

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4436458号  
(P4436458)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月8日 (2010.1.8)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 7 D 221/18 (2006.01) C O 7 D 221/18  
 C O 9 B 5/62 (2006.01) C O 9 B 5/62  
 C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-500196	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成9年5月28日 (1997.5.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2000-511547 (P2000-511547A)		ア
(43) 公表日	平成12年9月5日 (2000.9.5)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP1997/002761		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W01997/046533		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成9年12月11日 (1997.12.11)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成16年4月1日 (2004.4.1)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	19622673.2	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成8年6月5日 (1996.6.5)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

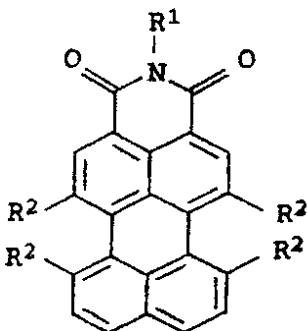
(54) 【発明の名称】 ペリレン—3, 4—ジカルボン酸イミドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I :

【化 1】



I

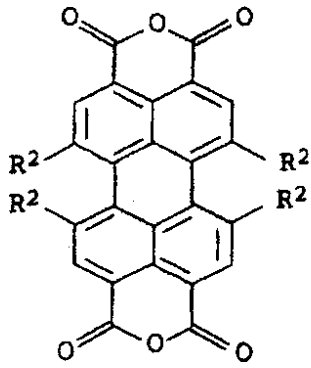
[ 式中置換基は次ぎのものを表す :

R<sup>1</sup>は水素 ; C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> - アルキル ; C<sub>5</sub> ~ C<sub>8</sub> - シクロアルキル ; それぞれ C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいフェニル又はナフチルであり、

R<sup>2</sup>は相互に独立的に水素 ; C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルキル ; それぞれ C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいアリアルオキシ、アリアルチオ、ヘタリアルオキシ又はヘタリアルチオである ]

で示されるペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを製造するに当たり、式 I I :

【化 2】



II

10

[ 式中、 $R^2$  は前記の意味を表す ] で示される ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物を、

不活性希釈剤及び遷移金属触媒の存在下で、閉鎖系で発生する自己圧力下で式 I I I :



[ 式中、 $R^1$  は前記の意味を表し、 $R^3$  は水素、 $C_1 \sim C_4$  - アルキル又は基 -  $NR^4R^5$  を表し、ここで  $R^4$  及び  $R^5$  は相互に独立的に水素又は  $R^1$  で定義されたアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基又はナフチル基の 1 つを表しかつ基  $R^1$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の 1 つより多くが水素に等しくない場合には、これらの基は同じものを表す ]

20

で示されるアミドと反応させ、その際、前記遷移金属触媒は、ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I に対して 20 ~ 150 重量%の量で使用されることを特徴とする、上記ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドの製造方法。

【請求項 2】

希釈剤として第三窒素塩基性化合物を使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

希釈剤としてキノリン、イソキノリン又はキナルジンを使用する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

遷移金属触媒として金属銅又は無機もしくは有機銅塩を使用する、請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

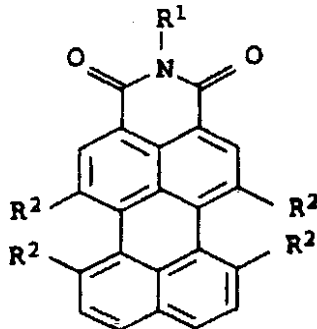
30

【請求項 5】

120 ~ 250 で行う、請求項 1 から請求項 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、一般式 I :



I

40

で示されるペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドの新規製造方法に関し、前記式中置換基は次ぎのものを表す :

$R^1$  は水素 ;  $C_1 \sim C_8$  - アルキル ;  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルキル ; それぞれ  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_6$  - アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいフェニル又はナフチルであり、

$R^2$  は相互に独立的に水素 ;  $C_1 \sim C_{18}$  - アルキル ; それぞれ  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim$

50

C<sub>6</sub>-アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいアリーロキシ、アリールチオ、ヘタリールオキシ (Hetarylloxy) 又はヘタリールチオ (Hetarylthio) である。

式 I のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドは、周知のように顔料添加物、蛍光染料及び蛍光顔料の製造の重要な中間生成物である (ヨーロッパ特許出願公開第 6 3 6 6 6 6 号及び同第 5 9 6 2 9 2 号明細書) が、しかし該化合物は有利にはそれ自体でも蛍光染料及び - 顔料として適当である (ヨーロッパ特許出願公開第 6 5 7 4 3 6 号明細書; 未公告のヨーロッパ特許出願公開第 1 9 5 0 1 7 3 7 号明細書)。

ペリレン骨格が置換されていないペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド I (R<sup>2</sup> = H) の製造のためには、多数の費用のかかる多段的方法が記載されているが、これらの方法はペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物から出発し、化合物 I を大抵あまり満足でない収率及び不良な純度で提供するので、費用のかかる精製法、例えば抽出及びカラムクロマトグラフィーが必要になる。

すなわち非置換及び N - アルキル置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド (アルキル: メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、イソブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - オクチル、n - ドデシル) は、温度 220 で圧力下での、中間体として製造されたペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸イミド無水物のアルカリ脱炭酸反応 (反応時間 18 時間) によって得られる (ドイツ国特許第 4 8 6 4 9 1 号明細書; Bulletin of the Chemical Society of Japan 54, 1575 - 1576 (1981); ヨーロッパ特許出願公開第 5 9 6 2 9 2 号明細書)。しかしこの方法は塩基に対して安定な脂肪族イミドの場合にしか適当ではない。

N - メチル - 及び - エチル置換 (ならびにまた N - フェニル - 、 - トルイル - 及び - アニシル置換) ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを製造するためには、初めに製造した非置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを発煙硫酸でスルホン化し、次ぎに苛性カリ液でスルホン化無水物に変え、次ぎにこのものを相応の第一アミンと反応させてスルホン化した N - 置換イミドを生成し、同イミドを最後に硫酸で脱スルホン化して所望のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドにする (Bulletin of the Chemical Society of Japan 52, 1723 - 1726 (1979), Shikizai Kyokaishi 49, 29 - 34 (1976) Chemical Abstract 85: 209285)。この方法は極めて煩雑であり、硫酸に対して安定なイミドに対してしか使用することができない。

ヨーロッパ特許出願公開第 6 5 7 4 3 6 号明細書によれば、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物を水、酢酸亜鉛二水和物及びイミダゾールの存在で 2, 5 - ジ - t - ブチルアニリンと縮合し、クロマトグラフィーにより精製した N - 2, 5 - ジ - t - ブチルフェニルペリレンジカルボン酸イミドをアルカリによりケン化してペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸無水物となし、このものを相応の第一アミンと反応させることによって、非置換のペリレン骨格を有する、非置換、N - アルキル - 、N - シクロアルキル - 及び N - フェニル置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドが得られる。

ヨーロッパ特許出願公開第 6 5 7 4 3 6 号明細書に記載された、N - アルキル置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを製造するための他の方法は、非置換のペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドから出発するが、このものは先ず、前記のようにペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物から製造することができ、強塩基及び双極性非プロトン溶剤の存在で相応のアルキル臭化物と反応される。この場合にも同様に反応生成物をクロマトグラフィー - にかける。

最後にヨーロッパ特許出願公開第 6 5 7 4 3 6 号明細書による N - 1 - ヘキシルヘブチル - 及び N - 1 - オクチルニルペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドは、中間生成物として製造された N - 2, 5 - ジ - t - ブチルフェニルペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドと同様にペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物から直接製造することもできる。

しかしヨーロッパ特許出願公開第 6 5 7 4 3 6 号明細書から公知の製造方法も極めて費用がかかりかつ N - 置換ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを僅かな全収率でしか与えない。

10

20

30

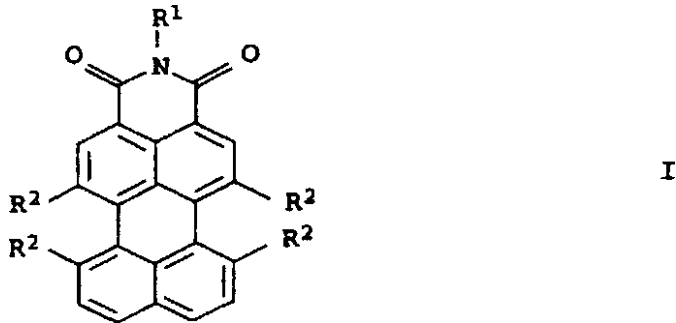
40

50

ペリレン骨格が置換されたペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドの製造にも適当な方法が未公告のドイツ国特許出願公開第 1 9 5 0 1 7 3 7 号明細書に記載されている。この場合イミド I は、第三窒素塩基化合物例えばキノリン及び触媒としての亜鉛、銅又はそれらの塩の存在で水を加えることなくペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物と第一アミンを直接反応させることによって得られた。

本発明の基礎には、前記の欠点を持たずかつイミド窒素及び / 又はペリレン骨格が置換されていてもよいペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを良好な収率及び他の用途にとっても十分な純度で製造することを可能にする、簡素でかつ経済的な方法を提供するという課題がある。

それにより一般式 I :

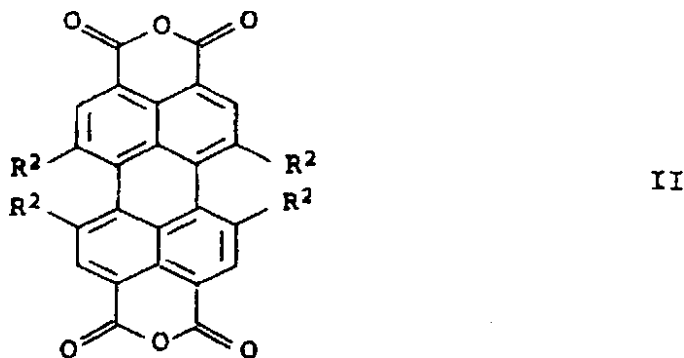


[ 式中置換基は次ぎのものを表す :

$R^1$  は水素 ;  $C_1 \sim C_8$  - アルキル ;  $C_5 \sim C_8$  - シクロアルキル ; それぞれ  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_6$  - アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいフェニル又はナフチルであり、

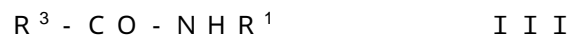
$R^2$  は相互に独立的に水素 ;  $C_1 \sim C_{18}$  - アルキル ; それぞれ  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_6$  - アルコキシ又はシアノによって置換されていてもよいアリーロキシ、アリールチオ、ヘタリーロキシ又はヘタリールチオである ]

で示されるペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドを製造する方法が見いだされ、その特徴とするところは、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸又は式 II :



で示されるその無水物を、

不活性希釈剤及び遷移金属触媒の存在で圧力下で式 III :



[ 式中  $R^3$  は  $C_1 \sim C_4$  - アルキル又は基 -  $NR^4R^5$  を表し、ここで  $R^4$  及び  $R^5$  は相互に独立的に水素、アルキル - 、シクロアルキル - 、フェニル - 又はナフチル基  $R^1$  の 1 つを表しかつ基  $R^1$ 、 $R^4$  及び / 又は  $R^5$  の 1 つより多くが水素に等しくない場合には、これらの基は同じものを表す ]

で示されるアミドと反応させることである。

式 I、II 及び III に存在するアルキル基は直鎖でも枝分かれであってもよい。置換されてる芳香族基は、一般には 3 個までの、好ましくは 1 又は 2 個の前記置換基を有することができる。

適当な基  $R^1$  及び  $R^2$  又は  $R^3$ 、 $R^4$  又は  $R^5$  ( 又はそれらの置換基 ) の例としては詳細には次ぎのものが挙げられる :

10

20

30

40

50

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、ヘプタデシル及びオクタデシル（上記の基名イソオクチル、イソノニル、イソデシル及びイソトリデシルは置換基名であり、オキソ合成により得られたアルコールから由来する - これに関してはUllmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 4版, 7巻, 215 - 217頁, 及び11巻, 435及び436頁を参照されたい）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、プトキシ、イソプトキシ、*t*-プトキシ、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；

10

フェニル、2-ナフチル、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-トリア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-トリア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-*t*-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-シャン-フェニル；

20

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-及びピリミジルチオ。

30

ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドIを製造するための本発明方法の場合には、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物II（又は相応の酸）は、常用のイミド化反応のように第一アミンとではなく、アミン当量としての式IIIのアミドと反応され、このアミドが反応の目的に適った制御、特に不所望のペリレンテトラカルボン酸ジイミドを生じる妨害的な副反応の十分な阻止も可能にしかつN-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルイミドI及び非置換イミドIの製造も有利に許す。

この場合アミドIIIとしては、脂肪族C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-カルボン酸、特にギ酸及び酢酸の相応のN-置換又は非置換アミド（R<sup>1</sup>=H）（aの場合）も、尿素（R<sup>1</sup>=H）及び相応のN-置換、N,N-及びN,N'-二置換及びN,N,N'-三置換尿素誘導体（R<sup>1</sup>H；bの場合）も適当である。好ましくは、使用された希釈剤中で少なくとも一部分溶解するようなアミドIIIである。それとゆうのもこのようなアミドは反応混合物に有利には反応中に溶液として意識的に（連続的に又は不連続的に）加えることができるからである。

40

カルボン酸アミドIII aは好ましくは、式IにおいてR<sup>1</sup>が（特に好ましくは）C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル又はとりわけ水素又はアリールを表す、式Iのペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドの製造のために使用する。

尿素誘導体III b、二-及び一置換誘導体は、全ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドI、また枝分かれ及び/又は高級アルキル-、シクロアルキル-及びアリールR<sup>1</sup>を有

50

するようなものの製造のために、有利に使用することができる。

特に適当なアミド I I I の例としては詳細には次ぎのものが挙げられる：ホルムアミド、アセトアミド、N - メチル - 、N - エチル - 、N - n - プロピル - 及び N - n - ブチル - 、N - フェニル - 、N - o - トリル - 及び N - p - トリルホルムアミド及び - アセトアミド、尿素、N - メチル - 、N - エチル - 、N - プロピル - 、N - ブチル - 、N - ペンチル - 、N - ヘキシル - 、N - ヘプチル - 及び N - オクチル尿素、N , N - 及び N , N ' - ジメチル - 及び N , N - 及び N , N ' - ジエチル尿素、N - シクロペンチル - 、N - シクロヘキシル - 、N - シクロヘプチル - 、N - シクロオクチル - 、N - フェニル - 、N - o - トリル - 、N - p - トリル - 及び N - 2 - ナフチル尿素。

カルボン酸アミド I I I a を使用する場合、ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I : I I I a のモル比は一般に 0 . 5 : 1 ~ 1 . 2 : 1 、好ましくは 0 . 9 : 1 ~ 1 . 1 : 1 である。

尿素及びその誘導体 I I I b を使用する場には、I I : I I I b のモル比は一般に 0 . 9 : 1 ~ 2 . 5 : 1 であり、- - 及び三置換尿素の場合には好ましくは 0 . 9 : 1 ~ 1 . 1 : 1 であり、尿素自体及び二置換尿素の場合には好ましくは 1 . 8 : 1 ~ 2 . 2 : 1 である。

ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I ( 又は相応の酸 ) とアミド I I との本発明による反応は、不活性希釈剤及び遷移金属触媒の存在で圧力下で行う。

この場合希釈剤としては、好ましくは第三窒素塩基、例えば N - メチルピロリドンのような環状イミド、第三脂肪族アミン  $\text{NR}^3$  ( そのアルキル基 R は C 原子 4 ~ 8 個を有する ) 、例えばトリヘキシルアミン、及びとりわけ芳香族ヘテロ環状化合物、例えばピリジン、キナルジン ( Chinaldin ) 、イソキノリン及び特にキノリンが適当である  
希釈剤の量はそれ自体重要ではなく、通常はペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I I k g 当たり 2 ~ 12 k g 、好ましくは 4 ~ 8 k g である。

遷移金属触媒としては、亜鉛及びその塩の他に、とりわけ銅及びその無機及び有機塩であり、これらは好ましくは無水の形で使用される。

好ましい塩の例は酸価銅 ( I ) 、酸価銅 ( I I ) 、塩化銅 ( I ) 、塩化銅 ( I I ) 、臭化銅 ( I ) 、臭化銅 ( I I ) 、酢酸銅 ( I I ) 、アセチルアセトン酸銅 ( I I ) 、塩基性炭酸銅 ( I I ) 及び硫酸銅 ( I I ) である。

もちろんまた前記触媒の混合物も使用することができる。

一般に、ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I に対して 20 ~ 150 重量 % 、好ましくは 25 ~ 60 重量 % の触媒を使用する。

本発明の製造方法は有利には密閉攪拌圧力がま ( オートクレーブ ) で自己圧力下で行う。この場合反応の過程で選択された反応条件 ( 例えば反応温度は一般に 120 ~ 250 、好ましくは 160 ~ 200 ) に依存して 2.5 パールまでの圧力を調整することができる。しかし 1.8 パールまでの圧力が好ましい。

保護ガス雰囲気 ( 例えば窒素 ) の使用下に操作することが推奨される。

本発明の反応は、通常は 2 ~ 30 時間、特に 3 ~ 12 時間で終わる。

本発明方法の場合、方法技術的には、アミド I I I を反応温度に加熱する前の反応混合物に 1 度に加えるか又は使用した希釈剤の一部中に溶解したアミド I I I を反応温度に加熱した反応混合物に ( 好ましくは連続的に ) 供給するように行うことができる。

初めに挙げた操作法の場合には、有利には次ぎのように行う：

全希釈剤量中のペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I 、触媒及びアミド I I I を受け器に入れ、窒素で圧力装置を洗浄する ( 約 15 分 ) 。同装置を閉鎖後に混合物を攪拌下に反応温度に加熱し、この温度でこれを約 3 ~ 8 時間攪拌する。

通常 20 ~ 50 に冷却しかつ減圧した後反応混合物を次ぎの変法の一つにより後処理することができる：

後処理変法の場合には、一般に次ぎのように行う：反応混合物に約 1 倍 ~ 1.5 倍量のアルコール、好ましくはメタノールを加え、沈殿した粗製生成物を濾取する。次ぎに粗製生成物を約 6 ~ 10 倍量の希釈された熱有機塩基 ( 例えば 10 重量 % の炭酸カリウム溶液又

10

20

30

40

50

は5～10重量%の苛性カリ液)中で0.5～1時間攪拌し、再び濾取し、先ず無色になるまで熱水性塩基で洗浄し、次ぎに流出洗浄液が中性になるまで水で洗浄して未反応ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物IIを除去する。

他の後処理変法の場合には、一般に次ぎのように行う：反応混合物に約1～1.5倍量のアルキル酢酸塩、とりわけ $C_1 \sim C_4$ -アルキル酢酸塩、特に酢酸エチルを加え、沈殿した生成物を濾取し、先ず他のアルキル酢酸塩で無色になるまで洗浄し、次ぎに水で溶剤含ままで洗浄する。

触媒を完全に除去するためには、濾過ケーキを二つの後処理変法の場合とも次ぎに稀薄無機酸(例えば10～15重量%の塩酸)中で約0.5～1時間煮沸する。

次ぎにイミドIを、通常のようにして冷却した混合物を濾過し、流出洗浄液が中性になりかつ塩を含まなくなるまで水で洗浄し、乾燥して単離することができる。

第二に挙げた操作法の場合には有利には次ぎのように行う：ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物II及び触媒を希釈剤量の一部分(例えば約半分)中のみ入れ、次ぎに前記と同様に、混合物を窒素での洗浄及び装置の閉鎖後に反応温度に加熱し、次ぎに残りの希釈剤量中に溶解したアミドIIIを一定の容積流で約4～8時間で供給する。次いで約0.5～8時間の攪拌後に反応混合物を通常20～50℃に冷却しかつ減圧する。さらなる後処理は前記と同様に行うことができる。

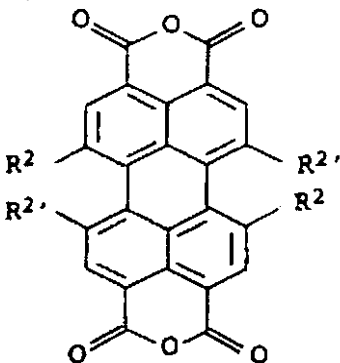
このように処理した生成物Iは、一般にそれ以上の精製が不要であるような高い有価含量(Wertgehalt)(>80%)を有する。

しかし有価含量を>98%にまで高めようとする場合には、ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドIに未公告のドイツ国特許出願公開第19501737号明細書に記載された精製法を施す、すなわち同イミドを先ずN-メチルピロリドン中で加熱し、次ぎに生成されたN-メチルピロリドン付加物を有機希釈剤(特に脂肪族アルコール、例えばイソプロパノール)の存在で熱時に塩基(特に水性アルカリ金属水酸化物)で処理し、次ぎに単離した生成物に所望の場合にはさらに稀薄無機酸(特に塩酸)での追加的処理を施す。

本発明の製造方法を用いることによって、ペリレン骨格で置換された及び非置換のペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドを有利には高い収率(一般に>70%)及び良好な純度で簡素にして、経済的に製造することができる。特にまたイミド窒素において非置換の又は低級アルキリ( $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特にメチル)によって置換されたペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドIも容易に製造することができる。

実施例

式IIa



IIa

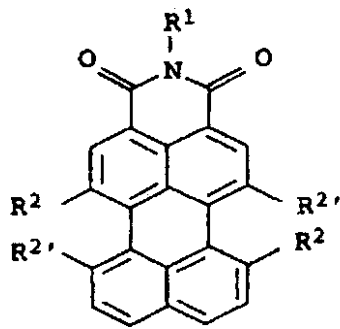
で示されるペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物から式I:

10

20

30

40



Ia

のペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを製造する。

10

例 1 ~ 17

変法 1 ( V 1 )

1 l の攪拌圧力がまでキノリン 300 ml 中のペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I a 0 . 15 モル、アミド I I I 0 . 15 モル ( 例 1 : 尿素 0 . 075 モル ; 例 5 ~ 7 : ジメチル尿素 0 . 075 モル ) 及び触媒 x g の混合物を窒素で 15 分洗浄した。このかまを気密に閉じた後、かま内容物を攪拌下に T に加熱し、この温度で t 時間保った。

室温に冷却しかつ減圧した後反応混合物にメタノール 400 ml を加える。このようにして沈殿した粗製生成物を G 3 - ガラスフリットにより濾取して、キノリン不含までメタノールで洗浄した。

20

さらに精製するためには、粗製生成物を 10 重量 % の熱水性炭酸カリウム溶液 500 ml 中で懸濁し、80 で 1 時間攪拌し、再び濾取し、先ず熱炭酸カリウム溶液で無色になるまで洗浄し、次に水で中性になるまで洗浄した。触媒を完全に除去するためには、濾過ケーキを次に 10 重量 % の塩酸 500 ml 中で煮沸し、中性でかつ塩不含まで水で洗浄しかつ乾燥した。

変法 2 ( V 2 )

1 l の攪拌圧力がまで、キノリン 250 ml 中のペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物 I I a 0 . 15 モル及び触媒 K x g の混合物を窒素で洗浄した。かまを気密に閉鎖した後かま内容物を攪拌下に T に加熱した。この温度でキノリン 50 ml 中のアミド I I I 0 . 15 モルの溶液 ( 例 8 : 溶解度を高めるために + N - メチルピロリドン 20 ml ) を t<sub>1</sub> 時間でポンプにより連続的に供給した。

30

T での t<sub>2</sub> 時間の後攪拌後に、反応混合物を室温に冷却し、減圧しかつ変法 V 1 で記載したように後処理した。

それらの実験に関する他の細目及び実験の結果ならびにシリカゲル上での定量的薄層クロマトグラフィーにより高純度の標準に対して溶離剤としてのトリクロロ酢酸 / トルオール - 混合物 ( 1 : 3 ~ 1 : 10 v / v ) を用いて測定した有価含量は次表にまとめてある。

例 11 に対する注釈 :

使用した 1 , 7 - ジフェノキシペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物は、以前のドイツ国特許出願第 19547209 . 8 号明細書に記載されているように、ペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物を臭素化し、生成された 1 , 7 - ジプロモペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物をシクロヘキシルアミンと反応させ、イミド化の際に生成された N , N' - ジシクロヘキシル - 1 , 7 - ジプロモペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸ジイミドをフェノールと反応させ、次に N , N' - ジシクロヘキシル - 1 , 7 - ジフェノキシペリレン - 3 , 4 , 9 , 10 - テトラカルボン酸ジイミドをケン化することによって得られた。

40

表

例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	アミド III	x g	K	V	T <sup>o</sup> C	t <sub>1</sub> 時又は t <sub>1</sub> 時/t <sub>2</sub> 時	粗収率 (%)	有価含量 (%)	外 観	融点 [°C]
1	-H	-H	-H	尿素	20	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	70	80	暗赤色 微結晶	>300
2	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N-メチル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	98	80	暗赤色 微結晶	>300
3	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N-メチル尿素	60	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	95	80	暗赤色 微結晶	>300
4	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N-メチル尿素	30	CuCl	V1	180	4	95	80	暗赤色 微結晶	>300
5	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N,N'-ジメチル 尿素	15	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	95	90	暗赤色 微結晶	>300
6	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N,N'-ジメチル 尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	98	85	暗赤色 微結晶	>300
7	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N,N'-ジメチル 尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	90	85	暗赤色 微結晶	>300
8	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	N-メチル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V2	180	4/0	95	85	暗赤色 微結晶	>300
9	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-H	N-ブチル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	4	90	85	暗赤色 微結晶	>300

10

20

30

40

例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	アミド III	x g	K	V	T <sup>o</sup> C	t 時又は t <sub>1</sub> 時/t <sub>2</sub> 時	粗収率 (%)	有価含量 (%)	外 観	融点 [°C]
10	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-H	-H	N-シクロロヘキシル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	6	80	85	オレンジ赤色 微結晶	>300
11	-CH <sub>3</sub>	-H	-OPh	N-メチル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	170	6	85	85	紫赤色 微結晶	>300
12	-CH <sub>3</sub>	-OPh	-OPh	N-メチル尿素	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	6	90	85	紫赤色 微結晶	>300
13	-H	-H	-H	ホルムアミド	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	10	95	90	暗赤色 微結晶	>300
14	-H	-H	-H	ホルムアミド	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	200	6	98	90	暗赤色 微結晶	>300
15	-H	-H	-H	ホルムアミド	30	Cu <sub>2</sub> O	V2	190	8/4	90	90	暗赤色 微結晶	>300
16	-H	-H	-H	アセトアミド	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	180	14	70	80	暗赤色 微結晶	>300
17	-Ph	-H	-H	アセトアミド	30	Cu <sub>2</sub> O	V1	200	8	75	85	赤褐色 微結晶	>300

## フロントページの続き

- (74)代理人 100110593  
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 アルノ ベーム  
ドイツ連邦共和国 D 6 8 3 0 5 マンハイム シュタウデンヴェーク 6 3
- (72)発明者 ハラルト アルムス  
ドイツ連邦共和国 D 6 7 5 5 1 ヴォルムス イン デン シュピッツヴィーゼン 2 3
- (72)発明者 ヴィリー ヘルファー  
ドイツ連邦共和国 D 6 7 1 5 9 フリーデルスハイム ハウプトシュトラッセ 1 2 2
- (72)発明者 ゲオルク ヘニング  
ドイツ連邦共和国 D 6 7 0 6 1 ルートヴィッヒスハーフェン トールヴァルトゼンシュトラ  
ッセ 3

審査官 榎本 佳予子

- (56)参考文献 独国特許出願公開第04440242(DE, A1)  
特開平07-188178(JP, A)  
独国特許出願公開第04338784(DE, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07D221/18  
C09B 5/62  
CAplus/REGISTRY(STN)