

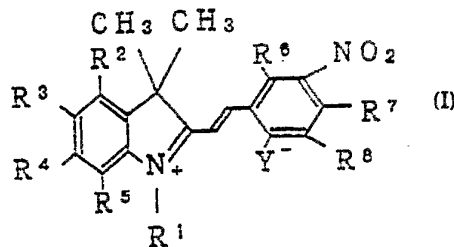


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07D 209/10, 209/12, 209/18 C07D 491/107, 495/10 C09K 9/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/16505 (43) 国際公開日 1992年10月1日 (01. 10. 1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00292 (22) 国際出願日 1992年3月11日 (11. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/47203 1991年3月13日 (13. 03. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮下 晃 (MIYASHITA, Akira) [JP/JP] 〒362 埼玉県上尾市小泉84-90 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町2-1-2 沢の鶴ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>		

(54) Title : INDOLINOSPIROBENZOPYRAN DERIVATIVE .

(54) 発明の名称 インドリノスピロベンゾピラン誘導体



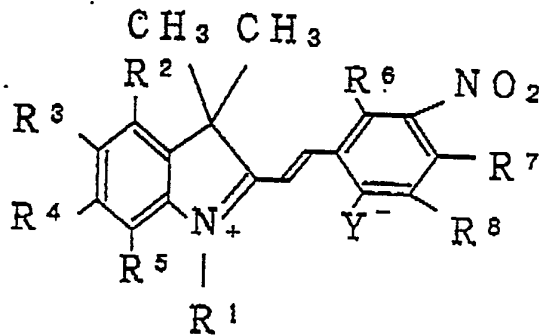
(57) Abstract

A novel compound suitable for use as thermochromic and photochromic materials, namely an indolinospirobenzopyran derivative represented by general formula (I), and a process for the production thereof, wherein R¹ represents C₁ to C₂₀ alkyl, aralkyl, methacryloxymethyl or methacryloxyethyl; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ represent each hydrogen, etc.; R⁸ represents hydrogen, methacryloxymethyl, etc.; and Y represents oxygen or sulfur.

(57) 要約

本発明は、サーモクロミック及びフォトクロミック材料として好適に使用され得る新規化合物を提供することを目的とする。

本発明は、一般式



[式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、アラルキル基、メタクリロキシメチル基又はメタクリロキシエチル基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、水素原子等を示す。 R^8 は水素原子、メタクリロキシメチル基等を示す。 Y は酸素原子又は硫黄原子を示す。] で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体及びその製造方法である。

情報としての用途のみ

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

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

明 細 書

インドリノスピロベンゾピラン誘導体

技 術 分 野

本発明は、インドリノスピロベンゾピラン誘導体、そ
5 の製造方法並びに該誘導体からなるサーモクロミック及
びフォトクロミック材料に関する。

背 景 技 術

光又は熱エネルギーにより可逆的に発消色する典型的
な有機化合物としてスピロピラン誘導体が最もよく知ら
10 れており、例えばG. H. Brown 著のPhotochromism (John
Wiley & Sons, Inc. 1971年)にこれら誘導体の具体
例や物性がまとめられている。

しかしながら、従来のスピロピラン誘導体を、例えば
光応答材料として実用化する場合、発色種が溶液中でも
15 高分子バインダー中でも熱安定性に欠けるために、直ち
に消色系に戻るので、十分な発色濃度が安定的に保持で
きないという致命的欠点を有している。

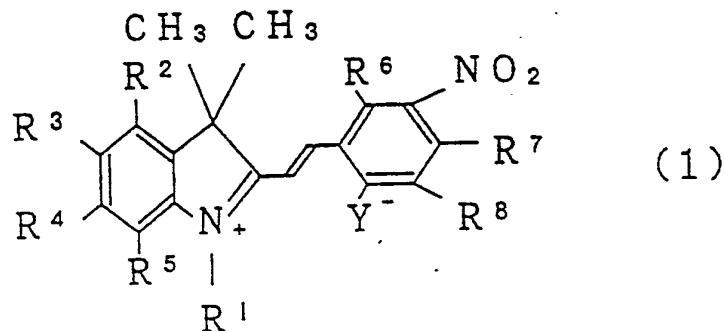
本発明の目的は、サーモクロミック材料及びフォトク
ロミック材料として好適に使用され得る新規化合物を提
20 供することにある。

発 明 の 開 示

本発明者は、上記のような欠点のない、発色状態が安

定化されたスピロピラン誘導体の探索を鋭意検討を重ねた結果、後記一般式(2)で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体を極性有機溶媒に溶解させ、次いでこれに紫外光を照射することにより、該誘導体が開環して開環異性体(即ち下記一般式(1)の化合物)が生成し、該異性体のみを結晶として単離することに成功し、加えてこのものが極めて高い熱安定性を有することを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

本発明のスピロベンゾピラン誘導体は、文献未記載の化合物であって、下記一般式(1)で表わされる。

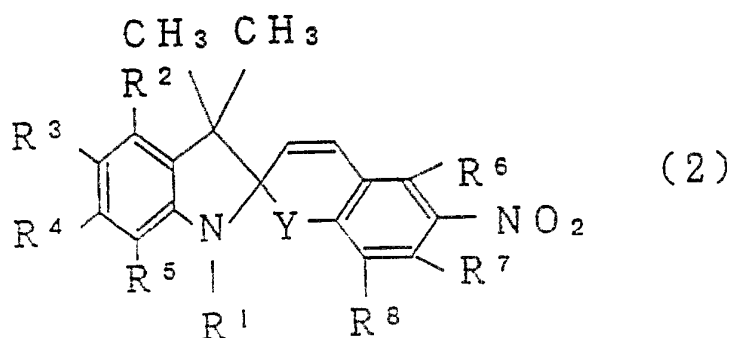


[式中、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基、アラルキル基、メタクリロキシメチル基又はメタクリロキシエチル基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～6の

アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。R⁸ は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、クロルメチル基、メタクリロキシメチル基又はビニル基を示す。Yは酸素原子又は硫黄原子を示す。]

本明細書において、アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、これらの基には炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子又は炭素数1～5のアルコキシ基が置換していてもよい。アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げる事ができ、これらの基の芳香環上には炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子又は炭素数1～5のアルコキシ基が置換していてもよい。

上記一般式(1)で表わされるスピロベンゾピラン誘導体は、一般式(2)

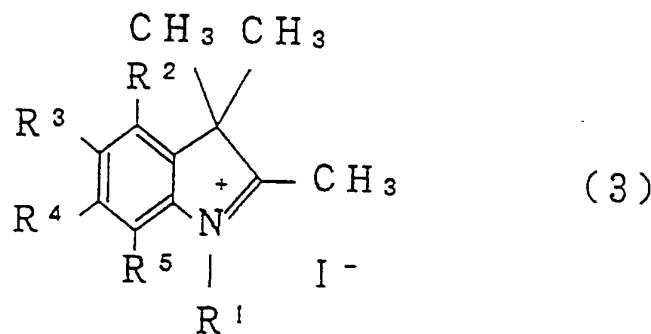


[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びYは前記に同じ。]

で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体を極性有機溶媒に溶解させ、次いでこれに紫外光を照射して得ることができる。

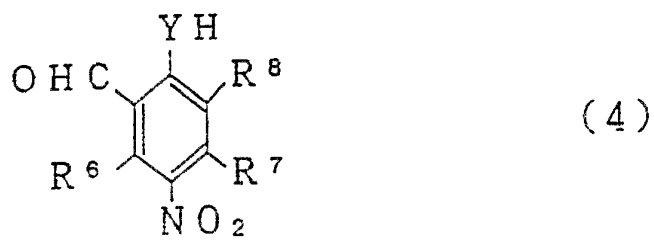
従来インドリノスピロベンゾピラン誘導体をメチルシクロヘキサン中で紫外光照射することにより元の化合物とは性質の異なる疑似結晶を得たという報告がある (J. Phys. Chem., 82, 2469 (1978))。しかしながら、この報告で得られた結晶は、原料のスピロピランとその開環体の二成分を含むことからなる疑似結晶であり、本発明のインドリノスピロベンゾピラン誘導体のみからなる結晶とは化学組成上非類似のものである。

上記一般式 (2) のインドリノスピロベンゾピラン誘導体は、一般式



[式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ。]

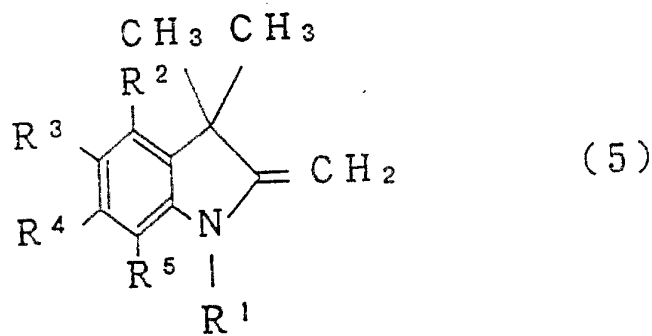
で表わされる沃化 2, 3, 3-トリメチルインドレニウム塩と一般式



[式中 R^6 、 R^7 、 R^8 及び Y は前記に同じ。]

で表わされる 5-ニトロ (チオ) サリチルアルデヒド誘導体とをアミン等の塩基存在下で縮合させることにより製造され得る。

また一般式 (2) で表わされる化合物は、一般式 (3) で表わされる沃化 2, 3, 3-トリメチルインドレニウム塩を一旦苛性アルカリ等の塩基で処理することにより容易に製造できる一般式

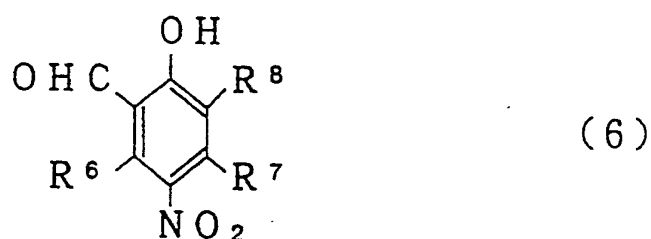


[式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ。]

で表わされる 2-メチレン-3, 3-ジメチルインドレニン誘導体とし、これを前記一般式 (4) で表わされる 5-ニトロ (チオ) サリチルアルデヒド誘導体と加熱下で反応させることによっても製造され得る。

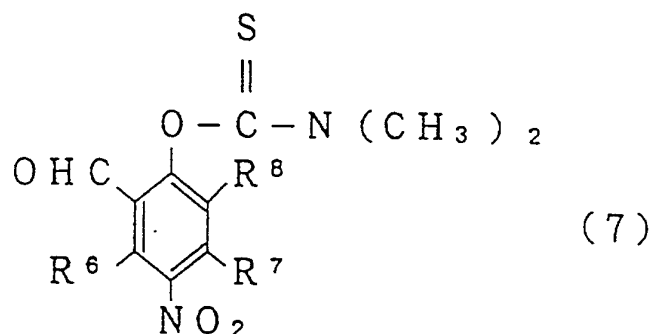
上記沃化 2, 3, 3-トリメチルインドレニウム塩は、例えば *Helv. Chim. Acta*, 23, 2471 (1940)、特公昭 58-58654 号公報、特開昭 62-232461 号公報、特公昭 62-21780 号公報、特開昭 63-267783 号公報等に記載されている公知の化合物であるか又はこれらの文献に記載の方法に従い容易に製造され得る化合物である。

Y が S である一般式 (4) で表わされる 5-ニトロチオサリチルアルデヒド誘導体は、例えば一般式



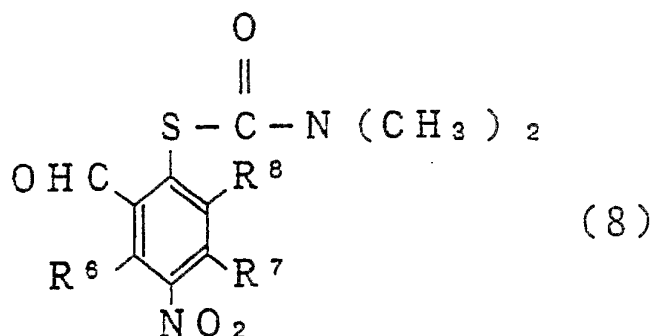
[式中 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。]

で表わされるサリチルアルデヒド誘導体を、例えば特開昭 60-54388 号記載の方法と同様にして、N, N-ジメチルチオカルバモイルクロライドと反応させて一般式



[式中 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。]

で表わされる 2-O-(N, N-ジメチルチオカルバモイル) ベンズアルデヒド誘導体とし、引き続きこれを加熱して異性化して一般式



[式中 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。]

で表わされる 2-S-(N, N-ジメチルチオカルバモイル) ベンズアルデヒド誘導体に導き、引き続きアルカリ加水分解処理することにより製造される。

本発明の一般式(1)で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体からなる結晶は、上記で得られる一般式(2)の化合物を極性有機溶媒に溶解し、次にこれに紫外光を照射して光反応生成物を結晶として析出させることにより製造される。

ここで一般式(2)の化合物を有機溶媒に溶解させて紫外光照射を行なう際に用いられる極性有機溶媒としては、高極性溶媒が望ましい。該高極性溶媒としては、一般式(2)で表わされる化合物を溶解することができ、

且つ一般式(1)で表わされる化合物からなる結晶が析出し得るものであればよいが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール等の低級脂肪族アルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級カルボン酸低級アルキルエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド等が好適に用いられる。

上記溶媒に溶解させる一般式(2)の化合物の濃度は、一旦生成した光反応生成物が結晶として充分析出し得る濃度以上であればよいが、通常0.001mol/l～飽和濃度の範囲が良好である。

本発明では一般式(2)の化合物に紫外光照射を行なう。用いる紫外光源としては、家庭用白色蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等の紫外光線を発生し得るものであれば従来公知のものをいずれも使用する

ことができるが、通常超高圧水銀灯を用いてこれにバンドパスフィルター等を装着して照射紫外光の波長を350nm付近に絞ったものが好適に使用される。

紫外光を照射する際の反応液の濃度は、光反応生成物が効率よく析出する温度であれば特に限定されるものではないが、通常0～25℃程度でよい。

このようにして製造された本発明の化合物からなる結晶は、濾過、遠心分離等の慣用の手段により反応液から容易に単離され得る。

10 本発明は、下記の利点を有している。

(1) 本発明の方法により、通常発色状態が不安定で、直ちに消色状態に戻るインドリノスピロベンゾピラン誘導体の発色型（フォトメロシアニン）成分の精製と発色状態の固定化が同時に達成された。

15 (2) 本発明の結晶は、通常濃い青系統色に着色しており、光及び通常の温度条件で極めて安定であるが、融点まで加熱することにより瞬時に無色化するサーモクロミズムを示す。

(3) 本発明の結晶は、純粹に発色型（フォトメロシアニン）成分からなるが故に、着色濃度が大きく、例えば室温で該結晶を適当な溶媒に溶かした溶液の極大吸収波長におけるモル吸光係数は、スピロピラン体の溶液に紫

外光照射して得られるその数倍～十数倍大きい値を有することも特徴である。

(4) 本発明の結晶を適当な溶媒に溶かした溶液は、通常濃青色から濃緑色系統色に着色しているが、これに可
5 視光を照射すると、速やかに無色化するフォトクロミズムを示した。

本発明の結晶をサーモクロミック材料として使用する
場合につき、以下に説明する。

本発明の結晶を必要に応じて乳鉢等で微細粉とし媒体
10 上に均一に塗布することによりサーモクロミック材料が調製できる。ここで用いる媒体としては、例えば紙、プラスチックフィルム、ボード、各種織物等が挙げられる。該結晶の粉末を媒体上に塗布する際に、必要に応じてコロジオン等のバインダーを用いることもできる。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

実施例 1

5-ニトロサリチルアルデヒド 12.0 g 及びクロルメチルメチルエーテル 100 ml の混合物を氷浴上で冷却
20 しながら、これに無水塩化アルミニウム 43.9 g を少量ずつ加え、室温で 10 分攪拌した後、22 時間加熱還流した。次に反応液を氷浴で冷却し、これに水 200 ml

をよく攪拌しながら加えると、白色の結晶が析出した。
この白色結晶を取り出し、熱ヘキサンに溶解させて濾過
した後、母液を冷却することにより、3-クロロメチル

5 14.9 g 得られた (収率 72%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

4.72 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$)、8.56 (s, 2H, ArH)、10.00 (s, 1H, CHO)、
12.10 (s, 1H, OH)

10 実施例 2

3-クロロメチル-5-ニトロサリチルアルデヒド
10.5 g をトルエン 100 ml に溶解させた。これにメ
タクリル酸銀 11.4 g を加えた。この混合物を 120
℃で 2.5 時間加熱した後、室温まで冷却し、生じた沈
15 殿物を濾別して除去した。得られたトルエン溶液を減圧
下で濃縮することにより、3-メタクリロキシメチル-
5-ニトロサリチルアルデヒドが淡黄色粉末として
12.7 g 得られた (収率 98%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

20 2.00 (t, 3H, CH_3)、5.34 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)、5.67 (t, 1H, ビニル)、
6.22 (m, 1H, ビニル)、8.53 (m, 2H,

ArH)、10.00 (s, 1H, CHO)

実施例3

3-メタクリロキシメチル-5-ニトロサリチルアル
デヒド13.8g及び1,4-ジアザビシクロ[2.2.
5 2]オクタン11.2gをジメチルホルムアミド300
mlに溶解させて50℃に加熱した。このものにN,N-
ジメチルチオカルバモイルクロライド12.9gをジメ
チルホルムアミド50mlを溶解したものを徐々に加え、
その後50℃で2時間加熱した。反応液に水を80ml加
10 えた後、酢酸エチルで抽出し、抽出液は飽和食塩水で洗
浄して減圧下で濃縮すると、2-O-(N,N-ジメチ
ルチオカルバモイル)-3-メタクリロキシメチル-5
-ニトロベンズアルデヒドが17.6g得られた(粗収
率96%)。

15 ¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm

2.0 (m, 3H, CH₃)、3.5 (d, 6H,

N-CH₃)、5.3 (d, 2H, -CH₂-)、

5.7 (m, 1H, ビニル)、6.2 (m, 1H,

ビニル)、8.6 (d, 2H, ArH)、8.7 (d,

20 1H, ArH)、10.0 (s, 1H, CHO)

実施例4

2-O-(N,N-ジメチルチオカルバモイル)-3

—メタクリロキシメチル—5—ニトロベンズアルデヒド
12.6 g 及びエタノール 100 ml の混合物を 21 時間
加熱還流させた。反応液を減圧下で濃縮して得た残渣を
真空乾燥し、シリカゲルカラムで精製すると、2—S—
5 (N, N—ジメチルチオカルバモイル)—3—メタクリ
ロキシメチル—5—ニトロベンズアルデヒドが 10.7
g 得られた (収率 85%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

2.0 (s, 3H, CH_3)、3.1 (d, 6H,
10 N— CH_3)、5.5 (d, 2H, — CH_2 —)、
5.7 (m, 1H, ビニル)、6.2 (m, 1H, ビニ
ル)、8.6 (d, 1H, ArH)、8.7 (d, 1H,
ArH)、10.3 (s, 1H, CHO)

IR (KBr) ; 1720, 1690, 1660,
15 1535, 1345 cm^{-1}

実施例 5

2—S—(N, N—ジメチルチオカルバモイル)—3—
—メタクリロキシメチル—5—ニトロベンズアルデヒド
14.1 g 及びメタノール 200 ml の混合溶液に
20 0.64 規定水酸化ナトリウム水溶液 140 ml を室温下
で添加した。次に 0.49 規定塩酸 380 ml を加えて反
応液を pH 2 に酸性化した後、減圧下で濃縮した。得ら

れた残渣をエーテルで抽出し、抽出液は水洗した後、減圧下で濃縮することにより、3-メタクリロキシメチル-5-ニトロチオベンズアルデヒド9.79gを橙色結晶として得た(収率87%)。

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

2.0 (m, 3H, CH_3)、5.3 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)、5.7 (m, 1H, ビニル)、6.2 (m, 1H, ビニル)、8.4 (m, 2H, ArH)、10.1 (s, 1H, CHO)

10 実施例6

2, 3, 3-トリメチルインドレニン16.0g及びクロホルム100mlの溶液に沃化メチル15.9gを加え、オートクレーブ中で80℃で21時間加熱した。生成した沈殿を濾過で単離して沃化1, 2, 3, 3-テ
15 トラメチルインドレニウム27.5gを白色結晶として得た。このものに窒素雰囲気下で10規定水酸化カリウム水溶液270mlを加え、50℃で2.5時間加熱した。次に反応液をエーテルで抽出し、抽出液は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮すると、2-メチレン-1,
20 3, 3-トリメチルインドリンが14.1g得られた(収率81%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

1. 3 (s, 6H, CH₃)、3. 0 (s, 3H, N-CH₃)、6. 5~7. 0 (dd, 2H, ビニル)、7. 0~7. 2 (m, 4H, ArH)

実施例 7

5 3-メタクリロキシメチル-5-ニトロチオサリチルアルデヒド 14. 1 g 及び 2-メチレン-1, 3, 3-トリメチルインドリン 8. 7 g を 2-ブタノン 120 ml に溶解し、窒素雰囲気下で 20 時間加熱還流した。反応液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムで精製す
10 ることにより、8-メタクリロキシメチル-6-ニトロ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ [2H-1-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン] を淡黄色結晶として 15. 9 g 得た (収率 73%)。

¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm

15 1. 24 (s, 3H, CH₃)、1. 39 (s, 3H, CH₃)、1. 97 (d, 3H, CH₃)、2. 67 (s, 3H, N-CH₃)、5. 15 (dd, 2H, CH₂)、5. 62 (t, 1H, ビニル)、6. 05 (d, 1H, チオピラン)、6. 16 (s, 1H, ビニ
20 ル)、6. 51 (d, 1H, チオピラン)、6. 65 (t, 1H, インドリン)、6. 96 (d, 1H, インドリン)、7. 06 (d, 1H, インドリン)、

7. 17 (t, 1H, インドリン)、8. 02 (d, 1H, ベンゾチオピラン)、8. 08 (d, 1H, ベンゾチオピラン)

実施例 8

5 8'-メタクリロキシメチル-1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロ[(2'-H)-1'-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン] 109 mg (0. 25ミリモル) を乾燥メタノール 30 ml に溶解すると、淡黄色透明な溶液となった。この溶液に 350 nm 付近の波長の光
10 を透過させるバンドパスフィルターを装着した 500 W の超高圧水銀灯を用いて紫外光を室温下で 3 時間照射すると、濃青色結晶が析出した。この結晶を濾過して取り出し、減圧乾燥すると、生成物が濃青色結晶として
23. 6 mg 得られた (収率 22%)。

15 このものの IR スペクトルを図 1 に示す。

このようにして得た濃青色結晶を -40 °C に冷却した重アセトンに溶解し、この温度で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果及び質量分析値を併せて下記に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) ; δ ppm

20 1. 86 (s, 6H)、1. 88 (s, 3H)、
4. 26 (s, 3H)、5. 36 (s, 2H)、
5. 60 (s, 1H)、6. 26 (s, 1H)、

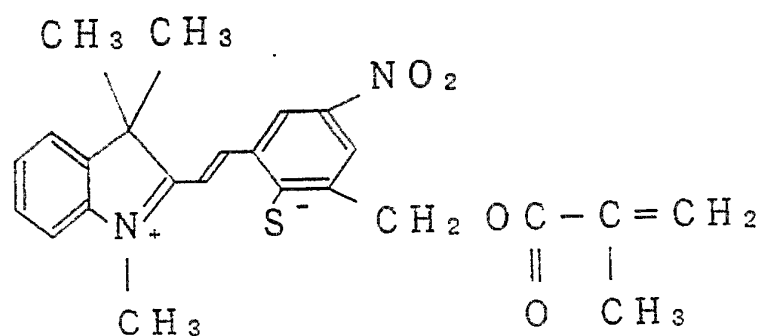
7.66 (m, 2H)、7.88 (m, 4H)、

8.60 (s, 1H)、9.75 (d, 1H)

MS (EI, 20 eV), $m/z = 436 (M^+)$

次に先のNMRスペクトル測定後の重アセトン溶液に500nm以上の波長の光を透過させるバンドパスフィルターを装着した500Wの超高圧水銀灯を用いて可視光照射をすると、初め濃緑色であった溶液が速やかに消色して淡黄色透明溶液となった。このものの¹H-NMRスペクトルは、先の濃緑色溶液のそれとは異なり、完全に出発原料のそれと一致した。

濃青色結晶の元素分析値はC: 65.96%、H: 5.58%、N: 6.27%であり、これらの結果から本実施例7で得た結晶は、原料スピロピランの発色型（フォトメロシアニン）成分



のみからなる結晶と確認した。

この濃青色結晶は、高い熱安定性を示したが、融点(130~135℃)で瞬時に淡黄色に消色するサーモ

クロミズム性を示した。

実施例 9

2, 3, 3-トリメチルインドレニン 1.59 g 及び
2-ヨードエタノール 2.57 g をクロロホルム 3 ml に
5 溶解し、封管中で 120°C で 20 時間攪拌した。得られ
た黒褐色油状物をアセトン-メタノール混合溶媒に溶解
し、これにエーテルを加えて析出させた結晶を濾過して
単離すると、沃化 N-ヒドロキシエチル-2, 3, 3-
トリメチルインドレニウムが 2.65 g 得られた (収
10 率 80%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

1.53 (s, 6H, CH_3)、2.80 (s, 3H,
 CH_3)、3.86 (t, 2H, CH_2)、4.57
(t, 2H, CH_2)、7.65 (dd, 2H, ArH)
15、7.83 (dd, 1H, ArH)、7.93 (dd,
1H, ArH)

実施例 10

沃化 N-ヒドロキシエチル-2, 3, 3-トリメチ
ルインドレニウム 1.07 g をエタノール 35 ml に溶解
20 し、これに 2-ブタノン 5 ml に溶解した 5-ニトロチオ
サリチルアルデヒド 0.59 g を加え、室温で攪拌した。
これにトリエチルアミン 0.36 g をエタノール 6 ml に

溶解した液を加えた後昇温し、還流条件下で1.5時間
反応させた。反応液を濃縮し、黒褐色残渣をシリカゲル
カラムで精製することにより、1-ヒドロキシエチル-
6'-ニトロ-3,3'-ジメチルスピロ[2'-H-1'-
5 ベンゾチオピラン-2,2'-インドリン]を黄色結晶
として0.63g得た(収率56.8%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

1.26 (s, 3H, CH_3)、1.41 (s, 3H,
 CH_3)、1.73 (t, 1H, OH)、3.19 (m,
10 1H, CH_2)、3.46 (m, 1H, CH_2)、
3.80 (m, 2H, CH_2)、6.03 (d, 1H,
ビニル)、6.59 (d, 1H, ArH)、6.87
(d, 1H, ビニル)、6.89 (t, 1H)、
7.09~8.02 (m, 5H)

15 実施例11

1-ヒドロキシエチル-6'-ニトロ-3,3'-ジメ
チルスピロ[2'-H-1'-ベンゾチオピラン-2,
2'-インドリン] 0.40gをジクロロメタン4mlに
溶解し、これにトリエチルアミン0.18gを加えて均
20 一溶液にした。これにメタクリル酸クロライド0.18
gをジクロロメタン1mlに溶解した液を滴下し、室温で
1.5時間攪拌した。反応液を濃縮し、残渣をシリカゲ

ルカラムで精製すると、1-メタクリロキシエチル-6'-ニトロ-3,3-ジメチルスピロ[2'-H-1'-ベンゾチオピラン-2,2'-インドリン]を黄色結晶として0.40g得た(収率79.1%)。

5 ¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm

1.21 (s, 3H, CH₃)、1.39 (s, 3H, CH₃)、1.94 (s, 3H, CH₃)、3.32 (m, 1H, CH₂)、3.61 (m, 1H, CH₂)、4.34 (m, 2H, CH₂)、5.59 (m, 1H, 10 ビニル)、6.01 (d, 1H, チオピラン)、6.11 (m, 1H, ビニル)、6.63 (d, 1H)、6.87 (d, 1H)、6.88 (t, 1H)、7.08~8.02 (m, 5H)

実施例12

15 上記実施例11で得られた1-メタクリロキシエチル-6'-ニトロ-3,3-ジメチルスピロ[2'-H-1'-ベンゾチオピラン-2,2'-インドリン] 112mgを乾燥メタノール10mlに完全に溶解すると、淡黄色透明な溶液となった。この溶液に350nm付近
20 の波長の光を透過させるバンドパスフィルタを装着した500Wの超高圧水銀灯を用いて室温下で3時間紫外光照射すると、濃青色結晶が析出した。この結晶を濾過し

て取り出し、乾燥すると、生成物が濃青色結晶として

1 8. 4 mg得られた（収率16%）。

このものを-40℃に冷却した重クロロホルムに溶解し、この温度で¹H-NMRスペクトルを測定した結果

5 を以下に示す。

¹H-NMR (C.DCl₃) ; δ p p m

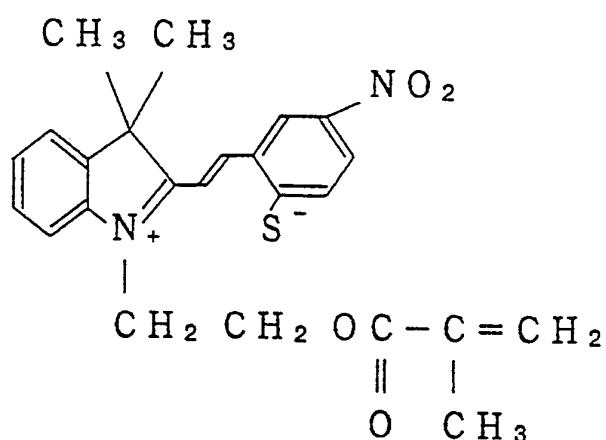
1. 5 2 (b s, 6 H, CH₃)、1. 9 0 (s, 3 H,
~ CH₃)、4. 4 0 (m, 2 H, CH₂)、4. 6 1
(m, 2 H, CH₂)、5. 5 6 (s, 1 H, ビニル)、
10 6. 2 1 (s, 1 H, ビニル)、7. 1 5 ~ 7. 9 2
(m, 6 H)、7. 9 9 (s, 1 H)、8. 5 4 (d,
1 H)、9. 5 5 (d, 1 H)

上記NMRスペクトルより、上記で得られた結晶には原料化合物は認められなかった。

15 次に先のNMR分析後の重クロロホルム溶液に実施例8と同様にして可視光照射すると、初め濃緑色であった溶液が速やかに消色して淡黄色透明となった。このものの¹H-NMRスペクトルは、先の濃緑色溶液のそれとは異なり、原料化合物のそれと完全に一致していた。

20 また、上記濃青色結晶の元素分析値はC : 6 5 . 9 2 %、H : 5 . 6 0 %、N : 6 . 3 5 %であり、これらの結果から、生成した濃青色結晶は原料化合物の開環型異

性体（下記構造式）からなる結晶と確認した。



該結晶は、高い熱安定性を示したが、融点（100～107℃）で速やかに消色するサーモクロミズムを示した。

実施例 13

2, 3, 3-トリメチルインドレニン 1.6 g 及びクロロホルム 10 ml の溶液に 1-ブロモドデカン 2.8 g を加え、オートクレーブ中で 80℃ で 20 時間加熱した。生成した沈殿を濾過で単離して 1-ドデシル-2, 3, 3-トリメチルインドレニウム 3.7 g を白色結晶として得た。このものに窒素雰囲気下で 10 規定水酸化カリウム水溶液 40 ml を加え、50℃ で 3 時間加熱した。次に反応液をエーテルで抽出し、抽出液は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮すると、3, 3-ジメチル-1-ドデシル-2-メチレンインドリンが 2.7 g 得ら

れた (収率 82%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

0.87 (t, 3H)、1.25 (s, 18H)、

1.30 (s, 6H)、1.62 (m, 2H)、

5 3.03 (m, 2H)、6.60 (dd, 2H)、

7.6~8.0 (m, 4H)

実施例 14

3,3-ジメチル-1-ドデシル-2-メチレンイン
ドリン 2.7g 及び 5-ニトロチオサリチルアルデヒド
10 1.7g を 2-ブタノン 6ml に溶解し、窒素雰囲気下で
20 時間加熱還流した。反応液を減圧下で濃縮し、残渣
をシリカゲルカラムで精製することにより、3,3-ジ
メチル-1-ドデシル-6'-ニトロスピロ [2'-H-
1'-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン] を淡
15 黄色結晶として 3.0g 得た (収率 72.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

0.88 (t, 3H)、1.21 (s, 3H)、

1.26 (s, 18H)、1.40 (s, 3H)、

1.63 (m, 2H)、3.00~3.25 (m, 2H)

20 、6.02 (d, 1H)、6.45 (d, 1H)、

6.79~7.09 (m, 3H)、7.40~7.62

(m, 2H)、7.92~8.13 (m, 2H)

実施例 15

実施例 14 で得られた 3, 3-ジメチル-1-ドデシル-6'-ニトロスピロ [2'-H-1'-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン] 150 mg を用い、実施例 12 と同様にして氷浴上で 3 時間紫外光照射すると、濃青色結晶が析出した。この結晶を濾過して取り出し、乾燥すると、生成物が濃青色結晶として 27.8 mg 得られた (収率 19.1%)。

このものを -40 °C に冷却した重クロロホルムに溶解し、この温度で ¹H-NMR スペクトルを測定した結果を以下に示す。

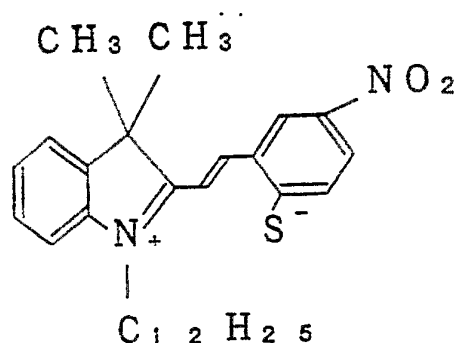
¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm
0.90 (t, 3H, CH₃)、1.25 (s, 18H, CH₂)、1.56 (s, 6H, CH₃)、1.70 (bs, 2H, CH₂)、4.52 (m, 2H, CH₂)、7.30~7.90 (7H)、8.55 (m, 1H)、9.68 (d, 1H)

上記 NMR スペクトルより、上記で得られた結晶には原料化合物は認められなかった。

次に先の NMR 分析後の重クロロホルム溶液に実施例 8 と同様にして可視光照射すると、初め濃緑色であった溶液が速やかに退色して淡黄色透明となった。このもの

の¹H-NMRスペクトルは、先の濃緑色溶液のそれとは異なり、原料化合物のそれと完全に一致していた。

また、上記濃青色結晶の元素分析値はC : 73.01%、H : 8.30%、N : 5.47%であり、これらの結果から、生成した濃青色結晶は原料化合物の開環型異性体（下記構造式）からなる結晶と確認した。



該結晶は、高い熱安定性を示したが、融点（90～94℃）で速やかに消色するサーモクロミズムを示した。

実施例 16

2, 3, 3-トリメチルインドレニン 4.0 g 及びクロロホルム 25 ml の溶液に p-メトキシベンジルブロマイド 5.6 g を加え、オートクレーブ中で 80℃ で 21 時間加熱した。生成した沈殿を濾過で単離して 1-(4-メトキシベンジル)-2, 3, 3-トリメチルインドレニウム 8.5 g を白色結晶として得た。このものに窒素雰囲気下で 10 規定水酸化カリウム水溶液 85 ml を加え、50℃ で 3 時間加熱した。次に反応液をエーテルで

抽出し、抽出液は硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮すると、3,3-ジメチル-1-(4-メトキシベンジル)-2-メチレンインドリンが5.7g得られた(収率80.6%)。

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

1.31 (s, 6H)、3.48 (s, 3H)、
4.82 (s, 2H)、6.5~6.8 (dd, 2H)、
7.0~7.8 (8H)

実施例17

10 3,3-ジメチル-1-(4-メトキシベンジル)-
2-メチレンインドリン5.7g及び5-ニトロチオサ
リチルアルデヒド4.1gを2-ブタノン15mlに溶解
し、窒素雰囲気下で22時間加熱還流した。反応液を減
15 圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムで精製すること
により、3,3-ジメチル-1-(4-メトキシベンジ
ル)-6-ニトロスピロ[2'-H-1'-ベンゾチオ
ピラン-2,2'-インドリン]を淡黄色結晶として
6.2g得た(収率68.4%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

20 1.25 (s, 3H)、1.40 (s, 3H)、
3.80 (s, 3H)、4.44 (s, 2H)、
6.05 (d, 1H)、6.50 (d, 1H)、

6. 7 ~ 8. 3 (m, 11 H)

実施例 18

実施例 17 で得られた 3, 3-ジメチル-1-(4-
メトキシベンジル)-6'-ニトロスピロ [2'-H-
5 1'-ベンゾチオピラン-2, 2'-インドリン]

172 mg を用い、実施例 12 と同様にして室温で 2 時間
紫外光照射すると、濃青色結晶が析出した。この結晶を
濾過して取り出し、乾燥すると、生成物が濃青色結晶と
して 45 mg 得られた (収率 26%)。

10 このものを -40 °C に冷却した重クロロホルムに溶解
し、この温度で ¹H-NMR スペクトルを測定した結果
を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm

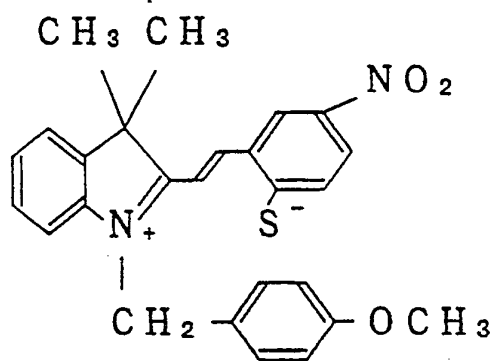
1. 60 (s, 6 H, CH₃)、3. 71 (s, 3 H,
15 CH₃O)、5. 64 (s, 2 H, CH₂)、6. 9 ~
8. 5 (m, 11 H)、8. 62 (m, 1 H)、
9. 70 (d, 1 H)

上記 NMR スペクトルより、上記で得られた結晶には
原料化合物は認められなかった。

20 次に先の NMR 分析後の重クロロホルム溶液に実施例
8 と同様にして可視光照射すると、初め濃緑色であった
溶液が速やかに退色して淡黄色透明となった。このもの

の¹H-NMRスペクトルは、先の濃緑色溶液のそれとは異なり、原料化合物のそれと完全に一致していた。

また、上記濃青色結晶の元素分析値はC：70.17%、H：5.60%、N：6.40%であり、これらの結果から、生成した濃青色結晶は原料化合物の開環型異性体（下記構造式）からなる結晶と確認した。



該結晶は、高い熱安定性を示したが、融点（120～124℃）で速やかに消色するサーモクロミズムを示した。

実施例19

1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロ[2'-H-1'-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン] 303mgを用い、実施例12と同様にして室温で2時間紫外光照射すると、濃青色結晶が析出した。この結晶を濾過して取り出し、乾燥すると、生成物が濃青色結晶として86mg得られた（収率28%）。

このものを-40℃に冷却した重クロロホルムに溶解

し、この温度で¹H-NMRスペクトルを測定した結果を以下に示す。

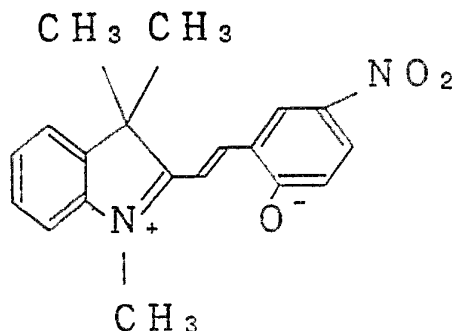
¹H-NMR (CDCl₃) ; δ ppm

1.59 (s, 6H, CH₃)、4.28 (s, 3H, CH₃N)、7.28~7.80 (5H)、7.86 (d, 1H)、7.88 (s, 1H)、8.50 (s, 1H)、9.72 (d, 1H)

上記NMRスペクトルより、上記で得られた結晶には原料化合物は認められなかった。

次に先のNMR分析後の重クロロホルム溶液に実施例8と同様にして可視光照射すると、初め青紫色であった溶液が速やかに退色して無色透明となった。このものの¹H-NMRスペクトルは、先の青紫色溶液のそれとは異なり、原料化合物のそれと完全に一致していた。

また、上記濃青色結晶の元素分析値はC : 70.82%、H : 5.69%、N : 8.81%であり、これらの結果から、生成した濃青色結晶は原料化合物の開環型異性体（下記構造式）からなる結晶と確認した。



該結晶は、高い熱安定性を示したが、融点（151～155℃）で速やかに消色するサーモクロミズムを示した。

実施例 20

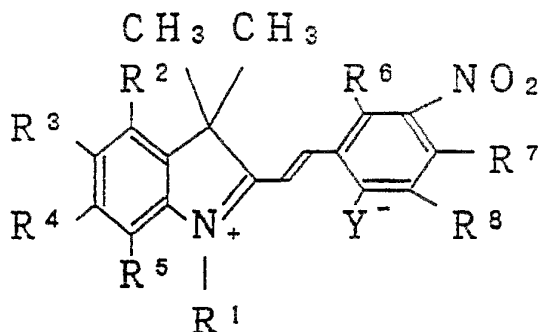
- 5 実施例 8 で得た濃青色結晶を乳鉢で擦って微粉にし、これを柔らかいブラシを用いて濾紙上に極めて薄く均一に広げた。その上にコロジオンを塗布して乾燥することにより、薄藍色のサーモクロミックシートを調製した。
- 10 これをサーマルヘッド表面温度を200～250℃に調整した市販の感熱記録計を用いて印字することにより、シートの感熱部分が無色化して、コントラストよく記録を行なうことができた。

図面の簡単な説明

- 15 図1は、実施例8で得られる本発明のインドリノスピロベンゾピラン誘導体のみからなる結晶のIRスペクトル図である。

請求の範囲

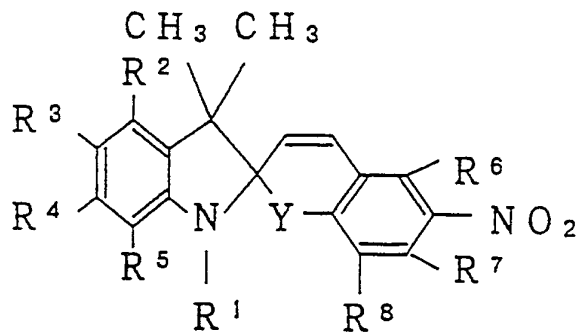
1 一般式



[式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アラルキル基、メタクリロキシメチル基又はメタクリロキシエチル基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なつて、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アリーール基、アラルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^6 及び R^7 は、同一又は異なつて、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アリーール基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^8 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、クロルメチル基、メタクリロキシメチル基又はビニル基を示す。 Y は酸素原子又は硫黄原子を示す。]

で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体。

2 一般式

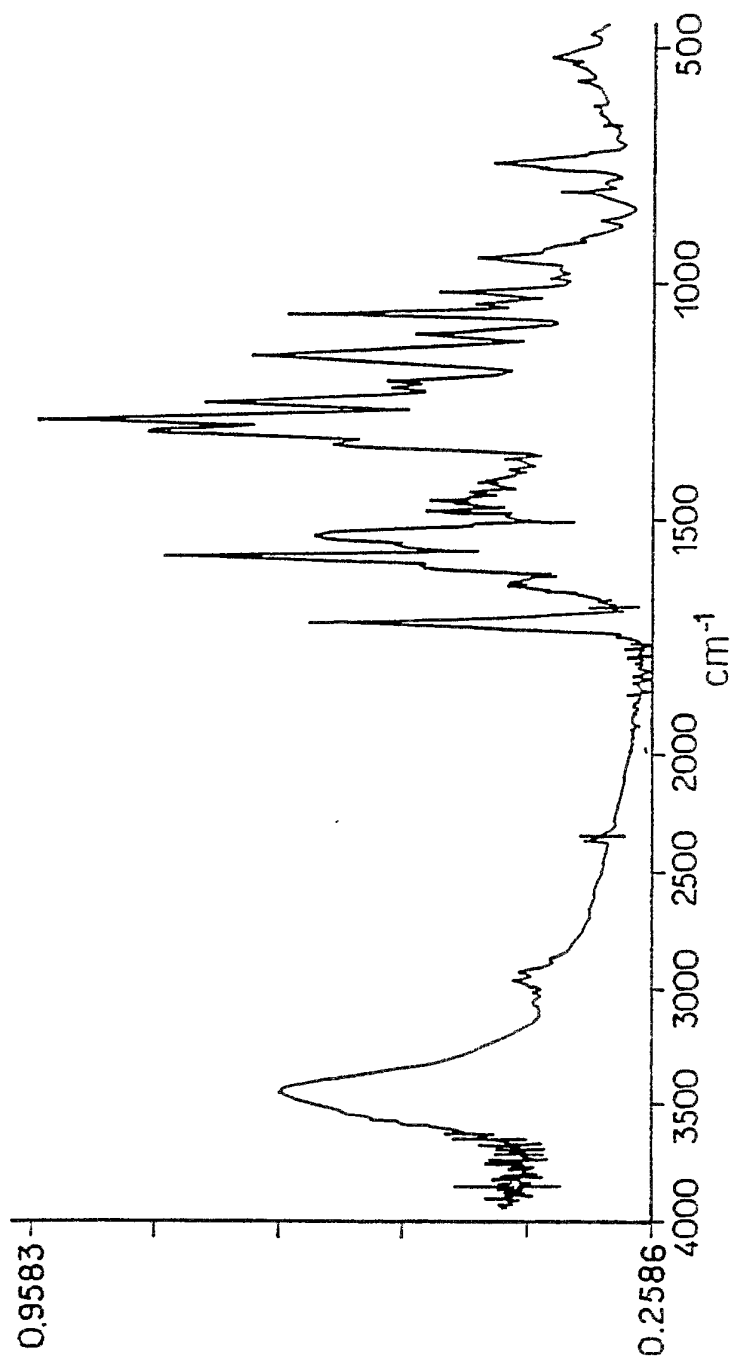


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び Y は前記に同じ。]

で表わされるインドリノスピロベンゾピラン誘導体を極性有機溶媒に溶解させ、次にこれに紫外光を照射して得ることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインドリノスピロベンゾピラン誘導体の製造方法。

3 請求の範囲第1項に記載のインドリノスピロベンゾピラン誘導体からなるサーモクロミック及びフォトクロミック材料。

图 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00292

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C07D209/10, 209/12, 209/18, 491/107, 495/10, C09K9/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D209/10-209/24, 491/10-491/107, 495/10, C09K9/00-9/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, B2, 63-5395 (Shiseido Co., Ltd.), February 3, 1988 (03. 02. 88), Line 26, column 7 to line 11, column 8 (Family: none)	1, 3
Y	JP, B2, 63-5395 (Shiseido Co., Ltd.), February 3, 1988 (03. 02. 88), Lines 18 to 26, column 7 (Family: none)	2
Y	JP, A, 60-54388 (Sony Corp.), March 28, 1985 (28. 03. 85), & EP, B, 115201 & CA, A, 1207330	1, 3
Y	JP, B1, 49-30447 (Agfa-Gevaert N. V.), August 13, 1974 (13. 08. 74), Lines 1 to 14, column 6 & US, A, 3642484 & GB, A, 1273746	1, 3
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
June 2, 1992 (02. 06. 92)	June 23, 1992 (23. 06. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP92/00292

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C07D209/10, 209/12, 209/18, 491/107, 495/10, C09K9/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C07D209/10-209/24, 491/10-491/107, 495/10, C09K9/00-9/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, B2, 63-5395 (株式会社 資生堂), 3. 2月. 1988 (03. 02. 88), 第7欄第26行-第8欄第11行, (ファミリーなし)	1, 3
Y	JP, B2, 63-5395 (株式会社 資生堂), 3. 2月. 1988 (03. 02. 88), 第7欄第18-26行, (ファミリーなし)	2
Y	JP, A, 60-54388 (ソニー株式会社), 28. 3月. 1985 (28. 03. 85), &EP, B, 115201&CA, A, 1207330	1, 3
Y	JP, B1, 49-30447 (グヴェルト・アグフア・エヌ・ グイ), 13. 8月. 1974 (13. 08. 74), 第6欄第1-14行&US, A, 3642484 &GB, A, 1273746	1, 3
※引用文献のカテゴリ		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリーの文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	02. 06. 92	国際調査報告の発送日 23.06.92
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 4 C 7 3 2 9 特許庁審査官 後 藤 圭 次 ㊦