

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4324661号
(P4324661)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月19日(2009.6.19)

(51) Int.Cl. F I

CO7D 311/92 (2006.01)

CO7D 409/04 (2006.01)

CO9B 57/02 (2006.01)

CO9D 201/00 (2006.01)

CO9K 9/02 (2006.01)

CO7D 311/92 1 O 1

CO7D 409/04

CO9B 57/02 A

CO9B 57/02 G

CO9D 201/00

請求項の数 11 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-542494	(73) 特許権者	399120648
(86) (22) 出願日	平成10年4月3日(1998.4.3)		ジェームス・ロビンソン・リミテッド
(65) 公表番号	特表2001-518893(P2001-518893A)		イギリス国、エイチディー1・6ピーユー
(43) 公表日	平成13年10月16日(2001.10.16)		、フッターズフィールド、ピー・オー・ボ
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/000995		ックス 83、ヒルハウス・レーン
(87) 国際公開番号	W01998/045281	(74) 代理人	100058479
(87) 国際公開日	平成10年10月15日(1998.10.15)		弁理士 鈴江 武彦
審査請求日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(74) 代理人	100108855
(31) 優先権主張番号	9706939.7		弁理士 蔵田 昌俊
(32) 優先日	平成9年4月4日(1997.4.4)	(74) 代理人	100091351
(33) 優先権主張国	英国(GB)		弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色着色の濃色な3H-ナフト [2, 1-b] ピラン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

6 - モルホリノ - 3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項2】

6 - モルホリノ - 3 (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項3】

6 - モルホリノ - 3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 (2 - チエニル) - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項4】

3 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - モルホリノ - 3 (4 - ピペリジノフェニル) - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項5】

6 - モルホリノ - 3 (4 - ピロリジノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項6】

6 - モルホリノ - 3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 (4 - トリフルオロメチル - フェニル) - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項7】

3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項 8】

3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 - (4 - メトキシフェニル) - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン。

【請求項 9】

ポリマー材料と、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のナフト [2 , 1 - b] ピランとを含有することを特徴とする組成物。

【請求項 10】

ポリマー材料が、ポリオール (アリル カーボネート) ポリマー；ポリアクリレート；セルロース アセテート、トリアセテート、アセテート プロピオネートまたはアセテート ブチレート；ポリ (ビニル アセテート) ；ポリ (ビニル アルコール) ；ポリウレタン；ポリカーボネート；ポリエチレン テレフタレート；ポリスチレン；ポリ - (トリエチレングリコール ジメタクリレート) ；ポリ (ジエチレングリコール ビス (アリル カーボネート)) を含有することを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のナフト [2 , 1 - b] ピランを含有することを特徴とする眼科レンズもしくはサングラスレンズ、光ファイバー、窓、ペンキまたはインキ。

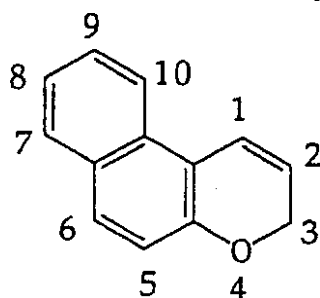
【発明の詳細な説明】

本発明は新規な赤色着色の濃色な 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン・フォトクロミック化合物およびそれらを含む製品に関する。

フォトクロミズムはよく知られた物理現象であり、「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究 40、H. ディールおよび H. ボウアス - ローレント編、エルセビアー、1990 に詳細に記載されている。

3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン系は、たとえば Y. ハーシュバークと E. フィッシャー, J. Chem. Soc., 1954, 3129 および R. リビングストンら, J. Chem. Soc., 1958, 2422 に記載されているように、フォトクロミック効果が可能または発揮することが知られている。

基本的な 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランの構造を以下に示す：



3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン系は集中的に研究されており、たとえば 3 - スピロシクロアルキル置換の 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランが米国特許 4,826,977 号 (1989)、PCT WO 91/00861 (1991) および米国特許 5,532,361 号 (1996) に記載されている。

3 - アルキルまたは 3 - シクロアルキル 3 - アリール - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランのフォトクロミック性が米国特許 4,818,096 号 (1989) および PCT WO 92/06455 (1992) に記載されている。しかし、3,3 - ジアリール - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランは 3 - スピロシクロアルキルまたは 3 - アルキル 3 - アリール - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランと比較して、優れたフォトクロミック性を持つことが示されている。たとえば 3 - (4 - ピフェニル) - 3 - アリール - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランを記載している PCT WO 97/06455 (1997) 参照。

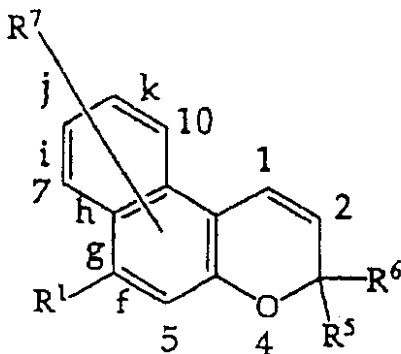
3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン環における置換基のタイプと位置は、フォトクロミック効果の色、強さおよび速さを制御するのに決定的に重要であることが示されている。以下

の特許はこのような特徴を示している：PCT WO 92 / 09593 (1992) は5位に置換基を有する3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランを示している；PCT WO 95 / 00867 (1995) は8位にアルコキシまたはアリールオキシ基を含む3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランに関する；米国特許5,520,853号(1996) は6位にアルコキシまたはアリールオキシ基を含む3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランを記載している。2つの密接に関連する文献、PCT WO 94 / 22850 (1994) および米国特許5,552,090号(1996) は、6位に環式アミノ基を有する3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランをクレームしている。

3H-ナフト[2,1-b]ピラン環上に配置された置換基の効果に加えて、3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランの3-アリール基上のオルト置換基の存在は、フォトクロミック効果の脱色速度に影響することが示されている。米国特許5,066,818号(1991) およびPCT WO 95 / 00866 (1995) 参照。

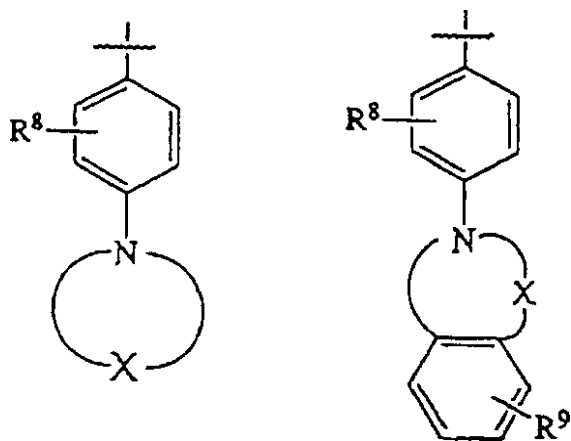
我々は、少なくとも1つの3(環式アミノ アリール)基は、6-置換-3H-ナフト[2,1-b]ピランのフォトクロミズムに予期しないかつ有益な効果を与えることを見出した。特に、このC-3置換基は、フォトクロミック材料に室温で着色および脱色(退色)の非常に望ましい速度を与えるだけでなく、着色形態において高い誘導光学濃度を有する材料を生じさせる。さらに、フォトクロミック化合物上のこのC-3基の思慮深い選択により、光照射時に発色する赤色の色合いを可視スペクトルの赤色領域の全域にわたって細かく調整できる。

本発明によれば、一般式(I)の赤色着色のフォトクロミックなナフト[2,1-b]ピランが提供される。



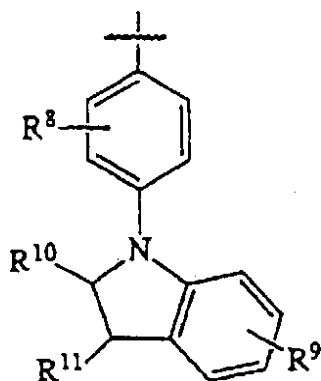
(式中、 R^1 はHまたは式 $-NR^2R^3$ または $-OR^4$ または SR^4 または R^7 の基を示し、 R^1 が NR^2R^3 の場合には、 R^2 および R^3 の各々は、同一でも異なってもよく、独立にアルキル基または炭素環もしくは複素環基を示すか、または R^2 および R^3 はそれらが結合している窒素原子を共有して1つ以上のヘテロ原子を含む複素環を示し、かつ非置換であるかまたはアルキル、アリールおよびヘテロアリール基から選択される少なくとも1つの基を有し； R^1 が OR^4 または SR^4 の場合には、基 R^4 はアルキル基、パーハロアルキル基またはアリールもしくはヘテロアリール基を示し；

R^5 は下記式から選択される飽和環式アミノアリール基を示すか



10

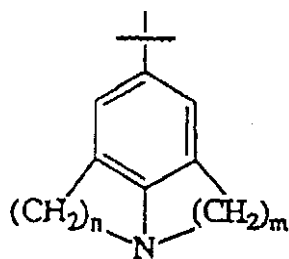
(式中、飽和窒素含有環の大きさは3ないし30原子(N原子を含む)であり、1つ以上の同一または異なるヘテロ原子または基(X)(XはO, S, NH, N-アルキル, N-アリールまたはN-ヘテロアリール)を含んでいてもよい); または R^5 は下記式のインドリノアリール基を示すか



20

(式中、 R^{10} および R^{11} は、以下で特定される基に加えて、結合して5ないし8原子(インドリン環を構成する原子を含む)の環を形成していてもよく、前記環は炭素環または複素環(1つ以上の環炭素原子がO, S, またはNから選択される1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子で置換され、前記窒素原子はH、アルキル、アリールまたはヘテロアリール基を有する)である); または R^5 は式(II)のものでよく

30

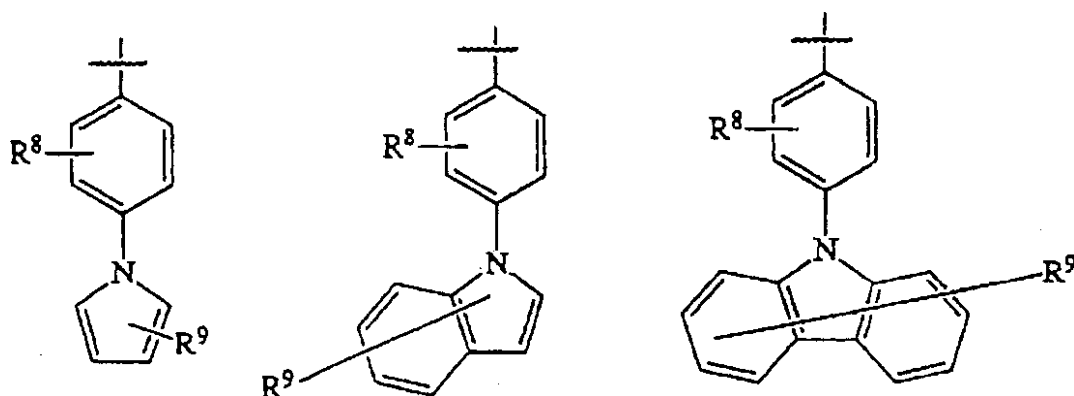


(II)

(式中mおよびnはともに2ないし5の整数であり、同一でも異なってもよい); または

40

R^5 は下記式から選択される不飽和環式アミノアリール基を示し、



10

R^6 は R^5 と同一でも異なってもよく、 R^6 が R^5 と異なる場合にはアリール、ナフチルおよびヘテロアリール基から選択され；その R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、多数の同一のまたは異なるものがあってもよく、 R^1 に対して特定された基に加えて、水素、アルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロから選択されるか、または R^7 は f, g, h, i, j または k の面に縮合した複素環を示すことがある。)

本発明の新規なピラン化合物により示されるフォトクロミック性、すなわちそれらの室温での着色形の望ましい脱色速度、着色形の高い誘導光学濃度および赤色の色合いの制御は、これらの化合物をポリマーホスト材料へ混入して前記ポリマーホスト材料にフォトクロミック性を与えるためのフォトクロミック材料として特に有用にする。本発明のフォトクロミック材料を含有するポリマーホスト材料の応用例は、サングラスのレンズおよび眼科レンズ、光ファイバー、ならびに乗り物たとえば乗用車（サンルーフを含む）、航空機および船舶の窓ならびに建築用途たとえば家の窓およびフォトクロミックな「ステンドグラス」の窓を含む。さらなる用途は、ペンキ、インキおよび他の同様な調合物への混入を含み得る。

20

本発明のフォトクロミックなピランは、十分に確立された手順たとえば欧州特許 0 2 5 4 0 2 0 号または米国特許 5, 0 6 6, 8 1 8 号に記載されている手順により「プラスチック」のホスト材料に混入することができる。

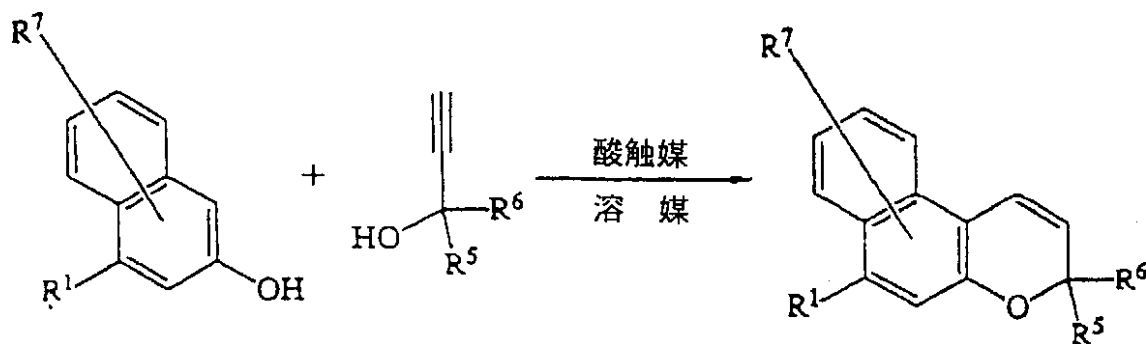
本発明のフォトクロミック材料の高い誘導光学濃度は、ポリマーホスト材料または溶液に有用な程度のフォトクロミズムを与えるために要するフォトクロミック材料の量を大幅に減らして、合成上の労力およびコストをかなり節約することを可能にする。さらに、本発明のフォトクロミック材料を少量だけ使用することは、材料自体の固有の色によりまたはフォトクロミック材料の使用による着色した疲労/劣化生成物の生成により、フォトクロミック材料が脱色状態に与えることがあり得るあらゆる望ましくない着色を結果的に減らすという副次的利点もある。

30

代表的なホスト材料は、ポリマー材料、好ましくは光学的に透明なポリマー材料、例えばポリオール（アリールカーボネート）モノマーのポリマー、ポリアクリレート例えばポリメチルメタクリレート、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ（トリエチレングリコールジメチルアクリレート）、ポリ（ジエチレングリコールビス（アリールカーボネート））および種々のコポリマー混合物である。

40

本発明のナフト[2, 1-b]ピランは、以下の反応スキームに基づく一般的な方法により調製することができる：



この一般的な合成方法論は、例えば、L.メルリニによる「複素環化学における進歩」、1975、18巻、159頁、およびR.ガグリールメッティによる「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、8章、H.ディールおよびH.ボウアス-ローレント編、エルセビアー、1990、またさらにいくつかの特許文献、例えばWO94/22850および米国特許5,520,853(1996)に詳細に説明されている。上記のスキームに示されているプロパルギルアルコールの合成は、公知の方法、例えばT.F.ラトレッジ「アセチレン系化合物」、ラインホルト、ニューヨーク、1968で得られる。

プロパルギルアルコールの合成に必要なアミノ置換ベンゾフェノンは、市販品を入手できるか、または環式第二アミンによるハロゲノベンゾフェノンからのハライドイオンの求核性の芳香族的な置換を含む文献上の手順により得られる。求核性の芳香族的な置換反応は文献になっている。たとえば、Topics in Current Chemistry, 1975, 59, 33-64; Chimia, 1980, 34, 1-11; Accounts of Chemical Research, 1978, 11, 147-52 参照。

2-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物は、市販品を入手できるかまたは公知の合成法もしくはこのような方法から派生した方法により得られる。たとえば、WO94/22850 参照。

酸触媒は、酸性アルミナ(ブロックマン1)、酢酸、トリフルオロ酢酸、アリールまたはアルキルスルホン酸、シリカ、粘土(例えばモンモリロナイト、トンシル)または酸性交換樹脂から選択することができる。

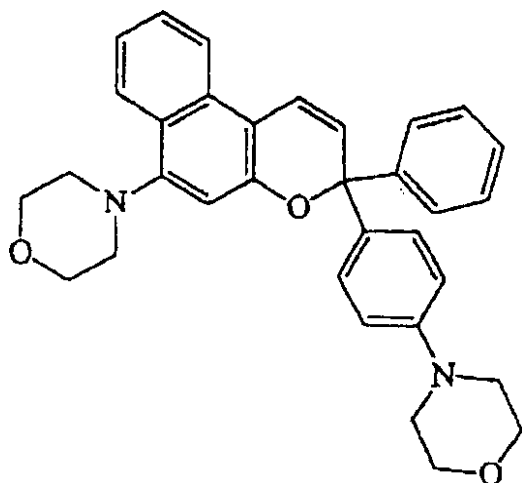
反応によく用いられる有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび比較的高沸点のアルカンを含む。

本発明をより完全に理解できるために、以下の例を説明のためのみで示す。

例 1

6-モルホリノ-3-(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピラン

4-モルホリノ-2-ナフトール(1.5g、6.5mmol)および1-(4-モルホリノフェニル)-1-フェニルプロプ-2-イン-1-オール(1.92g、6.5mmol)を酸性アルミナ(ブロックマン1)(4.0g)を含むトルエン(65cm³)に溶解した溶液を60分間環流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナをEtOAc(200cm³)でよく洗った。ろ過液から溶媒を除去することにより油を得て、これを室温で放置して固化させた。EtOAc/トルエンからの再結晶により、6-モルホリノ-3-(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピランを得た(収量=2.4g、理論収量=3.3g、73%、融点=187-188(補正せず)、トルエン中での max=469nm、すなわち赤色-橙色)。



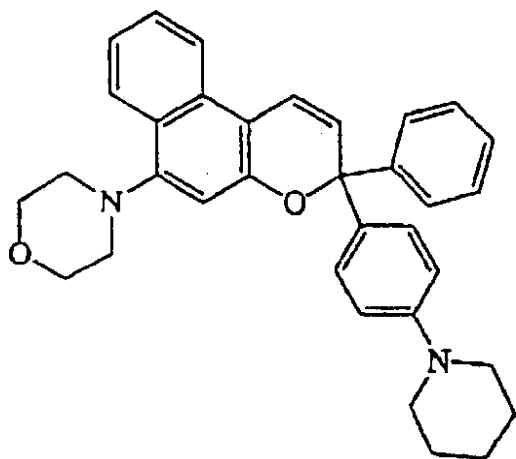
10

例 2 - 5

同一の手順を用い、以下の 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピランを得た。

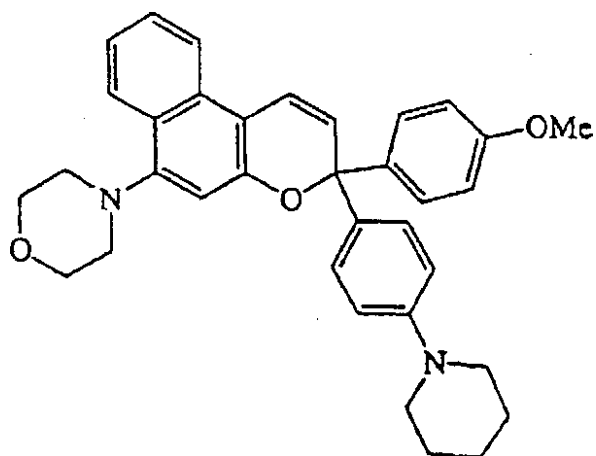
(2) 4 - モルホリノ - 2 - ナフトールおよび 1 - フェニル - 1 - (4 - ピペリジノフェニル) - 1 - プロプ - 2 - イン - 1 - オールから 6 - モルホリノ - 3 (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト [2 , 1 - b] ピラン (収量 = 1 . 7 6 g 、理論収量 = 2 . 1 9 g 、 8 0 % (E t O A c およびヘキサンからの再結晶後) 、融点 = 1 7 0 . 5 - 1 7 2 (補正せず) 、トルエン中での $\lambda_{\max} = 4 8 5 \text{ nm}$ 、すなわち赤色 - 橙色) 。

20



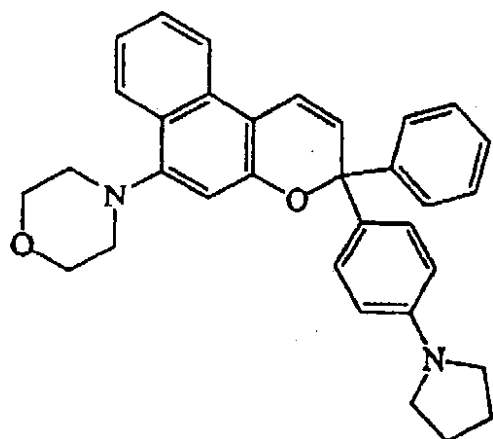
30

(3) 4 - モルホリノ - 2 - ナフトールおよび 1 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - (4 - ピペリジノフェニル) - プロプ - 2 - イン - 1 - オールから 3 - (4 - メトキシフェニル) - 6 - モルホリノ - 3 (4 - ピペリジノフェニル) - 3 H - ナフト - [2 , 1 - b] ピラン (収量 = 1 . 7 4 g 、理論収量 = 2 . 3 2 g 、 7 5 % (E t O A c 、ヘキサンおよびエタノールからの再結晶後) 、融点 = 2 4 7 - 2 4 9 (補正せず) 、トルエン中での $\lambda_{\max} = 4 8 9 \text{ nm}$ 、すなわち赤色 - 橙色) 。



10

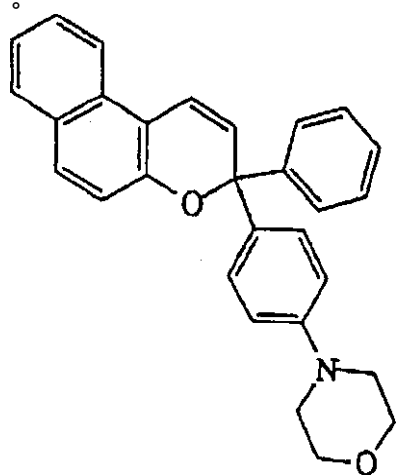
(4) 4 - モルホリノ - 2 - ナフトールおよび 1 - フェニル - 1 (4 - ピロリジノフェニル) - プロブ - 2 - イン - 1 - オールから 6 - モルホリノ - 3 (4 - ピロリジノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト [2, 1 - b] ピラン (収量 = 1.4 g、理論収量 = 2.12 g、66% (EtOAc、ヘキサンおよび微量のエタノールからの再結晶後)、融点 = 220 - 222 (補正せず)、トルエン中での $\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ 、すなわち赤色)。



20

(5) 2 - ナフトールおよび 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - フェニルプロブ - 2 - イン - 1 - オールから 3 (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 3 H - ナフト [2, 1 - b] ピラン (収量 = 71% (EtOAcおよびヘキサンからの再結晶後)、融点 = 186 - 187 (補正せず)、トルエン中での $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ 、すなわち赤色)。

30



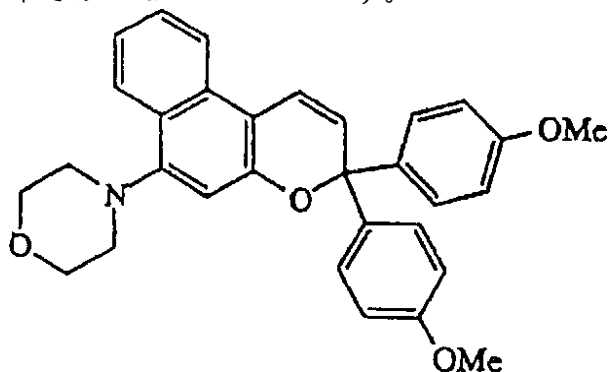
40

例 6 および 7

比較のために以下のものを調製した。これらの材料は黄色を示し、添付のクレームの範囲外である。

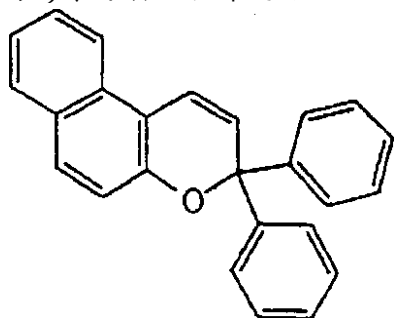
50

(6) 4 - モルホリノ - 2 - ナフトールおよび 1, 1 - ジ (4 - メトキシフェニル) - プロップ - 2 - イン - 1 - オールから 3, 3 - ジ (4 - メトキシフェニル) - 6 - モルホリノ - 3 H - ナフト [2, 1 - b] ピラン (融点 = 210 - 212 (補正せず)、トルエン中での $\lambda_{\max} = 447 \text{ nm}$)。



10

(7) 2 - ナフトールおよび 1, 1 - ジフェニルプロップ - 2 - イン - 1 - オールから 3, 3 - ジフェニル - 3 H - ナフト [2, 1 - b] ピラン (融点 = 162 - 164 (補正せず)、トルエン中での $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$)。



20

例 8

本発明のピランをポリマーと混合して本発明の組成物を作製した。たとえば、ポリウレタン組成物を、ピランをモノマーと混合した後に重合することにより作製した。着色したポリエチレンおよびポリプロピレン組成物を、ピランをそれぞれのポリマーとブレンドした後、押出成形することにより作製することができる。ピランの量は広範囲で変化させることができるが、通常組成物の 0.1 ないし 0.3 重量 % の量が用いられる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 2 B	1/04	(2006.01)	C 0 9 K	9/02	B
G 0 2 B	6/00	(2006.01)	G 0 2 B	1/04	
G 0 2 C	7/04	(2006.01)	G 0 2 B	6/00	3 9 1
E 0 6 B	5/00	(2006.01)	G 0 2 C	7/04	
			E 0 6 B	5/00	Z

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 クラーク、デビット・エー
イギリス国、エイチディー 6・2 エックスディー、ブリッグハウス、ラストリック、ウェントワース・コート 2 3
- (72)発明者 ヘロン、バーナード・マーク
イギリス国、エイチユー 1 5・1 エービー、ヨークシャー、イースト・ライディング、ブロー、ウェルトン・ロード 6 3
- (72)発明者 ガブット、クリストファー・デビッド
イギリス国、ピーアール 3・2 ワイエス、ランカシャー、プレストン、ノウル・グリーン、ニュー・ロウ 7
- (72)発明者 ヘブワース、ジョン・デビッド
イギリス国、ピーアール 2・7 イーアール、ランカシャー、プレストン、フルウッド、カーノウスティー・クローズ 2
- (72)発明者 パーティングトン、スティーブン・マイケル
イギリス国、エイチディー 7・4 ピージー、フッダースフィールド、ゴルカー、ウッドロイド 4 8
- (72)発明者 コーンズ、スティーブン・ニーゲル
イギリス国、エイチディー 1・4 ジェイエヌ、フッダースフィールド、パドック、ビーチ・ストリート 1 0

審査官 淵野 留香

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 0 2 5 0 1 9 3 (E P , A 1)
米国特許第 0 5 5 5 2 0 9 0 (U S , A)
特開平 0 9 - 1 2 4 6 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D311/92
C07D405/10
C07D413/10
C07D417/10
C09B 57/02
C09D 11/02
C09D201/00
C09K 9/02
CA/REGISTRY(STN)