

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6853709号
(P6853709)

(45) 発行日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月16日(2021.3.16)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 69/94 (2006.01) C O 7 C 69/94
C O 7 C 67/14 (2006.01) C O 7 C 67/14 C S P

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2017-61744 (P2017-61744)
 (22) 出願日 平成29年3月27日 (2017. 3. 27)
 (65) 公開番号 特開2018-162240 (P2018-162240A)
 (43) 公開日 平成30年10月18日 (2018.10.18)
 審査請求日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(73) 特許権者 000189659
 上野製薬株式会社
 東京都千代田区平河町二丁目5番6号
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (72) 発明者 久野 貴矢
 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 上野製薬株式会社内

最終頁に続く

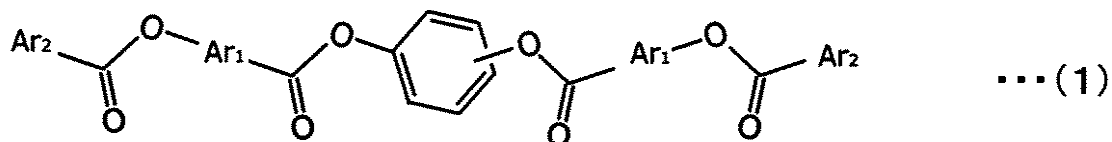
(54) 【発明の名称】 芳香族化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

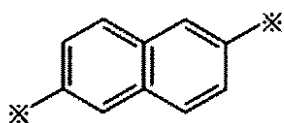
式(1)で表される芳香族化合物。

【化1】



(式中、Ar₁は式(d))

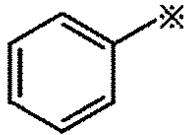
【化2】



(d)

で表される基であり、Ar₂は式(g)

【化 3】



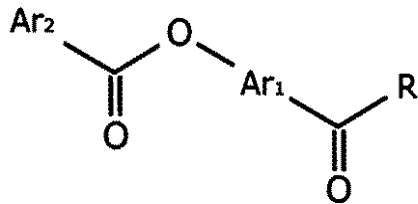
(g)

で表される基であり、ここで、「 」は、それぞれ、エステルとの結合位置を表す。) 10

【請求項 2】

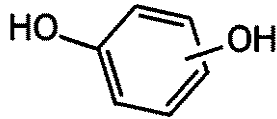
式 (2) で表される化合物と式 (3) で表される化合物を反応させる工程を含む、請求項 1 に記載の芳香族化合物の製造方法。

【化 4】



... (2)

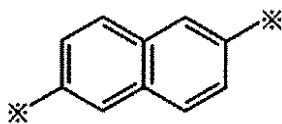
【化 5】



... (3)

(式中、Ar₁ は式 (d))

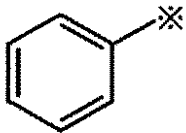
【化 6】



(d)

で表される基であり、Ar₂ は式 (g)) 30

【化 7】



(g)

で表される基であり、R はヒドロキシル基、塩素原子または臭素原子を示す。) 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な芳香族化合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複数の芳香族基がエステル結合してなる芳香族化合物は、感熱記録材料 (特許文献 1) 50

、光学材料（特許文献 2、特許文献 3）、トナー材料（特許文献 4）等の各種材料やポリマー合成触媒（特許文献 5）など、幅広い用途への使用が提案されている。

このような芳香族化合物としては、芳香族基が 3 個以下の比較的 low 分子のものや、フェニル基のみからなるものが知られているが、フェニル基およびナフチル基の両方の芳香族基を 4 ~ 10 個有する芳香族化合物については未だ知られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開昭 58 - 18289 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 21272 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 322685 号公報

【特許文献 4】特開 2015 - 94949 号公報

【特許文献 5】特表 2012 - 514122 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

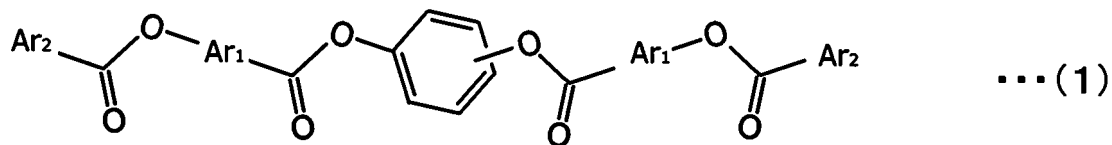
本発明の目的は、感熱記録材料、光学材料、トナー材料等の各種材料やポリマー合成触媒として有用な、新規な芳香族化合物を提供することにある。また、本発明の他の目的は新規な芳香族化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、式 (1) で表される芳香族化合物に関する。

【化 1】

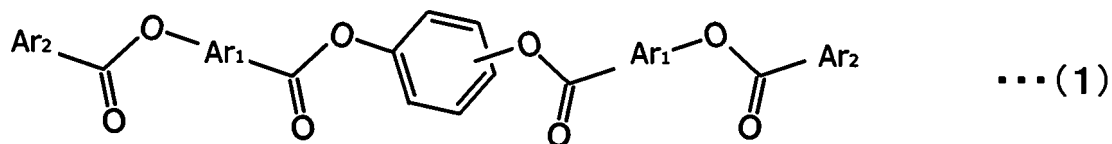


(式中、Ar₁ は 2 個の芳香族基を示し、Ar₂ は 1 個の芳香族基を示す。)

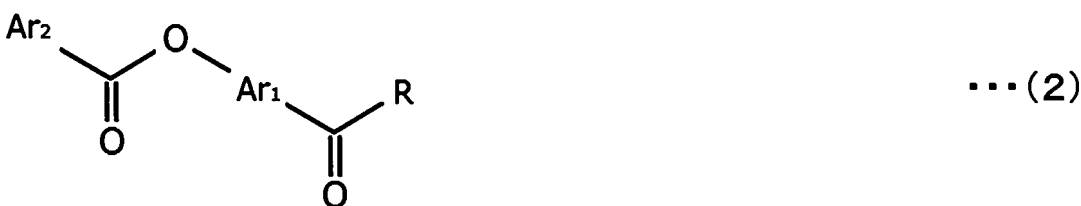
【0006】

また、本発明は式 (2) で表される化合物と式 (3) で表される化合物を反応させる工程を含む、式 (1) で表される芳香族化合物の製造方法に関する。

【化 2】



【化 3】



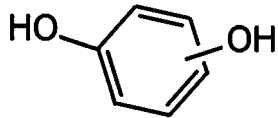
10

20

30

40

【化4】



... (3)

(式中、 Ar_1 は2価の芳香族基、 Ar_2 は1価の芳香族基を示し、Rはヒドロキシル基、塩素原子または臭素原子を示す。)

【発明の効果】

【0007】

本発明の芳香族化合物は、感熱記録材料、光学材料、トナー材料等の各種材料やポリマ 10
ー合成触媒として使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1で得られた式(4)で表される1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-
-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンの¹H-NMRスペクトルを示す図である。

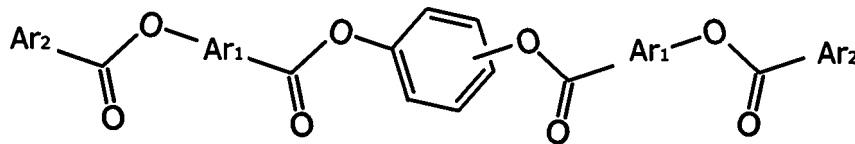
【図2】実施例1で得られた式(4)で表される1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-
-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンのFT-IRスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、式(1)で表される芳香族化合物である。 20

【化5】



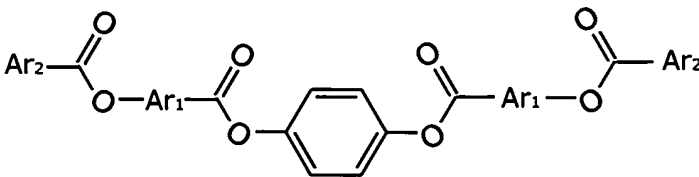
... (1)

(式中、 Ar_1 は2価の芳香族基を示し、 Ar_2 は1価の芳香族基を示す。)

【0010】

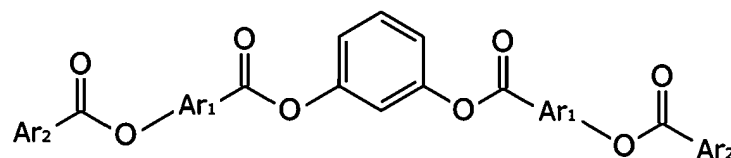
本発明の好ましい態様において、式(1)で表される化合物としては、下記式(1)- 30
1~(1)-3で表される化合物が挙げられる。

【化6】



... (1)-1

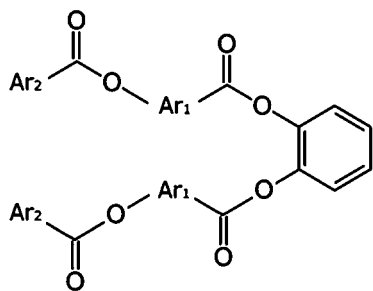
【化7】



... (1)-2

40

【化 8】



…(1)–3

(式中、 Ar_1 は 2 価の芳香族基を示し、 Ar_2 は 1 価の芳香族基を示す。)

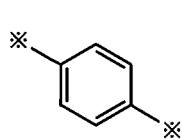
10

【0011】

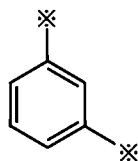
式(1)中の Ar_1 で表される2価の芳香族基としては、例えば下記式(a)~(f)で表される基が挙げられる。式(a)~(f)において、「※」は、それぞれ、エステルとの結合位置を表す。

【0012】

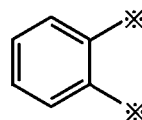
【化 9】



(a)

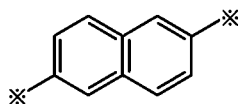


(b)

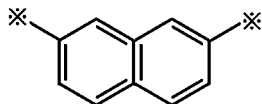


(c)

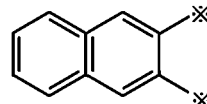
20



(d)



(e)



(f)

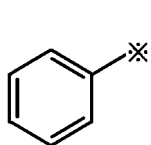
【0013】

式(1)中の Ar_2 で表される1価の芳香族基としては、例えば下記式(g)~(i)で表される基が挙げられる。式(g)~(i)において、「※」は、それぞれ、エステルとの結合位置を表す。

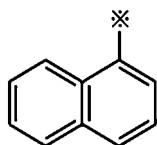
30

【0014】

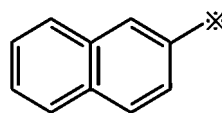
【化 10】



(g)



(h)



(i)

40

【0015】

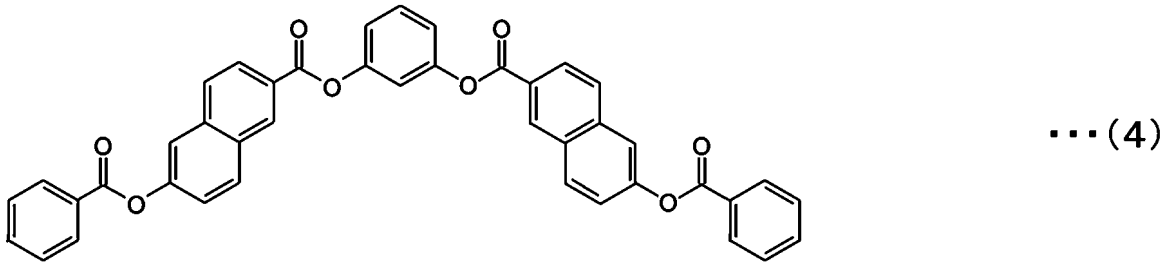
これらの芳香族基は、環内に、窒素原子、酸素原子、および硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。すなわち、これらの芳香族基は、複素環であってもよい。

【0016】

本発明の芳香族化合物の好ましい態様においては、式(1)中の Ar_1 は上記式(d)で表される基であり、 Ar_2 は上記式(g)で表される基であり、すなわち、式(1)で表される化合物は、式(4)で表される1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンである。

50

【化11】

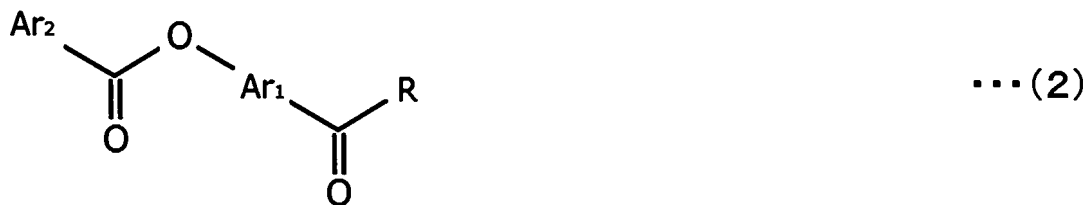


【0017】

10

本発明の式(1)で表される芳香族化合物の製造方法は、例えば式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物を反応させる工程を含む製造方法である。

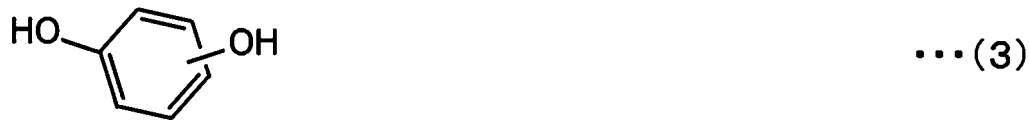
【化12】



(式中、 Ar_1 は2価の芳香族基、 Ar_2 は1価の芳香族基を示し、 R はヒドロキシル基、塩素原子または臭素原子を示す。)

20

【化13】



【0018】

2価および1価の芳香族基は、前述のものと同じものである。

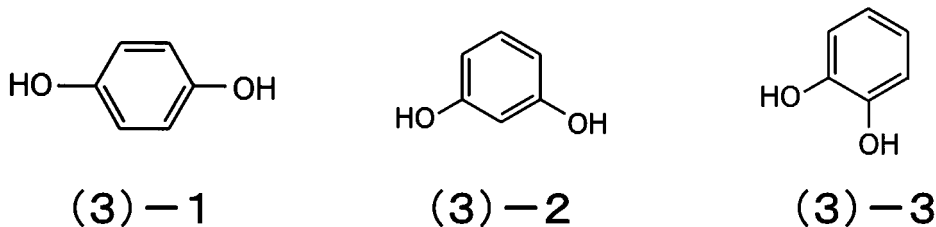
【0019】

式(3)で表される化合物としては、例えば下記式(3)-1~(3)-3で表される化合物が挙げられる。

30

【0020】

【化14】



40

【0021】

式(2)で表される化合物および式(3)で表される化合物としては、市販のものや、当業者に知られた方法で製造したものを用いることができる。

【0022】

本発明の式(1)で表される芳香族化合物の製造方法は、式(2)で表される化合物および式(3)で表される化合物を、脱酸剤および溶媒の存在下で作用させることにより実施してもよい。

【0023】

脱酸剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ピリジンおよびトリエチルアミンからなる群から選択される一種以上が挙げられる。

50

【0024】

脱酸剤の使用量としては、特に限定されないが、通常、原料である式(2)で表される化合物1モル当量に対して0.6~1.5モル当量が好ましい。

【0025】

溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、DMF、DMA、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ジエチルエーテル、クロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、ニトロベンゼン、二硫化炭素、ニトロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、ニトロメタン、アセトニトリルおよび軽油からなる群から選択される一種以上が挙げられ、反応性に優れる点でテトラヒドロフランが好ましい。

10

【0026】

溶媒の使用量としては、特に限定されないが、通常、原料である式(2)で表される化合物100重量部に対して200~800重量部であるのが好ましい。

【0027】

式(2)で表される化合物は、式(3)で表される化合物1モル当量に対して1.0~3.0モル当量存在させて反応することが好ましく、1.5~2.5モル当量存在させて反応することがより好ましい。式(2)で表される化合物が式(3)で表される化合物1モル当量に対して1.0モル当量未満である場合、反応が十分に進行しない傾向があり、式(2)で表される化合物が式(3)で表される化合物1モル当量に対して3.0モル当量を超過する場合、原料の無駄が多く、副生物が生成する傾向がある。

20

【0028】

反応温度は原料や溶媒などによって異なるため、特に限定されないが、通常30~70で行われる。

【0029】

反応時間は原料や溶媒などによって異なるため、特に限定されないが、通常2~15時間行われる。

【0030】

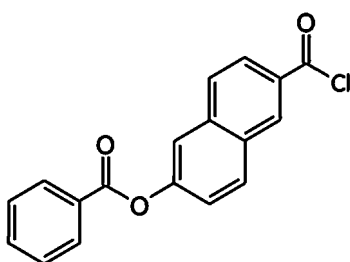
反応後、得られた芳香族化合物は、精製によって純度を向上させることができる。精製は、濾過、洗浄、濃縮、抽出、蒸留、カラムクロマト分離等の一般的な精製操作を経て、適宜目的とする純度まで精製することができる。

30

【0031】

式(4)で表される1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンの製造方法は、例えば式(5)で表される6-ベンゾイルオキシ-2-ナフトレンカルボン酸クロリドと式(6)で表されるレゾルシンを反応させる工程を含む製造方法が挙げられる。

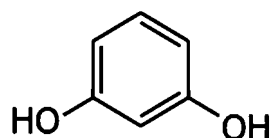
【化15】



... (5)

40

【化16】



... (6)

【0032】

式(4)で表される1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]

50

ベンゼンの製造方法において、前述の脱酸剤や溶媒を使用してよく、同様の反応条件を適用してよい。

【0033】

このようにして得られた式(1)で表される芳香族化合物は、感熱記録材料、光学材料、トナー材料等の各種材料やポリマー合成触媒として有用である。

【0034】

また、式(1)で表される芳香族化合物は、樹脂の特性、例えば耐熱性、機械特性、熱特性(熱伝導性、放熱性等)、ガスバリア性、光学特性、および流動性等を改質できる、樹脂用の改質剤として利用し得る。

【0035】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【実施例】

【0036】

各化合物は以下の分析方法によって分析した。

【0037】

<¹H-NMRスペクトル>

サンプル10mgを重水素化ジメチルスルホキシドで溶解し、Bruker Biospin AV400M(Bruker社製)を用いて、溶液状態での¹H-NMRスペクトルを測定した。

【0038】

<FT-IRスペクトル>

Spectrum One(PerkinElmer社製)を用いてFT-IRスペクトルを測定した。

【0039】

<MSスペクトル>

Waters 2690/2996 Alliance-TQ Detectorを用いてMSスペクトルを測定した。

【0040】

<高速液体クロマトグラフィー(HPLC)>

装置: Waters アライアンス 2690/2996

カラム型番: L-Column

流量: 1.0mL/分

溶媒比: H₂O(pH2.3)/CH₃OH = 67/33(4分) 2分 30/70(24分) 10/90(29分)、グラジエント分析

波長: 229nm

カラム温度: 40

尚、1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンの純度は、HPLCチャートの面積%から算出した。

【0041】

実施例1

攪拌機、温度センサーおよび還流管を備えた200mLの4口フラスコに、6-ベンゾイルオキシ-2-ナフタレンカルボン酸18.0g(0.06mol)、1,2-ジメトキシエタン162.0g、DMF0.1gおよび塩化チオニル7.5g(0.12mol)を加えて、窒素気流下、攪拌しながら50に昇温し、同温度で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶媒を留去して、6-ベンゾイルオキシ-2-ナフタレンカルボン酸クロリドの固体を得た。

【0042】

得られた固体に、さらにTHF90g、トリエチルアミン7.3gおよびレゾルシン3.0g(0.03mol)を加えて、窒素気流下、攪拌しながら50に昇温し、同温度で8時間攪拌した。攪拌終了後、水54gを加えた後、室温まで冷却し、得られた固形物

10

20

30

40

50

を濾別し、水54gで洗浄した。得られた濾物40gを再び200mLの4口フラスコに投入し、1,2-ジメトキシエタン75gを用いて80で120分懸濁洗浄し、濾別後、さらにメタノール60gを用いて25で懸濁洗浄した後、濾別によって固形物を取り出した。

【0043】

得られた固形物をメタノール100gで洗浄した後、70、10 Torrの条件で乾燥させて、1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンの結晶13.7gを得た(収率69mol%、純度95.5%)。

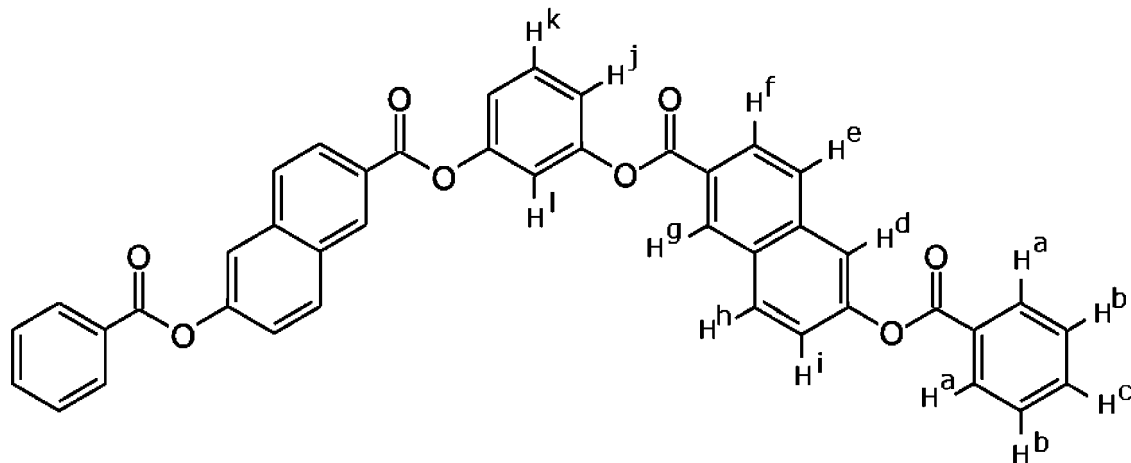
【0044】

得られた1,3-ジ[(6-ベンゾイルオキシ)-2-ナフトイルオキシ]ベンゼンの結晶について¹H-NMRスペクトル、FT-IRスペクトルおよびMSスペクトルを測定した。¹H-NMRスペクトルを図1に、FT-IRスペクトルを図2に示す。また、¹H-NMRスペクトル、FT-IRスペクトルおよびMSスペクトルの帰属を下記に示す。

【0045】

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): 8.96(s, 2H, H^g), 8.36(d, 2H, H^h, J=8.8Hz), 8.22-8.14(m, 8H, H^a H^e H^f), 8.03(d, 2H, Hⁱ, J=2.0Hz), 7.80(tt, 2H, H^c, J=7.6, 1.2Hz), 7.67-7.62(m, 7H, H^k H^j H^b), 7.50(t, 1H, H^l, J=2.4Hz), 7.38(dd, 2H, H^j, J=8.2, 2.4Hz)

【化17】



【0046】

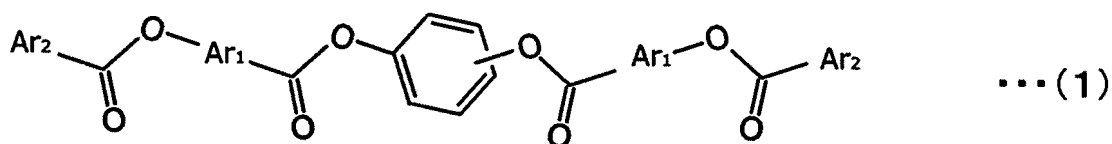
FT-IR: 1732 cm⁻¹ (C=O伸縮)、3068 cm⁻¹ (C-H伸縮)

MS: m/z = 657 [M-H]⁻

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

〔1〕式(1)で表される芳香族化合物。

〔化1〕



(式中、Ar₁は2価の芳香族基を示し、Ar₂は1価の芳香族基を示す。)

〔2〕Ar₁は以下の式(a)~(f):

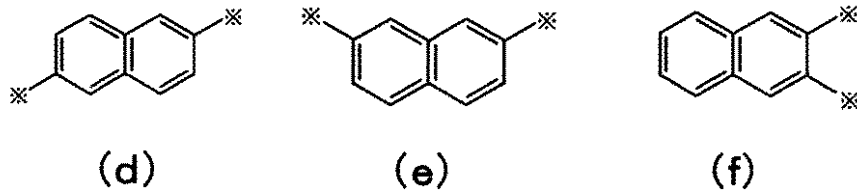
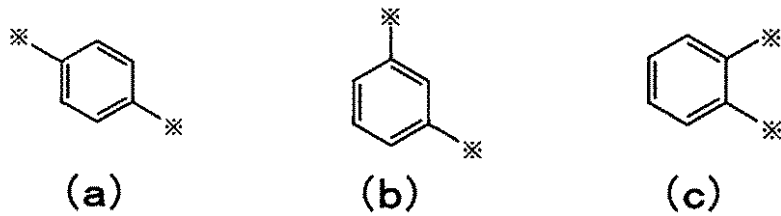
〔化2〕

10

20

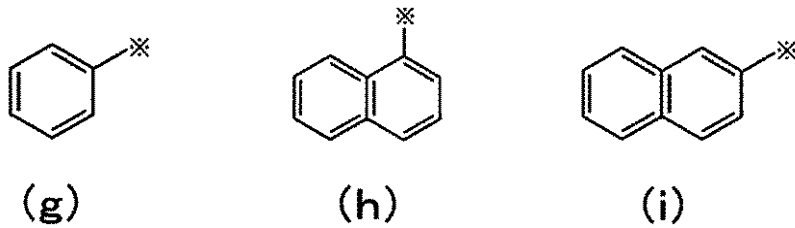
30

40



10

(「 $*$ 」は、それぞれ、エステルとの結合位置を表す)
 のいずれかで表される基であり、 Ar_2 は以下の式 (g) ~ (i) :
 [化3]



20

(「 $*$ 」は、それぞれ、エステルとの結合位置を表す)
 のいずれかで表される基である、〔1〕に記載の芳香族化合物。
 [3] Ar_1 は式 (d) で表される基であり、 Ar_2 は式 (g) で表される基である、〔2〕に記載の芳香族化合物。
 [4] 式 (2) で表される化合物と式 (3) で表される化合物を反応させる工程を含む、〔1〕 ~ [3] のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
 [化4]

30



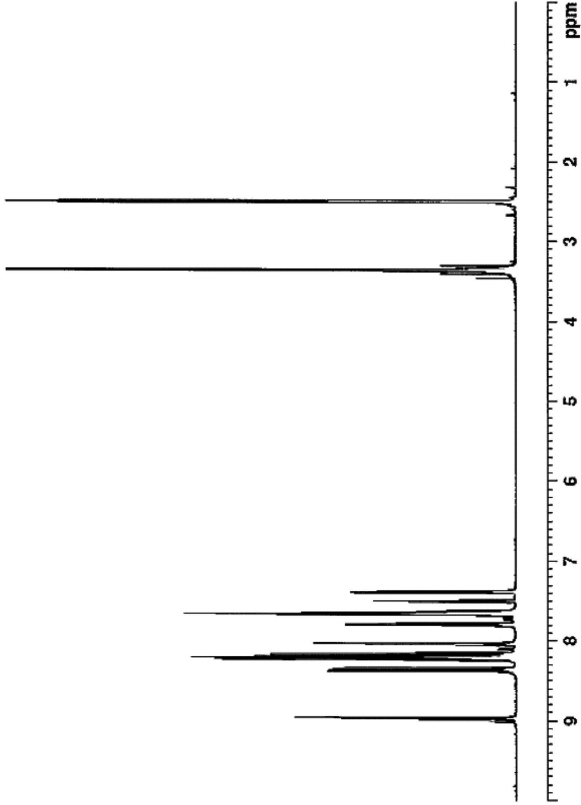
[化5]



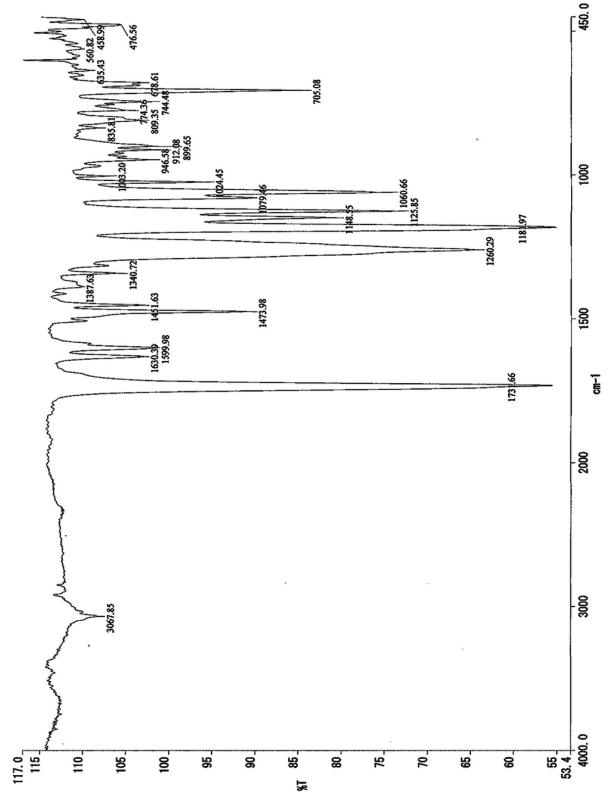
40

(式中、 Ar_1 は2個の芳香族基、 Ar_2 は1個の芳香族基を示し、Rはヒドロキシル基、塩素原子または臭素原子を示す。)

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 利豪
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製薬株式会社内
- (72)発明者 濱口 正基
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製薬株式会社内
- (72)発明者 前川 奈苗
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製薬株式会社内

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS , 1989年, 174, 75 - 88
J. Phys. Chem. B, 2009年, 113, 14648 - 14660

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 69/94

C07C 67/14

CAplus/REGISTRY(STN)