

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4542838号
(P4542838)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.		F I
C07C 209/10	(2006.01)	C O 7 C 209/10
C07C 211/54	(2006.01)	C O 7 C 211/54
C07C 211/58	(2006.01)	C O 7 C 211/58
C07C 217/92	(2006.01)	C O 7 C 217/92
C07D 209/86	(2006.01)	C O 7 D 209/86

請求項の数 1 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-193975 (P2004-193975)
 (22) 出願日 平成16年6月30日 (2004.6.30)
 (65) 公開番号 特開2006-16321 (P2006-16321A)
 (43) 公開日 平成18年1月19日 (2006.1.19)
 審査請求日 平成19年3月28日 (2007.3.28)

(73) 特許権者 000175607
 富士フイルムファインケミカルズ株式会社
 神奈川県平塚市東八幡五丁目2番3号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 久保 紳二
 神奈川県平塚市東八幡5-2-3 三協化学株式会社生産技術研究所内
 審査官 野口 勝彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アリールアミンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅触媒および塩基存在下、下記化合物群 A より選択される化合物を少なくとも1つ共存させて芳香族アミン化合物と芳香族ハロゲン化合物とを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法。

化合物群 A :

シトシン、5 - フルオロシトシン、N - アセチルシトシン、N - ベンゾイルシトシン、5 - メチルシトシン、イソシトシン、ウラシル、チミン、ジヒドロチミン、1 - メチルウラシル、3 - メチルウラシル、6 - メチルウラシル、5 - アミノウラシル、6 - アミノウラシル、5 - フルオロウラシル、5 - ホルミルウラシル、1, 3 - ジメチルウラシル、1 - メチルチミン、5 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1 - メチルウラシル、5, 6 - ジアミノウラシル、4 - クロロウラシル、5 - クロロウラシル、5 - n - プロピルウラシル、1, 3, 6 - トリメチルウラシル、1, 3, 5 - トリメチルウラシル、6 - アミノ - 1 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、2, 4 - ジヒドロキシピリミジン - 5 - カルボン酸、オロチン酸、イソオロチン酸、5 - プロモオロチン酸、5 - アミノオロチン酸、5 - (ヒドロキシメチル) - 6 - メチルウラシル、5 - ニトロウラシル、6 - プロピリデンアミノウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - ニトロソウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - (メチルアミノ)ウラシル、トリフルオロチミン、チミン - 1 - 酢酸、1 - シクロヘキシルウラシル、バルビツール酸、イソバルビツール酸、アロキサソ、5 - メチル - 2 - チオウラシル、

10

20

6 - メチル - 2 - チオウラシル、プリン、6 - メチルプリン、2 - アミノプリン、アデニン、6 - シアノプリン、1 - メチルアデニン、N - メチルアデニン、3 - メチルアデニン、9 - メチルアデニン、6 - メトキシプリン、2 - メチルプリン - 6 - オール、6 - メチルプリン - 2 - オール、8 - メチルプリン - 6 - オール、2, 6 - ジアミノプリン、2 - フルオロアデニン、6 - クロロプリン、6 - ジメチルアミノプリン、9 - エチルアデニン、6 - エトキシプリン、6 - o - メチルグアニン、2 - メチルプリン - 6 - チオール、9 - メチルプリン - 6 - チオール、2 - アミノ - 6 - クロロプリン、6 - イソプロポキシプリン、2, 6 - ジアミノ - 7 - エチルプリン、6 - エチルメルカプトプリン、2, 6 - ジクロロプリン、6 - プトキシプリン、2 - (ジメチルアミノ) - 9 - メチルプリン - 6 - オール、2 - アミノ - 9 - プチルプリン - 6 - オール、プリン - 2, 6, 8 - トリチオール、N - シクロペンチル - 9 - メチルプリン - 6 - アミン、エチルアデニン - 9 - アセテート、DL - ジヒドロゼアチン、N, N - ジヒドロキシエチルアデニン、6 - ベンジルアミノプリン、6 - ベンジルオキシプリン、尿酸、グアニン、1 - メチルグアニン、7 - メチルグアニン、2 - アミノ - 6, 9 - ジヒドロプリン - 8 - チオール、キサンチン、ヒポキサンチン、テオフィリン、テオプロミン、カフェイン、1, 3 - ジメチル - 1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、オクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、8 - アザ - 6 - アミノプリン、4 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) オクタヒドロピラノ [4, 3 - a] ピリミジン - 2 - オン、ヘキサヒドロキナゾリン - 2, 4 - ジオン、1H - キナゾリン - 2, 4 - ジチオン、2, 4 - プテリジンジオール、及び 1, 3, 6, 6 - テトラメチルヘキサヒドロチオピラノ [3, 2 - a] ピリミジン - 2, 4 - ジオン。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子材料用素材、例えば有機半導体素子における正電荷輸送材料、又はその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

本発明はアリールアミン化合物を合成する際のウルマン縮合反応として分類される反応の範疇に含まれる。

30

ウルマン縮合反応は芳香族アミン化合物と芳香族ハロゲン化合物、好ましくは芳香族ヨウ化化合物とを塩基及び銅触媒の存在下に反応させてアリールアミンを合成する方法であり、F. Ullmannによって発見された（非特許文献1参照）。この反応は一般的に反応時間が長く、しかも実用的なアリール化速度を達成するためには通常200以上の高温を必要とするため、原料の分解や生成物の酸化、不均化、二量化反応等によって副生成物が多く生成する。

【0003】

これらの副生成物は目的化合物とイオン化電位やフロンティア軌道の電子密度分布が異なり、有機半導体素子における電気特性の低下を招くため、使用されるアリールアミン化合物は極めて高純度のものが要求される。例えば、正孔輸送材料の移動度に対する不純物の影響について、イオン化電位の小さな不純物の添加によりその正孔移動度が低下することが報告されている（非特許文献2～4参照）。これは不純物が正孔トラップを形成することが原因と指摘されており、少なくとも生成物の酸化や2量化によって副生するイオン化電位の小さな不純物は可能な限り含まないことが高移動度を得るための条件となる。また、アリールアミン誘導体について中性ならびにカチオンラジカル状態でのフロンティア軌道の電子密度分布に偏りが小さい場合に高い移動度を示すという報告がされており（非特許文献5参照）、酸化によって生成した極性基を有する不純物の存在は電気特性低下の原因となる。そのため電子材料用素材中のこれらの副生成物は出来るだけ排除する必要があるが、その分離精製が非常に困難であり、再結晶やカラムクロマト法で繰り返し精製しなければならずコスト高となる課題があった。

40

50

【0004】

ウルマン反応において、電気特性に悪影響を及ぼす副生成物を抑制する方法は従来報告されている。例えば、ハロゲン化芳香族化合物と大過剰の芳香族アミン化合物とを反応させてスチリル化合物やアリールアミン化合物を合成する方法（特許文献1～2参照）、ハロゲン化芳香族化合物と芳香族アミン化合物とを反応させてフルオレン骨格を有するアリールアミン化合物を合成する際に、銅触媒の使用量を減量して副生成物を抑制する方法（特許文献3参照）、ハロゲン化芳香族化合物と芳香族アミン化合物とを銅紛触媒及び塩基の存在下で反応させてトリアリールアミン誘導体を合成する際に、不活性気体雰囲気と無機亜硫酸塩の併用により副生成物を抑制する方法（特許文献4参照）等提案されているが、いずれの場合も副生成物は抑制されるものの依然として着色性不純物や酸化物、分解物などが生成し、電子材料用素材又はその中間体として使用するには高度に精製する必要があった。

10

【0005】

高純度のアリールアミン化合物を製造するためには、より低温で反応させることが好ましく、芳香族アミン化合物とヨウ素化芳香族化合物とを芳香族溶媒中、銅触媒と水酸化カリウムと第三級アミン化合物の共存下に120～150で反応するトリアリールアミン化合物の製造方法が提案されている（特許文献5～10参照）。しかし、これらの方法は低温においても反応は効率良く進行するが、収率と純度共に満足のいくものではなく、上記の課題は解決されていない。

20

【0006】

また、低温でアリールアミン化合物を合成する別法としてはパラジウム触媒、ホスフィン化合物、塩基の共存下に塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物と、芳香族アミン化合物とを芳香族溶媒中、20～140で反応させる方法（特許文献11～15、非特許文献6～9参照）が提案されているが、パラジウム化合物は非常に高価であり、反応後の分離回収にも難点があるため工業的に有利な製造方法とは言えず、また収率や純度も満足のいくものではなかった。

【0007】

【特許文献1】特開平9-258465号公報

【特許文献2】特開平11-282180号公報

【特許文献3】特開2000-178237号公報

【特許文献4】特開2000-239235号公報

【特許文献5】特開平9-323958号公報

【特許文献6】特開平9-323959号公報

【特許文献7】特開平10-212267号公報

【特許文献8】特開平10-212268号公報

【特許文献9】特開平10-212269号公報

【特許文献10】特開平10-312073号公報

【特許文献11】特開平10-139742号公報

【特許文献12】特開平10-195031号公報

【特許文献13】特開平10-310561号公報

【特許文献14】特開平11-5769号公報

【特許文献15】特開2002-275130号公報

【非特許文献1】“ヘミシェベリッヒテ(Chemische Berichte)”、1920年、36巻 p.2382

【非特許文献2】“ジャーナルオブアプライドフィジックス(The Journal of Applied Physics)”、1972年43巻 p.5033

【非特許文献3】“フィジカルレビューレターズ(Physical Review Letters)”1976年37巻 p.1360

【非特許文献4】“ジャーナルオブフィジカルケミストリー(The Journal of Physical Chemistry)”、1984年88巻 p

30

40

50

. 4714f

【非特許文献5】電子写真学会誌、1990年 29巻 4号 p. 366

【非特許文献6】“アンゲバンテ ヘミィ インターナショナル イングリッシュ エディション (Angewante Chemie International English Ed.)”、1998年 37巻 p. 2046

【非特許文献7】“ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ (Journal of The American Chemical Society)”、1998年 120巻、p. 9722

【非特許文献8】“ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)”、1996年 61巻 p. 1133

【非特許文献9】“テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Letters)”、1995年 36巻21号 p. 3609

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、ウルマン反応においてアリアルアミン化合物を合成する際に電気特性に悪影響を及ぼす不純物を抑制することで、極めて高純度のアリアルアミン、特にトリアリアルアミン又はジアリアルアミンを合成することができ、電子材料用素材、例えば有機半導体素子における正電荷輸送材料、又はその中間体としての使用に適する素材を低コストに製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的は以下の方法によって達成される。

(i) 銅触媒および塩基存在下、下記化合物群Aより選択される化合物を少なくとも1つ共存させて芳香族アミン化合物と芳香族ハロゲン化合物とを反応させることを特徴とするアリアルアミンの製造方法。

化合物群A：

シトシン、5 - フルオロシトシン、N - アセチルシトシン、N - ベンゾイルシトシン、5 - メチルシトシン、イソシトシン、ウラシル、チミン、ジヒドロチミン、1 - メチルウラシル、3 - メチルウラシル、6 - メチルウラシル、5 - アミノウラシル、6 - アミノウラシル、5 - フルオロウラシル、5 - ホルミルウラシル、1, 3 - ジメチルウラシル、1 - メチルチミン、5 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1 - メチルウラシル、5, 6 - ジアミノウラシル、4 - クロロウラシル、5 - クロロウラシル、5 - n - プロピルウラシル、1, 3, 6 - トリメチルウラシル、1, 3, 5 - トリメチルウラシル、6 - アミノ - 1 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、2, 4 - ジヒドロキシピリミジン - 5 - カルボン酸、オロチン酸、イソオロチン酸、5 - プロモオロチン酸、5 - アミノオロチン酸、5 - (ヒドロキシメチル) - 6 - メチルウラシル、5 - ニトロウラシル、6 - プロピリデンアミノウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - ニトロソウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - (メチルアミノ)ウラシル、トリフルオロチミン、チミン - 1 - 酢酸、1 - シクロヘキシルウラシル、バルビツール酸、イソバルビツール酸、アロキサソ、5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - メチル - 2 - チオウラシル、プリン、6 - メチルプリン、2 - アミノプリン、アデニン、6 - シアノプリン、1 - メチルアデニン、N - メチルアデニン、3 - メチルアデニン、9 - メチルアデニン、6 - メトキシプリン、2 - メチルプリン - 6 - オール、6 - メチルプリン - 2 - オール、8 - メチルプリン - 6 - オール、2, 6 - ジアミノプリン、2 - フルオロアデニン、6 - クロロプリン、6 - ジメチルアミノプリン、9 - エチルアデニン、6 - エトキシプリン、6 - o - メチルグアニン、2 - メチルプリン - 6 - チオール、9 - メチルプリン - 6 - チオール、2 - アミノ - 6 - クロロプリン、6 - イソプロポキシプリン、2, 6 - ジアミノ - 7 - エチルプリン、6 - エチルメルカプトプリン、2, 6 - ジ

10

20

30

40

50

クロロプリン、6-プトキシプリン、2-(ジメチルアミノ)-9-メチルプリン-6-オール、2-アミノ-9-プチルプリン-6-オール、プリン-2,6,8-トリチオール、N-シクロペンチル-9-メチルプリン-6-アミン、エチルアデニン-9-アセテート、DL-ジヒドロゼアチン、N,N-ジヒドロキシエチルアデニン、6-ベンジルアミノプリン、6-ベンジルオキシプリン、尿酸、グアニン、1-メチルグアニン、7-メチルグアニン、2-アミノ-6,9-ジヒドロプリン-8-チオール、キサンチン、ヒポキサンチン、テオフィリン、テオブロミン、カフェイン、1,3-ジメチル-1H-キナゾリン-2,4-ジオン、オクタヒドロシクロペンタピリミジン-4-オン、8-アザ-6-アミノプリン、4-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)オクタヒドロピラノ[4,3-a]ピリミジン-2-オン、ヘキサヒドロキナゾリン-2,4-ジオン、1H-キナゾリン-2,4-ジチオン、2,4-プテリジンジオール、及び1,3,6,6-テトラメチルヘキサヒドロチオピラノ[3,2-a]ピリミジン-2,4-ジオン。

10

尚、本願発明は特許請求の範囲に記載の構成を有するものであるが、以下、その他についても参考のため記載した。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、電子材料用素材、例えば有機半導体素子における正電荷輸送材料、又はその中間体として有用なアリアルアミン、特にトリアリアルアミン又はジアリアルアミン化合物を極めて高純度且つ低コストで製造することができ、高い実用性を有するものである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

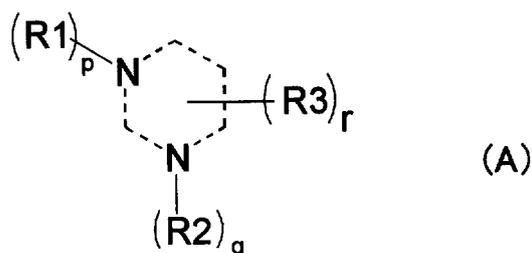
本発明を更に詳細に説明する。

本発明はアリアルアミン、特に電子材料用素材、例えば有機半導体素子における正電荷輸送材料、又はその中間体として有用な一群のトリアリアルアミンもしくはジアリアルアミンをウルマン縮合反応を用いて製造する際に、銅触媒と塩基、及び一般式(A)で表わされる化合物の少なくとも1つを共存させて反応を行う新規な製造方法である。本発明者は従来のアリアルアミン製造における課題を解決すべく検討を重ねた結果、一般式(A)で表わされる化合物の共存下で反応を行うことによって従来提案されているアリアルアミン合成法と比較し、酸化生成物や二量化生成物などの副生成物を極めて高度に抑制できることを見出した。これらの化合物はウルマン反応中に反応系内で生成し得るスーパーオキシド、ヒドロペルオキシラジカル、ヒドロキシラジカル、過酸化水素、一重項酸素など種々の活性酸素種を捕捉する作用をしていると考えられ、ここで合成されたアリアルアミン化合物は酸化反応によって生成する電気特性の低下を招く極性基置換不純物やイオン化電位の低い不純物をほとんど含まないので、極めて容易な精製で電子材料用素材またはその中間体として使用することが出来る。

30

【0014】

【化2】



40

(----は単結合または2重結合を表わす)

【0015】

50

R 1、R 2 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環残基を表わす。

複数の R 3 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヒドロキシ基、オキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、ホスホリル基、スルファニル基、チオ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環残基を表わす。

p および q は 0 または 1 を表わす。

r は 4 ~ 8 の整数を表わす。

R 1、R 2 のいずれかと R 3 が隣接する場合または R 3 が複数存在し且つ隣接する場合は、各々が連結して環を形成しても良い。

R 3 が同一炭素原子上に複数存在する場合はそれらでオキシ基、チオキソ基、= N (R 4) を形成してもよい。

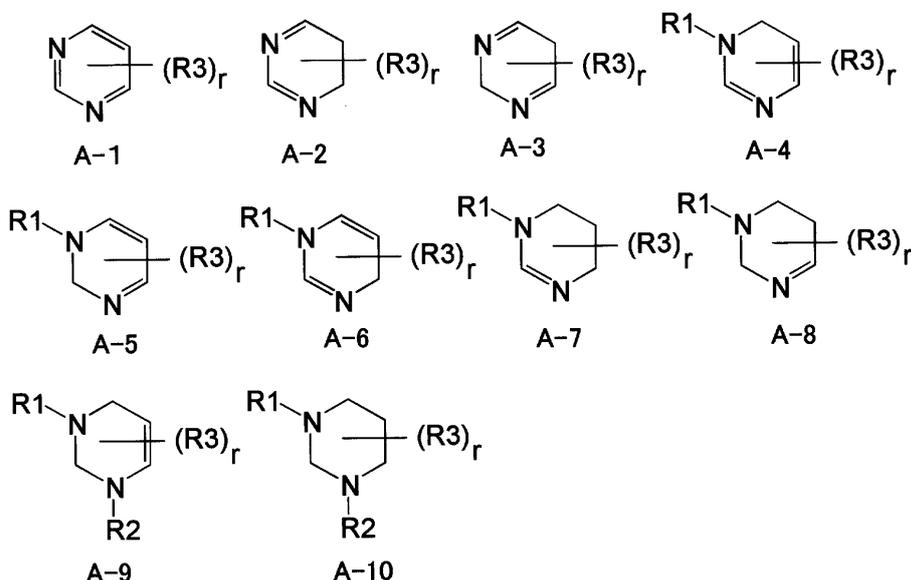
R 4 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヒドロキシ基、オキシ基、ホルミル基、カルボニル基、ヘテロ環残基を表わす。

【 0 0 1 6 】

ここで、一般式 (A) における 6 員環は窒素原子 2 個、炭素原子 4 個からなり、それぞれの原子の間の結合を表わす --- 線 (破線) は単結合または二重結合を示す。具体的には、本発明の一般式 (A) で表わされる化合物は、下記一般式 A - 1 ~ A - 1 0 で表わされる基本骨格を有する。

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



【 0 0 1 8 】

式中、R 1、R 2、R 3、r は前記と同じ意味を有する。

一般式 (A) で表わされる化合物は単独または 2 種類以上組合せて使用することができる。

一般式 (A) で表わされる化合物において、R 1 ~ R 4 が表わすアルキル基とは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表わす。

R 1 ~ R 4 が表わすアルケニル基とは、ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデ

10

20

30

40

50

セニル、オクタデセニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘキサジエニル、ドデカトリエニル等の直鎖、分岐、または環状のアルケニル基を表わす。

R 1 ~ R 4 が表わすアルキニル基とは、エチニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、シクロオクチニル、シクロノニニル、シクロデシニルなどの直鎖、分岐または環状のアルキニル基を表わす。

R 1 ~ R 4 が表わすアリーニル基とは、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル等の 6 ~ 10 員の単環式または多環式アリーニル基を表わす。

【 0 0 1 9 】

R 3、R 4 が表わすヒドロキシ基とは、ヒドロキシ基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

R 3、R 4 が表わすオキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、オクタデシルオキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、ナフチルオキシ等のアリーロキシ基；アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、バレリルオキシ、オクタノイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ等のカルボニルオキシ基；N - メチルアミノカルボニルオキシ、N - ブチルアミノカルボニルオキシ、N - ヘキシルアミノカルボニルオキシ、N - デシルアミノカルボニルオキシ、N - テトラデシルアミノカルボニルオキシ、N - オクタデシルアミノカルボニルオキシ等のアルキルアミノカルボニルオキシ基；N - フェニルアミノカルボニルオキシ、N - ナフチルアミノカルボニルオキシ等のアリールアミノカルボニルオキシ基；ヒドロキシルホニルオキシ、メチルスルホニルオキシ、フェニルスルホニルオキシ、トリルスルホニルオキシ等のスルホニルオキシ基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩；ヒドロキシホスホリルオキシ、ジヒドロキシホスホリルオキシ、メトキシホスホリルオキシ、ジメトキシホスホリルオキシ、ジエトキシホスホリルオキシ、ジプロポキシホスホリルオキシ、フェニルホスホニルオキシ、メチルフェニルホスホリルオキシ、エトキシフェニルホスホリルオキシ、フェノキシホスホリルオキシ、ジフェノキシホスホリルオキシ等のホスホリルオキシ基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

【 0 0 2 0 】

R 3 が表わすカルボキシル基とは、カルボキシル基およびそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

R 3、R 4 が表わすカルボニル基とは、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル、バレリル、オクタノイル等のアルキルカルボニル基；ベンゾイル、ナフトイル等のアリールカルボニル基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、tert - ブトキシカルボニル、n - ヘキシルオキシカルボニル、n - デシルオキシカルボニル、n - ドデシルオキシカルボニル、n - オクタデシルオキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等のアリーロキシカルボニル基を表わす。

R 3 が表わすカルバモイル基とは、カルバモイル；N - メチルカルバモイル、N - (tert - ブチル)カルバモイル、N - ドデシルカルバモイル、N - オクタデシルカルバモイル、N - フェニルカルバモイル等のモノ置換カルバモイル基；N, N - ジメチルカルバモイル、N, N - ジヘキシルカルバモイル、N, N - ジデシルカルバモイル、N, N - ジフェニルカルバモイル、N - メチル - N - フェニルカルバモイル等のジ置換カルバモイル基を表わす。

【 0 0 2 1 】

R 3 が表わすスルホニル基とは、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、ヘキシルスルホニル、オクチルスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、トリルスルホニル等のスルホニル基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

10

20

30

40

50

R 3 が表わすホスホリル基とは、ヒドロキシホスホリル、ジヒドロキシホスホリル、メトキシホスホリル、ジメトキシホスホリル、ジエトキシホスホリル、ジプロポキシホスホリル、フェニルホスホニル、メチルフェニルホスホリル、エトキシフェニルホスホリル、フェノキシホスホリル、ジフェノキシホスホリル等のホスホリル基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

R 3 が表わすスルファニル基とは、スルファニル基とそのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を表わす。

【 0 0 2 2 】

R 3 が表わすチオ基とはメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、ノニルチオ、デシルチオ、ウンデシルチオ、ドデシルチオ、トリデシルチオ、テトラデシルチオ、ペンタデシルチオ、ヘキサデシルチオ、ヘプタデシルチオ、オクタデシルチオ、ノナデシルチオ、イコシルチオ、シクロプロピルチオ、シクロブチルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、シクロヘプチルチオ、シクロオクチルチオ、シクロノニルチオ、シクロデシルチオ等の直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基；フェニルチオ、トリルチオ、キシリルチオ、ナフチルチオ、フェナントリルチオ、アントリルチオ等の 6 ~ 10 員の単環式または多環式アリールチオ基；アセチルチオ、エチルカルボニルチオ、プロピルカルボニルチオ、ブチルカルボニルチオ、ペンチルカルボニルチオ、ヘキシルカルボニルチオ、オクチルカルボニルチオ等のアルキルカルボニルチオ基；ベンゾイルチオ、ナフチルカルボニルチオ等のアリールカルボニルチオ基を表わす。

R 3 が表わすアミノ基とは、アミノ；N - メチルアミノ、N - ブチルアミノ、N - ヘキシルアミノ、N - デシルアミノ、N - テトラデシルアミノ、N - オクタデシルアミノ、N - フェニルアミノ、N - ナフチルアミノ等のモノ置換アミノ基；N, N - ジエチルアミノ、N, N - ジヘプチルアミノ、N, N - ジオクチルアミノ、N, N - ドデシルアミノ、N, N - オクタデシルアミノ、N, N - ジフェニルアミノ等のジ置換アミノ基を表わす。

R 3 が表わすハロゲン原子とはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を表わす。

【 0 0 2 3 】

R 1 ~ R 4 が表わすヘテロ環残基とは、5 ~ 10 員の単環式または二環式の窒素、酸素および硫黄から選択される 1 ~ 4 個の原子を含有するヘテロ環基を表わし、例えば、テトラヒドロフラン、フラン、ピラン、テトラヒドロチオフェン、チオフェン、ピロリジン、ピリジン、ピロール、ピラジン、アゼピン、アゾシン、アゾニン、アゼシン、オキサゾール、チアゾール、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ピラゾール、モルホリン、チオモルホリン、ピペリジン、ピペラジン、キノリン、イソキノリン、インドール、イソインドール、キノキサリン、フタラジン、キノリジン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、クロメン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を表わす。

これら R 1 ~ R 4 の置換基は更にヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホン酸、ホスホン酸などの置換基を有していてもよく、置換基は反応に関与しないものであれば特に限定されない。

【 0 0 2 4 】

R 1、R 2 のいずれかと R 3 が隣接する場合または R 3 が複数存在し且つ隣接する場合は、各々が連結して環を形成しても良い。

R 1、R 2 のいずれかと隣接する R 3 が連結して形成される環としては、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、オソチアゾール、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、ピリジン、ピペリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、トリアジン、テトラジン、オキサジン、モルホリン、チアジン等の窒素原子を 1 つ以上含む 5 ~ 8 員環のヘテロ環が挙げられる。

隣接する 2 つの R 3 が連結して形成される環としては、シクロブタン、シクロペンタン

、シクロヘキサン等の飽和環；シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン等の部分飽和環；ベンゼン、ナフタレン等の芳香環；ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、トリアゾール、プリジン、ペペリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、フラン、テトラヒドロフラン、ピラン、テトラヒドロピラン、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、チオピラン、チアン等の窒素原子、酸素原子、硫黄原子を1つ以上含む5～8員環のヘテロ環が挙げられる。

これらの連結して形成された環は更に置換基を有してもよく、置換基は反応に関与しないものであれば特に限定されない。具体的にはヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシル基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホン酸、ホスホン酸等が挙げられる。

10

【0025】

R3が同一炭素原子上に複数存在する場合は、それらで二重結合を形成し、オキソ基、チオキソ基、=N(R4)を形成してもよい。

【0026】

一般式(A)で表わされる化合物としては、具体的にはピリミジン誘導体、シクロペンタピリミジン誘導体、キナゾリン誘導体、プリン誘導体、ピラゾロピリミジン誘導体、アザプリン誘導体、プテリジン誘導体、フラノピリミジン誘導体、ピラノピリミジン誘導体、チオピラノピリミジン誘導体、ピリミドピリミジン誘導体等を挙げることができる。

【0027】

20

一般式(A)で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(a)ピリミジン誘導体；シトシン、5-フルオロシトシン、1-アミノ-4,6-ジメチルピリミジノン、4-メトキシ-1-メチルピリミジノン、N-アセチルシトシン、N-ベンゾイルシトシン、5-メチルシトシン、1-(テトラヒドロピラン-2-イル)シトシン、シチジン、2'-デオキシシチジン、5-メチル-2'-デオキシシチジン、2',3'-ジデオキシシチジン、N-アセチルシチジン、2'-デオキシシチジン、5'-ウリン酸、2'-デオキシシチジン、3'-ウリン酸アンモニウム、シチジン酸、イソシトシン、2-アミノ-3,6-ジメチルピリミジノン、2-アミノ-6-フェニルピリミジノン、5-(2-アミノ-4-ヒドロキシ-1-メチル-6-オキソ-1,6-ジヒドロ-5-ピリミジル)ペンタン酸、ウラシル、チミン、ジヒドロチミン、1-メチルウラシル、3-メチルウラシル、6-メチルウラシル、5-アミノウラシル、6-アミノウラシル、5-フルオロウラシル、5-ホルミルウラシル、1,3-ジメチルウラシル、1-メチルチミン、5-エチルウラシル、6-アミノ-1-メチルウラシル、5,6-ジアミノウラシル、4-クロロウラシル、5-クロロウラシル、5-n-プロピルウラシル、1,3,6-トリメチルウラシル、1,3,5-トリメチルウラシル、6-アミノ-1-エチルウラシル、6-アミノ-1,3-ジメチルウラシル、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、2,4-ジヒドロキシピリミジン-5-カルボン酸、オロチン酸、イソオロチン酸、5-プロモオロチン酸、5-アミノオロチン酸、6-アミノ-2,4-ジヒドロキシ-5-ニトロソピリミジン、5-(ヒドロキシメチル)-6-メチルウラシル、5-ニトロウラシル、1-アリル-6-アミノウラシル、6-プロピリデンアミノウラシル、6-アミノ-1-メチル-5-ニトロソウラシル、6-アミノ-1-メチル-5-(メチルアミノ)ウラシル、6-クロロ-4-イミノ-1,3-ジメチル-3,4-ジヒドロ-2-ピリミジノン、トリフルオロチミン、チミン-1-酢酸、1-シクロヘキシルウラシル、5-(1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ウラシル、ウリジン、チミジン、ウリジル酸、チミジル酸、バルビツール酸、イソバルビツール酸、アロキサン、5-メチル-2-チオウラシル、6-メチル-2-チオウラシル等。

30

40

【0028】

(b)シクロペンタピリミジン誘導体；オクタヒドロシクロペンタピリミジン-4-オン、オクタヒドロシクロペンタピリミジン-4-チオン、3-フェニルヘキサヒドロシク

50

ロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、2 - チオ - 5, 6 - トリメチレン - 2, 3, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 4 (1H) - オン、5, 6 - トリメチレン - 5, 6 - ジヒドロ - 2, 4 (1H, 3H) - ピリミジノン、6 - tert - ブチルヘキサヒドロシクロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、1 - ベンジル - 6 - tert - ブチルヘキサヒドロシクロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、6 - tert - ブチル - 2 - チオオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、1 - ベンジル - 6 - tert - ブチル - 3 - フェニルヘキサヒドロシクロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、3 - メチル - 2 - チオオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、3 - シクロヘキシル - 7 - メチルヘキサヒドロシクロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、3 - シクロヘキシル - 7a - ヒドロキシヘキサヒドロシクロペンタピリミジン - 2, 4 - ジオン、4, 5, 7, 7 - テトラメチルオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 2 - オン、7 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメチル - 4 - チオオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 2 - オン、2 - イミノ - 3 - フェニルオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 2 - チオン、3 - ベンジル - 2 - チオオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、2 - チオキソ - 3 - p - トリルオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、3 - イソプロピル - 2 - チオキソオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 4 - オン、4 - フェニルイミノオクタヒドロシクロペンタピリミジン - 2 - チオン等。

10

【0029】

(c) キナゾリン誘導体；キナゾリン、3, 4 - ジヒドロキナゾリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキナゾリン、3 - フェニル - 3, 4 - ジヒドロ - 1H - キナゾリン - 2 - チオン、3 - フェニル - 3H - キナゾリン - 4 - オン、4 - [1]ナフチル - 3, 4 - ジヒドロ - 1H - キナゾリン - 2 - チオン、1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、1, 3 - ジメチル - 1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、1, 3 - ベンゾイル - 1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、3 - エチル - 1 - メチル - 1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、6 - ヒドロキシ - 1H - キナゾリン - 2, 4 - ジオン、2 - メチル - 3, 4 - ジヒドロキナゾリン、1 - メチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキナゾリン、1H - キナゾリン - 2, 4 - ジチオン、3 - アリル - 3, 4 - ジヒドロキナゾリン、4 - アミノ - 1H - キナゾリン - 2 - チオン、2 - チオキソ - 2, 3 - ジヒドロ - 1H - キナゾリン - 4 - オン、2 - オキソ - 1, 2, 5, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロキナゾリン - 4 - カルボン酸、3 - ベンジル - 3, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1H - キナゾリン - 2 - オン、4a - ヒドロキシヘキサヒドロキナゾリン - 2, 4 - ジオン、2 - フェニルオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、3 - ヒドロキシメチル - 1 - メチルオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、デカヒドロ - 3 - メチルキナゾリン、ヘキサヒドロキナゾリン - 2, 4 - ジオン、2 - チオオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、8a - ヒドロキシ - 1 - フェニル - 4 - チオフェン - 2 - イル - オクタヒドロキナゾリン - 2 - チオン、3 - メチル - 2 - チオキソオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、2, 2 - ジメチルオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、3 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - チオオクタヒドロキナゾリン - 4 - オン、3 - イソプロピル - 1 - メチルヘキサヒドロキナゾリン - 2, 4 - ジオン、1 - アセチル - 3 - イソプロピルヘキサヒドロキナゾリン - 2, 4 - ジオン等。

20

30

【0030】

(d) プリン誘導体；プリン、6 - メチルプリン、2 - アミノプリン、アデニン、6 - シアノプリン、1 - メチルアデニン、N - メチルアデニン、3 - メチルアデニン、9 - メチルアデニン、6 - メトキシプリン、2 - メチルプリン - 6 - オール、6 - メチルプリン - 2 - オール、8 - メチルプリン - 6 - オール、2, 6 - ジアミノプリン、2 - フルオロアデニン、6 - クロロプリン、6 - ジメチルアミノプリン、9 - エチルアデニン、6 - エトキシプリン、6 - O - メチルグアニン、2 - メチルプリン - 6 - チオール、9 - メチルプリン - 6 - チオール、2 - アミノ - 6 - クロロプリン、6 - イソプロボキシプリン、2, 6 - ジアミノ - 7 - エチルプリン、6 - エチルメルカプトプリン、2, 6 - ジクロロプリン、6 - ブトキシプリン、2 - (ジメチルアミノ) - 9 - メチルプリン - 6 - オール、6 - プロモプリン、6 - (1 - ピペリジル) プリン、9 - テトラヒドロ - 2 - フラニルプ

40

50

リン - 6 - イルアミン、6 - (4 - モルホリニル) プリン、2 - アミノ - 9 - ブチルプリン - 6 - オール、N - (2 - フリルメチル) プリン - 6 - アミン、プリン - 2, 6, 8 - トリチオール、N - シクロペンチル - 9 - メチルプリン - 6 - アミン、エチルアデニン - 9 - アセテート、DL - ジヒドロゼアチン、N, N - ジヒドロキシエチルアデニン、6 - ベンジルアミノプリン、6 - ベンジルオキシプリン、尿酸、2, 6, 8, - トリクロロ - 7 - メチルプリン、6 - (トリクロロメチル) プリン、6 - クロロ - 9 - テトラヒドロ - 2H - ピラン - 2 - イルプリン、グアニン、1 - メチルグアニン、7 - メチルグアニン、2 - アミノ - 6, 9 - ジヒドロプリン - 8 - チオール、2 - アミノ - 8 - ブロモ - 1, 9 - ジヒドロプリン - 6 - オン、2' - デオキシイノシン、アデノシン、1 - メチルアデノシン、アデニル酸、2', 3' - ジデオキシアデノシン、2', 5' - ジデオキシアデノシン、グアノシン、8 - ブロモグアノシン、グアニル酸、2' - デオキシグアノシン、2' - デオキシグアノシン - 5' - ーリン酸ナトリウム、グアノシン - 5' - ニリン酸ナトリウム、キサントシン、ヒポキサントシン、2 - ブロモヒポキサントシン、イノシン、2', 3' - o - イソプロピリデンイノシン、イノシン - 5' - ーリン酸ナトリウム、イノシン酸、イノシン - 5' - ニリン酸ナトリウム、テオフィリン、テオブロミン、カフェイン、ウリン酸等。

10

【0031】

(e) ピラゾロピリミジン誘導体；4 - アミノピラゾロ[3, 4 - d]ピリミジン等。

(f) アザプリン誘導体；8 - アザ - 6 - アミノプリン、8 - アザグアミン等。

(g) プテリジン誘導体；2 - アミノ - 4 - プテリジノール、2, 4 - プテリジンジオール、2 - アミノ - 4, 6 - プテリンジオール、2 - アミノ - 6, 7 - ジメチル - 4 - プテリジノール、2, 4 - ジアミノ - 6, 7 - ジイソプロピルプテリジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - プテリジンメタノール、5, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 4 - プテリジノール、2, 4, 7 - トリアミノ - 6 - フェニルプテリジン等。

20

(i) フラノピリミジン誘導体；1, 3, 6 - トリメチル - 6, 7 - ジヒドロフロ[3, 2 - d]ピリミジン - 2, 4 - (1H, 3H) ジオン等。

【0032】

(j) ピラノピリミジン誘導体；6 - アリル - 5 - ヒドロキシ - 8 - メチル - 2, 4 - ジアザ - 9 - オキサビシクロ[4, 3, 0]ノナン - 3 - オン、6, 7, 8 - トリスベンジルオキシ - 1, 3 - ジメチルオクタヒドロピラノ[3, 2 - a]ピリミジン、4 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) オクタヒドロピラノ[4, 3 - a]ピリミジン - 2 - オン等。

30

(k) チオピラノピリミジン誘導体；1, 3, 6, 6 - テトラメチルヘキサヒドロチオピラノ[3, 2 - a]ピリミジン - 2, 4 - ジオン等。

(l) ピリミドピリミジン誘導体；2, 6 - ジメチルデカヒドロピリミド[5, 6 - a]ピリミジン、1, 4, 6 - トリメチル - 5 - フェニルヘキサヒドロピリミド[5, 6 - a]ピリミジン - 2, 7 - ジオン等。

【0033】

上記の中でも好ましくはピリミジン誘導体、シクロペンタピリミジン誘導体、キナゾリン誘導体、プリン誘導体であり、より好ましくはピリミジン誘導体、プリン誘導体である。

40

ピリミジン誘導体およびプリン誘導体の中でも特に好ましくは、シトシン、5 - フルオロシトシン、N - アセチルシトシン、N - ベンゾイルシトシン、5 - メチルシトシン、イソシトシン、ウラシル、チミン、ジヒドロチミン、1 - メチルウラシル、3 - メチルウラシル、6 - メチルウラシル、5 - アミノウラシル、6 - アミノウラシル、5 - フルオロウラシル、5 - ホルミルウラシル、1, 3 - ジメチルウラシル、1 - メチルチミン、5 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1 - メチルウラシル、5, 6 - ジアミノウラシル、4 - クロロウラシル、5 - クロロウラシル、5 - n - プロピルウラシル、1, 3, 6 - トリメチルウラシル、1, 3, 5 - トリメチルウラシル、6 - アミノ - 1 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、2,

50

4 - ジヒドロキシピリミジン - 5 - カルボン酸、オロチン酸、イソオロチン酸、5 - プロモオロチン酸、5 - アミノオロチン酸、5 - (ヒドロキシメチル) - 6 - メチルウラシル、5 - ニトロウラシル、6 - プロピリデンアミノウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - ニトロソウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - (メチルアミノ)ウラシル、トリフルオロチミン、チミン - 1 - 酢酸、1 - シクロヘキシルウラシル、バルビツール酸、イソバルビツール酸、アロキサソ、5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - メチル - 2 - チオウラシル、プリン、6 - メチルプリン、2 - アミノプリン、アデニン、6 - シアノプリン、1 - メチルアデニン、N - メチルアデニン、3 - メチルアデニン、9 - メチルアデニン、6 - メトキシプリン、2 - メチルプリン - 6 - オール、6 - メチルプリン - 2 - オール、8 - メチルプリン - 6 - オール、2, 6 - ジアミノプリン、2 - フルオロアデニン、6 - クロロプリン、6 - ジメチルアミノプリン、9 - エチルアデニン、6 - エトキシプリン、6 - o - メチルグアニン、2 - メチルプリン - 6 - チオール、9 - メチルプリン - 6 - チオール、2 - アミノ - 6 - クロロプリン、6 - イソプロポキシプリン、2, 6 - ジアミノ - 7 - エチルプリン、6 - エチルメルカプトプリン、2, 6 - ジクロロプリン、6 - ブトキシプリン、2 - (ジメチルアミノ) - 9 - メチルプリン - 6 - オール、2 - アミノ - 9 - プチルプリン - 6 - オール、プリン - 2, 6, 8 - トリチオール、N - シクロペンチル - 9 - メチルプリン - 6 - アミン、エチルアデニン - 9 - アセテート、DL - ジヒドロゼアチン、N, N - ジヒドロキシエチルアデニン、6 - ベンジルアミノプリン、6 - ベンジルオキシプリン、尿酸、グアニン、1 - メチルグアニン、7 - メチルグアニン、2 - アミノ - 6, 9 - ジヒドロプリン - 8 - チオール、キサントシン、ヒポキサントシン、テオフィリン、テオブロミン、カフェインが挙げられ、これらを1種類以上共存させて反応することが好ましい。

10

20

【0034】

その中でも更に好ましくはチミン、ジヒドロチミン、1 - メチルウラシル、3 - メチルウラシル、6 - メチルウラシル、5 - アミノウラシル、6 - アミノウラシル、5 - フルオロウラシル、5 - ホルミルウラシル、1, 3 - ジメチルウラシル、1 - メチルチミン、5 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1 - メチルウラシル、5, 6 - ジアミノウラシル、4 - クロロウラシル、5 - クロロウラシル、5 - n - プロピルウラシル、1, 3, 6 - トリメチルウラシル、1, 3, 5 - トリメチルウラシル、6 - アミノ - 1 - エチルウラシル、6 - アミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、5, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルウラシル、2, 4 - ジヒドロキシピリミジン - 5 - カルボン酸、オロチン酸、イソオロチン酸、5 - プロモオロチン酸、5 - アミノオロチン酸、アロキサソ、5 - (ヒドロキシメチル) - 6 - メチルウラシル、5 - ニトロウラシル、6 - プロピリデンアミノウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - ニトロソウラシル、6 - アミノ - 1 - メチル - 5 - (メチルアミノ)ウラシル、トリフルオロチミン、チミン - 1 - 酢酸、1 - シクロヘキシルウラシル、5 - メチル - 2 - チオウラシル、6 - メチル - 2 - チオウラシル等のピリミジン誘導体である。

30

これらの化合物は公知の方法(例えば、“生体物質の有機化学” 東京化学同人社刊 1978年、267~302頁; “核酸塩基の有機化学” 化学同人社刊 1979年、6~19頁等)により合成可能であり、または購入可能なものはそのまま反応系に添加して使用できる。

40

【0035】

これらの一般式(A)で表わされる化合物(以下、添加剤ということがある)は銅触媒1モルに対して0.01~10モルの範囲で使用され、好ましくは0.1~8モル、より好ましくは0.3~5モルの範囲で使用される。添加剤の使用量を上記範囲とすることで、十分な不純物抑制効果を得つつ収率の低下や新たな着色性不純物の生成をも防ぎ、好ましい。

【0036】

本発明で使用する芳香族ハロゲン化合物は下記一般式(1)で表わされる化合物である。

50

、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウン
 デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデ
 シル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペ
 ンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシ
 ルなどの直鎖、分岐または環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；ビニル、アリル、プロペ
 ニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセ
 ニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキ
 サデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘキサジエ
 ニル、ドデカトリエニル等の直鎖、分岐、または環状の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基；
 エチニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、シ
 クロオクチニル、シクロノニニル、シクロデシニル等の直鎖、分岐または環状の炭素数 2
 ~ 20 のアルキニル基；フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントリル等の単環式ま
 たは二~四環式アリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキ
 シ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、
 ドデシルオキシ、オクタデシルオキシ等の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；フェノキシ、
 ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；ジメチルアミノ、N - エチル - N - フェニルアミ
 ノ、ジフェニルアミノ、N - フェニル - N - ナフチルアミノ等のジ置換アミノ基；ニトロ
 基；フリル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、
 ヨウ素原子等のハロゲン原子を表わす。好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基
 、アリール基、ジ置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子であり、より好
 ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基である。また、二
 価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 10）、シクロアルキレン基
 （好ましくは 3 ~ 10 員）、アリーレン基（好ましくは 6 ~ 10 員）、二価のヘテロ環残
 基が好ましく挙げられ、この中でもシクロアルキレン基、アリーレン基、フリレン基、チ
 エニレン基、ピリジレン基が特に好ましい。

10

20

【0042】

一般式(1)、(2)、(3)において、R_a、R_b、L₁、R₁ ~ R₁₇は更に置換
 基を有していてもよく、反応に関与しないものであれば特に制限されない。具体的にはメ
 チル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、
 デシル等のアルキル基；ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニ
 ル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデ
 セニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデ
 セニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘキサジエニル、ドデカトリエニル等のアルケニル
 基；エチニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル
 、シクロオクチニル、シクロノニニル、シクロデシニル等のアルキニル基；フェニル、ナ
 フチル、フェナントリル、アントリル等の単環式または二~四環式アリール基；メトキシ
 、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ
 、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、ナフチ
 ルオキシ等のアリールオキシ基；ジメチルアミノ、N - エチル - N - フェニルアミノ、ジ
 フェニルアミノ、N - フェニル - N - ナフチルアミノ等のジ置換アミノ基；ニトロ基；フ
 リル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素
 原子等のハロゲン原子等が挙げられる。好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基
 、アリール基、ジ置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子であり、より好
 ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基である。

30

40

【0043】

また、複数のR_a、R₁ ~ R₅もしくはR₆ ~ R₁₇における2つの基によって更に環
 を形成してもよい。具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽
 和環；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの部分飽和環；ベンゼン、
 ナフタレンなどの芳香環；ピロリジン、ピリジン、ピラン、オキサラン、チオラン、オキ
 サン、チアンなどのヘテロ環が挙げられる。好ましくは飽和環、芳香環が挙げられる。

50

【 0 0 4 4 】

一般式(3)のXにおけるシクロアルキレン基とは具体的にはシクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン等を表わす。またアリーレン基とは具体的にはフェニレン、ナフチレン、アントリレン、フェナントリレン、ピレニレン等を表わす。

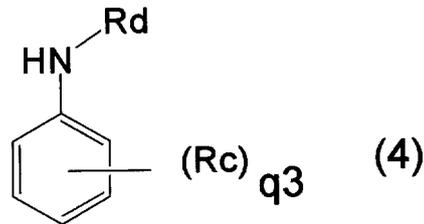
Qは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わし、好ましくは臭素原子、ヨウ素原子である。

【 0 0 4 5 】

本発明で使用する芳香族アミン化合物は好ましくは下記一般式(4)で表わされる化合物である。

【 0 0 4 6 】

【化6】



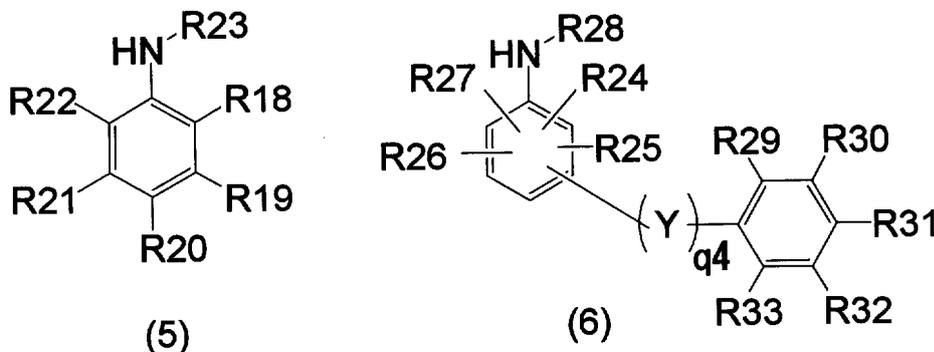
【 0 0 4 7 】

式(4)中、 q_3 は0~5の整数を表わす。 R_c はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子または $-L_2-R_e$ で表される基を表わす。 R_d は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子または $-L_2-R_e$ で表される基を表わす。 L_2 は二価の連結基を表わす。 R_e はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表わす。 q_3 が2以上の場合、各々の R_c は同じでも異なっても良く、また複数の R_c によって更に環を形成してもよい。 R_c 、 R_d 、 R_e 、 L_2 で表わされる基は各々置換基を有していてもよい。

本発明において使用される芳香族アミン化合物は、より好ましくは下記一般式(5)または(6)で表わされる化合物である。

【 0 0 4 8 】

【化7】



【 0 0 4 9 】

式(5)および(6)中、Yは二価の連結基を表わす。 q_4 は0~3の整数を表わし、 q_4 が0の場合は単結合を表わす。 q_4 が2以上の場合、Yは同じでも異なってもよい。Yは好ましくは $-C(R_{34})(R_{35})-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R_{36})-$ 、シクロアルキレン基、アリーレン基、二価のヘテロ環残基、 $-N=N-$ 、または $-C(R_{34})=C(R_{35})-$ であり、更に好ましくは3~10員のシクロアルキレン基、6~

10

20

30

40

50

10員の単環式または二環式のアリーレン基、フリレン基、チエニレン基、ピリジレン基である。R18～R36は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、またはハロゲン原子を表わす。また、R18～R23もしくはR24～R36において2つの基によって飽和環、不飽和環、複素環を形成してもよい。

R24～R36において、二価の連結基を介して式(6)で表わされる構造をもう1つ有していてもよい。この場合、複数の式(6)で表わされる構造において、両者の連結部位は同一でも異なってもよい。

【0050】

一般式(5)、(6)において、R18～R36は具体的には水素原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシルなどの直鎖、分岐または環状の炭素数1～20のアルキル基；ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘキサジエニル、ドデカトリエニル等の直鎖、分岐、または環状の炭素数2～20のアルケニル基；エチニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、シクロオクチニル、シクロノニニル、シクロデシニル等の直鎖、分岐または環状の炭素数2～20のアルキニル基；フェニル、ナフチル等の単環式または二環式アリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、オクタデシルオキシ等の炭素数1～20のアルコキシ基；フェノキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；アミノ基；メチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジメチルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、N-フェニル-N-ナフチルアミノ等の置換アミノ基；ニトロ基；フリル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基を表わす。好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基である。

【0051】

一般式(4)、(5)、(6)において、Rc、Rd、Re、L2、R18～R36は更に置換基を有してもよく、反応に関与しないものであれば特に制限されない。具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等のアルキル基；ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、イコセニル、ヘキサジエニル、ドデカトリエニル等のアルケニル基；エチニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、シクロオクチニル、シクロノニニル、シクロデシニル等のアルキニル基；フェニル、ナフチル、フェナントレン、アントラセン等の単環式または二～四環式アリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；アミノ基；メチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジメチルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、N-フェニル-N-ナフチルアミノ等の置換アミノ基；ニトロ基；フリル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基が挙げられる。好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基である

。また、二価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～10）、シクロアルキレン基（好ましくは3～10員）、アリーレン基（好ましくは6～10員）、二価のヘテロ環残基が好ましく挙げられ、この中でもシクロアルキレン基、アリーレン基、フリレン基、チエニレン基、ピリジレン基が特に好ましい。

【0052】

また、複数のR_c、R₁₈～R₂₃またはR₂₄～R₃₆における2つの基によって更に環を形成してもよい。具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和環；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの部分飽和環；ベンゼン、ナフタレンなどの芳香環；ピロリジン、ピロール、ピペリジン、ピリジン、モルホリン、チオモルホリン、ピペラジン、アザシクロヘプタン、アザシクロヘプテン、アザシクロヘプタトリエン等、オキサラン、チオラン、オキサン、チアンなどのヘテロ環が挙げられる。好ましくは飽和環、芳香環が挙げられる。

10

【0053】

一般式(6)のYにおけるシクロアルキレン基とは具体的にはシクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン等を表わす。またアリーレン基とは具体的にはフェニレン、ナフチレン、アントリレン、フェナントリレン、ピレニレン等を表わす。

芳香族アミン化合物の使用量は、芳香族アミン化合物および芳香族ハロゲン化合物の反応部位の数、反応温度、また芳香族ハロゲン化合物を基質兼溶媒として用いる場合等、個々の反応によって異なる。ハロゲン化合物1モルに対し、通常0.1～20モル、好ましくは0.3～10モルである。

20

【0054】

本発明で使用される銅触媒は特に制限されず、ウルマン縮合反応で通常使用される触媒を用いることができる。例えば銅粉、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、水酸化第二銅等が挙げられ、好ましくは塩化銅、臭化銅、沃化銅である。これらの銅触媒の使用量は芳香族ハロゲン化合物におけるハロゲン1原子に対して通常0.001～0.4モル、好ましくは0.005～0.3モル、更に好ましくは0.01～0.2モルである。

また必要に応じてヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム等の助触媒を添加することもできる。これらの助触媒を添加する場合、その使用量は芳香族ハロゲン化合物1モルに対して0.001～0.4モル、好ましくは0.005～0.3モル、更に好ましくは0.01～0.2モルである。

30

【0055】

本発明において使用される塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸化物、燐酸三リチウム、燐酸三ナトリウム、燐酸三カリウム等のアルカリ金属燐酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。上記中アルカリ金属アルコキシドは反応系にそのまま添加するか、またはアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属等とアルコールから調製して使用してもよい。これらの塩基のなか

40

で好ましくはアルカリ金属炭酸化物、アルカリ金属アルコキシドである。

これらの塩基は芳香族アミン化合物に対して0.6～4.0モル当量、好ましくは0.8～3.0モル当量、更に好ましくは1.0～2.0モル当量を使用する。

【0056】

本発明の製造方法においては、反応溶媒を使用しなくても良いが、必要に応じて芳香族化合物もしくは脂肪族化合物を反応溶媒として用いることができる。具体的には1気圧において100以上の沸点を有する以下の溶媒が挙げられる。

(i) ハロゲン化されてもよい芳香族炭化水素化合物：トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピ

50

ルベンゼン、ジフェニルメタン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン等。

(i i) 環骨格がジヒドロ化、テトラヒドロ化、ヘキサヒドロ化、オクタヒドロ化、デカヒドロ化等、部分的に水素添加された水素化芳香族炭化水素化合物：1, 4 - ジヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン、9, 10 - ジヒドロアントラセン、9, 10 - ジヒドロフェナントレン、4, 5, 9, 10 - テトラヒドロピレン、1, 2, 3, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロピレン、ドデカヒドロトリフェニレン等。

(i i i) 飽和脂肪族化合物：オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、2 - メチルドデカン、4 - エチルウンデカン、テトラデカン、ペンタデカン、3, 3 - ジメチルトリデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、2 - メチル - 4 - エチルテトラデカン等。

(i v) 不飽和脂肪族化合物：2 - ヘプチン、3 - ヘプチン、2 - オクテン、3 - ノネン、1 - デシン、1 - ウンデセン、4 - ドデセン、3, 3 - ジメチル - 1 - デセン、1, 3, 5 - ドデカトリエン、5 - トリデセン、3 - メチル - 4 - エチル - 2 - デセン、1 - ドデシン、3 - ドデセン - 1 - イン、1 - トリデシン、5, 5 - ジメチル - 3 - ウンデセン - 1 - イン、5 - エチニル - 1, 3 - ドデカジエン等や、オシメン、ミルセン、スクアレレン等。

(v) 飽和脂環式化合物：ジシクロヘキシル、デカヒドロナフタレン、ドデカヒドロフルオレン等。

(v i) 不飽和脂環式化合物： α - テルピネン、 β - テルピネン、 γ - テルピネン、テルピノレン、(+)- α - フェランドレン、(-)- α - フェランドレン、(-)-1-p-メンテン、(+)-3-メンテン、ジペンテン、(+)-リモネン、(+)-サビネン、(+)- α - ピネン、(+)- β - ピネン、(-)- α - カジネン、(-)- β - カリオフィレン、(-)- α - サンタレン、(-)- β - セドレン、(+)- α - セリネン、(-)- β - ビサボレン、 α - フムレン等。

【0057】

上記の溶媒のなかでも、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等のアルキルベンゼンや、 α - テルピネン、 β - テルピネン、 γ - テルピネン、フェランドレン、テルピノレン等のテルペンが好ましい。これらの溶媒を用いた場合は不純物生成の抑制効果が向上し、高収率で高純度なアリールアミンを製造することができる。

これら芳香族化合物及び脂肪族化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる溶媒として使用することができる。これらの反応溶媒を使用する場合は、通常原料の芳香族ハロゲン化合物1モルに対して100～1000mlの割合で使用される。

【0058】

本発明における反応温度は80～250の範囲である。使用する芳香族ハロゲン化合物が塩素化合物、臭素化合物の場合には、反応時間は反応条件より異なるが、通常1～12時間程度である。使用する芳香族ハロゲン化合物がヨウ素化合物の場合には、80～130の反応温度で非常に効率良く反応が進行し、その場合の反応時間は使用する原料と添加する有機塩により異なるが、通常1～3時間程度である。

本発明における反応時の圧力は、常圧でも十分に反応が進行し不純物を抑制することができるが、状況に応じて減圧反応で行ってもよい。減圧度はコスト等を勘定して適宜設定でき、微減圧でも効果は得られるが通常80kPa以下で行うことが好ましい。また反応中に留出してくる使用原料を捕捉する点から減圧度が過度に高くないことが好ましい。反応時の減圧度の好ましい範囲は70～5kPaであり、更に好ましくは60～10kPaである。反応溶媒を用いる場合には反応溶媒が留去しない減圧度を選択するか、または溶媒を還流させながら反応が行われる減圧度を選択する。

また、本発明では反応時に不活性ガスを導入することも、副生成物の生成を更に防止するので好ましい。不活性ガスは例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等を用いることができるが、これらの中でも安価な窒素が好ましい。不活性ガスを導入する際は常温で反応系内を不活性ガスで十分に置換した後、不活性ガスを導入し

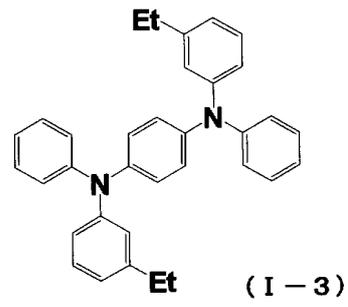
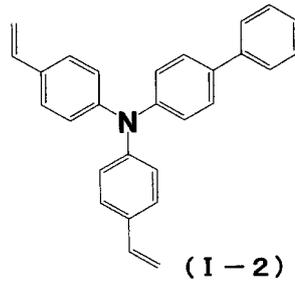
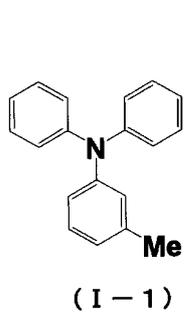
ながら反応を行うことが好ましい。反応系内の不活性ガスによる置換は通常、反応系内を 8 k P a 以下、より好ましくは 4 k P a 以下、更に好ましくは 2 k P a 以下に減圧した後、不活性ガスで常圧まで戻す操作を繰り返して行われる。不活性ガスは反応器の下部より導入しながら反応させることがより好ましい。反応器内の残留酸素が 5 % 以下、好ましくは 1 % 以下、更に好ましくは 0 . 1 % 以下で反応させることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

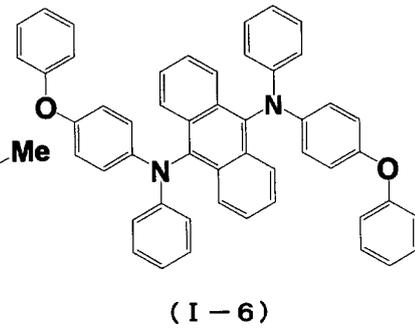
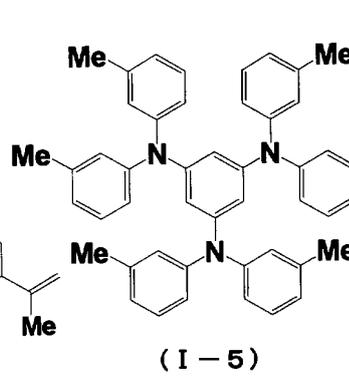
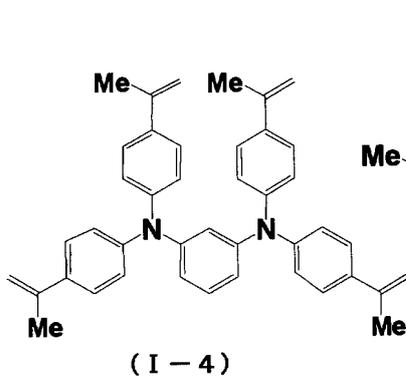
本発明で合成され得るアリールアミン類の具体例を下記に示すが、本発明はこれに限定されない。

【 0 0 6 0 】

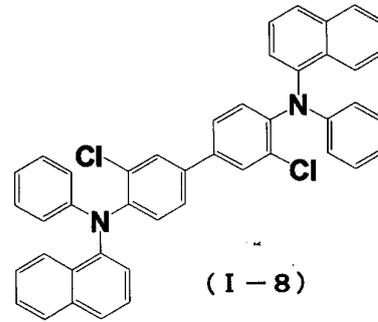
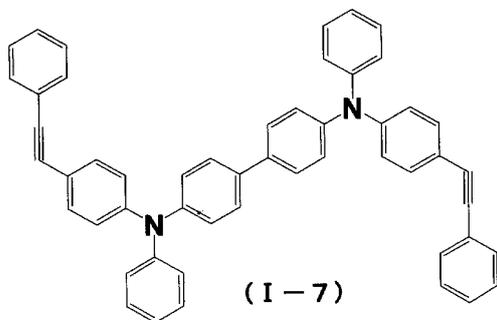
【化 8】



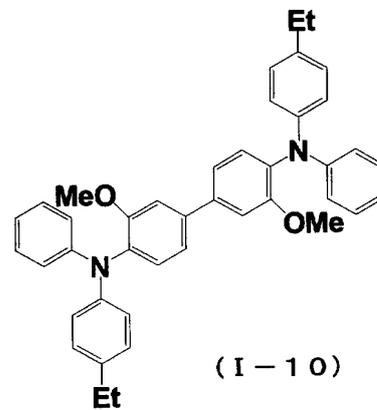
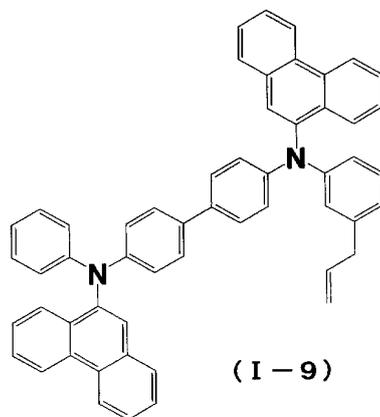
10



20



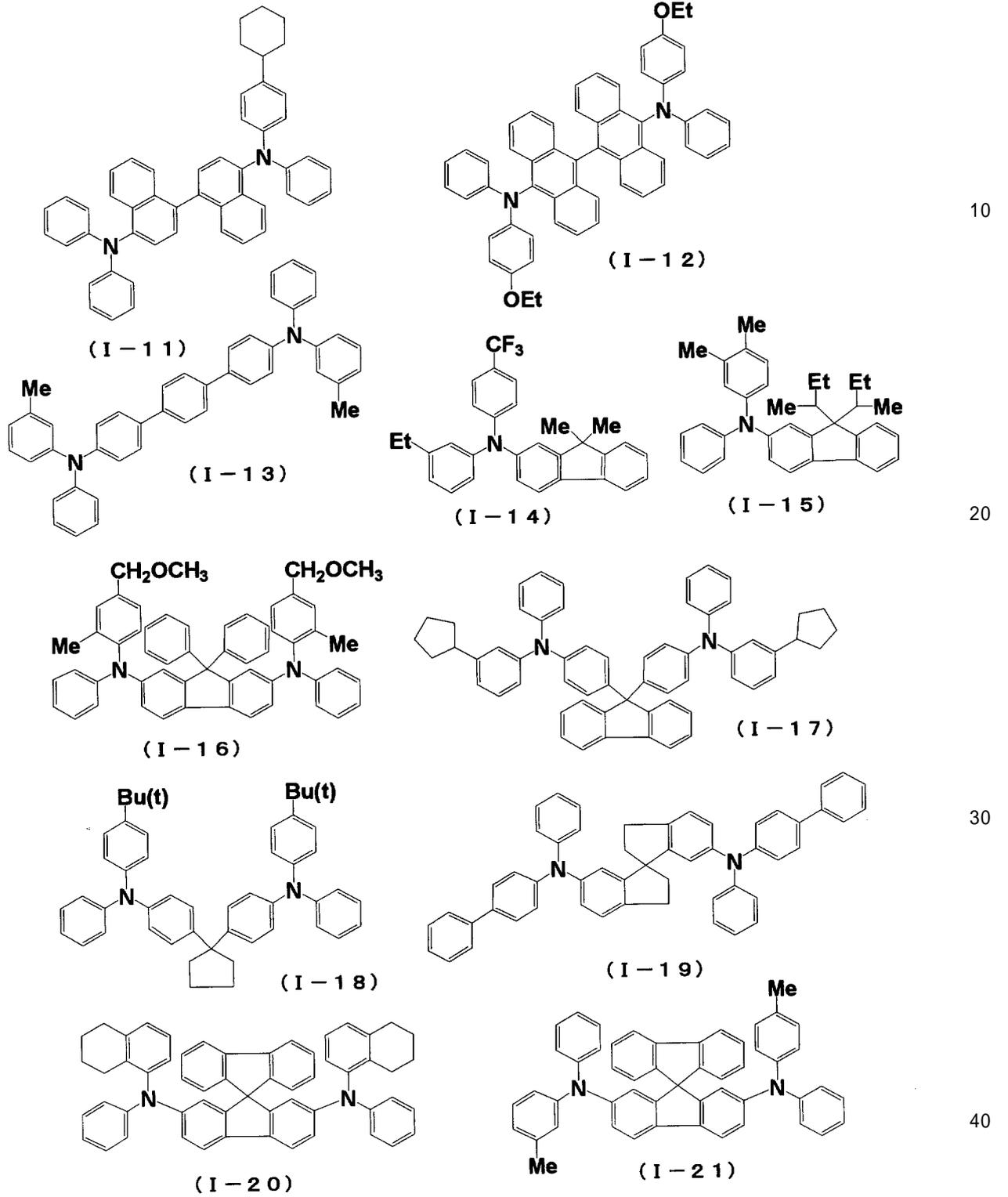
30



40

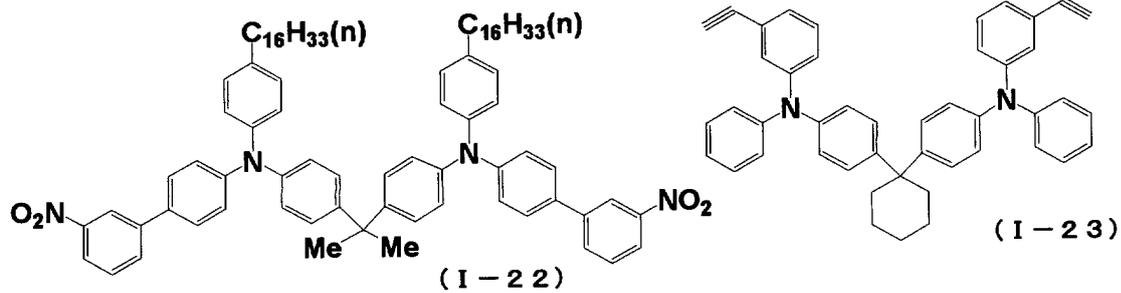
【 0 0 6 1 】

【化 9】

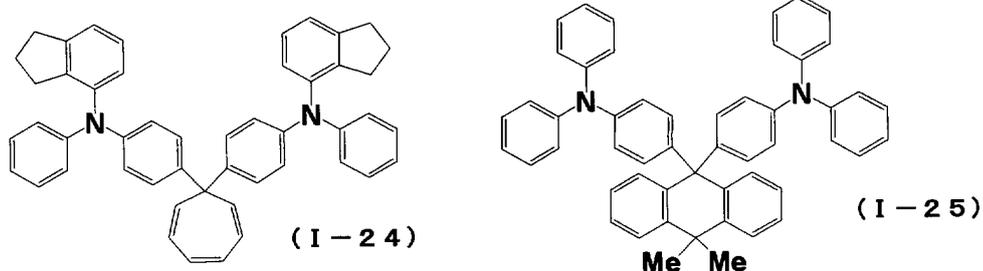


【 0 0 6 2 】

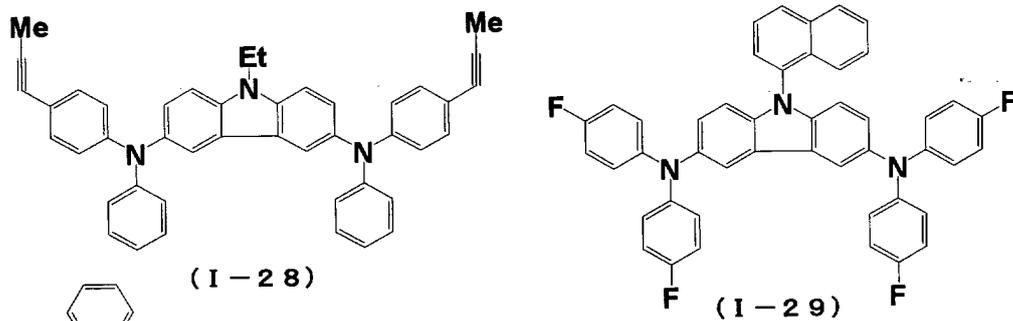
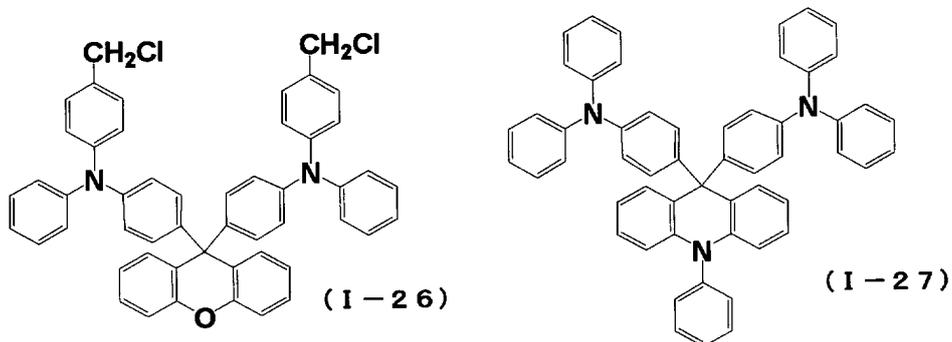
【化 1 0】



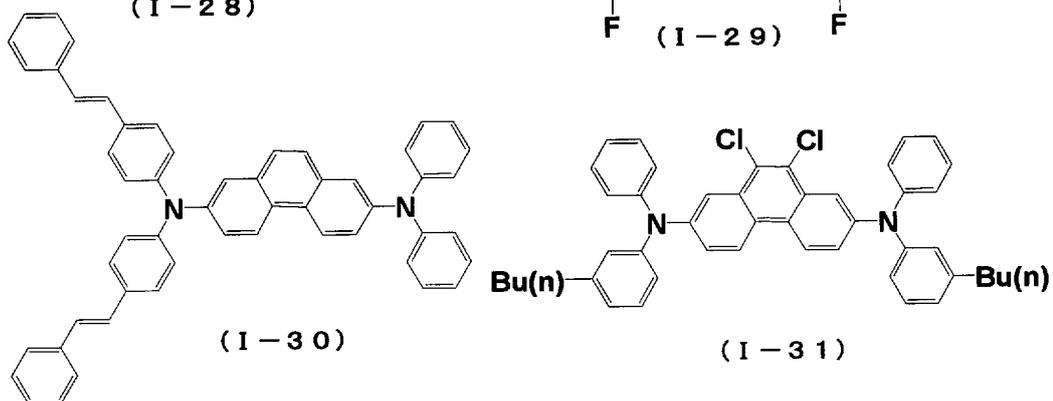
10



20



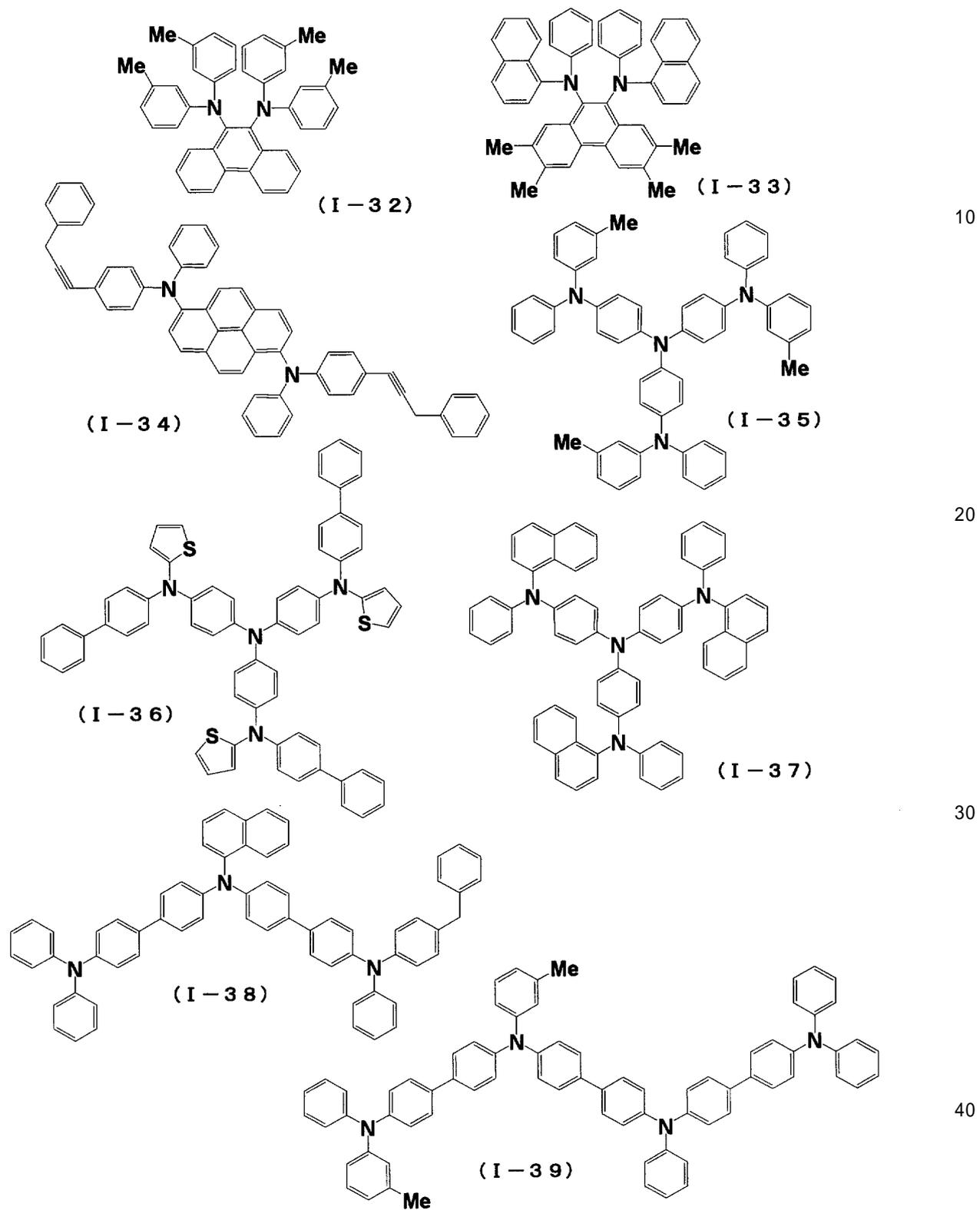
30



40

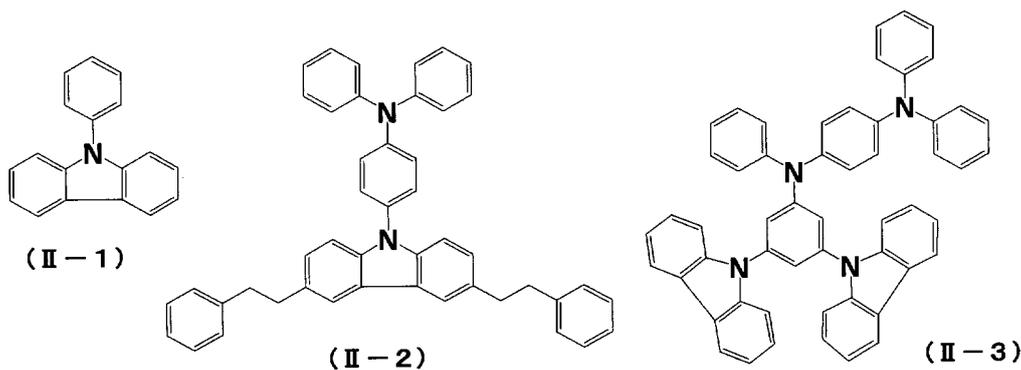
【 0 0 6 3】

【化 1 1】

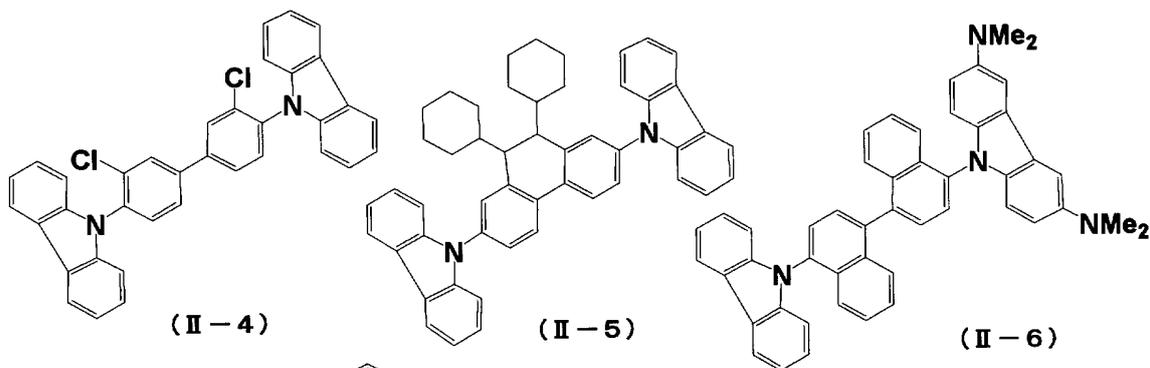


【 0 0 6 4 】

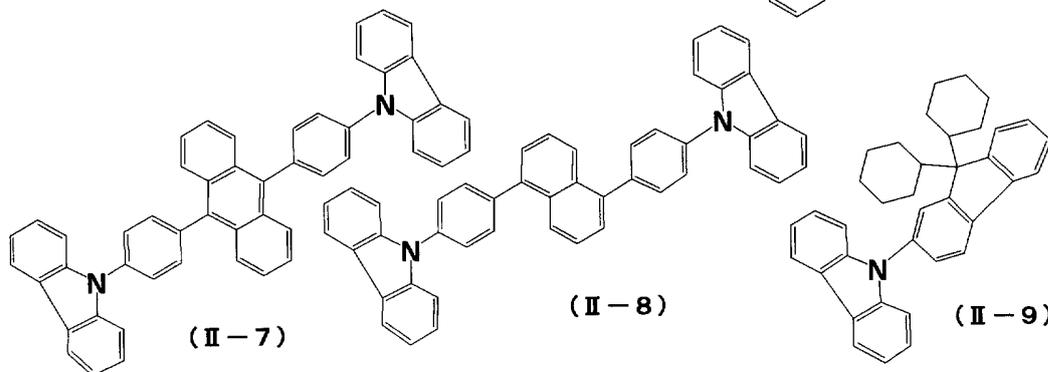
【化 1 2】



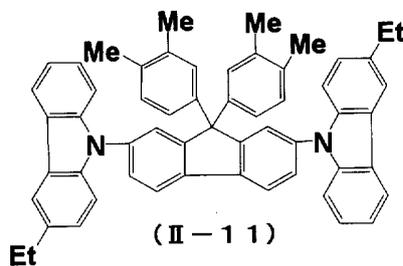
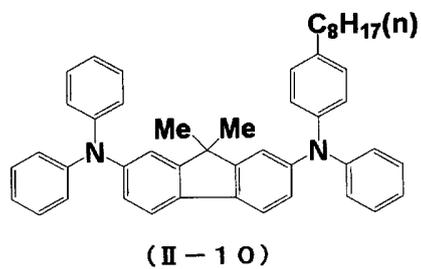
10



20



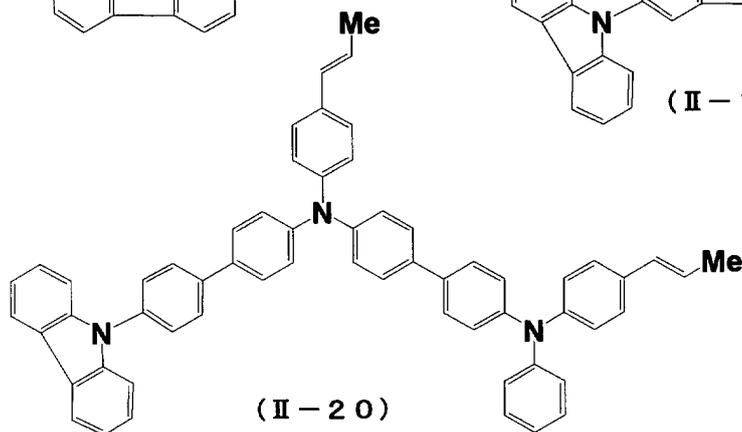
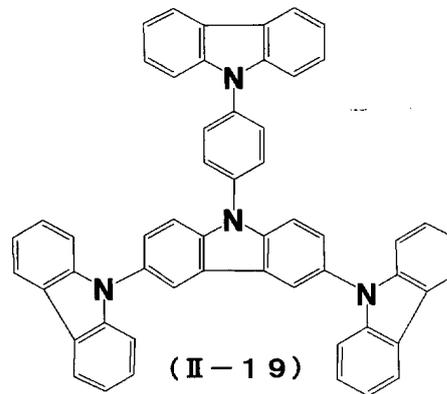
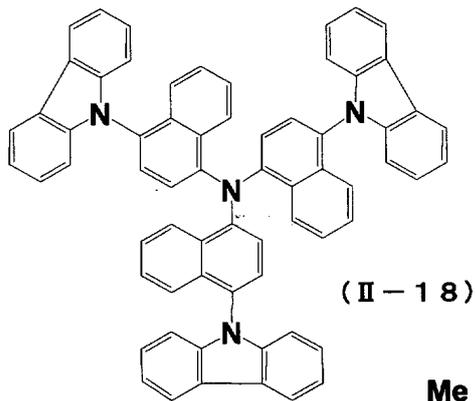
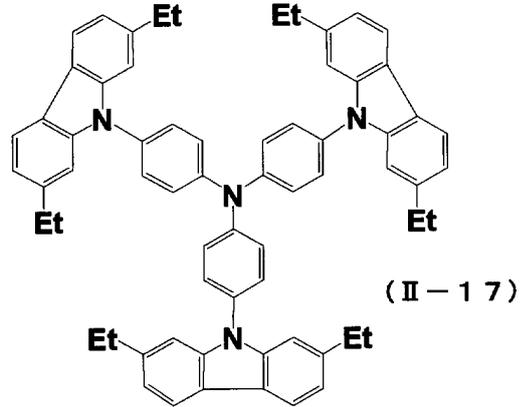
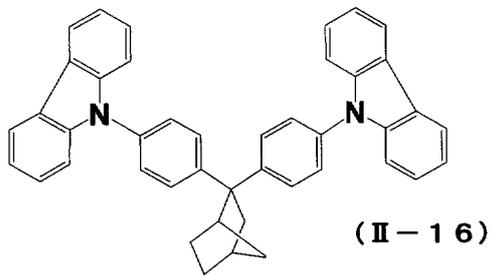
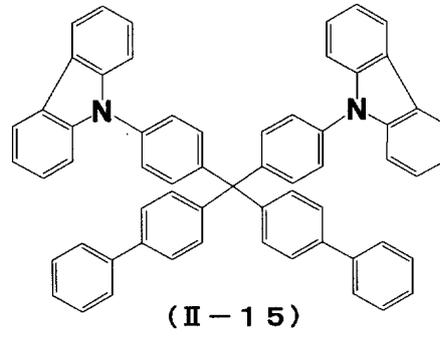
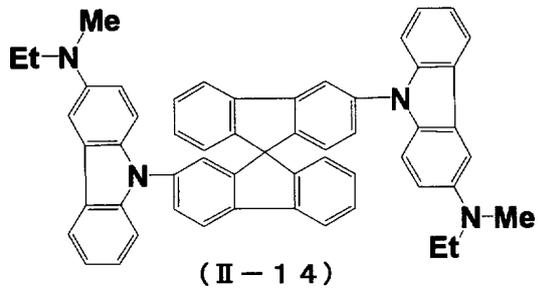
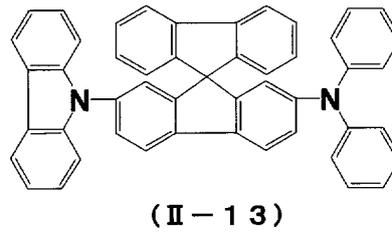
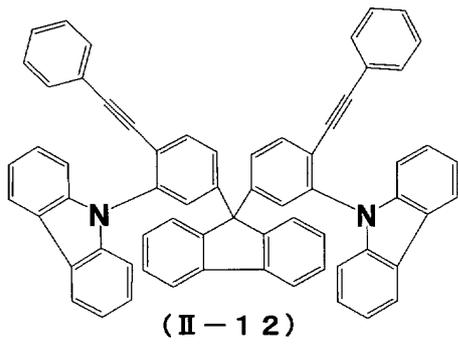
30



40

【 0 0 6 5 】

【化 1 3】



【 0 0 6 6 】

10

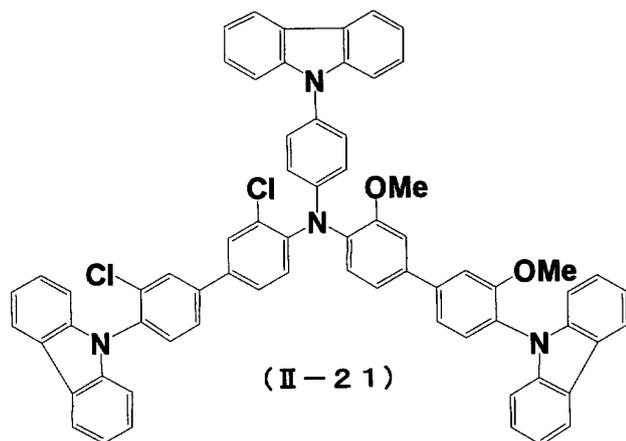
20

30

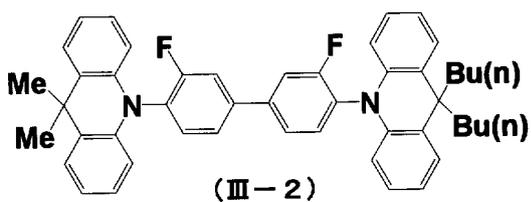
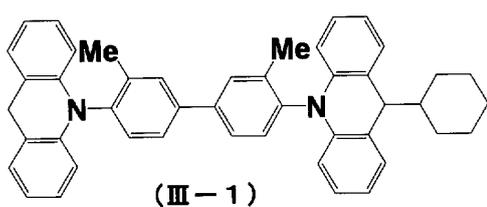
40

50

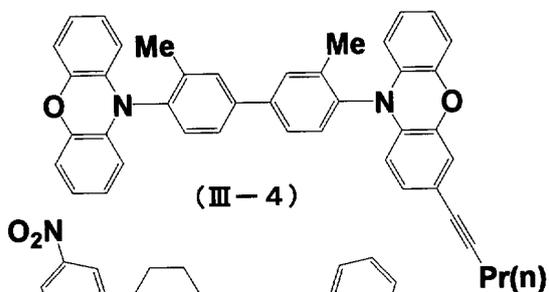
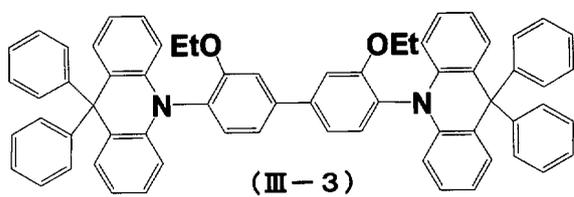
【化 1 4】



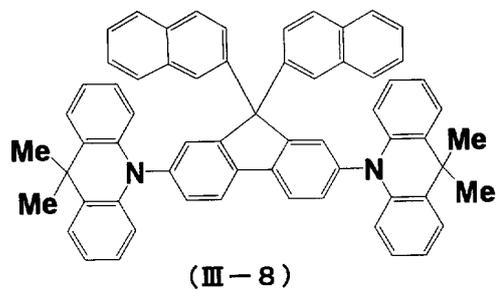
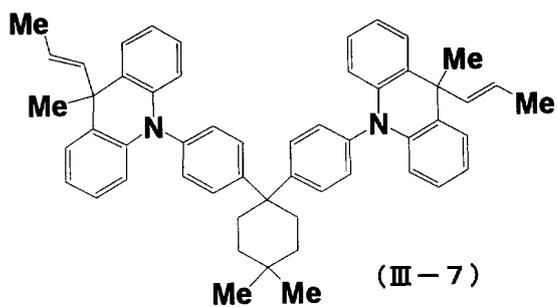
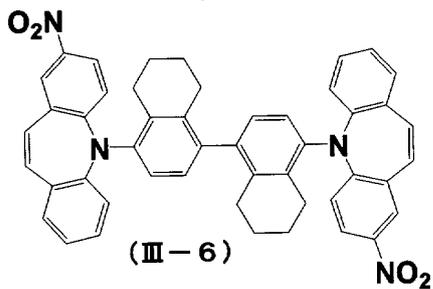
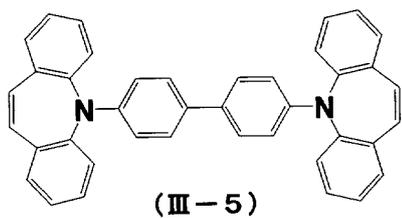
10



20



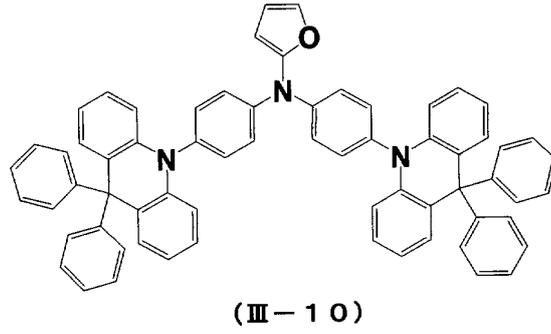
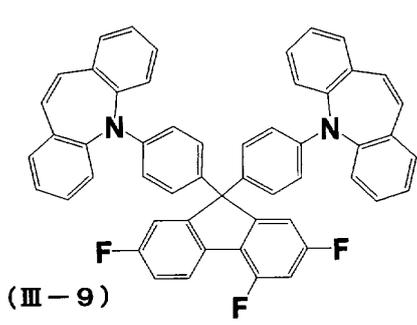
30



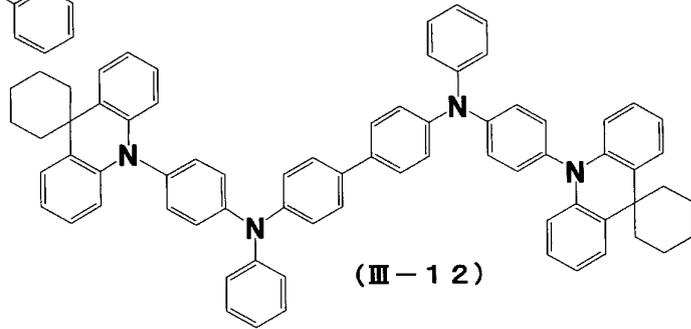
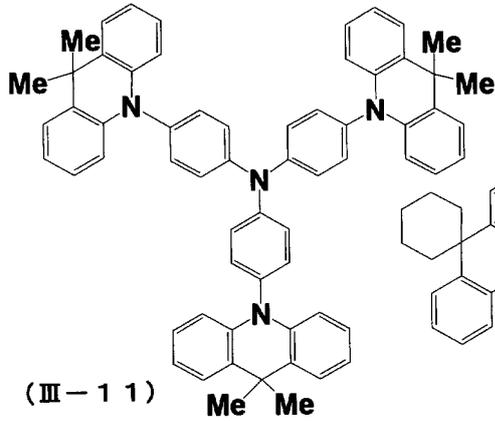
40

【 0 0 6 7 】

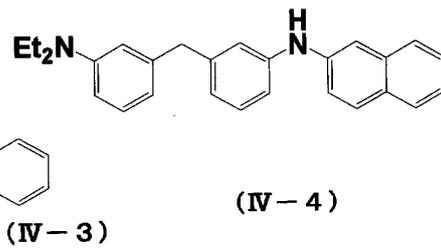
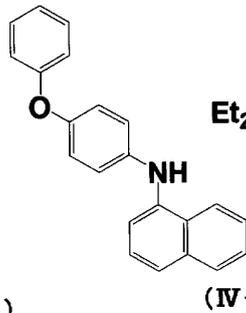
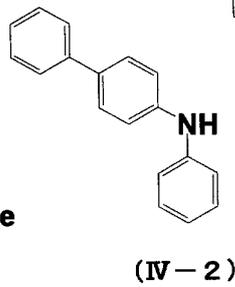
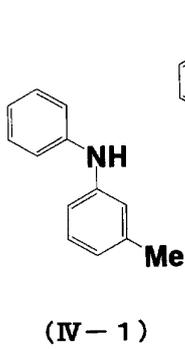
【化 1 5】



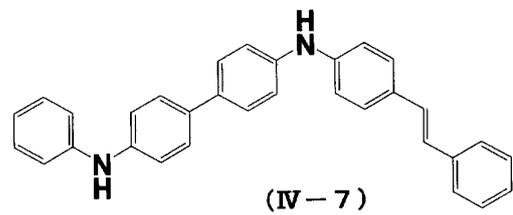
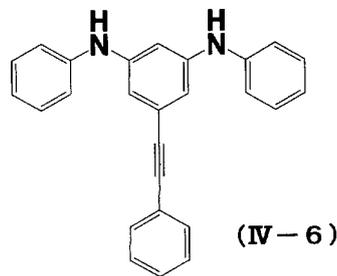
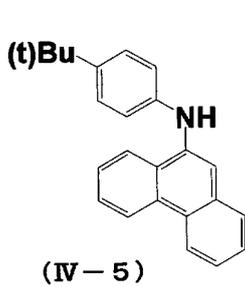
10



20



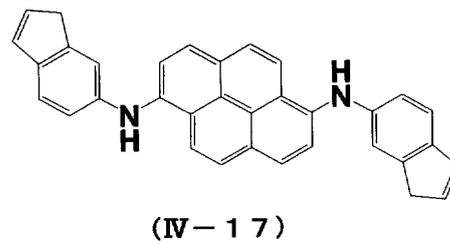
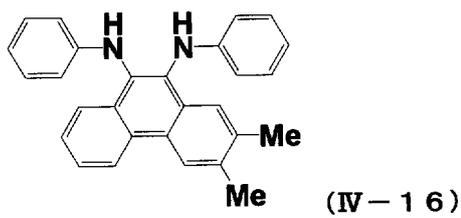
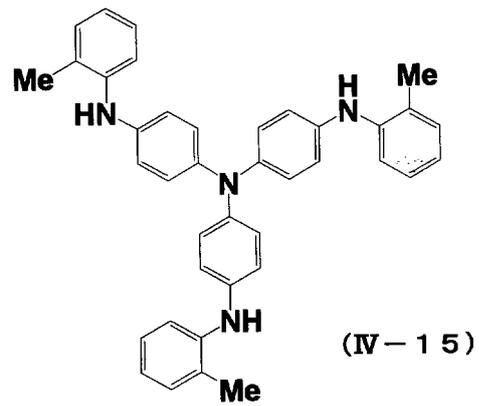
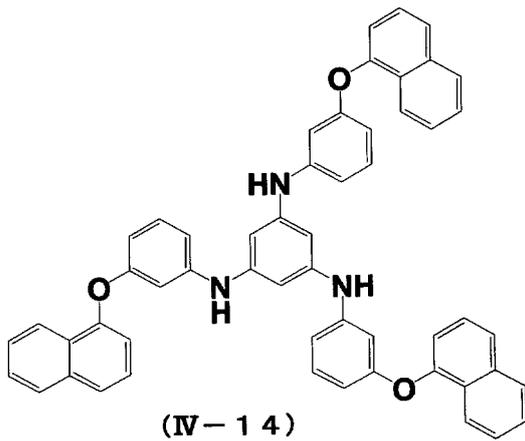
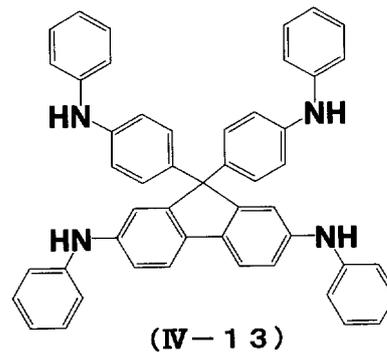
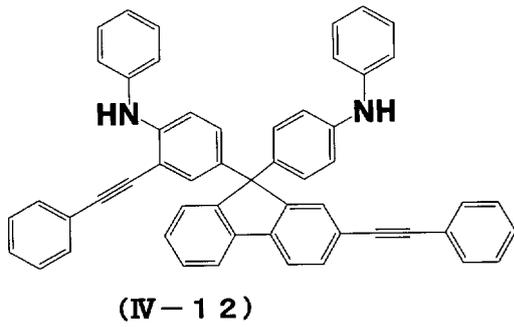
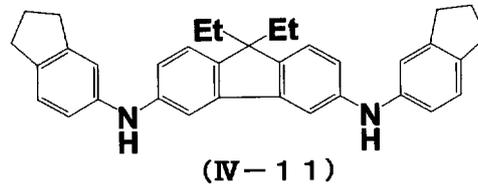
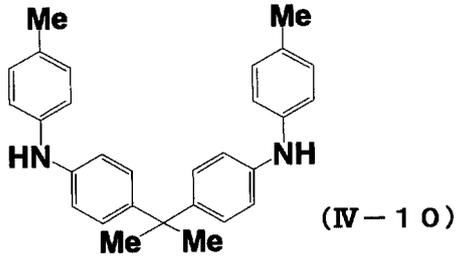
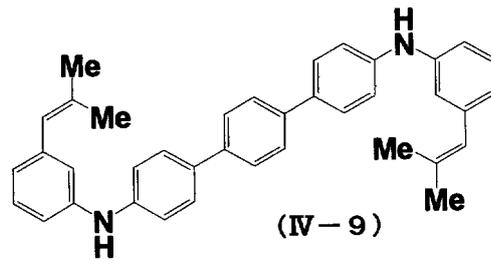
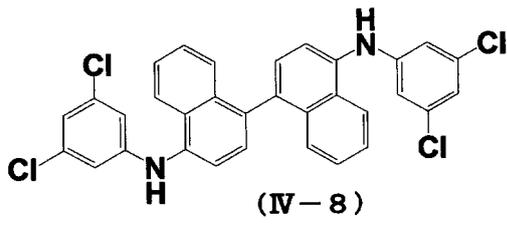
30



40

【 0 0 6 8 】

【化 1 6】



10

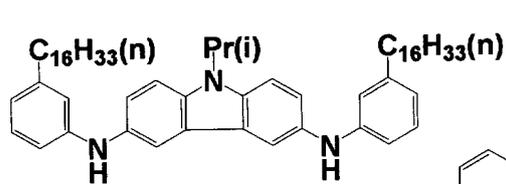
20

30

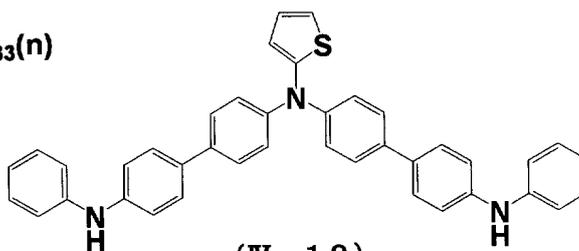
40

【 0 0 6 9 】

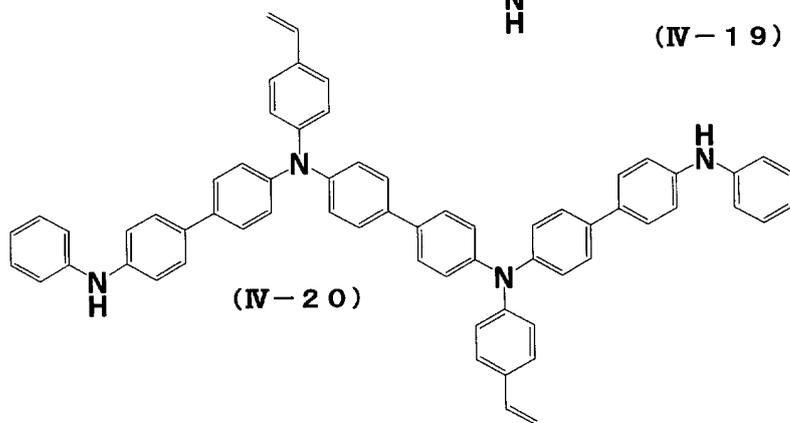
【化 17】



(IV-18)

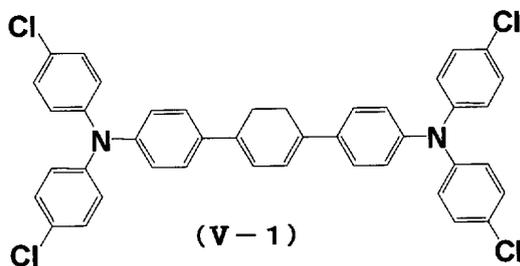


(IV-19)

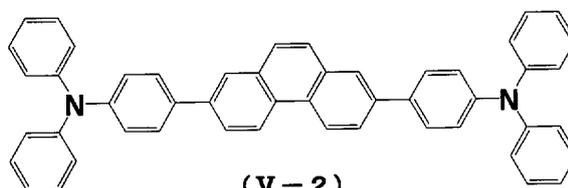


(IV-20)

10

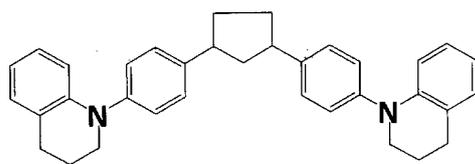


(V-1)

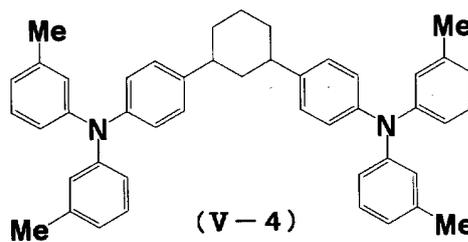


(V-2)

20

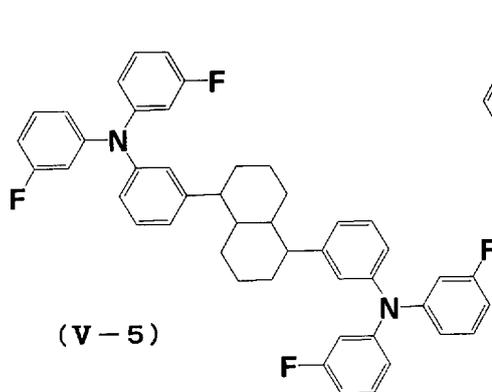


(V-3)

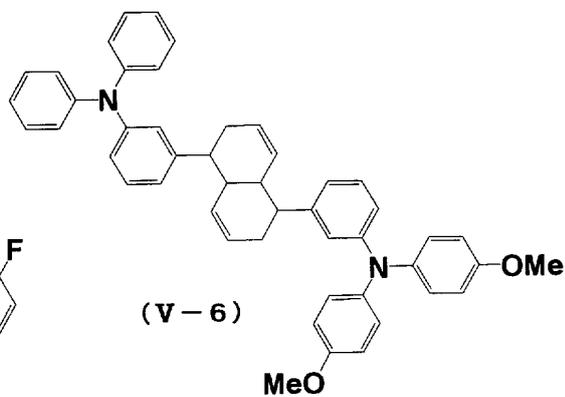


(V-4)

30



(V-5)

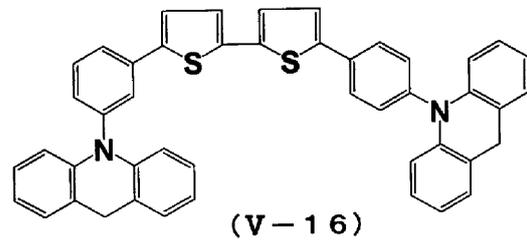
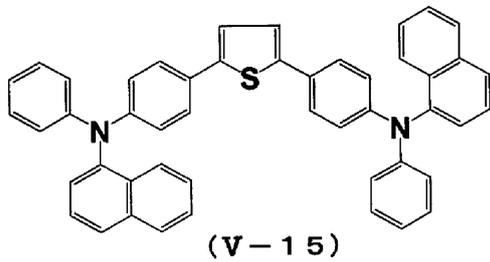
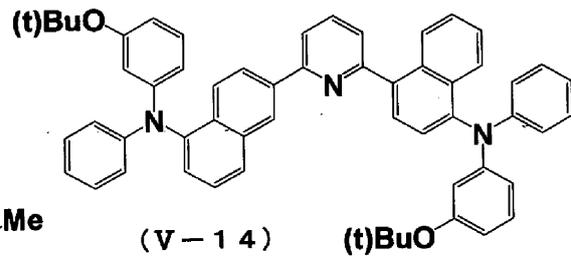
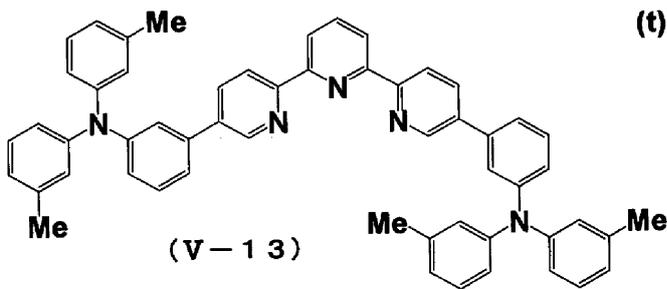
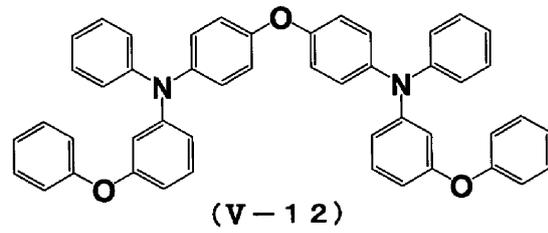
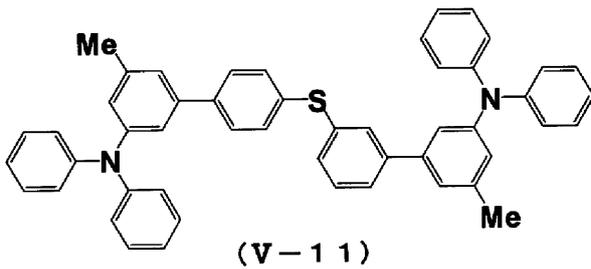
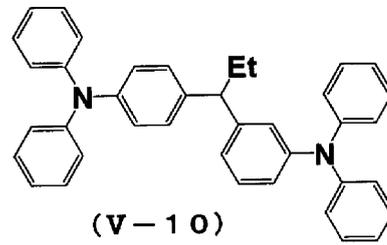
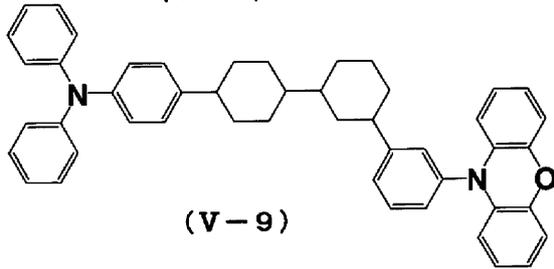
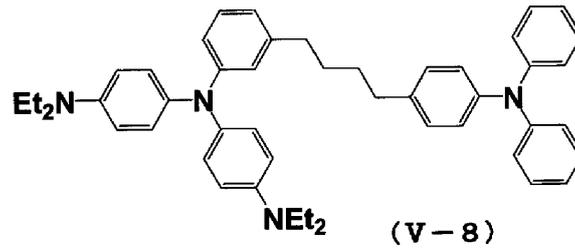
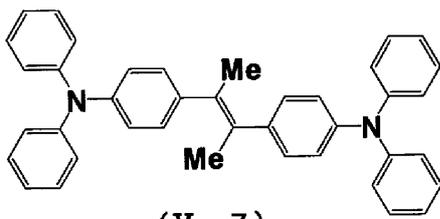


(V-6)

40

【0070】

【化 1 8】



【 0 0 7 1 】

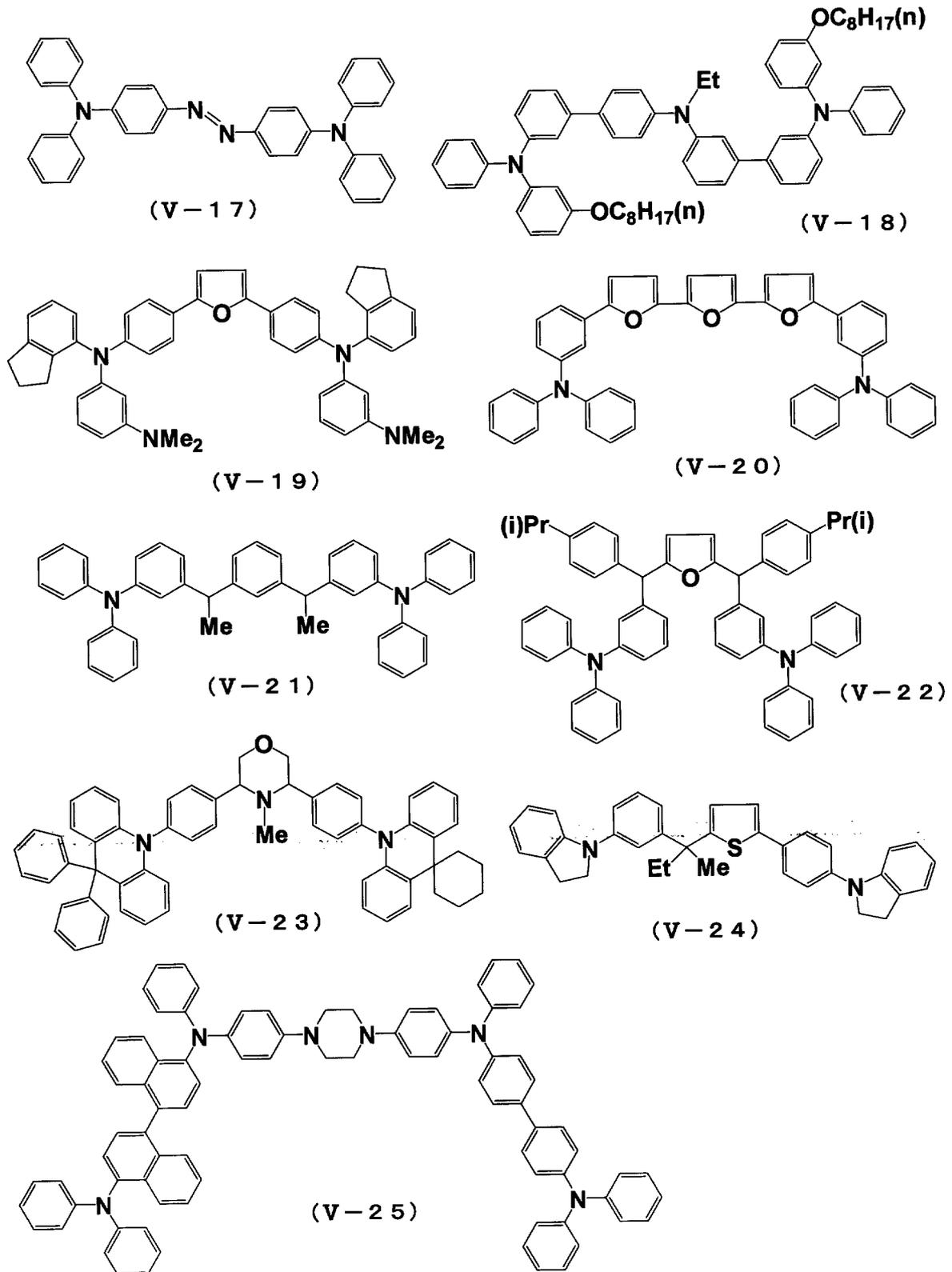
10

20

30

40

【化 19】



【実施例】

【0072】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお純度の評価は高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLCと略記する）によった。

【0073】

実施例 1

N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(4 - エトキシフェニル) - (9, 9' - ビアントラセン) - 10, 10' - ジアミン(I - 12)の合成

N - (4 - エトキシフェニル) - N - フェニルアミン 14.6 g (73.9 mmol)、9, 9' - ジヨード - 10, 10' - ビアントラセン 14.9 g (24.6 mmol)、炭酸カリウム 20.4 g (147.8 mmol)、硫酸銅 5 水和物 1.0 g (4.0 mmol)、チミン 2.52 g (20.0 mmol)を混合し、窒素雰囲気下において 235 ~ 245 で 3 時間反応した。反応後、トルエン 75 ml と水 50 ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、トルエンを減圧濃縮して酢酸エチル 42 ml 添加し冷却晶析後濾別して、白色粗結晶として目的化合物(I - 12)を 17.3 g (収率 94.4%) 得た。HPLC 含量(カラム: GL Science Inertsil ODS - 3)、溶離液: アセトニトリル/水 (V/V = 70/30)、検出 UV: 300 nm、流量: 1.0 ml/min) は 99.5% であった。また不純物は、極性基を有する酸化生成物 A が 0.012%、及び酸化生成物 B が 0.030%、酸化生成物 C が 0%、イオン化電位の小さな二量化生成物 C 及び D は共に 0% であった。

【0074】

実施例 2 ~ 8

実施例 1 において、銅触媒に対するチミンのモル比を変えた以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。

【0075】

比較例 1

実施例 1 において添加剤(チミン)を使用しない以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。

実施例 1 ~ 8 および比較例 1 の結果を表 1 に示す。

【0076】

【表 1】

表 1

	チミン 使用量 (mmol)	チミンモル数/ 銅触媒モル数	収率 (%)	純度 (%)	酸化 生成物 A (%)	着色性酸化 生成物 B (%)	酸化 生成物 C (%)	二量化 生成物 D (%)	二量化 生成物 E (%)
実施例 1	20.0	5.0	94.4	99.5	0.012	0.030	0.0	0.0	0.0
実施例 2	12.0	3.0	94.0	99.4	0.016	0.035	0.0	0.0	0.0
実施例 3	4.0	1.0	94.6	99.2	0.021	0.041	0.0	0.0	0.0
実施例 4	1.2	0.3	93.6	99.2	0.049	0.070	0.0	0.0	0.0
実施例 5	0.4	0.1	93.5	98.9	0.063	0.078	0.020	0.008	0.003
実施例 6	0.04	0.01	93.9	98.9	0.085	0.108	0.091	0.047	0.036
実施例 7	32.0	8.0	92.4	98.9	0.052	0.082	0.0	0.0	0.0
実施例 8	40.0	10.0	92.1	98.7	0.066	0.097	0.0	0.0	0.0
比較例 1	—	0.0	90.0	98.0	0.174	0.219	0.205	0.102	0.070

【0077】

実施例 9

4, 4', 4'' - トリス(N - 1 - ナフチル - N - フェニルアミノ)トリフェニルア

ミン (I - 37) の合成

4, 4', 4'' - トリヨードトリフェニルアミン 10.6 g (17.0 mmol)、
N, N - ジ (1 - ナフチルフェニル) アミン 22.4 g (102 mmol)、水酸化カリ
ウム 5.7 g (102 mmol)、臭化第一銅 1.46 g (10.2 mmol)、オロチ
ン酸 1.59 g (10.2 mmol)、テルピノレン 10 ml を混合し、窒素雰囲気下 1
15 ~ 125 で 6 時間反応した。反応後、減圧濃縮して反応溶媒を留去しトルエン 70
ml、水 40 ml を添加して分液した。有機層にメタノール 70 ml を添加して冷却晶析
し、淡黄色粗結晶として目的化合物 (I - 37) を 11.5 g (収率 85.5%) 得た。
融点 204 ~ 205 HPLC 含量 (カラム : ODS - 80 TM、溶離液 : メタノール
/ テトラヒドロフラン (V / V = 95 / 5)、緩衝剤 : トリエチルアミン、リン酸各 0.
2%、検出 UV : 254 nm、流量 : 1.0 ml / min) は 99.5% であった。また
不純物は、極性基を有する酸化生成物 F が 0.003%、及び酸化生成物 G が 0.001
%、イオン化電位の小さな二量化生成物 H 及び二量化生成物 I はともに 0% であった。

10

【 0078 】

実施例 10 ~ 21

実施例 9 の添加剤 (オロチン酸) を表 2 のものに変えた以外は実施例 9 と同様の方法で
合成を行った。

【 0079 】

比較例 2

実施例 9 において添加剤 (オロチン酸) を使用しない以外は実施例 9 と同様の方法で合
成を行った。

20

実施例 9 ~ 21 および比較例 2 の結果を表 2 に示す。

【 0080 】

【表 2】

表 2

	添加剤	収率 (%)	純度 (%)	酸化生成物 F (%)	酸化生成物 G (%)	二量化生成物 H (%)	二量化生成物 I (%)
実施例 9	オロチン酸	85.5	99.5	0.003	0.001	0.0	0.0
実施例 10	6-メチルウラシル	84.9	99.5	0.002	0.002	0.0	0.0
実施例 11	6-アミノ-1, 3-ジメチルウラシル	84.7	99.5	0.005	0.006	0.0	0.0
実施例 12	5-アミノオロチン酸	84.3	99.5	0.007	0.006	0.0	0.0
実施例 13	5-メチル-2-チオウラシル	85.2	99.5	0.005	0.002	0.0	0.0
実施例 14	バルビツール酸	84.0	99.3	0.020	0.008	0.011	0.010
実施例 15	アデニン	85.0	99.3	0.021	0.011	0.012	0.010
実施例 16	キサントシン	84.1	99.3	0.018	0.012	0.009	0.007
実施例 17	尿酸	84.5	99.1	0.023	0.015	0.010	0.012
実施例 18	1, 3-ジメチル-1H-キナゾリン-2, 4-ジオン	84.2	98.8	0.053	0.033	0.028	0.026
実施例 19	オクタヒドロシクロペンタピリミジン-4-オン	84.7	98.8	0.061	0.037	0.035	0.040
実施例 20	8-アザ-6-アミノプリン	84.0	98.7	0.139	0.077	0.098	0.058
実施例 21	4-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)オクタヒドロピラノ[4, 3-a]ピリミジン-2-オン	83.8	98.7	0.142	0.070	0.106	0.063
比較例 2	無し	83.4	97.3	0.356	0.201	0.407	0.114

【0081】

実施例 22

9-フェニルカルバゾール(例示化合物II-1)の合成

カルバゾール 16.47g(98.52mmol)、プロモベンゼン 31.0g(197.04mmol)、水酸化カリウム 5.53g(98.52mmol)、塩化第一銅 0.4g(8.0mmol)、アロキサン 5.7g(40.0mmol)を混合し、窒素雰囲気下、115~125 で留出してくるプロモベンゼンを反応系内に戻しながら6時間反応した。反応後、トルエン 50mlと水 100mlを添加して分液し、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、トルエンを減圧濃縮してメタノール 352mlを添加して晶析し、白色粗結晶として目的化合物(II-1)を22.7g(収率94.7%)得た。融点96~97。HPLC含量(カラム:ODS-80TM、溶離液:アセトニトリル/水(V/V=65/35)、緩衝剤:トリエチルアミン、酢酸各0.1%、検出UV:254nm、流量:1.0ml/min)は99.8%であった。また含有する不純物は、イオン化電位の小さな二量化生成物J及び二量化生成物Kが共に0%であった。

【0082】

実施例 23~35

実施例22の添加剤(アロキサン)を表3のものに変えた以外は実施例22と同様の方法で合成を行った。

【0083】

比較例 3

実施例 2 2 において添加剤（アロキサン）を使用しない以外は実施例 2 2 と同様の方法で合成を行った。

実施例 2 2 ~ 3 5 および比較例 3 の結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表 3

	添加剤	収率 (%)	純度 (%)	二量化生成物 J (%)	二量化生成物 K (%)
実施例 2 2	アロキサン	94.7	99.8	0.0	0.0
実施例 2 3	5-アミノウラシル	94.3	99.8	0.0	0.0
実施例 2 4	6-メチル-2-チオウラシル	93.5	99.8	0.0	0.0
実施例 2 5	イソオロチン酸	94.4	99.8	0.0	0.0
実施例 2 6	5-ニトロウラシル	94.0	99.5	0.017	0.011
実施例 2 7	1, 3-ジメチルウラシル	94.8	99.5	0.012	0.009
実施例 2 8	シトシン	93.6	99.4	0.0012	0.005
実施例 2 9	グアニン	94.1	99.4	0.014	0.009
実施例 3 0	カフェイン	94.3	99.4	0.009	0.004
実施例 3 1	テオブロミン	93.7	99.4	0.013	0.004
実施例 3 2	ヘキサヒドロキナゾリン-2, 4-ジオン	94.1	99.1	0.079	0.016
実施例 3 3	1H-キナゾリン-2, 4-ジチオン	93.9	99.1	0.083	0.020
実施例 3 4	2, 4-プテリジンジオール	94.2	98.7	0.108	0.025
実施例 3 5	1, 3, 6, 6-テトラメチルヘキサヒドロチオピラノ[3, 2-a]ピリミジン-2, 4-ジオン	94.4	98.5	0.154	0.021
比較例 3	無し	92.8	97.9	0.305	0.045

【 0 0 8 5 】

表 1 ~ 表 3 の結果から、添加剤の共存下で反応を行った場合は電気特性の低下を招く電子密度分布の異なる副生成物やイオン化電位の小さな副生成物が高度に抑制され、極めて高純度のアリアルアミンを合成できることが明らかである。また表 1 の結果から、添加剤の使用量を適切に選択することによって、より高い不純物抑制効果が得られることが判る。

。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 D 209/88</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 209/88	
<i>C 0 7 D 213/38</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 213/38	
<i>C 0 7 D 215/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 215/06	
<i>C 0 7 D 219/02</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 219/02	
<i>C 0 7 D 223/26</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 223/26	
<i>C 0 7 D 265/38</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 265/38	
<i>C 0 7 D 295/12</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 295/12	A
<i>C 0 7 D 307/52</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 307/52	
<i>C 0 7 D 311/82</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 311/82	
<i>C 0 7 D 333/20</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 333/20	
<i>C 0 7 D 333/36</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 333/36	
<i>C 0 7 D 405/14</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 405/14	
<i>C 0 7 D 409/14</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 409/14	
<i>C 0 7 D 413/14</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 413/14	
<i>C 0 7 B 61/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(56) 参考文献 国際公開第 0 2 / 0 8 5 8 3 8 (W O , A 1)
特開昭 5 8 - 0 6 2 1 4 0 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int . Cl . , D B 名)

C 0 7 C 2 0 9 / 1 0

C 0 7 C 2 1 1 / 5 4

C A (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)