

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4492889号
(P4492889)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 311/92 (2006. 01)

C O 7 D 311/92 1 O 1

C O 7 D 455/06 (2006. 01)

C O 7 D 455/06

G O 2 B 5/23 (2006. 01)

G O 2 B 5/23

G O 2 C 7/10 (2006. 01)

G O 2 C 7/10

請求項の数 18 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-509171
 (86) (22) 出願日 平成9年7月16日 (1997. 7. 16)
 (65) 公表番号 特表2001-500848 (P2001-500848A)
 (43) 公表日 平成13年1月23日 (2001. 1. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/013723
 (87) 国際公開番号 W01998/004937
 (87) 国際公開日 平成10年2月5日 (1998. 2. 5)
 審査請求日 平成16年6月22日 (2004. 6. 22)
 (31) 優先権主張番号 96/09384
 (32) 優先日 平成8年7月25日 (1996. 7. 25)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 60/029, 105
 (32) 優先日 平成8年10月21日 (1996. 10. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント ブ
 ラザ 1

(74) 代理人

弁理士 柳田 征史

(74) 代理人

弁理士 佐久間 剛

(72) 発明者

チャン, ユー—ピン
 フランス国 F—69008 リヨン ブ
 ールヴァール ジャン XX111 14

(72) 発明者

ブライソン, ネイサン
 フランス国 F—69390 ミレリー
 リュ ドゥ コトー 120

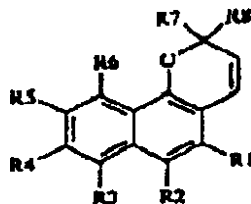
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナフトピラン、それらを含有する組成物および製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般化学式 (I) を有する化合物であって、



R 1 がメチル基であり、

R 2、R 4 および R 6 が水素であり、

R 7 および R 8 が、6-24の炭素原子からなるアリール基であって、そのアリール基が：

- ハロゲン、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルコキシ基、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れハロアルキルまたはハロアルコキシ基、
- -NH₂基、
- R が1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基を示すNHR基、
- R R が、同じかまたは異なり、それらが独立して、1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基を示し、あるいは、R R が、それらが結合する窒素原子とと

10

20

もに、酸素、硫黄および窒素からなる群より選択される少なくとも一つの他のヘテロ原子を含み得る5-7員環を示し、その窒素が、1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基により置換されるN R R 基から選択される少なくとも一つの置換基により置換され、

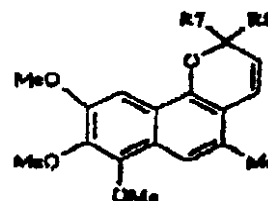
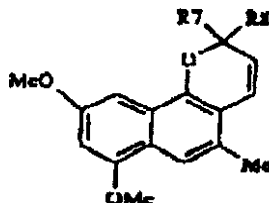
R 3 および R 5 が同じかまたは異なり、それらの各々が1-6炭素原子からなる線状または枝分れアルコキシ基を示すことを特徴とする化合物。

【請求項 2】

R 3 および R 5 がメトキシ基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の化合物。

【請求項 3】

前記化合物が、以下の構造 (11) および (12)



を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の化合物。

【請求項 4】

R 7 および R 8 が、フェニル、ナフチル、ビフェニル、ピリジル、フリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル、N (C 1 - C 6 アルキル) カルバゾール、チエニル、ベンゾチエニル およびジベンゾチエニル基からなる群より選択されるアリールまたはヘテロアリール基であって、少なくとも一つの、C 1 - C 5 アルコキシ、C 1 - C 5 アルキル、C 2 - C 1 2 アミン、C 6 - C 1 2 アリール、または C F₃ 基により置換されることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の化合物。

【請求項 5】

前記化合物をフォトクロミック特性を有することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の化合物。

【請求項 6】

請求の範囲第 5 項記載の少なくとも一つの化合物からなる少なくとも一つのモノマーの重合および / または架橋により得られる (共) 重合体および / または架橋化合物。

【請求項 7】

少なくとも一つの請求の範囲第 5 項記載の化合物、

および、少なくとも一つの他のフォトクロミック化合物および / または少なくとも一つの染料および / または少なくとも一つの安定剤を含むことを特徴とするフォトクロミック組成物。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項から第 6 項いずれかに記載の少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする (共) 重合体マトリクス。

【請求項 9】

少なくとも一つの請求の範囲第 7 項記載の化合物を含むことを特徴とする (共) 重合体マトリクス。

【請求項 10】

前記 (共) 重合体が：

- ハロゲン化されたまたは少なくともエーテルおよび / またはエステルおよび / またはカーボネートおよび / またはカルバメートおよび / またはチオカルバメートおよび / または尿素および / またはアミド基を含む、アルキル、シクロアルキル、アリールまたはアリールアルキルポリ (モノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ) アクリレートまたはポリ (モノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ) メタクリレート；ポリスチレン、ポリカーボネート (ビスフェノール A ポリカーボネート、ポリ (ジアリルジエチレングリコールのカーボネート))、ポリエポキシ、ポリウレタン、ポリチオウレタン、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル

10

20

30

40

50

、ポリアミド、脂肪族または芳香族ポリエステル、ビニル重合体、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテート・プロピオネートまたはポリビニルブチラル、

- 二種類以上のモノマーの共重合体または上述した重合体の混合物から選択されることを特徴とする請求の範囲第8項記載のマトリクス。

【請求項 1 1】

少なくとも一つの請求の範囲第 1 項から第 5 項いずれかに記載の化合物を含むことを特徴とする眼用または太陽保護用製品。

【請求項 1 2】

少なくとも一つの請求の範囲第 6 項記載の化合物を含むことを特徴とする眼用または太陽保護用製品。

【請求項 1 3】

少なくとも一つの請求の範囲第 7 項記載のフォトクロミック組成物を含むことを特徴とする眼用または太陽保護用製品。

【請求項 1 4】

レンズからなることを特徴とする請求の範囲第 11 項記載の製品。

【請求項 1 5】

少なくとも一つの請求の範囲第 1 項から第 5 項いずれかに記載の化合物を含むことを特徴とするパネルおよび / または光学装置。

【請求項 1 6】

少なくとも一つの請求の範囲第 6 項記載の (共) 重合体を含むことを特徴とするパネルおよび / または光学装置。

【請求項 1 7】

少なくとも一つの請求の範囲第 7 項記載のフォトクロミック組成物を含むことを特徴とするパネルおよび / または光学装置。

【請求項 1 8】

少なくとも一つの請求の範囲第 8 項または第 9 項記載のマトリクスを含むことを特徴とするパネルおよび / または光学装置。

【発明の詳細な説明】

本発明は、特に、フォトクロミック特性を示すナフトピラン (naphtopyran) 型の新たな化合物に関するものである。本発明はまた、ナフトピランを含有するフォトクロミック組成物および眼用製品 (例えば、レンズ) に関するものである。

フォトクロミック化合物は、多色光または単色光 (例えば、紫外線) の影響により色を変化させ、その光の照射が停止したとき、または最初の多色光または単色光とは異なる光の影響下にあるとき、あるいは最初の多色光または単色光とは異なる光および / または温度の影響下にあるときに再度元の色に戻ることができる。

これらのフォトクロミック化合物には、異なる分野、例えば、眼鏡用レンズ、コンタクトレンズ、サングラス、フィルタ、カメラまたは写真装置もしくは他の光学観察装置の光学系、パネル、装飾品、ディスプレイ要素の製造、または光学書込み (コーディング) による情報の記憶に用途が見出されている。

眼用光学部材の分野において、特に眼鏡の分野において、一種類以上のフォトクロミック化合物を含有するフォトクロミックレンズは：

- 暗所または日光のない状態における高透過率、
- 日光と同様の照射条件下における低透過率 (高い着色適性) 、
- 適合した着色または退色速度論 (kinetics) 、
- 消費者に好まれる色合い (好ましくは、灰色または栗色) であって、好ましくは、レンズの着色または退色中に選択された色合いが維持されるもの、
- 0-40 の温度範囲における特性の性能の維持、
- 目的とする対物レンズが精巧であり、それゆえ補正レンズが高価であるための、高い耐久性

10

20

30

40

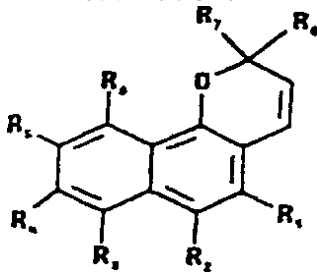
50

を示さなければならない。

これらのレンズ特性は実際には、さらに、レンズを構成する有機材料または鉱物と相溶性でなければならない活性フォトクロミック化合物により決定される。

灰色また栗色を得るには、異なる色の、すなわち、可視範囲において異なる最大吸収波長を有する少なくとも二種類のフォトクロームを使用する必要があることに注意しなければならない。この組合せによっても、フォトクロミック化合物について他の必要条件が生じる。特に、二種類以上の組合せの活性フォトクロミック化合物の着色および退色速度論が、実質的に同じでなければならない。このことは、長期間に亘る安定性、並びにプラスチックまたは鉱物の支持体との相溶性にも当てはまる。

従来技術において記載されている多数のフォトクロミック化合物の中でも、米国特許第3,567,605号、同第3,627,690号、同第4,826,977号、同第5,200,116号、同第5,458,814号および研究の開示第36144号に記載されているナフトピラン：

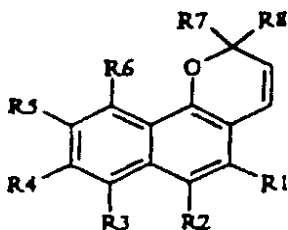


を例として挙げるができる。

これらの化合物が上述した所定の仕様を満たすという請求の範囲が記載されている。実際に、これらの化合物には、暗所における高透過率および日光の照射の元での高い着色適性のような所望の基本特性が一つ以上ある一方で、今日まで記載されている全ての化合物は、工業的に製造できる満足のいく製品の製造に必要とされる所望の特性の完全な組合せを有していない。従来技術には、R1およびR2にメチル基が存在することにより退色速度論を変更する方法が教示されているけれども、活性化形態（紫外線への露出）の可視スペクトルの分布を変更する方法は教示されていない。この従来技術の化合物は一般的に、オレンジまたは赤であり、主な吸収バンドは可視範囲にある。

驚くべきことに、R3およびR5に少なくとも二つのアルコキシ基が存在することにより、可視範囲において max の高値で二つの強い吸収バンドがあるフォトクロームが得られることを発見したことは、本出願人の功績である。このように、本発明の化合物は、可視スペクトルの一部（400-700 nm）を網羅する。

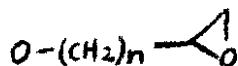
このように、本発明は、以下の一般化学式（I）：



を有する化合物、特にフォトクロミック化合物であって、

- R1、R2、R4およびR6が同じかまたは異なり、それらが、独立して、
- ・ 水素、
- ・ ハロゲン、好ましくはフッ素、塩素または臭素、
- ・ 1-12の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基、
- ・ 3-12の炭素原子からなるシクロアルキルまたはビシクロアルキル基、
- ・ 1-12の炭素原子からなる線状または枝分れアルコキシ基、
- ・ 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れハロアルキルまたはハロアルコキシ基、好ましくは、フルオロアルキル基、
- ・ 1-12の炭素原子からなる線状または枝分れアルケニルまたはアルキニル基、好ましくは、ビニルまたはアリル基、

- ・ メタクリロイル基またはアクリロイル基、
- ・ $n = 1, 2$ または 3 である化学式



を有するエポキシ基、

- ・ アリールまたはアリールオキシ基、そのアリール基が6-24の炭素原子からなり、もしくはヘテロアリール基が4-24の炭素原子および少なくとも一つの、硫黄、炭素および窒素からなる群より選択されるヘテロ原子からなるヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基であって、そのアリールまたはヘテロアリール基が必要に応じて：

- ハロゲン、好ましくは、フッ素、塩素または臭素、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルコキシ基、
- 1-6の炭素原子からなる線状または枝分れハロアルキルまたはハロアルコキシ基、好ましくは、フルオロアルキル基、

10

- $-NH_2$ 基、
- R が1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基を示す NHR 基、
- R R が、同じかまたは異なり、それらが独立して、1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基を示し、あるいは、 R R が、それらが結合する窒素原子とともに、酸素、硫黄および窒素からなる群より選択される少なくとも一つの他のヘテロ原子を含み得る5-7員環を示し、その窒素が必要に応じて、1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基により置換される NR R 基から選択される少なくとも一つの置換基により置換され、

20

- ・ 線状または枝分れアルキル基が1-4の炭素原子からなり、アリールおよびヘテロアリール基が上述したようなものであるアラルキルまたはヘテロアルキル基、
- ・ R 、 R および R が上述したようなものである、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 NR R 、 $CONH_2$ 、 $CONHR$ または $CONR$ R 基、

- ・ R が、1-6の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基もしくは3-12の炭素原子からなるシクロアルキルまたはビシクロアルキル基もしくは上述したようなアリールまたはヘテロアリール基である、 $OCOR$ または $COOR$ 基、

- ・ ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリカルバメート、ポリウレアまたはポリエステル残基を示し；

30

R_7 および R_8 は同じかまたは異なり、それらが独立して：

- ・ 1-12の炭素原子からなる線状または枝分れアルキル基、
- ・ 3-12の炭素原子からなるシクロアルキル基、
- ・ R_1 、 R_2 、 R_4 および R_6 に関して上述したようなアリールまたはヘテロアリール基、

- ・ ユロリジン - 9 - イル基を示し、または

- ・ 前記二つの基 R_7 および R_8 が、互いに、アダマンチル、ノルボルニル、フルオレニリデンまたはジ ($C_1 - C_6$ アルキル) アントラセニリデンまたはスピロ ($C_5 - C_6$ シクロアルキル) アントラセニリデン基を形成する化合物において、 R_3 および R_5 が同じかまたは異なり、それらの各々が1-6炭素原子からなる線状または枝分れアルコキシ基を示すことを特徴とする化合物に関するものである。

40

本発明による化学式 (1) の化合物に関して考えられる置換基の中でも、重合および / または架橋できる少なくとも一つの官能基であって、好ましくは、アルケニル、都合よくは、ビニル、メタクリロイル、アクリロイル、アクリルオキシアルキル、メタクリルオキシアルキルまたはエポキシからなる群より選択される基を含むおよび / または形成する基を考慮すべきである。

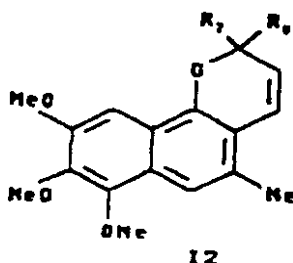
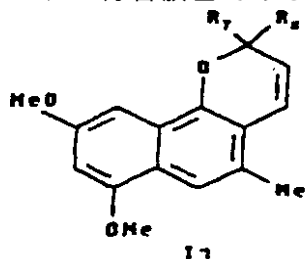
このように、本発明によるフォトクロミック化合物は、互いにまたは他のモノマーと反応して、フォトクロミック官能基を担持し、高分子の機械的特性を有するホモポリマーおよび / またはコポリマーを形成する、異なる種類またはそうではないモノマーであっても

50

差し支えない。結果として、本発明の目的の一つは、少なくとも一部には、本発明によるフォトクロミック化合物(1)を含む、(コ)モノマーおよび/または架橋化合物からなるこれらホモポリマーまたはコポリマーを構成する。

同様な考えにおいて、上述した化合物(1)は、フォトクロミック性質のまたはそうではない高分子鎖の間に橋を形成できる反応性官能基を有する架橋剤であっても差し支えない。このようにして得ることのできる架橋化合物もまた、本発明の一部にある。

一般的に好ましい態様において、アルコキシ基はメトキシ基である。本発明の好ましい化合物は、R7およびR8が、一つ以上のC1 - C5アルコキシ基、C1 - C6のアミンまたはアルキル基またはC6 - C12のアリール基により置換されるポリ芳香族またはポリヘテロ芳香族基である、以下の化学式(11および12)を有する：



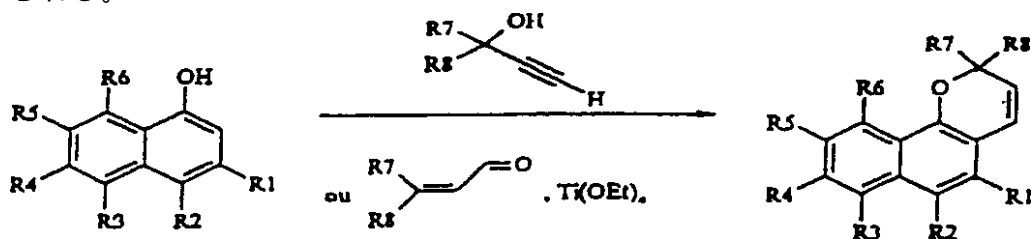
これらの化合物は特に都合のよいフォトクロミック特性を示すので、それらを開示したことは本出願人の功績である。より詳しくは、それらの化合物は、高_{max}値の可視範囲における二つの吸収バンドにより強い着色適正を有する。

これらの化合物はまた、好ましくは、安定であり、共に、マトリクス中に含まれる形態およびコーティングの形態にある有機高分子または鉱物材料から作成されたマトリクスと相溶性がある。

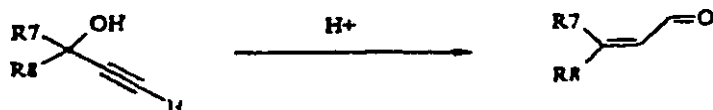
溶液または高分子マトリクス中において、本発明による化合物は初期状態で無色またはわずかに着色されており、それらは、紫外線(365 nm)または日光型の光源の元で急速に濃い色を呈する。それら化合物は、照射が停止されると、それらの初期の色に戻る。

本発明の化合物は、適切に置換される1-ナフトールの誘導体と、

- プロパルギルアルコールの誘導体(この変異体によれば、縮合は、トルエン、キシレンまたはテトラヒドロフランのような溶剤中において、必要に応じて、p-トルエンスルホン酸、クロロ酢酸または酸アルミン酸のような触媒の存在下で行っても差し支えない)、
- またはアクロレイン(テトラエチル酸チタンの存在下で)いずれかとの縮合により得られる。

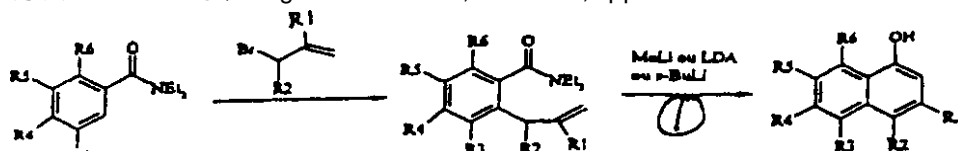


これらの合成経路は伝統的であり、従来技術の上述した文献並びにヨーロッパ特許第A-0,562,915号に記載されている。ケトン(R7)(R8)COは、市販されているかまたは伝統的な方法、例えば、酸塩化物からのフリーデル-クラフツ反応により容易に合成される。次いで、プロパルギルアルコールの誘導体を、リチウムアセチリドの対応するケトンとの反応により得る。アクロレインの誘導体は、酸性媒体中におけるプロパルギルアルコールの対応する誘導体の転移反応により得ることができる(J.Org.Chem. 1977, Vol. 42, p. 3403, Edens等を参照のこと)。

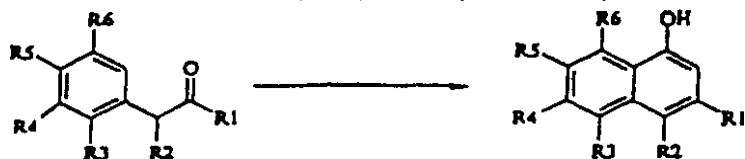


1-ナフトールの誘導体は、上述した文献から適応された様々な方法により得られる。以下に、本発明の化合物を合成できる方法についてのいくつかの文献を列記する。

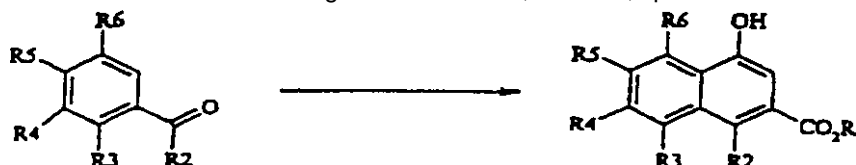
方法 1 : Sibi 等、Org.Chem. 1986, Vol.51, pp.271-273



方法 2 : 米国特許第5,200,116号 (実施例 2)



方法 3 : Johnson 等、Org.React. 1951, Vol.6, p.1



本発明による化合物の用途に関して、それら化合物を高分子マトリクスの組成物中に分散されるフォトクロミック材料として使用できる。それら化合物を溶液中に使用しても差し支えない。

本発明の化合物を、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフランまたはエタノールのような有機溶剤中に溶解させることによりフォトクロミック溶液を得ることができる。得られた溶液は一般的に無色透明である。それらの溶液は、日光に露出されると濃い色を呈し、日光への露出が弱い区域に配置されると、言い換えれば、もはや紫外線に露出されなくなると、元の状態の色に戻る。一般的に、非常に低濃度（約0.01-5%）の製品が、濃い色を得るのに十分である。

最も興味を引く用途には、フォトクロームを重合体、共重合体または重合体の混合物内またはそれらの表面に均一に分散させるものがある。これを実施する考えられる方法には様々なものがある。当業者に知られている方法の中でも、例えば、フォトクロームの懸濁液または溶液から（共）重合体中、もしくは別の高分子マトリクスからのシリコン油中、脂肪族または芳香族炭化水素中、グリコール中への拡散が挙げられる。現在、高分子マトリクスの性質に依存して、15分から数時間の期間に亘り50-200 °Cの温度で拡散が行われている。別の実施技術は、重合性材料の配合物中にフォトクロームを混合し、表面上または成形型内にこの混合物を配置し、次いで重合を行う各工程からなる。これらと他の実施技術が、出版社がBlackie and Son Ltd.,であり、Applied Photochromic Polymer Systemsに1992年に発表されたCRONO等による文献「Spiroxazines and their use in photochromic lenses」に記載されている。本発明の変更例によれば、フォトクロームを（共）重合体にグラフトさせることも考えられる。したがって、本発明の別の目的は、上述したフォトクロームの少なくとも一つがグラフトされた（共）重合体を提供することにある。

本発明によるフォトクロミック化合物の光学用途の好ましい高分子材料の例としては、以下の生成物を挙げるができる：

- 必要に応じてハロゲン化されたまたは少なくともエーテルおよび/またはエステルおよび/またはカーボネートおよび/またはカルバメートおよび/またはチオカルバメートおよび/または尿素および/またはアミド基を含む、アルキル、シクロアルキル、アリールまたはアリールアルキルポリ（モノ -、ジ -、トリ -、テトラ）アクリレートまたはポリ（モノ -、ジ -、トリ -、テトラ）メタクリレート；ポリスチレン、ポリカーボネート（例えば、ビスフェノールAポリカーボネート、ポリ（ジアリルジエチレングリコールのカーボネート））、ポリエポキシ、ポリウレタン、ポリチオウレタン、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、脂肪族または芳香族ポリエステル、ビニル重合体、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテート - プロピオネートまたはポリビニルブチラール、

10

20

30

40

50

- 二種類以上のモノマーの共重合体または上述した高分子の混合物、好ましくは、ポリカーボネート - ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート - ポリウレタン、ポリスチレン - ポリ(メタ)アクリレートまたはポリスチレン - ポリアクリロニトリル、都合よくは、ポリエステルおよび/またはポリカーボネートまたはポリ(メタ)アクリレートの混合物。

使用するフォトクロームの量は、所望の暗色化程度に依存する。特に、本発明のフォトクロームは、0.001-20重量%の量で用いられる。本発明によるフォトクロミック化合物を単体でまたは他の生成物との混合物とともに用いて、既に上述したように、固体または液体の形態、例えば、溶液または分散液であっても差し支えない組成物を形成することができる。本発明の別の目的を構成するこれらの組成物は、本発明による一種類以上の化合物(1)と、大衆が、眼鏡またはサングラスのような用途に望んでいる濃い色、例えば、灰色または茶色を得ることのできる他の補助フォトクロミック化合物とからなっても差し支えない。これらの追加のフォトクロミック化合物は、当業者に知られており、文献に記載されているもの、例えば、クロメン(米国特許第3,567,605号、同第5,238,981号、国際特許第9,422,850号、ヨーロッパ特許第562,915号)、スピロピランまたはナフトスピロピラン(米国特許第5,238,981号)およびスピロキサジン(CRANO等、「Applied Photochromic Polymer Systems」出版社Blackie & Son Ltd., 1992, Chapter 2)であっても差し支えない。

本発明によるこれらの組成物はまた：

- 色合いを調節できる非フォトクロミック染料、
- および/または例えば、酸化防止剤のような一種類以上の安定剤、
- および/または一種類以上の抗紫外線遮断剤、
- および/または一種類以上の抗ラジカル剤、
- および/または光化学励起の状態を不活化させる不活化剤を含んでも差し支えない。

これらの添加剤により、本発明の組成物の耐久性を改良することができる。

フォトクロミック化合物(1)の用途に関する別の態様によれば、本発明はまた、本発明による少なくとも一種類の化合物、および/または化学式(1)を有する化合物由来の繰返しユニットから、少なくとも一部が形成された少なくとも一種類の(共)重合体、および/または上述したような本発明による化合物(1)を含む少なくとも一種類の組成物、および/または少なくとも一種類の本発明の化合物を含む有機高分子材料または鉱物材料または鉱物 - 有機ハイブリッド材料から作成された、上述したような少なくとも一種類のマトリクスからなる、眼鏡製品、またはサングラスのような眼用製品に関するものである。

実際には、本発明を特に具体的に適用する製品としては、フォトクロミック眼用レンズまたは日光保護用レンズ、ガラスパネル(建物用、交通手段の装置用、自動車用のガラス)、光学装置、装飾品、日光保護用製品、情報記憶装置等が挙げられる。

本発明は、一般化学式(1)を有する化合物の合成およびフォトクロミックの有効性の以下の例を考慮してより良好に理解されよう。

実施例

本発明によるフォトクロミック化合物 1 - 9 の合成および特性

実施例 1

化合物(1)の合成； 2, 2 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 5 - メチル - 7, 9 - ジメトキシ - [2H] - ナフト[1, 2 - b]ピラン

工程 1： 5, 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを、Sibi等(J.Org.Chem. 1986, Vol.51, pp.271-273)により記載された方法にしたがって、N, N - ジエチル - 3, 5 - ジメトキシベンズアミドおよび 3 - プロモ - 2 - メチルプロパンから合成した。この収率は約50%であった。

工程 2： 1, 1 - ビス(p - ジメトキシフェニル) - 2 - プロピル - 1 - オールを、DM SO中においてリチウムアセチリド(ジアミン複合体)と 4, 4' - ジメトキシベンゾフ

10

20

30

40

50

エノンとの反応を行い、加水分解およびトルエンによる抽出によって得た。この収率は定量的であった。

工程 3 : 工程 1 で得られた化合物 (2 g) を、触媒作用を及ぼす量の p - トルエンスルホン酸の存在下で、25℃、2 時間に亘り 30m L のトルエン中で工程 2 で得た化合物 (2.23 g) と反応させた。次いで、この溶媒を、10% の重炭酸ナトリウムを含有する水で洗浄し、乾燥するまで排気して、次いで、ヘプタン / ジイソプロピルエーテル混合物 (70 / 30) を溶離剤として用いてシリカカラム上でクロマトグラフィーによりフォトクロームを分離した。このようにして、100m g の化合物 (1) を白い粉末の形態で得た。¹H N M R により生成物の構造を確認した。

実施例 2

化合物 (2) の合成 ; 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 36.2 g の p - メトキシベンゾイルクロライドを 300m L のジクロロメタン中において 0℃ で 1 時間に亘り 1.1 当量 (Eq) の塩化アルミニウム (アリコートで加える) と反応させた。次いで、この混合物を 1 k g の氷と 800m L の濃縮 H C l との混合物中に注ぎ入れた。有機相をデカントし、乾燥させた。このようにして、53 g の 3 , 4 , 4' - トリメトキシベンゾフェノン を回収した。

工程 2 : 前の工程の 10 g のケトン を 1.5 当量の リチウムアセチリド と 20℃ で 3 時間に亘り反応させることにより、1 - (3 , 4 - ジメトキシフェニル) - 1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - プロピン - 1 - オール を調製した。次いで、溶媒を水 / 氷の混合物中で加水分解し、生成物をトルエンで抽出し、次いで、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。濾過および溶剤の蒸発後、10.4 g の所望の生成物を回収した。

工程 3 : 次いで、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトール および 前の工程の化合物 から、化合物 (1) に用いたのと同様な方法で化合物 (2) を得た。この化合物の構造を N M R 分光分析により確認した。

実施例 3

化合物 (3) の合成 ; 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (6 - メトキシ - 2 - ナフチル) - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 36 g の p - メトキシベンゾイルクロライドを、T H F 溶液 (溶液は、臭化物を 1.5 当量のマグネシウムと反応させ、濾過を行うことにより調製した) 中において 0℃ で 1 当量の 6 - メトキシ - 2 - プロナフタレンマグネシウム と 2 時間に亘り反応させた。次いで、溶媒を 300 g の氷と 50m L の濃縮 H C l との混合物中に注ぎ入れた。形成された沈殿物を回収し、水で洗浄した (500m L で 3 回) 。乾燥後、61 g の 2 - (6 - メトキシナフト - 2 - イル) - (4 - メトキシフェニル) ケトン を得た。

工程 2 : 前の工程からの 5 g のケトン を 1.5 当量の リチウムアセチリド と 30m L の D M S O 中 20℃ で 3 時間に亘り反応させることにより、誘導体の 2 - プロピン - 1 - オール を調製した。次いで、この混合物を水 / 氷の混合物中で加水分解し、生成物をトルエンで抽出し、次いで、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。濾過および溶剤の蒸発後、3.7 g の所望の生成物を回収した。

工程 3 : 次いで、5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトール および 前の工程の化合物 から、化合物 (1) に用いたのと同様な方法で化合物 (3) を得た。この化合物の構造を N M R 分光分析により確認した。

実施例 4

化合物 (4) の合成 ; 2 - (4 - モルフォリノフェニル) - 2 - フェニル - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 17.3 g の塩化ベンゾイル および 20 g のフェニルモルフォリン を 200m L のジクロロメタン中で混合し、溶媒を 0℃ で冷却した。これに 18 g の塩化アルミニウム を約 30 分間の期間に亘り少しずつ加えた。1 時間の攪拌後、溶媒を 300 g の氷と 50m L の濃縮 H C l との混合物中に注ぎ入れた。次いで、溶媒を 20% のソーダにより中和し、生成物をジクロロメタンで抽出した (200m L で 2 回) 。次いで、この溶液を乾燥させ、生成物をジイソ

10

20

30

40

50

プロピルエーテル中で結晶化させた。9 g の 4 - モルフォリノベンゾフェノン を回収した。

工程 2 : 9 g のモルフォリノベンゾフェノンを 1.5 当量のリチウムアセチリドと 50 mL の DMSO 中で 2 時間に亘り反応させることにより誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製した。次いで、溶媒を水 / 氷の混合物中で加水分解し、生成物をジクロロメタンで抽出し、次いで、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。濾過および溶剤の蒸発後、定量収率で所望の生成物を回収した。

工程 3 : 8.7 g の 5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを 11.5 g の前の工程の化合物と 100 mL のキシレン中で 6 時間に亘り還流しながら反応させた。ヘプタン / 酢酸エチル混合物 (80 / 20) を溶離剤として用いてシリカカラム上でクロマトグラフィーにより化合物 (4) を精製した。この化合物の構造を NMR 分光分析により確認した。

10

実施例 5

化合物 (5) の合成 ; 2 - (4 - N , N - ジメチルアミノフェニル) - 2 - フェニル - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 30 g の 4 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンゾフェノンを 1.5 当量のリチウムアセチリドと以前の実施例の工程 2 におけるように反応させることにより、誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製した。

工程 2 : 4 g の 5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールおよび 5.85 g の前の工程の化合物を 50 mL のトルエン中で触媒作用を及ぼす量のクロロ酢酸の存在下で 3 時間に亘り還流しながら反応させた。次いで、溶媒を 40 mL の 1 N のソーダで洗浄した。次いで、ジイソプロピルエーテルを溶離剤として用いてアルミナカラム上でクロマトグラフィーにより化合物を精製した。溶剤の蒸発後、固体を 100 mL のヘプタン中で磨砕した。濾過により 1.6 g の化合物 (5) を回収した。この化合物の構造を NMR 分光分析により確認した。

20

実施例 6

化合物 (6) の合成 ; 2 - (4 - N , N - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (4 - メトキシフェニル) - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 28 g の p - アニソイルクロライドおよび 20 g の N , N - ジメチルアニリンを 150 mL のジクロロメタン中で混合し、この溶媒を 0 で冷却した。24.2 g の塩化アルミニウムをこの溶媒に約 30 分間の期間に亘り少しずつ加えた。さらに 30 分間に亘り 20 で撹拌した後、この溶媒を 1 kg の氷と 800 mL の濃縮 HCl との混合物中に注ぎ入れた。ジクロロメタンにより抽出を行い、次いで、溶媒を 30% のソーダで中和した。デカントを行った後、有機相を乾燥させ、次いで、30 分間に亘り還流させながら 100 mL のジイソプロピルエーテル中に溶解させた。周囲温度で一晩放置した後、この溶液を濾過し、8.6 g の 4 - (N , N - ジメチルアミノ) - 4' - メトキシベンゾフェノンを回収した。

30

工程 2 : 以前の化合物に関して用いたものと同様な方法で誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製した。所望の生成物が定量収率で得られた。

工程 3 : 前の工程の生成物を、70 mL の酢酸と 5 mL の水との混合物中において 3 時間に亘り 50 で加熱することにより、4 - メトキシ - (N , N - ジメチルアニリン) シンナムアルデヒドに転化させた。生成物の単離は以下に行った : 真空下での酢酸の蒸発、トルエン中への溶解、10% の重炭酸ナトリウム溶液中での洗浄、その後の乾燥するまでの蒸発。このようにして、9 g の所望の生成物を得た。

40

工程 4 : 3 g の 5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを 30 分間に亘り還流しながら 50 mL のトルエン中で 3.76 g の $Ti(OEt)_4$ と反応させ、次いで、50 mL のトルエン中に溶解させた、前の工程の化合物 3.86 g を加えた。この混合物を 2 時間に亘り還流し続けた。次いで、溶媒を 40 mL の水で加水分解し、有機相を回収した。次いで、ジイソプロピルエーテル / 酢酸エチルの混合物 (90 / 10) を溶離剤として用いてアルミナカラム上でクロマトグラフィーにより化合物 (6) を精製し、続いて、エタノール中で結晶化させた。このようにして、2.6 g のクリーム色の粉末を得た。この化合物の構造を NMR 分

50

光分析により確認した。

実施例 7

化合物 (7) の合成 ; 2 , 2 - ビス (4 - N , N - ジメチルアミノフェノール) - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 4 , 4 ' - ビスジメチルアミノベンゾフェノンおよびリチウムアセチリドから、以前の化合物に用いたものと同様な方法で誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製した。所望の生成物を定量収率で回収した。

工程 2 : 2 g の 5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを、触媒作用を及ぼす量のクロロ酢酸の存在下で 3 時間に亘り還流しながら 50m L のトルエン中で前の工程の化合物 2.7 g と反応させた。次いで、溶媒を 40m L の 1 N のソーダで洗浄した。次いで、ジイソプロピルエーテルを溶離剤として用いて、アルミナカラム上でクロマトグラフィーによりこの化合物を精製した。溶剤の蒸発後、100m L のヘプタン中でこの固体を磨砕した。このようにして、0.3 g の化合物 (7) を濾過により回収した。この化合物の構造を N M R 分光分析により確認した。

実施例 8

化合物 (8) の合成 ; 2 - (4 - N , N - ジメチルアミノフェニル) - 2 - (4 - メチルフェニル) - 5 - メチル - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 22.8 g の p - トルオイルクロライドおよび 20 g の N , N - ジエチルアニリンを 150m L のジクロロメタン中で混合し、この溶媒を 0 で冷却した。19.7 g の塩化アルミニウムを約 30 分間の期間に亘りこの溶媒に少しずつ加えた。さらに 1 時間に亘り 20 で攪拌した後、この溶媒を、400 g の氷と 100m L の濃縮 H C l との混合物中に注ぎ入れた。ジクロロメタンにより抽出を行い、次いで、1 N のソーダにより溶媒を中和した。デカンタを行った後、有機相を乾燥させ、次いで、還流しながら 200m L のヘプタン中に再度溶解させた。周囲温度に 1 時間放置した後、この溶液を濾過し、10.5 g の 4 - (N , N - ジメチルアミノ) - 4 ' - メトキシベンゾフェノンを回収した。

工程 2 : 以前の化合物に用いたのと同様な方法で誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製し、所望の生成物を定量収率で回収した。

工程 3 : 前の工程の生成物を、化合物 (6) の合成の工程 3 のように酢酸 / 水の混合物中で 1 時間に亘り 50 で加熱することにより、4 - (N , N - ジエチルアミノ) - (4 - メトキシフェニル) シンナムアルデヒドに転化した。

工程 4 : 1.48 g の 5 , 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを、30 分間に亘り還流しながら 50m L のトルエン中で 1.9 g の T i (O E t) ₄ と反応させ、最初に 25m L のトルエン中に溶解させた、前の工程の化合物 2 g を加えた。この混合物を Dean Stark 濃縮器を用いて水の共沸蒸留により 1 時間に亘り還流し続けた。次いで、この媒質を 40m L の水で加水分解し、有機相を回収した。次いで、化合物 (8) を、ジイソプロピルエーテルを溶離剤として用いたアルミナカラム上でクロマトグラフィーにより精製し、エタノール中で結晶化させた。このようにして、0.8 g の粉末を得た。この化合物の構造を N M R 分光分析により確認した。

実施例 9

化合物 (9) の合成 ; 2 - (ユロリジン - 9 - イル) - 2 - フェニル - 5 - - 7 , 9 - ジメトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン

工程 1 : 11 g の塩化ベンゾイルおよび 10 g のユロリジンを 100m L のジクロロメタン中で混合し、この溶媒を 0 に冷却した。この溶媒に、8.5 g の塩化アルミニウムを約 30 分間の期間に亘り少しずつ加えた。さらに 2 時間に亘り 20 で攪拌した後、この溶媒を、400 g の氷と 100m L の濃縮 H C l との混合物中に注ぎ入れた。ジクロロメタンにより抽出を行い、次いで、この溶媒を 1 N のソーダにより中和した。デカンタを行った後、有機相を乾燥させ、次いで、還流しながら 200m L のヘプタン中で再度溶解させた。周囲温度で 1 時間に亘り放置した後、この溶液を濾過し、5.5 g のフェニルユロリジニルケトンとを回収した。

工程 2 : 前の化合物に用いたのと同様な方法で誘導体の 2 - プロピン - 1 - オールを調製

し、所望の生成物を定量収率で回収した。

工程 3：前の工程の生成物を、化合物 (6) の合成の工程 3 のように、酢酸 / 水の混合物中で 1 時間に亘り 50℃ で加熱することにより、 α -クロリジンシンナムアルデヒドに転化した。

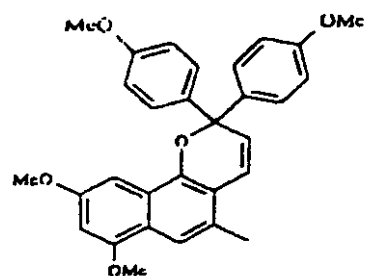
工程 4：0.68 g の 5, 7 - ジメトキシ - 3 - メチル - 1 - ナフトールを、30 分間に亘り還流しながら 50 mL のトルエン中で 0.85 g の $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ と反応させ、次いで、最初に 25 mL のトルエン中で溶解させた、前の工程の 0.94 g の化合物を加えた。この混合物を、Dean Stark 濃縮器を用いて、水の共沸蒸留により 2 時間に亘り還流し続けた。次いで、この溶媒を 40 mL の水で加水分解し、有機相を回収した。次いで、化合物 (9) を、ジイソプロピルエーテル / THF の混合物 (85 / 15) を溶離剤として用いてアルミナカラム上でクロマトグラフィーにより精製し、続いて、エタノール中で結晶化させた。80 mg の粉末を得た。この化合物の構造を NMR 分光分析により確認した。

実施例 10

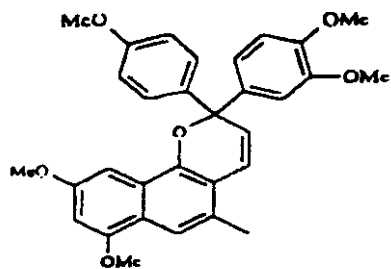
化合物のポリアクリレート中への包含

一般方法：上述した化合物のうちの各々の 10^{-4} モルを、40 mg の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) も含有する 100 g のテトラエトキシル化ビスフェノール A ジメタクリレート (アクゾ社により DIACRYL 121 の名称で市販されている) 中に溶解させた。次いで、この溶液を脱気させ、アルゴンにより不活化し、次いで、この溶液を、直径が 8 cm であり、厚さが 2 mm であるレンズ形ガラス金型中に注ぎ入れた。次いで、この金型を 70℃ のオーブン中に 12 時間に亘り配置した。金型から取り出した後、透明で固いレンズを得た。日光を照射したときには、このガラスは急速に紫または濃い青色を呈し、暗所では再び無色となった。フォトクロミック特性が以下の表 I に記載されている。キセノンランプに 15 分間露出した後、紫外線 - 可視スペクトルを記録し、二つの主なバンドの max 地および誘起光学密度 (IOD) によるそれらの吸光度を測定した。これらの吸光度を、暗所で 5 分間に亘り退色させた後に測定した。

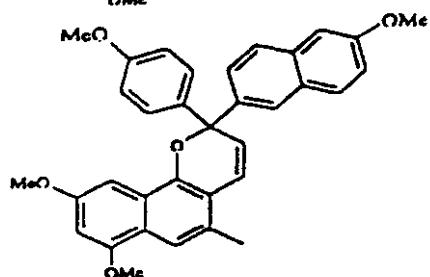
本発明による化合物 1 - 9 および比較例 C 1 の構造



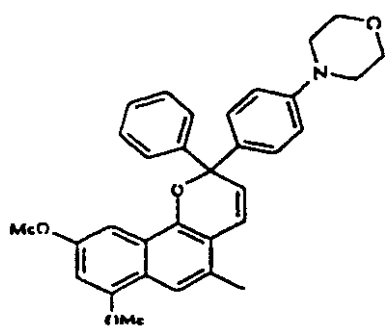
化合物 (1)



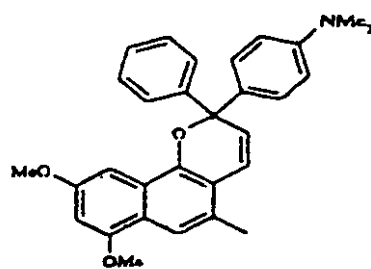
化合物 (2)



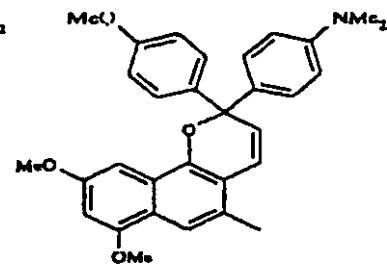
化合物 (3)



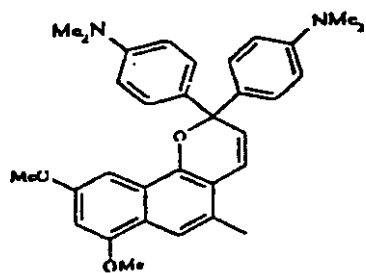
化合物 (4)



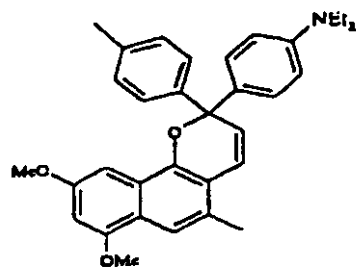
化合物 (5)



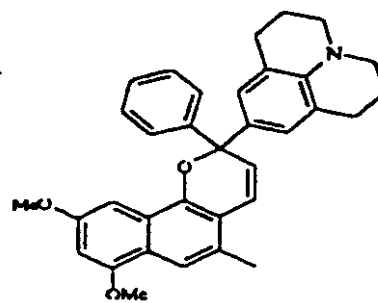
化合物 (6)



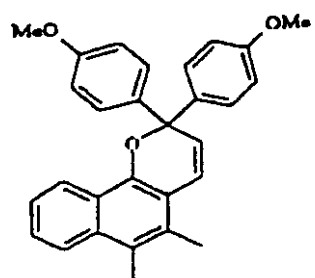
化合物 (7)



化合物 (8)



化合物 (9)



化合物 C1

10

20

30

40

表 I *

実施例	λ_{\max} バンド 1 (15分後の IOD)	λ_{\max} バンド 2 (15分後の IOD)	5 分間の脱色後の IOD バンド 2
1	440(0.8)	552(0.7)	0.4
2	444(0.9)	552(0.8)	0.6
3	444(0.9)	556(0.8)	0.7
4	470(0.6)	564(0.7)	0.5
5	492(0.8)	582(1.3)	0.7
6	488(0.4)	582(0.7)	0.4
7	476(0.4)	602(0.6)	0.4
8	496(0.7)	588(1.1)	0.6
9	518(0.7)	606(1.2)	0.8
C 1	422(0.4)	502(0.6)	0.4

* 研究開示第 3 6 1 4 4 号に記載されている。

これらの結果は、本発明の化合物は、より高い λ_{\max} 値（第二のバンドに関して 550-610 nm、第二のバンドに関して 440-518 nm）を有し、それらのほとんどは、ナフトピランのナフチル環上にメトキシ基を有さない化合物と比較して、非常に高い誘起光学濃度を有することを明らかに示している。さらに、本発明による化合物の UV λ_{\max} が、化合物 C 1（化合物 C 1 に関しては 382 nm 対 365 nm）と比較して約 7 nm の深色シフトを経験することが観察された。その結果、このシフトにより、日光のスペクトルの紫外線に対する感受性がよりよくなる。

10

20

フロントページの続き

審査官 松波 由美子

- (56)参考文献 国際公開第90/007507(WO, A1)
特開平07/041758(JP, A)
特表平06-504310(JP, A)
特開昭63/047721(JP, A)
特開平05-140548(JP, A)
特開平07-048380(JP, A)
特開平08-176139(JP, A)
国際公開第95/005371(WO, A1)
特開平08-295690(JP, A)
特表2002-516623(JP, A)
特表2001-525808(JP, A)
特表2001-523246(JP, A)
実験化学講座1 基礎技術I(上), 1966年, 第3版, 第145頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D311/92
C07D455/06
G02B 5/23
G02C 7/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)