(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3856859号
(P3856859)
(45)発行日　平成18年12月13日(2006.12.13)　(24)登録日　平成18年9月22日(2006.9.22)

(51)Int.Cl.		F I	
C09B 57/08	(2006.01)	C09B	57/08
C07D 471/06	(2006.01)	C07D	471/06
C08K 5/3437	(2006.01)	C08K	5/3437
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00
G02B 5/22	(2006.01)	G02B	5/22

請求項の数 5　(全 13 頁)

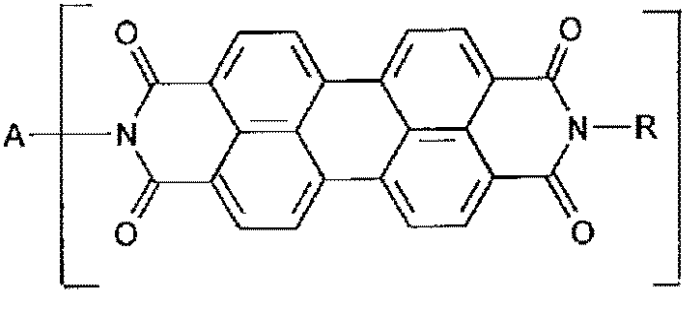
(21)出願番号　特願平7-291575
(22)出願日　平成7年11月10日(1995.11.10)
(65)公開番号　特開平8-253694
(43)公開日　平成8年10月1日(1996.10.1)
審査請求日　平成14年11月7日(2002.11.7)
(31)優先権主張番号　03376/94-7
(32)優先日　平成6年11月10日(1994.11.10)
(33)優先権主張国　スイス(CH)

(73)特許権者　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペリレンイミド、新規な二、三および四発色団ペリレン染料の製造方法ならびにその用法

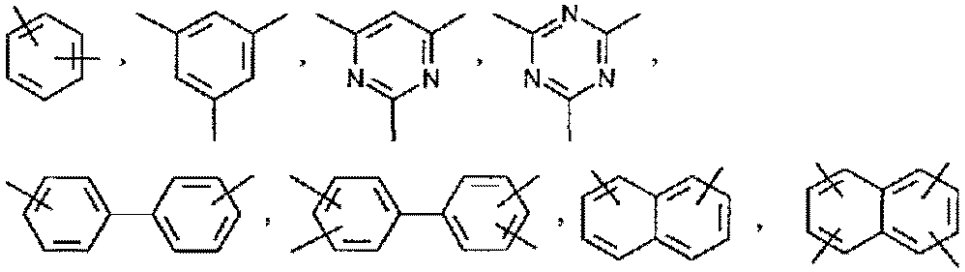
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミド
【化１】



(I)

（式中、
Ａは下記式の残基

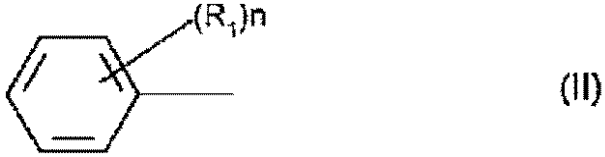
【化２】



からなる群より選ばれる二価、三価または四価の炭素環式または複素環式の芳香族残基であり、

ＲはＨ、第二Ｃ$_{7}$-Ｃ$_{41}$アルキル基、下記式IIの残基

【化３】



(II)

（式中、R_1は分枝状Ｃ$_{3}$-Ｃ$_{8}$アルキル基であり、ｎは０，１，２または３である）、または

－ＣＨ（R_2）$_2$

（式中、R_2はＣ$_{4}$-Ｃ$_{18}$アルキルである）であり、

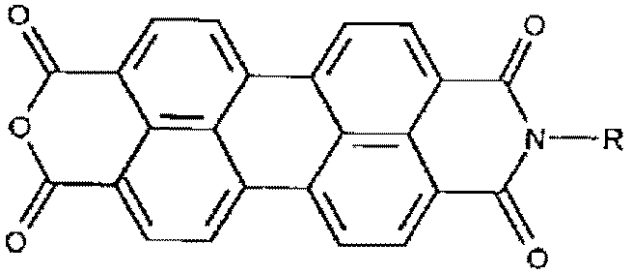
ｍは２、３または４である、

ただし、ｍが２であり、かつＲがフェニルエチルである場合には、Ａは１、４－フェニレンではない）。

【請求項２】

請求項１記載の式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドの製造方法において、下記式III

【化４】



(III)

（式中、Ｒは請求項１において定義した通りである）のモノ無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸モノイミドを、下記式IV

Ａ（ＮＨＣＨＯ）$_m$　　（ＩＶ）

（式中、Ａおよびｍは請求項１において定義した通りである）のホルムアミドと反応させることを特徴とする方法。

【請求項３】

請求項１に記載のペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドを含有する溶融着色された高分子有機物質。

【請求項４】

請求項１に記載の化合物を使用することを特徴とする高分子有機物質の溶融着色方法。

【請求項５】

証券印刷における機械読取り可能なマーキングのための蛍光染料としてもしくはレーザー染料として、または印刷トナー、カラーフィルター、有機受光体、エレクトロルミネセ

ンスエレメント、フォトルミネセンスエレメントもしくはソーラー集光体の製造のために、請求項１に記載の化合物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、新規な二、三および四発色団ペリレン染料、無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸３、４－９、１０－イミドを対応する第一ジ－、トリ－またはテトラ－アミンのホルムアミドと反応せることによる該ペリレン染料の製造方法、およびそれら染料の使用、ならびにビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸または無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－イミドを第一アミンのホルムアミドと反応せることによってペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸ビスイミドを製造する特定の製造方法に関する。

【０００２】

ペリレン染料、またはペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸ビスイミドは、通常工業的に容易に入手可能なビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸、あるいは無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸３、４－９、１０－イミドと第一脂肪族または芳香族アミンとから製造される。

【０００３】

通常の第一アミンとの反応は常用反応条件下において円滑に行われるが、特に電子リッチなアミン、とりわけ電子リッチな芳香族アミン、たとえば１、３、５－トリアミノベンゼンとの反応は、目的生成物以外の生成物を与えるように進行する。これらのアミンと無水ペリレンペリ－単位との円滑な反応は、未解決な合成上の問題である。さらに、電子リッチな芳香族または複素芳香族性アミンは一般に酸化に非常に敏感であり、特に塩基の存在下においてはそうであって、このことが操作を一層困難なものにする。そのようなアミンの例は、１個またはそれ以上のアミノ基、アルコキシ基またはフェノキシを有するアミンおよび／または電子リッチな複素芳香族性化合物たとえばピロールやフランから誘導されたアミンである。これらアミンの酸化敏感性、特に塩基の存在下における酸化に対する感受性を、たとえば誘導体化によって、低減する方法が開発されたならばペリレン染料の合成のための大きな進歩となるはずである。

【０００４】

すなわち、第一アミンの代わりに当該アミンのホルムアミドがビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸またはモノ無水－モノイミドの縮合のために使用されるならば、常用の反応条件下においてビスイミドを与える円滑な反応が驚異的にも見いだされるであろう。通常の反応条件下においては、ホルムアミドはCO_2（酸化後）の発生を伴って反応し、あたかも対応する遊離アミンがその反応に使用されたようにそれと同じ生成物を与える。

無水カルボン酸、たとえば無水フタル酸、無水ナフタレンジカルボン酸、無水トリメリト酸または無水ピロメリト酸とホルムアミドまたはＮ－メチルホルムアミドとの反応は、一般に公知［たとえば、H.Schindlbauerの論文、Monatshefte fuer Chemie 104, 848(1973)参照］であるが、これまでこの反応は、ただ一度英国特許第Ｂ－１３７０４３３号明細書に、特定のペリレンテトラカルボン酸ビスイミド製造の場合についてのみ記載されているだけである。

【０００５】

本発明によるホルムアルデヒドの反応においては、水溶液中におけるＮ、Ｎ’－ジメチルペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸ビスイミドの合成に関する上記英国特許第Ｂ－１３７０４３３号明細書にも記載されているように、ホルムアミドが加水分解されて遊離アミンを与え、これが次に通常の方法で反応するものと、当初は想定されていた。しかしながら、本発明によるホルムアミドの反応においては、そのような加水分解は起こらない。むしろ、本発明の方法の場合には、新しいタイプの反応が起こり、ホルムアミド基は反応に能動的に介入する。この証拠となるものは、アミンと比較して向上されているホルアミドの反応性ならびにホルムアミドを使用した場合の一般的に増加される反応の収

率である。すなわち、芳香族ホルムアミドは、対応するアミンが反応しないまたは非常に緩慢に反応するだけである場合にも、円滑に反応することができる。

【０００６】

問題のアミンの代わりにホルムアミドを使用することは、ケースによって相当な利点がある。すなわち、ホルムアミドは遊離アミンと比較して一般に完全に貯蔵安定である。遊離アミンでは、多くの場合に、酸化が相当な問題となる（たとえば酸素の不存在が完全に保証されなかった場合には、貯蔵中におけるアニリンの褐色化の問題が公知である）。しかしながら、第一アミンが非常に電子リッチであるならば、かなりの進歩は達成される。かかる理由から、１、３、５－トリアミノベンゼンと３、４－無水－Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－９、１０－イミドとの反応は、そのアミンが酸化に敏感であるのでかなり問題が生じる。これに対して、縮合を１、３、５－トリアミノベンゼンのトリス－ホルムアミドを使用して実施した場合には、３つのすべてのアミノ基が円滑に反応し、そして対応する三発色団染料が得られる。これはＹ字配置の３つの発色団を有する最初のペリレン染料である。

【０００７】

三発色団ペリレン染料は、通常の吸収および蛍光スペクトルを有する。しかし急速な分子内エネルギー転移を示し、この結果として蛍光の減極が起こる。したがって、このタイプの染料は、モノ発蛍光団ペリレン染料と並んで、その線状二色性を通じて、分析上問題なく、検出または分析的に測定することができる。

これに対して、ホルムアミドで誘導体化されていない遊離のトリアミノピリジンを、３、４－無水－Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－９、１０－イミドと反応させるために使用した場合には、二発色団ペリレン染料のみが得られ、三発色団ペリレン染料は得られない。

二または三および四発色団ペリレン染料は、これまでほとんど記載されていないかまたは全く記載されていない。わずかに二発色団染料の２つの例のみが従来技術に属しており、そしてこの２つは共に通常法で３、４－無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－９、１０－イミド－を遊離の第一ジアミンと反応させることによって製造されている。

【０００８】

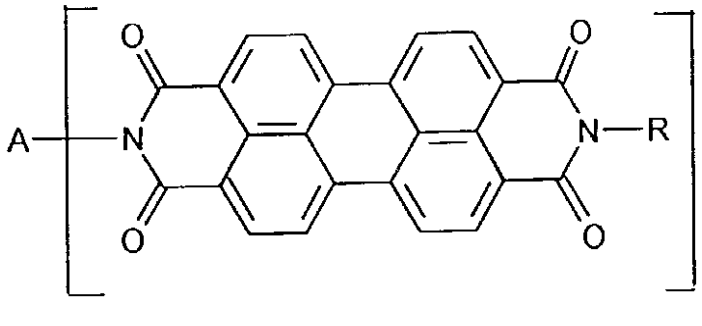
H.Kaiser, J. LindnerおよびH. Langhals は、Chem. Ber. 124, 529(1991) に非対称的に置換されたペリレン蛍光染料を記載している。さらに、この文献には、１、４－ジアミノブタンをモノ無水－Ｎ－（２、５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸モノアミドと反応させて二発色団生成物を製造したことが記載されている。

米国特許第４９６８５７１号明細書および欧州特許第Ａ－４４３５６６号明細書は、光伝導性ペリレン誘導体を電子写真記録材料に使用することを記載している。また、この明細書には１、４－フェニレンジアミンをモノ無水－Ｎ－フェニルエチル－ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸モノイミドとの反応による二発色団生成物にも言及している。

【０００９】

本願発明は、下記式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドに関する。

【化７】



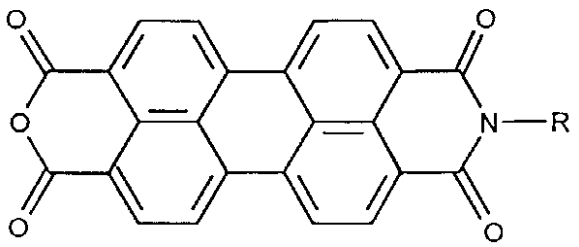
(I)

式中、
Ａは二価、三価または四価の炭素環式または複素環式芳香族性残基であり、
ＲはＨ、アルキル、アラールキルまたはシクロアルキル基、または炭素環式または複素環式芳香族性残基であり、
ｍは２、３または４である、
ただし、ｍが２であり、かつＲがフェニルエチルである場合には、Ａは１、４－フェニレンではない。

【００１０】

本発明による化合物は、下記式III

【化８】



(III)

（式中、Ｒは前に定義した通りである）のモノ無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－モノイミドを、下記式IV

Ａ（ＮＨＣＨＯ）$_m$　　（ＩＶ）

（式中、Ａとｍは前に定義した通りである）のホルムアミドと反応させることによって製造することができる。

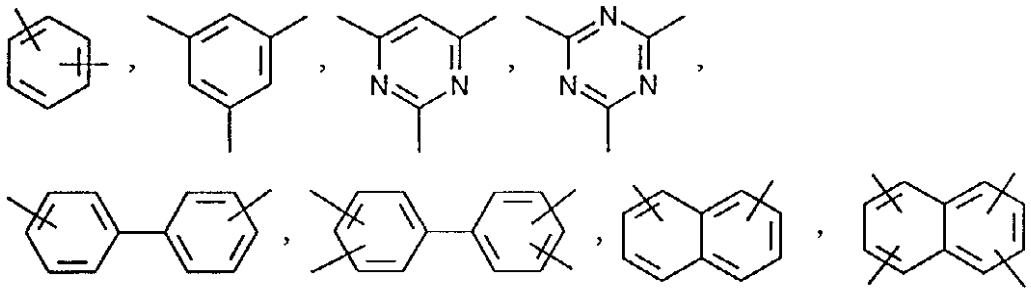
本発明はこの製造方法にも関する。反応は好ましくは１５０乃至２５０℃の温度において窒素含有複素環式化合物、カルボン酸またはグリコールの存在下で実施される。

式III のモノ無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸－モノイミドは公知化合物であるか、または公知の方法によって製造することができる。これら化合物のいくつかのものは、たとえばChem.Ber. 124, 529(1991)の上記した論文に記載されている。

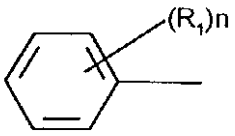
【００１１】

二価、三価または四価炭素環式または複素環式芳香族性残基Ａは、第一ジアミン、トリアミンまたはテトラアミンから誘導される。適当な炭素環式アミンの例は単環乃至四環式アミン、特に単環または二環式アミンである。特に好ましいのは、好ましくは１、４－位置、１、３、５－位置または１、２、４、５－位置において置換されたベンゼンから誘導されたアミン，好ましくは４、４’－位置において置換されたビフェニルから誘導されたアミン、および好ましくは２、７－位置において置換されたナフタレンから誘導されたアミンである。適当な複素環式芳香族性アミンは純粋に複素環であっても、または１個の複素環と１個またはそれ以上の融合ベンゼン環とを含むものであってもよい。特に好ましい複素環式環系の例をあげれば、好ましくは２、４－位置または２、４、６－位置において置換されたピリジン、好ましくは２、４、６－位置において置換されたピリミジンおよび好

ましくは２、４、６－位置において置換されたｓ－トリアジンである。
【００１２】
好ましい残基Ａは、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンまたはトリアジンから誘導される残基、特に下記式のいずれかの残基である。
【化９】

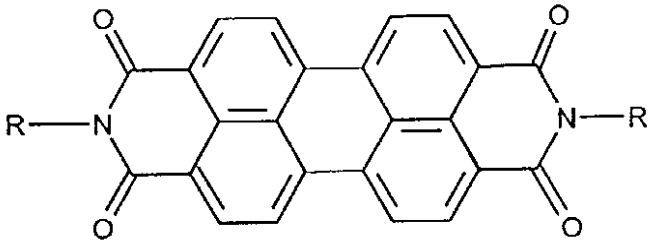


さらに好ましい本発明による式Ｉの化合物は、Ｒが第二C_7-C_{41}アルキル基または下記式IIの残基である式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドである
【化１０】



(II)

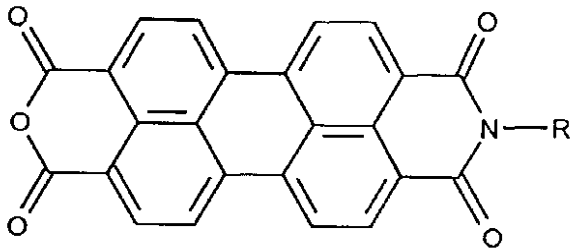
（式中、
R_1は分枝状C_3-C_8 アルキル基であり、
ｎは０，１，２または３である）。
さらに好ましい式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドは、
Ｒが－ＣＨ（R_2）$_2$である、ここにおいて
R_2はC_4-C_{18}アルキル、好ましくはC_6-C_{10}アルキルであるもの、またはＲが上記した式IIの残基であり、そこにおいて
式II中のR_1がｔｅｒｔ－ブチルであるものである。
とりわけ好ましいものは、下記により定義される式Ｉのペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸イミドである：
Ｒは２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルまたは－ＣＨ（R_2）$_2$であり、
R_2は直鎖状の基、好ましくはｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニルまたはｎ－デシルである。
製造例に記載されている化合物も特に好ましい。
【００１３】
さらに、本発明は、下記式Ｖ
【化１１】



(V)

のペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸ビスイミドの製造方法にも関し、その方法は、ビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸または下記式Ⅲ

【化１２】



(III)

のモノ無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸モノイミドを、下記式Ⅵ

ＲＮＨＣＨＯ　　（ＶＩ）

のホルムアミドと（上記各式において、Ｒは互いに独立的にＨ、アルキル、アラールキルまたはシクロアルキル基、または炭素環式または複素環式芳香族性残基である）、１５０乃至２５０℃の温度において、かつ窒素含有複素環式化合物、カルボン酸またはグリコールの存在下において反応させることを特徴とする。

上記式における好ましい残基Ｒは、式Ｉの化合物について前記した好ましい残基である。

【００１４】

式Ｉの化合物の製造方法も式Ｖのビスイミドを製造するための上記の方法も、共に、ピリジン、ピコリン、ルチジンおよび特にイミダゾールまたはキノリンからなる群より選択された窒素含有複素環式化合物の存在下において好ましく実施される。製造がカルボン酸中において実施される場合には、カルボン酸が酢酸であるのが好ましく、好ましいグリコールはエチレングリコールである。

反応は、その他の成分を反応混合物中に存在させることなしに実施することもできるが、触媒としての亜鉛、鉛、カルシウムまたはマグネシウムの塩の存在下において、適当に実施することができる。好ましい触媒は、酢酸鉛、塩化亜鉛または特に酢酸亜鉛である。

上記した金属塩すなわち触媒を添加することによって、転換反応の速度のみならず、収率も増加する。対称置換または非対称置換されたペリレン染料の最善の収率は、酢酸亜鉛を添加し、約１８０℃の温度において８乃至１０時間反応を実施した場合に達成される。

【００１５】

本発明による式Ｉの化合物は、ペリレン環系において置換されていないのが好ましい。しかし、その環系に１個またはそれ以上、ただし原則として６個より多くない置換基を有することもできる。この場合、それら複数の置換基は互いに独立的にアルキル、アラールキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアリール、アルキルメルカプト、アリールメルカプト、炭素環式または複素環式芳香族性基、あるいは塩素、臭素、ニトロ、－SO_3Ｈ（およびその金属塩またはアンモニウム塩）または－SO_3Ｒ（ここにおいて、Ｒはアルキルまたはアリールである）、アミノ、アシルアミノメチルたとえばアセチルアミノメチル、アルキルアミノ、アリールアミノ、フタルイミドメチル、アミノメチル、ジメチルアミノメチル（たとえば対応するフタルイミド誘導体の開裂によって製

造される）、またはピラゾロメチルでありうる。
【００１６】
最後に例示したスルホ置換またはアミノ置換ペリレン誘導体は、特にレオロジー特性改良剤として特に適当である。他の顔料系の対応する誘導体、たとえばフタロシアニン顔料またはキナクリドン顔料の対応する誘導体ならびにそれらの製造方法は、たとえば米国特許第４９８１８８８号明細書、欧州特許第Ａ－３５６３９０号明細書、欧州特許第Ａ－５０８７０４号明細書、米国特許第５２１２２２１号明細書または欧州特許第Ａ－４８５３３７号明細書から公知である。本発明による置換ペリレン誘導体は同様方法で製造することができる。
１個またはそれ以上の置換基は、好ましくは、１－位置または１、６－、２、５－、７、１２－または８，１１－位置に存在する。置換ペリレン誘導体は、その環系内に１個または２個の置換基を有するのが好ましく、そしてジ置換化合物の場合、その２個の置換基は同種であるのが好ましい。
置換ペリレン誘導体は、対応する未置換化合物から一般に公知の方法によって製造することができる。
【００１７】
本発明による化合物は、それらの特性の故に、多くの用途に使用することができる。
すなわち、本発明による化合物は、たとえば、プラスチックの溶融着色のための顔料として、あるいは塗料のための顔料として使用することができる。したがって、本発明は、また、式Ｉの化合物を含有する溶融着色された高分子有機物質ならびに式Ｉの化合物を使用して高分子有機物質を溶融着色する方法にも関する。
適当なプラスチックは、たとえばポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、フッ素重合体たとえばポリフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレンまたはテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、さらにはシリコーン樹脂、特にエンジニアリングプラスチックたとえばポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ＡＢＳ、ポリエステル、ポリアルキレンテレフタレートたとえばポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）またはポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリアミド、ポリエーテル－ケトンまたはポリウレタンなどである。これらは単独または混合物として使用しうる。本発明による化合物は、重合体を基準にして、０．０１乃至１０重量％、好ましくは０．０１乃至５重量％の濃度で使用するのが有利である。
本発明による化合物によって染色されうるポリオレフィンの例は、高密度および低密度ポリエチレン（ＨＤ－ＰＥ、ＬＤ－ＰＥおよびＬＬＤ－ＰＥ）、ポリイソブチレン、および特にポリプロピレン、ならびにポリオレフィンと、たとえばポリエーテル、ポリエーテル－ケトンまたはポリウレタンとの共重合体である。好ましいのはポリプロピレンである。
染色は、常用の方法によって実施される。たとえば、本発明による化合物またはそれら化合物の混合物を、最初に調合物に配合する必要なく、プラスチックの顆粒または粉末と混合し、そしてこの混合物を繊維、フィルムまたは顆粒として押出すことによって実施される。押出された繊維、フィルムまたは顆粒は、この後に、たとえば射出成形によって目的の物品に成形されることができる。
これによって得られる赤蛍光染色物は、高い純度と高い彩度を有し、そして優れた透明性によって、かつまた優れた安定性、特に光に対する安定性によって特徴づけられる。
【００１８】
本発明は、さらに、本発明による化合物を、証券印刷に、機械読取り可能なマーキング用蛍光染料として、レーザー染料として、かつまた印刷トナー（非衝撃印刷トナー）、カラーフィルター、有機受光体、エレクトロルミネセンスおよびフォトルミネセンス素子またはソーラー集光体の製造に使用する方法にも関する。
【００１９】
－SO_3Ｈ（およびその金属塩またはアンモニウム塩）または－SO_3Ｒ（ここにおいて、Ｒはアルキルまたはアリールである）、アミノ、アシルアミノメチルたとえばアセチルアミノメチル、アルキルアミノ、アリールアミノ、フタルイミドメチル、アミノメチル、

ジメチルアミノメチル（たとえば対応するフタルイミド誘導体の開裂によって製造されたもの）またはピラゾロメチルからなる群より選択された１個またはそれ以上の置換基を含有する本発明による化合物は、さらにレオロジー特性改良剤として使用されうる。
以下、実施例によって本発明を説明する。
【００２０】
実施例１：
２，４，６－トリアミノピリミジンと３、４－無水－Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）－ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドとの反応による二発色団ペリレン染料の合成
３、４－無水－Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミド〔H.Kaiser, J. LindnerおよびH. Langhals のChem. Ber. 124, 529(1991) 所載の論文に記載された方法によって製造〕３．７０ｇ（６．４５ミリモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下、酢酸亜鉛２００mg（０．９０ミリモル）を添加したイミダゾールの１０ｇ中において２００℃において、２、４、６－トリアミノピリミジンの２７０mg（２．１６ミリモル）と３時間反応させる。粘稠な反応生成物を５００mlのエタノール中に取り出し、これに濃ＨＣｌ １００mlを添加し、この混合物を８時間撹拌する。
Ｄ－４フリット上で吸引濾過した後、得られた染料を蒸留水で中性となるまで洗浄し、乾燥する（３．２ｇ）。これを移動相としてＣＨＣl_3／氷酢酸１０：１を使用したシリカゲルのクロマトグラフィーにかけ、少量の最初の流出分は捨てる。赤味がかった蛍光を有する生成物は、この操作によるカラムの最初の３分の１の中にしっかりと吸着されていて、その溶剤中の氷酢酸の濃度を上昇させても溶離は不可能である。移動相を取り出し、そしてカラムパッキングを乾燥した後に、カラムの最初の３分の１の濃いバイオレット色に着色されたシリカゲルをクロロホルムと３０％氷酢酸との混合物を使用して、撹拌しながら、３０分間還流沸騰させる。この間に染料が溶解する。この混合物をＤ－４フリット上で吸引濾過し、そして残留するシリカゲルをクロロホルム／氷酢酸（１０：３）で洗う。濃い赤紫色の染料溶液を回転蒸発器にかけて濃縮し、沈殿した染料を、蒸留水を加えた後、吸引濾過し、中性になるまで洗い、そして１００℃において８時間乾燥する。粗生成物の収量：２．３ｇ（８６％）。得られたこの粗生成物を氷酢酸１０％またはエタノール１０％を添加したＣＨＣl_3を使用した（カラム８０ｘ４cm）シリカゲルクロマトグラフィーに再びかけても、元素分析により純粋である生成物は得られず、数回クロマトグラフィーをくり返した後でも、得られなかった。
収量１．２ｇ（４５％）。ＵＶ（ＣＨＣl_3）：λmax(ε)=568nm(188422), 529 (154867), 492(90339), 460(33552)。蛍光（ＣＨＣl_3）：λmax =532nm、 575、 620 。ＭＳ（７０eV): m/z(%) = 1234(0.1), 1052(0.2), 871(2), 870(1), 497 (1), 435(0.9), 412(1), 389(2), 183(4), 182(33), 154(2), 112(7), 111(16),98(15), 97(39), 85(9), 84(31), 83(59), 82(13), 70(65), 69(100), 55(89), 43(40), 28(9), 27(13)。 -ＭＳ（ＦＡＢ／３－ＮＢＡ／Ｘｅ８ＫＶ，１０Ｗ）：m/z = 1254[$M^+ + H_2O$], 1237[M^+], 681, 596(100), 520, 499, 414, 373, 345, 300, 275, 262, 250, 154, 136, 107。 本生成物は分析的に純粋でないので、生成混合物１００mgを、ＣＨＣl_3／ｎ－ブタノール４０：１（カラム３０ｘ１cm）を使用した塩基性Al_2O_3（活性度１）のクロマトグラフィーにかける。第１留分：収量０．６４ｇ（使用された量を基準にして収率６４％）。ＭＳ（ＦＡＢ／ＣＨＣl_3ｍ－ＮＢＡ）： m/z(%)= 1254(20), 1237(100), 1236(45)、 596(26), 414(100), 358(30), 275(18)、237(8)。

$C_{78}H_{73}N_7O_8H_2O$(1254.4)　計算値　C 74.76　H 6.03　N 7.81
測定値　C 74.93　H 6.28　N 7.76

【００２１】
実施例２：
１，３，５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミドと３、４－無水－Ｎ－（１－ヘキ

シルヘプチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドとの反応による三発色団ペリレン染料の合成

（１）１、３、５－トリアミノベンゼンを、Chem. Abstr. 1954, 49, 9036aに記載されている指示に従って、塩酸中鉄粉を使用して１、３、５－トリニトロベンゼンを還元することによって製造する。２規定ＨＣｌ で処理後、黄色を帯びた針状結晶－融点３００℃（塩酸塩）１４．６ｇ（３７％）を得る。

（２）１、３、５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミド

１、３、５－トリアミノベンゼン塩酸塩１．０ｇ（４．３ミリモル）を濃ギ酸２０ml中に入れ、そしてこの溶液を３０分間沸騰加熱する。冷却後、この溶液を蒸留水２５０ml中に滴下添加する。沈殿した生成物をＤ－４フリット上で吸引濾過し、中性となるまで蒸留水で洗い、そして５０℃において２時間真空乾燥する。

収量：灰色粉末５５０mg（６２％）－融点２６５℃。

$C_9H_9N_3O_3$(207.2)　計算値　C 52.42　H 4.38　N 20.23

測定値　C 51.14　H 4.43　N 20.04

（３）三発色団ペリレン染料の合成

３、４無水－Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミド〔H.Kaiser, J. LindnerおよびH. Langhals のChem. Ber. 124, 529(1991) 所載の論文に記載された方法によって製造〕３．０ｇ（５．２ミリモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下において、イミダゾールの１２ｇ中１８０℃において１，３，５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミドの３５９mg（１．７３ミリモル）と５時間反応させる。冷却後、この反応混合物を１リットルのエタノール中に取り出し、これに濃ＨＣｌ １００mlを添加し、そしてこの混合物を２時間撹拌する。沈殿した染料粗生成物をＤ－４フリット上で吸引濾過して分離し、蒸留水で中性となるまで洗い、１００℃において２時間乾燥する。収量２．８ｇ（粗生成物）。精製のため、この粗生成物を$CHCl_3$／ｎ－ブタノール１０：１の混合物３０ml中に取り出し、$CHCl_3$／ｎ－ブタノール１０：１を使用したAl_2O_3（活性度１）のクロマトグラフィーにかける。黄緑色蛍光を有する最初の流出分は捨て、そして赤色蛍光を有する二番目の留分を分離する。カラムの最初の３分の１には多数の不純物がしっかりと吸着されて残っている。薄層クロマトグラフィーにより均質である染料留分を、Ｄ－５フリット上で吸引濾過し、そして回転蒸発器で蒸発させる。沈殿した染料を蒸留水で洗い、そして５０℃において５時間真空乾燥する。収量８００mg（２６％）－融点２８５－３００℃（分解）- R_f（シリカゲル／$CHCl_3$／氷酢酸１０：１）＝０．８５- R_f（Al_2O_3／$CHCl_3$／ｎ－ブタノール　４０：１）０．５２。

ＵＶ（$CHCl_3$）：λmax(ε)=433nm(17136), 461(53243), 492.5(155141), 530(298654)。　蛍光（$CHCl_3$）：λmax =538nm、578 。

$C_{117}H_{108}N_6O_{12}H_2O$(1808.1)　計算値　C 77.72　H 6.13　N 4.64

測定値　C 77.99　H 6.27　N 4.84

比較的安定な染料水和物は、高真空下において１００℃で８時間乾燥することによって脱水することができる。

$C_{117}H_{108}N_6O_{12}$(1790.1)　計算値　C 78.49　H 6.08　N 4.69

測定値　C 78.25　H 6.08　N 4.84

酢酸亜鉛２００mgを添加して、同じバッチで合成を繰り返した。反応時間を８時間まで増加し、そして溶剤としてイミダゾールの２５ｇを使用した。上記と同じ仕上げ操作を行った。得られた生成物は前記のものと同じＩＲスペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルおよび^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを示したが、その元素分析の数値はかなり偏差があった。生成物の吸光率は１８％低く、これは純度がより低いことを示す。

【００２２】

実施例３

Ｎ、Ｎ’－（１－ヘキシルヘプチル）－３、４：９，１０－ペリレン－ビス（ジカルボキシイミド）

（１）Ｎ－ヘキシルヘプチル－ホルムアミド

１－ヘキシルヘプチルアミンの２０．０ｇ（１００ミリモル）を９２パーセントギ酸２０．０ｇ（４００ミリモル）と一緒に１時間還流加熱する。過剰のギ酸を１０cm Vigreuxカラムで留去し、そして残った反応生成物を真空分別蒸留にかける。収量１８．１ｇ（７９％）－沸点１６５℃（１mmＨｇ）－n_D20=1.4577。この反応生成物は少量のビスホルムアミドを含有しており、これは蒸留によって簡単に除去することはできないが、後の反応に支障をきたすことはない。

$C_{14}H_{29}NO$(227.4)　　計算値　C 73.75　H 12.86　N 6.16

測定値　C 71.29　H 12.43　N 5.94

（２）ホルムアミドを使用したＮ、Ｎ’－（１－ヘキシルヘプチル）－３、４：９，１０－ペリレン－ビス（ジカルボキシイミド）の合成

ビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸３．０ｇ（７．６ミリモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下、イミダゾールの２０ｇ中において１８０℃で、酢酸亜鉛２００mg（０．９０ミリモル）および１－ヘキシルヘプチルアミンのホルムアミドの２．６０ｇ（１１４ミリモル）と８時間反応させる。$CHCl_3$（カラム８０ｘ４cm）使用したシリカゲルのクロマトグラフィーで精製後の収量は３．８ｇ（６６％）。融点は１５７℃。

R_f（シリカゲル／$CHCl_3$）＝０．７５。ＵＶ（$CHCl_3$）：λmax(ε）＝460nm(18239), 492 (52285), 528(87547)。蛍光（$CHCl_3$）：λmax =538nm、 573。 ＭＳ（７０eV): m/z(%) = 756(13), 755(47), 754(88) [M^+], 737(8), 669(4), 575(3), 574(16), 573(43), 572(49), 555(5), 404(4), 403(7), 392(26), 391(75), 390(100), 374(5), 373(14), 345(9), 69(7), 55(10), 43(4), 41(5), 29(1)。

【００２３】

実施例４

Ｎ、Ｎ’－ジ－フェニル－３、４：９，１０－ペリレン－ビス（ジカルボキシイミド）

ビス無水ペリレン－３、４：９，１０－テトラカルボン酸２．０ｇ（５．１ミリモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下、イミダゾール８ｇ中において１８０℃で酢酸亜鉛１００mg（０．４５ミリモル）およびホルムアニリドの１．８５ｇ（１３．６８ミリモル）と撹拌しながら４時間反応させた。メタノールから抽出的に再結晶して収量２．０ｇ（７２％）。

【００２４】

実施例５

Ｎ－（１－ヘキシルヘプチル）－Ｎ’－フェニル）－３、４：９，１０－ペリレンービス（ジカルボキシイミド）

３、４－無水－Ｎ-(１－ヘキシルヘプチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドの２．００ｇ（３．４８ミルモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下、イミダゾール１２ｇ中において１８０℃で酢酸亜鉛１００mg（０．４５ミリモル）およびホルムアニリドの８４７ｇ（６．２６ミリモル）と反応させる。粗生成物を常法により仕上げする。収量は２．１５ｇ（９５％）。精製のために、この染料を移動相として$CHCl_3$（カラム８０ｘ４cm）を使用したシリカゲルのクロマトグラフィーにかける。染料留分を回転蒸発器で蒸発し、そして沈殿した染料を水洗し、５０℃において４時間真空乾燥する。収量は１．４０ｇ（６２％）。

R_f($CHCl_3$）＝０．５３。ＵＶ（$CHCl_3$）：λmax(ε）＝492nm(18750), 492(52272), 528(86727)。蛍光（$CHCl_3$）：λmax =538nm、 578 。

$C_{43}H_{40}N_2O_4$(648.8) 計算値 C 79.60 H 6.21 N 4.31
測定値 C 79.61 H 6.28 N 4.49

【００２５】
実施例６：
１，３，５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミドと３、４－無水－Ｎ－（１－ヘプチルオクチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドとの反応による三発色団ペリレン染料の合成
３、４－無水－Ｎ－（１－ヘプチルオクチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミド〔H.Kaiser, J. LindnerおよびH. Langhals のChem. Ber. 124, 529 (1991)の論文記載の方法によって製造〕１．５ｇ（２．４９ミリモル）を、不活性ガスとしてのアルゴン雰囲気下、イミダゾールの６ｇ中において１８５℃で１，３，５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミド１７２mg（０．８３ミリモル）と５時間反応させる。冷却後、反応混合物をエタノール０．５リットル中に取り出し、これに濃ＨＣｌ ５０mlを添加し、そしてこの混合物を２時間撹拌する。沈殿した染料粗生成物をＤ－４フリット上で吸引濾過して分離し、蒸留水で中性となるまで洗浄し、１２０℃において２時間乾燥する。
収量１．４ｇ（粗生成物）。精製のため、この粗生成物を$CHCl_3$／ｎ－ブタノール１０：１の混合物１５ml中に取り出し、そして$CHCl_3$／ｎ－ブタノール１０：１を使用したAl_2O_3（活性度１）のクロマトグラフィーにかける。黄緑色蛍光を有する最初の流出分は捨て、赤色蛍光を有する二番目の留分を分離する。この生成物を、薄層クロマトグラフィーによって均質である染料留分が得られるまで、さらに数回クロマトグラフィーにより精製する［シリカゲル上$CHCl_3$／氷酢酸２０：１；シリカゲル上$CHCl_3$／エタノール１０：１；もう一度シリカゲル上$CHCl_3$／氷酢酸２０：１］。得られた均質な染料留分をＤ－５フリット上で吸引濾過し、そして回転蒸発器で蒸発させる。沈殿した染料を蒸留水で洗い、１１５℃において１４時間真空乾燥する。
収量２００mg（１３％）－融点２８０℃（分解）。R_f(シリカゲル／$CHCl_3$／エタノール１０：１）＝０．５８。ＵＶ（$CHCl_3$):λmax(ε）=437nm(13499),460(48343), 492(148632), 530(294607)。 蛍光（$CHCl_3$):λmax =535nm、575。
$C_{123}H_{120}N_6O_{12}$(1874.3) 計算値 C 78.82 H 6.45 N 4.48
測定値 C 79.10 H 6.74 N 4.72

【００２６】
実施例７：
１，３，５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミドと３、４－無水－Ｎ－（１－ノニルデシル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドとの反応による三発色団ペリレン染料の合成
実施例６と同様に操作を実施した。ただし、３、４－無水－Ｎ－（１－ヘプチルオクチル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸３、４－無水物－９、１０－カルボキシイミドの代わりに対応するＮ－（１－ノニルデシル）誘導体を使用した。１、３、５－トリアミノベンゼン－トリスホルムアミドとの反応によって３、４－無水－Ｎ－（１－ノニルデシル）－３、４：９，１０－ペリレンテトラカルボン酸９、１０－カルボキシイミドを得た。

フロントページの続き

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
(74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
(72)発明者 ハインツ ラングハルス
ドイツ国, オットブルン ８５５２１, アイヒェンドルフストラーセ ４０

審査官 冨永 保

(56)参考文献 Bulletin de la Societe Chimique de France,(1973),(4),(Pt.2),p.1466-83

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09B 57/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)