

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/090094

発行日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(43) 国際公開日 平成22年8月12日(2010.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 209/10 (2006.01)	C07C 209/10	4C063
C07C 211/54 (2006.01)	C07C 211/54	4C204
C07C 211/61 (2006.01)	C07C 211/61	4H006
C07D 209/82 (2006.01)	C07D 209/82	4H039
C07D 401/14 (2006.01)	C07D 401/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2010-549435 (P2010-549435)	(71) 出願人 000005315 保土谷化学工業株式会社 東京都港区芝公園二丁目4番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2010/050922	
(22) 国際出願日 平成22年1月25日(2010.1.25)	
(31) 優先権主張番号 特願2009-27132 (P2009-27132)	(74) 代理人 100075177 弁理士 小野 尚純
(32) 優先日 平成21年2月9日(2009.2.9)	(74) 代理人 100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 横山 紀昌 茨城県つくば市御幸が丘45番地
	(72) 発明者 長岡 誠 茨城県つくば市御幸が丘45番地
	(72) 発明者 富樫 和法 茨城県つくば市御幸が丘45番地
	Fターム(参考) 4C063 AA05 BB01 CC41 DD12 EE05
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族アミノ化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】一級または二級アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを原料として用いてのウルマン反応により、芳香族アミノ化合物を製造する方法において、高純度の芳香族アミノ化合物を高収率で且つ安価に得ることが可能な方法を提供する。

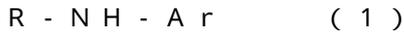
【解決手段】芳香族環基を有する一級または二級アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを原料として使用し、該アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを、銅触媒及び塩基の存在下で反応させて、該アミン化合物のアミノ基に該ハロゲン芳香族化合物に由来する芳香族環基がカップリングした構造を有する芳香族アミノ化合物を製造する方法において、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸が、前記銅触媒及び塩基と共存する条件下で、前記アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) :



式中、R は水素原子または芳香族環基であり、

Ar は芳香族環基である、

で表されるアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを原料として使用し、該アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを、銅触媒及び塩基の存在下で反応させて、該アミン化合物のアミノ基に該ハロゲン芳香族化合物に由来する芳香族環基がカップリングした構造を有する芳香族アミノ化合物を製造する方法において、

10

ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸が、前記銅触媒及び塩基と共存する条件下で、前記アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させることを特徴とする芳香族アミノ化合物の製造方法。

【請求項 2】

前記ハロゲン化芳香族化合物のハロゲン原子がヨウ素、臭素、または塩素である請求項 1 に記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記ハロゲン化芳香族化合物がヨウ素化アリール、臭素化アリールまたは塩素化アリールである請求項 2 に記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

20

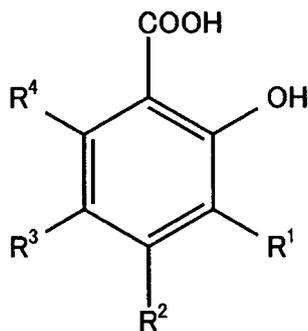
【請求項 4】

前記原料アミン化合物がモノアリールアミンまたはジアリールアミンである請求項 1 に記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記芳香族オキシカルボン酸が、下記一般式 (2) :

【化 3】



30

(2)

式中、R¹ ~ R⁴ は、水素原子、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルケニル基、炭素原子数 2 ないし 6 のアルキニル基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ないし 8 のシクロアルキルオキシ基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基または芳香族炭化水素基を、置換基として有するジ置換アミノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴が互いに結合して環を形成しても良い、

40

で表される化合物である請求項 1 に記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

【請求項 6】

50

前記一般式(2)において、基 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である、請求項5記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

【請求項7】

前記芳香族オキシカルボン酸が3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸である請求項6記載の芳香族アミノ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は各種有機材料またはその中間体として有用な芳香族アミノ化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アリールアミンに代表される芳香族アミノ化合物、特にトリアリールアミンやジアリールアミンは、医薬原料、有機機能性材料、それらの中間体として有用な材料である。近年では有機EL材料や有機導電性材料、またはそれらの中間体として用いられ、その重要性が増している。

トリアリールアミンやジアリールアミンを合成する方法としては、例えばハロゲン化アリールとモノアリールアミンとを銅触媒を用いて反応させる方法が知られており、このような反応は、ウルマン(Ullmann)反応と呼ばれている(例えば、非特許文献1参照)。

しかしながらウルマン反応では、高い反応温度を要するため、得られる芳香族アミノ化合物(例えば、トリアリールアミンやジアリールアミン)の着色が著しく、副生成物も多量に生成し、その収率が一般的に低いという欠点がある。また、得られた芳香族アミノ化合物の精製にも多大な労力を費やす必要があり、製造コストが高くなるという欠点があった。

【0003】

これらの改善のため、反応触媒の銅に配位するような化合物を添加して反応温度を下げ、純度良く目的物を得る試みがなされている。例えば、フェナントロリンやピピリジル、シクロヘキサジアミンなどのジアミン系化合物を添加して110~135という比較的低温での反応で目的の芳香族アミノ化合物を高収率で得る方法が報告されている(例えば、非特許文献2~4参照)。

また、1,1'-ピナフチル-2,2'-ジオールを添加して反応を行う例も報告されている(例えば、非特許文献5参照)。

これらの例では、温和な条件で反応を行うことができる上に、目的物を収率良く得ることができる。しかしながら、添加する化合物が高価であり、製造方法としてコスト的な問題が残っているため、実用化への妨げとなっている。

また、クラウンエーテルを添加して反応系の塩基性度を上げて反応させる方法も知られている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、クラウンエーテルも高価な化合物であり、コスト的に有利な製造方法とはいえず実用性に乏しい。

【0004】

また、アルキルアミンとハロゲン化アリールとを銅触媒存在下に反応させて、アルキルアリールアミンを生成させるウルマン反応も知られており、このようなウルマン反応において、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基が互いに隣接する炭素に結合している芳香族オキシカルボン酸(具体的には、2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸)を使用した例が報告されている(非特許文献5参照)。しかしこの例では、目的物は全く得ることができず、このような芳香族オキシカルボン酸を使用しても効果は認められないというものであった。

【0005】

10

20

30

40

50

さらに、トリアルキルホスフィン配位子として有するパラジウムホスフィン錯体を触媒として用いてのブッフワルト-ハートヴィッヒ (Buchwald-Hartwig) 反応によりアリールアミンを製造する方法も提案されている (例えば、特許文献2参照)。しかしながら、この製造方法ではパラジウム-ホスフィン錯体の活性を維持するために、厳密な不活性ガス雰囲気下で反応を実施する必要がある。加えて、配位子となるトリアルキルホスフィン自体が空気中で不安定であるため、その貯蔵・計量なども不活性ガス雰囲気下で実施する必要がある。またパラジウムは非常に高価であり、また配位子として用いるホスフィン化合物も高価なので、実用性に乏しいものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-87061号公報

【特許文献2】特許第3161360号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Chemische Berichte, 36, 2382 (1903)

【非特許文献2】Angew. Chem. Int. Ed., 42, 5400 (2003)

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., 124, 11684 (2002)

【非特許文献4】J. Org. Chem., 69, 5578 (2004)

【非特許文献5】J. Org. Chem., 72, 672 (2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

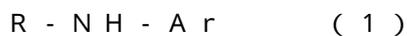
【0008】

従って、本発明の目的は、一級または二級アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを原料として用いてのウルマン反応により、芳香族アミノ化合物を製造する方法において、高純度の芳香族アミノ化合物を高収率で且つ安価に得ることが可能な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】

即ち、本発明によれば、下記一般式(1)：



式中、Rは水素原子または芳香族環基であり、

Arは芳香族環基である、

で表されるアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを原料として使用し、該アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを、銅触媒及び塩基の存在下で反応させて、該アミン化合物のアミノ基に該ハロゲン芳香族化合物に由来する芳香族環基がカップリングした構造を有する芳香族アミノ化合物を製造する方法において、

ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸が、前記銅触媒及び塩基と共存する条件下で、前記アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させることを特徴とする芳香族アミノ化合物の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の製造方法においては、

- (1) 前記ハロゲン化芳香族化合物のハロゲン原子がヨウ素、臭素、または塩素であること、
- (2) 前記ハロゲン化芳香族化合物がヨウ素化アリール、臭素化アリールまたは塩素化アリールであること、
- (3) 前記原料アミン化合物がモノアリールアミンまたはジアリールアミンであること、

10

20

30

40

50

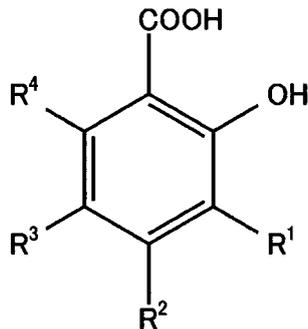
が好ましい。

【0011】

また、本発明において用いる前記芳香族オキシカルボン酸としては、

(4) 下記一般式(2)：

【化1】



10

式中、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、炭素原子数1ないし6のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、炭素原子数2ないし6のアルケニル基、炭素原子数2ないし6のアルキニル基、炭素原子数1ないし6のアルキルオキシ基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキルオキシ基、炭素原子数1ないし6のアルキル基または芳香族炭化水素基を、置換基として有するジ置換アミノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 が互いに結合して環を形成しても良い、

20

であること、

(5) 前記一般式(2)において、基 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数5ないし8のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基であること、

30

(6) 3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸であること、

が好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明においては、銅触媒及び塩基と共に、上記の芳香族オキシカルボン酸を共存させて、ウルマン反応を実行することによって、反応温度を低下させ、短時間で反応を終了させることができ、しかも、高収率、高純度で目的とする芳香族アミノ化合物を得ることができる。

40

【0013】

芳香族オキシカルボン酸の使用により、上記のような効果が達成されることは、多くの実験を行った結果、現象として見出されたものであり、その理由は正確に解明されていないが、本発明者らはこの芳香族オキシカルボン酸が反応触媒として使用された銅と相互作用し、銅の触媒活性が向上するためではないかと考えている。

【0014】

また、上記の芳香族オキシカルボン酸、例えば、2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸などは安価に入手可能であり、特別な操作や装置も必要とすることなく反応に使用することができるため製造コスト的にも有利である。従って、本発明の製造方法は工業的な実施に極めて有用である。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 実施例 1 で合成した化合物の 1 H - N M R チャート図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明においては、原料として前記一般式 (1) で表されるアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを使用してのウルマン反応により芳香族アミノ化合物を製造するが、この反応は例えば、以下の式で表される。



または、



10

式中、R 及び Ar は、前記式 (1) に示したとおりであり、

X は、前記ハロゲン化芳香族化合物に由来するハロゲン原子であり、

Ar¹ は、前記ハロゲン化芳香族化合物に由来する 1 価の芳香族環基であり、

Ar² は、前記ハロゲン化芳香族化合物に由来する 2 価の芳香族環基である。

上記の反応式は、原料のハロゲン化芳香族化合物として、ハロゲン原子を一個または二個有するものを用いた場合の例であるが、三個以上のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物を用いた場合にも上記と同様に各ハロゲン原子にアミノ基が反応して、対応する芳香族アミノ化合物が得られることは容易に理解されよう。

20

尚、原料アミン化合物が有している基 R が水素原子である場合、例えばモノアールアミンである場合には、上記の反応式によれば、ジアールアミンが得られるが、このジアールアミンは、NH 基を有しているため、さらにウルマン反応を実行することにより、トリアールアミンが合成されることとなる。

【 0 0 1 7 】

上記のアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とのウルマン反応においては、銅触媒及び塩基の存在下で、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸を用いることが重要である。以下、反応に用いる各化合物及び反応条件等について詳細に説明する。

30

【 0 0 1 8 】

< 原料化合物 >

1 . アミン化合物

本発明において、原料として用いられるアミン化合物は、

下記一般式 (1) :



式中、R は水素原子または芳香族環基であり、

Ar は芳香族環基である、

で表される。即ち、上記一般式 (1) 中の窒素原子に結合している水素原子がハロゲン化芳香族化合物のハロゲン原子と反応して脱離することにより、ハロゲン化芳香族化合物中の芳香族環基がカップリングするわけである。

40

上記一般式 (1) において、R 及び Ar が示す芳香族環基には、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基がある。

【 0 0 1 9 】

芳香族炭化水素基 (アール基) の例としては、例えばフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基などを挙げることができる。

芳香族複素環基の例としては、ピリジル基、トリアジル基、ピリミジル基、フラニル基

50

、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基などを挙げるができる。

【0020】

また、上記の芳香族炭化水素基や芳香族複素環基は、ウルマン反応を阻害しない限りにおいて、ハロゲン原子以外の種々の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、シアノ基、水酸基、ニトロ基、前記例示したような炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、前記例示したような炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アラルキル基、フルオレニル基、インデニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基などを挙げることができ、これらの置換基はさらに置換基を有していても良い。

10

【0021】

本発明において、好適に使用される原料アミン化合物は、モノアリアルアミン（R = 水素原子、Ar = 芳香族炭化水素基）及びジアリアルアミン（R = 芳香族炭化水素基、Ar = 芳香族炭化水素基）であり、ジアリアルアミンが最も好適である。

20

【0022】

2. ハロゲン化芳香族化合物

上記のアミン化合物と反応させるハロゲン化芳香族化合物は芳香族環基に1または2以上のハロゲン原子が置換基として結合している化合物であり、このような芳香族環基には、前記一般式(1)と同様、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基がある。

【0023】

芳香族炭化水素基の例としては、例えばフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、及び結合しているハロゲン原子の数に応じてこれらの基に対応する2価、3価、4価などの多価の基を挙げる

30

ことができる。
芳香族複素環基の例としては、例えばピリジル基、トリアジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、及び結合しているハロゲン原子の数に応じてこれらの基に対応する2価、3価、4価などの多価の基を挙げる

40

【0024】

また、上記の芳香族炭化水素基や芳香族複素環基も、ウルマン反応を阻害しない限りにおいて、ハロゲン原子以外の置換基を有していてもよく、このような置換基としては、シアノ基、水酸基、ニトロ基、前記例示したような炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、前記例示したような炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アラルキル基、フルオレニル基、インデニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基などを挙げる

50

の置換基はさらに置換基を有していても良い。

【0025】

上記の芳香族環基に結合しているハロゲン原子は、ヨウ素、臭素、塩素であり、フッ素は反応性の観点から除外される。また、異なる複数のハロゲン原子が芳香族環基に結合していてもよい。本発明に最も好適なハロゲン原子は、反応性の点でヨウ素、臭素である。

【0026】

本発明において、原料として用いるアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物との量比は、目的とする芳香族アミノ化合物の種類、該ハロゲン化芳香族化合物が有するハロゲン原子の数、該アミン化合物が有するNH基の数などに応じて、製造コスト、反応収率等を考慮して定めればよい。例えば、アミン化合物としてモノアリアルアミンを用いてジアリアルアミンを製造する場合には、ハロゲン原子1当量に対してNH基が1ないし20当量、好ましくは1ないし10当量となるような量でアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とが使用される。また、トリアルアミンを製造する場合には、ハロゲン原子1当量に対してNH基が0.05ないし0.5当量、好ましくは0.25ないし0.5当量となるようにアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを使用すればよい。

【0027】

<銅触媒>

本発明において、銅触媒としては、特に限定されるものではなく、ウルマン反応に使用されている公知のものが使用できる。その具体例としては、銅粉、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、酢酸銅、水酸化銅などを挙げることができ、銅粉、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化銅などが特に好ましい。

【0028】

本発明において、銅触媒の量は、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基が NH_2 である場合($\text{R} = \text{H}$)は、該アミン化合物1モルに対して0.02~2倍モル、特に0.1~1倍モルの範囲内であることが好ましい。また、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基がNHである場合($\text{R} =$ 芳香族環基)は、該アミン化合物1モルに対して0.01~1倍モル、特に0.05~0.5倍モルの範囲内で銅触媒を用いることが好ましい。

【0029】

<塩基>

塩基は脱ハロゲン化のために使用されるものであり、特に限定されるものではないが、例えば炭酸アルカリ金属塩類、リン酸アルカリ金属塩類、水酸化アルカリ金属類、水酸化アルカリ土類金属類、金属アルコキシドなどを使用することができる。

【0030】

炭酸アルカリ金属塩類の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。

リン酸アルカリ金属塩類の例としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸セシウム、リン酸リチウムなどが挙げられる。

水酸化アルカリ金属類の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。

水酸化アルカリ土類金属の例としては、水酸化バリウムなどが挙げられる。

金属アルコキシドの例としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシドなどが挙げられる。

本発明においては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウムが特に好適に使用される。

【0031】

反応に用いられる塩基の量は、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基が NH_2 である場合($\text{R} = \text{H}$)は、該アミン化合物1モルに対して2~10倍モル、特に2.2~6倍モルの範囲内であることが好ましい。また、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基がNHである場合($\text{R} =$ 芳香族環基)は、該アミン化合物1モルに対して1~5倍モル

10

20

30

40

50

、特に 1 . 1 ~ 3 倍モルの範囲内で塩基を用いることが好ましい。

塩基の量が上記範囲よりも少ない場合には、得られる芳香族アミノ化合物の収率が低くなり、また、反応に用いられる塩基を大過剰に加えても、得られる芳香族アミノ化合物の収率に影響はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になり好ましくない。

【 0 0 3 2 】

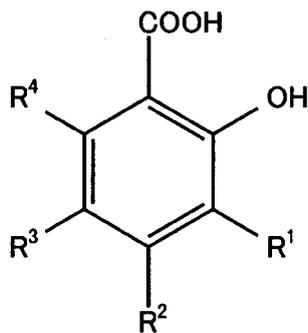
< 芳香族オキシカルボン酸 >

本発明においては、上述した銅触媒及び塩基と共に、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸、例えば下記一般式 (2) で表される芳香族オキシカルボン酸を共存させて、前記アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させる。

10

【 0 0 3 3 】

【 化 2 】



20

(2)

【 0 0 3 4 】

上記一般式 (2) において、R¹ ~ R⁴ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、置換基としてアルキル基または芳香族炭化水素基を有するジ置換アミノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を表しており、また、R¹ と R²、R² と R³、或いは R³ と R⁴ とは互いに結合して環を形成しても良い。

30

【 0 0 3 5 】

上記の R¹ ~ R⁴ において、アルキル基は直鎖状及び分岐状の何れの形態を有していてもよく、その炭素原子数は 1 ないし 6 である。ジ置換アミノ基が置換基として有しているアルキル基も同様である。

これらのアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、3 - メチルブチル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、2 - メチルブチル基、n - ヘキシル基、4 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、エチルブチル基を例示することができる。

40

【 0 0 3 6 】

また、上記シクロアルキル基の炭素原子数は 5 ないし 8 であり、その具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、3 - メチルシクロヘキシル基、4 - メチルシクロヘキシル基、4 - エチルシクロヘキシル基を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

上記のアルケニル基は直鎖状もしくは分岐状の何れの形態を有していてもよく、その炭素原子数は 2 ないし 6 である。その具体例としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、1, 1 - ジメチルアリル基、3 - メチル - 2 - ブテニル基、3 - メチル - 3 - ブテニル基、4 - ペンテニル基、ヘキセニル基を挙げることができる。

50

【 0 0 3 8 】

上記のアルキニル基は直鎖状もしくは分岐状の何れの形態を有していてもよく、その炭素原子数は2ないし6である。その具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、3-メチル-1-ブチニル基、1,1-ジメチル-2-ブチニル基などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

上記アルキルオキシ基は直鎖状もしくは分岐状の何れの形態を有していてもよく、その炭素原子数は1ないし6である。その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、エチルブチルオキシ基などが挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

上記シクロアルキルオキシ基の炭素原子数は5ないし8であり、その具体例としては、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、3-メチルシクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、4-エチルシクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

上記アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、2-メチルブチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、4-メチルペンチルオキシカルボニル基、3-メチルペンチルオキシカルボニル基、エチルブチルオキシカルボニル基などが挙げられる。

20

【 0 0 4 2 】

上記アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、テトラキスフェニルオキシ基、スチリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、アセナフテニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、フェナントリルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられる。

30

【 0 0 4 3 】

上記芳香族炭化水素基の例としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基などが挙げられる。ジ置換アミノ基が置換基として有している芳香族炭化水素基も同様である。

【 0 0 4 4 】

また、上記芳香族複素環基の例としては、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基などが挙げられる。

40

【 0 0 4 5 】

前記一般式(2)において、上述したアリールオキシ基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、ウルマン反応を阻害しない限りにおいて、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、シアノ基、水酸基、ニトロ基、前記例示したようなアルキル基及びアルキルオキシ基を挙げることができ、更に、アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アラルキル基、フルオレニル基、インデニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インド

50

リル基、カルバゾリル基、カルボリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基等も置換基として例示することができる。

【0046】

前記一般式(2)で表される芳香族オキシカルボン酸において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数5ないし6のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基であることが好適である。

【0047】

本発明において、好適に使用される芳香族オキシカルボン酸の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

- 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3 - メチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 4 - メチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 6 - メチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3, 5 - ジメチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - エチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - プロピル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - ブチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - ヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 3, 5 - ジ - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - エテニル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - エチニル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - メトキシ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 4 - ニトロ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 4 - フルオロ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - シアノ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 2, 3 - ジ - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 2, 4 - ジ - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 2, 5 - ジ - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 2, 6 - ジ - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 4 - フェニル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - フェニル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - ビフェニル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - (ピリジン - 2 - イル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 5 - ナフチル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸
- 2 - ヒドロキシナフタレン - 1 - カルボン酸
- 3 - ヒドロキシナフタレン - 2 - カルボン酸
- 1 - ヒドロキシナフタレン - 2 - カルボン酸
- 1 - ヒドロキシフェナントレン - 2 - カルボン酸
- 1 - ヒドロキシピレン - 2 - カルボン酸

10

20

30

40

50

【0048】

本発明において、最も好適に使用される芳香族オキシカルボン酸は一般式(2)における R^1 および R^3 がtert-ブチル基である化合物、即ち3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸である。

【0049】

上述した芳香族オキシカルボン酸は、一般に、銅触媒当り0.1~10倍モル、特に0.5~5倍モル、最も好ましくは0.8~3倍モルの量で使用される。

【0050】

<その他の添加剤>

本発明においては、酸化物の副生を防止するため、必要に応じて亜硫酸塩化合物もしくはチオ硫酸塩化合物を添加することができる。

亜硫酸塩化合物の例としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸セシウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸水素アンモニウムなどが挙げられる。

チオ硫酸塩化合物の例としては、チオ硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸アンモニウム、ピロ亜硫酸カリウムなどが挙げられる。

【0051】

本発明において、亜硫酸塩化合物もしくはチオ硫酸塩化合物の量は、特に限定されるものではないが、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基が NH_2 である場合($R=H$)は、該アミン化合物1モルに対して0.002~20倍モル、特に0.02~10倍モルの範囲内であることが好ましい。また、原料として用いるアミン化合物中のアミノ基が NH である場合($R=$ 芳香族環基)は、該アミン化合物1モルに対して0.001~10倍モル、特に0.01~5倍モルの範囲内であることが好ましい。

【0052】

<反応(ウルマン反応)>

銅触媒、塩基及び芳香族オキシカルボン酸の共存下でのアミン化合物とハロゲン化芳香族化合物との反応は一般に溶媒中で行われるが、無溶媒下で反応を行うことも可能である。

上記の溶媒としては、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、例えば脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒などが挙げられる。これらは、単独で使用しても2種類以上を混合して使用しても良い。原料であるアミン化合物、ハロゲン化芳香族化合物および本発明のヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸を溶解する溶媒が好ましい。

【0053】

脂肪族炭化水素系溶媒の例としては、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカンなどが挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒の例としては、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ドデシルベンゼン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、ニトロベンゼンなどが挙げられる。

エーテル系溶媒の例としては、1,4-ジオキサン、アニソール、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

アミド系溶媒の例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシドなどが挙げられる。

【0054】

本発明において、上記の溶媒の使用量は、反応に用いる原料などの種類にもよるが、一般に、原料アミン化合物1質量部当り、10質量部以下、好ましくは0.01~10質量

10

20

30

40

50

部、更に好ましくは0.05～5質量部の範囲内であるのがよい。必要以上の量で溶媒を使用すると反応時間が長くなって副生成物が増える傾向にある。また、溶媒の使用量が少ないと、反応系が不均一となり、未反応物等が増加し、収率が低下することがある。

【0055】

本発明において、反応温度は50～300、好ましくは80～250、更に好ましくは100～220の範囲内であるのがよい。反応温度が低いと、反応時間が長くなって副生成物が増え、反応温度が高いと、副反応が進行し副反応生成物が増える傾向がある。

反応時間は反応温度によるが、一般に、0.2～72時間、特に1～30時間の範囲内である。

【0056】

本発明において、反応は常圧下、加圧下、何れの条件でも実施でき、一般に、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で攪拌下に行われる。

【0057】

反応の終点は、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなど各種分析手段によって確認することができる。

反応終了後、溶媒抽出、ろ過、洗浄などの後処理を行い、次いで、精製を行うことにより、目的とする芳香族アミノ化合物、即ち原料アミン化合物のアミノ基(NH基)の部位にハロゲン化芳香族化合物に由来する芳香族環基がカップリングした構造の芳香族アミノ化合物が得られる。

尚、精製は、カラムクロマトグラフィー法、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着分離法、再結晶ないし晶析法などにより行うことができる。

【0058】

上述した本発明の方法によれば、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが互いに隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸を、銅触媒及び塩基と共存させて、原料アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させることにより、高収率で目的とする芳香族アミノ化合物が得られる。

この方法で用いる芳香族オキシカルボン酸、例えば2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸などは安価に入手可能であり、また、特別な操作や装置も必要とすることなく反応を実行することができるため、製造コスト的に有利であり、工業的実施の観点から極めて有用である。

【実施例】

【0059】

以下、実施例をもって本発明を説明するが、これらは本発明をなんら制限するものではない。

【0060】

実施例1

<4,4'-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}ピフェニルの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミン

8.50g(34.6ミリモル)

4,4'-ジヨードピフェニル 5.85g(14.4ミリモル)

銅粉 0.09g(1.44ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸 0.36g(1.44ミリモル)

炭酸カリウム 5.97g(43.2ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 0.45g(4.32ミリモル)

ドデシルベンゼン 10ml

キシレン 20ml

【0061】

10

20

30

40

50

反応容器中に添加された上記混合物を、攪拌しながら加熱し、キシレンを留去しながら加熱を続け、210 で11時間攪拌を行った。

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：日立製L-7100型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：アセトニトリル/THF = 9/1 (v/v)

10

【0062】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

4,4'-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}

ピフェニル(目的物)：90.6%

4,4'-ジヨードピフェニル(原料)：0.64%

モノヨード体(中間体)：0.75%

【0063】

上記反応溶液を冷却し、トルエンを加えて不溶物をろ過によって除き、ろ液を濃縮して濃縮物を得た。

20

濃縮物にヘキサンを加えて、析出した結晶をろ過によって採取し、得られた粗結晶をトルエン/ヘキサンの混合溶媒を用いた晶析による精製を行い、目的とする4,4'-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}ピフェニル 8.46g(収率91.7%)の粉体を得た。

【0064】

得られた粉体についてNMR分析(1H-NMR)を行って、その構造を確認した。その分析チャートを図1に示した。

【0065】

実施例2

30

<N,N'-ビス(4-ジフェニルアミノ-ピフェニル-4'-イル)-N,N'-ジフェニル-9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン

30.0g(52.6ミリモル)

4-(ジフェニルアミノ-ピフェニル-4'-イル)-

フェニルアミン 52.09g(126.3ミリモル)

銅粉 0.34g(5.35ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン

酸 1.34g(5.35ミリモル)

40

炭酸カリウム 21.81g(157.8ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 1.65g(15.8ミリモル)

ドデシルベンゼン 50ml

【0066】

反応容器中に添加された上記混合物を攪拌しながら加熱した。200 で9時間攪拌を行った後、

銅粉 0.34g(5.35ミリモル)

炭酸カリウム 7.26g(52.5ミリモル)

を追加し、さらに200 で6時間攪拌を行った。

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した

50

。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：島津製LC-2010型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：メタノール/THF = 8/2 (v/v)

【0067】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。 10

N, N' - ビス(4 - ジフェニルアミノ - ビフェニル - 4' - イル)

- N, N' - ジフェニル - 9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フル

オレン(目的物)： 75.9%

9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン(原料)： 0%

モノヨード体(中間体)： 0.3%

【0068】

実施例3

< 9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成 >

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。 20

ジフェニルアミン 17.8g (105ミリモル)

9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン

25.0g (43.8ミリモル)

銅粉 0.28g (4.4ミリモル)

3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン

酸 1.10g (4.4ミリモル)

炭酸カリウム 18.1g (131ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 1.37g (13.1ミリモル)

ドデシルベンゼン 20ml

【0069】

反応容器中に添加された上記混合物を、200 で12時間攪拌しながら加熱した。
反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。 30

。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：島津製LC-10A型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：メタノール/THF = 9/1 (v/v) 40

【0070】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレン

(目的物)： 81.8%

9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン(原料)： 0%

モノヨード体(中間体)： 0%

【0071】

実施例4

< 9, 9 - ビス{4 - ビス(ビフェニル - 4 - イル)アミノフェニル}フルオレンの合成 50

>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

ビス(ピフェニル-4-イル)アミン

20.30 g (63.16ミリモル)

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン

15.00 g (26.31ミリモル)

銅粉 0.17 g (2.63ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン

酸 0.66 g (2.63ミリモル)

炭酸カリウム 10.91 g (78.92ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 0.83 g (7.89ミリモル)

ドデシルベンゼン 30 ml

10

【0072】

反応容器中に添加された上記混合物を、200 で13時間攪拌しながら加熱した。

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：島津製LC-6A型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：メタノール/THF = 85/15 (v/v)

20

【0073】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9,9-ビス{4-ビス(ピフェニル-4-イル)アミノフェニル}

フルオレン(目的物)：49.8%

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料)：

2.8%

モノヨード体(中間体)：0.9%

30

【0074】

実施例5

<N,N,N',N'-テトラキス(ピフェニル-4-イル)-3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニルの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

ビス(ピフェニル-4-イル)アミン

20.0 g (62.2ミリモル)

3,3'-ジメチル-4,4'-ジヨードピフェニル

11.24 g (25.9ミリモル)

銅粉 0.16 g (2.59ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン

酸 0.65 g (2.59ミリモル)

炭酸カリウム 10.74 g (77.7ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 0.81 g (7.77ミリモル)

ドデシルベンゼン 24 ml

キシレン 48 ml

40

【0075】

反応容器中に添加された上記混合物を、攪拌しながら加熱し、キシレンを留去しながら加熱を続け、210 で7.5時間攪拌を行った後、

50

銅粉 0.16 g (2.59ミリモル)

炭酸カリウム 3.58 g (25.9ミリモル)

を追加し、さらに210 で6時間攪拌を行った。

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：日立製L-7100型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：アセトニトリル/THF = 85/15 (v/v)

10

【0076】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

N, N, N', N' - テトラキス(ピフェニル-4-イル)-3, 3'
-ジメチル-4, 4' - ジアミノピフェニル(目的物) : 78.8%
3, 3' - ジメチル-4, 4' - ジヨードピフェニル(原料) :
2.1%

モノヨード体(中間体) : 0.52%

20

【0077】

実施例6

<4, 4' - ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-3, 3' - ジメチルピフェニルの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミン

26.41 g (107.6ミリモル)

3, 3' - ジメチル-4, 4' - ジヨードピフェニル

19.47 g (44.85ミリモル)

銅粉 0.29 g (4.49ミリモル)

4-メチル-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸

0.68 g (4.49ミリモル)

炭酸カリウム 18.60 g (134.6ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 1.41 g (13.46ミリモル)

ドデシルベンゼン 39ml

30

【0078】

反応容器中に添加された上記混合物を、200 で18時間攪拌しながら加熱した。

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：日立製L-7100型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、
内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：メタノール/THF = 9/1 (v/v)

40

【0079】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

4, 4' - ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ} -

50

3, 3' - ジメチルビフェニル (目的物) : 85.6 %
 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヨードビフェニル
 (原料) : 4.5 %
 モノヨード体 (中間体) : 1.6 %

【0080】

実施例 7

< 9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成 >

実施例 3 において、3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸を 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例 3 と同様の条件で反応を行った。

【0081】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例 3 と同じ仕様の HPLC 分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC 分析結果は、HPLC のピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレン (目的物) :
 81.2 %
 9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン (原料) : 0 %
 モノヨード体 (中間体) : 0.2 %

【0082】

実施例 8

< 9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成 >

実施例 3 において、3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸を 5 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例 3 と同様の条件で反応を行った。

【0083】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例 3 と同じ仕様の HPLC 分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC 分析結果は、HPLC のピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
 (目的物) : 81.0 %
 9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン (原料) : 0 %
 モノヨード体 (中間体) : 0.1 %

【0084】

実施例 9

< 9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成 >

実施例 3 において、3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸を 5 - メトキシ - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例 3 と同様の条件で反応を行った。

【0085】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例 3 と同じ仕様の HPLC 分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC 分析結果は、HPLC のピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
 (目的物) : 81.3 %
 9, 9 - ビス(4 - ヨードフェニル)フルオレン (原料) : 0 %
 モノヨード体 (中間体) : 0.1 %

【0086】

実施例 10

< 9, 9 - ビス(4 - ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成 >

実施例 3 において、3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 2 - ヒドロキシベンゼンカルボ

10

20

30

40

50

ン酸を4-フルオロ-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例3と同様の条件で反応を行った。

【0087】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例3と同じ仕様のHPLC分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
(目的物) : 81.5%
9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料) : 0%
モノヨード体(中間体) : 0%

10

【0088】

実施例11

<9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成>

実施例3において、3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸を4-フェニル-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例3と同様の条件で反応を行った。

【0089】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例3と同じ仕様のHPLC分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

20

9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
(目的物) : 80.9%
9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料) : 0%
モノヨード体(中間体) : 0.1%

【0090】

実施例12

<9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成>

実施例3において、3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸を5-(ピリジン-2-イル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸に代えた以外は、実施例3と同様の条件で反応を行った。

30

【0091】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例3と同じ仕様のHPLC分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
(目的物) : 80.4%
9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料) : 0%
モノヨード体(中間体) : 0.3%

【0092】

実施例13

<9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレンの合成>

実施例3において、3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸を1-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸に代えた以外は、実施例3と同様の条件で反応を行った。

40

【0093】

反応終了後、得られた反応溶液を実施例3と同じ仕様のHPLC分析装置を用いて、反応の終点を確認した。HPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9,9-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)フルオレン
(目的物) : 81.0%

50

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料) : 0%

モノヨード体(中間体) : 0.1%

【0094】

実施例14

<9,9-ビス{4-(カルバゾリル-9-イル)-フェニル}フルオレンの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

カルバゾール 19.3g(115ミリモル)

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン

29.9g(52.4ミリモル)

銅粉 0.33g(5.2ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン

酸 1.31g(5.2ミリモル)

炭酸カリウム 21.7g(157ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 1.64g(15.7ミリモル)

ドデシルベンゼン 33ml

キシレン 66ml

10

【0095】

反応容器中に添加された上記混合物を、攪拌しながら加熱し、キシレンを留去しながら加熱を続け、195で4時間攪拌を行った後、

銅粉 0.33g(5.2ミリモル)

炭酸カリウム 0.72g(5.2ミリモル)

を追加し、さらに195で6時間攪拌を行った。

20

【0096】

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：東ソー製CCPD型

カラム；ジールサイエンス製Inertsil ODS-3、

内径4.6mm、長さ250mm

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出波長：254nm

溶離液：メタノール/THF=9/1(v/v)

30

【0097】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

9,9-ビス{4-(カルバゾリル-9-イル)-フェニル}

フルオレン(目的物) : 72.4%

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料) :

1.0%

モノヨード体(中間体) : 1.9%

40

【0098】

実施例15

<3,5-ビス[6-(カルバゾリル-9-イル)-ピリジン-2-イル]-4-フェニル-4H-[1,2,4]トリアゾールの合成>

窒素置換した反応容器に下記の化合物を添加混合した。

カルバゾール 16.9g(101ミリモル)

3,5-ビス(6-クロロピリジン-2-イル)-4-フェニル-

4H-[1,2,4]トリアゾール 14.3g(38.8ミリモル)

銅粉 0.25g(3.9ミリモル)

3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン

50

酸 0.97 g (3.9ミリモル)
 炭酸カリウム 16.1 g (117ミリモル)
 ドデシルベンゼン 40 ml

【0099】

反応容器中に添加された上記混合物を、攪拌しながら加熱し、205～215 で4.5時間攪拌を行った後、

銅粉 0.25 g (3.9ミリモル)
 炭酸カリウム 5.4 g (39ミリモル)
 キシレン 20 ml

を追加し、さらに攪拌しながら加熱し、キシレンを留去しながら加熱を続け、210 で10時間攪拌を行った。 10

【0100】

反応終了後、得られた反応溶液をHPLC分析することによって反応の終点を確認した。HPLC分析装置としては以下の仕様のもを用いた。

HPLC分析装置：島津製LC-10A型
 カラム；ジューエルサイエンス製Inertsil ODS-SP、
 内径4.6mm、長さ250mm
 流速：1.0ml/min
 カラム温度：40
 検出波長：254nm
 溶離液：メタノール/0.05%TFA水溶液 = 9/1 (v/v)

20

【0101】

反応終点におけるHPLC分析結果は、HPLCのピーク面積比で示して、以下のとおりであった。

3,5-ビス[6-(カルバゾリル-9-イル)-ピリジン-2-イル]-4-フェニル-4H-[1,2,4]トリアゾール
 (目的物)： 50.0%
 3,5-ビス(6-クロロピリジン-2-イル)-4-フェニル-4H-[1,2,4]トリアゾール(原料)： 0%
 モノクロロ体(中間体)： 0.1%
 カルバゾール： 34.2%

30

【比較例】

【0102】

比較例1

実施例1において、原料などの仕込み量をそれぞれ2倍とし、3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸を加えない以外は、実施例1と同様の条件で反応を行った。

【0103】

HPLC分析による反応の終点を確認したところ、反応の終点までに要した時間は20.5時間であった。 40

反応の終点における反応溶液について、実施例1と同一の測定条件でHPLC分析を行った。

【0104】

反応終点におけるHPLCのピーク面積比は、以下のとおりであった。

4,4'-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}
 ビフェニル(目的物)： 87.9%
 4,4'-ジヨードビフェニル(原料)： 0.55%
 モノヨード体(中間体)： 0.32%

【0105】

実施例1と同様の条件で、後処理および精製操作を行うことによって、目的物である4 50

, 4'-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}ピフェニル 16.84 g
(収率91.0%)の粉体を得た。

【0106】

比較例2

実施例2において、3,5-ジ(tert-ブチル)-2-ヒドロキシベンゼンカルボン酸を加えない以外は、実施例2と同様の条件で反応を行った。

即ち、窒素置換した反応容器に以下の化合物を添加混合した。

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン
30.0 g (52.6ミリモル)

4-(ジフェニルアミノ-ピフェニル-4'-イル)-

フェニルアミン 52.09 g (126.3ミリモル)

銅粉 0.34 g (5.35ミリモル)

炭酸カリウム 21.81 g (157.8ミリモル)

亜硫酸水素ナトリウム 1.65 g (15.8ミリモル)

ドデシルベンゼン 50 ml

10

【0107】

反応容器中に添加された上記混合物を、攪拌しながら加熱し、210 で16時間攪拌を行った後、

銅粉 0.34 g (5.35ミリモル)

炭酸カリウム 7.26 g (52.5ミリモル)

20

を追加し、さらに210 で9時間攪拌を行った。反応の進行が遅いため、さらに、

銅粉 0.34 g (5.35ミリモル)

炭酸カリウム 7.26 g (52.5ミリモル)

を追加し、反応温度を225 に上げて、引き続いて8時間攪拌を行った。反応の進行が遅いため、さらに、

銅粉 0.34 g (5.35ミリモル)

炭酸カリウム 7.26 g (52.5ミリモル)

を追加し、225 で3.5時間攪拌を行った。

反応溶液について、実施例2と同様の測定条件でHPLC分析を行った。

【0108】

30

反応終点におけるHPLCのピーク面積比は、以下のとおりであった。

N,N'-ビス(4-ジフェニルアミノ-ピフェニル-4'-イル)

-N,N'-ジフェニル-9,9-ビス(4-アミノフェニル)フル

オレン(目的物): 72.0%

9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン(原料): 0%

モノヨード体(中間体): 0%

【0109】

以上の実施例及び比較例の結果から、芳香族オキシカルボン酸(ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが隣接する炭素原子に結合しているもの)を、銅触媒及び塩基と共に共存させることによって、銅触媒としての活性を向上させ、反応時間を2分の1以下に短縮することができ、さらに、比較的低い温度でもウルマン反応を進行させることができることがわかった。

40

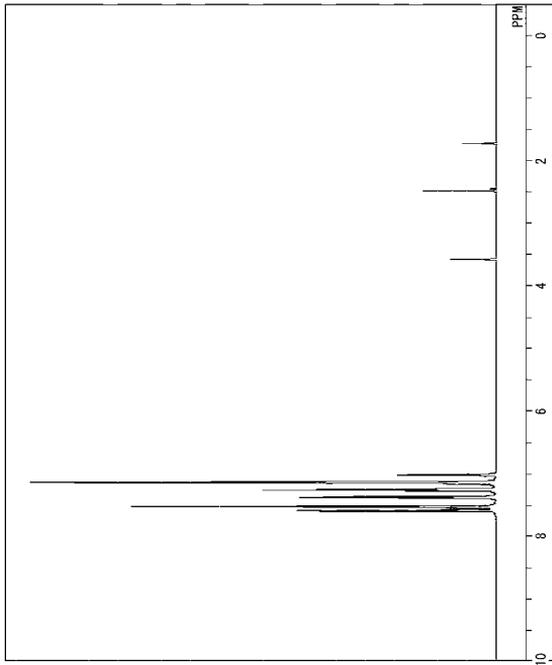
【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明では、アミン化合物とハロゲン化芳香族化合物を原料とし、銅触媒及び塩基と溶媒の存在下で行うウルマン反応において、ヒドロキシ基とヒドロキシカルボニル基とが隣接する炭素原子に結合している芳香族オキシカルボン酸を共存させて反応を行うことによって、反応時間を短縮することができ、かつ反応温度を下げることもできるので、各種有機材料またはその中間体として有用な芳香族アミノ化合物を、高収率、高純度、かつ低コストで製造することができる。

50

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C209/10(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07D209/86(2006.01)n, C07D249/08(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C209/10, C07C211/54, C07B61/00, C07D209/86, C07D249/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-536798 A (Massachusetts Institute of Technology), 09 December 2004 (09.12.2004), example 219; fig. 1, 2, 7, 12, 16 & EP 1390340 A & WO 2002/085838 A1 & CA 2445159 A & CN 1518534 A & CN 1854128 A	1-5 6-7
A	JP 2006-16321 A (Sankyo Kagaku Kabushiki Kaisha), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; examples (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 February, 2010 (09.02.10)		Date of mailing of the international search report 16 February, 2010 (16.02.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-239671 A (Sankyo Kagaku Kabushiki Kaisha), 08 September 2005 (08.09.2005), claims; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2004/024670 A1 (Sankyo Kagaku Kabushiki Kaisha), 25 March 2004 (25.03.2004), claims; examples & US 2006/0069287 A1 & GB 2408979 A	1-7
A	JP 2000-256276 A (Orient Chemical Industries, Ltd.), 19 September 2000 (19.09.2000), claims; examples & US 6242648 B1 & EP 1018505 A2 & DE 60003470 T	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/050922									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C209/10(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07D209/86(2006.01)n, C07D249/08(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C209/10, C07C211/54, C07B61/00, C07D209/86, C07D249/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN) REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X A	JP 2004-536798 A (マチュセツ インSTITUTE オブ テクノロジー) 2004.12.09, 実施例 219、図 1, 2, 7, 12, 16 など & EP 1390340 A & WO 2002/085838 A1 & CA 2445159 A & CN 1518534 A & CN 1854128 A	1-5 6-7									
A	JP 2006-16321 A (三協化学株式会社) 2006.01.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 09.02.2010		国際調査報告の発送日 16.02.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美祝	4H 9045								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 0 9 2 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-239671 A (三協化学株式会社) 2005.09.08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2004/024670 A1 (三協化学株式会社) 2004.03.25, 請求の範囲、実施例 & US 2006/0069287 A1 & GB 2408979 A	1-7
A	JP 2000-256276 A (オリエント化学工業株式会社) 2000.09.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 6242648 B1 & EP 1018505 A2 & DE 60003470 T	1-7

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4C204 AB20 BB04 CB25 EB01 FB08 GB01
 4H006 AA02 AC52 BA05 BA45 BA69
 4H039 CA71 CD10 CD20

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。