



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0035518
(43) 공개일자 2024년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 513/04 (2006.01) C07D 497/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 513/04 (2013.01)
C07D 497/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7004354
(22) 출원일자(국제) 2022년05월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021138
(87) 국제공개번호 WO 2023/286454
국제공개일자 2023년01월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-115028 2021년07월12일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1교
(72) 발명자
사카모토 야스히로
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1-1 도
요보 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법

(57) 요약

지정 약품인 아질산 tett-부틸을 사용하지 않고, 방향족 디아민 화합물로부터 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 공업적으로 제조하는 방법을 제공한다. 방향족 디아민 화합물, 아질산에스테르 화합물 및 할로젠화제를 반응시키는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법으로서, 상기 아질산에스테르 화합물이, 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, 상기 반응이 반응 온도 35℃ 이상인 반응 공정 1을 포함하는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 디아민 화합물, 아질산에스테르 화합물 및 할로겐화제를 반응시키는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법으로서,

상기 아질산에스테르 화합물이, 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며,

상기 반응이 반응 온도 35℃ 이상인 반응 공정 1을 포함하는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

청구항 2

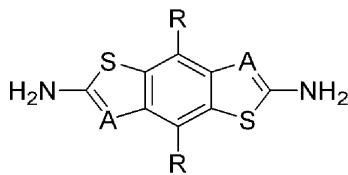
제1항에 있어서, 상기 반응 공정 1의 후에, 상기 반응 공정 1보다 고온의 반응 공정 2를 포함하는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

청구항 3

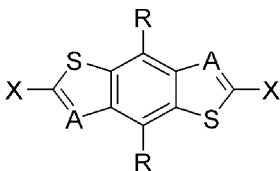
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응 공정 2의 온도가 60℃ 이상인 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 디아민 화합물이 일반식(1)의 구조를 갖고, 상기 방향족 디할로젠 화합물이 일반식(2)의 구조를 갖는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.



일반식 (1)



일반식 (2)

(일반식(1) 중, R은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 또는 알킬기를 나타내고, A는 각각 독립적으로, 질소 또는 산소를 나타낸다. 일반식(2) 중, R 및 A는 상기과 동의이며, X는 각각 독립적으로 할로젠을 나타낸다.)

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 할로겐화제가, 요오드, 브롬, 염소, 할로겐화구리 및 제4급 암모늄의 할로겐 화염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 공업적으로 제조 가능한 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 방향족 디할로젠 화합물은, 유기 전자 재료로서 이용되는 유용한 화합물이다.

배경 기술

[0002] 종래, 방향족 디할로젠 화합물은, 방향족 디아민 화합물을 아질산 tert-부틸 존재 하, 요오드나 브롬화 제2구리 등의 할로겐화제로 실온에서 반응시킴으로써 합성한다고 하는 기술이 알려져 있다(예컨대, 특허문헌 1 및 특허

문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허 제4908882호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 국제공개 제2014/031295호

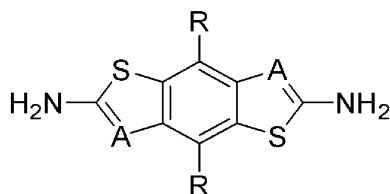
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 그러나, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 개시된 방법에서는, 지정 약품인 아질산 tert-부틸을 사용할 필요가 있었다. 아질산 tert-부틸은 지정 약품이므로, 관리가 매우 엄격하고 독성도 높다. 이 때문에, 지정 약품이 아닌 아질산에스테르를 이용하여, 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 얻을 수 있는 반응의 개발이 요구되었다.
- [0005] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 과제를 배경으로 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 지정 약품이 아닌 아질산에스테르 화합물을 이용하여, 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 얻을 수 있는 공업적인 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

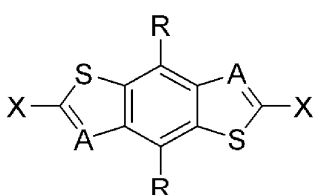
과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명자들은, 이러한 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과 본 발명을 완성했다. 즉, 아질산에스테르 화합물 중, 지정 약품이 아닌 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 이용한 방향족 디할로젠 화합물을 얻는 제조 방법이다.
- [0007] [1] 방향족 디아민 화합물, 아질산에스테르 화합물 및 할로젠화제를 반응시키는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법으로서,
- [0008] 상기 아질산에스테르 화합물이, 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며,
- [0009] 상기 반응이 반응 온도 35℃ 이상인 반응 공정 1을 포함하는 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.
- [0010] [2] 상기 반응 공정 1의 후에, 상기 반응 공정 1보다 고온의 반응 공정 2를 포함하는 [1]에 기재된 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.
- [0011] [3] 상기 반응 공정 2의 온도가 60℃ 이상인 [1] 또는 [2]에 기재된 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.
- [0012] [4] 상기 방향족 디아민 화합물이 일반식(1)의 구조를 갖고, 상기 방향족 디할로젠 화합물이 일반식(2)의 구조를 갖는 [1]~[3]의 어느 하나에 기재된 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.



일반식 (1)

[0013]



일반식 (2)

[0014]

[0015] (일반식(1) 중, R은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 또는 알킬기를 나타내고, A는 각각 독립적으로, 질소 또는 산소를 나타낸다. 일반식(2) 중, R 및 A는 상기와 동의이며, X는 각각 독립적으로 할로젠을 나타낸다.)

[0016] [5] 상기 할로젠화제가, 요오드, 브롬, 염소, 할로젠화구리 및 제4급 암모늄의 할로젠화염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 [1]~[4]의 어느 하나에 기재된 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 방향족 디아민 화합물을, 지정 약품이 아닌 아질산에스테르 화합물과 적절한 조건으로 반응함으로써, 독성이 높고 관리가 엄격한 지정 약품인 아질산 tert-부틸의 사용을 회피한 후에, 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 공업적으로 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 방향족 디할로젠 화합물의 제조 방법은, 방향족 디아민 화합물, 아질산에스테르 화합물 및 할로젠화제를 반응시키는 것이며, 상기 아질산에스테르 화합물이 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상(이하, 특정한 아질산에스테르 화합물이라고도 한다.)인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 방향족 디아민 화합물은, 방향환과 아미노기를 2개 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 방향환에 2개의 아미노기가 직접 결합하는 화합물이며, 보다 바람직하게는 일반식(1)에 나타내는 화합물이다. 또한, 방향족 디할로젠 화합물은, 방향환과 할로젠을 2개 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 방향환에 2개의 할로젠이 직접 결합하는 화합물이며, 보다 바람직하게는 일반식(2)에 나타내는 화합물이다. 방향족 디아민 화합물과 방향족 디할로젠 화합물은 각각 대응하는 구조인 것이 바람직하다.

[0021] 상기 일반식(1), (2)에서의 R, A 및 X에 대해 설명한다. 우선, 일반식(1) 중, R은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 또는 알킬기이다. R에서의 할로젠은, 요오드, 브롬 또는 염소가 바람직하다. 알킬기는 직쇄형이어도 좋고 분기쇄형이어도 좋으며, 바람직한 탄소수는 1~30이며, 보다 바람직하게는 5~20이다. A는 각각 독립적으로, 질소 또는 산소이다. 2개의 A가 모두 질소 또는 산소인 것이 바람직하고, 2개의 A가 모두 질소인 것이 보다 바람직하다. 일반식(2) 중, R 및 A는 상기와 동의이며, X는 각각 독립적으로 할로젠이다. X에서의 할로젠은, 요오드, 브롬 또는 염소가 바람직하다.

[0022] 방향족 디할로젠 화합물의 합성은, 반응 용기 내에 방향족 디아민, 할로젠화제 및 아질산에스테르 화합물을 각각 투입하여 반응시킨다.

[0023] 아질산에스테르 화합물로는, 아질산에틸, 아질산헥실 및 아질산아밀로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 이용하는 것이 필요하다. 이들 특정한 아질산에스테르 화합물은 지정 약품에 해당하지 않는다. 지정 약품이란, 의약품, 의료기기 등의 품질, 유효성 및 안전성의 확보 등에 관한 법률에서는, 중추신경계의 흥분 혹은 억제 또는 환각의 작용(상기 작용의 유지 또는 강화의 작용을 포함한다.)을 가질 개연성이 높고, 또한, 사람의 신체에 사용된 경우에 보건위생상 위해가 발생할 우려가 있는 것으로서 정의되어 있고, 의약품, 의료기기 등의 품질, 유효성 및 안전성의 확보 등에 관한 법률 제2조 제15항에 규정하는 지정 약품 및 동법 제76조의 4에 규정하는 의료 등의 용도를 정하는 부령(2007년 후생노동부령 제14호)에서, 물질명을 정하고 있다. 이와 같이 일본의 법령에서는, 아질산 tert-부틸은 지정 약품에 해당하며, 나라마다 법령은 상이하지만, 그 독성으로부터 어쨌든 그 사용을 회피하는 것이 요구된다. 한편, 상기 특정한 아질산에스테르 화합물을 사용하는 경우, 번잡하고 고도의 보관 관리 규칙이 필요없고, 또한 특수한 제해 설비 등의 필요도 없어, 안전하게 취급할 수 있다.

[0024] 상기 특정한 아질산에스테르 화합물은 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다. 상기 특정한 아질산에스테르 화합물의 사용량은, 방향족 디아민 화합물 1 몰에 대하여 1.5 몰 이상인 것이 바람직하다. 반응 속도가 향상되고, 반응 시간의 단축을 기대할 수 있다는 점에서, 보다 바람직하게는 2 몰 이상이며, 더욱 바람직하게는 2.5 몰 이상이다. 또한, 너무 과잉으로 사용하더라도 반응 속도 향상의 효과가 포화되고, 후처리 공정이 번잡해질 수 있다는 점에서, 10 몰 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 몰 이하이며, 더욱 바람직하게는 4 몰 이하이다. 한편, 특정한 아질산에스테르 화합물을 2종 이상 병용하는 경우는, 그 합계량을 특정한 아질산에스테르 화합물량으로서 계산한다.

[0025] 할로젠화제로는, 일반적인 할로젠화제를 이용할 수 있다. 이들 중에서 요오드, 브롬, 염소, 할로젠화구리, 제4급 암모늄의 할로젠화염, N-할로젠화숙신이미드 등이 바람직하고, 요오드, 브롬, 염소, 할로젠화구리 및 제4급

암모늄의 할로젠화염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 할로젠화구리로는, 특별히 한정되지 않고, 염화제1구리, 염화제2구리, 브롬화제1구리, 브롬화제2구리, 요오드화제1구리 등을 들 수 있고, 그 중에서도 브롬화제2구리가 바람직하다. 또한, 제4급 암모늄의 할로젠화염으로는, 브롬화테트라부틸암모늄(TBAB), 염화테트라부틸암모늄(TBAC), 요오드화테트라부틸암모늄(TBAI) 등을 들 수 있다. 또한, N-할로젠화숙신이미드로는, N-브로모숙신이미드(NBS), N-클로로숙신이미드(NCS), N-요오드숙신이미드(NIS) 등을 들 수 있다. 상기 할로젠화제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다. 상기 할로젠화제의 사용량은, 방향족 디아민 화합물 1 몰에 대하여, 1.5 몰~6 몰이 바람직하고, 2 몰~4 몰이 보다 바람직하다.

[0026] 또한, 할로젠화를 촉진시키기 위해, 유기 술폰산 화합물을 병용해도 좋다. 유기 술폰산 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 등을 들 수 있다. 유기 술폰산 화합물을 병용하는 경우는, 방향족 디아민 화합물 1 몰에 대하여, 1.5 몰~6 몰인 것이 바람직하고, 2 몰~4 몰인 것이 보다 바람직하다.

[0027] 본 반응에는, 용매(반응 용매)를 이용해도 좋다. 이 반응에 이용하는 용매로는, 반응을 저해하지 않는 용매인 것이 중요하다. 적합한 구체예로는, 아세토니트릴(AN), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 클로로포름, 아세트산에틸, 헥산, 헵탄, 톨루엔, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다. 상기 용매의 사용량은, 방향족 디아민 화합물 1 질량부에 대하여, 2~100 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4~50 질량부이며, 더욱 바람직하게는 6~30 질량부이다.

[0028] 상기 특정한 아질산에스테르 화합물은, 아질산 tert-부틸에 비교하여 반응성이 낮기 때문에, 반응은 적어도 반응 온도가 35℃ 이상인 반응 공정 1을 포함하는 것이 필요하다. 반응 공정 1의 반응 온도를 35℃ 이상으로 함으로써, 반응성이 향상되어, 고품질의 방향족 디할로젠 화합물이 얻어진다. 반응 공정 1의 반응 온도는 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45℃ 이상이다. 또한, 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 60℃ 미만이다. 반응 공정 1의 반응 시간은 30분 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1시간 이상이며, 더욱 바람직하게는 2시간 이상이다. 또한, 5시간 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4시간 이하이며, 더욱 바람직하게는 3시간 이하이다. 상기 조건의 반응 공정 1을 포함함으로써 고품질의 방향족 디할로젠 화합물이 얻어진다.

[0029] 본 발명에서는, 상기 반응 공정 1의 후에, 상기 반응 공정 1보다 고온의 반응 공정 2를 포함하는 것이 바람직하다. 반응 공정 2를 행함으로써, 방향족 디할로젠 화합물의 품질이 더욱 향상된다. 반응 공정 2의 반응 온도는, 반응 공정 1보다 고온이면 한정되지 않지만, 60℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 80℃ 이상이다. 또한, 130℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 110℃ 이하이다. 반응 공정 2의 반응 시간은 1시간 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3시간 이상이며, 더욱 바람직하게는 5시간 이상이다. 또한, 20시간 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 18시간 이하이며, 더욱 바람직하게는 16시간 이하이다. 상기 조건의 반응 공정 2를, 상기 반응 공정 1의 후에 더 행함으로써, 불순물(부생성물)의 생성을 억제할 수 있어, 방향족 디할로젠 화합물의 품질이 더욱 향상된다.

[0030] 상기 반응 공정 1과 상기 반응 공정 2의 반응 온도의 차는, 25℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 40℃ 이상이다. 또한, 90℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 70℃ 이하이다. 상기 반응 온도의 차를 설정함으로써, 불순물의 생성을 억제할 수 있어, 방향족 디할로젠 화합물의 품질이 더욱 향상된다.

[0031] 반응 종료 후, 생성된 방향족 디할로젠 화합물은, 여과 등의 고액 분리를 하는 것이 바람직하다. 고액 분리함으로써 조생성물이 용이하게 얻어진다. 이어서, 필요에 따라서, 상기 조생성물을 정석(晶析), 현탁 세정, 재결정 등의 정제를 하는 것이 바람직하고, 상기 정제를 함으로써 고순도의 방향족 디할로젠 화합물이 얻어진다.

[0032] 상기 현탁 세정의 용매는, 상기 반응 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한 재결정 용매는 용해성의 관점에서, DMSO, NMP, DMF, DMAc 등을 사용할 수 있다.

[0033] 실시예

[0034] 이하의 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되지 않는다.

[0035] <고속 액체 크로마토그래피(HPLC) 순도의 측정>

- [0036] 방향족 디할로젠 화합물의 순도에 대해, 하기의 측정 조건에 의해 HPLC 분석법으로 측정했다. 측정치는 면적 백분율이다.
- [0037] 측정 장치 : 고속 액체 크로마토그래프 Prominence LC20 시스템(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼 제조)
- [0038] 컬럼 : Inertsill ODS-3 5 μ m, 4.6 $\times$ 250 mm(GL 사이언스사 제조), 컬럼 온도는 40℃로 설정했다.
- [0039] 측정 파장 : UV 검출기, 290 nm
- [0040] 유량 : 1.0 ml/분
- [0041] 이동상 조성 : A=아세트니트릴, B=0.01M K₂HP₄O 수용액(pH=4)
- [0042] 그래디언트 프로그램 :
- [0043] 0~5분 A/B=40/60의 아이소크라틱스
- [0044] 5~7.5분 A/B=75/25까지 그래디언트
- [0045] 7.5~35분 A/B=75/25의 아이소크라틱스
- [0046] 측정 샘플 : 방향족 디할로젠 화합물 1 mg을 DMSO 20 ml에 용해하여 측정했다.
- [0047] 주입량 : 20 μ l
- [0048] 방향족 디할로젠 화합물의 품질은 하기와 같이 평가했다.
- [0049] ◎ : HPLC 순도가 95% 이상
- [0050] ○ : HPLC 순도가 90% 이상, 95% 미만
- [0051] △ : HPLC 순도가 85% 이상, 90% 미만
- [0052] × : HPLC 순도가 85% 미만
- [0053] 실시예 1 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸의 제조
- [0054] 200 ml 플라스크에 N,N-디메틸포름아미드(74.0 g), 브롬화제2구리(27.3 g, 122.4 mmol)를 가하여 20℃에서 교반한 후, 아질산핵실(14.2 g, 102.5 mmol)을 가하여 15분 더 교반했다. 계속해서, 벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸-2,6-디아민(8.0 g, 36.0 mmol)을 30분에 걸쳐 천천히 가한 후, 40℃에서 3시간 반응했다. 반응 종료 후, 8.7 질량% 브롬화수소 수용액(48.0 g)을 가한 후 여과함으로써, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸의 조(粗)결정을 얻었다. 이 조결정을 35 질량% 염산으로 세정한 후, 디메틸술폭시드(80.0 g)로 헹타 세정했다. 아세트산에틸(40.0 g)로 더 헹타 세정한 후, 40℃에서 감압 건조함으로써 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 얻은 갈색 결정으로서 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0055] 실시예 2 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸
- [0056] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0057] 실시예 3 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸
- [0058] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0059] 실시예 4 2,6-디요오드벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸
- [0060] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 시제를 사용하여, 2,6-디요오드벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0061] 실시예 5 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸
- [0062] 200 ml 플라스크에 아세트니트릴(63.0 g), p-톨루엔술포산일수화물(16.4 g, 86.3 mmol), 브롬화테트라부틸암모늄(46.4 g, 143.9 mmol), 벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸-2,6-디아민(8.0 g, 36.0 mmol), 브롬화제2구리(0.24 g, 1.0 mmol)를 가하여, 20℃에서 15분 교반했다. 계속해서, 아질산핵실(12.5 g, 95.4 mmol)을 30분에 걸쳐 천

천히 가한 후, 40℃에서 3시간 반응했다. 반응 종료 후 여과함으로써, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸의 조결정을 얻었다. 이 조결정을 50 질량% 아세트니트릴 수용액(33.6 g)으로 현탁 세정하고, 40℃에서 감압 건조함으로써 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 얻은 갈색 결정으로서 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0063] 실시예 6 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸

[0064] 200 ml 플라스크에 N,N-디메틸포름아미드(74.0 g), 브롬화제2구리(27.3 g, 122.4 mmol)를 가하여 20℃에서 교반한 후, 아질산핵실(14.2 g, 102.5 mmol)을 가하여 15분 더 교반했다. 계속해서, 벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸-2,6-디아민(8.0 g, 36.0 mmol)을 30분에 걸쳐 천천히 가한 후, 40℃에서 3시간 반응했다. 그 후, 100℃에서 15시간 교반했다. 반응 종료 후, 8.7 질량% 브롬화수소 수용액(48.0 g)을 가한 후 여과함으로써, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸의 조결정을 얻었다. 이 조결정을 35 질량% 염산으로 세정한 후, 디메틸술폭시드(80.0 g)로 현탁 세정했다. 아세트산에틸(40.0 g)로 더 현탁 세정한 후, 40℃에서 감압 건조함으로써 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 얻은 갈색 결정으로서 얻었다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0065] 실시예 7 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸

[0066] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0067] 비교예 1 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸

[0068] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0069] 비교예 2 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸

[0070] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0071] 비교예 3 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸

[0072] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 1에 기재된 조건으로, 2,6-디브로모벤조[1,2-d : 4,5-d']비스티아졸을 제조했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0073] 실시예 1~7은, 지정 약품이 아닌 아질산에스테르 화합물을 이용하여, 적절한 반응 조건으로 제조했기 때문에, 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 안전하게 제조할 수 있었다. 비교예 1은, 반응 온도가 낮고, 방향족 디할로젠 화합물의 순도가 낮았다. 비교예 2는 아질산 tert-부틸을 사용했기 때문에, 품질은 저하되고 또한 지정 약품이므로 안전상 문제가 있다. 그 때문에, 공업적으로 대량 사용하기 위해서는 약품 관리나 제해 설비 등의 설치가 필요하여 번잡하다.

卣 1

[illegible]

산업상 이용가능성

본 발명의 제조 방법에 의하면, 지정 약품이 아닌 아질산에스테르 화합물을 이용하여, 고순도의 방향족 디할로젠 화합물을 안전하게 얻을 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 방향족 디할로젠 화합물은, 스즈키 크로스커플링 반응이나 헥헝 반응의 중요한 골격 성분이다. 이들은, 유기 전자 재료로서 이용되는 유용한 화합물이다.