(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3851992号
(P3851992)
(45)発行日　平成18年11月29日(2006.11.29)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 249/16	(2006.01)	C07C	249/16	
C07C 251/88	(2006.01)	C07C	251/88	
C09K 19/24	(2006.01)	C09K	19/24	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300
G02F 1/13	(2006.01)	G02F	1/13	500

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-221213
(22)出願日　平成8年8月22日(1996.8.22)
(65)公開番号　特開平10-59919
(43)公開日　平成10年3月3日(1998.3.3)
審査請求日　平成15年8月21日(2003.8.21)

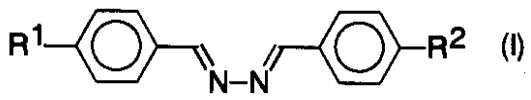
(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　竹原　貞夫
千葉県佐倉市春路２－２３－１６
(72)発明者　根岸　真
東京都大田区多摩川１－２２－１２
(72)発明者　高津　晴義
東京都東大和市仲原３－６－２７

審査官　中野　孝一

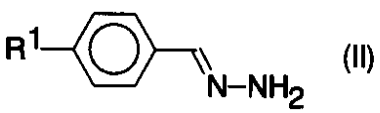
最終頁に続く

(54)【発明の名称】非対称アジン類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）
【化１】

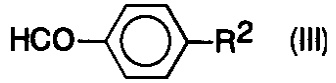


（式中、R^1及びR^2は互いに相異なって、置換されていてもよい炭素原子数１０未満のアルキル基又はアルコキシル基、あるいはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子のハロゲン原子、あるいはシアノ基を表す。）で表される化合物の製造方法であって、一般式（ＩＩ）
【化２】



（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物及び一般式（ＩＩＩ）

【化３】



（式中、R^2は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物を、アミン類の存在下に反応させることを特徴とする化合物の製造方法。

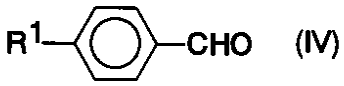
【請求項２】

請求項１記載のアミン類が、トリアルキルアミンであることを特徴とする一般式（Ｉ）の化合物の製造方法。

【請求項３】

請求項１又は２記載の一般式（ＩＩ）の化合物が、一般式（ＩＶ）

【化４】



（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物を過剰のヒドラジン又はその水和物と反応させ、水洗により過剰のヒドラジンを除去し、アミン類を添加した後、溶媒を溜去することにより得られるものであることを特徴とする一般式（Ｉ）の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機電子材料や医農薬、特に電気光学的液晶表示用ネマチック液晶材料として有用な非対称アジン類の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

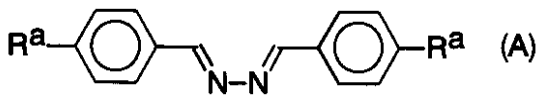
液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサー、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにＴＮ（捩れネマチック）型、ＳＴＮ（超捩れネマチック）型、ＤＳ（動的光散乱）型、ＧＨ（ゲスト・ホスト）型あるいはＦＬＣ（強誘電性液晶）等があり、また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、さらに単純マトリックス方式、最近ではアクティブマトリックス方式が実用化されている。これらの表示方式や駆動方式に応じて、液晶材料としても種々の特性が要求されており、このためこれまでにも非常に多くの液晶化合物が合成されている。

【０００３】

こうした液晶化合物の中で一般式（Ａ）

【０００４】

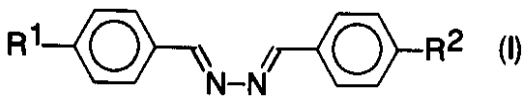
【化５】



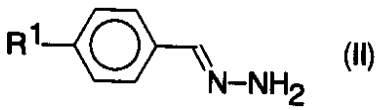
【０００５】

（式中、R^aはアルキル基又はアルコキシル基を表す。）で表されるアジン誘導体は比較的古くから知られており、(i)液晶相上限温度が高い。(ii)高速応答が可能。(iii)製造が容易かつ安価である。等の特性を有する優れた液晶材料である。しかしながら、この（Ａ）の化合物はその融点が高く、他の液晶化合物との相溶性が悪いという問題点があった。

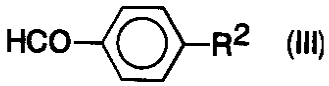
【０００６】
この問題点を改善した化合物として、特開昭５４－８７６８８号公報に一般式（Ｉ）
【０００７】
【化６】



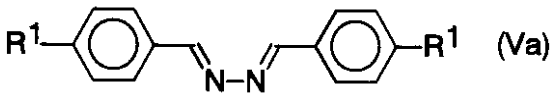
【０００８】
（式中、R^1及びR^2は互いに相異なって、置換されていてもよい炭素原子数１０未満のアルキル基又はアルコキシル基、あるいはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子のハロゲン原子、あるいはシアノ基を表す。）で表される化合物を含む非対称アジン類が報告されている。
【０００９】
この（Ｉ）の化合物は（Ａ）の化合物と比較して融点が低く、他の液晶化合物との相溶性にも優れる。また、その液晶相上限温度は（Ａ）の化合物と同程度である。さらに、R^1又はR^2としてシアノ基やハロゲン原子のような極性基の導入が可能であるため、いわゆるＰ型の液晶化合物を得ることもでき、低い閾値電圧が要求される場合にも有効であるといった優れた特性を有する。
【００１０】
しかしながら、（Ｉ）の化合物はその製造に関しては問題点がないわけではない。上記の特開昭５４－８７６８８号公報には、（Ｉ）の化合物の一般的な製造方法が述べられているのみで具体的な製造実施例の記載はないが、それによると一般式（ＩＩ）
【００１１】
【化７】



【００１２】
（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表されるヒドラゾンに一般式（ＩＩＩ）
【００１３】
【化８】



【００１４】
（式中、R^2は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表されるベンズアルデヒド誘導体を反応させることにより（Ｉ）の化合物を調製している。
ところが、実際には反応中、あるいは後処理中において、不均化が生じ目的とする（Ｉ）の化合物以外に、一般式（Ｖａ）
【００１５】
【化９】

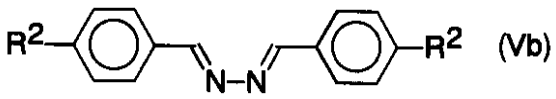


【００１６】

（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）あるいは一般式（Ｖｂ）

【００１７】

【化１０】



【００１８】

（式中、R^2は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）等のいわゆる対称アジン類が相当量副成する。また、（ＩＩ）のヒドラゾンの調製に際し、後処理の過程で（Ｖａ）の対称アジン類が精製することも多い。これらの対称アジン類は、前述の（Ａ）の化合物と同様に結晶性が良く融点が高いので、再結晶により分離除去することが困難であることが多い。さらに他の液晶化合物との相溶性が悪いのでこれらを分離せずに用いると組成物中で分離析出する危険性が高い。特にR^1又はR^2として、シアノ基やハロゲン原子を用いた場合には、その特性も大幅に低下するので大きな問題となる。

【００１９】

従って、一般式（Ｉ）の化合物を実際に使用するためには、（Ｖａ）や（Ｖｂ）のような対称アジン類を含まないことが望ましく、そのために、これらの対称アジン類を副成しないような製造方法が求められる。

【００２０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、上記の目的に応じるため、一般式（Ｉ）で表される非対称アジン類の製造に際し、対称アジン類等の副生成物が極めて少なく、反応収率が高い新規製造方法を提供する。

【００２１】

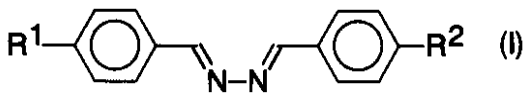
【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、

１．　一般式（Ｉ）

【００２２】

【化１１】

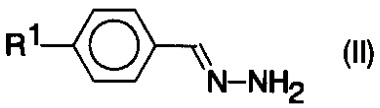


【００２３】

（式中、R^1及びR^2は互いに相異なって、置換されていてもよい炭素原子数１０未満のアルキル基又はアルコキシル基、あるいはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子のハロゲン原子、あるいはシアノ基を表す。）で表される化合物の製造方法であって、一般式（ＩＩ）

【００２４】

【化１２】

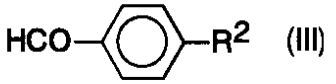


【００２５】

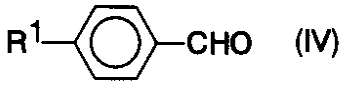
（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物及び一般式（ＩＩＩ）

【００２６】

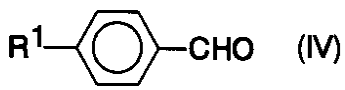
【化１３】



【００２７】
（式中、R^2は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物を、アミン類の存在下に反応させることを特徴とする化合物の製造方法。
２．　上記１記載のアミン類が、トリアルキルアミンであることを特徴とする一般式（Ｉ）の化合物の製造方法。
３．　上記１又は２記載の一般式（ＩＩ）の化合物が、一般式（ＩＶ）
【００２８】
【化１４】



【００２９】
（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表される化合物を過剰のヒドラジン又はその水和物と反応させ、水洗により過剰のヒドラジンを除去し、アミン類を添加した後、溶媒を溜去することにより得られるものであることを特徴とする一般式（Ｉ）の化合物の製造方法。
を前記課題の解決手段として見出した。
【００３０】
【発明の実施の形態】
以下の本発明の非対称アミン類の製造方法の一例について説明する。
アミン類としては２級アミンあるいは３級アミンが好ましく、３級アミンが特に好ましい。さらに３級アミンとしてはトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン等の芳香族アミン、ピリジン等の環状アミン類等が用いられるが、トリエチルアミン等のトリアルキルアミンが特に好ましい。
【００３１】
アミンの使用量は（ＩＩ）のヒドラゾンに対して0.1～20モル量が好ましく、0.5～10モル量がさらに好ましい。
これらアミン類は、（ＩＩ）のヒドラゾンと（ＩＩＩ）のベンズアルデヒドとを反応させる際に系内に添加してもよいが、ヒドラゾン（ＩＩ）を調製する際に、その後処理の段階で加え、アミンを含んだ（ＩＩ）のヒドラゾンと（ＩＩＩ）のベンズアルデヒドを反応させても良く、この方法がより好ましい。即ち、一般式（ＩＶ）
【００３２】
【化１５】



【００３３】
（式中、R^1は一般式（Ｉ）におけると同じ意味を表す。）で表されるベンズアルデヒド誘導体をエタノール等の溶媒中で大過剰のヒドラジンと反応させて、（ＩＩ）のヒドラゾンを調製し、反応終了後ジクロロメタン等の水に不溶の溶媒を加え、水洗を繰り返して過剰のヒドラジンを除去する。溶媒の大半を溜去後、必要に応じてアミンを追加し、エタノール等の溶媒中で（ＩＩＩ）のベンズアルデヒドを加え反応させる。この反応は冷却下に、あるいは加熱下に行ってもよいが、通常は室温付近で実施することが好ましい。反応終了後は同様にジクロロメタン等の水に不溶の溶媒を加え、水洗を繰り返した後、溶媒を溜

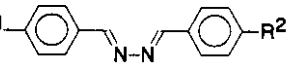
去し、メタノール等の溶媒から再結晶して精製する。また、必要に応じて塩基性アルミナによるカラムクロマトグラフィーを用いて、精製することも好ましい。

【００３４】

本発明の製造法に基づき、実際に製造された一般式（Ｉ）のアジン誘導体の例をその純度、相転移温度とともに第１表に掲げる。

【００３５】

【表１】

第１表　一般式  (I)　で表される化合物の相転移温度

No.	R^1	R^2	純度	相転移温度
I-1	$n\text{-}C_3H_7$	CH_3	97%	Cr 68.5 N 102 I
I-2	$n\text{-}C_3H_7$	C_2H_5	97%	Cr 62 N 95.5 I
I-3	C_2H_5	F	100%	Cr 63.5 N 68 I
I-4	$n\text{-}C_3H_7$	F	100%	Cr 70.5 N 96.5 I
I-5	$n\text{-}C_4H_9$	F	100%	Cr 56.5 N 84 I

【００３６】

表中、Ｃｒは結晶相を、Ｎはネマチック相を、またＩは等方性液体相をそれぞれ表す。純度はアルミナ（塩基性）カラムクロマトグラフィーの後、２倍量（ｍＬ／ｇ）のメタノールから２回再結晶させて得られた精製物の純度であり、（Ｉ－１）及び（Ｉ－２）の如く１００％に満たない化合物における不純物はすべて副成した対称系のアジン誘導体である。また、相転移温度は「℃」である。

【００３７】

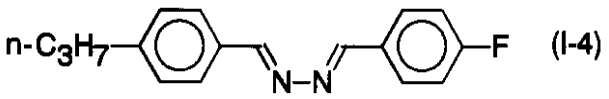
第１表からわかるように、本発明の製造方法を用いることにより、R^1及びR^2がともにアルキル基の場合でも９７％、一方がフッ素原子の場合では１００％もの高い純度で一般式（Ｉ）の化合物が容易に製造できる。

【００３８】

これに対して、アミンを用いない他は同様にして（Ｉ－４）

【００３９】

【化１６】



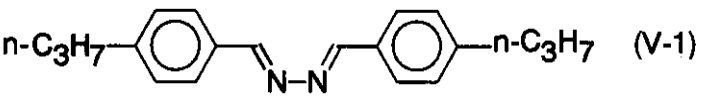
(I-4)

【００４０】

の化合物を製造したところ、その純度は８８％にすぎず、対称系である（Ｖ－１）

【００４１】

【化１７】

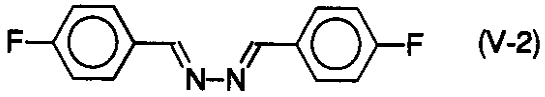


(V-1)

【００４２】

を８％及び（Ｖ－２）

【００４３】
【化１８】



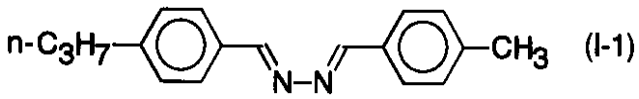
【００４４】
を４％含有していた。これらの対称系アジン誘導体の中で、特に（Ｖ－２）は液晶性が悪く、さらに他の液晶化合物との相溶性が悪いため、析出を生じやすいという大きな問題点を有している。

【００４５】
従って、本発明の製造方法を用いることにより、これらの対称系のアジン誘導体を完全に除去あるいは低減できるので、一般式（Ｉ）の非対称アジン誘導体の製造方法として、非常に実用的であることがわかる。

【００４６】
【実施例】
以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００４７】
化合物の構造は、核磁気共鳴スペクトル（ＮＭＲ）、質量スペクトル（ＭＳ）及び赤外吸収スペクトル（ＩＲ）により確認し、純度の測定はキャピラリーガスクロマトグラフにより行った。
（実施例１）　１－（４－プロピルベンジリデン）－２－（４－メチルベンジリデン）ヒドラジン（第１表中のＮｏ．（Ｉ－１）の化合物）の合成

【００４８】
【化１９】

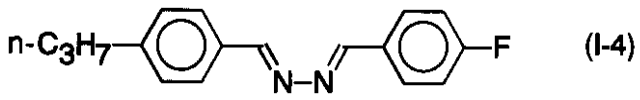


【００４９】
ヒドラジン１水和物１２０ｇに４－プロピルベンズアルデヒド３０ｇをエタノール１５０ｍＬに溶解して加え、室温で４０分間攪拌した。ジクロロメタン３００ｍＬを加えた後、２００ｍＬの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で３回洗滌した。トリエチルアミン１５ｍＬを加えた後、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥させた。減圧下に溶媒を溜去し、トリエチルアミン１５ｍＬを追加し、エタノール１２０ｍＬ及び４－メチルベンズアルデヒド２４．３ｇを加え、室温でさらに８時間攪拌した。ジクロロメタン３００ｍＬを加え、２００ｍＬの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で３回洗滌後、減圧下に溶媒を溜去した。残渣をアルミナ（塩基性）カラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン）を用いて精製し、さらに１００ｍＬのメタノールから２回再結晶させて、１－（４－プロピルベンジリデン）－２－（４－メチルベンジリデン）ヒドラジン１７．９ｇを得た。この化合物の純度は９７％で各１．５％の１，２－ビス（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジン及び１，２－ビス（４－メチルベンジリデン）ヒドラジンを含有していた。
（比較例１）
実施例１においてトリエチルアミンを用いないこと以外は、実施例１と全く同様にして１－（４－プロピルベンジリデン）－２－（４－メチルベンジリデン）ヒドラジンを合成したところ、再結晶精製後の純度は８６％にすぎず、６％の１，２－ビス（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジン及び８％の１，２－ビス（４－メチルベンジリデン）ヒドラジンを含有していた。
（実施例２）　１－（４－フルオロベンジリデン）－２－（４－プロピルベンジリデン）

ヒドラジン（第１表中のＮｏ．（Ｉ－４）の化合物）の合成

【００５０】

【化２０】



【００５１】

実施例１において、４－メチルベンズアルデヒドに換えて、４－フルオロベンズアルデヒドを用いた以外は実施例１と同様にして、１－（４－フルオロベンジリデン）－２－（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジンを合成した。反応終了時の純度は９４．２％で１，２－ビス（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジン５．１％及び１，２－ビス（４－フルオロベンジリデン）ヒドラジン０．７％を含有していた。これをアルミナ（塩基性）カラムクロマトグラフィー及び再結晶で精製した後の純度は１００％であり、対称系のアジン類は含まれていなかった。

（比較例２）

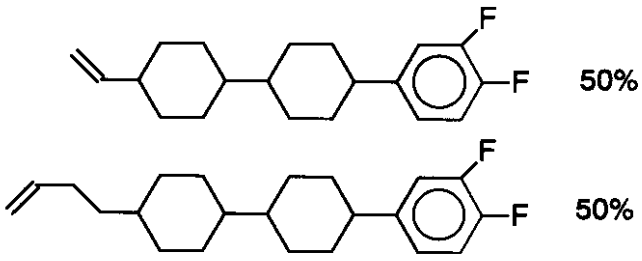
実施例２においてトリエチルアミンを用いないこと以外は、実施例２と全く同様にして、１－（４－フルオロベンジリデン）－２－（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジンを合成した。反応終了時の純度は６０．０％にすぎず、１，２－ビス（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジンを２３．２％及び１，２－ビス（４－フルオロベンジリデン）ヒドラジンを１６．８％も含有していた。これをアルミナ（塩基性）カラムクロマトグラフィー及び再結晶で同様に精製したが、精製後の純度は８８％にすぎず、８％の１，２－ビス（４－プロピルベンジリデン）ヒドラジン及び４％の１，２－ビス（４－フルオロベンジリデン）ヒドラジンを含有していた。

（応用例）　液晶組成物の調製

ホスト液晶（Ｈ）

【００５２】

【化２１】



【００５３】

（式中、「％」は『重量％』を表す。）

は１１６．７℃以下でネマチック相を示す。これを厚さ６μｍのＴＮセルに充填して測定した応答時間は２５．３ｍ秒である。（立ち下がり時間と立ち上がり時間が等しくなる電圧印加時）

このホスト液晶（Ｈ）８０重量％及び実施例２で得た（Ｉ－４）の化合物２０重量％からなる液晶組成物を調製したところ、ネマチック相上限温度は１０４℃とあまり低下しなかった。同様にしてその応答時間を測定したところ、１８．５ｍ秒と大幅に高速化されていることがわかった。

【００５４】

なお、この組成物を０℃で２４時間放置したが、結晶の析出は見られなかった。

（比較応用例）

上記応用例において、実施例２で得た（Ｉ－４）の化合物に換えて、比較例２で得た対称系アジン誘導体を含有する化合物を同量添加したところ、白色結晶が残り、完全には溶解

しなかった。

【００５５】

以上のように、本発明の製造方法により得られるアジン誘導体は、溶解性の悪い対称系のアジン誘導体の含有量が、従来の製造法により得られる化合物のものと比較して、非常に少量であるか、あるいは全く含有しないため、現在汎用の液晶組成物に混合して、結晶析出の危険が少なくかつ高速応答性の液晶材料を調製するうえにおいて、極めて有用であることが理解できる。

【００５６】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、非対称のアジン誘導体である各種液晶化合物を容易に製造することができる。得られた液晶化合物は、溶解性の悪い対称系のアジン誘導体をほとんど含まないか、あるいはその含有量が従来の製造法により得られたものと比較して極めて少ないため、従来の液晶組成物と混合した場合に溶解性に優れ、結晶の析出する危険性が少ない。

【００５７】

従って、本発明は、温度範囲が広く、高速応答を必要とする実用的液晶表示用の液晶材料の製造方法として極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５４－８７６８８（ＪＰ，Ａ）
特開平２－１３８２４６（ＪＰ，Ａ）
Sulfur Letters, 1989, Vol.9, No.5, p.227-232
Zeitschrift fur Kristallographie, 1996, Vol.211, p.31-38

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C249/16
C07C251/88
CA(STN)
CASREACT(STN)
REGISTRY(STN)