(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3912758号
(P3912758)
(45)発行日　平成19年5月9日(2007.5.9)　(24)登録日　平成19年2月9日(2007.2.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C07D 209/58	(2006.01)	C07D 209/58		
C07D 401/04	(2006.01)	C07D 401/04		
C07D 409/04	(2006.01)	C07D 409/04		
B01J 31/02	(2006.01)	B01J 31/02	103X	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300	

請求項の数 3　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-171128
(22)出願日　平成8年7月1日(1996.7.1)
(65)公開番号　特開平9-278753
(43)公開日　平成9年10月28日(1997.10.28)
審査請求日　平成14年10月17日(2002.10.17)
(31)優先権主張番号　特願平8-52592
(32)優先日　平成8年2月16日(1996.2.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100132986
弁理士　矢澤　清純

最終頁に続く

(54)【発明の名称】１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法及び４～９位ヒドロキシ基置換の該化合物

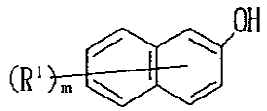
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（Ｉ）で表わされる２－ナフトール化合物と一般式（ＩＩ）で表わされるカルボニル化合物とヒドラジン化合物を酸触媒の存在下、８０～２００℃、常圧で反応させることを特徴とする、一般式（ＩＩＩ）で表わされる１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法。

【化１】

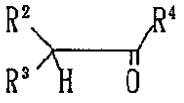
一般式（Ｉ）



（式中、R^1 はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、置換または無置換のアミノ基、アゾ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホ基、及びスルファモイル基から選択されるものを表わし、ｍは０～６の整数を表わす。ｍが２以上のとき、R^1 は同じであっても異っていてもよい。）

【化２】

一般式（II）

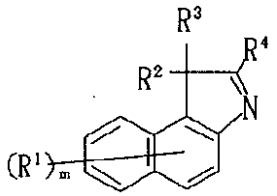


（式中、R^2 、R^3 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を表わ

し、R^4は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表わす。）

【化３】

一般式（III）



（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、mは一般式（Ｉ）、一般式（ＩＩ）におけるものと同義である。）

【請求項２】

芳香族炭化水素系溶媒中で反応を行なうことを特徴とする請求項１記載の１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法。

【請求項３】

芳香族炭化水素系溶媒中、生成する水をディーンスタークを用いて共沸によって除去しながら反応を行なうことを特徴とする請求項１または２記載の１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

色素の合成中間体として有用な１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

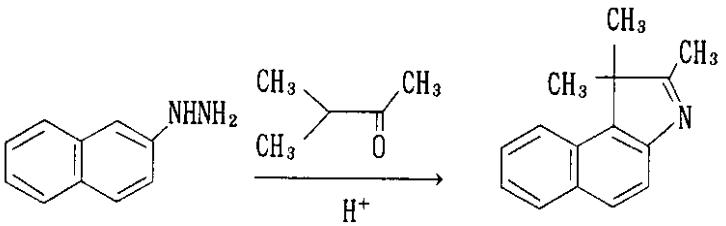
１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物は、例えばＷＯ９５／０７８８８、米国特許２，８９５，９５５号、独特許２，０４６，１４１号、特開平５－３０６２８２、特開平５－３０６２８５、特開平６－２０２２８１、特開平４－２８３２６９、特開平３－２７２８９０、特開平２－１１０５４８、特開平１－１１３３９４、特開平１－１０６８８７、特開平１－１０６８８８などに開示されているように、フォトクロミック化合物、シアニン色素などの合成中間体として重要な化合物である。

その合成法としては、以下に示すようにフィッシャーのインドール合成によって、２－ヒドラジノナフタレン類を中間体として合成されているが、改良すべき問題点が多い。

【０００３】

【化５】

（合成例）



【０００４】

第１に、２－ヒドラジノナフタレン類は、発ガン性の懸念のある合成中間体であり、大量に製造する際には注意が必要である。

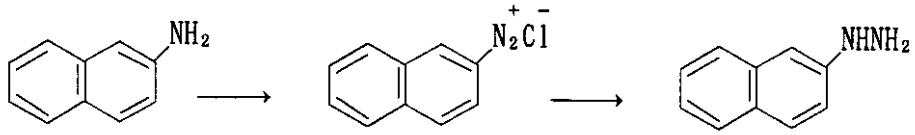
第２に、２－ヒドラジノナフタレン類の合成法としては以下に示すようなものが知られているが、いずれも問題の多い方法である。

【０００５】

【化６】

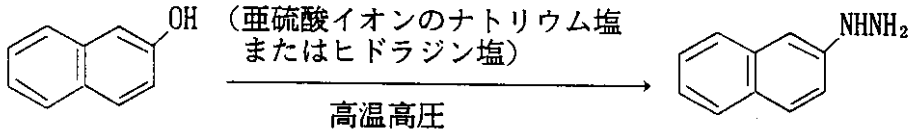
① ２－ナフチルアミンのジアゾ化、還元による方法

（Ann.２３２，２４２（１８８６）；特開平３－２７２８９０）



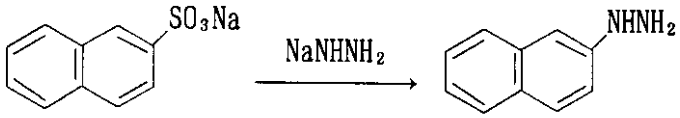
② ２－ナフトールとヒドラジンとのオートクレーブ中（高温高圧下）での反応

（J.Prakt.Chem.，７８，１４３（１９０８）；WO９５－０７８８８）



③ ナトリウムヒドラジドを用いる反応

（Angew.Chem.Int.Ed.Engl.，６，８４（１９６７））



【０００６】

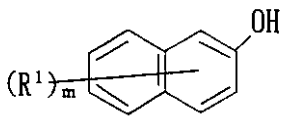
すなわち▲１▼の方法は発ガン性の２－ナフチルアミンを出発原料としており、その取扱いはきわめて制約されるため当然コスト的にも問題が多い。

▲２▼の方法は亜硫酸塩のナフトールへの付加、脱離によって、ナフトールのヒドラジンに対する反応性向上という点で反応温度を低めることが可能であるが、それでもオートクレーブ中１２０－１３０℃で数時間反応させる必要がある。オートクレーブの材質にもよるが、種々の金属イオンとヒドラジンの共存というのは爆発性の懸念があり、問題が多い。

【０００７】

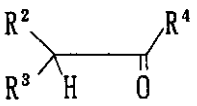
▲３▼の方法は実験室的には比較的用いやすい方法であるが、ナトリウムヒドラジドは１００℃以上で爆発することが知られており｛Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,３、３４２（１９６４）｝大量に使用するのは難しい。
一方、種々の用途にあわせて連結基を導入しうることから、ヒドロキシ置換誘導体は用途が期待されるものの、これまで合成されたことはなく、未知化合物である。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
▲１▼　以上のような爆発性、発ガン性の化合物を用いて得られる２－ヒドラジノナフタレン類を単離することなく、安価で安全な１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法、
▲２▼　種々の用途が期待される新規な置換１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物を提供しようとするものである。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
上記のような課題を解決すべく、本発明者らが鋭意検討を行ない、解決しうる下記の手段（１）～（３）を見出した。すなわち、（１）下記一般式（Ｉ）で表わされる２－ナフトール化合物と一般式（ＩＩ）で表わされるカルボニル化合物とヒドラジン化合物を酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式（ＩＩＩ）で表わされる１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物の製造方法。
【００１０】
【化７】

一般式（Ｉ）



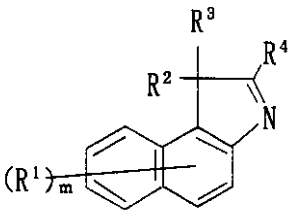
【００１１】
（式中、R^1 はナフタレン環に置換可能な基を表わし、ｍは０～６の整数を表わす。ｍが２以上のとき、R^1 は同じであっても異っていてもよい。）
【００１２】
【化８】

一般式（II）



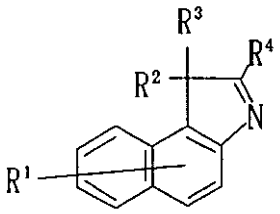
【００１３】
（式中、R^2 、R^3 はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、複素環基を表わし、R^4 は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。）
【００１４】
【化９】

一般式（III）



【００１５】
（式中、R^1、R^2、R^3、R^4、ｍは一般式（Ｉ）、一般式（ＩＩ）におけるものと同義である。）
（２）下記一般式（ＩＶ）で表わされる置換１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物を提供するものである。
【００１６】
【化１０】

一般式(IV)



【００１７】
（式中、R^1はハロゲン原子、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、R^2、R^3はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または複素環基を表わし、R^4は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わす。）
（３）（２）において、R^1が臭素原子、ヒドロキシ基またはメトキシ基である（２）記載の置換１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール化合物。
【００１８】
【発明の実施の形態】
次に本発明の製造方法について詳細に説明する。
まず、本発明の化合物について説明する。
一般式（Ｉ）と一般式(III)において、R^1はナフタレン環に置換可能な基を表わし、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（例えばメチル、tert－ブチル）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル）、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル）、ニトロ基、置換または無置換のアミノ基（例えばアミノ、Ｎ－メチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）、アゾ基（例えばフェニルアゾ、ナフチルアゾ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド）、ウレイド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アリーロキシ基（例えばフェノキシ）、スルホ基、スルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル）などを挙げることができる。
上記のR^1および以下に述べるR^2～R^4のアルキル基（残基）やアリール基（残基）は更に置換されていてもよく、置換基としては上に列記したような基を挙げることができる。上記の置換基を含めたアルキル基の好ましい炭素数は１～２０であり、また同様に置換基を含めたアリール基の好ましい炭素数は６～２６である。
【００１９】
ｍは０～６の整数を表わし、好ましくはｍは０を表わす。
一般式（II）と一般式(III)、一般式(IV)において、R^2、R^3はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、または複素環基を表わし、R^4は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。
前記のアルキル基（残基）としては、好ましくは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、ｎ－ブチル、iso －ブチル、tert－ブチル、シクロヘキシルなどを挙げることができる。
【００２０】
また、前記のアリール基（残基）としては、好ましくは炭素数６～２０の芳香族基を表わし、例えばフェニル、ナフチルなどを挙げることができる。
また、前記の複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原

子から選ばれるヘテロ原子を少なくとも１つ含有する好ましくは３員ないし７員環の環状化合物の置換可能な位置で置換する基であって、例えば代表的な複素環基として、２－フリル、４－ピリジル、３－ピラゾリル、モルホリノ、ピペラジノなどを挙げることができる。

【００２１】

R^2 、R^3 、R^4 がともにアルキル基である組合せが好ましく、全てメチル基である組合せが特に好ましい。

本発明において用いられるヒドラジン化合物とは無水ヒドラジン、抱水ヒドラジンの他、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジンなどの塩を含む。抱水ヒドラジンが特に好ましく用いられる。

一般式（II）の化合物の使用量は一般式（Ｉ）の化合物に対して０．５～３当モル量が好ましく、０．８～１．５当モル量がより好ましい。

ヒドラジン化合物の使用量は一般式（Ｉ）の化合物に対して０．５～５当モル量が好ましく、０．８～３当モル量がより好ましい。

本発明において用いられる酸としてはプロトン酸とルイス酸のいずれでもよい。

【００２２】

プロトン酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、有機スルホン酸（例えばメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸）、有機カルボン酸（例えば酢酸、安息香酸）などを挙げることができる。

ルイス酸としては、ホウ素、アルミニウム、チタン、スズ、ケイ素、銅、亜鉛またはランタノイド金属のハロゲン化物、アルコキシド化合物、トリフルオロメタンスルホン酸塩、過塩素酸塩などの金属塩を挙げることができる。

【００２３】

好ましくは、酸としてはプロトン酸、特に好ましくは硫酸、塩酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸が用いられる。

これらの酸は、ヒドラジン化合物に対して好ましくは０．９～３当モル量、特に好ましくは０．９～１．５当モル量用いられる。

用いられる溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒（例えばトルエン、キシレン、メシチレン）、アルコール系溶媒（例えばエタノール、エチレングリコール）、ハロゲン系溶媒（例えばクロロベンゼン、ジクロロメタン）、有機カルボン酸（例えば酢酸、プロピオン酸）、アミド系溶媒（例えばＮ－メチルピロリドン、１，３－ジメチルイミダゾリジノン）、水などを挙げることができる。好ましい溶媒としては芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。溶媒の使用量としては、一般式（Ｉ）の化合物の等重量～５０倍（重量）が適当であり、等重量～１０倍（重量）が好ましい。

【００２４】

芳香族炭化水素系溶媒中、生成する水をディーンスタークを用いて共沸によって除去しながら反応を行なうこともできる。

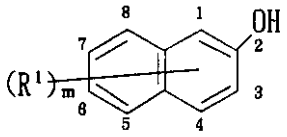
反応温度は好ましくは８０～２００℃、特に好ましくは１００～１５０℃である。反応時間は１～８０時間が適当であり、４～５０時間特に１０～３０時間が好ましい。この反応は常圧で行うことができる。

以下に本発明の方法による合成できる代表的化合物及び本発明の代表的化合物を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００２５】

【表１】

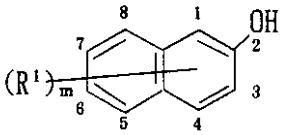
一般式（Ｉ）



化合物	R^1	m	置換位置
（Ｉ）－１	—	0	—
（Ｉ）－２	Br	1	6
（Ｉ）－３	OH	1	4
（Ｉ）－４	OCH_3	1	7
（Ｉ）－５	OH	1	5
（Ｉ）－６	OH	1	3

【００２６】
【表２】

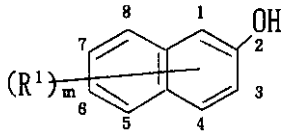
一般式（Ｉ）

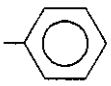
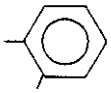
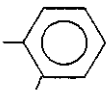


化合物	R^1	m	置換位置
（Ｉ）－７	OH	1	6
（Ｉ）－８	OH	1	7
（Ｉ）－９	NH_2	1	3
（Ｉ）－10	CO_2H	1	3
（Ｉ）－11	CO_2H OH	2	----3 ----8
（Ｉ）－12	CO_2H OH	2	----3 ----6

【００２７】
【表３】

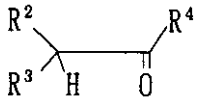
一般式（Ｉ）



化合物	R^1	m	置換位置
（Ｉ）－13	-CONH-	1	3
（Ｉ）－14	-CONH- OCH_3	1	3
（Ｉ）－15	CONH- OCH_3	2	----3 ----6
	Br		
（Ｉ）－16	$CONH_2$	1	3
（Ｉ）－17	$CONHNH_2$	1	3
（Ｉ）－18	CN	1	6
（Ｉ）－19	SO_3Na	1	3

【００２８】
【表４】

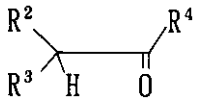
一般式（II）

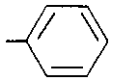
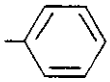
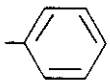
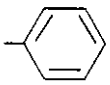
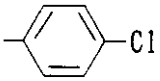
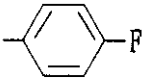
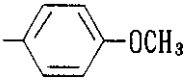
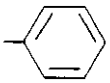
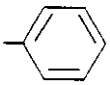
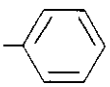


化合物	R^2	R^3	R^4
（II）－1	CH_3	CH_3	CH_3
（II）－2	CH_3	CH_3	H
（II）－3	CH_3	CH_3	C_2H_5
（II）－4	CH_3	CH_3	C_3H_7
（II）－5	CH_3	CH_3	C_4H_9
（II）－6	CH_3	C_2H_5	CH_3
（II）－7		（R^2とR^3が結合してシクロプロパンを形成する）	CH_3
（II）－8	CH_3 | CH_3CH_2CH-	CH_3	H
（II）－9	C_9H_{19}	CH_3	H
（II）－10		（R^2とR^3が結合してシクロヘキサンを形成する）	H

【００２９】
【表５】

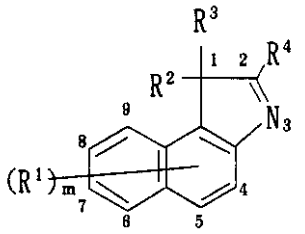
一般式（II）



化合物	R^2	R^3	R^4
(II)－11			$-CH_3$
(II)－12		（R^2とR^3が結合してシクロヘキサンを形成する）	
(II)－13		（R^2とR^3が結合してシクロプロパンを形成する）	
(II)－14	〃	〃	
(II)－15	〃	〃	
(II)－16	〃	〃	
(II)－17	CH_3		H
(II)－18			H

【００３０】
【表６】

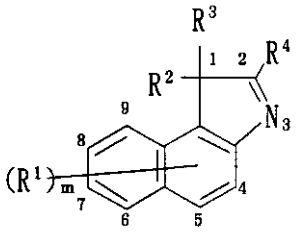
一般式（III）

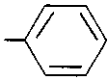
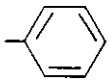
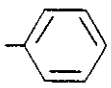
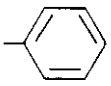
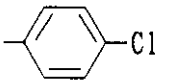
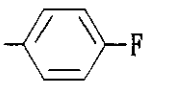
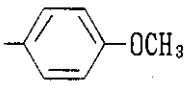
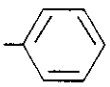
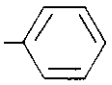
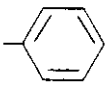


化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)－1	—	0	—	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－2	—	0	—	CH_3	CH_3	H
(III)－3	—	0	—	CH_3	CH_3	C_2H_5
(III)－4	—	0	—	CH_3	CH_3	C_3H_7
(III)－5	—	0	—	CH_3	CH_3	C_4H_9
(III)－6	—	0	—	CH_3	C_2H_5	CH_3
(III)－7	—	0	—	 （R^2とR^3が結合してシクロプロパンを形成する）		CH_3
(III)－8	—	0	—	CH_3 | CH_3CH_2CH-	CH_3	H
(III)－9	—	0	—	C_9H_{13}	CH_3	H
(III)－10	—	0	—	 （R^2とR^3が結合してシクロヘキサンを形成する）		H

【００３１】
【表７】

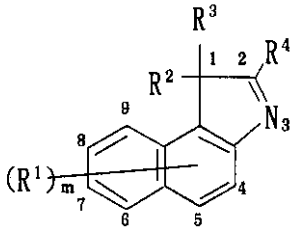
一般式（III）

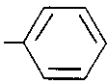
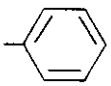
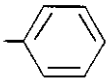
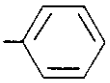
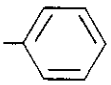
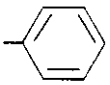
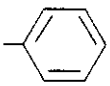


化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)－11	—	0	—			$-CH_3$
(III)－12	—	0	—		R^2とR^3が結合して シクロヘキサン	
(III)－13	—	0	—		R^2とR^3が結合して シクロプロパン	
(III)－14	—	0	—	〃		
(III)－15	—	0	—	〃		
(III)－16	—	0	—	〃		
(III)－17	—	0	—	CH_3		H
(III)－18	—	0	—			H
(III)－19	Br	1	7	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－20	Br	1	7	CH_3	CH_3	H

【００３２】
【表８】

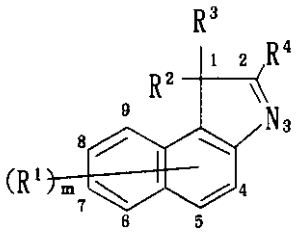
一般式（III）

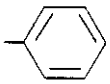
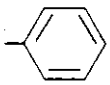
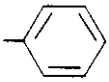
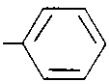
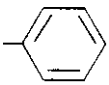
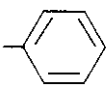
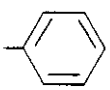


化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)－21	Br	1	7			CH_3
(III)－22	Br	1	7	CH_3		H
(III)－23	OCH_3	1	8	CH_3	CH_3	C_2H_5
(III)－24	OCH_3	1	8	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－25	OCH_3	1	8	CH_3	C_2H_5	CH_3
(III)－26	OCH_3	1	8			CH_3
(III)－27	NH_2	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－28	NH_2	1	4	CH_3	CH_3	C_4H_9
(III)－29	NH_2	1	4	CH_3	CH_3	H
(III)－30	NH_2	1	4			H

【００３３】
【表９】

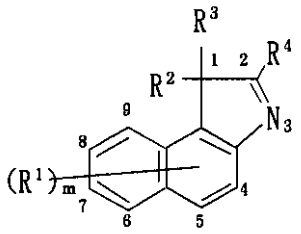
一般式（III）

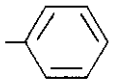
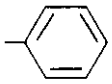
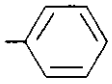
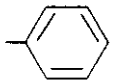
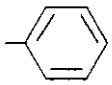
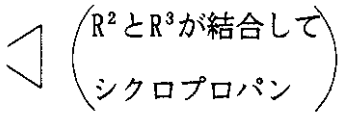
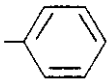


化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)－31	CO_2H	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－32	CO_2H	1	4	CH_3	CH_3	C_3H_7
(III)－33	CO_2H	1	4	CH_3	CH_3	C_4H_9
(III)－34	CO_2H	1	4	CH_3	C_2H_5	CH_3
(III)－35	$CONH_2$	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－36	$CONH_2$	1	4	C_9H_{19}	CH_3	H
(III)－37	$CONH_2$	1	4			CH_3
(III)－38	CONH	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－39	CONH	1	4	$CH_3CH_2CH(CH_3)-$	CH_3	H
(III)－40	CONH	1	4			H

【００３４】
【表１０】

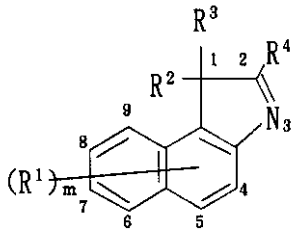
一般式（III）



化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)－41	CN	1	7	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－42	CN	1	7			H
(III)－43	CN	1	7	CH_3		H
(III)－44	SO_3H	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)－45	SO_3H	1	4			CH_3
(III)－46	SO_3H	1	4	 （R^2とR^3が結合してシクロプロパン）		

【００３５】
【表１１】

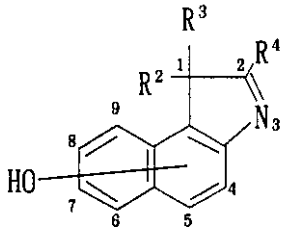
一般式（III）



化合物	R^1	m	置換位置	R^2	R^3	R^4
(III)-47	OH	1	6	CH_3	CH_3	CH_3
(III)-48	OH	1	7	CH_3	CH_3	CH_3
(III)-49	OH	1	8	CH_3	CH_3	CH_3
(III)-50	OH	1	4	CH_3	CH_3	CH_3
(III)-51	OH	1	6	CH_3	C_2H_5	CH_3
(III)-52	OH	1	7			H
(III)-53	OH	1	6	CH_3	CH_3	C_4H_9
(III)-54	OH	1	7	CH_3	CH_3	
(III)-55	−	0	−	CH_3	CH_3	
(III)-56	−	0	−	CH_3	CH_3	
(III)-57	OCH_3	1	7	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5

【００３６】
【表１２】

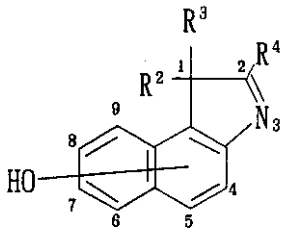
一般式（IV）



化合物	置換位置	R^2	R^3	R^4
(IV)－1 〔(III)-47と同一〕	6	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－2 〔(III)-48と同一〕	7	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－3 〔(III)-49と同一〕	8	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－4 〔(III)-50と同一〕	4	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－5	6	CH_3	CH_3	C_2H_5
(IV)－6 〔(III)-53と同一〕	6	CH_3	CH_3	C_4H_9
(IV)－7	6	CH_3	CH_3	$C_{15}H_{31}$
(IV)－8	6	CH_3	CH_3	
(IV)－9	6	CH_3	CH_3	

【００３７】
【表１３】

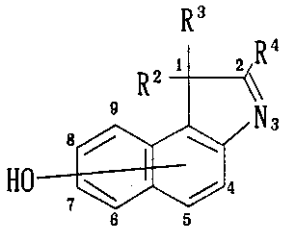
一般式（IV）



化合物	置換位置	R^2	R^3	R^4
(IV)－10	7	CH_3	CH_3	H
(IV)－11	7	CH_3	CH_3	C_2H_5
(IV)－12	7	CH_3	CH_3	
(IV)－13	4	C_2H_5	C_4H_9	CH_3
(IV)－14	4	CH_3	CH_3	$C_{15}H_{31}$
(IV)－15	4		CH_3	CH_3
(IV)－16	8	CH_3	CH_3	
(IV)－17	8		CH_3	CH_3
(IV)－18	8	CH_3	CH_3	C_9H_{19}

【００３８】
【表１４】

一般式（IV）



化合物	置換位置	R^2	R^3	R^4
(IV)－19	5	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－20	5	CH_3	CH_3	
(IV)－21	5	CH_3	C_2H_5	CH_3
(IV)－22	9	CH_3	CH_3	CH_3
(IV)－23	9		CH_3	CH_3
(IV)－24	9	C_8H_{13}	C_8H_{17}	CH_3

【００３９】

【実施例】

次に、実施例にて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例１　化合物（Ｉ）－１と化合物（II）－１とヒドラジン化合物を反応させる化合物(III)－１の合成

化合物（Ｉ）－１　１．４４ｇ（０．０１モル）、化合物（II）－１　０．９５ｇ（０．０１１モル）をキシレン２０mlに溶解し、これにｐ－トルエンスルホン酸２．４７ｇ（０．０１３モル）を加え、さらに抱水ヒドラジン０．５５ml（０．０１１モル）を加え、窒素雰囲気下、１８時間加熱還流を行った。冷却後、酢酸エチル２０mlと水２０mlを加え、分液を行ない、残存する化合物（Ｉ）－１を含む有機層を分離後、水層を水酸化ナトリウム水溶液にて中和、アルカリ性にした（ｐＨ約１１）。これに酢酸エチル３０mlを加え、分液、水洗を行ない、酢酸エチルを留去後、メタノール－水混合溶媒から晶析を行ない、化合物(III)－１を結晶として０．３１ｇ得た。収率１５％。スペクトルが標品と一致した。

^{1}H−NMR（３００MHz：$CDCl_3$）

δｐｐｍ　１．５５（ｓ、６H）
　　２．４０（ｓ、３H）
　　７．４３（ｄｄ、１H、Ｊ＝８．３、９．７Hz）
　　７．５５（ｄｄ、１H、Ｊ＝８．３、９．７Hz）
　　７．７８（ｄ、１H、Ｊ＝１０．４Hz）
　　７．８４（ｄ、１H、Ｊ＝９．７Hz）
　　７．９３（ｄ、１H、Ｊ＝９．７Hz）
　　８．０２（ｄ、１H、Ｊ＝１０．４Hz）

ＭＳ（ＦＡＢ（posi））

Ｍ＋Ｈ：２１０（ＭＷ：２０９）
　　１９５

収率的には更なる改善が必要であるが、生成物と残存原料の分離が容易であり、単離が簡単であった。さらに、反応の途中、高速液体クロマトグラフィーによって反応を追跡すると、発ガン性が懸念される２－ナフチルヒドラジンがほとんど生成していないこと（反応混合物に含有しないこと）がわかった。

一般式(III）で表わされるその他の化合物についても、ほぼ同様にして合成できる。

実施例２　化合物(III）－１の合成（実施例１と異なる条件）

ｐ－トルエンスルホン酸の替りに等モルのメタンスルホン酸を用いた他は、実施例１と同様に反応、後処理を行ない、化合物(III）－１を０．３７ｇ得た。収率１８％。

実施例３　化合物(III）－１の合成（実施例１と異なる条件）

キシレンのかわりに同量のトルエンを用いた他は、実施例１と同様に反応、後処理を行ない、化合物(III）－１を０．０３ｇ得た。収率１．５％。

実施例４　化合物(III）－１の合成（実施例１と異なる条件）

キシレンの替りに同量のエチレングリコールを用いた他は実施例１と同様に反応、後処理を行ない、化合物(III）－１を０．１５ｇ得た。収率７％。

実施例５　化合物(III）－１の合成（実施例１と異なる条件）

抱水ヒドラジンの替りに等モルの硫酸ヒドラジンを用い、ｐ－トルエンスルホン酸０．０１３モルの替りに、硫酸０．００２モル（０．１ml）を用いた他は、実施例４とほぼ同様に反応、後処理を行ない、化合物(III）－１を０．１３ｇ得た。収率６％。

実施例６　化合物(III）－１の合成（実施例１と異なる条件）

化合物（Ｉ）－１　１００．０ｇ（０．６９モル）、化合物（II）－１　２０．０ｇ（０．２３モル）をキシレン２００mlに溶解し、これにメタンスルホン酸４５．４ml（０．６９モル）を加え、さらに水冷下抱水ヒドラジン２３．１ml（０．４６モル）を加え、そのまま１時間攪拌した。次いで、油浴温度１６０℃にて、窒素雰囲気下加熱を行ない、ディーンスタークを用いて留去する水とキシレンを分離し、水１３．５mlを除去した後、内温１３５℃±２℃にて２４時間反応を行った。反応混合物を冷却し、６０℃にて酢酸エチル４２０ml、４Ｎ塩酸水２２５mlを加え、室温にて３０分攪拌した。分液後、有機層を６Ｎ塩酸水を用いて抽出を行ない（１５０ml×２）、先の分液時の水層とあわせて、氷冷下２５％水酸化ナトリウム水溶液６００mlとメタノール５００mlの混合物に内温２０℃以下にて滴下した。析出した結晶を濾過して、（III)－１を３０．０ｇ得た。（化合物（II）－１を基準にした収率６２．４％。

実施例７　化合物（Ｉ）－５と化合物（II）－１とヒドラジン化合物を反応させる化合物(III）－４７〔化合物（IV）－１と同一〕の合成

化合物（Ｉ）－５　１６．０ｇ（０．１モル）、化合物（II）－１　９．５ｇ（０．１１モル）をメシチレン１００mlに溶解し、これにメタンスルホン酸１７ml（０．２６モル）を加え、さらに抱水ヒドラジン１１ml（０．２２モル）を加え、窒素雰囲気下１５時間油浴温度１６０℃にて加熱を行った。酢酸エチル２００mlを加え、４Ｎ塩酸水にて３回有機層からの抽出操作を行った。水層をあわせて水酸化ナトリウムにて中和を行ない、これに酢酸エチルを加え、分液を行ない、有機層を濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／酢酸エチル＝１／１）にて精製後、さらにｎ－ヘキサン－酢酸エチル混合溶媒を用いて晶析を行ない、化合物（III)－４７（化合物(IV)－１）を１．７８ｇ得た。収率８％。

^{1}H−NMR（３００MHz：DMSO−d_6）

δppm　1．４７（s、6H）
　　2．３２（s、3H）
　　6．７２（d、1H、J＝8．3Hz）
　　7．３８（dd、1H、J＝8．3、8．3Hz）
　　7．５０（d、1H、J＝8．3Hz）
　　7．６０（d、1H、J＝8．3Hz）
　　8．１８（d、1H、J＝8．3Hz）
　　10．１５（s、1H）

実施例８　化合物（Ｉ）－７と化合物（II）－１とヒドラジン化合物を反応させる化合物（III)－４８〔化合物（IV）－２と同一〕の合成
化合物（Ｉ）－５のかわりに化合物（Ｉ）－７を用いたほかは、実施例７と同条件にて反応、後処理を行ない、化合物（III)－４８（化合物(IV)－２）を１．３０ｇ得た（晶析溶媒：アセトニトリル）。収率６％

^{1}H−NMR（３００MHz：DMSO−d_6）

δppm　1．４５（s、6H）
　　2．２８（s、3H）
　　7．１２−7．２５（m、2H）
　　7．５８（d、1H、J＝9．2Hz）
　　7．６６（d、1H、J＝9．2Hz）
　　7．９７（d、1H、J＝9．2Hz）
　　9．７０（s、1H）

比較例１
ｐ－トルエンスルホン酸を用いない他は、実施例１と同様に反応を行ったが、(III）-1は全く得られず、化合物（Ｉ）－１がほぼ定量的に回収された。酸の添加が重要なことがわかる。

【００４０】

【発明の効果】

色素等の合成中間体として有用な１，１－ジ置換－１Ｈ－ベンゾ〔ｅ〕インドール類を、発ガン性の懸念される２－ナフチルヒドラジンを実質的に経由することなく、安価な原料を用いて、１ポットで合成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ０９Ｂ 57/00 (2006.01) Ｃ０９Ｂ 57/00 Ｖ

(72)発明者 山川 一義
神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者 佐藤 忠久
神奈川県南足柄市中沼２１０番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中木 亜希

(56)参考文献 国際公開第９５／００７８８８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07D209/
REGISTRY(STN)
CA(STN)
CAOLD(STN)
CASREACT(STN)