



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I602805 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：103103932

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 06 日

(51)Int. Cl. : C07C39/14 (2006.01)

C07C43/215 (2006.01)

C07D311/92 (2006.01)

C07C41/16 (2006.01)

B01J27/232 (2006.01)

C07B61/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/08 日本

2013-023689

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200710567A

JP 2004-137200A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 37 頁

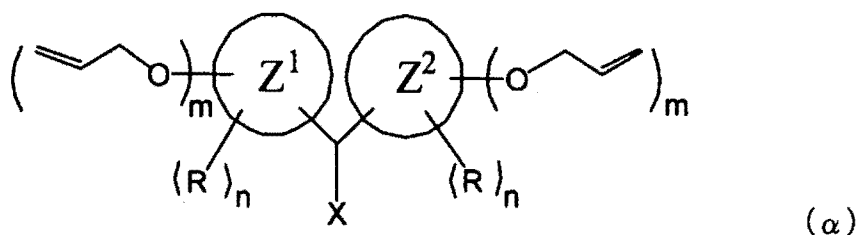
(54)名稱

新穎烯丙化合物及其製造方法

NEW ALLYL COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

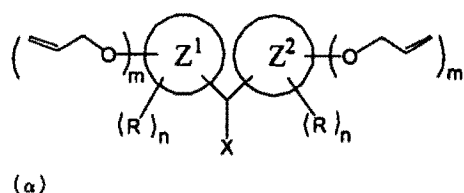
(57)摘要

本發明之烯丙化合物係以一般式(α)所示。



(式(α)中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之整數、m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

The present invention provides an allyl compound represented by the general formula (α)



(in formula (α), ring Z^1 represents a naphthalene ring; ring Z^2 represents a benzene ring or a naphthalene ring; X represents a hydrogen atom or a monovalent substituent having 1-18 carbon atoms; each R

I602805

TW I602805 B

independently represents an alkyl group having 1-4 carbon atoms or a halogen atom; m represents 1 or 2; each n independently represents an integer of 0 to 5, and rings Z^1 and Z^2 are bound together via an oxygen atom when m is 1.)

發明摘要

※申請案號：103103932

※申請日：103 年 02 月 06 日

※IPC 分類：

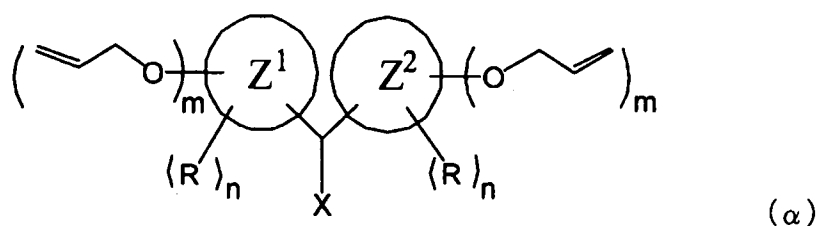
C07C 39/14 (2006.01)
 C07C 43/215 (2006.01)
 C07D 311/92 (2006.01)
 C07C 41/16 (2006.01)
 B01J 27/232 (2006.01)
 C07B 61/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎烯丙化合物及其製造方法

New allyl compound and method for producing the same

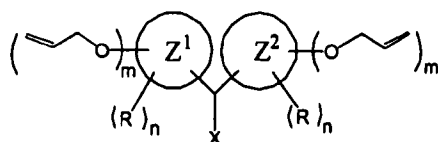
【中文】

本發明之烯丙化合物係以一般式(α)所示。

(式(α)中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之整數、m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

【 英文 】

The present invention provides an allyl compound represented by the general formula (α)



(α)

(in formula (α), ring Z¹ represents a naphthalene ring; ring Z² represents a benzene ring or a naphthalene ring; X represents a hydrogen atom or a monovalent substituent having 1-18 carbon atoms; each R independently represents an alkyl group having 1-4 carbon atoms or a halogen atom; m represents 1 or 2; each n independently represents an integer of 0 to 5, and rings Z¹ and Z² are bound together via an oxygen atom when m is 1.)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎烯丙化合物及其製造方法

New allyl compound and method for producing the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於新穎烯丙化合物及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 作為光阻的成分、或是適用於電氣及電子零件用材料或結構用材料用途之樹脂原料或樹脂硬化劑，具有雙酚骨架之烯丙化合物為有用者，乃為人所知(例如參考專利文獻 1~6)。

先前技術文獻

專利文獻

[0003]

專利文獻 1：日本特開 2004-137200 號公報

專利文獻 2：日本特開 2009-51780 號公報

專利文獻 3：日本特開 2012-131749 號公報

專利文獻 4：日本特開 2012-068652 號公報

專利文獻 5：日本特開 2012-093784 號公報

專利文獻 6：日本特開 2012-118551 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

[0004] 近年來，作為光阻的成分、或是適用於電氣及電子零件用材料或結構用材料用途之樹脂原料或樹脂硬化劑，由於要求各種特性(光學特性、耐熱性、耐水性、耐濕性、耐藥性、電特性、機械特性、尺寸穩定性等)之進一步的提升，故期望能夠開發出可滿足該要求之新穎烯丙化合物。

[0005] 因此，本發明之目的在於提供一種有用於作為例如光阻的成分或雙順丁烯二醯亞胺等的硬化性樹脂成分之高耐熱性的新穎烯丙化合物。

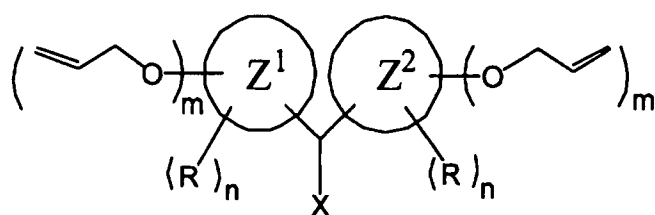
(用以解決課題之手段)

[0006] 本發明者係為了解決上述課題而進行精心探討，結果發現具有特定結構之新穎烯丙化合物可解決上述課題，因而完成本發明。

[0007] 亦即，本發明如下所述。

[1] 一種以一般式(α)所示之烯丙化合物，

[化1]



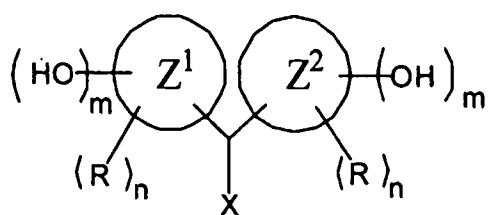
(α)

(式(α)中，環 Z¹ 為萘環、環 Z² 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之整數、m 為 1 時，環 Z¹ 與環 Z² 藉由氧原子而互相鍵結)。

[2] 一種如上述[1]之烯丙化合物的製造方法，其係包含

使下述以一般式(β)所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者，

[化2]

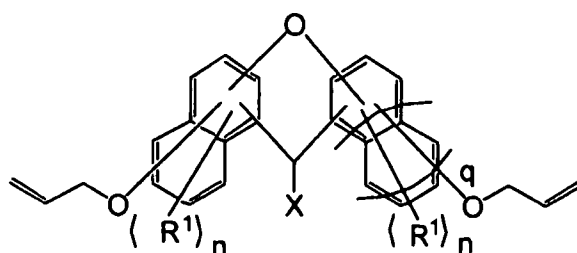


(β)

(式(β)中，環 Z¹ 為萘環、環 Z² 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之整數、m 為 1 時，環 Z¹ 與環 Z² 藉由氧原子而互相鍵結)。

[3] 如上述[1]之烯丙化合物，其中，前述以一般式(α)所示之烯丙化合物係下述以一般式(1)所示之烯丙化合物，

[化3]

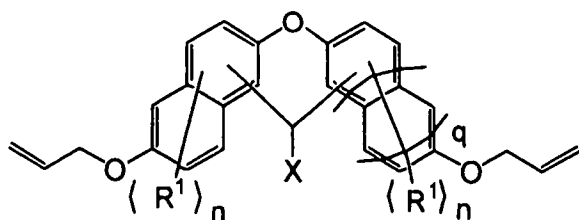


(1)

(式(1)中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

[4] 如上述[3]之烯丙化合物，其中，前述以一般式(1)所示之烯丙化合物係下述以一般式(1-1)所示之烯丙化合物，

[化4]



(1-1)

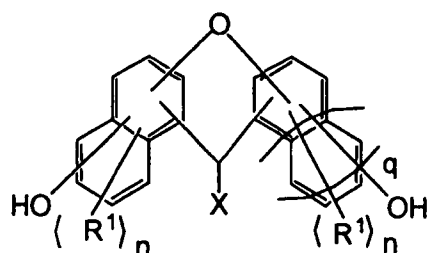
(式(1-1)中， R^1 、X、n、q 係與前述式(1)時相同)。

[5] 一種如上述[3]之烯丙化合物的製造方法，其係包

含

使下述以一般式(2)所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者，

[化5]

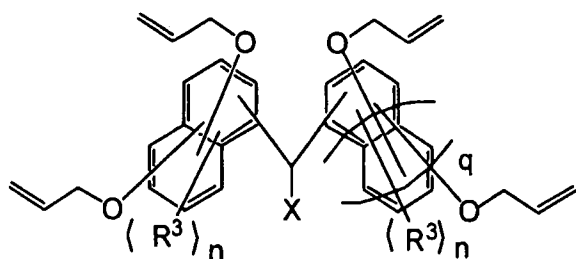


(2)

(式(2)中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

[6] 如上述[1]之烯丙化合物，其中，前述以一般式(α)所示之烯丙化合物係下述以一般式(1')所示之烯丙化合物，

[化6]



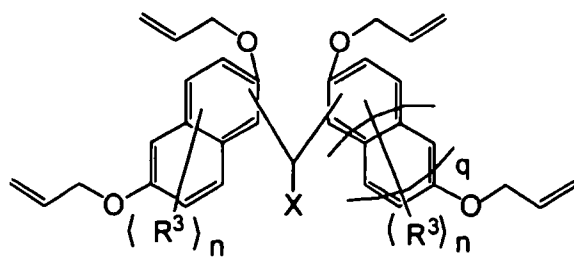
(1')

(式(1')中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3

各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

[7] 如上述[6]之烯丙化合物，其中，前述以一般式(1')所示之烯丙化合物係下述以一般式(1'-1)所示之烯丙化合物，

[化7]



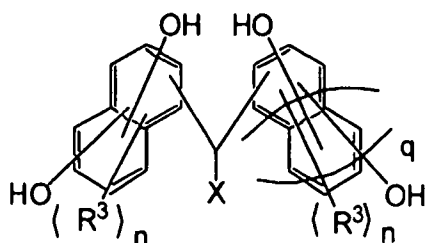
(1' - 1)

(式(1'-1)中， R^3 、 X 、 n 、 q 係與前述式(1')時相同)。

[8] 一種如上述[6]之烯丙化合物的製造方法，其係包含

使下述以一般式(2')所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者，

[化8]



(2')

(式(2'))中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

(發明之效果)

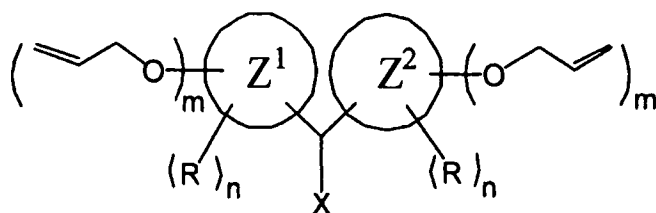
[0008] 本發明之烯丙化合物，由於具有多環芳香族結構，所以耐熱性優異，故有用於作為光阻等的成分或雙順丁烯二醯亞胺等的硬化性樹脂成分。

【實施方式】

[0009] 以下係詳細說明本發明之實施形態(以下亦記載為「本實施形態」)。以下的實施形態係用以說明本發明之例示，本發明並不僅限定於該實施形態。

[0010] 本實施形態之烯丙化合物，係以一般式(α)所示。

[化9]



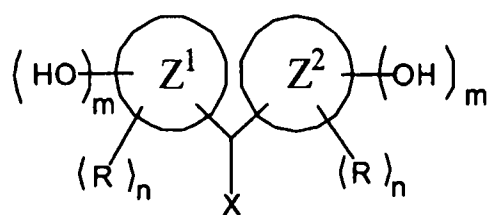
(α)

(式(α))中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之

整數、 m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

[0011] 本實施形態之烯丙化合物，係包含：使下述以一般式(β)所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者。

[化10]



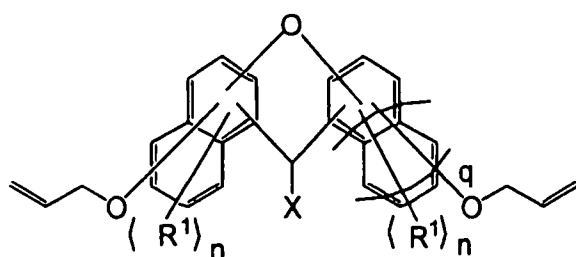
(β)

(式(β)中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、 X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 m 為 1 或 2、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

[0012] 以下係藉由以特定式所示之烯丙化合物為例，來詳細說明本實施形態之烯丙化合物及其製造方法。

[0013] 本實施形態之烯丙化合物，較佳係下述以一般式(1)所示之烯丙化合物。

[化11]



(1)

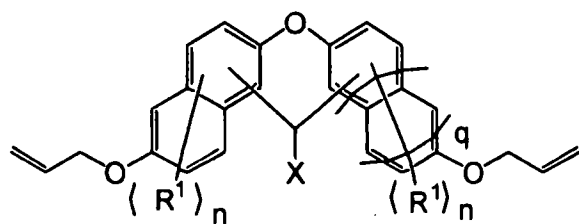
(式(1)中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

[0014] 上述一般式(1)中的 X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基。該碳數 1~18 之一價的取代基並無特別限定，例如可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十八烷基、環丙基、環己基、金剛烷基、苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基。此等當中，從耐熱性之觀點來看，較佳為具有芳香環骨架之苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基，當中特佳為苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基。

[0015] 上述一般式(1)中， R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子。該碳數 1~4 之烷基並無特別限定，例如可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基等。該鹵素原子並無特別限定，例如可列舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0016] 從耐熱性之觀點來看，本實施形態中，前述以一般式(1)所示之烯丙化合物，較佳係下述以一般式(1-1)所示之烯丙化合物。

[化12]

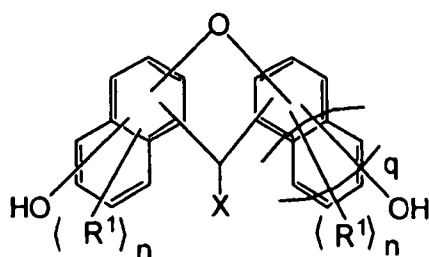


(1-1)

(式(1-1)中， R^1 、 X 、 n 、 q 係與前述式(1)時相同)。

[0017] 前述以一般式(1)所示之烯丙化合物的製造方法，例如可列舉出：包含使下述以一般式(2)所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟之製造方法。該製造方法，較佳係包含：從前述步驟中所得之反應液中，藉由晶析等之分離精製操作而得到以一般式(1)所示之烯丙化合物之步驟者。本方法，尤其能夠在副產物少之下，有效率地製造以一般式(1)所示之烯丙化合物，故較佳。

[化13]

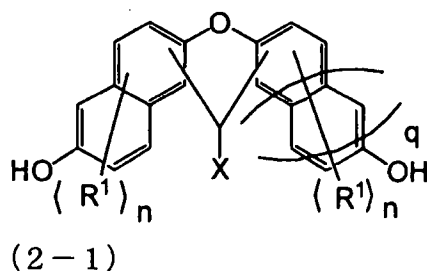


(2)

(式(2)中， X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

[0018] 從耐熱性之觀點來看，本實施形態中，前述以一般式(2)所示之化合物係下述以一般式(2-1)所示之化合物。

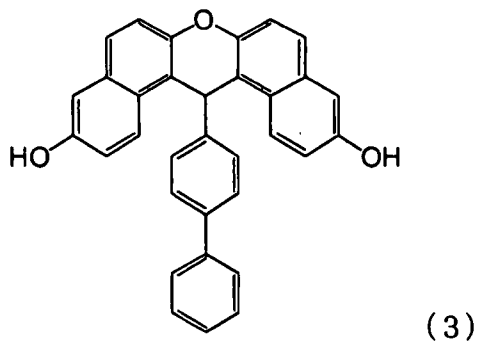
[化14]



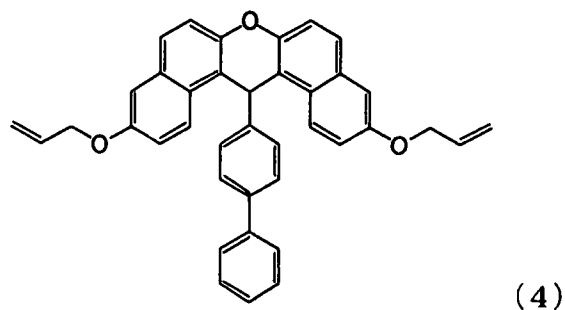
(式(2-1)中， R^1 、X、n、q 係與前述式(2)時相同)。

[0019] 以下係具體地說明下述以式(4)所示之化合物的製造方法作為本實施形態之烯丙化合物的製造方法之一例。將下述以式(3)所示之化合物 1 莫耳、溴化烯丙 2.6 莫耳、碳酸鉀 5.2 莫耳裝入於 3L 燒瓶，並在二甲基甲醯胺溶劑中，一邊於油浴中加熱一邊於 90℃ 反應。然後冷卻反應溶液，並藉由使粗結晶晶析而取出。以甲醇溶劑使所得之粗結晶及氫氧化鈉進行 4 小時的迴流，藉由空冷來冷卻以使結晶析出。過濾所析出之結晶並清洗，藉此可製造下述以式(4)所示之化合物。

[化15]

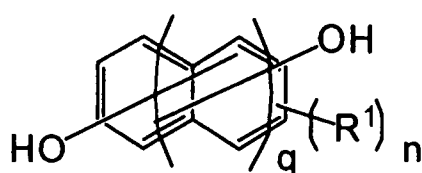


[化16]



[0020] 本實施形態所使用之以一般式(2)所示之化合物，例如可使下述以一般式(5)所示之化合物與碳數 1~19 的醛，於相對高溫下在酸觸媒存在下反應而製造。使下述以一般式(5)所示之化合物與碳數 1~19 的醛，於 60~120℃ 的相對高溫下在酸觸媒存在下反應而製造之方法，尤其能夠在副產物少之下，有效率地製造以一般式(2)所示之化合物。該製造方法中，係因應使用何者作為醛者，來決定所製造之一般式(2)中之取代基 X 的結構。具體地例示時，可使 2,6-萘二醇與 4-聯苯甲醛，在硫酸觸媒存在下於 100℃ 反應而製造上述以式(3)所示之化合物。

[化17]



(5)

(式(5)中， R^1 為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

[0021] 以一般式(5)所示之化合物，較佳係具有二羥基萘骨架之化合物。使用具有二羥基萘骨架之化合物所衍生之烯丙化合物，與僅使用具有苯環骨架之二羥基化合物所衍生之烯丙化合物相比，從耐熱性之觀點來看，可令人期待性能的提升。具有二羥基萘骨架之化合物並無特別限定，例如可列舉出萘二醇、甲基萘二醇、乙基萘二醇、丙基萘二醇、丁基萘二醇、氟萘二醇、氯萘二醇、溴萘二醇、碘萘二醇。此等可容易從試劑中取得。

[0022] 此外，具有二羥基萘骨架之化合物可使用 1 種或 2 種以上。

[0023] 再者，亦可併用上述具有二羥基萘骨架之化合物與具有苯環骨架之二羥基化合物。所併用之具有苯環骨架之二羥基化合物並無特別限定，例如可列舉出苯二醇、甲基苯二醇、乙基苯二醇、丙基苯二醇、丁基苯二醇、氟苯二醇、氯苯二醇、溴苯二醇、碘苯二醇。

[0024] 藉由併用上述具有二羥基萘骨架之化合物與具有苯環骨架之二羥基化合物，於最終所得之上述以式(1)

所示之化合物中，可衍生成一方為萘骨架，另一方為苯骨架之化合物。

[0025] 前述碳數 1~19 的醛並無特別限定，例如可列舉出甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十八醛、環丙醛、環己醛、金剛烷醛、苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛。此等當中，從耐熱性之觀點來看，較佳為具有芳香環之苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛，當中特佳為聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛。

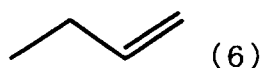
[0026] 碳數 1~19 的醛可容易從工業製品或試劑中取得。

[0027] 此外，碳數 1~19 的醛可使用 1 種或 2 種以上。

[0028] 本實施形態所使用之烯丙基導入試劑，只要是可將下述以式(6)所示之烯丙基導入於以一般式(2)所示之化合物的羥基者即可(只要可藉由烯丙基來取代以一般式(2)所示之化合物的羥基中之氫原子者即可)，並無特別限定，例如可列舉出氯化烯丙、溴化烯丙、碘化烯丙等。

[0029] 此外，烯丙基導入試劑可使用 1 種或 2 種以上。

[化18]



[0030] 本實施形態之製造方法中，以一般式(2)所示之化合物與烯丙基導入試劑之反應所使用之鹼觸媒，可從一般所知的鹼觸媒中適當地選出，並無特別限定，例如可列舉出金屬氫氧化物(氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬氫氧化物等)、金屬碳酸鹽(碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬碳酸鹽等)、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬碳酸氫鹽等之無機鹼；胺類(例如三級胺類(三乙胺等之三烷胺、N,N-二甲基苯胺等之芳香族三級胺、1-甲基咪唑等之雜環型三級胺)等、羧酸金屬鹽(乙酸鈉、乙酸鈣等之乙酸鹼金屬或鹼土類金屬鹽等)等之有機鹼。從取得容易性或處理容易性等之製造上的觀點來看，較佳為碳酸鈉、碳酸鉀。

[0031] 此外，鹼觸媒可使用 1 種或 2 種以上。

[0032] 接著詳細說明以一般式(2)所示之化合物與烯丙基導入試劑之反應條件。

[0033] 該反應，例如相對於以一般式(2)所示之化合物 1 莫耳，較佳係使用 1 莫耳~過剩量的烯丙基導入試劑以及 0.001~1 莫耳的鹼觸媒來進行。此外，該反應壓力較佳為常壓，該反應溫度較佳為 20~150℃，該反應時間較佳為 20 分鐘~100 小時。於該反應後，可藉由一般所知的方法來精製目的物。該精製方法並無特別限定，例如可列

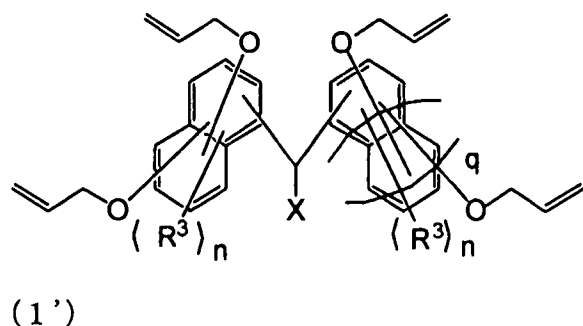
舉出藉由冰水等進行冷卻以使結晶析出並單離而得到粗結晶之方法等。

[0034] 接著，較佳係將粗結晶溶解於有機溶劑，將強鹼加入於所得之溶液，並例如在常壓下於 20~150℃ 反應 20 分鐘~100 小時。於該反應後，可藉由一般所知的方法來單離目的物。該單離方法並無特別限定，例如可列舉出以下方法。首先將前述反應液濃縮，加入純水以使反應生成物析出。將析出反應生成物後之反應液冷卻至室溫後，進行過濾以分離固體成分。將所得之固體成分乾燥後，藉由管柱層析而與副產物分離精製，並進行溶劑餾除、過濾、乾燥，可得到以一般式(1)所示之目的化合物。

[0035] 本實施形態之烯丙化合物，較佳係下述以一般式(1')所示之烯丙化合物。

[0036] 以下係詳細說明下述以一般式(1')所示之烯丙化合物。

[化19]



(式(1'))中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3

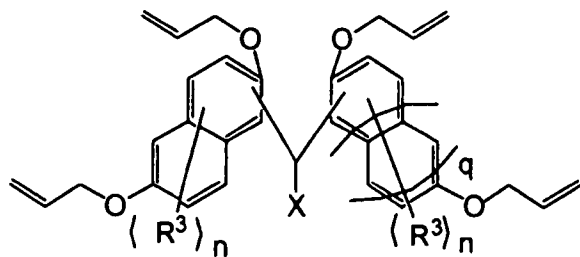
各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

[0037] 上述一般式(1')中的 X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基。該碳數 1~18 之一價的取代基並無特別限定，例如可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十八烷基、環丙基、環己基、金剛烷基、苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基。此等當中，從耐熱性之觀點來看，較佳為具有芳香環骨架之苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基，當中特佳為苯基、甲苯磺醯基、二甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、環己基苯基、聯苯基、三苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基。

[0038] 上述一般式(1')中， R^3 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子。該碳數 1~4 之烷基並無特別限定，例如可列舉出甲基、乙基、丙基、丁基等。該鹵素原子並無特別限定，例如可列舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0039] 從耐熱性之觀點來看，本實施形態中，前述以一般式(1')所示之烯丙化合物，較佳係下述以一般式(1'-1)所示之烯丙化合物。

[化20]

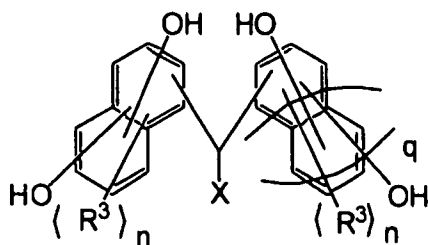


(1' - 1)

(式(1'-1)中， R^3 、 X 、 n 、 q 係與前述式(1')時相同)。

[0040] 前述以一般式(1')所示之烯丙化合物的製造方法，例如可列舉出：包含使下述以一般式(2')所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟之製造方法。該製造方法，較佳係包含：從前述步驟中所得之反應液中，藉由晶析等之分離精製操作而得到以一般式(1')所示之烯丙化合物之步驟者。本方法，尤其能夠在副產物少之下，有效率地製造以一般式(1')所示之烯丙化合物，故較佳。

[化21]



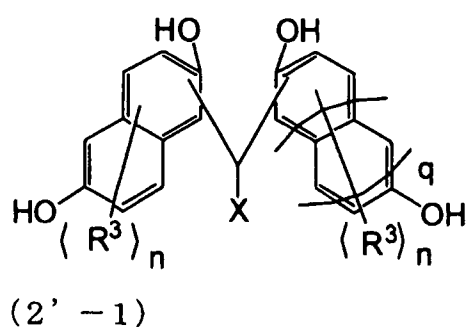
(2')

(式(2')中， X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 各自獨立地

為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

[0041] 從耐熱性之觀點來看，本實施形態中，前述以一般式(2')所示之化合物係下述以一般式(2'-1)所示之化合物。

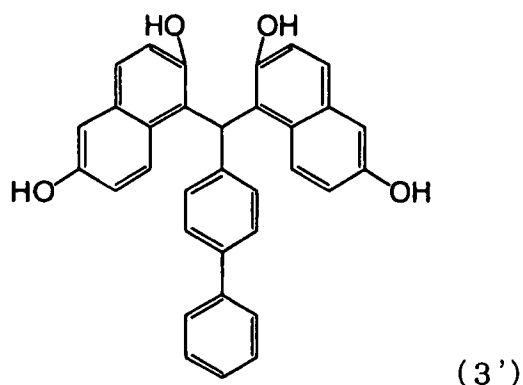
[化22]



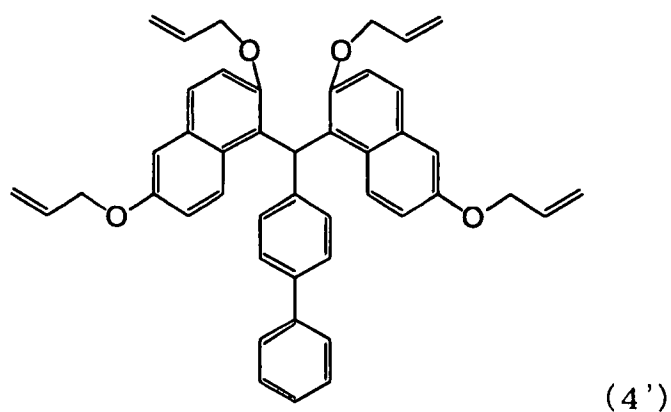
(式(2'-1)中， R^1 、 X 、 n 、 q 係與前述式(2)時相同)。

[0042] 以下係具體地說明下述以式(4')所示之化合物的製造方法作為本實施形態之烯丙化合物的製造方法之一例。將下述以式(3')所示之化合物 1 莫耳、溴化烯丙 5.2 莫耳、碳酸鉀 10.4 莫耳裝入於 3L 燒瓶，並在二甲基甲醯胺溶劑中，一邊於油浴中加熱一邊於 90°C 反應。然後冷卻反應溶液，並藉由使粗結晶晶析而取出。以甲醇溶劑使所得之粗結晶及氫氧化鈉進行 4 小時的迴流，藉由空冷來冷卻以使結晶析出。過濾所析出之結晶並清洗，藉此可製造下述以式(4')所示之化合物。

[化23]

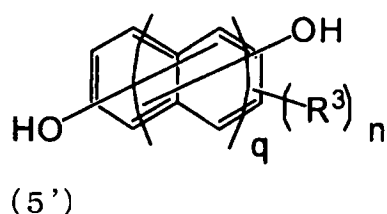


[化24]



[0043] 本實施形態所使用之以一般式(2')所示之化合物，例如可使下述以一般式(5')所示之化合物與碳數 1~19 的醛，於 20~60℃ 的相對低溫下在酸觸媒存在下反應而製造。使下述以一般式(5')所示之化合物與碳數 1~19 的醛，於相對高溫下在酸觸媒存在下反應而製造之方法，尤其能夠在副產物少之下，有效率地製造以一般式(2')所示之化合物。該製造方法中，係因應使用何者作為醛者，來決定所製造之一般式(2')中之取代基 X 的結構。具體地例示時，可使 2,6-萘二醇與 4-聯苯甲醛，在硫酸觸媒存在下於 30℃ 反應而製造上述以式(3')所示之化合物。

[化25]



(式(5'))中， R^3 為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

[0044] 本實施形態所使用之以一般式(5')所示之化合物，較佳係具有二羥基萘骨架之化合物。使用具有二羥基萘骨架之化合物所衍生之烯丙化合物，與僅使用具有苯環骨架之二羥基化合物所衍生之烯丙化合物相比，從耐熱性之觀點來看，可令人期待性能的提升。具有二羥基萘骨架之化合物並無特別限定，例如可列舉出萘二醇、甲基萘二醇、乙基萘二醇、丙基萘二醇、丁基萘二醇、氟萘二醇、氯萘二醇、溴萘二醇、碘萘二醇。此等可容易從試劑中取得。

[0045] 此外，具有二羥基萘骨架之化合物可使用 1 種或 2 種以上。

[0046] 再者，亦可併用上述具有二羥基萘骨架之化合物與具有苯環骨架之二羥基化合物。所併用之具有苯環骨架之二羥基化合物並無特別限定，例如可列舉出苯二醇、甲基苯二醇、乙基苯二醇、丙基苯二醇、丁基苯二醇、氟苯二醇、氯苯二醇、溴苯二醇、碘苯二醇。

[0047] 藉由併用上述具有二羥基萘骨架之化合物與具有苯環骨架之二羥基化合物，於最終所得之上述以式

(1')所示之化合物中，可衍生成一方為萘骨架，另一方為苯骨架之化合物。

[0048] 本實施形態之製造方法中，係因應使用何者作為碳數 1~19 的醛者，來決定所製造之一般式(2')中之取代基 X 的結構。該醛並無特別限定，例如可列舉出甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十八醛、環丙醛、環己醛、金剛烷醛、苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛。此等當中，從耐熱性之觀點來看，較佳為具有芳香環之苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、環己基苯甲醛、聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛，當中特佳為聯苯甲醛、三苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛。

[0049] 碳數 1~19 的醛可容易從工業製品或試劑中取得。

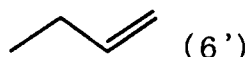
[0050] 此外，碳數 1~19 的醛可使用 1 種或 2 種以上。

[0051] 本實施形態所使用之烯丙基導入試劑，只要是可將下述以一般式(6')所示之烯丙基導入於上述以一般式(2')所示之化合物的羥基者即可(只要可藉由烯丙基來取代以一般式(2')所示之化合物的羥基中之氫原子者即可)，並無特別限定，例如可列舉出氯化烯丙、溴化烯丙、碘化

烯丙等。

[0052] 此外，烯丙基導入試劑可使用 1 種或 2 種以上。

[化26]



[0053] 本實施形態之製造方法中，以一般式(2')所示之化合物與烯丙基導入試劑之反應所使用之鹼觸媒，可從一般所知的鹼觸媒中適當地選出，並無特別限定，例如可列舉出金屬氫氧化物(氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬氫氧化物等)、金屬碳酸鹽(碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬碳酸鹽等)、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬碳酸氫鹽等之無機鹼；胺類(例如三級胺類(三乙胺等之三烷胺、N,N-二甲基苯胺等之芳香族三級胺、1-甲基咪唑等之雜環型三級胺)等、羧酸金屬鹽(乙酸鈉、乙酸鈣等之乙酸鹼金屬或鹼土類金屬鹽等)等之有機鹼。從取得容易性或處理容易性等之製造上的觀點來看，較佳為碳酸鈉、碳酸鉀。

[0054] 此外，鹼觸媒可使用 1 種或 2 種以上。

[0055] 接著詳細說明以一般式(2')所示之化合物與烯丙基導入試劑之反應條件。

[0056] 該反應，例如相對於以一般式(2')所示之化合物 1 莫耳，較佳係使用 1 莫耳~過剩量的烯丙基導入試劑

以及 0.001~1 莫耳的鹼觸媒來進行。此外，該反應壓力較佳為常壓，該反應溫度較佳為 20~150℃，該反應時間較佳為 20 分鐘~100 小時。於該反應後，可藉由一般所知的方法來精製目的物。該精製方法並無特別限定，例如可列舉出藉由冰水等進行冷卻以使結晶析出並單離而得到粗結晶之方法等。

[0057] 接著，較佳係將粗結晶溶解於有機溶劑，將強鹼加入於所得之溶液，並例如在常壓下於 20~150℃ 反應 20 分鐘~100 小時。於該反應後，可藉由一般所知的方法來單離目的物。該單離方法並無特別限定，例如可列舉出以下方法。首先將前述反應液濃縮，加入純水以使反應生成物析出。將析出反應生成物後之反應液冷卻至室溫後，進行過濾以分離固體成分。將所得之固體成分乾燥後，藉由管柱層析而與副產物分離精製，並進行溶劑餾除、過濾、乾燥，可得到以一般式(1')所示之目的化合物。

實施例

[0058] 以下係列舉實施例來更具體說明本發明之實施形態，但本發明並不特別限定於此等實施例。

[0059] 化合物的評估方法如下所述。

[0060]

<熱分解溫度的測定>

使用 SII Nanotechnology 公司製 EXSTAR6000DSC 裝

置，以下列方式測定化合物的熱分解溫度。將試樣約 5mg 裝入於鋁製非密封容器，將該容器設置在前述裝置，並在氮氣(30mL/min)氣流中，以升溫速度 10°C/min 升溫至 500°C。此時以在基線部分顯現減少部分之溫度作為熱分解溫度。

[0061]

<合成例 1>

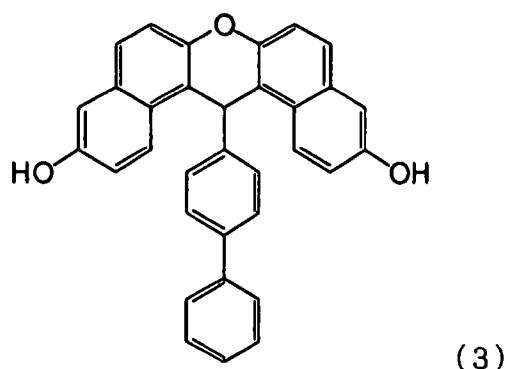
將使 2,6- 萘 二 醇 (Sigma-Aldrich 公 司 製 試劑)3.20g(20mmol)與 4- 聯 苯 甲 醛 (三 菱 瓦 斯 化 學 公 司 製)1.82g(10mmol)溶解於 30mL 的甲基異丁酮之溶液，裝入於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 的容器，再加入 95%的硫酸 5mL，於 100°C 將所得之反應液攪拌 6 小時以進行反應。接著將反應液濃縮，加入純水 50g 以使反應生成物析出，並冷卻至室溫。然後進行過濾以將反應液分離成濾液與固體成分。將所得之固體成分乾燥後，藉由管柱層析進行分離精製，而得到下述以式(3)所示之化合物 3.05g。所得之化合物具有下述式(3)的化學結構者，係藉由 400MHz-¹H-NMR 並以下述方式確認。

[0062] ¹H-NMR：(d-DMSO、內部標準 TMS)

δ(ppm)9.7(2H，O-H)、7.2~8.5(19H，Ph-H)、6.6(1H，C-H)

[0063] 2,6-萘二醇的取代位置為第 1 位者，係從 3 位及 4 位之質子的訊號為雙線者確認到。

[化27]



[0064]

<實施例 1>

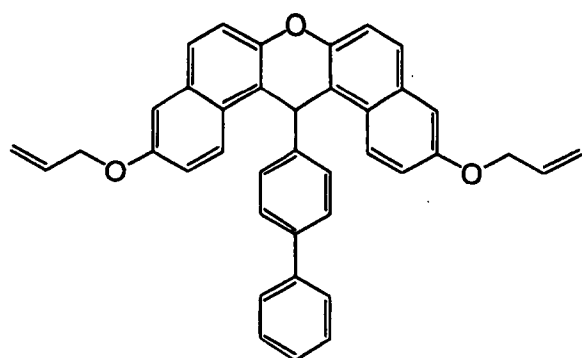
將使上述所得之以式(3)所示之化合物 5.8g(12.4mmol)與碳酸鈣 4g(28mmol)溶解於 100mL 的丙酮之溶液，裝入於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器，再加入 3.3g(27mmol)的溴化烯丙、及 0.8g 的 10-冠-6，於迴流下將所得之反應液攪拌 7 小時以進行反應。接著以冰浴冷卻反應液，將反應液濃縮以使固體成分析出。過濾所析出之固體成分並乾燥後，藉由管柱層析進行分離精製，而得到下述以式(4)所示之目的化合物 2.0g。所得之化合物具有下述式(4)的化學結構者，係藉由 400MHz-¹H-NMR 並以下述方式確認。

[0065] ¹H-NMR：(d-DMSO、內部標準 TMS)

δ(ppm)7.2~7.8(19H，Ph-H)、6.7(1H，C-H)、6.1(2H，-CH-CH₂)、5.4~5.5(4H，-CH-CH₂)、4.7(4H，-O-CH₂-)

[0066] 所得之化合物，其熱分解溫度為 380℃，可確認到高耐熱性。

[化28]



(4)

[0067]

<合成例 2>

將使 2,6-萘二醇 (Sigma-Aldrich 公司製試劑) 3.20g (20mmol) 與 4-聯苯甲醛 (三菱瓦斯化學公司製) 1.82g (10mmol) 溶解於 30mL 的甲基異丁酮之溶液，裝入於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 100mL 的容器，再加入 95% 的硫酸 5mL，於 300℃ 將所得之反應液攪拌 6 小時以進行反應。接著將反應液濃縮，加入純水 50g 以使反應生成物析出，並冷卻至室溫。然後進行過濾以將反應液分離成濾液與固體成分。將所得之固體成分乾燥後，藉由管柱層析進行分離精製，而得到下述以式 (3') 所示之目的化合物 0.2g。所得之化合物具有下述式 (3') 的化學結構者，係藉由 400MHz-¹H-NMR 並以下述方式確認。

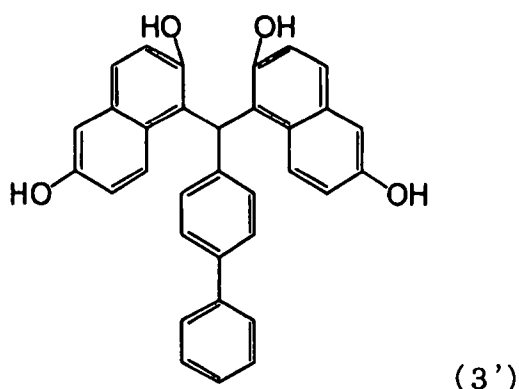
[0068] ¹H-NMR : (d-DMSO、內部標準 TMS)

δ(ppm) 9.3~9.4 (4H, O-H)、7.0~8.1 (19H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)

[0069] 2,6-萘二醇的取代位置為第 1 位者，係從 3 位

及 4 位之質子的訊號為雙線者確認到。

[化29]



[0070]

<實施例 2>

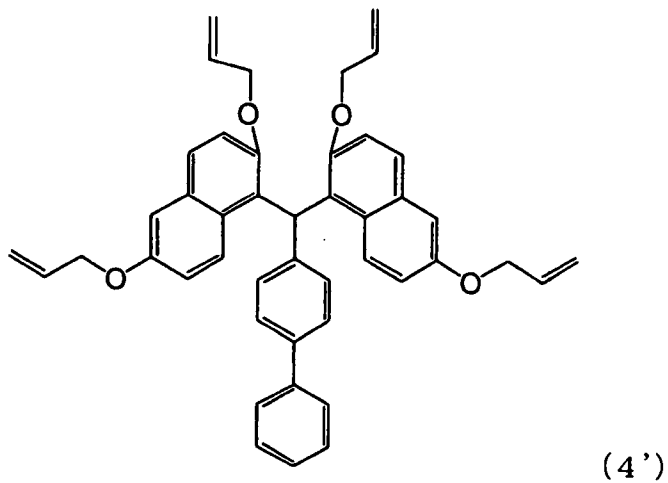
將使上述所得之以式(3')所示之化合物 2.9g(6.2mmol)與碳酸鈣 4g(28mmol)溶解於 100mL 的丙酮之溶液，裝入於具備攪拌機、冷卻管及滴定管之內容積 200mL 的容器，再加入 3.3g(27mmol)的溴化烯丙、及 0.8g 的 10-冠-6，於迴流下將所得之反應液攪拌 7 小時以進行反應。接著以冰浴冷卻反應液，將反應液濃縮以使固體成分析出。過濾所析出之固體成分並乾燥後，藉由管柱層析進行分離精製，而得到下述以式(4')所示之目的化合物 0.5g。所得之化合物具有下述式(4')的化學結構者，係藉由 400MHz-¹H-NMR 並以下述方式確認。

[0071] ¹H-NMR：(d-DMSO、內部標準 TMS)

δ(ppm)7.0~8.0(19H，Ph-H)、6.8(1H，C-H)、6.1(4H，-CH-CH₂)、5.4~5.5(8H，-CH-CH₂)、4.7(8H，-O-CH₂-)

[0072] 所得之化合物，其熱分解溫度為 240℃，可確認到高耐熱性。

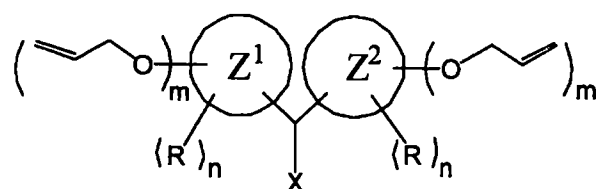
[化30]



申請專利範圍

1. 一種以一般式 (α) 所示之烯丙化合物，

[化1]



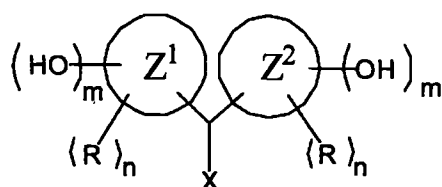
(α)

(式 (α) 中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、m 為 1 或 2、n 各自獨立地為 0~5 之整數、m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

2. 一種如請求項 1 之烯丙化合物的製造方法，其係包含

使下述以一般式 (β) 所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者，

[化2]



(β)

(式 (β) 中，環 Z^1 為萘環、環 Z^2 為苯環或萘環、X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、R 各自獨立地為碳數 1~4

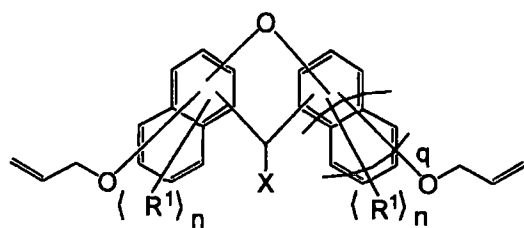
第 103103932 號

中華民國 106 年 6 月 13 日修正

之烷基或鹵素原子、 m 為 1 或 2、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 m 為 1 時，環 Z^1 與環 Z^2 藉由氧原子而互相鍵結)。

3. 如請求項 1 之烯丙化合物，其中，前述以一般式 (α) 所示之烯丙化合物係下述以一般式 (1) 所示之烯丙化合物，

[化3]

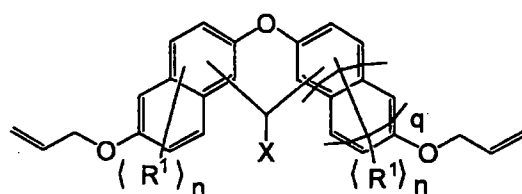


(1)

(式 (1) 中， X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

4. 如請求項 3 之烯丙化合物，其中，前述以一般式 (1) 所示之烯丙化合物係下述以一般式 (1-1) 所示之烯丙化合物，

[化4]



(1-1)

第 103103932 號

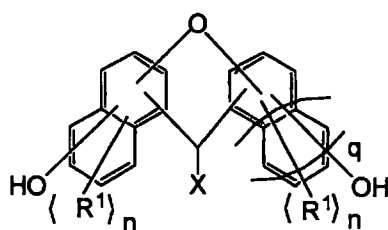
中華民國 106 年 6 月 13 日修正

(式(1-1)中， R^1 、 X 、 n 、 q 係與前述式(1)時相同)。

5. 一種如請求項 3 之烯丙化合物的製造方法，其係包含

使下述以一般式(2)所示之化合物與烯丙基導入試劑，在鹼觸媒存在下反應之步驟者，

[化5]

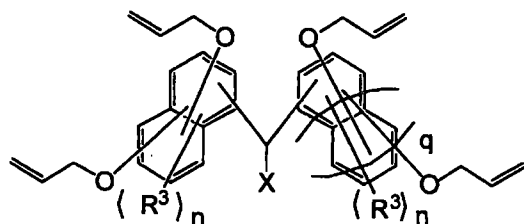


(2)

(式(2)中， X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^1 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、 n 各自獨立地為 0~5 之整數、 q 為 0 或 1)。

6. 如請求項 1 之烯丙化合物，其中，前述以一般式(α)所示之烯丙化合物係下述以一般式(1')所示之烯丙化合物，

[化6]



(1')

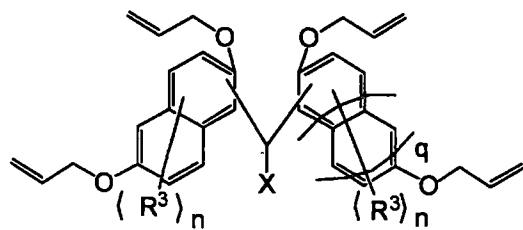
第 103103932 號

中華民國 106 年 6 月 13 日修正

(式(1'))中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。

7. 如請求項 6 之烯丙化合物，其中，前述以一般式(1')所示之烯丙化合物係下述以一般式(1'-1)所示之烯丙化合物，

[化7]



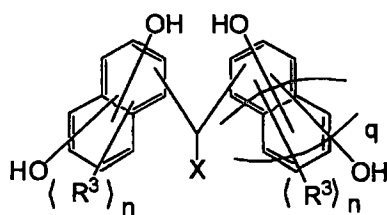
(1' - 1)

(式(1'-1)中， R^3 、X、n、q 係與前述式(1')時相同)。

8. 一種如請求項 6 之烯丙化合物的製造方法，其係包含

使下述一般式(2')所示之化合物與烯丙基導入試劑，
在鹼觸媒存在下反應之步驟，

[化8]



(2')

第 103103932 號

中華民國 106 年 6 月 13 日修正

(式(2'))中，X 為氫原子或碳數 1~18 之一價的取代基、 R^3 各自獨立地為碳數 1~4 之烷基或鹵素原子、n 各自獨立地為 0~5 之整數、q 為 0 或 1)。