

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3879201号
(P3879201)

(45) 発行日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 285/08 (2006.01)

C O 7 D 285/08

C O 7 C 311/09 (2006.01)

C O 7 C 311/09

C O 7 D 213/76 (2006.01)

C O 7 D 213/76

C O 7 D 215/38 (2006.01)

C O 7 D 215/38

C O 7 D 249/14 (2006.01)

C O 7 D 249/14 5 O 2

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-270864
 (22) 出願日 平成9年10月3日(1997.10.3)
 (65) 公開番号 特開平10-204070
 (43) 公開日 平成10年8月4日(1998.8.4)
 審査請求日 平成14年7月16日(2002.7.16)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-309178
 (32) 優先日 平成8年11月20日(1996.11.20)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 黒瀬 裕
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
 (72) 発明者 岡本 祐子
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
 (72) 発明者 前田 修一
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内

最終頁に続く

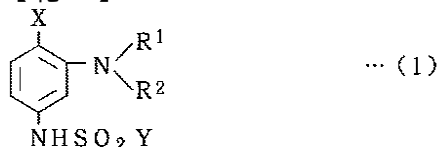
(54) 【発明の名称】 スルホンアミド化合物及びアゾ化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で示されるスルホンアミド化合物またはその塩。

【化1】



〔式中、Xは水素原子、置換されていてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、又はハロゲン原子を示す。Yは少なくとも2個のフッ素原子を有するアルキル基を示す。R¹及びR²は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基を示すか、又はR¹はXと結合して環を形成していてもよい。〕

【請求項2】

Yがトリフルオロメチル基又は2,2,2-トリフルオロエチル基であることを特徴とする請求項1記載のスルホンアミド化合物。

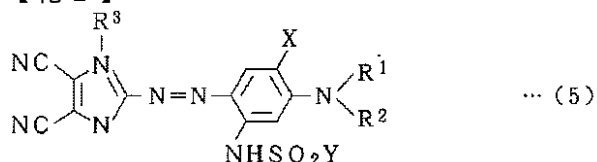
【請求項3】

Xが水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はメトキシエトキシ基であり、R¹及びR²が、それぞれ独立して、炭素数1ないし6のアルキル基であることを特徴とする請求項1又は2記載のスルホンアミド化合物。

【請求項4】

一般式(5)で示されるスルホンアミド基を有するアゾ化合物。

【化2】

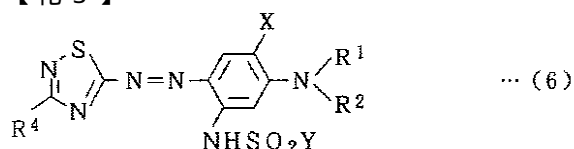


〔式中、 R^3 は、炭素数1～6の分岐していてもよいアルキル基を示し、 X 、 Y 、 R^1 、 R^2 は、式(1)に於けると同一である。〕

【請求項5】

一般式(6)で示されるスルホンアミド基を有するアゾ化合物。

【化3】



〔式中、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基を示し、 X 、 Y 、 R^1 、 R^2 は式(1)に於けると同一である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なスルホンアミド化合物及びスルホンアミド系アゾ化合物に関するものである。本発明に係るスルホンアミド化合物は、光ディスク用の色素の中間体として有用である。また、本発明のスルホンアミド系アゾ化合物は、プラスチック着色剤、繊維用染料、光学フィルター用色素、印刷インキ、感熱転写用色素等の色材分野、および金属イオン指示薬としても有用である。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

光ディスクには各種のものが提案されているが、その一つに記録層に有機色素を含むものがある。有機色素としては種々のものが検討されているが、未だ満足すべきものは知られていない。本発明は光ディスク、特に金属反射層を有して、短波長の半導体レーザーを使用する光ディスクに好適なアゾ系色素の合成に有用な中間体を提供せんとするものである。

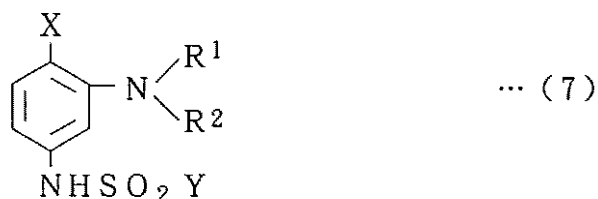
【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る中間体は、一般式(7)で示されるスルホンアミド化合物である。また、本発明に係る中間体は、一般式(8)で示されるスルホンアミド基を有するアゾ化合物に関する。

【0004】

【化7】



【0005】

〔7〕式において、 X は水素原子、置換されていてもよいアルキル基若しくはアルコキ

10

20

30

40

50

シ基、又はハロゲン原子を示す。Yは少くとも2個のフッ素原子を有するアルキル基を示す。R¹及びR²は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基を示すか、又はR¹はXと結合して環を形成していてもよい。

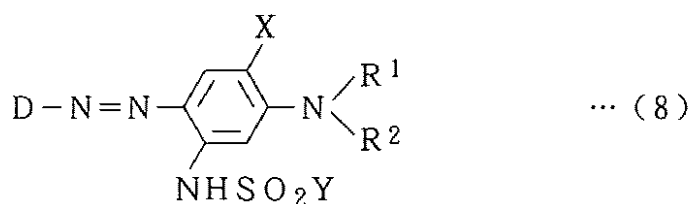
【0006】

好ましくは、Xは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はメトキシエトキシ基であり、Yは少くとも2個のフッ素原子を有する炭素数1～3のアルキル基、特にトリフルオロメチル基又は2,2,2-トリフルオロエチル基であり、R¹及びR²は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基である。置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基、シクロヘキシル基、ビニル基などが挙げられる。また、R¹がXと結合して環を形成している場合には、その環は酸素原子などを含んでいてもよい6員環であるのが好ましく、また環上にはメチル基やエチル基など炭素数1～4のアルキル基が置換していてもよい。

10

【0007】

【化8】



20

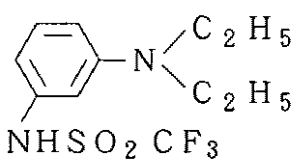
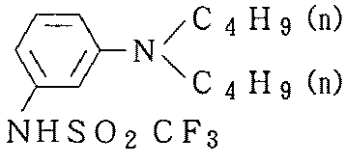
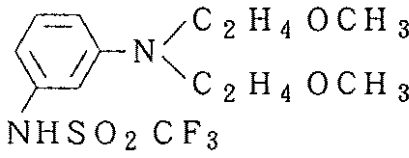
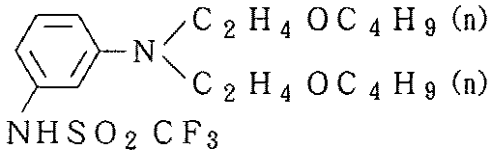
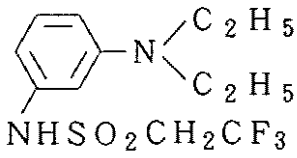
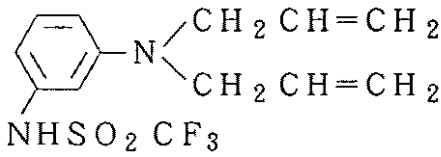
【0008】

(8)式において、X、Y、R¹、R²は式(7)に於けると同一である。Dとしては、イミダゾール環、チアジアゾール環などの複素環があげられる。複素環としては、Dyes and Pigments 3(1982)p81～121に記載のある各種の化合物が好ましく用いられる。本発明に係るスルホンアミド化合物のいくつかを下記の表-1に例示する。

【0009】

【表1】

表 - 1

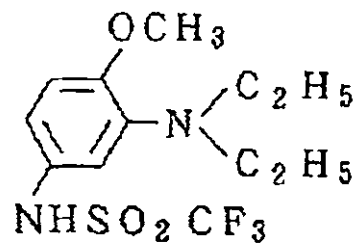
No. 1		
No. 2		10
No. 3		20
No. 4		
No. 5		30
No. 6		

【 0 0 1 0 】

【 表 2 】

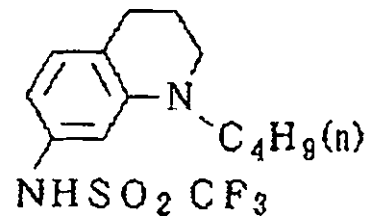
表 - 1 (つづき)

No. 8



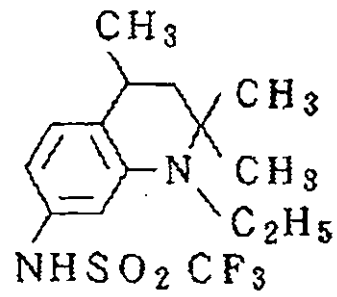
10

No. 9



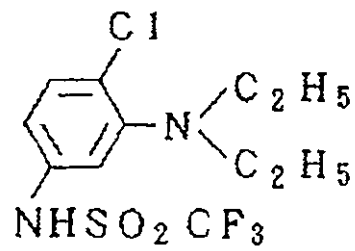
20

No. 10



30

No. 11



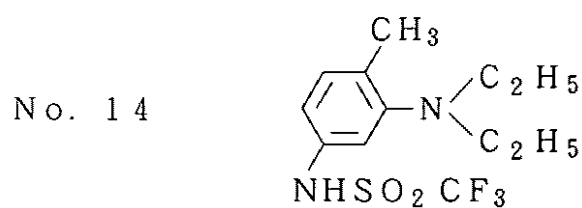
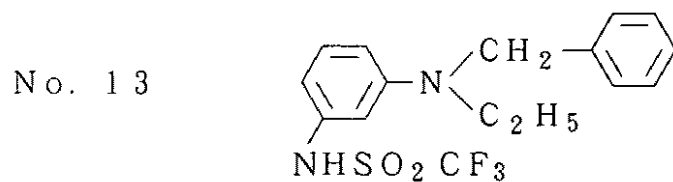
【 0 0 1 1 】

【 表 3 】

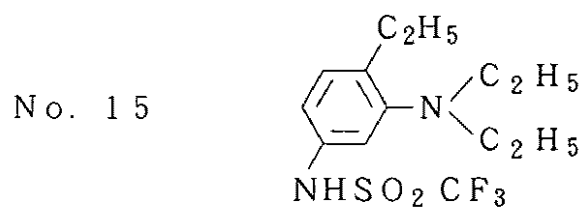
表 - 1 (つづき)



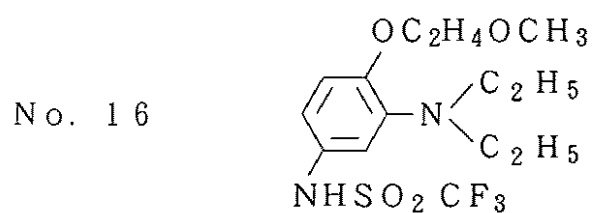
10



20



30



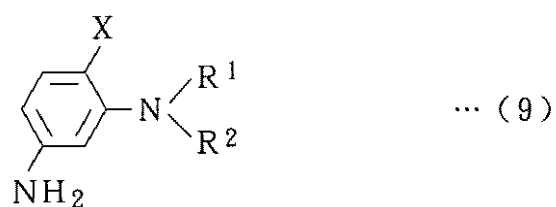
【 0 0 1 2 】

本発明に係るスルホンアミド化合物は、下記(9)式で示されるアニリン類に、アルキル基に少くとも2個のフッ素原子を有するアルキルスルホニルハライド又はアルキルスルホン酸無水物を反応させることにより、製造することができる。

40

【 0 0 1 3 】

【 化 9 】



50

【 0 0 1 4 】

(式中、X、 R^1 及び R^2 は (7) 式と同じ意義を有する。)

この反応は、一般に - 20 ~ 80 で行うが、好ましくは 20 以下、特に 0 以下で反応を開始し、20 ~ 30 で反応を終了させるようにする。この反応は溶媒中で行うのが好ましく、溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、n - ヘキサン、塩化メチレンなど各種のものをを用いることができる。好ましくは塩化メチレン又はトルエンが用いられる。

【 0 0 1 5 】

アルキルスルホン酸無水物として、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を使用した場合には、スルホンアミド化合物のトリフルオロメタンスルホン酸塩が得られる。

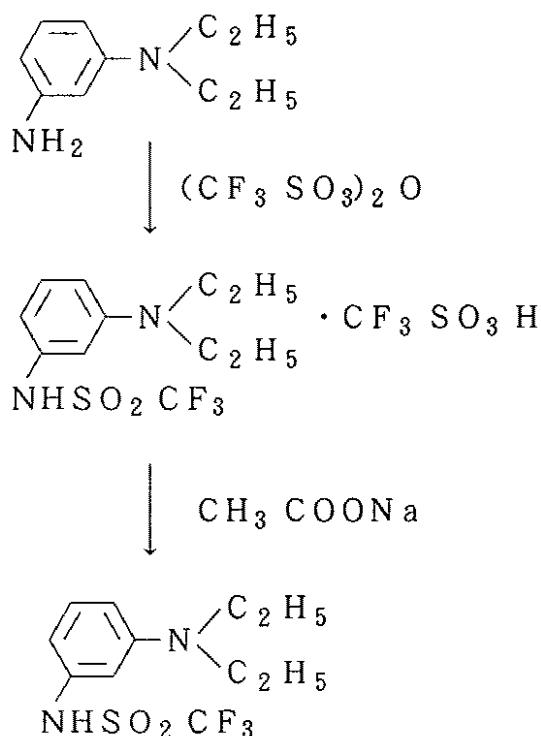
10

トリフルオロメタンスルホン酸塩は、メタノール、エタノール、N, N - ジメチルホルムアミドなどの適当な溶媒中で酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリを作用させることにより、目的とする遊離のスルホンアミド化合物が得られる。

次工程のジアゾ化カップリングには、トリフルオロメタンスルホン酸塩をそのまま使用してもさしつかえない。

【 0 0 1 6 】

【 化 1 0 】



20

30

【 0 0 1 7 】

40

なお、(9) 式の化合物は公知の種々の方法により製造することができる。例えば X が水素原子であり、 R^1 及び R^2 がそれぞれ置換されていてもよいアルキル基である化合物は、市場で容易に入手し得る 3 - アミノアセトアニリドをアルキル化したのち加水分解することにより、容易に製造することができる。また、X と R^1 とが環を形成している化合物、例えば表 - 1 の No. 9 に対応する化合物は、テトラヒドロキノリンを臭化 n - ブチルなどのアルキル化剤を用いてアルキル化し、次いでニトロ化及び還元することにより製造できる。

【 0 0 1 8 】

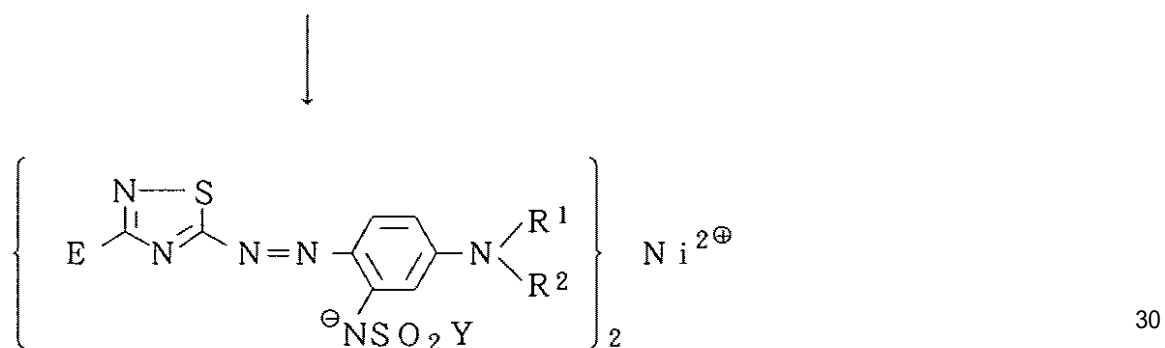
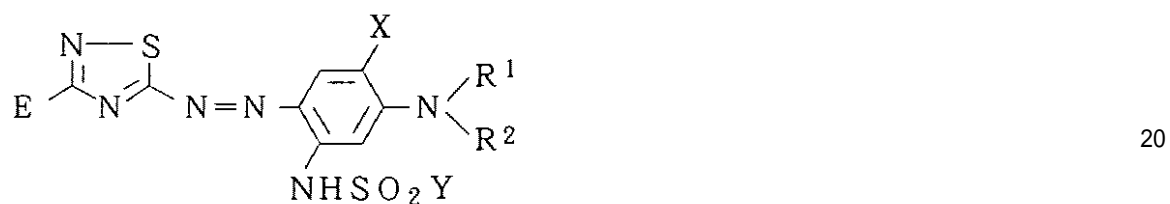
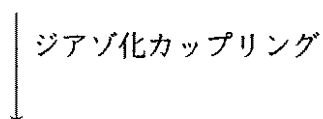
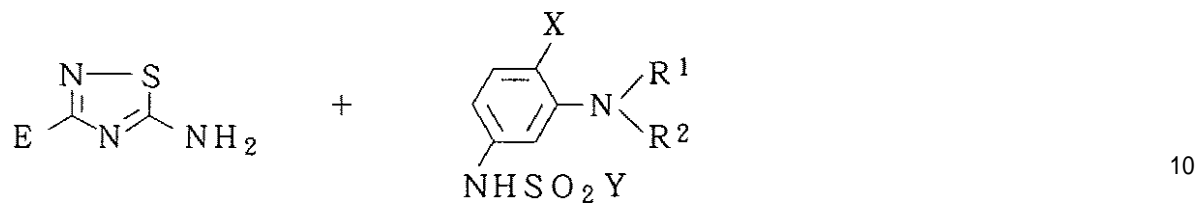
本発明に係るスルホンアミド化合物は、アゾ色素を製造する際のカップリング成分として用いられる。ここに得られるアゾ色素は、光学記録媒体用をはじめ液晶用、感熱転写用、

50

繊維用、プラスチック着色用など種々の用途に用い得る。例えば下記の反応により、得られる含ニッケルアゾ色素は、光学記録媒体のレーザー光吸収用色素として有用である。なお、式中、Eは炭素数1～3のアルキル基を示す。

【0019】

【化11】



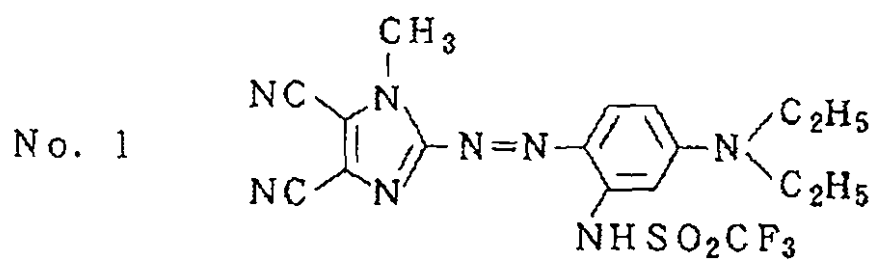
【0020】

本発明に係るアゾ基を有するスルホンアミド化合物のいくつかを下記の表-2に例示する。

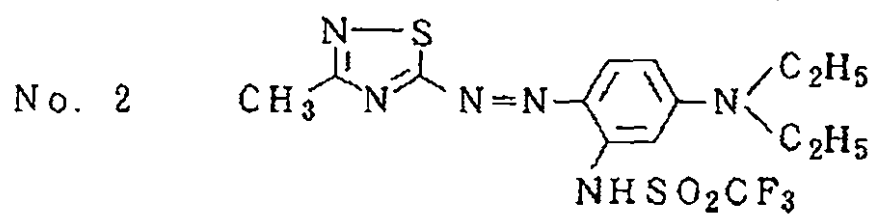
【0021】

【表4】

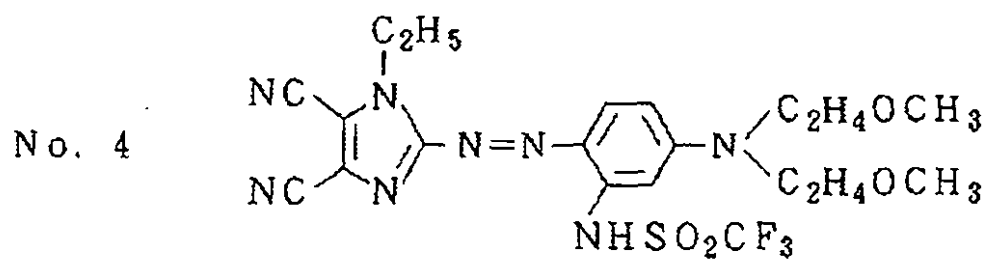
表 - 2



10



20

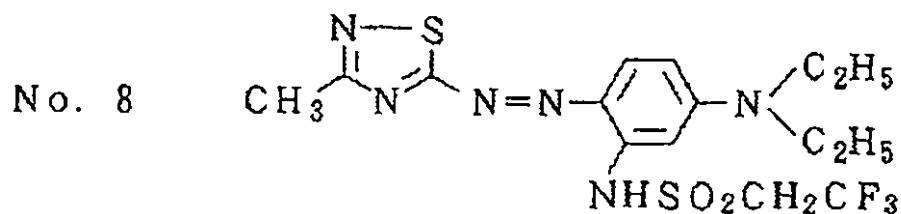


【 0 0 2 2 】

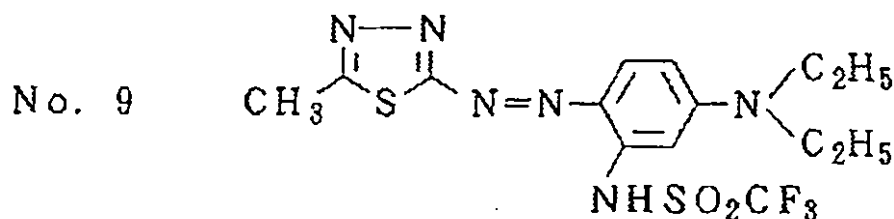
【 表 5 】

30

表 - 2 (つづき)



10



20

【0025】

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

純度93%の3-N,N-ジエチルアミノアニリン8.8g(0.05モル)を20mlのトルエンに溶解させた。窒素気流下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物20gを攪拌しながら20℃以下に保ち、これに上記のトルエン溶液を約30分かけて滴下した。引き続き0～5℃で1時間攪拌したのち1夜放置した。氷水200ml中にこの反応液を注ぎ、水層をデカンテーションで除いた。白色沈殿の生成しているトルエン層にn-ヘキサン50mlを加え、淡褐色結晶を得た。このものを濾取し、水洗及び乾燥して、表-1のNo. 1の化合物である3-N,N-ジエチルアミノ-トリフルオロメタンスルホンアニリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩15.21gを得た。

30

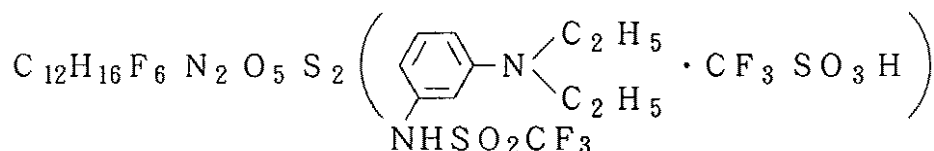
元素分析結果は、表-3の通りであり、

【0026】

【表8】

表 - 3

	C	H	N
計算値	32.3%	3.6%	6.3% (C ₁₂ H ₁₆ F ₆ N ₂ O ₅ S ₂ として)
分析値	32.0%	3.5%	6.2%



10

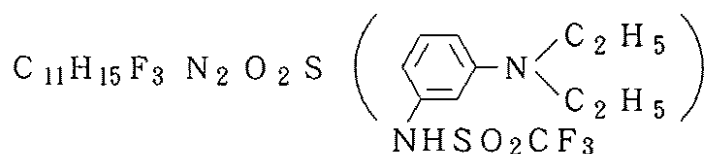
【0027】

の計算値と合致した。また、このもののマスペクトルは、M⁺ 296でありトリフルオロメタンスルホン酸が外れた形で検出された。このもののIRスペクトルを図1に示す。次に、上記の方法により得られた3-N, N-ジエチルアミノ-トリフルオロメタンスルホンアニリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩5gを20~25℃でメタノール10ml中に溶解させた。このものに、酢酸ナトリウム5gを加え20~25℃で1時間かきまぜたのち水20mlを加え、トルエン50mlで抽出した。得られた抽出液を水100mlで3回洗浄したのち、硫酸ナトリウムを加え乾燥した。“ワコーゲルC-200”(和光純薬社製シリカゲル)を充填したカラムを用いてカラムクロマト精製を行い、主留分からトルエンを減圧留去することにより、表-1No.1の化合物である3-N, N-ジメチルアミノ-トリフルオロメチルスルホンアニリドの灰白色結晶1.82gを得た。このものの元素分析結果は表-4の通りであり、

20

【0028】

【化12】



30

【0029】

の計算値と合致した。

【0030】

【表9】

表 - 4

	C	H	N
計算値	44.6	5.1	9.5 (C ₁₁ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₂ Sとして)
分析値	44.7	5.0	9.4

40

【0031】

このもののIRスペクトルを図2に示す。

実施例2

N-メチルピロリドン中、炭酸カリウムの存在下に、3-アミノアセトアニリドとn-ブチルブロミドとを反応させて3-N, N-ジ-n-ブチルアミノ-アセトアニリドを合成した。これを10(容量)%の硫酸水溶液中に加えて溶解させ、還流下に4時間攪拌した

50

。次いで水酸化ナトリウムで中和し、トルエンで抽出することにより、3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノアニリンを得た。

【 0 0 3 2 】

このアニリン化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、表 - 1 の No . 2 の化合物である 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノ - トリフルオロメタンスルホンアニリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩を得た。このもののマスペクトルを測定するとトリフルオロメタンスルホン酸が外れた形の $M^+ 352$ が検出された。このものの IR スペクトルを図 3 に示す。

【 0 0 3 3 】

実施例 3

実施例 1 において、N , N - ジエチルアミノアニリンの代りに 3 - N , N - ジエチルアミノ - 4 - メトキシアニリンを用いた以外は実施例 1 と同様にして、表 - 1 の No . 8 の化合物である 3 - N , N - ジエチルアミノ - 4 - メトキシ - トリフルオロメタンスルホンアニリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩を得た。このもののマスペクトルを測定するとトリフルオロメタンスルホン酸の外れた形の $M^+ 326$ が検出された。

IR スペクトルを図 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

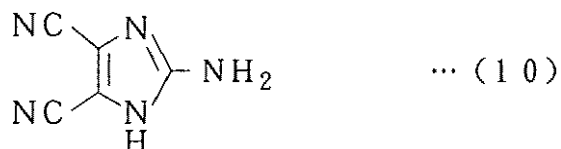
実施例 4

室温のジクロロメタン 100 ml に、3 - N , N - ジエチルアミノアニリン 4 . 08 g (0 . 025 モル) とトリエチルアミン 6 . 29 g (0 . 062 モル) を溶解した。これに 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルスルホニルクロライド 5 . 0 g (0 . 027 モル) をジクロロメタン 30 ml に溶解したものを滴下した。室温で 30 分間攪拌したのち 50 ml の水を添加し、更に 30 分間攪拌した。反応液をジクロロメタンで抽出し、抽出液から表 - 1 の No . 5 の化合物である 3 - N , N - ジエチルアミノ (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) スルホンアニリドを得た。このものの分子量は、マスペクトルにより、3 - N , N - ジエチルアミノ - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) スルホンアニリドであることを確認した。

参考例 1

【 0 0 3 5 】

【 化 1 3 】

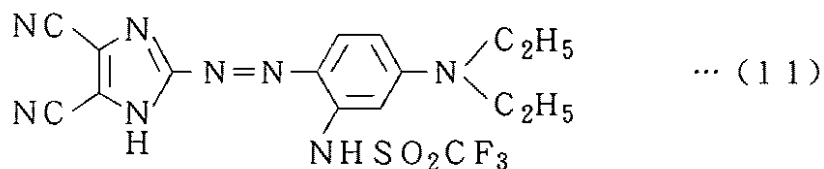


【 0 0 3 6 】

上記構造式 (1 0) で示される 2 - アミノ - 4 , 5 - ジシアノイミダゾール 2 . 00 g を水 60 ml 、 35 % 塩酸 10 ml に溶解し、0 ~ 5 で亜硫酸ナトリウム 1 . 14 g の水溶液 4 . 5 ml を滴下し、ジアゾ化した。得られたジアゾ液をメタノール 65 ml に 3 - N , N - ジエチルアミノトリフルオロメタンスルホンアニリド・トリフルオロメタンスルホン酸塩 5 . 33 g 、尿素 0 . 6 g 、酢酸ナトリウム 6 . 0 g を溶解させた溶液に 0 ~ 5 で滴下し、3 時間攪拌後、一晩放置した。析出した結晶を濾別し、乾燥して下記構造式 (1 1) で示される赤色結晶 5 . 23 g を得た。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 4 】



【0038】

この化合物のメタノール溶液中での吸収 λ_{\max} は、487 nmであった。吸収スペクトルを図5に示す。

10

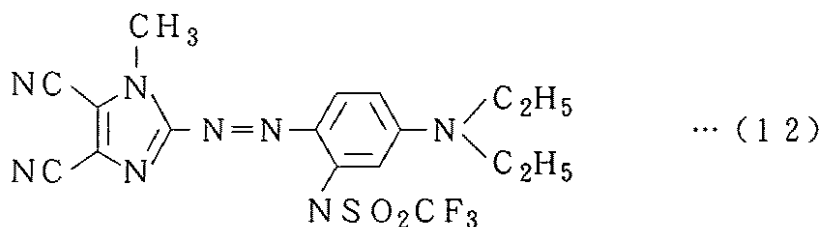
実施例5

参考例1の処方で合成した構造式(11)で示される本発明の化合物6.6gをメタノール150mlに溶解させ、20℃でかきまぜながら硫酸ジメチル2.0gを2分間で滴下した。このとき発熱のため反応温度は24℃まで上昇した。24～25℃で1hr攪拌した後、炭酸カリウム2.2gを加え、24～25℃で5時間攪拌した。生成した結晶を濾別乾燥することにより下記構造式(12)で示される赤色結晶2.56gを得た。この化合物のメタノール溶液中での λ_{\max} は、513.5 nmであった。吸収スペクトルを図6に示す。

【0039】

【化15】

20



【0040】

実施例6

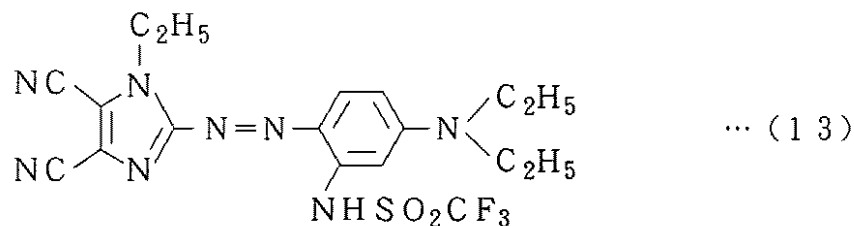
30

参考例1の処方で合成した構造式(11)で示される本発明の化合物4.4gをN,N-ジメチルホルムアミド(以降DMFと略す)35mlに溶解させ、炭酸カリウム1.38gを加える。15～25℃で攪拌しながらヨウ化エチル1.87gを10分間で滴下した。このものを60～63℃に加熱し3時間反応させ、10～15℃まで冷却後脱塩水25mlを約15分間で滴下した。一晩放置した後、結晶を濾別水洗した。得られた結晶をメタノール100ml中に分散させ15～25℃で1時間かきまぜた後、結晶を濾別、メタノールで洗浄、乾燥することにより下記構造式(13)で示される赤色の化合物2.87gを得た。

【0041】

【化16】

40



【0042】

この化合物のDMF-メタノール(5:95)混合溶液中の λ_{\max} は、517.5 nmであった。吸収スペクトルを図7に示す。

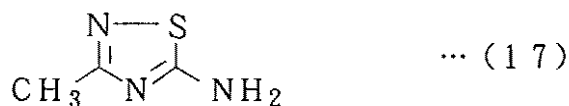
50

【 0 0 4 4 】

実施例 7

【 0 0 4 5 】

【 化 1 8 】



【 0 0 4 6 】

10

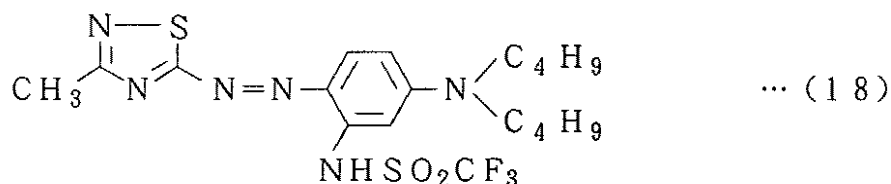
上記構造式 (1 7) で示される 2 - アミノ - 5 - メチル - 1 , 2 , 4 - チアジアゾール 1 . 1 5 g を酢酸 1 0 m l 、プロピオン酸 5 m l に溶解させ、攪拌しながら 0 ~ 5 で硫酸 1 m l を滴下し、さらに 0 ~ 5 で 4 3 % ニトロシル硫酸 3 . 5 5 g を滴下してジアゾ化した。

得られたジアゾ液をメタノール 3 0 m l に 3 - N , N - ジブチルアミノトリフルオロメタンスルホンアニリド、トリフルオロメタンスルホン酸塩 5 . 0 g 、尿素 0 . 4 g 、酢酸ナトリウム 4 . 0 g を溶解させた溶液中に 0 ~ 5 で滴下し 3 時間攪拌後、一晩放置した。析出した結晶を濾別、乾燥して下記構造式 (1 8) で示される赤褐色の化合物 1 . 6 g を得た。

【 0 0 4 7 】

20

【 化 1 9 】



【 0 0 4 8 】

メタノール溶液中の max は 5 2 3 n m であった。吸収スペクトルを図 8 に示す。

【 図面の簡単な説明 】

30

【 図 1 】 実施例 1 で得られた 3 - N , N - ジエチルアミノ - トリフルオロメタンスルホンアニリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩の IR スペクトルである。

【 図 2 】 実施例 1 で得られた 3 - N , N - ジエチルアミノトリフルオロメタンスルホンアニリドの IR スペクトルである。

【 図 3 】 実施例 2 で得られた 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノ - トリフルオロメタンスルホンアニリドの IR スペクトルである。

【 図 4 】 実施例 3 で得られた 3 - N , N - ジエチルアミノ - 4 - メトキシ - トリフルオロメタンスルホンアニリドの IR スペクトルである。

【 図 5 】 参考例 1 で得られた物質の、メタノール溶液中での吸収スペクトルである。

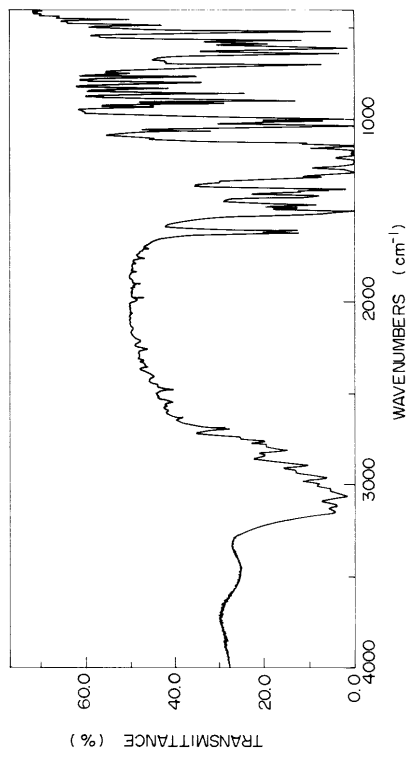
【 図 6 】 実施例 5 で得られた物質の、メタノール溶液中での吸収スペクトルである。

40

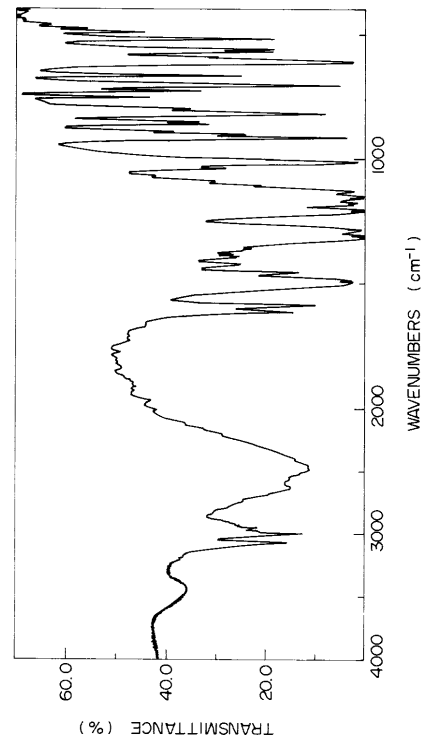
【 図 7 】 実施例 6 で得られた物質の、DMF - メタノール (5 : 9 5) で溶液中での吸収スペクトルである。

【 図 8 】 実施例 7 で得られた物質の、メタノール溶液中での吸収スペクトルである。

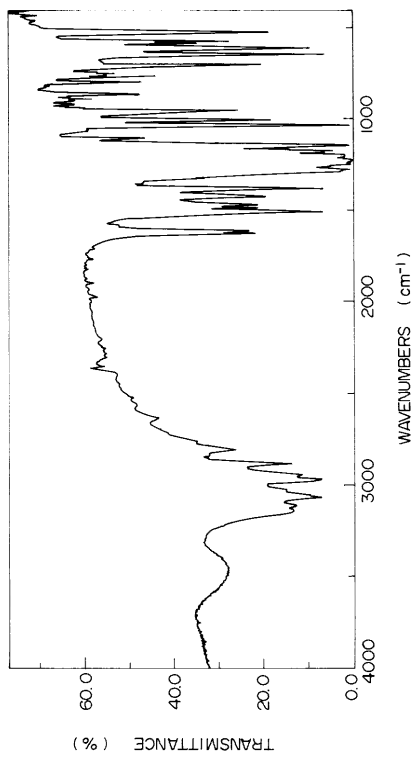
【 図 1 】



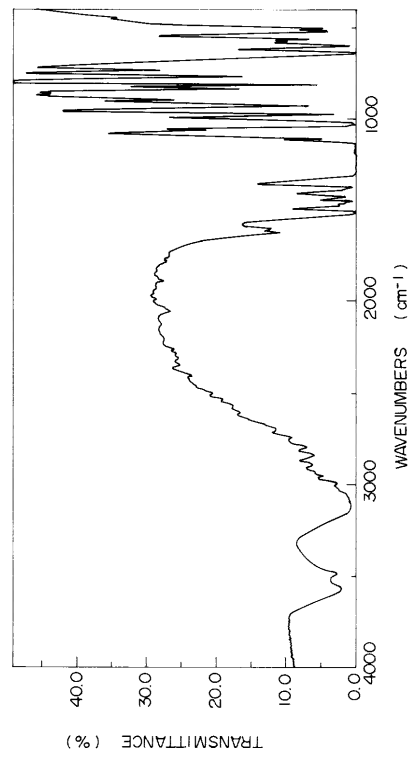
【 図 2 】



【 図 3 】

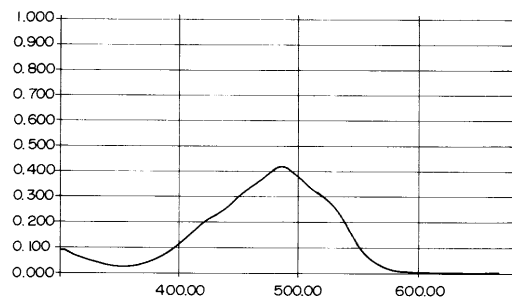


【 図 4 】



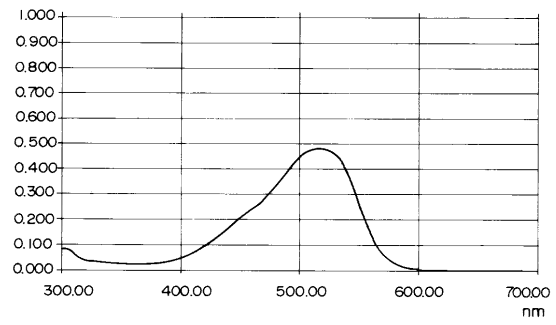
【 図 5 】

487.00 nm Abs 0.4163 Abs



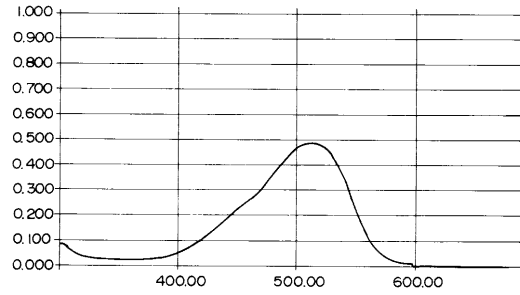
【 図 7 】

517.50 nm Abs 0.4800 Abs

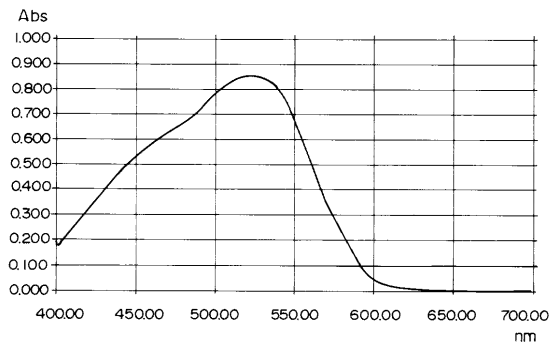


【 図 6 】

513.50 nm Abs 0.4826 Abs



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

C 0 7 D 261/14	(2006.01)	C 0 7 D 261/14	
C 0 7 D 277/20	(2006.01)	C 0 7 D 277/58	
C 0 7 D 277/58	(2006.01)	C 0 7 D 277/82	
C 0 7 D 277/82	(2006.01)	C 0 7 D 295/12	Z
C 0 7 D 295/12	(2006.01)	C 0 7 D 333/36	
C 0 7 D 333/36	(2006.01)	G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/244	(2006.01)	C 0 9 B 29/00	
C 0 9 B 29/00	(2006.01)		

審査官 洲野 留香

(56)参考文献 特開昭53-130652(JP, A)
 特開平08-231866(JP, A)
 国際公開第91/018950(WO, A1)
 特開平04-361088(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D207/00-335/00

C07C311/09

C09B 29/00

G11B 7/24