferroelectric Liquid Crystals", P. 15-25	1-11
Y	JP, A, 3-109352 (Takeda Chemical Industries, Ltd., and another), May 9, 1991 (09. 05. 91), Claims 1 to 6, line 12, upper left column to line 15, upper right column, page 6, example 24, lines 1 to 9, lower right column, page 28 (Family: none)	1-11

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

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

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

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

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

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 1-121244 (Canon Inc.), May 12, 1989 (12. 05. 89), Claims 1 to 3, lines 14 to 19, upper left column, page 3, example 2 (Family: none)	1-11
PY	JP, A, 3-203987 (Sony Corp.), September 5, 1991 (05. 09. 91), Claims 1 to 3, example 1 (Family: none)	1, 4-10
Y	JP, A, 2-250853 (Sony Corp.), October 8, 1990 (08. 10. 90), Claims 1 to 3, example 1, lines 9 to 16, upper right column, page 7 (Family: none)	1-11

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

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

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

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

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

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

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

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/01105

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C07C323/62, C07C319/20, C09K19/20, C09K19/46, G02F1/13		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C07C323/62, C07C319/20, C09K19/20, C09K19/46, G02F1/13	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
PY	JP, A, 4-66557 (日本鉱業株式会社), 2. 3月. 1992 (02. 03. 92), 特許請求の範囲第1-3項, 第1頁右下欄第3-10行, 第4頁右上欄, (ファミリーなし)	1-11
PY	JP, A, 3-275651 (日本鉱業株式会社), 6. 12月. 1991 (06. 12. 91), 特許請求の範囲第1-3項, 第1頁右下欄第3-10行, 第4頁左上欄第3行-右上欄第17行, (ファミリーなし)	1-11
PY	JP, A, 4-13648 (ソニー株式会社), 17. 1月. 1992 (17. 01. 92), 特許請求の範囲第1-3項, 第1頁左下欄第19行-第 2頁左上欄第7行, 実施例5, (ファミリーなし)	1-11
PY	JP, A, 3-218338 (昭和電工株式会社),	5, 6, 8, 9
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
02. 11. 92	01. 12. 92	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 9 1 6 0
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	塚 中 哲 雄 一®

第2ページから続く情報

	(Ⅲ欄の続き)	
	25. 9月. 1991 (25. 09. 91), 特許請求の範囲第1, 3項, (ファミリーなし)	
PY	JP, A, 4-41468 (昭和電工株式会社), 12. 2月. 1992 (12. 02. 92), 特許請求の範囲第1, 3項	5, 6, 8
PY	JP, A, 3-284656 (昭和電工株式会社), 16. 12月. 1991 (16. 12. 91), 特許請求の範囲第1, 4項	5, 7, 10

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

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

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

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

追加手数料異議の申立てに関する注意

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

III. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の※ カテゴリ	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
PY	JP, A, 3-251554 (日本鉱業株式会社), 11. 11月. 1991 (11. 11. 91), 特許請求の範囲第1-3項, 第1頁右下欄第3-11行 & EP, A1, 427166	1-11
Y	DE, A1, 3915698 (Merck Patent GmbH), 15. 11月. 1990 (15. 11. 90), 第9頁第26行-第10頁第3行, (ファミリーなし)	1-11
Y	Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 11, (1990) N. Shiratori, et. al. 「Effect of Core Structure on Spontaneous Polarization in New Ferroelectric Liquid Crystals with a Fluorinated Chiral Part」, L2086-L2088	1-4, 11
Y	Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 199, (1991) N. Shiratori, et. al. 「New Ferroelectric Liquid Crystals Having 2-Fluoro-2-Methyl Alkanoyloxy Group」, P. 129-140	1-11
Y	Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 204, (1991) S. Arakawa, et. al. 「Synthesis of Fluorine- Containing Ferroelectric Liquid Crystals」, P. 15-25	1-11
Y	JP, A, 3-109352 (武田薬品工業株式会社 外1名), 9. 5月. 1991 (09. 05. 91), 特許請求の範囲第1-6項, 第6頁左上欄第12行-右 上欄15行, 実施例24, 第28頁右下欄第1-9行, (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, A, 1-121244 (キヤノン株式会社), 12. 5月. 1989 (12. 05. 89), 特許請求の範囲第1-3項, 第3頁左上欄第14-19 行, 実施例2, (ファミリーなし)	1-11
PY	JP, A, 3-203987 (ソニー株式会社), 5. 9月. 1991 (05. 09. 91), 特許請求の範囲第1-3項, 実施例1, (ファミリーなし)	1, 4-10
Y	JP, A, 2-250853 (ソニー株式会社), 8. 10月. 1990 (08. 10. 90), 特許請求の範囲第1-3項, 実施例1, 第7頁右上欄第 9-16行, (ファミリーなし)	1-11