

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26835

(P2004-26835A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 487/04

F 1

C07D 487/04

147

テーマコード(参考)

4 C05O

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-184770 (P2003-184770)	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650 , ロチェスター, ステイト ストリート3 43
(22) 出願日	平成15年6月27日 (2003.6.27)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	60/392089	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(32) 優先日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	10/373246		
(32) 優先日	平成15年2月24日 (2003.2.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】キナクリドン化合物の一段合成法

(57) 【要約】

【課題】N, N'-ジアリールキナクリドン化合物の簡単で効率の良い合成方法の提供。
 【解決手段】N, N'-非置換キナクリドン化合物を金属又は金属化合物の存在下にハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN, N'-ジアリールキナクリドン化合物を形成する工程を含んでなるN, N'-ジアリールキナクリドン化合物の生成方法が開示される。この方法は、用途が広く、N, N'-ジアリールキナクリドン化合物の合成に関して高い収率及び純度を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N, N' - 非置換キナクリドン化合物を、金属又は金属化合物の存在下に、ハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN, N' - ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなるN, N' - ジアリールキナクリドン化合物の生成方法。

【請求項 2】

前記金属又は金属化合物が遷移金属を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属又は金属化合物が銅又はパラジウムを含む請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記金属又は金属化合物が銅を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属が、Cu I、Cu Cl、Cu₂O、二酢酸パラジウム、トリス(ジベンジリジンアセトン)ジパラジウム、ビス(トリフェニルホスфин)パラジウムジクロリド及びテトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウムからなる群から選ばれた金属化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属化合物がCu Iを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応を塩基の存在下に行う請求項 1 に記載の方法。 20

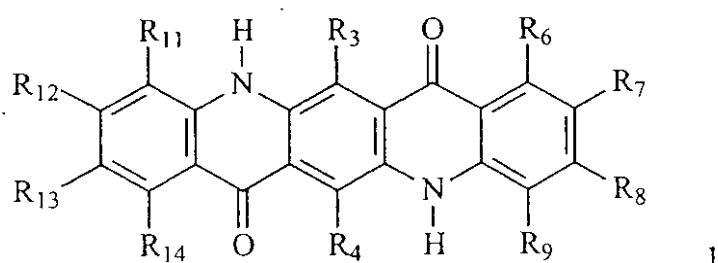
【請求項 8】

前記反応を配位子の存在下に行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

式 1 :

【化 1】

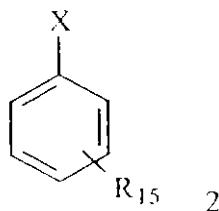


[式中、R₃ 及び R₄ は、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、フッ素、塩素、ニトロ又はシアノ基であることができ； R₆ ~ R₁₄ は、例えば水素； 塩素もしくはフッ素のようなハロゲン； ニトロ； シアノ； カルボキシル； あるいは更に置換されることができる基、例えば分枝鎖もしくは直鎖を含むアルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、アルコキシ、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリール、例えばフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、ナフチル、アリールオキシ、例えばフェノキシ、トリルオキシ、カルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド、アシル、例えばアセチル、フェノキシカルボニル、スルホニル、例えばメチルスルホニル、フェノキシスルホニル、アシルオキシ、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、N - 置換カルバモイル、N - 置換スルファモイル、複素環式オキシ基又は複素環式チオ基であることができ； 化合物 1 の複素環素原子は水素原子以外の置換基を持たない] 40

のN, N' - 非置換キナクリドン化合物を金属又は金属化合物の存在下に式 2 :

50

【化2】



10

[式中、Xはハロゲン原子を表し、使用するR₁₅は特定の用途に望ましい特性を達成するために当業者が選ぶことができ、例えばR₆～R₁₄に関して広く記載したのと同一の置換基が挙げられる]

のハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN,N'-ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなる請求項1に記載のN,N'-ジアリールキナクリドン化合物の生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機合成の分野、更に詳しくは、N,N'-非置換キナクリドン化合物を金属の存在下にハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN,N'-ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなるN,N'-ジアリールキナクリドン化合物の一段合成方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

N,N'-ジアリールキナクリドン類は有用な材料になり、それらを製造する合成法が必要とされている。特許文献1において、Heuerらは、非置換キナクリドン類及びハロゲン化アルキルをジメチルアセトアミド又はジメチルホルムアミドのような溶媒中で水素化ナトリウムのような塩基と接触させることによるN,N'-ジアルキルキナクリドンの製造を開示している。

30

【0003】

Sci Finderによれば、Radlらは一連の開示（特許文献2及び特許文献3）において、4-オキソジヒドロキノリン（キナクリドンではなく）とハロゲン化ニトロアリールとをジメチルホルムアミドのような溶媒中で水素化ナトリウムのような塩基を用いて反応させることを開示している。この開示はニトロハロゲン化アリールの使用を教示している。

30

【0004】

Songら（非特許文献1）は、ジアリールエーテルの生成のための塩化第1銅及びジオンの存在下における反応を示している。Goodbrandら（非特許文献2）は、U11man縮合を配位子の存在下に促進できることを示しており、これはキナクリドン類のような不活性化アミンではなく、単純なトリアリールアミンに適用された。

40

【0005】

【特許文献1】

米国特許第6,376,107号

【特許文献2】

チェコ特許第262587号

【特許文献3】

チェコ特許第261338号

【非特許文献1】

Org. Letters, 2002, 4, 1623～1626

50

【非特許文献 2】

J. Org. Chem., 1999, 64, 670 ~ 674

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、簡単で効率の良いN,N'-ジアリールキナクリドンの合成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、N,N'-非置換キナクリドン化合物を金属の存在下にハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN,N'-ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなるN,N'-ジアリールキナクリドン化合物の生成方法を提供する。この方法は単純で効率がよい。10

【0008】

【発明の実施の形態】

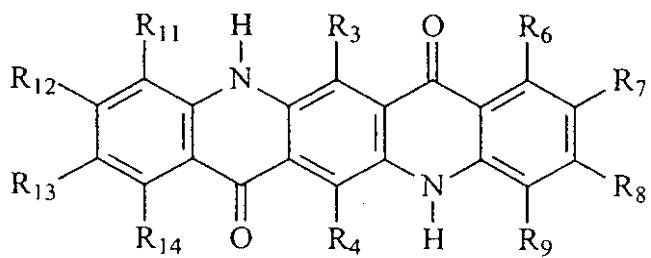
本発明は、前に要約した通りである。この方法は、N,N'-非置換キナクリドン化合物をハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化するという単純な方法によるN,N'-アリールキナクリドン化合物の有用な合成方法である。「N,N'-非置換」とは、キナクリドンの窒素原子がいずれも置換されていないことを意味する。20

【0009】

N,N'-非置換キナクリドン化合物は、式1：

【0010】

【化3】



1

【0011】

[式中、R₃及びR₄は、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、フッ素、塩素、ニトロ又はシアノ基であることができ；R₆～R₁₄は水素；塩素もしくはフッ素のようなハロゲン；ニトロ；シアノ；カルボキシル；又は更に置換されることができる基、例えば分枝鎖もしくは直鎖を含むアルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリール、例えばフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル、ビフェニル、アリールオキシ、例えばフェノキシ、トリルオキシ、カルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド、アシル、例えばアセチル、フェノキシカルボニル、スルホニル、例えばメチルスルホニル、フェノキシスルホニル、アシルオキシ、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、N-置換カルバモイル、N-置換スルファモイル、複素環式オキシ基又は複素環式チオ基であることができ；化合物1の複素環窒素原子は水素原子以外の置換基を持たない]30

で表すことができる。分子が2個又はそれ以上の置換基を有する場合には、特に断らない限り、置換基は結合して縮合環のような環を形成できる。好ましくはR₃及びR₄は水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、フェニルであることができ、R₆～R₁₄は水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、40

40

50

メトキシ、エトキシ、フェニル、ニトロ、トリフルオロメチル、シクロヘキシリ又はシアノ基であることができる。R₆ 及び R₇ もしくは R₈ 及び R₇ もしくは R₈ 及び R₉ 又は R_{1~2} 及び R_{1~3} もしくは R_{1~1} 及び R_{1~2} もしくは R_{1~3} 及び R_{1~4} のうち 1 つ又はそれ以上は、ベンゼン環、シクロヘキシリ環もしくはベンゾオキサゾール環のような縮合環を形成できる。望ましくは窒素反応部位に隣接した置換基は水素であり、又は R₄ 及び R₉ の少なくとも一方及び R_{1~1} 及び R₃ の少なくとも一方は水素である。

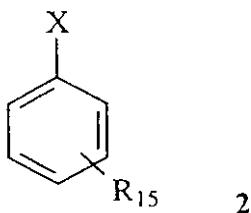
【0012】

ハロアリール化合物は好ましくは、式 2：

【0013】

【化4】

10



20

【0014】

で表されるハロフェニル化合物である。

【0015】

式 2において、X はハロゲン原子を表す。式 2 は、適当には、プロモアリール又はヨードアリール化合物、望ましくはヨードアリール化合物である。即ち、X は適当にはヨウ素又は臭素であり、望ましくはヨウ素である。R_{1~5} は水素又はフェニル環上の 1 個又はそれ以上の置換基、望ましくは対応するメチル基（同一位置における）よりも少なくとも 0.05 又はそれ以上プラスである Hammett の定数を有する置換基である。各 R_{1~5} は独立して水素であることもできるし、又は特定の用途に望ましい特性を達成するために当業者によって選ばれることもできる。これは R₆ ~ R_{1~4} に関して前に広く記載した同一の置換基を含むことができる。好ましくは R_{1~5} は水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、フェニル、ニトロ、トリフルオロメチル、シクロヘキシリ、シアノであることができる。2 つの R_{1~5} 基が結合して親ベンゼン環と融合環を形成することもできる。適当には、R_{1~5} は水素、メチル、エチル、シクロヘキシリ、ヒドロキシ、フェニル、メトキシ又はエトキシであることができる。ハロゲンに対してオルト位の嵩高い置換基は好ましくなく、ハロゲンに対してオルト位の少なくとも一方は水素であるのが望ましい。

30

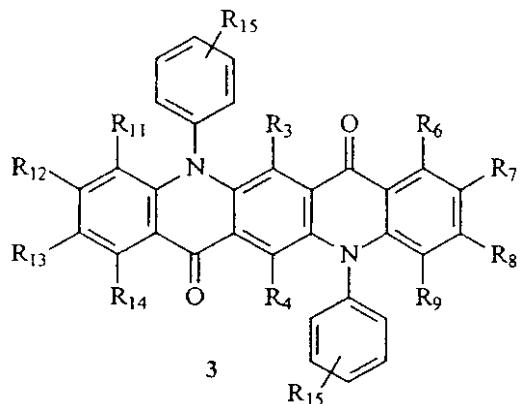
【0016】

式 1 の出発キナクリドンを基準とするハロアリール化合物の使用量は 2 ~ 12 当量であることができる。この方法によって得られる生成物は、N, N' - デフェニルキナクリドン化合物 3：

40

【0017】

【化5】



10

【0018】

に代表される N, N' -ジアリールキナクリドン化合物である。

【0019】

上記反応は塩基の存在下に行う。更に詳しくは、この方法を行うのに必要な塩基は解離性塩基である。本明細書中では、解離性塩基とは、ある種の溶媒中、特に極性溶媒中で離散した陽イオン及び陰イオンに解離することが当業界で知られたアルカリ性物質を意味する。このような解離性塩基としては、例えば炭酸ナトリウム、磷酸三ナトリウム、アルカリ金属アルコキシド、例えば、ナトリウム *tert*-ブトキシド、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、アルカリ金属水素化物、例えば、水素化ナトリウム及びテトラブチルアンモニウムエトキシドが挙げられる。好ましくは使用する塩基は K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、ナトリウム *tert*-ブトキシド又は水素化ナトリウムであり、適当にはキナクリドンのモル当り 2 ~ 3 当量で使用することができる。

20

【0020】

カップリングを行うのに使用する金属は、金属型、金属化合物又はそれらの混合物であることができる。金属は好ましくは遷移金属である。金属型の場合には代表的には、金属は銅 (Cu) 及びパラジウム (Pd) から選ぶことができる。金属化合物の場合には、特に適当なのは銅及びパラジウムのいくつかの化合物である。このために有効な銅化合物の例は、ヨウ化銅 (I)、塩化銅 (I) 及び酸化銅 (I)、特にヨウ化銅である。銅化合物の使用量は、モル当量であることもできるし、あるいはここでは化合物 1 を基準として 2 ~ 5 モル% の量と定義される触媒量であることもできる。銅化合物と銅金属との混合物が望ましい。この場合には、銅金属の量は化合物 1 を基準として 1 当量 ~ 5 モル% の範囲であることができる。このカップリングに有効なパラジウム化合物としては、二酢酸パラジウム、トリ(ジベンジリジンアセトン)ニパラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド又はテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを挙げることができる。パラジウム化合物の使用量は、モル当量であることもできるし、望ましくはここでは化合物 1 を基準として 2 ~ 20 モル% の量と定義される触媒量であることもできる。

30

【0021】

前記金属化合物の他に、ある種の配位子を使用すると、金属又は金属化合物を錯化することによって反応の活性化工エネルギーレベルを低下させることによってこの反応の有効性を向上させることができる。このような配位子としては、1,10-フェナントロリン、1,2-トランスシクロヘキシルジアミン、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、-ケトカルボニル化合物、例えばジアルキル-ケトカルボニル化合物、特にジ-*tert*-ブチル-ケトカルボニル化合物、例えば 2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン、イミダゾリウム配位子、2-ジシクロヘキシルホスフィノビフェニル及び 2-ジシクロヘキシルホスフィ

40

50

ノ - 2 ' - (N , N - ジメチルアミノ) ビフェニルが挙げられるがこれらに限定されない。配位子と特定の金属触媒との適当な組み合わせは当業者によって容易に決定できる。

【 0 0 2 2 】

この方法は好ましくは溶媒中で実施する。特に有用な溶媒は、非プロトン性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン及びジクロロベンゼン（これらに限定されない）である。溶媒の選択は、出発原料（N , N ' - 非置換キナクリドン化合物 1 ）の溶解度及び転位を行うのに必要な温度に影響される。ある種の条件下では、反応は添加溶媒を用いずに実施できるが、その場合には過剰の化合物 2 が溶媒の役割を果たすことができる。

【 0 0 2 3 】

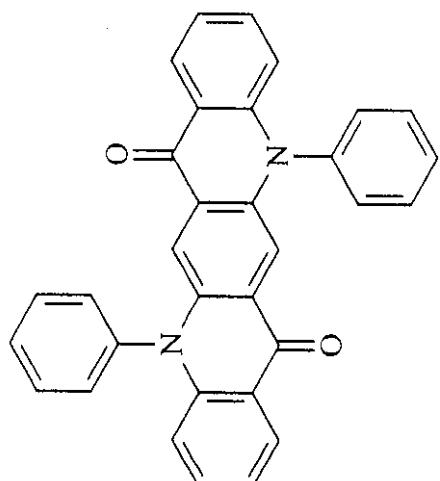
前記反応条件下において、カップリングの実施に必要な温度は一般に室温（20 ）又はそれ以上である。好ましくは、反応はこれより高温で実施でき、少なくとも140 の温度を使用するのが好ましい。温度要件は、式 1 及び 2 中に示された置換基の性質、従って、出発原料の溶解度によって決定され得る。

【 0 0 2 4 】

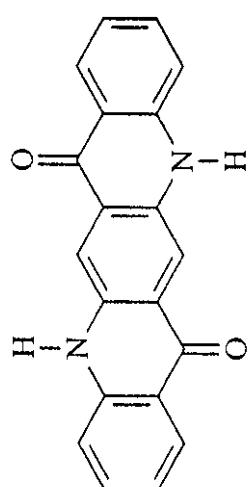
N , N ' - ジフェニルキナクリドンを製造するための本発明に関する式は、以下のように示される：

【 0 0 2 5 】

【 化 6 】



10



20

30

【0026】

得られるN,N'-ジアリールキナクリドンは代表的には、OLEDデバイスの発光層に、例えばドーパントとして混和することによって使用される。米国特許第4,769,292号及び第5,935,721号により詳細に示されるように、有機EL素子の発光層(LEL)は発光又は蛍光物質を含み、この領域における電子-正孔対の再結合の結果としてエレクトロルミネセンスが生成される。発光層は単一材料からなるが、より一般的には1種又はそれ以上のゲスト化合物がドープされたホスト材料からなり、発光は主にドーパントから生じ、いかなる色であることもできる。発光層中のホスト材料は、電子輸送性材料、正孔輸送性材料、又は正孔-電子再結合を助ける別の材料もしくは材料の組み合わせであることができる。ドーパントは代表的には、ホスト材料中に0.01~10重量%として被覆される。ポリフルオレン及びポリビニルアリーレン(例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン))、化合物3のような小分子ドーパントをポリマーホスト中に分子として分散させることができ、あるいはドーパントは、ホストポリマー中に微量成分を共重合させることによって添加することもできるであろう。

40

【0027】

ドーパントの選択に重要な関係は、分子の最高被占分子軌道と最低空分子軌道とのエネル

50

ギー差と定義されるバンドギャップ・ポテンシャルの比較である。ホストからドーパント分子へ効率よくエネルギー伝達をするのに必要な条件は、ドーパントのバンドギャップがホスト材料のバンドギャップよりも小さいことである。

【0028】

有用であることが知られたホスト及び発光分子としては、米国特許第4,768,292号、第5,141,671号、第5,150,006号、第5,151,629号、第5,405,709号、第5,484,922号、第5,593,788号、第5,645,948号、第5,683,823号、第5,755,999号、第5,928,802号、第5,935,720号、第5,935,721号及び第6,020,078号に開示されたものが挙げられるがこれらに限定されない。

10

【0029】

発光ドーパントとして使用する場合には、N,N'-ジアリールキナクリドン化合物は非置換であることもできるし、又は場合によっては2個のアリール基及びキナクリドン核上に、対応するメチル基よりも少なくとも0.05プラスであるHammettの定数値を有する置換する基のみを含むことができる。このような置換基は、キナクリドン核の炭素構成員上に直接、2個以下の置換基を含むことができる。但し、この置換基は5環キナクリドン核に縮合された環を形成しない。この場合には、N,N'-非置換キナクリドン化合物1及びハロアリール化合物2は非置換であるか、又は対応するメチル基よりも少なくとも0.05プラスであるHammettの定数を有する基で置換される。Hammettの定数は、アリール基上の置換基の相対的な電子吸引能力を評価するものであり、プラスの値が大きいほど電子吸引性が大きい。値は、Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, C. Hansch and A. J. Leo, Wiley, New York(1979)及びpKa Prediction for Organic Acids and Bases, D. D. Perrin, B. Dempsey, and E. P. Serjeant, Chapman and Hall, New York(1981)のような多数のハンドブックに記載されている。アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ及びアミン基以外のほとんどの基が、この要件を満たし、従って、許容される置換基は、例えばハロゲン、アリール、芳香族複素環及び縮合芳香族環又は複素環である。アリール基置換基は、例えばフェニル、ビフェニル及びナフチルであることができる。非置換N,N'-ジアリールキナクリドンは、本発明において有用な化合物である。使用に好ましいのはジアリール基がジフェニル基であるドーパントである。

20

30

【0030】

置換基を使用する場合には、それらは適当には、キナクリドン核の炭素構成員上に2個以下の置換基を含むことができる。数がこれより多くてもそれ以上の利点はなく、合成がより複雑になり、色に悪影響が及ぼされる傾向がある。

40

【0031】

特に断らない限り、用語「置換された」又は「置換基」は、全ての基又は水素以外の全ての原子を意味する。特に断らない限り、置換可能な水素を含む基、化合物又は式に言及する場合、非置換型だけでなく、置換基がデバイスユーティリティーに必要な性質を破壊しないならば、1個又はそれ以上のここに記載した全ての置換基で更に置換された型を包含するものとする。適当には、置換基はハロゲンであるか、又は炭素、珪素、酸素、窒素、燐、硫黄、セレンもしくは硼素の原子によって分子の残りの部分に結合することができる。置換基は例えば、以下のものであることができる：クロロ、ブロモもしくはフルオロのようなハロゲン；ニトロ；ヒドロキシル；シアノ；カルボキシル；あるいは更に置換される基、例えば、直鎖もしくは分枝鎖アルキル又は環状アルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、*t*-ブチル、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)プロピル及びテトラデシル；アルケニル、例えばエチレン、2-ブテン；アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、2-メトキシエトキシ、sec-ブトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、テトラデシルオキシ、2-(

50

2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)エトキシ及び2 - ドデシルオキシエトキシ；アリール、例えばフェニル、4 - t - ブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル、ナフチル；アリールオキシ、例えばフェノキシ、2 - メチルフェノキシ、- もしくは - ナフチルオキシ及び4 - トリルオキシ；カルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド、ブチルアミド、テトラデカンアミド、- (2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)アセトアミド、- (2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)ブチルアミド、- (3 - ペンタデシルフェノキシ) - ヘキサンアミド、- (4 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチルフェノキシ) - テトラデカンアミド、2 - オキソ - ピロリジン - 1 - イル、2 - オキソ - 5 - テトラデシルピロリン - 1 - イル、N - メチルテトラデカンアミド、N - スクシンイミド、N - フタルイミド、2 , 5 - ジオキソ - 1 - オキサゾリジニル、3 - ドデシル - 2 , 5 - ジオキソ - 1 - イミダゾリル及びN - アセチル - N - ドデシルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ、ヘキサデシルオキシカルボニルアミノ、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェノキシカルボニルアミノ、フェニルカルボニルアミノ、2 , 5 - (ジ - t - ペンチルフェニル)カルボニルアミノ、p - ドデシルフェニルカルボニルアミノ、p - トリルカルボニルアミノ、N - メチルウレイド、N , N - ジメチルウレイド、N - メチル - N - ドデシルウレイド、N - ヘキサデシルウレイド、N , N - ジオクタデシルウレイド、N , N - ジオクチル - N ' - エチルウレイド、N - フェニルウレイド、N , N - ジフェニルウレイド、N - フェニル - N - p - トリルウレイド、N - (m - ヘキサデシルフェニル)ウレイド、N , N - (2 , 5 - ジ - t - ペンチルフェニル) - N ' - エチルウレイド及びt - ブチルカルボンアミド；スルホンアミド、例えばメチルスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p - トリルスルホンアミド、p - ドデシルベンゼンスルホンアミド、N - メチルテトラデシルスルホンアミド、N , N - ジプロピルスルファモイルアミノ及びヘキサデシルスルホンアミド；スルファモイル、例えばN - メチルスルファモイル、N - エチルスルファモイル、N , N - ジプロピルスルファモイル、N - ヘキサデシルスルファモイル、N , N - ジメチルスルファモイル、N - [3 - (ドデシルオキシ)プロピル]スルファモイル、N - [4 - (2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)ブチル]スルファモイル、N - メチル - N - テトラデシルスルファモイル及びN - ドデシルスルファモイル；カルバモイル、例えばN - メチルカルバモイル、N , N - ジブチルカルバモイル、N - オクタデシルカルバモイル、N - [4 - (2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)ブチル]カルバモイル、N - メチル - N - テトラデシルカルバモイル及びN , N - ジオクチルカルバモイル；アシル、例えばアセチル、(2 , 4 - ジ - t - アミルフェノキシ)アセチル、フェノキシカルボニル、p - ドデシルオキシフェノキシカルボニルメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、3 - ペンタデシルオキシカルボニル及びドデシルオキシカルボニル；スルホニル、例えばメトキシスルホニル、オクチルオキシスルホニル、テトラデシルオキシスルホニル、2 - エチルヘキシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシスルホニル、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、2 - エチルヘキシルスルホニル、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、4 - ノニルフェニルスルホニル及びp - トリルスルホニル；スルホニルオキシ、例えばドデシルスルホニルオキシ及びヘキサデシルスルホニルオキシ；スルフィニル、例えばメチルスルフィニル、オクチルスルフィニル、2 - エチルヘキシルスルフィニル、ドデシルスルフィニル、ヘキサデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、4 - ノニルフェニルスルフィニル及びp - トリルスルフィニル；チオ、例えばエチルチオ、オクチルチオ、ベンジルチオ、テトラデシルチオ、2 - (2 , 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ)エチルチオ、フェニルチオ、2 - ブトキシ - 5 - t - オクチルフェニルチオ及びp - トリルチオ；アシルオキシ、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、オクタデカノイルオキシ、p - ドデシルアミドベンゾイルオキシ、N - フェニルカルバモイルオキシ、N - エチルカルバモイルオキシ及びシクロヘキシリカルボニルオキシ；アミン、例えばフェニルアニリノ、2 - クロロアニリノ、ジエチルアミン、ドデシルアミン；イミノ、例えば1 - (N - フェニルイミド)エチル、N - スク

10

20

30

40

50

シンイミド又は3-ベンジルヒダントイニル；ホスフェート、例えばジメチルホスフェート及びエチルブチルホスフェート；ホスフィット、例えばジエチル及びジヘキシルホスフィット；複素環式基、複素環式オキシ基又は複素環式チオ基（それぞれ、置換されることができ、且つ炭素原子と酸素、窒素、硫黄、燐もしくは硼素からなる群から選ばれた少なくとも1個のヘテロ原子からなる3~7員の複素環を含む）、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ベンゾイミダゾリルオキシ又は2-ベンゾチアゾリル；第四アンモニウム、例えばトリエチルアンモニウム；第四ホスホニウム、例えばトリフェニルホスホニウム；及びシリルオキシ、例えばトリメチルシリルオキシ。

【0032】

所望ならば、置換基自体が、前記置換基で1回又はそれ以上更に置換することができる。特定の用途に望ましい特性を達成するために使用される置換基は、当業者によって選ばれることができ、その例としては、例えば、電子吸引基、電子供与基、及び立体基が挙げられる。分子が2個又はそれ以上の置換基を有することができる場合には、特に断らない限り、置換基同士は結合して縮合環のような環を形成できる。一般に、前記基及びその置換基は炭素数4~8以下、代表的には1~3~6、通常は2~4未満であることができるが、これより多い炭素数も、選択される置換基によっては可能である。

【0033】

【実施例】

表1は、非置換キナクリドン及びヨードベンゼンからのN,N-ジフェニルキナクリドン(DPQA)の製造に使用した反応条件のいくつかの例及び得られる収率を示す。収率は、キナクリドン出発原料に基づく。

【0034】

【表1】

表1

例	区分	条件	塩基	温度	配列子	収率
例1	本発明	Cu(1当量), CuI(15%), ヨードベンゼン(3mL), 純粋	NaH	160°C	2, 2, 6, 6-テトラメチル1-3, 5-ヘプタゾン	30, 42%
例2	本発明	Cu(1当量), CuI(20%), ヨードベンゼン(2mL), NMP(総容量50mL)	NaH	160°C	2, 2, 6, 6-テトラメチル1-3, 5-ヘプタゾン	20%
例3	本発明	Cu(1当量), CuI(20%), ヨードベンゼン(3mL), 純粋	NaOtBu	140~150°C	1, 10-フェナントリノ	13%
例4	本発明	Cu(1当量), CuI(20%), ヨードベンゼン(3mL), 純粋	Cs ₂ CO ₃	140~150°C	1, 10-フェナントリノ	10%
比較例1	比較	Cu(1当量), CuI(20%), ヨードベンゼン(2.5eq), NMP(総容量50mL)	K ₂ CO ₃	室温	なし	反応せず
比較例2	比較	トリフェニルビスマスジアセテート(2.1当量), CCl ₄ , (総容量50mL)	N/A	80°C	N/A	反応せず

【0035】

例1(本発明)

N,N-ジフェニルキナクリドンの調製：50mL乾燥丸底フラスコに、キナクリドン(0.5g, 1.58ミリモル, 1当量)、銅(0.1g, 1.58ミリモル, 1当量)及びヨウ化銅(I)(45mg, 15モル%)を装入した。次いで、ヨードベンゼン(3m

10

30

40

50

L, 約 11 当量) を、次に水素化ナトリウム(0.19 g, 4.74 ミリモル, 3 当量)を添加した。ダークブルーの得られた混合物に、触媒量の 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン(60 mg, 20 モル%)を、銅の配位子として添加した。反応混合物を 150 において 1 日攪拌後、室温まで冷まし、新しいジケトン(60 mg, 20 モル%)を、更に 1 当量の NaH(60 mg, 1 当量)と共に添加した。反応混合物を 150 ~ 160 まで戻し、更に 1 日攪拌した。追加の塩基及びジケトンは生成物の量を約 5 ~ 10 % 増加させたことが、TLC によって推測された。反応混合物を室温まで冷却後、塩化メチレン約 30 mL を添加し、不均一な混合物を 10 ~ 15 分間攪拌した。固体分(無機塩及び未反応キナクリドン)を濾去し、もっと多くの物質が析出するまで母液を 2 ~ 3 時間放置した。沈殿物はほとんど未反応のキナクリドンであった。沈殿物を濾過によって除去した。濾液を約 20 mL に濃縮し、次いで溶離溶媒として CH₂Cl₂ を用いてシリカゲルカラムに通した。単離された DPQA(0.40 g) はまた、TLC によって示されるように、無極性不純物及び極わずかな出発原料を含んでいた。粗製材料を 350 において昇華させた。無極性不純物はポート中に残されたが、わずかな残留出発原料は生成物と共に昇華し、ほとんど純粋な DPQA が 0.31 g(0.67 ミリモル, 42 %) 得られた。この反応をもう 1 回実施すると収率は約 30 % であった。

10

20

30

40

50

【0036】

例 2 (本発明)

例 2 は、反応を N - メチルピロリジノン(NMP) 50 mL の存在下で実施する以外は、例 1 と同一条件を用いる。キナクリドン(0.5 g, 1.58 ミリモル, 1 当量)を、100 mL フラスコ中で窒素下において水素化ナトリウム(0.16 g, 3.6 ミリモル, 2.5 当量)と合した。N - メチルピロリドン(50 mL)を添加してから、銅(0.1 g, 1.58 ミリモル, 1 当量)及びヨウ化銅(I)(60 mg, 20 モル%)を一度に添加した。ジケトン触媒を最後に添加した(60 mg, 20 モル%)。得られた混合物を 140 ~ 150 に加熱した。混合物が目標温度に達したら、添加漏斗をフラスコに取り付け、ヨードベンゼンの溶液を滴加した(2.5 mL, 12 当量, NMP 20 mL 中)。反応混合物を 150 ~ 160 において一晩攪拌した。混合物を室温まで冷まし、CH₂Cl₂ 約 30 mL を添加し、混合物を氷中で冷却した。まだ冷たい間に、キナクリドン出発原料のほとんどと共に無機塩を濾過によって除去した。非常に濃いブラウン - パープルの濾液は出発原料と DPQA 生成物を約 3 : 1(DPQA : キナクリドン)の比で含んでいることが、TLC(9 : 1 / CH₂Cl₂ : EtOAc) によって測定された。もっとたくさんの出発原料が析出するまで濾液を冷却し; 再び、固体分を全て濾過によって除去した。母液を濃縮し、得られた DPQA の NMP 溶液を、激しく攪拌された氷水に添加した。生成物が析出し、これを濾過によって単離した。固体ケーキを水で、次いでメタノール 5 mL で洗浄して乾燥させた。単離された固体(0.14 g, 20 %)中には、TLC によって測定したところ、極わずかな出発原料が存在した。

【0037】

例 3 (本発明)

例 3 は、使用した配位子が 1, 10 - フェナントロリンであり且つ塩基が NaOtBu である以外は、例 1 と同一条件を用いる。キナクリドン(0.5 g, 1.58 ミリモル, 1 当量)、銅(0.10 g, 1.58 ミリモル, 1 当量)及びヨウ化銅(I)(60 mg, 20 モル%)を 50 mL 丸底フラスコに添加した。次いで、ナトリウム tert - ブトキシド(0.38 g, 3.95 ミリモル, 2.5 当量)及び 1, 10 - フェナントロリン(60 mg, 20 モル%)、次にヨードベンゼン 3 mL(過剰, 約 11 当量)を添加した。温度を 140 ~ 150 に上昇させ、混合物を一晩攪拌した。次いで、反応混合物を冷却し、CH₂Cl₂ 約 40 mL を添加し、得られた懸濁液を 15 分間攪拌した。無機固体分を全てのキナクリドン出発原料と共に濾去し(極わずかな生成物が濾過ケーキ上に残された)、濾過ケーキを CH₂Cl₂(10 mL) で洗浄し、もっと多くの物質が析出するまで母液を冷却した。もう一度、固体分を濾過によって除去した。得られた母液を粘稠なシロップまで濃縮し、激しく攪拌しながらヘプタン(約 150 mL)を添加することによっ

て生成物を析出させた。懸濁液を氷中で冷却し、生成物を濾過によって単離して、赤褐色の固体を0.10g(13%)生成した。

【0038】

例4(本発明)

例4は、使用塩基が Cs_2CO_3 である以外は例3と同一の条件を使用する。50mLのフラスコに、キナクリドン(0.5g, 1.59ミリモル, 1当量)、銅(104mg, 1.59ミリモル, 1当量)、ヨウ化銅(I)(60mg, 20モル%)及び Cs_2CO_3 (1.29g, 3.98ミリモル, 2.5当量)を装入し、次いでヨードベンゼン3mL(約11当量、過剰)を添加した。得られた混合物を140~150で2日間攪拌した。冷却した反応混合物に塩化メチレン約50mLを添加し、無機固体分及びほとんどの出発原料を濾過によって単離した。母液を容量約25mLに濃縮し、シリカゲルプラグに通して出発原料を除去した($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{EtOAc} / 95 : 5$)。出発原料のみを含む分画を濃縮して、生成物を約5%だけ得た。しかし、他の分画のほとんども同様に生成物を含み、それは合計すると更に5~10%であることがTLCによって推測された。

10

【0039】

比較例1

キナクリドン(0.5g, 1.58ミリモル, 1当量)、銅(0.10g, 1.58ミリモル, 1当量)、ヨウ化銅(I)(60mg, 20モル%)、 K_2CO_3 (0.43g, 3.16ミリモル, 2当量)及びヨードベンゼン(1mL, 5.6当量)を250mLのフラスコ中でN-メチルピロリドン100mLとで合した。反応を室温で1日攪拌した。反応は生成物を生成しなかったことがTLCによって示された。

20

【0040】

比較例2

キナクリドン出発原料(0.20g, 0.63ミリモル, 1当量)、銅(21mg, 0.32ミリモル, 0.5当量)及びトリフェニルビスマスジアセテート(0.774g, 1.33ミリモル, 2.1当量)を250mLの丸底フラスコ中で合した。四塩化炭素(90mL)を添加し、得られた懸濁液を4時間加熱還流及び攪拌した。反応の進行をTLCによって確認し、生成物が全く検出されな場合には溶解性を促進するために補助溶媒としてNMPを添加した。得られた混合物を一晩加熱還流した。TLCは、目的生成物が得られなかつことを示した。

30

【0041】

パラジウムを用いて目的生成物を得るためにいくつかの試みを行ったが、選択した条件及び材料は有効ではなく、条件及び材料を正しく選択すれば望ましい結果が得られることが推測される。

【0042】

これらの結果は、試験した本発明のサンプルに関しては収率が10~42%であったのに対し、比較例は測定可能な生成物を生成できなかつことを示している。金属、溶媒、塩基及び温度の変動が収率に影響を及ぼすと考えられた。ハロアリール化合物以外のフェニル化剤、例えば、トリフェニルビスマスの使用では生成物は形成されなかつ(比較例2)。アリール化剤としてヨードベンゼンをほぼ等しい当量で用い且つ極めて弱い塩基を用いて室温で行う場合にも(比較例1)、生成物は形成されなかつ。温度が出発原料の溶解を助け且つ反応を促進すると考えられる。比較的高温(140~160)でカップリングされた配位子、特に2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンを使用すると、生成物が最も多く生成された(本発明の例1及び2)。過剰のヨードベンゼン及び高濃度の反応体は反応を促進すると考えられる。

40

【0043】

本明細書中において参照した特許及び他の刊行物の全内容を参照することによってここに取り入れる。本発明を、特にそのいくつかの好ましい実施態様に関して詳述したが、本発明の範囲内において変形及び変更が可能なことは言うまでもない。

【0044】

50

以下に本発明の具体的な態様を列挙する。

- 1 . N , N ' - 非置換キナクリドン化合物を、金属又は金属化合物の存在下に、ハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN , N ' - ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなるN , N ' - ジアリールキナクリドン化合物の生成方法。
- 2 . 前記金属又は金属化合物が遷移金属を含む態様 1 に記載の方法。
- 3 . 前記金属又は金属化合物が銅又はパラジウムを含む態様 1 に記載の方法。
- 4 . 前記金属又は金属化合物が銅を含む態様 1 に記載の方法。
- 5 . 前記金属が、Cu I、Cu Cl、Cu₂O、二酢酸パラジウム、トリス(ジベンジリジンアセトン)ジパラジウム、ビス(トリフェニルホスфин)パラジウムジクロリド及びテトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウムからなる群から選ばれた金属化合物である態様 1 に記載の方法。 10
- 6 . 前記金属化合物がCu Iを含む態様 1 に記載の方法。
- 7 . 前記反応を添加溶媒なしで実施する態様 1 に記載の方法。
- 8 . 前記反応を非プロトン性溶媒の存在下に実施する態様 1 に記載の方法。
- 9 . 前記溶媒がトルエン、キシレン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン及びジクロロベンゼンから選ばれる態様 1 に記載の方法。 20
- 10 . 前記ハロアリール化合物がプロモアリール又はヨードアリール化合物である態様 1 に記載の方法。
- 11 . 前記ハロアリール化合物がヨードアリール化合物である態様 1 に記載の方法。
- 12 . 前記反応を塩基の存在下に行う態様 1 に記載の方法。
- 13 . 前記塩基が解離性塩基である態様 1 に記載の方法。
- 14 . 前記塩基が炭酸塩又は磷酸塩である態様 1 に記載の方法。
- 15 . 前記塩基がアルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコキシドである態様 1 に記載の方法。 30
- 16 . 前記反応を配位子の存在下に行う態様 1 に記載の方法。
- 17 . 前記配位子が - ケトカルボニル化合物である態様 1 に記載の方法。
- 18 . 前記配位子がジアルキル - ケトカルボニル化合物である態様 1 に記載の方法。
- 19 . 前記配位子がジ - t e r t - ブチル - ケトカルボニル化合物である態様 1 に記載の方法。 30
- 20 . 前記配位子が、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルヘプタン - 3 , 5 - ジオン、1 , 1 0 - フェナントロリン、1 , 2 - トランス - シクロヘキシリジアミン、トリ(tert - ブチル)ホスфин、トリシクロヘキシリホスфин、トリフェニルホスфин、イミダゾリウム配位子、2 - ジシクロヘキシリホスフィノビフェニル及び2 - ジシクロヘキシリホスフィノ - 2 ' - (N , N - ジメチルアミノ)ビフェニルからなる群から選ばれる態様 1 に記載の方法。
- 21 . 前記N , N ' - ジアリールキナクリドン化合物がN , N ' - ジフェニルキナクリドン化合物である態様 1 に記載の方法。 40
- 22 . 前記ハロアリール化合物が更に置換されていない態様 1 に記載の方法。
- 23 . 前記ハロアリール化合物が、同位置の対応するメチル基よりも少なくとも0 . 05 又はそれ以上プラスであるハメット(Hammett)の定数を有する基で置換されている態様 1 に記載の方法。
- 24 . 置換される基が、ハロゲン、アリール、芳香族複素環及び縮合芳香環もしくは縮合複素環式芳香環からなる群から選ばれる態様 2 に記載の方法。
- 25 . 前記反応を少なくとも20 の温度において実施する態様 1 に記載の方法。
- 26 . 前記反応を少なくとも140 の温度において実施する態様 1 に記載の方法。
- 27 . 前記ハロアリール化合物がハロフェニル化合物である態様 1 に記載の方法。
- 28 . N , N ' - 非置換キナクリドン化合物のベンゼン環及びハロアリール化合物が非置換であるか、又は対応するメチル基よりも少なくとも0 . 05 又はそれ以上プラスである 50

ハメット (Hammett) の定数を有する基でのみ置換されている態様 1 に記載の方法。

29. 置換される基がハロゲン、アリール、芳香族複素環及び縮合芳香環もしくは縮合複素環式芳香環からなる群から選ばれる態様 28 に記載の方法。

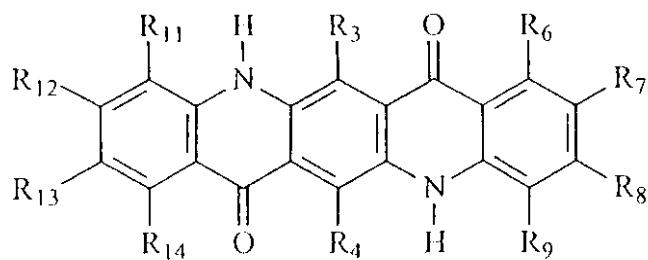
30. 置換される基がフェニル、ビフェニル及びナフチル基からなる群から選ばれる態様 29 に記載の方法。

31. 式 1 :

【0045】

【化 7】

10



1

20

【0046】

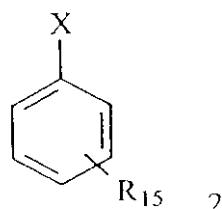
[式中、R₃ 及び R₄ は、水素、アルキル、アリール、アルコキシ、フッ素、塩素、ニトロ又はシアノ基であることができ； R₆ ~ R₁₄ は、例えば水素； 塩素もしくはフッ素のようなハロゲン； ニトロ； シアノ； カルボキシリル； あるいは更に置換ができる基、例えば分枝鎖もしくは直鎖を含むアルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリール、例えばフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ナフチル、アリールオキシ、例えばフェノキシ、トリルオキシ、カルボンアミド、例えばアセトアミド、ベンズアミド、アシル、例えばアセチル、フェノキシカルボニル、スルホニル、例えばメチルスルホニル、フェノキシスルホニル、アシルオキシ、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、N-置換カルバモイル、N-置換スルファモイル、複素環式オキシ基又は複素環式チオ基であることができ； 化合物 1 の複素環窒素原子は水素原子以外の置換基を持たない]

の N, N' - 非置換キナクリドン化合物を金属又は金属化合物の存在下に式 2 :

【0047】

【化 8】

30



40

【0048】

[式中、X はハロゲン原子を表し、使用する R₁₅ は特定の用途に望ましい特性を達成するため当業者が選ぶことができ、例えば R₆ ~ R₁₄ に関して広く記載したのと同一の置換基が挙げられる]

50

のハロアリール化合物と反応させることによってN及びN'位をアリール化して、対応するN,N'-ジアリールキナクリドン化合物を生成せしめる工程を含んでなるN,N'-ジアリールキナクリドン化合物の生成方法。

32. R₃及びR₄が水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、フェニルであることができ、且つR₆～R₁₄が水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、フェニル、ニトロ、トリフルオロメチル、シクロヘキシリ又はシアノ基であることができる態様31に記載の方法。

33. R₆及びR₇もしくはR₈及びR₇もしくはR₈及びR₉、又はR₁₂及びR₁₃もしくはR₁₁及びR₁₂もしくはR₁₃及びR₁₄のうち1つ又はそれ以上が、縮合ベンゼン環、シクロヘキシリ環もしくはベンゾオキサゾール環を生成できる態様31に記載の方法。

34. 室素反応部位に隣接した置換基が水素であり、あるいはR₄及びR₉の少なくとも一方及びR₁₁及びR₃の少なくとも一方が水素である態様31に記載の方法。

35. Xがヨウ素又は臭素である態様31に記載の方法。

36. R₁₅が水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、フェニル、ニトロ、トリフルオロメチル、シクロヘキシリ、シアノであることができる態様31に記載の方法。

37. R₁₅が親ベンゼン環との融合環ができる態様31に記載の方法。

38. R₁₅が水素、メチル、エチル、シクロヘキシリ、フェニル、メトキシ又はエトキシであることができる態様31に記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 レリア コシムベスキュ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14616, ロチェスター, コー マー レーン 89

F ターム(参考) 4C050 AA01 AA07 AA08 BB07 CC07 DD10 EE02 FF05 GG03 HH01