

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-120448
(P2017-120448A)

(43) 公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(51) Int.Cl.
G02B 5/30 (2006.01)

F I
G02B 5/30

テーマコード (参考)
2H149

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 63 頁)

(21) 出願番号	特願2017-76306 (P2017-76306)	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成29年4月6日(2017.4.6)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(62) 分割の表示	特願2013-535962 (P2013-535962) の分割	(74) 代理人	100150360 弁理士 寺嶋 勇太
原出願日	平成24年4月27日(2012.4.27)	(74) 代理人	100175477 弁理士 高橋 林太郎
(31) 優先権主張番号	特願2011-211581 (P2011-211581)	(72) 発明者	坂本 圭 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
(32) 優先日	平成23年9月27日(2011.9.27)	(72) 発明者	奥山 久美 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-39648 (P2012-39648)		
(32) 優先日	平成24年2月27日(2012.2.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

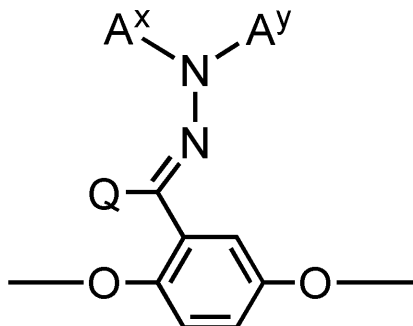
(54) 【発明の名称】 光学フィルム

(57) 【要約】

【課題】 広い波長域において一様の偏光変換が可能な、性能面で満足のいく光学フィルムの製造を可能にする。

【解決手段】 分子内に、下記部分構造を有する重合性化合物から得られる光学フィルム。

【化1】



(部分構造)

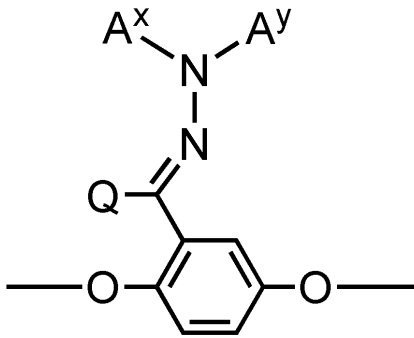
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に、下記式で示される部分構造を有する重合性化合物から得られる光学フィルム

【化 1】



(部分構造)

(上記部分構造を表す式中、 A^x は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数 2 ~ 30 の有機基を表し、 A^y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数 2 ~ 30 の有機基を表す。前記 A^x 及び前記 A^y が有する芳香環は置換基を有していてもよい。また、前記 A^x と前記 A^y は一緒になって、環を形成していてもよい。Q は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

前記 A^x が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、置換アミノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ニトロ基、アリール基、 $-C(=O)-OR$ 、又は、 $-SO_2R$ で置換されていてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、

前記 A^y は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、又は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、置換アミノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ニトロ基、アリール基、 $-C(=O)-OR$ 、若しくは、 $-SO_2R$ で置換されていてもよい、芳香族炭化水素環基若しくは芳香族複素環基を表し、

ここで、前記 A^x 及び前記 A^y が有する芳香環は置換基を有していてもよく、また、前記 A^x と前記 A^y は一緒になって、環を形成していてもよく、前記 R は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す、請求項 1 に記載の光学フィルム。

【請求項 3】

前記 A^x が、ナフタレン環基、アントラセン環基、フルオレン環基、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ピラゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ピリジン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、ベンズイミダゾール環基、ベンゾチオフェン環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、キノリン環基、フタラジン環基、若しくはカルバゾール環基を表すか、又は、

ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチオフェン環、ベン

10

20

30

40

50

ゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、カルバゾール環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 3 ~ 30 のアルキル基、

ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、カルバゾール環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 4 ~ 30 のアルケニル基、若しくは、

ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、カルバゾール環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 4 ~ 30 のアルキニル基を表し、

前記 A^y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、若しくは置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基を表すか、

ナフタレン環基、アントラセン環基、フルオレン環基、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基、ピラゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ピリジン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、ベンズイミダゾール環基、ベンゾチオフェン環基、ベンゾフラン環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、キノリン環基、フタラジン環基、若しくはカルバゾール環基を表すか、又は、

ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、カルバゾール環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する炭素数 4 ~ 30 のアルキニル基を表し、

前記 A^x 及び前記 A^y が有する芳香環は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、置換アミノ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ニトロ基、アリール基、-C(=O)-OR 基、及び -SO₂R 基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよく、前記 R は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表し、

前記 Q は水素原子を表す、

請求項 1 または 2 に記載の光学フィルム。

【請求項 4】

A^x と A^y に含まれる芳香環 電子の総数が 24 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項 5】

前記部分構造が、下記部分構造 (I - 1) ~ 部分構造 (I - 15) のいずれかである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光学フィルム。

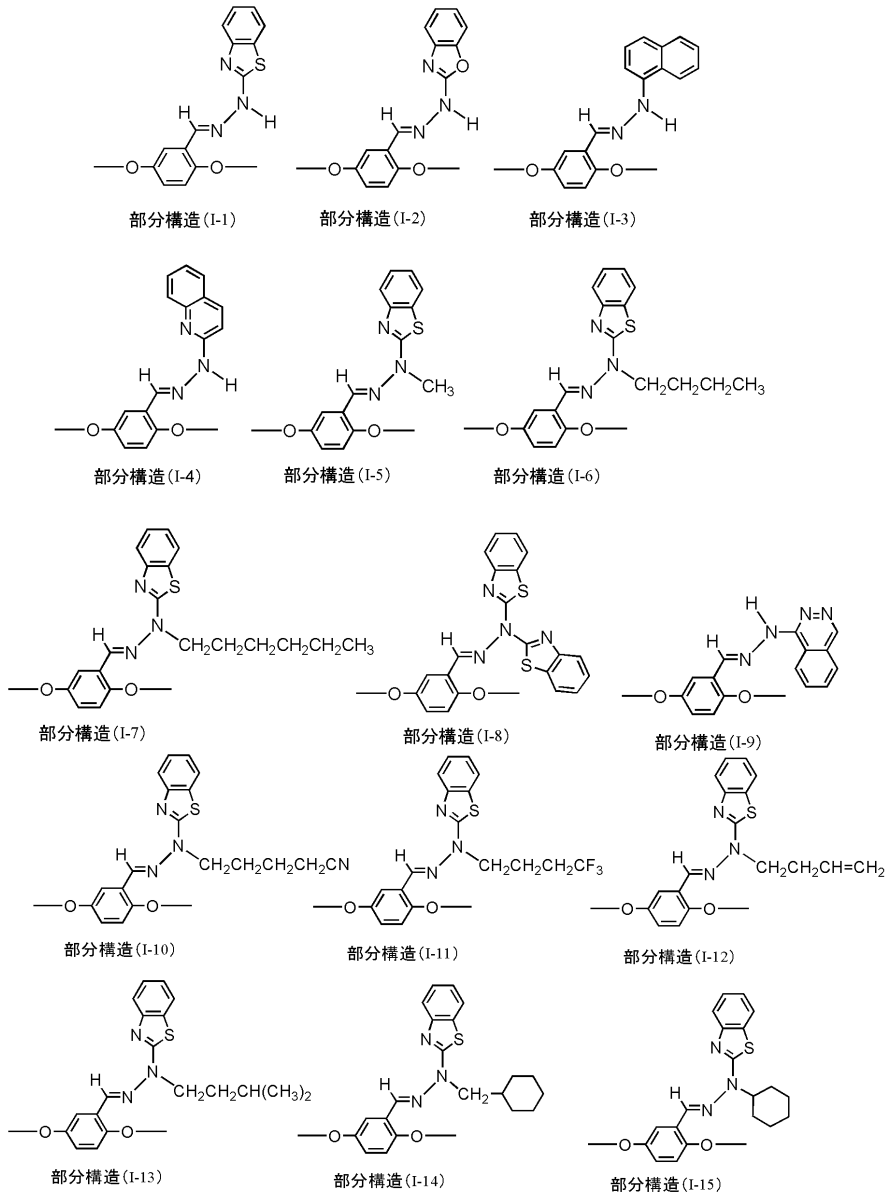
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを作製することができる重合性化合物の製造中間体となりうる新規化合物、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、直線偏光を円偏光に変換する1/4波長板や直線偏光の偏光振動面を90度変換する1/2波長板等の位相差板が、フラットパネル表示装置などに広く用いられている。

40

しかし、従来の位相差板には、位相差板を通過して出力される偏光が、有色の偏光に変換されてしまうという問題があった。この問題を解決するため、広い波長域の光に対して均一な位相差を与え得る広帯域位相差板、いわゆる逆波長分散性を有する位相差板が種々検討されている（特許文献1～6）。

【0003】

一方、モバイルパソコン、携帯電話等携帯型の情報端末の高機能化及び普及に伴い、フラットパネル表示装置の厚みを極力薄く抑えることが求められており、構成部材である位相差板にも薄層化が必要とされている。薄層化の方法としては、フィルム基材に低分子重合性化合物を含有する重合性組成物を塗布することにより位相差板を作製する方法が有力

50

視されている。そして、優れた波長分散性を有する低分子重合性化合物及びそれを用いた重合性組成物がいくつか提案されている（特許文献7～24）。

【0004】

本発明に関連して、特許文献25には、本発明化合物に類似の構造を有するジヒドロキシ化合物が記載されている。しかしながら、この文献には、本発明化合物は記載されていない。また、この文献に記載されている化合物は、ある種の薬物（たんぱく質分解のエンハンサー（Enhancers of Protein Degradation）として用いられるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開平10-68816号公報

【特許文献2】特開平10-90521号公報

【特許文献3】特開平11-52131号公報

【特許文献4】特開2000-284126号公報（US20020159005A1）

【特許文献5】特開2001-4837号公報

【特許文献6】国際公開第2000/026705号

【特許文献7】特開2002-267838号公報

【特許文献8】特開2003-160540号公報（US20030102458A1）

【特許文献9】特開2005-208414号公報

20

【特許文献10】特開2005-208415号公報

【特許文献11】特開2005-208416号公報

【特許文献12】特開2005-289980号公報（US20070176145A1）

）

【特許文献13】特開2006-330710号公報（US20090072194A1）

）

【特許文献14】特開2009-179563号公報（US20090189120A1）

）

【特許文献15】特開2011-42606号公報

【特許文献16】特開2010-31223号公報

30

【特許文献17】特表2010-537954号公報（US20100201920A1）

）

【特許文献18】特表2010-537955号公報（US20100301271A1）

）

【特許文献19】国際公開第2006/052001号（US20070298191A1）

【特許文献20】米国特許第6,139,771号

【特許文献21】米国特許第6,203,724号

【特許文献22】米国特許第5,567,349号

【特許文献23】特開2011-6360号公報

40

【特許文献24】特開2011-6361号公報

【特許文献25】国際公開2011/020883号パンフレット

【発明の概要】

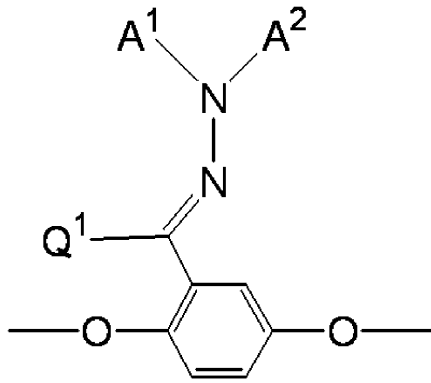
【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、先に、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを作製することができる重合性化合物として、分子内に、下記式（A）

【0007】

【化 1】



(A)

10

【0008】

(式中、A¹は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表し、A²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。A¹及びA²が有する芳香環は置換基を有していてもよい。また、A¹とA²は一緒になって、環を形成していてもよい。Q¹は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される部分構造を有する重合性化合物を提案している(特願2011-99525号)。

20

本発明は、特願2011-99525号に開示した重合性化合物の製造中間体となりうる新規化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記式(I)で表される新規化合物は、目的とする重合性化合物の製造中間体として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

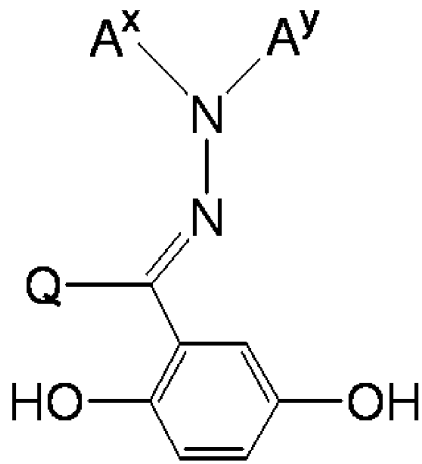
30

かくして本発明によれば、(1)～(4)の化合物、(5)～(7)の製造方法が提供される。

(1) 下記式(I)

【0010】

【化2】



(I)

10

【0011】

(式中、 A^x は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表し、 A^y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～18のアルケニル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。 A^x 及び A^y が有する芳香環は置換基を有していてもよい。また、 A^x と A^y は一緒になって、環を形成していてもよい。 Q は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)で示される化合物。

20

【0012】

(2) A^x と A^y に含まれる芳香環 電子の総数が24以下である(1)に記載の化合物。

(3) Q が水素原子である(1)又は(2)に記載の化合物。

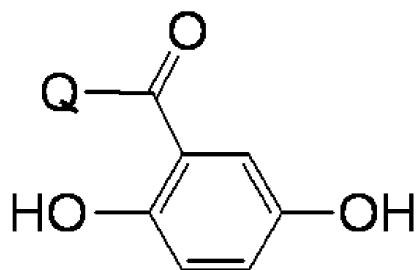
30

(4) A^y が、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基である(1)～(3)のいずれかに記載の化合物。

(5) 下記式(II)

【0013】

【化3】



(II)

40

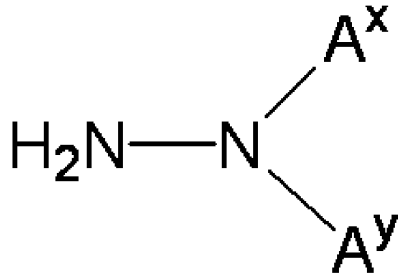
【0014】

(式中、 Q は、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)で表されるカルボニル化合物と、下記式(III)

【0015】

50

【化4】



(III)

10

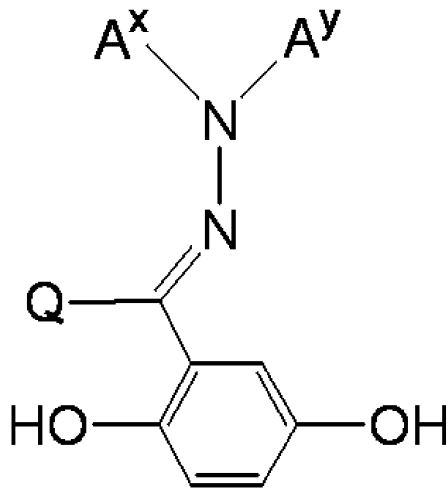
【0016】

(式中、 A^x は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表し、 A^y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～18のアルケニル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。 A^x 及び A^y が有する芳香環は置換基を有していてもよい。また、 A^x と A^y は一緒になって、環を形成していてもよい。)で表されるヒドラジン化合物とを、溶媒中で反応させることを特徴とする、下記式(I)

20

【0017】

【化5】



(I)

30

【0018】

(式中、Q、 A^x 、 A^y は前記と同じ意味を表す。)で表されるヒドラゾン化合物の製造方法。

40

(6)前記溶媒が、アルコール系溶媒である(5)に記載のヒドラゾン化合物の製造方法。

(7)前記アルコール系溶媒が、炭素数1～4のアルコール系溶媒である(6)に記載のヒドラゾン化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明の化合物を製造中間体として用いることにより、広い波長域において一様の偏光変換が可能な、性能面で満足のいく光学フィルムを作製することができる重合性化合物を、低コストで収率よく製造することができる。

50

本発明の製造方法によれば、本発明の化合物を工業的に有利に製造することができる。

【0020】

以下、本発明を、1)本発明化合物、及び、2)本発明化合物の製造方法、に項分けして、詳細に説明する。

【0021】

1)本発明化合物

本発明の化合物(以下、「化合物(I)」ということがある。)は、前記式(I)で表される新規化合物である。

式(I)中、 A^x は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2~30の有機基を表す。

10

本発明において、「芳香環」は、Huckel則に従う広義の芳香族性を有する環状構造、すなわち、電子を $(4n+2)$ 個有する環状共役構造、及び、チオフェン、フラン、ピロール等に代表される、硫黄、酸素、窒素等のヘテロ原子の孤立電子対が電子系に参与して芳香族性を示すものを意味する。

【0022】

A^x の、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2~30の有機基は、芳香環を複数個有するものであってもよく、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を共に有するものであってもよい。

【0023】

前記芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環等が挙げられる。前記芳香族複素環としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等の5員環；ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の6員環；ベンズイミダゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、フタラジン環、カルバゾール環等の縮合環；等が挙げられる。

20

【0024】

A^x が有する芳香環は置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~6のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2~6のアルケニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1~6のハロゲン化アルキル基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；ニトロ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基； $-C(=O)-OR$ 基； $-SO_2R$ 基；等が挙げられる。ここでRは、メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；又はフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~14のアリール基；を表す。

30

【0025】

また、 A^x が有する芳香環は、同一又は相異なる置換基を複数有していてもよく、隣り合った二つの置換基が一緒になって結合して環を形成していてもよい。形成される環は単環であっても、縮合多環であってもよい。

なお、 A^x の炭素数2~30の有機基の「炭素数」は、置換基の炭素原子を含まない、芳香環を含む有機基全体の総炭素数を意味する(後述する A^y にて同じである。)

40

【0026】

A^x の、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2~30の有機基としては、芳香族炭化水素環基；芳香族複素環基；芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数3~30のアルキル基；芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数4~30のアルケニル基；芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数4~30のアルキニル基；等が挙げられる。

これらの中でも、 A^x としては、芳香族基(芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基)が好ましい。

50

【0027】

A^Yは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～18のアルケニル基、又は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基を表す。

【0028】

A^Yの、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基の炭素数1～18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基等が挙げられる。

10

【0029】

前記置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ニトロ基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリアル基；-C(=O)-OR基；-SO₂R基；等が挙げられる。ここで、Rは前記と同じ意味を表す。

20

【0030】

置換基を有していてもよいシクロアルキル基のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～12のシクロアルキル基が挙げられる。

【0031】

置換基を有していてもよいシクロアルキル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ニトロ基；メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1～8のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリアル基；-C(=O)-OR基；-SO₂R基；等が挙げられる。ここでRは前記と同じ意味を表す。

30

【0032】

置換基を有していてもよい炭素数2～18のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等が挙げられる。

【0033】

置換基を有していてもよい炭素数2～18のアルケニル基の置換基としては、前記置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基の置換基として例示したのと同様のものが挙げられる。

【0034】

A^Yの、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する、炭素数2～30の有機基としては、前記A^Xで例示したのと同様のものが挙げられる。

40

また、A^Yが有する芳香環は、任意の位置に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、前記A^Xが有する芳香環の置換基として列記したのと同様のものが挙げられる。

【0035】

これらの中でも、A^Yとしては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は、炭素数2～8のアルケニル基であるのが好ましく、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基であるのが好ましい。

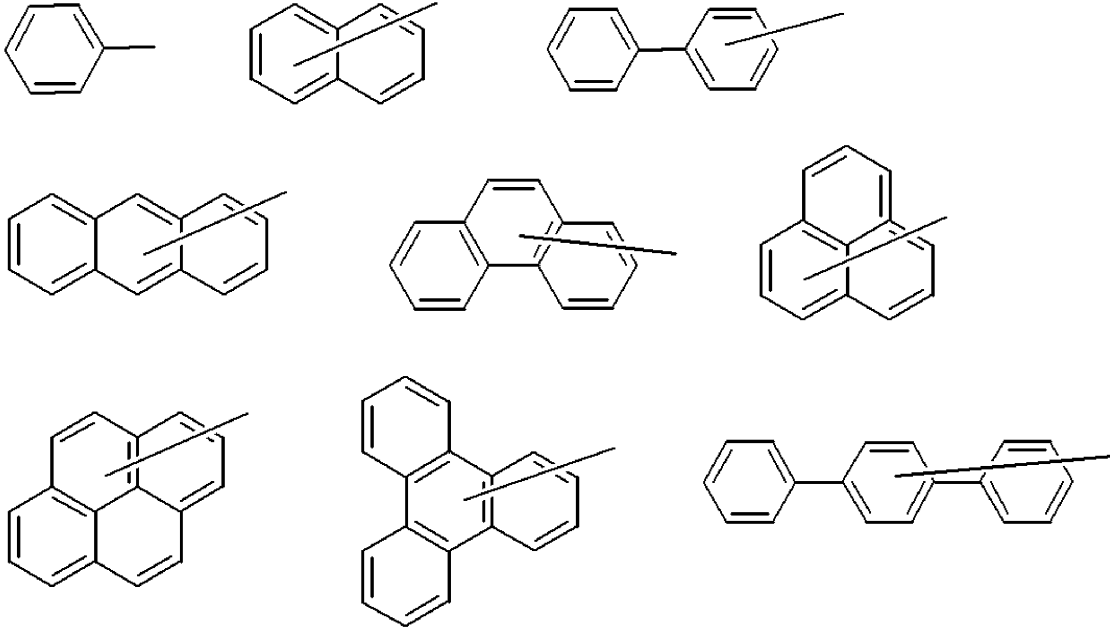
50

【0036】

A^x、A^yが有する芳香環の具体例を以下に示す。但し、A^x、A^yが有する芳香環は以下に示すものに限定されるものではない。なお、下記化合物中、[-]は芳香環の結合手を示す。

【0037】

【化6】

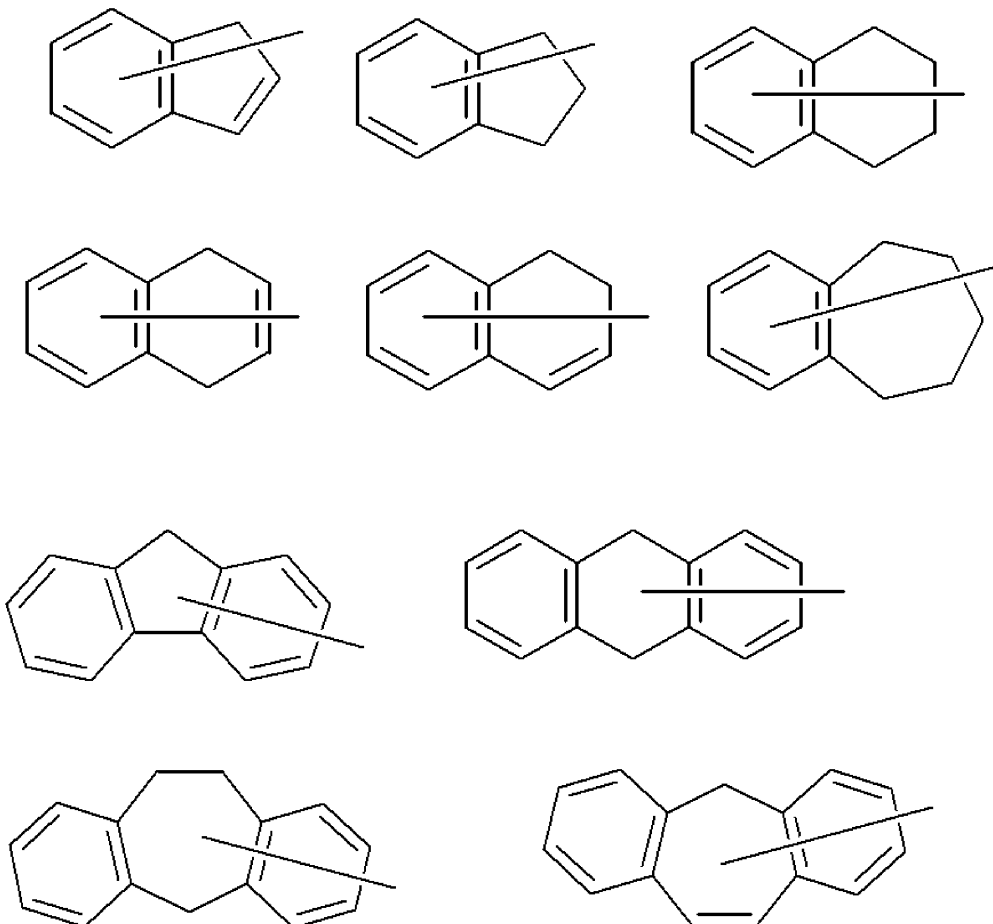


10

20

【0038】

【化7】



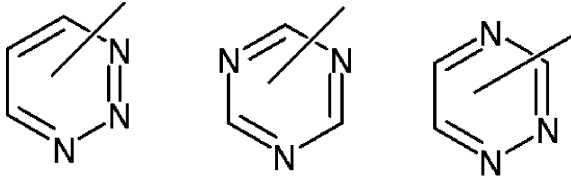
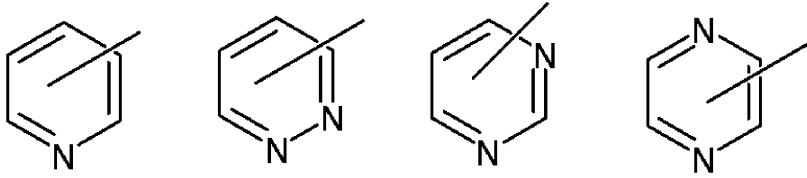
30

40

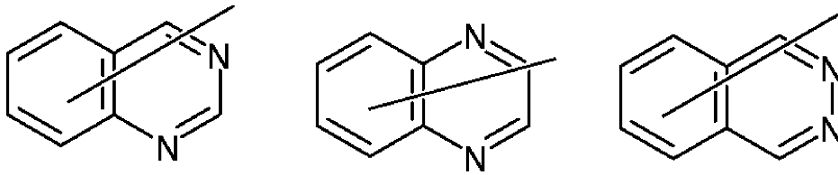
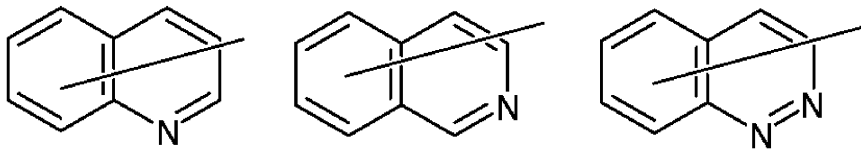
50

【 0 0 3 9 】

【 化 8 】



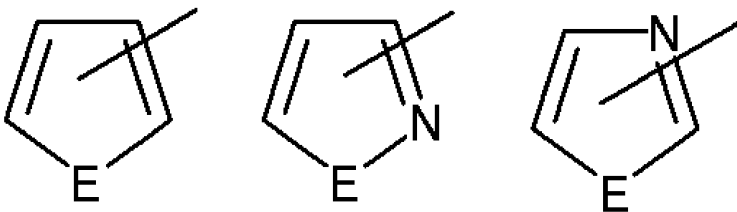
10



20

【 0 0 4 0 】

【 化 9 】



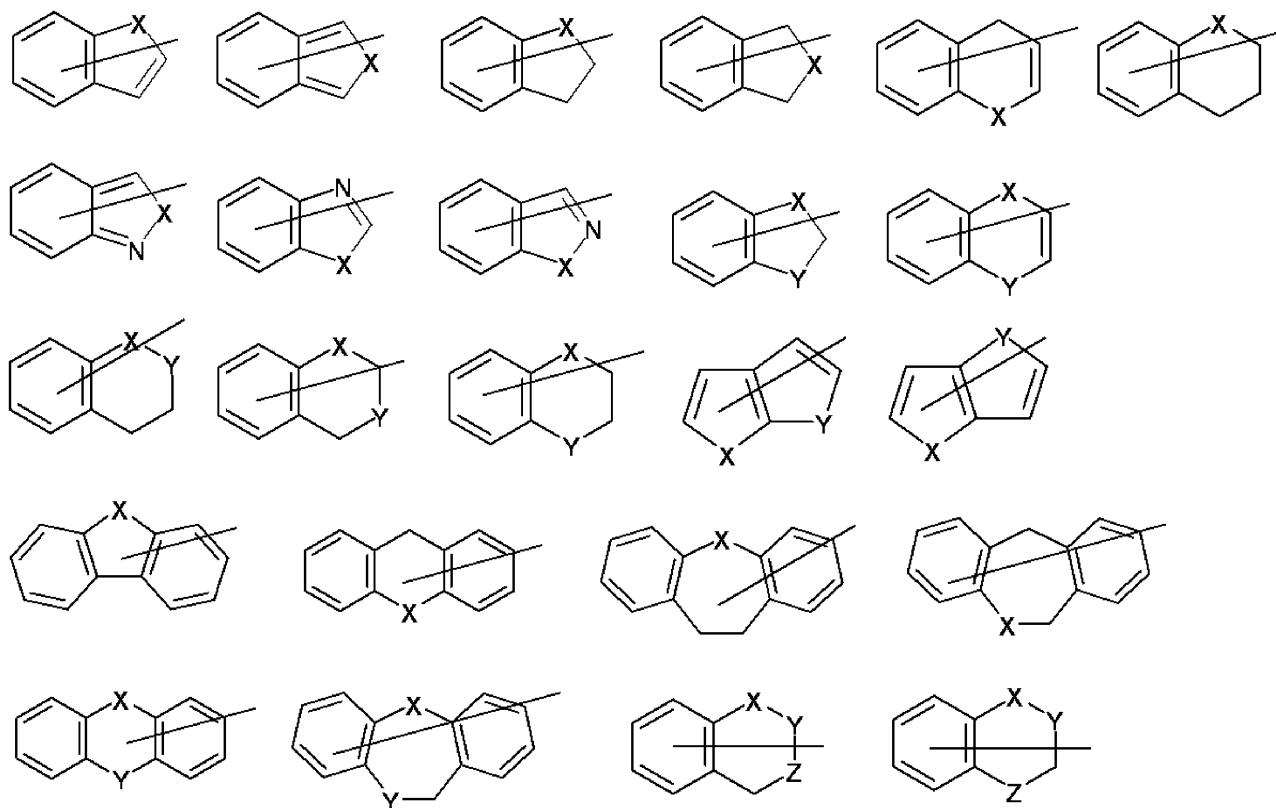
30

【 0 0 4 1 】

上記式中、Eは、 NR^3 、酸素原子又は硫黄原子を表す。ここで、 R^3 は、水素原子；又は、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；を表す。

【 0 0 4 2 】

【化10】



10

20

【0043】

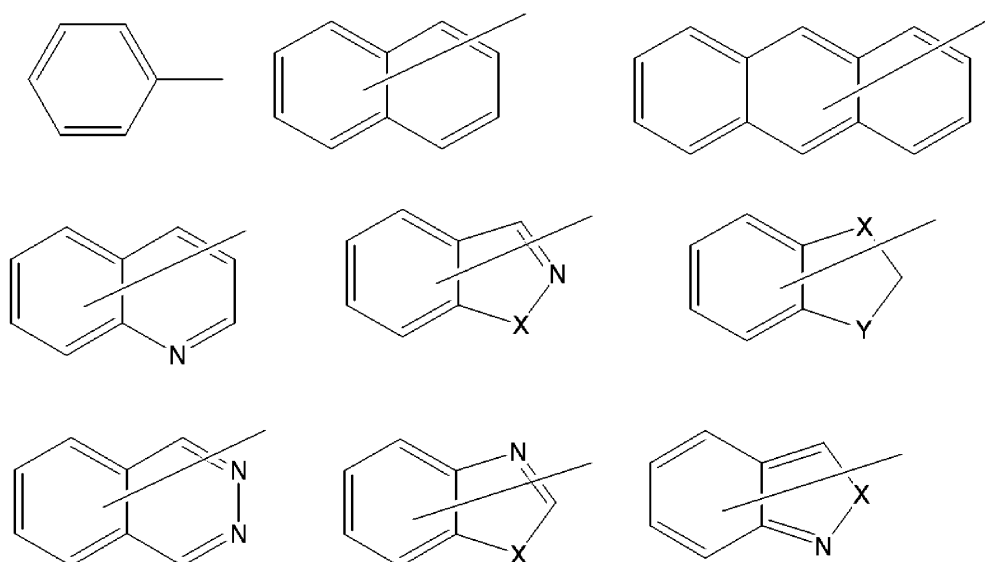
上記式中、X、Y、Zは、それぞれ独立して、 NR^3 、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 又は、 $-\text{SO}_2-$ を表す（ただし、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ が、それぞれ隣接する場合を除く。）。 R^3 は前記と同じ意味を表す。

【0044】

本発明においては、上記した芳香環の中でも、下記の方が好ましく、

【0045】

【化11】



30

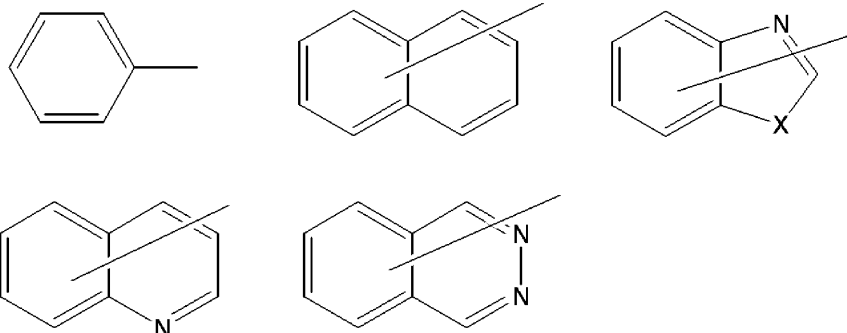
40

【0046】

下記の方がより好ましく、

【0047】

【化 1 2】



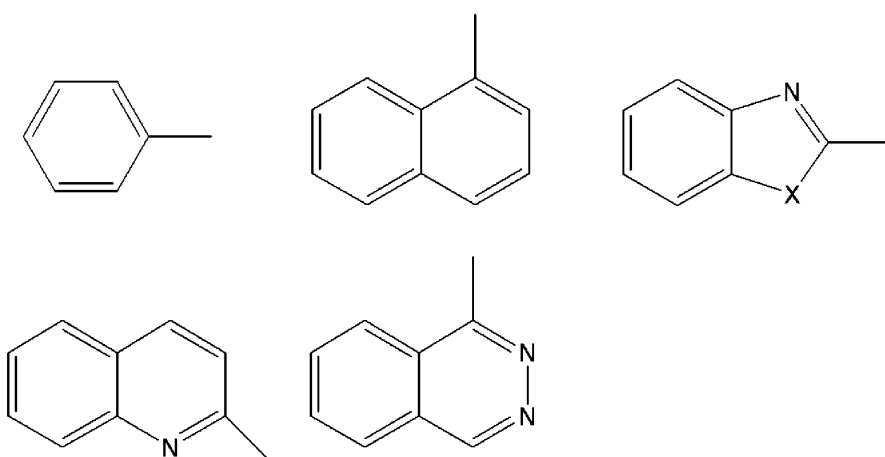
10

【0048】

下記のものが特に好ましい。

【0049】

【化 1 3】



20

【0050】

前記式中、X、Yは前記と同じ意味を表す。

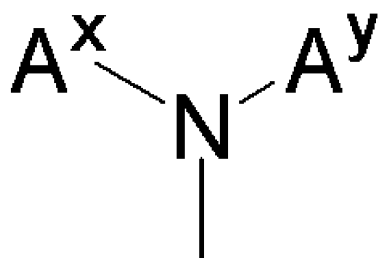
30

また、 A^X と A^Y は一緒になって、環を形成していてもよい。かかる環としては、置換基を有していてもよい炭素数4～30の不飽和複素環や、炭素数6～30の不飽和炭素環が挙げられる。

前記炭素数4～30の不飽和複素環、炭素数6～30の不飽和炭素環は、芳香族性を有していても有していなくてもよい。例えば、下記に示す環が挙げられる。なお、下記に示す環は、式(I)中の

【0051】

【化 1 4】



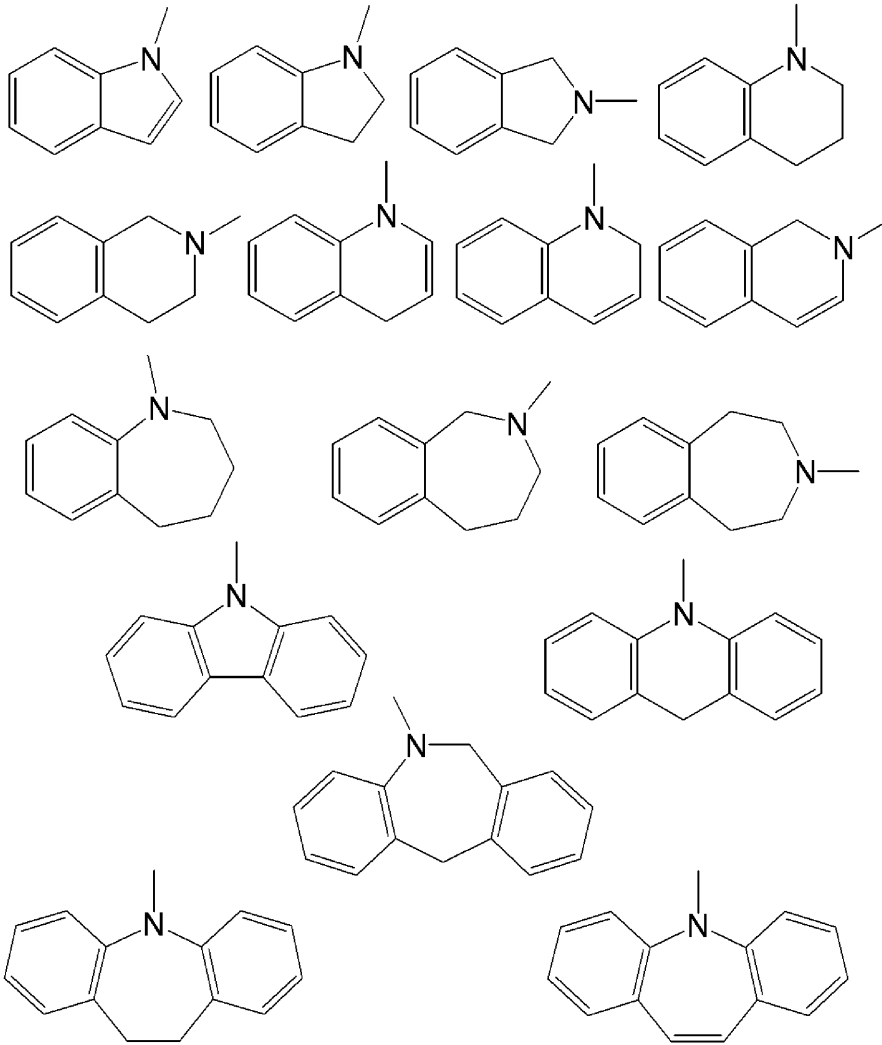
40

【0052】

として表される部分を示すものである。

【0053】

【化 1 5】



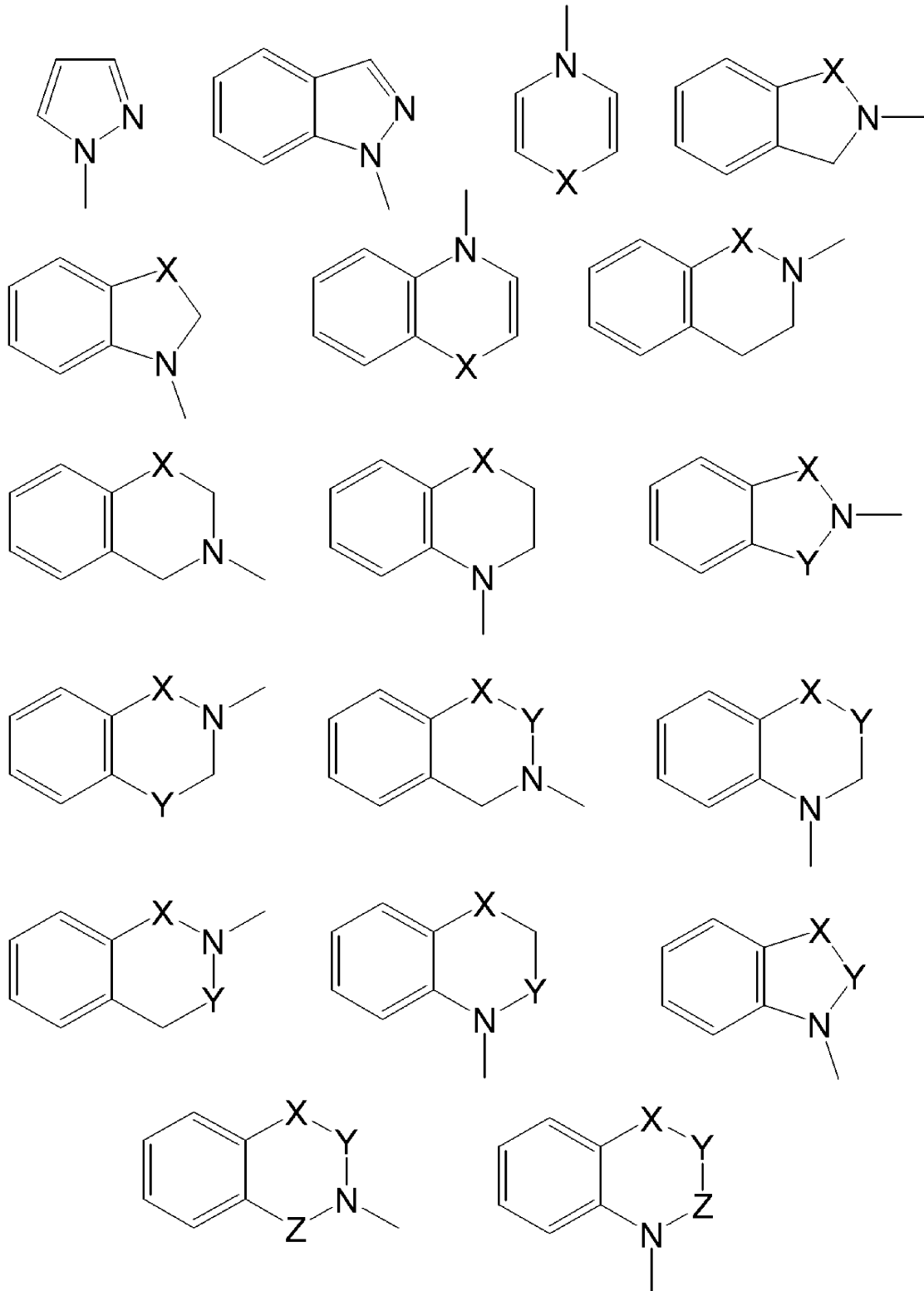
10

20

【 0 0 5 4】

30

【化 1 6】



10

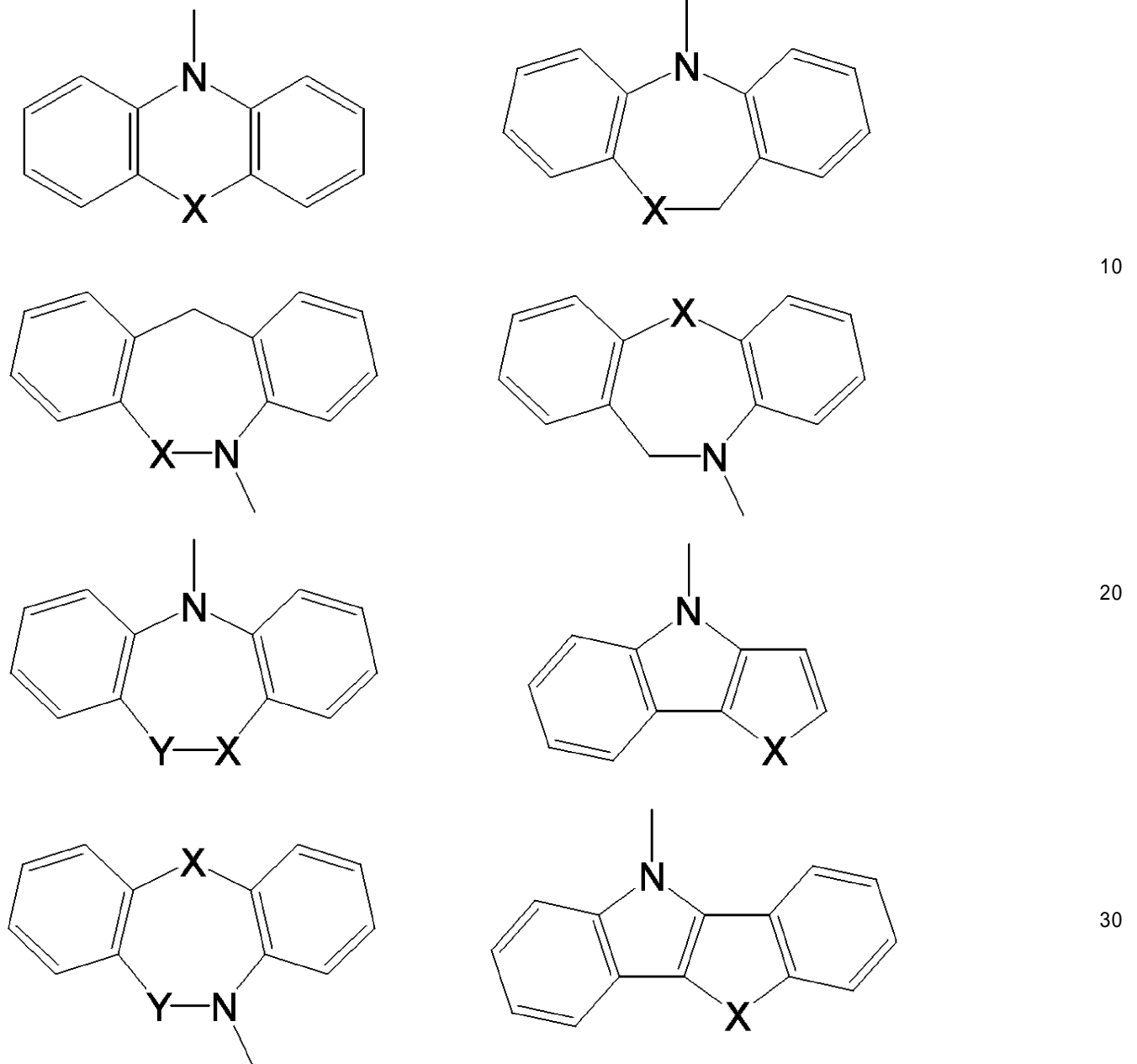
20

30

40

【 0 0 5 5】

【化 17】



【0056】

式中、X、Y、Zは、前記と同じ意味を表す。

また、これらの環は置換基を有していてもよい。

置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、 $-C(=O)-OR$ 基、 $-SO_2R$ 基等が挙げられる。ここで、Rは前記と同じ意味を表す。

【0057】

A^x と A^y に含まれる電子の総数は、好ましい重合性化合物の製造中間体を得られる観点から、24以下であるのが好ましく、4～24であるのがより好ましく、6～18であるのが更に好ましい。

【0058】

A^x 、 A^y の組み合わせとしては、好ましい重合性化合物の製造中間体を得られる観点から、 A^x が炭素数4～30の芳香族基で、 A^y が水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は、炭素数2～8のアルケニル基である組み合わせ、及び、 A^x と A^y が一緒になって不飽和複素環又は不飽和

炭素環を形成しているものが好ましく、 A^x が炭素数4～30の芳香族基で、 A^y が水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、又は、炭素数2～8のアルケニル基である組み合わせが特に好ましい。

【0059】

Qは、水素原子、又は、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基としては、前記 A^y で例示したのと同様のものが挙げられる。

これらの中でも、Qは、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0060】

本発明の化合物は、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを得ることができる重合性化合物の製造中間体として有用である。本発明の化合物を製造中間体として製造される重合性化合物としては、特願2011-099525に記載の化合物や、後述する製造例に記載するもの等が挙げられる。

このような重合性化合物は、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを得ることができ、実用的な低い融点を有し、汎用溶媒に対する溶解性に優れ、しかも低コストで製造することができる。

【0061】

本発明の化合物の製造方法としては、特に制約はないが、以下に示す本発明の製造方法により、簡便かつ収率よく製造することができる。

【0062】

2) 本発明化合物の製造方法

本発明の製造方法は、前記式(I)で表されるヒドラゾン化合物(化合物(I))の製造方法であって、前記式(II)で表されるカルボニル化合物(以下、「カルボニル化合物(II)」ということがある。)と、前記式(III)で表されるヒドラジン化合物(以下、「ヒドラジン化合物(III)」ということがある。)とを、溶媒中で反応させることを特徴とする。

式(I)、(II)、(III)中、 A^x 、 A^y 、Qは、前記と同じ意味を表す。

【0063】

用いる溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒等が挙げられる。

エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

【0064】

アルコール系溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、アミルアルコール等が挙げられる。

【0065】

これらの中でも、より収率よく目的物が得られ、目的物の単離がより容易である観点から、反応溶媒として、アルコール系溶媒を用いるのが好ましく、炭素数1～4のアルコールを用いるのがより好ましい。

【0066】

これらのアルコールは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、アルコール系溶媒は、他の溶媒と組み合わせ用いることもできる。他の溶媒としては、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等が挙げられる。

【0067】

溶媒の使用量は、特に限定されず、用いる化合物の種類や反応規模等を考慮して適宜定めることができるが、ヒドラジン化合物(III)1gに対し、通常1～100mlであ

10

20

30

40

50

る。

【0068】

カルボニル化合物(II)とヒドラジン化合物(III)との使用割合は、〔カルボニル化合物(II)：ヒドラジン化合物(III)〕のモル比で、通常1：2～2：1、好ましくは1：1.5～1.5：1である。

【0069】

また、反応は、(±)-10-カンファースルホン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸；これら有機酸の塩；塩酸、硫酸等の無機酸；等の酸触媒を添加して行うこともできる。酸触媒を添加することで反応時間が短縮され、収率が向上する場合がある。酸触媒の添加量は、カルボニル化合物(II)1モルに対して、通常0.001～1モルである。また、酸触媒はそのまま添加してもよいし、適当な溶媒に溶解させた溶液として添加してもよい。

10

【0070】

反応は、-10 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。反応時間は、反応規模にもよるが、通常、数分から数十時間、好ましくは30分から10時間である。

【0071】

反応終了後は、有機合成化学における通常の後処理操作を行い、所望により、カラムクロマトグラフィー、再結晶法、蒸留法等の公知の分離・精製手段を施すことにより、目的物を単離することができる。本発明の製造方法によれば、収率よく目的とする本発明の化合物を得ることができる。

20

【0072】

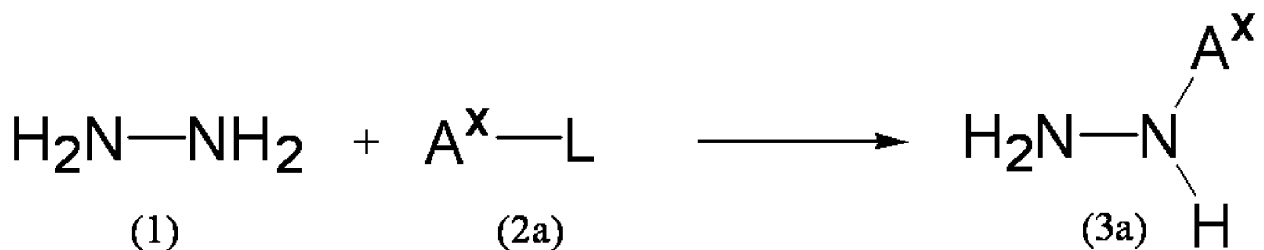
目的とする化合物の構造は、NMRスペクトル、IRスペクトル、マスペクトル等の測定、元素分析等により、同定することができる。

【0073】

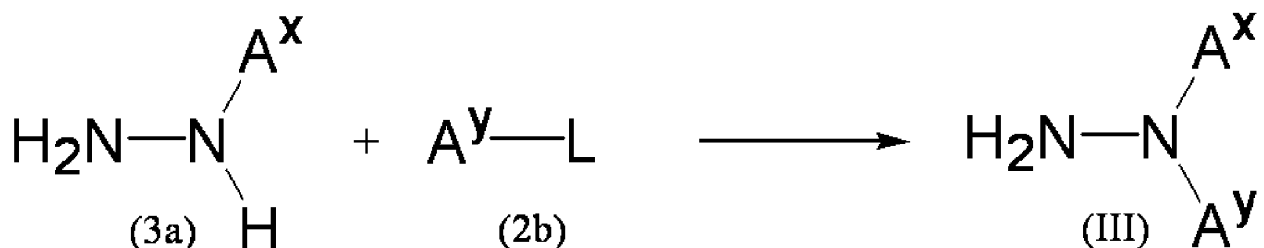
なお、ヒドラジン化合物(III)は、次のようにして製造することができる。

【0074】

【化18】



30



40

【0075】

(式中、A^x、A^yは、前記と同じ意味を表す。Lは、ハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表す。)

【0076】

すなわち、式(2a)で表される化合物とヒドラジン(1)を、適当な溶媒中、(化合物(2a)：ヒドラジン(1))のモル比で、1：1～1：20、好ましくは1：2～1

50

: 10で反応させて、対応するヒドラジン化合物(3a)を得ることができ、さらに、ヒドラジン化合物(3a)と式(2b)で表される化合物を反応させることで、ヒドラジン化合物(III)を得ることができる。

【0077】

ヒドラジン(1)としては、通常1水和物のものを用いる。ヒドラジン(1)は、市販品をそのまま使用することができる。

この反応に用いる溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定されない。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；及びこれらの2種以上からなる混合溶媒；等が挙げられる。

これらの中でも、アルコール類、エーテル類、及びアルコール類とエーテル類の混合溶媒が好ましい。

【0078】

溶媒の使用量は、特に限定されず、用いる化合物の種類や反応規模等を考慮して適宜定めることができるが、ヒドラジン1gに対し、通常1~100mlである。

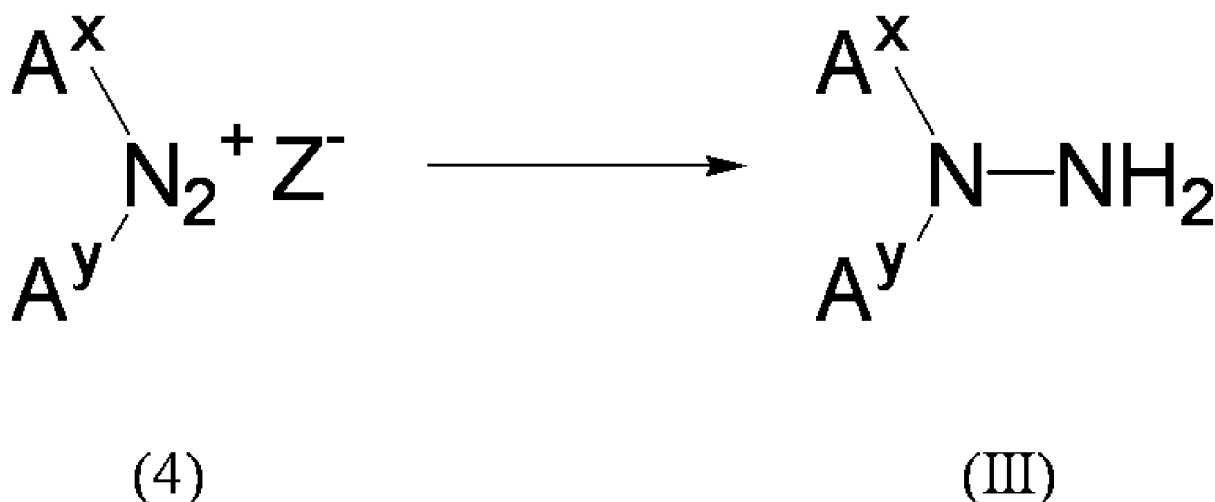
反応は、-10 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。各反応の反応時間は、反応規模にもよるが、通常、数分から数時間である。

【0079】

また、ヒドラジン化合物(III)は、次のように、従来公知の方法を用いて、ジアゾニウム塩(4)を還元することによっても製造することができる。

【0080】

【化19】



【0081】

式中、A^x、A^yは、前記と同じ意味を表す。Z⁻は、ジアゾニウムに対する対イオンである陰イオンを示す。Z⁻としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオン等の無機陰イオン；ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン等の有機陰イオン；等が挙げられる。

【0082】

10

20

30

40

50

上記反応に用いる還元剤としては、例えば、金属塩還元剤が挙げられる。

金属塩還元剤とは一般に低原子価金属を含む化合物、もしくは金属イオンとヒドリド源からなる化合物である（「有機合成実験法ハンドブック」1990年社団法人有機合成化学協会編 丸善株式会社発行810ページを参照）。

金属塩還元剤としては、例えば、 NaAlH_4 、 $\text{NaAlH}_p(\text{OR})_q$ （ p は1～3の整数を表し、 q は $p+q=4$ を満たす整数である。 r はアルキル基を表す。）、 LiAlH_4 、 $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ 、 LiBH_4 、 NaBH_4 、 SnCl_2 、 CrCl_2 、 TiCl_3 等が挙げられる。

【0083】

還元反応においては公知の反応条件を採用することができる。例えば、特開2005-336103号公報、新実験化学講座 1978年 丸善株式会社発行 14巻、実験化学講座 1992年 丸善株式会社発行 20巻、等の文献に記載の条件で反応を行うことができる。

また、ジアゾニウム塩(4)は、アニリン等の化合物から常法により製造することができる。

【0084】

本発明の製造方法によれば、簡便に収率よく本発明化合物を製造することができ、ひいては、目的とする重合性化合物を簡便に低コストで製造することができる。

【実施例】

【0085】

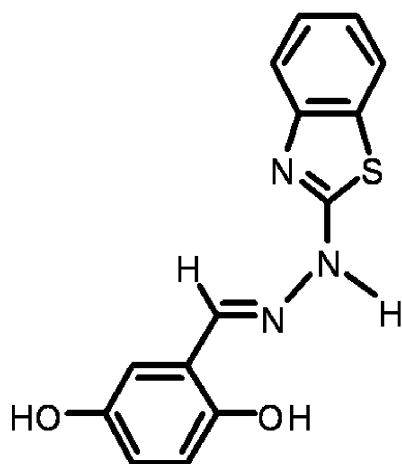
以下、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例等により何ら制限されるものではない。

【0086】

(実施例1a) 化合物(I-1)の製造

【0087】

【化20】



化合物(I-1)

【0088】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 5.6g (40.5mmol)、及び、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 6.9g (41.8mmol)及びメタノール200mlを入れ、全容を1時間加熱還流した。反応終了後、反応液を20℃まで冷却し、析出した固体をろ取した。得られた固体を、メタノールで洗浄し、真空乾燥機で乾燥し、淡黄色固体として化合物(I-1)を10.6g得た(収率:91.7%)。

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0089】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 12.18 (s, 1H)、9.72 (s, 1H)、9.00 (s, 1H)、8.41 (s, 1H)、7.77 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、7.41 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)、7.28 (ddd, 1H, $J = 1.0$ Hz, 8.0 Hz, 8.0 Hz)、7.13 - 7.10 (m, 2H)、6.78 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz)、6.73 (d, 1H, $J = 3.0$ Hz, 8.5 Hz)

【0090】

(実施例1b) 化合物(I-1)の製造

実施例1aにおいて、反応及び後処理において用いる溶媒をメタノールから1-プロパノールに代えた以外は、実施例1aと同様にして、化合物(I-1)を製造した。淡黄色固体として、化合物(I-1)を10.7g得た(収率92.5%)。

10

【0091】

(実施例1c) 化合物(I-1)の製造

実施例1aにおいて、反応溶媒をメタノールからテトラヒドロフラン(THF)に代えた以外は、実施例1aと同様の操作を行った。反応後、固体が析出しなかったので、ロータリーエバポレーターにてTHFを減圧留去させて黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=85:15(体積比))により精製し、淡黄色固体として化合物(I-1)を8.78g得た(収率:75.9%)。

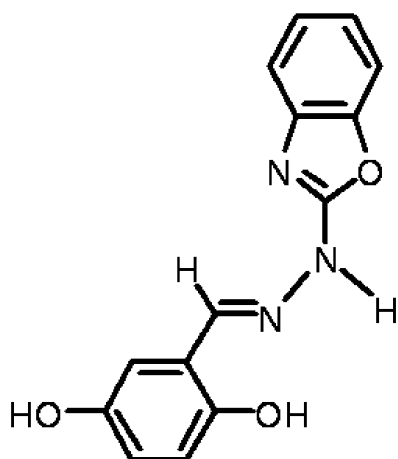
20

【0092】

(実施例2a) 化合物(I-2)の合成

【0093】

【化21】



化合物(I-2)

30

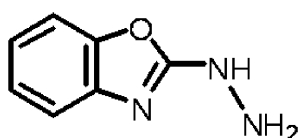
【0094】

ステップ1: 原料Aの合成

40

【0095】

【化22】



原料A

【0096】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、ヒドラジノー水和物 4.9g (0.98

50

mol) 及びエタノール 500 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液を 50 に加温した後、エタノール 250 ml に溶解させた 2 - クロロベンゾオキサゾール 30 g (0.20 mol) を加え、全容を 50 にて 1 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 10% 重曹水 1.5 リットルに投入し、クロロホルム 500 ml で 2 回抽出した。クロロホルム層を集め、10% の重曹水 800 ml で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにてクロロホルムを減圧留去して、白色固体として原料 A を 1.8 g 得た。この白色固体は精製することなくそのままステップ 2 に用いた。

【0097】

ステップ 2 : 化合物 (I - 2) の合成

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2, 5 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 5.4 g (39.1 mmol)、原料 A 5.83 g (39.1 mmol) 及びエタノール 150 ml を入れ、全容を 25 にて 4 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。ろ取した固体をエタノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物 (I - 2) を 10.1 g 得た (収率 : 95.9%)。

目的物の構造は ^1H - NMR で同定した。

^1H - NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0098】

^1H - NMR (500 MHz, DMSO - d_6 , TMS, ppm) : 12.1 (s, 1H)、9.81 (brs, 1H)、8.98 (s, 1H)、8.39 (s, 1H)、7.52 (d, 1H, $J = 8.0\text{ Hz}$)、7.40 (d, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$)、7.22 (dd, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz)、7.13 - 7.10 (m, 2H)、6.76 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.71 (dd, 1H, $J = 2.5\text{ Hz}$, 8.5 Hz)

【0099】

(実施例 2 b) 化合物 (I - 2) の合成

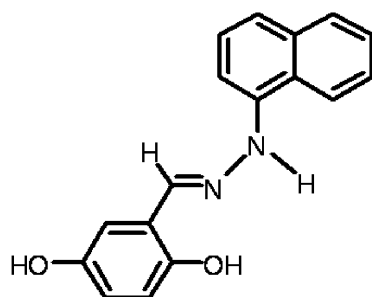
実施例 2 a のステップ 2 において、反応溶媒をエタノールから THF に代えた以外は、実施例 2 a と同様の操作により合成を行った。反応後、固体が析出しなかったため、ロータリーエバポレーターにて THF を減圧留去させて淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 85 : 15 (体積比)) により精製し、白色固体として化合物 (I - 2) を 8.69 g 得た (収率 : 82.5%)。

【0100】

(実施例 3) 化合物 (I - 3) の合成

【0101】

【化 23】



化合物 (I - 3)

【0102】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2, 5 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 5.4 g (39.1 mmol)、1 - ナフチルヒドラジン塩酸塩 7.6 g (39.1 mmol) 及びメタノール 100 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、(±) - 10 - カンファースルホン酸 1.82 mg (0.78 mmol) を加え、全容を 25 にて 2

10

20

30

40

50

時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。得られた固体をメタノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、橙色固体として化合物 (I - 3) を 7.8 g 得た (収率 : 71.7%)。

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0103】

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm) : 10.54 (s, 1H)、9.82 (s, 1H)、8.83 (s, 1H)、8.47 (s, 1H)、8.50 - 8.37 (brs, 1H)、8.31 (d, 1H, $J = 8.0\text{ Hz}$)、7.87 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、7.50 - 7.41 (m, 2H)、7.13 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.98 (d, 1H, $J = 2.5\text{ Hz}$)、6.84 (d, 1H, $J = 8.0\text{ Hz}$)、6.70 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.61 (dd, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz)

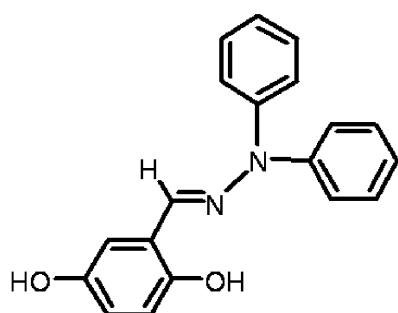
10

【0104】

(実施例 4)

【0105】

【化 2 4】



化合物 (I - 4)

20

【0106】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 5.4 g (39.1 mmol)、N,N-ジフェニルヒドラジン 7.2 g (39.1 mmol) 及びエタノール 100 ml を入れ、全容を 25 にて 3 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。得られた固体をエタノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡茶色固体として化合物 (I - 4) を 9.8 g 得た (収率 : 82.4%)。

30

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0107】

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm) : 9.30 (s, 1H)、8.83 (s, 1H)、7.49 - 7.45 (m, 4H)、7.39 (s, 1H)、7.23 - 7.20 (m, 2H)、7.15 - 7.13 (m, 5H)、6.66 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.58 (dd, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz)

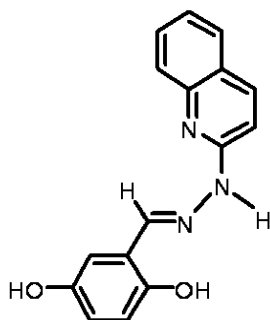
40

【0108】

(実施例 5 a) 化合物 (I - 5) の合成

【0109】

【化 2 5】



化合物 (I-5)

10

【0110】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 5.4 g (39.1 mmol)、2-ヒドラジノキノリン 6.2 g (39.1 mmol) 及びエタノール 200 ml を入れ、全容を 25 にて6時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ別した。ろ別した固体をエタノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡黄色固体として化合物 (I-5) を 9.9 g 得た (収率: 90.7%)。

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

20

【0111】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 11.33 (s, 1H)、9.74 (s, 1H)、8.89 (s, 1H)、8.31 (s, 1H)、8.19 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、7.78 (d, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$)、7.64 - 7.58 (m, 2H)、7.43 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、7.29 (dd, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz)、7.11 (d, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}$)、6.74 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.66 (dd, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz)

【0112】

(実施例 5b) 化合物 (I-5) の合成

実施例 5a において、反応溶媒をエタノールから THF に代えた以外は、実施例 5a と同様の操作により合成を行った。反応後、固体が析出しなかったため、ロータリーエバポレーターにて THF を減圧留去させて黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム:メタノール = 85:15 (体積比)) により精製し、黄色固体として化合物 (I-5) を 7.70 g 得た (収率: 70.5%)。

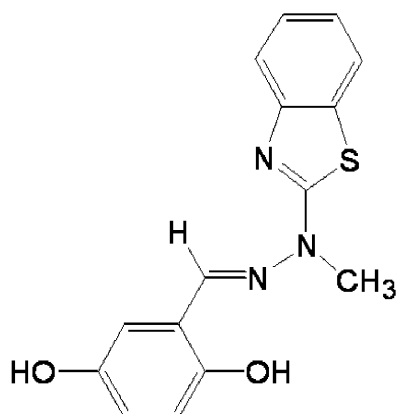
30

【0113】

(実施例 6) 化合物 (I-6) の合成

【0114】

【化26】



化合物 (I-6)

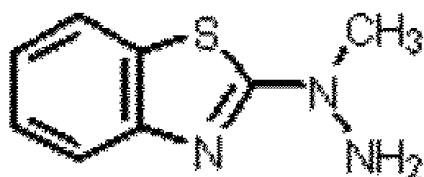
10

【0115】

ステップ1：原料Bの合成

【0116】

【化27】



原料B

20

【0117】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール1.00g(6.05mmol)及びTHF15mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、ヘキサメチルジシラザンリチウム(26%THF溶液)4.5ml(7.26mmol)を0でゆっくり滴下した。0で30分攪拌した後、この溶液に、ヨウ化メチル0.46ml(7.26mmol)を加え、全容を25で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水100mlに投入し、酢酸エチル100mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン：酢酸エチル=70：30(体積比))により精製し、淡黄色固体として原料Bを693mg得た(収率：63.9%)。

30

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0118】

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, TMS, ppm) : 7.61(dd, 1H, J = 1.0Hz, 8.0Hz)、7.55(dd, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz)、7.29(ddd, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、7.08(ddd, 1H, J = 1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz)、4.31(s, 2H)、3.45(s, 3H)

40

【0119】

ステップ2：化合物(I-6)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド380mg(2.75mmol)、原料B493mg(2.75mmol)及び1-プロパノール10mlを入れ、全容を80で1時間攪拌した。反応終了後、反応液を20

50

まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡黄色固体として化合物(I-6)を599mg得た(収率:72.7%)。

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0120】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 9.42(s, 1H)、8.97(s, 1H)、8.08(s, 1H)、7.84(dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.60(dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz)、7.38(ddd, 1H, J=1.0、7.5、8.0Hz)、7.19(d, 1H, J=3.0Hz)、7.16(ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz)、6.77(d, 1H, J=9.0Hz)、6.70(dd, 1H, J=9.0Hz)、3.70(s, 3H)

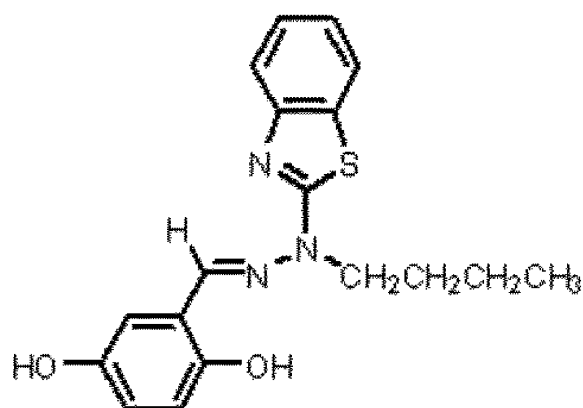
10

【0121】

(実施例7) 化合物(I-7)の合成

【0122】

【化28】



化合物(I-7)

20

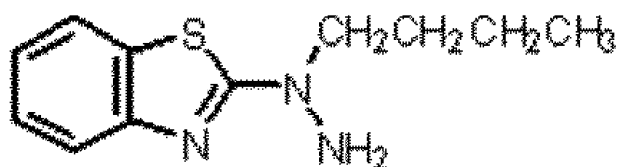
30

【0123】

ステップ1: 原料Cの合成

【0124】

【化29】



原料C

40

【0125】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール2.0g(12.1mmol)及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)20mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム8.36g(60.5mmol)及び1-ヨードブタン2.67g(14.5mmol)を加え、全容を50で7時間攪拌した。反応終了後、反応液を20まで冷却した後、水200mlに投入し、酢酸エチル300mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン

50

: 酢酸エチル = 75 : 25 (体積比)) により精製し、白色固体として原料 C を 2.34 g 得た (収率: 87.4%)。

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0126】

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 7.59 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz)、7.52 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz)、7.27 (dd, 1H, $J = 7.3$ Hz, 7.8 Hz)、7.05 (dd, 1H, $J = 7.3$ Hz, 7.8 Hz)、4.21 (s, 2H)、3.75 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz)、1.68 - 1.75 (m, 2H)、1.37 - 1.46 (m, 2H)、0.97 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz)

10

【0127】

ステップ 2 : 化合物 (I - 7) の合成

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 763 mg (5.52 mmol)、原料 C 1.34 g (6.07 mmol) 及び 1-プロパノール 15 ml を入れ、全容を 80 で 1.5 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を 1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡黄色固体として化合物 (I - 7) を 1.76 g 得た (収率: 84.9%)。

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

20

【0128】

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS, ppm) : 9.39 (s, 1H)、8.97 (s, 1H)、8.15 (s, 1H)、7.83 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、7.60 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、7.33 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz)、7.18 (d, 1H, $J = 3.0$ Hz)、7.16 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz)、6.76 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz)、6.70 (dd, 1H, $J = 3.0$ Hz, 8.5 Hz)、4.33 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz)、1.66 (tt, 2H, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz)、1.39 (tq, 2H, $J = 7.5$ Hz, 7.0 Hz)、0.95 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz)

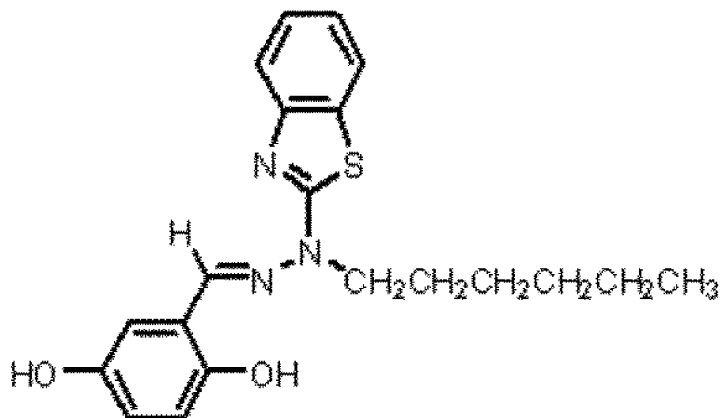
30

【0129】

(実施例 8) 化合物 (I - 8) の合成

【0130】

【化 30】



化合物 (I - 8)

40

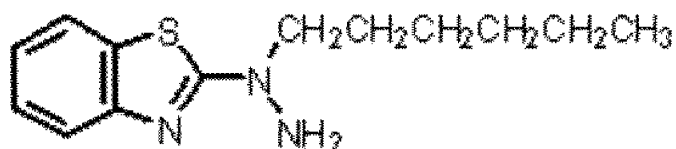
【0131】

ステップ 1 : 原料 D の合成

【0132】

50

【化 3 1】



原料 D

【0133】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 2.00 g (12.1 mmol) 及び DMF 20 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム 8.36 g (60.5 mmol) 及び 1-ヨードヘキサン 3.08 g (14.5 mmol) を加え、全容を 50 で7時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却し、水 200 ml に投入し、酢酸エチル 300 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：酢酸エチル = 75 : 25 (体積比)) により精製し、白色固体として原料 D を 2.10 g 得た (収率 : 69.6%)。

10

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

20

【0134】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 7.60 (dd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.53 (dd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.27 (ddd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.06 (ddd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、4.22 (s, 2H)、3.74 (t, 2H, $J = 7.5\text{ Hz}$)、1.69 - 1.76 (m, 2H)、1.29 - 1.42 (m, 6H)、0.89 (t, 3H, $J = 7.0\text{ Hz}$)

【0135】

ステップ 2 : 化合物 (I-8) の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 504 mg (3.65 mmol)、原料 D 1.00 g (4.01 mmol) 及び 1-プロパノール 10 ml を入れ、全容を 80 で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を 1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡黄色固体として化合物 (I-8) を 1.20 g 得た (収率 : 88.8%)。

30

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0136】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS, ppm) : 9.39 (s, 1H)、8.97 (s, 1H)、8.15 (s, 1H)、7.83 (dd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.60 (dd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.33 (ddd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 7.5\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、7.18 (d, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}$)、7.16 (ddd, 1H, $J = 1.0\text{ Hz}, 7.5\text{ Hz}, 8.0\text{ Hz}$)、6.76 (d, 1H, $J = 8.5\text{ Hz}$)、6.70 (dd, 1H, $J = 3.0\text{ Hz}, 8.5\text{ Hz}$)、4.32 (t, 2H, $J = 7.0\text{ Hz}$)、1.64 - 1.70 (m, 2H)、1.25 - 1.39 (m, 6H)、0.86 (t, 3H, $J = 7.5\text{ Hz}$)

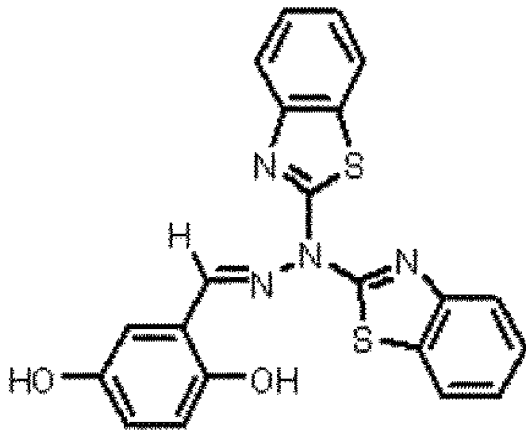
40

【0137】

(実施例 9) 化合物 (I-9) の合成

【0138】

【化32】



化合物(I-9)

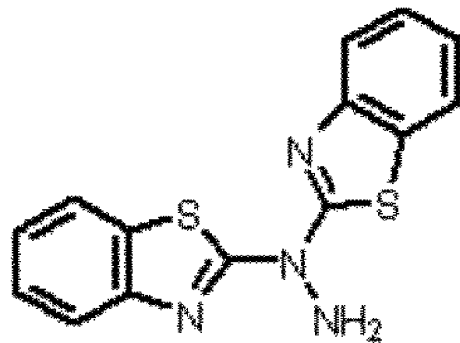
10

【0139】

ステップ1：原料Eの合成

【0140】

【化33】



原料E

20

30

【0141】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール1.00g(6.05mmol)及びTHF15mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、ヘキサメチルジシラザンリチウム(26%THF溶液)4.5ml(7.26mmol)を0でゆっくり滴下し、滴下終了後、0で30分さらに攪拌した。得られた反応混合物に、2-クロロベンゾチアゾール1.23g(7.26mmol)を加え、全容を25で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水100mlに投入し、酢酸エチル100mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン：酢酸エチル=75：25(体積比))により精製し、淡黄色固体として原料Eを511mg得た(収率：28.3%)。

40

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0142】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 7.97(d, 2H, J=7.5Hz)、7.74(d, 2H, J=8.0Hz)、7.42(dd, 2H, J=7.8Hz, 8.0Hz)、7.27(dd, 2H, J=7.5Hz, 7.8Hz)、6.55(s, 2H)

【0143】

50

ステップ 2 : 化合物 (I - 9) の合成

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2, 5 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 197 mg (1.43 mmol)、原料 E 511 mg (1.71 mmol)、(±) - 10 - カンファースルホン酸 32.5 mg (0.14 mmol) 及び 1 - プロパノール 10 ml を入れ、全容を 80 で 2.5 時間撹拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を 1 - プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、淡黄色固体として化合物 (I - 9) を 401 mg 得た (収率 : 66.9%)。

目的物の構造は ^1H - NMR で同定した。

^1H - NMR スペクトルデータを下記に示す。

10

【 0144 】

^1H - NMR (500 MHz , THF - d_8 , TMS , ppm) : 8.39 (s , 1 H)、7.40 (s , 1 H)、6.31 (s , 1 H)、6.19 (dd , 2 H , $J = 1.0$ Hz , 8.0 Hz)、6.12 (dd , 2 H , $J = 1.0$ Hz , 8.0 Hz)、5.71 (ddd , 2 H , $J = 1.0$ Hz , 7.5 Hz , 8.0 Hz)、5.59 (ddd , 2 H , $J = 1.0$ Hz , 7.5 Hz , 8.0 Hz)、5.47 (d , 1 H , $J = 3.0$ Hz)、5.12 (dd , 1 H , $J = 3.0$ Hz , 9.0 Hz)、5.08 (d , 1 H , $J = 9.0$ Hz)

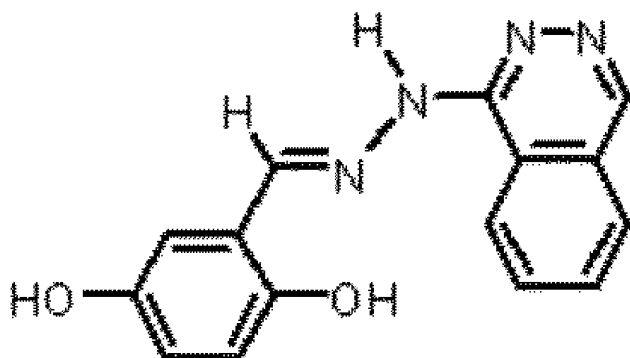
【 0145 】

(実施例 10) 化合物 (I - 10) の合成

20

【 0146 】

【 化 34 】



30

化合物 (I - 10)

【 0147 】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2, 5 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 197 mg (1.43 mmol)、1 - ヒドラジノフタラジン塩酸塩 281 mg (1.43 mmol)、(±) - 10 - カンファースルホン酸 32.5 mg (0.14 mmol) 及びエタノール 10 ml を入れ、全容を 25 で 2 時間撹拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。ろ取した固体をエタノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、黄色固体として化合物 (I - 10) を 305 mg 得た (収率 : 76.1%)。

40

目的物の構造は ^1H - NMR で同定した。

^1H - NMR スペクトルデータを下記に示す。

【 0148 】

^1H - NMR (500 MHz , DMSO - d_6 , TMS , ppm) : 14.486 (br , 1 H)、14.150 (br , 1 H)、9.77 (s , 1 H)、9.30 (s , 1 H)、9.20 (d , 1 H , $J = 8.0$ Hz)、9.06 (s , 1 H)、8.27 - 8.14 (m , 3 H)、7.76 (d , 1 H , $J = 2.5$ Hz)、6.89 (dd , 1 H , $J = 3.0$ Hz , 8.5 Hz)、6.84 (d , 1 H , $J = 8.5$ Hz)

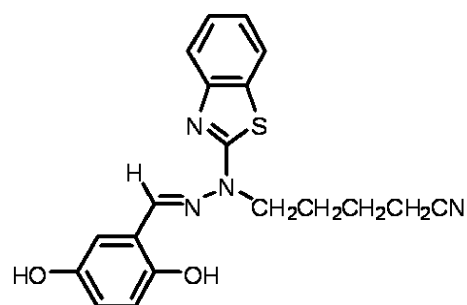
【 0149 】

50

(実施例 11) 化合物 (I-11) の合成

【0150】

【化35】



化合物 (I-11)

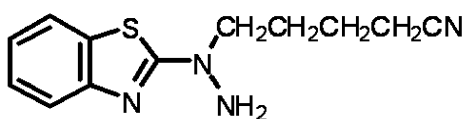
10

【0151】

ステップ 1 : 原料 F の合成

【0152】

【化36】



原料 F

20

【0153】

温度計を備えた 4 つ口反応器に窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 5.00 g (30.3 mmol) 及び DMF 100 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム 20.9 g (152 mmol) 及び 5-プロモバレロニトリル 5.17 g (30.3 mmol) を加え、全容を 60 で 8 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却した後、水 500 ml に投入し、酢酸エチル 500 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン : 酢酸エチル = 60 : 40 (体積比)) により精製し、白色固体として原料 F を 3.41 g 得た (収率 : 45.7%)。

30

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0154】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 7.60 (d, 1H, $J = 7.8 \text{ Hz}$)、7.51 (d, 1H, $J = 8.1 \text{ Hz}$)、7.28 (dd, 1H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 8.1 Hz)、7.07 (dd, 1H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 7.8 Hz)、4.23 (s, 2H)、3.81 (t, 2H, $J = 6.9 \text{ Hz}$)、2.46 (t, 2H, $J = 7.1 \text{ Hz}$)、1.88 - 1.95 (m, 2H)、1.71 - 1.79 (m, 2H)

40

【0155】

ステップ 2 : 化合物 (I-11) の合成

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.62 g (11.7 mmol)、先のステップ 1 で合成した原料 F 2.89 g (11.7 mmol) 及び 1-プロパノール 30 ml を入れ、全容を 80 で 7 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を 1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物 (I-11) を 2.92 g 得た (収率 : 68.2%)。

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

50

【0156】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 9.36 (s, 1H)、8.94 (s, 1H)、8.13 (s, 1H)、7.81 (d, 1H, $J = 7.3$ Hz)、7.57 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz)、7.30 (dd, 1H, $J = 7.6$ Hz, 8.0 Hz)、7.14 (d, 1H, $J = 3.2$ Hz)、7.13 (dd, 1H, $J = 7.3$ Hz, 8.0 Hz)、6.73 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz)、6.67 (dd, 1H, $J = 3.2$ Hz, 8.7 Hz)、4.34 (t, 2H, $J = 7.1$ Hz)、2.57 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz)、1.72 - 1.79 (m, 2H)、1.59 - 1.66 (m, 2H)

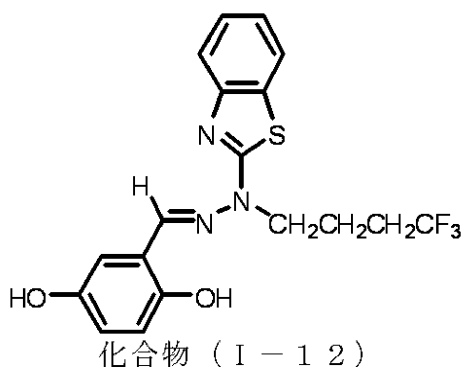
【0157】

10

(実施例12) 化合物(I-12)の合成

【0158】

【化37】



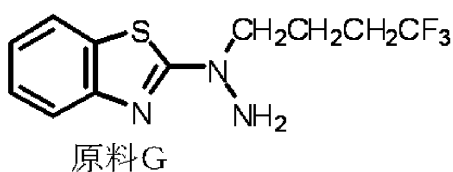
20

【0159】

ステップ1: 原料Gの合成

【0160】

【化38】



30

【0161】

温度計を備えた4つ口反応器に窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 1.45 g (8.75 mmol) 及びDMF 20 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム 3.63 g (26.3 mmol) 及び、1,1,1-トリフルオロ-4-ヨードブタン 2.50 g (10.5 mmol)を加え、全容を80℃で8時間撹拌した。反応終了後、反応液を20℃まで冷却した後、水200 mlに投入し、酢酸エチル300 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=85:15(体積比))により精製し、白色固体として原料Gを961 mg得た(収率:39.9%)。

40

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0162】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 7.61 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)、7.54 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz)、7.30 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 7.8 Hz)、7.09 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 8.0 Hz)、4.24 (s, 2H)、3.81 (t, 2H, $J = 7.0$ Hz)、2.16 - 2.26 (

50

m, 2H)、1.99 - 2.05 (m, 2H)

【0163】

ステップ2：化合物(I-12)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 372 mg (2.69 mmol)、先のステップ1で合成した原料G 740 mg (2.69 mmol) 及び1-プロパノール10 mlを入れ、全容を80 ℃で6時間撹拌した。反応終了後、反応液を20 ℃まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物(I-12)を916 mg得た(収率：86.1%)。

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0164】

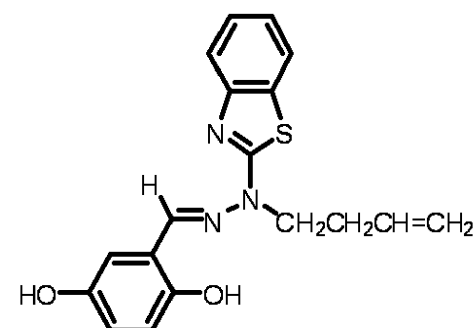
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm) : 9.39 (s, 1H)、8.98 (s, 1H)、8.18 (s, 1H)、7.85 (d, 1H, J = 7.8 Hz)、7.61 (d, 1H, J = 8.1 Hz)、7.35 (dd, 1H, J = 7.3 Hz, 8.1 Hz)、7.16 - 7.19 (m, 2H)、6.76 (d, 1H, J = 9.0 Hz)、6.71 (dd, 1H, J = 3.0 Hz, 9.0 Hz)、4.42 (t, 2H, J = 7.5 Hz)、2.40 - 2.50 (m, 2H)、1.88 - 1.97 (m, 2H)

【0165】

(実施例13) 化合物(I-13)の合成

【0166】

【化39】



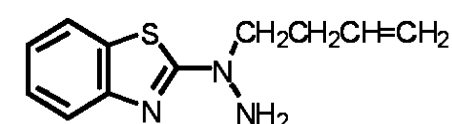
化合物(I-13)

【0167】

ステップ1：原料Hの合成

【0168】

【化40】



原料H

【0169】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 3.00 g (18.2 mmol) 及びDMF 30 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム 7.55 g (54.6 mmol) 及び4-プロモ-1-ブテン 2.94 g (21.8 mmol) を加え、全容を80 ℃で4時間撹拌した。反応終了後、反応液を20 ℃まで冷却した後、水300 mlに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン：酢酸エチル = 85 : 15

10

20

30

40

50

(体積比))により精製し、白色固体として原料Hを1.44g得た(収率:36.1%)。

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0170】

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 7.60(d, 1H, J=7.8Hz)、7.54(d, 1H, J=7.5Hz)、7.30(dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz)、7.07(dd, 1H, J=7.5Hz, 7.8Hz)、5.89(ddt, 1H, J=10.3Hz, 17.0Hz, 7.0Hz)、5.18(dd, 1H, J=1.5Hz, 17.0Hz)、5.09(dd, 1H, J=1.5、10.3Hz)、4.27(s, 2H)、3.86(t, 2H, J=7.0Hz)、2.53(d t, 2H, J=7.0Hz, 7.0Hz)

10

【0171】

ステップ2: 化合物(I-13)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド630mg(4.56mmol)、及び、先のステップ1で合成した原料H 1.00g(4.56mmol)及び1-プロパノール15mlを入れ、全容を80で6時間攪拌した。反応終了後、反応液を20まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物(I-13)を760mg得た(収率:49.1%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0172】

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 9.77(s, 1H)、7.80(s, 1H)、7.693(d, 1H, J=7.8Hz)、7.687(d, 1H, J=7.8Hz)、7.37(dd, 1H, J=7.5Hz, 7.8Hz)、7.19(dd, 1H, J=7.5Hz, 7.8Hz)、6.94(d, 1H, J=9.0Hz)、6.83(dd, 1H, J=3.0Hz, 9.0Hz)、6.78(d, 1H, J=3.0Hz)、5.90(ddt, 1H, J=10.3Hz, 17.0Hz, 7.5Hz)、5.19(dd, 1H, J=1.5Hz, 17.0Hz)、5.13(dd, 1H, J=1.5Hz, 10.3Hz)、4.71(s, 1H)、4.45(t, 2H, J=7.5Hz)、2.56(d t, 2H, J=7.5Hz, 7.5Hz)

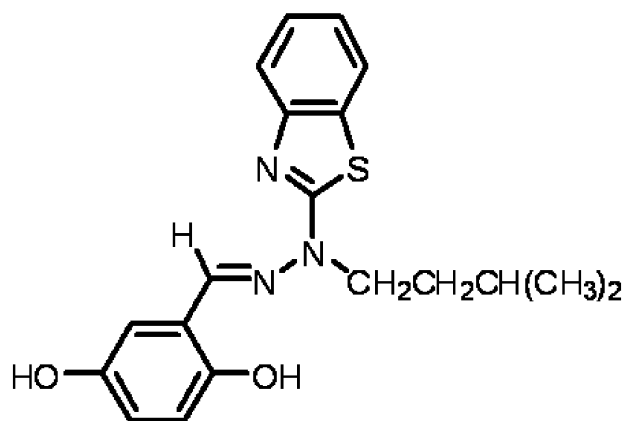
30

【0173】

(実施例14) 化合物(I-14)の合成

【0174】

【化41】



40

化合物(I-14)

50

【0175】

ステップ1：原料Iの合成

温度計を備えた4つ口反応器に窒素気流下中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 3.00 g (18.2 mmol) 及び THF 20 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、ヘキサメチルジシラザンリチウム (26% THF 溶液) 11.4 ml (18.2 mmol) を 0 でゆっくり滴下し、滴下終了後、0 で30分さらに攪拌した。得られた反応混合物に、1-ヨード-3-メチルブタン 2.9 ml (21.8 mmol) を加え、全容を室温で6時間攪拌した。反応終了後、反応液を水100 ml に投入し、酢酸エチル 150 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色個体を得た。この黄色個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：酢酸エチル = 75 : 25 (体積比)) により精製し、白色個体として原料Iを2.07 g 得た (収率：48.2%)。構造は¹H-NMRで同定した。

10

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0176】

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm) : 7.59 (d, 1H, J = 8.5 Hz)、7.53 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.27 (dd, 1H, J = 7.8 Hz, 8.0 Hz)、7.06 (dd, 1H, J = 7.8 Hz, 8.5 Hz)、4.21 (s, 2H)、3.75 (t, 2H, J = 7.5 Hz)、1.63 - 1.70 (m, 1H)、1.60 (dt, 2H, J = 7.0 Hz, 7.5 Hz)、0.97 (d, 6H, J = 6.5 Hz)

20

【0177】

ステップ2：化合物(I-14)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流下中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.21 g (8.78 mmol)、先のステップ1で合成した原料I 2.07 g (8.78 mmol) 及び2-プロパノール 15 ml を入れ、全容を80 で1.5時間攪拌した。反応終了後、反応液を20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を2-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物(I-14)を1.36 g 得た (収率：43.6%)。

30

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0178】

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm) : 9.38 (s, 1H)、8.97 (s, 1H)、8.12 (s, 1H)、7.83 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.59 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.33 (dd, 1H, J = 7.5 Hz, 8.0 Hz)、7.18 (d, 1H, J = 3.0 Hz)、7.16 (dd, 1H, J = 7.5 Hz, 8.0 Hz)、6.75 (d, 1H, J = 9.0 Hz)、6.70 (dd, 1H, J = 3.0 Hz, 9.0 Hz)、4.34 (t, 2H, J = 7.5 Hz)、1.63 - 1.74 (m, 1H)、1.55 (dt, 2H, J = 7.0 Hz, 7.5 Hz)、0.99 (d, 6H, J = 6.5 Hz)

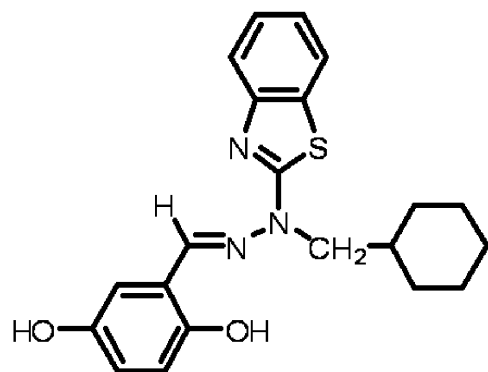
40

【0179】

(実施例15) 化合物(I-15)の合成

【0180】

【化42】



化合物 (I-15)

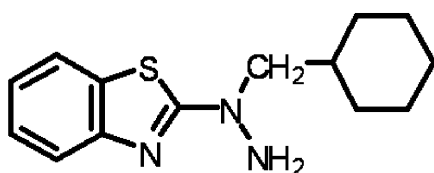
10

【0181】

ステップ1：原料Jの合成

【0182】

【化43】



原料J

20

【0183】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 3.00 g (18.2 mmol) 及びDMF 30 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、炭酸カリウム 7.55 g (54.6 mmol) 及び(プロモメチル)シクロヘキサン 3.86 g (21.8 mmol)を加え、全容を80℃で9時間攪拌した。反応終了後、反応液を20℃まで冷却した後、水300 mlに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色固体を得た。この黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン：酢酸エチル=85：15(体積比))により精製し、白色固体として原料Jを2.36 g得た(収率：49.7%)。

30

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0184】

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 7.58 (d, 1H, J = 8.0 Hz)、7.51 (d, 1H, J = 8.1 Hz)、7.26 (dd, 1H, J = 7.0 Hz, 8.1 Hz)、7.04 (dd, 1H, J = 7.0 Hz, 8.0 Hz)、4.24 (s, 2H)、3.59 (d, 2H, J = 7.4 Hz)、1.84 - 1.92 (m, 1H)、1.67 - 1.77 (m, 5H)、1.16 - 1.29 (m, 3H)、1.02 - 1.13 (m, 2H)

40

【0185】

ステップ2：化合物(I-15)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.06 g (7.65 mmol)、先のステップ1で合成した原料J 2.00 g (7.65 mmol)及び1-プロパノール20 mlを入れ、全容を80℃で5時間攪拌した。反応終了後、反応液を20℃まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を1-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物(I-15)を2.00 g得た(収率：70.8%)。

50

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0186】

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm) : 9.33 (s, 1H)、8.93 (s, 1H)、8.11 (s, 1H)、7.79 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、7.55 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz)、7.28 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 7.8 Hz)、7.15 (s, 1H)、7.11 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 7.8 Hz)、6.72 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz)、6.66 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz)、4.17 (d, 2H, $J = 7.3$ Hz)、1.82 - 1.92 (m, 1H)、1.56 - 1.63 (m, 5H)、1.01 - 1.19 (m, 5H)

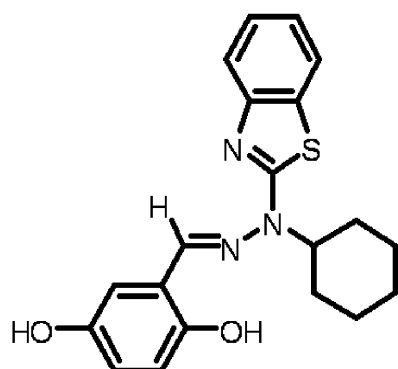
10

【0187】

(実施例16) 化合物(I-16)の合成

【0188】

【化44】



化合物 (I-16)

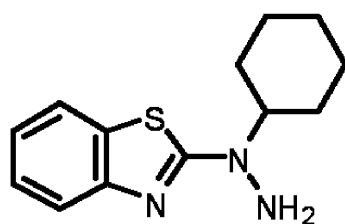
20

【0189】

ステップ1: 原料Kの合成

【0190】

【化45】



原料K

30

【0191】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流下中、シクロヘキシルヒドラジン塩酸塩 2.50 g (16.6 mmol) 及びトリエチルアミン 8 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、2-クロロベンゾチアゾール 5.63 g (33.2 mmol) を加え、全容を 80 で5時間攪拌した。反応終了後、反応液を 20 まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 150 ml に投入し、酢酸エチル 300 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、黄色個体を得た。この黄色個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン: 酢酸エチル = 75 : 25 (体積比)) により精製し、白色個体として原料Kを 1.02 g 得た (収率: 22.3%)。

40

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0192】

50

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 7.58 (d, 1H, $J = 7.8\text{ Hz}$)、7.52 (d, 1H, $J = 8.2\text{ Hz}$)、7.26 (dd, 1H, $J = 7.4\text{ Hz}$, 8.2 Hz)、7.05 (dd, 1H, $J = 7.4\text{ Hz}$, 7.8 Hz)、4.25 - 4.32 (m, 1H)、4.04 (s, 2H)、1.84 - 1.88 (m, 4H)、1.68 - 1.73 (m, 1H)、1.43 - 1.59 (m, 4H)、1.08 - 1.19 (m, 1H)

【0193】

ステップ2：化合物(I-16)の合成

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流下中、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド 510 mg (3.69 mmol)、先のステップ1で合成した原料K 1.02 g (3.69 mmol) 及び2-プロパノール10 mlを入れ、全容を80 で3時間撹拌した。反応終了後、反応液を20 まで冷却し、析出した固体をろ取した。ろ取した固体を2-プロパノールで洗浄後、真空乾燥機で乾燥させて、白色固体として化合物(I-16)を685 mg得た(収率：46.9%)。

10

目的物の構造は ^1H -NMRで同定した。

^1H -NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0194】

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS, ppm) : 9.38 (s, 1H)、8.93 (s, 1H)、8.37 (s, 1H)、7.77 (d, 1H, $J = 7.3\text{ Hz}$)、7.56 (d, 1H, $J = 7.8\text{ Hz}$)、7.28 (dd, 1H, $J = 7.8\text{ Hz}$, 7.8 Hz)、7.15 (d, 1H, $J = 2.8\text{ Hz}$)、7.11 (dd, 1H, $J = 7.3\text{ Hz}$, 7.8 Hz)、6.72 (d, 1H, $J = 8.7\text{ Hz}$)、6.67 (dd, 1H, $J = 2.8\text{ Hz}$, 8.7 Hz)、4.58 (tt, 1H, $J = 3.7\text{ Hz}$, 11.9 Hz)、2.36 - 2.45 (m, 2H)、1.76 - 1.86 (m, 4H)、1.65 - 1.68 (m, 1H)、1.38 - 1.48 (m, 2H)、1.16 - 1.25 (m, 1H)

20

【0195】

次に、用いる溶媒を代えて反応を行った、化合物(I-1)を得る反応(実施例1a、1b、1c)、化合物(I-2)を得る反応(実施例2a、2b)、化合物(I-5)を得る反応(実施例5a、5b)につき、用いた反応溶媒、カラム精製の有無及び収率を、下記表1にまとめて記載する。

30

【0196】

【表 1】

表1

	生成物	反応溶媒	カラム精製の有無	収率(%)
実施例1a	化合物(I-1)	メタノール	なし	91.7
実施例1b	化合物(I-1)	1-プロパノール	なし	92.5
実施例1c	化合物(I-1)	テトラヒドロフラン	あり	75.9
実施例2a	化合物(I-2)	エタノール	なし	95.9
実施例2b	化合物(I-2)	テトラヒドロフラン	あり	82.5
実施例5a	化合物(I-5)	エタノール	なし	90.7
実施例5b	化合物(I-5)	テトラヒドロフラン	あり	70.5

10

【0197】

20

表1より、実施例1、2、5において、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒のいずれを用いても、目的物が収率よく得られることがわかる。

また、アルコール系溶媒を用いる場合（実施例1a、1b、実施例2a、実施例5a）の方が、エーテル系溶媒（THF）を用いる場合（実施例1c、実施例2b、実施例5b）に比して、目的物をより高純度で、かつ、収率よく得ることができることがわかる。

なお、エーテル系溶媒（THF）を用いた場合には、反応終了後、結晶の析出がみられなかった。溶媒の減圧留去後得られる固体は、濃く着色されており、カラム精製が必要だった。

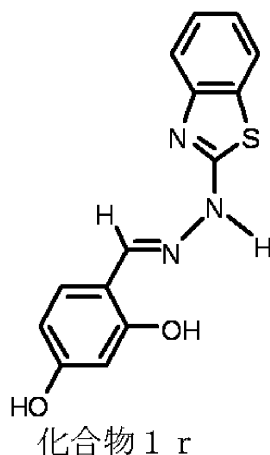
【0198】

30

（参考例1） 化合物1rの合成

【0199】

【化46】



40

【0200】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 10.0g (72.4mol) 及びエタノール 150ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 13.0g (79.6mol) を加え、全容を25にて2時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。得られた固体を

50

エタノールで洗浄した後、真空乾燥機で乾燥させ、淡黄色固体として化合物 1 r を 13.0 g 得た (収率: 63.9%)。

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0201】

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 12.00 (br s, 1H)、9.39 (s, 1H)、9.24 (s, 1H)、7.96 (s, 1H)、7.76 (s, 1H)、7.41 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、7.28 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz)、7.20 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz)、7.09 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz)、6.92 (dd, 1H, $J = 2.0$ Hz, 8.0 Hz)、6.79 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)

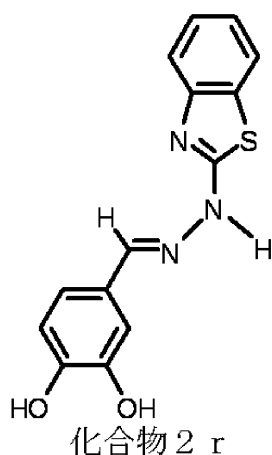
10

【0202】

(参考例 2) 化合物 2 r の合成

【0203】

【化 47】



20

【0204】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 10.0 g (72.4 mol) 及びエタノール 150 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、2-ヒドラジノベンゾチアゾール 13.0 g (79.6 mol) を加え、25 にて 5 時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ取した。得られた固体をエタノールで洗浄した後、真空乾燥機で乾燥させ、淡黄色固体として化合物 2 r を 17.0 g 得た (収率: 81.2%)。

30

目的物の構造は ^1H -NMR で同定した。

^1H -NMR スペクトルデータを下記に示す。

【0205】

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 11.95 (br s, 1H)、10.58 (br s, 1H)、9.90 (s, 1H)、8.34 (s, 1H)、7.71 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)、7.39 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz)、7.26 - 7.33 (m, 2H)、7.07 (dd, 1H, $J = 8.0$ Hz, 8.0 Hz)、6.37 (dd, 1H, $J = 2.5$ Hz, 8.3 Hz)、6.35 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz)

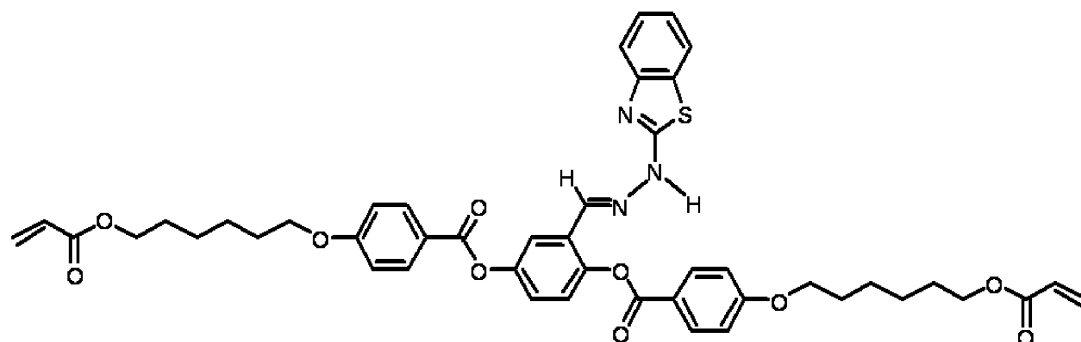
40

【0206】

(製造例 1) 重合性化合物 1 の合成

【0207】

【化 4 8】



重合性化合物 1

10

【0208】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例1aで合成した化合物(I-1) 5.0g (17.5mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 12.8g (43.8mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.64g (5.2mmol)、及び、N-メチルピロリドン200mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(WSC) 10.1g (52.6mmol)を加え、全容を25にて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水1リットルに投入し、酢酸エチル500mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物1を8.48g得た(収率:58.1%)。

20

目的物の構造は¹H-NMR、マスペクトルで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータ及びマスペクトルデータを下記に示す。

【0209】

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 12.30 (br, 1H)、8.19 (s, 1H)、8.17 - 8.12 (m, 4H)、7.76 (d, 1H, J = 3.0Hz)、7.68 (d, 1H, J = 7.5Hz)、7.45 - 7.39 (m, 3H)、7.28 (t, 1H, J = 8.0Hz)、7.18 - 7.14 (m, 4H)、7.09 (t, 1H, J = 8.0Hz)、6.33 (dd, 2H, J = 1.5Hz, 17.5Hz)、6.18 (dd, 2H, J = 10.5Hz, 17.5Hz)、5.944 (dd, 1H, J = 1.5Hz, 10.5Hz)、5.941 (dd, 1H, J = 1.5Hz, 10.5Hz)、4.14 - 4.10 (m, 8H)、1.80 - 1.75 (m, 4H)、1.69 - 1.63 (m, 4H)、1.53 - 1.38 (m, 8H)

30

【0210】

LCMS (APCI) calcd for C₄₆H₄₇N₃O₁₀S: 833 [M⁺]
; Found: 833

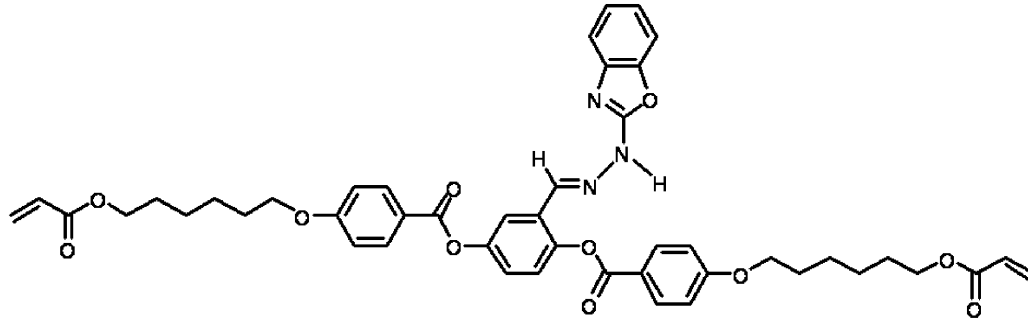
40

【0211】

(製造例2) 重合性化合物2の合成

【0212】

【化 4 9】



重合性化合物 2

10

【0213】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例2aで合成した化合物(I-2) 3.0g (11.14mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 8.14g (27.85mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.68g (5.57mmol)、及び、N-メチルピロリドン150mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 6.40g (33.42mmol)を加え、全容を25にて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水800mlに投入し、酢酸エチル500mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2(体積比))により精製し、白色固体として重合性化合物2を5.06g得た(収率:55.5%)。

20

目的物の構造は¹H-NMR、マススペクトルで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータ及びマススペクトルデータを下記に示す。

【0214】

¹H-NMR(500MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 12.20(br, 1H)、8.28(s, 1H)、8.17-8.12(m, 4H)、7.82(br, 1H)、7.46-7.40(m, 3H)、7.32(br, 1H)、7.20-7.14(m, 5H)、7.08(t, 1H, J=8.0Hz)、6.33(dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.18(dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.94(d, 2H, J=10.5Hz)、4.14-4.10(m, 8H)、1.80-1.75(m, 4H)、1.69-1.63(m, 4H)、1.51-1.38(m, 8H)

30

【0215】

LCMS(APCI) calcd for C₄₆H₄₇N₃O₁₁: 817[M⁺]; Found: 817

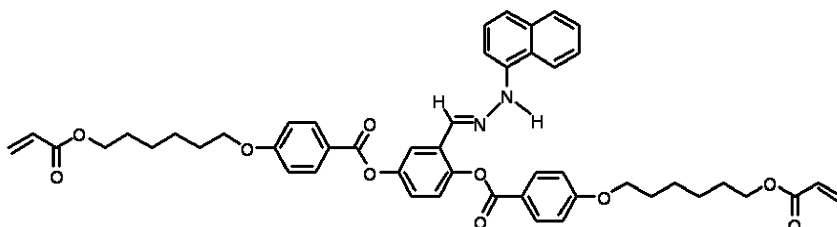
【0216】

(製造例3) 重合性化合物3の合成

40

【0217】

【化 5 0】



重合性化合物 3

50

【0218】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例3で合成した化合物(I-3) 3.0 g (10.78 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 7.88 g (26.95 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.66 g (5.39 mmol)、及び、N-メチルピロリドン150 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 6.20 g (32.34 mmol)を加え、全容を25 mlにて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水800 mlに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2(体積比))により精製し、橙色固体として重合性化合物3を4.23 g得た(収率:47.5%)。

目的物の構造は¹H-NMR、マススペクトルで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータ及びマススペクトルデータを下記に示す。

【0219】

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.35(s, 1H)、8.20(d, 2H, J=7.0 Hz)、8.18(d, 2H, J=7.0 Hz)、7.95-7.96(m, 2H)、7.79(t, 2H, J=7.3 Hz)、7.32-7.53(m, 5H)、7.17-7.24(m, 2H)、7.00(d, 2H, J=7.0 Hz)、7.98(d, 2H, J=7.0 Hz)、6.41(dd, 2H, J=0.9 Hz, 17.4 Hz)、6.13(dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz)、5.82(dd, 2H, J=0.9 Hz, 10.5 Hz)、4.19(t, 4H, J=6.6 Hz)、4.05-4.08(m, 4H)、1.79-1.89(m, 4H)、1.65-1.77(m, 4H)、1.46-1.59(m, 8H)

【0220】

LCMS(APCI) calcd for C₄₉H₅₀N₂O₁₀: 826 [M⁺]; Found: 826

【0221】

(製造例4) 重合性化合物4の合成

【0222】

【化51】



重合性化合物4

【0223】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例4で合成した化合物(I-4) 3.0 g (9.86 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 7.20 g (24.64 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.60 g (4.93 mmol)、及び、N-メチルピロリドン150 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 5.67 g (29.57 mmol)を加え、全容を25 mlにて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水800 mlに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留

去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル = 8 : 2（体積比））により精製し、淡黄色固体として重合性化合物 4 を 4.37 g 得た（収率：52.0%）。

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0224】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 8.18 (d, 2H, $J = 8.7\text{ Hz}$)、7.90 (d, 1H, $J = 2.7\text{ Hz}$)、7.82 (d, 2H, $J = 8.7\text{ Hz}$)、7.21 - 7.29 (m, 6H)、7.10 - 7.15 (m, 5H)、7.05 (t, 2H, $J = 7.3\text{ Hz}$)、6.99 (d, 2H, $J = 9.2\text{ Hz}$)、6.88 (d, 2H, $J = 9.2\text{ Hz}$)、6.41 (dd, 2H, $J = 1.8\text{ Hz}$, 17.4 Hz)、6.13 (dd, 2H, $J = 10.5\text{ Hz}$, 17.4 Hz)、5.82 (dd, 2H, $J = 1.8\text{ Hz}$, 10.5 Hz)、4.20 (t, 2H, $J = 6.4\text{ Hz}$)、4.19 (t, 2H, $J = 6.4\text{ Hz}$)、4.07 (t, 2H, $J = 6.4\text{ Hz}$)、4.06 (t, 2H, $J = 6.4\text{ Hz}$)、1.82 - 1.92 (m, 4H)、1.70 - 1.79 (m, 4H)、1.44 - 1.61 (m, 8H)

10

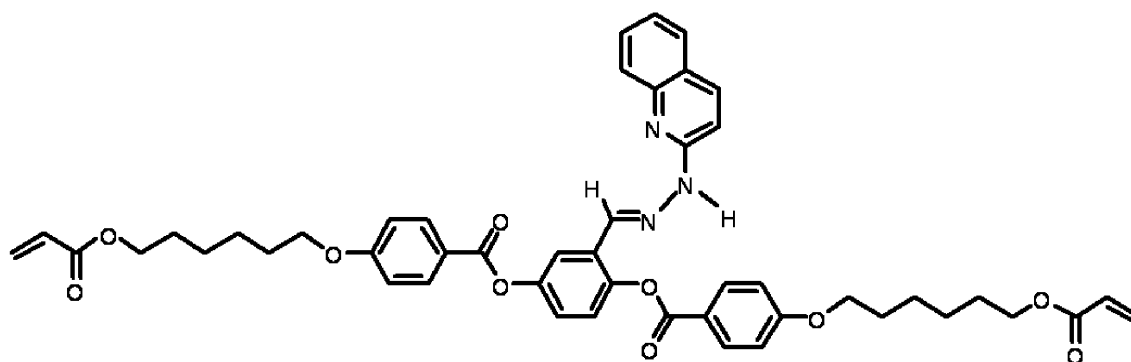
【0225】

（製造例 5） 重合性化合物 5 の合成

【0226】

【化 5 2】

20



重合性化合物 5

30

【0227】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流中、実施例 5 a で合成した化合物 (I-5) 3.0 g (10.74 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸 (DKSH 社製) 7.85 g (26.85 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.66 g (5.37 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 150 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 6.18 g (32.22 mmol) を加え、全容を 25 ml にて 12 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 800 ml に投入し、酢酸エチル 500 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル = 8 : 2（体積比））により精製し、黄色固体として重合性化合物 5 を 3.64 g 得た（収率：40.9%）。

40

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0228】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , TMS, ppm) : 11.5 (s, 1H)、8.23 (s, 1H)、8.16 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、8.13 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、8.05 (d, 1H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、7.91 (d, 1H, $J = 2.5\text{ Hz}$)、7.75 (d, 1H, $J = 8.0\text{ Hz}$)、7.53 - 7.59 (m

50

, 3 H)、7.40 (d, 1 H, J = 9.0 Hz)、7.33 (ddd, 1 H, J = 2.0 Hz, 6.0 Hz, 8.0 Hz)、7.40 (d, 1 H, J = 9.0 Hz)、7.17 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、7.14 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、6.33 (dd, 2 H, J = 1.0 Hz, 17.3 Hz)、6.19 (dd, 2 H, J = 10.5 Hz, 17.3 Hz)、5.94 (dd, 2 H, J = 1.0 Hz, 10.5 Hz)、4.09 - 4.14 (m, 8 H)、1.75 - 1.81 (m, 4 H)、1.63 - 1.69 (m, 4 H)、1.38 - 1.51 (m, 8 H)

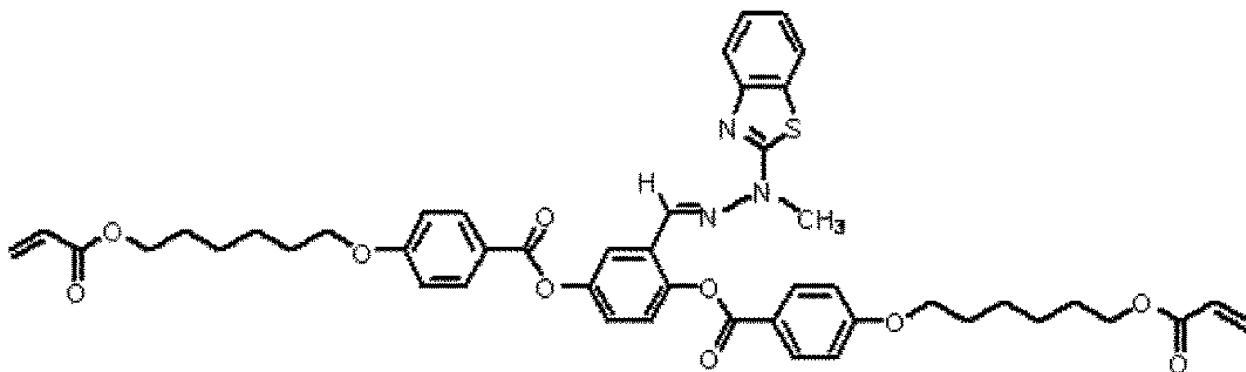
【0229】

(製造例6) 重合性化合物6の合成

【0230】

【化53】

10



重合性化合物6

20

【0231】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例6で合成した化合物(I-6) 0.55 g (1.84 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 1.34 g (4.59 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.11 g (0.92 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 50 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液にWSC 1.06 g (5.51 mmol)を加え、全容を25にて15時間攪拌した。反応終了後、反応液を水500 mlに投入し、酢酸エチル 200 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=7:3(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物6を1.13 g得た(収率:72.4%)。

30

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0232】

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.201 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、8.196 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、7.91 (s, 1 H)、7.73 (s, 1 H)、7.61 - 7.64 (m, 2 H)、7.32 (ddd, 1 H, J = 1.0 Hz, 7.5 Hz, 7.5 Hz)、7.23 - 7.28 (m, 1 H)、7.11 - 7.18 (m, 2 H)、7.02 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、7.01 (d, 2 H, J = 9.0 Hz)、6.41 (dd, 2 H, J = 1.5 Hz, 17.5 Hz)、6.14 (dd, 2 H, J = 10.5 Hz, 17.5 Hz)、5.83 (dd, 2 H, J = 1.5 Hz, 10.5 Hz)、4.194 (t, 2 H, J = 6.5 Hz)、4.192 (t, 2 H, J = 6.5 Hz)、4.08 (t, 4 H, J = 6.5 Hz)、3.63 (s, 3 H)、1.84 - 1.89 (m, 4 H)、1.71 - 1.77 (m, 4 H)、1.46 - 1.59 (m, 8 H)

40

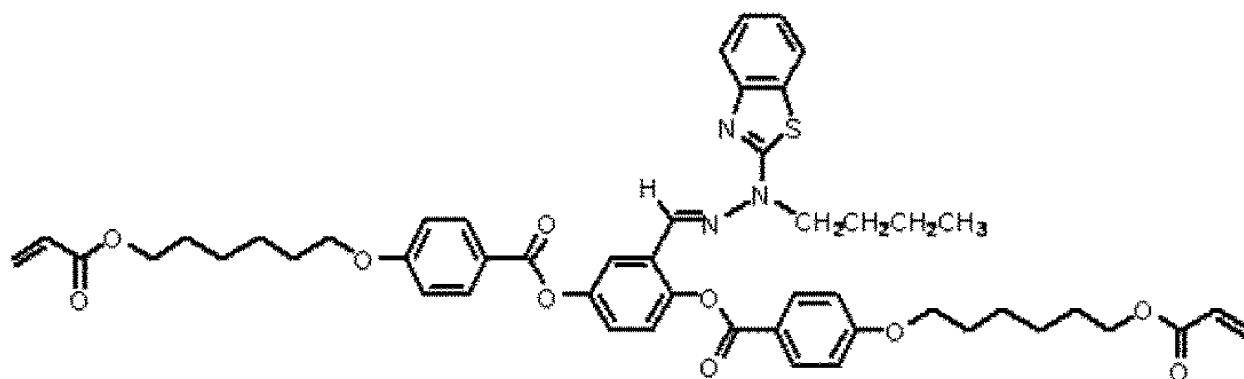
【0233】

50

(製造例7) 重合性化合物7の合成

【0234】

【化54】



重合性化合物7

10

【0235】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例7で合成した化合物(I-7) 1.5 g (4.39 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 3.21 g (10.98 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.27 g (2.20 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 100 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 2.53 g (13.18 mmol) を加え、全容を 25 ml にて 12 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 800 ml に投入し、酢酸エチル 300 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=9:1(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物7を 3.16 g 得た(収率:80.9%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0236】

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.20(d, 2H, J=8.5 Hz)、8.19(d, 2H, J=8.5 Hz)、7.90(d, 1H, J=2.0 Hz)、7.76(s, 1H)、7.61-7.64(m, 2H)、7.25-7.32(m, 3H)、7.12(dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)、7.01(d, 4H, J=8.5 Hz)、6.41(dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz)、6.14(dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.0 Hz)、5.83(dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz)、4.17-4.21(m, 6H)、4.08(t, 2H, J=6.5 Hz)、4.07(t, 2H, J=6.5 Hz)、1.84-1.91(m, 4H)、1.71-1.77(m, 4H)、1.46-1.61(m, 10H)、1.19-1.28(m, 2H)、0.77(t, 3H, J=7.5 Hz)

30

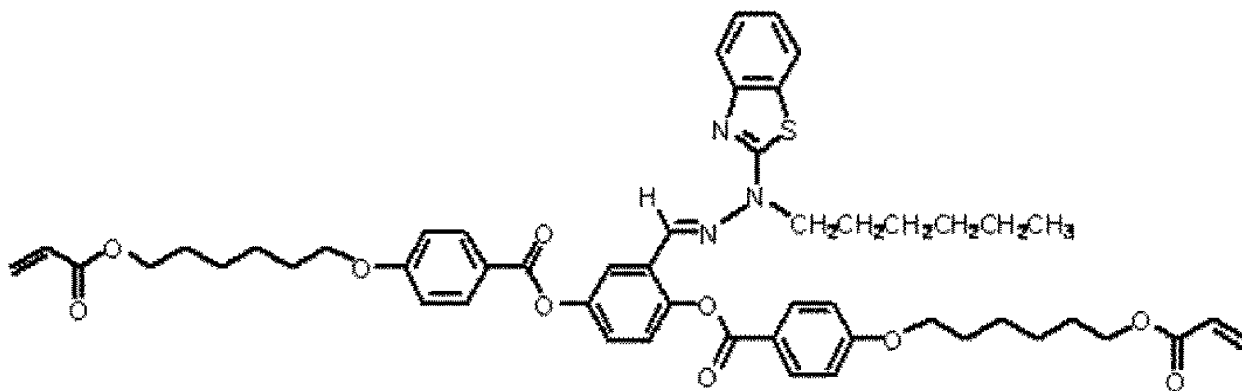
40

【0237】

(製造例8) 重合性化合物8の合成

【0238】

【化 5 5】



10

重合性化合物 8

【0239】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例8で合成した化合物(I-8) 1.2 g (3.25 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 2.37 g (8.12 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.20 g (1.63 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 100 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 1.87 g (9.74 mmol) を加え、全容を 25 にて 15 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 800 ml に投入し、酢酸エチル 300 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=9:1(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物 8 を 1.13 g 得た(収率:37.9%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0240】

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.20(d, 2H, J=9.0 Hz)、8.19(d, 2H, J=9.0 Hz)、7.90(d, 1H, J=2.0 Hz)、7.76(s, 1H)、7.63(dd, 1H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz)、7.62(dd, 1H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz)、7.25-7.34(m, 3H)、7.12(ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5, 8.0 Hz)、7.01(d, 2H, J=9.0 Hz)、7.00(d, 2H, J=9.0 Hz)、6.42(dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz)、6.14(dd, 2H, J=10.0 Hz, 17.5 Hz)、5.83(dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.0 Hz)、6.16-4.21(m, 6H)、4.08(t, 2H, J=6.5 Hz)、4.06(t, 2H, J=6.5 Hz)、1.84-1.89(m, 4H)、1.71-1.77(m, 4H)、1.46-1.63(m, 10H)、1.07-1.21(m, 6H)、0.79(t, 3H, J=6.5 Hz)

30

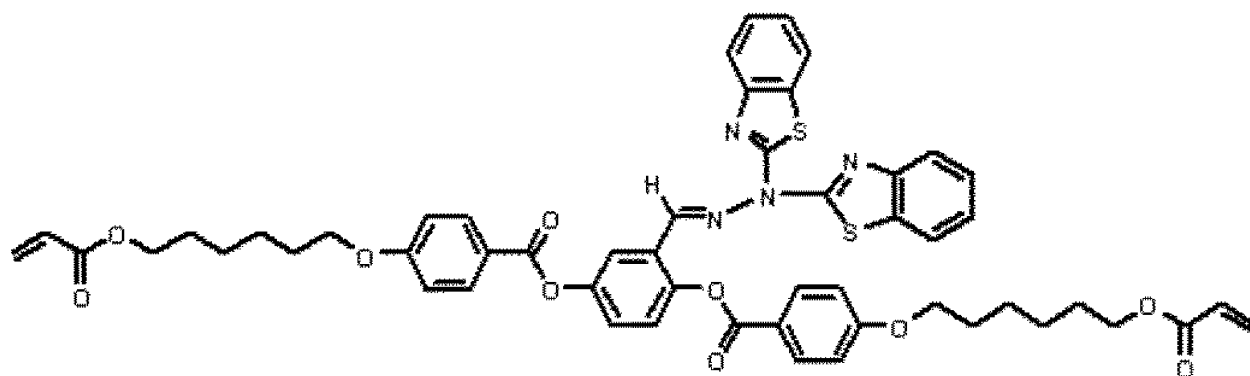
40

【0241】

(製造例9) 重合性化合物9の合成

【0242】

【化 5 6】



10

重合性化合物 9

【0243】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例9で合成した化合物(I-9) 0.4 g (0.956 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 0.70 g (2.39 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.06 g (0.48 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 50 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 0.55 g (2.87 mmol) を加え、全容を 25 にて15時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 500 ml に投入し、酢酸エチル 150 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=9:1(体積比))により精製し、白色固体として重合性化合物9を 0.64 g 得た(収率:68.8%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0244】

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈, TMS, ppm): 10.84(s, 1H)、8.24(d, 2H, J=9.2 Hz)、8.17(d, 2H, J=8.7 Hz)、8.06(s, 1H)、7.85(d, 2H, J=7.9 Hz)、7.44(s, 2H)、7.39(d, 2H, J=8.2 Hz)、7.23-7.31(m, 4H)、7.07(d, 2H, J=9.2 Hz)、7.06(d, 2H, J=8.7 Hz)、6.32(d, 2H, J=17.4 Hz)、6.10(dd, 2H, J=10.1 Hz, 17.4 Hz)、5.77(d, 2H, J=10.1 Hz)、4.08-4.16(m, 8H)、1.80-1.90(m, 4H)、1.66-1.75(m, 4H)、1.43-1.61(m, 8H)

30

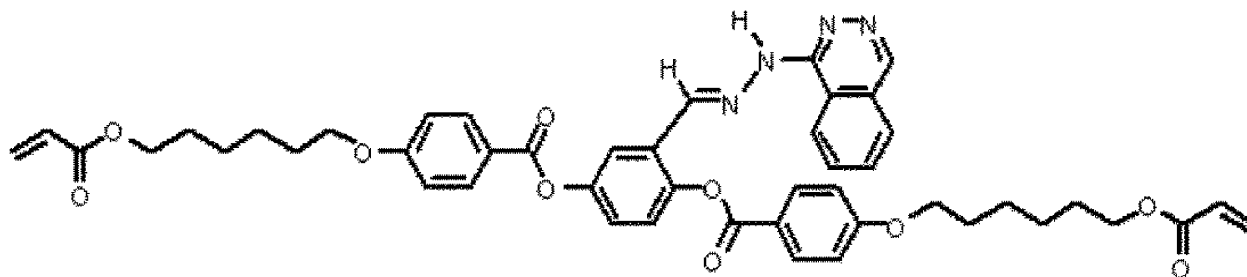
【0245】

(製造例10) 重合性化合物10の合成

【0246】

40

【化57】



重合性化合物10

10

【0247】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例10で合成した化合物(I-10) 0.3g (1.07mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 0.78g (2.68mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.07g (0.54mmol)、及び、N-メチルピロリドン50mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 0.62g (3.21mmol)を加え、全容を25にて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水500mlに投入し、酢酸エチル150mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=9:1(体積比))により精製し、黄色固体として重合性化合物10を336mg得た(収率:37.9%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0248】

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 10.56(s, 1H)、8.65(s, 1H)、8.34(d, 1H, J=7.5Hz)、8.21(d, 2H, J=9.0Hz)、8.19(d, 2H, J=9.0Hz)、8.01(d, 1H, J=2.5Hz)、7.85(s, 1H)、7.66(dd, 1H, J=7.5Hz, 7.5Hz)、7.62(dd, 1H, J=7.5Hz, 7.5Hz)、7.51(d, 1H, J=7.5Hz)、7.32(dd, 1H, J=2.5Hz, 8.5Hz)、7.28(d, 1H, J=8.5Hz)、7.00(d, 2H, J=9.0Hz)、6.99(d, 2H, J=9.0Hz)、6.41(dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz)、6.13(dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz)、5.83(dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz)、4.20(t, 2H, J=6.5Hz)、4.19(t, 2H, J=7.0Hz)、4.08(t, 2H, J=6.5Hz)、4.07(t, 2H, J=6.5Hz)、1.83-1.89(m, 4H)、1.71-1.77(m, 4H)、1.45-1.59(m, 8H)

30

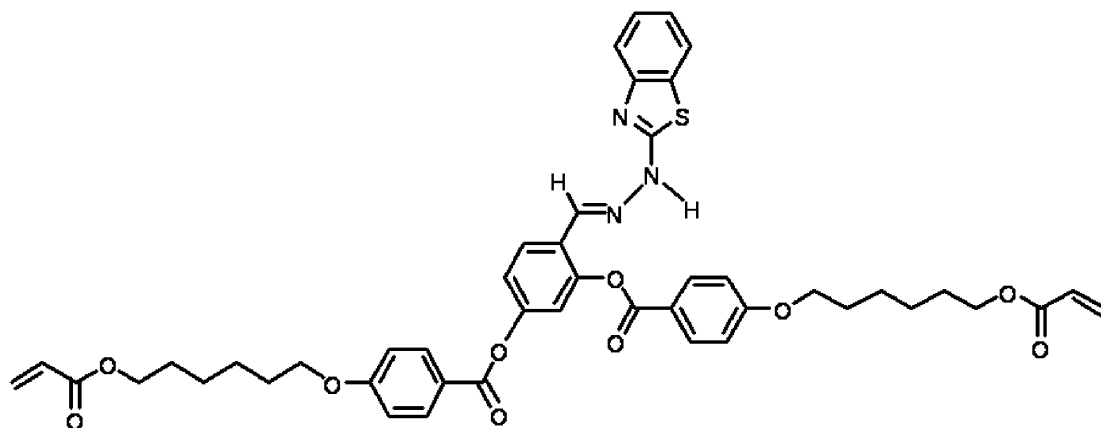
【0249】

(製造例11) 重合性化合物11

40

【0250】

【化 5 8】



10

重合性化合物 1 1

【0251】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、参考例1で合成した化合物1 r 3.0 g (10.51 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製)7.68 g (26.29 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン0.64 g (5.26 mmol)、及び、N-メチルピロリドン200 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 6.05 g (31.54 mmol)を加え、全容を5 にて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水1リットルに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物11を5.1 g得た(収率:58.2%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0252】

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 12.38 (br s, 1H)、8.16 (s, 1H)、7.89 (d, 2H, J=8.7 Hz)、7.87 (d, 2H, J=8.7 Hz)、7.67-7.74 (m, 3H)、7.51 (d, 1H, J=7.8 Hz)、7.41 (br s, 1H)、7.26 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 7.8 Hz)、7.07 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 7.8 Hz)、6.95 (d, 2H, J=8.2 Hz)、6.94 (d, 2H, J=8.2 Hz)、6.27 (dd, 2H, J=1.4 Hz, 17.4 Hz)、6.12 (dd, 2H, J=10.1 Hz, 17.4 Hz)、5.87 (dd, 2H, J=1.4 Hz, 10.1 Hz)、4.06 (t, 4H, J=6.6 Hz)、3.96-4.00 (m, 4H)、1.64-1.69 (m, 4H)、1.55-1.62 (m, 4H)、1.33-1.42 (m, 8H)

30

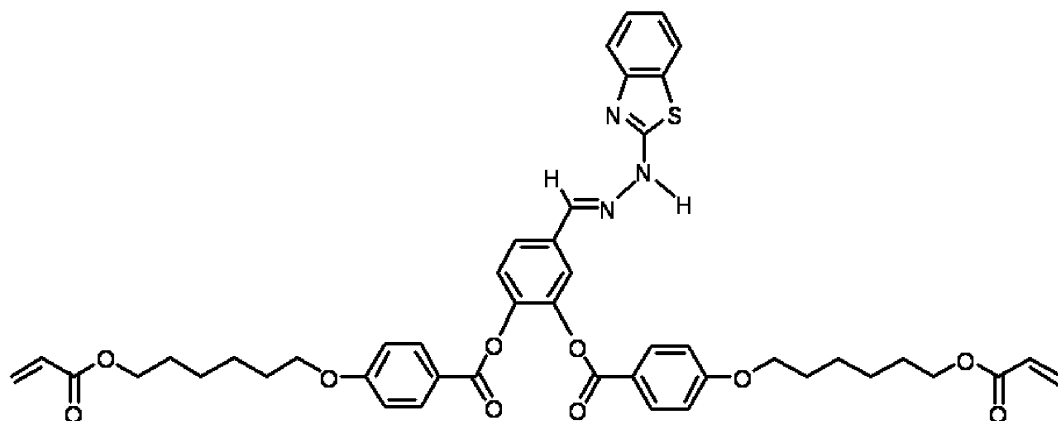
40

【0253】

(製造例12) 重合性化合物12

【0254】

【化59】



重合性化合物12

10

【0255】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、参考例2で合成した化合物2r 3.0 g (10.51 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製)7.68 g (26.29 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン0.64 g (5.26 mmol)、及び、N-メチルピロリドン200 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 6.05 g (31.54 mmol)を加え、全容を25にて12時間攪拌した。反応終了後、反応液を水1リットルに投入し、酢酸エチル500 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、淡黄色固体を得た。この淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2(体積比))により精製し、淡黄色固体として重合性化合物12を6.80 g得た(収率:77.5%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0256】

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆, TMS, ppm): 12.23 (br s, 1H)、8.17 (s, 1H)、8.10 (d, 2H, J = 8.7 Hz)、8.04 (d, 2H, J = 8.7 Hz)、7.97 (d, 1H, J = 8.7 Hz)、7.67 (d, 1H, J = 7.8 Hz)、7.31 - 7.40 (m, 3H)、7.25 (dd, 1H, J = 7.8 Hz, 7.8 Hz)、7.05 - 7.14 (m, 5H)、6.29 (dd, 2H, J = 1.4 Hz, 17.4 Hz)、6.14 (dd, 2H, J = 10.6 Hz, 17.4 Hz)、5.90 (dd, 2H, J = 1.4 Hz, 10.6 Hz)、4.09 - 4.10 (m, 8H)、1.68 - 1.78 (m, 4H)、1.57 - 1.65 (m, 4H)、1.35 - 1.47 (m, 8H)

30

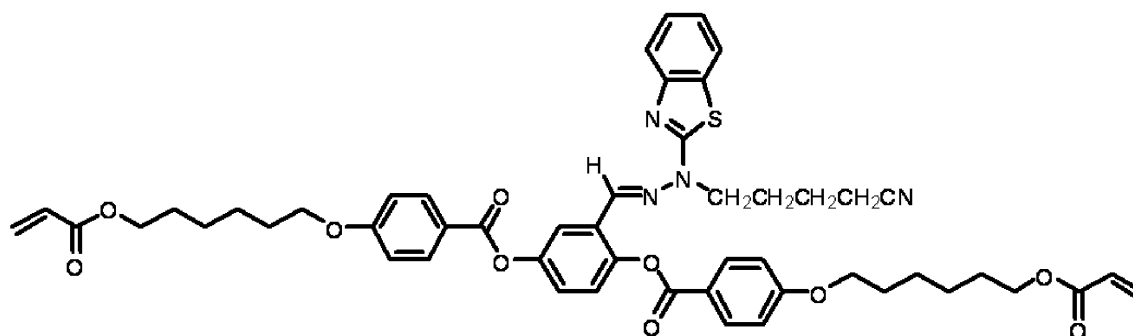
【0257】

(製造例13) 重合性化合物13

40

【0258】

【化60】



重合性化合物 13

10

【0259】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例11で合成した化合物(I-11) 1.90 g (5.19 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 3.79 g (13.0 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 318 mg (2.60 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 20 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 2.98 g (15.6 mmol) を加え、全容を室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 300 ml に投入し、酢酸エチル 500 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=95:5(体積比))により精製し、白色固体として重合性化合物13を1.92 g 得た(収率:40.4%)。

20

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0260】

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.19(d, 4H, J=8.2 Hz)、7.88(s, 1H)、7.73(s, 1H)、7.61(d, 1H, J=7.8 Hz)、7.60(d, 1H, J=6.9 Hz)、7.27-7.33(m, 3H)、7.13(dd, 1H, J=7.3, 7.8 Hz)、7.03(d, 2H, J=8.7 Hz)、6.99(d, 2H, J=9.2 Hz)、6.41(dd, 2H, J=1.4 Hz, 17.4 Hz)、6.13(dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz)、5.82(dd, 2H, J=1.4 Hz, 10.5 Hz)、4.27(t, 2H, J=6.9 Hz)、4.19(t, 2H, J=6.6 Hz)、4.18(t, 2H, J=6.6 Hz)、4.08(t, 2H, J=6.0 Hz)、4.07(t, 2H, J=6.4 Hz)、2.30(t, 2H, J=7.1 Hz)、1.82-1.89(m, 4H)、1.70-1.78(m, 6H)、1.45-1.60(m, 10H)

30

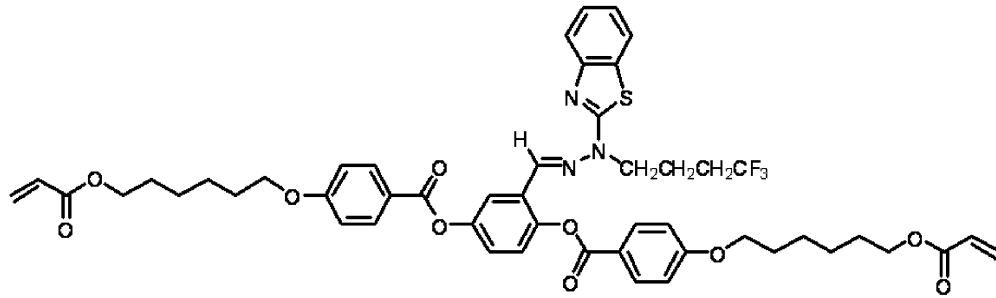
【0261】

(製造例14) 重合性化合物14

40

【0262】

【化 6 1】



重合性化合物 1 4

10

【0 2 6 3】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例12で合成した化合物(I-12) 575 mg (1.45 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 1.06 g (3.64 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 88.6 mg (0.73 mmol)、及び、N-メチルピロリドン10 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 834 mg (4.35 mmol)を加え、全容を室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応液を水150 mlに投入し、酢酸エチル200 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=95:5(体積比))により精製し、白色固体として重合性化合物14を1.13 g得た(収率:82.6%)。目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

20

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0 2 6 4】

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.20(d, 2H, J=8.5 Hz)、8.18(d, 2H, J=8.5 Hz)、7.90(d, 1H, J=2.9 Hz)、7.75(s, 1H)、7.62-7.66(m, 2H)、7.27-7.34(m, 3H)、7.15(dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)、7.01(d, 4H, J=8.5 Hz)、6.41(dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz)、6.14(dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz)、5.83(d, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz)、4.28(t, 2H, J=7.0 Hz)、4.194(t, 2H, J=6.5 Hz)、4.191(t, 2H, J=6.5 Hz)、4.08(t, 2H, J=6.5 Hz)、4.07(t, 2H, J=6.5 Hz)、2.01-2.12(m, 2H)、1.83(t, 6H)、1.71-1.77(m, 4H) 1.45-1.59(m, 8H)

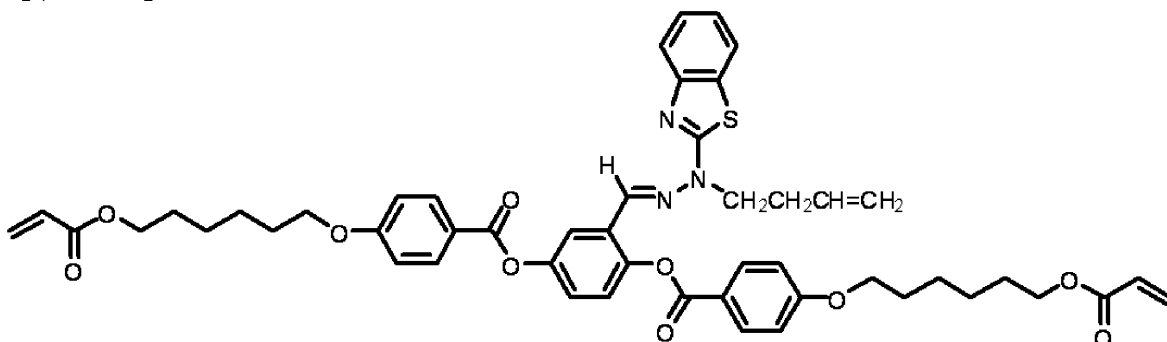
30

【0 2 6 5】

(製造例15) 重合性化合物15

【0 2 6 6】

【化 6 2】



重合性化合物 1 5

40

50

【0267】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例13で合成した化合物(I-13) 560 mg (1.65 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 1.21 g (4.13 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン100.8 mg (0.825 mmol)、及び、N-メチルピロリドン20 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 948 mg (4.95 mmol)を加え、全容を室温で16時間攪拌した。反応終了後、反応液を水200 mlに投入し、酢酸エチル250 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=90:10(体積比))により精製し、白色固体として重合性化合物15を1.09 g得た(収率:74.4%)。

10

目的物の構造は¹H-NMRで同定した。

¹H-NMRスペクトルデータを下記に示す。

【0268】

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 8.21(d, 2H, J=9.0 Hz)、8.19(d, 2H, J=9.0 Hz)、7.90(d, 1H, J=2.0 Hz)、7.80(s, 1H)、7.64(d, 1H, J=7.3 Hz)、7.63(d, 1H, J=8.0 Hz)、7.28-7.33(m, 3H)、7.13(dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz)、7.01(d, 4H, J=9.0 Hz)、6.42(dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz)、6.14(dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz)、5.83(dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz)、5.62-5.70(m, 1H)、4.86-4.90(m, 2H)、4.26(t, 2H, J=7.0 Hz)、4.20(t, 4H, J=6.5 Hz)、4.080(t, 2H, J=6.0 Hz)、4.076(t, 2H, J=6.0 Hz)、2.39(dt, 2H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)、1.84-1.90(m, 4H)、1.72-1.77(m, 4H)、1.46-1.59(m, 8H)

20

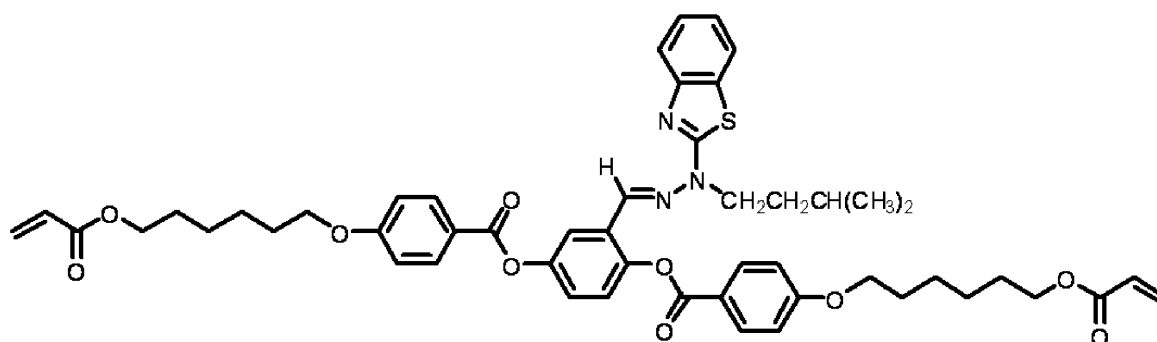
【0269】

(製造例16) 重合性化合物16

【0270】

30

【化63】



重合性化合物16

40

【0271】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流下中、実施例14で合成した化合物(I-14) 1.36 g (3.83 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸(DKSH社製) 2.80 g (9.58 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン234 mg (1.92 mmol)を、及び、N-メチルピロリドン20 mlを入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 2.20 g (11.5 mmol)を加え、全容を室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応液を水200 mlに投入し、酢酸エチル300 mlで抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、無水硫酸ナトリウム

50

をろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル = 90 : 10（体積比））により精製し、白色固体として重合性化合物 16 を 1.61 g 得た（収率：46.5%）。

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0272】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 8.21 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、8.19 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、7.90 (s, 1H)、7.76 (s, 1H)、7.61 - 7.64 (m, 2H)、7.30 (dd, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz)、7.24 - 7.27 (m, 2H)、7.12 (dd, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz)、7.01 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、7.00 (d, 2H, $J = 9.0\text{ Hz}$)、6.42 (dd, 2H, $J = 1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz)、6.14 (dd, 2H, $J = 10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz)、5.83 (dd, 2H, $J = 1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz)、4.18 - 4.22 (m, 6H)、4.08 (t, 2H, $J = 6.5\text{ Hz}$)、4.07 (t, 2H, $J = 6.5\text{ Hz}$)、1.84 - 1.89 (m, 4H)、1.70 - 1.77 (m, 4H)、1.48 - 1.59 (m, 11H)、0.78 (d, 6H, $J = 6.0\text{ Hz}$)

10

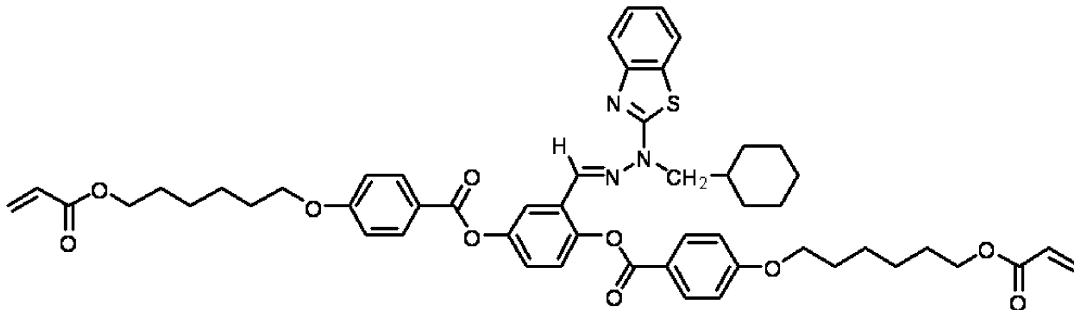
【0273】

(製造例 17) 重合性化合物 17

20

【0274】

【化 64】



30

重合性化合物 17

【0275】

温度計を備えた4つ口反応器に、窒素気流中、実施例 15 で合成した化合物 (I-15) 2.00 g (5.42 mmol)、4-(6-アクリロイル-ヘクス-1-イルオキシ)安息香酸 (DKSH社製) 3.83 g (13.1 mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 320 mg (2.62 mmol)、及び、N-メチルピロリドン 20 ml を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 3.01 g (15.7 mmol) を加え、全容を室温で 16 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 300 ml に投入し、酢酸エチル 500 ml で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、硫酸ナトリウムをろ別した。得られたろ液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル = 95 : 5（体積比））により精製し、白色固体として重合性化合物 17 を 2.68 g 得た（収率：55.0%）。

40

目的物の構造は $^1\text{H-NMR}$ で同定した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータを下記に示す。

【0276】

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) : 8.20 (d, 2H, $J = 8.7\text{ Hz}$)、8.18 (d, 2H, $J = 8.7\text{ Hz}$)、7.89 (d, 1H, $J = 2.9\text{ Hz}$)、7.76 (s, 1H)、7.61 (d, 2H, $J = 8.2\text{ Hz}$)、7.2

50

4 - 7 . 3 0 (m , 3 H)、7 . 1 1 (d d , 1 H , J = 7 . 3 H z , 7 . 8 H z)、7 . 0 0 (d , 4 H , J = 8 . 7 H z)、6 . 4 1 (d , 2 H , J = 1 7 . 4 H z)、6 . 1 3 (d d , 2 H , J = 1 0 . 5 H z , 1 7 . 4 H z)、5 . 8 2 (d , 2 H , J = 1 0 . 5 H z)、4 . 1 9 (t , 4 H , J = 6 . 4 H z)、4 . 0 4 - 4 . 0 8 (m , 6 H)、1 . 8 2 - 1 . 8 9 (m , 4 H)、1 . 7 0 - 1 . 7 7 (m , 5 H)、1 . 4 8 - 1 . 5 9 (m , 1 3 H)、0 . 9 6 - 1 . 0 3 (m , 5 H)

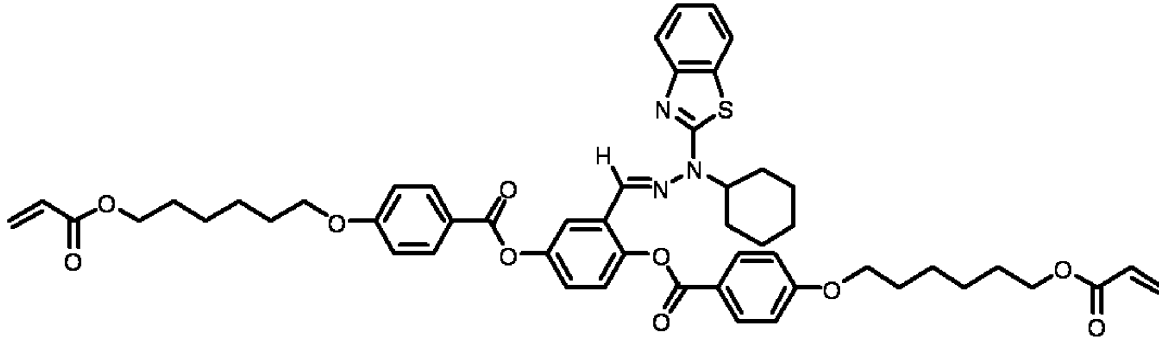
【 0 2 7 7 】

(製造例 1 8) 重合性化合物 1 8

【 0 2 7 8 】

【 化 6 5 】

10



重合性化合物 1 8

20

【 0 2 7 9 】

温度計を備えた 4 つ口反応器に、窒素気流下中、実施例 1 6 で合成した化合物 (I - 1 6) 6 8 5 m g (1 . 7 3 m m o l)、4 - (6 - アクリロイル - ヘクス - 1 - イルオキシ) 安息香酸 (D K S H 社製) 1 . 2 7 g (4 . 3 3 m m o l)、4 - ジメチルアミノピリジン 1 0 6 m g (0 . 8 6 5 m m o l)、及び、N - メチルピロリドン 1 0 m l を入れ、均一な溶液とした。この溶液に、WSC 9 9 5 m g (5 . 1 9 m m o l) を加え、全容を室温で 1 8 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 1 0 0 m l に投入し、酢酸エチル 2 0 0 m l で抽出した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、無水硫酸ナトリウムをろ別した。得られたる液から、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルを減圧留去して、白色固体を得た。この白色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 9 0 : 1 0 (体積比)) により精製し、白色固体として重合性化合物 1 8 を 1 . 1 7 g 得た (収率 : 7 3 . 8 %)。

30

目的物の構造は ^1H - NMR で同定した。

^1H - NMR スペクトルデータを下記に示す。

【 0 2 8 0 】

^1H - NMR (5 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S , p p m) : 8 . 2 8 (s , 1 H)、8 . 2 1 (d , 2 H , J = 9 . 0 H z)、8 . 2 0 (d , 2 H , J = 9 . 0 H z)、7 . 8 7 (d , 1 H , J = 2 . 5 H z)、7 . 6 2 (d , 1 H , J = 7 . 5 H z)、7 . 5 6 (d , 1 H , J = 8 . 0 H z)、7 . 3 1 (d , 1 H , J = 8 . 5 H z)、7 . 2 5 - 7 . 2 9 (m , 2 H)、7 . 1 1 (d d , 1 H , J = 7 . 5 H z , 8 . 0 H z)、7 . 0 1 2 (d , 2 H , J = 9 . 0 H z)、7 . 0 0 8 (d , 2 H , J = 9 . 0 H z)、6 . 4 1 (d d , 2 H , J = 1 . 5 H z , 1 7 . 5 H z)、6 . 1 3 (d d , 2 H , J = 1 0 . 5 H z , 1 7 . 5 H z)、5 . 8 3 (d d , 2 H , J = 1 . 5 H z , 1 0 . 5 H z)、4 . 7 4 (t t , 1 H , J = 4 . 0 H z , 1 2 . 5 H z)、4 . 1 9 (t , 4 H , J = 7 . 0 H z)、4 . 0 8 (t , 2 H , J = 6 . 5 H z)、4 . 0 7 (t , 2 H , J = 6 . 5 H z)、2 . 1 4 - 2 . 2 2 (m , 2 H)、1 . 8 4 - 1 . 8 9 (m , 6 H)、1 . 7 1 - 1 . 7 7 (m , 6 H)、1 . 4 4 - 1 . 5 9 (m , 9 H)、1 . 2 6 - 1 . 3 4 (m , 2 H)、0 . 7 2 - 0 . 8 0 (m , 1 H)

40

【 0 2 8 1 】

50

製造例 1 ~ 18 で得た重合性化合物 1 ~ 18 のそれぞれにつき、下記に示すように、相転移温度の評価、位相差の測定、波長分散の評価を行った。

【0282】

相転移温度の測定

重合性化合物 1 ~ 18 をそれぞれ 10 mg 計量し、固体状態のまま、ラビング処理を施したポリイミド配向膜付きのガラス基板 2 枚に挟んだ。この基板をホットプレート上に載せ、50 から 200 まで昇温した後、再び 50 まで降温した。昇温、降温する際の組織構造の変化を偏向光学顕微鏡（ニコン社製、ECLIPSE LV100POL 型）で観察した。

測定した相転移温度を下記表 2 に示す。

表 2 中、「C」は Crystal、「N」は Nematic、「I」は Isotropic をそれぞれ表す。ここで、Crystal とは、試験化合物が固相にあることを、Nematic とは、試験化合物がネマチック液晶相にあることを、Isotropic とは、試験化合物が等方性液体相にあることを、それぞれ示す。

【0283】

【表2】

表2

	製造中間体	重合性化合物	相転移温度	液晶相を示す温度範囲	液晶性の有無
製造例1	化合物(I-1)	1	$\begin{array}{ccc} & 102^{\circ}\text{C} & 165^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 140^{\circ}\text{C} \end{array}$	90°C以上	あり
製造例2	化合物(I-2)	2	$\begin{array}{ccc} & 150^{\circ}\text{C} & 155^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 113^{\circ}\text{C} & 150^{\circ}\text{C} \end{array}$	37°C	あり
製造例3	化合物(I-3)	3	$\begin{array}{ccc} & 119^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 70^{\circ}\text{C} \end{array}$	20°C以上	あり
製造例4	化合物(I-4)	4	$\begin{array}{ccc} & 85^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 75^{\circ}\text{C} \end{array}$	25°C以上	あり
製造例5	化合物(I-5)	5	$\begin{array}{ccc} & 90^{\circ}\text{C} & 112^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 111^{\circ}\text{C} \end{array}$	61°C以上	あり
製造例6	化合物(I-6)	6	$\begin{array}{ccc} & 107^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 94^{\circ}\text{C} \end{array}$	44°C以上	あり
製造例7	化合物(I-7)	7	$\begin{array}{ccc} & 97^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 77^{\circ}\text{C} \end{array}$	22°C以上	あり
製造例8	化合物(I-8)	8	$\begin{array}{ccc} & 83^{\circ}\text{C} & 85^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 82^{\circ}\text{C} \end{array}$	32°C以上	あり
製造例9	化合物(I-9)	9	$\begin{array}{ccc} & 160^{\circ}\text{C} & 168^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 112^{\circ}\text{C} & 163^{\circ}\text{C} \end{array}$	51°C	あり
製造例10	化合物(I-10)	10	$\begin{array}{ccc} & 116^{\circ}\text{C} & 127^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 120^{\circ}\text{C} \end{array}$	70°C以上	あり
製造例11	化合物1r	11	$\begin{array}{ccc} & 128^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ \text{熱重合により観察されない} & & \end{array}$	-	なし
製造例12	化合物2r	12	$\begin{array}{ccc} & 125^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 91^{\circ}\text{C} & \end{array}$	-	なし

10

20

30

40

【表 3】

表2 つづき

	製造中間体	重合性化合物	相転移温度	液晶相を示す温度範囲	液晶性の有無
製造例13	化合物(I-11)	13	$ \begin{array}{ccc} & 115^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & \text{N} & \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 79^{\circ}\text{C} \end{array} $	29°C以上	あり
製造例14	化合物(I-12)	14	$ \begin{array}{ccc} & 111^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & \text{N} & \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 58^{\circ}\text{C} \end{array} $	8°C以上	あり
製造例15	化合物(I-13)	15	$ \begin{array}{ccc} & 112^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & \text{N} & \\ & 80^{\circ}\text{C} & 87^{\circ}\text{C} \end{array} $	7°C	あり
製造例16	化合物(I-14)	16	$ \begin{array}{ccc} & 98^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & \text{N} & \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 72^{\circ}\text{C} \end{array} $	22°C以上	あり
製造例17	化合物(I-15)	17	$ \begin{array}{ccc} & 120^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & \text{N} & \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & 66^{\circ}\text{C} \end{array} $	16°C以上	あり
製造例18	化合物(I-16)	18	$ \begin{array}{ccc} & 94^{\circ}\text{C} & 105^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{N} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{I} \\ & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & \\ & 50^{\circ}\text{C以下} & & 100^{\circ}\text{C} & \end{array} $	50°C以上	あり

10

20

30

40

50

【0285】

表2より、実施例1～16で得られた化合物(I-1)～(I-16)を用いて製造した製造例1～10、13～18の重合性化合物1～10、13～18は液晶性を示すが、参考例1r、2rで得られた化合物1r、2rを用いて製造した重合性化合物11、12は、液晶性を示さないことがわかる。

【0286】

波長分散の測定

(1) 重合性組成物の調製

製造例1～18で得られた重合性化合物1～18のそれぞれを1g、光重合開始剤として、アデカオプトマーN-1919(ADEKA社製)を30mg、界面活性剤として、KH-40(AGCセイメケミカル社製)の1%シクロペンタノン溶液100mgを、シクロペンタノン2.3gに溶解させた。この溶液を0.45μmの細孔径を有するディスポーザブルフィルターでろ過し、重合性組成物1～18をそれぞれ得た。

【0287】

(2) 位相差の測定と波長分散の評価

(i) 配向膜を有する透明樹脂基材の作製

厚み100μmの、脂環式オレフィンポリマーからなるフィルム(日本ゼオン社製、ゼオノアフィルムZF16-100)の両面をコロナ放電処理した。5%のポリビニルアルコールの水溶液を当該フィルムの片面に2のワイヤーバーを使用して塗布し、塗膜を乾燥し、膜厚0.1μmの配向膜を形成した。次いで当該配向膜をラビング処理し、配向膜を有する透明樹脂基材を作製した。

【0288】

(ii) 重合性組成物による液晶層の形成

得られた配向膜を有する透明樹脂基材の、配向膜を有する面に、重合性組成物1~18を、4のワイヤーバーを使用して塗布した。塗膜を下記表3に示す乾燥温度で30秒間乾燥した後、表3に示す配向処理温度で1分間配向処理して、液晶層を形成した。その後、液晶層の塗布面側から2000mJ/cm²の紫外線を照射して重合させ、波長分散測定用の試料とした。

【0289】

(iii) 位相差の測定

得られた試料につき、400nmから800nm間の位相差を、エリプソメーター(J. A. Woollam社製、XLS-100型)を用いて測定した。

10

【0290】

(iv) 波長分散の評価

測定した位相差を用いて以下のように算出される、値から波長分散を評価した。

【0291】

【数1】

$$\alpha = (449.9 \text{ nmにおける位相差}) / (548.5 \text{ nmにおける位相差})$$

$$\beta = (650.2 \text{ nmにおける位相差}) / (548.5 \text{ nmにおける位相差})$$

【0292】

20

広帯域性を示す理想的な波長分散性、即ち逆波長分散性を示す場合、は1より小となり、は1より大となる。フラットな波長分散を有している場合、とは同程度の値となる。一般的な通常分散を有している場合、は1より大となり、は1より小となる。

【0293】

即ち、とが同程度の値となるフラットな波長分散性が好ましく、が1より小となり、が1より大となる逆波長分散性が特に好ましい。

塗膜の乾燥温度、配向処理温度、重合性組成物1~18を重合して得られた液晶性高分子膜の膜厚(μm)、波長548.5nmにおける位相差(Re)、の値を、下記表3にまとめて示す。

【0294】

30

【表 4】
表3

	製造中間体	重合性 化合物	重合性 組成物	乾燥温度 (°C)	配向処理 温度(°C)	Re (548.5nm)	α	β	膜厚 (μm)
製造例1	化合物(I-1)	1	1	110	23	129.59	0.902	1.012	1.350
製造例2	化合物(I-2)	2	2	158	125	126.04	1.011	0.999	1.478
製造例3	化合物(I-3)	3	3	125	65	149.70	0.905	0.976	1.421
製造例4	化合物(I-4)	4	4	90	65	131.02	1.005	0.985	1.565
製造例5	化合物(I-5)	5	5	100	23	163.78	0.914	1.026	1.574
製造例6	化合物(I-6)	6	6	110	23	164.16	0.949	0.982	1.598
製造例7	化合物(I-7)	7	7	110	23	146.90	0.946	1.002	1.577
製造例8	化合物(I-8)	8	8	100	23	151.10	0.932	1.004	1.434
製造例9	化合物(I-9)	9	9	170	125	142.53	0.986	0.988	1.353
製造例10	化合物(I-10)	10	10	135	23	127.53	0.047	1.075	1.588
製造例11	化合物1r	11	11	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
製造例12	化合物2r	12	12	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
製造例13	化合物(I-11)	13	13	125	60	144.16	0.946	1.013	1.558
製造例14	化合物(I-12)	14	14	120	50	109.51	0.947	0.972	1.470
製造例15	化合物(I-13)	15	15	120	83	142.65	0.915	1.011	1.514
製造例16	化合物(I-14)	16	16	100	23	137.60	0.900	0.993	1.573
製造例17	化合物(I-15)	17	17	125	60	132.10	0.941	1.001	1.575
製造例18	化合物(I-16)	18	18	110	23	146.46	0.934	0.981	1.583

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 中野 靖之

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA01 AB02 AB26 DA02 DB02 FA15Z FA23Y FA24Y