

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4452420号
(P4452420)

(45) 発行日 平成22年4月21日 (2010. 4. 21)

(24) 登録日 平成22年2月5日 (2010. 2. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 D 213/74 (2006. 01)

C O 7 D 213/74

C O 7 D 213/82 (2006. 01)

C O 7 D 213/82

C O 7 D 213/85 (2006. 01)

C O 7 D 213/85

C O 7 D 241/20 (2006. 01)

C O 7 D 241/20

請求項の数 2 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-126239 (P2001-126239)
 (22) 出願日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)
 (65) 公開番号 特開2002-322151 (P2002-322151A)
 (43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)
 審査請求日 平成17年12月28日 (2005. 12. 28)

(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 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 田中 成明
 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

最終頁に続く

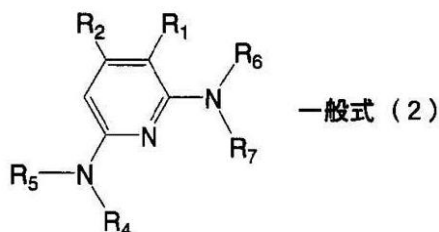
(54) 【発明の名称】新規化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (2) または (3) で表されることを特徴とする化合物。

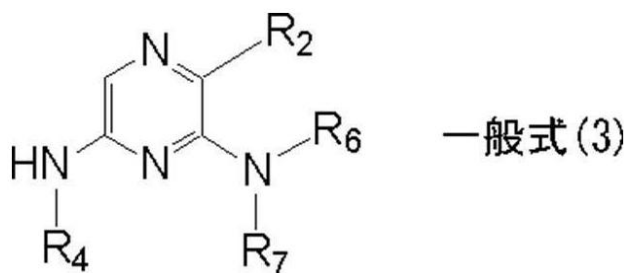
【化 1】



一般式 (2) において、 R_1 は水素原子、シアノ基またはカルバモイル基を表し、 R_2 はメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基およびその塩の基、4-スルホブチル基およびその塩の基、並びにカルボキシメチル基およびその塩の基からなる群から選ばれたアルキル基もしくは置換アルキル基またはカルボキシル基もしくはその塩の基を表し、 R_4 は芳香族炭化水素基、または2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基および2-インドレニル基からなる群から選ばれた

ヘテロ環基を示し、 R_5 は水素原子を表し、 R_6 はそれが結合している窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも1つの原子上に置換基又は孤立電子対を有する芳香族炭化水素基、または2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_7 は水素原子、芳香族炭化水素基、または2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表す。前記ヘテロ環基は、更に脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基およびイオン性親水性基からなる群から選ばれた置換基を有していてもよい。但し、 R_1 がシアノ基、 R_2 がメチル基、 R_5 および R_7 が水素原子、且つ R_4 と R_6 が同時に2 - メチルフェニル基、2, 5 - ジメチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基または2 - メトキシフェニル基である場合を除く。【化2】

10



20

一般式(3)において、 R_2 は水素原子またはハロゲン原子を表し、 R_4 は芳香族炭化水素基、または2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_6 はそれが結合している窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも1つの原子上に置換基又は孤立電子対を有する芳香族炭化水素基、または2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_7 は水素原子、芳香族炭化水素基、または2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表す。前記ヘテロ環基は、更に脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基およびイオン性親水性基からなる群から選ばれた置換基を有していてもよい。

30

【請求項2】

前記一般式(2)における R_4 および R_7 の芳香族炭化水素基並びに前記一般式(3)における R_4 の芳香族炭化水素基が、各々フェニル基、p - トリル基、p - メトキシフェニル基、o - クロロフェニル基、m - (3 - スルホプロピルアミノ)フェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジメチル - 4 - スルホフェニル基もしくはその塩の基または2, 4 - ジスルホフェニル基もしくはその塩の基であり、前記一般式(2)における R_6 および前記一般式(3)における R_6 が、各々o - クロロフェニル基、o - シアノフェニル基、2, 6 - ジエチルフェニル基、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジメチル - 4 - スルホフェニル基もしくはその塩の基または2, 4 - ジスルホフェニル基もしくはその塩の基である請求項1に記載の化合物。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、色素として好適に用いられるアゾ化合物の製造に用いられる新規な化合物、及びそれを用いたアゾ化合物の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

アゾ色素のカップリング成分として、フェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されている。これらのカップリング成分により得られるアゾ色素として、特開平 1 1 - 2 0 9 6 7 3 号、特登第 3 0 2 0 6 6 0 号等に関示された色素が知られているが、これらは半値幅が大きいこと、あるいは色相が系内の pH に依存すること等の欠点を有する。

本特許の発明者らは、色相が良好な色素を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。

10

【 0 0 0 3 】

これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ色素に関する特許としては、特開昭 4 9 - 7 4 7 1 8 号公報、E P 2 3 3 0 9 号、D E 2 5 1 3 9 4 9 号、D E 2 8 3 2 0 2 0 号、D E 2 5 2 5 5 0 5 号の各明細書等が知られているが、これらに記載されているアゾ色素では、色相が十分ではないという問題がある。

一方、ジアゾ成分とアニリンカブラーとからなるアゾ色素は、従来、米国特許第 3 , 3 3 6 , 2 8 5 号、同 3 , 6 3 9 , 3 8 4 号、及び英国特許 1 , 5 6 6 , 9 8 5 号等の各明細書に記載される方法にしたがって合成されている。しかし、この工程におけるジアゾニウム塩は非常に不安定であるため、ジアゾ化してカップリングすることによって色素を高収率かつ高純度で得ることは困難という問題がある [Weaver and Shuttleworth, Dyes and pigments 3, 81(1982)]。

20

また、特公平 6 - 1 9 0 3 6 号公報に記載されている合成方法で得られる、1 - アルキル - 3 - (2 級又は 3 級アルキル) - 4 - シアノ - ピラゾール - 5 - イルアゾ色素では、色相が短波でありマゼンタ色素としては満足できないという問題がある。

【 0 0 0 4 】

さらに、英国特許第 1 , 5 6 6 , 9 8 5 号明細書に記載される方法は、1 - アルキル - 3 - アルキル又はアリール - 4 - シアノピラゾール - 5 - イルアゾ色素を、1 - アルキル - 3 - アルキル又はアリール - 4 - ハロゲン - 5 - アミノピラゾールを芳香族カップリング成分とともにジアゾ化及びカップリングして、その後、4 位のハロゲンをシアニドで置換することによって合成するものであるが、 $CuCN$ や $Zn(CN)_2$ といった重金属シアニドを使用するものであり、使用後の廃物処理の問題、生成した色素の精製方法等の問題がある。

30

さらには、ピラゾールジアゾ成分とピリジнкаブラーからなるアゾ色素を簡便にかつ高収率で製造できる方法はこれまで全く知られていなかった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、第一に、工業・農業・医療・学術などに用いられる有用な有機化合物あるいはその中間体となり得る特定の構造を有する化合物誘導体を提供し、

40

第二に、三原色の色素として色再現性に優れ、半値幅が狭くシャープな吸収特性を有するアゾ化合物の製造において好適に用いられる、新規な化合物、及び該化合物を用いて高収率でアゾ化合物を製造可能なアゾ化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、良好な色相を有する色素を目指して色素誘導体を詳細に検討した。「化学セミナー 9 カラーケミストリー」時田澄男著、1 5 0 ~ 1 6 1 頁、1 9 8 2 年 (丸善株式会社) に示してあるように、色相は、電子状態のエネルギー準位だけでなく、振動ならびに回転の準位が常に関連している。そのため分子の振動及び回転の寄与を小さくすれ

50

ば、吸収体の幅は狭く、シャープなことが予想される。

従って、色相をシャープ化するには、後述の一般式(1)において、 R_6 又は R_7 に導入する芳香族基あるいはヘテロ環基と、窒素原子との結合周りの回転を抑制する必要がある。即ち、 R_6 又は R_7 の一方が芳香族基あるいはヘテロ環基で、他方が水素原子以外の置換基の場合では、芳香族基あるいはヘテロ環基は、他方の置換基によって立体障害を受けるため、芳香族基あるいはヘテロ環基の回転が抑制される。

また、 R_6 又は R_7 のどちらか一方が水素原子である場合、他方の芳香族基あるいはヘテロ環基に下記の条件が必要である。即ち、 R_6 と R_7 の導入位である窒素原子と結合する炭素原子の隣接位に置換基を有するか、その隣接位が窒素原子のように非共有電子対である必要がある。

10

以上のいずれかの方法により、 R_6 又は R_7 の置換基としての芳香族基あるいはヘテロ環基は、ピリジン環、ピリミジン環あるいはピラジン環の平面に対してねじれた配座をとり、回転が抑制される。実際に、後述の一般式(1)で表される化合物を用いて製造されたアゾ化合物では、前記の色相の課題を解決することができることが確認され、本発明を完成するに至った。

また、後述の一般式(1)で示される化合物を用いたアゾ化合物の製造方法においては、該アゾ化合物を完溶させること、また、水と有機溶媒との二層系で反応させることにより収率が向上した。更に、ジアゾ成分のジアゾニウム塩への変換では、ジアゾ成分として塩酸・亜硝酸ナトリウム、亜硝酸イソペンチル、又はニトロシル硫酸を用いることで、環境にやさしいジアゾ化剤により収率を飛躍的に向上させることができる。

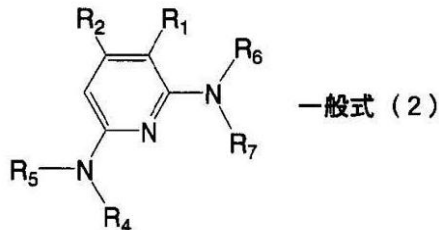
20

【0007】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(2)または(3)で表されることを特徴とする化合物。

【化3】



30

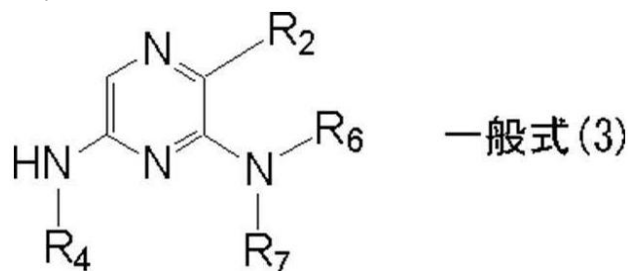
一般式(2)において、 R_1 は水素原子、シアノ基またはカルバモイル基を表し、 R_2 はメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基およびその塩の基、4-スルホブチル基およびその塩の基、並びにカルボキシメチル基およびその塩の基からなる群から選ばれたアルキル基もしくは置換アルキル基またはカルボキシ基もしくはその塩の基を表し、 R_4 は芳香族炭化水素基、または2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基および2-インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を示し、 R_5 は水素原子を表し、 R_6 はそれが結合している窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも1つの原子上に置換基又は孤立電子対を有する芳香族炭化水素基、または2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基および2-インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_7 は水素原子、芳香族炭化水素基、または2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基および2-インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表す。前記ヘテロ環基は、更に脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基およびイオン性親水性基からなる群から選ばれた

40

50

置換基を有していてもよい。但し、 R_1 がシアノ基、 R_2 がメチル基、 R_5 および R_7 が水素原子、且つ R_4 と R_6 が同時に 2 - メチルフェニル基、2 , 5 - ジメチルフェニル基、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル基または 2 - メトキシフェニル基である場合を除く。

【化 2】



10

一般式(3)において、 R_2 は水素原子またはハロゲン原子を表し、 R_4 は芳香族炭化水素基または 2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および 2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_6 はそれが結合している窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも 1 つの原子上に置換基又は孤立電子対を有する芳香族炭化水素基、または 2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および 2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表し、 R_7 は水素原子、芳香族炭化水素基、または 2 - ピリジル基、2 - チエニル基、2 - チアゾリル基、2 - ベンゾチアゾリル基、2 - ベンゾオキサゾリル基、2 - フリル基、2 - イミダゾリル基および 2 - インドレニル基からなる群から選ばれたヘテロ環基を表す。前記ヘテロ環基は、更に脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基およびイオン性親水性基からなる群から選ばれた置換基を有していてもよい。

20

< 2 > 前記一般式(2)における R_4 および R_7 の芳香族炭化水素基並びに前記一般式(3)における R_4 の芳香族炭化水素基が、各々フェニル基、p - トリル基、p - メトキシフェニル基、o - クロロフェニル基、m - (3 - スルホプロピルアミノ)フェニル基、2 , 6 - ジエチルフェニル基、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル基、2 , 6 - ジメチル - 4 - スルホフェニル基もしくはその塩の基または 2 , 4 - ジスルホフェニル基もしくはその塩の基であり、前記一般式(2)における R_6 および前記一般式(3)における R_6 が、各々 o - クロロフェニル基、o - シアノフェニル基、2 , 6 - ジエチルフェニル基、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル基、2 , 6 - ジメチル - 4 - スルホフェニル基もしくはその塩の基または 2 , 4 - ジスルホフェニル基もしくはその塩の基である < 1 > に記載の化合物。

30

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の新規な化合物、及びそれを用いたアゾ化合物の製造方法について説明する。

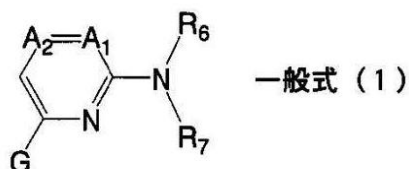
40

(一般式(1)で表される化合物)

本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される化合物に包含される。

【0009】

【化 5】



【 0 0 1 0 】

前記一般式 (1) において、 A_1 及び A_2 は、各々独立に、 $-CR_1=$ 、もしくは $-CR_2=$ を表すか、又は、いずれか一方が窒素原子、他方が $-CR_1=$ もしくは $CR_2=$ を表す。その中でも、 A_1 及び A_2 が各々独立に、 $-CR_1=$ 、又は $-CR_2=$ を表すのが好ましい。

10

【 0 0 1 1 】

前記一般式 (1) において、 R_6 、 R_7 は、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びスルファモイル基の中から選択される基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

前記 R_6 、 R_7 で表される置換基としては、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の中から選択される基であることが好ましく、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、及びアリールスルホニル基の中から選択される基であることがより好ましく、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、及びヘテロ環基の中から選択される基であることがさらに好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

20

【 0 0 1 2 】

前記 R_6 、 R_7 で表される芳香族基及びヘテロ環基としては、アミノ基の窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも1つの原子上に、置換基又は孤立電子対を有するものが好ましく、アミノ基の窒素原子と結合する炭素原子と隣接する両方の原子上に置換基又は孤立電子対を有するものがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

前記 G 、 R_1 、及び R_2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基又は芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、あるいはスルホ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。ただし、 A_1 及び A_2 が炭素原子の場合、 G はアルキル基で置換されたアミノ基であることはない。

30

40

また、 R_1 と R_6 と、あるいは R_6 と R_7 とが結合して5員～6員環を形成していてもよい。

【 0 0 1 4 】

前記 G で表される置換基の中でも、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル

50

オキシ基、芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基、及びアシルアミノ基がより好ましく、その中でも、水素原子、芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基、及びアミド基が特に好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0015】

前記 R_1 、 R_2 で表される置換基の中でも、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、及びシアノ基が好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

R_1 と R_6 と、又は R_6 と R_7 とが結合して5員～6員環を形成していてもよい。

【0016】

R_1 、 R_2 、 R_6 、 R_7 、 G で表される各置換基が、更に置換基を有する場合の該置換基としては、上記 R_1 、 R_2 で挙げた置換基を挙げることができる。

10

【0017】

前記一般式(1)で表される化合物と、ジアゾニウム塩化合物とから、カップリング反応によって形成されるアゾ化合物が水溶性染料(色素)である場合には、 R_1 、 R_2 、 R_6 、 R_7 、 G 上のいずれかの位置に置換基としてイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。

前記置換基としてのイオン性親水性基としては、例えば、スルホ基、カルボキシ基、及び4級アンモニウム基等が好適に挙げられ、その中でも、カルボキシ基及びスルホ基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

前記カルボキシ基及びスルホ基は、塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例としては、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が好適に挙げられる。

20

【0018】

以下、前記 G 、 R_1 、 R_2 で表される置換基について詳しく説明する。

本明細書において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子が挙げられ、その中でも、フッ素原子、クロロ原子が好適に挙げられる。

【0019】

本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数としては、1～20が好ましく、1～16がより好ましい。

30

前記アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。

脂肪族基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基等が好適に挙げられる。

【0020】

本明細書において、芳香族基とは、置換若しくは無置換の芳香族基を意味する。芳香族基としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数としては、6～20が好ましく、6～16がより好ましい。

40

芳香族基としては、例えば、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,6-ジメチル-4-スルホフェニル基、2,4-ジスルホフェニル基等が好適に挙げられる。

【0021】

前記 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 の導入位である窒素原子の置換基が水素原子である場合、その窒素原子に導入する芳香族基としては、アニリンのオルト位に置換基を有するものが好ましく、例えば、*o*-クロロフェニル基、*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基、*o*-シアノフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル

50

基、2,6-ジメチル-4-スルホフェニル基、2,4-ジスルホフェニル基等が好適に挙げられる。

【0022】

本明細書において、ヘテロ環基とは、置換若しくは無置換のヘテロ環基を意味する。該ヘテロ環基に脂肪族環、芳香族環又は他のヘテロ環が縮合していてもよい。

ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。

ヘテロ環基の置換基としては、例えば、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基等が好適に挙げられる。

ヘテロ環基としては、例えば、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-フリル基が好適に挙げられる。

10

【0023】

前記 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 の導入位である窒素原子の置換基が水素原子である場合、その窒素原子に導入するヘテロ環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-イミダゾリル基、2-インドレニル基等が好適に挙げられる。

【0024】

本明細書において、カルバモイル基とは、置換若しくは無置換のカルバモイル基を意味する。

20

カルバモイル基の置換基としては、例えば、アルキル基が好適に挙げられる。

カルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基が好適に挙げられる。

【0025】

本明細書において、アルコキシカルボニル基とは、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を意味する。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。

アルコキシカルボニル基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば、エトキシカルボニル基が好適に挙げられる。

30

【0026】

本明細書において、アリールオキシカルボニル基とは、置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基を意味する。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。

アリールオキシカルボニル基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基が好適に挙げられる。

【0027】

40

本明細書において、アシル基とは、置換若しくは無置換のアシル基を意味する。アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。

アシル基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アシル基としては、例えば、アセチル基、ベンゾイル基が好適に挙げられる。

【0028】

本明細書において、アルコキシ基とは、置換若しくは無置換のアルコキシ基を意味する。アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。

アルコキシ基の置換基としては、例えば、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が好適にあげられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキ

50

シエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、3 - カルボキシプロポキシ基が好適に挙げられる。

【0029】

本明細書において、アリールオキシ基とは、置換若しくは無置換のアリールオキシ基を意味する。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6 ~ 12のアリールオキシ基が好ましい。

アリールオキシ基の置換基としては、例えば、アルコキシ基、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、p - メトキシフェノキシ基、o - メトキシフェノキシ基が好適に挙げられる。

10

【0030】

本明細書において、アシルオキシ基とは、置換若しくは無置換のアシルオキシ基を意味する。アシルオキシ基としては、炭素原子数1 ~ 12のアシルオキシ基が好ましい。

アシルオキシ基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アシルオキシ基としては、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基が好適に挙げられる。

【0031】

本明細書において、カルバモイルオキシ基とは、置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基を意味する。

カルバモイルオキシ基の置換基の例としては、アルキル基が好適に挙げられる。

カルバモイルオキシ基としては、例えば、N - メチルカルバモイルオキシ基が挙げられる。

20

【0032】

本明細書において、ヘテロ環オキシ基とは、置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基を意味する。ヘテロ環オキシ基としては、炭素原子数が1 ~ 9のヘテロ環オキシ基が好ましい。

ヘテロ環オキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子が好適に挙げられる。

ヘテロ環オキシ基としては、2 - ピリジルオキシ基が好適に挙げられる。

【0033】

本明細書において、アルコキシカルボニルオキシ基とは、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルオキシ基を意味する。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2 ~ 10のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。

30

アルコキシカルボニルオキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基が好適に挙げられる。

アルコキシカルボニルオキシ基としては、エトキシカルボニルオキシ基が好適に挙げられる。

【0034】

本明細書において、アリールオキシカルボニルオキシ基とは、置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基を意味する。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が6 ~ 16のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。

40

アリールオキシカルボニルオキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子が好適に挙げられる。

アリールオキシカルボニルオキシ基としては2 - エチルフェノキシカルボニルオキシ基が好適に挙げられる。

【0035】

本明細書において、アルキル基又は芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基には、無置換のアミノ基は含まれない。

アルキル基又は芳香族基又はヘテロ環基で置換されたアミノ基における置換基は、さらに置換基を有していてもよい。

前記アルキルアミノ基とは、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基を意味する。アル

50

キルアミノ基としては、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルアミノ基が好ましい。アルキルアミノ基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。アルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基が好適に挙げられる。

前記アリールアミノ基とは、置換若しくは無置換のアリールアミノ基を意味する。アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールアミノ基が好ましい。アリールアミノ基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、イオン性親水性基が好適に挙げられる。アリールアミノ基としては、例えば、アニリノ基、2 - クロロアニリノ基が好適に挙げられる。

【 0 0 3 6 】

本明細書において、アシルアミノ基とは、置換若しくは無置換のアシルアミノ基を意味する。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ~ 12 のアシルアミノ基が好ましい。

10

アシルアミノ基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N - フェニルアセチルアミノ基、3 , 5 - ジスルホベンゾイルアミノ基が好適に挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本明細書において、ウレイド基とは、置換若しくは無置換のウレイド基を意味する。ウレイド基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のウレイド基が好ましい。

ウレイド基の置換基としては、アルキル基、芳香族基が好適に挙げられる。

20

ウレイド基としては、例えば、3 - メチルウレイド基、3 , 3 - ジメチルウレイド基、3 - フェニルウレイド基が好適に挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本明細書において、スルファモイルアミノ基とは、置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基を意味する。

スルファモイル基の置換基としては、例えば、アルキル基が好適に挙げられる。

スルファモイルアミノ基としては、例えば、N , N - ジプロピルスルファモイルアミノ基が好適に挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本明細書において、アルコキシカルボニルアミノ基とは、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基を意味する。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ~ 12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。

30

アルコキシカルボニルアミノ基の置換基としては、例えば、イオン性親水性基が含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【 0 0 4 0 】

本明細書において、アリールオキシカルボニルアミノ基とは、置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基を意味する。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7 ~ 12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。

アリールオキシカルボニルアミノ基の置換基としては、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

40

アリールオキシカルボニルアミノ基としては、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基が好適に挙げられる。

【 0 0 4 1 】

本明細書において、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基とは、置換若しくは無置換の、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基を意味する。アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の置換基としては、例え

50

ば、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、例えば、メタンスルホニルアミノ基、N - フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3 - カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が好適に挙げられる。

【0042】

本明細書において、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基とは、置換若しくは無置換のアルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基を意味する。アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基としては、炭素原子数が1 ~ 12のものが好ましい。

アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基の置換基としては、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

10

アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基としては、例えば、メチルチオ基、2 - ピリジルチオ基が好適に挙げられる。

【0043】

本明細書において、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基とは、置換若しくは無置換の、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基を意味する。

アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基としては、炭素原子数が1 ~ 12のものが好ましい。

アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の置換基としては、アルキル基、イオン性水酸基が好適に挙げられる。

20

アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基としては、例えば、それぞれメタンスルホニル基、及び4 - カルボキシベンゼンスルホニル基が好適に挙げられる。

【0044】

本明細書において、アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基とは、置換若しくは無置換の、アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基を意味する。

アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基としては、炭素原子数が1 ~ 12のものが好ましい。

アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の置換基としては、アルキル基、フェニル基が好適に挙げられる。

アルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基としては、例えば、それぞれメタンスルフィニル基、フェニルスルフィニル基が好適に挙げられる。

30

【0045】

本明細書において、スルファモイル基とは、置換若しくは無置換のスルファモイル基を意味する。

スルファモイル基の置換基としては、例えばアルキル基が好適に挙げられる。

スルファモイル基としては、例えば、ジメチルスルファモイル基、ジ - (2 - ヒドロキシエチル) スルファモイル基が好適に挙げられる。

【0046】

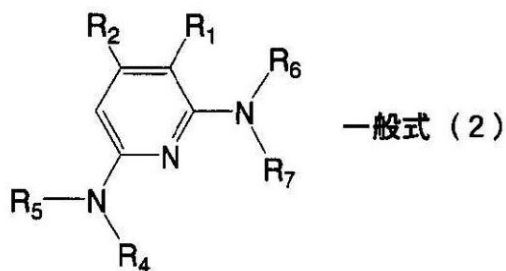
- 一般式(2)で表される化合物 -

本発明の前記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(2)で表される化合物が特に好ましい。

40

【0047】

【化6】



【0048】

10

前記一般式(2)において、 R_1 、 R_2 、 R_6 、及び R_7 は、前記一般式(1)の場合と同義である。

R_4 、 R_5 は、少なくとも一方が、芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、及びスルファモイル基の中から選択される基を表す。

【0049】

前記 R_4 、 R_5 の中でも、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であるのが好ましく、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基であるのがより好ましい。

20

前記 R_4 、 R_5 で表される芳香族基、ヘテロ環基の好ましいものは、一般式(1)の説明において前述した R_6 、 R_7 と同様であり、特に好ましいものも同様である。

【0050】

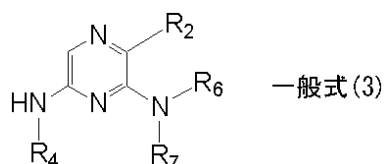
前記一般式(2)で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(1)で表される化合物の説明における置換基、 G 、 R_1 、 R_2 として例示した基や、イオン性親水性基が好適に挙げられる。

【0051】

また、本発明の下記一般式(3)で表される化合物は、前記一般式(1)において、 A_1 が $-CR_2=$ を表し、 A_2 が窒素原子を表し、 G が一般式(2)の場合と同じ基を表す場合の化合物である。

30

【化7】



一般式(3)において、 R_2 は水素原子またはハロゲン原子を表し、 R_4 は芳香族基またはヘテロ環基を示し、 R_6 はそれが結合している窒素原子と結合する炭素原子と隣接する少なくとも1つの原子上に置換基又は孤立電子対を有する芳香族基またはヘテロ環基を示し、 R_7 は水素原子、芳香族基またはヘテロ環基を示す。

40

【0052】

本発明の前記一般式(1)で表される化合物として、好ましい置換基の組み合わせとしては、以下の通りである。

(イ) R_6 、 R_7 としては、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、アルキル基、芳香族基、ヘテロ環基、スルホニル基、又はアシル基であるのが好ましく、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、ヘテロ環基、又はスルホニル基であるのがより好ましく、少なくとも一方が芳香族基又はヘテロ環基で、他方が水素原子、芳香族基、又はヘテロ環基であるのが最も好ましい。

(ロ) G としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、芳香族基

50

又はヘテロ環基が置換したアミノ基、あるいはアミド基であるのが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、又はアミド基であるのがより好ましく、水素原子、芳香族基又はヘテロ環基が置換したアミノ基、あるいはアミド基であるのが最も好ましい。

(ハ) A_1 及び A_2 としては、それぞれ $-CR_1-$ 、 $-CR_2-$ であり、前記 R_1 、 R_2 が、各々、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基、又はアルコキシ基であるのが好ましく、前記 R_1 、 R_2 が水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基であるのがより好ましい。

【0053】

なお、前記一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせにおいては、種々の置換基のうち、少なくとも1つが前記好ましい置換基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい置換基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい置換基である化合物が最も好ましい。

10

【0054】

(アゾ化合物の製造方法)

次に、前記一般式(1)で表される化合物、及び前記一般式(2)で表される化合物を用いたアゾ化合物の製造方法について述べる。

本発明のアゾ化合物の製造方法は、前記一般式(1)で表される化合物又は前記一般式(2)で表される化合物と、ジアゾ化剤によって形成されるジアゾニウム塩化合物とを反応させて、アゾ化合物を形成する工程を有することを特徴とする。

本発明のアゾ化合物の製造方法により、製造されたアゾ化合物は、色素ならびに染料として好適に用いられる。

20

【0055】

上記工程において用いられるジアゾニウム塩化合物としては、アミノ基を有する芳香族環、ヘテロ環が好ましく、その中でもアミノ基を有するヘテロ環がより好ましい。

【0056】

上記工程において用いられるジアゾ化剤としては、亜硝酸ナトリウムの塩酸溶液が好ましい。また亜硝酸イソペンチル及びニトロシル硫酸なども、ジアゾ化剤として使用することができる。

【0057】

上記工程において用いられる、前記一般式(1)、(2)で表される化合物の溶剤としては、ピリジンを使用するのが好ましい。

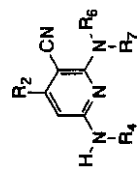
30

【0058】

前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(2)、前記一般式(3)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明に用いられる化合物は、下記の例に限定されるものではない。

【0059】

【化8】



化合物	R ₂	R ₄	R ₆	R ₇
1-1	—CH ₃			—H
1-2	—CH ₃			—H
1-3	—CH ₃			
1-4	—CH ₃			—H
1-5	—CH ₂ COOH			—H

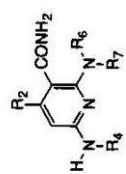
10

20

30

【 0 0 6 0 】

【 化 9 】



化合物	R ₂	R ₄	R ₆	R ₇
1-6	—COOH			H
1-7	—CH ₃			H
1-8	—CH ₃			H
1-9	—CH ₃			H
1-10	—CH ₃			H

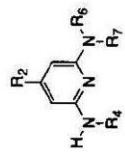
10

20

30

【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】



化合物	R ₂	R ₄	R ₆	R ₇
1-11	-CH ₃			-H
1-12	-CH ₃			
1-13	-CH ₂ COOK			-SO ₂ CH ₃
1-14	-CH ₃			
1-15	-H			

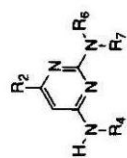
10

20

30

【 0 0 6 2 】

【 化 1 1 】



化合物	R ₂	R ₄	R ₆	R ₇
1-16	-H			
1-17	-COOC ₂ H ₅			
1-18	-H			
1-19	-CH ₃			
1-20	-CH ₃			

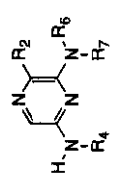



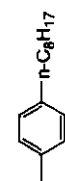
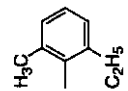
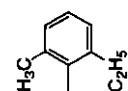
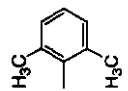
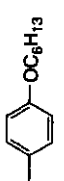
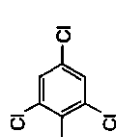
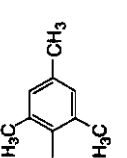
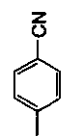
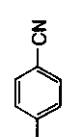
10

20

30

【 0 0 6 3 】

【 化 1 2 】

	化合物	R ₂	R ₄	R ₆	R ₇
	1-21	—CH ₃			—H
	1-22	—H			—H
	1-23	—H			—SO ₂ CH ₃
	1-24	—Cl			
	1-25	—Cl			

10

20

30

【 0 0 6 4 】

【 実施例 】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 6 5 】

〔 実施例 1 〕

40

(1) 例示化合物 1 - 1 (参考) の合成

2, 6 - ジクロロ - 3 - シアノ - 4 - メチルピリジン 10.0 g (53.4 mmol)、2, 4, 6 - トリメチルアニリン 32.5 g (240.3 mmol) を内温 160 度で 6 時間攪拌した。この反応混合物に酢酸エチル 300 ml を加え 30 分間攪拌した。不溶物を濾別後、酢酸エチルを留去した。残渣にヘキサンを加え、析出した固体を濾過して、13.4 g の目的化合物を得た (収率 65%)。m / Z (F A B M S ; p o s i) = 384

【 0 0 6 6 】

(2) 例示化合物 1 - 1 1 の合成

例示化合物 1 - 1 10.0 g (26.0 mmol) に、りん酸 25.0 g、ポリりん

50

酸 25.0 g を加え、内温 160 で 6 時間攪拌した。この反応混合物に室温で酢酸エチルを加え、この酢酸エチル溶液を氷水 1 L にあけた。炭酸水素ナトリウムで中和後分液した。有機層を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。無機物をろ過した後、有機層を濃縮した。残渣にヘキサンを加え、目的物を再沈殿させた。精製は、ヘキサン - イソプロパノールの混合溶媒で再結晶し、白色の結晶を得た (収率 95%)。

m/z (FABMS; pos) = 358

【0067】

(3) 例示化合物 1 - 2 の合成

2, 6 - ジクロロ - 3 - シアノ - 4 - メチルピリジン 10.0 g (53.4 mmol)、4 - n - オクチルアニリン 58.9 g (240.3 mmol) を内温 160 度で 6 時間攪拌した。この反応混合物に酢酸エチル 300 ml を加え 30 分間攪拌した。不溶物を濾別後、酢酸エチルを留去した。残渣にヘキサンを加え、析出した固体を濾過して、27.8 g の目的化合物を得た (収率 82%)。得られた化合物の質量分析及び NMR の測定結果を以下に示す。

m/z (FABMS; pos) = 524

^1H - NMR (CDCl_3) 0.881 (t, $J = 6.48 \text{ Hz}$, 6H, CH_3CH_2 -), 1.275 - 1.314 (m, 20H, CH_3 - C_5H_{10} - CH_2 -), 1.570 - 1.613 (m, 4H, Ar - CH_2 - CH_2 -), 2.330 (s, 3H, - CH_3), 2.590 (t, $J = 7.44 \text{ Hz}$, 4H, Ar - CH_2 -), 6.032 (s, 1H, -H), 6.547 (s, 1H, Ar - NH-), 6.842 (s, 1H, Ar - NH-), 7.127 (d, $J = 8.22 \text{ Hz}$, 4H, Ar - H), 7.202 (d, $J = 8.46 \text{ Hz}$, 2H, Ar - H), 7.436 (d, $J = 8.43 \text{ Hz}$, 2H, Ar - H)

【0068】

〔参考例 1〕

(1) アゾ化合物 2 - 1 の合成

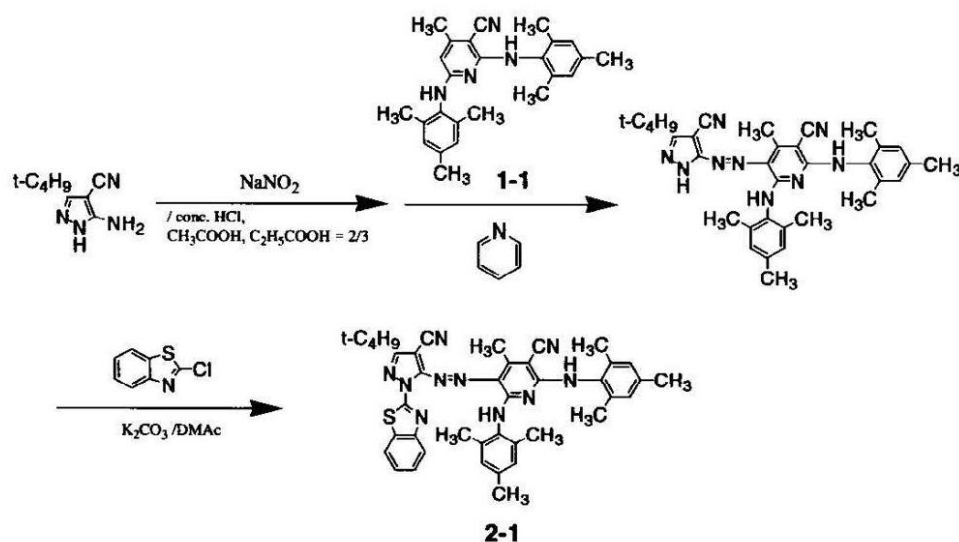
5 - アミノ - 3 - tert - ブチル - 4 - シアノピラゾール 8 g (48.7 mmol)、濃塩酸 15 ml、酢酸 / プロピオン酸 = 2 / 3 (v / v) 15 ml を内温 5 度で攪拌し、亜硝酸ナトリウム 3.36 g (48.7 mmol) を 10 分間で分割添加し、そのまま 10 分間攪拌した。このジアゾニウム塩溶液を、例示化合物 (1 - 1) 21.3 g (40.6 mmol) のピリジン溶液 100 ml に内温 10 度以下で滴下した。ジアゾニウム塩溶液を滴下後、更に反応液をそのまま 30 分攪拌させた後、氷水 1 L にあけた。析出したアゾ化合物を吸引ろ過し、イソプロパノール (IPA)、メタノールで再沈殿することで精製した。

このアゾ化合物 15.4 g (40 mmol)、2 - クロロベンゾチアゾール 17.0 g (50 ml)、炭酸カリウム 5.5 g を DMAc 100 ml に懸濁させ、100 度で 1 時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、飽和食塩水 400 ml を加え、析出したアゾ化合物 (2 - 1) を吸引ろ過で濾取した。さらにこの粗結晶をアセトニトリルで再結晶した。収量 25.6 g、収率 80% であった。

$\lambda_{\text{max}} = 532 \text{ nm}$ (DMF 溶液) m/z (pos) = 692。

【0069】

【化 13】



10

【 0 0 7 0 】

(2) アゾ化合物 2 - 1 1 の合成

(2 - (1)) 化合物の溶剤に DMF / 塩基として酢酸ナトリウムを使用する合成

5 - アミノ - 3 - tert - ブチル - 4 - シアノピラゾール 8 g (48 . 7 mmol)、濃塩酸 15 ml、酢酸 / プロピオン酸 = 2 / 3 (v / v) 15 ml を内温 5 度で攪拌し、亜硝酸ナトリウム 3 . 36 g (48 . 7 mmol) を 10 分間で分割添加し、そのまま 10 分間攪拌した。このジアゾニウム塩溶液を、例示化合物 (1 - 11) 21 . 3 g (40 . 6 mmol)、酢酸ナトリウム 50 . 0 g の有機溶媒 200 ml (DMF 100 ml、酢酸 / プロピオン酸 = 2 / 3 (v / v) 100 ml) に内温 10 度以下で滴下した。ジアゾニウム塩溶液を滴下後、更に反応液をそのまま 30 分攪拌させた後、氷水 1 L にあけた。析出したアゾ化合物を吸引ろ過し、IPA、メタノールで再沈殿することで精製した。

20

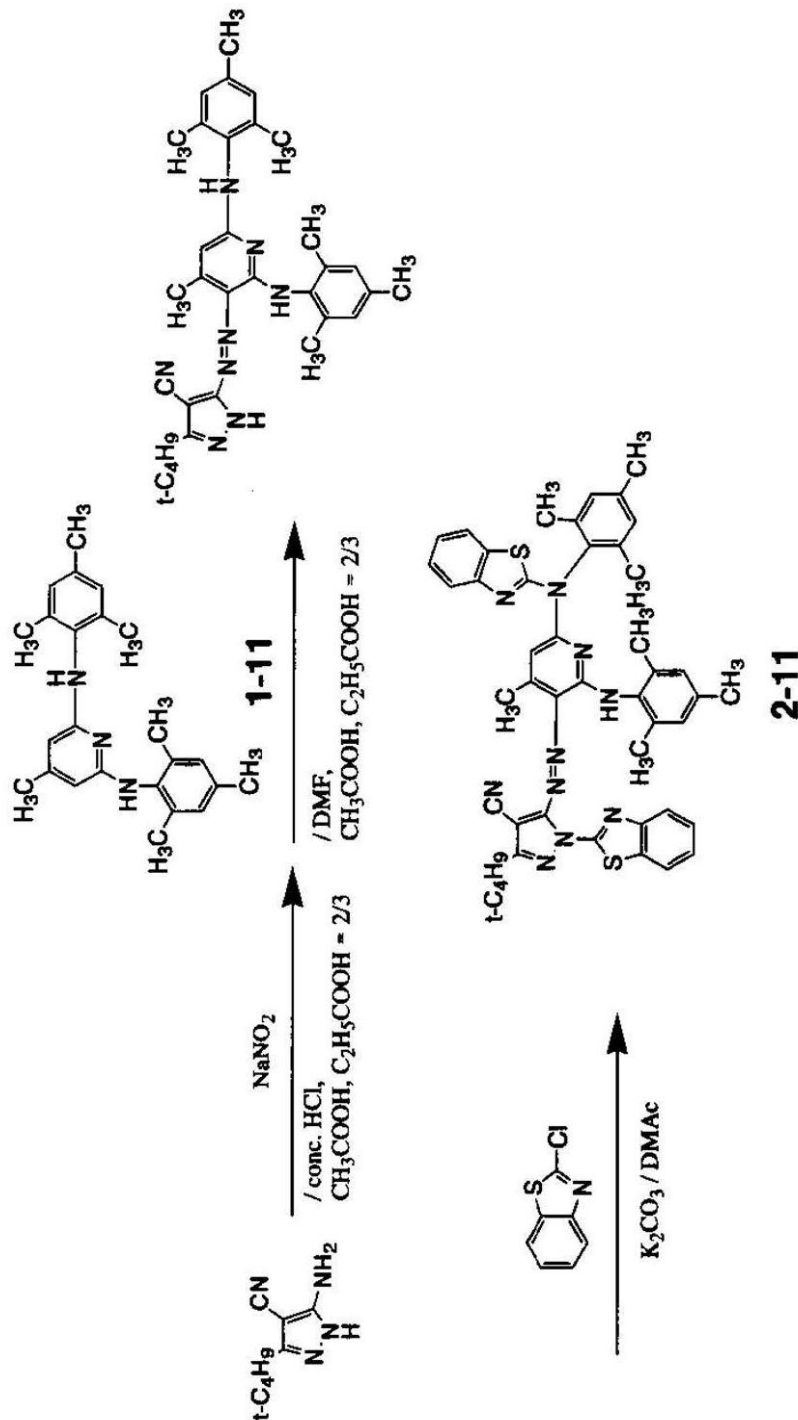
このアゾ化合物 22 . 4 g (40 mmol)、2 - クロロベンゾチアゾール 17 . 0 g (50 mmol)、炭酸カリウム 5 . 5 g を DMAc 100 ml に懸濁させ、100 度で 1 時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、飽和食塩水 400 ml を加え、析出したアゾ化合物 (2 - 11) を吸引ろ過で濾取した。さらにこの粗結晶をアセトニトリルで再結晶した。収量 26 . 3 g、収率 82 % であった。

30

 $\text{max} = 558 \text{ nm (DMF 溶液) m / Z (posi) } = 802 .$

【 0 0 7 1 】

【 化 1 4 】



【 0 0 7 2 】

(2 - (2)) 化合物の溶剤として酢酸 - プロピオン酸 / 塩基としてトリエチルアミンを使用した合成

(2 - (1)) の方法でジアゾニウム塩溶液を作製し、該ジアゾニウム塩溶液を、例示化合物 (1 - 1 1) 2 1 . 3 g (4 0 . 6 m m o l) とトリエチルアミン 1 0 0 m l の酢酸 / プロピオン酸 = 2 / 3 (v / v) 3 3 0 m l に、内温 1 0 度以下で滴下した。ジアゾニウム塩溶液を滴下後、更に反応液をそのまま 3 0 分攪拌させた後、1 N - H C l 水溶液にあげた。析出したアゾ化合物を吸引ろ過し、IPA、メタノールで再沈澱することで精製した。続いて、(2 - (1)) と同様の方法で、ベンゾチアゾール化を行いアゾ化合物 (2 - 1 1) を得た。収量 2 2 . 5 g、収率 7 0 % であった。

m a x = 5 5 8 n m (D M F 溶液) m / Z (P O S I) = 8 0 2 。

【 0 0 7 3 】

(2 - (3)) 化合物の溶剤及び塩基としてピリジンを使用した合成

(2 - (1)) と同様の方法でジアゾニウム塩溶液を作製し、該ジアゾニウム塩溶液を、例示化合物 (1 - 1 1) 2 1 . 3 g (4 0 . 6 m m o l) のピリジン溶液 6 0 m l に、内温 1 0 度以下で滴下した。ジアゾニウム塩溶液を滴下後、更に反応液をそのまま 3 0 分攪拌させた後、1 N - H C l 水溶液にあけた。析出したアゾ化合物を吸引ろ過し、I P A、メタノールで再沈澱することで精製した。続いて、(2 - (1)) と同様の方法で、ベンゾチアゾール化を行いアゾ化合物 (2 - 1 1) を得た。収量 2 9 . 8 g、収率 9 3 % であった。

$m a x = 5 5 8 n m (D M F 溶液) m / Z (P O S I) = 8 0 2$ 。

10

【 0 0 7 4 】

上記アゾ化合物 2 - 1 1 の合成 (2 - (1) ~ (3)) における結果より、(2 - (3)) の製造方法を用いた場合に、本発明に係るアゾ化合物が高収率で製造可能であることが確認された。参考例 1 におけるアゾ化合物 2 - 1 1 の収率の結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

アゾ化合物2-11の 製造工程	収率
2-(1)	82%
2-(2)	70%
2-(3)	83%

20

【 0 0 7 6 】

〔参考例 2〕

(1) アゾ化合物 3 - 1 の合成

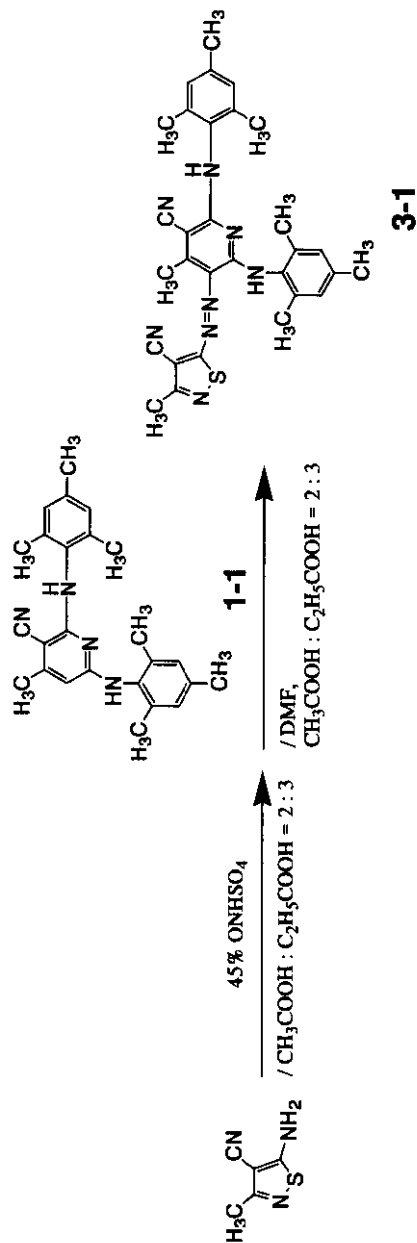
5 - アミノ - 4 - シアノ - 3 - メチル - イソチアゾール 0 . 2 5 g (1 . 8 m m o l)、酢酸 1 . 2 m l、プロピオン酸 1 . 8 m l を内温 0 以下で攪拌し、4 5 % ニトロシル硫酸 0 . 6 g (1 . 9 8 m m o l) を添加した。そのまま 3 0 分間攪拌してジアゾニウム塩を調製した。別のフラスコに例示化合物 (1 - 1) 0 . 5 4 g (1 . 5 m m o l)、酢酸ナトリウム 2 . 4 g、D M F 1 3 . 5 m l、酢酸エチル 6 m l を加えて攪拌し、内温 0 以下に冷却した。この溶液に、別途調製しておいた上記ジアゾニウム塩を加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらにその反応液をそのまま 2 時間反応させた後、飽和食塩水 3 0 m l を加え、析出したアゾ化合物 (3 - 1) を吸引ろ過し、単離した。さらにこの粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン - 酢酸エチル) で精製した。収量 0 . 0 5 g、収率 5 5 % であった。

30

$m a x = 5 2 9 n m (D M F)$ 。 $m / Z (F A B M S ; n e g a) = 5 0 9$ 。

【 0 0 7 7 】

【化 1 5】



10

20

30

【 0 0 7 8 】

実施例 1 と同様の合成方法で本発明の例示化合物を合成し、続いて参考例 1 又は参考例 2 と同様の合成方法で、下記表 2 に示すアゾ化合物を合成した。

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

本発明の化合物	製造方法	アゾ化合物/比較染料	収率(%)	λ_{\max} /DMF	半値幅	評価
1-1 (参考)	参考例1 2-(3)	2-1	80	532nm	80nm	A
1-4	参考例1 2-(3)	2-4	67	554nm	84nm	A
1-6	参考例1 2-(3)	2-6	69	552nm	83nm	A
1-11	参考例1 2-(3)	2-11	93	545nm	83nm	A
1-12	参考例1 2-(3)	2-12	73	543nm	91nm	B
1-23	参考例1 2-(3)	2-23	85	556nm	83nm	A
1-24	参考例1 2-(3)	2-24	68	565nm	82nm	A
1-1 (参考)	参考例2	3-1	55	529nm	81nm	A
-	-	比較染料1	72	540nm	95nm	C
-	-	比較染料2	71	560nm	111nm	D
-	-	比較染料3	57	510nm	101nm	D
-	-	比較染料4	60	523nm	107nm	D

10

【0080】

(色相の評価)

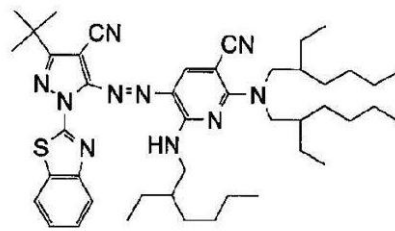
本発明の化合物を用いて本発明の製造方法により得られたアゾ化合物及び下記比較染料1～4をDMFに溶解し、UVスペクトル測定器(SHIMADZU社製)で、マゼンタ域の λ_{\max} における吸光度が1.000となるように、溶液の濃度を調製した。続いて、同測定器でUVスペクトルを測定した。得られたスペクトルチャートからマゼンタ域における半値幅(吸光度が0.500における吸収体の幅)を算出した。評価は、半値幅が75nm以下がA、76nm～85nmがB、86nm～95nmがC、96nm以上がDの4段階で行った。

20

【0081】

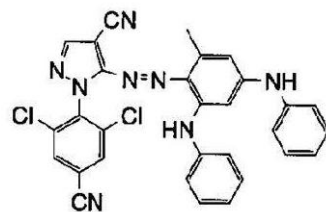
【化16】

比較染料 1



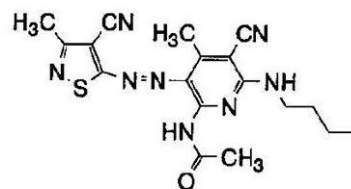
10

比較染料 2

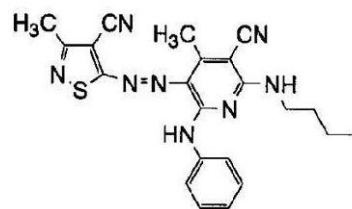


20

比較染料 3



比較染料 4



30

【 0 0 8 2 】

前記表 6 に示すように、本発明の化合物を用いて、本発明の製造方法により得られたアゾ化合物は、比較染料よりも半値幅が狭く、シャープな吸収体を有することが確認された。

40

【 0 0 8 3 】

【 発明の効果 】

本発明によると、三原色の色素として色再現性に優れ、半値幅が狭くシャープな吸収特性を有するアゾ化合物の製造において好適に用いられる、新規な化合物、及び該化合物を用いて高収率でアゾ化合物を製造可能なアゾ化合物の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 花木 直幸

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 井上 明子

(56)参考文献 特開昭 4 9 - 0 6 2 4 7 7 (J P , A)

特開昭 4 9 - 0 9 4 6 7 7 (J P , A)

特開平 0 2 - 3 0 8 2 4 8 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 1 8 2 3 4 (J P , A)

特公昭 4 9 - 0 2 5 5 0 1 (J P , B 1)

米国特許第 0 3 2 2 5 0 4 1 (U S , A)

特表 2 0 0 4 - 5 2 9 2 1 8 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 2 1 9 7 3 (J P , A)

特許第 4 0 9 5 8 0 7 (J P , B 2)

SHAW, J. T. et al., Journal of Heterocyclic Chemistry, 1 9 8 0 年, Vol.17, No.1, p.11-16

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07D 213/74

C07D 213/82

C07D 213/85

C07D 241/20

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)