



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 532 T2** 2007.01.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 405 842 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 532.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 022 304.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 209/10** (2006.01)
C07C 211/56 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002291282 **03.10.2002** **JP**

2003328076 **19.09.2003** **JP**

(73) Patentinhaber:

Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

TBK-Patent, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Ogaki, Harunobu, Tokyo, JP; Tanaka, Takakazu, Tokyo, JP; Takaya, Itaru, Tokyo, JP; Ishiduka, Yuka, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von einer halogenierten aromatischen Aminoverbindung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren für die Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung.

Verwandter Stand der Technik

[0002] Halogenierte aromatische Aminverbindungen sind nützliche Verbindungen als Zwischenprodukte von Pharmazeutika und landwirtschaftlichen Chemikalien, Zwischenprodukte von färbenden Substanzen, wie etwa organischen Farbstoffen und Pigmenten, und ebenfalls als Zwischenprodukte von organischen elektrolumineszenten Materialien und Zwischenprodukten von lichtempfindlichen Materialien oder organischen leitfähigen Materialien von organischen lichtempfindlichen Elementen in der Elektrophotographie.

[0003] Bei der Synthese halogener aromatischer Aminverbindungen durch herkömmliche Verfahren wurden sie zum Beispiel im Fall von Aminobiphenylverbindungen durch die Reaktion synthetisiert, in welchem eine Aminobiphenylverbindung direkt halogeniert wird, oder durch die Ullmann-Reaktion, in welcher eine dihalogenierte Biphenylverbindung und eine Aminverbindung auf eine hohe Temperatur in der Anwesenheit eines Kupferreagenz erwärmt werden (DAIYUHKI KAGAKU (Grand Organic Chemistry), Vol. 16, 52(1959), Asakura Shoten; YUHKIKAGAKU KOZA (Organic-Chemistry Course) 3, 66 (1983). Jedoch ist bei der Reaktion in welcher eine Aminobiphenylverbindung direkt halogeniert wird, ein in der Halogen-Substitutionsposition unterschiedliches Isomer vorhanden, und folglich kann die erwünschte Verbindung nicht effizient erhalten werden. Ebenso hat bei der Ullmann-Reaktion die Reaktion keine Selektivität und folglich kann nicht nur die erwünschte halogenierte Biphenylverbindung sondern gleichzeitig ebenfalls eine Diaminobiphenylverbindung erzeugt werden, die es unmöglich macht, die erwünschte Verbindung effizient zu erhalten. Demgemäss war es erwünscht, ein Verfahren für die effiziente Herstellung halogener aromatischer Aminverbindungen zur Verfügung zu stellen.

[0004] Jüngst wurde ebenfalls über ein von Buchwald oder Hartwig et al. entwickeltes Verfahren berichtet, in welchem eine Arylhalidverbindung und eine Aminverbindung miteinander in der Anwesenheit eines Palladiumkatalysators reagieren, um effizient eine Arylaminverbindung zu synthetisieren (Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 21, p. 3609, 1995; J. Am. Chem.

[0005] Soc., Vol. 120, p. 9772, 1998; J. Or. Chem., 61, p. 1133, 1996). Synthesen, in welchen diese Reaktion bei den Synthesen von dihalogenierten Biphenylverbindung genutzt wird, werden in den japanischen Patentanmeldungen Offenlegungsschriften Nr. 11-2349 und Nr. 11-322679 offenbart. In jeder davon werden jedoch alle Halogenreste einer dihalogenierten Biphenylverbindung aminiert und es wird kein Beispiel einer Synthese von halogenierten Aminobiphenylverbindungen gezeigt.

[0006] US-Patent-Nr. 6,034,206 ist auf ein Verfahren für die Herstellung von Polyarylaminen gerichtet, wobei die Aminierungsreaktion in der Anwesenheit eines Katalysators bestehend aus einem Trialkylphosphin und/oder einem Arylphosphin und einer Palladiumverbindung abläuft.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer spezifisch halogenierten aromatischen Aminverbindung mit hoher Selektivität und einer hohen Ausbeute zur Verfügung zu stellen.

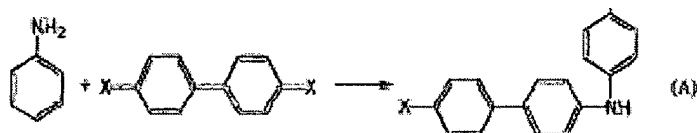
[0008] Die Erfinder führten ausgiebige Studien durch, um die vorhergehende Aufgabe zu lösen. Als Ergebnis haben sie die vorliegende Erfindung gemacht.

[0009] Die vorliegende Erfindung ist ein nach Anspruch 1 definiertes Verfahren für die Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

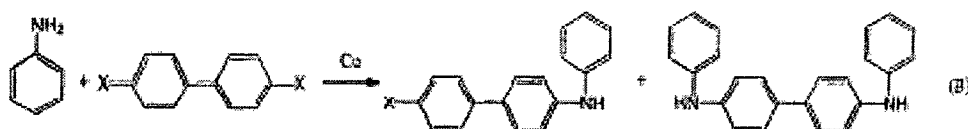
[0010] Dort wo die halogenierte Biphenylverbindung durch das Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfin-

ung synthetisiert wird, wird die erwünschte Verbindung selektiv erhalten, wie durch das folgende Reaktionsschema (A) gezeigt:



wobei X ein Iodatome, ein Bromatom oder ein Chloratom darstellt.

[0011] Dort jedoch, wo die Verbindung durch das Ullmann-Verfahren synthetisiert wird, wird nicht nur das erwünschte Produkt erhalten, sondern ebenfalls ein Produkt, welches an beiden Seiten des Biphenyls aminiert ist wird als ein Nebenprodukt erhalten, wie durch das folgende Reaktionsschema (B) gezeigt:

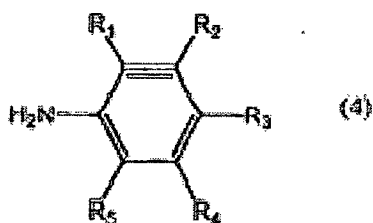


[0012] Der Grund, warum ein derartiges Produkt, bei dem beide Seiten des Biphenyls aminiert wurden erhalten wird, ist nicht im Detail untersucht worden und es wird angenommen, dass dies aufgrund der Tatsache so ist, dass die Ullmann-Reaktion eine hohe Temperatur (etwa 200°C) erfordert, und dies zu einer geringen Selektivität der Reaktion führt.

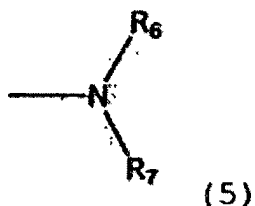
[0013] Dort wo die halogenierte Aminobiphenylverbindung durch das durch Buchwald oder Hartwig et al. entwickelte Verfahren synthetisiert wird, in welchem eine Arylaminverbindung in der Anwesenheit eines Palladiumkatalysators unter Verwendung von Tri-tert-butylphosphin synthetisiert wird, offenbart in den japanischen Patentanmeldungen Offenlegungsschriften Nr. 11-21349 und Nr. 11-322679, wird nicht nur das erwünschte Produkt erhalten, sondern wird ebenfalls ein Produkt bei denen beide Seiten des Biphenyls aminiert wurden als ein Nebenprodukt erhalten. Der Grund dafür wurde nicht im Detail herausgefunden, und es wurde angenommen, dass aufgrund der Tatsache, dass der Palladiumkatalysator und ein metallischer Katalysator gebildet aus den Triterbutylphosphin eine so hohe Reaktivität hat, dass die Selektivität der Reaktion vermindert wird, so dass das Produkt, bei dem beide Seiten des Biphenyls aminiert wurde, erhalten wird.

[0014] In der vorliegenden Erfindung reagiert die durch Formel (1) dargestellte aromatische Aminverbindung mit der durch die Formel (2) dargestellten dihalogenierten aromatischen Verbindung in der Anwesenheit von i) einem metallischen Katalysator mit einem Phosphor-haltigen Liganden mit wenigstens einer zyklischen Kohlenwasserstoffverbindung und ii) einer basischen Verbindung in einen nicht reaktiven Lösungsmittel, um die durch die Formel (3) dargestellte halogenierte aromatische Aminverbindung zu erzeugen. Die hohe Selektivität, die durch dieses Verfahren hervorgebracht wird, wurde nicht im Einzelnen aufgeklärt, aber die folgenden Gründe können dafür angegeben werden. In dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erfordert die Reaktion keine zu hohen Temperaturen wie die in dem Ullmann-Verfahren erforderlichen, und folglich senkt dies nicht die Selektivität der Reaktion. Ebenfalls erfordert das durch Buchwald oder Hartwig et al. entwickelte Syntheseverfahren einen Liganden, welcher elektrische Ladungen in den metallischen Katalysator speist. Auf diese Weise ist der Fluss der elektrischen Ladungen aus dem Liganden in das Metall so groß, dass der metallische Katalysator elektrische Ladungen in einer hohen Dichte haben kann, worauf die oxidative Additionsreaktion einer aromatischen Kohlenstoff/Halogenbindung an das Metall, welches dem ersten Schritt eines Katalysationszyklus entspricht, unterdrückt wird, wenn eine Elektronen abgebende Gruppe an der aromatischen Gruppe vorhanden ist, wie angenommen wird. Es wird in Betracht gezogen, dass in dem Stadium, in dem das Halogenatom an einer Seite der dihalogenierten aromatischen Verbindung aminiert wurde, die Dichte der elektrischen Ladungen zwischen dem anderen Halogen und dem Kohlenstoff so hoch ist, dass die Halogenatome an beiden Seiten daran gehindert werden, zusammen aminiert zu werden, und eine Selektivität hervorgebracht wird, so dass nur das Halogenatom an einer Seite aminiert wird. Es wird jedoch in Betracht gezogen, dass dort wo ein Trialkylphosphin, in welchem alle Wasserstoffatome an dem Phosphat mit Alkylgruppen substituiert wurden, als ein Ligand des metallischen Katalysators verwendet wird, der Fluss der elektrischen Ladung in das zentrale Metall so groß ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, dass sie eine Verringerung der Selektivität verursacht.

[0015] In der vorliegenden Erfindung kann die durch Formel (1) dargestellte aromatische Verbindung bevorzugt eine durch die folgende Formel (4) dargestellte aromatische Aminverbindung sein:

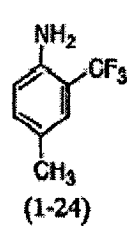
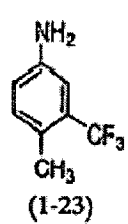
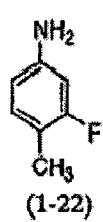
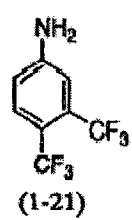
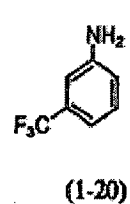
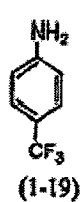
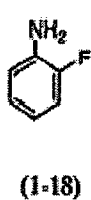
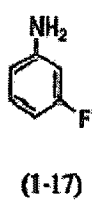
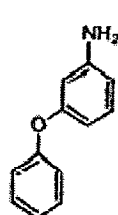
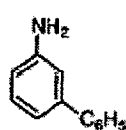
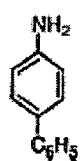
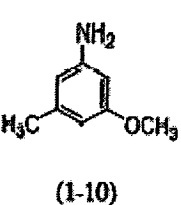
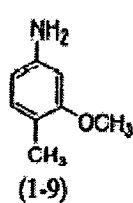
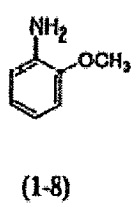
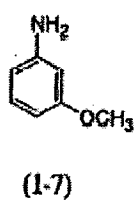
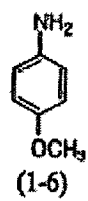
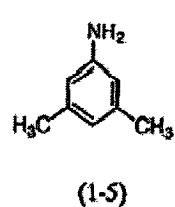
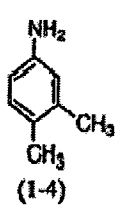
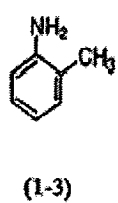
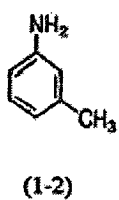


wobei R_1 bis R_5 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylethergruppe, ein Fluoratom, eine Alkylfluoridgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylthioethergruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Pyridylgruppe oder eine durch die folgende Formel (5) dargestellte Gruppe darstellen:



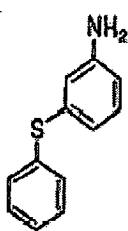
wobei R_6 und R_7 jeweils unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellen.

[0016] Spezifische strukturelle Beispiele der durch Formel (1) dargestellten Aminverbindung in der vorliegenden Erfindung sind im Folgenden gezeigt, aber nicht besonders auf diese Strukturen begrenzt.





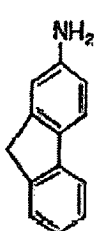
(1-26)



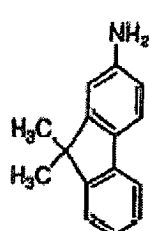
(1-27)



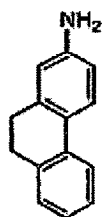
(1-28)



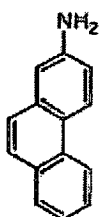
(1-29)



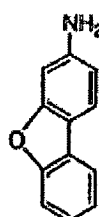
(1-30)



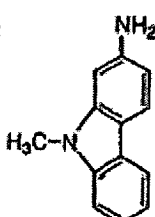
(1-31)



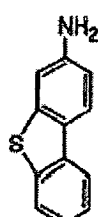
(1-32)



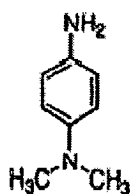
(1-33)



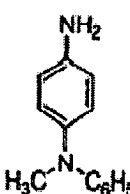
(1-34)



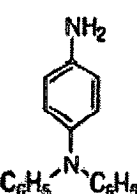
(1-35)



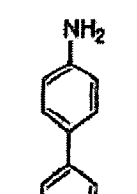
(1-36)



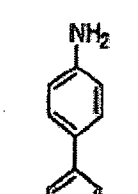
(1-37)



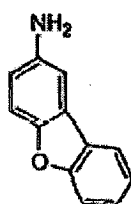
(1-38)



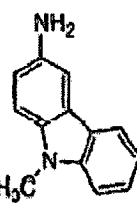
(1-39)



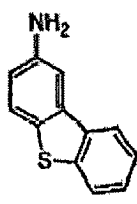
(1-40)



(1-41)

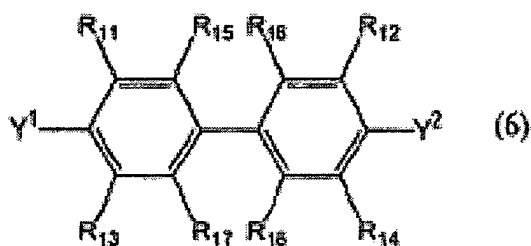


(1-42)



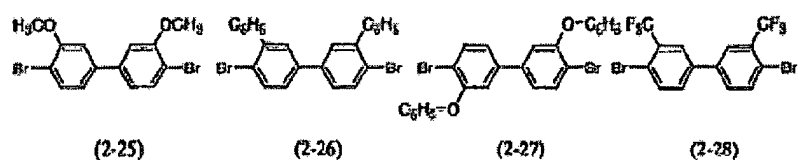
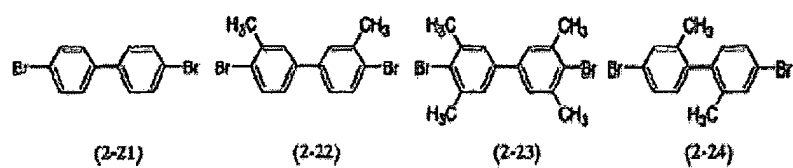
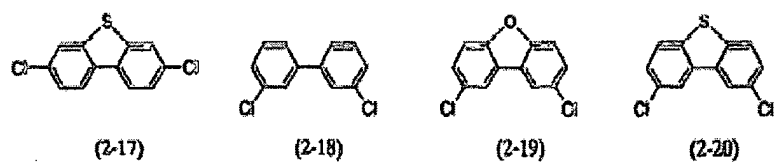
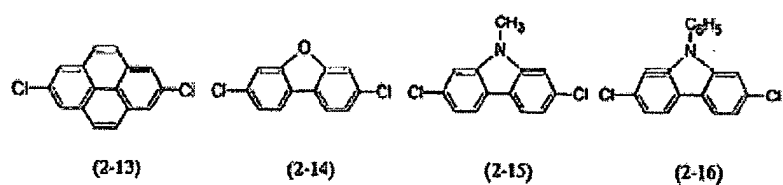
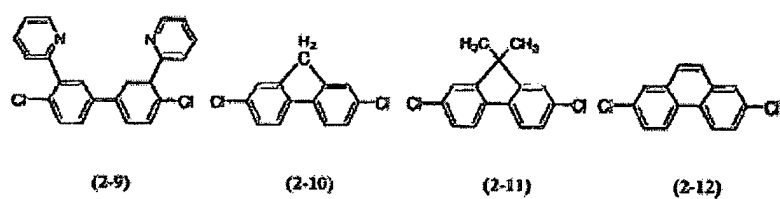
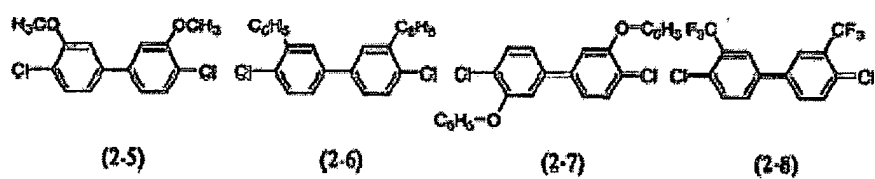
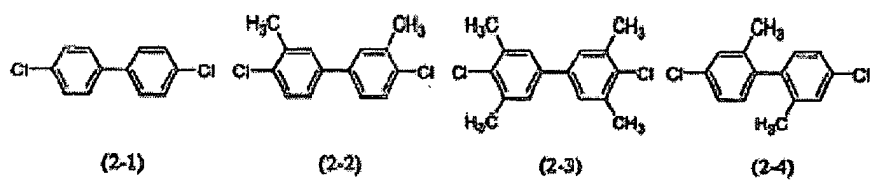
(1-43)

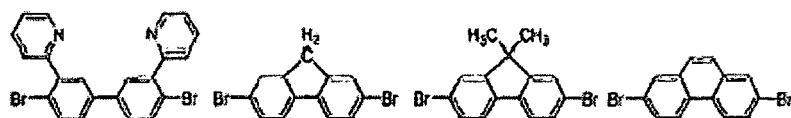
[0017] In der vorliegenden Erfindung kann die durch die Formel (2) dargestellte dihalogenierte aromatische Verbindung bevorzugt eine durch die folgende Formel (6) dargestellte dihalogenierte aromatische Verbindung sein:



wobei R_{11} bis R_{18} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylethergruppe, eine Alkylfluoridgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylthioethergruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Pyridylgruppe darstellen; R_{15} und R_{16} , und R_{17} und R_{18} können entsprechend unabhängig über ein Kohlenstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylidengruppe, ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom verbunden sein, um eine kondensierte polyzyklische Struktur oder eine heterozyklische Struktur zu bilden; und Y^1 und Y^2 können jeweils unabhängig ein Iodatom, ein Bromatom oder ein Chloratom darstellen. Die Y^1 und Y^2 in Formel (2) können ebenfalls bevorzugt ein Bromatom sein.

[0018] Spezifische strukturelle Beispiele der durch die Formel (2) dargestellten dihalogenierten aromatischen Verbindung in der vorliegenden Erfindung sind im Folgenden gezeigt, aber nicht besonders auf diese beschränkt.



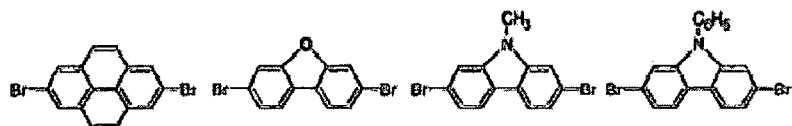


(2-29)

(2-30)

(2-31)

(2-32)

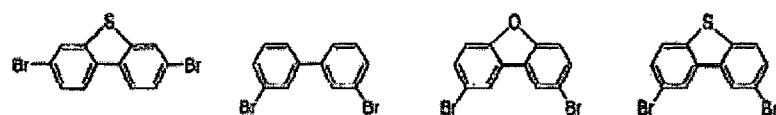


(2-33)

(2-34)

(2-35)

(2-36)

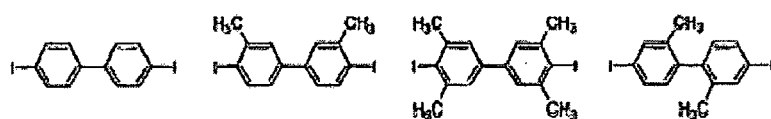


(2-37)

(2-38)

(2-39)

(2-40)

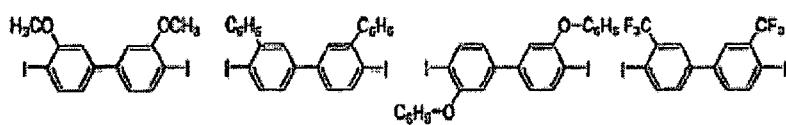


(2-41)

(2-42)

(2-43)

(2-44)

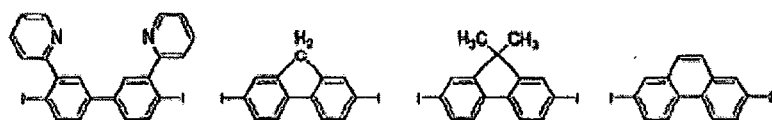


(2-45)

(2-46)

(2-47)

(2-48)

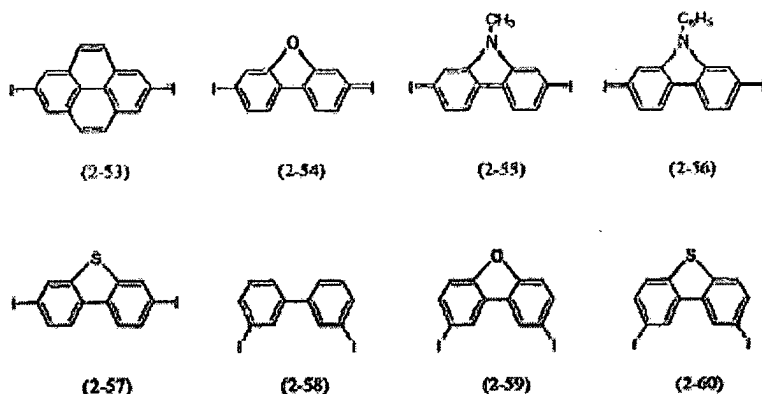


(2-49)

(2-50)

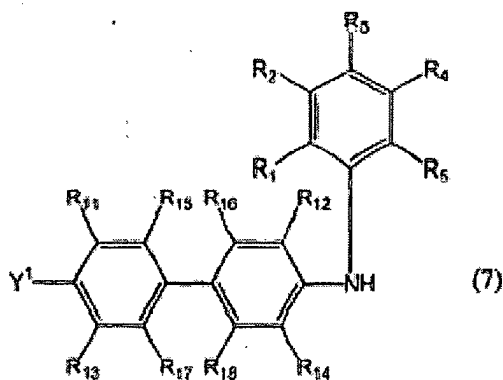
(2-51)

(2-52)



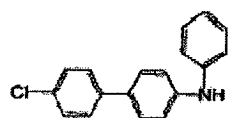
[0019] Die durch die Formel (2) dargestellte dihalogenierte aromatische Verbindung kann bevorzugt in einer Menge von dem einfachen bis 1,2-fachen der Anzahl der Mole auf der Grundlage der aromatischen Aminverbindung dargestellt durch Formel (1) verwendet werden. Sie kann bevorzugt in einer Menge von dem 1,0-fachen bis 1,1-fachen auf der Grundlage der durch die Formel (1) dargestellten aromatischen Aminverbindung sein.

[0020] In der vorliegenden Erfindung kann die durch die Formel (3) dargestellte halogenierte aromatische Aminverbindung bevorzugt eine durch die Formel (7) dargestellte halogenierte aromatische Aminverbindung sein:

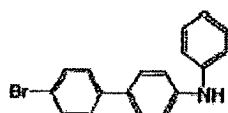


wobei R₁ bis R₅, R₁₁ bis R₁₈ und Y¹ wie vorher definiert sind.

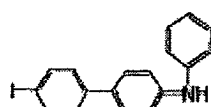
[0021] Spezifische strukturelle Beispiele der durch die Formel (3) dargestellten halogenierten aromatischen Aminverbindung in der vorliegenden Erfindung sind im Folgenden gezeigt, aber nicht besonders auf diese beschränkt.



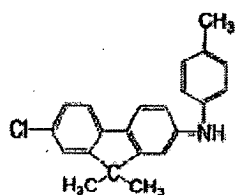
(3-1)



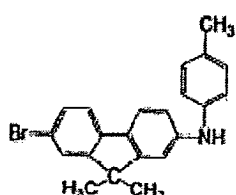
(3-2)



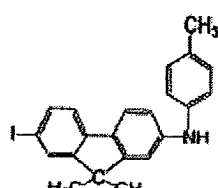
(3-3)



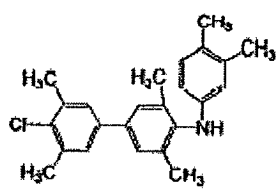
(3-4)



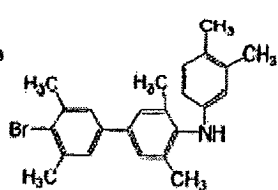
(3-5)



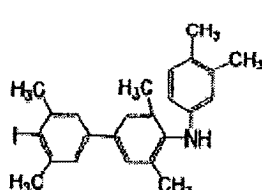
(3-6)



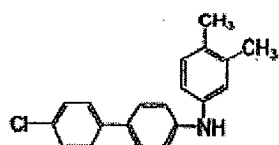
(3-7)



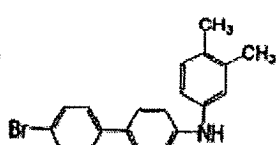
(3-8)



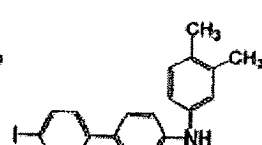
(3-9)



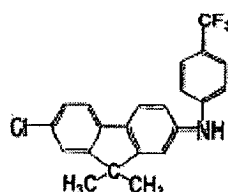
(3-10)



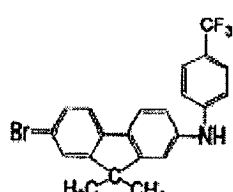
(3-11)



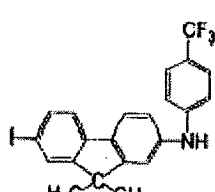
(3-12)



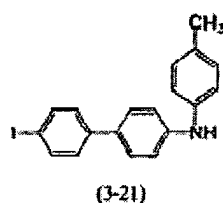
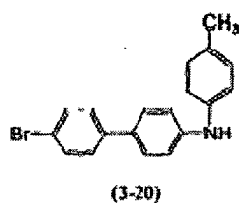
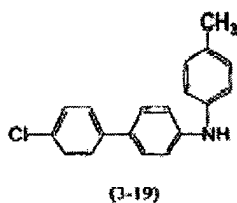
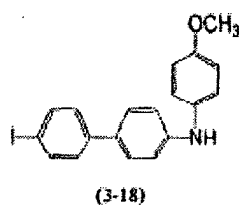
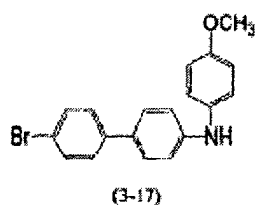
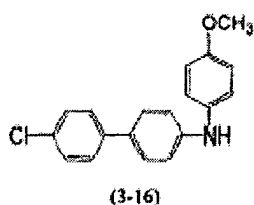
(3-13)



(3-14)



(3-15)

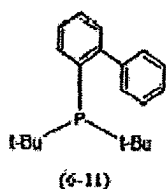
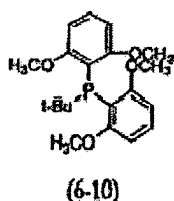


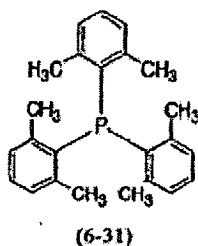
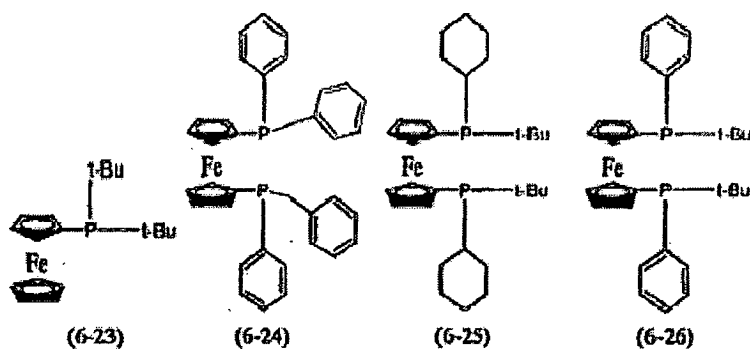
[0022] Der metallische Katalysator in der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt ein Palladiumkomplex sein, dessen das Zentrum bildende Metallatom aus Palladium gebildet wird, oder ein Nickelkomplex, dessen das Zentrum bildende Metallatom aus Nickel gebildet wird. Er kann bevorzugter ein Palladiumkomplex sein, der durch Palladium gebildet wird.

[0023] Der metallische Katalysator, welcher auf die Synthesereaktion wirkt kann entweder ein Fall sein, in welchem er bereits aus einem phosphorhaltigen Liganden und einem Metall außerhalb des Reaktionssystems gebildet wird oder ein Fall sein, in welchem der metallische Katalysator mit katalytischer Wirkung durch Erzeugung einer metallischen Verbindung und eines phosphorhaltigen Liganden erzeugt wird, die zusammen innerhalb des Reaktionssystems vorhanden sind. In dem letzteren Fall kann die metallische Verbindung bevorzugt eine Palladiumverbindung oder eine Nickelverbindung sein, und kann bevorzugter eine Palladiumverbindung oder eine Nickelverbindung sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{Aca})_2$, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{Cl}$, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{PdCl}_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, PdCl_2 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{Aca})_2$, $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Ni}(\text{NO}_2)\text{Cl}$, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NiCl}_2$, $\text{Ni}_2(\text{dba})_3$ und NiCl_2 .

[0024] Der metallische Katalysator kann in einer Menge verwendet werden, ist aber nicht darauf begrenzt, von 0,0001 bis 0,1 Mol-% in Bezug auf das Gewicht des metallischen Katalysators, und bevorzugter von 0,002 bis 0,08 Mol-% in Bezug auf das Gewicht des metallischen Katalysators, auf der Grundlage der durch die Formel (1) dargestellten aromatischen Aminverbindung.

[0025] Die phosphorhaltigen Liganden werden im Folgenden gezeigt. Im Folgenden stellt „t-Bu“ in den strukturellen Beispielen tert-Butyl dar.





[0026] Hinsichtlich der Menge, in welcher die Phosphorverbindung verwendet wird, kann sie, aber ist nicht darauf beschränkt, 0,5-fache bis 10-fache Molanzahl auf der Grundlage des Metalls im Katalysator und bevorzugter die 0,8-fache bis 5-fache Molanzahl auf der Grundlage des Metalls in dem Katalysator sein.

[0027] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete basische Verbindung kann bevorzugt eine basische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Alkalimetallalkoxide, einem Erdalkalimetallalkoxid, Kaliumcarbonat und Kaliumtertiärphosphat sein. Als Beispiele des Alkalimetallalkoxids kann sie Lithiummethoxid, Natriummethoxid, Kaliummethoxid, Lithiummethoxid, Natriummethoxid, Kaliummethoxid, Lithiumisopropoxid, Natriumisopropoxid, Kaliumisopropoxid, Lithiumtertbutoxid, Natriumtertbutoxid und Kaliumtertbutoxid enthalten. Als Beispiele des Erdalkalimetallalkoxids kann sie Magnesiumdi(methoxid), Magnesiumdi(ethoxid), Magnesiumdi(isopropoxid) und Magnesiumdi(kalium-tert-butoxid) enthalten.

[0028] Als das in der vorliegenden Erfindung verwendete Lösungsmittel gibt es keine besondere Beschränkungen so lange es ein nicht-reaktives Lösungsmittel ist, das nicht an der erfindungsgemäßen Reaktion teilnimmt, etwa ein Halogenlösungsmittel. Es kann bevorzugt ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie etwa Benzol, Toluol oder Xylol, oder ein Lösungsmittel vom Ethertyp sein, wie etwa Monoglyme, Diglyme, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan.

[0029] In der vorliegenden Erfindung kann die erwünschte Verbindung unter Normaldruck in der Luft hergestellt werden. In einigen Fällen kann sie in einer Atmosphäre eines inerten Gases, wie etwa Stickstoff oder Argon hergestellt werden. In weiteren Fällen ist eine Reaktion unter Druck möglich. Zum Zeitpunkt der Herstellung kann die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 50°C und 20°C durchgeführt werden. Vom Standpunkt der Selektivität kann sie bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C durchgeführt werden. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der Art und der Menge der bei der Herstellung verwendeten Ausgangsmaterialien, der Art und Menge des verwendeten metallischen Katalysators, der Art und Menge des verwendeten phosphorhaltigen Liganden, der Art und Menge der verwendeten basischen Verbindung, der Art des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur differieren. So kann der Bereich von wenigen Minuten bis 120 Stunden ausgewählt werden. Vom Standpunkt der Selektivität ist es bevorzugt, dass die Reaktionszeit so kurz wie möglich ist.

[0030] Nachdem die Reaktion abgeschlossen wurde, kann das Reaktionsprodukt durch ein herkömmliches Verfahren behandelt werden, um die erwünschte Verbindung zu erhalten.

[0031] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden durch die angegebenen Beispiele beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist keineswegs auf diese beschränkt.

Beispiel 1

[0032] In einem Dreihalskolben mit 200 ml Innenvolumen und ausgestattet mit einem Kondensator von Dimroth-Typ, einem Thermometer und einer Rührvorrichtung, wurden als eine aromatische Aminverbindung 4,65 g (0,05 mol) Anilin, dargestellt durch die vorhergehende Formel (1-25), als eine dihalogenierte aromatische Verbindung 15,6 g (0,05 mol) 1-Brom-4-(4-bromphenyl)benzol, dargestellt durch die vorhergehende Formel (2-21), als eine in einem metallischen Katalysator verwendete metallische Verbindung 20,112 g (0,0005 mol) Pd(OAc)₂, als ein phosphorhaltiger Ligand 0,60 g (das Vierfache der Molanzahl auf der Grundlage des Metalls) der durch die Formel (6-11) dargestellten Verbindung als eine basische Verbindung 5,6 g (0,07 mol) Natrium-tert-butoxide, als ein interner Standard 100 mg Terphenyl und als ein Lösungsmittel 90 ml Toluol gegeben. Danach wurden diese in einem Ölbad auf eine Temperatur erwärmt, in welchem das Toluol kontinuierlich refluxierte und dann für 3 Stunden verrührt, um die Reaktion durchzuführen. Danach wurde zugelassen, dass die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur abkühlt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und die organische Schicht wurde quantitativ durch Gaschromatographie (HP6890, hergestellt durch Hewlett Packard Co.) analysiert, um die Ausbeute der in der Tabelle 1 gezeigten, erwünschten halogenierten aromatischen Aminverbindung zu messen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2 & 3

[0033] In Beispiel 1 wurden die aromatische Aminverbindung, die dihalogenierte aromatische Verbindung, die in einem metallischen Katalysator verwendete metallische Verbindung und der phosphorhaltige Ligand wie in der Tabelle 1 gezeigt, geändert, um eine Reaktion und eine quantitative Analyse zur Messung der Ausbeute der in der Tabelle 1 gezeigten, erwünschten halogenierten aromatischen Aminverbindung durchzuführen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 4 bis 6

[0034] In Beispiel 1 wurden die aromatische Aminverbindung, die dihalogenierte aromatische Verbindung, die in einem Katalysator verwendete metallische Verbindung und der phosphorhaltige Ligand wie in Tabelle 1 gezeigt, geändert, und das Lösungsmittel wurde zu 1,4-Dioxan geändert, um eine Reaktion und quantitative Analyse zur Messung der Ausbeute der in der Tabelle 1 gezeigten, erwünschten halogenierten aromatischen Aminverbindung durchzuführen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 7 & 8

[0035] In Beispiel 1 wurden die aromatische Aminverbindung, die dihalogenierte aromatische Verbindung, die in einem metallischen Katalysator verwendete metallische Verbindung und der phosphorhaltige Ligand wie in Tabelle 1 geändert, und das Lösungsmittel wurde zu Diglyme geändert, um eine Reaktion und eine quantitative Analyse zur Messung der Ausbeute der in der Tabelle 1 gezeigten erwünschten halogenierten aromatischen Aminverbindung durchzuführen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0036] In einen Dreihalskolben mit 200 ml Innenvolumen und ausgestattet mit einem Kondensator, einem Thermometer und einer Rührvorrichtung, wurde als eine aromatische Aminverbindung 4,65 g (0,05 mol) Anilin, dargestellt durch die vorhergehende Formel (1-25), als eine dihalogenierte aromatische Verbindung 20,3 g (0,05 mol) 1-Iod-4-(4-iodphenyl)benzol, dargestellt durch die vorhergehende Formel (2-41), 9,6 g (0,15 mol) Kupferpulver, als ein innerer Standard 100 mg Terphenyl und als Lösungsmittel 90 ml O-Dichlorbenzol gegeben. Danach wurden diese in einem Ölbad auf 200°C erwärmt und dann 6 Stunden gerührt, um eine Reaktion durchzuführen. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die organische Schicht quantitativ durch Gaschromatographie analysiert, um die Ausbeute der in Tabelle 1 gezeigten halogenierten aromatischen Aminverbindungen zu messen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0037] In einem Dreihalskolben mit 200 ml Innenvolumen, ausgestattet mit einem Kondensator von Dimroth-Typ, einen Thermometer und einer Rührvorrichtung, wurde als eine aromatische Aminverbindung 4,65 g (0,05 mol) Anilin, dargestellt durch die vorhergehende Formel (1-25) als eine dihalogenierte aromatische Verbindung 15,6 g (0,05 mol) 1-Brom-4-(4-bromphenyl)benzol, dargestellt durch die vorhergehende Formel (2-21), als eine in einem metallischen Katalysator verwendete metallische Verbindung 20,112 g (0,0005 mol) Pd(OAc) als ein phosphorhaltiger Ligand 0,40 g (das Vierfache der Molanzahl) auf der Grundlage des Metalls) Tri(tert-butyl)phosphine, dargestellt durch die folgende Formel (8) als eine basische Verbindung 5,6 g (0,07 mol) Natrium-tert-butoxid, als ein innerer Standard 100 mg Terphenyl und als ein Lösungsmittel 90 ml Toluol gegeben. Danach wurden diese in einem Ölbad auf eine Temperatur erwärmt, bei der das Toluol kontinuierlich refluxierte und dann für 3 Stunden gerührt, um eine Reaktion durchzuführen. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und die organische Schicht wurde quantitativ durch Gaschromatographie analysiert, um die Ausbeute der in der Tabelle 1 gezeigten, halogenierten aromatischen Aminverbindungen zu messen. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 1 gezeigt.

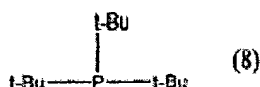


Tabelle 1

Aromatische Amin- verbindung		Dihalo- genierte aromatische Amin- verbindung		Phosphor- haltiger Ligand		Halogenierte aromatische Amin- verbindung		Ausbeute
Beispiel:								
1	1-25	2-21	Pd(OAc) ₂	6-11	Natrium-tert-butoxid	3-2	83%	
2	1-1	2-51	PdCl ₂	6-10	Natrium-tert-butoxid	3-6	74%	
3	1-4	2-23	Pd ₂ (dba) ₃	6-31	Natrium-tert-butoxid	3-8	78%	
4	1-4	2-21	Pd(OAc) ₂	6-24	Natrium-tert-butoxid	3-11	94%	
5	1-19	2-31	PdCl ₂	6-25	Natrium-tert-butoxid	3-14	92%	
6	1-6	2-41	Pd ₃ (dba) ₃	6-23	Natrium-tert-butoxid	3-18	84%	
7	1-4	2-41	NiCl ₂	6-24	Natrium-tert-butoxid	3-12	78%	
8	1-1	2-41	NiCl ₂	6-26	Natrium-tert-butoxid	3-21	72%	
Vergleichsbeispiel:								
1	1-25	2-41	Kupferpulver	-	-	3-3	59%	
2	1-25	2-41	Pd(OAc) ₂	8	Natrium-tert-butoxid	3-2	53%	

5

[0038] In den Beispielen wurde das halogenierte Aminobiphenyl in allen Fällen mit einer guten Ausbeute er-

halten. Jedoch in dem herkömmlichen Fall des Vergleichsbeispiels 1 (Ullmann-Verfahren) oder in dem Fall, wenn Tri(tert-butyl)phosphin als der phosphorhaltige Ligand verwendet wird, hat die Reaktion eine geringe Selektivität, was in einer geringen Ausbeute der erhaltenen Verbindung resultiert.

[0039] Wie vorgeschrieben wurde der Nutzen der vorliegenden Erfindung als ein Verfahren für die Synthese der halogenierten Aminobiphenylverbindung als ein Zwischenprodukt für Pharmazeutika und landwirtschaftliche Chemikalien, als ein Zwischenprodukt von Farbstoffen, wie etwa organische Farbstoffe und Pigmente und ebenfalls als ein Zwischenprodukt von organischen elektrolumineszenten Materialien, und als ein Zwischenprodukt von lichtempfindlichen Materialien oder organisch leitfähigen Materialien von organischen lichtempfindlichen Elementen in der Elektrophotographie demonstriert.

[0040] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, ein Herstellungsverfahren zur Verfügung zu stellen, in welchem die halogenierte aromatische Aminverbindung, welche bisher schwierig herzustellen war, mit einer hohen Selektivität und einer hohen Ausbeute aus der aromatischen Aminverbindung und der dihalogenierten aromatischen Verbindung durch Verwendung von i) des metallischen Katalysators mit einem phosphorhaltigen Liganden mit wenigstens einer zyklischen Kohlenwasserstoffverbindung und ii) der basischen Verbindung herzustellen.

[0041] Ein Verfahren für die Herstellung einer halogenierten aromatischen Verbindung durch Reaktion einer aromatischen Aminverbindung mit einer dihalogenierten aromatischen Verbindung in der Anwesenheit von i) einem metallischen Katalysator mit einem phosphorhaltigen Liganden mit wenigstens einer zyklischen Kohlenwasserstoffgruppe und ii) einer basischen Verbindung in einem nicht reaktiven Lösungsmittel.

Patentansprüche

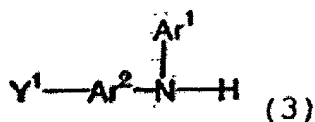
1. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung mit Reaktion einer aromatischen Aminverbindung dargestellt durch die folgende Formel (1):



wobei Ar^1 eine substituierte oder unsubstituierte, einwertige aromatische Kohlenwasserstoffringgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, einwertige aromatische heterozyklische Ringgruppe darstellt; mit einer dihalogenierten aromatischen Verbindung dargestellt durch die folgende Formel (2):



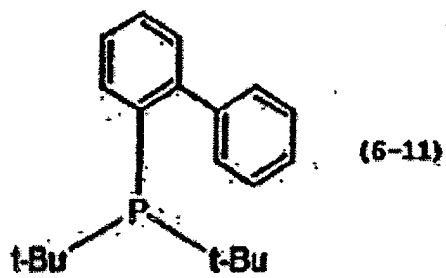
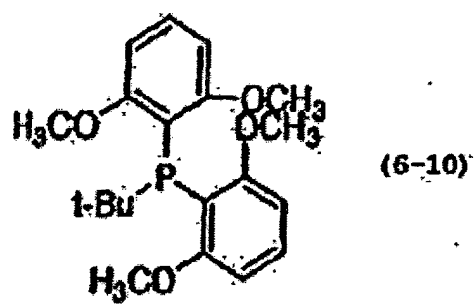
wobei Ar^2 eine substituierte oder unsubstituierte, zweiwertige aromatische Kohlenwasserstoffringgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, zweiwertige aromatische heterozyklische Ringgruppe darstellt, und Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig ein Iodatom, Bromatom oder ein Chloratom darstellen; in der Anwesenheit eines metallischen Katalysators und einer basischen Verbindung in einem nicht-reaktiven Lösungsmittel, um eine halogenierte aromatische Aminverbindung dargestellt durch die folgende Formel (3) zu erhalten:

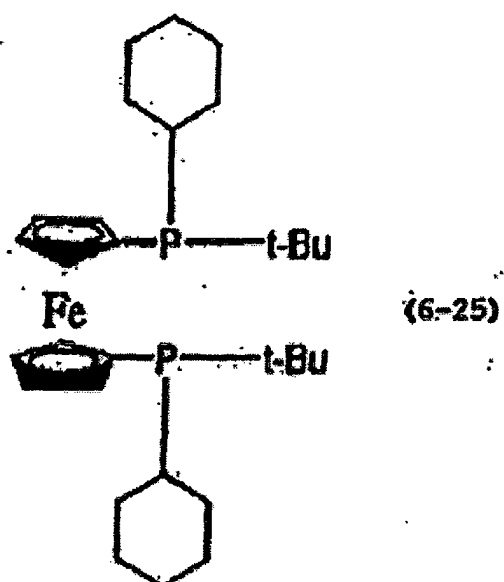
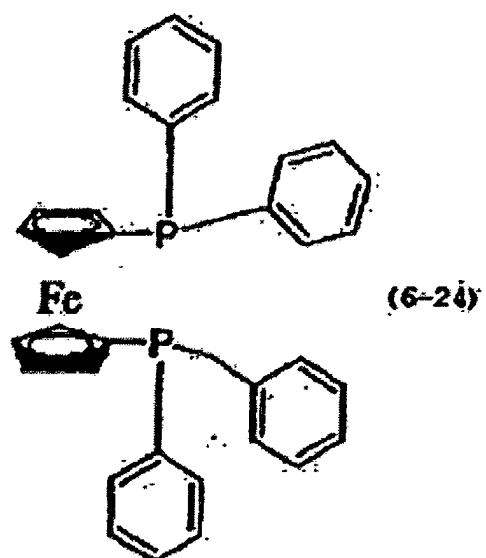
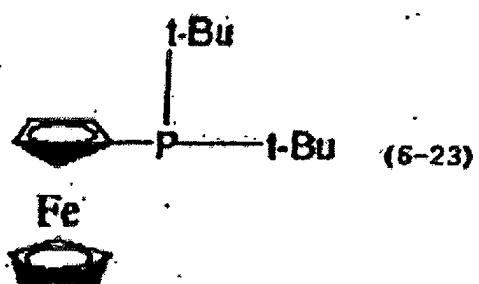


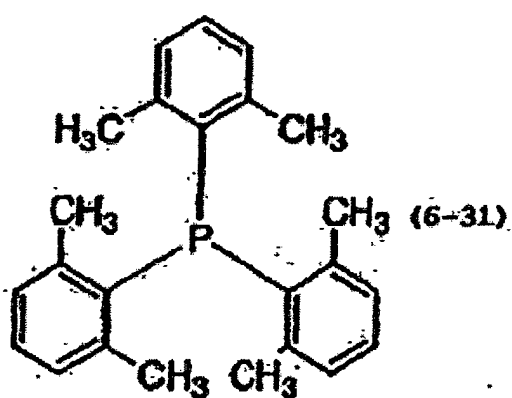
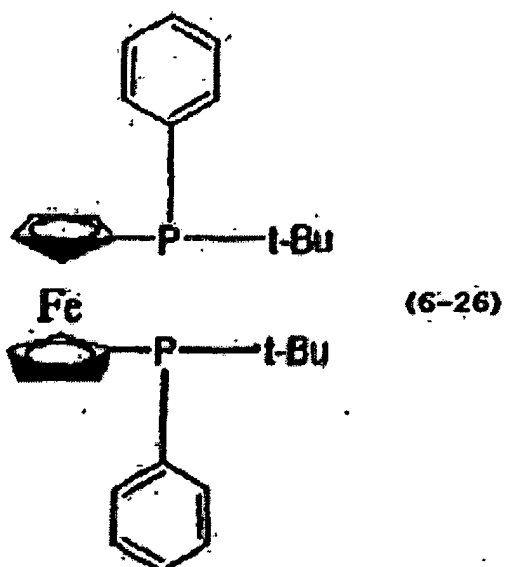
wobei Ar^1 und Ar^2 und Y^1 wie vorher definiert sind;

wobei der metallische Katalysator ein Katalysator mit einem Phosphor-haltigen Liganden ist, mit wenigstens einer zyklischen Kohlenwasserstoffverbindung,

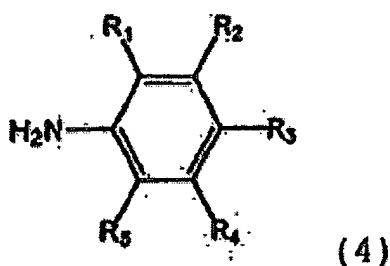
wobei der Phosphor-haltige Ligand dargestellt wird durch die Formeln (6-10), (6-11), (6-23), (6-24), (6-25), (6-26) oder (6-31):



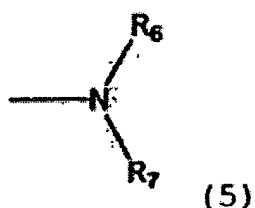




2. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei die durch die Formel (1) dargestellte aromatische Aminverbindung eine aromatische Aminverbindung ist, die durch die folgende Formel (4) dargestellt wird:

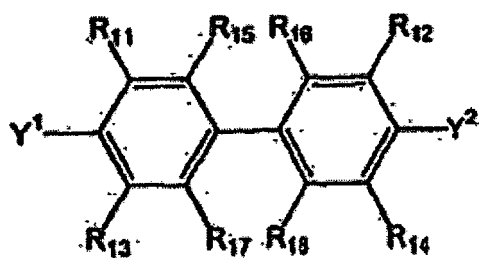


wobei R_1 bis R_5 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylethergruppe, ein Fluoratom, eine Alkylfluoridgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylthioethergruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Pyridylgruppe oder eine durch die folgende Formel (5) dargestellte Gruppe darstellen:



wobei R_6 und R_7 jeweils unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellen.

3. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei die durch die Formel (2) dargestellte dihalogenierte aromatische Verbindung eine durch die folgende Formel (6) dargestellte, dihalogenierte aromatische Verbindung ist:



wobei R_{11} bis R_{18} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Aloxylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylethergruppe, eine Alkylfluoridgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Arylthioethergruppe oder eine eine substituierte oder unsubstituierte Pyridylgruppe darstellen;

R_{15} und R_{16} , und R_{17} und R_{18} können entsprechend unabhängig über ein Kohlenstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylidengruppe, ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom verbunden sein, um eine kondensierte polyzyklische Struktur oder eine heterozyklische Struktur zu bilden; und Y^1 und Y^2 können jeweils unabhängig ein Iodatome, ein Bromatom oder ein Chloratom darstellen.

4. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei der metallische Katalysator entweder ein Palladiumkomplex oder einem Nickelkomplex ist, welcher wenigstens eine zyklischen Kohlenwasserstoffgruppe an einem Substituenten am Phosphor hat.

5. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei der metallische Katalysator ein Komplex ist, hergestellt aus einem Palladiumkomplex oder einem Nickelkomplex und einem Phosphor-haltigen Liganden mit wenigstens einer zyklischen Kohlenwasserstoffgruppe innerhalb des Reaktionssystems während der Reaktion.

6. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 5, wobei der Palladiumkomplex oder Nickelkomplex ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus $Pd(OAc)_2$, $Pd(Aca)_2$, $(CH_3CN)_2Pd(NO_2)Cl$, $(C_{10}H_8N_2)_2PdCl_2$, $Pd_2(dba)_3$, $PdCl_2$, $Ni(OAc)_2$, $Ni(Aca)_2$, $(CH_3CN)_2Ni(NO_2)Cl$, $(C_{10}H_8N_2)_2NiCl_2$, $Ni_2(dba)_3$ und $NiCl_2$.

7. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Verbindung nach Anspruch 1, wobei die basische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Alkalimetallalkoxid, einem Erdalkalimetallalkoxid, Kaliumcarbonat und Kaliumtertiärphosphat.

8. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei Y^1 und Y^2 in den Formeln (2) und (3) jeweils ein Bromatom sind.

9. Verfahren zur Herstellung einer halogenierten aromatischen Aminverbindung nach Anspruch 1, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von $50^\circ C$ bis $150^\circ C$ durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen