

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年7月27日(2006.7.27)

【公開番号】特開2004-143152(P2004-143152A)

【公開日】平成16年5月20日(2004.5.20)

【年通号数】公開・登録公報2004-019

【出願番号】特願2003-328076(P2003-328076)

【国際特許分類】

C 07 C 209/10 (2006.01)

C 07 C 211/56 (2006.01)

C 07 C 211/61 (2006.01)

C 07 C 213/02 (2006.01)

C 07 C 215/82 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 209/10

C 07 C 211/56

C 07 C 211/61

C 07 C 213/02

C 07 C 215/82

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成18年6月12日(2006.6.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)

H<sub>2</sub>N-Ar<sup>1</sup> (1)

(式(1)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。)

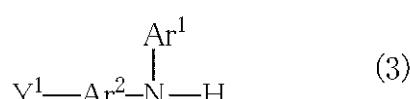
で示される芳香族アミン化合物と、下記式(2)

Y<sup>1</sup>-Ar<sup>2</sup>-Y<sup>2</sup> (2)

(式(2)中、Ar<sup>2</sup>は、置換または無置換の二価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の二価の芳香族複素環基を示し、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、ヨウ素原子、臭素原子、または塩素原子を示す。)

で示される芳香族ジハロゲン化合物とを、少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で、不活性な溶媒中で反応させる工程を有することを特徴とする、下記式(3)

【化1】



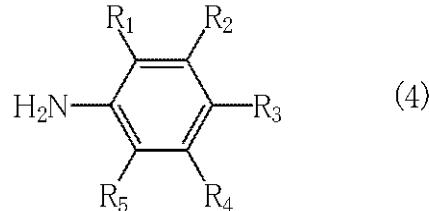
(式(3)中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びY<sup>1</sup>は上記と同義である。)

で示されるハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項2】

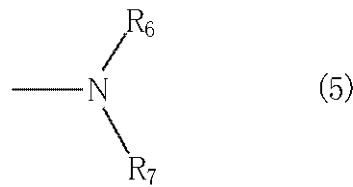
前記式(1)が

【化2】



(式(4)中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、フッ素原子、炭素数1～8のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、置換または無置換のピリジル基、または

【化3】



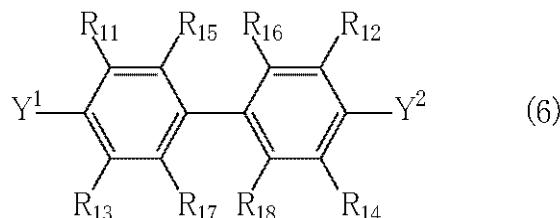
[式(5)中、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。]を示す。)

で示される芳香族アミン化合物である請求項1に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項3】

前記式(2)が

【化4】



(式(6)中、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、炭素数1～8のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、または、置換または無置換のピリジル基を示し、また、R<sub>15</sub>～R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>～R<sub>18</sub>は、それぞれ独立して、炭素原子、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、または、硫黄原子を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、

それぞれ独立して、ヨウ素原子、臭素原子、または、塩素原子を示す。) で示されるジハロゲン化芳香族化合物である請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 4】

前記金属触媒が、少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有するパラジウム錯体あるいはニッケル錯体のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 5】

前記環状炭化水素基が、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基、置換または無置換のナフチル基、または、置換または無置換のシクロペンタジエニル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 6】

前記金属触媒が、前記反応中に、反応系内で、パラジウム化合物あるいはニッケル化合物と、少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子とから製造される錯体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 7】

前記パラジウム化合物あるいはニッケル化合物が、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd(Aca)_2$ 、 $(CH_3CN)_2Pd(NO_2)Cl$ 、 $(C_{10}H_8N_2)_2PdCl_2$ 、 $Pd_2(dbu)_3$ 、 $PdCl_2$ 、 $Ni(OAc)_2$ 、 $Ni(Aca)_2$ 、 $(CH_3CN)_2Ni(NO_2)Cl$ 、 $(C_{10}H_8N_2)_2NiCl_2$ 、 $Ni_2(dbu)_3$  および  $NiCl_2$  からなる群から選ばれる化合物である請求項 6 に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 8】

前記塩基性化合物が、アルカリ金属アルコシキド、アルカリ土類金属アルコシキド、炭酸カリウムおよびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる化合物である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 9】

前記式 (2) 及び (3) 中の  $Y^1$  及び  $Y^2$  がそれぞれ臭素原子である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

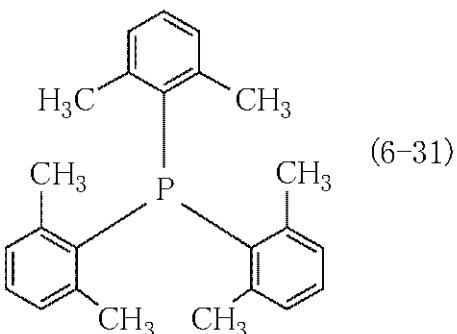
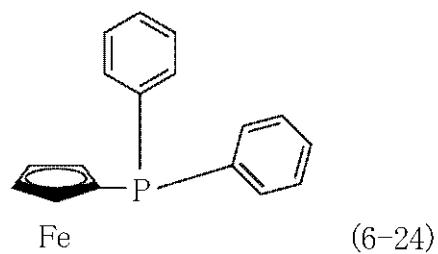
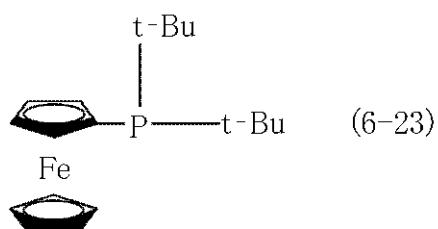
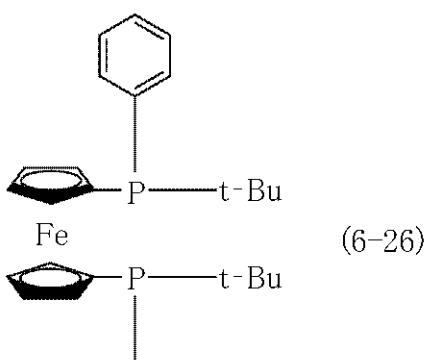
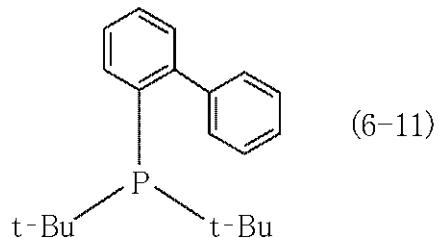
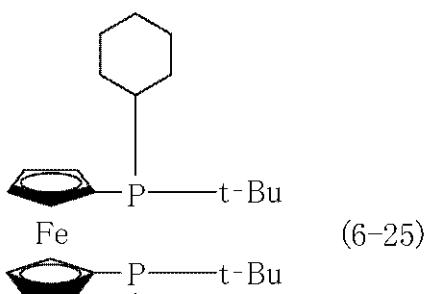
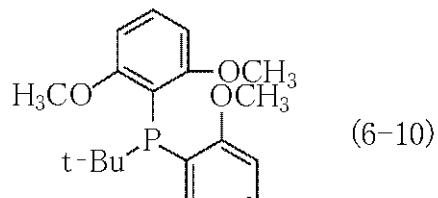
【請求項 10】

前記反応時の反応温度が 50 以上 150 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項 11】

前記リン含有配位子が、下記式 (6-10)、(6-11)、(6-23)、(6-24)、(6-25)、(6-26) または (6-31)

## 【化5】



で示されるリン含有配位子である請求項1～10のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

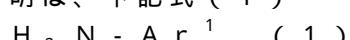
【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0006】

本発明者らは、上記課題の改善に鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記式(1)



(式(1)中、 $\text{Ar}^1$ は、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。)

で示される芳香族アミン化合物と、下記式(2)

$\text{Y}^1 - \text{Ar}^2 - \text{Y}^2$  (2)

(式(2)中、 $\text{Ar}^2$ は、置換または無置換の二価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の二価の芳香族複素環基を示し、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、それぞれ独立して、ヨウ素原子、臭素原子、または塩素原子を示す。)

で示される芳香族ジハロゲン化合物とを、少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で、不活性な溶媒中で反応させる工程を有することを特徴とする、下記式(3)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

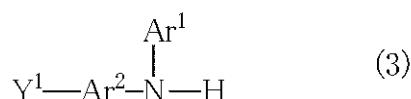
【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【化1】



(式(3)中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 及び $\text{Y}^1$ は上記と同義である。)

で示されるハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法である。