



(21)申請案號：112108993

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C07C59/125 (2006.01)

C07C51/02 (2006.01)

C07C51/41 (2006.01)

C07C51/43 (2006.01)

C07C67/31 (2006.01)

C07C69/708 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/14 日本

2022-039365

2022/12/06 日本

2022-194689

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

日本

(72)發明人：小寺雅斗 KODERA, MASATO (JP)；藤岡利恵 FUJIOKA, RIE (JP)；橋本裕貴 HASHIMOTO, YUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

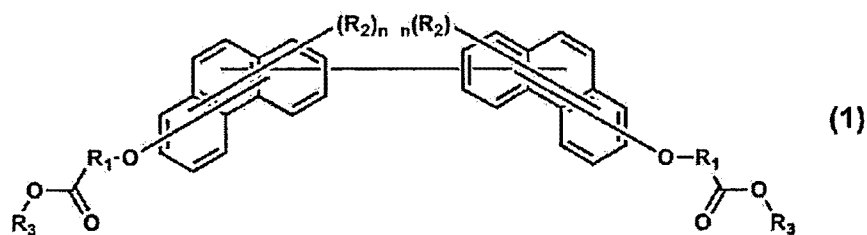
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：17 共 64 頁

(54)名稱

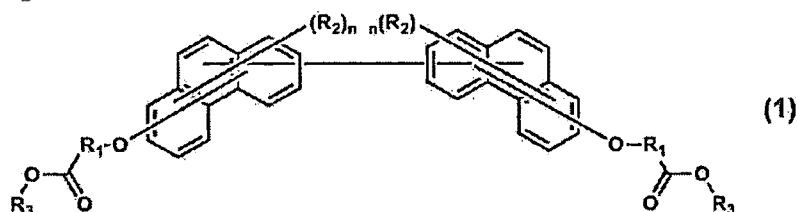
聯菲化合物或其鹼金屬鹽

(57)摘要

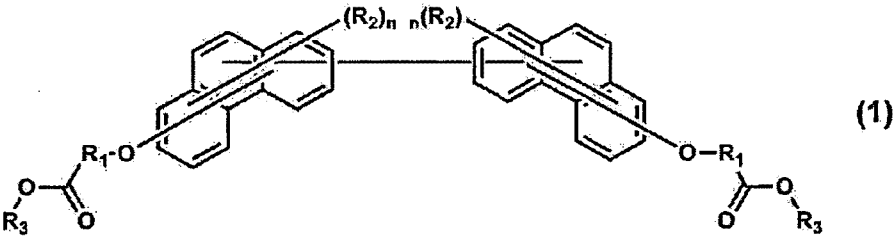
本發明之課題在於提供一種折射率更加提升的新穎二羧酸化合物。作為解決該課題之手段，提供一種通式(1)表示的聯菲化合物或其鹼金屬鹽。



An object of the present invention is to provide a novel dicarboxylic acid compound having an improved refractive index. As a solution to the object, a biphenanthrene compound represented by general formula (1), or an alkali metal salt thereof is provided.



特徵化學式：



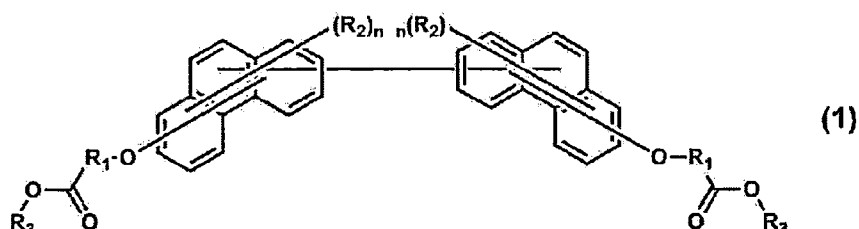
【發明摘要】

【中文發明名稱】 聯菲化合物或其鹼金屬鹽

【英文發明名稱】 BIPHENANTHRENE COMPOUND OR ALKALI METAL
SALT THEREOF

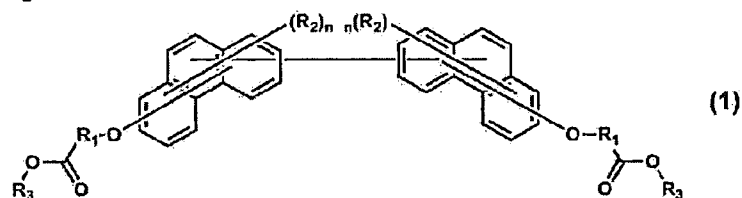
【中文】

本發明之課題在於提供一種折射率更加提升的新穎二羧酸化合物。作為解決該課題之手段，提供一種通式(1)表示的聯菲化合物或其鹼金屬鹽。



【英文】

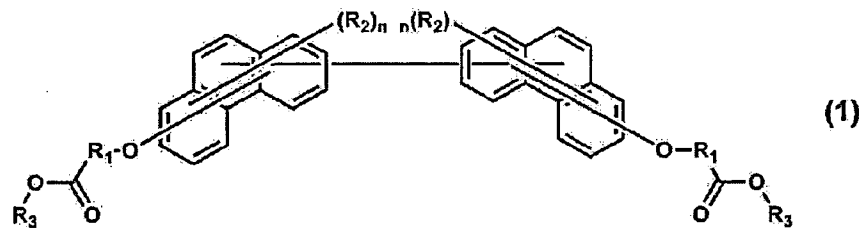
An object of the present invention is to provide a novel dicarboxylic acid compound having an improved refractive index. As a solution to the object, a biphenanthrene compound represented by general formula (1), or an alkali metal salt thereof is provided.



【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 聯菲化合物或其鹼金屬鹽

【英文發明名稱】 BIPHENANTHRENE COMPOUND OR ALKALI METAL
SALT THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於聯菲化合物或其鹼金屬鹽。

【先前技術】

【0002】 二羧酸化合物係作為聚醯胺的原料、烯丙基酯化合物的原料、塑化劑、硬化劑等添加劑使用，亦已知使用了雙酚化合物作為原料的二羧酸化合物(專利文獻1、2等)。

近年來，在這種材料的用途領域中，對於各種性能提升的要求越來越高程度，尤其要求更進一步地提升耐熱性、耐水性、電特性、折射率等光學特性，而要求會展現出這種性能的新穎化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開昭62-292819號公報

[專利文獻2] 日本特開平05-170702號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

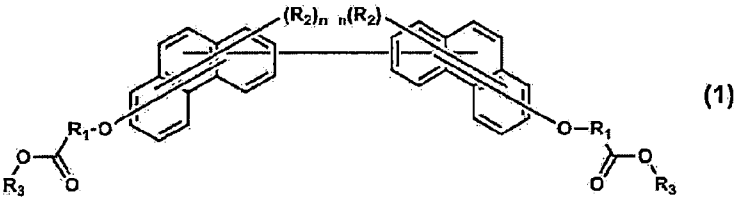
【0004】 本發明之目的在於提供一種折射率更加提升的新穎二羧酸化合物。

[解決課題之手段]

【0005】 本發明人等為了解決上述課題而詳細研究的結果，發現以聯菲酚類作為原料而經衍生為二羧酸化合物的聯菲化合物或其鹼金屬鹽具有高折射率，進而完成本發明。

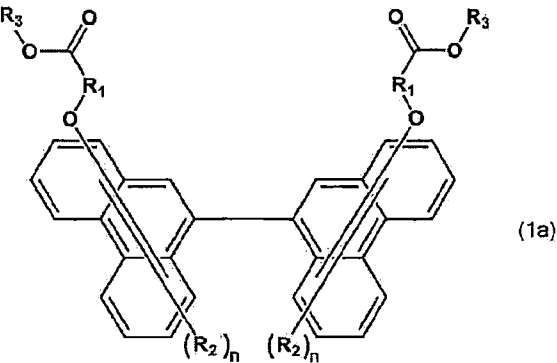
【0006】 本發明如下所述。

1. 一種聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1)表示。



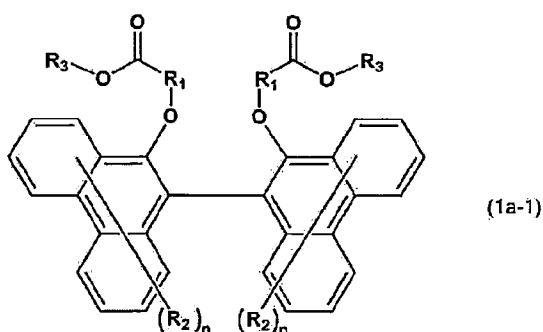
(式中， R_1 各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基， R_2 各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子， n 各自獨立地表示0或1至4的整數， R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基)。

2. 如1.所述之聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1a)表示。



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

3. 如1.所述之聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1a-1)表示。



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

4. 一種結晶，其係10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶。

5. 如4.所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $9.9\pm0.2^\circ$ 、 $13.8\pm0.2^\circ$ 、 $20.0\pm0.2^\circ$ 、 $20.7\pm0.2^\circ$ 、 $22.0\pm0.2^\circ$ 及 $22.4\pm0.2^\circ$ 具有繞射峰。

6. 一種結晶，其係10,10'-雙(乙氧基羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶。

7. 如6.所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.8\pm0.2^\circ$ 、 $17.5\pm0.2^\circ$ 、 $21.7\pm0.2^\circ$ 及 $23.0\pm0.2^\circ$ 具有繞射峰。

8. 如6.所述之結晶，其由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始(onset)溫度在153至162°C的範圍。

9. 如6.所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.1\pm0.2^\circ$ 、 $10.6\pm0.2^\circ$ 、 $19.0\pm0.2^\circ$ 及 $25.1\pm0.2^\circ$ 具有繞射峰。

10. 如6.所述之結晶，其由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度在160至170°C的範圍。

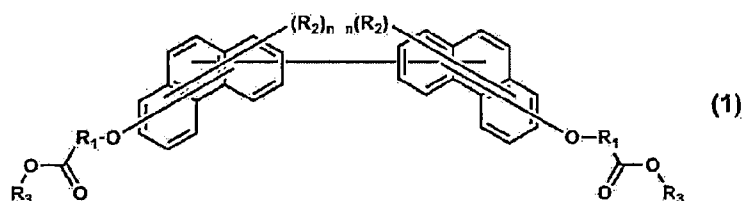
11. 如6.所述之結晶，其由高速液相層析所得之純度為95.0%以上。

12. 如6.所述之結晶，其在前述結晶之濃度為10重量%的四氫呋喃溶液中測量的色相為APHA250以下。

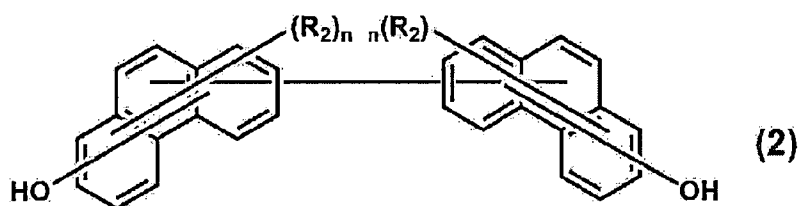
13. 一種結晶，其係10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的結晶。

14. 如13.所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角2 θ 為 $5.4\pm 0.2^\circ$ 、 $10.4\pm 0.2^\circ$ 、 $13.4\pm 0.2^\circ$ 、 $17.4\pm 0.2^\circ$ 、 $20.0\pm 0.2^\circ$ 及 $22.0\pm 0.2^\circ$ 具有繞射峰。

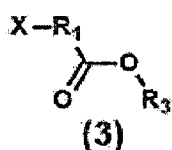
15. 一種通式(1)表示的聯菲化合物的製造方法，係使通式(2)表示的聯菲酚類與通式(3)表示的鹵化羧酸類反應。



(式中， R_1 各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基， R_2 各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子， n 各自獨立地表示0或1至4的整數， R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基)。

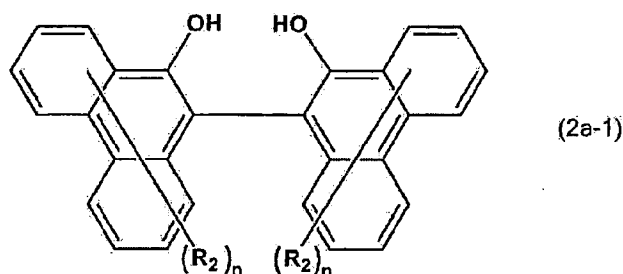


(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

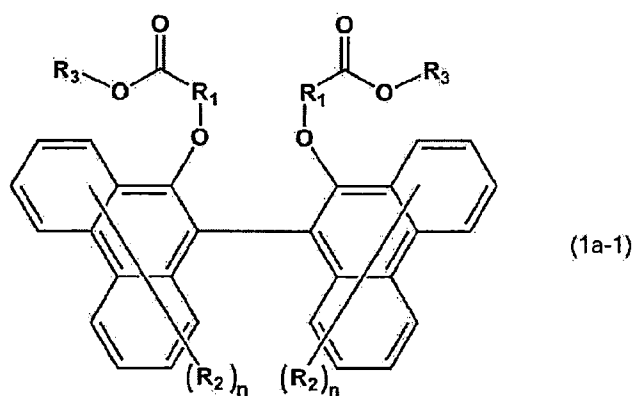


(式中， R_1 、 R_3 係與通式(1)中的定義相同， X 表示鹵素原子)。

16. 如15.所述之聯菲化合物的製造方法，其中，前述通式(2)表示的聯菲酚類為通式(2a-1)表示的聯菲酚類，前述通式(1)表示的聯菲化合物為通式(1a-1)表示的聯菲化合物。



(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

17. 一種如7.或8.所述之結晶的製造方法，係從包含10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲與選自碳原子數6至9的芳香族烴溶劑及碳原子數3至9的酮溶劑中的至少1種溶劑的溶液使結晶析出。

18. 一種如9.或10.所述之結晶的製造方法，係將10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶加熱至150°C以上165°C以下而使其熔融，並進行冷卻。

[發明之效果]

【0007】 本發明的聯菲化合物或其鹼金屬鹽，因為具有聯菲骨架而具有高折射率。因此，可期待使用此化合物作為原料所得之材料具有優良的折射率。

本發明的聯菲化合物或其鹼金屬鹽作為聚醯胺材料、硬化性材料等材料的原料、塑化劑或硬化劑等添加劑、其他各種化學製品的原料而言為有用。

本發明的結晶可作為具有結晶性的固體來處理，處理性優良，因此非常有用。其中，10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶可作為具有結晶性的固體來處理，處理性優良，並且吸濕性低而保存穩定性優良，因此非常有用。

本發明的聯菲化合物之製造方法可製造具有高折射率且作為聚醯胺材料、硬化性材料等材料之原料、塑化劑或硬化劑等添加劑、其他各種化學製品之原料而言為有用的聯菲化合物，故非常有用。

本發明的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶的製造方法中，能夠以「可作為具有結晶性之固體來處理，處理性優良，並且吸濕性低而保存穩定性優良的結晶之形態」來製造10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲，因此非常有用。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖1係顯示實施例1中所得之10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖2係顯示實施例1中所得之10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-1)表示之化合物)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖3係顯示實施例2中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶I·(結晶 α)的示差掃描熱量分析之圖表的圖。

圖4係顯示實施例2中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖5係顯示實施例3中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶I·(結晶 α)的示差掃描熱量分析之圖表的圖。

圖6係顯示實施例3中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖7係顯示實施例4中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖8係顯示實施例5中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖9係顯示實施例6中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖10係顯示實施例7中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖11係顯示實施例8中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖12係顯示實施例9中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖13係顯示實施例10中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖14係顯示實施例11中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

圖15係顯示實施例12中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶 α ·(結晶I)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

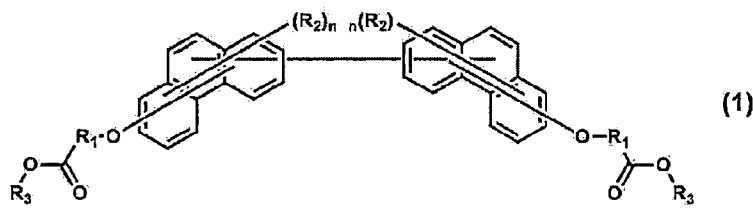
圖16係顯示實施例13中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶II·(結晶β)的示差掃描熱量分析之圖表的圖。

圖17係顯示實施例13中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶β·(結晶II)的粉末X射線繞射(PXRD)測量之圖表的圖。

【實施方式】

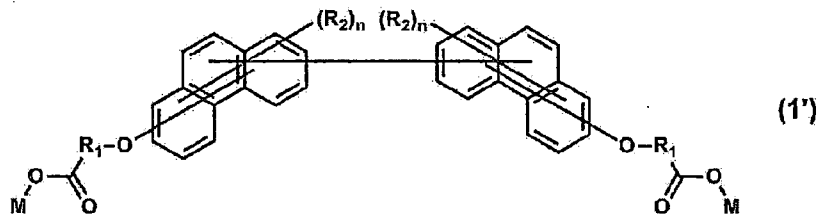
【0009】 <本發明的聯菲化合物>

本發明的聯菲化合物係以通式(1)表示。



(式中，R₁各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基，R₂各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子，n各自獨立地表示0或1至4的整數，R₃各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基)。

本發明的聯菲化合物的鹼金屬鹽係以通式(1')表示。



(式中，M各自獨立地表示鹼金屬原子，R₁、R₂、n係與通式(1)中的定義相同)。

【0010】 (通式(1)、(1')中的R₁)

通式(1)、(1')中的 R_1 各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基，該伸烷基可為直鏈狀或分支鏈狀中之任一者。具體可列舉例如：亞甲基、1,1-伸乙基、1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基等。

通式(1)、(1')中的 R_1 較佳係各自獨立地為碳原子數1或2的伸烷基，更佳為亞甲基、1,1-伸乙基或1,2-伸乙基，再佳為亞甲基或1,2-伸乙基，特佳為亞甲基。

【0011】 (通式(1)、(1')中的 R_2 、 n)

通式(1)、(1')中的 R_2 各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子。其中較佳為碳原子數6至18的芳基或鹵素原子。

R_2 為烷基的情況，除了直鏈狀或分支鏈狀的烷基以外，亦包含碳原子數5至6的環狀烷基，其中較佳係各自獨立地為碳原子數1至4的烷基，更佳係各自獨立地為碳原子數1或2的烷基，特佳為甲基。 R_2 為芳基的情況，較佳係各自獨立地為碳原子數6至12的芳基，更佳係各自獨立地為碳原子數6至8的芳基，特佳為苯基。 R_2 為鹵素原子的情況，鹵素原子可列舉例如：氯原子、溴原子、碘原子。

通式(1)、(1')中， n 各自獨立地表示0或1至4的整數。其中，較佳係各自獨立地為0、1或2，更佳係各自獨立地為0或1，特佳為0。

【0012】 (通式(1)中的 R_3)

通式(1)中的 R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基。

R_3 較佳為氫原子或碳原子數1至6的烷基。 R_3 為碳原子數1至6之烷基的情況，從溶劑溶解性的觀點來看為較佳。

R_3 為碳原子數1至6之烷基的情況，除了直鏈狀或分支鏈狀的烷基以外，亦包含碳原子數5至6的環狀烷基，其中，較佳係各自獨立地為碳原子數1至4的烷基，更佳係各自獨立地為碳原子數1或2的烷基，特佳為乙基。

R_3 為碳原子數2至4之烯基的情況，較佳係各自獨立地為碳原子數2或3的烯基，更佳係各自獨立地為乙烯基或烯丙基，特佳為烯丙基。

(通式(1')中的M)

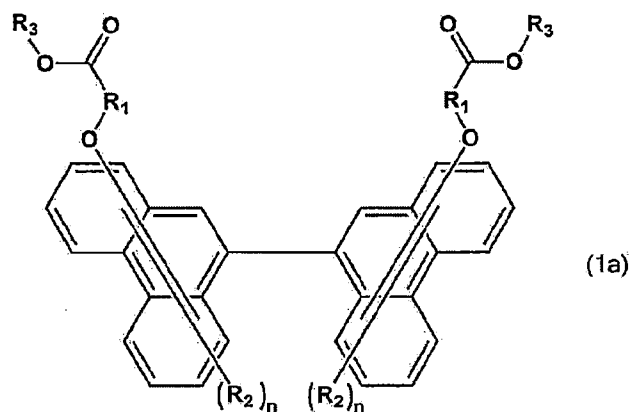
通式(1')中的M各自獨立地表示鹼金屬原子。

M較佳係各自獨立地為鋰、鈉、鉀，更佳係各自獨立地為鈉或鉀，再佳為鉀。

【0013】 以下說明通式(1)中的2個菲環直接鍵結的位置。

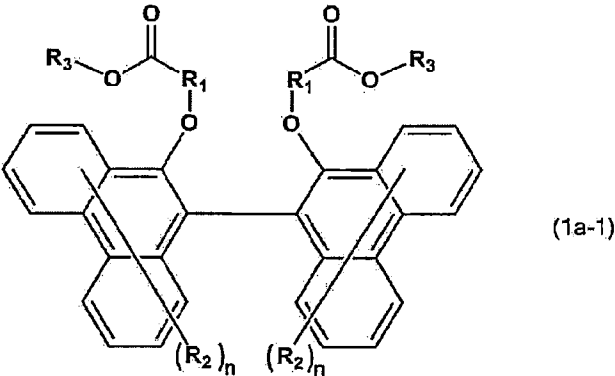
(I)在9位的鍵結

通式(1)中的2個菲環在9位鍵結的情況，本發明的聯菲化合物係作為9,9'-聯菲化合物而以通式(1a)表示。



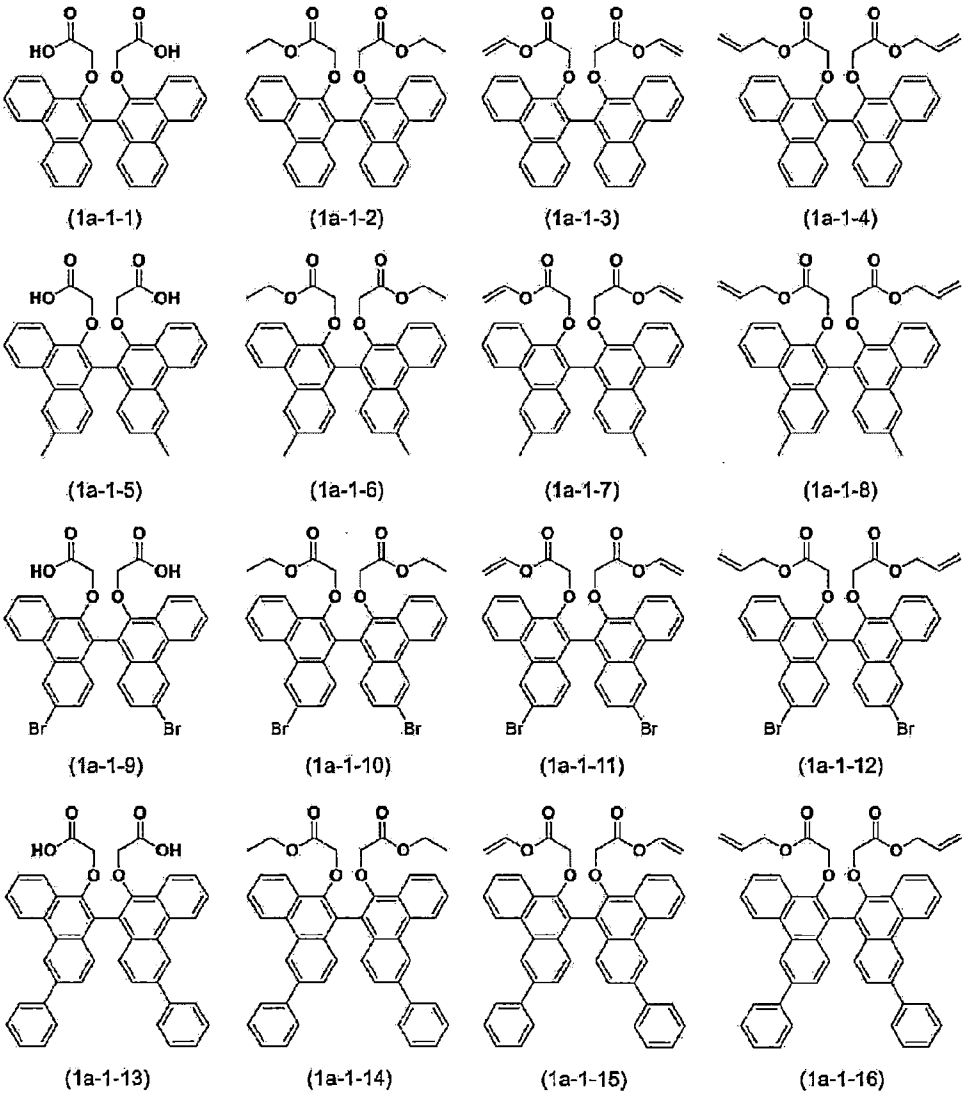
(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

【0014】 通式(1a)表示的本發明之聯菲化合物之中，較佳係2個「 $-O-R_1-C(=O)-OR_3$ 基」所鍵結的位置為10位的通式(1a-1)表示之聯菲化合物。



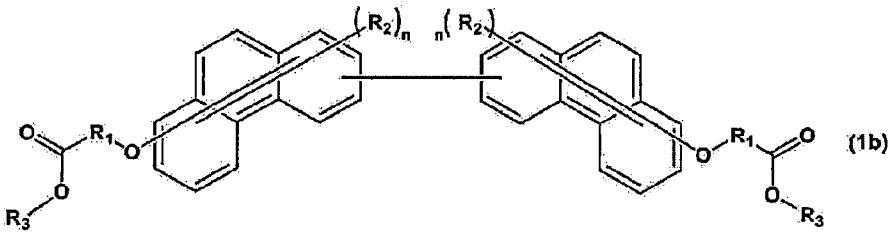
(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

【0015】 通式(1a-1)表示的本發明的聯菲化合物之中，適宜的化合物如下所示。



【0016】 (II)在1至4位的鍵結

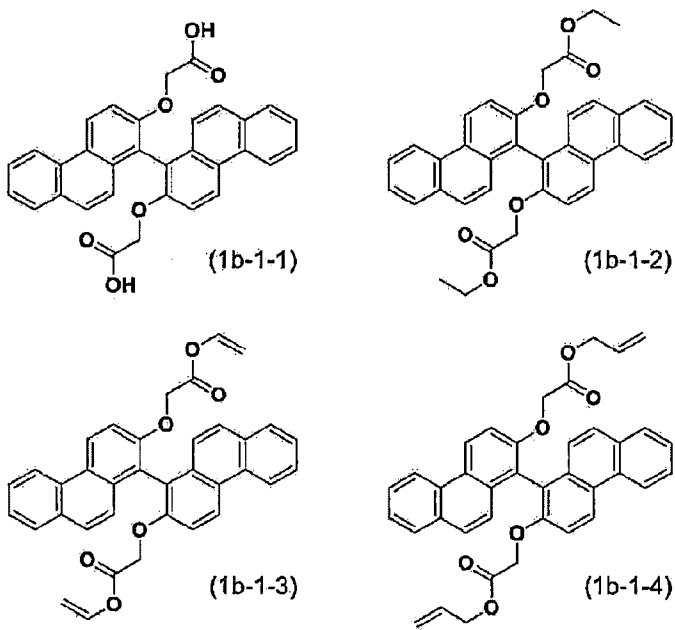
通式(1)中，2個菲環在1至4位鍵結的情況，本發明的聯菲化合物係以通式(1b)表示。



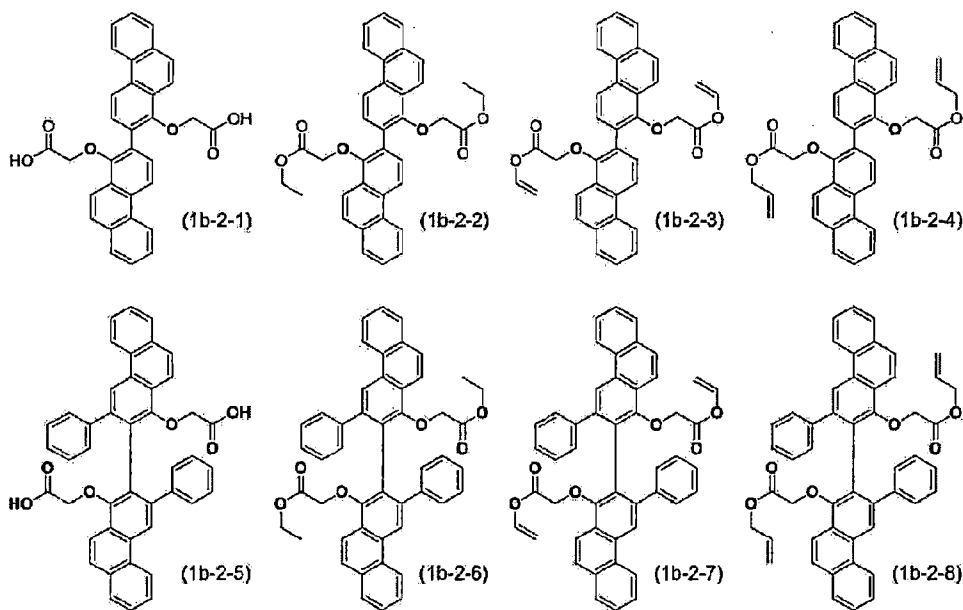
(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

【0017】 就通式(1b)表示的本發明的聯菲化合物而言，例如，可例示(1b-1)至(1b-4)的化合物群。

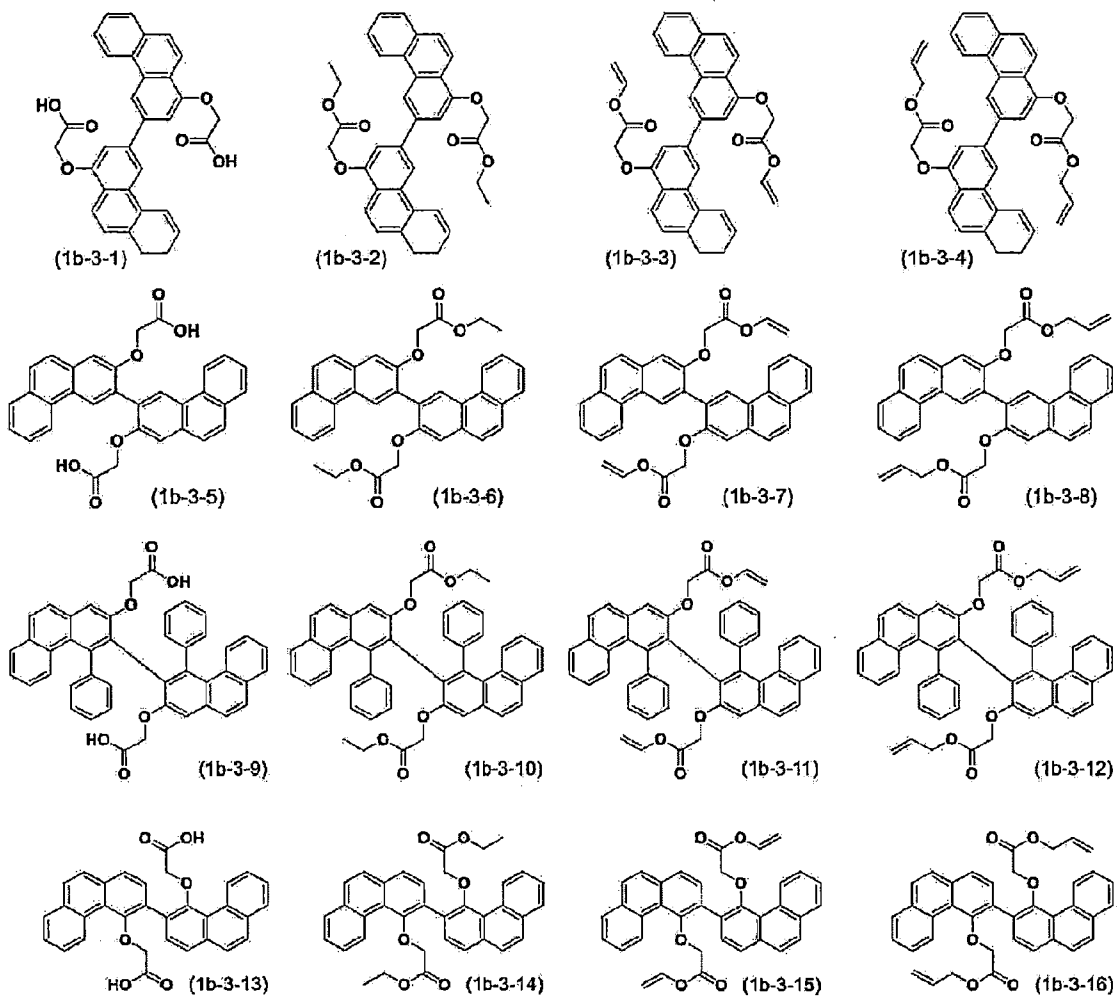
(1b-1)1,1'-聯菲化合物



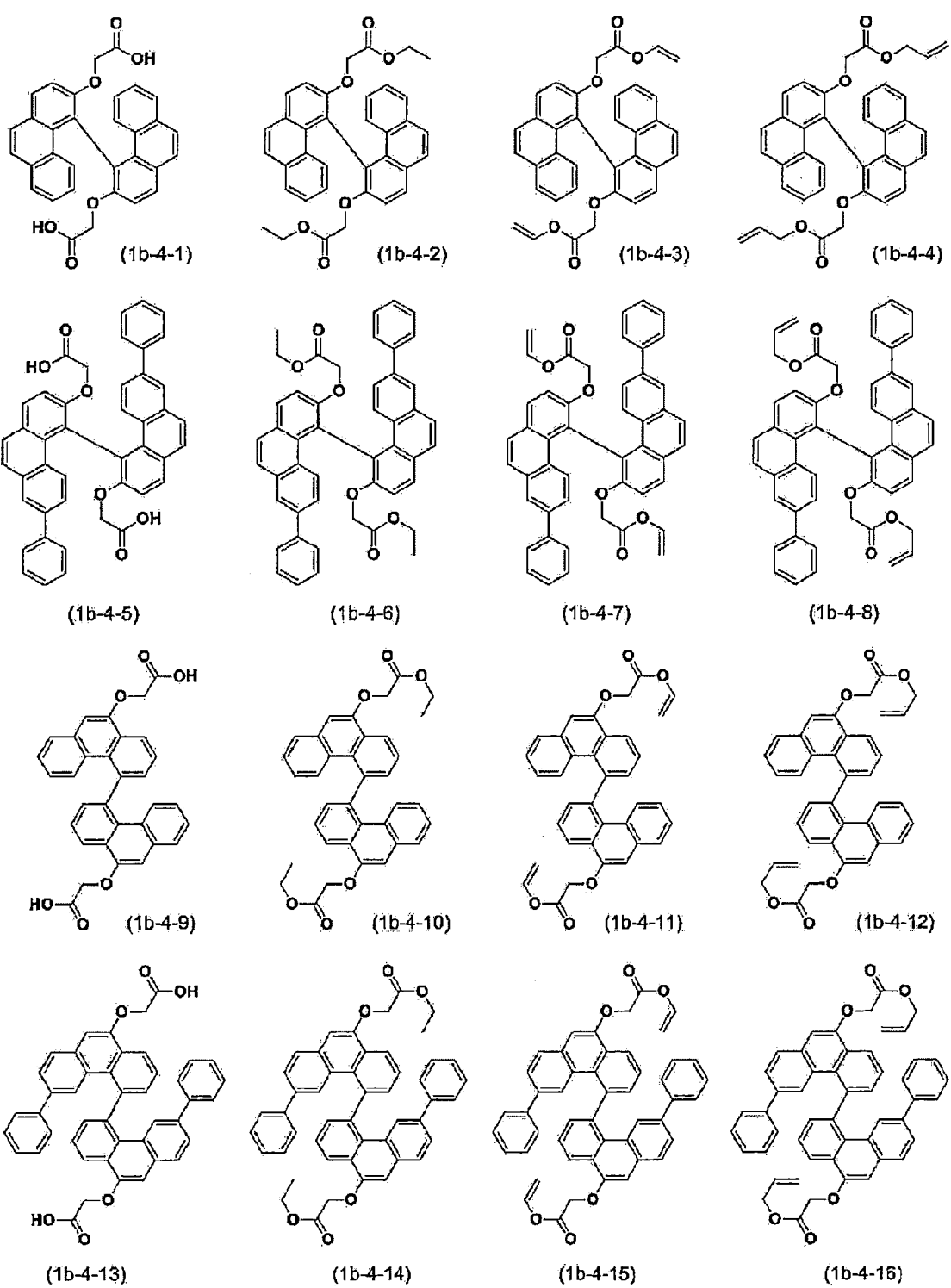
(1b-2)2,2'-聯菲化合物



【0018】 (1b-3)3,3'-聯菲化合物



【0019】 (1b-4)4,4'-聯菲化合物



【0020】 通式(1)表示的本發明之聯菲化合物較佳為式(1a)表示的聯菲化合物，更佳為式(1a-1)表示的聯菲化合物。

【0021】 <10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶>

本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-1)表示之化合物的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶，可作為具有結晶性的固體來處理，處理性優良，因此非常有用。

此結晶在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $9.9\pm 0.2^\circ$ 、 $13.8\pm 0.2^\circ$ 、 $20.0\pm 0.2^\circ$ 、 $20.7\pm 0.2^\circ$ 、 $22.0\pm 0.2^\circ$ 及 $22.4\pm 0.2^\circ$ 具有特徵性的繞射峰。

【0022】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶>

本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶，可作為具有結晶性的固體來處理，處理性優良，並且吸濕性低而保存穩定性優良，因此非常有用。

【0023】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶 α >

作為屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲之結晶的一態樣而言，有在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.8\pm 0.2^\circ$ 、 $17.5\pm 0.2^\circ$ 、 $21.7\pm 0.2^\circ$ 及 $23.0\pm 0.2^\circ$ 具有特徵性的繞射峰的結晶。此結晶較佳係進一步在繞射角 2θ 為 $12.3\pm 0.2^\circ$ 、 $15.0\pm 0.2^\circ$ 、 $20.0\pm 0.2^\circ$ 及 $20.8\pm 0.2^\circ$ 具有繞射峰。另外，此等的繞射峰，較佳係以積分強度最大的峰為基準，相對積分強度為10以上，但根據測量裝置及條件、或在與其他結晶之混合物的情況中，相對積分強度有時會有所變動，因此可根據一般的粉末X射線繞射分析的分析方法來鑑定結晶相。以下，有時將此結晶稱為「結晶 α 」。

此結晶 α 之由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度較佳為在153至162°C的範圍，更佳為在154至160°C的範圍，特佳為在155至159°C的範圍。有時將由示差掃描熱量測量(DSC)所得之吸熱峰的起始溫度稱為熔點。

【0024】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶I>

作為屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲之結晶的另一態樣而言，有由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度在153至162°C之範圍的結晶。此起始溫度更佳為在154至160°C的範圍，特佳為在155至159°C的範圍。以下，有時將此結晶稱為「結晶I」。另外，有時將由示差掃描熱量測量(DSC)所得之吸熱峰的起始溫度稱為熔點。

【0025】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶β>

作為屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲之結晶的另一態樣而言，有在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.1\pm 0.2^\circ$ 、 $10.6\pm 0.2^\circ$ 、 $19.0\pm 0.2^\circ$ 及 $25.1\pm 0.2^\circ$ 具有特徵性的繞射峰結晶。此結晶較佳係進一步在繞射角 2θ 為 $6.0\pm 0.2^\circ$ 及 $11.9\pm 0.2^\circ$ 具有峰，再佳係進一步在繞射角 2θ 為 $9.7\pm 0.2^\circ$ 、 $19.7\pm 0.2^\circ$ 及 $22.4\pm 0.2^\circ$ 具有峰。另外，此等的繞射峰，較佳係以積分強度最大的峰為基準，相對積分強度為10以上，但根據測量裝置及條件、或在與其他結晶之混合物的情況中，相對積分強度有時會有所變動，因此可根據一般的粉末X射線繞射分析之分析方法來鑑定結晶相。以下，有時將此結晶稱為「結晶β」。

此結晶β之由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度較佳為在160至170°C的範圍，更佳為在164至170°C的範圍，特佳為在165至170°C的範圍。有時將由示差掃描熱量測量(DSC)所得之吸熱峰的起始溫度稱為熔點。

【0026】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶II>

作為屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲之結晶的另一態樣而言，有由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度在160

至170°C的範圍的結晶。此起始溫度較佳為在164至170°C的範圍，特佳為在165至170°C的範圍。以下，有時將此結晶稱為「結晶II」。有時將由示差掃描熱量測量(DSC)所得之吸熱峰的起始溫度稱為熔點。

【0027】 屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶(結晶 α 、結晶I、結晶 β 及結晶II)，其由高速液相層析所得之純度較佳為95.0%以上，更佳為98.0%以上，再佳為98.5%以上，特佳為99.0%以上。

【0028】 屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶(結晶 α 、結晶I、結晶 β 及結晶II)，其在前述結晶的濃度10重量%之四氫呋喃溶液中測量的色相較佳為APHA250以下，更佳為APHA150以下，再佳為APHA100以下，特佳為APHA50以下。

【0029】 <10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的結晶>

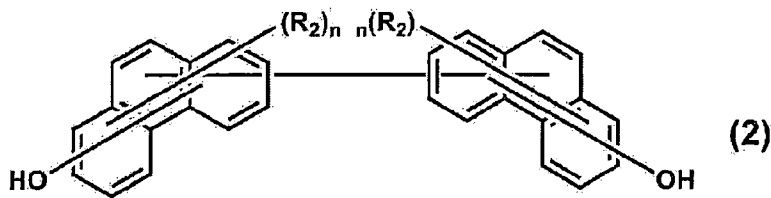
本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-1)表示之化合物的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的結晶，可作為具有結晶性的固體來處理，處理性優良，因此非常有用。

此結晶在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $5.4\pm 0.2^\circ$ 、 $10.4\pm 0.2^\circ$ 、 $13.4\pm 0.2^\circ$ 、 $17.4\pm 0.2^\circ$ 、 $20.0\pm 0.2^\circ$ 及 $22.0\pm 0.2^\circ$ 具有特徵性的繞射峰。

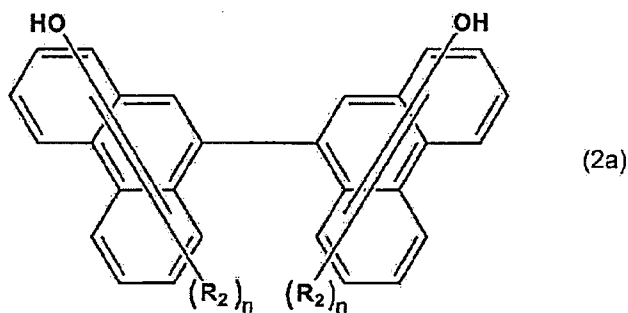
【0030】 <本發明化合物的製造方法>

關於本發明中的通式(1)表示之聯菲化合物，針對其製造中的起始原料、製造方法並無特別限制。

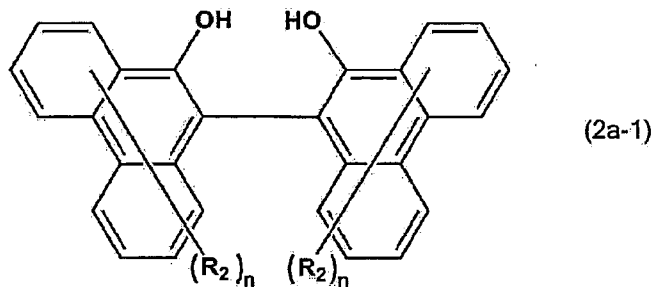
通式(1)表示的聯菲化合物之製造中，較佳係使用通式(2)表示的聯菲酚類作為原料，其中更佳為通式(2a)表示的聯菲酚類，再佳為通式(2a-1)表示的聯菲酚類。



(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。



(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

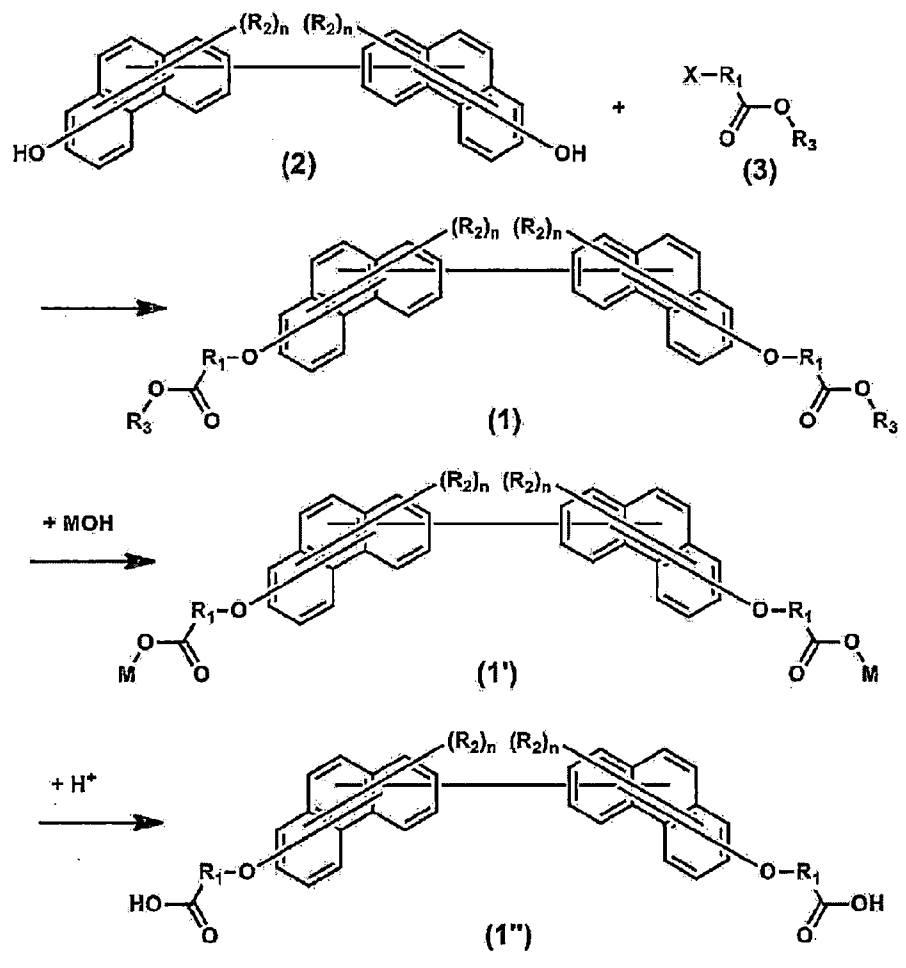


(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

【0031】 本發明中的通式(1)表示之聯菲化合物的製造方法可列舉例如：藉由使通式(2)表示的聯菲酚類與通式(3)表示的鹵化羧酸類在鹼條件下反應的醚化反應而得到通式(1)表示之化合物的方法。作為目標化合物的通式(1)表示之化合物，推測係藉由1分子的通式(3)表示之鹵化羧酸類與通式(2)表示的聯菲酚類進行醚化反應而生成單醚化物作為中間體，並且此單醚化物與另一分子的通式(3)表示之鹵化羧酸類進行醚化反應而生成。

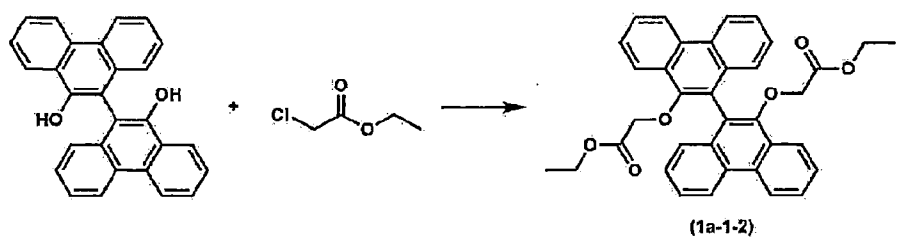
進一步可列舉下述方法：藉由以鹼金屬氫氧化物將通式(1)表示的化合物進行鹼水解或中和而得到通式(1')表示之化合物亦即鹼金屬鹽之方法。

可列舉藉由使用酸將通式(1')表示之化合物進行質子化而得到通式(1'')表示之二羧酸化合物的方法，其中通式(1'')表示之二羧酸化合物相當於通式(1)中R₃為氫原子之情況。

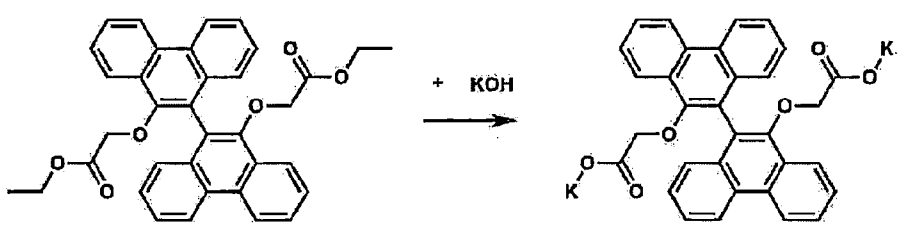


(式中，R₁、R₂、n、R₃係與通式(1)中的定義相同，M係與通式(1')中的定義相同，X表示鹵素原子，MOH係意指鹼金屬氫氧化物)。

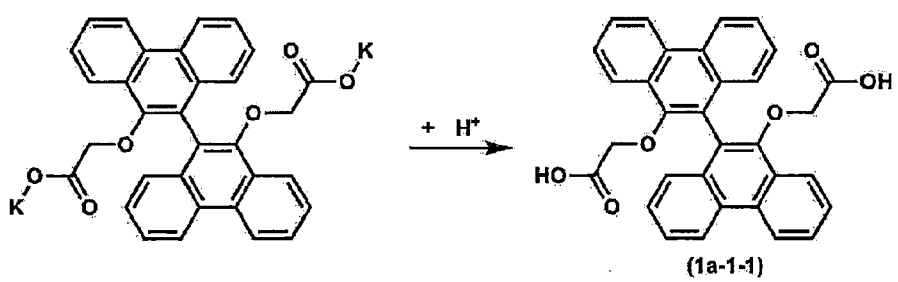
【0032】 顯示醚化反應的反應式，其係使用屬於通式(2)表示之聯菲酚類的9,9'-聯菲-10,10'-二醇與屬於通式(3)表示之鹵化羧酸類的氯乙酸乙酯，而得到屬於通式(1)表示之聯菲化合物的式(1a-1-2)表示之化合物。



以下顯示藉由使用式(1a-1-2)表示之化合物作為通式(1)表示之化合物，並使用氫氧化鉀作為鹼金屬氫氧化物，而得到鹼金屬鹽之中的鉀鹽的反應式。

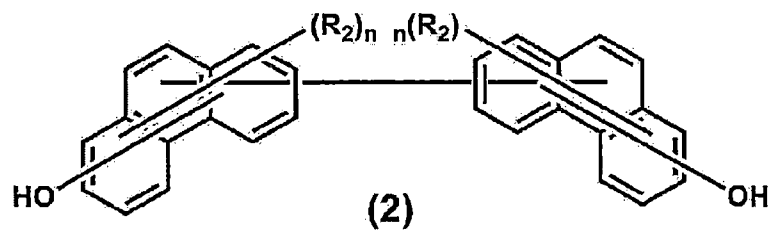


以下顯示將所得之鉀鹽藉由使用酸而得到式(1a-1-1)作為通式(1'')表示之二羧酸化合物的反應式，其中通式(1'')表示之二羧酸化合物相當於通式(1)中 R_3 為氫原子之情況。



【0033】 <原料1：聯菲酚類>

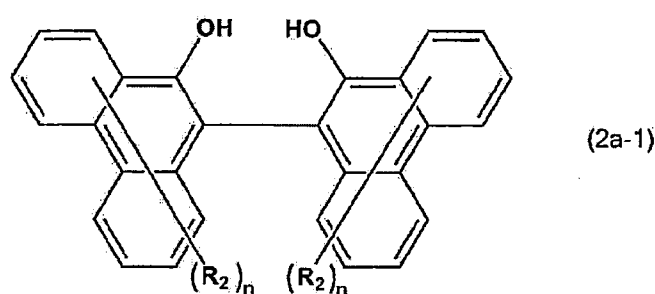
通式(1)表示之本發明的聯菲化合物的製造中，使用通式(2)表示之聯菲酚類。



(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

通式(2)表示之聯菲酚類，例如可藉由日本特開2001-039898號公報所記載的製造方法等來製造。

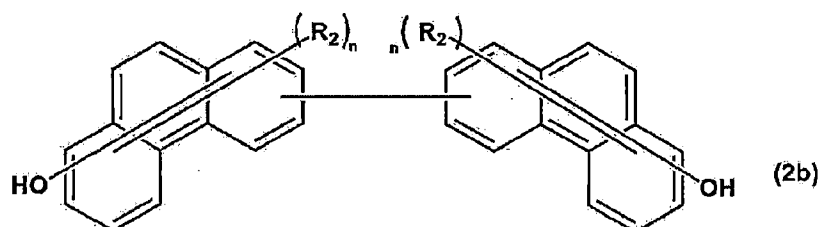
通式(1a-1)表示之本發明的聯菲化合物，可將通式(2a-1)表示之聯菲酚類作為原料而製造。



(式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同)。

【0034】 通式(2a-1)表示之聯菲酚類可列舉例如：10,10'-二羥基-9,9'-聯菲(CAS登錄號：110071-78-8)。此化合物例如可藉由日本特開昭60-181043號公報或Journal of American Chemical Society,2008,130,6840等所記載之方法而製造。又，可列舉：10,10'-二羥基-6,6'-二苯基-9,9'-聯菲(CAS登錄號：1564249-14-4)、10,10'-二羥基-6,6'-二溴-9,9'-聯菲(CAS登錄號：1564249-12-2)，此等化合物記載於Tetrahedron,70,1786-1793(2014)。

【0035】 通式(1b)表示的本發明的聯菲化合物，可將通式(2b)表示之聯菲酚類作為原料而製造。



通式(2b)表示之聯菲酚類，可列舉例如以下的化合物。

可列舉2,2'-二羥基-1,1'-聯菲(CAS登錄號：196865-17-5)，此化合物記載於中國專利申請案公開第103787837號說明書。

可列舉1,1'-二羥基-3,3'-二苯基-2,2'-聯菲(CAS登錄號：1624364-17-5)，此等化合物記載於Catalysis Science&Technology,4,4406-4415 (2014)。

可列舉1,1'-二羥基-2,2'-聯菲、1,1'-二羥基-3,3'-聯菲、2,2'-二羥基-3,3'-聯菲。

可列舉2,2'-二羥基-4,4'-二苯基-3,3'-聯菲(CAS登錄號：1793116-18-3)，此化合物記載於Chemical Communications(Cambridge,United Kingdom)、51,10498-10501(2015)。

可列舉4,4'-二羥基-3,3'-聯菲(CAS登錄號：2376151-04-9)，此化合物記載於中國專利申請案公開第109336887號說明書。

可列舉4,4'-二羥基-2,2'-二苯基-3,3'-聯菲(CAS登錄號：200810-26-0)，此化合物記載於Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis,4425-4430,2001。

可列舉4,4'-二羥基-7,7'-二甲基-2,2'-二苯基-3,3'-聯菲(CAS登錄號：845253-06-7)，此化合物記載於Organic Letters,7,367-369(2005)。

可列舉2,2'-雙(3,6-二苯基苯基)-4,4'-二羥基-3,3'-聯菲(CAS登錄號：1613039-61-4)，此化合物記載於Angewandte Chemie, International Edition,53,3436-3441(2014)。

可列舉3,3'-二羥基-4,4'-聯菲(CAS登錄號：100780-04-9)，此化合物記載於例如Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16,1065-1066(1985)、日本特開平07-118282號公報等。

【0036】 <原料2：鹵化羧酸類>

使聯菲酚類與其起反應的通式(3)表示之鹵化羧酸類可列舉例如：氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、氯乙酸正丙酯、氯乙酸異丙酯、氯乙酸正丁酯、氯乙酸異丁酯、氯乙酸第三丁酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯、溴乙酸正丙酯、溴乙酸異丙酯、溴乙酸正丁酯、溴乙酸異丁酯、溴乙酸第三丁酯等鹵化乙酸烷酯；氯乙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯、溴乙酸乙烯酯、溴乙酸烯丙酯等鹵化乙酸烯酯；3-氯丙酸甲酯、3-氯丙酸乙酯、3-溴丙酸甲酯、3-溴丙酸乙酯等鹵化丙酸烷酯；3-氯丙酸乙烯酯、3-氯丙酸烯丙酯、3-溴丙酸乙烯酯、3-溴丙酸烯丙酯等鹵化丙酸烯酯等。其中，較佳為鹵化乙酸烷酯或鹵化乙酸烯酯，更佳為氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯、氯乙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯，再佳為氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯，特佳為氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯。

【0037】 <醚化反應的反應條件等>

鹵化羧酸類相對於聯菲酚類的加入莫耳比，只要在理論值(2.0)以上，則未特別限定，通常係在2至20倍莫耳量的範圍使用，較佳為在2至10倍莫耳量的範圍使用，更佳為在2至6倍莫耳量的範圍使用。

反應係在鹼存在下進行，欲使用的鹼，可列舉：三乙胺、吡啶、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等。其中較佳為碳酸鈉或碳酸鉀。鹼的加入莫耳比，相對於鹵化羧酸類，通常為0.8至4倍莫耳量的範圍，較佳為0.85至3倍莫耳量的範圍，更佳為0.9至2倍莫耳量的範圍。

又，亦可使用觸媒，可列舉例如：溴化鈉或溴化鉀等溴化鹼金屬鹽、碘化鈉或碘化鉀等碘化鹼金屬鹽、溴化銨或碘化銨等。相對於聯菲酚類，觸媒的使用量通常為0.1至100重量%的範圍，較佳為0.1至20重量%的範圍，更佳為0.1至10重量%的範圍。

【0038】反應溫度通常為25至120°C的範圍，較佳為40至100°C的範圍，更佳為50至90°C的範圍，特佳為60至80°C的範圍。若反應溫度高則產率會降低，若反應溫度低則反應速度會變慢，因而不佳。

【0039】反應壓力無限制，可為常壓、減壓下、加壓下。較佳為常壓下或減壓下。就加壓下的反應而言，例如可在使氮氣等對於反應為非活性之氣體流通的加壓狀態下進行反應。藉此，可將源自反應中所使用之碳酸鹽或碳酸氫鹽而生成的碳酸氣排出至反應系外，因此可促進反應。

從縮短反應時間的觀點來看，更佳為減壓下。藉由在減壓下進行反應，可將源自反應中所使用之碳酸鹽或碳酸氫鹽而生成的碳酸氣排出至反應系外，因此可促進反應，相較於常壓下的反應，可縮短反應時間。再者，藉由在減壓下進行反應的同時將溶劑餾出至反應系外，可抑制副產物的生成。其反應壓力具體而言較佳為5kPa以上80kPa以下的範圍，更佳為10kPa以上80kPa以下的範圍，再佳為30kPa以上60kPa以下的範圍。反應壓力可藉由減壓裝置而設為減壓下，反應壓力維持在前述範圍的情況，減壓裝置可間歇性或連續性運轉，但更佳係連續性運轉。

【0040】反應時亦可不使用反應溶劑，但因工業生產時的操作性及反應速度的提升等理由，較佳係使用反應溶劑。就反應溶劑而言，只要在反應溫度中不會從反應容器餾出並且對於反應為非活性則無特別限制，可列舉例如：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、二乙氧基乙烷等醚類、乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等非質子性極性溶劑、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴溶劑等。此等有機溶劑可各別單獨使用，又亦可為了調整極性而適當併用2種以上。其中較佳為丙酮、甲

基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮等碳原子數為3至9的酮溶劑或乙腈、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等非質子性極性溶劑，更佳為碳原子數3至8的酮溶劑或乙腈，再佳為碳原子數3至6的酮溶劑或乙腈，特佳為甲基異丁基酮。使用甲基異丁基酮作為反應溶劑的情況，從可進行用以去除鹽等水溶性雜質之水洗來看，亦較佳。

溶劑的使用量只要不阻礙反應則無特別限制，通常相對於聯菲酚類，較佳係在1至7重量倍的範圍使用，更佳係在2至4重量倍的範圍使用，再佳係在2至3重量倍的範圍使用。

藉由在減壓下進行反應的同時將溶劑餾出至反應系外而進行的情況，相對於聯菲酚類，溶劑的使用量較佳係在1.5至10重量倍的範圍使用，更佳係在2至8重量倍的範圍使用，再佳係在2至6重量倍的範圍使用。

相對於聯菲酚類，藉由將溶劑餾出至反應系外而進行反應的期間之每1小時的餾出量較佳為0.05至1.5重量倍的範圍，更佳為0.1至1.0重量倍的範圍，再佳為0.3至1.0重量倍的範圍，特佳為0.3至0.8重量倍的範圍。在進行反應的期間，亦可在上述範圍內改變每1小時的餾出量，餾出量亦可暫時超出上述範圍的上限或下限值。

【0041】反應的終點可由液相層析或氣相層析分析來確認。較佳係以未反應的聯菲酚類消失且不再確認到目標物增加的時間點、或者未反應的聯菲酚類消失且屬於反應中間體的單醚化物生成後幾乎未觀察到的時間點作為反應的終點。關於屬於反應中間體的單醚化物生成後幾乎未觀察到的時間點，具體而言係單醚化物在上述分析中成為1.5面積%以下的時間點，更佳係成為1.0面積%以下的時間點，再佳係成為0.8面積%以下的時間點，特佳係成為0.5面積%以下的時

間點。反應時間會依反應溫度等反應條件而有所不同，但通常係在1至30小時左右結束。

【0042】在製造本發明的聯菲化合物時，相對於聯菲酚類，上述醚化反應中的反應液之水分量適宜設為0.01重量%以上2.0重量%以下的範圍。藉由將反應液中的水分量設為上述範圍，能以良好的反應產率製造本發明的聯菲化合物。此水分量的上限值更佳為1.5重量%以下的範圍，再佳為1.0重量%以下的範圍，特佳為0.5重量%以下的範圍。用以將反應液的水分量設為此範圍的方法，可列舉例如：使用預先經過脫水的原料或溶劑的方法、或在醚化反應前將水分餾出並去除的方法。

【0043】本發明中的通式(1)表示之聯菲化合物為酯化合物的情況，在醚化反應結束後，可依照通常方法進行中和、水洗、晶析、過濾、蒸餾、由管柱層析所進行之分離等後處理操作，藉此可進行精製、單離。再者，亦可為了提高純度，依照通常方法進行由蒸餾、再結晶或管柱層析所進行之精製。醚化反應後，進行反應生成混合物之中和、水洗後，較佳係進行晶析操作。

【0044】<10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶I·結晶 α 的製造方法>

本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲之結晶I·結晶 α 的製造方法，有從包含10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲與選自碳原子數6至9之芳香族烴溶劑及碳原子數3至9之酮溶劑中的至少一種溶劑的溶液使結晶析出的方法。

所使用之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲並未特別限制，如上所述，可使用在醚化反應結束後，依照通常方法進行了後處理操作所得之物。

碳原子數6至9的芳香族烴溶劑具體而言可列舉例如：苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯，較佳為碳原子數7至9的芳香族烴溶劑，更佳為碳原子數7或8的芳香族烴溶劑，特佳為甲苯。

碳原子數3至9的酮溶劑具體而言可列舉例如：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基異戊基酮等鏈狀酮溶劑；環戊酮、環己酮、環庚酮、異佛爾酮等環狀酮溶劑。其中，較佳為碳原子數3至9的鏈狀酮溶劑，更佳為碳原子數3至6的鏈狀酮溶劑，特佳為丙酮或甲基異丁基酮。

上述有機溶劑的使用量可根據依所使用之有機溶劑之種類所得的溶解性而適當調整，相對於式(1a-1-2)表示之化合物的量，有機溶劑的使用量為0.5至10重量倍的範圍，更佳為1至8重量倍的範圍，再佳為1至6重量倍的範圍，特佳為1.5至4重量倍。

使式(1a-1-2)表示之化合物溶解於有機溶劑而作為溶液的溫度，可根據所使用之有機溶劑之種類而適當調整，其為40至90°C的範圍。

【0045】就本晶析方法中的使結晶析出時的操作而言，可進行下述操作：在使10,10'-二羥基-9,9'-聯菲與氯乙酸乙酯反應而合成式(1a-1-2)表示之化合物的反應中進行析出的操作、混合式(1a-1-2)表示之化合物的溶解度低之不良溶劑的操作、將溶液冷卻的操作、藉由蒸餾等而去除溶液之溶劑的操作，其中較佳為混合不良溶劑的操作、或將溶液冷卻的操作。

【0046】在藉由混合不良溶劑之操作而使結晶析出的情況中所使用之不良溶劑，可列舉：水、碳原子數1至4的醇溶劑及碳原子數5至8的脂肪族烴溶劑。欲混合之不良溶劑係選自此等之中的至少一種，較佳係選自此等之中的一種。

碳原子數1至4的醇溶劑具體而言可列舉例如：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等，較佳為碳原子數1至3的醇溶劑，更佳為碳原子數1或2的醇溶劑，特佳為甲醇。

碳原子數5至8的脂肪族烴溶劑具體而言可列舉例如：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、異辛烷等碳原子數5至8的鏈狀脂肪族烴溶劑；環戊烷、環己烷、環庚烷等碳原子數5至8的環狀脂肪族烴溶劑。其中較佳為碳原子數5至8的鏈狀脂肪族烴溶劑，更佳為碳原子數6至8的鏈狀脂肪族烴溶劑，再佳為碳原子數7的鏈狀脂肪族烴溶劑，特佳為正庚烷。

上述不良溶劑的使用量可根據式(1a-1-2)表示之化合物的溶液量或依其有機溶劑的種類、所使用之不良溶劑之種類所得的溶解性而適當調整，相對於式(1a-1-2)表示之化合物的量，不良溶劑的使用量為0.5至10重量倍的範圍，較佳為1至8重量倍的範圍，再佳為1至6重量倍的範圍，特佳為1.5至4重量倍。

藉由混合不良溶劑之操作而使式(1a-1-2)表示之化合物的結晶析出時的溫度並未特別限制，其為20至85°C的範圍。

【0047】 藉由將式(1a-1-2)表示之化合物的溶液冷卻的操作而使結晶析出的情況，在將溶液冷卻之前，亦可對於式(1a-1-2)表示之化合物的溶液混合在藉由前述混合不良溶劑之操作而使結晶析出的情況中所使用的不良溶劑。

將式(1a-1-2)表示之化合物的溶液冷卻而使結晶析出時的溫度，係從前述使其溶解而作為溶液的溫度冷卻，並未特別限制，其為10至80°C的範圍。

【0048】 使結晶析出時，亦可不使用種晶，但較佳係使用種晶。作為種晶而使用的結晶並無限制，但在製造結晶I·結晶 α 的情況中，較佳係使用結晶I·結晶 α ，只要將在無種晶下析出的結晶作為種晶使用即可。

【0049】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶II·結晶β的製造方法>

本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-2)表示之化合物的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶II·結晶β的製造方法，有將10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶加熱至150°C以上165°C以下而使其熔融並進行冷卻的方法。

所使用之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶，較佳為結晶I·結晶α。其由高速液相層析所得之純度較佳為95.0%以上，更佳為98.0%以上，再佳為98.5%以上，特佳為99.0%以上。

加熱時的溫度範圍較佳為150°C以上163°C以下，更佳為150°C以上160°C以下。就使其冷卻之溫度而言，只要會結晶化而成為固體，則無特別限定，亦可冷卻至常溫。加熱而使其熔融時，10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶較佳係沒有未熔融而殘留之情形。

【0050】 本發明的通式(1')表示之聯菲化合物的鹼金屬鹽，在上述醚化反應結束後，進行中和、水洗等反應後處理，不將所得之酯化合物精製，而是以粗生成物的狀態進行鹼水解，藉此可得到通式(1')表示之聯菲化合物的鹼金屬鹽。鹼水解中使用的鹼化合物並無特別限定，例如較佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，通常係作為12至60重量%濃度的水溶液來使用。又，這樣的鹼化合物，相對於1莫耳的通式(1)表示之聯菲化合物之酯化合物，通常係以2莫耳以上使用，較佳係以2.1至10莫耳的範圍使用。通常，水解反應係使用水作為反應溶劑，但亦可因應需求而使用會與水以任意比例混合的如醇或酮之類的有機溶劑、或是這種有機溶劑與水的混合溶劑。又，亦可接續利用上述醚化反應中所使用的甲基

異丁基酮或乙腈等反應溶劑。水解的反應溫度通常為30至100°C的範圍，較佳係在50至90°C之範圍的溫度進行，在這樣的反應條件下，通常在1至5小時左右完成。

本發明的聯菲化合物之中，屬於式(1a-1-1)表示之化合物的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的結晶可使用例如氫氧化鉀作為鹼水解中所使用之鹼化合物，並藉由上述的方法使該鉀鹽的結晶析出而藉此製造。

【0051】 通式(1)表示之聯菲化合物為羧酸化合物的情況(通式(1'))表示之化合物的情況)，可藉由將由醚化反應所得之酯化合物進行鹼水解，並使用例如鹽酸等強酸使該反應液為酸性的手法而獲得。為了得到高純度的羧酸化合物，較佳為此手法。可依照通常方法進行中和、水洗、晶析、過濾、蒸餾、由管柱層析所進行之分離等後處理操作，藉此可進行精製、單離。

為了得到高純度的羧酸化合物，適宜為：在鹼水解反應後，將由酯的水解所生成之醇從反應系中餾除，然後使反應液為酸性的製造方法；或者從將由醚化反應所得之酯化合物進行鹼水解所得之反應混合物中一度取出羧酸鹽，並使用該羧酸鹽與酸而得到羧酸化合物的製造方法。

關於本發明的聯菲化合物之中屬於式(1a-1-1)表示之化合物的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲，其結晶可藉由進行晶析的後處理操作來製造。具體而言，例如有從包含10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲與選自碳原子數6至9的芳香族烴溶劑及碳原子數3至9的酮溶劑中的至少1種溶劑的溶液使結晶析出的方法。溶劑較佳係使用碳原子數3至9的酮溶劑，更佳為碳原子數3至9的鏈狀酮溶劑，再佳為碳原子數3至6的鏈狀酮溶劑，特佳為丙酮或甲基異丁基酮。使結晶析出時的操

- 作，可進行：混合式(1a-1-1)表示之化合物之溶解度低的不良溶劑的操作、將溶液冷卻的操作、藉由蒸餾等將溶液的溶劑去除的操作。

【0052】為了抑制因氧的影響所造成的氧化、劣化、著色等，較佳係在氮氣、氬氣等非活性氣體環境下或比空氣更為低氧的環境下進行反應、鹼水解、中和、水洗、晶析、過濾、蒸餾、由管柱層析所進行之分離、乾燥、捆包、熔融、冷卻等各步驟。

[實施例]

【0053】以下藉由實施例更具體說明本發明。

<分析方法>

1. 反應組成、純度分析(分析值為面積百分率)

測量裝置：高速液相層析分析裝置Prominence UFLC(島津製作所股份有限公司製)

泵：LC-20AD

管柱烘箱：CTO-20A

檢測器：SPD-20A

管柱：HALO-C18(內徑3mm，長度75mm)

烘箱溫度：50°C

流量：0.7mL/分鐘

試料注入量：5μL

檢測波長：280nm

(實施例1的分析條件)

移動相：(A)0.1體積%磷酸水溶液，(B)乙腈

梯度條件：(B)體積%(從分析開始起算的時間)40%(0分鐘)→100%(17分鐘)→100%(20分鐘)

(實施例2至5的分析條件)

移動相：(A)0.2體積%乙酸水溶液，(B)甲醇

梯度條件：(B)體積%(從分析開始起算的時間)50%(0分鐘)→75%(3分鐘)→100%(10分鐘)→100%(18分鐘)

2. NMR分析

測量裝置：傅立葉轉換核磁共振AVANCE III HD 400(BRUKER製)

將測量樣本溶解於氘化二甲基亞砜，測量¹H-NMR光譜。

3. 熔點

秤量3mg的實施例中所得之結晶至鋁鍋，使用示差掃描熱量測量裝置(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製：DSC7020)，以氧化鋁作為對照，藉由下述操作條件進行測量。另外，將由示差掃描熱量測量(DSC)所得之吸熱峰的起始溫度作為熔點。

(操作條件)

升溫速度：10°C/分鐘

測量溫度範圍：30至400°C

測量環境：開放，氮氣50mL/分鐘

4. 折射率

測量裝置：折射率計(京都電子工業股份有限公司製：RA-500)

製作測量樣本的四氫呋喃溶液(濃度20%、15%、10%溶液)，由折射率計來測量折射率。從所得之結果導出濃度與折射率的關係，藉由外插法算出濃度100%時的值，將此值作為測量樣本的折射率。

5. 粉末X射線繞射法(PXRD)

將0.1g的實施例中所得之化合物填充於玻璃試驗板的試料填充部，藉由下述裝置與下述條件進行測量。

[測量裝置]

MiniFlex600-C/Rigaku股份有限公司製

[測量條件]

X射線源：CuK α

管電壓：40kV

管電流：15mA

掃描軸：2 θ / θ

模式：連續

測量範圍：2 θ =5°至90°

步幅：0.03°

速度量測時間：1.0°/分鐘

入射狹縫：0.25°

受光狹縫：13.00mm

6. 色相

調製所得之目標物的濃度10重量%之四氫呋喃溶液，由下述裝置測量溶液的色相，評估所得之目標物的色相。

裝置：色差計(日本電色工業公司製，ZE6000)

使用光析管：玻璃試管(直徑24mm)

【0054】 <實施例1>

10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-1)表示之化合物)的製造

將50g的9,9'-聯萘-10,10'-二醇、152g的乙腈、44g的碳酸鉀、5.1g的碘化鉀加入四頸燒瓶中，升溫至70°C，在相同溫度下攪拌1小時。一邊將反應液的溫度保持於70至80°C，一邊滴入44.8g的氯乙酸乙酯。攪拌4小時後，加入125g的水，升溫至70°C後，去除水層。接著，一邊將反應液溫度保持在20至30°C，一邊添加105g的35%氫氧化鉀水溶液。3小時後，針對包含所生成之固體的漿液，在液溫25°C進行過濾，取得87.8g的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的鉀鹽。所得之鉀鹽的PXRD測量圖表顯示於圖1。由峰圖案明確得知所得之鉀鹽為結晶。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強之峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表1。

然後進行在氮氣環境下晶析的步驟。使用所得之鉀鹽的結晶中的84g，並將292g的水、823g的甲基異丁基酮加入四頸燒瓶中，升溫至80°C以使其溶解。一邊保持於80至85°C，一邊滴入40g的濃鹽酸，在相同溫度下攪拌30分鐘。之後抽出水層，添加水而進行水洗。然後從在常壓下所得之油層藉由蒸餾而餾出水及甲基異丁基酮573g。將晶析液冷卻至25°C並進行過濾，接著在減壓下進行乾燥，得到48.3g的10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲(反應產率：74.1%)。所得之目標物的由高速液相層析測量所得之純度為99.9%。

藉由液相層析質譜分析及 ^1H -NMR分析，明確得知所得之化合物為10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-1)表示之化合物)。

液相層析質譜分析(質譜分析法/電灑游離(electrospray ionization)法)：質量
501.5(M-H)
¹H-NMR分析(400MHz，溶劑：氘代DMSO)δ<ppm>：4.08(d,2H)、4.37(d,2H)、
7.15(dd,2H)、7.41(ddd,2H)、7.65(ddd,2H)、7.79(ddd,2H)、7.86(ddd,2H)、8.45(dd,2H)、
8.99(dd,2H)、12.4(s,2H).

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖2。由峰圖案明確得知所得之目標
化合物的固體為結晶體。針對出現的繞射峰之繞射角2θ(°)、以積分強度最強的峰
為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分
強度為10以上的峰，顯示於表2。

【0055】 [表 1]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
5.4	44.2	67.9	22.0	100.0	88.3
10.4	88.0	80.4	24.4	12.1	28.2
13.4	48.7	60.7	24.7	10.8	24.3
17.4	35.6	62.0	25.8	13.1	27.3
17.9	15.7	27.7	26.2	18.3	33.4
18.5	40.0	55.5	27.2	22.3	54.6
18.6	30.9	62.3	28.9	20.5	30.2
20.0	56.9	100.0	29.1	13.4	27.7
20.2	26.2	59.3	31.6	12.2	23.9
20.8	11.1	27.5	36.7	13.8	18.1

[表2]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
8.4	20.1	26.3	22.0	41.9	89.5
9.9	85.3	90.0	22.4	72.8	100.0
10.6	46.3	47.3	23.2	13.8	17.3
11.8	36.5	35.5	23.9	30.6	26.4
12.9	15.5	20.3	24.1	12.7	20.8
13.5	11.2	17.2	24.7	40.0	35.7
13.8	59.6	50.9	26.0	15.1	21.4
15.4	17.3	27.6	26.4	29.2	28.7
15.6	14.2	21.4	27.1	18.5	17.1
16.9	14.7	15.5	27.4	13.5	13.7
17.5	15.6	18.3	28.0	22.5	21.8
18.0	21.5	21.6	28.6	14.7	18.3
19.7	16.7	61.3	32.3	11.4	8.5
20.0	78.0	84.7	33.1	19.7	12.9
20.7	100.0	85.6	34.3	17.2	10.8
21.2	12.2	37.0	35.6	22.7	16.2

【0056】 <實施例2>

將30.1g(0.08莫耳)的9,9'-聯菲-10,10'-二醇、75.4g的甲基異丁基酮、22.6g的碳酸鉀、1.7g的碘化鉀加入四頸燒瓶中，進行氮氣取代。之後，升溫至100℃，在減壓下餾出28.4g的甲基異丁基酮。之後，一邊使反應液的溫度保持於90℃，一邊花費1小時添加24.0g(0.20莫耳)的氯乙酸乙酯。之後，一邊將燒瓶內的溫度保持於90℃，一邊進行攪拌，於10小時結束反應。另外，反應的中途發生了白色固體的析出。反應結束時的反應液中所包含的目標化合物的量為96.0%，屬於反應中間體的單醚化物的量為0.3%。

之後，一邊保持70℃，一邊添加45g的甲基異丁基酮、120g的水，於80℃進行水洗後，抽出水層。然後添加32g的水，於80℃進行水洗，抽出水層。之後，使液溫為87℃，花費0.5小時添加92g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為75至82℃，發生了固體的析出。添加正庚烷後，從80℃冷卻至25℃，於25℃持續冷卻攪拌一晚後，將固態物濾取。以16g的正庚烷清洗濾取的固態物。

在42.6g的所得之固態物中加入184g的甲基異丁基酮，升溫至86°C以使其溶解。之後，加入100g的水，於80至85°C進行水洗，抽出水層。重複此操作一次。之後，使用真空泵，在減壓下藉由蒸餾將甲基異丁基酮及水85g餾除。之後，花費0.5小時添加106g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為75至80°C，發生了固體的析出。添加正庚烷後，從80°C冷卻至25°C並持續攪拌一晚後，將析出之固態物濾取。以21g的正庚烷清洗濾取的固態物。

在減壓下於85°C使濾取之固態物乾燥，取得33.8g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(反應產率77.7%)。所得之目標物的由高速液相層析測量所得之純度為99.0%。

藉由液相層析質譜分析及¹H-NMR分析，明確得知所得之化合物為10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

液相層析質譜分析(質譜分析法/電灑游離法)：質量559.2(M+H)

¹H-NMR 分析(400MHz，溶劑：氘代DMSO)δ<ppm>：0.96(t,6H)、3.76-3.88(m,4H)、4.22(d,2H)、4.45(d,2H)、7.29(dd,2H)、7.34(m,2H)、7.60(m,2H)、7.73(m,2H)、7.79(m,2H)、8.53(dd,2H)、8.79(dd,2H)。

所得之目標物的由上述分析方法而得之熔點為159°C。示差掃描熱量分析(DSC)數據顯示於圖3。從此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

折射率：1.64

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖4。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶α。針對出現之繞射峰的繞射角2θ(°)、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表3。

【0057】 [表3]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
9.5	10.3	16.3	20.5	11.2	28.4
10.8	11.5	53.3	20.7	13.5	30.7
11.0	14.1	26.3	21.2	11.9	17.7
12.2	19.6	23.4	21.7	100.0	100.0
15.0	15.3	18.2	22.2	13.6	20.7
16.6	12.7	15.7	23.0	43.8	54.1
17.5	27.1	63.9	24.4	11.6	14.1
17.8	31.7	32.1	27.4	10.8	15.6
19.9	28.2	36.8			

【0058】 <實施例3>

10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的製造

將300.0g(0.78莫耳)的9,9'-聯菲-10,10'-二醇、750.0g的甲基異丁基酮、225.3g的碳酸鉀、15.0g的碘化鉀加入四頸燒瓶中，進行氮氣取代。之後，升溫至90°C至100°C，使用真空泵，在減壓下餾出燒瓶內的液體300.0g。

之後，以氮氣回到常壓，一邊將反應液的溫度保持於85至90°C，一邊花費40分鐘添加由237.8g(1.875莫耳)的氯乙酸乙酯與2.1g的N-甲基吡咯啉酮所構成之溶液。一邊將燒瓶內的溫度保持於90°C，一邊持續攪拌反應液，於6.5小時結束反應。另外，反應的途中發生了白色固體的析出。反應結束時的反應液中所包含的目標化合物的量為94.4%，屬於反應中間體的單醚化物的量為0.3%。

之後，在反應結束的液體中添加1200g的水與450g的甲基異丁基酮，於80°C進行水洗後，抽出水層。然後添加30g的水，於80°C進行水洗，抽出水層。然後添加1095g的水，於80°C進行水洗，抽出水層。添加200g的甲基異丁基酮，使液溫為87°C，花費1.5小時添加900g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為75至82°C，

發生了固體的析出。添加正庚烷後，從80°C冷卻至25°C，於25°C持續冷卻攪拌一晚後，將固態物濾取。以150.0g的正庚烷清洗濾取之固態物。

將423.7g的所得之固態物、1483g的甲基異丁基酮、220.0g的水加入四頸燒瓶中，升溫至86°C以使其溶解。使用濾紙(No.5C)將所調製之溶液進行過濾，去除不溶物。在溶液的過濾操作時，未觀察到結晶的析出。進行燒瓶內的氮氣取代後，加入627.4g的水，於80至85°C進行水洗，抽出水層。然後，重複2次加入 847.4g的水進行水洗並且抽出水層的操作。之後，花費1小時添加1059.3g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為75至80°C，發生了固體的析出。添加正庚烷後，使液體冷卻至60°C，將液溫保持於60°C 1小時後，使液體冷卻至25°C，持續攪拌一晚後，將析出之固態物濾取。以211.9g的正庚烷清洗濾取之固態物。

在減壓下於85°C使濾取之固態物乾燥，得到352.3g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。所得之目標物的由高速液相層析所得之純度為99.3%。

所得之目標物的由上述分析方法所得之色相為APHA30。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為159°C。示差掃描熱量分析(DSC)數據顯示於圖5。從此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖6。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表4。

【0059】 [表4]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
9.7	41.2	46.9	19.3	27.6	31.9
10.8	77.1	93.2	20.0	100.0	100.0
10.9	14.0	32.8	20.8	18.3	14.1
11.1	10.7	16.0	21.8	50.7	46.9
12.3	22.0	20.0	23.1	20.1	20.1
15.0	17.7	15.3	24.5	11.8	14.0
17.4	17.9	18.2	24.7	38.5	51.6
17.6	20.1	34.2	26.2	16.0	20.5
17.8	26.8	18.4	27.5	17.0	20.3

【0060】 <實施例4>

10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的製造

將100.0g(0.26莫耳)的9,9'-聯菲-10,10'-二醇、250.0g的甲基異丁基酮、75.1g的碳酸鉀、5.0g的碘化鉀加入四頸燒瓶中，進行氮氣取代。之後，升溫至90°C至100°C，使用真空泵，在減壓下餾出燒瓶內之液體97.9g。之後，以氮氣回到常壓，一邊將反應液的溫度保持在85至90°C，一邊花費1小時添加由80.4g(0.65莫耳)的氯乙酸乙酯與0.8g的N-甲基吡咯啉酮所構成之溶液。之後，一邊將燒瓶內的溫度保持在90°C，一邊持續攪拌反應液，於10小時結束反應。另外，在反應的途中發生了白色固體的析出。反應結束時的反應液中所包含的目標化合物的量為93.9%，屬於反應中間體的單醚化物的量為0.2%。

之後，在反應結束的液體中添加400g的水與350g的甲基異丁基酮，於80°C進行水洗後，抽出水層。然後添加300g的水，於80°C進行水洗，抽出水層。之後，使液溫為87°C，花費1.5小時添加300g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為75至82°C，發生了固體的析出。添加正庚烷後，從80°C冷卻至25°C，於25°C持續冷卻攪拌一晚後，將所析出之固態物濾取。以44.0g的正庚烷清洗濾取之固態物。

將所得之固態物中的3.5g與25.0g的丙酮加入100mL的試管中，升溫至48°C以使其溶解。之後，緩慢添加7.5g的甲醇。添加甲醇時的液溫為43至48°C。添加結束後，將液體冷卻至34°C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以甲醇清洗濾取之固態物。

在減壓下於60°C使濾取之固態物乾燥，取得1.4g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖7。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶α。針對出現的繞射峰的繞射角2θ(°)、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表5。

【0061】 [表5]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
9.7	30.7	21.9	20.0	47.4	32.5
10.8	52.6	58.2	20.5	26.7	26.3
11.1	22.1	24.4	20.8	43.2	37.9
12.3	22.1	28.9	21.3	15.6	14.6
15.0	17.9	19.5	21.8	100.0	100.0
15.7	23.1	20.5	22.3	15.1	17.8
17.6	18.3	13.9	23.1	33.7	35.6
18.7	10.8	15.2	24.5	10.7	10.3
19.3	21.0	19.2			

【0062】 <實施例5>

將實施例4中第1次濾取操作所得之固態物之中的3.5g與20.1g的丙酮加入100mL的試管中，升溫至53°C以使其溶解。之後，緩慢添加7.0g的水。添加水時

的液溫為45至53℃，添加時析出了固體。添加水結束後，將液體冷卻至34℃，將析出之固態物濾取。以水清洗濾取之固態物。

在減壓下於60℃使濾取之固態物乾燥，取得2.8g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。所得之目標物的由高速液相層析所得之純度為99.2%。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為155℃。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖8。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶α。針對出現的繞射峰的繞射角2θ(°)、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表6。

【0063】 [表6]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
9.7	26.1	25.1	20.0	46.9	60.4
10.8	66.8	68.6	20.8	15.4	11.6
11.1	19.1	21.9	21.8	100.0	100.0
12.3	22.4	23.1	22.3	12.7	13.9
13.4	10.7	10.5	23.1	23.8	24.5
15.0	17.3	17.2	24.5	13.6	12.3
16.8	11.7	11.9	24.7	10.4	11.2
17.6	40.0	60.1	26.2	12.8	27.4
18.0	20.4	19.4	27.3	10.8	11.0
18.7	13.1	12.7	27.5	16.2	18.5
19.3	17.8	15.3			

【0064】 <實施例6>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的4.0g與25.0g的丙酮加入100mL的試管中，升溫至53℃以使其溶解。之後將液體冷卻至34℃，將冷卻中所析出的固態物濾取。以丙酮清洗濾取之固態物。

在減壓下於60°C使濾取之固態物乾燥，取得1.2g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖9。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表7。

【0065】 [表7]

2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度	2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度
9.7	30.1	21.8	20.8	20.3	15.5
10.8	57.3	24.4	21.3	13.7	12.5
11.1	21.4	18.1	21.8	100.0	100.0
12.3	18.1	17.2	22.3	17.9	15.5
15.0	25.6	22.6	22.7	11.5	16.7
16.8	18.2	13.8	23.1	41.1	33.1
17.4	43.8	55.5	24.5	12.6	14.9
18.0	33.3	41.3	26.2	14.7	25.5
18.7	12.6	13.1	27.3	10.6	21.3
19.3	15.8	11.1	27.5	17.9	13.2

【0066】 <實施例7>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的8.2g與10.0g的甲苯加入100mL的試管中，升溫至85°C以使其溶解。之後將液體冷卻至34°C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以甲苯清洗濾取之固態物。

在減壓下於80°C使濾取之固態物乾燥，取得5.7g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖10。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表8。

【0067】 [表8]

2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度	2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度
9.7	24.4	22.9	20.1	13.5	21.7
10.9	68.3	67.1	20.5	19.5	21.9
11.1	24.2	20.4	20.8	34.2	28.9
12.0	11.2	10.4	21.3	14.2	13.7
12.3	28.3	28.8	21.8	100.0	100.0
13.4	15.0	14.5	22.3	16.2	15.3
15.0	21.8	21.9	23.1	36.3	37.6
16.8	17.1	15.7	24.5	13.7	13.4
17.4	18.3	21.6	25.6	10.6	10.7
17.6	42.2	45.7	26.2	31.0	14.4
18.0	37.4	52.7	27.0	12.5	20.7
18.7	16.1	15.1	27.3	20.7	12.5
20.0	36.2	35.0	27.5	21.3	20.5

【0068】 <實施例8>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的5.0g與10.1g的甲苯加入100mL的試管中，升溫至85°C以使其溶解。之後，緩慢添加10.4g的甲醇。添加甲醇時的液溫為53至57°C。之後將液體冷卻至34°C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以甲醇清洗濾取之固態物。

在減壓下於80°C使濾取之固態物乾燥，取得3.1g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖11。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表9。

【0069】 [表9]

2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度	2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度
9.7	12.9	13.5	20.8	60.1	41.4
10.1	16.4	12.6	21.3	16.5	15.9
10.9	73.5	52.3	21.8	100.0	100.0
11.1	20.1	23.1	22.3	29.6	26.7
12.0	15.2	13.6	22.7	14.2	13.9
12.3	37.6	34.4	23.1	63.7	45.3
15.0	23.6	25.7	24.7	20.6	13.1
16.8	17.0	18.9	25.6	13.8	18.9
17.6	47.2	41.8	26.2	37.6	17.2
17.8	14.0	25.8	27.3	17.7	32.8
18.0	55.4	62.0	27.5	17.3	17.2
20.0	42.4	31.6	31.0	10.6	14.9

【0070】 <實施例9>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的3.5g與20.2g的丙酮加入100mL的試管中，升溫至53°C以使其溶解。之後，緩慢添加7.3g的正庚烷。添加正庚烷時的液溫為46至53°C。之後將液體冷卻至34°C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以正庚烷清洗濾取之固態物。

在減壓下於60°C使濾取之固態物乾燥，取得1.2g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖12。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表10。

【0071】 [表10]

2 θ (°)	相對積分強度	相對強度	2 θ (°)	相對積分強度	相對強度
9.7	17.7	14.7	20.8	52.7	33.5
10.9	71.6	60.3	21.3	13.6	14.4
11.1	18.7	24.4	21.8	100.0	100.0
12.3	27.4	26.1	22.3	15.2	18.5
13.5	14.2	13.8	22.7	12.7	25.1
15.0	23.8	21.5	23.1	39.0	39.3
16.8	15.2	14.9	24.5	17.2	15.4
17.6	29.0	23.6	25.6	11.8	14.6
17.8	30.6	21.5	26.2	30.3	14.4
18.0	29.8	19.0	27.3	15.1	25.1
20.0	48.9	40.4	27.5	22.2	20.5

【0072】 <實施例10>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的4.0g與20.1g的甲基異丁基酮加入100mL的試管中，升溫至80°C以使其溶解。之後將液體冷卻至34°C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以甲基異丁基酮清洗濾取之固態物。

在減壓下於80°C使濾取之固態物乾燥，取得2.1g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156°C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖13。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表11。

【0073】 [表11]

2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度	2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度
10.9	84.5	57.8	20.1	36.8	60.7
11.1	33.3	25.7	20.8	73.3	37.1
12.0	16.3	11.9	21.3	23.2	17.9
12.3	38.9	29.2	21.8	100.0	100.0
13.5	13.2	17.6	22.3	24.2	18.1
15.0	40.1	23.7	22.7	13.4	59.7
16.8	16.8	22.5	23.1	42.0	41.1
17.6	94.0	45.1	24.7	30.4	13.8
18.0	41.3	58.7	25.6	12.4	21.9
18.7	14.3	24.1	26.2	45.5	17.3
18.9	12.5	11.8	27.3	19.0	49.8
20.0	60.7	36.8	27.5	15.8	15.9

【0074】 <實施例11>

將實施例4中第一次濾取操作所得之固態物中的4.1g與20.3g的甲基異丁基酮加入100mL的試管中，升溫至80 $^{\circ}$ C以使其溶解。之後，緩慢添加8.1g的甲醇。添加甲醇時的液溫為55至62 $^{\circ}$ C，之後將液體冷卻至34 $^{\circ}$ C，將冷卻中所析出的固態物濾取。以甲醇清洗濾取之固態物。

在減壓下於80 $^{\circ}$ C使濾取之固態物乾燥，取得2.6g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156 $^{\circ}$ C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖14。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表12。

【0075】 [表12]

2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度	2 θ ($^{\circ}$)	相對積分強度	相對強度
9.7	28.4	21.8	20.0	73.4	48.1
10.9	77.0	54.3	20.8	42.2	26.8
11.1	24.4	18.3	21.3	14.0	11.8
12.3	30.1	23.3	21.8	100.0	100.0
13.5	11.0	11.5	22.3	19.2	14.7
15.0	23.6	17.9	23.1	39.2	28.8
16.8	12.6	18.0	24.7	18.1	13.7
17.6	84.9	43.0	26.2	43.4	16.5
18.0	28.5	38.7	27.3	10.9	24.1
18.7	11.0	19.0	30.4	10.5	14.6
18.9	11.2	10.4			

【0076】 <實施例12>

將實施例4中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶之中的4.0g與18.0g的甲基異丁基酮加入100mL的試管中，升溫至82 $^{\circ}$ C以使其溶解。之後，藉由25 $^{\circ}$ C的水浴，以5分鐘急速冷卻至27 $^{\circ}$ C，將冷卻後所析出的固態物濾取。以甲基異丁基酮清洗濾取之固態物。

在減壓下於80 $^{\circ}$ C使濾取之固態物乾燥，取得3.1g的10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)。

所得之目標物的由上述分析方法所得之熔點為156 $^{\circ}$ C。由此分析結果明確得知所得之目標物為結晶I。

所得之目標物的PXRD測量圖表顯示於圖15。從峰圖案明確得知所得之目標化合物為結晶 α 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表13。

【0077】 [表13]

2 $\theta (^{\circ})$	相對積分強度	相對強度	2 $\theta (^{\circ})$	相對積分強度	相對強度
9.6	16.4	14.5	20.0	44.3	37.9
10.0	12.4	13.1	20.7	61.9	46.2
10.9	69.1	63.4	21.4	15.3	17.0
11.1	30.8	32.9	21.8	100.0	100.0
11.9	15.2	14.2	22.3	20.4	20.8
12.3	38.0	37.1	22.8	31.2	14.3
13.5	13.2	13.8	23.1	43.8	45.4
15.1	35.3	29.1	24.6	20.1	14.4
16.8	19.5	19.3	25.6	15.1	14.6
17.6	74.3	50.4	26.3	32.5	16.4
18.0	54.2	49.8	27.3	32.4	22.0
18.6	31.2	18.8	27.6	18.1	20.4

【0078】 <實施例13>

10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶II。結晶 β 的製造

將實施例5中所得之10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)的結晶(I· α)1.0g加入試管中，以鋁塊加熱器加熱至160 $^{\circ}$ C以使其熔融。之後，冷卻至25 $^{\circ}$ C。

所得之固體的由上述分析方法所得之熔點為167 $^{\circ}$ C。示差掃描熱量分析(DSC)數據顯示於圖16。由此分析結果明確得知所得之固體為結晶II。

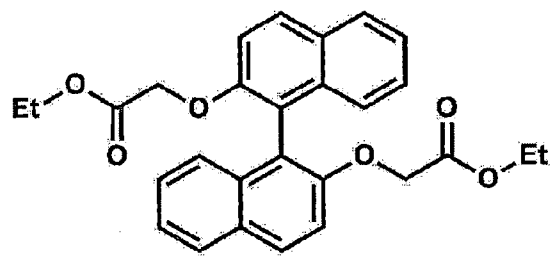
所得之固體的PXRD測量圖表顯示於圖17。從峰圖案明確得知所得之固體為結晶 β 。針對出現的繞射峰的繞射角 $2\theta(^{\circ})$ 、以積分強度最強的峰為基準的相對積

分強度及以強度最強之峰為基準的相對強度，挑選出相對積分強度為10以上的峰，顯示於表14。

【0079】 [表14]

2θ (°)	相對積分強度	相對強度	2θ (°)	相對積分強度	相對強度
6.0	10.3	10>	19.0	100.0	100.0
9.1	12.4	12.6	19.2	24.3	27.9
9.7	70.5	65.4	19.7	46.3	37.5
10.1	45.6	40.7	20.2	41.5	42.5
10.6	78.7	64.2	21.4	26.2	27.6
11.2	15.6	11.5	21.7	24.3	19.9
11.9	12.9	11.6	22.4	45.6	40.9
14.7	33.3	25.5	23.7	30.9	21.3
17.1	28.6	28.5	25.1	76.7	60.4
17.6	29.4	27.4	25.4	12.2	12.8
18.0	20.0	19.6	26.4	17.6	16.3
18.3	16.6	10.7			

【0080】 作為以往習知的二羧酸化合物，屬於具有聯萘骨架的二羧酸之乙酯化合物的下述化學結構式表示之2,2'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-1,1'-聯萘的由上述分析方法所得之折射率為1.61。



由此可明確得知通式(1)表示之本發明的聯菲化合物，因為具有聯菲骨架而係展現出更高折射率的化合物。藉此可期待使用了通式(1)表示的本發明之聯菲化合物的材料具有高折射率。

【0081】 <10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲(式(1a-1-2)表示之化合物)之結晶的吸濕性評估>

實施例3中所得之式(1a-1-2)表示之化合物的結晶I· α 的水分含量為0.1%。將此結晶封入於附夾鏈的聚乙烯袋中，封閉夾鏈，在室溫大氣下保管2個月後，測量結晶的水分含量，結果為0.1%。由此明確得知此結晶之吸濕性低。

實施例13中所得之式(1a-1-2)表示之化合物的結晶II· β 的水分含量未達0.1%。將此結晶封入於附夾鏈的聚乙烯袋中，封閉夾鏈，在室溫大氣下保管1天後，測量其水分含量，結果為未達0.1%。由此明確得知此結晶的吸濕性低。

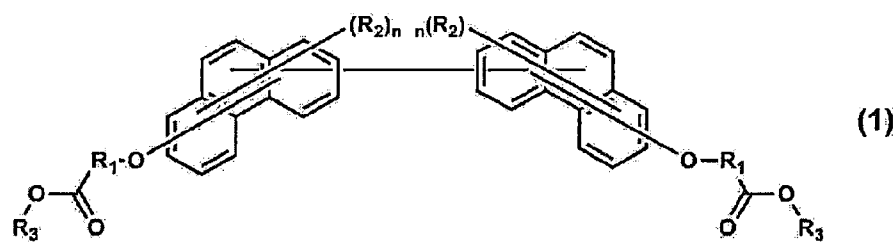
吸濕性低的此等結晶由於保存穩定性優良，因此非常有用。

【符號說明】

無。

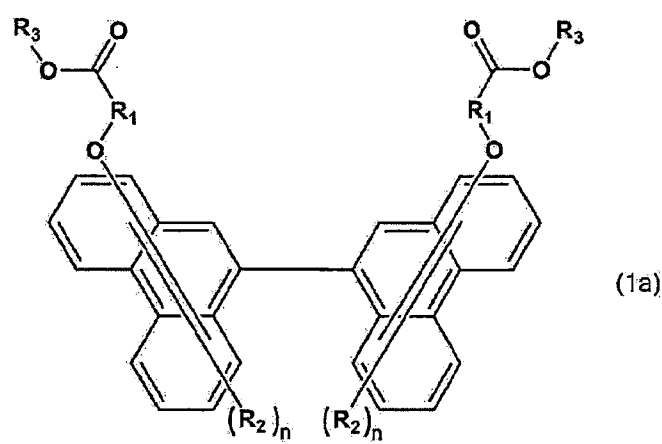
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1)表示：



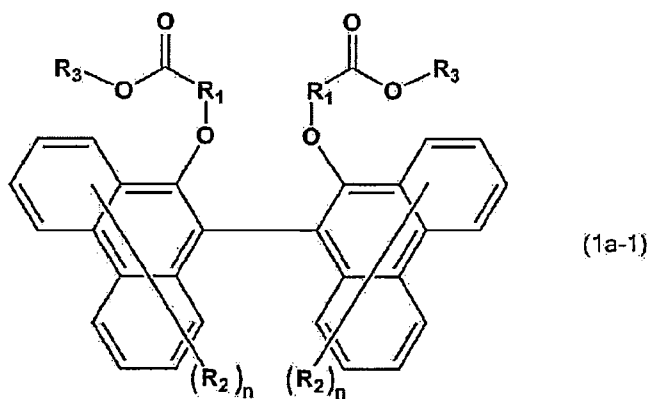
式中， R_1 各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基， R_2 各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子， n 各自獨立地表示0或1至4的整數， R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基。

【請求項2】 如請求項1所述之聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1a)表示：



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同。

【請求項3】 如請求項1所述之聯菲化合物或其鹼金屬鹽，其係以通式(1a-1)表示：



式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同。

【請求項4】 一種結晶，其係10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶。

【請求項5】 如請求項4所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $9.9\pm 0.2^\circ$ 、 $13.8\pm 0.2^\circ$ 、 $20.0\pm 0.2^\circ$ 、 $20.7\pm 0.2^\circ$ 、 $22.0\pm 0.2^\circ$ 及 $22.4\pm 0.2^\circ$ 具有繞射峰。

【請求項6】 一種結晶，其係10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶。

【請求項7】 如請求項6所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.8\pm 0.2^\circ$ 、 $17.5\pm 0.2^\circ$ 、 $21.7\pm 0.2^\circ$ 及 $23.0\pm 0.2^\circ$ 具有繞射峰。

【請求項8】 如請求項6所述之結晶，其由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度在153至162°C的範圍。

【請求項9】 如請求項6所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $10.1\pm 0.2^\circ$ 、 $10.6\pm 0.2^\circ$ 、 $19.0\pm 0.2^\circ$ 及 $25.1\pm 0.2^\circ$ 具有繞射峰。

【請求項10】 如請求項6所述之結晶，其由示差掃描熱量分析所得之吸熱峰的起始溫度在160至170°C的範圍。

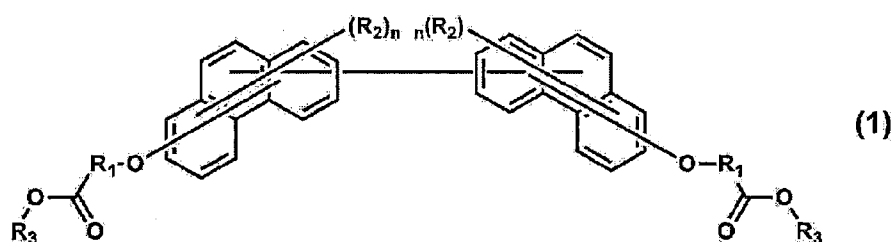
【請求項11】 如請求項6所述之結晶，其由高速液相層析所得之純度為95.0%以上。

【請求項12】 如請求項6所述之結晶，其在前述結晶之濃度10重量%的四氫呋喃溶液中測量之色相為APHA250以下。

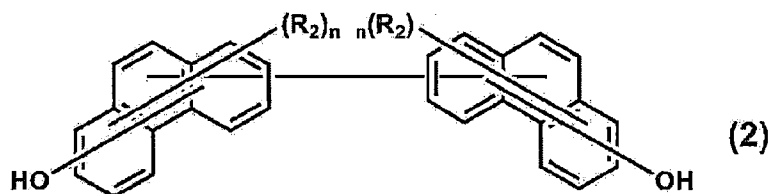
【請求項13】 一種結晶，其係10,10'-雙(羧基甲氧基)-9,9'-聯菲之鉀鹽的結晶。

【請求項14】 如請求項13所述之結晶，其在由Cu-K α 射線所得之粉末X射線繞射峰圖案中，在繞射角 2θ 為 $5.4\pm0.2^\circ$ 、 $10.4\pm0.2^\circ$ 、 $13.4\pm0.2^\circ$ 、 $17.4\pm0.2^\circ$ 、 $20.0\pm0.2^\circ$ 及 $22.0\pm0.2^\circ$ 具有繞射峰。

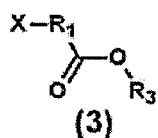
【請求項15】 一種通式(1)表示之聯菲化合物的製造方法，係使通式(2)表示之聯菲酚類與通式(3)表示之鹵化羧酸類反應；



式中， R_1 各自獨立地表示碳原子數1至4的伸烷基， R_2 各自獨立地表示碳原子數1至6的烷基、碳原子數6至18的芳基或鹵素原子， n 各自獨立地表示0或1至4的整數， R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1至6的烷基或碳原子數2至4的烯基；

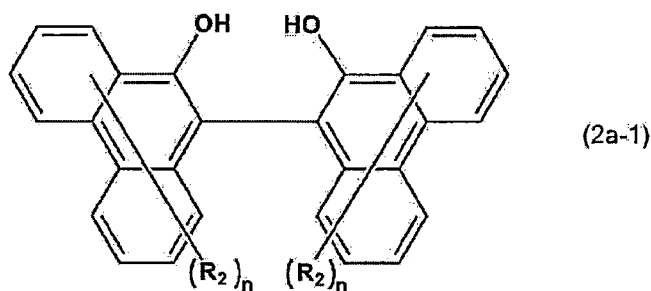


式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同；

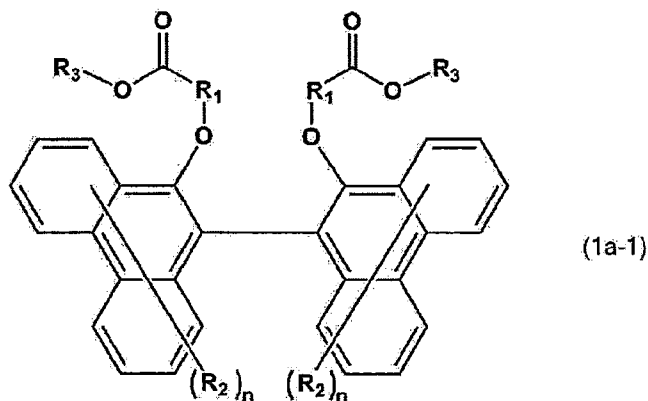


式中， R_1 、 R_3 係與通式(1)中的定義相同， X 表示鹵素原子。

【請求項16】 如請求項15所述之聯菲化合物的製造方法，其中，前述通式(2)表示之聯菲酚類為通式(2a-1)表示之聯菲酚類，前述通式(1)表示之聯菲化合物為通式(1a-1)表示之聯菲化合物；



式中， R_2 、 n 係與通式(1)中的定義相同；

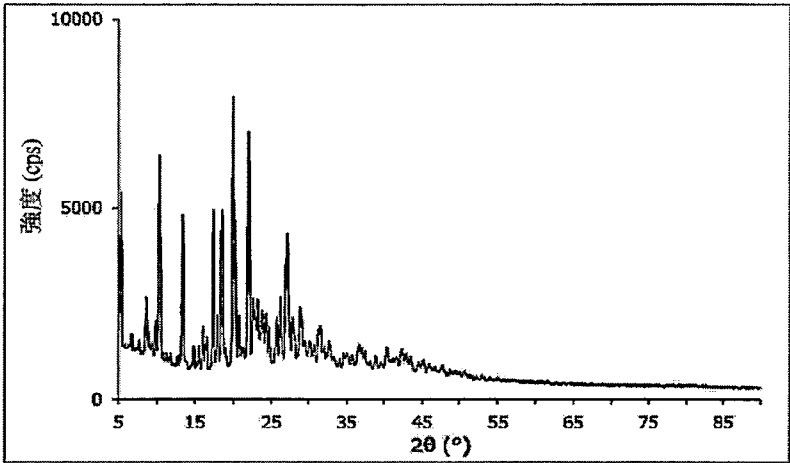


式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 係與通式(1)中的定義相同。

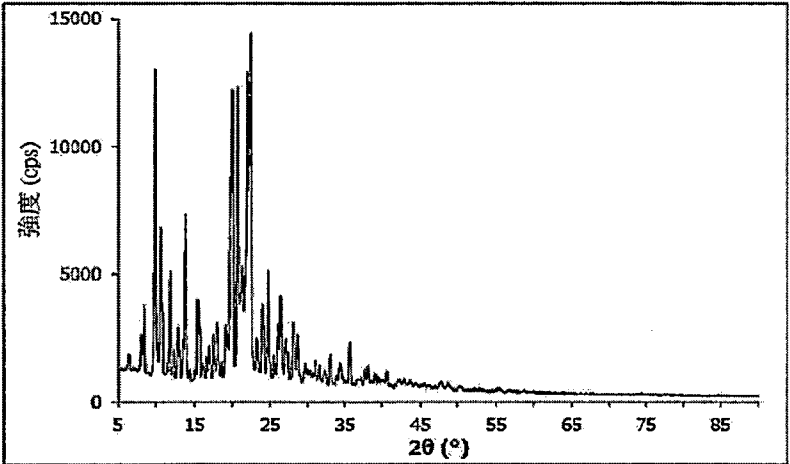
【請求項17】 一種如請求項7或8所述之結晶的製造方法，係從包含10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲與選自碳原子數6至9的芳香族烴溶劑及碳原子數3至9之酮溶劑中的至少1種溶劑的溶液使結晶析出。

【請求項18】 一種如請求項9或10所述之結晶的製造方法，係將10,10'-雙(乙氧基羰基甲氧基)-9,9'-聯菲的結晶加熱至150°C以上165°C以下而使其熔融，並進行冷卻。

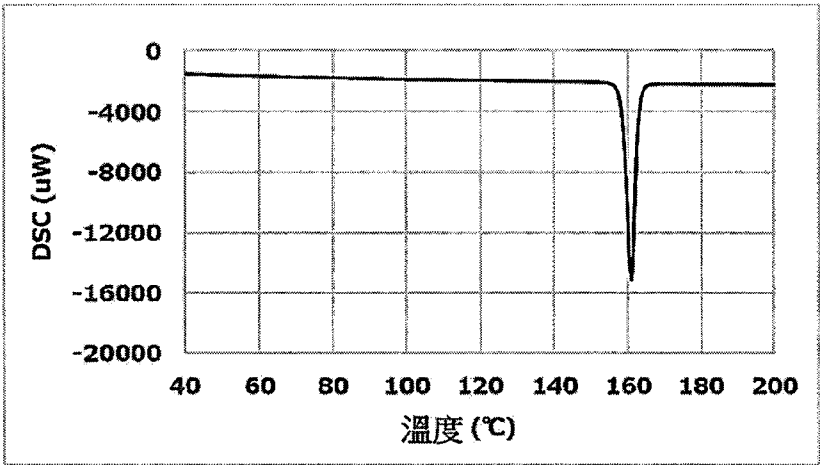
【發明圖式】



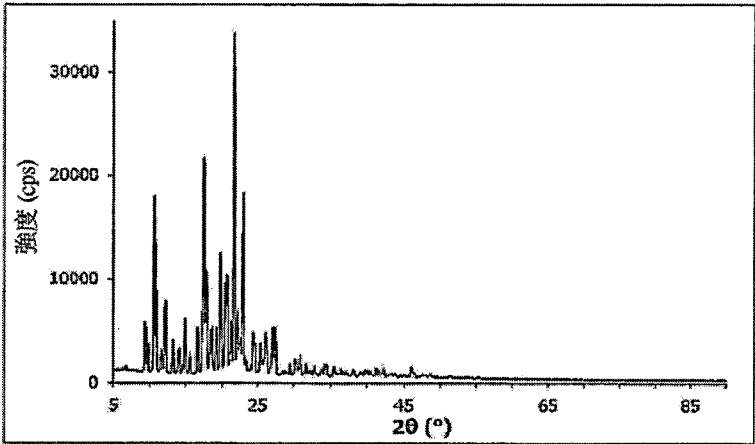
【圖1】



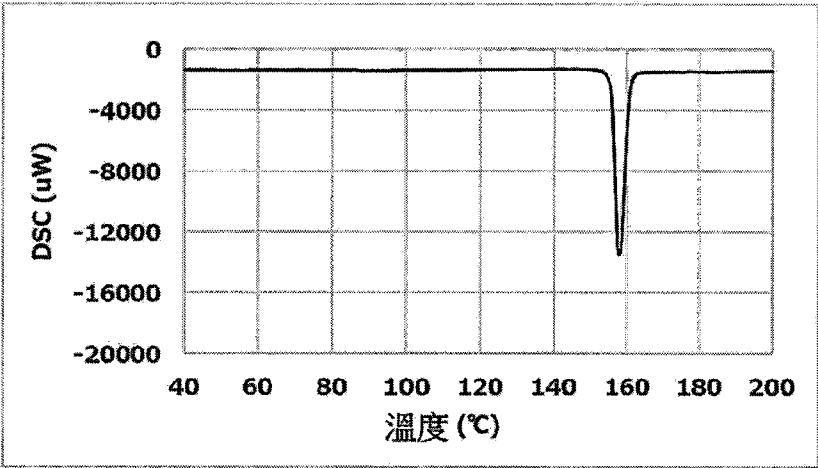
【圖2】



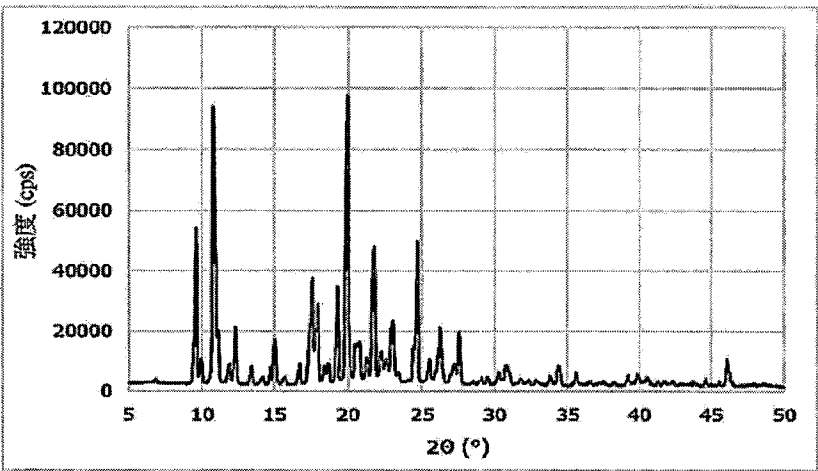
【圖3】



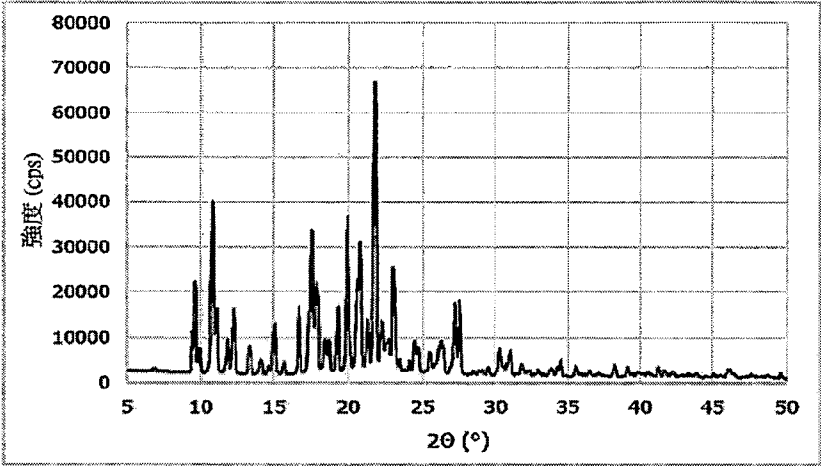
【圖4】



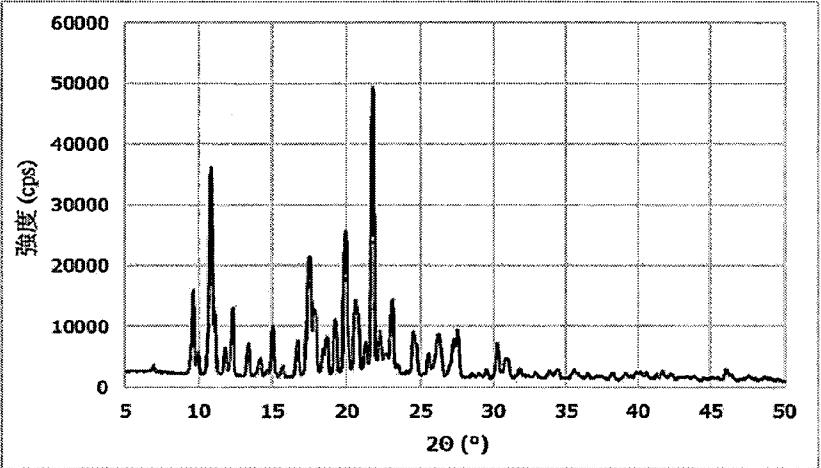
【圖5】



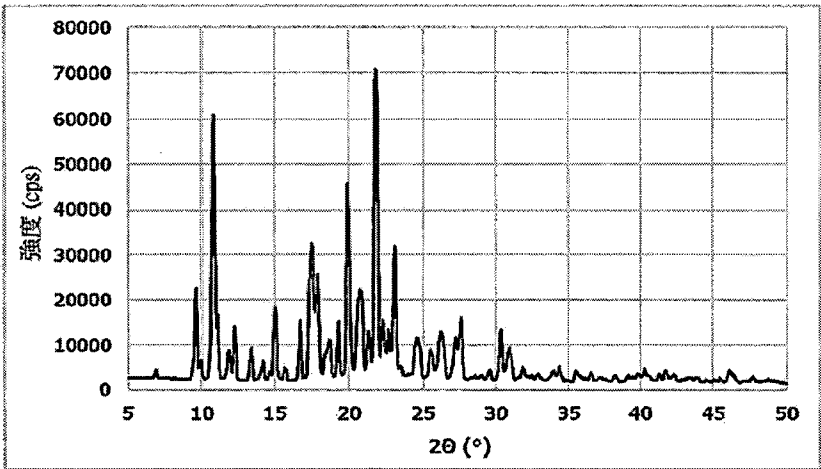
【圖6】



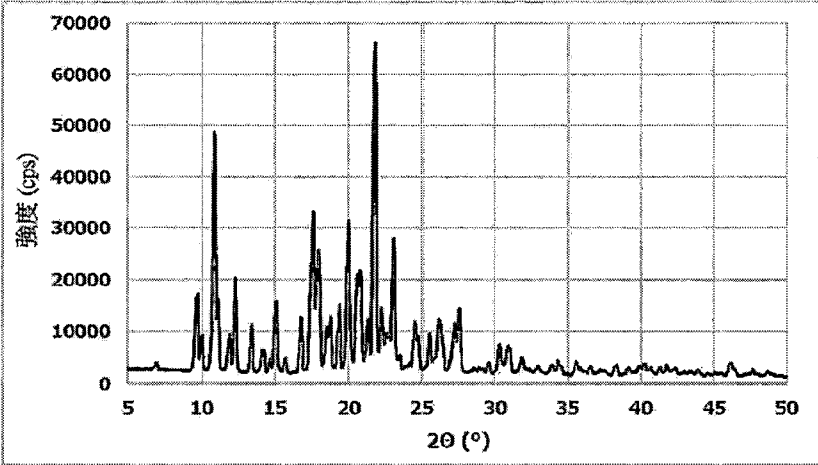
【圖7】



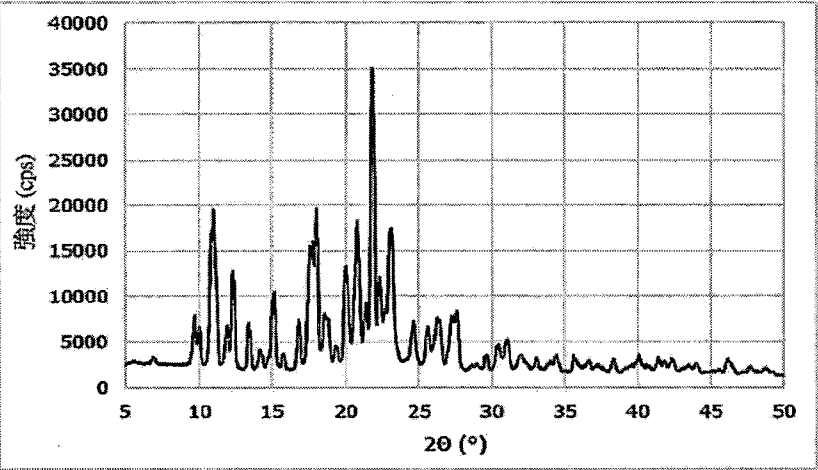
【圖8】



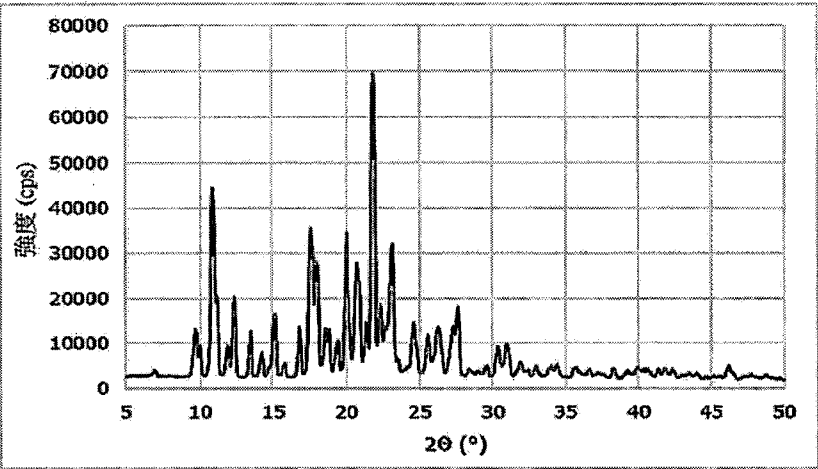
【圖9】



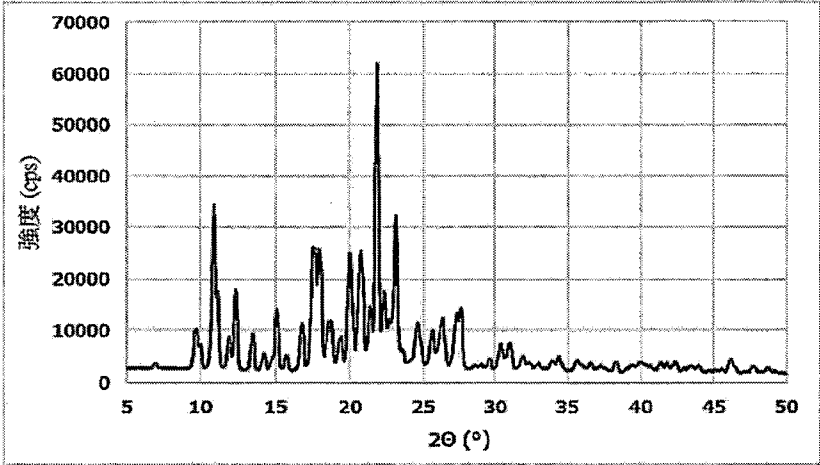
【圖10】



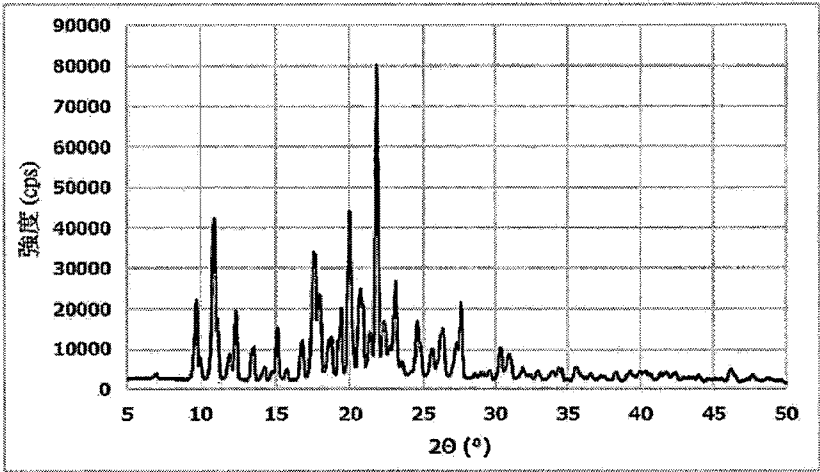
【圖11】



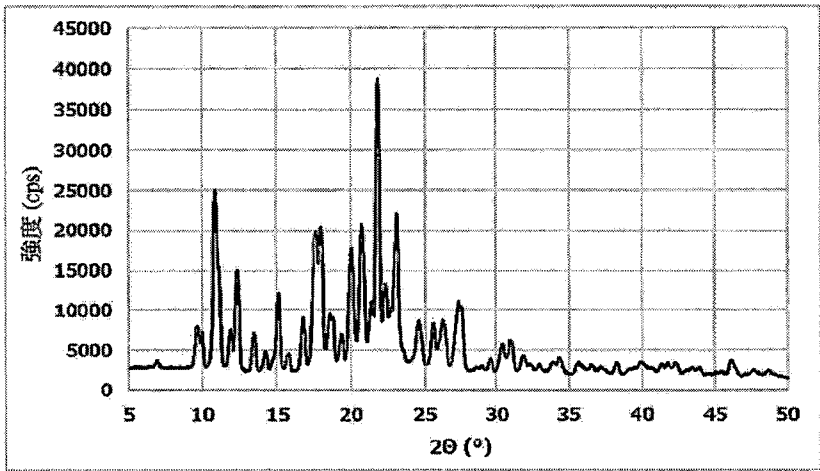
【圖12】



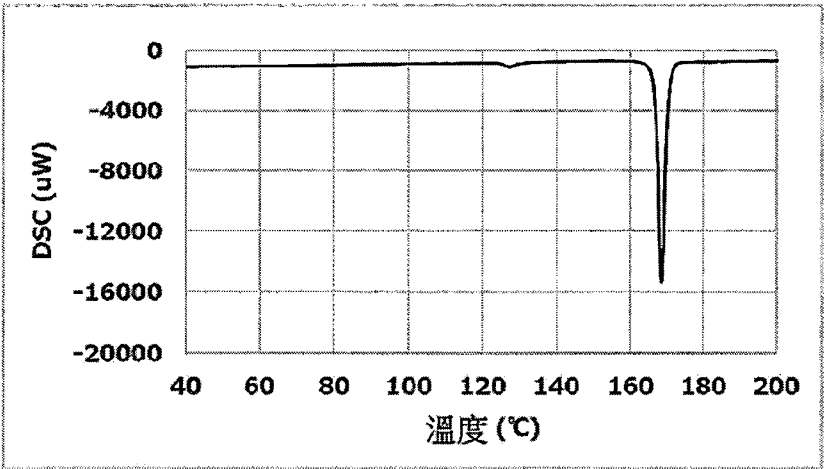
【圖13】



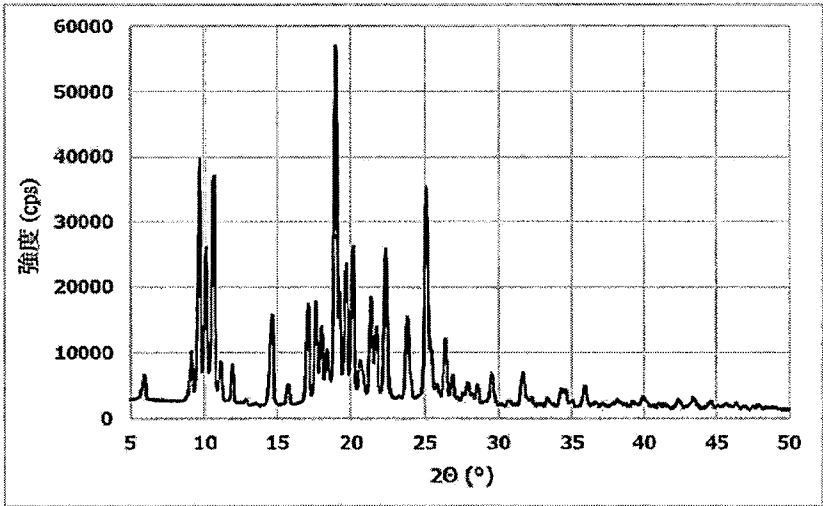
【圖14】



【圖15】



【圖16】



【圖17】