



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I718276 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：106110121

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07D209/34 (2006.01)

C07D209/38 (2006.01)

C07C43/235 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/28 日本

2016-063776

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司 (日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：溝口隼 MIZOGUCHI, SHUN (JP) ; 路緒旺 LU, XUWANG (CN)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200835718A

JP 2001206863A

審查人員：唐韶璞

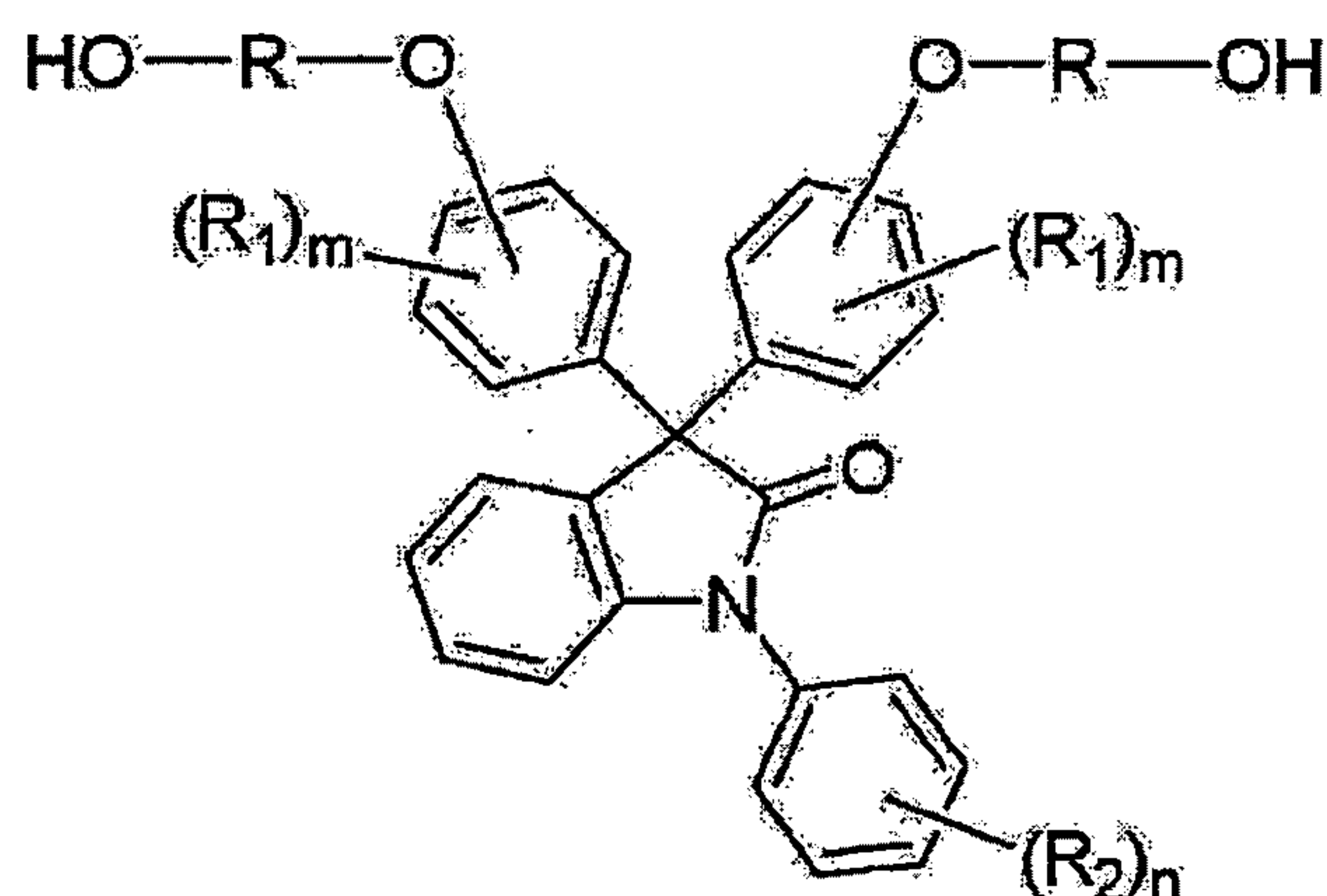
申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

新穎之二羥基化合物的製造方法

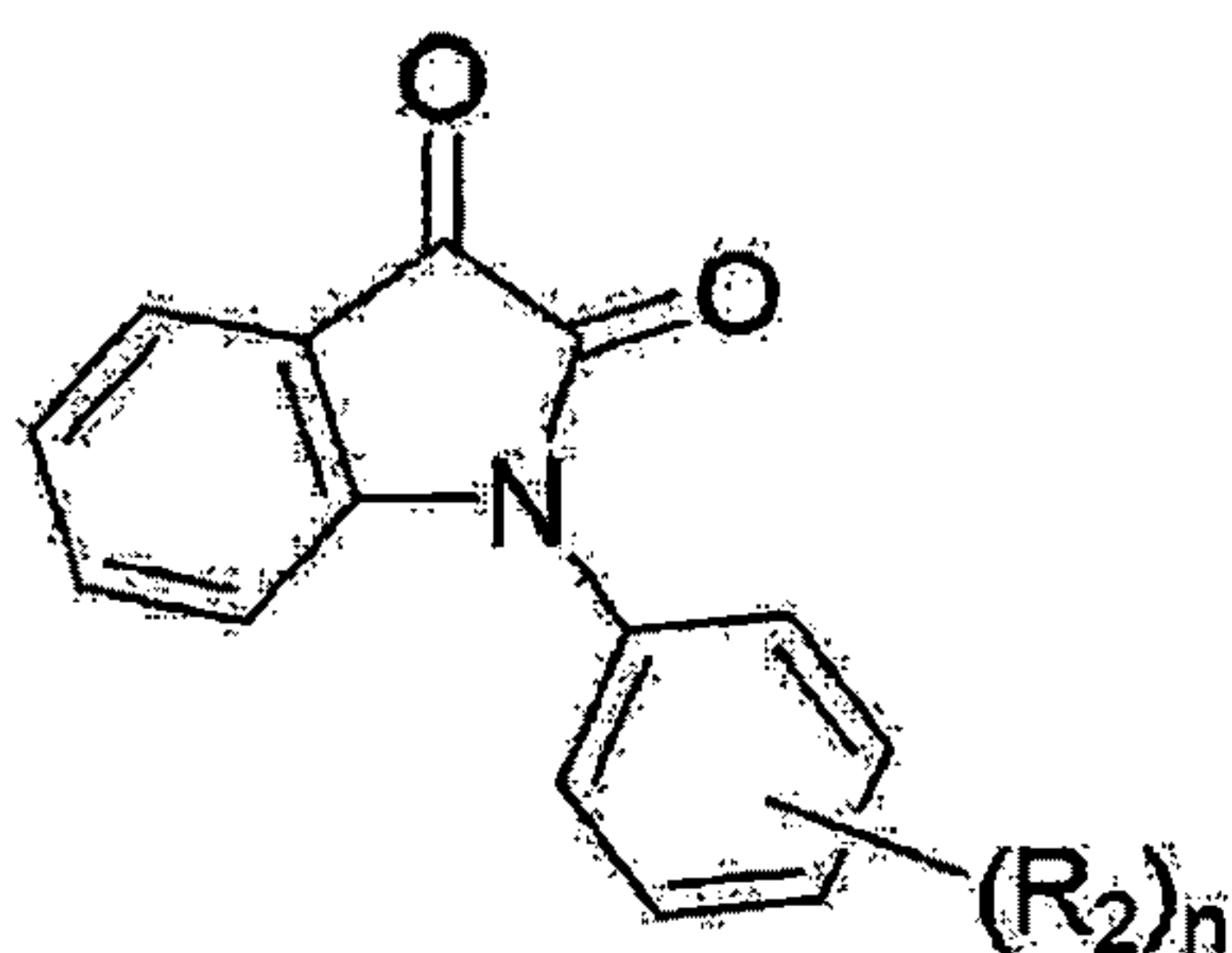
(57)摘要

本發明之課題為提供具有吡啶骨架之新穎之二羥基化合物之製造方法。藉由使下述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物與下述通式(3)所示之苯氧醇化合物反應而製造通式(1)所示之二羥基化合物之方法，可解決上述課題。



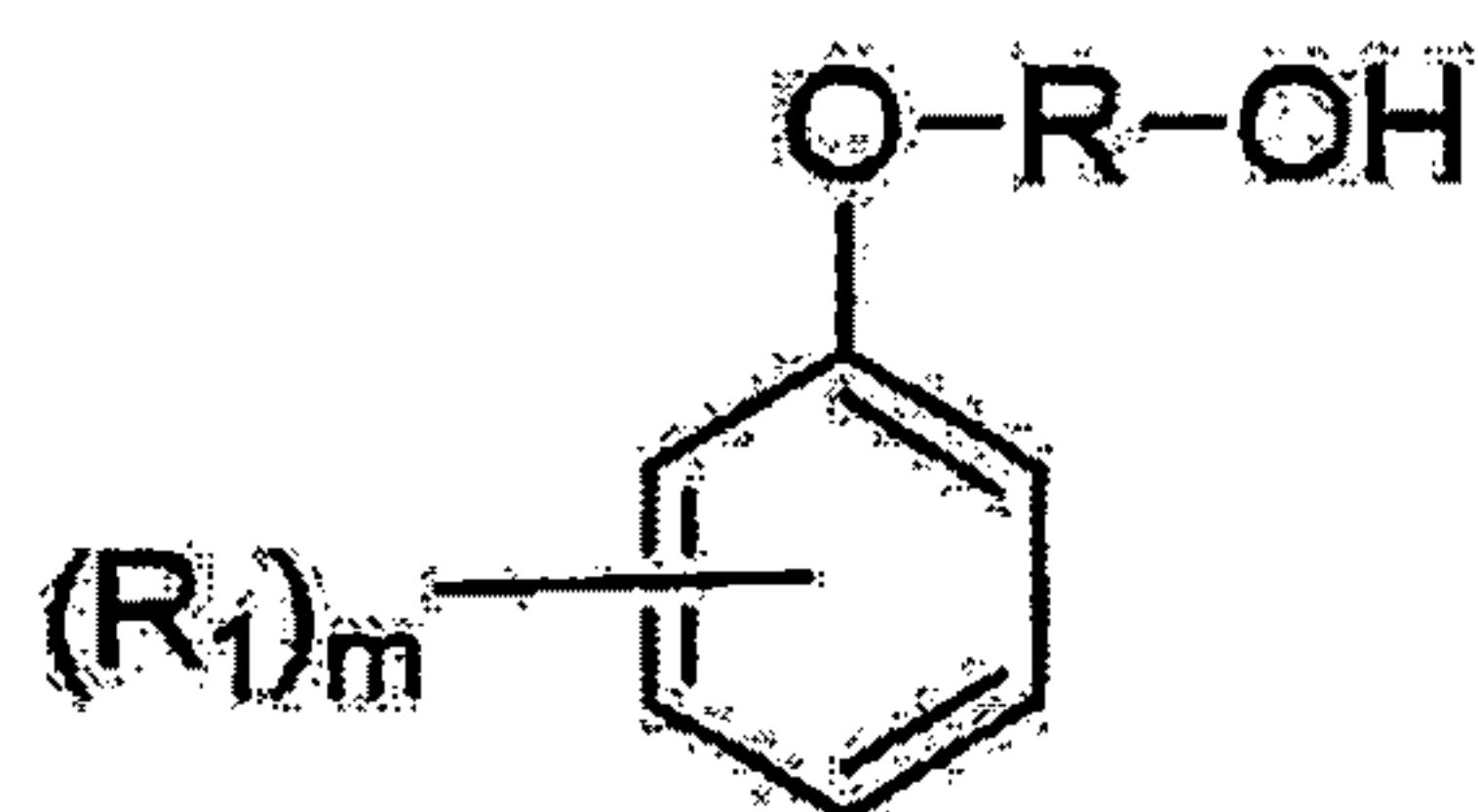
通式(1)

(式中，R 係表示碳原子數 2 至 6 之伸烷基，R₁、R₂ 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基，m 係表示 0 至 3 之整數，n 係表示 0 至 2 之整數，惟，m 為 2 以上時 R₁ 可相同或相異，n 為 2 時 R₂ 可相同或相異)



通式(2)

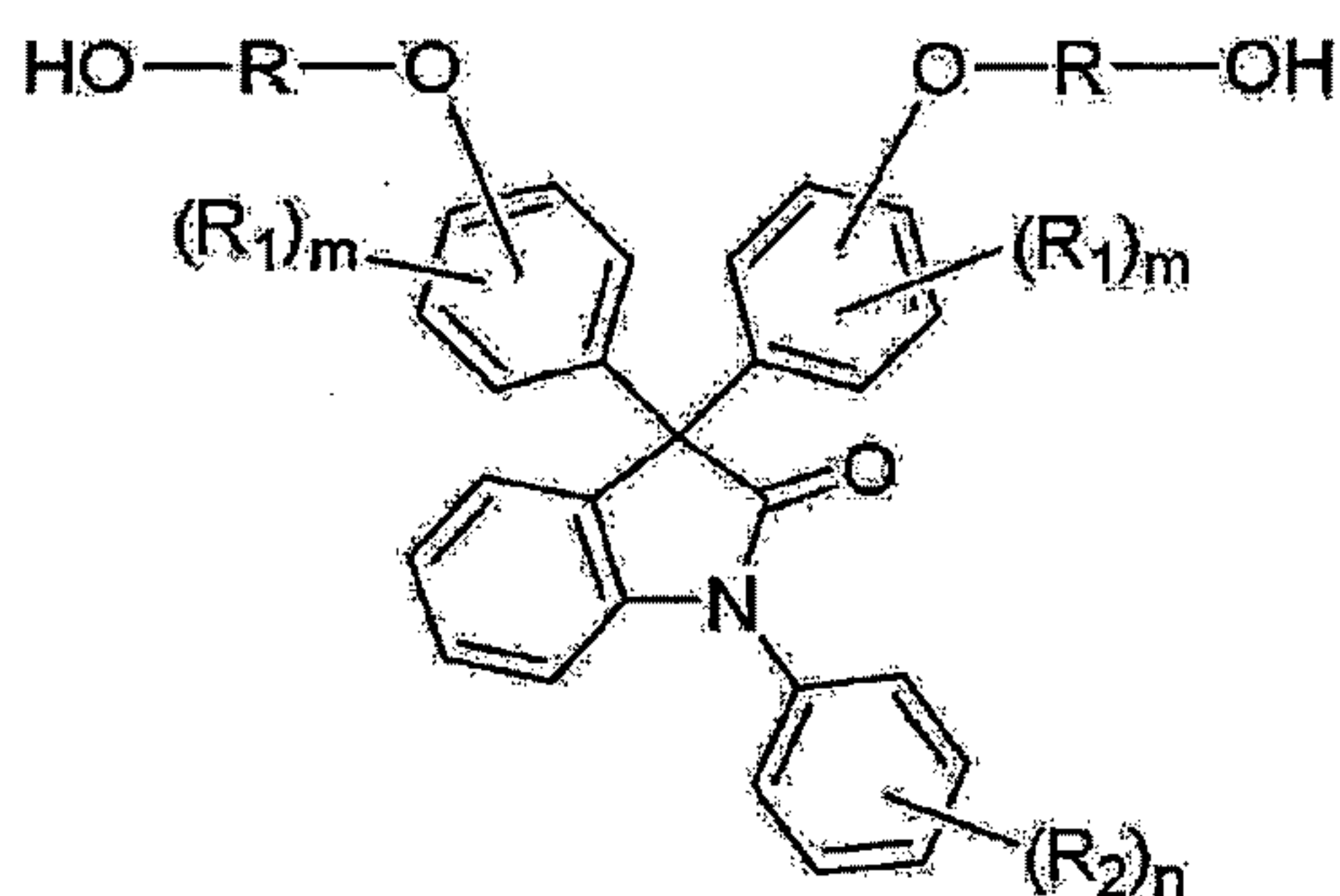
(式中， R_2 、 n 係與通式(1)之該者相同)



通式(3)

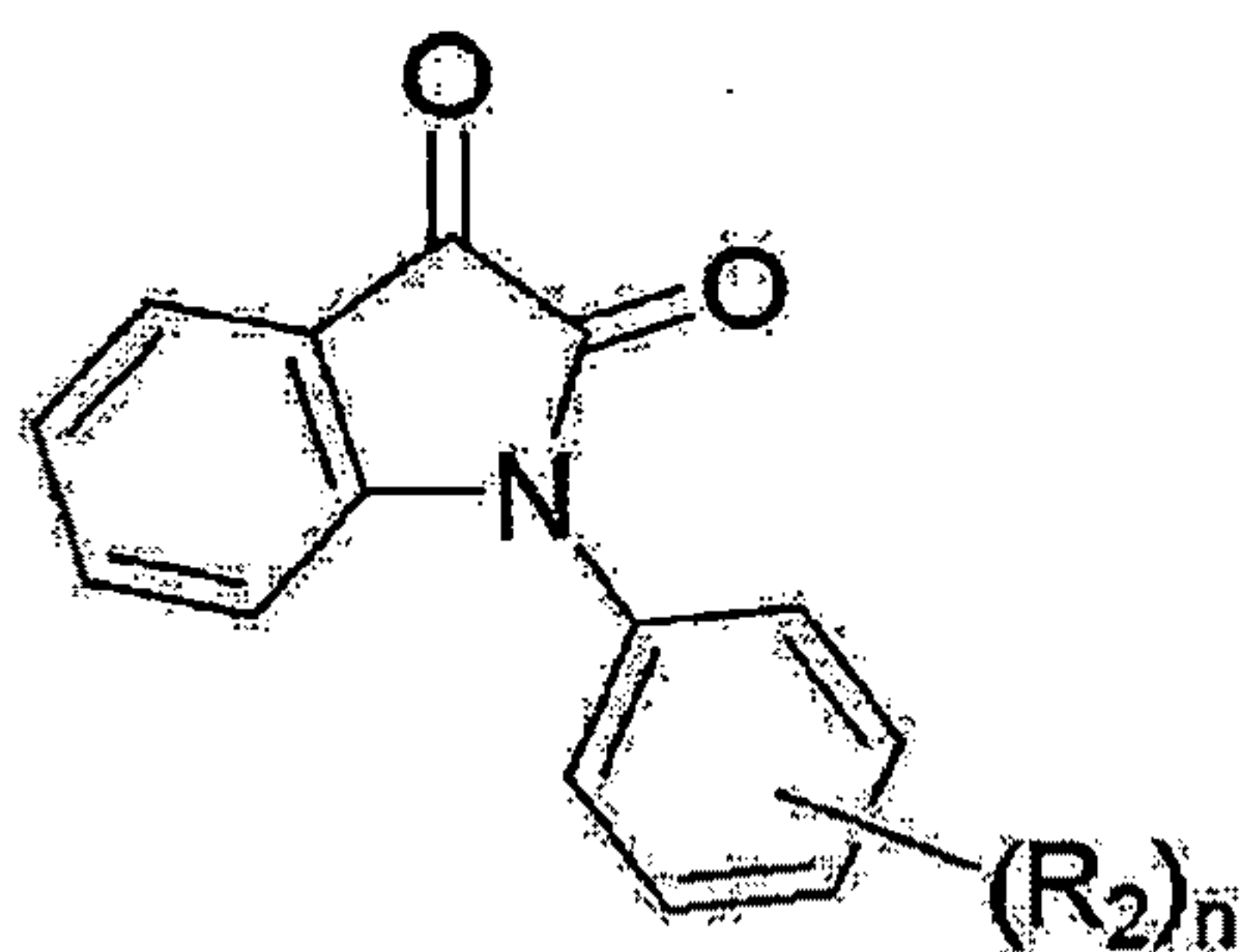
(式中， R 、 R_1 、 m 係與通式(1)之該者相同)

An object of the present invention is to provide a novel dihydroxy compound having an indoline skeleton. The above object can be solved by a method of producing the dihydroxy compound represented by the following general formula (1) of reacting an N-phenylisatin compound represented by the following general formula (2) with a phenoxy alcohol compound represented by the following general formula (3).



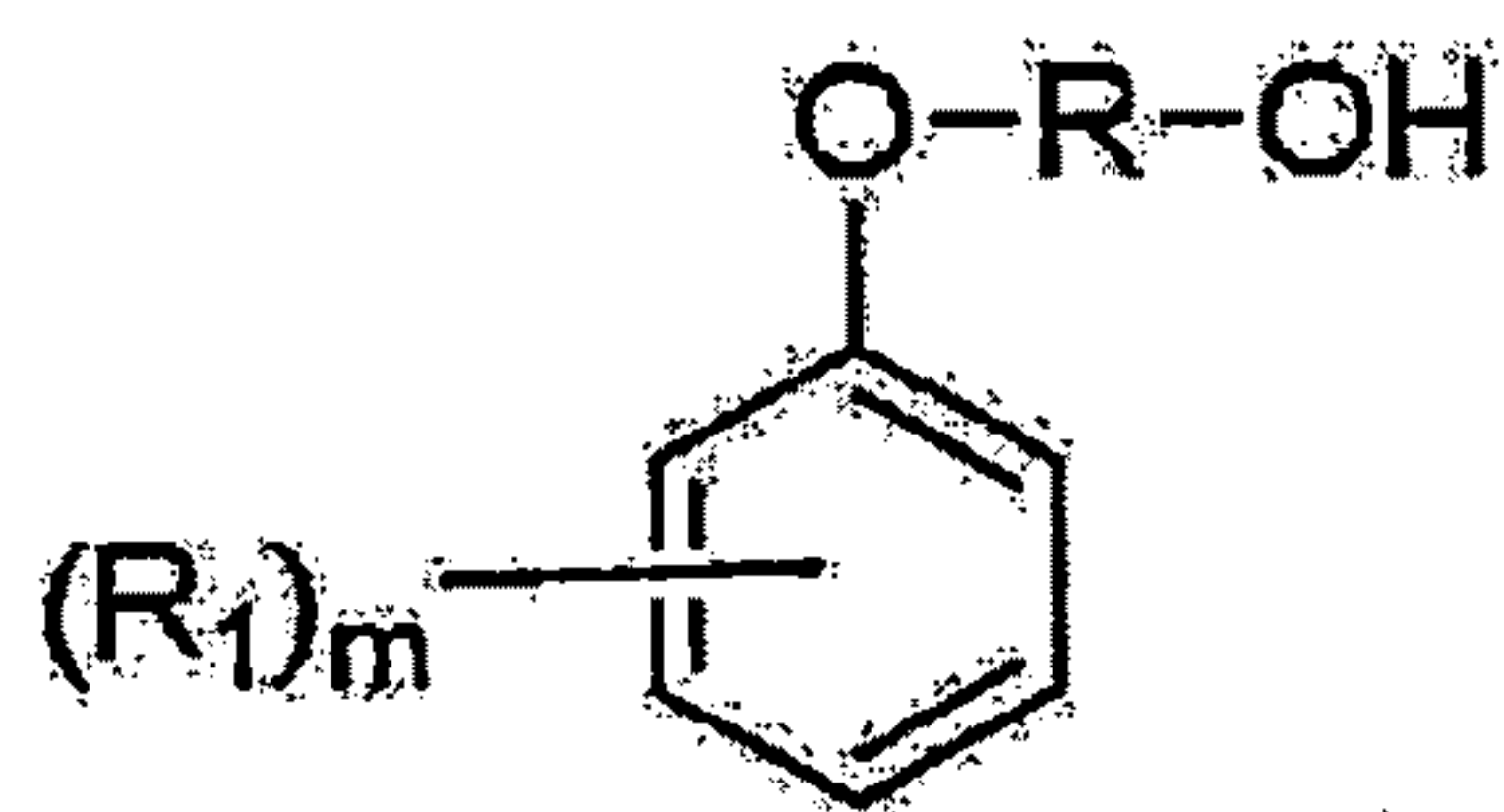
the general formula (1)

(In the formula, R represents an alkylene group having 2 to 6 carbon atoms, each of R_1 and R_2 independently represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or an alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms, m represents an integer of 0 to 3, and n represents an integer of 0 to 2, provided that when m is 2 or more, R_1 may be the same or different, and when n is 2, R_2 may be the same or different.)



the general formula (2)

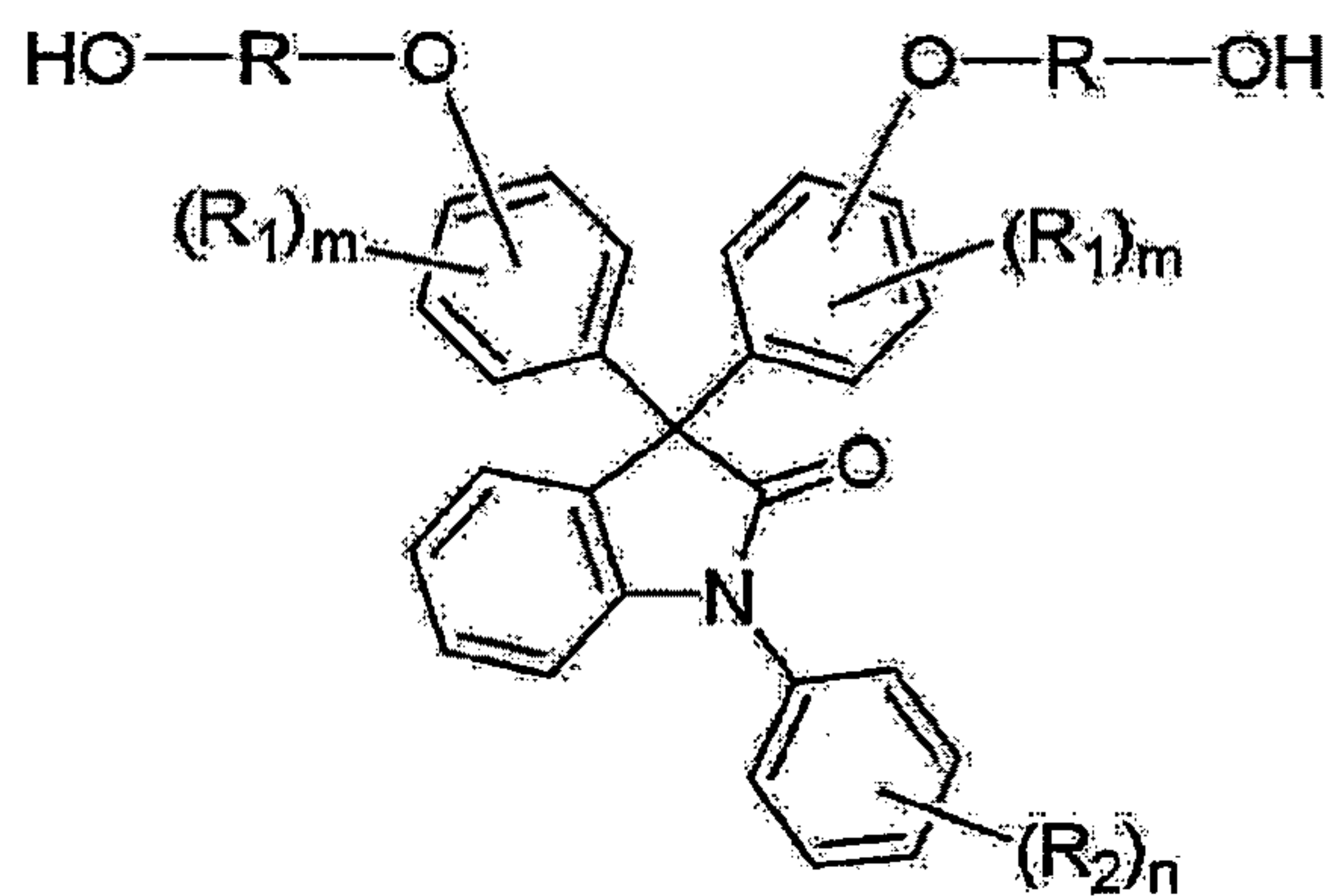
(In the formula, R_2 and n are the same as those in the general formula (1).)



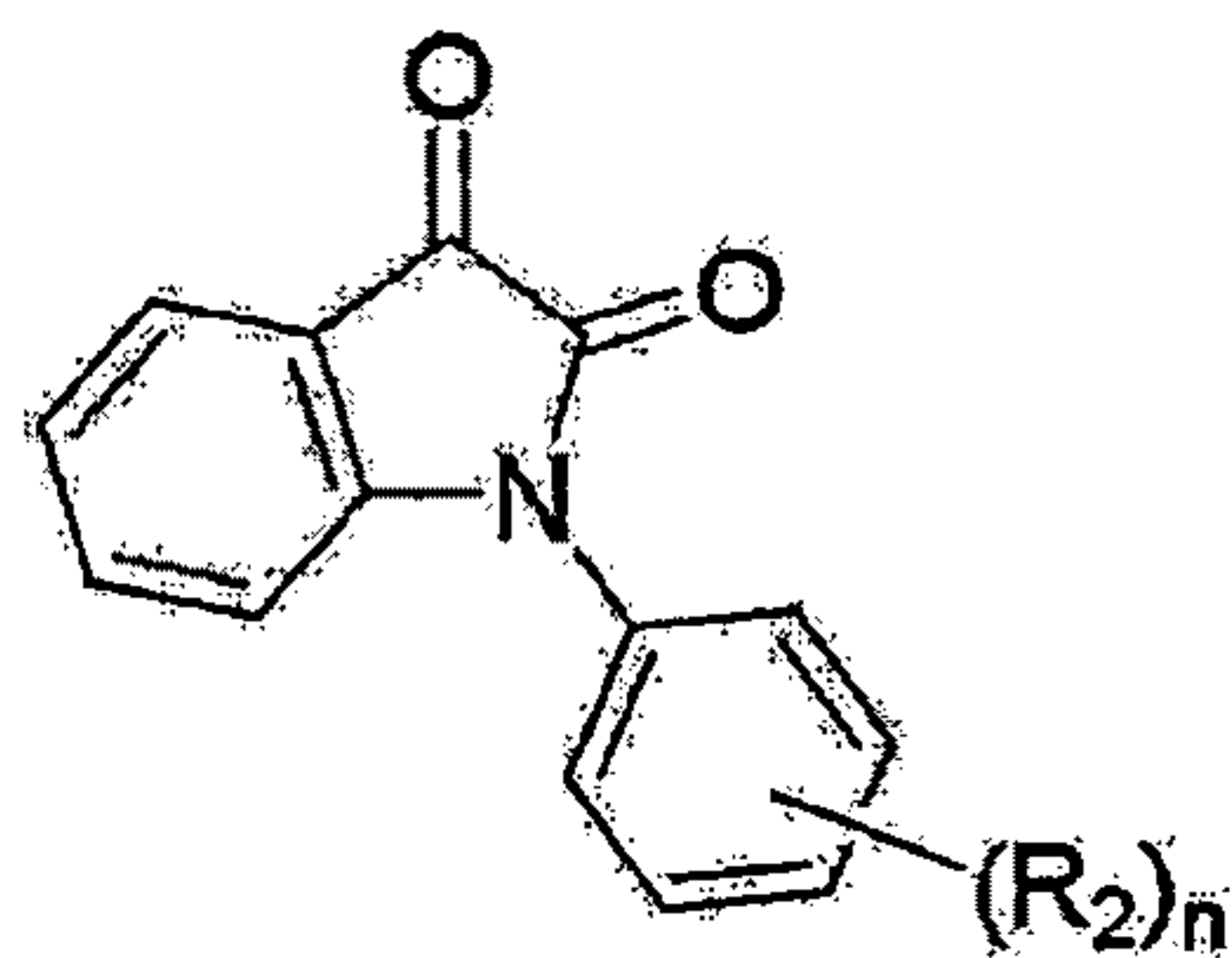
the general formula (3)

(In the formula, R, R_1 and m are the same as those in the general formula (1).)

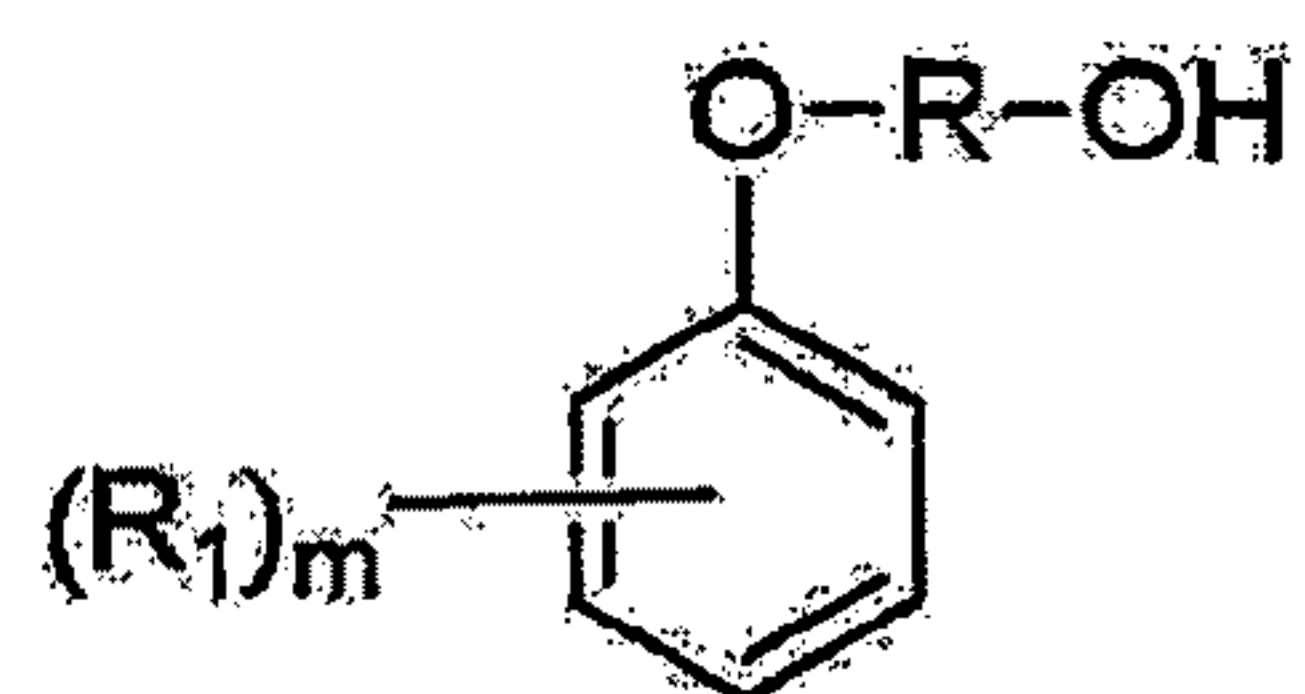
特徵化學式：



通式 (1)



通式 (2)



通式 (3)

I718276

發明摘要

※申請案號：106110121

※申請日：106年3月27日

C07D 209/34 (2006.01)

※IPC分類：C07D 209/38 (2006.01)

C07C 43/235 (2006.01)

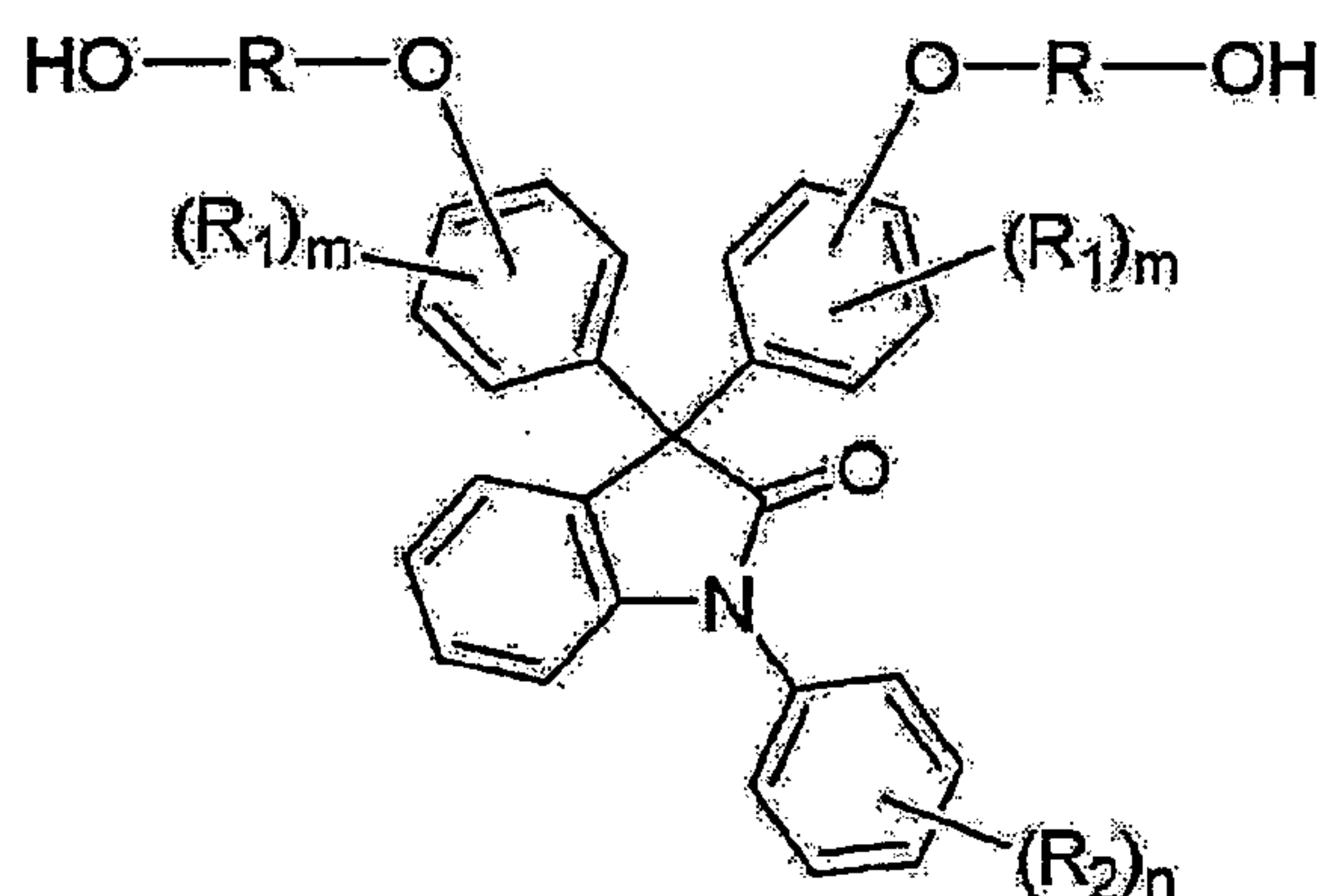
【發明名稱】(中文/英文)

新穎之二羥基化合物的製造方法

NOVEL DIHYDROXY COMPOUND

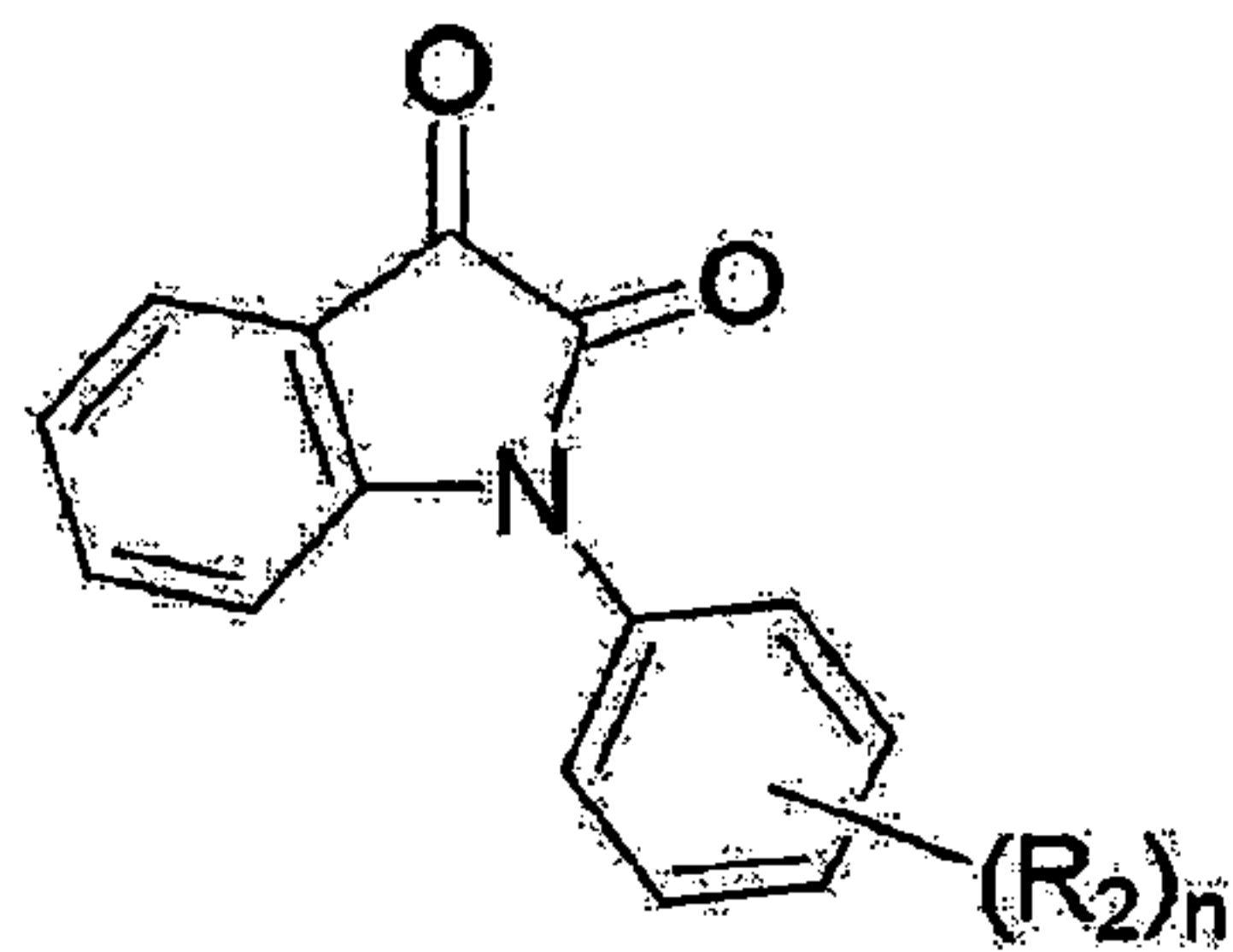
【中文】

本發明之課題為提供具有吡啶啉骨架之新穎之二羥基化合物之製造方法。藉由使下述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物與下述通式(3)所示之苯氧醇化合物反應而製造通式(1)所示之二羥基化合物之方法，可解決上述課題。



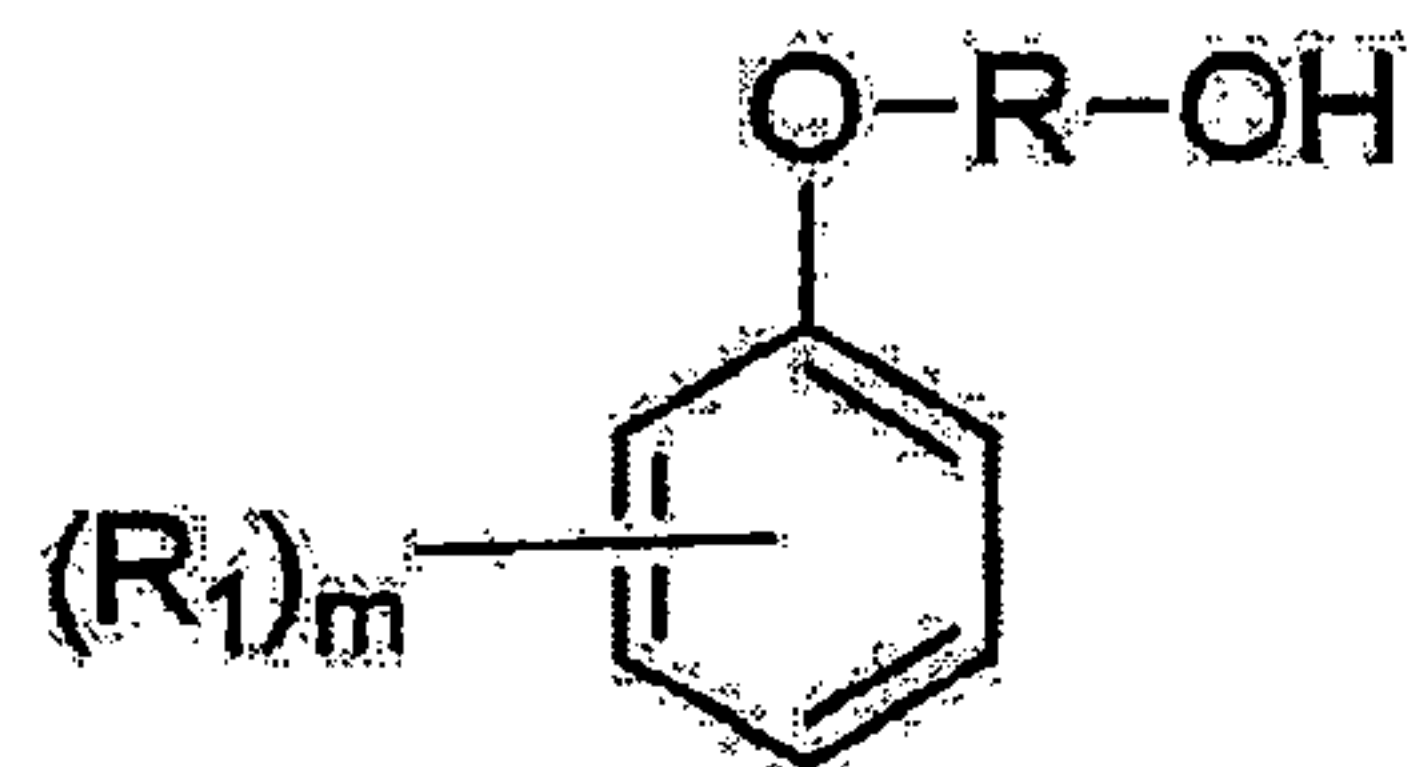
通式(1)

(式中，R 係表示碳原子數 2 至 6 之伸烷基，R₁、R₂ 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基，m 係表示 0 至 3 之整數，n 係表示 0 至 2 之整數，惟，m 為 2 以上時 R₁ 可相同或相異，n 為 2 時 R₂ 可相同或相異)



通式(2)

(式中， R_2 、 n 係與通式(1)之該者相同)

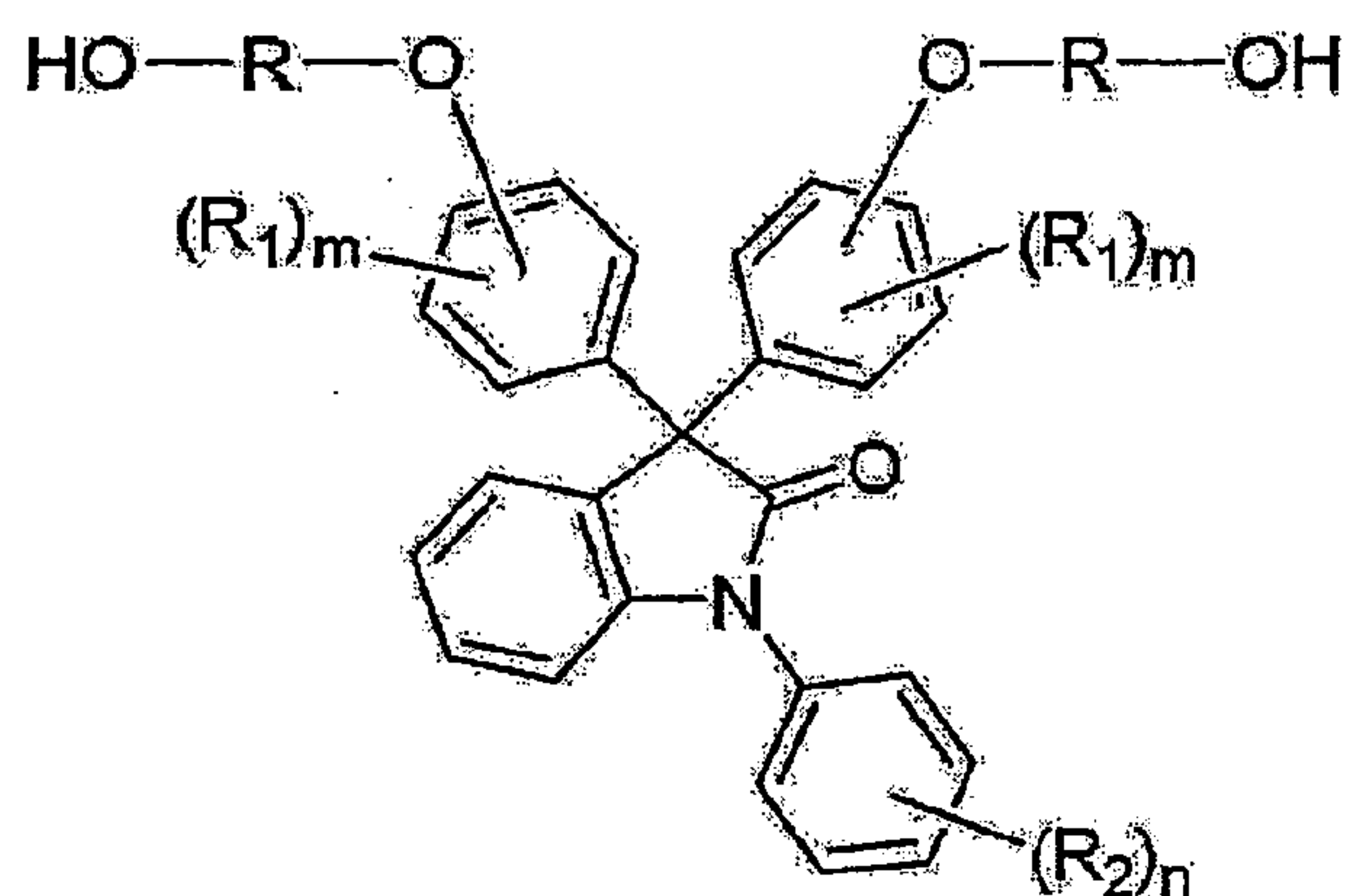


通式(3)

(式中， R 、 R_1 、 m 係與通式(1)之該者相同)

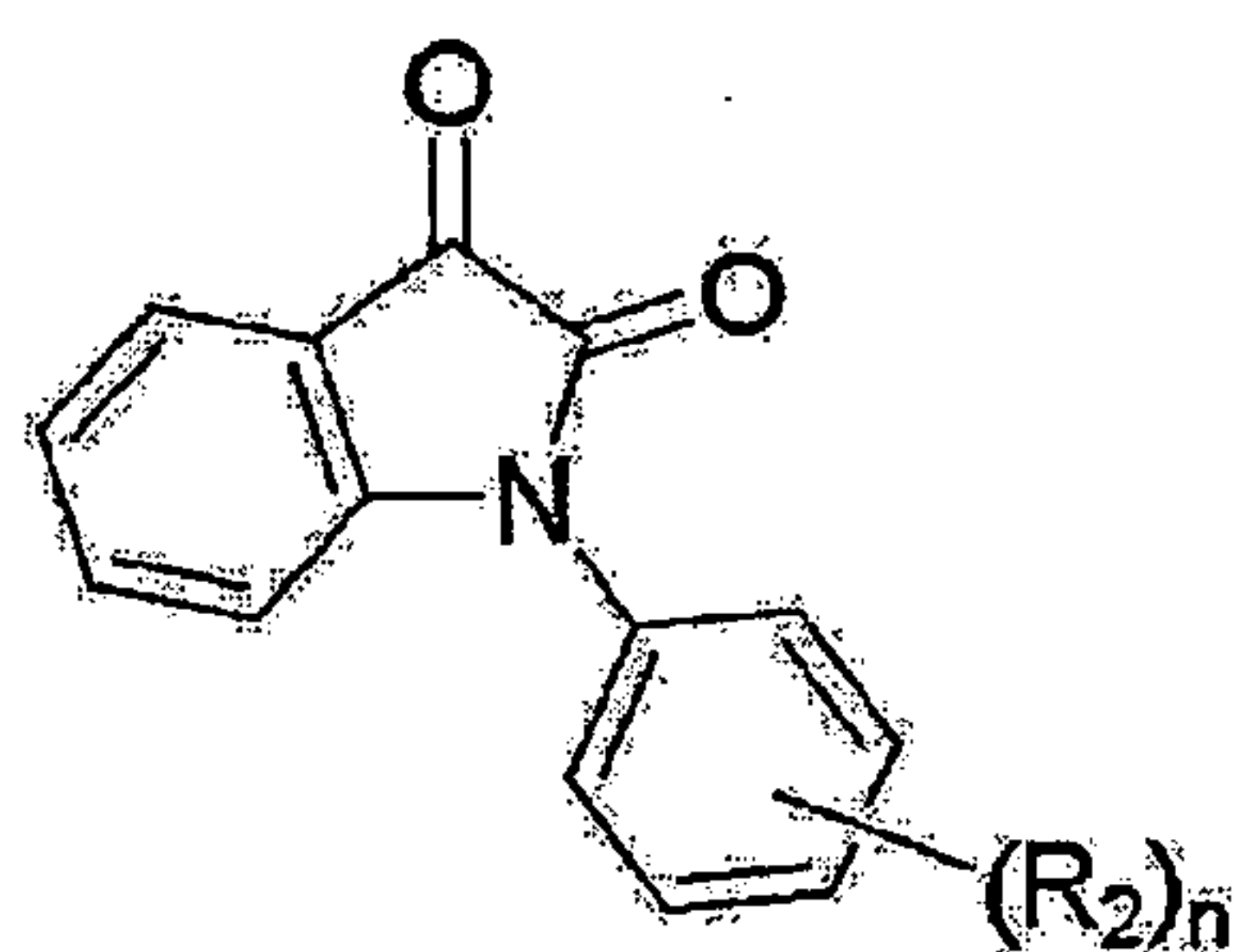
【英文】

An object of the present invention is to provide a novel dihydroxy compound having an indoline skeleton. The above object can be solved by a method of producing the dihydroxy compound represented by the following general formula (1) of reacting an N-phenylisatin compound represented by the following general formula (2) with a phenoxy alcohol compound represented by the following general formula (3).



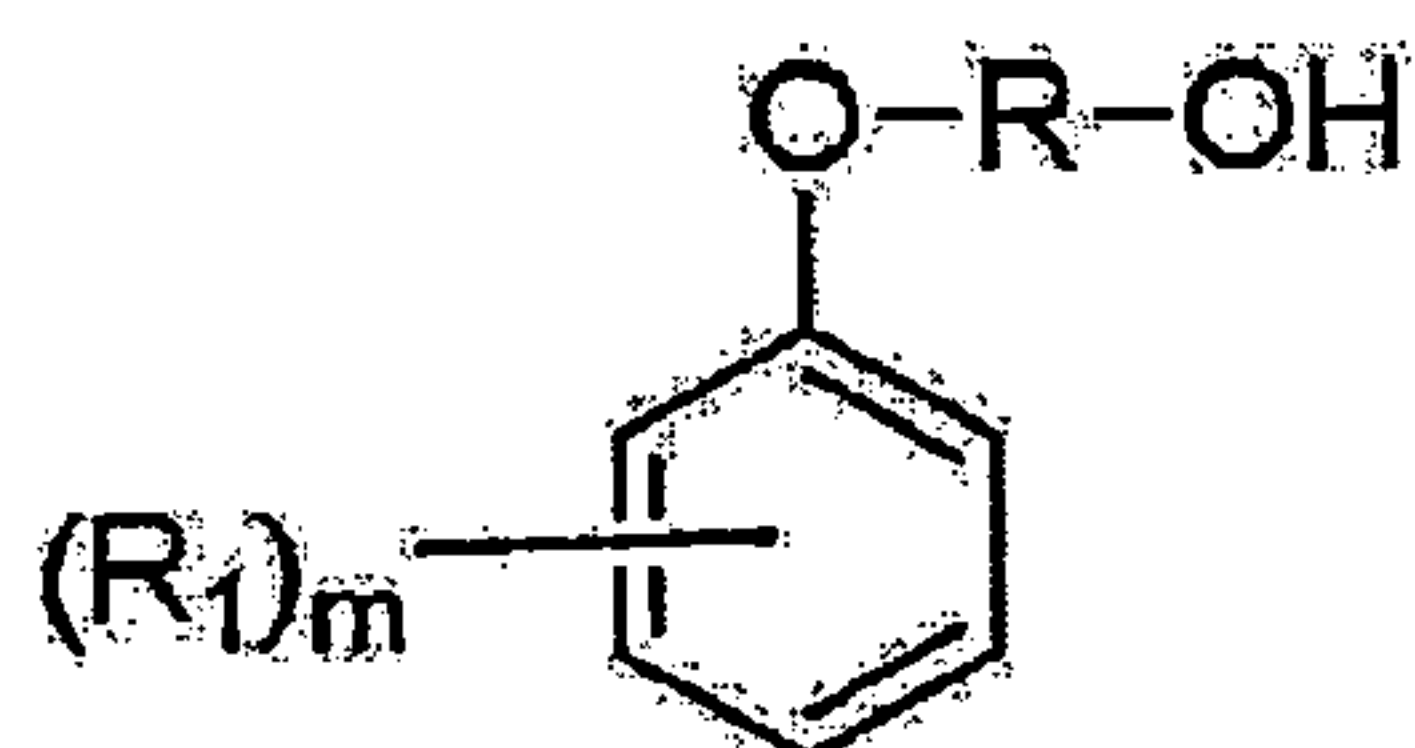
the general formula (1)

(In the formula, R represents an alkylene group having 2 to 6 carbon atoms, each of R_1 and R_2 independently represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or an alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms, m represents an integer of 0 to 3, and n represents an integer of 0 to 2, provided that when m is 2 or more, R_1 may be the same or different, and when n is 2, R_2 may be the same or different.)



the general formula (2)

(In the formula, R_2 and n are the same as those in the general formula (1).)



the general formula (3)

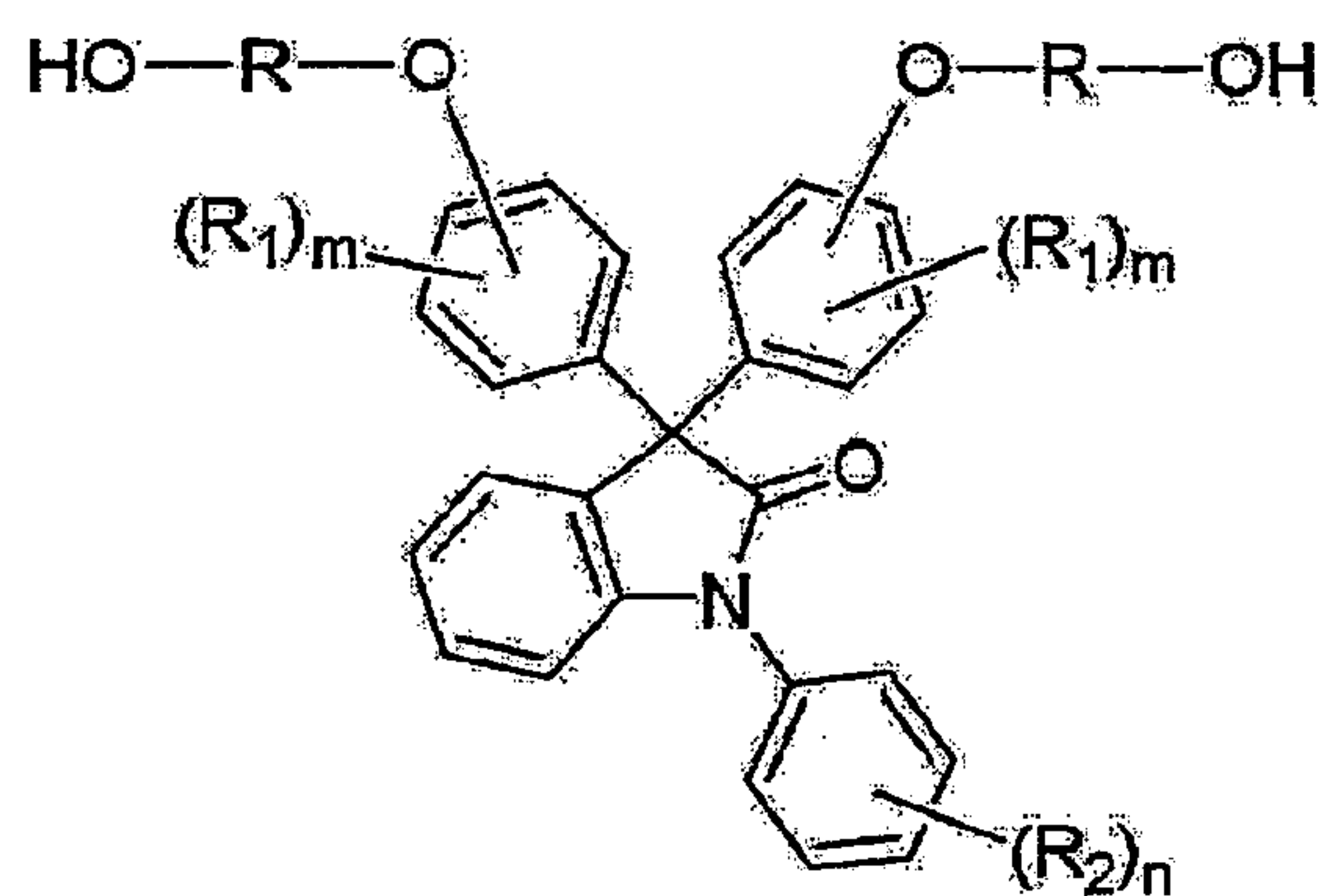
(In the formula, R, R_1 and m are the same as those in the general formula (1).)

【代表圖】

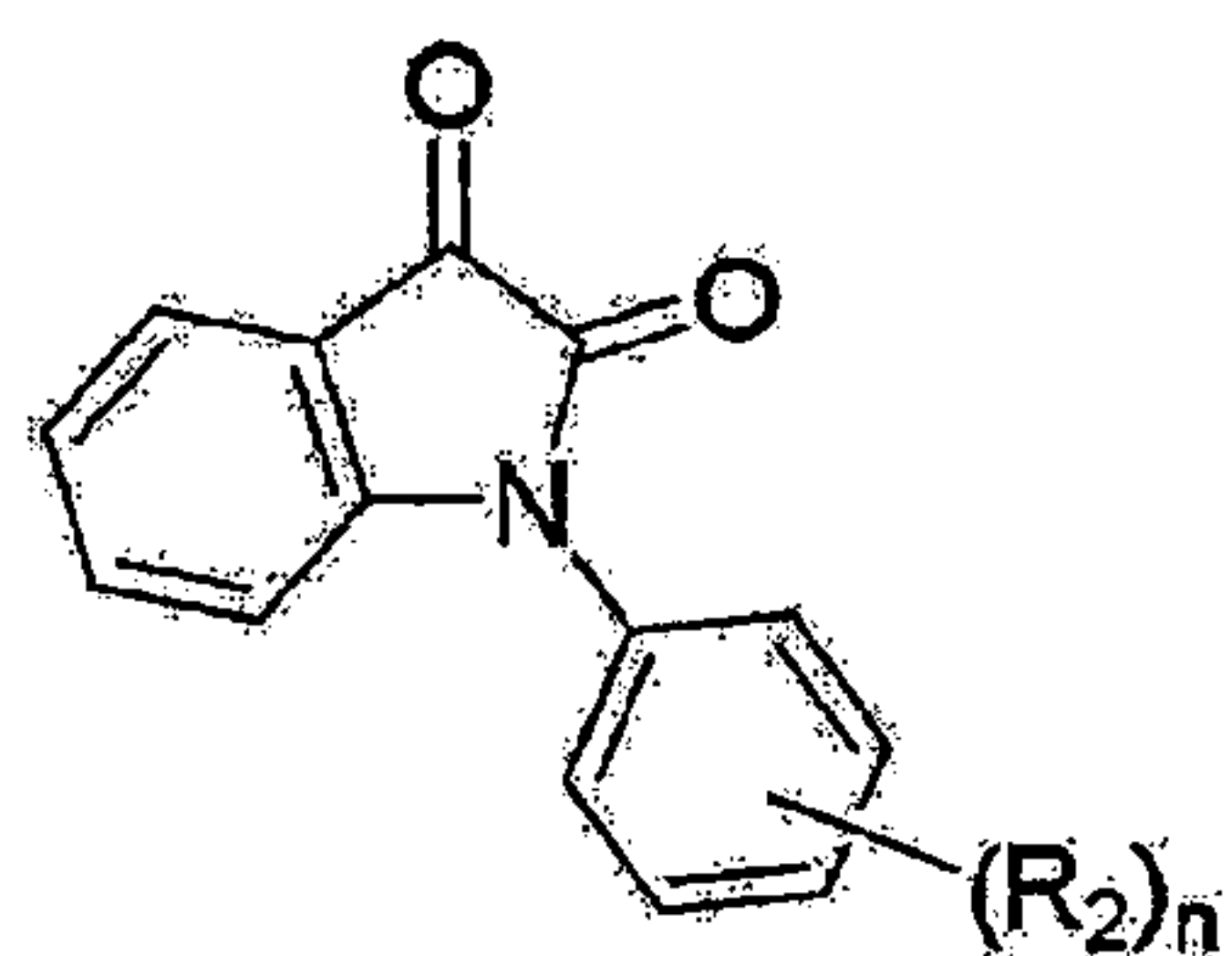
【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

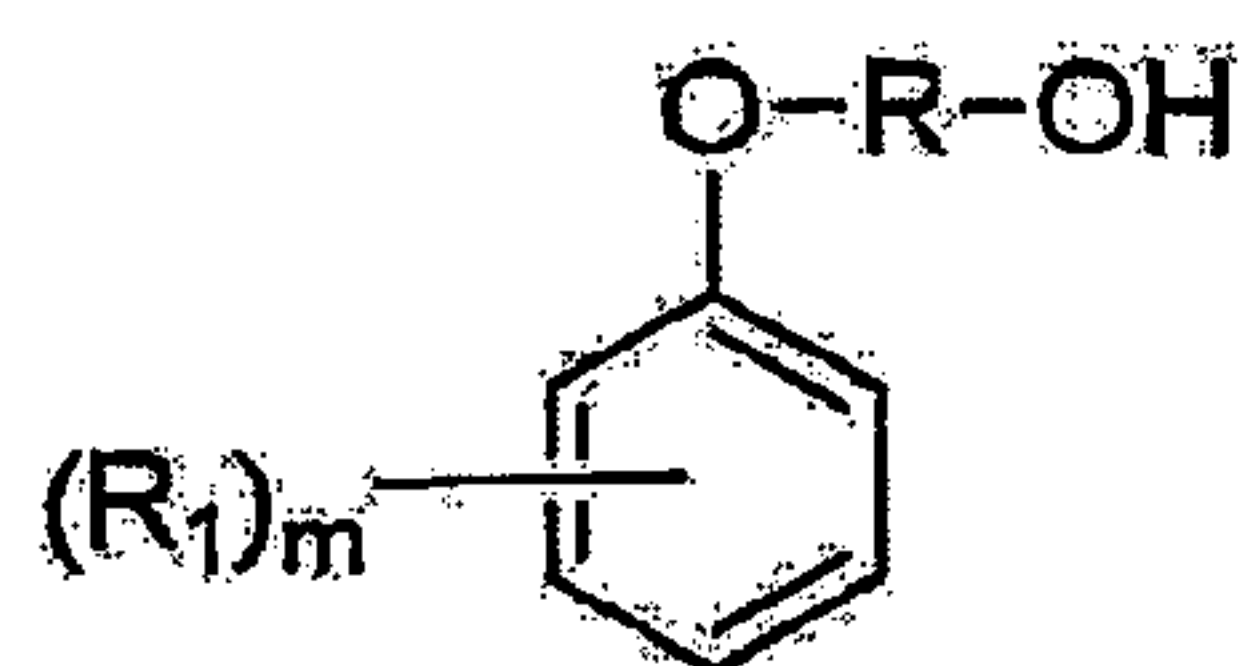
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



通式(1)



通式(2)



通式(3)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎之二羥基化合物的製造方法

NOVEL DIHYDROXY COMPOUND

【技術領域】

【0001】 本發明係關於新穎之二羥基化合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往，雙苯氧醇類(將雙酚類之羥基之氫原子取代為羥基烷基之化合物)係用於聚碳酸酯樹脂等熱塑性合成樹脂原料、環氧樹脂等熱硬化性樹脂原料、抗氧化劑原料、感熱記錄體原料、感光性抗蝕劑原料等用途，近年來對該等雙苯氧醇類所要求之性能係越來越高。

該雙苯氧醇類已知有具有 N-苯基異吲哚啉骨架之 3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-2-苯基苄甲內醯胺(非專利文獻 1)。又，雙苯氧醇類之製造方法已知有將雙酚化合物與碳酸伸烷酯類或環氧烷類反應而製造之方法，但該方法中，中間物之單羥基烷氧基體或目的物之雙苯氧醇類會進一步與碳酸伸烷酯類或環氧烷類反應，生成羥基烷氧基之羥基進一步被羥基烷氧基取代之化合物，使反應選擇率降低。又，因存在具有芳香族性羥基之原料或中間物，故所得之化合物會著色且熱安定性差，故欲作為光學用途使用時需重複精製，工業上較為不利(非專利文獻 1、專利文獻 1)。

其他製造方法，就屬於具有卡多(cardo)構造之化合物之 9,9-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)蒾之製造方法而言，已知使蒾酮與苯氧基乙醇反應之方法，但相較於苯酚類，苯氧基乙醇類係反應性低，專利文獻 2 中記載：在藉由苯酚類與酮類之脫水縮合而進行之雙酚類之製造中，一般作為觸媒使用之氯化氫氣體、陽離子交換樹脂、固體酸等係完全未顯示活性。

因此已知有在硫酸或雜多酸觸媒存在下使蒾酮類與苯氧基乙醇類反應之方法(專利文獻 3、4)。但是若使用硫酸作為觸媒，則硫酸會殘存於製品中，而有製品之色相惡化之虞。又，使用雜多酸作為觸媒時，必須將反應溫度設為高溫，故反應選擇率降低，為了提高反應選擇率而需與大幅過量之苯氧基乙醇類反應等，而無效率。

又，已知藉由 N-苯基鄰苯二甲醯亞胺與苯酚之反應而製造具有 N-苯基異吡啶啉骨架之 3,3-雙(4-羥基苯基)-2-苯基苄甲內醯胺之方法(專利文獻 5)。

但在具有 N-苯基異吡啶啉骨架或 N-苯基吡啶啉骨架之化合物中，則尚未知道有以相同酮類與苯氧醇類之縮合反應而製造雙苯氧醇類之製法。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0003】

非專利文獻 1: Izvestiya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR, Seriya Khimicheskaya, 1985, vol.11, p.78-80。

[非專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特開平 09-255609 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2000-191577 號公報。

專利文獻 3：日本特開平 07-165657 號公報。

專利文獻 4：日本特開 2007-023016 號公報。

專利文獻 5：國際公開第 2015/107467 號。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

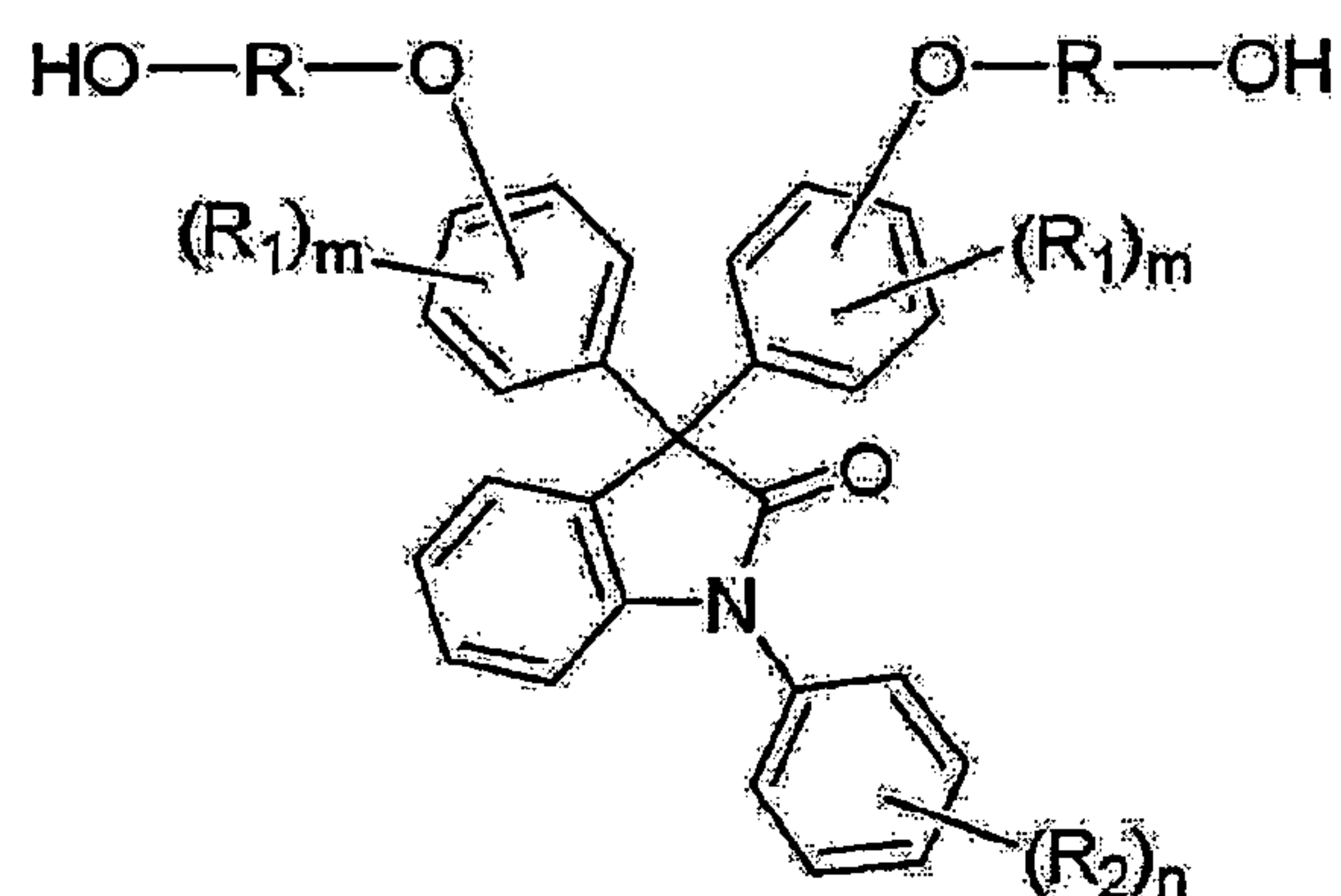
【0005】 本發明係鑒於上述情況而研究者，其課題為提供一種高耐熱性、高折射率之具有吡啶骨架之新穎之二羥基化合物之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0006】 本發明人等係檢討具有吡啶骨架之二羥基化合物之製造方法，結果發現相較於以往的反應，藉由以 N-苯基靛紅化合物及苯氧醇化合物作為起始原料進行縮合反應，反應性較高，又，該製造方法係以較以往的方法溫和之條件進行縮合反應，故係作為高品質二羥基化合物之製造方法而為工業上有利之方法，從而完成本發明。

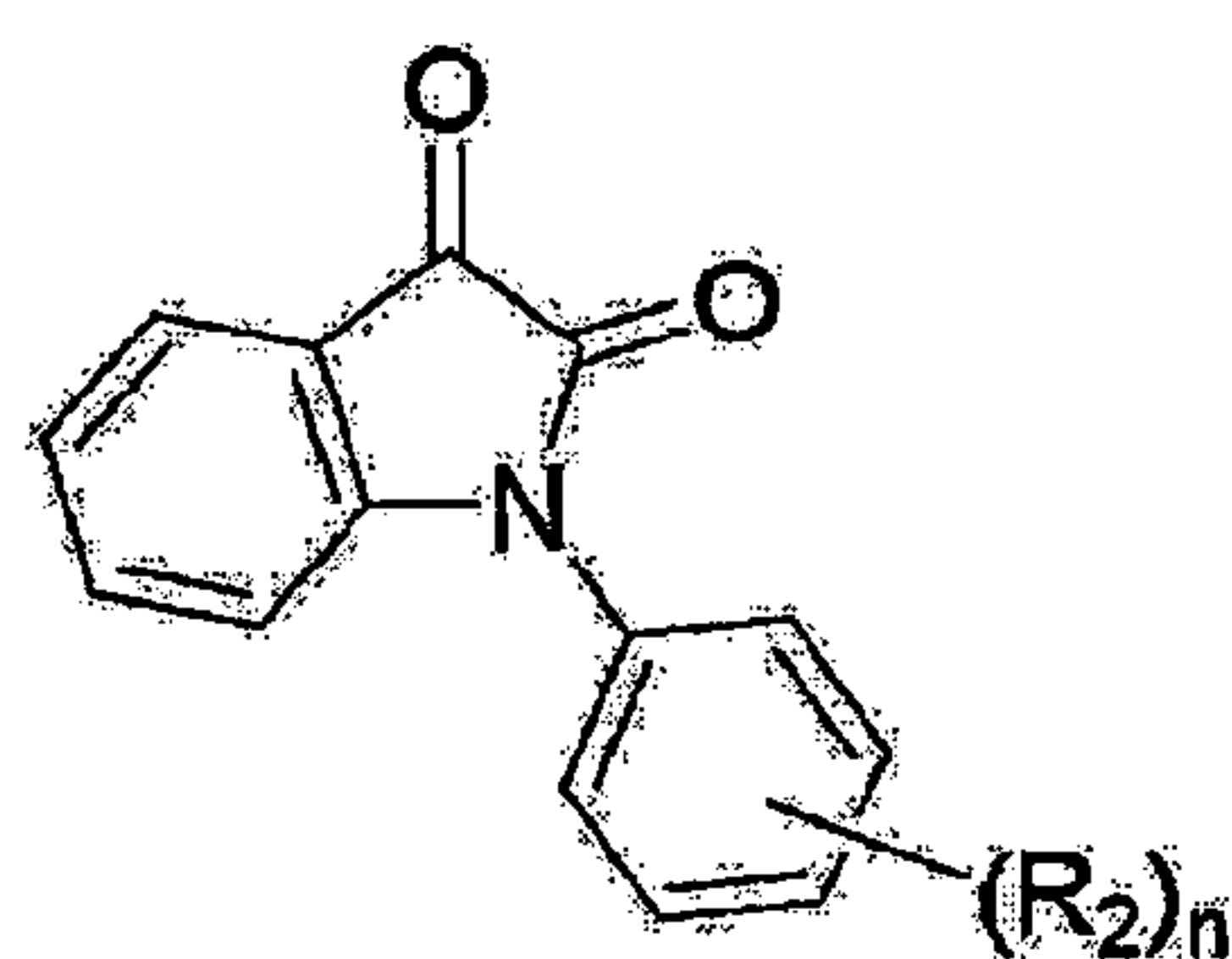
【0007】 本發明係如下所述。

1. 一種通式(1)所示之二羥基化合物之製造方法，係使下述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物與下述通式(3)所示之苯氧醇化合物進行反應；



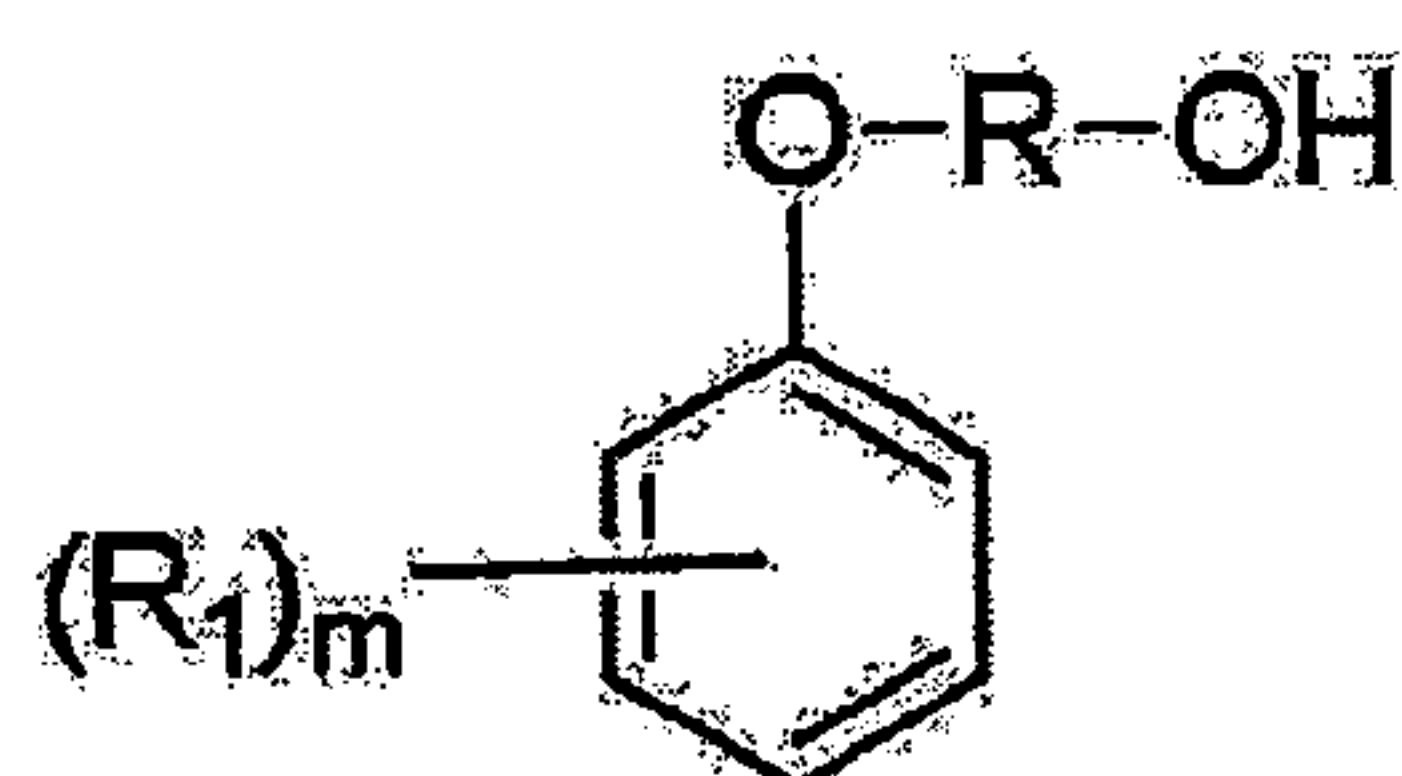
通式(1)

(式中，R 係表示碳原子數 2 至 6 之伸烷基， R_1 、 R_2 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基，m 係表示 0 至 3 之整數，n 係表示 0 至 2 之整數，惟，m 為 2 以上時 R_1 可相同或相異，n 為 2 時 R_2 可相同或相異)



通式(2)

(式中， R_2 、n 係與通式(1)之該者相同)



通式(3)

(式中，R、 R_1 、m 係與通式(1)之該者相同)

[發明之效果]

【0008】 與以往已知之卡多構造之原料酮類與苯氧醇化合物之反應性相比，本發明之二羟基化合物之製造方法係以 N-苯基靛紅化合物與苯氧醇化合物之反應性特別高為優點之製造方法。

又，因 N-苯基靛紅化合物與苯氧醇化合物之反應性高，故若以相同反應條件進行比較，則與以往反應相比，能以高產率及/或高轉化率進行反應、或可縮短反應時間，並且，在溫和條件下進行反應，故可成為工業上有利之製造方法。

又，本發明之製造方法可獲得幾乎不含雜質之高純度二羥基化合物，故可使用來作為工業製造方法。

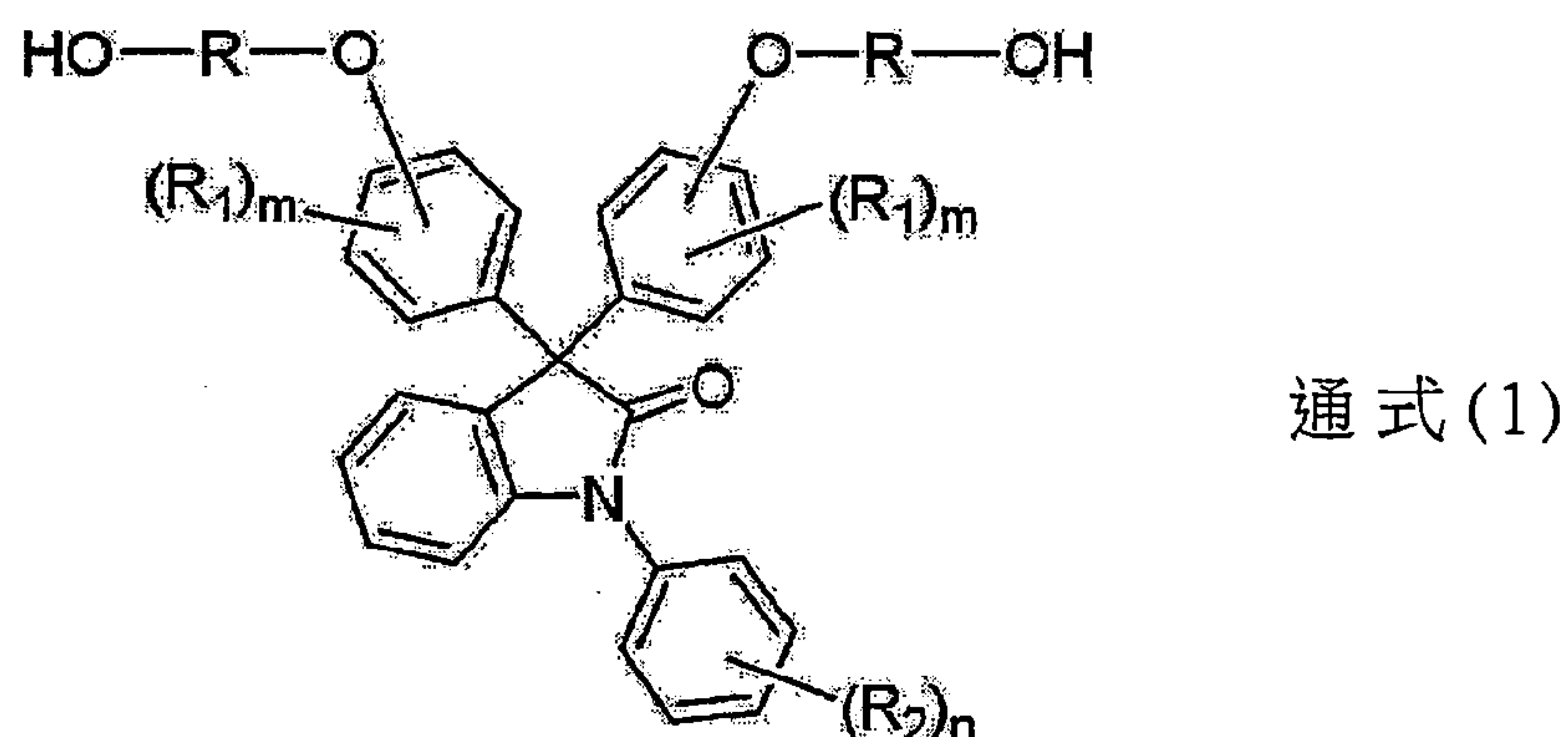
【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0009】 以下詳細說明本發明。

本發明之二羥基化合物係下述通式(1)所示。



(式中，R 係表示碳原子數 2 至 6 之伸烷基， R_1 、 R_2 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基，m 係表示 0 至 3 之整數，n 係表示 0 至 2 之整數，惟，m 為 2 以上時 R_1 可相同或相異，n 為 2 時 R_2 可相同或相異)

上述通式(1)中，R 係各自獨立地為碳原子數 2 至 6 之伸烷基，伸烷基具體而言可舉例如 1,2-伸乙二基、1,2-丙烷

二基、1,3-丙烷二基、五亞甲基、六亞甲基等，但較佳為碳原子數 2 至 4 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基，特佳為碳原子數 2 或 3 之伸烷基。在此說明上述通式(1)中之「-O-R-OH」所示之羥基烷氧基，鍵結於伸烷基 R 之羥基鍵結位置係不鍵結於與醚基直接鍵結之構成伸烷基 R 之碳原子(1 位碳原子)。R 為碳原子 3 以上之伸烷基時，羥基鍵結位置較佳為伸烷基「R」之 2 位或 3 位，其中更佳為 2 位。具體而言可舉例如 2-羥基乙氧基、2-羥基丙氧基、2-羥基-1-甲基乙氧基、3-羥基丙氧基等。

R_1 、 R_2 係各自獨立地為碳原子數 1 至 8 之烷基、碳原子數 1 至 8 之烷氧基， R_1 為碳原子數 1 至 8 之烷基時，烷基較佳為碳原子數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基，具體而言可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、異丁基等。在不損及本發明效果之範圍內，該烷基可具有例如苯基、烷氧基等取代基。

又， R_1 、 R_2 為碳原子數 1 至 8 之烷氧基時，烷氧基較佳為碳原子數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷氧基，具體而言可舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基等。在不損及本發明效果之範圍內，該烷氧基可具有例如苯基、烷氧基等取代基。

較佳之 R_1 、 R_2 係甲基。

又，上述通式(1)中， m 係 0、1、2 或 3，較佳為 0、1 或 2，特佳為 0 或 1。上述通式(1)中， n 係 0、1 或 2，較佳為 0 或 1，特佳為 0。

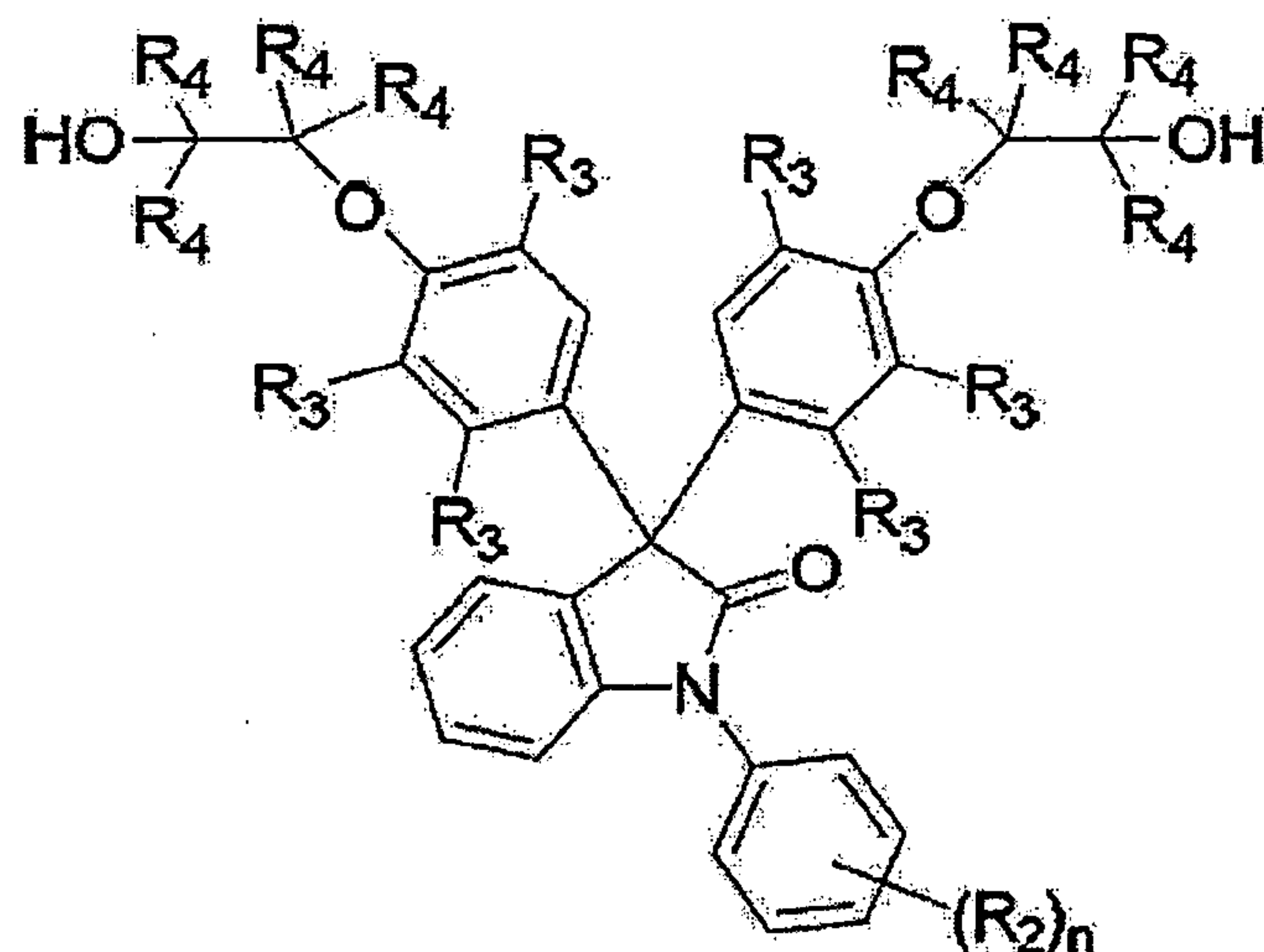
【0010】 又，上述通式(1)中，有關於在與吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基取代的「-O-R-OH」基、及 R_1 之取代位置，首先，「-O-R-OH」基較佳為相對於與吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子而言在 4 位或 2 位進行取代，更佳為在 4 位進行取代。

又， R_1 較佳為相對於上述「-O-R-OH」基而言在鄰位或對位進行取代，當相對於與前述吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子而言「-O-R-OH」基在 4 位取代時，較佳為在 3 位或 5 位進行取代，當「-O-R-OH」基在 2 位取代時，較佳為在 3 位或 5 位進行取代。

又， m 為 2 時， R_1 之取代位置較佳為：相對於與前述吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子而言，「-O-R-OH」基在 4 位進行取代且 R_1 在 3 位及 5 位進行取代、或「-O-R-OH」基在 4 位進行取代且 R_1 在 2 位及 5 位進行取代。

又， m 為 3 時， R_1 之取代位置較佳為：相對於與前述吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子而言，「-O-R-OH」基在 4 位進行取代且 R_1 在 2 位、3 位及 5 位進行取代。

【0011】 因此，上述通式(1)所示之二羥基化合物較佳為下述通式(4)所示之化合物。



通式(4)

(式中， R_2 、 n 係與通式(1)之該者相同， R_3 係各自獨立地表示氫原子、碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基， R_4 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 至 4 之烷基，惟，在各個羥基乙氧基進行取代之 R_4 之碳原子數合計為 4 以下)

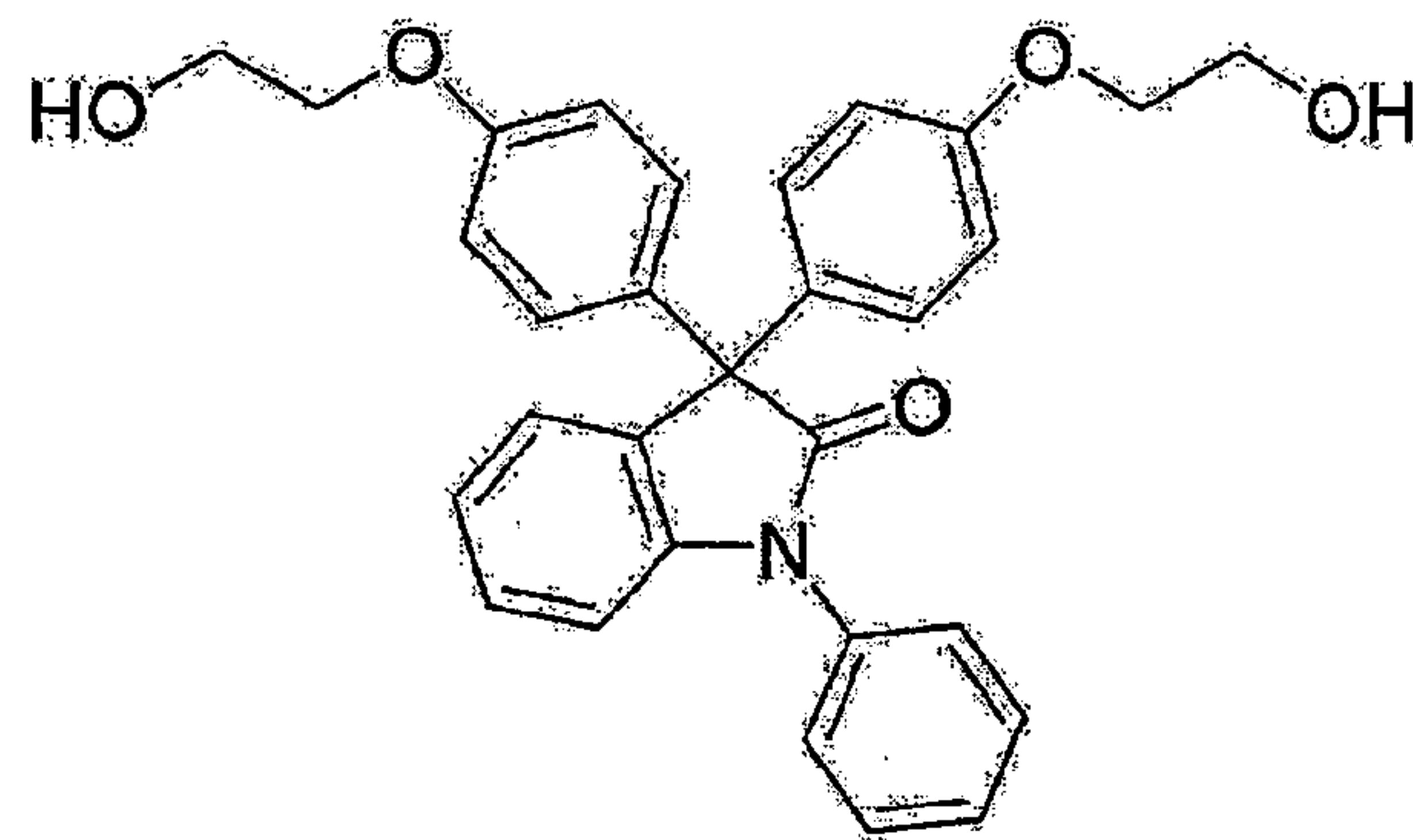
上述通式(4)中， R_2 、 n 之較佳例或具體例係與通式(1)之該者相同。

又，上述通式(4)中， R_3 為碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基時，其較佳例或具體例係與通式(1)之 R_1 為碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基時相同。更佳之 R_3 係氫原子、甲基。作為較佳組合者，相對於與吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子，3 位及 5 位之 R_3 較佳為至少一者為氫原子，又，相對於與吡啶骨架之 3 位碳原子直接鍵結之苯基碳原子，2 位及 5 位之 R_3 較佳為氫原子。又，特佳為 R_3 皆為氫原子。

上述通式(4)中， R_4 為碳原子數 1 至 4 之烷基時，具體而言可舉例如甲基、乙基、正丙基等。

R₄ 中較佳為氫原子或甲基。

【0012】 本發明之通式(1)所示之二羥基化合物具體而言可舉例如：3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；



通式(5)

3,3-雙(4-(2-羥基-2-甲基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基-1-甲基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)-3-甲基苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(3-乙基-4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)-2,5-二甲基苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)-2,3,5-三甲基苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

3,3-雙(2-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吲哚-2-酮；

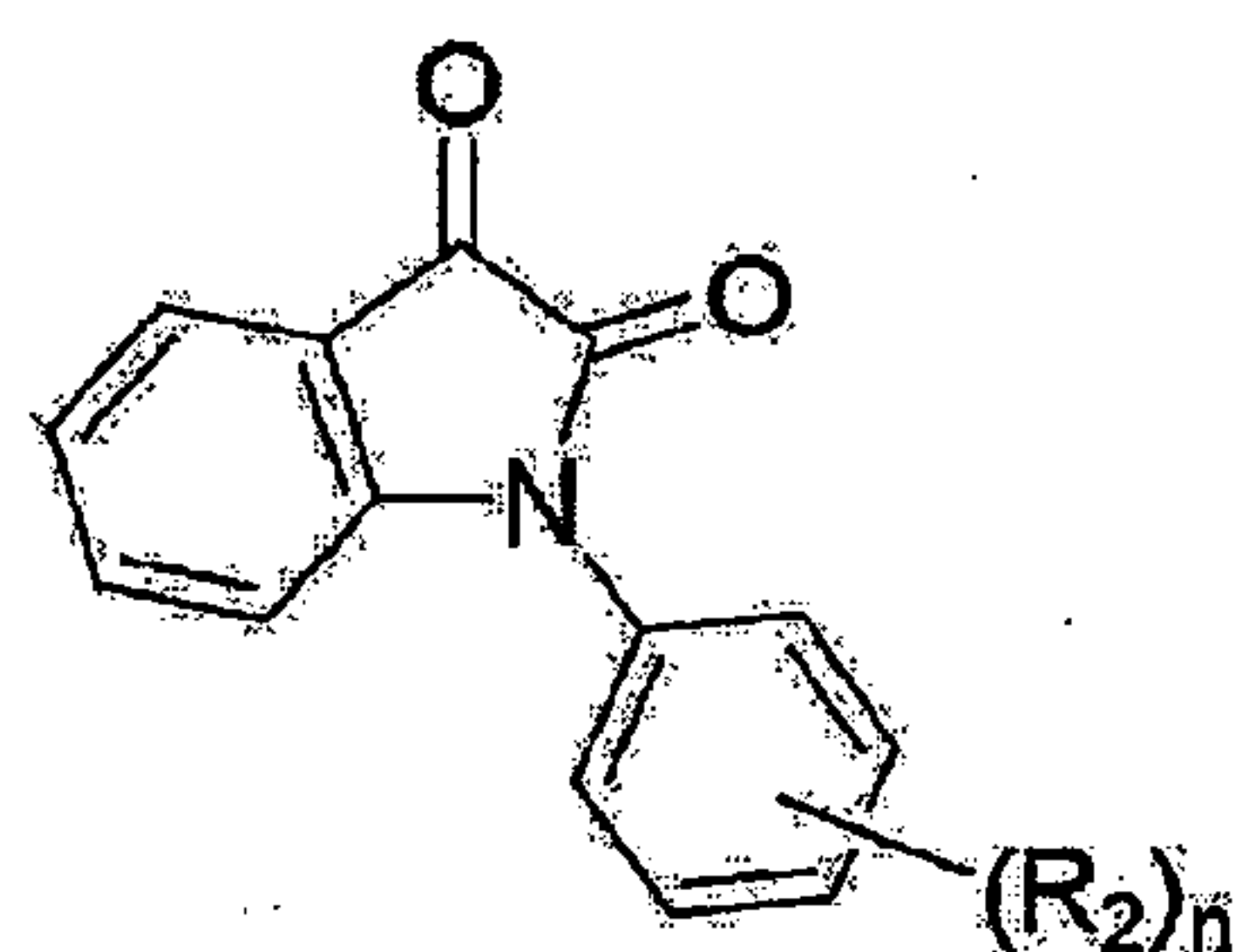
3,3-雙(2-(2-羥基乙氧基)-3-甲基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-(4-甲基苯基)-1H-吡啶-2-酮；

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-(2-甲基苯基)-1H-吡啶-2-酮；及

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-1H-吡啶-2-酮等。

【0013】 本發明之通式(1)所示之二羥基化合物之製造方法中，原料之一係下述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物。



通式(2)

(式中， R_2 、 n 係與通式(1)之該者相同)

R_2 、 n 之較佳例或具體例亦與通式(1)之該者相同。

該上述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物具體而言可舉例如：

1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮；

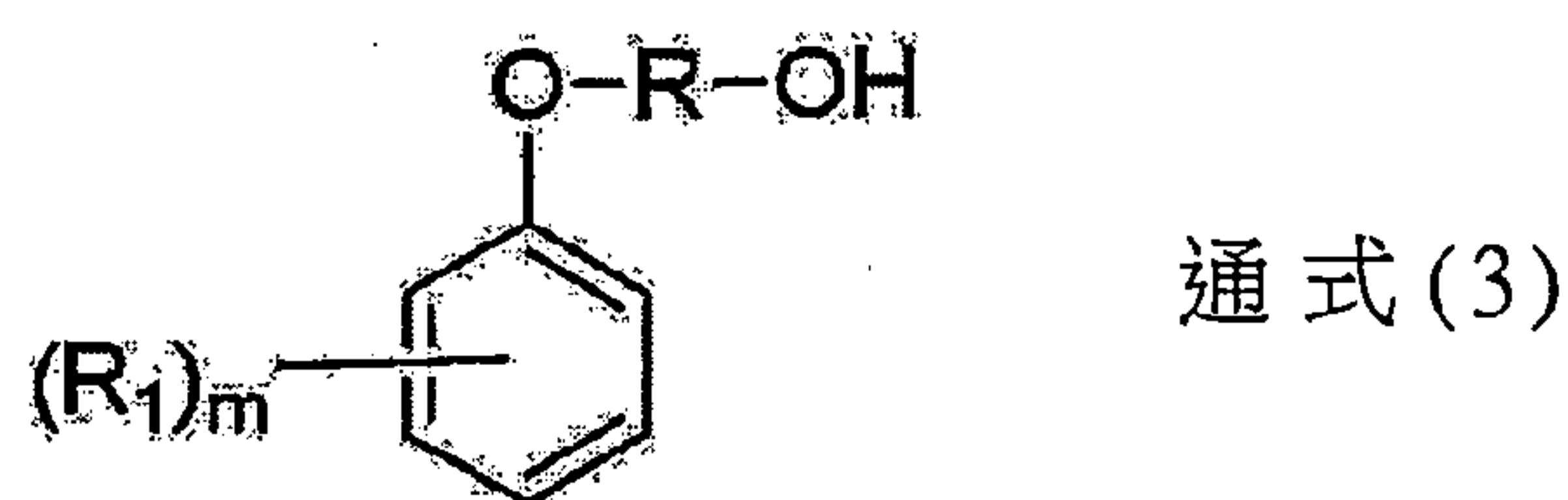
1-(4-甲基苯基)-1H-吡啶-2,3-二酮；

1-(2-甲基苯基)-1H-吡啶-2,3-二酮；及

1-(4-甲氧基苯基)-1H-吡啶-2,3-二酮等。

【0014】 另一原料係下述通式(3)所示之苯氧醇化合

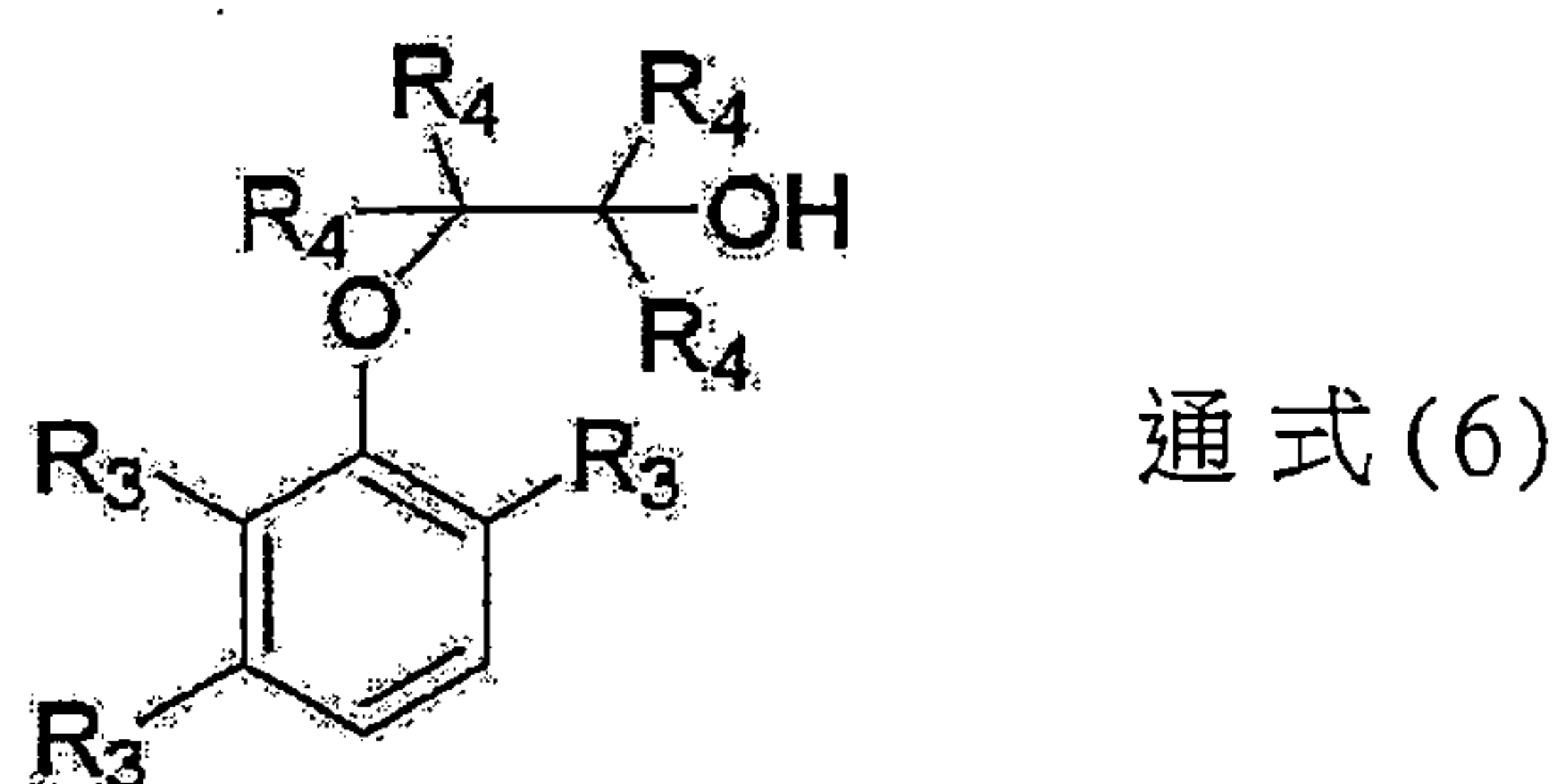
物。



(式中，R、R₁、m 係與通式(1)之該者相同)

R、R₁、m 之較佳例或具體例亦與通式(1)之該者相同。

該上述通式(3)所示之苯氧醇化合物較佳為通式(6)所示之化合物。



(式中，R₃、R₄ 係與通式(4)之該者相同)

R₃、R₄ 之較佳例或具體例亦與通式(4)之該者相同。

該上述通式(6)所示之化合物具體而言可舉例如：

2-苯氧基乙醇；

2-苯氧基丙醇；

1-苯氧基-2-丙醇；

2-(2-甲基苯氧基)乙醇；

2-(2-乙基苯氧基)乙醇；

2-(2,6-二甲基苯氧基)乙醇；

2-(2,5-二甲基苯氧基)乙醇；及

2-(2,3,6-三甲基苯氧基)乙醇等。

【0015】 詳細說明本發明之製造方法，亦即將通式(2)

所示之 N-苯基靛紅化合物及通式(3)所示之苯氧醇化合物反應，而製造具有吡啶骨架之通式(1)所示之二羥基化合物之方法。

縮合反應係將上述 N-苯基靛紅化合物及苯氧醇化合物一般在酸觸媒存在下反應而進行。首先將 N-苯基靛紅化合物及苯氧醇化合物在酸觸媒存在下反應，以鹼中和所得反應混合物後，根據公知方法晶析、過濾，而獲得 1 次晶析過濾物。

反應時，若相對於 N-苯基靛紅化合物之苯氧醇化合物之加入莫耳比為理論值(2.0)以上，則無特別限定，但較佳為使用 3.0 倍莫耳量以上，更佳為 3.5 至 20 倍莫耳量之範圍，特佳為 4.0 至 15 倍莫耳量之範圍。

酸觸媒可舉例如鹽酸、氯化氫氣體、60 至 98%硫酸、85%磷酸等無機酸；對甲苯磺酸、甲磺酸、草酸、甲酸、三氯乙酸或三氟乙酸等有機酸；雜多酸、離子交換樹脂、活性黏土、二氧化矽-氧化鋁等固體酸等。較佳為氯化氫氣體。如此酸觸媒之較佳使用量係因反應條件而異，但例如為氯化氫氣體時，可將反應系統之空氣以氮氣等惰性氣體取代後，吹入氯化氫氣體，使反應容器內氣相中之氯化氫氣體濃度成為 75 至 100 容量%，並使反應液中之氯化氫濃度成為飽和濃度。為 35%鹽酸時，相對於苯氧醇化合物 100 重量份，以 5 至 70 重量份之範圍使用，較佳為 10 至 40 重量份之範圍，更佳為 20 至 30 重量份之範圍。在此，若使用硫酸作為酸觸媒，則硫酸會殘存於目的化合物中，有化

合物之色相惡化之虞，又，使用雜多酸作為酸觸媒時，必須將反應溫度設為高溫，故反應選擇率會降低等，而無效率。

反應時，除了酸觸媒以外還可視需要併用助觸媒。例如使用氯化氫氣體作為觸媒時，使用硫醇類作為助觸媒，藉此可加速反應速度。該硫醇類可舉出烷基硫醇類、巰基羧酸類，較佳為碳原子數 1 至 12 之烷基硫醇類、碳原子數 1 至 12 之巰基羧酸類，可舉例如甲基硫醇、乙基硫醇、正辛基硫醇、正月桂基硫醇等、該等之鈉鹽等類之鹼金屬鹽、硫代乙酸、巰乙酸、 β -巰基丙酸等。

又，該等可單獨使用或組合二種類以上使用。

相對於原料之 N-苯基靛紅化合物，助觸媒之硫醇類使用量通常以 0.5 至 20 莫耳%之範圍使用，較佳為 2 至 10 莫耳%之範圍。

【0016】 又，反應時，有關於反應溶媒，只要原料之 N-苯基靛紅化合物及苯氧醇化合物之熔點低且操作性無問題，則無須使用溶媒，但以提高工業生產時之操作性、反應速度等理由而言亦可使用。反應溶媒只要在反應溫度中不從反應器餾出且對反應為惰性，則無特別限制，但可舉例如甲苯、二甲苯等芳香族烴；甲醇、正丙醇、異丁醇等脂肪族醇；己烷、庚烷、環己烷等脂肪族烴類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等羧酸酯類或該等之混合物。該等中較佳為使用脂肪族醇。

又，為了降低苯氧醇化合物之凝固點並促進酸觸媒之

反應，可視需要添加少量水。尤其酸觸媒為氯化氫氣體時，因水會促進觸媒之氯化氫氣體之吸收，故較佳。添加水時，相對於苯氧醇化合物 100 重量份，水之添加量較佳為 0.5 至 15.0 重量份之範圍。

反應溫度係因使用的觸媒等條件而異，但較佳為 20 至 70℃ 之範圍，更佳為 30 至 60℃ 之範圍。反應壓力通常在常壓下進行，但根據可使用之有機溶媒之沸點，而亦可在加壓或減壓下進行以使反應溫度成為前述範圍內。若在如此條件下進行反應，則反應通常在 1 至 30 小時左右結束。

反應終點可藉由液相層析或氣體層析分析確認。較佳為以未反應之 N-苯基靛紅化合物消失且無法確認目的物增加之時間點為反應終點。

相對於苯氧醇化合物之反應產率通常為 75 至 95 莫耳 % 左右。

反應結束後，在所得之反應混合物中加入氨水、氫氧化鈉水溶液等鹼溶液並中和酸觸媒，而獲得含有本發明之通式(1)所示之二羥基化合物之反應結束混合液。

將中和之反應混合液視需要以蒸餾去除未反應之原料苯氧醇化合物後，進行加入水及水不溶性有機溶媒並充分攪拌並且分離油層之水洗處理。此時所使用之有機溶媒需為可溶解通式(1)之二羥基化合物，且對水之溶解度小之有機溶媒。作為具有該性質之有機溶媒可採用甲苯、二甲苯等芳香族烴系；環己烷、正庚烷等脂肪族烴系；甲基異丁基酮等脂肪族酮系；丁醇等醇溶媒。

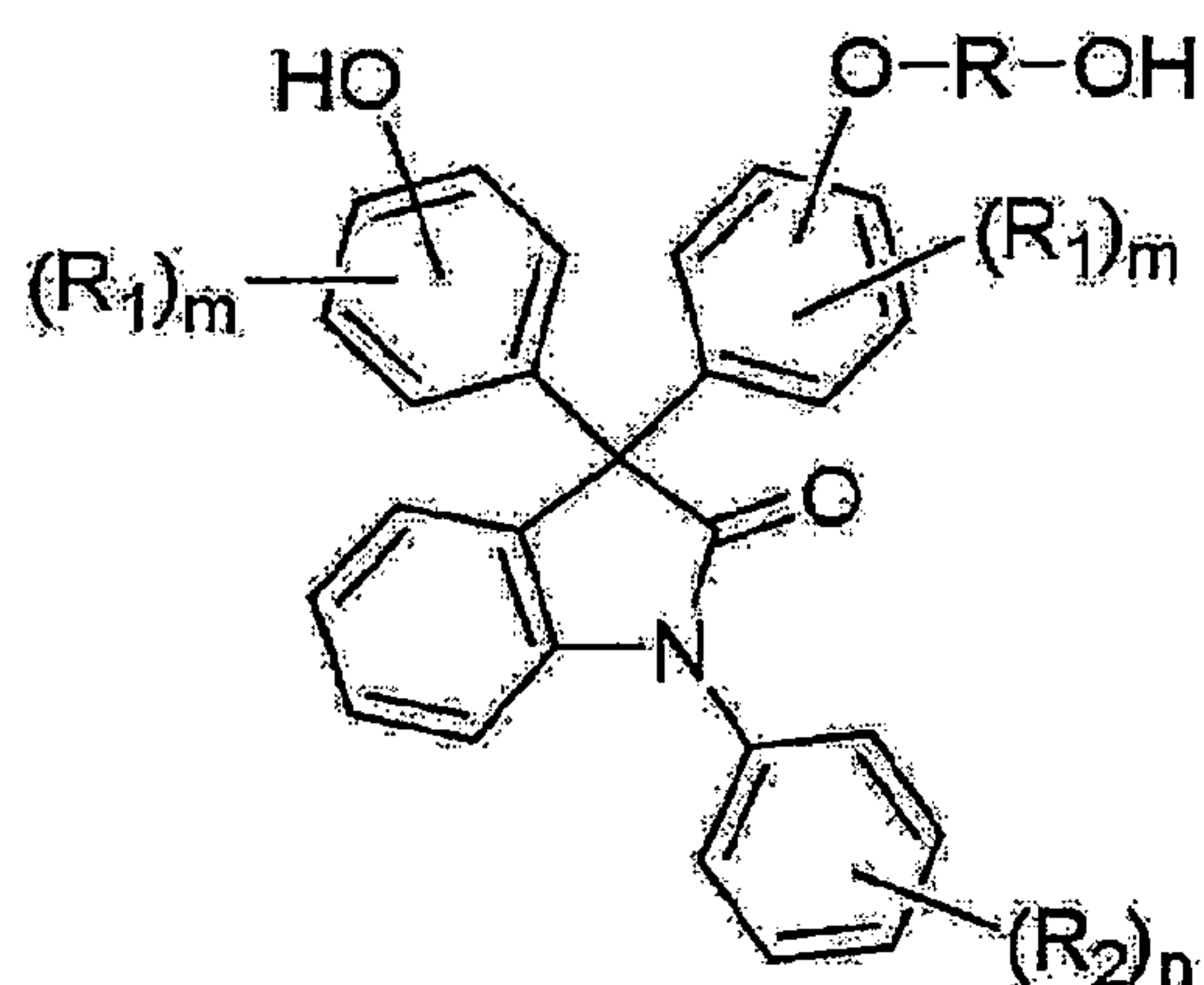
將上述中和/水洗後所得之有機溶媒層視需要以蒸餾去除部分溶媒後，將該有機溶媒直接冷卻或暫時加熱成為均一溶液並冷卻，或是加入適宜晶析溶媒、不良溶媒並冷卻，藉此而析出結晶時，濾別該結晶，藉此可獲得粗製或高純度之目的物。

上述所得之目的物可進一步使用溶媒進行再結晶並精製。此時所使用之有機溶媒可舉出甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴溶媒；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮溶媒；及乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯溶媒；丁醇等醇溶媒，該等可單獨使用或使用2種類以上之混合物。

取代上述晶析操作，而在反應結束後將反應溶媒等在減壓下濃縮，並將其殘渣以管柱層析等精製，藉此可獲得高純度品。

【0017】 在此，通式(1)所示之二羥基化合物可能含有之雜質可舉出下述通式(7)所示之1EO體(單羥基烷氧基體)、下述通式(8)所示之多EO體(羥基烷氧基之羥基進一步被羥基烷氧基取代之化合物)。但是藉由本發明之製造方法而使通式(2)所示之N-苯基靛紅化合物與通式(3)所示之苯氧醇化合物反應，並製造通式(1)所示之二羥基化合物，藉此可製造不含下述通式(7)所示之1EO體、或下述通式(8)所示之多EO體之雜質之通式(1)所示之二羥基化合物。

上述1EO體係下述通式(7)所示。

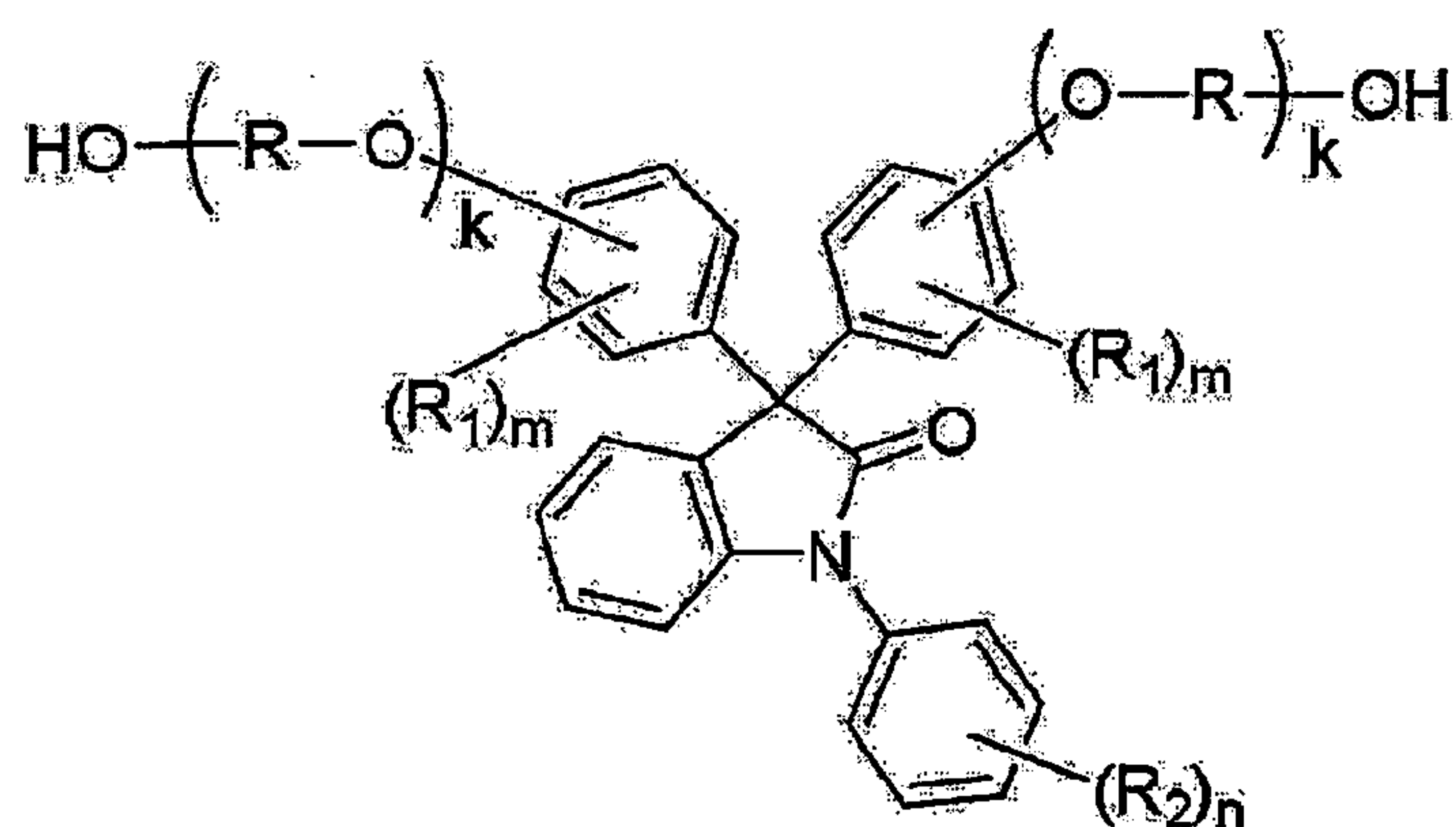


通式(7)

(式中， R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 n 係與通式(1)之該者相同)

R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 n 之較佳例或具體例亦與通式(1)之該者相同。

上述多 EO 體係下述通式(8)所示。

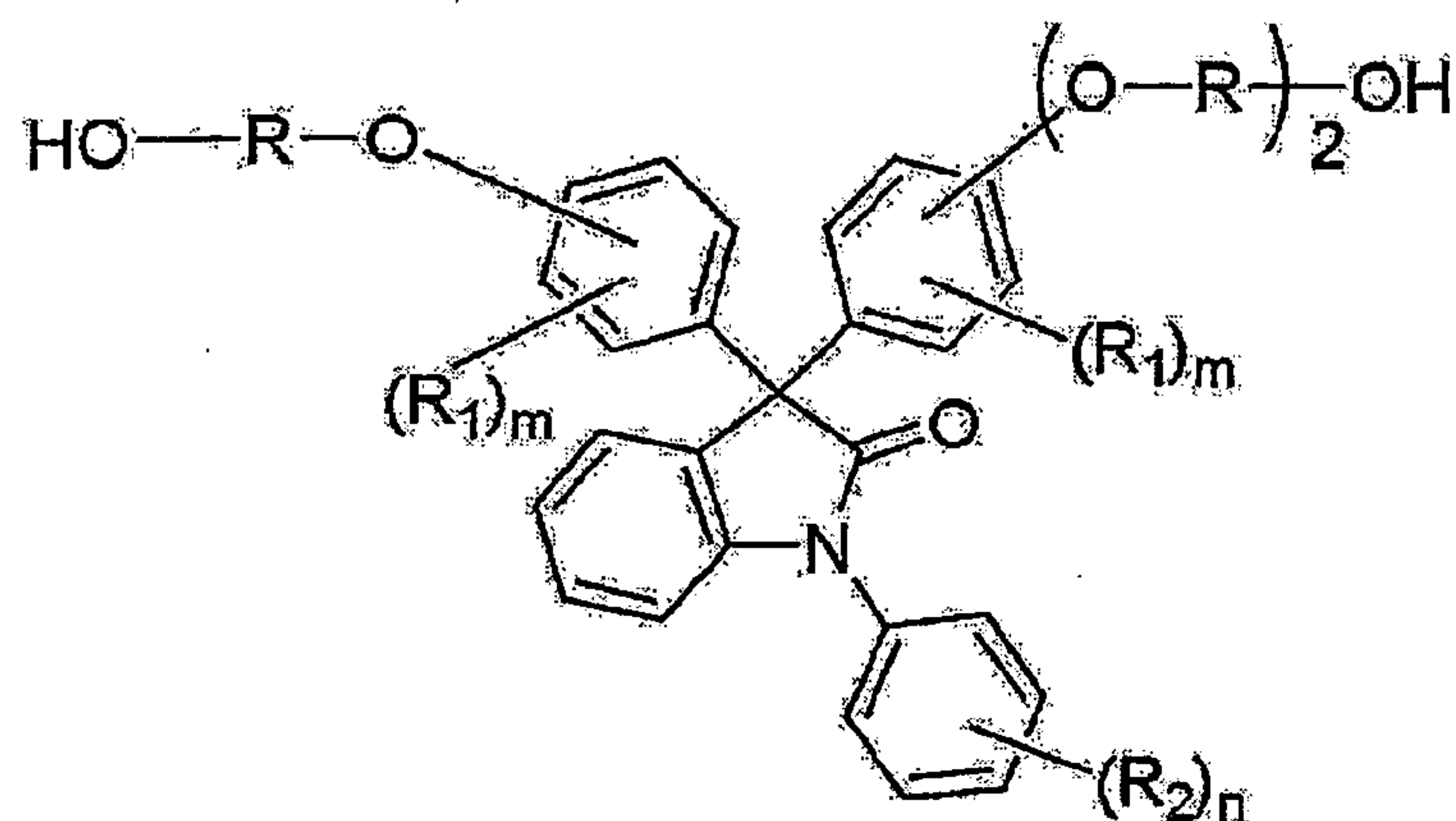


通式(8)

(式中， R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 n 係與通式(1)之該者相同， k 係各自獨立地表示 1 至 5 之整數，惟，將 k 同時為 1 之情況除外)

R 、 R_1 、 R_2 、 m 、 n 之較佳例或具體例亦與通式(1)之該者相同。

上述通式(8)所示之多 EO 體中，含有的可能性更高之化合物之 3EO 體係下述通式(9)所示。



通式(9)

(式中，R、R₁、R₂、m、n 係與通式(1)之該者相同)

R、R₁、R₂、m、n 之較佳例或具體例亦與通式(1)之該者相同。

【0018】 與以往的製造方法相比，本發明之製造方法係反應性高，故可在溫和反應條件下進行反應，且與以往反應相比，能以高產率及/或高轉化率獲得目的之二羟基化合物。

又，由本發明之製造方法所得之通式(1)所示之二羟基化合物係不含：以上述 1EO 體、3EO 體為代表之多 EO 體之雜質，而為高純度，故熱安定性、製品色相等光學特性優異。

由本發明之製造方法所得之通式(1)所示之二羟基化合物係高純度，故可期待具有高耐熱性/高折射率，尤其可期待在光學材料用聚碳酸酯之優異效果。亦即，設為高分子量聚碳酸酯，藉此使透明性、耐熱性、機械特性、耐衝擊性、流動性等優異，可期待使用於光碟、透鏡等光學用途，或可期待作為工程塑膠而使用於汽車領域、電氣/電子領域、各種容器等各種領域。

又，聚碳酸酯寡聚物不僅可使用來作為以各種聚合方法製造高分子量聚碳酸酯時之原料，也可廣泛利用來作為表面改質劑、阻燃劑、紫外線吸收劑、流動性改質劑、塑化劑、樹脂合金用溶化劑等聚合物改質劑等添加劑。

又，由本發明之製造方法所得之本發明之二羥基化合物係利用末端之羥基，除了聚碳酸酯以外，也可期待利用來作為環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、丙烯酸系樹脂、聚酯、聚芳酯、聚醚醚酮、聚砜、酚醛清漆、可溶酚醛樹脂(resol)等樹脂原料、其他感光性組成物原料、抗蝕劑添加劑、顯色劑、抗氧化劑。

尤其可期待將本發明之二羥基化合物與丙烯酸等反應而獲得二丙烯酸酯等，作為丙烯酸單體或丙烯酸樹脂原料之利用，以及可期待使用來作為使用該等之光學硬塗材料。(實施例)

【0019】 以下以實施例更具體說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

又，實施例中的軟化點、折射率、純度係用以下方法測定。

[分析方法]

1. 軟化點測定

裝置：島津製作所股份有限公司製 DSC-60 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER。

升溫條件：10℃/分鐘(30℃→200℃)。

環境氣體：氮氣(流量：50ml/分鐘)。

測定方法：

以上述升溫條件進行第 1 次測定，並由其吸熱波峰測定熔點。

其後將相同試料冷卻至室溫並在相同條件進行第 2 次測定，以其吸熱波峰為軟化點。

2. 折射率測定

裝置：京都電子工業股份有限公司製 Refractometer RA-500N。

測定方法：

調整濃度 10、15、30%之 THF 溶液(THF 折射率 1.40)，由其溶液折射率以外插法計算出測定化合物之折射率。

3. 純度測定

裝置：島津製作所股份有限公司製 CLASS-LC10。

泵：LC-10ATvp。

管柱烘箱：CTO-10Avp。

檢測器：SPD-10Avp。

管柱：Shim-pack CLC-ODS 內徑 6mm、長度 150mm。

烘箱溫度：50℃。

流量：1.0ml/min。

移動相：(A)甲醇、(B)0.2vol%乙酸水。

梯度條件：(A)體積%(由分析開始之時間)

60%(0min)→60%(20min)→100%(40min)→100%(50min)

試料注入量：20 μ l。

檢測波長：280nm。

【0020】 < 實施例 1 >

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之製造
-1

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入 2-苯氧基乙醇 331.2g(2.40 莫耳)、1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮 44.6g (0.20 莫耳)，以氮取代反應容器後，於 40℃ 吹入氯化氫氣體，使氣相部之氯化氫氣體濃度成為 95%以上。其後添加 15%甲基硫醇鈉水溶液 4.2g(甲基硫醇鈉為 0.009 莫耳)，於 40℃ 攪拌 22 小時。

反應結束後之 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮轉化率係 99.7%，3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之反應產率(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)係 93.7%。

反應結束後，加入 16%氫氧化鈉水溶液 304.5g(氫氧化鈉為 1.22 莫耳)，調整以使 pH 成為 6。將所得之溶液升溫至 150℃，在 2.4kPa 之減壓下以蒸餾去除未反應之 2-苯氧基乙醇後，添加甲苯 268.3g。進行 2 次水洗操作，該水洗操作係於所得之溶液中加入水 45.0g，以 80℃ 攪拌後，靜置並去除水層。水洗後，將所得之油層升溫至 160℃，在 1.0kPa 之減壓下以蒸餾去除溶媒後冷卻，於 110℃ 添加甲苯 582.2g 並於 70℃ 添加甲醇 72.3g。其後，冷卻至 30℃，將所析出之結晶濾別，藉此獲得白色結晶之粗結晶 61.4g。

於所得之粗結晶 55.5g 添加 1-丁醇 226.5g，於 110℃ 溶解後，在常壓下以蒸餾去除 1-丁醇 112.7g 後，冷卻至 30℃，將所析出之結晶濾別。將所得之結晶在減壓下以 80℃

乾燥，藉此獲得 3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮 48.5g。

純度 99.2%(高效液相層析面積%)

通式(7)所示之 1EO 體(檢測極限以下)

通式(9)所示之 3EO 體(檢測極限以下)

產率 55%(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)

熔點 153℃(示差掃描熱量分析)

軟化溫度 73℃(示差掃描熱量分析)

折射率(n_D^{20}) 1.60

質子核磁共振光譜(400MHz、溶媒 DMSO- D_6 、標準 TMS)

化學位移(訊號形狀、質子數): 3.7ppm (m, 4H), 4.0ppm (t, 4H), 4.9ppm (t, 2H), 6.7ppm (d, 1H), 6.9ppm (d, 4H), 7.1~7.2ppm (m, 5H), 7.3ppm (t, 1H), 7.4ppm (d, 1H), 7.5ppm (m, 3H), 7.6ppm (t, 2H)。

【0021】 <實施例 2>

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之製造
-2

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入 2-苯氧基乙醇 34.8g(0.25 莫耳)、1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮 10.0g(0.045 莫耳)、正辛基硫醇 0.35g(0.0024 莫耳)，一邊將系統內之溫度保持於 50 至 55℃ 一邊添加甲磺酸 20.7g，其後於 50 至 55℃ 攪拌 4.5 小時。

反應結束後之 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮轉化率係 100%，3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮

之反應產率(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)係 85.3%，通式(7)所示之 1EO 體及通式(9)所示之 3EO 體皆為檢測極限以下。

【0022】 由實施例 1、2 之結果可知，確認本發明之製造方法係可獲得幾乎不含通式(7)所示之 1EO 體或通式(9)所示之 3EO 體之雜質之高純度二羥基化合物之方法，且可利用來作為工業製造方法。

又，參考日本特表 2010-505011 號公報等所記載之製造方法，將通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物及苯酚化合物反應，接著將所得之具有吡啶骨架之雙酚化合物與碳酸伸烷酯等反應，進行羥基烷基化，而製造通式(1)所示之二羥基化合物之方法係無法抑制通式(7)所示之 1EO 體或通式(9)所示之 3EO 體之雜質之生成，故結果無法獲得高純度二羥基化合物。有關於此，係在下述「比較例 1」中具體說明。

【0023】 <比較例 1>

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之製造
(步驟 1)

3,3-雙(4-羥基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之製造

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入苯酚 225.9g(2.40 莫耳)、1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮 44.6g(0.20 莫耳)，以氮取代反應容器後，於 40℃吹入氯化氫氣體，使氣相部之氯化氫氣體濃度成為 95%以上。其後於 30℃攪拌 22 小時。反應結束後之 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮轉化率

係 100%，3,3-雙(4-羥基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之反應產率(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)係 88.8%。

反應結束後，添加 16%氫氧化鈉水溶液 57.4g(氫氧化鈉為 0.23 莫耳)、75%磷酸 0.3g、水 3.0g、甲苯 40.0g，升溫至 75℃ 並攪拌。其後，冷卻至 30℃，將所析出之結晶濾別，藉此獲得粗結晶 86.8g。

於所得之粗結晶添加甲苯 151.9g、甲基乙基酮 325.5g、水 87.0g，於 70℃ 溶解後，靜置並去除水層。進一步進行 2 次水洗操作，該水洗操作係添加水並於 70℃ 攪拌後，靜置並去除水層。水洗後，將所得之油層升溫至 110℃，以蒸餾去除溶媒後添加甲苯，冷卻至 30℃ 並將所析出之結晶濾別。將所得之結晶在減壓下於 60℃ 乾燥，藉此獲得 3,3-雙(4-羥基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮 56.1g。

純度 99.5%(高效液相層析面積%)

產率 71.3%(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)

熔點 300℃ (示差掃描熱量分析)

【0024】 (步驟 2)

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮之製造

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入步驟 1 所得之 3,3-雙(4-羥基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮 40.0g (0.10 莫耳)、1-丁醇 60.0g、碳酸仲乙酯 26.0g(0.30 莫耳)、48%氫氧化鉀水溶液 0.60g(氫氧化鉀為 0.0051 莫耳)、溴化四丁基銨 0.33g(0.0010 莫耳)，以氮取代反應容器後，一邊保持在 118 至 120℃ 一邊攪拌 12 小時，其後，添加水 5.1g，

一邊保持在 105 至 107°C 一邊進一步攪拌 4 小時。

在 70°C 於所得之反應液添加 10% 乙酸水溶液 12.7g 後，添加甲基異丁基酮 20.0g、水 40.0g，於 80°C 溶解後，靜置並去除水層。進一步進行 1 次水洗操作，該水洗操作係添加水並攪拌後，靜置並去除水層。水洗後，將所得之油層升溫至 126°C，以蒸餾去除溶媒後，添加甲苯及水。冷卻至 25°C，將所析出之結晶濾別，藉此獲得粗結晶 75.1g。

於所得之粗結晶添加 1-丁醇 300.4g，於 75°C 溶解後，升溫至 120°C，以蒸餾去除溶媒後，冷卻至 25°C，將所析出之結晶濾別。將所得之結晶在減壓下以 80°C 乾燥，藉此獲得 3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮 31.5g。

純度	97.1%(高效液相層析面積%)
	通式(7)所示之 1EO 體：0.06%
	通式(9)所示之 3EO 體：2.76%
產率	71.7%(相對於 3,3-雙(4-羥基苯基)-1-苯基-1H-吡啶-2-酮)
總產率	51.1%(相對於 1-苯基-1H-吡啶-2,3-二酮)
熔點	150.2°C (示差掃描熱量分析)

【0025】 < 比較例 2 >

9,9-((4-羥基乙氧基)苯基)蒽之製造

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入 2-苯氧基乙醇 78.3g(0.57 莫耳)，以氮取代反應容器後，於 40°C 吹入氯化氫氣體，使氣相部之氯化氫氣體濃度成為 98%

以上。接著加入 21% 甲基硫醇鈉水溶液 11.3g (甲基硫醇鈉為 0.034 莫耳) 後，將已溶解於 2-苯氧基乙醇 75g (0.54 莫耳) 之 9-萸酮 50.0g (0.28 莫耳) 花費 2 小時滴入。於 40℃ 攪拌 30 小時後，9-萸酮轉化率係 27%，9,9-((4-羥基乙氧基) 苯基) 萸反應產率係 15%。

【0026】 < 比較例 3 >

3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基) 苯基)-2-苯基苄甲內鹽胺之製造

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管之四口燒瓶中加入 2-苯氧基乙醇 331.6g (2.40 莫耳)、N-苯基鄰苯二甲鹽亞胺 44.8g (0.20 莫耳)，以氮取代反應容器後，於 40℃ 吹入氯化氫氣體，使氣相部之氯化氫氣體濃度成為 95% 以上。其後，添加 15% 甲基硫醇鈉水溶液 4.2g (甲基硫醇鈉為 0.009 莫耳)，於 40℃ 攪拌 22 小時。

在反應 22 小時後之反應液中未觀察到 3,3-雙(4-(2-羥基乙氧基) 苯基)-2-苯基苄甲內鹽胺之生成。

【0027】 由比較例 2 及 3 之結果可確認，相較於 9-萸酮與 2-苯氧基乙醇之反應(比較例 2)、或 N-苯基鄰苯二甲鹽亞胺與 2-苯氧基乙醇之反應(比較例 3)，本發明之製造方法之通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物與通式(3)所示之苯氧基乙醇化合物之反應性係特別高。

亦即，相較於以往已知之卡多構造之原料酮類與苯氧醇化合物之反應性，本發明之通式(1)所示之二羥基化合物之製造方法係以 N-苯基靛紅化合物與苯氧醇化合物之反應性特別高為優點之製造方法。

本發明之製造方法係因該反應性高，而與以往公知製造方法相比，能以高產率及/或高轉化率進行反應、或可縮短反應時間，並且，在溫和條件進行反應，故可成為工業上有利之製造方法。

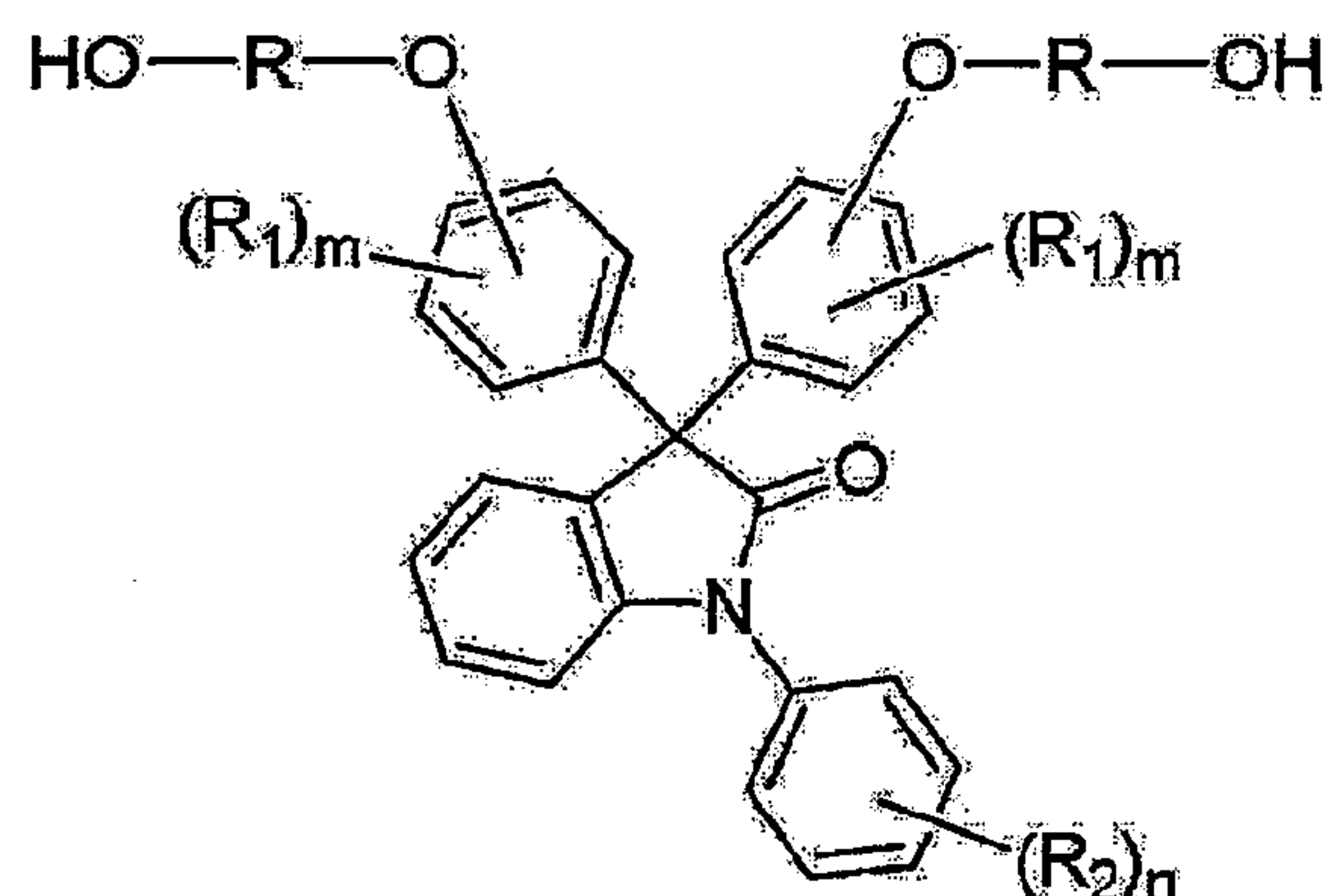
又，本發明之製造方法可獲得幾乎不含雜質之高純度二羥基化合物，故有用來作為工業製造方法。

【符號說明】

無。

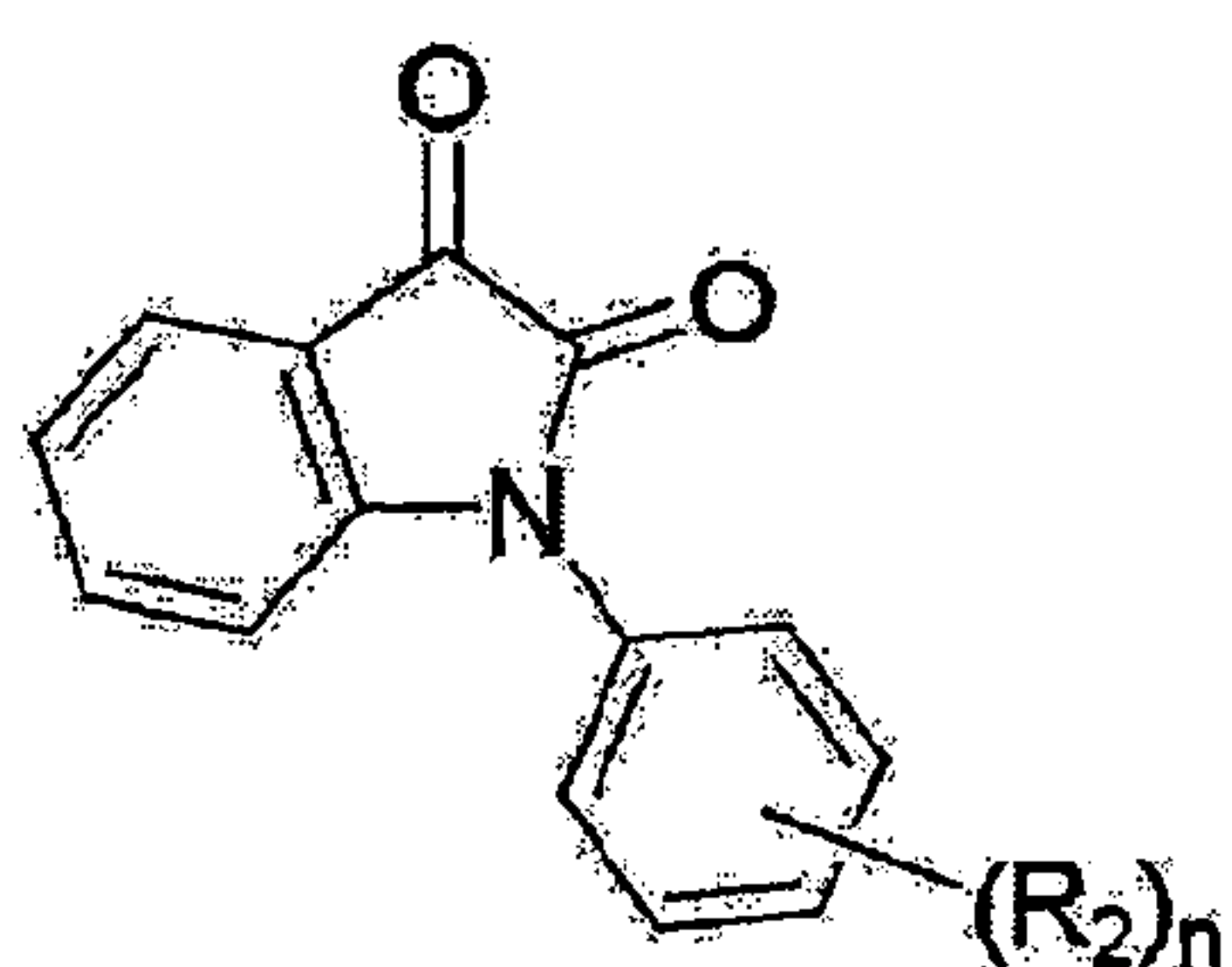
申請專利範圍

1. 一種通式(1)所示之二羟基化合物之製造方法，係使下述通式(2)所示之 N-苯基靛紅化合物與下述通式(3)所示之苯氧醇化合物反應；



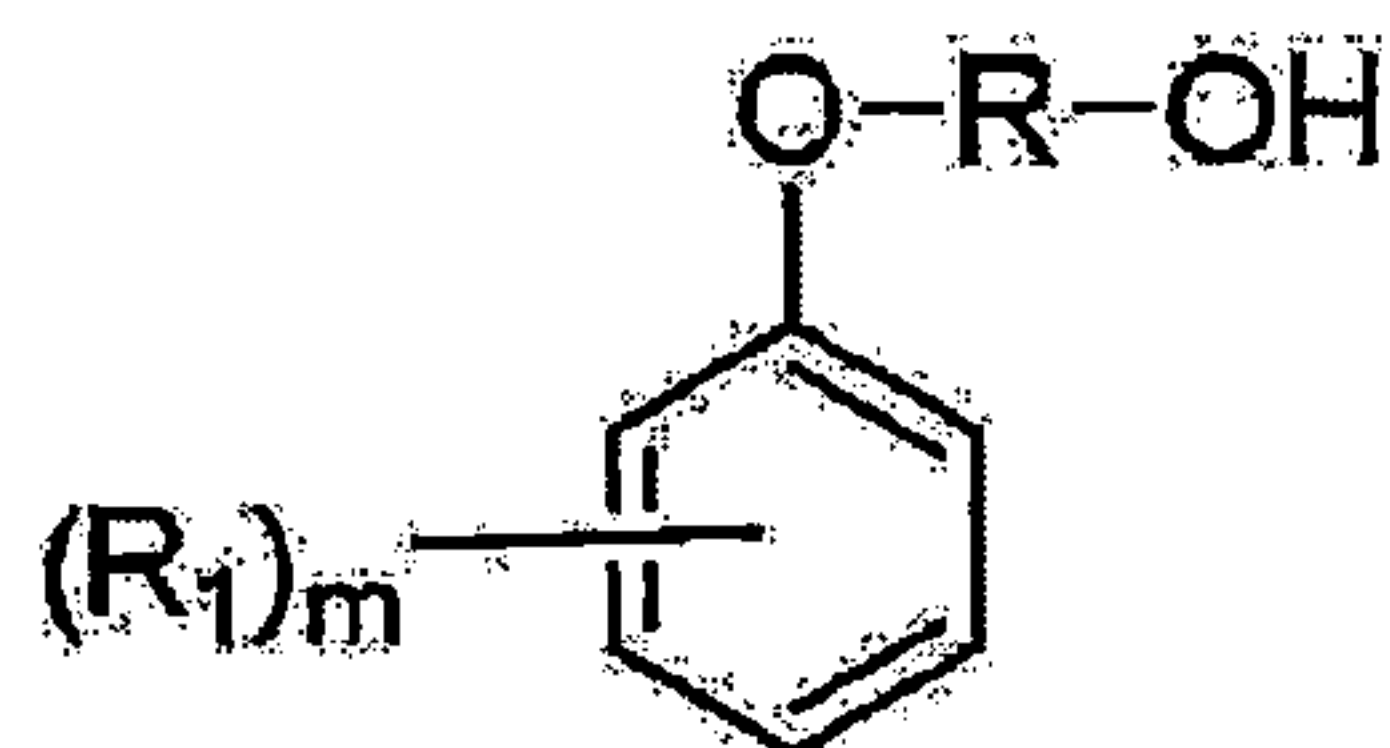
通式(1)

式中，R 係表示碳原子數 2 至 6 之伸烷基， R_1 、 R_2 係各自獨立地表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 1 至 8 之烷氧基，m 係表示 0 至 3 之整數，n 係表示 0 至 2 之整數，惟，m 為 2 以上時 R_1 可相同或相異，n 為 2 時 R_2 可相同或相異；



通式(2)

式中， R_2 、n 係與通式(1)之該者相同；



通式(3)

式中，R、 R_1 、m 係與通式(1)之該者相同。