



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119604587 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 11

(21) 申请号 202380056501.9

(22) 申请日 2023.10.27

(30) 优先权数据

2022-180003 2022.11.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038864 2023.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/101183 JA 2024.05.16

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 傅祥芸 江波户博

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

专利代理师 陈彦 王未东

(51) Int.Cl.

C09B 48/00 (2006.01)

C09B 67/20 (2006.01)

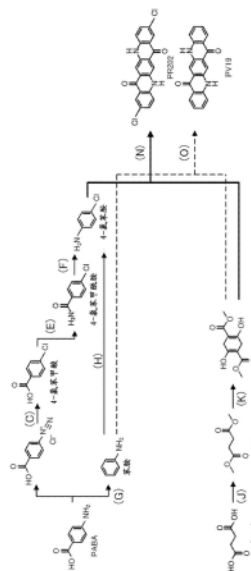
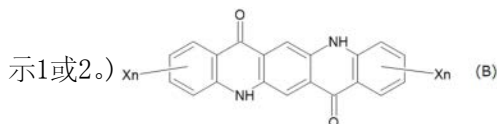
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

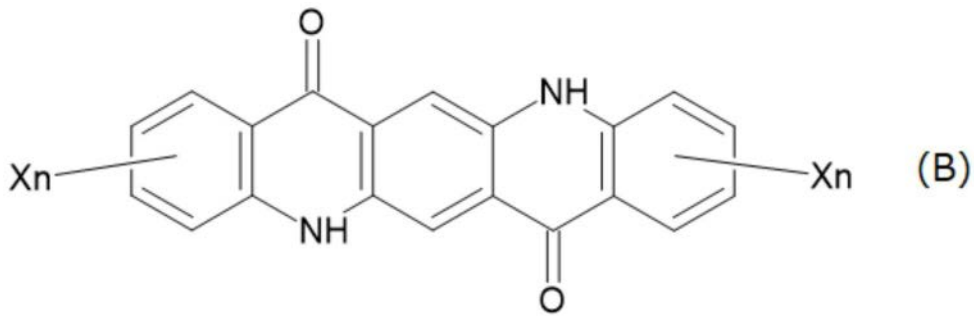
喹吡啶酮化合物

(57) 摘要

本发明提供能够作为生物红色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的生物来源的喹吡啶酮化合物、和含有该化合物的组合物。一种喹吡啶酮化合物,其包含放射性碳原子<sup>14</sup>C,并且具有由下述式(B)表示的结构。(式(B)中,X相互独立地表示-C1、-F、-Br、-I、-OH、-NO<sub>2</sub>、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、苯基、-COOH、-COO-C1~C12烷基或-CO-NR。R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基。n相互独立地表示1或2。)

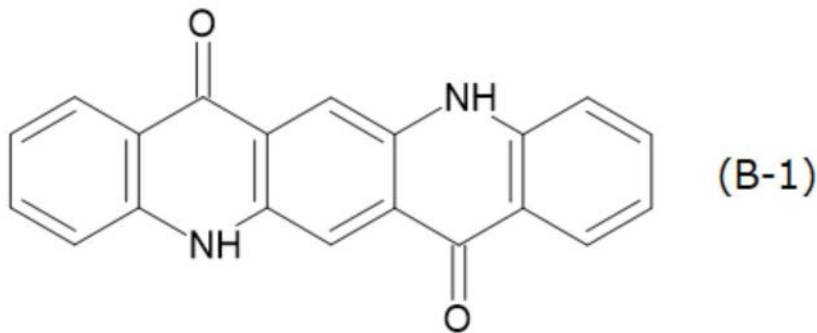


1. 一种喹吡啶酮化合物,其包含放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ ,并且具有由下述式(B)表示的结构,  
[化1]

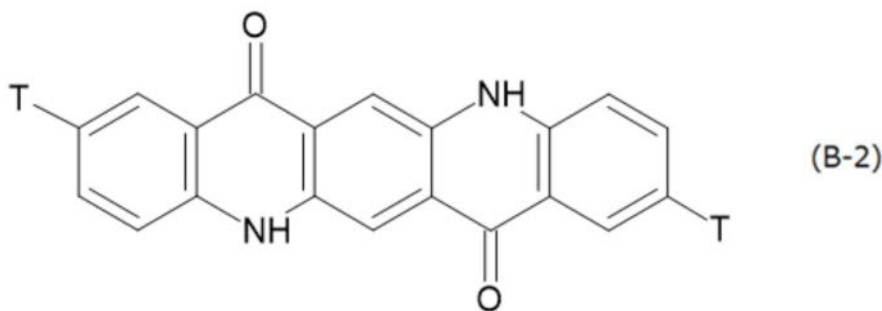


式(B)中,X相互独立地表示 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷氧基、苯基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}-\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基或 $-\text{CO}-\text{NR}$ ,R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基,n相互独立地表示1或2。

2. 根据权利要求1所述的喹吡啶酮化合物,其中,具有由所述式(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物是由下述式(B-1)或下述式(B-2)表示的喹吡啶酮化合物,  
[化2]



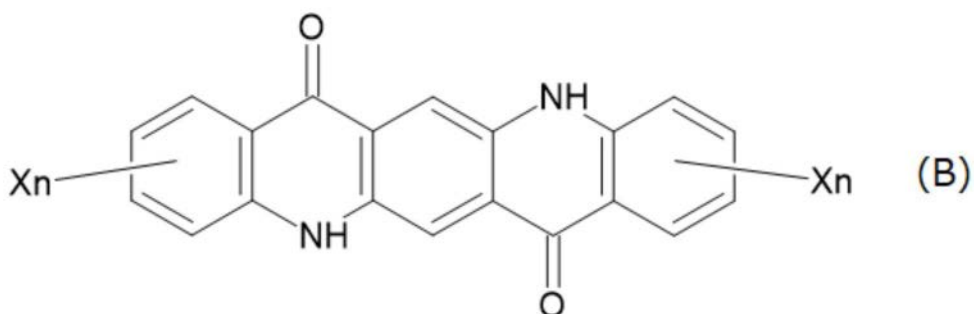
[化3]



式(B-2)中,T为 $\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3$ 或 $\text{COOH}$ 。

3. 一种组合物,其包含权利要求1所述的喹吡啶酮化合物。  
4. 根据权利要求3所述的组合物,其用作颜料用组合物。  
5. 根据权利要求3所述的组合物,其中,所述组合物中的具有由所述(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物所占的比例为70质量%以上。  
6. 一种着色组合物,其含有权利要求3所述的组合物、及分散介质。  
7. 根据权利要求6所述的着色组合物,其中,所述着色组合物中的具有由所述(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物所占的比例为0.5质量%~50质量%。

8. 一种喹吡啶酮化合物的制造方法, 其制造包含放射性碳原子<sup>14</sup>C、并且具有由下述式(B)表示的结构喹吡啶酮化合物,  
[化4]



式(B)中, X相互独立地表示-C1、-F、-Br、-I、-OH、-NO<sub>2</sub>、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、苯基、-COOH、-COO-C1~C12烷基或-CO-NR, R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基, n相互独立地表示1或2,

所述喹吡啶酮化合物的制造方法中,

(B-i) 使用4-氨基苯甲酸作为原料, 制造可具有取代基的苯胺,

(B-ii) 使用琥珀酸作为原料, 制造2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯,

其中, 所述(B-i)的4-氨基苯甲酸和所述(B-ii)的琥珀酸中的至少任一种使用生物来源的物质,

(B-iii) 使所述(B-i)中制造的可具有取代基的苯胺与所述(B-ii)中制造的2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯反应, 由此制造具有由所述式(B)表示的结构喹吡啶酮化合物。

## 喹吡啶酮化合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喹吡啶酮化合物、含有该化合物的组合物和该化合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 喹吡啶酮由于其牢固的结构和优异的耐光性及耐候性,在我们的日常生活中是重要的红色色素。因此,广泛应用于汽车用涂料、装饰用涂料、GI涂层、塑料、油墨等。

[0003] 关于具有喹吡啶酮结构的二氯喹吡啶酮颜料,公开了其制造方法(参照专利文献1)。

[0004] 在喹吡啶酮的以往的合成方法中,化石资源来源的苯和丁烷是主要原料。

[0005] 然而,近年来,世界的潮流向重视能够持续的开发的的方向变化。CO<sub>2</sub>排出量的削减是重要的课题,从石油来源原料向生物原料的转换也是重要的课题。进而,也强调了将毒性化学物质替换为毒性较低的替代物质。

[0006] 目前,关于所制造的喹吡啶酮系红色颜料,若考虑今后对环境问题的要求,则并不令人满意,从清洁和绿色、以及碳中和的观点出发,强烈期望提供生物来源的喹吡啶酮系红色颜料。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2007-197630号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供能够作为生物红色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的生物来源的喹吡啶酮化合物、和含有该化合物的组合物。

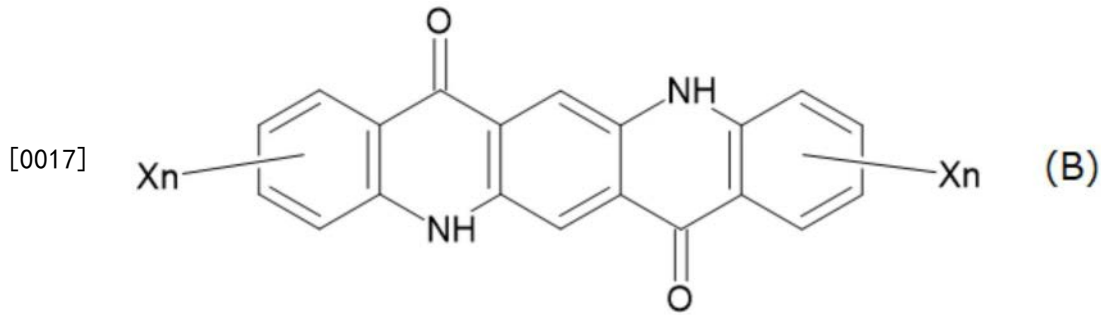
[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人为了解决上述课题进行了研究,结果发现,通过使用生物-4-氨基苯甲酸(在本说明书中也将4-氨基苯甲酸简略表示为“PABA”)和生物琥珀酸作为原料,衍生二次生物原料、生物中间体,接着,使该二次生物原料或该生物中间体进行偶联反应、脱水或闭环反应,可以得到能够用作红色颜料的生物来源的喹吡啶酮化合物,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明包含以下的方式。

[0015] [1]一种喹吡啶酮化合物,其包含放射性碳原子<sup>14</sup>C,并且具有由下述式(B)表示的结构。

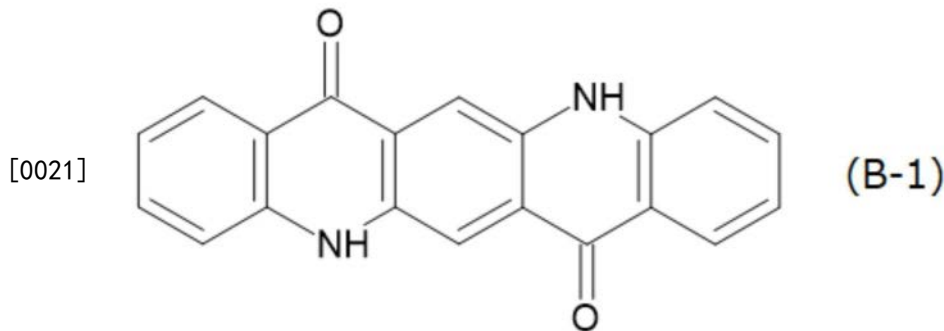
[0016] [化1]



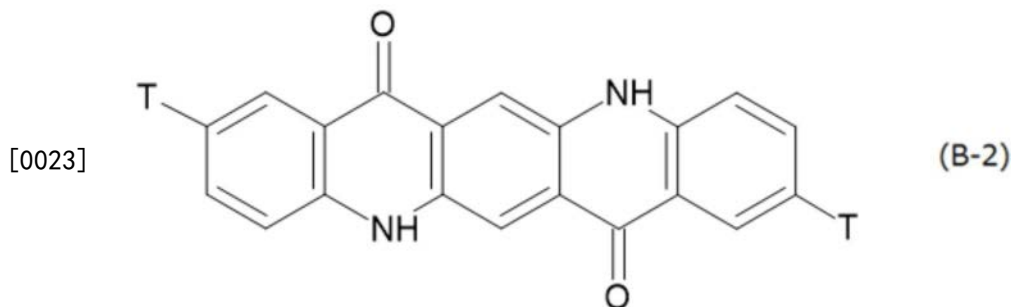
[0018] (式(B)中,X相互独立地表示-C1、-F、-Br、-I、-OH、-NO<sub>2</sub>、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、苯基、-COOH、-COO-C1~C12烷基或-CO-NR。R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基。n相互独立地表示1或2。)

[0019] [2]如[1]记载的喹吡啶酮化合物,其中,具有由前述式(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物是由下述式(B-1)或下述式(B-2)表示的喹吡啶酮化合物。

[0020] [化2]



[0022] [化3]



[0024] (式(B-2)中,T为C1、CH<sub>3</sub>或COOH。)

[0025] [3]一种组合物,其含有[1]或[2]记载的喹吡啶酮化合物。

[0026] [4]如[3]记载的组合物,其用作颜料用组合物。

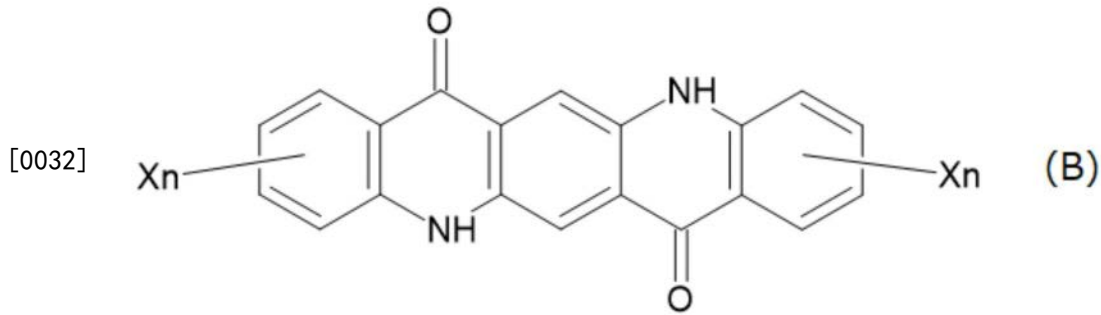
[0027] [5]如[3]或[4]记载的组合物,其中,前述组合物中的具有由前述(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物所占的比例为70质量%以上。

[0028] [6]一种着色组合物,其含有[3]或[4]记载的组合物、和分散介质。

[0029] [7]如[6]记载的着色组合物,其中,前述着色组合物中的具有由前述(B)表示的结构的吡咯并吡咯二酮化合物所占的比例为0.5质量%~50质量%。

[0030] [8]一种喹吡啶酮化合物的制造方法,其制造包含放射性碳原子<sup>14</sup>C、并且具有由下述式(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物,

[0031] [化4]



[0033] (式(B)中,X相互独立地表示-C1、-F、-Br、-I、-OH、-NO<sub>2</sub>、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、苯基、-COOH、-COO-C1~C12烷基或-CO-NR。R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基。n相互独立地表示1或2。)

[0034] 前述喹吡啶酮化合物的制造方法中,

[0035] (B-i)使用4-氨基苯甲酸作为原料,制造可具有取代基的苯胺,

[0036] (B-ii)使用琥珀酸作为原料,制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯,

[0037] 其中,前述(B-i)的4-氨基苯甲酸和前述(B-ii)的琥珀酸中的至少任一种使用生物来源的物质,

[0038] (B-iii)使前述(B-i)中制造的可具有取代基的苯胺与前述(B-ii)中制造的2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应,由此制造具有前述式(B)表示的结构喹吡啶酮化合物。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明,可以提供能够作为生物红色颜料使用的、通过安全、清洁和绿色以及碳中和的途径得到的生物来源的喹吡啶酮化合物、和含有该化合物的组合物。

## 附图说明

[0041] [图1]是用于说明用于制造生物来源的喹吡啶酮化合物的工序的示意图。

## 具体实施方式

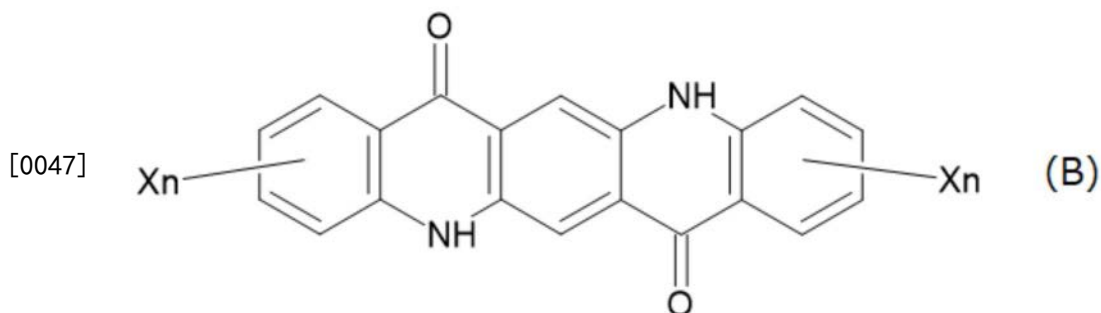
[0042] 以下,对本发明进行详细说明。另外,以下记载的构成要件的说明是用于说明本发明的例示,本发明并不限于这些内容。

[0043] (包含放射性碳原子<sup>14</sup>C、并且具有由下述式(B)表示的结构喹吡啶酮化合物)

[0044] 本发明的喹吡啶酮化合物包含放射性碳原子<sup>14</sup>C。

[0045] 本发明的喹吡啶酮化合物具有由下述式(B)表示的结构。

[0046] [化5]



[0048] 式(B)中,X相互独立地表示-Cl、-F、-Br、-I、-OH、-NO<sub>2</sub>、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、苯基、-COOH、-COO-C1~C12烷基或-CO-NR。R各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或苯基。n相互独立地表示1或2。

[0049] 本发明的喹吡啶酮化合物可以通过使用生物来源的4-氨基苯甲酸和生物来源的琥珀酸作为原料,使使用生物来源的4-氨基苯甲酸制造的可具有取代基的苯胺与使用生物来源的琥珀酸制造的2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应来制造。

[0050] 本发明的喹吡啶酮化合物包含生物原料来源的生物(生物质)成分。本发明的喹吡啶酮化合物中含有生物成分例如可以通过测定放射性碳原子<sup>14</sup>C来确认。

[0051] 例如,生物来源与石油来源的化合物、组合物的分子量、机械性质/热性质这样的物性不产生差异。为了区别它们,一般使用生物质度。就该生物质度而言,由于石油来源的化合物、组合物的碳中不包含<sup>14</sup>C(放射性碳14、半衰期5730年),因此通过加速器质谱分析测定该<sup>14</sup>C的浓度,由此能够确认所生成的化合物、组合物是石油来源的化合物还是生物来源的化合物。

[0052] 该生物质度的测定中,例如,使测定对象试样燃烧而产生二氧化碳,将铁作为催化剂,用氢将在真空管线中精制的二氧化碳还原,生成石墨。

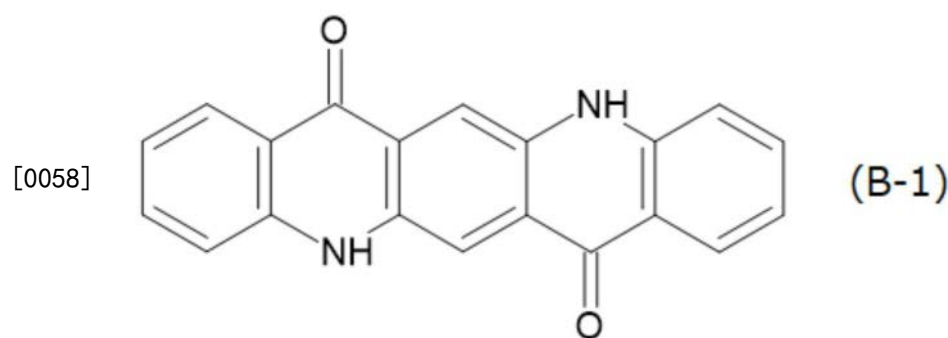
[0053] 然后,将该石墨安装于以串联加速器为基础的<sup>14</sup>C-AMS专用装置(NEC公司制),进行<sup>14</sup>C的计数、<sup>13</sup>C的浓度(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)、<sup>14</sup>C的浓度(<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)的测定,由该测定值算出试样碳的<sup>14</sup>C浓度相对于标准现代碳的比例,由此求出。另外,在测定中,可以将美国国立标准局(NIST)提供的草酸(HOx II)作为标准试样。

[0054] 作为评价生物质度的一个指标,例如可举出pMC(现代碳百分比)。

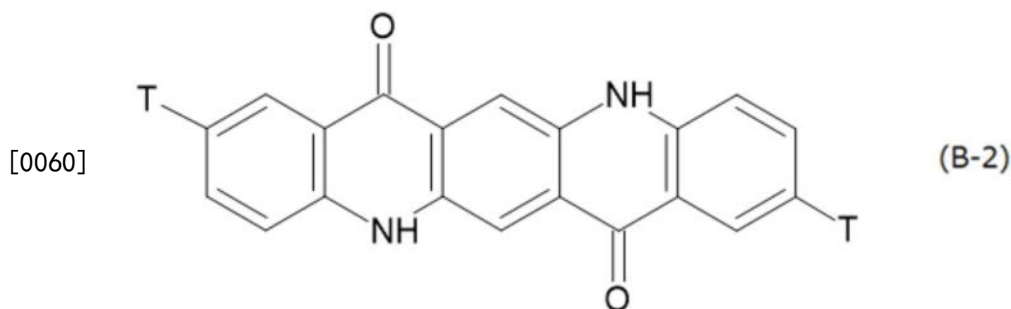
[0055] 此处,pMC(现代碳百分比)可通过依据ASTM-D6866-18的测定而算出,表示对象物中的<sup>14</sup>C浓度相对于标准现代碳中的<sup>14</sup>C浓度的比例。另外,在对象物不含放射性碳原子<sup>14</sup>C的情况下,pMC为0%。

[0056] 作为具有由式(B)表示的结构的喹吡啶酮化合物的优选实施方式,可举出例如由下述式(B-1)或下述式(B-2)表示的喹吡啶酮化合物。

[0057] [化6]



[0059] [化7]



[0061] (式 (B-2) 中, T 为 Cl、CH<sub>3</sub> 或 COOH。)

[0062] 由式 (B-1) 表示的喹吡啶酮化合物、由式 (B-2) 表示的喹吡啶酮化合物中的 pMC (现代碳百分比) 优选为 1% 以上, 更优选为 20% 以上, 更优选为 30% 以上, 更优选为 50% 以上, 更优选为 75% 以上, 更优选为 90% 以上, 进一步优选为 99% 以上。

[0063] 另外, 该由 (B-1) 表示的喹吡啶酮化合物是通过构成颜料紫 19 (PV19) 的颜料而已知的化合物, 该由 (B-2) 表示的喹吡啶酮化合物是通过构成颜料红 202 (PR202) 的颜料而已知的化合物。

[0064] 具有由式 (B) 表示的结构的本发明的喹吡啶酮化合物或含有该喹吡啶酮化合物的组合物用作含有放射性碳原子<sup>14</sup>C 的、即含有生物成分的喹吡啶酮系红色颜料。

[0065] (具有由式 (B) 表示的结构喹吡啶酮化合物的制造方法)

[0066] 含有放射性碳原子<sup>14</sup>C、即含有生物成分的具有由式 (B) 表示的结构的本发明的喹吡啶酮化合物可以通过以下方式得到:

[0067] (B-i) 使用 4-氨基苯甲酸作为原料, 制造可具有取代基的苯胺;

[0068] (B-ii) 使用琥珀酸作为原料, 制造 2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯;

[0069] 其中, 前述 (B-i) 的 4-氨基苯甲酸和前述 (B-ii) 的琥珀酸中的至少任一种使用生物来源的物质;

[0070] (B-iii) 使前述 (B-i) 中制造的可具有取代基的苯胺与前述 (B-ii) 中制造的 2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯反应。

[0071] 原料的 4-氨基苯甲酸、琥珀酸可以使用由生物质的发酵、植物提取或生物质的热分解得到的生物来源的物质。

[0072] 以往的喹吡啶酮的合成中, 典型的合成路径是由基于化石的苯和丁烷合成, 但苯对人有毒性, 对环境有害。另外, 以往的合成方法由于使用石油系原料, 因此对碳中和计划没有贡献。

[0073] 另外, 如果想要由苯合成喹吡啶酮的合成中使用的苯胺, 则例如需要用浓酸的混合液 (硝酸和硫酸) 将苯硝化, 另外, 其后, 为了将硝基苯进行氢化, 需要 200 ~ 300°C 的加热, 因此需要严格的制造条件。

[0074] 另一方面, 本发明中公开的喹吡啶酮化合物的合成方法可以使用植物来源的原料作为原料, 原料的 4-氨基苯甲酸和琥珀酸中的至少任一种使用生物来源的生物 4-氨基苯甲酸或生物琥珀酸, 因此有助于碳中和的途径。

[0075] 本发明中, 为了合成喹吡啶酮化合物, 使用 4-氨基苯甲酸和琥珀酸作为原料, 但以这些 4-氨基苯甲酸和琥珀酸作为起始物质来合成喹吡啶酮化合物是以往没有进行的新途径。

[0076] 使用生物4-氨基苯甲酸、生物琥珀酸作为原料制造的本发明的含有生物成分的喹吡啶酮化合物具有在颜料化方面优选的晶体结构、粒径。

[0077] 作为具有由式(B)表示的结构喹吡啶酮化合物的制造方法的优选实施方式,可举出喹吡啶酮化合物特别是为由(B-1)表示的喹吡啶酮化合物时、或为由(B-2)表示的喹吡啶酮化合物时的制造方法。

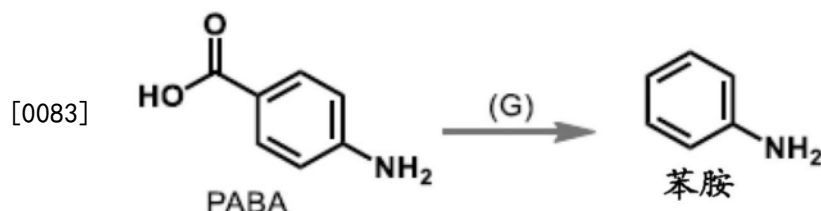
[0078] <具有由式(B-1)表示的结构喹吡啶酮化合物的制造方法>

[0079] 首先,以下对由式(B-1)表示的喹吡啶酮化合物的制造方法进行说明(本说明书中,说明各化合物的制造方法时,也参照图1的示意图)。需要说明的是,以下说明的制造方法在4-氨基苯甲酸和琥珀酸均使用生物来源的物质作为原料的情况下进行说明。

[0080] (B-ia)使用生物来源的4-氨基苯甲酸作为原料,制造苯胺(下述工序(G))。

[0081] 作为由4-氨基苯甲酸制造苯胺的方法,例如可以利用JP2013-230913A、JP2016-222575A等中记载的方法来制造。例如,可以通过后述的实施例中记载的方法制造。

[0082] [化8]



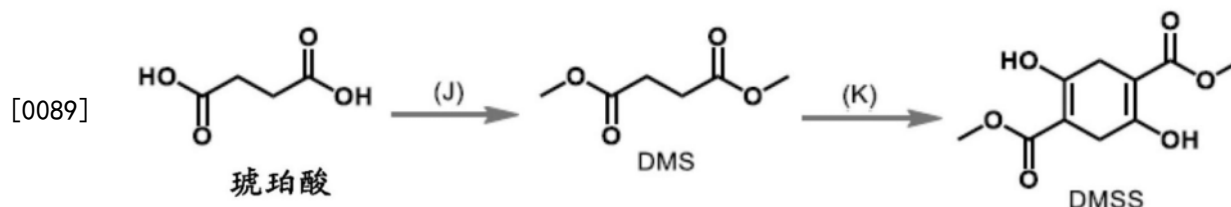
[0084] 上述工序(G)中,由4-氨基苯甲酸制造苯胺。

[0085] 工序(G)中,反应可以在氮气气氛下进行,也可以在周围环境下、所谓的空气气氛下进行,为了防止产物的氧化,优选氮气气氛。加热温度优选为170~250°C,更优选为180~230°C,进一步优选为190~210°C。

[0086] (B-iaa)使用生物来源的琥珀酸作为原料,得到琥珀酸二甲酯(本说明书中也将琥珀酸二甲酯简略表示为“DMS”) (下述工序(J)),接着,制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(在本说明书中也将2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯简略表示为“DMSS”) (下述工序(K))。

[0087] 作为由琥珀酸制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯的方法,可以利用Chemistry-A European Journal(2020),26(65),14963-14968、Journal of Polymer Science,Part A:Polymer Chemistry(2017),55(14),2365-2372、CN102050738A等中记载的方法来制造。例如,可以通过后述的实施例中记载的方法制造。

[0088] [化9]



[0090] 上述工序(J)中,由琥珀酸制造琥珀酸二甲酯。

[0091] 在工序(J)中,作为可以使用的催化剂酸,可举出盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、甲磺酸或对甲苯磺酸等。其中,从成本方面考虑,优选盐酸、硫酸。

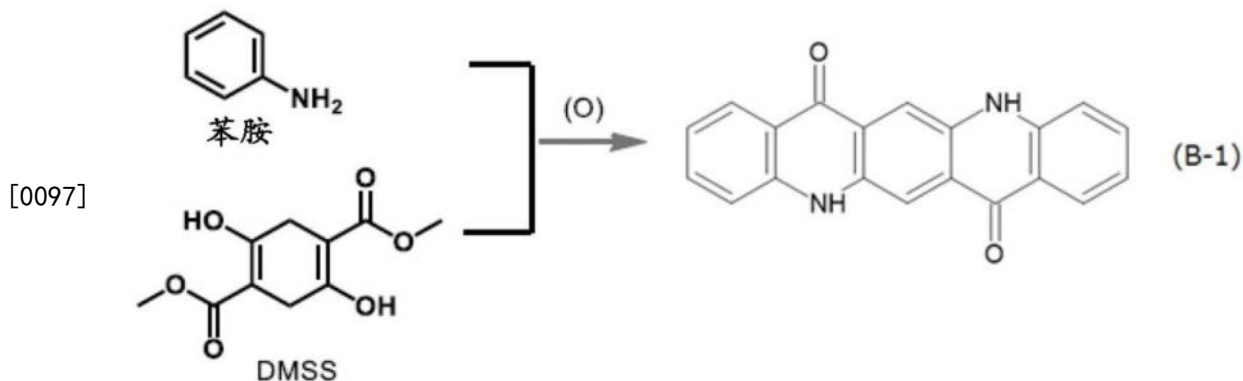
[0092] 上述工序(K)中,由琥珀酸二甲酯制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(DMSS)。

[0093] 在工序(K)中,琥珀酸二甲酯的二聚化温度优选为100~150℃,更优选为120~130℃。作为二聚化试剂,可举出甲醇钠、甲醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇钾、氢化钠、氢化钾等。其中,从成本方面、操作的容易性出发,优选甲醇钠。

[0094] (B-iiia)通过使上述(B-ia)中制造的苯胺与上述(B-ia)中制造的2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应,制造由式(B-1)表示的喹吡啶酮化合物(下述工序(O))。

[0095] 作为使苯胺与2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应的反应方法,没有特别限制,可以利用US20190177547A1、W02005085364A1等中记载的方法来制造。例如,可以通过下述的实施例中记载的方法制造。

[0096] [化10]



[0098] 上述工序(O)中,使苯胺与2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应,制造由式(B-1)表示的喹吡啶酮化合物(PV19颜料)。

[0099] 在工序(O)中,作为合成所需的酸,可举出盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等。作为溶剂,可举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、十二醇等,这些醇可以使用1种,也可以组合使用2种以上,更优选组合使用2种以上的醇。作为溶剂的混合比率,优选为1:0~0:1的范围,更优选为5:1~1:5,进一步优选为2:1~1:2。反应时间优选为1~12小时,更优选为2~10小时,进一步优选为3~8小时。氧化工艺中,使用盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等。反应时间优选为1~12小时,更优选为2~10小时,进一步优选为3~8小时。环化工艺(缩合环化反应)中,反应温度优选为100~200℃,更优选为110~180℃,进一步优选为120~150℃。反应时间优选为1~8小时,更优选为2~6小时,进一步优选为3~5小时。作为环化工艺中使用的多磷酸的浓度,优选为100%以上,更优选为105%以上,进一步优选为115%以上。

[0100] <具有由式(B-2)表示的结构的喹吡啶酮化合物的制造方法>

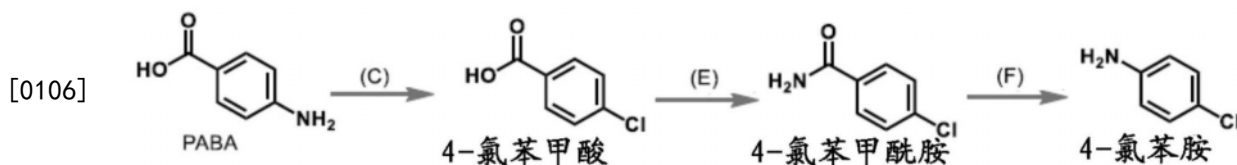
[0101] 接下来,以下对由式(B-2)表示的喹吡啶酮化合物的制造方法进行说明(参见图1的示意图)。

[0102] 另外,以下,以(B-2)中的T为C1的情况为例进行说明。

[0103] (B-ib)使用生物来源的4-氨基苯甲酸作为原料,得到4-氯苯甲酸(下述工序(C)),接着,得到4-氯苯甲酰胺(下述工序(E)),制造4-氯苯胺(下述工序(F))。

[0104] 由4-氨基苯甲酸制造4-氯苯胺。例如,可以通过下述的实施例中记载的方法制造。

[0105] [化11]



[0107] 上述工序 (C) 中,使用桑德迈尔 (Sandmeyer) 反应,例如由 4-氨基苯甲酸制造 4-氯苯甲酸。

[0108] 在工序 (C) 中,作为使用的酸,可举出盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、对甲苯磺酸、甲磺酸等。其中,从成本方面考虑,更优选盐酸、硫酸、乙酸。作为可使用的溶剂,可举出水、乙腈、四氢呋喃、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、烷基苯等。氢氧化钠是为了提高对-氨基苯甲酸的溶解速度而使用的,但即使没有氢氧化钠也能够进行反应。重氮化的反应时间优选为 5 分钟 ~ 4 小时,更优选为 20 分钟 ~ 3 小时,进一步优选为 30 分钟 ~ 2 小时。为了在最终阶段将偶氮基交换成氯基,作为氯源,可举出氯化钾、氯化锂、氯化亚铜、氯化铜、四乙基三氯化铵、四丁基三氯化铵、N-氯代琥珀酰亚胺、三甲基氯硅烷等。其中,从操作容易性的方面考虑,优选氯化钾、氯化锂、氯化亚铜、氯化铜、N-氯代琥珀酰亚胺。

[0109] 上述工序 (E) 中,由 4-氯苯甲酸制造 4-氯苯甲酰胺。

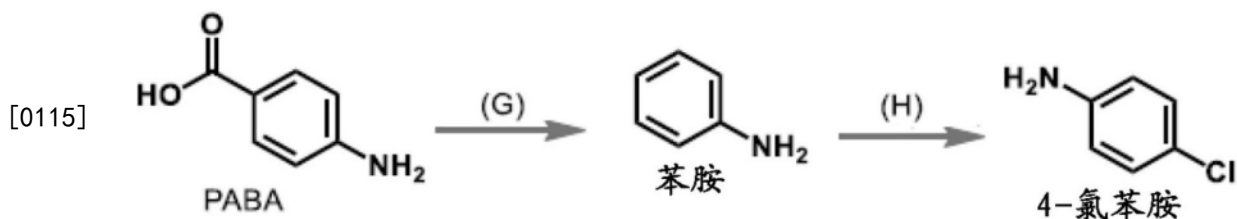
[0110] 在工序 (E) 中,作为氨的供给源,可举出氨气、氨水、脲。其中,从操作容易性的方面考虑,优选脲。作为提高反应速度的催化剂,使用钼,但即使没有钼也能够进行反应。合成中可以使用烷基苯等高沸点溶剂,但即使没有溶剂,反应也会进行。反应温度优选为 100 ~ 180 °C,更优选为 130 ~ 150 °C,进一步优选为 120 ~ 160 °C。适当的加热时间优选为 1 ~ 6 小时,更优选为 2 ~ 4 小时。

[0111] 工序 (F) 中,使用霍夫曼 (Hofmann) 消除反应由例如 4-氯苯甲酰胺制造 4-氯苯胺。

[0112] 在工序 (F) 中,作为反应溶剂,在水中混合乙腈,乙腈的比例优选大于 0 且小于 100%,更优选 20 ~ 80%,进一步优选 30 ~ 70%。作为诱导霍夫曼反应的试剂,可举出三氯异氰尿酸、三溴异氰尿酸、或三碘异氰尿酸等。其中,根据试剂的获取容易性,优选三氯异氰尿酸和三溴异氰尿酸。作为霍夫曼反应的反应时间,优选为 30 分钟 ~ 3 小时,更优选为 1 ~ 2 小时。氨基甲酸的分解所需的加热时间优选为 5 分钟 ~ 3 小时,更优选为 10 分钟 ~ 2 小时,进一步优选为 30 分钟 ~ 1 小时。

[0113] 需要说明的是,作为上述 (B-ib) 的另一方式,例如可以通过使用生物来源的 4-氨基苯甲酸作为原料,得到苯胺 (下述工序 (G)),接着制造 4-氯苯胺 (下述工序 (H)),由此得到 4-氯苯胺。

[0114] [化12]



[0116] 上述工序 (G) 如上述<具有由式 (B-1) 表示的结构的喹吡啶酮化合物的制造方法>一栏中记载的工序 (G) 的说明所述。

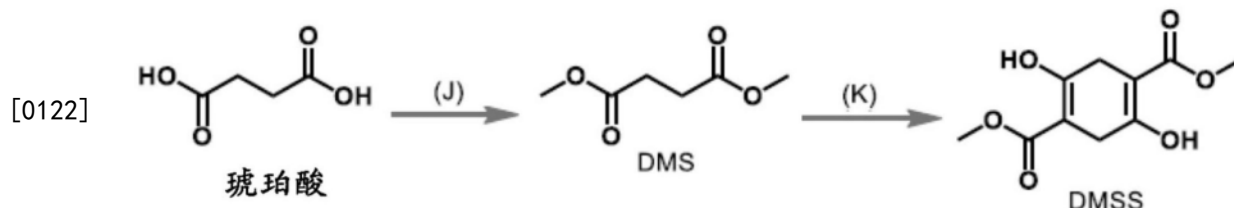
[0117] 上述工序 (H) 中,由苯胺制造 4-氯苯胺。

[0118] 在工序(H)中,氯化铜和氯化锂可以是无水的,也可以包含1~2个结晶水。作为溶剂,可举出甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇等。反应时间优选为3~24小时,反应时间更优选为5~20小时,反应时间进一步优选为8~15小时,反应时间特别优选为10~12小时。

[0119] (B-iiib)使用生物来源的琥珀酸作为原料,得到琥珀酸二甲酯(下述工序(J)),接着,制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(DMSS)(下述工序(K))。

[0120] 作为由琥珀酸制造2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(DMSS)的方法,可以使用与上述(B-iiia)中记载的方法同样的方法来制造。可以通过后述的实施例中记载的方法制造。

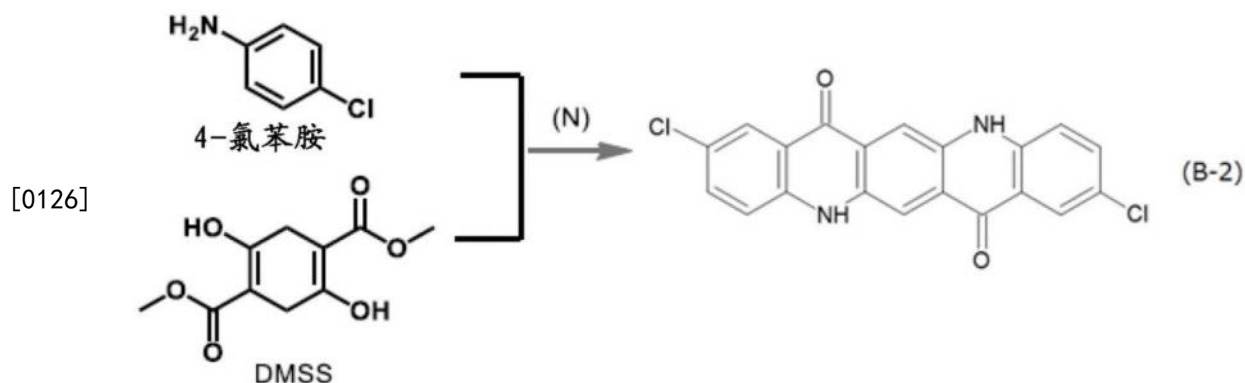
[0121] [化13]



[0123] (B-iiib)通过使上述(B-ib)中制造的4-氯苯胺与上述(B-iiib)中制造的2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应,制造由式(B-2)表示的喹吡啶酮化合物(下述工序(N))。

[0124] 作为使4-氯苯胺与2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应的反应方法,可以使用与上述(B-iiia)中记载的方法同样的方法来制造。例如,可以通过后述的实施例中记载的方法制造。

[0125] [化14]



[0127] 上述工序(N)中,通过使用与上述(B-iiia)中记载的方法同样的方法使4-氯苯胺与2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯反应,制造式(B-2)中T由Cl表示的喹吡啶酮化合物(PR202颜料)。

[0128] 如上所述,用作原料的上述4-氨基苯甲酸优选生物来源,如上所述,用作原料的上述琥珀酸也优选生物来源。

[0129] 上述4-氨基苯甲酸和上述琥珀酸更优选均为生物来源。

[0130] 上述制造方法中使用的原料的生物质度优选为1%以上,更优选为50%以上,更优选为75%以上,更优选为90%以上,进一步优选为99%以上。进而,在能够获得基于质量平衡方式、证书交易体系(Book&Claim)方式的生物质原料的情况下,更容易达到1%以上且100%以下的生物质度。在本专利中,以包含基于质量平衡方式、证书交易体系方式的生物质原料的生物质度为对象。

[0131] (含有喹吡啶酮化合物的组合物)

[0132] 本发明可以是包含具有由式 (B) 表示的结构的本发明的喹吡啶酮化合物的组合物。

[0133] 该组合物优选用作颜料用组合物,特别优选用作喹吡啶酮系红色颜料。

[0134] 本发明的组合物例如可含有一种或两种以上的具有由式 (B) 表示的结构喹吡啶酮化合物。

[0135] 作为本发明的组合物的更优选的实施方式,例如可举出含有由上述式 (B-1) 表示的喹吡啶酮化合物或由上述式 (B-2) 表示的喹吡啶酮化合物的组合物。

[0136] 作为组合物中的具有由上述式 (B) 表示的结构喹吡啶酮化合物所占的比例(更优选由上述式 (B-1) 或上述式 (B-2) 表示的喹吡啶酮化合物所占的比例),在组合物为颜料组合物的情况下,例如优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0137] 本发明的组合物的BET值优选为 $20 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 $30 \sim 95 \text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 $40 \sim 90 \text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 $50 \sim 85 \text{m}^2/\text{g}$ 。特别是,油墨用途中优选 $20 \sim 80$ ,涂料用途中优选 $40 \sim 90$ ,树脂用途中优选 $50 \sim 90$ ,滤色器用途中优选 $50 \sim 100$ 。需要说明的是,关于该BET值,可以在测定单元中称量 $0.1 \text{g}$ 的颜料,设置于比表面积计 (Macrosorb 1208) 来测定BET值。

[0138] (本发明的喹吡啶酮化合物的应用)

[0139] 通过上述方法得到的具有由式 (B) 表示的结构、含有放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ 的本发明的喹吡啶酮化合物和含有该喹吡啶酮化合物的组合物构成PV19、PR202等喹吡啶酮系红色颜料。

[0140] 本发明的喹吡啶酮化合物含有生物质来源的碳,有助于通过碳中和降低环境负荷。

[0141] 包含本发明的喹吡啶酮化合物以及具有该喹吡啶酮化合物的组合物的喹吡啶酮系红色颜料可以作为着色组合物、成型用组合物等使用。

[0142] 另外,包含本发明的喹吡啶酮化合物和具有该喹吡啶酮化合物的组合物的喹吡啶酮系红色颜料根据需要与其他树脂、橡胶、添加剂、溶剂、颜料、染料等混合,调整为化妆品、医药品或农药的涂布材料或印刷标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、调色剂(彩色调色剂)、滤色器等来使用。

[0143] <着色组合物>

[0144] 本发明的着色组合物优选包含:包含本发明的喹吡啶酮化合物和具有该喹吡啶酮化合物的组合物的喹吡啶酮系红色颜料组合物;和分散介质。

[0145] 本发明的着色组合物优选含有 $0.5 \text{质量}\% \sim 50 \text{质量}\%$ 的具有由上述式 (B) 表示的结构喹吡啶酮化合物,更优选为 $2.5 \text{质量}\% \sim 35 \text{质量}\%$ ,进一步优选为 $5 \text{质量}\% \sim 20 \text{质量}\%$ 。

[0146] <<分散介质>>

[0147] 分散介质可举出树脂、溶剂。树脂可举出树脂型分散剂、粘合剂树脂。溶剂可举出水、有机溶剂。另外,根据需要可以使用表面活性剂等低分子分散剂。

[0148] 作为树脂型分散剂中的树脂的种类,例如可举出苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯

共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、聚(甲基)丙烯酸、乙烯基萘-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、马来酸-马来酸酐共聚物、 $\alpha$ 烯烃-马来酸(酐)共聚物、 $\alpha$ 烯烃-马来酸(酐)-聚亚烷基二醇烯丙基醚共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物、聚酯改性(甲基)丙烯酸聚合物及它们的盐等。

[0149] 另外,树脂型分散剂中的树脂的形态例如可举出水溶性树脂、乳液(水不溶性树脂)等。

[0150] 粘合剂树脂例如可以为聚烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯共聚物、丙烯酸树脂、以及它们的改性树脂。具体而言,可举出高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯(L-LDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂;苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物等苯乙烯共聚物;丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂等丙烯酸树脂;聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚氨酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙酸乙烯酯树脂、硝基纤维素树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、纤维素酯树脂、醇酸树脂、松香系树脂、酮树脂、环化橡胶、氯化聚烯烃树脂、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、醇酸树脂、氨基树脂、石油树脂、以及它们的改性树脂等。

[0151] 有机溶剂可以分为水溶性溶剂、非水溶性溶剂。

[0152] 水溶性溶剂例如可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇及甘油等。非水溶性溶剂例如可举出:甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、丁醇、及脂肪族烃等。

[0153] 构成着色组合物的各材料可以分别单独使用或并用2种以上。

[0154] <成型用组合物>

[0155] 成型用组合物含有着色组合物(颜料组合物、树脂)。成型用组合物优选在树脂中包含热塑性树脂。包含热塑性树脂的成型用组合物优选进行熔融、混炼,成型为期望的形状而制造成型体。

[0156] 热塑性树脂例如可举出使用乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯等作为单体成分的均聚物或共聚物等。更具体而言,可举出高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯(L-LDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烃树脂。作为其他有用的树脂的具体例,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯树脂、尼龙6、尼龙66等聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、及热塑性离聚物树脂等。其中,优选聚烯烃树脂、聚酯树脂。需要说明的是,热塑性树脂的数均分子量优选大于30,000且为200,000以下。

[0157] 成型用组合物可以含有蜡。蜡包含低分子量聚烯烃类。它们是乙烯、丙烯、丁烯等烯烃单体的聚合物,可以是嵌段、无规共聚物或三元共聚物。具体而言,为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)之类的 $\alpha$ -烯烃类的聚合物。

[0158] 蜡的数均分子量优选为1,000~30,000,更优选为2,000~25,000。通过在该范围

内,蜡适度地向成型体表面转移,因此滑动性与渗出抑制的平衡优异。

[0159] 蜡的熔点优选为60~150°C,更优选为70~140°C。通过在该范围内,将热塑性树脂与蜡熔融混炼时的加工性变得良好。

[0160] 成型用组合物可以含有其他添加剂。其他添加剂是成型体的技术领域通常使用的材料,可举出抗氧化剂、光稳定剂、分散剂、金属皂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、填充剂、上述本发明的喹吡啶酮化合物以外的着色剂等。

[0161] 成型用组合物例如可以作为以高浓度含有喹吡啶酮化合物的母料来制造。

[0162] 母料例如优选将热塑性树脂与颜料组合物熔融混炼,接着以在下一工序中容易使用的方式成型为任意的形状。接着,将母料和稀释树脂(例如母料中使用的热塑性树脂)熔融混炼,可以成型为期望形状的成型体。母料的形状例如可举出颗粒状、粉末状、板状等。需要说明的是,为了防止颜料组合物的凝聚,优选预先制造将颜料组合物与蜡熔融混炼而成的分散体后,与热塑性树脂一起熔融混炼而制造母料。分散体中使用的装置例如优选共混混合机、三辊磨等。

[0163] 成型用组合物的用途例如可举出塑料成型体、片材、膜等。

[0164] <调色剂>

[0165] 调色剂含有着色组合物(颜料组合物、树脂)。调色剂中,树脂优选为称为粘结树脂的热塑性树脂。调色剂可举出干式调色剂、湿式调色剂。例如,对于干式调色剂,将颜料组合物和粘结树脂熔融混炼,冷却后,进行粉碎和分级工序。接着,可以进行配合添加剂并混合的后处理工序来制造。

[0166] 作为粘结树脂,可举出例如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物、聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性的酚醛树脂、天然树脂改性的马来酸树脂、(甲基)丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、有机硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂、石油系树脂等。

[0167] 这些之中,优选聚酯树脂、苯乙烯系共聚物,更优选聚酯树脂。由于颜料组合物对聚酯树脂的相容性特别优异,因此喹吡啶酮化合物均匀且微细地分散在调色剂中,因此可得到高品质的调色剂。

[0168] 聚酯树脂的重均分子量(Mw)优选为5,000以上,更优选为10,000~1,000,000,进一步优选为20,000~100,000。当使用具有适当Mw的聚酯树脂时,可以获得耐胶印性和低温定影性良好的调色剂。

[0169] 聚酯树脂的酸值优选为10~60mgKOH/g,更优选为15~55mgKOH/g。当使用具有适当酸值的聚酯树脂时,容易抑制脱模剂的游离,并且在高湿环境下图像浓度不容易降低。

[0170] 调色剂可以进一步含有电荷控制剂。使用电荷控制剂时,容易得到带电量稳定的调色剂。电荷控制剂可以适当选择正或负的电荷控制剂来使用。

[0171] 调色剂可以含有脱模剂。脱模剂例如可举出聚丙烯蜡、聚乙烯蜡、费托蜡等烃系蜡类、合成酯蜡类、巴西棕榈蜡、米糠蜡等天然酯系蜡类等。

[0172] 调色剂可以根据需要添加润滑剂、流动化剂、研磨剂、导电性赋予剂、图像剥离防

止剂等。

[0173] 另外,调色剂可以用作单组分系显影剂或双组分系显影剂。双组分系显影剂可以进一步含有载体。

[0174] 载体例如可举出铁粉、铁氧化物粉及镍粉等磁性粉体、以及利用树脂等对它们的表面进行包覆处理的包覆处理物。作为包覆载体表面的树脂,可举出例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、(甲基)丙烯酸酯共聚物、含氟树脂、含硅树脂、聚酰胺树脂、离聚物树脂和聚苯硫醚树脂等。

[0175] <涂料>

[0176] 涂料含有着色组合物(颜料组合物、树脂、溶剂)。

[0177] 上述树脂可举出热固性树脂、热塑性树脂。热固性树脂优选玻璃化转变温度为10℃以上的树脂。热固性树脂的种类例如可举出丙烯酸树脂、聚酯、聚氨酯等。另外,热固性树脂优选具有能够与固化剂反应的官能团。官能团例如可举出羧基、羟基等。固化剂例如可举出异氰酸酯固化剂、环氧固化剂、氮丙啶固化剂、胺固化剂等。

[0178] 热塑性树脂优选玻璃化转变温度为30℃以上的树脂。热塑性树脂例如可举出硝化纤维素、聚酯等。需要说明的是,可以并用热固性树脂和热塑性树脂。

[0179] 溶剂中,非水溶性溶剂例如可举出:甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、丁醇、及脂肪族烃等。

[0180] 溶剂中,水溶性溶剂例如可举出水、一元醇、二元醇、二醇。作为水溶性溶剂,可举出例如乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇和甘油。另外,还可举出由多元醇衍生的水稀释性单醚。其具体例可举出甲氧基丙醇或甲氧基丁醇。另外,例如也可举出丁基二醇或丁基二甘醇等水稀释性二醇醚。另外,在溶剂中含有水的情况下,涂料称为水性涂料。

[0181] 涂料可以进一步含有公知的添加剂。

[0182] 涂料的用途例如可举出金属用涂料、塑料用涂料等。

[0183] <印刷油墨>

[0184] 印刷油墨含有着色组合物(颜料组合物、树脂、溶剂)。印刷油墨为喷墨油墨以外的油墨,例如可举出:胶版印刷用油墨、柔版印刷用油墨、凹版印刷用油墨、丝网印刷油墨、滤色器用油墨等。另外,溶剂含有水时,称为水性印刷油墨。

[0185] 树脂例如可举出松香树脂、松香改性酚醛树脂、聚氨酯、硝基纤维素、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、石油树脂等。

[0186] 溶剂中,非水溶性溶剂例如可举出:甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、丁醇、脂肪族烃等。

[0187] 溶剂中,水溶性溶剂可举出乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、甘油。另外,还可举出由多元醇衍生的水稀释性单醚。例如可举出甲氧基丙醇或甲氧基丁醇。另外,还可举出丁基二醇或丁基二甘醇等水稀释性二醇醚。

[0188] 印刷油墨可以进一步含有光泽材料。光泽材料是平均厚度0.5~10 $\mu\text{m}$ 及平均粒径5~50 $\mu\text{m}$ 的粒子,可举出金属薄片、云母、被覆玻璃薄片。金属薄片例如可举出铝薄片、金粉等。云母例如可举出通常的云母、被覆云母等。被覆玻璃薄片例如可举出被氧化钛等金属氧化物被覆的玻璃薄片等。

[0189] 印刷油墨可以进一步含有公知的添加剂。

[0190] <喷墨油墨>

[0191] 喷墨油墨含有颜料组合物和树脂,优选进一步含有溶剂。喷墨油墨根据溶剂有无、其种类,可大致分为(溶剂系)喷墨油墨、水性喷墨油墨、无溶剂喷墨油墨。

[0192] 以下,以水性喷墨油墨为中心进行说明。

[0193] 水性喷墨油墨中使用的树脂对于得到油墨对被印刷物(基材)的定影性是重要的。

[0194] 树脂的种类例如可举出丙烯酸系树脂、苯乙烯-丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂等。另外,树脂的形态可举出水溶性树脂、乳液粒子等。其中,优选乳液粒子。乳液粒子有单一组成粒子、核壳型粒子等,可任意选择使用。使用乳液粒子时,水性喷墨油墨的低粘度化容易,容易得到耐水性优异的记录物。树脂可以根据需要利用氨、各种胺、各种无机碱等pH调节剂将酸性官能团中和而使用。

[0195] 溶剂可举出非水溶性溶剂、水、水溶性溶剂。水溶性溶剂可举出二醇醚类、二醇类,这些溶剂向基材的渗透非常快,对于涂布纸、铜版纸、氯乙烯片、膜、布帛这样的低吸液性、非吸液性的基材,渗透也快。因此,印刷时的干燥快,能够实现准确的印刷。另外,由于沸点高,因此也作为湿润剂发挥作用。

[0196] 水溶性溶剂对于防止水性喷墨油墨在打印头中的喷嘴部分的干燥、固化、得到油墨的喷出稳定性是重要的。水溶性溶剂例如可举出:乙二醇、二乙二醇、丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、四乙二醇、二丙二醇、酮醇、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚、1,2-己二醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、取代吡咯烷酮、2,4,6-己三醇、四糠醇、4-甲氧基-4甲基戊酮等。

[0197] 喷墨油墨可以进一步含有添加剂。添加剂例如可举出干燥促进剂、渗透剂、防腐剂、螯合剂、pH调节剂等。

[0198] 喷墨油墨是将各材料配合并混合而制作的。混合可举出使用叶片的搅拌机、各种分散机、乳化机等。各材料的添加顺序和混合方法是任意的。

[0199] 喷墨油墨优选在混合后进行过滤、离心分离而除去粗大粒子。由此,从喷墨打印机的喷出性变得良好。过滤、离心分离可以使用公知的方法。

[0200] 喷墨油墨可以使用各种喷墨方式。作为喷墨方式,例如可举出电荷控制型、喷雾型等连续喷射型、压电方式、热方式、静电吸引方式等。

[0201] 实施例

[0202] 以下,列举实施例进一步详述本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的实施例的组合物中的“%”是指“质量%”。

[0203] (组成分析)

[0204] 实施例中得到的色素的组成通过FD-MS(场解吸质谱法:Field Desorption-Mass Spectroscopy)进行分析。使5mg的色素分散于THF中,使用JMS-T100GC(Jeol制造)进行分析。

[0205] (加速器质量分析(AMS法))

[0206] 使用以串联加速器为基础的<sup>14</sup>C-AMS专用装置(NEC公司制),进行<sup>14</sup>C的计数、<sup>13</sup>C浓度(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)、<sup>14</sup>C浓度(<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)的测定。

[0207] 测定中,将美国国立标准局(NIST)提供的草酸(HOx II)作为标准试样。该标准试

样和背景试样的测定也同时实施。pMC(percent Modern Carbon,现代碳百分比)是试样碳相对于标准现代碳的 $^{14}\text{C}$ 浓度的比例。

[0208] (C) 由4-氨基苯甲酸合成4-氯苯甲酸

[0209] 在浸于冰浴中的、含有溶解于73mL的1M NaOH水溶液中的4-氨基苯甲酸(10g)的烧瓶中,滴加37%盐酸(25g)。接着,加入硝酸钠6.04g,将溶液混合物在冰浴中搅拌30分钟。添加 $\text{CuCl}_2$  15.7g,进而,将反应混合物在60°C下加热至观察不到氮的产生。将反应混合物冷却至室温后,加入冷水,用乙酸乙酯(3×100mL)萃取。将合并的乙酸乙酯用食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,过滤。将溶剂蒸发后得到的固体在烘箱中干燥过夜,得到9.8g固体。

[0210] (E) 4-氯苯甲酰胺的合成

[0211] 将4-氯苯甲酸(10g)在50mL烷基苯中与5.4g脲和0.06g钼催化剂混合。将反应混合物在150°C下加热2小时。冷却至室温后,将固体过滤,用水充分清洗。将固体在烘箱中干燥过夜,得到8.9g固体。

[0212] (F) 由4-氯苯甲酰胺合成4-氯苯胺

[0213] 将4-氯苯甲酰胺(10g)和NaOH(8.7g)在水(48mL)中的溶液和乙腈(80mL)倒入三氯异氰尿酸(82g)在水(32mL)中的冷悬浮液中。将混合物在0°C下搅拌1小时,然后在回流下加热30分钟。反应混合物冷却至室温后,将固体过滤,滤液用乙酸乙酯(3×100mL)萃取。将合并的乙酸乙酯用食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,过滤。将溶剂蒸发后得到的固体在烘箱中干燥过夜,得到7.9g固体。

[0214] (G) 由4-氨基苯甲酸合成苯胺

[0215] 在带有蒸馏装置的烧瓶中加入4-氨基苯甲酸(10g),将内部气氛与氮气交换,搅拌反应混合物,在200°C下加热0.5小时。在蒸馏装置中收集5.4g的液体。

[0216] (H) 由苯胺合成4-氯苯胺

[0217] 将苯胺(10g)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (54.9g)、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.5g)和乙醇(200mL)加入烧瓶中。将得到的反应混合物回流10小时。反应结束后,在减压下去除乙醇。然后加入28%氢氧化铵(194mL)水溶液和水(500mL),水相用乙酸乙酯(100mL×3)萃取。将合并的乙酸乙酯用食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,过滤。将溶剂蒸发后得到的固体在烘箱中干燥过夜,得到11.4g固体。

[0218] (J) 琥珀酸二甲酯的合成

[0219] 将生物来源的琥珀酸(10g)的甲醇(150mL)和98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.42g)中的溶液在回流下搅拌15小时。在减压下去除溶剂。将产物溶解于二氯甲烷(40mL),将有机溶液用水(50mL×3)清洗。接着,将该溶液在硫酸镁上干燥,使溶剂蒸发,得到11.8g的液体。

[0220] (K) 2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯(DMSS)的合成

[0221] 在安装有蒸馏装置的烧瓶中加入琥珀酸二甲酯(10g),在氮气条件下加热至120°C,在蒸馏的同时一边除去甲醇一边用1小时加入28%甲醇钠(NaOMe)(2.9g),结束后,将反应混合物在120°C下维持30分钟。接着,一边将反应混合物保持在10~20°C,一边用30分钟缓慢滴加15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (5.0g)。加入水(1.5g),搅拌30分钟。将固体过滤,用水充分清洗。将过滤后得到的固体在烘箱中干燥过夜,得到12.8g固体。

[0222] (O) PV19的合成

[0223] 在含有2,5-二羟基环己烷-1,4-二羧酸二甲酯(DMSS)(10g)、苯胺(8.6g)、异丙醇

(29.7g)和甲醇(14.9g)的烧瓶中添加37%盐酸(0.4g)。将反应混合物回流5小时。接着,添加硝基苯(4.2g)、48%NaOH(15.1g)及水(5.0g),回流4小时。稍微冷却后,加入37%盐酸(18.0g)。将固体过滤,用水充分清洗。将干燥过夜的固体在115%聚磷酸(70.2g)中、120°C下搅拌3小时。结束后,将反应混合物倒入冰水中,将固体过滤,用水充分清洗,在烘箱中干燥过夜,得到9.0g固体。

[0224] 由此,可以得到含有放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ 、pMC为34%的由上述(B-1)表示的喹吡啶酮化合物。

[0225] PR122的合成

[0226] 在含有2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(DMSS)(10g)、对甲苯胺(9.9g)、异丙醇(29.7g)和甲醇(14.9g)的烧瓶中添加37%盐酸(0.4g)。将反应混合物回流5小时。接着,添加硝基苯(4.2g)、48%NaOH(15.1g)及水(5.0g),回流4小时。稍微冷却后,加入37%盐酸(18.0g)。将固体过滤,用水充分清洗。将干燥过夜的固体在115%聚磷酸(70.2g)中、120°C下搅拌3小时。结束后,将反应混合物倒入冰水中,将固体过滤,用水充分清洗,在烘箱中干燥过夜,得到11.0g固体。

[0227] 由此,可以得到含有放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ 、pMC为31%的上述(B-2)中T由 $\text{CH}_3$ 表示的喹吡啶酮化合物。

[0228] (N)PR202的合成

[0229] 在含有2,5二羟基环己烷-1,4二羧酸二甲酯(DMSS)(10g)、4-氯苯胺(11.8g)、异丙醇(29.7g)和甲醇(14.9g)的烧瓶中添加37%盐酸(0.4g)。将反应混合物回流5小时。接着,添加硝基苯(4.2g)、48%NaOH(15.1g)及水(5.0g),回流4小时。稍微冷却后,加入37%盐酸(18.0g)。将固体过滤,用水充分清洗。将干燥过夜的固体在115%聚磷酸(98.7g)中、120°C下搅拌3小时。结束后,将反应混合物冷却至室温,倒入水中,将固体过滤,用水充分清洗,在烘箱中干燥过夜,得到10.5g固体。

[0230] 由此,可以得到含有放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ 、pMC为34%的上述(B-2)中T由Cl表示的喹吡啶酮化合物。

[0231] 需要说明的是,在合成琥珀酸二甲酯时,替换为石油来源的琥珀酸,除此以外,通过与上述方法同样的方法得到由上述(B-1)表示的喹吡啶酮化合物,结果该喹吡啶酮化合物的放射性碳原子 $^{14}\text{C}$ 为检测限以下,无法测定,另外,pMC也为0%。

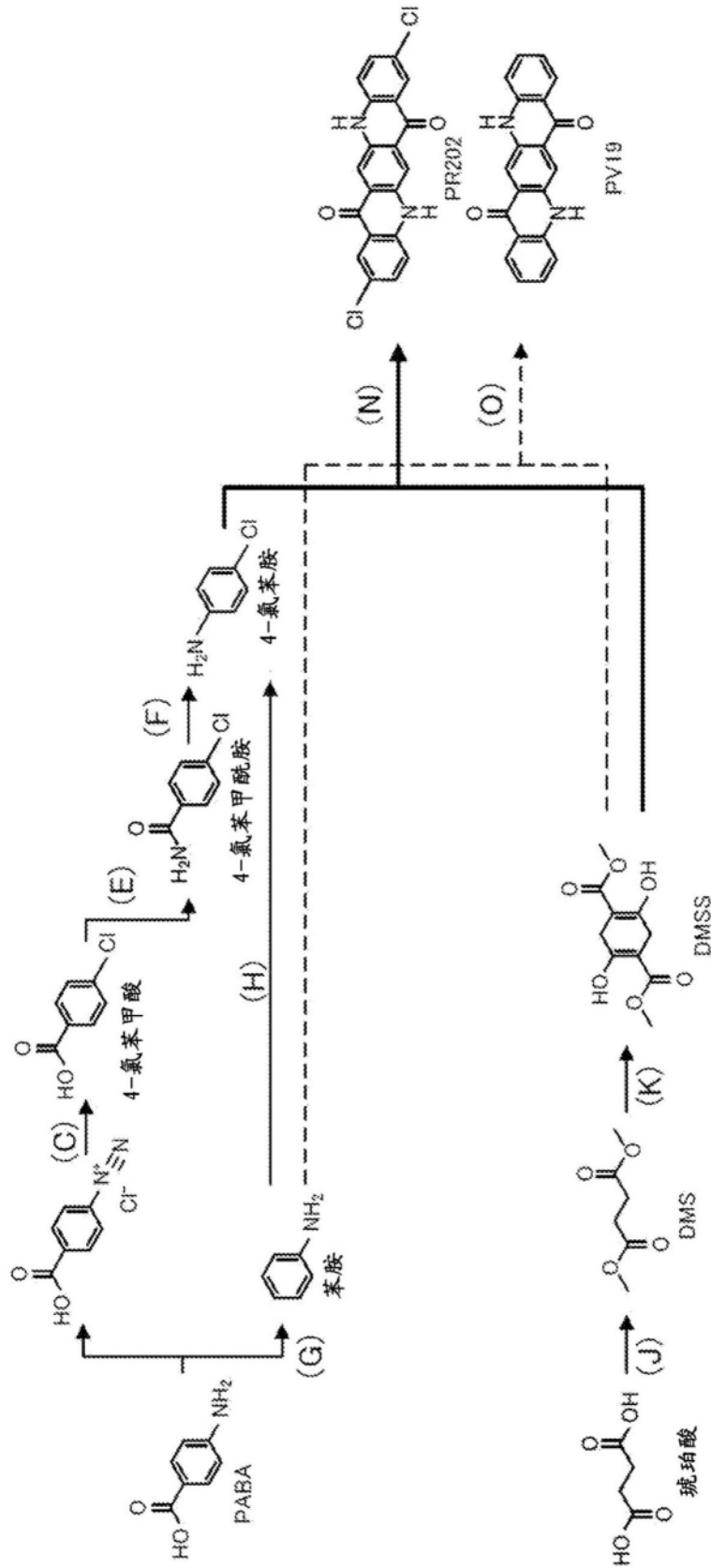


图1