

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月30日 (30.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/033406 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 409/12 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01)

社内 Tokyo (JP). 山下 新一 (YAMASHITA, Shin-ichi)
[JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番
5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017511

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ
門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-276938 2004 年 9 月 24 日 (24.09.2004) JP

特願 2004-313014

2004 年 10 月 27 日 (27.10.2004) JP

特願 2004-313013

2004 年 10 月 27 日 (27.10.2004) JP

特願 2004-315544

2004 年 10 月 29 日 (29.10.2004) JP

特願 2005-132248 2005 年 4 月 28 日 (28.04.2005) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A
株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525
東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 王 明奎 (WANG,
MingKui) [CN/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合
2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 本
間 正洋 (HONMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1618525 東京
都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLIC SULFIDE COMPOUND AND INTERMEDIATE THEREOF

(54) 発明の名称: 環状スルフィド化合物及びその中間体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a cyclic sulfide compound wherein two epithiopropylthia groups are bonded to adjacent carbon atoms in a cyclic structure containing two sulfur atoms. Also disclosed are a method for producing an acyloxy compound as an intermediate of such a cyclic sulfide compound, a method for producing a thioester compound, and methods for producing and purifying a thiol compound. Specifically disclosed is a method for producing a cyclic sulfide compound which has high refractive index and Abbe number as well as excellent heat resistance and transparency and is thus suitable as a material for producing optical articles such as plastic lenses, prisms, optical fibers, information recording medium substrates, colored filters, infrared absorbing filters and the like. Also specifically disclosed are producing and purifying methods of an intermediate of such a cyclic sulfide compound.

(57) 要約: 本発明は、二つのイオウ原子を含む環状構造の隣り合う炭素原子に二つのエピチオプロピルチア基が結合した環状スルフィド化合物の製造方法、並びにその中間体であるアシルオキシ化合物の製造方法、チオエステル化合物の製造方法、チオール化合物の製造方法及び精製方法であり、屈折率及びアッペ数が高く、かつ耐熱性、透明性に優れており、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録媒体基板、着色フィルター、赤外線吸収フィルター等の光学製品を製造する原料として好適な環状スルフィド化合物の製造方法、並びにその中間体の製造方法及び精製方法を提供する。

WO 2006/033406 A1

明 細 書

環状スルフィド化合物及びその中間体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、環状スルフィド化合物の製造方法、並びにその中間体の製造方法及び精製方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、屈折率及びアッペ数の高い光学製品の原料として有用な環状スルフィド化合物の効率のよい製造方法、並びにその中間体であるアシルオキシ化合物の製造方法、チオエステル化合物の製造方法、チオール化合物の製造方法及び精製方法に関するものである。

背景技術

- [0002] プラスチックは、ガラスに比較して軽量で割れにくく染色が容易であるため、近年、レンズ等の各種光学用途に使用されている。光学用プラスチック材料としては、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート) (CR-39) やポリ(メチルメタクリレート) が、一般的に用いられている。しかしながら、これらのプラスチックは1.50以下の屈折率を有するため、それらを例えばレンズ材料に用いた場合、度数が強くなるほどレンズが厚くなり、軽量を長所とするプラスチックの優位性が損なわれてしまう。特に強度の凹レンズは、レンズ周辺が肉厚となり、複屈折や色収差が生じることから好ましくない。さらに眼鏡用途において肉厚のレンズは、審美性を悪くする傾向にある。肉薄のレンズを得るためには、材料の屈折率を高めることが効果的である。一般的にガラスやプラスチックは、屈折率の増加に伴いアッペ数が減少し、その結果、それらの色収差は増加する。従って、高い屈折率とアッペ数を兼ね備えたプラスチック材料が望まれている。
- [0003] このような性能を有するプラスチック材料として、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピル)-1,2,5,6-テトラチアヘキサン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピル)-1,2,4,5-テトラチアペンタン、1,7-ジビニル-4-(1,2-ジチア-3-ブテニル)-1,2,6,7-テトラチアヘプタンなどの非対称スルフィド化合物を用いた光学製品が提案されている(特許文献1参照)。

そして、同文献参考例1の1,6-ビス(2,3-エピチオプロピル)-1,2,5,6-テ

トラチアヘキサンの屈折率(n_D)は1.666、同文献参考例2の1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピル)-1, 2, 4, 5-テトラチアペンタンの屈折率(n_D)は1.681、同文献参考例3の1, 7-ジビニル-4-(1, 2-ジチア-3-ブテニル)-1, 2, 6, 7-テトラチアヘプタンの屈折率(n_D)は1.646であり、これらの化合物を使用して光学製品を作製すれば、高屈折率の光学製品を得ることが期待できる。しかし、その一方、更なる高屈折率であり高アッペ数を兼ね備えた光学製品の提供が望まれている。

[0004] また、前述のような性能を有するプラスチック材料としては、例えば(1) 分子内に臭素を有するポリオールとポリイソシアネートとの重付加により得られるポリウレタン(特許文献2)、(2) ポリチオールとポリイソシアネートとの重付加により得られるポリチオウレタン(特許文献3、特許文献4)が提案されている。そして、特に(2)のポリチオウレタンの原料となるポリチオールとして、イオウ原子の含有率を高めた分岐鎖を導入したポリチオール(特許文献5、特許文献4)や、イオウ原子を高めるためジチアン構造を導入したポリチオール(特許文献6、特許文献7)が提案されている。

しかしながら、上記(1)のポリウレタンは、屈折率がわずかに改良されているものの、アッペ数が低く、かつ耐光性に劣る上、比重が高く、軽量性が損なわれるなどの欠点を有している。また(2)のポリチオウレタンにおいて、原料のポリチオールとして高イオウ含有率のポリチオールを用いて得られたポリチオウレタンは、例えば屈折率が1.60～1.68程度に高められているが、同等の屈折率を有する光学用無機ガラスに比べてアッペ数が低く、さらにアッペ数を高めなければならないという課題を有している。

[0005] 上記の要求を満たすポリチオウレタンとして、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン、1, 2, 2-トリメルカプトエタン等、高イオウ含有量チオールを用いた高屈折率レンズ(特許文献8及び9)や前記チオール化合物を原料とした4, 5-ビスエピチオプロピルジチア-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビスチラニルジチア-1, 3-ジチオラン等、高イオウ含有量ジスルフィド化合物を用いた高屈折率レンズ(特許文献10)が注目されている。

これらチオール化合物はアルコール、アルデヒド、ジエステルを出発原料としてエステル、チオエステルを経由して得られる。チオエステルの構造は、チオール基に対しての保護基の構造に広く用いられるため、合成反応上有用である。しかしながら、4,

5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン等に表示される環状スルフィド構造を有するチオール化合物を製造する際、ジチオアセチルメタン等のジチオアセチル化合物からチオールを合成し、これにグリオキサール等のジアルデヒド化合物と混合することによりジヒドロキシル化合物を合成した後に、無水酢酸とピリジンによりアセチル化合物を製造するため、工程が多く、操作が煩雑であり、収率も高くない。さらにチオール化合物を合成するため、悪臭が著しく、チオール化合物の取扱のみならず、製造過程で発生する廃液の処理も多大な負担となる。よって、チオール製造過程をスキップする製造方法が必要不可欠である。そのような現状によりジチオアセチル化合物からジアルデヒド化合物を用いて直接、アセチル化合物を製造する方法の確立が望まれている。

[0006] また、前記チオール化合物の中間体であるチオアセタール化合物は上記文献に記載の方法では、収率が低く、また、着色も著しいため、高収率、かつ、無着色の原料を得ることが困難であり、工業的に大量生産することは非常に困難である。そのため、高収率、かつ、著しい着色のないチオエステル化合物の製造方法の確立が望まれている。

従来のチオエステル化合物の製造方法としては、例えば、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランを以下の手順で合成していた。4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの粉末を直接、チオ酢酸中に溶かし、ボロントリフルオロライド、p-トルエンスルホン酸等を触媒とし、氷浴で冷しながら直接滴下、反応させることにより、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランのオイルを得ることができる。しかしながら、この合成方法は溶媒を使用しておらず、着色が著しく、また、純度・収率も低いという問題点があった。

[0007] また、前記チオール化合物は上記文献に記載の製造方法では、収率、純度が低いため、工業的に大量生産することは非常に困難である。そのため、高収率、高純度のチオール化合物の製造方法の確立が望まれている。

従来のチオール化合物の製造方法としては、例えば、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランをエタノールとクロロホルムの混合溶媒中で濃硫酸を用い、室温～70℃で5～20時間反応させることにより、目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチ

オランのオイルを得ることができる。

しかしながら、この合成方法は反応時間が長く、生成物の着色が著しく、また、純度・収率も低く、ポリマー容高粘性化合物が生成され、反応容器壁面に付着し、洗浄等の操作上の問題点があった。さらに、生成物を精製するためには高真空・高温条件下における蒸留精製方法が取られていたが、高温下では生成物の分解等の問題があり、装置・コストの面から製造上に大きな問題点を抱えていた。

[0008] 特許文献1:特開2002-131502号公報

特許文献2:特開昭58-164615号公報

特許文献3:特公平4-58489号公報

特許文献4:特開平5-148340号公報

特許文献5:特開平2-270859号公報

特許文献6:特公平6-5323号公報

特許文献7:特開平7-118390号公報

特許文献8:特願2003-192605号

特許文献9:特願2003-192604号

特許文献10:特願2003-195673号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、屈折率及びアッペ数が高く、かつ耐熱性、透明性にも優れる光学製品を提供できる環状スルフィド化合物の製造方法、製造工程が短縮できるアシルオキシ化合物の製造方法、高収率、かつ著しい着色のないチオエステル化合物の製造方法、高純度及び高収率なチオール化合物の製造方法、並びに高純度となり、かつ着色が低減されるチオール化合物の精製方法を提供することを目的とするものである。

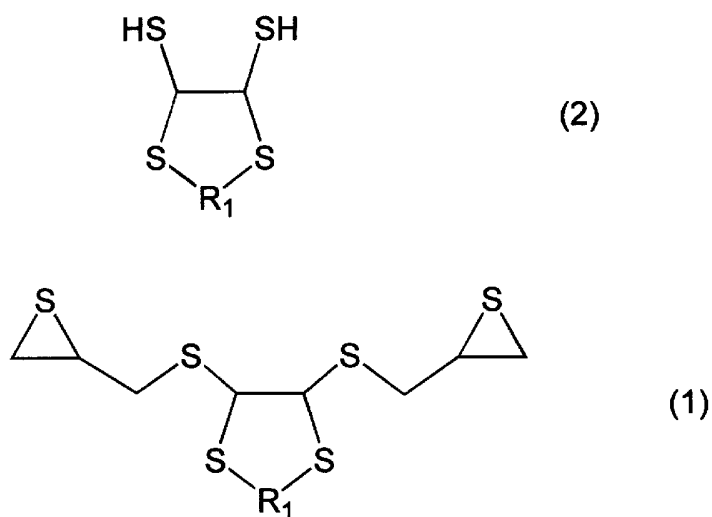
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、エピチオ基を含む特定構造の環状スルフィド化合物を必須モノマー成分として用いて得られた重合体が屈折率及びアッペ数が高く、かつ耐熱性、透明性にも優れる光学製品を提供

できることを見出し、本発明の環状スルフィド化合物の製造方法を完成させた。

すなわち、本発明は、下記一般式(2)で表されるチオール化合物を出発原料とする下記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物の製造方法を提供する。

[0011] [化1]

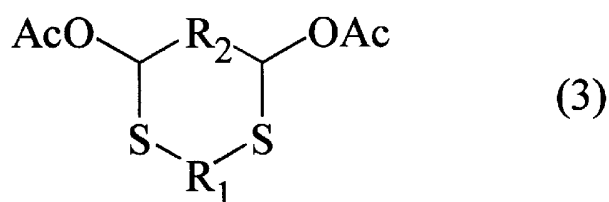


[0012] (式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。)

[0013] また、本発明者等は、アシルオキシ化合物を製造する際に、ジチオアシルオキシ化合物とジアルデヒド化合物とを反応させることにより前記の目的を達成しうることを見出し、本発明のアシルオキシ化合物の製造方法を完成させた。

すなわち、本発明は、ジチオアシルオキシ化合物とジアルデヒド化合物とを反応させる下記一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物の製造方法を提供する。

[0014] [化2]

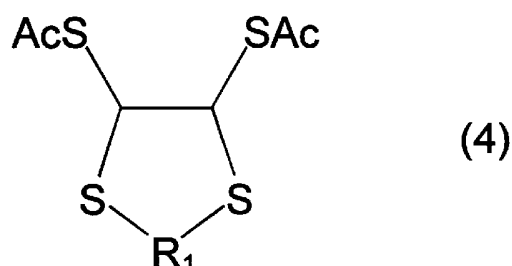


[0015] (式中、 R_2 は、単結合、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。 R_1 は、前記と同じである。Acはアシル基である。)

[0016] また、本発明者等は、チオエステル化合物を製造する際に、反応溶媒としてエーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種類を用いることにより前記の目的を達成することを見出し、本発明のチオエステル化合物の製造方法を完成させた。

すなわち、本発明は、エステル化合物のチオエステル化反応により、下記一般式(4)で表されるチオエステル化合物を製造する際に、反応溶媒としてエーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種類を用いるチオエステル化合物の製造方法を提供する。

[0017] [化3]



(式中、 R_1 及びAcは、前記と同じである。)

[0018] また、本発明者等は、チオール化合物を製造する際に、塩基性物質を用いることにより前記の目的を達成することを見出し、本発明のチオール化合物の製造方法を完成させた。

すなわち、本発明は、チオエステル化合物の加水分解反応により、上記一般式(2)で表されるチオール化合物を製造する際に、塩基性物質を用いるチオール化合物の製造方法を提供する。

[0019] また、本発明者等は、チオール化合物を精製する際に、塩基性溶液を加えてチオール塩を生成し、精製溶媒を加えて結晶化させることにより前記の目的を達成することを見出し、本発明のチオール化合物の精製方法を完成させた。

すなわち、本発明は、上記一般式(2)で表されるチオール化合物を精製する際に、

塩基性溶液を加えてチオール塩を生成し、精製溶媒を加えて結晶化させて不純物及び／又は着色物質を取り除くチオール化合物の精製方法を提供する。

発明の効果

[0020] 本発明の環状スルフィド化合物の製造方法は、一般式(2)で表されるチオール化合物を出発原料とすることにより一般式(1)で表される環状スルフィド化合物を効率良く製造できる。

本発明のアシルオキシ化合物の製造方法によると、従来の製造方法に比べアシルオキシ化合物の製造工程を短縮できる。

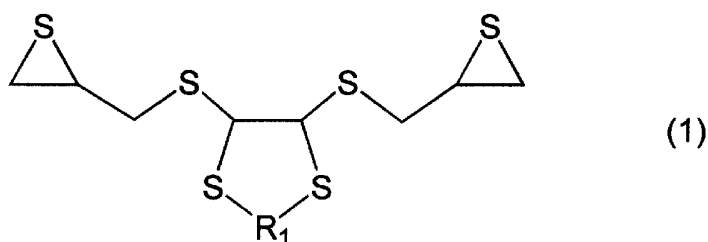
本発明のチオエステル化合物の製造方法は、高収率、かつ著しい着色のないチオエステル化合物を製造する方法として好適である。

本発明のチオール化合物の製造方法は、高純度及び高収率なチオール化合物を製造する方法として好適であり、本発明のチオール化合物の精製方法は、高純度となり、かつ着色が低減されるチオール化合物の精製方法として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明で製造方法により得られる環状スルフィド化合物は、下記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物であり、二つのイオウ原子を含む環状構造の隣り合う炭素原子に二つのエピチオプロピルチア基が結合したものである。

[化4]



[0022] 一般式(1)において、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。

前記 R_1 のアルカン残基としては、例えば、メタン残基、エタン残基、*n*-プロパン残基、*i*-プロパン残基等が挙げられ、メタン残基、エタン残基等が好ましい。

前記 R_1 のシクロアルカン残基としては、例えば、シクロブタン残基、シクロペンタン残基、シクロヘキサン残基等が挙げられ、シクロペンタン残基、シクロヘキサン残基等が好ましい。

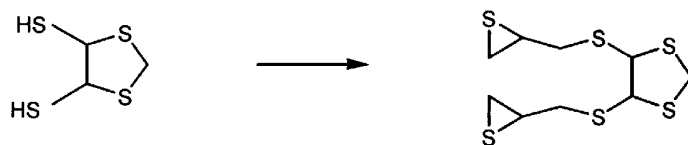
前記 R_1 のヘテロ環式化合物残基としては、特にヘテロ原子が硫黄原子であるものが好ましく、例えば、1, 3-ジチオラン残基、1, 3-ジチアン残基、1, 4-ジチアン残基等が挙げられ、1, 3-ジチオラン残基、1, 4-ジチアン残基等が好ましい。

前記 R_1 の芳香族化合物残基としては、例えば、ベンゼン環残基、ナフタレン環残基等が挙げられ、ベンゼン環残基等が好ましい。

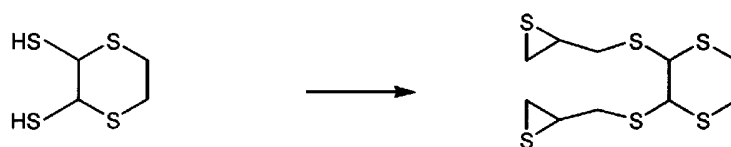
また、これらの各残基の置換基としては、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基等が挙げられる。

[0023] 前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物のうち、特に好適なものとしては、下式における左側のチオール化合物から合成される右側の化合物、すなわち、4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオラン、2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ジチアン、3, 4-ビスエピチオプロピルチア-ビスシクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ベンゾジチアンが挙げられる。

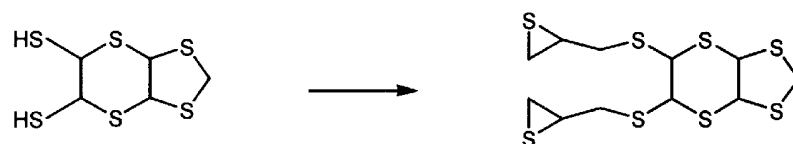
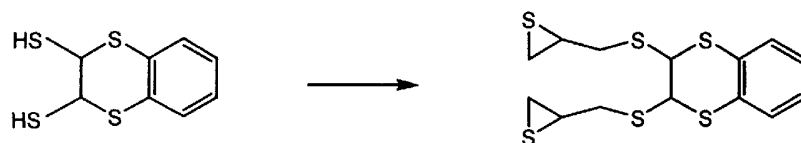
[0024] [化5]



4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオラン



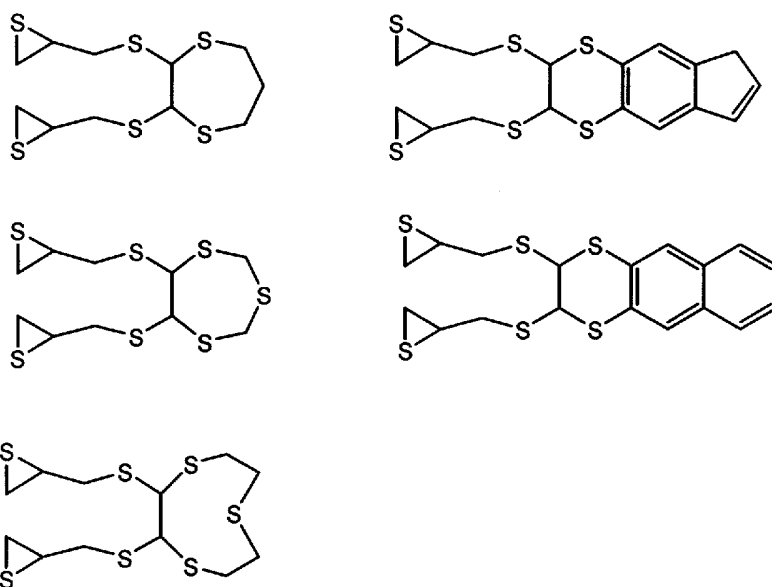
2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ジチアン

3, 4-ビスエピチオプロピルチア-ビスクロ [4.3.0] -
2, 5, 7, 9-テトラチアノナン

2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ベンゾジチアン

[0025] 上記の他、前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物としては下式で表される化合物が挙げられる。

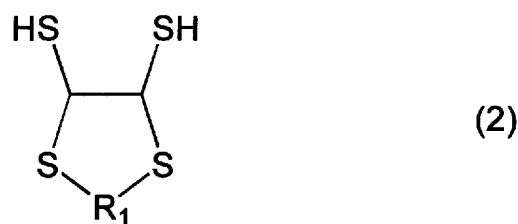
[化6]



[0026] 前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物は原子屈折の高いイオウ原子を高い割合で含有しておりこの環状スルフィド化合物を用いて得られた重合体の屈折率を大きく高める。また、下記一般式(2)の官能基である末端チオール基は重合体主鎖への硫黄原子の導入に寄与するため、この環状スルフィド化合物を用いて得られた重合体の屈折率をさらに高める。通常、アモルファス材料のアッベ数はその屈折率の増加とともに減少する傾向にある。イオウを高い割合で含有するポリマーの場合、イオウの電子共鳴が顕著となりアッベ数の大きな低下がよく観測されるが、このスルフィド化合物ではそのようなことがない。屈折率増加の別の要因として分子容の減少が挙げられ、ポリマーの場合、高い架橋密度や強い分子間力によりそれが発現される。前記一般式(1)の環状スルフィド化合物は複数の重合官能基を有しており、その重合体は特に前者の効果により屈折率が高められる。

[0027] 本発明の前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物の製造方法は、下記一般式(2)で表されるチオール化合物を出発原料として前記一般式(1)で表されるスルフィド化合物を製造する方法であり、エピクロロヒドリンに代表されるエピハロヒドリンとを反応させ、その後、エポキシ基をエピスルフィド化すると好ましい。

[0028] [化7]



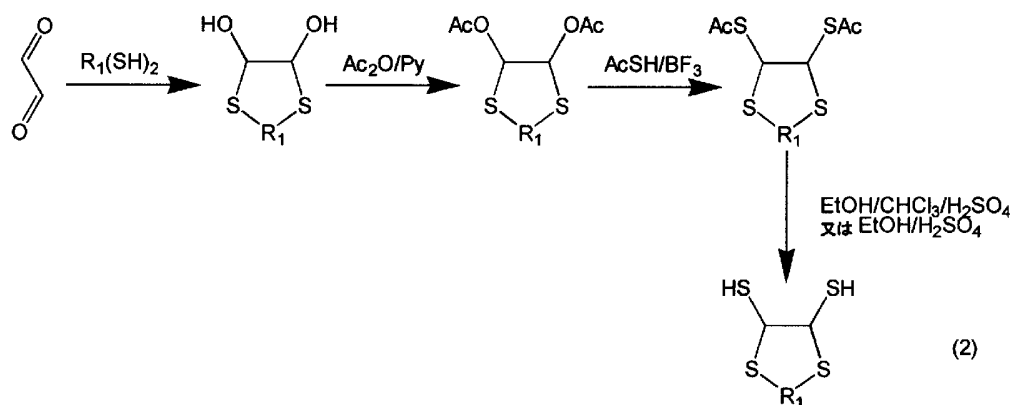
(式中、 R_1 は前記と同じである。)

[0029] より具体的には、以下の手順で製造されるのが好ましい。

(1)チオール化合物の合成

前記一般式(2)で表されるチオール化合物の合成法としては、特願2003-192604号記載の方法と同様に以下の方法が好ましく用いられる。

[化8]



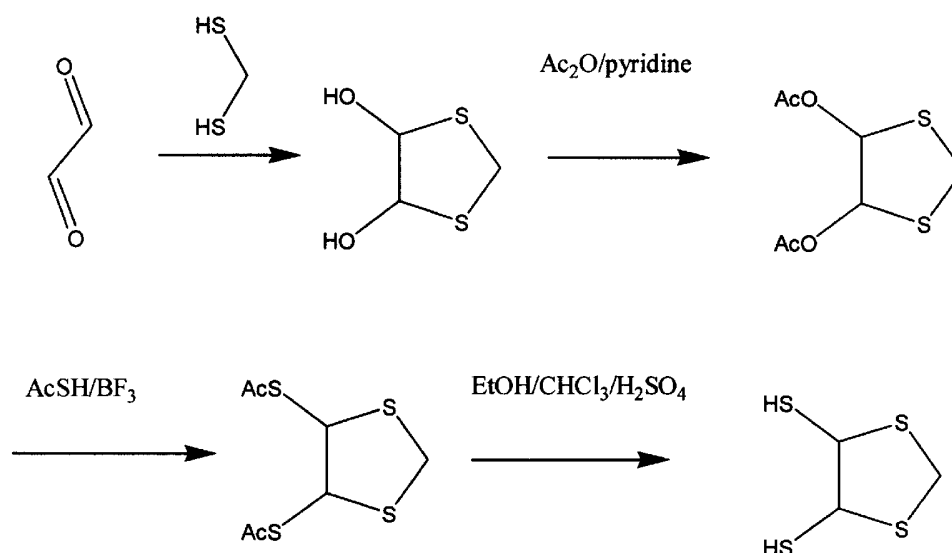
この反応式において、Acはアシル基(例えば、 $\text{CH}_3\text{CO}-$)、Pyはピリジン、Etはエチル基である。

[0030] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物としては、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、2, 3-ジメルカプト-1, 4-ベンゾジチアン等が挙げられ、これらの化合物は、メルカプト基についてシス-、トランス-異性体を有する場合がある。

[0031] 前記チオール化合物の代表的な製造法として、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチ

オランの合成を例として以下スキームに記す。下記反応式においては、Acは CH_3CO であり、Pyはピリジン、Etはエチル基である。

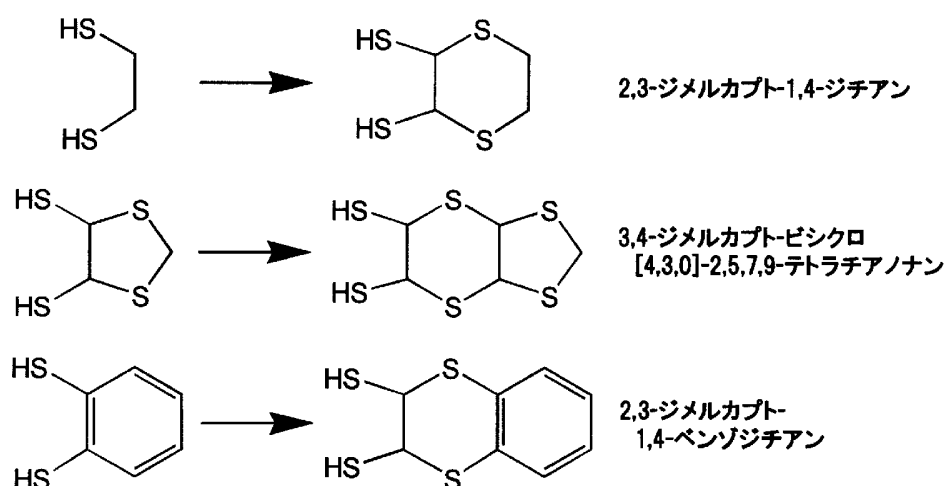
[化9]



[0032] この製造工程においては、まずグリオキサール水溶液にメタンジチオールを水浴で冷しながら0.5～5時間攪拌して反応させる。反応が終わった後、水を除去して4, 5ージヒドロキシー1, 3ージチオランの白色結晶を得る。得られた4, 5ージヒドロキシー1, 3ージチオランを氷浴で冷しながら、ピリジン中で無水酢酸と反応させることにより、4, 5ージアセトキシー1, 3ージチオランの白色粉末を得る。4, 5ージアセトキシー1, 3ージチオランの粉末をチオ酢酸中に溶かし、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ 、p-トルエンスルホン酸等を触媒とし、氷浴で冷しながら反応させることにより、4, 5ージチオアセトキシー1, 3ージチオランの淡黄色のオイルを得る。次にエタノールとクロロホルムの混合溶媒中で濃硫酸を用い、室温～70℃で2～20時間反応させることにより、目的物の4, 5ージメルカプトー1, 3ージチオランを得ることができる。

[0033] 上記スキームに示すジメルカプトメタンの代わりに、下式における左側の化合物を用いて同様の操作を行えば、その右側のチオール化合物を得ることができる。

[化10]

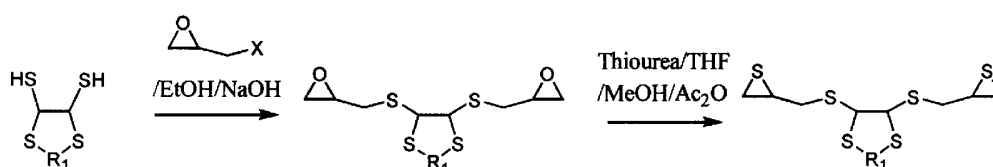


[0034] (2)チオール化合物からスルフィド化合物の合成

前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物は、前記一般式(2)で表されるチオール化合物を用いて、例えば以下の方法により製造されると好ましい。

すなわち、一般式(2)に示したチオール化合物をアルカリ存在下において、エピハロヒドリンと反応させた後、チオ尿素により、エポキシをエピスルフィド化させることにより、一般式(1)の環状スルフィド化合物を製造することができる。

[0035] [化11]



※Xはハロゲン原子(例えば、フッ素、臭素、塩素、ヨウ素原子等)、Acはアシル基(例えば、 $\text{CH}_3\text{CO}-$)、Etはエチル基、Meはメチル基である。

[0036] 上記製造方法は、一般式(2)で表されるチオール化合物とエピハロヒドリン(例えばエピクロロヒドリン)を1～50%アルカリ(例えば水酸化ナトリウム)溶液(溶媒は例えばエタノール)中にて $-10\sim 30^\circ\text{C}$ で5～24時間反応させて脱ハロゲン水素化した後、チオ尿素(もしくはチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム等)と溶媒(例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノール)中にて $-10\sim 30^\circ\text{C}$ で5～24時間反応させた後、加水分解塩基(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム

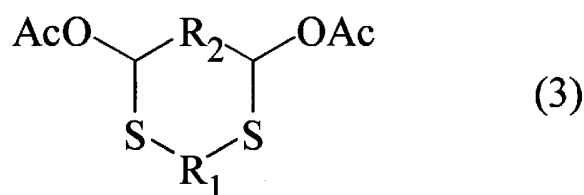
、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム)を加えることにより、エピスルフィド化反応させることにより一般式(1)で表されるスルフィド化合物が製造される。

[0037] 本発明の製造方法により得られた一般式(1)で表される環状スルフィド化合物は、光学製品の原料として有用であり、一種又は二種以上を組み合わせ用いて重合体とし、光学製品とすることができる。この光学製品は、一般式(1)で表される環状スルフィド化合物を10～100重量%含有すると好ましく、50～100重量%含有するとさらに好ましい。さらに、この環状スルフィド化合物を必須モノマー成分として得られる重合体の物性などを適宜改良するための任意成分として、(i)エピスルフィド化合物、(ii)エポキシ化合物、チオウレタン原料である(iii)ポリイソ(チオ)シアネートと(iv)ポリチオール混合物、ポリチオール及び(v)単独重合可能なビニルモノマーなどを適宜配合して重合性組成物とすることにより、屈折率、アッベ数、耐熱性、耐候性、透明性等を更に改善することができる。なお、ポリイソ(チオ)シアネートは、ポリイソシアネートとポリイソチオシアネートの両者を意味する。

このようにして得られた光学製品の用途は限定されない。ここで、光学製品としては、例えば、プラスチックレンズ、光ファイバー、情報記録用基板、赤外線吸収フィルター、着色フィルターなどが挙げられ、プラスチックレンズとして特に好ましく用いられる。

[0038] 本発明のアシルオキシ化合物の製造方法は、前記一般式(2)のチオール化合物の合成工程において、中間体であるアシルオキシ化合物としても用いることができる。下記一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物の製造方法であって、ジチオアシルオキシ化合物とジアルデヒド化合物とを反応させて製造する。

[0039] [化12]



[0040] 一般式(3)において、 R_2 は、単結合、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7の

シクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。 R_1 は、前記と同じである。Acはアシル基である。

前記 R_2 及び R_1 示す各基の具体例及び置換基の例としては、前記一般式(1)の R_1 で挙げたものと同様の例が挙げられる。

前記Acのアシル基としては、例えば、アセチル基、エタノニル基、プロピオニル基、 n -ブチリル基等が挙げられ、アセチル基、エタノニル基が好ましい。

[0041] 本発明で製造する一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物としては、例えば、4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジアセトキシ-1, 4-ジチアン、3, 4-ジアセトキシ-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジアセトキシ-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、2, 3-ジアセトキシ-1, 4-ベンゾジチアン、2, 4-ジアセトキシ-1, 5-ジチアン、3, 5-ジアセトキシ-ビスクロ[5. 3. 0]-2, 6, 8, 10-テトラチアデカン、3, 5-ジアセトキシ-ビスクロ[5. 4. 0]-2, 6, 8, 11-テトラチアウンデカン、2, 4-ジアセトキシ-1, 5-ベンゾジヘプタン、4, 5-ジエチロキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジエチロキシ-1, 4-ジチアン、4, 5-ジベンゾイロキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジベンゾイロキシ-1, 4-ジチアン、4, 5-ジシクロヘキシロキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジシクロヘキシロキシ-1, 4-ジチアン等が挙げられ、これらの化合物は、アセチル基等のアシルオキシ基についてシス-、トランス-異性体を有する場合がある。

[0042] 本発明の製造方法で用いるジチオアシルオキシ化合物としては、例えば、ジチオアセトキシメタン、1, 1-ジチオアセトキシエタン、1, 2-ジチオアセトキシエタン、1, 1-ジチオアセトキシプロパン、2, 2-ジチオアセトキシプロパン、1, 1-ジチオアセトキシブタン、2, 2-ジチオアセトキシブタン、1, 1-ジチオアセトキシ-2-メチルプロパン、1, 1-ジチオアセトキシシクロペンタン、1, 1-ジチオアセトキシシクロヘキサン、ジチオエチロキシメタン、1, 2-ジチオエチロキシエタン、ジチオベンゾイロキシメタン、1, 2-ジチオベンゾイロキシエタン、ジチオシクロヘキシロキシメタン、1, 2-ジチオシクロヘキシロキシエタン等が挙げられ、ジチオアセトキシメタン、1, 2-ジチオアセトキシエタン等が好ましい。

[0043] 本発明のアシルオキシ化合物の製造方法で用いるジアルデヒド化合物としては、例えば、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド等が挙げられ、グリオキサールが好ましい。

[0044] 本発明においては、一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物を製造する際に、少なくとも1種類の塩基性化合物の存在下で反応させると好ましく、少なくとも1種類の有機溶媒及び／又は相間移動触媒の存在下で反応させると好ましい。また、少なくとも1種類の塩基性化合物、並びに少なくとも1種類の有機溶媒及び／又は相間移動触媒の存在下で反応させても好ましい。

[0045] 前記塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン等のアミンが挙げられ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。

[0046] 前記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酪酸エチル、酢酸ブチル等のエステルが挙げられ、メタノール、アセトンが好ましい。

なお、前記相間移動触媒を使用する場合は、有機溶媒を使用してもしなくても良い。

[0047] 前記相間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムクロリド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムクロリド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトラデシルアンモニウムクロリド、テトラデシルアンモニウムブロミド、テトラオクタデシルアンモニウムクロリド、テトラオクタデシルアンモニウムブロミド、テトラベンジルアンモニウムクロリド、テトラベンジルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブ

ロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルホスフォニウムクロリド、テトラメチルホスフォニウムブロミド、テトラエチルホスフォニウムクロリド、テトラエチルホスフォニウムブロミド、テトラプロピルホスフォニウムクロリド、テトラプロピルホスフォニウムブロミド、テトラブチルホスフォニウムクロリド、テトラブチルホスフォニウムブロミド、テトラペンチルホスフォニウムクロリド、テトラペンチルホスフォニウムブロミド、テトラオクチルホスフォニウムクロリド、テトラオクチルホスフォニウムブロミド、テトラドデシルホスフォニウムクロリド、テトラドデシルホスフォニウムブロミド、テトラオクタデシルホスフォニウムクロリド、テトラオクタデシルホスフォニウムブロミド、テトラベンジルホスフォニウムクロリド、テトラベンジルホスフォニウムブロミド、ベンジルトリメチルホスフォニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスフォニウムブロミド、ベンジルトリエチルホスフォニウムクロリド、ベンジルトリエチルホスフォニウムブロミド、ベンジルトリブチルホスフォニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスフォニウムブロミド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド等が挙げられ、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルホスフォニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドが好ましい。

[0048] 本発明のアシルオキシ化合物の製造方法は、例えば以下のようにして実施される。すなわち、先ず、ジチオアシルオキシ化合物に有機溶媒、さらにグリオキサール水溶液を加え、これに炭酸ナトリウム等の塩基性水溶液を滴下する。その後、テトラブチルホスフォニウムブロミド等の相間移動触媒を加え、反応させることにより、アシルオキシ化合物を得ることができる。

さらに具体的には以下のようにして行えばよい。例えば、ジチオアシルオキシ化合物として、ジチオアセトキシメタンを溶媒、例えば、メタノールをジチオアセトキシメタンのグラム重量に対して通常0～5倍ml体積量、好ましくは0～1.5倍ml体積量に溶解し、これにグリオキサール40質量%水溶液を通常1～8倍当量、好ましくは、1～3倍当量を滴下する。その後、相間移動触媒、例えば、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドをチオアセチル官能基に対し通常0～200モル%、好ましくは1～50モル%を加えた後、0～80℃、好ましくは10℃～40℃で、塩基性水溶液、例えば、炭酸

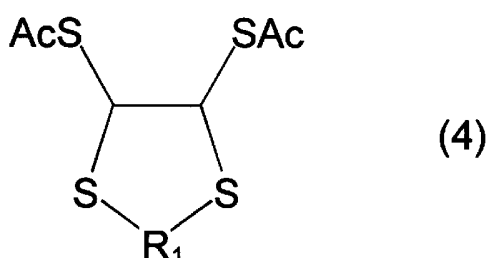
ナトリウム0.1～20質量%水溶液、好ましくは、15～20質量%水溶液をチオアセチル官能基に対し通常0.5～30モル%、好ましくは5～20モル%を1～10時間、好ましくは1～5時間かけて滴下し、滴下終了後、0～80℃、好ましくは10℃～40℃で、1～72時間、好ましくは2～24時間、攪拌する。次いで、該反応混合物を場合により酢酸エチル等で抽出、水洗、有機層を乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランを得る。

[0049] 上記製造方法により、4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1,3-ジチオラン、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランの混合物が得られた場合は、その混合物を室温もしくは氷浴で冷しながら、ピリジン中で無水酢酸と反応させればよい。加えるピリジン及び無水酢酸の量はNMRピークから4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1,3-ジチオラン、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランの存在比率を求め、ヒドロキシ基1モルに対し、通常各1～5モル、好ましくは1～2モル加えればよい。

[0050] 本発明の製造方法により得られるアシルオキシ化合物は、レンズに用いられる高屈折率レンズ用ポリマー合成用モノマーとなるチオールの中間体もしくは原料として用いると好ましい。このチオールを合成する場合には、公知の方法に準じて合成すればよい。具体的には、例えば、4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランを合成する場合には、4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの粉末を直接、チオ酢酸中に溶かし、ボロントリフルオロライド、p-トルエンスルホン酸等を触媒とし、氷浴で冷しながら直接滴下、反応させることにより、4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランのオイルを得ることができる。4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランをエタノールとクロロホルムの混合溶媒中で濃硫酸を用い、室温～70℃で2～20時間反応させることにより、目的物の4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランを得る。

[0051] 本発明のチオエステル化合物の製造方法は、前記一般式(2)のチオール化合物の合成工程において、中間体であるチオエステル化合物としても用いることができるチオエステル化合物の製造方法であって、エステル化合物のチオエステル化反応により、下記一般式(4)で表されるチオエステル化合物を製造する際に、反応溶媒としてエーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種類を用いて製造する。

[0052] [化13]



[0053] 一般式(4)において、 R_1 及びAcは、前記一般式(3)と同じであり、各基の具体例及び置換基の例としても同様の例が挙げられる。

本発明で製造する一般式(4)で表されるチオエステル化合物としては、例えば、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジチオアセトキシ-1, 4-ジチアン、3, 4-ジチオアセトキシ-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジチオアセトキシ-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、2, 3-ジチオアセトキシ-1, 4-ベンゾジチアン等が挙げられ、これらの化合物は、チオエステル基についてシス-、トランス-異性体を有する場合がある。

[0054] 本発明の製造方法で用いる反応溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル、酢酸エチル、酪酸エチル、酢酸ブチル等のエステルが挙げられ、ジエチルエーテル、酢酸エチルが好ましい。

[0055] 本発明のチオエステル化合物の製造方法は、例えば以下のようにして実施される。
すなわち、先ず、エステル化合物を前記溶媒に溶解し、これにチオ酢酸等のチオカルボン酸を滴下する。ボロントリフルオロライド、p-トルエンスルホン酸等を触媒とし、氷浴で冷しながら滴下、反応させることにより、チオエステル化合物を得ることができる。

さらに具体的には以下のようにして行えばよい。例えば、エステル化合物として、4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランを溶媒、例えば、酢酸エチルを4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランのグラム重量に対して通常0. 25~5倍ml体積量、好ましくは0. 5~1. 5倍ml体積量に溶解し、これにチオ酢酸を通常1~2倍当量、好ましくは、1~1. 4倍当量を滴下する。その後、通常-20~20℃、好ましくは-5℃~5℃で、触媒、例えば、ボロントリフルオロライドをエステル官能基に対し通常0. 5~30モル

%、好ましくは5～20モル%滴下し、滴下終了後、通常－20～30℃、好ましくは5～25℃で、通常3～72時間、好ましくは8～24時間、攪拌する。次いで、該反応混合物を20%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランを得る。

[0056] 本発明の製造方法により得られるチオエステル化合物は、レンズに用いられる高屈折率レンズ用ポリマー合成用モノマーとなるチオールの中間体もしくは原料として用いると好ましい。このチオールを合成する場合には、公知の方法に準じて合成すればよい。具体的には、例えば、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランを合成する場合には、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランをエタノールとクロロホルムの混合溶媒中で濃硫酸を用い、室温～70℃で2～20時間反応させることにより、目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランを得る。

[0057] 本発明のチオール化合物の製造方法は、チオエステル化合物の加水分解反応により、前記一般式(2)で表されるチオール化合物を製造する際に、塩基性物質を用いて製造する。

前記塩基性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の水酸化物、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン等が挙げられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましい。使用する塩基性物質の濃度は、反応物中に存在するチオエステル基1モル当量に対して通常0.5～8モルであり、0.8～3モルが好ましい。塩基性物質は、水やエタノール等の有機溶媒に溶解させ塩基性溶液にしてから滴下するのが好ましく、溶媒量は通常100～10000mlであり、200～1000mlが好ましい。

[0058] 本発明においては、チオール化合物を製造する際に、前記塩基性物質に加えて、生成収率の向上のために反応溶媒を使用することが好ましい。

この反応溶媒としてし、例えば、水、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、アセトン、ブタノン、2-ブタノン等のケトン、アセトニトリル等が挙げられ、水、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル等が好ましい。

前記反応溶媒はこれらの溶媒を少なくとも1種類以上選択すればよく、例えば、水／メタノール、水／エタノール、水／ジエチルエーテル、水／アセトン、エタノール／ジエチルエーテル、エタノール／アセトン、水／エタノール／ジエチルエーテル等の混合溶媒が挙げられ、水／エタノール、エタノール／ジエチルエーテル、水／エタノール／ジエチルエーテルの混合溶媒が好ましい。使用する溶媒量は反応物1モルに対して通常50～10000mlであり、100～2000mlが好ましい。

[0059] 本発明においては、反応終了後、通常、チオール生成のために塩酸、硫酸等の酸性水溶液で中和する。酸性水溶液の濃度は1～30%、5～20%が好ましく、pHを5～8、好ましくは5.5～7となるように通常－20～20℃、好ましくは－10～5℃で冷却しながら滴下するのが好ましい。滴下終了後、熟成のため温度を保ちながら、通常10～120分、好ましくは30～60分攪拌するとよい。

[0060] 本発明のチオール化合物の製造方法は、例えば以下のようにして実施される。

すなわち、先ず、チオエステル化合物を反応溶媒に溶解し、冷却しながら塩基性溶液を滴下し、反応させた後、酸性水溶液で中和することにより、チオール化合物を得ることができる。

さらに具体的には以下のようにして行えばよい。例えば、チオエステル化合物として、4, 5－ジチオアセトキシ－1, 3－ジチオランを1モルに対し、反応溶媒として、例えば、通常50～5000ml、好ましくは100～2000mlのエタノール／ジエチルエーテル混合溶液(溶媒比は通常1:20～20:1、好ましくは1:5～5:1)に溶解し、通常－20～20℃、好ましくは－10～5℃に冷却し、塩基性水溶液、例えば、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウムは通常0.8～3モル、好ましくは0.9～1.5モル、濃度は通常0.1～8モル／リットル好ましくは0.5～6モル／リットル)を温度を維持しながら滴下する。滴下終了後、通常1～5時間、好ましくは1～3時間攪拌する。反応終了後に酸性水溶液、例えば通常1～50%、好ましくは10～30%硫酸水溶液を加え、pHを通常5～8、好ましくは5.5～7にする。中和終了後、ジクロロメタン等の有機溶媒で抽出した後、水洗を十分繰り返し、乾燥させた後溶媒を除去し、蒸留することにより、4, 5－ジメルカプト－1, 3－ジチオランを得る。

[0061] 本発明の製造方法により得られるチオール化合物は、レンズに用いられる高屈折

率レンズ用ポリマー合成用モノマーの中間体もしくは原料として用いると好ましく、レンズモノマーとなる環状ジスルフィドを合成する場合には、公知の方法に準じて合成すればよい。具体的には、例えば、4, 5-ビスエピチオプロピルジチア-1, 3-ジチオランを合成する場合には、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランとS-置換スルフェニル-0-メトキシチオカーボネートとの混合物を室温にて12時間攪拌し、生成した硫化カルボニルとメタノールを減圧下において除去することにより、目的物を得る。

- [0062] 本発明のチオール化合物の精製方法は、前記一般式(2)で表されるチオール化合物を精製する際に、塩基性溶液を加えてチオール塩を生成し、精製溶媒を加えて結晶化させて不純物及び／又は着色物質を取り除く。

本発明の精製方法で用いる塩基性溶液は、塩基性物質を水又は有機溶媒に溶解した溶液であると好ましい。

前記塩基性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等の水酸化物、アンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン等が挙げられ、水酸化カリウム等が好ましい。使用する塩基濃度は反応物中に存在するチオール基1モル当量に対して0.5～8モル、0.9～2モルが好ましい。塩基性物質は、水やエタノール等の有機溶媒に溶解させてから滴下するのが好ましく、溶媒量は通常100～10000ml、200～1000mlが好ましい。

- [0063] 本発明の精製方法で用いる精製溶媒としては、水と混和する水溶性溶媒であると好ましく、水溶性有機溶媒であるとさらに好ましく、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル、アセトン、ブタノン、2-ブタノン等のケトン、アセトニトリル等が挙げられ、メタノール、エタノール等が好ましい。前記精製溶媒は、上記溶媒を少なくとも1種類以上選択すればよく、例えば、エタノール／アセトン等の混合溶媒でもよい。

- [0064] 精製終了後、チオール化合物を塩酸、硫酸等の酸性水溶液で中和すると好ましい。酸性水溶液の濃度は、通常1～30%、好ましくは5～20%であり、pHを通常5～8

、好ましくは5. 5～7となるように冷却しながら滴下するのが好ましい。

[0065] 本発明の精製方法は、例えば、以下のようにして実施される。

すなわち、まず、粗チオール化合物を冷却しながら塩基性溶液を滴下し、反応させた後、精製溶媒を加え、沈殿物を生じさせる。沈殿物を回収した後、水に溶解後、冷却しながら酸性水溶液で中和することにより、精製チオール化合物を得ることができる。

さらに具体的には以下のようにして行えばよい。例えば、チオール化合物として、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランを1モルに対し、塩基性溶液として、例えば、通常1～40%、好ましくは10～30%の水酸化カリウム水溶液50～2000ml、好ましくは100～600mlに溶解し、通常-20～20℃、好ましくは-10～0℃に冷却し、有機溶媒、例えば、エタノール50～2000ml、好ましくは100～600mlを加え、ジカリウム-1, 3-ジチオラン-4, 5-ジチオラートを析出させる。沈殿物を回収し、水50～2000ml、好ましくは100～600mlを加え、塩を溶解した後、エタノールを加える。この操作を1～5回繰り返した後、ジカリウム-1, 3-ジチオラン-4, 5-ジチオラートの沈殿物を酸性水溶液、例えば通常1～50%、好ましくは10～30%硫酸水溶液を加え、pHを通常5～8、好ましくは5. 5～7にする。中和終了後、有機層を回収した後、水洗を十分繰り返し、乾燥させることにより、着色のない4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランを得る。

[0066] 本発明の精製方法により得られるチオール化合物は、レンズに用いられる高屈折率レンズ用ポリマー合成用モノマーの中間体もしくは原料として用いると好ましく、レンズモノマーとなる環状ジスルフィドを合成する場合には、公知の方法に準じて合成すればよい。具体的には、例えば、4, 5-ビスエピチオプロピルジチア-1, 3-ジチオランを合成する場合には、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランとS-置換スルフェニル-O-メトキシチオカーボネートとの混合物を室温にて12時間攪拌し、生成した硫化カルボニルとメタノールを減圧下において除去することにより、目的物を得る。

実施例

[0067] 本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって

なんら限定されるものではない。

以下に、本発明の環状スルフィド化合物の製造方法の実施例1、応用例1及び応用比較例1～3を説明する。なお、実施例1で得られた化合物の物性及び応用例1、応用比較例1～3で得られた重合体からなる光学製品の物性は、以下に示す方法にしたがって測定した。

<環状スルフィド化合物の物性>

屈折率(n_D)、アッベ数(ν_D): カルニュー社製精密屈折率計KPR-200を用いて25℃にて測定した。

<重合体の物性>

(a) 屈折率(n_D)、アッベ数(ν_D): 上記と同様にして測定した。

(b) 外 観: 肉眼により得られた重合体の透明性を観察した。

(c) 耐熱性: リガク社製TMA装置により直径0.5mmのピンを用いて、98mN(10gf)の荷重でTMA測定を行ない、10℃/分の昇温で得られたチャートのピーク温度により評価した。

[0068] 実施例1 (4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオランの合成)

(1) 4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランの合成

グリオキサールの40重量%水溶液(18.1g、0.124mol)にメタンジチオール(9.98g、0.124mol)を水浴で冷しながら1時間攪拌反応させた。反応が終わった後、水を除去すると4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランが白い結晶で得られた(17.5g)。得られた4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランを精製せずに後の工程に用いた。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 5.62[2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{S}-$], 4.02(2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 2.36(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, $-\text{OH}$)

(2) 4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成

前記(1)の工程で得られた4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオラン(17.5g)とピリジン(20ml)中に氷浴で冷しながら無水酢酸(27.9g、10%過剰)を1時間かけて滴

下した。攪拌しながらさらに1時間反応させた。室温で減圧蒸留により大部分のピリジンと酢酸を除去したのち、氷とジクロロメタン(40ml)を加え、相分離させた。5重量%の硫酸水溶液で洗いピリジンを完全に除去した。その後、純水でジクロロメタン溶液を数回洗い、硫酸マグネシウムを加え乾燥させた。ジクロロメタンを蒸留で除去することにより、4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの白色粉末(28g)を得た。得られた4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの白色粉末を精製せずに後工程に用いた。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 6.48[2H, s, $-\text{CH}(\text{OAc})\text{S}-$], 4.11(2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 2.12(6H, s, CH_3COO)

[0069] (3) 4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成

前記(2)の工程で得られた4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの白色粉末(12.79g, 57.5mmol)をチオ酢酸(11.8g, 0.155mol, 35%過剰)中に溶かし、氷浴で冷しながら BF_3 エーテル溶液(0.45ml)をゆっくり加えた。氷温で3時間反応した後室温でさらに8時間攪拌した。反応液に40mlのジクロロメタンを加え、20重量%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの淡黄色のオイルを(13.2g, 収率90.4%)得た。得られた4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランを精製せずに次の工程に用いた。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 5.41[2H, s, $-\text{CH}(\text{SAC})\text{S}-$], 4.09(2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 2.35(6H, s, CH_3COS)

(4) 4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの合成

前記(3)の工程で得られた4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオラン(13.2g, 51.9mmol)をエタノール(30ml)とクロロホルム(30ml)の混合溶媒中98重量%の濃硫酸(1.44g)を用い、60°Cで25時間反応させた。得られた反応液を純水で洗って中性にした後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を除去し、蒸留することにより、目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランのシス-とトランス-の異性体の混合物を(4.27g, 収率48.3%)得た。沸点は、78~80°C/0.67Paであった。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 4.59–4.64[2H, m, $-\text{CH}(\text{SH})\text{S}-$], 4.09(2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 2.60–2.65(6H, m, SH)

[0070] (5) 4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオランの合成

(i) 4, 5-ビスグリシジルチア-1, 3-ジチオランの合成

前記(4)工程で得られた4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン(64.31g, 0.3776mol)と、エピクロヒドリン(69.88g, 0.7552mol)をエタノール(120ml)に加え、 -2°C に冷却した。この混合物に33重量%水酸化ナトリウム(1.62g)水溶液を3時間かけて滴下し、この反応混合物を1時間攪拌した。この後、室温に放置し、3時間更に攪拌し、0度に冷却した。12.5重量%水酸化ナトリウム水溶液(250g, 0.7812mol)を反応混合物に1時間かけて滴下し、4時間攪拌した。この後、室温に放置し、10時間更に攪拌し、蒸留水100mlを加え、ジクロロメタン80mlで抽出した。この抽出操作を3回繰り返した後、反応混合物を中性になるまで水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を溜去すると、4, 5-ビスグリシジルチア-1, 3-ジチオラン(105g, 収率98.5%)を得た。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 4.90–5.05(2H, m, $-\text{CHS}-$), 4.05(2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 3.10–3.30(2H, m, $-\text{CHO}-$), 2.60–2.80(8H, m, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{SCH}_2-$)

(ii) 4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオランの合成

4, 5-ビスグリシジルチア-1, 3-ジチオラン(105g, 0.372mol)と、チオ尿素(56.6g, 0.746mol)をテトラヒドロフラン(130ml)、メタノール(450ml)混合溶媒に加え、無水酢酸(20g)を加え、24時間攪拌した。この後、10重量%炭酸ナトリウム水溶液(200ml)を加え、よく攪拌した後、ジクロロメタン250mlで抽出した。この抽出操作を3回繰り返した後、反応混合物を中性になるまで水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を溜去し、カラム精製することにより、目的物(59.7g, 51%)を得た。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) の分析結果を以下に示す。

δ : 4.88–4.93 (2H, m, $-\text{CHS}-$)、4.08 (2H, s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$)、3.10–3.25 (4H, m, $-\text{CHO}-$)、2.80–3.00 (2H, m, thiirane-CH)、2.58–2.63 (2H, m, thiirane- CH_2)、2.31 (2H, d, $J=5.4\text{Hz}$, thiirane-CH)

この化合物の屈折率(n_D)は1.698、アッベ数(ν_D)は32.6であった。

[0071] 応用例1 (重合体からなる光学製品の製造)

実施例1で得られた4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオラン0.05モルと重合触媒であるジシクロヘキシルメチルアミン 5×10^{-5} モルの混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成型用ガラス型に注入し、 50°C で10時間、その後 60°C で5時間、さらに 120°C で3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から分かるように、得られた重合体は、透明で、屈折率(n_D)は1.75、アッベ数(ν_D)も33と、高屈折率、低分散であり、耐熱性(91°C)に優れたものであった。従って、得られた重合体は光学製品として好適であった。

[0072] 応用比較例1 (重合体からなる光学製品の製造)

表1に示すようにペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート(RM1)0.1モル、 m -キシリレンジイソシアネート(RM2)0.2モル及びジブチルスズジクロライド 1.0×10^{-4} モルの混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成型用ガラス型に注入し、 50°C で10時間、その後 60°C で5時間、さらに 120°C で3時間加熱重合させてレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から分かるように、得られた重合体は無色透明で光学歪みも観察されなかったが、 n_D / ν_D が1.59/36と屈折率が低く、耐熱性も 86°C と劣っていた。

[0073] 応用比較例2及び応用比較例3 (重合体からなる光学製品の製造)

表1に示した原料組成物を使用した以外は、応用比較例1と同様の操作を行ない、レンズ形状の重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表1に示す。表1から分かるように、本応用比較例2の重合体は n_D / ν_D が1.67/28といずれも低く、耐熱性 (94°C)は比較的良好であるが、着色が見られ、光学歪が観察された。また、本応用比較例3の重合体は、 ν_D が36と比較的高く、無色透明で光学歪は観察されなかった。

が、 n_D が1.70とそれほど高くなく、また、重合体は脆弱であった。

[0074] [表1]

表 1

応用例 No.	モノマー原料 (モル)	重合触媒 (モル)	n_D/v_D	外観	耐熱性 (°C)
1	M1 (0.05)	CT1 (2.0×10^{-5})	1.75/33	無色透明 硬質	91
応用 比較例 No.	原料組成 (モル)	重合触媒 (モル)	n_D/v_D	外観	耐熱性 (°C)
1	RM1/RM2 (0.1/0.2)	CT2 (2.0×10^{-4})	1.59/36	無色透明 硬質	86
2	RM3/RM2 (0.2/0.3)	CT2 (2.0×10^{-4})	1.67/28	淡黄色透明 硬質	94
3	RM4 (0.1)	CT3 (1.0×10^{-4})	1.70/36	無色透明 脆弱	90

[0075] ※表1に示す略号は、下記のものを表す。

M1:4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-ジチオラン

RM1:ペンタエリスリールテトラキスメルカプトプロピオネート

RM2:m-キシリレンジイソシアネート

RM3:1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン

RM4:2, 3-エピチオプロピルスルフィド

CT1:ジシクロヘキシルメチルアミン

CT2:ジブチルスズジクロライド

CT3:テトラ(n-ブチル)フォスフォニウムブロマイド

[0076] 次に、本発明のアシルオキシ化合物の製造方法の実施例2～9及び比較例2を説明する。なお、実施例2～9及び比較例2で得られたアシルオキシ化合物の着色具合、純度は、以下に示す方法に従い測定した。

<着色具合>

蛍光灯照射下で生成物の着色具合を観察した。

＜純度の測定＞

日本電子社製JNM-EX270型核磁気共鳴装置を用いてプロトン比から4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1, 3-ジチオラン、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランの存在比率を求めた。

島津製作所社製GC-14BPFガスクロマトグラフィーを用いて4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの純度を求めた。ガス流量は51ml/min、温度範囲は150～300℃まで、昇温速度は5℃/分で行った。

[0077] 実施例2(4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

ジチオアセトキシメタン(15.0g)、メタノール(15ml)、グリオキサール40質量%水溶液(26.6g)に炭酸ナトリウム20質量%水溶液(63.0g)を25℃で5時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、2時間攪拌し続けた。この後、酢酸エチル(20ml)で抽出した。この操作を5回繰り返した。酢酸エチル溶液を無水硫酸マグネシウム乾燥した後、濃縮すると赤色の油状物質(14.1g)が得られた。NMRピークから4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1, 3-ジチオラン、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランの存在比率(モル比)は41.8/35.5/22.7であった。赤色の油状物質に無水酢酸(8.4g)とピリジン(3.0g)を室温中で加え、1時間攪拌した。冷水(40ml)を加えた後、ジクロロメタン(20ml)で生成物を抽出する操作を3回繰り返した後、溶媒を除去し、蒸留すると4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの淡黄色油状物質(14.2g、収率67.2%、純度96.1%)が得られた。

[0078] 実施例3(4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

表2に示す溶媒の量に代えた以外は実施例2と同様に4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランを製造した結果、4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの淡黄色油状物質が得られ、収率58.1%、純度96.0%と高かった。

[0079] 実施例4(4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

ジチオアセトキシメタン(12.7g)、メタノール(20ml)、グリオキサール40質量%水溶液(13.3g)に炭酸水素ナトリウム粉末(13.0g)を加え、40℃で12時間攪拌し続けた。反応終了後、固体粉末をフィルター除去した後、酢酸エチル(40ml)で抽出し

た。この操作を5回繰り返した。酢酸エチル溶液を無水硫酸マグネシウム乾燥した後、濃縮すると赤色の油状物質(14.2g)が得られた。NMRピークから4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1,3-ジチオラン、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランの存在比率(モル比)は46.7/42.2/11.1であった。赤色の油状物質に無水酢酸(4.8g)とピリジン(1.9g)を室温中で加え、1時間攪拌した。冷水(40ml)を加えた後、ジクロロメタン(20ml)で生成物を抽出する操作を3回繰り返した後、溶媒を除去し、蒸留すると4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの淡黄色油状物質(10.5g、収率47.6%、純度92.0%)が得られた。

[0080] 実施例5(4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの合成)

ジチオアセトキシメタン(16.4g)、グリオキサール40質量%水溶液(22.0g)にベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(0.23g)を加え、20質量%炭酸ナトリウム水溶液(37.5g)を滴下し、室温下で19時間攪拌し続けた。反応終了後、酢酸エチル(30ml)で抽出した。この操作を3回繰り返した。酢酸エチル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮するとオレンジ色の油状物質(16.8g)が得られた。NMRピークから4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオラン、4-アセトキシ-5-ヒドロキシ-1,3-ジチオラン、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランの存在比率(モル比)は70.2/25.9/3.9であった。オレンジ色の油状物質に無水酢酸(6.0g)とピリジン(1.4g)を室温中で加え、1時間攪拌した。冷水(70ml)を加えた後、ジクロロメタン(20ml)で生成物を抽出する操作を3回繰り返した後、溶媒を除去し、蒸留すると4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの淡黄色油状物質(17.4g、収率76.0%、純度97.3%)が得られた。

[0081] 実施例6～8(4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの合成)

表2に示す相間移動触媒の種類及び量、反応時間に代えた以外は実施例5と同様に4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランを製造した結果、いずれも4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの淡黄色油状物質が得られ、収率64%以上、純度89%以上あり高かった。

[0082] 実施例9(4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの合成)

表2に示す相間移動触媒の種類及び量、炭酸ナトリウム水溶液の濃度及び量、反

応時間に代えた以外は実施例5と同様に4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランを製造した結果、4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの淡黄色油状物質が得られ、収率67. 4%、純度94. 6%と高かった。

[0083] 比較例2(4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

ジチオアセトキシメタン(15. 0g)に、水200ml、p-トルエンスルホン酸(20. 0g)を加え、60℃で3時間加熱した後、油層を回収し、蒸留すると、ジメルカプトメタン(3. 73g)が得られた。これにグリオキサール40質量%水溶液(6. 75g)を氷浴中にて加えた後、1時間室温で攪拌した。この後、水を除去し、乾燥すると4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオラン(6. 42g)を得た。白色結晶粉末に無水酢酸(9. 96g)とピリジン(2. 32g)を室温中で加え、1時間攪拌した。冷水(40ml)を加えた後、ジクロロメタン(20ml)で生成物を抽出する操作を3回繰り返した後、溶媒を除去し、蒸留すると4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの淡黄色油状物質(10. 14g、収率49. 9%、純度99. 5%)が得られた。

[0084] [表2]

表 2

実施例	DTMの 量(g)	有機溶媒		40質量% グリオキサー ル水溶液	塩基性 化合物 の種類	塩基性化 化合物(g) 水(g)	反応時間 (時間)	生成物のモル比 DAL/AHL/DHL	DALの 収率 (%)	DALの 純度 (%)
		種類	量(ml)							
2	15.0	MeOH	15	26.6	Na ₂ CO ₃	12.6/50.4	2	41.8/35.5/22.7	67.2	96.1
3	15.0	MeOH	45	26.6	Na ₂ CO ₃	12.6/50.4	2	32.3/41.6/26.1	58.1	96.0
4	12.7	MeOH	20	13.3	NaHCO ₃	13.0/0	12	46.7/42.2/11.1	47.6	92.0
相間移動触媒										
		種類	量(g)							
5	16.4	BzEt ₃ NCI	0.23	22.0	Na ₂ CO ₃	7.5/30.0	19	70.2/25.9/3.9	76.0	97.3
6	16.4	Bu ₄ NBr	0.32	22.0	Na ₂ CO ₃	7.5/30.0	4	76.2/18.5/5.3	70.1	95.0
7	16.4	Oct ₃ MeNCI	0.40	22.0	Na ₂ CO ₃	7.5/30.0	6	80.4/14.8/4.8	64.1	89.1
8	16.4	Bu ₄ PBr	0.34	22.0	Na ₂ CO ₃	7.5/30.0	7	76.7/16.6/6.7	67.6	91.9
9	16.4	Bu ₄ NBr	0.32	22.0	Na ₂ CO ₃	7.5/60.0	7	79.0/17.2/3.8	67.4	94.6

[0085] ※DTM:ジチオアセトキシメタン

DHL:4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオラン

AHL:4-ジアセトキシ-5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオラン

DAL:4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオラン

MeOH:メタノール

Na₂CO₃:炭酸ナトリウム

NaHCO₃:炭酸水素ナトリウム

BzEt₃NCl:ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド

Bu₄NBr:テトラブチルアンモニウムブロミド

Oct₃MeNCl:トリオクチルメチルアンモニウムクロリド

Bu₄PBr:テトラブチルホスフォニウムブロミド

- [0086] 次に、本発明のチオエステル化合物の製造方法の実施例10～14及び比較例3～5を説明する。なお、実施例10～14及び比較例3～5で得られたチオエステル化合物の着色具合、純度は、以下に示す方法に従い測定した。

<着色具合>

蛍光灯照射下で生成物の着色具合を観察した。

<純度の測定>

HPLCにより純度を求めた。カラムにODS-80A、溶媒にアセトニトリル／水(6／4)混合溶液を使用した。流速は0.6ml/minで、UV検出器(波長254nm)を用いてピーク面積から純度を求めた。

- [0087] 実施例10(4, 5-ジチオアセトキシー-1, 3-ジチオランの合成)

4, 5-ジアセトキシー-1, 3-ジチオランの白色粉末(12.79g, 57.5mmol)にジエチルエーテル(12.79ml)を加え、溶解させた後、チオ酢酸(11.8g, 0.155mol)を滴下し、さらに氷浴で冷しながらボロントリフルオロライド・エーテル溶液(2.05ml)をゆっくり加えた。氷温で1時間反応した後室温でさらに反応が終了するまで攪拌した。反応液に40mlのジクロロメタンを加え、20%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4, 5-ジチオアセトキシー-1, 3-ジチオランを含む化合物を(14.0g, 収率96%)得た。淡黄色のオイルで著しい着色もなく、純度も78.0%あり良好であった。これらの結果を表3に示す。なお、反応時間は反応が終了するまでの時間である。

- [0088] 実施例11～14(4, 5-ジチオアセトキシー-1, 3-ジチオランの合成)

表3に示す溶媒の量、種類に代えた以外は実施例10と同様にチオエステル化合物

を製造し、結果を表3に示す。いずれも淡黄色のオイルで著しい着色もなく、純度も67～82%あり高かった。

[0089] 比較例3(4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオランの白色粉末(12. 79g、57. 5mmol)をチオ酢酸(11. 8g、0. 155mol、35%過剰)中に溶かし、氷浴で冷しながらボロントリフルオロライド・エーテル溶液(0. 45ml)をゆっくり加えた。氷温で3時間反応した後室温でさらに8時間攪拌した。反応液に40mlのジクロロメタンを加え、20%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランを(13. 2g、収率90. 4%)得た。オレンジ色のオイルで着色が著しく、純度も60. 4%と低かった。結果を表3に示す。

[0090] 比較例4(4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

触媒にp-トルエンスルホン酸を用いた以外は比較例3と同様に行った。赤色のオイルで着色が著しく、純度も54%と低かった。結果を表3に示す。

比較例5(4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成)

溶媒にトルエンを使用した以外は実施例10と同様に行った。赤色のオイルで着色が著しく、純度も57. 9%と低かった。結果を表3に示す。

[0091] [表3]

表 3

	溶媒	溶媒/反応物 (ml/g)	触媒量 (mol%)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 10	Et ₂ O	1/1	BF ₃ ·Et ₂ O (41)	21	96.0	78.0
実施例 11	Et ₂ O/EtOAc (2/5)	1.4/1	BF ₃ ·Et ₂ O (9)	48	95.6	78.6
実施例 12	EtOAc	0.5/1	BF ₃ ·Et ₂ O (9)	22	95.4	67.7
実施例 13	EtOAc	1/1	BF ₃ ·Et ₂ O (9)	24	93.9	81.3
実施例 14	EtOAc	3/1	BF ₃ ·Et ₂ O (13)	24	95.0	78.5
比較例 3	—	—	BF ₃ ·Et ₂ O (9)	20	88.2	60.4
比較例 4	—	—	TsOH· H ₂ O (8.5)	44	85.2	54.0
比較例 5	Toluene	2/1	BF ₃ ·Et ₂ O (9)	24	75.5	57.9

[0092] ※反応物:4, 5-ジアセトキシ-1, 3-ジチオラン

Et₂O:ジエチルエーテル

EtOAc:酢酸エチル

Toluene:トルエン

BF₃:ボロントリフルオロライド

TsOH:p-トルエンスルホン酸

[0093] 次に、本発明のチオール化合物の製造方法の実施例15及び比較例6を説明する。
。なお、実施例15及び比較例6で得られたチオール化合物の純度は、以下に示す
方法に従い測定した。

<純度の測定>

島津製作所社製GC-14BPFガスクロマトグラフィーを用いて純度を求めた。ガス
流量は51ml/min、温度範囲は150~300℃まで、昇温速度は5℃/分で行った。

[0094] 実施例15(4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの合成)

(1)4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランの合成

グリオキサールの40%水溶液(1161.6g)にメタンジチオール(642g)を水浴で冷しながら1.5時間かけて滴下後、6時間攪拌反応した。反応が終わった後、水を除去すると4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランが白い結晶で得られた(1105.7g)。得られた4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランを精製せずに後の工程に用いた。

(2) 4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの合成

(1)の工程で得られた4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオラン(260.2g)とピリジン(82g)中に氷浴で冷しながら無水酢酸(403.0g)を3時間かけて滴下した。攪拌しながらさらに2時間反応させた。室温で減圧蒸留により大部分のピリジンと酢酸を除去したのち、氷とジクロロメタン(200ml)を加え、相分離させた。5%の硫酸水溶液で洗いピリジンを完全に除去した。その後、純粋でジクロロメタン溶液を数回洗い、硫酸マグネシウムを加え乾燥させた。ジクロロメタンを蒸留で除去することにより、4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白い粉末(405g)を得た。得られた4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白い粉末を精製せずに後工程に用いた。

(3) 4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランの合成

4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白色粉末(492g)に酢酸エチル(492ml)を加え、溶解させた後、チオ酢酸(354g)を滴下し、さらに氷浴で冷しながらボロントリフルオロライド・エーテル溶液(25ml)をゆっくり加えた。氷温で1時間反応した後室温でさらに反応が終了するまで攪拌した。反応液に200mlのジクロロメタンを加え、20%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランを含む化合物を(533g、収率94.6%)得た。

(4) 4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランの合成

4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオラン(354g、1.39mol)をエタノール(400ml)とジエチルエーテル(400ml)の混合溶液に加え、-5℃に冷却した。水酸化ナトリウム水溶液5.85mol、700ml)を0℃を超えないように滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。得られた反応液を0℃以下を保持しながら、20%硫酸冷水溶液(1400ml)を加え、30分攪拌した。ジクロロメタンで抽出した後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を除去し、4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランの粗体(収率82.2%、純度83.0%)を得た。78~80℃/0.67Paで蒸留することにより、目的物の

4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランのシス-とトランス-の異性体の混合物を(160.5g、収率67.7%)得た。蒸留後の純度は99.1%であり、生成物収率は67.1%であった。

この化合物の構造特定のための $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3)の分析結果を以下に示す。

δ : 4.59–4.64[2H,m, $-\text{CH}(\text{SH})\text{S}-$], 4.09(2H,s, $-\text{SCH}_2\text{S}-$), 2.60–2.65(6H,m, SH)

[0095] 比較例6(4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの合成)

4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオランの合成は実施例15の(1)～(3)と同様に行った。得られた4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオラン(178g, 0.700mol)をエタノール(709g)溶媒中98%の濃硫酸(32g)を用い、68℃で5時間反応させた。得られた反応液中のエタノールを除去後、冷水1000mlを加え、さらにジクロロメタン400mlを加え抽出した。抽出液を純水500mlで3回、洗い中性にした後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を除去し、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの粗体(収率99.85%、純度62.0%)を得た。蒸留することにより、目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランのシス-とトランス-の異性体の混合物を(84.2g、収率70.6%)得た。蒸留後の純度は88.5%であり、生成物収率は62.5%であった。

[0096] 次に、本発明のチオール化合物の精製方法の実施例16及び比較例7を説明する。なお、実施例16及び比較例7で得られたチオール化合物の着色具合、純度は、以下に示す方法に従い測定した。

<着色具合>

蛍光灯照射下で生成物の着色具合を観察した。

<純度の測定>

島津製作所社製GC-14BPFガスクロマトグラフィーを用いて純度を求めた。ガス流量は51ml/min、温度範囲は150～300℃まで、昇温速度は5℃/分で行った。

[0097] 実施例16(4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの合成～精製)

(1) 4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ジチオランの合成

グリオキサールの40%水溶液(1161.6g)にメタンジチオール(642g)を水浴で冷

しながら1.5時間かけて滴下後、6時間攪拌反応した。反応が終わった後、水を除去すると4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランが白い結晶で得られた(1105.7g)。得られた4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオランを精製せずに後の工程に用いた。

(2) 4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの合成

(1)の工程で得られた4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジチオラン(260.2g)とピリジン(82g)中に氷浴で冷しながら無水酢酸(403.0g)を3時間かけて滴下した。攪拌しながらさらに2時間反応させた。室温で減圧蒸留により大部分のピリジンと酢酸を除去したのち、氷とジクロロメタン(200ml)を加え、相分離させた。5%の硫酸水溶液で洗いピリジンを完全に除去した。その後、純粋でジクロロメタン溶液を数回洗い、硫酸マグネシウムを加え乾燥させた。ジクロロメタンを蒸留で除去することにより、4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白い粉末(405g)を得た。得られた4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白い粉末を精製せずに後工程に用いた。

(3) 4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランの合成

4,5-ジアセトキシ-1,3-ジチオランの白色粉末(492g)に酢酸エチル(492ml)を加え、溶解させた後、チオ酢酸(354g)を滴下し、さらに氷浴で冷しながらボロントリフルオロライド・エーテル溶液(25ml)をゆっくり加えた。氷温で1時間反応した後室温でさらに反応が終了するまで攪拌した。反応液に200mlのジクロロメタンを加え、20%の炭酸カリウム溶液で洗浄し、乾燥させた後、溶媒を除去することにより、4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオランを含む化合物を(533g、収率94.6%)得た。

(4) 4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランの合成

4,5-ジチオアセトキシ-1,3-ジチオラン(354g、1.39mol)をエタノール(400ml)とジエチルエーテル(400ml)の混合溶液に加え、-5℃に冷却した。水酸化ナトリウム水溶液(5.85mol、700ml)を0℃を超えないように滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。得られた反応液を0℃以下を保持しながら、20%硫酸冷水溶液(1400ml)を加え、30分攪拌した。ジクロロメタンで抽出した後、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を除去し、78~80℃/0.67Paで蒸留することにより、4,5-ジメルカプト-1,3-ジチオランを(160.5g、収率67.7%、純度99.1%)得た。色は赤褐色であった。

(5) 4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの精製

(4)で得られた4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン82g(純度99. 1%)に26. 5%水酸化カリウム水溶液(204g)を0℃を超えないように40分かけて滴下した。滴下終了後、30分熟成した後、エタノール(450ml)を2℃を超えないように加え、-5℃で1時間保持した。沈殿物を回収した後、0℃以下を保持しながら、エタノール(100ml)で洗浄を2回繰り返した。0℃を保ちながら水(150ml)を加え、沈殿物を溶解した後、0℃以下を保持しながら、エタノール600mlを加え、1時間攪拌した。沈殿物を回収した後、0℃以下を保持しながら、エタノール(100ml)で洗浄を3回繰り返した。0℃を保ちながら水(150ml)を加え、沈殿物を溶解した後、2℃以下を保持しながら、18%塩酸水溶液160gを加え、pHを6にした。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、これを除去すると、目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランのシス-とトランス-の異性体の混合物を(67. 0g、収率81. 7%)得た。精製後の純度は99. 6%であり、無色透明であった。

[0098] 比較例7(4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランの精製)

実施例16の(4)で得られた4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン75g(純度99. 1%)をさらに85~90℃/0. 67Paで蒸留を2回繰り返した。1回の蒸留に6時間かかった。目的物の4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオランのシス-とトランス-の異性体の混合物を(60g、収率80. 0%、純度99. 6%)得たが、黄色油状物質であり、無色透明ではなかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の環状スルフィド化合物の製造方法は、一般式(2)で表されるチオール化合物を出発原料とすることにより一般式(1)で表される環状スルフィド化合物を効率良く製造できる。

本発明のアシルオキシ化合物の製造方法によると、アシルオキシ化合物を製造する際に、ジチオアシルオキシ化合物とジアルデヒド化合物から直接アシルオキシ化合物を製造可能であり、従来に比べ製造工程が短縮される。

本発明のチオエステル化合物の製造方法はによると、チオエステル化合物を製造する際に、反応溶媒としてエーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種類を用

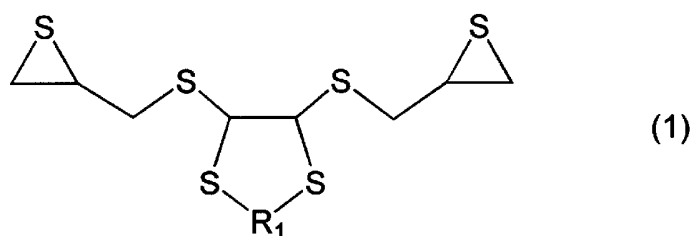
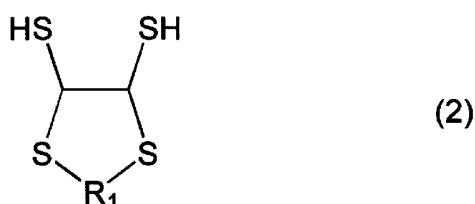
いることにより、高収率、かつ著しい着色のないチオエステル化合物を製造可能である。

本発明のチオール化合物の製造方法によると、チオール化合物を製造する際に、塩基性物質を用いることにより、高純度及び高収率なチオール化合物を製造可能であり、本発明のチオール化合物の精製方法によると、チオール化合物を精製する際に、塩基性溶液を加えてチオール塩を生成し、精製溶媒を加えて結晶化させることにより、高純度となり、かつ着色が低減されたチオール化合物が得られる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(2)で表されるチオール化合物を出発原料とする下記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物の製造方法。

[化1]



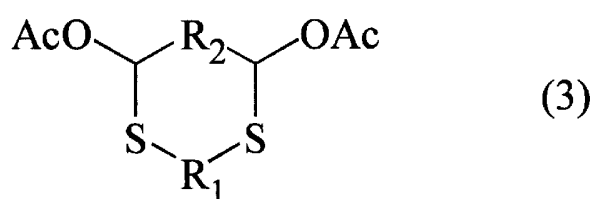
(式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。)

- [2] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物と、エピハロヒドリンとを反応させる請求項1に記載の環状スルフィド化合物の製造方法。
- [3] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物と、エピハロヒドリンとを反応させた後、エポキシ基をエピスルフィド化する請求項1に記載の環状スルフィド化合物の製造方法。
- [4] 前記一般式(1)で表される環状スルフィド化合物が、4, 5-ビスエピチオプロピルチア-1, 3-チオラン、2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ジチアン、3, 4-ビスエピチオプロピルチア-ビスシクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、又は2, 3-ビスエピチオプロピルチア-1, 4-ベンゾチアンである請求項1に記載の環状スルフィド化合物の製造方法。
- [5] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物が、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオ

ラン、2, 3-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、又は2, 3-ジメルカプト-1, 4-ベンゾジチアンである請求項1に記載の環状スルフィド化合物の製造方法。

- [6] ジチオアシルオキシ化合物とジアルデヒド化合物とを反応させる下記一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物の製造方法。

[化2]



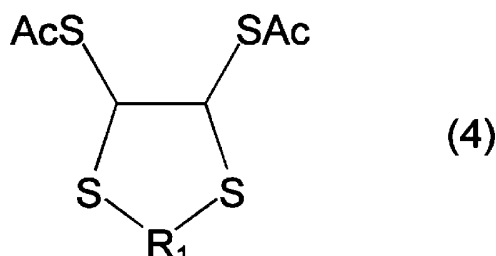
(式中、 R_2 は、単結合、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。Acはアシル基である。)

- [7] 少なくとも1種類の塩基性化合物の存在下で反応させる請求項6に記載のアシルオキシ化合物の製造方法。
- [8] 少なくとも1種類の有機溶媒及び／又は相間移動触媒の存在下で反応させる請求項6に記載のアシルオキシ化合物の製造方法。
- [9] 少なくとも1種類の塩基性化合物、並びに少なくとも1種類の有機溶媒及び／又は相間移動触媒の存在下で反応させる請求項6に記載のアシルオキシ化合物の製造方法。
- [10] 一般式(3)において、Acがアセチル基である請求項6に記載のアシルオキシ化合物の製造方法。
- [11] 前記一般式(3)で表されるアシルオキシ化合物が、4, 5-ジアセトキシー-1, 3-ジ

チオラン、2, 3-ジアセトキシ-1, 4-ジチアン、3, 4-ジアセトキシ-ビシクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジアセトキシ-ビシクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、2, 3-ジアセトキシ-1, 4-ベンゾジチアン、2, 4-ジアセトキシ-1, 5-ジチアン、3, 5-ジアセトキシ-ビシクロ[5. 3. 0]-2, 6, 8, 10-テトラチアデカン、3, 5-ジアセトキシ-ビシクロ[5. 4. 0]-2, 6, 8, 11-テトラチアウンデカン、2, 4-ジアセトキシ-1, 5-ベンゾジヘプタン、4, 5-ジエチロキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジエチロキシ-1, 4-ジチアン、4, 5-ジベンゾイロキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジベンゾイロキシ-1, 4-ジチアン、4, 5-ジシクロヘキシロキシ-1, 3-ジチオラン、又は2, 3-ジシクロヘキシロキシ-1, 4-ジチアンである請求項6に記載のアシルオキシ化合物の製造方法。

- [12] エステル化合物のチオエステル化反応により、下記一般式(4)で表されるチオエステル化合物を製造する際に、反応溶媒としてエーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種類を用いるチオエステル化合物の製造方法。

[化3]

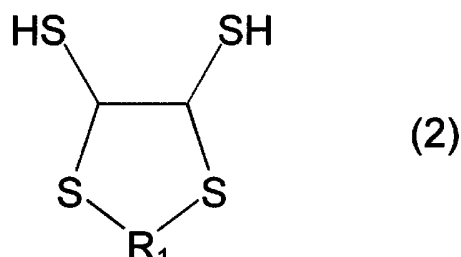


(式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。Acはアシル基である。)

- [13] 前記一般式(3)で表されるチオエステル化合物が、4, 5-ジチオアセトキシ-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジチオアセトキシ-1, 4-ジチアン、3, 4-ジチオアセトキシ-ビシクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジチオアセトキシ-ビシクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、又は2, 3-ジチオアセトキシ-1, 4-ベンゾジチアンである請求項12に記載のチオエステル化合物の製造方法。

- [14] チオエステル化合物の加水分解反応により、下記一般式(2)で表されるチオール化合物を製造する際に、塩基性物質を用いるチオール化合物の製造方法。

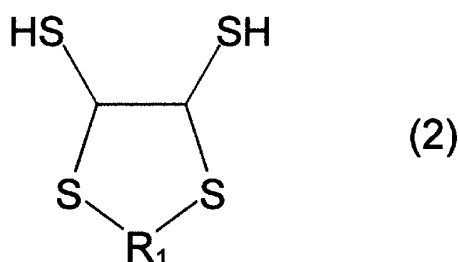
[化4]



(式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。)

- [15] 前記チオール化合物を製造する際に、反応溶媒と塩基性物質とを用いる請求項14に記載のチオール化合物の製造方法。
- [16] 前記反応溶媒が、水、アルコール、エーテル及びケトンから選ばれる少なくとも1種類である請求項15に記載のチオール化合物の製造方法。
- [17] 前記塩基性物質が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア及びアミンから選ばれる少なくとも1種類である請求項14に記載のチオール化合物の製造方法。
- [18] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物が、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、又は2, 3-ジメルカプト-1, 4-ベンゾジチアンである請求項14に記載のチオール化合物の製造方法。
- [19] 下記一般式(2)で表されるチオール化合物を精製する際に、塩基性溶液を加えてチオール塩を生成し、精製溶媒を加えて結晶化させて不純物及び／又は着色物質を取り除くチオール化合物の精製方法。

[化5]



(式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルカン残基、炭素数4～7のシクロアルカン残基、ヘテロ原子が酸素、窒素もしくは硫黄原子である炭素数3～7のヘテロ環式化合物残基又は炭素数6～10の芳香族化合物残基を示し、各残基は置換基を有していてもよい。)

- [20] 前記塩基性溶液が、塩基性物質を水又は有機溶媒に溶解した溶液である請求項19に記載のチオール化合物の精製方法。
- [21] 前記塩基性物質が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アンモニア及びアミンから選ばれる少なくとも1種類である請求項20に記載のチオール化合物の精製方法。
- [22] 前記精製溶媒が水溶性溶媒である請求項19に記載のチオール化合物の精製方法。
- [23] 前記水溶性溶媒が、アルコール、エーテル及びケトンから選ばれる少なくとも1種類である請求項22に記載のチオール化合物の精製方法。
- [24] 前記一般式(2)で表されるチオール化合物が、4, 5-ジメルカプト-1, 3-ジチオラン、2, 3-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 3. 0]-2, 5, 7, 9-テトラチアノナン、3, 4-ジメルカプト-ビスクロ[4. 4. 0]-2, 5, 7, 10-テトラチアデカン、又は2, 3-ジメルカプト-1, 4-ベンゾジチアンである請求項19に記載のチオール化合物の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D409/12 (2006.01), C07D495/04 (2006.01), G02B1/04 (2006.01)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C07D409/00-14, 495/04, G02B1/04				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP 2003-160582 A (HOYA CORP.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text & EP 1316555 A1 & CA 2406303 A1 & CN 1421445 A & KR 2003043661 A & US 2003/144431 A1 & AU 2002301989 A1 & KR 2005026455 A	1-24		
A	JP 2002-131502 A (HOYA CORP.), 09 May, 2002 (09.05.02), Full text & AU 200178283 A & CA 2359876 A1 & CN 1351009 A & EP 1211276 A2 & US 2002/099167 A1 & KR 2002032363 A & KR 2004091600 A & CN 1554958 A	1-24		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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 "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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 "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "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 "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 20 December, 2005 (20.12.05)		Date of mailing of the international search report 10 January, 2006 (10.01.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-163875 A (MITSUI CHEM INC.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 2003-002889 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO., INC.), 08 January, 2003 (08.01.03), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 11-140070 A (MITSUI CHEM INC.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full text (Family: none)	1-24
P,A	JP 2004-352705 A (HOYA CORP.), 16 December, 2004 (16.12.04), Full text (Family: none)	1-24
P,A	JP 2004-354959 A (HOYA CORP.), 16 December, 2004 (16.12.04), Full text (Family: none)	1-24
P,A	JP 2005-029675 A (HOYA CORP.), 03 February, 2005 (03.02.05), Full text (Family: none)	1-24
P,A	JP 2005-029499 A (HOYA CORP.), 03 February, 2005 (03.02.05), Full text (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C07D409/12 (2006.01), C07D495/04 (2006.01), G02B1/04 (2006.01)			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C07D409/00-14, 495/04, G02B1/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	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		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-160582 A (HOYA CORP) 2003.06.03, 文献全体 & EP 1316555 A1 & CA 2406303 A1 & CN 1421445 A & KR 2003043661 A & US 2003/144431 A1 & AU 2002301989 A1 & KR 2005026455 A		1-24
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「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 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
20.12.2005		10.01.2006	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		高岡 裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3452	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	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	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-131502 A (HOYA CORP) 2002. 05. 09, 文献全体 & AU 200178283 A & CA 2359876 A1 & CN 1351009 A & EP 1211276 A2 & US 2002/099167 A1 & KR 2002032363 A & KR 2004091600 A & CN 1554958 A	1-24
A	JP 2001-163875 A (MITSUI CHEM INC) 2001. 06. 19, 文献全体 ファミリー無し	1-24
A	JP 2003-002889 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 2003. 01. 08, 文献全体 ファミリー無し	1-24
A	JP 11-140070 A (MITSUI CHEM INC) 1999. 05. 25, 文献全体 ファミリー無し	1-24
PA	JP 2004-352705 A (HOYA CORP) 2004. 12. 16, 文献全体 ファミリー無し	1-24
PA	JP 2004-354959 A (HOYA CORP) 2004. 12. 16, 文献全体 ファミリー無し	1-24
PA	JP 2005-029675 A (HOYA CORP) 2005. 02. 03, 文献全体 ファミリー無し	1-24
PA	JP 2005-029499 A (HOYA CORP) 2005. 02. 03, 文献全体 ファミリー無し	1-24