

(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.C1.

F 1

| | | |
|--------------------|------------------|-----------------|
| C07D 285/08 | (2006.01) | C07D 285/08 |
| C07C 311/09 | (2006.01) | C07C 311/09 |
| C07D 213/76 | (2006.01) | C07D 213/76 |
| C07D 215/38 | (2006.01) | C07D 215/38 |
| C07D 249/14 | (2006.01) | C07D 249/14 502 |

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 晓司 |
| (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

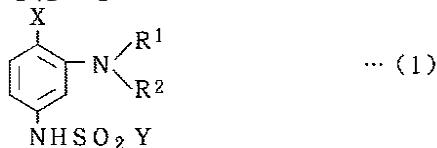
(54) 【発明の名称】スルホンアミド化合物及びアゾ化合物

(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】

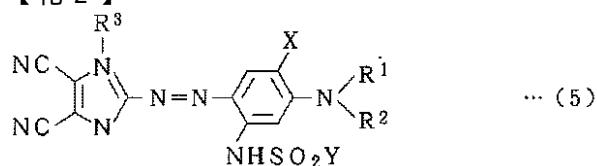
Xが水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はメトキシエトキシ基であり、R¹及びR²が、それぞれ独立して、炭素数1ないし6のアルキル基であることを特徴とする請求項1又は2記載のスルホンアミド化合物。

【請求項4】

10

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】

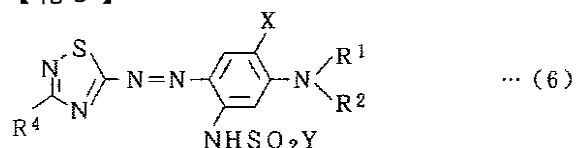


[式中、R³は、炭素数1～6の分岐してもよいアルキル基を示し、X、Y、R¹、R²は、式(1)に於けると同一である。]

【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、R⁴は炭素数1～6のアルキル基を示し、X、Y、R¹、R²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いて、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。

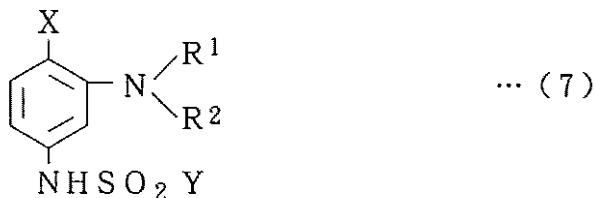
【0003】

【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

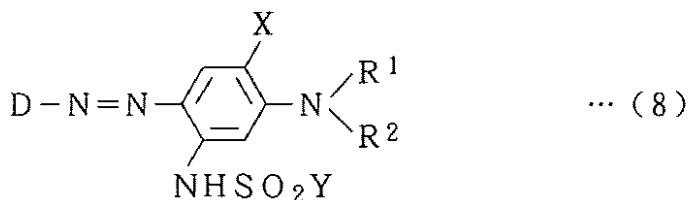
シ基、又はハロゲン原子を示す。Yは少くとも2個のフッ素原子を有するアルキル基を示す。R¹及びR²は、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基を示すか、又はR¹はXと結合して環を形成していてもよい。

【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。

【0007】

【化8】



10

20

【0008】

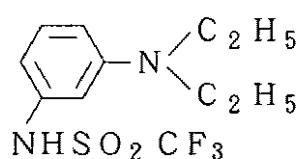
(8)式において、X、Y、R¹、R²は式(7)に於けると同一である。Dとしてはイミダゾール環、チアジアゾール環などの複素環があげられる。複素環としては、Dyes and D pigments 3 (1982) p 81～121に記載のある各種の化合物が好ましく用いられる。本発明に係るスルホンアミド化合物のいくつかを下記の表-1に例示する。

【0009】

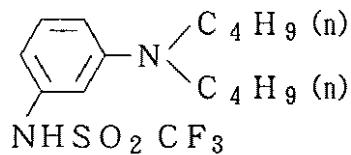
【表1】

表 - 1

N o. 1

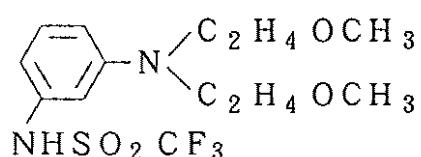


N o. 2



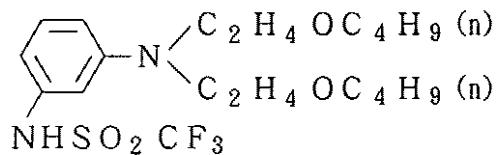
10

N o. 3



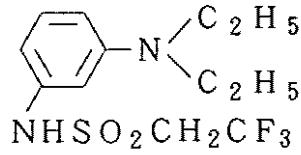
20

N o. 4

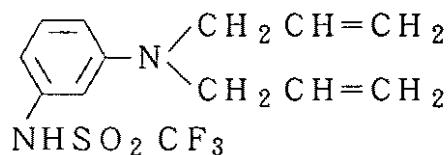


30

N o. 5



N o. 6



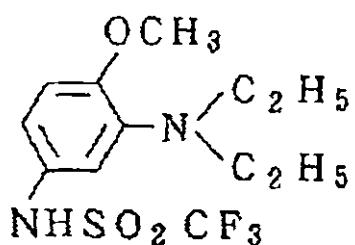
40

【0010】

【表2】

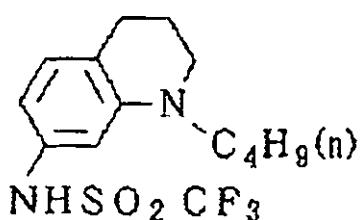
表 - I (つづき)

No. 8



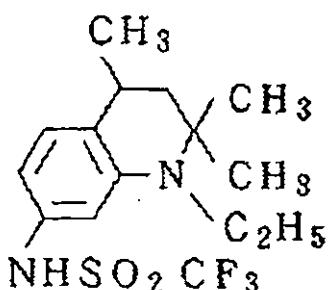
10

No. 9



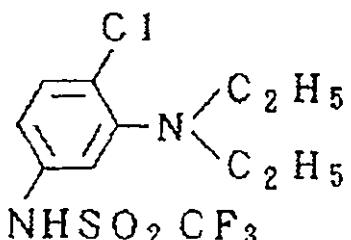
20

No. 10



30

No. 11

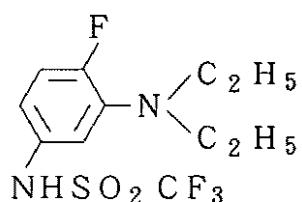


【0011】

【表3】

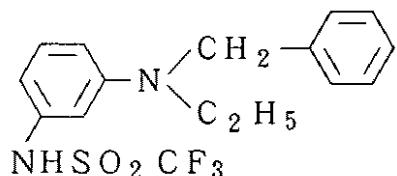
表 - 1 (つづき)

No. 12

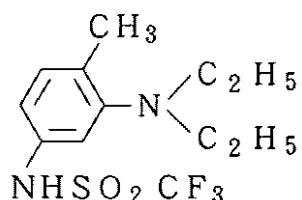


10

No. 13

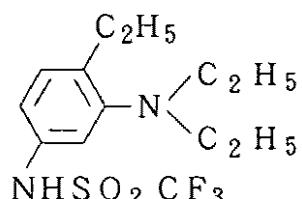


No. 14



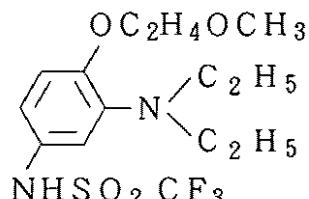
20

No. 15



30

No. 16



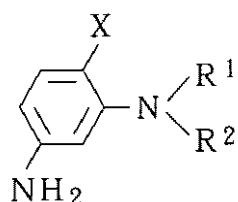
【0012】

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

【0013】

【化9】



… (9)

50

【0014】

(式中、X、R¹ 及び R² は(7)式と同じ意義を有する。)

この反応は、一般に -20 ~ 80 度行うが、好ましくは 20 以下、特に 0 以下で反応を開始し、20 ~ 30 度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。

【0015】

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。

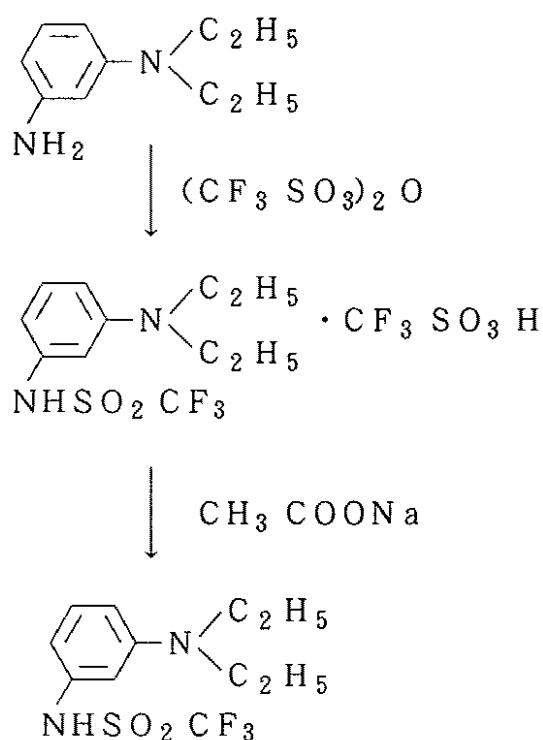
10

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。

【0016】

【化10】



【0017】

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、R¹ 及び R² 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 R¹ 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。

【0018】

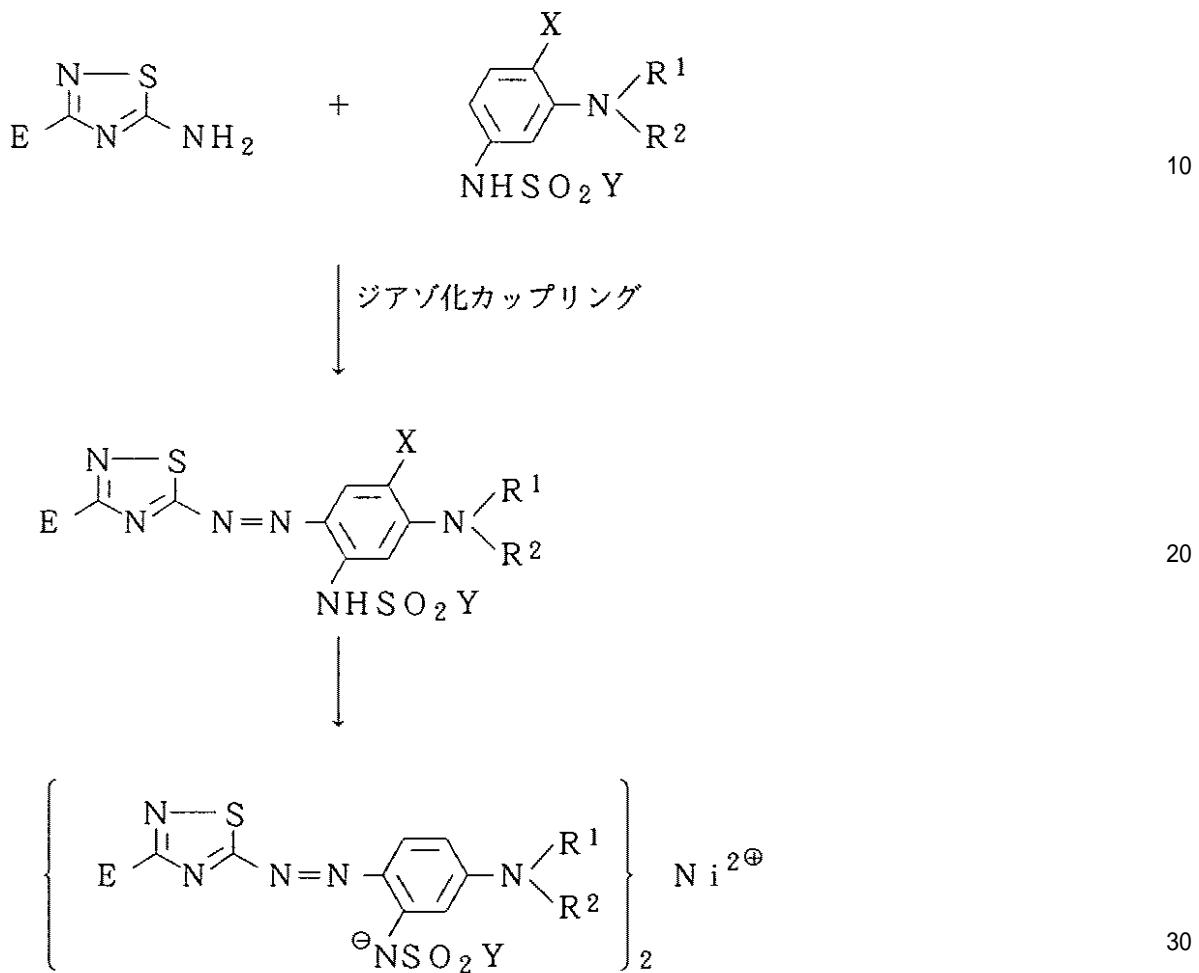
本発明に係るスルホンアミド化合物は、アゾ色素を製造する際のカップリング成分として用いられる。ここに得られるアゾ色素は、光学記録媒体用をはじめ液晶用、感熱転写用、

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】



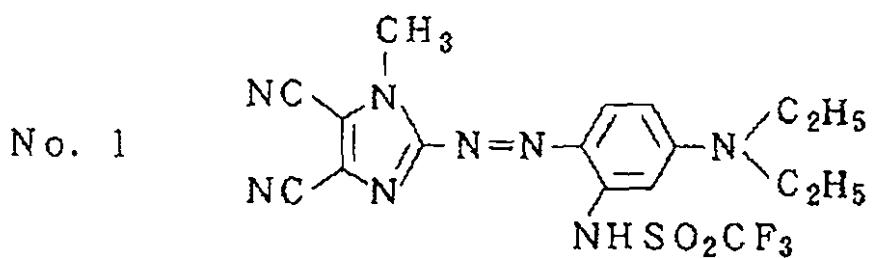
【0020】

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。

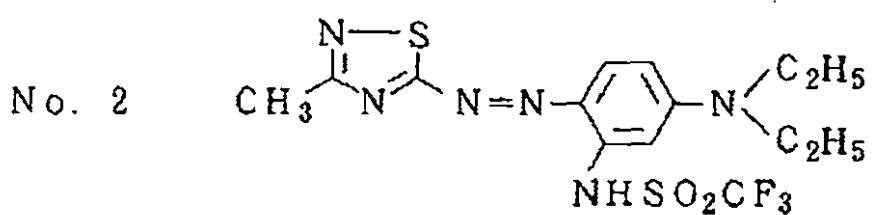
【0021】

【表4】

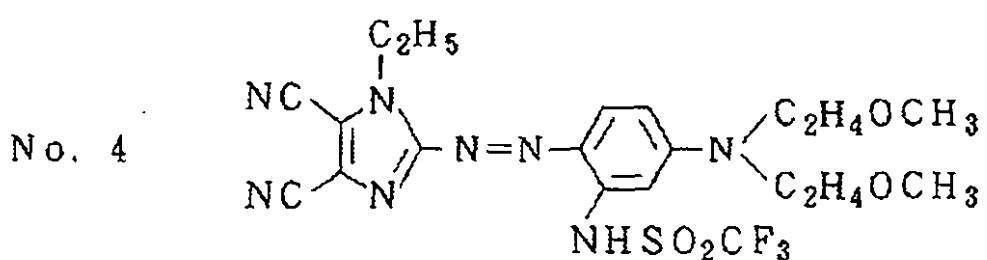
表一 2



10



20

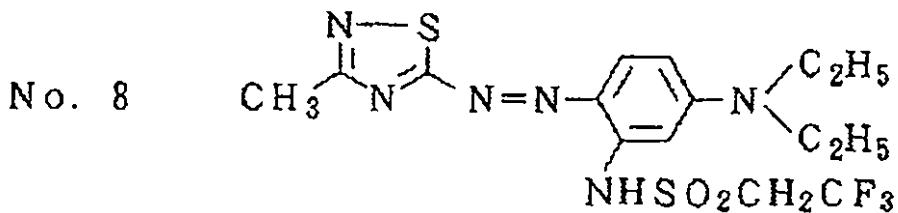


【 0 0 2 2 】

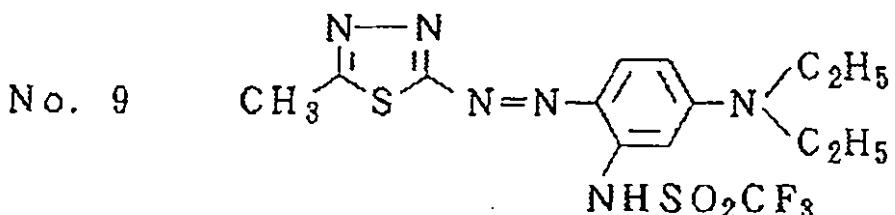
【表 5】

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 . 8 g (0 . 05 モル) を 20 ml 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 20 g 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 200 ml 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 50 ml 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ニアリドのトリフルオロメタンスルホン酸塩 15 . 21 g を得た。

元素分析結果は、表 - 3 の通りであり、

【0026】

【表 8】

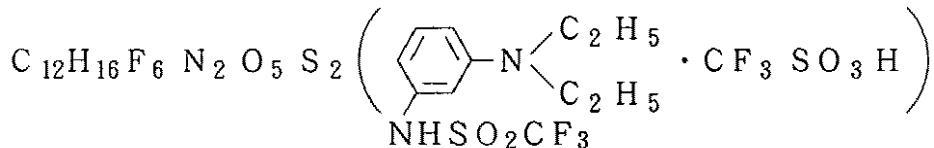
30

表 - 3

| C | H | N |
|---|---|---|
|---|---|---|

計算値 32.3% 3.6% 6.3% ($C_{12}H_{16}F_6N_2O_5S_2$ として)

分析値 32.0% 3.5% 6.2%



10

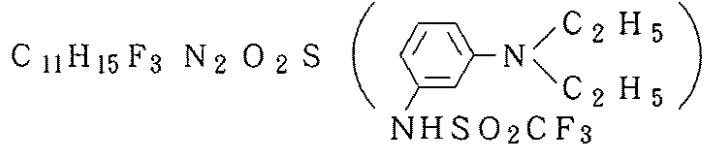
【0027】

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度でメタノール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度で1時間かきませたのち水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-1 No.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、

【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 ($C_{11}H_{15}F_3N_2O_2S$ として)

分析値 44.7 5.0 9.4

【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

40

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。

【0032】

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。

【0033】

実施例3

10

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。

【0034】

実施例4

室温のジクロロメタン100mlに、3-N,N-ジエチルアミノアニリン4.08g(0.025モル)とトリエチルアミン6.29g(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5.0g(0.027モル)をジクロロメタン30mlに溶解したものを滴下した。室温で30分間攪拌したのち50ml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。

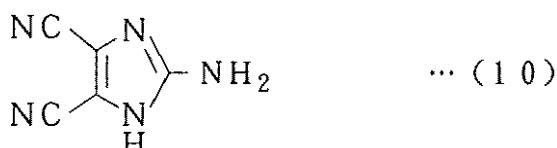
20

参考例1

【0035】

【化13】

30



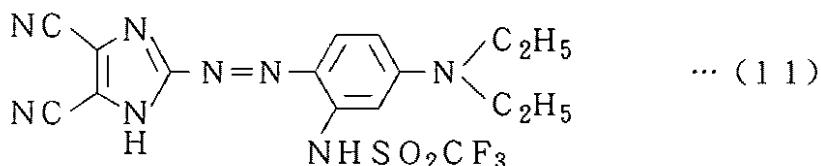
【0036】

上記構造式(10)で示される2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール2.00gを水60ml、35%塩酸10mlに溶解し、0~5で亜硫酸ナトリウム1.14gの水溶液4.5mlを滴下し、ジアゾ化した。得られたジアゾ液をメタノール65ml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5.33g、尿素0.6g、酢酸ナトリウム6.0g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(11)で示される赤色結晶5.23gを得た。

40

【0037】

【化14】



【0038】

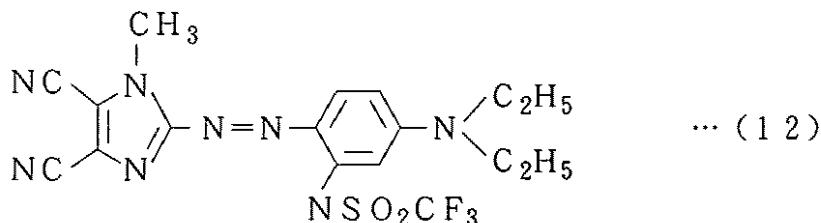
この化合物のメタノール溶液中の吸収 \max は、487 nm であった。吸収スペクトルを図 5 に示す。

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 6.6 g をメタノール 150 ml に溶解させ、20℃ でかきませながら硫酸ジメチル 2.0 g 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 1 hr 搅拌した後、炭酸カリウム 2.2 g を加え、24~25℃ で 5 時間搅拌した。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 2.56 g を得た。この化合物のメタノール溶液中の \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】



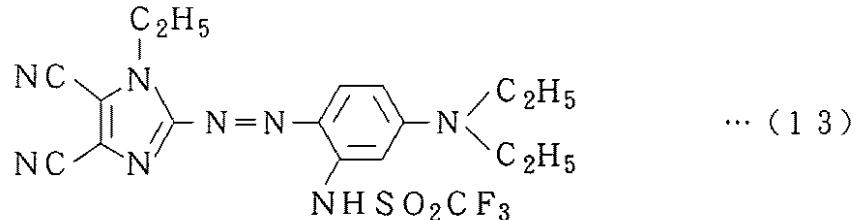
【0040】

実施例 6

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 4.4 g を N,N-ジメチルホルムアミド（以降 DMF と略す）35 ml に溶解させ、炭酸カリウム 1.38 g を加える。15~25℃ で搅拌しながらヨウ化エチル 1.87 g 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 25 ml 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 100 ml 中に分散させ 15~25℃ で 1 時間かきませた後、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 2.87 g を得た。

【0041】

【化 16】



【0042】

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

10

20

30

40

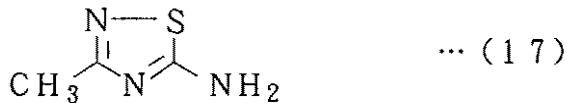
50

【0044】

実施例7

【0045】

【化18】



【0046】

10

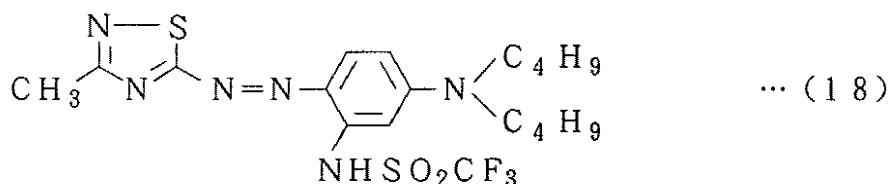
上記構造式(17)で示される2-アミノ-5-メチル-1,2,4-チアジアゾール1.15gを酢酸10ml、プロピオン酸5mlに溶解させ、攪拌しながら0~5で硫酸1mlを滴下し、さらに0~5で43%ニトロシル硫酸3.55gを滴下してジアゾ化した。

得られたジアゾ液をメタノール30mlに3-N,N-ジブチルアミノトリフルオロメタンスルホニアリド、トリフルオロメタンスルホン酸塩5.0g、尿素0.4g、酢酸ナトリウム4.0g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(18)で示される赤褐色の化合物1.6gを得た。

【0047】

20

【化19】



【0048】

メタノール溶液中の λ_{\max} は 523 nm 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ニア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ニアリドの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ニアリドの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ニアリドの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。

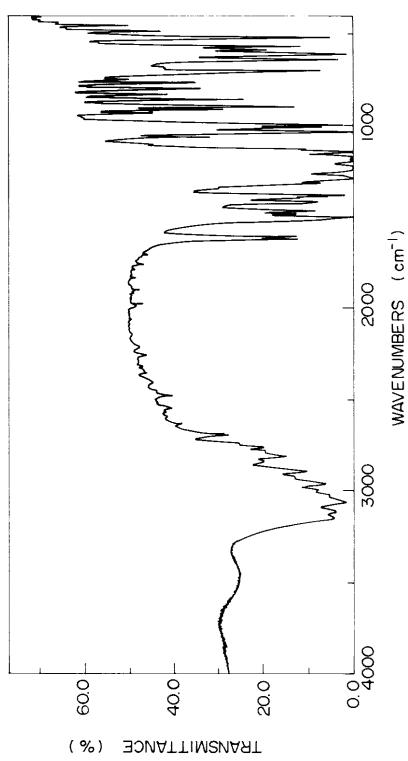
【図6】実施例5で得られた物質の、メタノール溶液中での吸収スペクトルである。

40

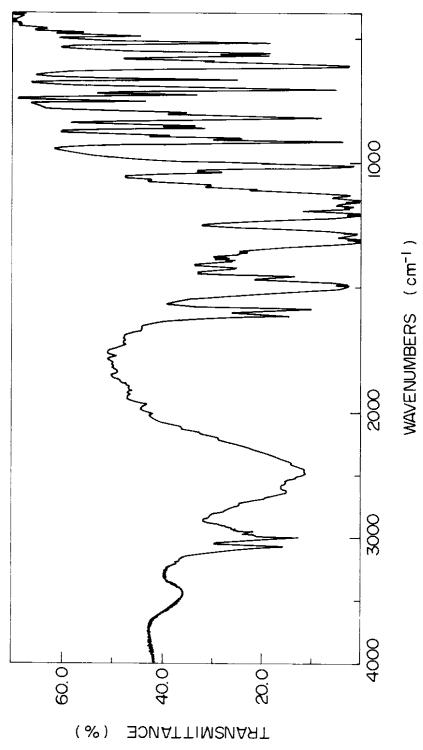
【図7】実施例6で得られた物質の、DMF-メタノール(5:95)で溶液中での吸収スペクトルである。

【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。

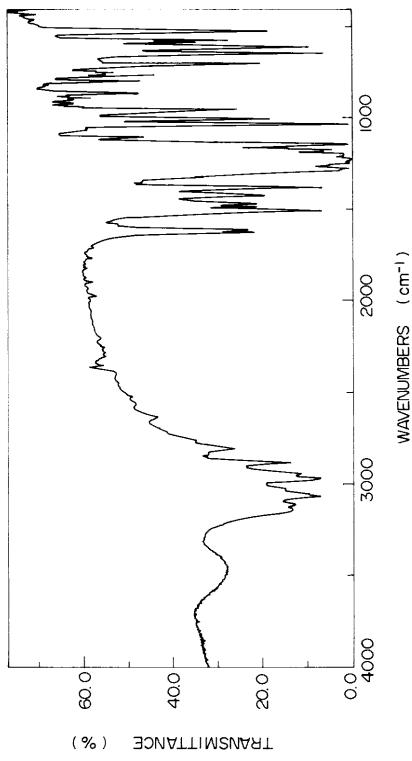
【図1】



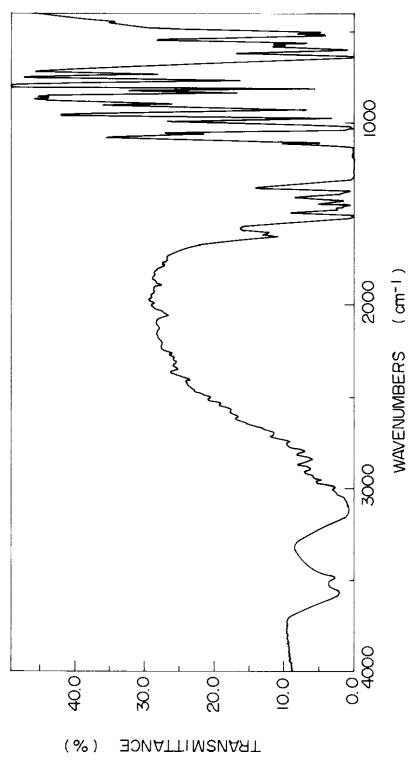
【図2】



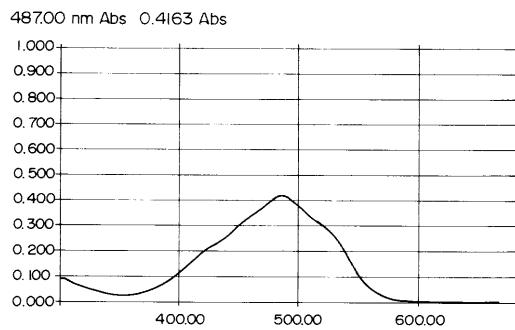
【図3】



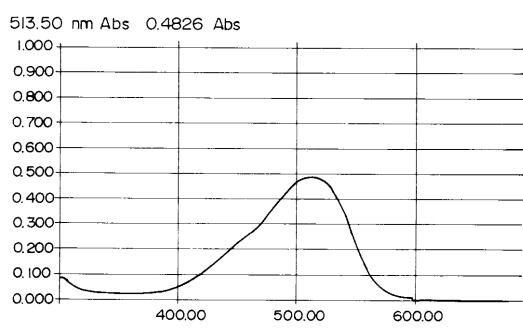
【図4】



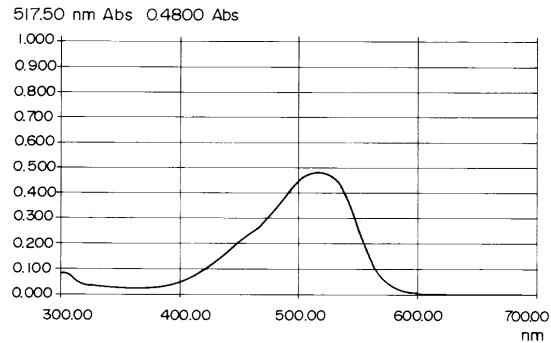
【図5】



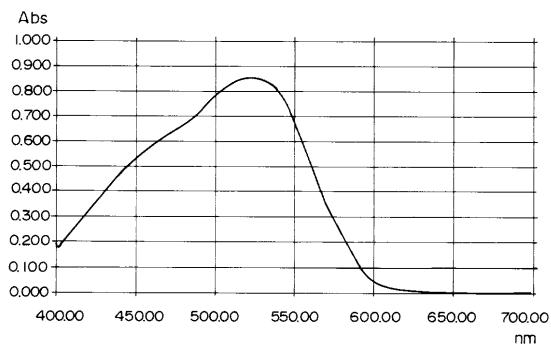
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I |
|-------------------------------|----------------|
| C 07D 261/14 (2006.01) | C 07D 261/14 |
| C 07D 277/20 (2006.01) | C 07D 277/58 |
| C 07D 277/58 (2006.01) | C 07D 277/82 |
| C 07D 277/82 (2006.01) | C 07D 295/12 Z |
| C 07D 295/12 (2006.01) | C 07D 333/36 |
| C 07D 333/36 (2006.01) | G 11B 7/24 516 |
| G 11B 7/244 (2006.01) | C 09B 29/00 |
| C 09B 29/00 (2006.01) | |

審査官 渕野 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