

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5791663号
(P5791663)

(45) 発行日 平成27年10月7日(2015.10.7)

(24) 登録日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(51) Int.Cl.		F I		
CO7D 471/06	(2006.01)	CO7D 471/06	CSP	
CO7D 493/06	(2006.01)	CO7D 493/06		
CO9K 11/06	(2006.01)	CO9K 11/06	690	
HO1L 51/05	(2006.01)	HO1L 29/28	100A	
HO1L 51/30	(2006.01)	HO1L 29/28	25OH	
請求項の数 6 (全 48 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2013-126946 (P2013-126946)	(73) 特許権者	508020155
(22) 出願日	平成25年6月17日(2013.6.17)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(62) 分割の表示	特願2008-546476 (P2008-546476) の分割		BASF SE
原出願日	平成18年12月22日(2006.12.22)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(65) 公開番号	特開2013-234185 (P2013-234185A)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(43) 公開日	平成25年11月21日(2013.11.21)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成25年7月17日(2013.7.17)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	102005061997.5	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成17年12月23日(2005.12.23)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100156812
			弁理士 篠 良一
最終頁に続く			

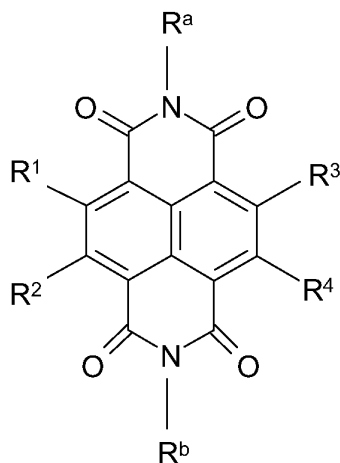
(54) 【発明の名称】 ナフタレンテトラカルボン酸誘導体及び半導体としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I . b

【化1】



10

(I.b)

〔式中、

基 R¹、R²、R³及びR⁴の少なくとも1つは、Br、F及びCNから選択される置換基を表し、その他の基が水素を表し、

20

R^a、R^bは、それぞれ、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル、1H,1H-ペンタデカフルオロオクチル、2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニルエチルアミン、1-ベンジル-2,2,2-トリフルオロエチル、1H,1H-ペルフルオロヘプチル、1H,1H-ペルフルオロノニル、2-ブromo-2,2-ジフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジメチルエチル、2,2,2-トリフルオロ-1-(メチル)エチル、1,1,1-トリフルオロ-イソプロピル、2,2,2-トリフルオロ-1-ピリジン-2-イルエチル、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ノナデカフルオロデシル、3,5,7,8-テトラブromo-2,2,3,4,4,5,6,6,7,8,8-ウンデカフルオロオクチル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル、1H,1H-ペルフルオロペンチル、2,2-ジフルオロプロピル、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、2,2,2-トリフルオロ-1-フェニルエチルアミン、2,2-ジフルオロ-1-フェニルエチルアミン、1-(4-ブromo-フェニル)-2,2,2-トリフルオロエチル、3-ブromo-3,3-ジフルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピルアミン、3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル-、1H,1H,2H,2H-ペルフルオロデシル、3-(ペルフルオロオクチル)プロピル、4,4-ジフルオロブチル、4,4,4-トリフルオロブチル、5,5,6,6,6-ペンタフルオロヘキシル、2-フルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、4-シアノ-(2,3,5,6)-テトラフルオロフェニル、4-カルボキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、2,4,5-トリフルオロフェニル、2,4,6-トリフルオロフェニル、2,5-ジフルオロフェニル、2-フルオロ-5-ニトロフェニル、2-フルオロ-5-トリフルオロメチルフェニル、2-フルオロ-5-メチルフェニル、2,6-ジフルオロフェニル、4-カルボキサミド-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、2-ブromo-4,6-ジフルオロフェニル、4-ブromo-2-フルオロフェニル、2,3-ジフルオロフェニル、4-クロロ-2-フルオロフェニル、2,3,4-トリフルオロフェニル、2-フルオロ-4-ヨードフェニル、4-ブromo-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、2,3,6-トリフルオロフェニル、2-ブromo-3,4,6-トリフルオロフェニル

30

40

50

、 2 - ブロモ - 4 , 5 , 6 - トリフルオロフェニル、 4 - ブロモ - 2 , 6 - ジフルオロフェニル、 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフルオロフェニル、 2 , 4 - ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、 2 - フルオロ - 4 - ニトロフェニル、 2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、 2 - フルオロ - 4 - メチルフェニル、 3 - クロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、 2 , 4 - ジブロモ - 6 - フルオロフェニル、 3 , 5 - ジクロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、 4 - シアノ - 1 - フルオロフェニル、 1 - クロロ - 4 - フルオロフェニル、 2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - トリフルオロメチル - 6 - フルオロフェニル、 2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル、 3 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、 5 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、 2 - ブロモ - 4 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、 2 , 3 - ジシアノ - 4 , 5 , 6 - トリフルオロフェニル、 2 , 4 , 5 - トリフルオロ - 3 - カルボキシフェニル、 2 , 3 , 4 - トリフルオロ - 6 - カルボキシフェニル、 2 , 3 , 5 - トリフルオロフェニル、 4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、 1 - フルオロ - 5 - カルボキシフェニル、 2 - クロロ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、 6 - ブロモ - 3 - クロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、 2 , 3 , 4 - トリフルオロ - 6 - ニトロフェニル、 2 , 5 - ジフルオロ - 4 - シアノフェニル、 2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 , 3 - ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、 4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 - ジフルオロフェニル、 2 - ブロモ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、 4 - ブロモ - 2 - フルオロフェニル、 2 - ニトロテトラフルオロフェニル、 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 - ノナビフェニル、 2 - ニトロ - 3 , 5 , 6 - トリフルオロフェニル、 2 - ブロモ - 6 - フルオロフェニル、 4 - クロロ - 2 - フルオロ - 6 - ヨードフェニル、 2 - フルオロ - 6 - カルボキシフェニル、 2 , 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロフェニル、 2 - フルオロ - 4 - トリフルオロフェニル、 2 - フルオロ - 4 - カルボキシフェニル、 4 - ブロモ - 2 , 5 - ジフルオロフェニル、 2 , 5 - ジブロモ - 3 , 4 , 6 - トリフルオロフェニル、 2 - フルオロ - 5 - メチルスルホニルフェニル、 5 - ブロモ - 2 - フルオロフェニル、 2 - フルオロ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル、 3 - フルオロ - 4 - ブロモメチルフェニル、 2 - ニトロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - ブロモ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - ブロモ - 6 - クロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 3 - ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 2 , 6 - ジクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 4 - トリフルオロフェニル、 2 , 6 - ジブロモ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、 3 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 3 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 , 3 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 , 4 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、 3 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - ブロモ - 4 , 5 - ジ(トリフルオロメチル)フェニル、 5 - クロロ - 2 - ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 2 , 4 , 6 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル、 3 , 4 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、 2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - ヨード - 4 - トリフルオロメチルフェニル、 2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、 2 - メチル - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 3 , 5 - ジクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 2 , 3 , 6 - トリクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、 2 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、 3 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、 3 - クロロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、 4 - フルオロフェネチル、 3 - (トリフルオロメチル)フェネチル、 2 - クロロ - 6 - フルオロフェネチル、 2 , 6 - ジクロロフェネチル、 3 - フルオロフェネチル、 2 - フルオロフェネチル、 (2 - トリフルオロメチル)フェネチル、 4 - トリフルオロメチルフェネチル、 2 , 3 - ジフルオロフェネチル、 3 , 4 - ジフルオロフェネチル、 2 , 4 - ジフルオロフェネチル、 2 , 5 - ジフルオロフェネチル、 3 , 5 - ジフルオロフェネチル、 2 , 6 - ジフルオロフェネチル、 4 - (4 - フルオロフェニル)フェネチル、 3 , 5 - ジ(トリフルオロメチル)フェネチル

10

20

30

40

50

、ペンタフルオロフェネチル、2,4-ジ(トリフルオロメチル)フェネチル、2-ニトロ-4-(トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-3-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-5-トリフルオロメチル)フェネチル、(3-フルオロ-5-トリフルオロメチル)フェネチル、(4-フルオロ-2-トリフルオロメチル)フェネチル、(4-フルオロ-3-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-6-トリフルオロメチル)フェネチル、(2,3,6-トリフルオロ)フェネチル、(2,4,5-トリフルオロ)フェネチル、(2,4,6-トリフルオロ)フェネチル、(2,3,4-トリフルオロ)フェネチル、(3,4,5-トリフルオロ)フェネチル、(2,3,5-トリフルオロ)フェネチル、(2-クロロ-5-フルオロ)フェネチル、(3-フルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-クロロ-5-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-3-クロロ)フェネチル、(4-フルオロ-3-クロロ)フェネチル、(2-フルオロ-4-クロロ)フェネチル、(2,3-ジフルオロ-4-メチル)フェネチル、2,6-ジフルオロ-3-クロロフェネチル、(2,6-ジフルオロ-3-メチル)フェネチル、(2-トリフルオロメチル-5-クロロ)フェネチル、(6-クロロ-2-フルオロ-5-メチル)フェネチル、(2,4-ジクロロ-5-フルオロ)フェネチル、5-クロロ-2-フルオロフェネチル、(2,5-ジフルオロ-6-クロロ)フェネチル、(2,3,4,5-テトラフルオロ)フェネチル、(2-フルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、2,3-(ジフルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、(2,5-ジ(トリフルオロメチル))フェネチル、2-フルオロ-3,5-ジプロモフェネチル、(3-フルオロ-4-ニトロ)フェネチル、(2-プロモ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、2-(プロモ-5-フルオロ)フェネチル、(2,6-ジフルオロ-4-プロモ)フェネチル、(2,6-ジフルオロ-4-クロロ)フェネチル、(3-クロロ-5-フルオロ)フェネチル、(2-プロモ-5-トリフルオロメチル)フェネチルから選択される]で示され、かつ、2,6-ジプロモ-N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロブチル)-ナフタレン-[1,8:4,5]ビス(ジカルボキシイミド)化合物を除く、化合物。

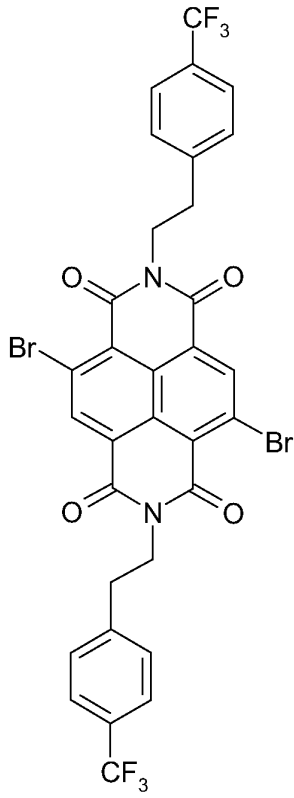
10

20

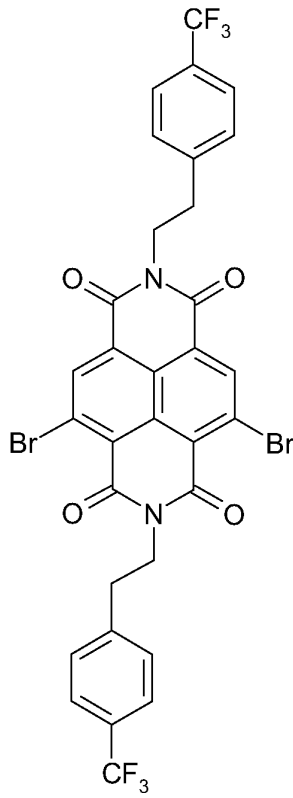
【請求項2】

以下の式(25)、(26)、(29)、(30)

【化 2】

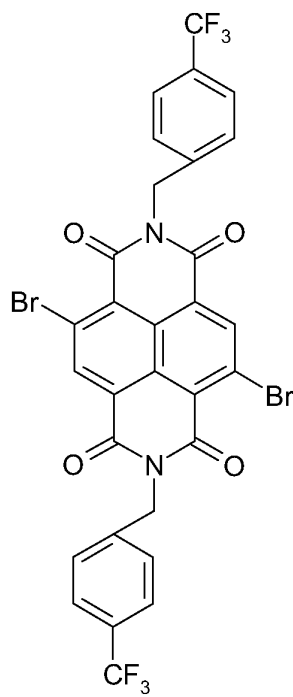


(25)

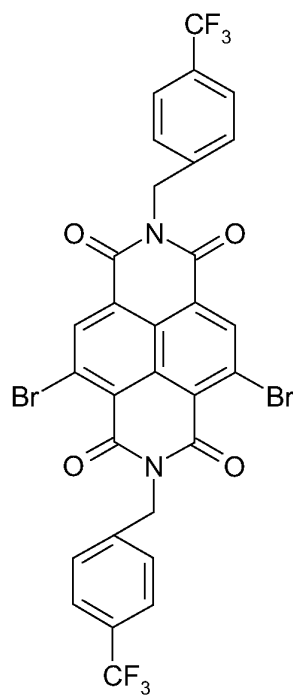


(26)

【化 3】



(29)



(30)

で示される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

10

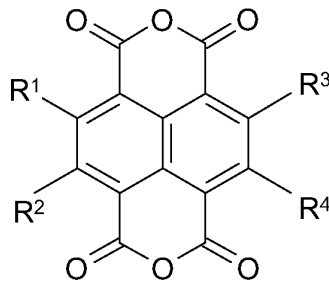
20

30

40

50

請求項 1 に記載の一般式 I . b で示される化合物の製造方法において、
a 1) ナフタレン - 1 , 8 : 4 , 5 - テトラカルボン酸二無水物を、N , N - ジブロモ
イソシアヌル酸による臭素化に供して、一般式 I . a
 【化 4】



(I.a)

10

[式中、基 R¹、R²、R³及び R⁴の 2 つもしくは 3 つもしくは 4 つは、Br を表し、かつ
 その他の基は、水素を表す] で示される化合物を得て、

b 1) 工程 a 1) で得られた式 I . a の化合物を、臭素のフッ素もしくはシアノ基による
置換と、場合により部分的に水素による置換に供し、

c 1) 工程 b 1) で得られた化合物を、一般式 R^a - NH₂ のアミンの反応と、式 R^b - N
H₂ のアミンとの反応に供する、製造方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に定義される一般式 I . b の化合物を、半導体とし
 て用いる使用。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の化合物の使用において、前記半導体が有機電界効果トランジスタ及び
 有機光電池のための半導体であることを特徴とする化合物の使用。

【請求項 6】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に定義される化合物を、データ記憶のために、有機
 LED において、光電池において、UV 吸収剤として、蛍光増白剤として、光学ラベルと
 して、及び生体分子用の蛍光ラベルとして用いる使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナフタレンテトラカルボン酸誘導体、その製造方法並びに前記誘導体を、特
 に n 型の半導体として用いる使用に関する。

【背景技術】

【0002】

電子工学産業の多くの範囲において、古典的な無機半導体の他に、低分子もしくは高分
 子の材料を基礎とする有機半導体もその使用が増してきている。有機半導体は、古典的な
 無機半導体に対して、例えばより良好な基板適合性、該半導体を基礎とする半導体部材の
 より良好な加工性、より高い可撓性、安いコストに加えて、分子設計の方法によって該半
 導体の限界軌道エネルギーをその都度の用途範囲に厳密に適合できるといった多くの利点
 を有する。電子工学産業における主要な使用分野は、いわゆる電界効果トランジスタ (F
 i e l d - E f f e c t T r a n s i s t o r s 、 F E T) である。有機電界効果トラ
 ンジスタ (O r g a n i c F i e l d - E f f e c t T r a n s i s t o r s 、 O F E
 T) は、例えば記憶素子及び光電子集積装置において大きな開発の可能性があると見なさ
 れている。従って、有機半導体、特に n 型の半導体として適した、特に有機電界効果トラ
 ンジスタで使用するのに適した有機化合物に高い要求がある。

40

【0003】

50

DE - A - 3 2 3 5 5 2 6号は、ペリレン骨格がアルコキシ基もしくはアルキルチオ基並びにフッ素、塩素もしくは臭素で置換されているペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミド、その製造方法並びにそれらの集光プラスチックにおける使用に関する。

【0004】

DE - A - 1 9 5 4 7 2 0 9号は、1, 7 - ジアリールオキシ置換もしくは1, 7 - ジアリールチオ置換されたペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸並びにそれらの二無水物及びジイミドに関する。その製造のために、1, 7 - ジブプロモペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸ジイミドが中間生成物として使用される。前記のジブプロモ化合物の製造は、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物から出発して、ヨウ素と硫酸の存在下での臭素化によって達成される。

10

【0005】

M. J. Ahrens他は、J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8284 ~ 8294頁において、共役の多重発色団型のペリレン - 3, 4, 9, 10 - ビス(ジカルボキシイミド)繰返単位からなる自己組織化の超分子集光アレイを記載している。

【0006】

M. J. Ahrens、M. J. Fuehler及びM. R. Wasielewskiは、Chem. Mater. 2003, 15, 2684 ~ 2686頁において、シアノ置換されたペリレン - 3, 4 - ジカルボキシイミド及びペリレン - 3, 4, 9, 10 - ビス(ジカルボキシイミド)並びにそれらを、例えばフォトンクス及びエレクトロニクスにおいて使用するための発色団酸化剤として用いる使用を記載している。

20

【0007】

B. A. Jenes他は、Angew. Chem. 2004, 116, 6523 ~ 6526頁において、ジシアノペリレン - 3, 4, 9, 10 - ビス(ジカルボキシイミド)をn型半導体として用いる使用を記載している。

【0008】

US 2005 / 0 1 7 6 9 7 0号A1は、置換されたペリレン - 3, 4 - ジカルボキシイミド及びペリレン - 3, 4, 9, 10 - ビス(ジカルボキシイミド)を基礎とするn型半導体を記載している。前記の文献においては、極めて一般的に、かつ製造例による裏付けなしに、置換されたナフタレン - 1, 8 - ジカルボキシイミド及びナフタレン - 1, 4, 5, 8 - ビス(ジカルボキシイミド)並びにそれらをn型半導体として用いる使用も記載されている。ペリレンの製造のための中間体として、1, 7 - ジブプロモペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物及び相応の1, 7 - ジブプロモペリレン - 3, 4, 9, 10 - ビス(ジカルボキシイミド)が挙げられ、その製造に関して、相応の炭化水素出発化合物の直接的な臭素化の可能性が引き合いに出されている。しかしながら、ペリレンとは異なり、相応の2, 6 - 二臭素化されたナフタレンは、例えばヨウ素及び硫酸の存在下で、直接的な臭素化によって得ることができない。

30

【0009】

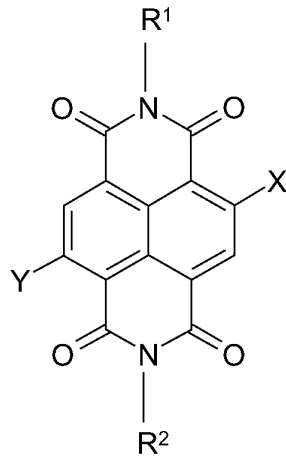
C. H. Thackerは、自身の学位論文(ウルム大学、2001年)において、水素結合とπ-π相互作用を基礎とするナフタレン-及びペリレンビスイミド色素の超分子化成を記載している。前記文献の136及び147~148頁において、2, 6 - ジブプロモナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物の合成が記載されているが、両者の無水物基のみのイミド化は達成されない。

40

【0010】

DE 1 0 1 4 8 1 7 2号A1は、一般式

【化1】



10

〔式中、

R^1 及び R^2 は、互いに無関係に、水素、置換もしくは非置換のアルキル又は置換もしくは非置換のアリールを表し、かつ

X 及び Y は、互いに無関係に、水素、ハロゲン、アミノ又は式 $-NHR^3$ もしくは $-OR^3$ の基を表し、その際、 R^3 は、 $-CH_2R^4$ 、 $-CHR^4R^5$ もしくは $-CR^4R^5R^6$ を表し、その際、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、互いに無関係に、水素、置換もしくは非置換のアルキル、アリール、アルコキシ、アルキルチオ、アリールオキシもしくはアリールチオを表し、その際、両方の置換基 X 及び Y の少なくとも一方は、水素、ハロゲンではない〕で示されるナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ビスイミドを記載している。

20

【0011】

前記の化合物の製造のための可能な出発物質としては、2,6-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物が挙げられており、具体的な記載なくして、相応の2,5-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミドの製造のための公知方法を指摘している。しかしながら、その反対に、Thaiackerの上述の学位論文と一致して、実施例4は、2,6-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物を2-エチルヘキシルアミンでイミド化する際に、同時に、芳香族基本骨格に結合される臭素原子が2-エチルヘキシルアミノ基によって置換されることを記載している。2,6-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミドの製造のための実施可能な合成は、従って、DE10148172号A1にも、Thaiackerの学位論文にも開示されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】DE-A-3235526号

【特許文献2】DE-A-19547209号

【特許文献3】US2005/0176970号A1

【特許文献4】DE10148172号A1

40

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8284~8294 頁

【非特許文献2】Chem. Mater. 2003, 15, 2684~2686 頁

【非特許文献3】Angew. Chem. 2004, 116, 6523~6526 頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

50

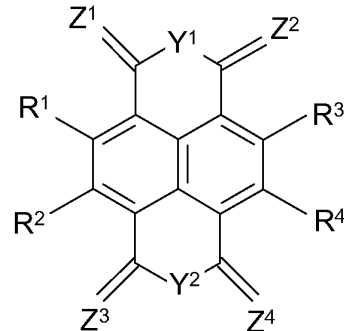
本発明の課題は、n型半導体として適した、例えば有機電界効果トランジスタで使用するために適した新規化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記課題は、一般式 I

【化2】



10

[式中、

基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つは、Br、F 及び CN から選択される置換基を表し、

20

Y^1 は、O もしくは NR^a を表し、その際、 R^a は、水素もしくはオルガニル基を表し、

Y^2 は、O もしくは NR^b を表し、その際、 R^b は、水素もしくはオルガニル基を表し、

Z^1 及び Z^2 は、互いに無関係に、O もしくは NR^c を表し、その際、 R^c は、オルガニル基を表し、

Z^3 及び Z^4 は、互いに無関係に、O もしくは NR^d を表し、その際、 R^d は、オルガニル基を表し、

Y^1 が NR^a を表し、かつ基 Z^1 及び Z^2 の少なくとも1つが NR^c を表す場合には、 R^a は、1つの基 R^c と一緒に、架橋基であってその両端の結合の間に2~5個の原子を有する基を表してよく、

Y^2 が NR^b を表し、かつ基 Z^3 及び Z^4 の少なくとも1つが NR^d を表す場合には、 R^b は、1つの基 R^d と一緒に、架橋基であってその両端の結合の間に2~5個の原子を有する基を表してよい] で示される化合物によって解決される。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の範囲内で、表現"アルキル"は、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを含む。好ましくは、直鎖状もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、特に $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、殊に好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである。アルキル基のための例は、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、2-エチルペンチル、1-プロピルブチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、イソトリデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル及びn-エイコシルである。

40

【0017】

50

アルキルという表現は、アルキル基であって、その炭素鎖が - O -、 - S -、 - NR^o -、 - CO - 及び / 又は - SO₂ - から選択される 1 つ以上の隣接していない基によって中断されていてよい基も含む。すなわち、そのアルキル基の末端は、炭素原子によって形成される。R^oは、好ましくは、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表す。

【 0 0 1 8 】

上述のアルキルについての態様は、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル及びアルキルスルホニル中のアルキル部についても当てはまる。

【 0 0 1 9 】

表現"アルケニル"は、本発明の範囲においては、直鎖状及び分枝鎖状のアルケニル基であって、鎖長に依存して 1 つ以上の二重結合を有してよい基を含む。好ましくは、C₂ ~ C₂₀ - アルケニル基であり、特に好ましくは C₂ ~ C₁₀ - アルケニル基である。表現"アルケニル"は、例えば 1、2、3、4 もしくは 5 つの置換基を有してよい、置換されたアルケニル基をも含む。適した置換基は、例えばシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ニトロ、シアノ、ハロゲン、アミノ、モノ - もしくはジ - (C₁ ~ C₂₀ - アルキル) アミノである。

【 0 0 2 0 】

その際、アルケニルは、例えば、エテニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、1 - メチルエテニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、1 - メチル - 1 - プロペニル、2 - メチル - 1 - プロペニル、1 - メチル - 2 - プロペニル、2 - メチル - 2 - プロ
 20
 ペニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、3 - ペンテニル、4 - ペンテニル、1 - メチル - 1 - ブテニル、2 - メチル - 1 - ブテニル、3 - メチル - 1 - ブテニル、1 - メチル - 2 - ブテニル、2 - メチル - 2 - ブテニル、3 - メチル - 2 - ブテニル、1 - メチル - 3 - ブテニル、2 - メチル - 3 - ブテニル、3 - メチル - 3 - ブテニル、1, 1 - ジメチル - 2 - プロペニル、1, 2 - ジメチル - 1 - プロペニル、1, 2 - ジメチル - 2 - プロ
 30
 ペニル、1 - エチル - 1 - プロペニル、1 - エチル - 2 - プロペニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、3 - ヘキセニル、4 - ヘキセニル、5 - ヘキセニル、1 - メチル - 1 - ペンテニル、2 - メチル - 1 - ペンテニル、3 - メチル - 1 - ペンテニル、4 - メチル - 1 - ペンテニル、1 - メチル - 2 - ペンテニル、2 - メチル - 2 - ペンテニル、3 - メチル - 2 - ペンテニル、4 - メチル - 2 - ペンテニル、1 - メチル - 3 - ペンテニル、2 -
 40
 メチル - 3 - ペンテニル、3 - メチル - 3 - ペンテニル、4 - メチル - 3 - ペンテニル、1 - メチル - 4 - ペンテニル、2 - メチル - 4 - ペンテニル、3 - メチル - 4 - ペンテニル、4 - メチル - 4 - ペンテニル、1, 1 - ジメチル - 2 - ブテニル、1, 1 - ジメチル - 3 - ブテニル、1, 2 - ジメチル - 1 - ブテニル、1, 2 - ジメチル - 2 - ブテニル、1, 2 - ジメチル - 3 - ブテニル、1, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル、1, 3 - ジメチル - 2 - ブテニル、1, 3 - ジメチル - 3 - ブテニル、2, 2 - ジメチル - 3 - ブテニル、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテニル、2, 3 - ジメチル - 3 - ブテニル、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル、3, 3 - ジメチル - 2 - ブテニル、1 - エチル - 1 - ブテニル、1 - エチル - 2 - ブテニル、1 - エチル - 3 - ブテニル、2 -
 50
 エチル - 1 - ブテニル、2 - エチル - 2 - ブテニル、2 - エチル - 3 - ブテニル、1, 1, 2 - トリメチル - 2 - プロペニル、1 - エチル - 1 - メチル - 2 - プロペニル、1 - エチル - 2 - メチル - 1 - プロペニル、1 - エチル - 2 - メチル - 2 - プロペニル、1, 3 - ブタジエニル、1 - メチル - 1, 3 - ブタジエニル、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエニル、ペンタ - 1, 3 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、ヘキサ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、ヘプタ - 1, 4 - ジエン - 7 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 5 - ジエン - 7 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 1 - イル、ヘプタ - 1

10

20

30

40

50

, 6 - ジエン - 3 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 4 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 5 - イル、ヘプタ - 1, 6 - ジエン - 2 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 2 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 6 - イル、オクタ - 1, 4 - ジエン - 7 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 4 - イル、オクタ - 1, 5 - ジエン - 7 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 1 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 3 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 4 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 5 - イル、オクタ - 1, 6 - ジエン - 2 - イル、デカ - 1, 4 - ジエニル、デカ - 1, 5 - ジエニル、デカ - 1, 6 - ジエニル、デカ - 1, 7 - ジエニル、デカ - 1, 8 - ジエニル、デカ - 2, 5 - ジエニル、デカ - 2, 6 - ジエニル、デカ - 2, 7 - ジエニル、デカ - 2, 8 - ジエニルなどを表す。前記のアルケニルについての態様は、アルケニルオキシ、アルケニルチオなど中のアルケニル基についても当てはまる。

10

【0021】

表現"アルキニル"は、置換もしくは非置換のアルキニル基であって、1つ以上の隣接していない三重結合を有する基、例えばエチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、1 - メチル - 2 - プロピニル、1 - ペンチニル、2 - ペンチニル、3 - ペンチニル、4 - ペンチニル、1 - メチル - 2 - ブチニル、1 - メチル - 3 - ブチニル、2 - メチル - 3 - ブチニル、3 - メチル - 1 - ブチニル、1, 1 - ジメチル - 2 - プロピニル、1 - エチル - 2 - プロピニル、1 - ヘキシニル、2 - ヘキシニル、3 - ヘキシニル、4 - ヘキシニル、5 - ヘキシニル、1 - メチル - 2 - ペンチニル、1 - メチル - 3 - ペンチニル、1 - メチル - 4 - ペンチニル、2 - メチル - 3 - ペンチニル、2 - メチル - 4 - ペンチニル、3 - メチル - 1 - ペンチニル、3 - メチル - 4 - ペンチニル、4 - メチル - 1 - ペンチニル、4 - メチル - 2 - ペンチニル、1, 1 - ジメチル - 2 - ブチニル、1, 1 - ジメチル - 3 - ブチニル、1, 2 - ジメチル - 3 - ブチニル、2, 2 - ジメチル - 3 - ブチニル、3, 3 - ジメチル - 1 - ブチニル、1 - エチル - 2 - ブチニル、1 - エチル - 3 - ブチニル、2 - エチル - 3 - ブチニル、1 - エチル - 1 - メチル - 2 - プロピニルなどを含む。前記のアルキニルについての態様は、アルキニルオキシ、アルキニルチオなど中のアルキニル基についても当てはまる。

20

【0022】

表現"シクロアルキル"は、本発明の範囲においては、非置換のシクロアルキル基も、置換されたシクロアルキル基も含み、好ましくは、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルもしくはシクロオクチル、特に $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルを含む。前記シクロアルキル基は、置換されている場合には、1つ以上の、例えば、1、2、3、4、又は5つの $C_1 \sim C_6$ - アルキル基を有してよい。

30

【0023】

非置換もしくは1つ以上の $C_1 \sim C_6$ - アルキル基を有してよい $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキルは、例えばシクロペンチル、2 - 及び3 - メチルシクロペンチル、2 - 及び3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - メチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - エチルシクロヘキシル、3 - 及び4 - プロピルシクロヘキシル、3 - 及び4 - イソプロピルシクロヘキシル、3 - 及び4 - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び4 - s - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び4 - t - ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - メチルシクロヘプチル、2 - 、3 - 及び4 - エチルシクロヘプチル、3 - 及び4 - プロピルシクロヘプチル、3 - 及び4 - イソプロピルシクロヘプチル、3 - 及び4 - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び4 - s - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び4 - t - ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - メチルシクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - エチルシクロオクチル、3 - 、4 - 及び5 - プロピルシクロオクチルを表す。

40

【0024】

シクロアルケニルという表現は、好ましくは、3 ~ 8 個の炭素環員、有利には5 ~ 6 個

50

の炭素環員を有する、単環式の、一不飽和の炭化水素基、例えばシクロペンテン - 1 - イル、シクロペンテン - 3 - イル、シクロヘキセン - 1 - イル、シクロヘキセン - 3 - イル、シクロヘキセン - 4 - イルなどを含む。

【 0 0 2 5 】

ビスクロアルキルという表現は、好ましくは、5 ~ 10 個の炭素原子を有する二環式の炭化水素基、例えばビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプチ - 1 - イル、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプチ - 2 - イル、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプチ - 7 - イル、ビスクロ [2 . 2 . 2] オクチ - 1 - イル、ビスクロ [2 . 2 . 2] オクチ - 2 - イル、ビスクロ [3 . 3 . 0] オクチル、ビスクロ [4 . 4 . 0] デシルなどを含む。

【 0 0 2 6 】

表現 "アリール" は、本発明の範囲においては、単核もしくは多核の芳香族炭化水素基であって、非置換もしくは置換されていてよい基を含む。表現 "アリール" は、好ましくはフェニル、トリル、キシリル、メシチル、ジュリル、ナフチル、フルオレニル、アントラセニル、フェナントレニルもしくはナフチルを表し、特に好ましくはフェニルもしくはナフチルを表し、その際、前記のアリール基は、置換されている場合には、一般に、1、2、3、4 もしくは 5 個の、有利には 1、2 もしくは 3 個の置換基を有してよく、前記置換基は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、シアノ、 $CONR^fR^g$ 、 CO_2R^f 、アリールアゾ及びヘテロアリールアゾから選択され、その際、アリールアゾ及びヘテロアリールアゾ自体は、非置換であるか、もしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ及びシアノから互いに無関係に選択される 1 つ以上の基を有する。 R^f 及び R^g は、好ましくは、互いに無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表す。

【 0 0 2 7 】

非置換であるか、もしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ及びシアノから互いに無関係に選択される 1 つ以上の基を有するアリールは、例えば、2 -、3 - 及び 4 - メチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジエチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - プロピルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリプロピルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソプロピルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジブチルフェニル、2, 4, 6 - トリブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソブチルフェニル、2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - s - ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジ - s - ブチルフェニル、2, 4, 6 - トリ - s - ブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - t - ブチルフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジ - t - ブチルフェニル及び 2, 4, 6 - トリ - t - ブチルフェニル；2 -、3 - 及び 4 - メトキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エトキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - プロポキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソプロポキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソプロポキシフェニル、2, 4 -、2, 5 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソプロポキシフェニル及び 2 -、3 - 及び 4 - ブトキシフェニル；2 -、3 - 及び 4 - シアノフェニルを表す。

【 0 0 2 8 】

表現 "ヘテロシクロアルキル" は、本発明の範囲においては、一般に 5 ~ 8 個の環原子、有利には 5 もしくは 6 個の環原子を有する、非芳香族の、不飽和もしくは完全に飽和の、脂環式の基であって、その環炭素原子の 1、2 もしくは 3 つが、酸素、窒素、硫黄及び基 - NR^e から選択されるヘテロ原子によって交換されており、かつ非置換であるか、もし

10

20

30

40

50

くは1つ以上の、例えば1、2、3、4、5もしくは6個のC₁~C₆-アルキル基で置換されていてよい基を含む。係る複素脂環式の基のための例としては、ピロリジニル、ピペリジニル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、オキサゾリジニル、モルホリジニル、チアゾリジニル、イソチアゾリジニル、イソキサゾリジニル、ピペラジニル、テトラヒドロチオフェニル、ジヒドロチエン-2-イル、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン-2-イル、テトラヒドロピラニル、1,2-オキサゾリン-5-イル、1,3-オキサゾリン-2-イル及びジオキサニルが挙げられる。

【0029】

表現"ヘテロアリール"は、本発明の範囲においては、非置換又は置換の、複素芳香族の、単核もしくは多核の基、有利にはピリジル、キノリニル、アクリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、インドリル、プリニル、インダゾリル、ベンゾトリアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,3,4-トリアゾリル及びカルバゾリルを含み、その際、前記の複素環式芳香族基は、置換されている場合には、一般に1、2もしくは3個の置換基を有してよい。前記置換基は、C₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ及びシアノから選択される。

【0030】

1つの窒素原子を介して結合された5員ないし7員のヘテロシクロアルキル基もしくはヘテロアリール基であって、場合により他のヘテロ原子を有する基は、例えばピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、ピロリジニル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、インドリル、キノリニル、イソキノリニル又はキナルジニルを表す。

【0031】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素を表す。

【0032】

以下の式において挙げられる基並びにそれらの置換基のための具体的な例は、詳細には以下のとおりである：

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル及びエイコシル（前記の名称のイソオクチル、イソノニル、イソデシル及びイソトリデシルは、慣用名であり、オキシ合成により得られるアルコールに由来する）；

2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-及び3-メトキシプロピル、2-及び3-エトキシプロピル、2-及び3-プロポキシプロピル、2-及び3-ブトキシプロピル、2-及び4-メトキシブチル、2-及び4-エトキシブチル、2-及び4-プロポキシブチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサオクチル、4,8-ジオキサノニル、3,7-ジオキサオクチル、3,7-ジオキサノニル、4,7-ジオキサオクチル、4,7-ジオキサノニル、2-及び4-ブトキシブチル、4,8-ジオキサデシル、3,6,9-トリオキサデシル、3,6,9-トリオキサウンデシル、3,6,9-トリオキサドデシル、3,6,9,12-テトラオキサトリデシル及び3,6,9,12-テトラオキサテトラデシル；

2-メチルチオエチル、2-エチルチオエチル、2-プロピルチオエチル、2-イソプロピルチオエチル、2-ブチルチオエチル、2-及び3-エチルチオプロピル、2-及び3-エチルチオプロピル、2-及び3-プロピルチオプロピル、2-及び3-ブチルチオ

10

20

30

40

50

プロピル、2 - 及び 3 - エチルチオプロピル、2 - 及び 3 - プロピルチオプロピル、2 - 及び 3 - ブチルチオプロピル、2 - 及び 4 - メチルチオブチル、2 - 及び 4 - エチルチオブチル、2 - 及び 4 - プロピルチオブチル、3, 6 - ジチアヘブチル、3, 6 - ジチアオクチル、4, 8 - ジチアノニル、3, 7 - ジチアオクチル、3, 7 - ジチアノニル、2 - 及び 4 - ブチルチオブチル、4, 8 - ジチアデシル、3, 6, 9 - トリチアデシル、3, 6, 9 - トリチアウンデシル、3, 6, 9 - トリチアドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラチアトリデシル及び 3, 6, 9, 12 - テトラチアテトラデシル；

2 - モノメチル - 及び 2 - モノエチルアミノエチル、2 - ジメチルアミノエチル、2 - 及び 3 - ジメチルアミノプロピル、3 - モノイソプロピルアミノプロピル、2 - 及び 4 - モノプロピルアミノブチル、2 - 及び 4 - ジメチルアミノブチル、6 - メチル - 3, 6 - ジアザヘブチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザヘブチル、3, 6 - ジアザオクチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザオクチル、9 - メチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリアザウンデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザウンデシル、12 - メチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル及び 3, 6, 9, 12 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル；

(1 - エチルエチリデン)アミノエチレン、(1 - エチルエチリデン)アミノプロピレン、(1 - エチルエチリデン)アミノブチレン、(1 - エチルエチリデン)アミノデシレン及び(1 - エチルエチリデン)アミノドデシレン；

プロパン - 2 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 2 - イル及び 2 - エチルペンタン - 3 - オン - 1 - イル；

2 - メチルスルホキシドエチル、2 - エチルスルホキシドエチル、2 - プロピルスルホキシドエチル、2 - イソプロピルスルホキシドエチル、2 - ブチルスルホキシドエチル、2 - 及び 3 - メチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - エチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - プロピルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - ブチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 4 - メチルスルホキシドブチル、2 - 及び 4 - エチルスルホキシドブチル、2 - 及び 4 - プロピルスルホキシドブチル並びに 4 - ブチルスルホキシドブチル；

2 - メチルスルホニルエチル、2 - エチルスルホニルエチル、2 - プロピルスルホニルエチル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - 及び 3 - メチルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - エチルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - プロピルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - 及び 4 - メチルスルホニルブチル、2 - 及び 4 - エチルスルホニルブチル、2 - 及び 4 - プロピルスルホニルブチル及び 4 - ブチルスルホニルブチル；

カルボキシメチル、2 - カルボキシエチル、3 - カルボキシプロピル、4 - カルボキシブチル、5 - カルボキシペンチル、6 - カルボキシヘキシル、8 - カルボキシオクチル、10 - カルボキシデシル、12 - カルボキシドデシル及び 14 - カルボキシテトラデシル；

スルホメチル、2 - スルホエチル、3 - スルホプロピル、4 - スルホブチル、5 - スルホペンチル、6 - スルホヘキシル、8 - スルホオクチル、10 - スルホデシル、12 - スルホドデシル及び 14 - スルホテトラデシル；

2 - ヒドロキシエチル、2 - 及び 3 - ヒドロキシプロピル、1 - ヒドロキシプロピ - 2 - イル、3 - 及び 4 - ヒドロキシブチル、1 - ヒドロキシブチ - 2 - イル及び 8 - ヒドロキシ - 4 - オキサオクチル；

2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、3 - 及び 4 - シアノブチル、2 - メチル - 3 - エチル - 3 - シアノプロピル、7 - シアノ - 7 - エチルヘブチル及び 4, 7 - ジメチル - 7 - シアノヘブチル；

2 - クロロエチル、2 - 及び 3 - クロロプロピル、2 - 、3 - 及び 4 - クロロブチル、2 - プロモエチル、2 - 及び 3 - プロモプロピル及び 2 - 、3 - 及び 4 - プロモブチル；

2 - ニトロエチル、2 - 及び 3 - ニトロプロピル及び 2 - 、3 - 及び 4 - ニトロブチル；

10

20

30

40

50

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、t - ペントキシ及びヘキソキシ；

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、s - ブチルチオ、t - ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、t - ペンチルチオ及びヘキシルチオ；

エチニル、1 - 及び2 - プロピニル、1 - 、2 - 及び3 - ブチニル、1 - 、2 - 、3 - 及び4 - ペンチニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - ヘキシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び11 - ドデシニル及び1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 - 及び17 - オクタデシニル；

10

エテニル、1 - 及び2 - プロペニル、1 - 、2 - 及び3 - ブテニル、1 - 、2 - 、3 - 及び4 - ペンテニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - ヘキセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び11 - ドデセニル及び1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 - 及び17 - オクタデセニル；

メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘプチルアミノ、ジフェニルアミノ及びジベンジルアミノ；

20

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ及びベンゾイルアミノ；

カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニル、ヘプチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、デシルアミノカルボニル及びフェニルアミノカルボニル；

アミノスルホニル、N, N - ジメチルアミノスルホニル、N, N - ジエチルアミノスルホニル、N - メチル - N - エチルアミノスルホニル、N - メチル - N - ドデシルアミノスルホニル、N - ドデシルアミノスルホニル、(N, N - ジメチルアミノ)エチルアミノスルホニル、N, N - (プロポキシエチル)ドデシルアミノスルホニル、N, N - ジフェニルアミノスルホニル、N, N - (4 - t - ブチルフェニル)オクタデシルアミノスルホニル及びN, N - ビス(4 - クロロフェニル)アミノスルホニル；

30

メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ヘキソキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、(4 - t - ブチルフェノキシ)カルボニル及び(4 - クロロフェノキシ)カルボニル；

メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、イソプロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、イソブトキシスルホニル、t - ブトキシスルホニル、ヘキソキシスルホニル、ドデシルオキシスルホニル、オクタデシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、1 - 及び2 - ナフチルオキシスルホニル、(4 - t - ブチルフェノキシ)スルホニル及び(4 - クロロフェノキシ)スルホニル；

40

ジフェニルホスフィノ、ジ(o - トリル)ホスフィノ及びジフェニルホスフィンオキシド；

フッ素、塩素、臭素及びヨウ素；

フェニルアゾ、2 - ナフチルアゾ、2 - ピリジルアゾ及び2 - ピリミジルアゾ；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2 - 及び3 - メチルシクロペンチル、2 - 及び3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 - 、3 - 及び4 - メチルシク

50

ロヘキシル、2 -、3 - 及び 4 - エチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - s - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - t - ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2 -、3 - 及び 4 - メチルシクロヘプチル、2 -、3 - 及び 4 - エチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - s - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - t - ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2 -、3 -、4 - 及び 5 - メチルシクロオクチル、2 -、3 -、4 - 及び 5 - エチルシクロオクチル及び 3 -、4 - 及び 5 - プロピルシクロオクチル；3 - 及び 4 - ヒドロキシシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ニトロシクロヘキシル及び 3 - 及び 4 - クロロシクロヘキシル；

10

1 -、2 - 及び 3 - シクロペンテニル、1 -、2 -、3 - 及び 4 - シクロヘキセニル、1 -、2 - 及び 3 - シクロヘプテニル及び 1 -、2 -、3 - 及び 4 - シクロオクテニル；2 - ジオキサニル、1 - モルホリニル、1 - チオモルホリニル、2 - 及び 3 - テトラヒドロフリル、1 -、2 - 及び 3 - ピロリジニル、1 - ピペラジル、1 - ジケトピペラジル及び 1 -、2 -、3 - 及び 4 - ピペリジル；

フェニル、2 - ナフチル、2 - 及び 3 - ピリル、2 -、3 - 及び 4 - ピリジル、2 -、4 - 及び 5 - ピリミジル、3 -、4 - 及び 5 - ピラゾリル、2 -、4 - 及び 5 - イミダゾリル、2 -、4 - 及び 5 - チアゾリル、3 - (1, 2, 4 - トリアジル)、2 - (1, 3, 5 - トリアジル)、6 - キナルジル、3 -、5 -、6 - 及び 8 - キノリニル、2 - ベンゾオキサゾリル、2 - ベンゾチアゾリル、5 - ベンゾチアジアゾリル、2 - 及び 5 - ベン

20

ゾイミダゾリル及び 1 - 及び 5 - イソキノリル；1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - 及び 7 - インドリル、1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - 及び 7 - イソインドリル、5 - (4 - メチルイソインドリル)、5 - (4 - フェニルイソインドリル)、1 -、2 -、4 -、6 -、7 - 及び 8 - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリニル)、3 - (5 - フェニル) - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリニル)、5 - (3 - ドデシル - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリニル)、1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - 及び 8 - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリニル) 及び 2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - 及び 8 - クロマニル、2 -、4 - 及び 7 - キノリニル、2 - (4 - フェニルキノリニル) 及び 2 - (5 - エチルキノリニル)；

30

2 -、3 - 及び 4 - メチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメチルフェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジエチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - プロピルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリプロピルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソプロピルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - ブチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジブチルフェニル、2, 4, 6 - トリブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソブチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソブチルフェニル、2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - s - ブチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジ - s - ブチルフェニル及び 2, 4, 6 - トリ - s - ブチルフェニル；2 -、3 - 及び 4 - メトキシフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメトキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エトキシフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - プロポキシフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジプロポキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソプロポキシフェニル、2, 4 - 及び 2, 6 - ジイソプロポキシフェニル及び 2 -、3 - 及び 4 - プトキシフェニル；2 -、3 - 及び 4 - クロロフェニル及び 2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジクロロフェニル；2 -、3 - 及び 4 - ヒドロキシフェニル及び 2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジヒドロフェニル；2 -、3 - 及び 4 - シアノフェニル；3 - 及び 4 - カルボキシフェニル；3 - 及び 4 - カルボキサミドフェニル、3 - 及び 4 - N -

40

50

メチルカルボキサミドフェニル及び3 - 及び4 - N - エチルカルボキサミドフェニル ; 3 - 及び4 - アセチルアミノフェニル、3 - 及び4 - プロピオニルアミノフェニル及び3 - 及び4 - ブチリルアミノフェニル ; 3 - 及び4 - N - フェニルアミノフェニル、3 - 及び4 - N - (o - トリル) アミノフェニル、3 - 及び4 - (m - トリル) アミノフェニル及び3 - 及び4 - (p - トリル) アミノフェニル ; 3 - 及び4 - (2 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び4 - (3 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び4 - (4 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び4 - (2 - ピリミジル) アミノフェニル及び4 - (4 - ピリミジル) アミノフェニル ;

4 - フェニルアゾフェニル、4 - (1 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (4 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリイルアゾ) フェニル、4 - (3 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリミジルアゾ) フェニル及び4 - (5 - ピリミジルアゾ) フェニル ;

フェノキシ、フェニルチオ、2 - ナフトキシ、2 - ナフチルチオ、2 - 、3 - 及び4 - ピリジルオキシ、2 - 、3 - 及び4 - ピリジルチオ、2 - 、4 - 及び5 - ピリミジルオキシ及び2 - 、4 - 及び5 - ピリミジルチオ。

【 0 0 3 3 】

好ましいフッ素含有基は、以下のとおりである :

2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、1 H, 1 H - ペンタデカフルオロオクチル、2, 2 - ジフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエチルアミン、1 - ベンジル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、1 H, 1 H - ペルフルオロヘプチル、1 H, 1 H - ペルフルオロノニル、2 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1, 1 - ジメチルエチル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (メチル)エチル、1, 1, 1 - トリフルオロ - イソプロピル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ピリジン - 2 - イルエチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - ノナデカフルオロデシル、3, 5, 7, 8 - テトラプロモ - 2, 2, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 7, 8, 8 - ウンデカフルオロオクチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチル、1 H, 1 H - ペルフルオロペンチル、2, 2 - ジフルオロプロピル、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - メトキシフェニル) エチルアミン、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - フェニルエチルアミン、2, 2 - ジフルオロ - 1 - フェニルエチルアミン、1 - (4 - プロモ - フェニル) - 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、3 - プロモ - 3, 3 - ジフルオロプロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルアミン、3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル - 、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロデシル、3 - (ペルフルオロオクチル) プロピル、4, 4 - ジフルオロブチル、4, 4, 4 - トリフルオロブチル、5, 5, 6, 6, 6 - ペンタフルオロヘキシル、2 - フルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、4 - シアノ - (2, 3, 5, 6) - テトラフルオロフェニル、4 - カルボキシ - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、2, 4 - ジフルオロフェニル、2, 4, 5 - トリフルオロフェニル、2, 4, 6 - トリフルオロフェニル、2, 5 - ジフルオロフェニル、2 - フルオロ - 5 - ニトロフェニル、2 - フルオロ - 5 - トリフルオロメチルフェニル、2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル、2, 6 - ジフルオロフェニル、4 - カルボキサミド - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、2 - プロモ - 4, 6 - ジフルオロフェニル、4 - プロモ - 2 - フルオロフェニル、2, 3 - ジフルオロフェニル、4 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、2, 3, 4 - トリフルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - ヨードフェニル、4 - プロモ - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、2, 3, 6 - トリフルオロフェニル、2 - プロモ - 3, 4, 6 - トリフルオロフェニル、2 - プロモ - 4, 5, 6 - トリフルオロフェニル、4 - プロモ - 2, 6 - ジフルオロフェニル、2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル、2, 4 - ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、2 - フルオロ - 4 - ニトロフェニル、2 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - メチル

10

20

30

40

50

フェニル、3 - クロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、2 , 4 - ジブromo - 6 - フルオロ
 フェニル、3 , 5 - ジクロロ - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、4 - シアノ - 1 - フルオロ
 フェニル、1 - クロロ - 4 - フルオロフェニル、2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチル
 フェニル、2 - トリフルオロメチル - 6 - フルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 6 - テトラフル
 オロフェニル、3 - クロロ - 2 - フルオロフェニル、5 - クロロ - 2 - フルオロフェニ
 ル、2 - ブromo - 4 - クロロ - 6 - フルオロフェニル、2 , 3 - ジシアノ - 4 , 5 , 6 -
 トリフルオロフェニル、2 , 4 , 5 - トリフルオロ - 3 - カルボキシフェニル、2 , 3 ,
 4 - トリフルオロ - 6 - カルボキシフェニル、2 , 3 , 5 - トリフルオロフェニル、4 -
 トリフルオロメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、1 - フルオロ - 5 - カ
 ルボキシフェニル、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、6 - ブromo - 3 - クロロ
 - 2 , 4 - ジフルオロフェニル、2 , 3 , 4 - トリフルオロ - 6 - ニトロフェニル、2 ,
 5 - ジフルオロ - 4 - シアノフェニル、2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフ
 ェニル、2 , 3 - ジフルオロ - 6 - ニトロフェニル、4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 -
 ジフルオロフェニル、2 - ブromo - 4 , 6 - ジフルオロフェニル、4 - ブromo - 2 - フル
 オロフェニル、2 - ニトロテトラフルオロフェニル、2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 5 , 5
 , 6 , 6 - ノナビフェニル、2 - ニトロ - 3 , 5 , 6 - トリフルオロフェニル、2 -
 ブromo - 6 - フルオロフェニル、4 - クロロ - 2 - フルオロ - 6 - ヨードフェニル、2 -
 フルオロ - 6 - カルボキシフェニル、2 , 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロフェニル、
 2 - フルオロ - 4 - トリフルオロフェニル、2 - フルオロ - 4 - カルボキシフェニル、4
 - ブromo - 2 , 5 - ジフルオロフェニル、2 , 5 - ジブromo - 3 , 4 , 6 - トリフルオロ
 フェニル、2 - フルオロ - 5 - メチルスルホニルフェニル、5 - ブromo - 2 - フルオロフ
 ェニル、2 - フルオロ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル、3 - フルオロ - 4 - ブromoメチ
 ルフェニル、2 - ニトロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、4 - トリフルオロメチルフ
 ェニル、2 - ブromo - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ブromo - 6 - クロロ - 4 -
 (トリフルオロメチル)フェニル、2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、3 -
 ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、2 , 6 - ジクロロ - 4 - (トリフルオロ
 メチル)フェニル、4 - トリフルオロフェニル、2 , 6 - ジブromo - 4 - (トリフルオロ
 メチル)フェニル、4 - トリフルオロメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル
 、3 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフル
 オロメチルフェニル、3 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 3 -
 ジフルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 , 4 - ビス(トリフルオロメチル)フ
 ェニル、3 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ブromo - 4 , 5 - ジ(トリ
 フルオロメチル)フェニル、5 - クロロ - 2 - ニトロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェ
 ニル、2 , 4 , 6 - トリス(トリフルオロメチル)フェニル、3 , 4 - ビス(トリフルオ
 ロメチル)フェニル、2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ヨード - 4
 - トリフルオロメチルフェニル、2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェ
 ニル、2 - メチル - 4 - (トリフルオロメチル)フェニル、3 , 5 - ジクロロ - 4 - (ト
 リフルオロメチル)フェニル、2 , 3 , 6 - トリクロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フ
 ェニル、4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、2 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチ
 ル)ベンジル、3 - フルオロ - 4 - (トリフルオロメチル)ベンジル、3 - クロロ - 4 -
 (トリフルオロメチル)ベンジル、4 - フルオロフェネチル、3 - (トリフルオロメチル
)フェネチル、2 - クロロ - 6 - フルオロフェネチル、2 , 6 - ジクロロフェネチル、3
 - フルオロフェネチル、2 - フルオロフェネチル、(2 - トリフルオロメチル)フェネチ
 ル、4 - トリフルオロメチルフェネチル、2 , 3 - ジフルオロフェネチル、3 , 4 - ジフ
 ルオロフェネチル、2 , 4 - ジフルオロフェネチル、2 , 5 - ジフルオロフェネチル、3
 , 5 - ジフルオロフェネチル、2 , 6 - ジフルオロフェネチル、4 - (4 - フルオロフェ
 ニル)フェネチル、3 , 5 - ジ(トリフルオロメチル)フェネチル、ペンタフルオロフェ
 ネチル、2 , 4 - ジ(トリフルオロメチル)フェネチル、2 - ニトロ - 4 - (トリフルオ
 ロメチル)フェネチル、(2 - フルオロ - 3 - トリフルオロメチル)フェネチル、(2 -
 フルオロ - 5 - トリフルオロメチル)フェネチル、(3 - フルオロ - 5 - トリフルオロメ

10

20

30

40

50

チル)フェネチル、(4-フルオロ-2-トリフルオロメチル)フェネチル、(4-フルオロ-3-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-6-トリフルオロメチル)フェネチル、(2,3,6-トリフルオロ)フェネチル、(2,4,5-トリフルオロ)フェネチル、(2,4,6-トリフルオロ)フェネチル、(2,3,4-トリフルオロ)フェネチル、(3,4,5-トリフルオロ)フェネチル、(2,3,5-トリフルオロ)フェネチル、(2-クロロ-5-フルオロ)フェネチル、(3-フルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-クロロ-5-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-3-クロロ-5-トリフルオロメチル)フェネチル、(2-フルオロ-3-クロロ)フェネチル、(4-フルオロ-3-クロロ)フェネチル、(2-フルオロ-4-クロロ)フェネチル、(2,3-ジフルオロ-4-メチル)フェネチル、2,6-ジフルオロ-3-クロロフェネチル、(2,6-ジフルオロ-3-メチル)フェネチル、(2-トリフルオロメチル-5-クロロ)フェネチル、(6-クロロ-2-フルオロ-5-メチル)フェネチル、(2,4-ジクロロ-5-フルオロ)フェネチル、5-クロロ-2-フルオロフェネチル、(2,5-ジフルオロ-6-クロロ)フェネチル、(2,3,4,5-テトラフルオロ)フェネチル、(2-フルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、2,3-(ジフルオロ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、(2,5-ジ(トリフルオロメチル))フェネチル、2-フルオロ-3,5-ジプロモフェネチル、(3-フルオロ-4-ニトロ)フェネチル、(2-プロモ-4-トリフルオロメチル)フェネチル、2-(プロモ-5-フルオロ)フェネチル、(2,6-ジフルオロ-4-プロモ)フェネチル、(2,6-ジフルオロ-4-クロロ)フェネチル、(3-クロロ-5-フルオロ)フェネチル、(2-プロモ-5-トリフルオロメチル)フェネチルなど。

10

20

【0034】

式Iの化合物は、特定の1つの態様において、式中の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Y^1 及び Y^2 が0を表し、かつ基 $R^1 \sim R^4$ が水素及び臭素から選択される化合物ではない。

【0035】

式Iの化合物は、特に、式中の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Y^1 及び Y^2 が0を表し、かつ R^1 及び R^4 又は R^2 及び R^3 の両方が臭素を表す化合物ではない。すなわち、特定の1つの態様において、式Iの化合物から、2,6-ジプロモナフタレン-1,8;4,5-テトラカルボン酸二無水物は除外される。

【0036】

式Iで示され、その式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の全てが臭素を表すか、又は全てがフッ素を表すか、又は全てがシアノを表す化合物が好ましい。

30

【0037】

更に、式Iで示され、その式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の3つが臭素もしくはフッ素もしくはシアノを表し、その他の基が水素を表す化合物が好ましい。

【0038】

更に、式Iで示され、その式中、 R^1 及び R^2 が互いに無関係に、フッ素及びシアノから選択され、かつ R^3 及び R^4 が水素を表す化合物が好ましい。好ましい一実施態様においては、その際、 R^1 及び R^2 の両者は、フッ素を表すか、もしくは両者は、シアノを表す。

【0039】

更に、式中の R^1 及び R^3 が互いに無関係に、フッ素及びシアノから選択され、かつ R^2 及び R^4 が水素を表す化合物が好ましい。好ましい一実施態様においては、その際、 R^1 及び R^3 の両者は、フッ素を表すか、もしくは両者は、シアノを表す。

40

【0040】

更に、式中の R^1 及び R^4 が互いに無関係に、フッ素及びシアノから選択され、かつ R^2 及び R^3 が水素を表す化合物が好ましい。好ましい一実施態様においては、その際、 R^1 及び R^4 の両者は、フッ素を表すか、もしくは両者は、シアノを表す。

【0041】

更に、式中の R^1 及び R^2 が臭素を表し、かつ R^3 及び R^4 が水素を表す化合物が好ましい。

50

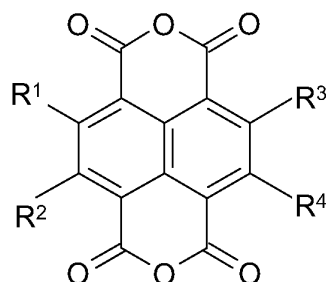
【 0 0 4 2 】

更に、式中の基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の 1 つが臭素もしくはフッ素もしくはシアノを表し、その他の基が水素を表す化合物が好ましい。

【 0 0 4 3 】

特に、式 I . a

【 化 3 】



(I.a)

10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、前記の程度と同じである] で示される化合物が好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

式 I の化合物中の置換基 R^a 及び R^b の意味に関しては、冒頭で行った説明を参照されたい。

【 0 0 4 5 】

好ましくは、 R^a 及び R^b は、互いに無関係に、水素を表すか、又は非置換もしくは置換されたアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリール又はヘテロアリールを表す。

【 0 0 4 6 】

特に好ましくは、基 R^a 及び R^b の少なくとも 1 つは、求電子的に置換された基を表す。

30

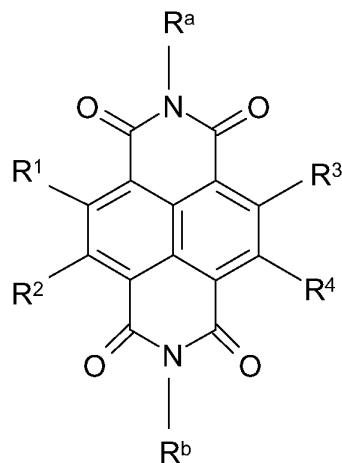
【 0 0 4 7 】

特定の一実施態様においては、基 R^a 及び R^b の少なくとも 1 つは、フッ素で一置換もしくは多置換された基を表す。特に好ましくは、 R^a も R^b も、フッ素で一置換もしくは多置換された基を表す。好適なフッ素化された基に関しては、同様に冒頭で行った説明を参照されたい。

【 0 0 4 8 】

更なる特定の一実施態様においては、基 R^a 及び R^b は同一である。更に、特に、一般式 I . b

【化4】



10

(I.b)

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上述の意味を有し、かつ R^a 及び R^b は、互いに無関係に、上述の意味の1つを有する] で示される化合物が好ましい。

20

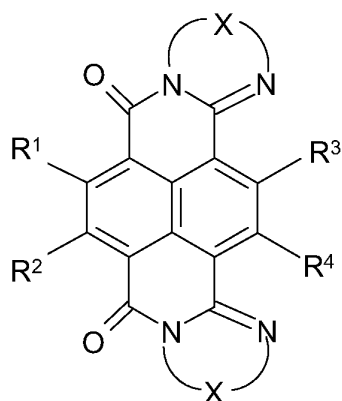
【0049】

好適かつ好ましい基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^a 及び R^b に関しては、全範囲において上述の説明を参照されたい。

【0050】

更なる好ましい一実施態様は、一般式 I . c

【化5】



30

(I.c)

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上述の意味を有し、かつ X は、二価の架橋基であって、その両端の結合の間に2～5個の原子を有する基を表す] で示される化合物及びその構造異性体である。

40

【0051】

好ましくは、前記の架橋基 X は、該基が結合されている $N-C=N$ 基と一緒に、5員ないし8員の複素環であって、場合によりシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール及びノ又はヘテロアリールと一縮合、二縮合もしくは三縮合されている複素環を表し、その際、それらの縮合された基が互いに無関係にアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、チオール、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンイミン、 $COOH$ 、カルボキシレート、 SO_3H 、スルホネート、 NE^1E^2 、ア

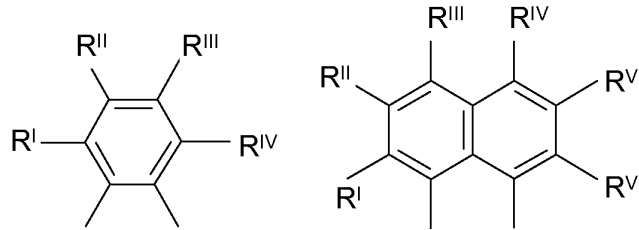
50

ルキレン - NR^1E^2 、ニトロ及びシアノから選択される 1、2、3 もしくは 4 つずつの置換基を有してよく、その際、 E^1 及び E^2 は、互いに無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表し、かつ / 又は X は、置換されていてよいアルキル、置換されていてよいシクロアルキル及び置換されていてよいアリールから選択される 1、2 もしくは 3 個の置換基を有してよく、かつ / 又は X は、1、2 もしくは 3 個の置換されていてよいヘテロ原子によって中断されていてよい。

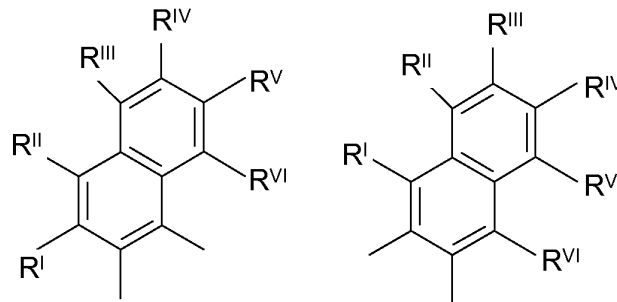
【0052】

好ましくは、架橋基 X は、式

【化6】



10



20

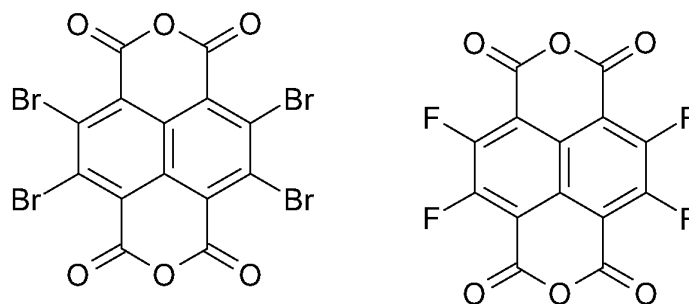
[R^1 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 及び R^{VI} は、互いに無関係に、水素、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、ヘテロシクロアルキル、ヘテロシクロアルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、チオール、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンイミン、 COOH 、カルボキシレート、 SO_3H 、スルホネート、 NE^1E^2 、アルキレン - NE^1E^2 、ニトロ、アルコシカルボニル、アシルもしくはシアノを表し、その際、 E^1 及び E^2 は、互いに無関係に、水素、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表す] の群から選択される。

30

【0053】

以下に、幾つかの特に好ましい本発明による化合物を示す：

【化7】



40

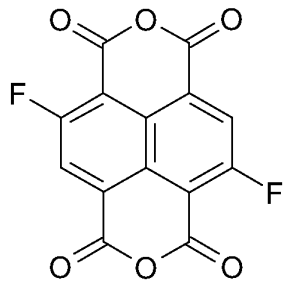
(1)

(2)

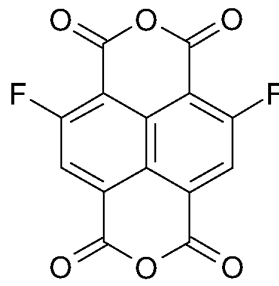
【0054】

50

【化 8】

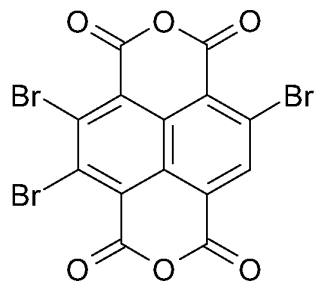


(3)

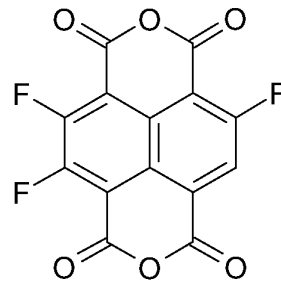


(4)

10

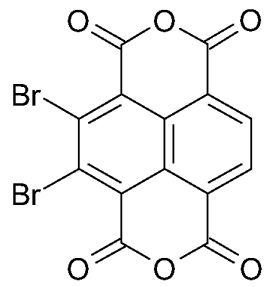


(5)

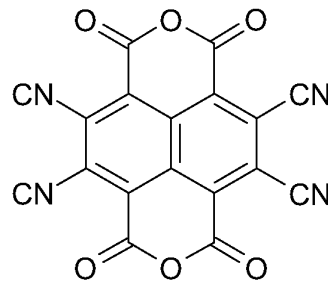


(6)

20



(7)



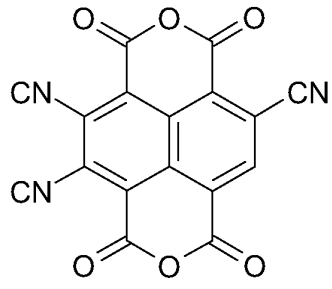
(8)

30

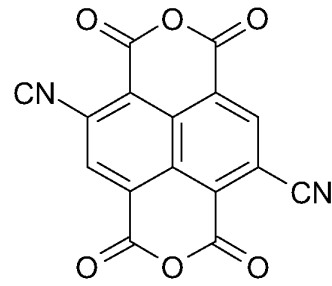
【 0 0 5 5 】

40

【化 9】

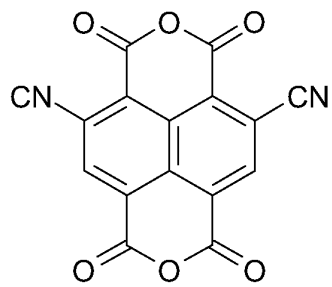


(9)

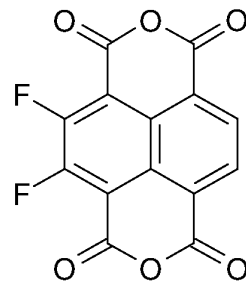


(10)

10

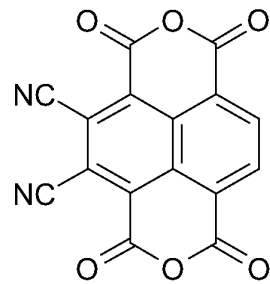


(11)

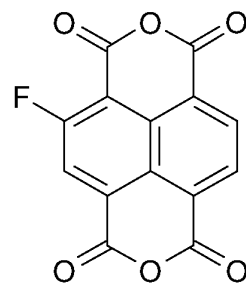


(12)

20



(13)

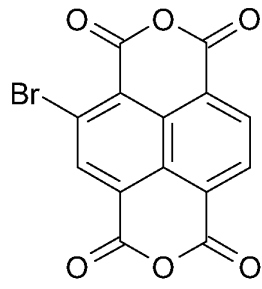


(14)

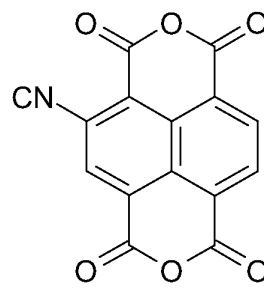
30

【 0 0 5 6 】

【化 1 0】

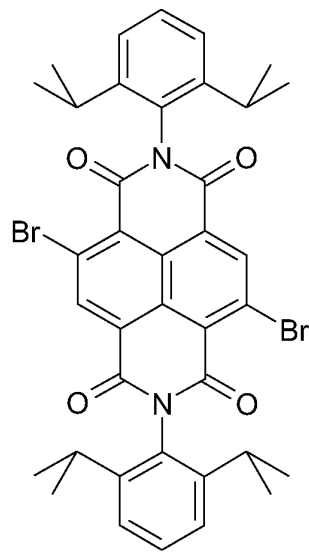


(15)

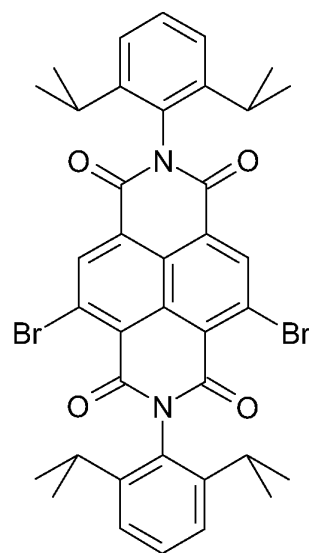


(16)

10



(17)



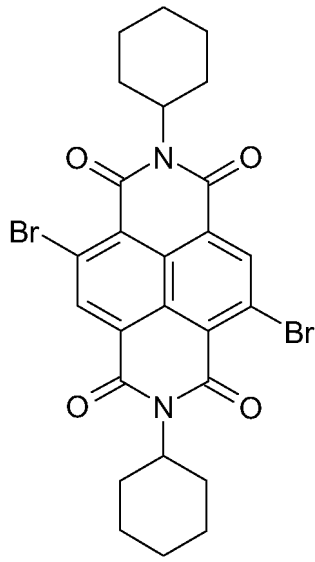
(18)

20

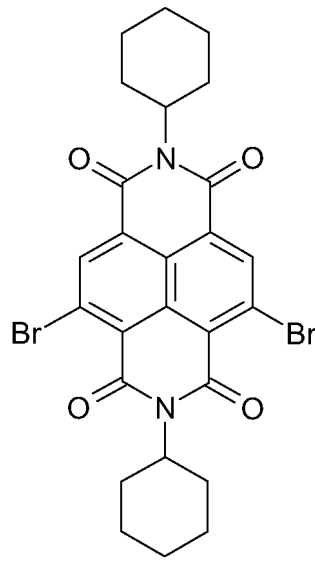
30

【 0 0 5 7 】

【化 1 1】



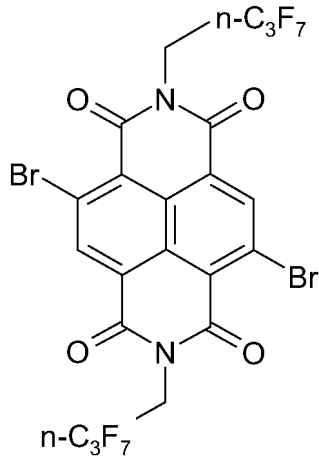
(19)



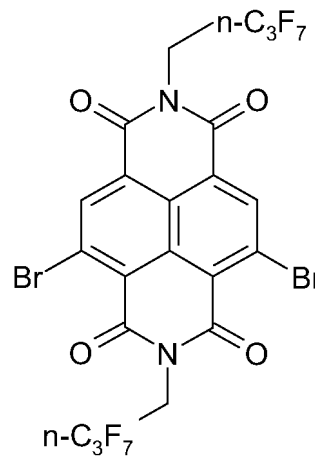
(20)

10

20



(21)

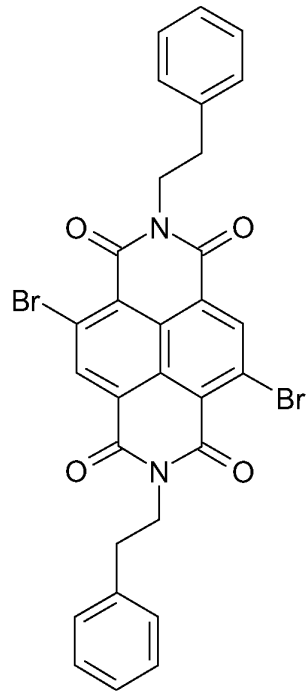


(22)

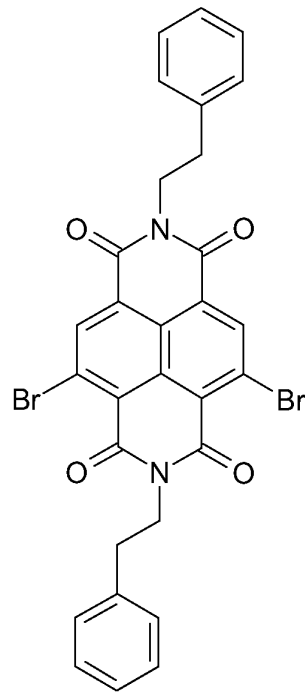
30

【 0 0 5 8 】

【化 1 2】



(23)



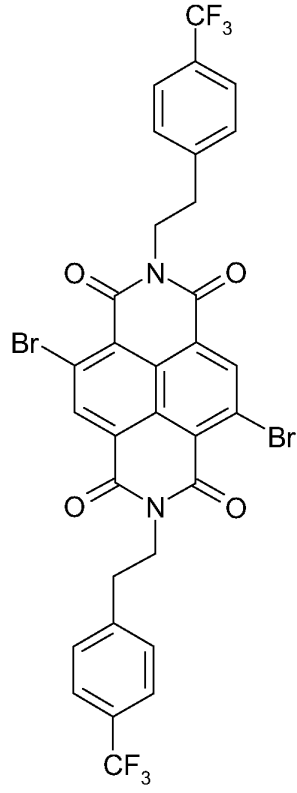
(24)

10

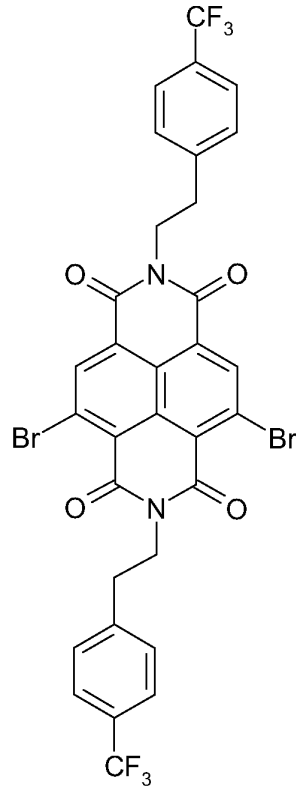
20

【 0 0 5 9 】

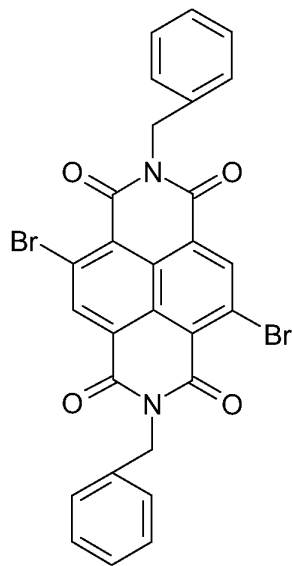
【化 1 3】



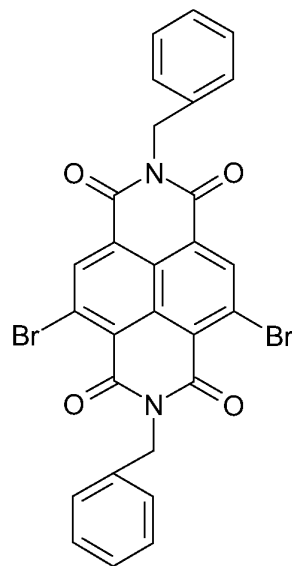
(25)



(26)



(27)



(28)

10

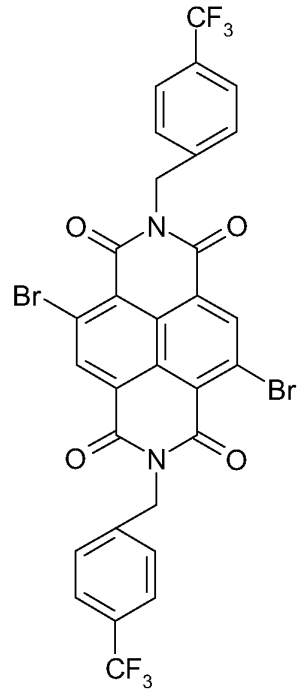
20

30

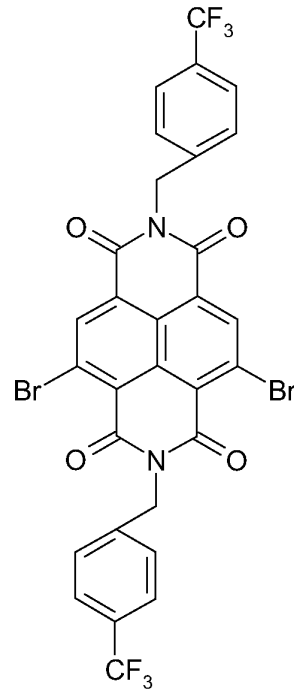
40

【 0 0 6 0 】

【化 1 4】



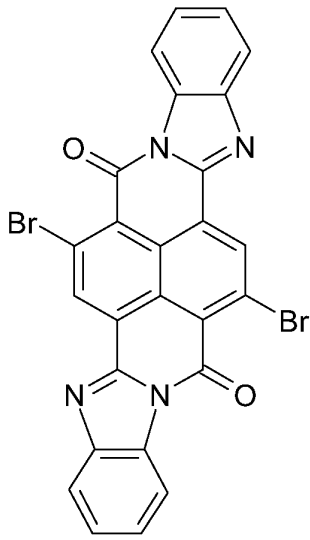
(29)



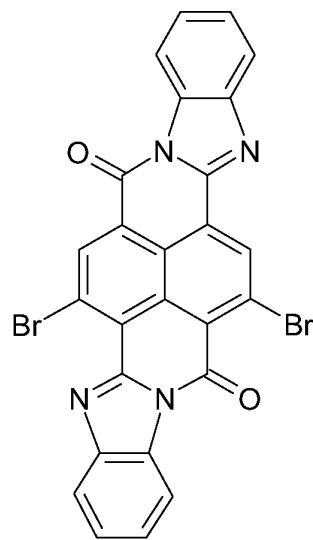
(30)

10

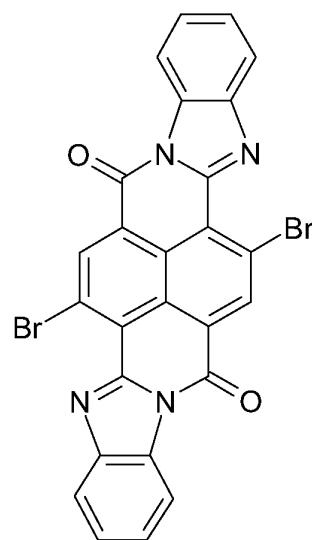
20



(31)



(32)



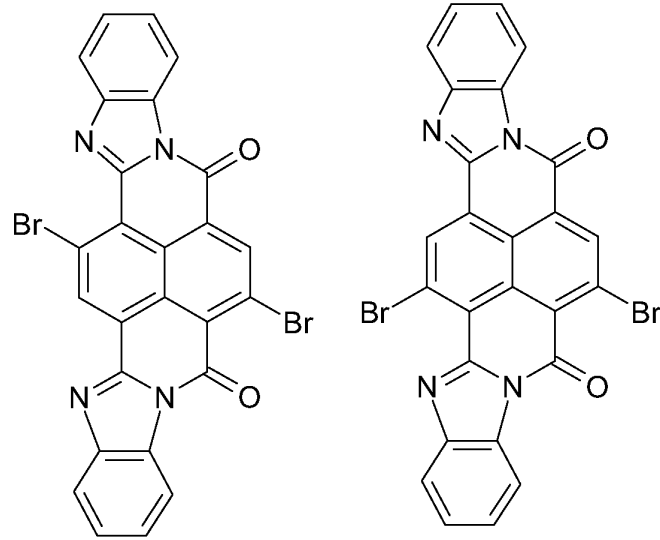
(33)

30

40

【 0 0 6 1】

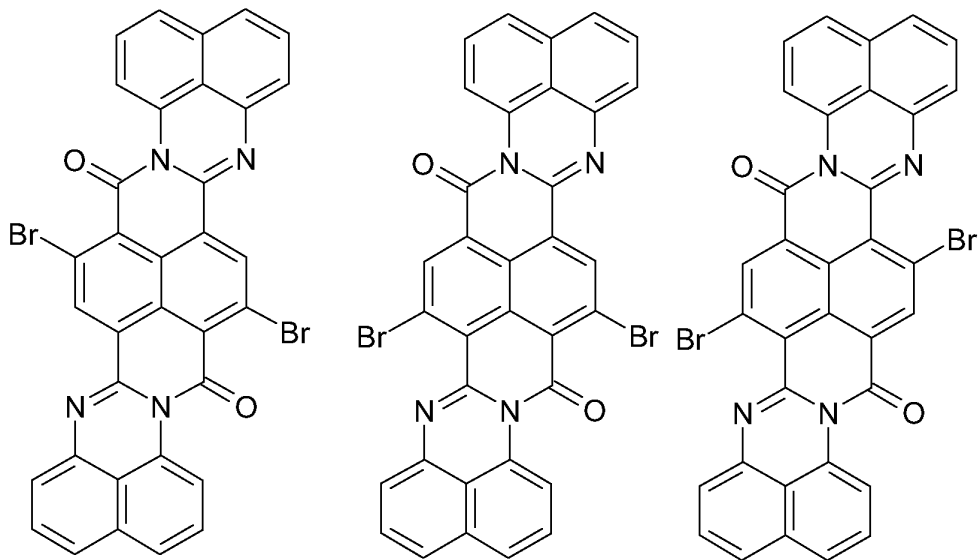
【化 1 5】



(34)

(35)

10



(36)

(37)

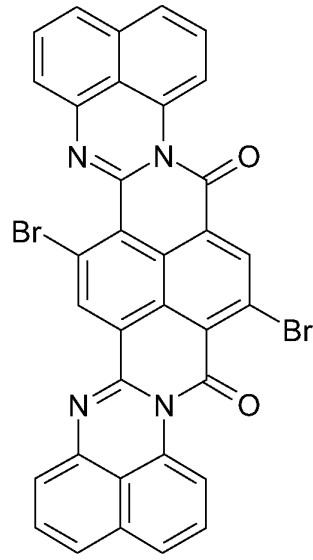
(38)

20

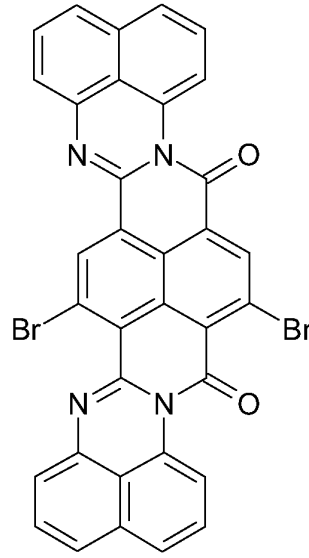
30

【 0 0 6 2 】

【化 1 6】



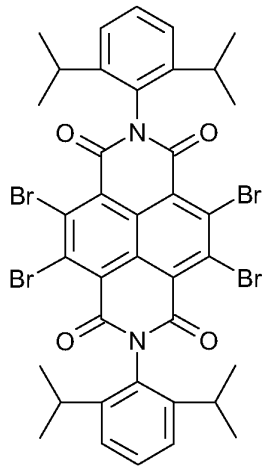
(39)



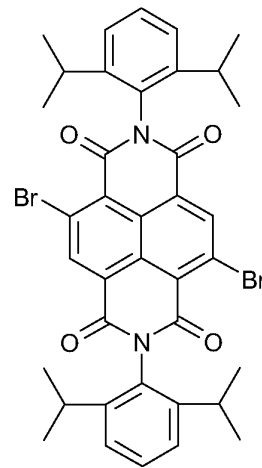
(40)

10

20



(41)

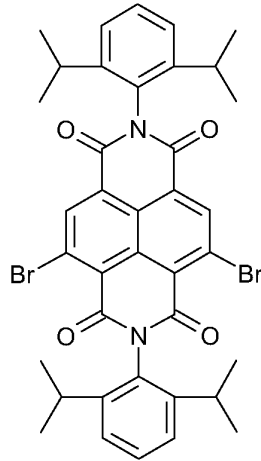


(42)

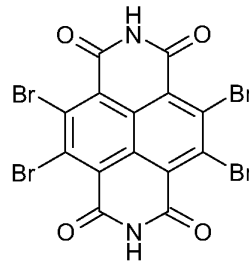
30

【 0 0 6 3 】

【化 17】



(43)



(44)

10

【0064】

目下、驚くべきことに、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物の臭素化の際に、溶剤として、20%より高い濃度、特に少なくとも28%の濃度を有するオレウムを使用することによって（例えば30%のオレウムを使用することによって）驚くべきことに、テトラ

20

プロモ二無水物が得られることが判明した。更に、前記のテトラプロモ二無水物は、

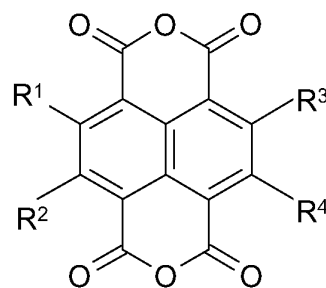
- その臭素原子においてフッ素原子もしくはシアノ基によって完全な置換がされているよい、
 - その臭素原子において水素によって部分的な置換がされているよい、又は
 - その臭素原子においてフッ素原子もしくはシアノ基によって部分的な置換がされるのと同時に水素によって部分的な置換がされているよい
- ことが判明した。

【0065】

従って、本発明の更なる対象は、一般式 I . a

30

【化 18】



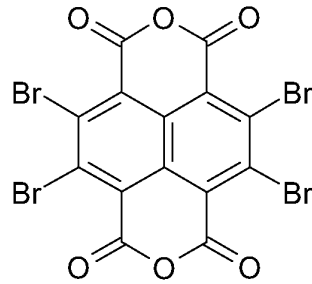
(I.a)

40

[式中、
基 R¹、R²、R³及びR⁴の少なくとも1つは、Br、F及びCNから選択される置換基を表し、その他の基は、水素を表す]で示される化合物の製造方法において、

i) ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を、20%より高いオレウムの存在下でジプロモイソシアヌル酸による臭素化に供して、2, 3, 6, 7 - テトラプロモナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物

【化19】



10

を得て、

i i) 場合により 2, 3, 6, 7 - テトラブROMONAフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を、その臭素原子においてフッ素もしくはシアノ基によって置換し、又は 2, 3, 6, 7 - テトラブROMONAフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を、その臭素原子において水素と、場合によりフッ素もしくはシアノ基によって置換し、

i i i) 場合により、工程 i i) で得られた化合物を、少なくとも 1 つの分離工程及び / 又は精製工程に供する製造方法である。

【0066】

工程 i)

20

工程 i) の反応のために、有利には、少なくとも 25% の、特に少なくとも 28% のオレウム (例えば 30% のオレウム) を使用する。

【0067】

ジブROMOイソシアヌル酸とナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物のモル量比は、好ましくは、約 4 : 1 ~ 0.9 : 1、特に好ましくは 3 : 1 ~ 0.9 : 1 の範囲にある。前記のモル量比は、特に 4 : 1 ~ 1.5 : 1、殊に 2.5 : 1 ~ 1.5 : 1 である。

【0068】

工程 i i)

臭素原子もしくは塩素原子のフッ素原子による芳香族求核置換 (ハロゲン - 脱ハロゲン化) のために適した方法条件は、原則的に公知である。ハロゲン - 脱ハロゲン化のために適した条件は、例えば J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 第 4 版、John Wiley & Sons 出版 (1992), 659 頁並びに D E - A - 3 2 3 5 5 2 6 号に記載されている。前記の内容は、参照をもって開示されたものとする。

30

【0069】

第一の実施態様においては、工程 i i) における反応は、臭素原子とフッ素原子との交換であり、場合により部分的な脱ハロゲン化を伴う。フッ素基の挿入のために、好ましくは、アルカリフッ化物、特に K F、Na F もしくは C s F が使用される。

【0070】

工程 i i) におけるハロゲン交換のために好ましい溶剤は、非プロトン性極性溶剤、例えばジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、(C H₃)₂S O、ジメチルスルホン又は、特にスルホランである。好ましくは、溶剤は、その使用前に、当業者に公知の慣用の方法に従って水の除去のために乾燥に供される。それは、特に残留量の水をスルホランから除去するために有効である。

40

【0071】

工程 i i) におけるハロゲン交換のためには、更に錯形成剤、例えばクラウンエーテルを使用することができる。それには、例えば [1 2] クラウン - 4、[1 5] クラウン - 5、[1 8] クラウン - 6、[2 1] クラウン - 7、[2 4] クラウン - 8 などが該当する。錯形成剤の選択は、ハロゲン交換のために使用されるアルカリハロゲン化物のアルカ

50

リ金属の錯化能力に応じて行われる。フッ素基の挿入のためにKFを使用する場合に、錯形成剤は、好ましくは[18]クラウン-6が使用される。

【0072】

他の好適な相転移触媒は、工程ii)において使用するために、例えば2-アザアレンウム化合物、カルボホスファゼニウム化合物、アミノホスホニウム化合物及びジホスファゼニウム化合物から選択される。A. Pleschke、A. Marhold、M. Schneider、A. Kolomeitsev及びG. V. Roeschenthalerは、Journal of Fluorine Chemistry 125, 2004, 1031-1038において、更なる好適な相転移触媒についての概要を示している。前記文献の開示を参照されたい。好ましい一実施態様においては、2-アザアレンウム化合物、例えば(N,N-ジメチルイミダゾリジノ)テトラメチルグアニジウムクロリド(CNC⁺)が使用される。特に好ましくは、その際、スルホランが溶剤として使用される。上述の相転移触媒の使用量は、好ましくは、使用されるリレン化合物の質量に対して、0.1~20質量%、有利には1~10質量%である。

10

【0073】

無水の非プロトン性極性溶剤中でのアルカリフッ化物との反応に際して、ハロゲン交換の他に、一般にある程度まで脱ハロゲン化が起こる。その際に得られるジハロゲン-、トリハロゲン-及び/又はテトラハロゲンナフタレンテトラカルボン酸無水物からなる混合物は、後に分離に供することができる。

20

【0074】

更なる実施態様においては、工程ii)における反応は、臭素原子とシアノ基との交換であり、場合により部分的な脱ハロゲン化を伴う。シアノ-脱ハロゲン化のために適した条件は、同様にJ. March, Advanced Organic Chemistry, 第4版、John Wiley & Sons出版(1992), 660~661頁並びにWO2004/029028号に記載されている。それには、例えば銅シアン化物との反応が該当する。更に、アルカリシアン化物、例えばKCN及びNaCN並びにシアン化亜鉛は、極性非プロトン性溶剤中でPd(II)塩又は銅錯体もしくはニッケル錯体の存在下で適している。好ましい極性非プロトン性溶剤は、ハロゲン交換について挙げたものである。

30

【0075】

工程iii)における分離及び/又は精製は、当業者に公知の慣用の方法、例えば抽出、蒸留、再結晶化、好適な固定相並びにこれらの措置の組み合わせにより行うことができる。

【0076】

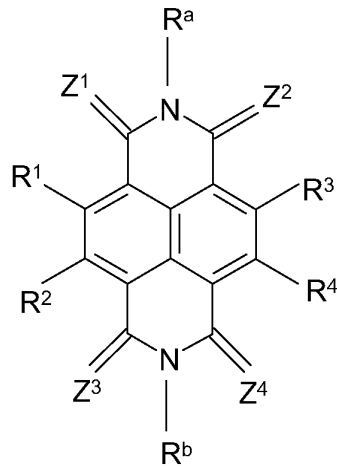
驚くべきことに、今まで達成でなかったハロゲン置換もしくはシアノ置換されたナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミドを、ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物をまず臭素化に供し、次いで臭素のフッ素もしくはシアノ基による置換(場合により部分的な脱ハロゲン化と併せて)に供し、引き続きイミド化に供することで得ることができると判明した。更に、今まで達成でなかったハロゲン置換もしくはシアノ置換されたナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミドを、ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物をまずイミド化に供し、次いで臭素化に供し、引き続き場合により臭素のフッ素もしくはシアノ基による置換(場合により部分的な脱ハロゲン化と併せて)に供することで得ることができると判明した。両方の変法において、臭素置換されたナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物のイミド化は回避される。

40

【0077】

従って、本発明の更なる対象は、式

【化20】



10

[式中、

基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 つは、Br、F 及び CN から選択される置換基を表し、かつその他の基は、水素を表し、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、O を表し、

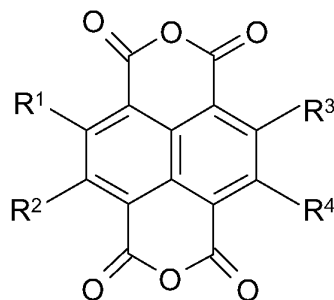
R^a 及び R^b は、互いに無関係に、水素を表すか、又は非置換もしくは置換されたアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表すか、又は基 Z^1 もしくは Z^2 の 1 つは、 NR^c を表し、かつ R^a 及び R^c は、一緒になって、架橋基であってその両端の結合の間に 2 ~ 5 個の原子を有する基を表し、かつ / 又は基 Z^3 もしくは Z^4 の 1 つは、 NR^d を表し、かつ R^b 及び R^d は、一緒になって、架橋基であってその両端の結合の間に 2 ~ 5 個の原子を有する基を表す] で示される化合物の製造方法において

20

a 1) ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を、N, N - ジブプロモイソシアヌル酸による臭素化に供して、一般式 I . a

【化21】

30



40

(I.a)

[式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の 2 つもしくは 3 つもしくは 4 つは、Br を表し、かつその他の基は、水素を表す] で示される化合物を得て、

b 1) 工程 a 1) で得られた式 I . a の化合物を、臭素のフッ素もしくはシアノ基による置換と、場合により部分的に水素による置換に供し、

c 1) 工程 b 1) で得られた化合物を、一般式 $R^a - NH_2$ のアミンの反応と、場合により式 $R^b - NH_2$ のアミンとの反応に供するか、又は工程 b 1) で得られた化合物を、式 $H_2N - X - NH_2$ (式中、X は、二価の架橋基であって両端の結合の間に 2 ~ 5 個の原子を

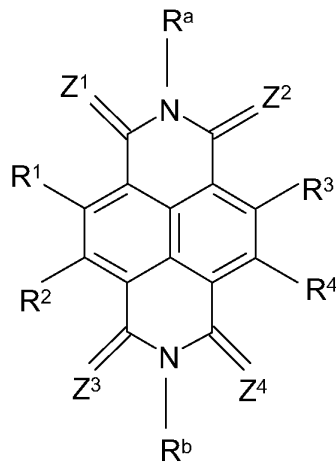
50

有する基を表す)のアミンとの反応に供する製造方法である。

【0078】

従って、本発明の更なる対象は、式

【化22】



10

[式中、

基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つは、Br、F 及び CN から選択される置換基を表し、かつその他の基は、水素を表し、

20

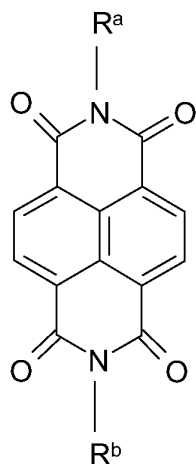
Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、O を表し、

R^a 及び R^b は、互いに無関係に、水素を表すか、又は非置換もしくは置換されたアルキル、アルケニル、アルカジエニル、アルキニル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表すか、又は基 Z^1 もしくは Z^2 の1つは、 NR^c を表し、かつ R^a 及び R^c は、一緒になって、架橋基であってその両端の結合の間に2~5個の原子を有する基を表し、かつ/又は基 Z^3 もしくは Z^4 の1つは、 NR^d を表し、かつ R^b 及び R^d は、一緒になって、架橋基であってその両端の結合の間に2~5個の原子を有する基を表す] で示される化合物の製造方法において、

a 2) ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物を、式 R^a-NH_2 のアミンとの反応と、場合により式 R^b-NH_2 のアミンとの反応に供して、一般式 I . a 2 1)

30

【化23】



40

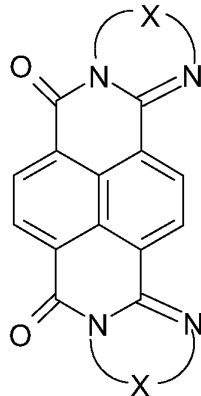
(I.a21)

[式中、基 R^b は、 R^a と同じ意味を有してよい] で示される少なくとも1つの化合物を得るか、又は

50

ナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物を、式 $H_2N - X - NH_2$ のアミンとの反応に供して、一般式 I . a 2 2)

【化 2 4】



(I.a22)

10

[式中、X は、二価の架橋基であって両端の結合の間に 2 ~ 5 個の原子を有する基を表す] で示される少なくとも 1 つの化合物又はその異性体を得て、

20

b 2) 工程 a 2) で得られた化合物を、N, N - ジブロモイソシアヌル酸による臭素化に供し、

c 2) 場合により、工程 b 2) で得られた化合物を、臭素のフッ素もしくはシアノ基による置換と、場合により部分的に水素による置換に供する製造方法である。

【 0 0 7 9 】

工程 a 1) 及び工程 b 2)

第一の実施態様においては、工程 a 1) 及び b 2) における臭素化は、臭素化における溶剤として、20%より高い濃度を有するオレウムを使用して（例えば30%のオレウムを使用することによって）行われ、その際、前記のように、四臭素化合物が得られる。その反応のために、その際、有利には、少なくとも25%の、特に少なくとも28%のオレウム（例えば30%のオレウム）を使用する。

30

【 0 0 8 0 】

第二の実施態様においては、工程 a 1) 及び b 2) における臭素化は、高くても20%の濃度を有するオレウムを使用して行われる。その際、十分に二臭素化された化合物が得られる。ジブロモイソシアヌル酸とナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物との比率は、その際、有利には、1.5 : 1 ~ 1 : 1、特に1.25 : 1 ~ 1 : 1の範囲にある。

【 0 0 8 1 】

第二の変法の好ましい一態様においては、工程 a 2) におけるナフタレン - 1, 8 : 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物の反応のために、式 $R^a - NH_2$ のアミンと、場合により式 $R^b - NH_2$ のアミンもしくは式 $H_2N - X - NH_2$ のアミンが使用され、その際、 R^a 、 R^b 及び X は、工程 b 2) におけるジブロモイソシアヌル酸との反応によって臭素化できない基を表す。基 R^a 及び R^b は、その際、有利には、アルキル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールを表し、それらは臭素に対して交換可能な基によって置換されていてよい。しかしながら、基 R^a 、 R^b 及び X の少なくとも部分的な臭素化は一般的に重要でなく、場合により式 I の化合物を半導体として使用した場合にも好ましいことがあるので、臭素化可能な基を使用することもできるが、その際に、臭素化のために使用される工程 b 2) におけるジブロモイソシアヌル酸の量は、その際には場合により高めねばならない。

40

50

【 0 0 8 2 】

工程 b 1) 及び工程 c 2)

臭素原子を、別のハロゲン原子、例えばフッ素によって(ハロゲン - 脱ハロゲン化)又はシアノ基によって芳香族求核置換するために適した方法条件は、工程 i i) で既に記載されており、ここではその記載を参照されたい。

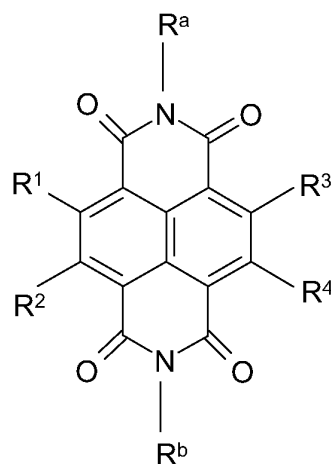
【 0 0 8 3 】

工程 c 1) 及び工程 a 2)

工程 c 1) におけるイミド化のために、工程 b 1) で得られる化合物を式 $R^a - NH_2$ のアミンと、場合により式 $R^b - NH_2$ のアミンとの反応に供する場合に、一般式 I . c 1)

【化 2 5】

10



(I.c1)

20

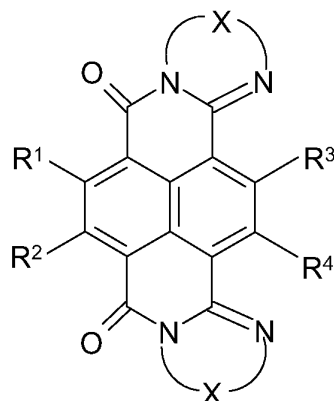
[式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、工程 a) で得られる化合物 I a) においては Br を表すが、F もしくは CN を表し、その際、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の一部は、工程 a) で得られる化合物 I a) においては Br を表すが、水素を表してもよく、その際、 R^b は、 R^a と同じ意味を有してよい (アミド化の場合には、1 つだけの式 $R^a - NH_2$ のアミンが使用される)] で示される少なくとも 1 つの化合物が得られる。

30

【 0 0 8 4 】

工程 c 1) におけるイミド化のために、工程 b 1) で得られる化合物を式 $H_2N - X - NH_2$ (式中、X は、二価の架橋基であってその両端の結合の間に 2 ~ 5 個の原子を有する基を表す) のアミンとの反応に供する場合に、一般式 I . c 2)

【化 2 6】



(I.c2)

〔式中、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、工程 a) で得られる化合物 I a) において Br を表すが、F もしくは CN を表し、その際、基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の一部は、工程 a) で得られる化合物 I a) においては Br を表すが、水素を表してもよい〕で示される少なくとも 1 つの化合物が得られる。

【0085】

反応工程 c 1) 及び a 2) におけるカルボン酸無水物基のイミド化は、原則的に公知である。好ましくは、二無水物と第 1 級アミンとの反応は、極性非プロトン性溶剤の存在下で行われる。好適な極性非プロトン性溶剤は、窒素複素環、例えばピリジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、N - メチルピペリジン、N - メチルピペリドン及び N - メチルピロリドンである。

【0086】

該反応は、イミド化触媒の存在下で行うことができる。イミド化触媒としては、有機酸及び無機酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸及びリン酸が適している。好適なイミド化触媒は、更に、遷移金属、例えば亜鉛、鉄、銅及びマグネシウムの有機塩及び無機塩である。それには、例えば酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酸化亜鉛、酢酸鉄 (II)、塩化鉄 (III)、硫酸鉄 (II)、酢酸銅 (II)、酸化銅 (II) 及び酢酸マグネシウムが該当する。イミド化触媒の使用は、好ましくは芳香族アミンの反応において行われ、一般に脂環式アミンの反応のためにも好ましい。脂肪族アミン、特に短鎖脂肪族アミンの反応に際して、一般に、イミド化触媒の使用は省くことができる。イミド化触媒の使用量は、アミド化されるべき化合物の全質量に対して、好ましくは 5 ~ 80 質量%、特に有利には 10 ~ 75 質量% である。

【0087】

好ましくは、アミンと二無水物とのモル量比は、約 2 : 1 ~ 4 : 1、特に有利には 2 . 2 : 1 ~ 3 : 1 である。

【0088】

反応温度は、工程 c 1) もしくは a 2) においては、一般に周囲温度から 200 までであり、有利には 40 ~ 180 である。脂肪族アミン及び脂環式アミンの反応は、有利には約 60 ~ 100 の温度範囲で行われる。芳香族アミンの反応は、有利には約 120 ~ 160 の温度範囲で行われる。

【0089】

好ましくは、反応工程 c 1) もしくは a 2) における反応は、保護ガス雰囲気下で、例えば窒素雰囲気下で行われる。

【0090】

反応工程 c 1) もしくは a 2) は、常圧で、又は所望であれば高められた圧力下で行う

10

20

30

40

50

ことができる。好適な圧力範囲は、約 0.8 ~ 10 バールの範囲にある。揮発性アミン（沸点約 180）を使用する場合には、好ましくは高められた圧力下で作業される。

【0091】

一般に、反応工程 c 1) もしくは a 2) において得られるジイミドは、更なる精製を行うことなく、後続反応のために使用することができる。しかしながら、該生成物を半導体として使用するためには、該生成物を更なる精製に供することが好ましいことがある。それには、例えばカラムクロマトグラフィー法が該当し、その際、生成物は、有利にはハロゲン化された炭化水素、例えば塩化メチル、クロロホルム又はテトラクロロエタン中に溶解され、そしてシリカゲル上での分離もしくは濾過に供される。引き続き、溶剤が除去される。

10

【0092】

本発明による化合物並びに本発明による方法に従って得られる化合物は、特に好ましくは、有機半導体として適している。それらの化合物は、その際 n 型半導体として機能し、そしてその空気安定性に優れている。更に、前記化合物は、高い電荷輸送移動度を有し、かつ高いオン/オフ挙動を有する。前記化合物は、特に好ましくは、有機電界効果トランジスタに適している。半導体材料の製造のためには、本発明による化合物を、以下の方法：印刷（オフセット、フレキソ、グラビア、スクリーン、インクジェット、電子写真）、蒸着、レーザー転写、フォトリソグラフィー、ドロップキャストの 1 つに従って再加工することができる。前記化合物は、特にディスプレイ及び R F I D タグで使用するのに適している。

20

【0093】

本発明による化合物並びに本発明による方法に従って得られる化合物は、更に、特に好ましくは、データ記憶のために、有機 L E D において、光電池において、U V 吸収剤として、蛍光増白剤として、光学ラベルとして、そして生体分子用、例えばタンパク質、D N A、糖及びそれらの組み合わせ用の蛍光ラベルとして適している。

【実施例】

【0094】

本発明を、以下の制限されない実施例により詳細に説明する。

【0095】

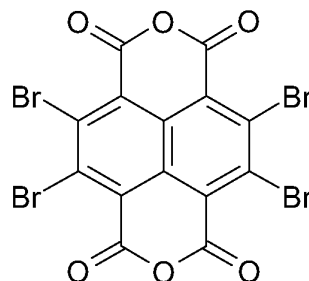
実施例

30

実施例 1

2, 3, 6, 7 - テトラブロモナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物

【化 27】



40

【0096】

2.86 g (10 ミリモル) のジプロモシアヌル酸を 30% のオレウム中に溶かした溶液に、4 時間以内で、2.68 g (10 ミリモル) のナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物の溶液を滴加する。添加が完了した後に、なおも 1 時間、室温において更に攪拌してから、該混合物を 500 ml の氷水に注ぐ。沈殿物を濾別し、そして水で中性になるまで洗浄し、メタノールで洗浄し、そして真空中で乾燥させる。3.5 g (60%) の 2, 3, 6, 7 - テトラブロモナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン

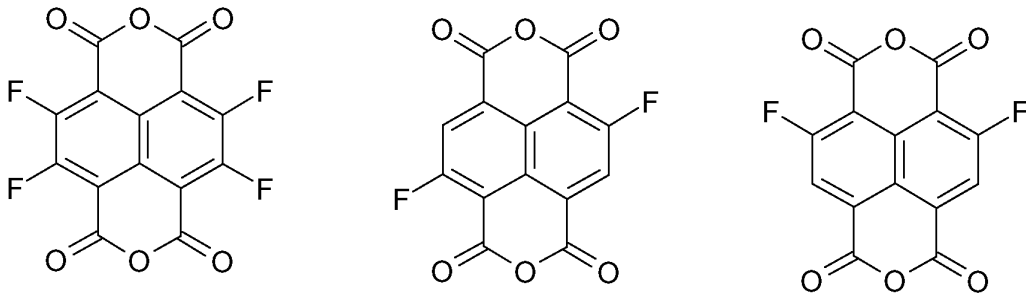
50

酸二無水物が帯黄色の固体の形で得られる。

【0097】

実施例2

ジフルオロ - 及びテトラフルオロナフタレントラカルボン酸無水物からなる混合物
【化28】



10

【0098】

32 mlの無水スルホラン中に、5 mlの塩化チオニルを添加し、130 に加熱し、そして揮発性成分を留去する。それを100 に冷却させる。引き続き、0.85 g (1ミリモル)の上記のテトラプロモ二無水物化合物並びに0.1 gの18クラウン6及び1.4 g (12ミリモル)の乾燥されたフッ化カリウムを添加する。それを120 に加熱し、そして該混合物を前記温度で2時間保持する。引き続き、それを145 に加熱し、そして該混合物を前記温度で2時間保持する。反応混合物を、室温にまで冷却させ、水で沈殿させ、濾過し、そして水で洗浄する。質量分光分析による調査によれば、ジフルオロ - 及びテトラフルオロナフタル酸二無水物からなり、微量のトリフルオロナフタル酸二無水物を含有する混合物が得られる。

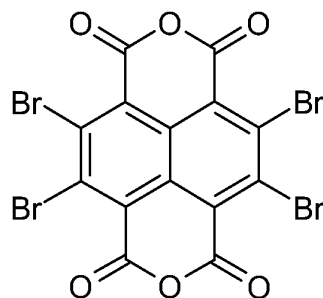
20

【0099】

実施例3

2,3,6,7-テトラプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物

【化29】



30

【0100】

(実施例1に挙げられる化合物の製造のための更なる実施例)

5.36 g (20ミリモル)の1,8:4,5-ナフタレントラカルボン酸二無水物を、1時間以内で100 mlの30%のオレウム中に溶解させる。前記の溶液に、室温で4時間以内に、12.6 g (44ミリモル)のジプロモイソシアヌル酸を100 mlの30%のオレウム中に溶かした溶液を添加する。添加が完了した後に、該反応混合物を16時間にわたって攪拌し、そして引き続き慎重に1000 mlの氷水に注ぐと、固体が沈殿する。その残留物を、希塩酸と、少量のメタノールとで洗浄し、そして真空中で乾燥させる。10.8 g (92%)の黄色の固体が得られる。

40

【0101】

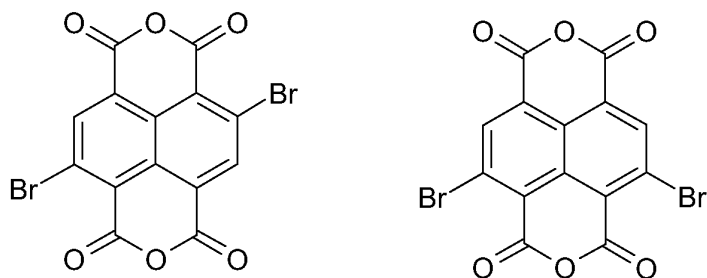
実施例4:

50

2,6-ジブロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物

2,7-ジブロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物

【化30】



10

【0102】

2.68 g (10ミリモル)の1,8:4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物を50 mlの20%のオレウム中に溶かした溶液に、室温で4時間以内に、3.44 g (12ミリモル)のジブロモイソシアヌル酸を100 mlの20%のオレウム中に溶かした溶液を添加する。添加が完了した後に、なおも1時間にわたり攪拌してから、該反応混合物を2000 mlの氷水に添加する。該混合物を室温で16時間攪拌し、濾過し、そして希塩酸と、メタノールとで洗浄し、そして乾燥させる。3.4 g (80%)の黄色の固体が得られ、それは36.6% (理論的には37.5%)の臭素値を有する。

20

【0103】

D_2SO_4 中での 1H -NMRによれば、該生成物は、2つの上述の化合物の1:1の異性体混合物からなっている。

【0104】

実施例5

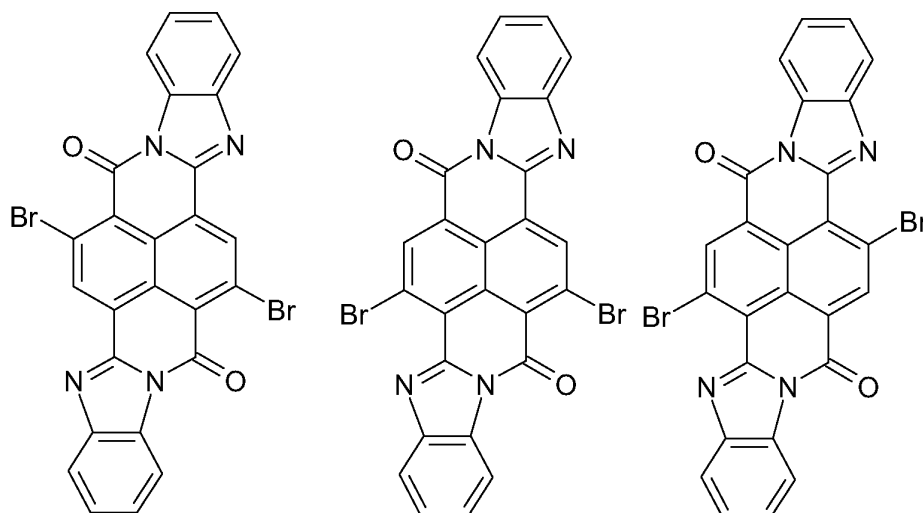
オルト-フェニレンジアミンと

2,6-ジブロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物

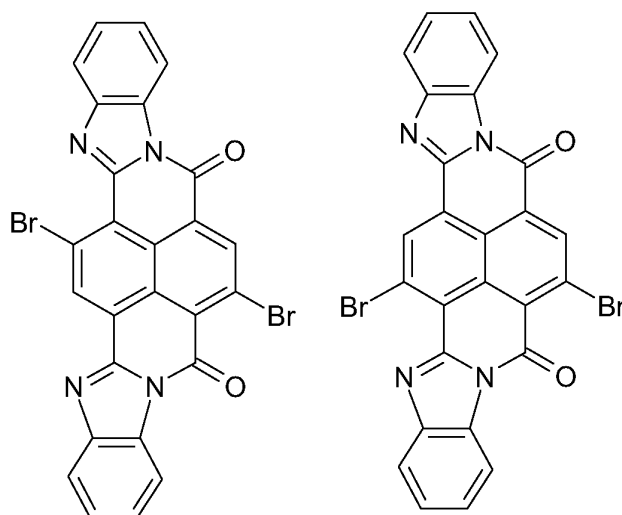
2,7-ジブロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物

との縮合

【化 3 1】



10



20

30

【 0 1 0 5】

0.21 g (0.5ミリモル)のジプロモナフタレンテトラカルボン酸二無水物を、2.5 gのフェノールと、0.12 g (1.1ミリモル)のオルト-フェニレンジアミンと、0.09 g (1.1ミリモル)のピラジンとからなる混合物中で80 に加熱する。該反応混合物を、前記温度で4時間にわたり保持し、引き続き2.5 mlのメタノールを添加し、室温に冷却させて、濾過する。その残留物をメタノールで洗浄し、そして乾燥させる。0.19 g (67%)の黒青色の固体が得られる。

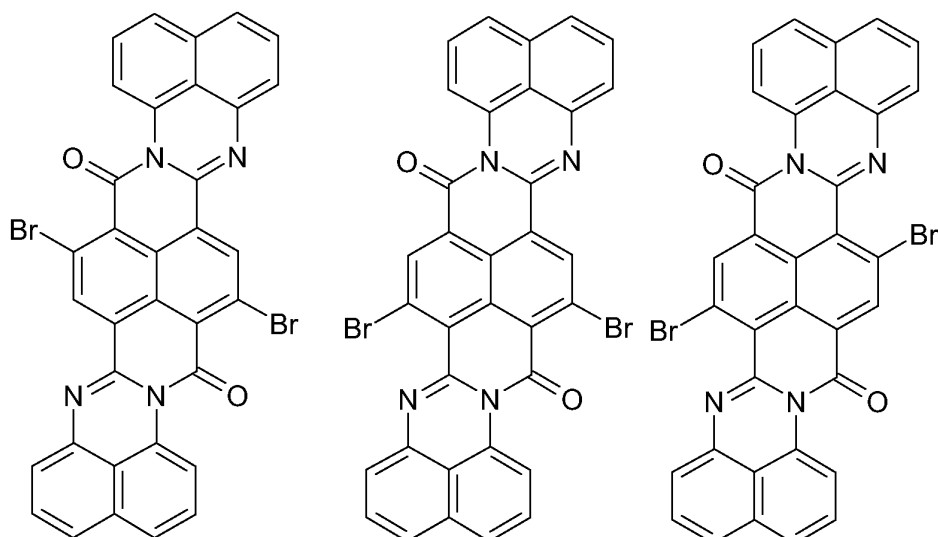
【 0 1 0 6】

実施例 6

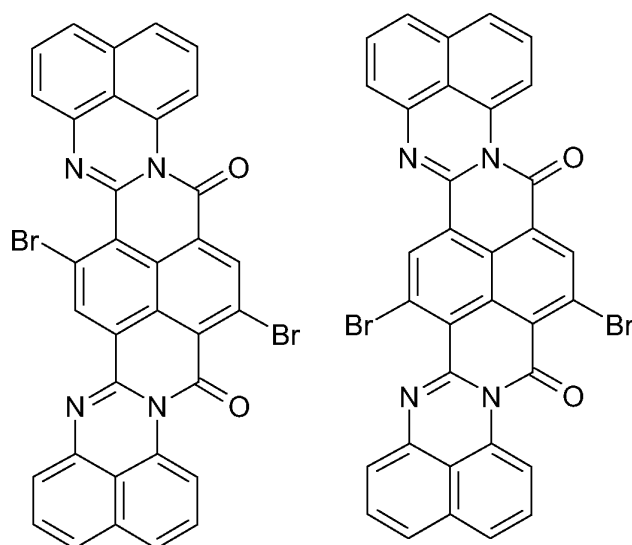
1,8-ジアミノナフタレンと
2,6-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物
2,7-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物
との縮合

40

【化 3 2】



10



20

30

【 0 1 0 7 】

130 g のフェノールと、11.0 g (26 ミリモル) のジプロモナフタレンテトラカルボン酸二無水物と、9.36 g (57 ミリモル) の 1,8 - ジアミノナフタレンと、4.68 g (57 ミリモル) のピラジンとからなる混合物を、80 に 4 時間加熱する。室温に冷却した後に、130 ml のメタノールを添加し、更に 16 時間攪拌し、そして該反応混合物を濾別する。黒青色の残留物を、メタノールで洗浄し、引き続き温水で洗浄し、そして真空乾燥チャンバ中で乾燥させる。

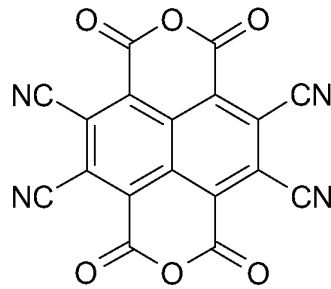
【 0 1 0 8 】

実施例 7

2,3,6,7 - テトラシアノナフタレン - 1,8 : 4,5 - テトラカルボン酸二無水物

40

【化33】



10

【0109】

0.58 g (1ミリモル)の2,3,6,7-テトラプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物を50 mlのジオキサン中に入れた混合物を、1.76 g (15ミリモル)のシアン化亜鉛と、70 mg (0.143ミリモル)の1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノフェロセン)と、79 mg (143ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムと混合する。該混合物を100℃で22時間攪拌する。それに5 mlのスルホランを添加し、そして更に還流下で97時間攪拌する。引き続き、該反応混合物を水で希釈し、そして形成される残留物を濾別し、水で洗浄し、そして乾燥させる。0.46 gの固体が得られる。

【0110】

20

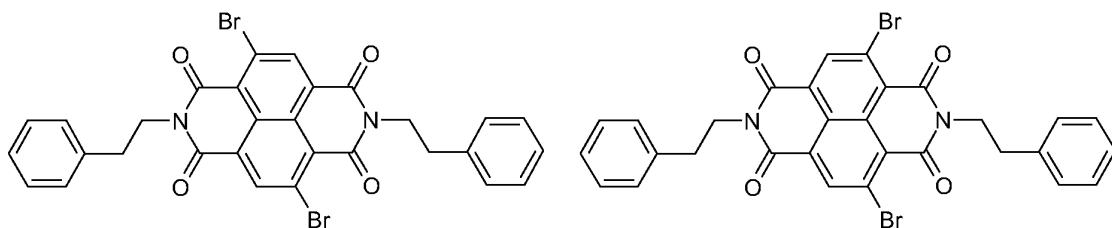
実施例8

N,N'-ビス(フェニルエチル)-2,6-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミド

N,N'-ビス(フェニルエチル)-2,7-ジプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミド

2,3,6,7-テトラプロモナフタレン-1,4:5,8-テトラカルボン酸二無水物のイミド化による

【化34】



30

【0111】

25 mlのキシレンと、2.3 g (4ミリモル)の2,3,6,7-テトラプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸二無水物と、1.94 g (16ミリモル)のフェニルエチルアミンとからなる混合物を、85℃に6時間加熱し、引き続き110℃に1時間加熱する。その反応混合物を室温に冷却させ、濾過し、そして残留物をエタノールで洗浄する。2.3 gの固体生成物が得られる。

40

【0112】

実施例9

N,N'-ジ-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2,3,6,7-テトラプロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミド

ナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸(200 mg、0.343ミリモル)及び2,6-ジイソプロピルアニリン(425 mg、2.40ミリモル)を、濃縮された酢酸(5 ml)中に装入し、120℃で6時間攪拌する。次いで、水(50 ml)を添加し、飽和炭酸水素ナトリウム溶液で中和し、そしてクロロホルムで抽出する。濃縮された

50

有機相を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、そして溶剤を除去する。残留物をペンタン/ジクロロメタン(2/1)を用いてシリカゲル上で溶出させる。目的化合物は、第二の淡黄色のフラクションとして単離される。該化合物は、ジクロロメタン/メタノール(16/84)での分取HPLC(RP18)によって純粋形で得ることができる。

【0113】

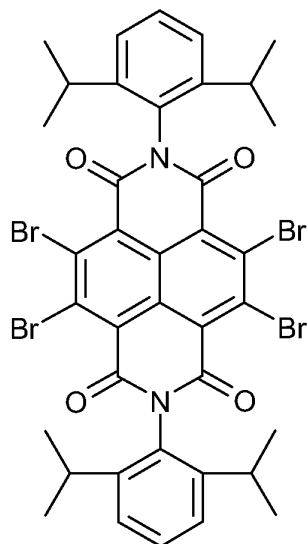
収量：51mg(0.051ミリモル、15%)

E S I - M S : $C_{50}H_{53}Br_3N_3O_4$ についての計算値 $[M+H]^+$: 1000.1558、実測値 1000.1478 ; $C_{50}H_{52}Br_3NaN_3O_4$ についての計算値 $[M+Na]^+$: 1022.1378、実測値 : 1022.1303

融点：344.5 ~ 346

10

【化35】



20

【0114】

実施例10

2,3,6,7-テトラブロモナフタレン-1,8:4,5-テトラカルボン酸ジイミド

30

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸(500mg、0.857ミリモル)及び酢酸アンモニウム(1.32g、17.1ミリモル)を、濃縮された酢酸を用いて還流加熱することで、最初に黄色の溶液が生ずる。更なる経過において、橙色の固体が沈殿し、それを2時間後に高温で濾別する。該物質を、濃縮された酢酸(3ml)、水(5ml)、飽和炭酸水素ナトリウム溶液(3ml)、もう一度水(5ml)で洗浄し、そして引き続き五酸化リン上で乾燥させる。

【0115】

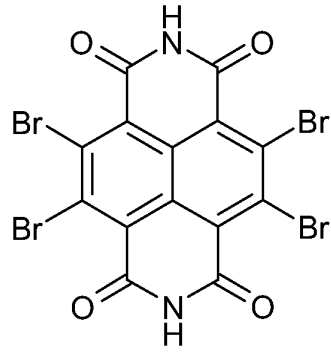
収量：150mg(0.258ミリモル、30%)

E I - M S : $C_{14}H_2Br_4N_2O_4$ についての計算値 $[M]^+$: 581.7、実測値 : 581.7

40

融点：> 350

【化 3 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 7 D 471/22 (2006.01) C 0 7 D 471/22

(72)発明者 マルティン ケーネマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム ユリウス - レーバー - シュトラーセ 5

審査官 井上 典之

(56)参考文献 特開昭56 - 095241 (JP, A)
特開平05 - 027469 (JP, A)
米国特許出願公開第2003 / 0153005 (US, A1)
米国特許出願公開第2005 / 0176970 (US, A1)
特開昭63 - 201188 (JP, A)
特開2007 - 108671 (JP, A)
岩波 理化学辞典 第5版, 1998年, 第5版第2刷, アクセプターの項

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 D
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)