

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5148188号  
(P5148188)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 239/62 (2006. 01)

C O 9 B 23/00 (2006. 01)

C O 9 B 69/04 (2006. 01)

C O 7 D 239/62 C S P

C O 9 B 23/00 L

C O 9 B 69/04

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-188727 (P2007-188727)	(73) 特許権者	000179904
(22) 出願日	平成19年7月19日 (2007. 7. 19)		山本化成株式会社
(65) 公開番号	特開2009-23949 (P2009-23949A)		大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地
(43) 公開日	平成21年2月5日 (2009. 2. 5)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成22年7月15日 (2010. 7. 15)		弁理士 速水 進治
		(74) 代理人	100127074
			弁理士 佐藤 浩司
		(72) 発明者	木下 智之
			大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山
			本化成株式会社内
		(72) 発明者	高坂 明宏
			大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地 山
			本化成株式会社内

最終頁に続く

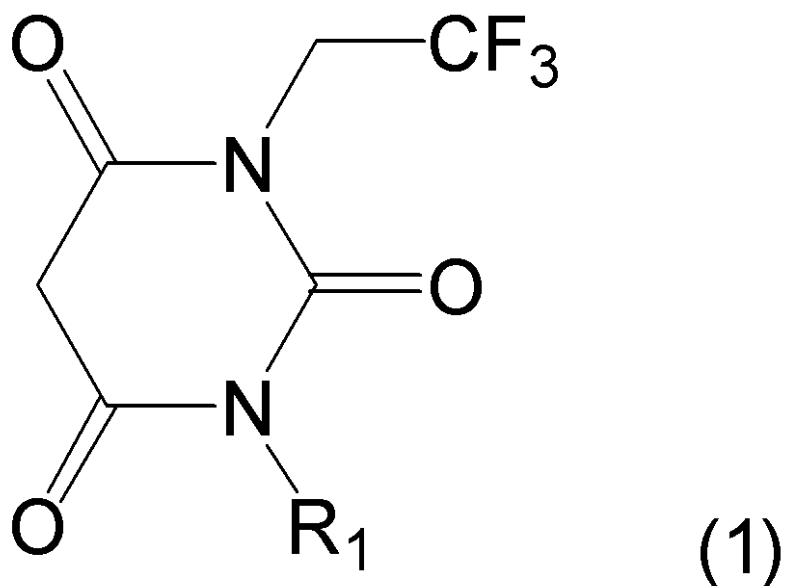
(54) 【発明の名称】 バルピツール酸化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるバルピツール酸化合物。

【化 1】



10

(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

20

【請求項 2】

$R_1$ が水素原子、置換又は無置換の総炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換又は無置換の総炭素数 6 ~ 12 のフェニル基である請求項 1 記載のバルビツール酸化合物。

【請求項 3】

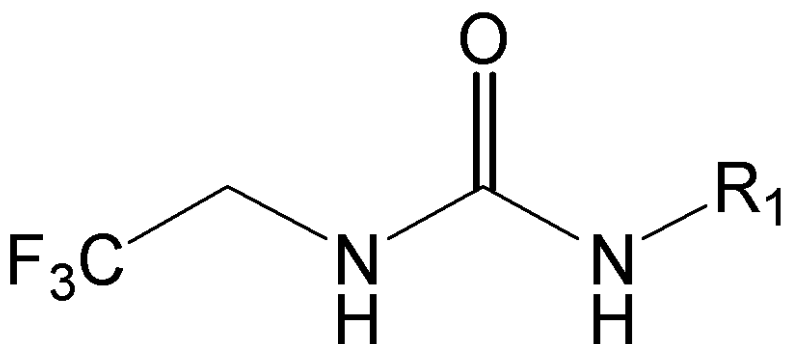
$R_1$ が水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のフルオロ置換アルキル基である請求項 2 記載のバルビツール酸化合物。

【請求項 4】

下記一般式(2)の化合物：

【化 2】

30



40

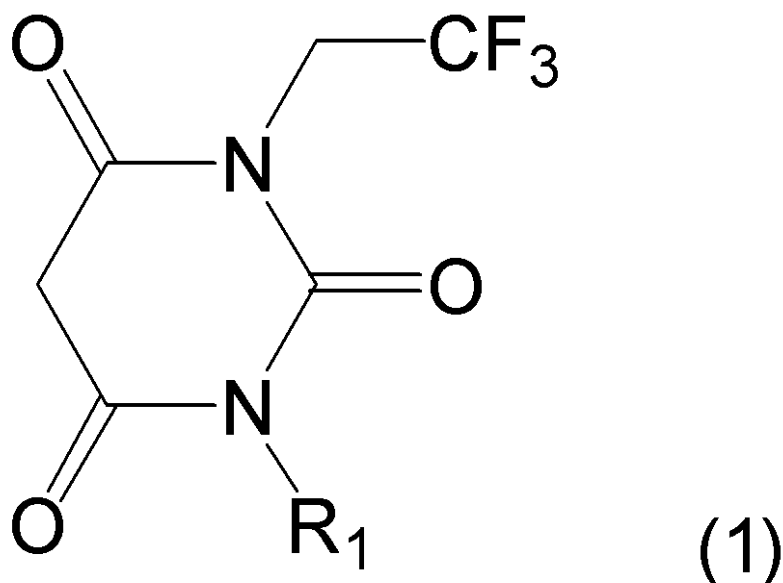
(2)

(式(2)中、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)と、

50

マロン酸またはマロン酸ジエチルとを反応させて、下記一般式(1)の化合物を得る、請求項1～3のいずれか一項に記載のバルピツール酸化合物の製造方法：

【化3】



(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医薬、農薬、各種工業薬品の間体として有用であり、特に染料、顔料の間体として有用である、新規なバルピツール酸化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

バルピツール酸化合物を原料としたオキソノール化合物は、追記型光情報記録媒体(光ディスク)の記録層用色素にも使用されている。光ディスクの製造工程において、記録層用色素を2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール(以後、TFPと略す)に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコートすることにより記録層を形成する工程がある。このため、TFPに対する十分な溶解性を有する、記録層用色素が要望されている。

【0003】

ジメチルバルピツール酸を原料として用いたバルピツール酸系色素の例が特許文献1及び2において開示されており、バルピツール酸オキソノール化合物について特許文献3及び4に開示されている。特許文献5においてハロゲン化アルキル基を有するバルピツール酸についての記載があるが、トリフルオロエチル基が導入されたバルピツール酸の具体例はない。

【特許文献1】特開平10-309872

【特許文献2】特開2002-46354

【特許文献3】特開平4-352151

【特許文献4】特開平7-102179

【特許文献5】国際公開第03/037262号パンフレット

【特許文献6】特開2002-102179

【特許文献7】特開平11-279157

【特許文献8】特開2002-265456

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、医薬、農薬、各種工業薬品の間mediateとして有用であり、特に染料、顔料の間mediateとして有用である、新規なバルビツール酸化合物に関するものである。特にTFPに対する溶解性に優れるオキソノール系色素の間mediateである、新規なバルビツール酸化合物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

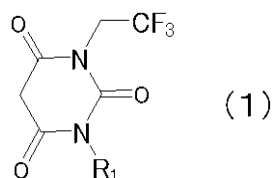
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、本発明に至った。

即ち、本発明は、下記一般式(1)

10

## 【 0 0 0 6 】

## 【化1】



## 【 0 0 0 7 】

20

(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

で表されるバルビツール酸化合物である。さらに、 $R_1$ が水素原子、置換又は無置換の総炭素数1～12のアルキル基、置換又は無置換の総炭素数6～12のフェニル基であるものが好ましく、特に $R_1$ が水素原子又は炭素数1～6のフルオロ置換アルキル基であるものが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、医薬、農薬、各種工業薬品の間mediateとして有用であり、特に染料、顔料の間mediateとして有用である、新規なバルビツール酸化合物が得られる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

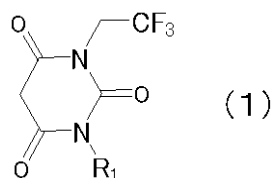
## 【 0 0 0 9 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のバルビツール酸化合物は、下記一般式(1)で表される。

## 【 0 0 1 0 】

## 【化2】



40

## 【 0 0 1 1 】

(式(1)中、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

## 【 0 0 1 2 】

一般式(1)において、 $R_1$ は水素原子、置換又は無置換の総炭素数1～12のアルキル基、置換又は無置換の総炭素数6～12のフェニル基が好ましく、特に炭素数1～6のフルオロ置換アルキル基が好ましい。ここで、アルキル基は直鎖又は分岐鎖であってもよ

50

く、環を形成した部分を有していてもよい。R<sub>1</sub>の置換又は無置換の総炭素数1～12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-メチルプロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、3-エトキシプロピル基、1-(メトキシメチル)プロピル基、2-ヒドロキシエチル基、1-(ヒドロキシメチル)プロピル基、シアノメチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メチルアミノカルボニルメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-(1, 1, 1-トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-ブロモエチル基、3-ブロモプロピル基が挙げられる。

10

R<sub>1</sub>が置換又は無置換の総炭素数6～12のフェニル基の例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-アセチルフェニル基が挙げられる。

#### 【0013】





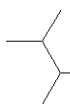


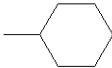
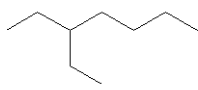



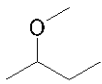
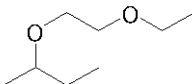
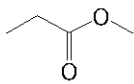
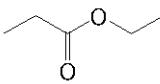
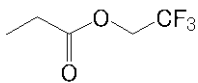
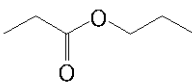
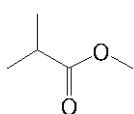
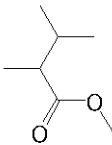


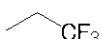



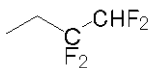
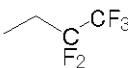
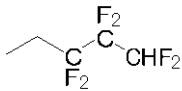
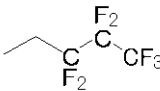
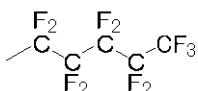
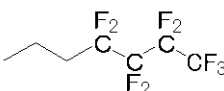
本発明の一般式(1)で表されるバルビツール酸化合物の具体例を表1および表2に示す。これらの具体例は本発明化合物の範囲を限定するものではない。

20

#### 【0014】

【表 1】

表 1

具体例番号	R <sub>1</sub>	具体例番号	R <sub>1</sub>
1	H	2	Me
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	
13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	
25		26	
27		28	
29		30	
31		32	
33		34	

【表 2】

表 2

具体例番号	R <sub>1</sub>	具体例番号	R <sub>1</sub>
3 5		3 6	
3 7		3 8	
3 9		4 0	
4 1		4 2	
4 3		4 4	
4 5		4 6	
4 7		4 8	
4 9		5 0	
5 1		5 2	
5 3		5 4	
5 5		5 6	
5 7		5 8	
5 9		6 0	
6 1		6 2	
6 3		6 4	

## 【 0 0 1 6 】

( バルビツール酸化合物の製造方法 )

本発明の前記一般式 ( 1 ) で表されるバルビツール酸化合物の代表的な製造方法を以下

10

20

30

40

50

に説明する。

原料である下記の尿素化合物式(2)は、ホスゲン又はクロル蟻酸フェニル等と一当量のトリフルオロエチルアミンを反応させた後、さらに同一あるいは別のアミン類とを反応させること、等により合成することが出来る。特許文献6(特開2002-102179)に尿素合成法に関する記載がある。

【0017】

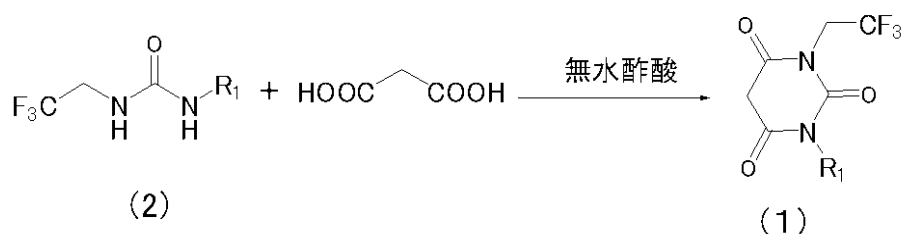
次に、バルビツール酸化合物の第一の製造方法としては、下記の合成ルート1に従い合成することができる。

【0018】

【化3】

10

合成ルート1



【0019】

20

(合成ルート1中、 $\text{R}_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

合成ルート1では、尿素化合物式(2)1モル量に対して、氷酢酸中、マロン酸を1~4モル量と無水酢酸を2~10モル量用いて、50~120℃で1~10時間反応する。反応後、水に排出、酢酸エチル等の有機溶媒で抽出、水洗、濃縮後、必要に応じてカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、目的とする一般式(1)のバルビツール酸化合物を得ることができる。特許文献7、8(特開平11-279157、特開2002-265456)にバルビツール酸合成法に関する記載がある。

【0020】

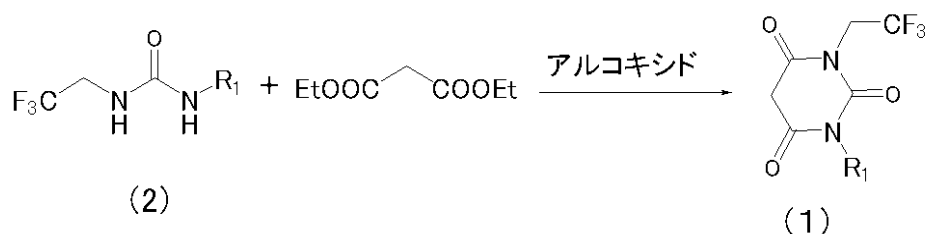
第二の製造方法としては、下記の合成ルート2に従い合成できる。

30

【0021】

【化4】

合成ルート2



40

【0022】

(合成ルート2中、 $\text{R}_1$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基を表す。)

【0023】

合成ルート2では、尿素化合物式(2)1モル量に対して、アルコール溶媒中、マロン酸ジエチルを1~2モル量とナトリウムエトキシドを1~4モル量用いて、50~120℃で1~10時間反応する。アルコール溶媒としては、エタノール、プロパノール等が使用される。反応後、希塩酸を加え、酢酸エチル等の有機溶媒で抽出、水洗、濃縮後、必要に応じてカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、目的とする一般式(1)の

50



バルビツール酸化合物を得ることができる。例えば、新実験化学講座第14巻にバルビツール酸合成法に関する記載がある。

【実施例】

【0024】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

(実施例1)

(具体例番号1の化合物の合成)

N-(2,2,2-トリフルオロエチル)尿素55.0g、氷酢酸275ml、マロン酸40.3gおよび無水酢酸118.3gを75~80℃で10時間反応した後、水1200mlに排出し、酢酸エチル600mlにて2回抽出し、水洗、濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、白色結晶30.3gを得た。

【0026】

下記分析結果により、目的の具体例番号1の化合物であることを確認した。

ESI-Mass 負イオン(M-H)<sup>-</sup>: m/z 209

元素分析値(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

【0027】

【表3】

表3

	C	H	N
計算値(%)	34.30	2.40	13.33
実測値(%)	34.22	2.41	13.29

【0028】

IRスペクトルを図1に示す。

【0029】

(実施例2)

(具体例番号25の化合物の合成)

N,N'-ジ(2,2,2-トリフルオロエチル)尿素55.0g、氷酢酸275ml、マロン酸25.5gおよび無水酢酸75.2gを75~80℃で10時間反応した後、水1200mlに排出し、酢酸エチル600mlにて2回抽出し、水洗、濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、白色結晶32.3gを得た。

【0030】

下記分析結果により、目的の具体例番号25の化合物であることを確認した。

ESI-Mass 負イオン(M-H)<sup>-</sup>: m/z 291

元素分析値(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

【0031】

【表4】

表4

	C	H	N
計算値(%)	32.89	2.07	9.59
実測値(%)	32.93	2.05	9.55

【0032】

IRスペクトルを図2に示す。

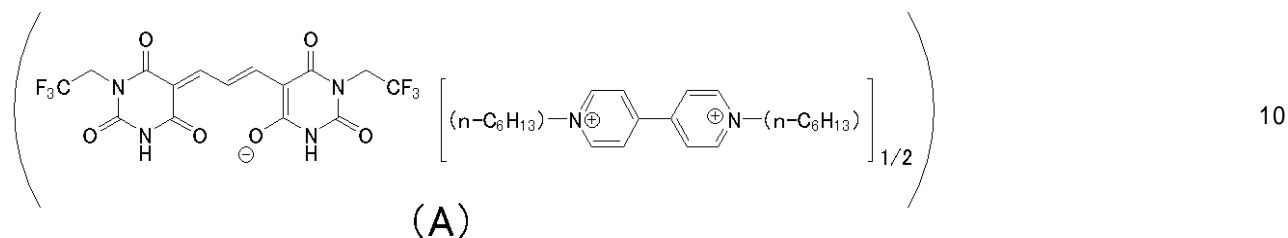
【0033】

## (実施例 3)

実施例 1 で合成した具体例番号 1 のバルビツール酸化合物を用いて、特許文献 1、3 及び 5 に記載されている合成法に従い、下記式 (A) のオキソノール系化合物を合成し、TFP に対する溶解度を測定した。結果を表 5 に示す。

【0034】

【化 5】



10

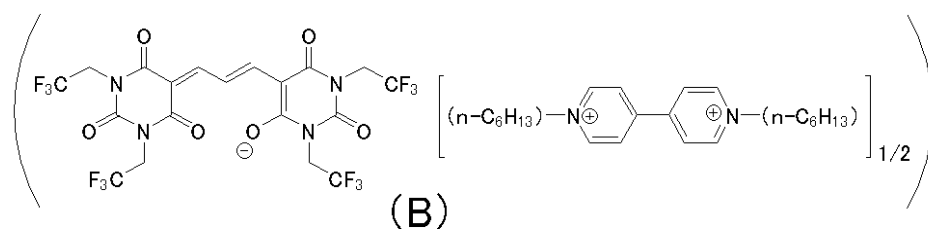
【0035】

## (実施例 4)

実施例 2 で合成した具体例番号 25 のバルビツール酸化合物を用いて、実施例 3 と同様に、下記式 (B) のオキソノール系化合物を合成し、TFP に対する溶解度を測定した。結果を表 5 に示す。

【0036】

【化 6】



20

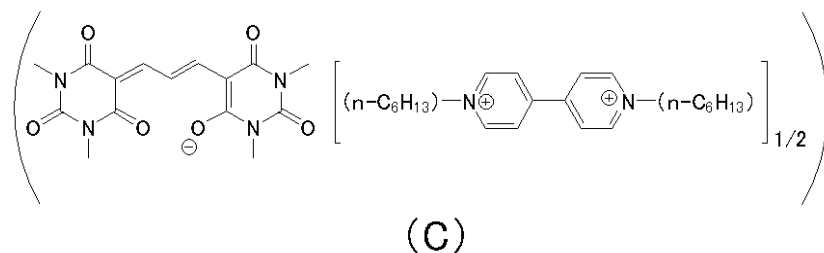
【0037】

## (比較例 1)

比較用化合物として、1,3-ジメチルバルビツール酸を用いて、特許文献 1 で化合物 No. 43 として記載されている下記式 (C) のオキソノール系化合物を実施例 3 と同様に合成し、TFP に対する溶解度を測定した。結果を表 5 に示す。

【0038】

【化 7】



30

40

【0039】

## (溶解度測定結果)

【0040】

【表 5】

表 5

	溶解性
実施例 3 の化合物 (A)	○
実施例 4 の化合物 (B)	○
比較例 1 の化合物 (C)	×

○ = 4 重量 % 以上、× = 2 重量 % 未満

10

## 【0041】

表 5 から明らかなように本発明品のバルピツール酸化合物を中間体として用いた色素が、TFP に対して高い溶解度を有する。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0042】

本発明のバルピツール酸化合物は、医薬、農薬、各種工業薬品の中間体として有用であり、特に TFP に対する溶解性に優れるバルピツール酸系色素の中間体として好適である。

## 【図面の簡単な説明】

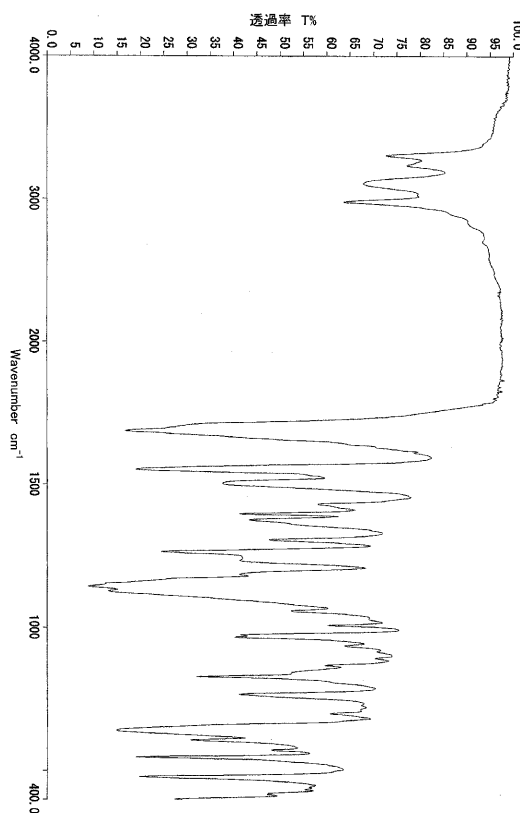
## 【0043】

20

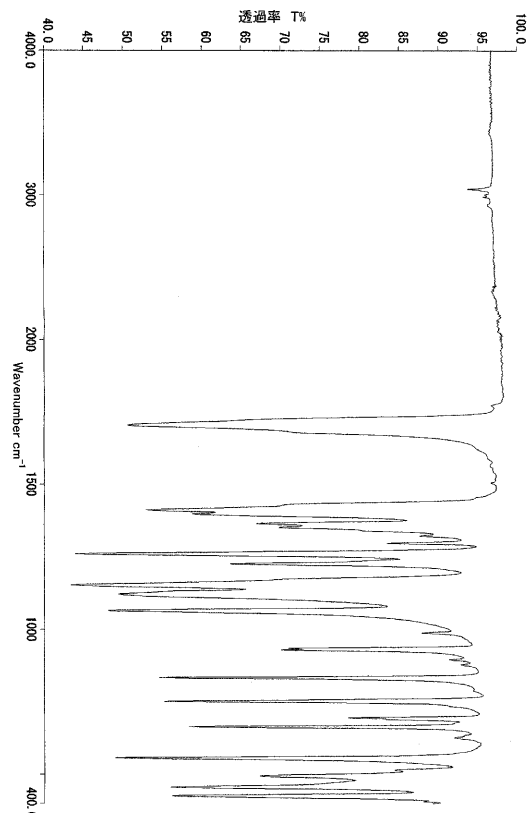
【図 1】実施例 1 で得られた具体例番号 1 の化合物の IR スペクトル図である。

【図 2】実施例 2 で得られた具体例番号 25 の化合物の IR スペクトル図である。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 高史  
大阪府八尾市弓削町南1丁目4番地 山本化成株式会社内
- (72)発明者 佐々木 浩之  
大阪府八尾市弓削町南1丁目4番地 山本化成株式会社内
- (72)発明者 熊谷 洋二郎  
大阪府八尾市弓削町南1丁目4番地 山本化成株式会社内
- (72)発明者 宮里 将敬  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 藤井 謙一  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
- (72)発明者 西本 泰三  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 伊藤 幸司

- (56)参考文献 国際公開第03/037262(WO, A2)  
国際公開第2007/083732(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07D  
CAPLUS/REGISTRY(STN)