

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4856640号

(P4856640)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.

C O 7 D 471/06

(2006.01)

F I

C O 7 D 471/06

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-528658 (P2007-528658)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成17年8月4日(2005.8.4)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(65) 公表番号	特表2008-510743 (P2008-510743A)		ア
(43) 公表日	平成20年4月10日(2008.4.10)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/008443		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/021307		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年3月2日(2006.3.2)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成19年3月26日(2007.3.26)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102004041604.4	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成16年8月26日(2004.8.26)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100112793
前置審査			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

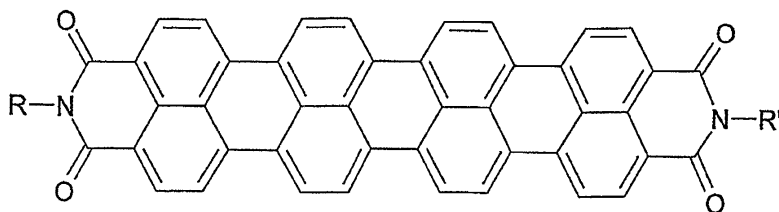
(54) 【発明の名称】 クアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドの直接合成を介した製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I

【化1】



[前記式中、可変部は以下の意味を有する：

R、R' 相互に独立して：

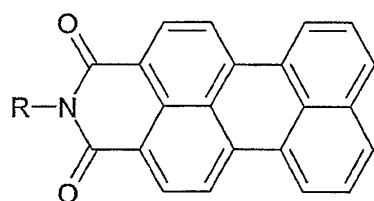
水素；

C₁ ~ C₃₀ - アルキル、前記残基は、アリール（これは C₁ ~ C₁₈ - アルキルにより置換されていてよい）により置換されていてよい；C₅ ~ C₈ - シクロアルキル、前記残基は C₁ ~ C₆ - アルキルにより一回又は複数回置換されていてよい；アリール、前記残基は C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₆ - アルコキシ、シアノ又はハロゲンにより一回又は複数回置換されていてよい；]

のクアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドの製造方法であって、

一般式 I I a

【化 2】



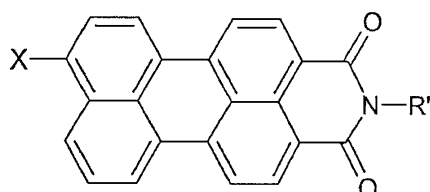
IIa

のペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを、塩基安定性の高沸点性のプロトン性有機溶媒（この沸点は > 100 であり、かつ、モノ - 、ジ - 又はトリ - $C_2 \sim C_4$ - アルコールアミンである）及び塩基としてのアルカリ金属アルコラート（アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム又はカリウムである）の存在下で $50 \sim 210$ の温度で

10

一般式 I I b

【化 3】



IIb

20

〔前記式中、X は水素、臭素又は塩素を表す〕

のペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと反応させ、

その際、低求核性作用を有する窒素含有補助塩基を使用し、その際、この窒素含有補助塩基が複素環式塩基であり、これがピリジン、N - メチルピリジン、N - メチル - ピペリドン、N - メチルモルホリン、N - メチル - 2 - ピロリドン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、ジアザビシクロノネン又はジアザビシクロウンデセンであることを特徴とする、クアテリレン - 3 , 4 : 13 , 14 - テトラカルボン酸ジイミドの製造方法。

【請求項 2】

プロトン性有機溶媒が、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンであることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 3】

アルカリ金属アルコラートがカリウムメチラート、カリウムエチラート、カリウムイソプロピラート、カリウム - tert - ブチラート又はカリウム - (1 , 1 - ジメチル) オクチラートであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

補助塩基が、ジアザビシクロノネン又はジアザビシクロウンデセンであることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

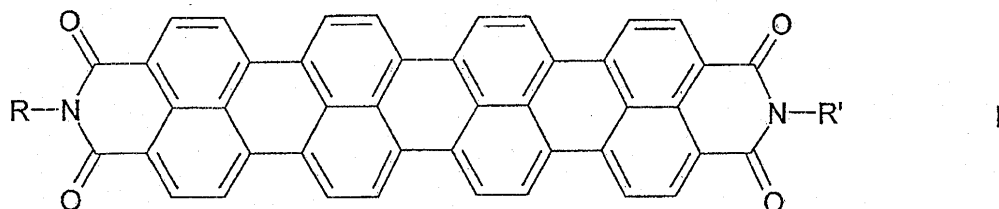
40

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、一般式 I

【化 1】



〔前記式中、可変部は以下の意味を有する：

R、R' 相互に独立して：

水素；

(A) $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、この残基の炭素鎖は、1つ又は複数の原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - $N=CR^1$ - 、 - $C \equiv C$ - 、 - $CR^1=CR^1$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - により中断されていてよく、かつ前記残基は一回又は複数回以下の残基により置換されていてよい；

(i) $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- $C \equiv CR^1$ 、- $CR^1=CR^1$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- NR^2R^3 、- NR^2COR^3 、- $CONR^2R^3$ 、- $SO_2NR^2R^3$ 、- $COOR^2$ 、- SO_3R^2 、- PR^2R^3 及び / 又は - POR^2R^3 ；

(ii) アリール又はヘタリール (Hetaryl)、この残基に、炭素骨格が1つ又は複数の原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - $N=CR^1$ - 、 - $CR^1=CR^1$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - により中断されてよい更なる飽和又は不飽和の5～7員環が縮合していてよく、その際この全体の環系は一回又は複数回以下の残基により置換されていてよい； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- $C \equiv CR^1$ 、- $CR^1=CR^1$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- NR^2R^3 、- NR^2COR^3 、- $CONR^2R^3$ 、- $SO_2NR^2R^3$ 、- $COOR^2$ 、- SO_3R^2 、- PR^2R^3 、- POR^2R^3 、アリール及び / 又はヘタリール、その際前記残基はそれのつど $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- NR^2R^3 、- NR^2COR^3 、- $CONR^2R^3$ 、- $SO_2NR^2R^3$ 、- $COOR^2$ 、- SO_3R^2 、- PR^2R^3 及び / 又は - POR^2R^3 により置換されていてよい；

(iii) $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、この残基の炭素骨格は1つ又は複数の原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - $N=CR^1$ - 、 - $CR^1=CR^1$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - により中断されていてよく、かつ前記残基に、炭素骨格が1つ又は複数の原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - $N=CR^1$ - 、 - $CR^1=CR^1$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - により中断されていてよい更なる飽和又は不飽和の5～7員環が縮合していてよく、その際この全体の環系は一回又は複数回、以下の残基により置換されていてよい； $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- $C \equiv CR^1$ 、- $CR^1=CR^1$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- NR^2R^3 、- NR^2COR^3 、- $CONR^2R^3$ 、- $SO_2NR^2R^3$ 、- $COOR^2$ 、- SO_3R^2 、- PR^2R^3 及び / 又は - POR^2R^3 ；

(iv) 残基 - U - アリール、前記残基は一回又は複数回、前記アリール残基 (ii) のために置換基として挙げた前記した残基により置換されていてよく、その際 U は原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - CO - 、 - SO - 又は - SO_2 - を意味する；

(B) $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、この残基に、炭素骨格が1つ又は複数の原子団 - O - 、 - S - 、 - NR^1 - 、 - $N=CR^1$ - 、 - $CR^1=CR^1$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - により中断されていてよい更なる飽和又は不飽和の5～7員環が縮合していてよく、その際この全体の環系は一回又は複数回以下の残基により置換されていてよい；前記残基 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 及び / 又は

(v) $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、この残基の炭素鎖は、1つ又は複数の原子団 - O - 、 -

10

20

30

40

50

S -、-NR¹-、-N=CR¹-、-C≡C-、-CR¹=CR¹-、-CO-、-SO- 及び/又は-SO₂-により中断されていてよく、かつ前記残基は一回又は複数回以下の残基により置換されていてよい：C₁~C₁₂-アルコキシ、C₁~C₆-アルキルチオ、-C≡CR¹、-CR¹=CR¹₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、-NR²R³、-NR²COR³、-CONR²R³、-SO₂NR²R³、-COOR²、-SO₃R²、-PR²R³、-POR²R³、アリール及び/又は飽和又は不飽和のC₄~C₇-シクロアルキル、この残基の炭素骨格が1つ又は複数の原子団-O-、-S-、-NR¹-、-N=CR¹-、-CR¹=CR¹-、-CO-、-SO- 及び/又は-SO₂-により中断されていてよく、その際前記アリール残基及びシクロアルキル残基はそのつど一回又は複数回C₁~C₁₈-アルキル及び/又はアルキルのために置換基として挙げた前記した残基により置換されていてよい；

10

(C) アリール又はヘタリール、この残基に、炭素骨格が1つ又は複数の原子団-O-、-S-、-NR¹-、-N=CR¹-、-C≡C-、-CR¹=CR¹-、-CO-、-SO- 及び/又は-SO₂-により中断されていてよい更なる飽和又は不飽和の5~7員環が縮合していてよく、その際この全体の環系は、前記残基(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v) 及び/又はアリールアゾ及び/又はヘタリールアゾにより置換されていてよく、前記残基はそのつどC₁~C₁₀-アルキル、C₁~C₆-アルコキシ及び/又はシアノにより置換されていてよい；

R¹ 水素又はC₁~C₁₈-アルキル、その際前記残基R¹は、複数回現れる場合に同一又は相違してよい；

20

R²、R³ 相互に独立して水素；

C₁~C₁₈-アルキル、この残基の炭素鎖は、1つ又は複数の原子団-O-、-S-、-CO-、-SO- 及び/又は-SO₂-により中断されていてよく、かつ前記残基は一回又は複数回C₁~C₁₂-アルコキシ、C₁~C₆-アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び/又は-COOR¹により置換されていてよい；

アリール又はヘタリール、この残基にそのつど、炭素骨格が1つ又は複数の原子団-O-、-S-、-CO- 及び/又は-SO₂-により中断されていてよい更なる飽和又は不飽和の5~7員環が縮合していてよく、その際この全体の環系は一回又は複数回C₁~C₁₂-アルキル及び/又はアルキルのために置換基として挙げた前記した残基により置換されていてよい；

30

のクアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドの新規の製造方法に関する。

【0002】

クアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドは、周知のように、顔料及び近IR吸収剤として特別に重要性がある。

【0003】

EP-A-596 292又はAngew. Chem. 107, 1487-1489頁(1995)においては、初めてN, N'-ジドデシル-及びN, N'-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)置換したクアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドの合成が記載されている。この際、相応してイミド窒素原子に関して置換した9-ブロモペリレン-3, 4-ジカルボン酸アミドが、ブロモ開裂下での不活性希釈剤(ジメチルホルムアミド)及び遷移金属有機触媒(ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル)の存在下でのペリレン誘導体へと反応し、これは最後にアルカリ性媒体中での酸化剤存在下での加熱により、このクアテリレン誘導体へと移行される。この方法の際の欠点は、前記方法が特定のクアテリレンテトラカルボン酸ジイミドの製造に限定されること、かつこの生成物は、とりわけプラスチック中での使用のために不所望の触媒痕跡量を含むることである。

40

【0004】

DE-A-102 33 955では、N, N'-ビス(1-ヘキシルヘプチル)クアテリレン-3, 4:13, 14-テトラカルボン酸ジイミドの、同様に2工程方法による、不所望の硫黄金属触媒の存在下での製造が記載され、この中では、第一工程はN-(1-ヘキシルヘプ

50

チル)ペリレン-3,4-無水-9,10-イミドを銅粉体の存在下でビペリレン誘導体へと反応させ、前記誘導体を第二工程においてクアテリレン誘導体へと酸化する。

【0005】

Tetrahedron Letters, 36, 6423-6424頁(1995)からは、非置換かつN, N'-ビス(1-ヘキシルヘプチル)クアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボン酸ジイミドの、この相応するペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドの85質量%のアルカリ液中での290~300℃への加熱による製造が公知である。この種のアグレッシブな反応条件はしかしながら、使用される装置に関して極端な要求を課し、加えてこの収率はたった4%である。

【0006】

10

最後に、J. Org. Chem. 69, 2719-2726頁(2004)では、前駆体としてN, N'-ビス(2-ジエチルアミノ-エチル)クアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボン酸ジイミドが、相応する液体結晶性の、アセタートとしてイオン性で存在するジイミドのために記載される。この製造は、複数の反応工程を介して製造されるN-(2-ジエチルアミノエチル)-9-ブロモペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドの塩化ニッケル、トリフェニルホスフィン、及びジメチルホルムアミドの存在下でのホモカップリングにより行われる。この特殊な方法でもまた、不所望の毒性の遷移金属錯体が使用される。

【0007】

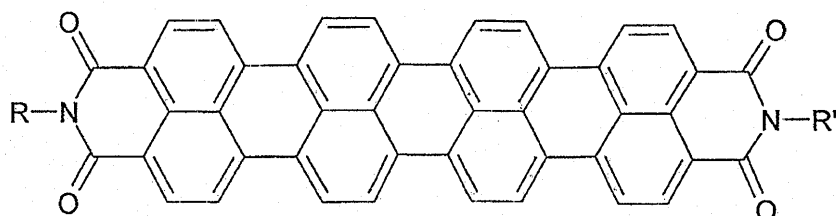
従って本発明に基づく課題は、この欠点を是正し、かつクアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボン酸ジイミドの製造を有利に、経済的な手法で可能にする方法を提供

20

【0008】

これに応じて、一般式I

【化2】

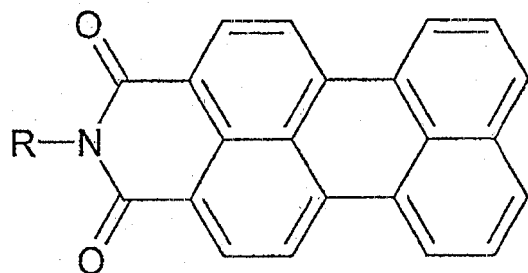


30

[前記式中、可変部は導入部で挙げた意味を有する]

のクアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボン酸ジイミドの製造方法であって、一般式IIa

【化3】

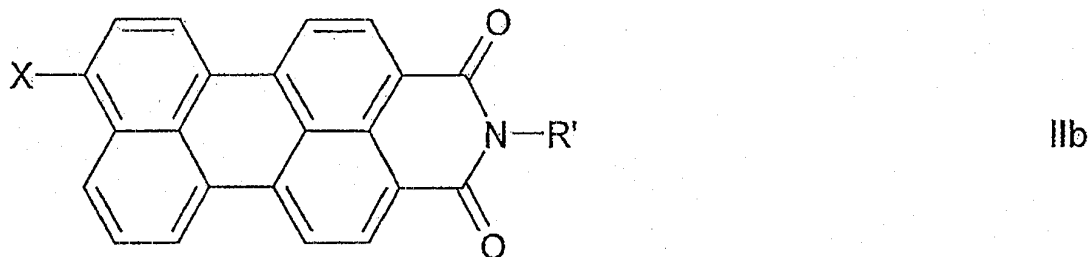


IIa

40

のペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドを、塩基安定性の高沸点性の有機溶媒及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属含有塩基の存在下で、一般式IIb

【化 4】



〔前記式中、Xは水素、臭素、又は塩素を表す〕のペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと反応させることを特徴とする製造方法が見出された。 10

【0009】

可変部が以下の意味を有する式Iのクアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボン酸ジイミドの本発明による製造方法が有利に適用される：

R、R' 相互に独立して水素；

C₁～C₃₀-アルキル、この残基の炭素鎖は、1つ又は複数の原子団-O-、-S-、-NR¹-、-CO-及び/又は-SO₂-により中断されていてよく、かつ前記残基は、シアノ、C₁～C₆-アルコキシ、アリール（これはC₁～C₁₈-アルキル又はC₁～C₆-アルコキシにより置換されていてよい）及び/又は、更なる異種原子を含有しかつ芳香族性であってよい、窒素原子を介して結合した5～7員複素環式残基により一回又は複数回置換されていてよい； 20

C₅～C₈-シクロアルキル、この残基の炭素骨格は1つ又は複数の原子団-O-、-S-及び/又は-NR¹-により中断されていてよく、かつ/又は前記残基はC₁～C₆-アルキルにより一回又は複数回置換されていてよい；

アリール又はヘタリール、前記残基はC₁～C₁₈-アルキル、C₁～C₆-アルコキシ、シアノ、ハロゲン、-CONHR²及び/又はアリールアゾ又はヘタリールアゾにより一回又は複数回置換されていてよく、前記残基はそのつどC₁～C₁₀-アルキル、C₁～C₆-アルコキシ又はシアノにより置換されていてよい；

R¹ 水素又はC₁～C₆-アルキル；

R² 水素；C₁～C₁₈-アルキル；アリール又はヘタリール、前記残基はそのつどC₁～C₆-アルキル、C₁～C₆-アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、カルボキシ又はシアノにより置換されていてよい。 30

【0010】

式I及びII中に現れるアルキル基全ては直鎖又は分枝鎖であってよい。前記アルキル基が置換されている場合には、前記基は通常は1又は2つの置換基を有する。

【0011】

置換されているシクロアルキル基及び芳香族残基は、一般的に3つまでの、有利には1又は2つの、前記した置換基を有してよい。

【0012】

適した残基R、R'、R¹、及びR²のための（又はこれらの置換基のための）例として以下が個々に挙げられる： 40

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、及びエイコシル（前記の呼称イソオクチル、イソノニル、イソデシル及びイソトリデシルは常用名であり、かつオキシ合成により得られるアルコールに由来する）；メトキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-及び3-メトキシプロピル、2-及 50

び 3 - エトキシプロピル、2 - 及び 3 - プロボキシプロピル、2 - 及び 3 - ブトキシプロピル、2 - 及び 4 - メトキシブチル、2 - 及び 4 - エトキシブチル、2 - 及び 4 - プロボキシブチル、3, 6 - ジオキサヘプチル、3, 6 - ジオキサオクチル、4, 8 - ジオキサノニル、3, 7 - ジオキサオクチル、3, 7 - ジオキサノニル、4, 7 - ジオキサオクチル、4, 7 - ジオキサノニル、2 - 及び 4 - ブトキシブチル、4, 8 - ジオキサデシル、3, 6, 9 - トリオキサデシル、3, 6, 9 - トリオキサウンデシル、3, 6, 9 - トリオキサドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラオキサトリデシル及び 3, 6, 9, 12 - テトラオキサテトラデシル；

メチルチオメチル、2 - メチルチオエチル、2 - エチルチオエチル、2 - プロピルチオエチル、2 - イソプロピルチオエチル、2 - ブチルチオエチル、2 - 及び 3 - メチルチオプロピル、2 - 及び 3 - エチルチオプロピル、2 - 及び 3 - プロピルチオプロピル、2 - 及び 3 - ブチルチオプロピル、2 - 及び 4 - メチルチオブチル、2 - 及び 4 - エチルチオブチル、2 - 及び 4 - プロピルチオブチル、3, 6 - ジチアヘプチル、3, 6 - ジチアオクチル、4, 8 - ジチアノニル、3, 7 - ジチアオクチル、3, 7 - ジチアノニル、2 - 及び 4 - ブチルチオブチル、4, 8 - ジチアデシル、3, 6, 9 - トリチアデシル、3, 6, 9 - トリチアウンデシル、3, 6, 9 - トリチアドデシル、3, 6, 9, 12 - テトラチアトリデシル及び 3, 6, 9, 12 - テトラチアテトラデシル；

2 - モノメチル及び 2 - モノエチルアミノエチル、2 - ジメチルアミノエチル、2 - 及び 3 - ジメチルアミノプロピル、3 - モノイソプロピルアミノプロピル、2 - 及び 4 - モノプロピルアミノブチル、2 - 及び 4 - ジメチルアミノブチル、6 - メチル - 3, 6 - ジアザヘプチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザヘプチル、3, 6 - ジアザオクチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリアザウンデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザウンデシル、12 - メチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル及び 3, 6, 9, 12 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル；

(1 - エチルエチリデン)アミノエチレン、(1 - エチルエチリデン)アミノプロピル、(1 - エチルエチリデン)アミノブチレン、(1 - エチルエチリデン)アミノデシレン及び(1 - エチルエチリデン)アミノドデシレン；

プロパン - 2 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 2 - イル、及び 2 - エチルペンタン - 3 - オン - 1 - イル；

2 - メチルスルホキシドエチル、2 - エチルスルホキシドエチル、2 - プロピルスルホキシドエチル、2 - イソプロピルスルホキシドエチル、2 - ブチルスルホキシドエチル、2 - 及び 3 - メチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - エチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - プロピルスルホキシドプロピル、2 - 及び 3 - ブチルスルホキシドプロピル、2 - 及び 4 - メチルスルホキシドブチル、2 - 及び 4 - エチルスルホキシドブチル、2 - 及び 4 - プロピルスルホキシドブチル及び 4 - ブチルスルホキシドブチル；

2 - メチルスルホニルエチル、2 - エチルスルホニルエチル、2 - プロピルスルホニルエチル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - 及び 3 - メチルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - エチルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - プロピルスルホニルプロピル、2 - 及び 3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - 及び 4 - メチルスルホニルブチル、2 - 及び 4 - エチルスルホニルブチル、2 - 及び 4 - プロピルスルホニルブチル及び 4 - ブチルスルホニルブチル；

カルボキシメチル、2 - カルボキシエチル、3 - カルボキシプロピル、4 - カルボキシブチル、5 - カルボキシペンチル、6 - カルボキシヘキシル、8 - カルボキシオクチル、10 - カルボキシデシル、12 - カルボキシドデシル及び 14 - カルボキシテトラデシル；スルホメチル、2 - スルホエチル、3 - スルホプロピル、4 - スルホブチル、5 - スルホペンチル、6 - スルホヘキシル、8 - スルホオクチル、10 - スルホデシル、12 - スルホドデシル及び 14 - スルホテトラデシル；

2 - ヒドロキシエチル、2 - 及び 3 - ヒドロキシプロピル、1 - ヒドロキシプロパ - 2 -

10

20

30

40

50

イル、3 - 及び 4 - ヒドロキシブチル、1 - ヒドロキシブタ - 2 - イル、及び 8 - ヒドロキシ - 4 - オキサオクチル；

シアノメチル、2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、2 - メチル - 3 - エチル - 3 - シアノプロピル、7 - シアノ - 7 - エチルヘプチル及び 4 , 7 - ジメチル - 7 - シアノヘプチル；

2 - クロロエチル、2 - 及び 3 - クロロプロピル、2 - 、3 - 及び 4 - クロロブチル、2 - プロモエチル、2 - 及び 3 - プロモプロピル、及び 2 - 、3 - 及び 4 - プロモブチル；
2 - ニトロエチル、2 - 及び 3 - ニトロプロピル、及び 2 - 、3 - 、及び 4 - ニトロブチル；

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、tert - ペントキシ及びヘキソキシ；

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec - ブチルチオ、tert - ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert - ペンチルチオ及びヘキシルチオ；

エチニル、1 - 及び 2 - プロピニル、1 - 、2 - 及び 3 - ブチニル、1 - 、2 - 、3 - 及び 4 - ペンチニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び 5 - ヘキシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 及び 9 - デシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び 11 - ドデシニル、及び 1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 - 及び 17 - オクタデシニル；

エテニル、1 - 及び 2 - プロペニル、1 - 、2 - 、及び 3 - ブテニル、1 - 、2 - 、3 - 及び 4 - ペンテニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び 5 - ヘキセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 及び 9 - デセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び 11 - ドデセニル、及び 1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - 、14 - 、15 - 、16 - 及び 17 - オクタデセニル；

メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘプチルアミノ、ジフェニルアミノ、及びジベンジルアミノ；

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、及びベンゾイルアミノ；

カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニル、ヘプチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、デシルアミノカルボニル、及びフェニルアミノカルボニル；

アミノスルホニル、N , N - ジメチルアミノスルホニル、N , N - ジエチルアミノスルホニル、N - メチル - N - エチルアミノスルホニル、N - メチル - N - ドデシルアミノスルホニル、N - ドデシルアミノスルホニル、(N , N - ジメチルアミノ) エチルアミノスルホニル、N , N - (プロポキシエチル) ドデシルアミノスルホニル、N , N - ジフェニルアミノスルホニル、N , N - (4 - tert - ブチルフェニル) オクタデシルアミノスルホニル及び N , N - ビス (4 - クロロフェニル) アミノスルホニル；

メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ヘキソキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、(4 - tert - ブチル - フェノキシ) カルボニル及び (4 - クロロフェノキシ) カルボニル；

メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、イソプロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、イソブトキシスルホニル、tert - ブトキシスルホニル

10

20

30

40

50

、ヘキソキシスルホニル、ドデシルオキシスルホニル、オクタデシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、1 - 及び 2 - ナフチルオキシスルホニル、(4 - tert - ブチルフェノキシ) スルホニル及び (4 - クロロフェノキシ) スルホニル；ジフェニルホスフィノ、ジ - (o - トリル) ホスフィノ及びジフェニルホスフィンオキシド；

塩素、臭素、及びヨウ素；

フェニルアゾ、2 - ナフチルアゾ、2 - ピリジルアゾ及び 2 - ピリミジルアゾ；

フェニル、1 - 及び 2 - ナフチル、2 - 及び 3 - ピリル、2 - 、3 - 及び 4 - ピリジル、2 - 、4 - 及び 5 - ピリミジル、3 - 、4 - 及び 5 - ピラゾリル、2 - 、4 - 及び 5 - イミダゾリル、2 - 、4 - 及び 5 - チアゾリル、3 - (1 , 2 , 4 - トリアジル) 、2 - (1 , 3 , 5 - トリアジル) 、6 - キナルジル、3 - 、5 - 、6 - 及び 8 - キノリル、2 - ベンゾキシアゾリル、2 - ベンゾチアゾリル、5 - ベンゾチアジアゾリル、2 - 及び 5 - ベンズイミダゾリル、及び 1 - 及び 5 - イソキノリル；

2 - 、3 - 及び 4 - メチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジメチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - エチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジエチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリエチルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - プロピルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジプロピルフェニル、2 , 4 , 6 - トリプロピルフェニル、2 - 、3 - 、及び 4 - イソプロピルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル、2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - ブチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリブチルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - イソブチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジイソブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリイソブチルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - sec - ブチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジ - sec - ブチルフェニル、及び 2 , 4 , 6 - トリ - sec - ブチルフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - tert - ブチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニル、2 , 4 , 6 - トリ - tert - ブチルフェニル；2 - 、3 - 及び 4 - メトキシフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジメトキシフェニル、2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - エトキシフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジエトキシフェニル、2 , 4 , 6 - トリエトキシフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - プロポキシフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジプロポキシフェニル、2 - 、3 - 及び 4 - イソプロポキシフェニル、及び 2 - 、3 - 及び 4 - ブトキシフェニル；2 - 、3 - 及び 4 - クロロフェニル及び 2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジクロロフェニル；2 - 、3 - 及び 4 - ヒドロキシフェニル及び 2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 、3 , 5 - 及び 2 , 6 - ジヒドロキシフェニル；2 - 、3 - 及び 4 - シアノフェニル；3 - 及び 4 - カルボキシフェニル；3 - 及び 4 - カルボキサミドフェニル、3 - 及び 4 - N - メチルカルボキサミドジフェニル及び 3 - 及び 4 - N - エチルカルボキサミドフェニル；3 - 及び 4 - アセチルアミノフェニル、3 - 及び 4 - プロピオニルアミノフェニル及び 3 - 及び 4 - ブチリルアミノフェニル；3 - 及び 4 - N - フェニルアミノフェニル、3 - 及び 4 - N - (o - トリル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - N - (m - トリル) アミノフェニル及び 3 - 及び 4 - N - (p - アミノ) フェニル；3 - 及び 4 - (2 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - (3 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - (4 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - (2 - ピリミジル) アミノフェニル及び 4 - (4 - ピリミジル) アミノフェニル；

4 - フェニルアゾフェニル、4 - (1 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (4 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (3 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

フェニルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

フェニルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

フェニルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

フェニルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

フェニルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (2 -

10

20

30

40

50

ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリミジルアゾ) フェニル及び 4 - (5 - ピリミジルアゾ) フェニル ;

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2 - 及び 3 - メチルシクロペンチル、2 - 及び 3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 - 、3 - 及び 4 - メチルシクロヘキシル、2 - 、3 - 及び 4 - エチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - *sec* - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - *tert* - ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、2 - 、3 - 及び 4 - メチル - シクロヘプチル、2 - 、3 - 及び 4 - エチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - *sec* - ブチルシクロヘプチル、3 - 及び 4 - *tert* - ブチルシクロヘプチル、シクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び 5 - メチルシクロオクチル、2 - 、3 - 、4 - 及び 5 - エチルシクロオクチル、及び 3 - 、4 - 及び 5 - プロピルシクロオクチル ; 3 - 及び 4 - ヒドロキシシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ニトロシクロヘキシル及び 3 - 及び 4 - クロロシクロヘキシル ;

1 - 、2 - 及び 3 - シクロペンテニル、1 - 、2 - 、3 - 及び 4 - シクロヘキセニル、1 - 、2 - 及び 3 - シクロヘプテニル、及び 1 - 、2 - 、3 - 及び 4 - シクロオクテニル ; 2 - ジオキサニル、1 - モルホリニル、1 - チオモルホリニル、2 - 及び 3 - テトラヒドロフリル、1 - 、2 - 及び 3 - ピロリジニル、1 - ピペラジル、1 - ジケトピペラジル及び 1 - 、2 - 、3 - 及び 4 - ピペリジル。

【 0 0 1 3 】

本発明による方法を用いて、クアテリレン - 3 , 4 : 1 3 , 1 4 - テトラカルボン酸ジイミド I が一工程で、ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド I I a (以下においてイミド I I a と呼ばれる) と、ペリレン 3 , 4 - ジカルボン酸イミド I I b (以下においてイミド I I b と呼ばれる) とを、塩基安定性の高沸点性の有機溶媒及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属含有塩基の存在下で反応させることにより製造されてよい。

【 0 0 1 4 】

イミド I I b としてこの際、9 位でハロゲン化した、即ち塩素化又は特に臭素化したイミドも、非ハロゲン化イミドも使用でき、前記イミドはイミド窒素原子に残基 R ' を有してよく、前記残基は前記イミド I I a のイミド窒素原子の残基 R と同一又であるか又は前記残基とは相違してよい。

【 0 0 1 5 】

ハロゲン化したイミド I I b の使用はこの際、非対称なクアテリレン - 3 , 4 : 1 3 , 1 4 - テトラカルボン酸ジイミド I ($R \neq R'$) の狙いを定めた合成を可能にする。この場合に、モル比 I I b 対 I I a 4 : 1 ~ 1 : 1 、特に 2 : 1 ~ 1 : 1 を使用することが有利である。

【 0 0 1 6 】

非ハロゲン化イミド I I b を使用する場合には、通常はこの反応をシャープにした反応条件で実施することが推奨され、即ち、アルカリ金属を含有する強力な塩基に加えて、窒素含有補助塩基 (*Hilfsbase*) を使用することが推奨される。

【 0 0 1 7 】

溶媒としては基本的に、反応条件下で塩基に対して安定な高沸点性の全ての有機溶媒 (沸点 > 1 0 0 、かつ選択した反応温度を上回る) が適し、この中では、使用される塩基は反応温度で完全に、かつ前記イミド I I a 及び I I b は少なくとも部分的に、有利には完全に溶解し、従って更に均質な反応条件が存在する。非プロトン性 (無極性 - 非プロトン性及び極性 - 非プロトン性) 溶媒も、プロトン性溶媒も使用可能である。無論、溶媒混合物も使用可能である。

【 0 0 1 8 】

適した無極性 - 非プロトン性溶媒のための例は、> 1 0 0 で沸騰性の、以下のグループからの炭化水素である : 脂肪族 (特に $C_8 \sim C_{18}$ - アルカン) 、非置換の、アルキル置

10

20

30

40

50

換の、及び縮合した環式脂肪族（特に、非置換 $C_7 \sim C_{10}$ - シクロアルカン、 $C_6 \sim C_8$ - シクロアルカン、これらは 1 ~ 3 つの $C_1 \sim C_6$ - アルキル基により置換されていてよい、10 ~ 18 つの C 原子を有する多環式飽和炭化水素）、アルキル及びシクロアルキル置換した芳香族（特に 1 ~ 3 つの $C_1 \sim C_6$ - アルキル基又は $C_5 \sim C_8$ - シクロアルキル残基により置換されているベンゼン）、及びアルキル置換及び/又は部分的に水素化されていてよい縮合した芳香族（特に 1 ~ 4 つの $C_1 \sim C_6$ - アルキル基により置換されているナフタレン）並びにこれらの溶媒の混合物である。

【0019】

有利な無極性 - 非プロトン性溶媒として以下が個々に挙げられる：

オクタン、イソオクタン、ノナン、イソノナン、デカン、イソデカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン、及びオクタデカン；シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、ジプロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、tert - ブチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びメチルシクロオクタン；

トルエン、o - 、m - 及び p - キシレン、1, 3, 5 - トリメチルベンゼン（メシチレン）、1, 2, 4 - 及び 1, 2, 3 - トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、tert - ブチルベンゼン及びシクロヘキシルベンゼン；ナフタレン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、1 - 及び 2 - メチルナフタレン、1 - 及び 2 - エチルナフタレン；前述の溶媒からなる組み合わせ、例えばこれらは高沸点性の部分的に又は完全に水素化した分画から熱分解及び接触分解方法により、粗製油又はナフサ処理の際に得られてよく、例えば Exsolv^(R) タイプの混合物及び Solvess^(R) タイプのアルキルベンゼン混合物。

【0020】

特に有利な無極性 - 非プロトン性溶媒は、キシレン（全ての異性体）、メシチレン、特にデカリンである。

【0021】

適した極性 - 非プロトン性溶媒のための例は、窒素含有複素環及び非プロトン性エーテル（特に、モノマー及びオリゴマーの $C_2 \sim C_3$ - アルキレングリコールの環式エーテル、ジアリールエーテル及びジ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルエーテル、これは 6 つまでのアルキレンオキシド単位を含有してよい）特にジエチレングリコールジ - $C_1 \sim C_4$ - アルキルエーテル。

【0022】

有利な極性 - 非プロトン性溶媒のための例として、個々に以下が挙げられる：

キノリン、イソキノリン、キナルジン、ピリミジン、N - メチルピペリジン及びピリジン；

ジメチル - 及びテトラメチルテトラヒドロフラン及びジオキサン；

ジフェニルエーテル；エチレングリコールジエチル - 、 - ジプロピル - 、 - ジイソプロピル - 、 - ジ - n - ブチル - 、 - ジ - sec - ブチル - 及び - ジ - tert - ブチルエーテル及びエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジ - 及びトリエチレングリコールジメチル - 、 - ジエチル - 、ジプロピル - 、 - ジイソプロピル - 、 - ジ - n - ブチル - 、 - ジ - sec - ブチル - 及び - ジ - tert - ブチル - エーテル及びジ - 及びトリエチレングリコールメチルエチルエーテル。

【0023】

この際ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、特にジエチレングリコールジメチルエーテルが特に有利である。

【0024】

適したプロトン性溶媒のための例は、 > 100 で沸騰性の一価及び多価の、脂肪族及び芳香族アルコール（特に、一価の $C_4 \sim C_{18}$ - アルカノール、多価の $C_2 \sim C_4$ - アルコール及びこのオリゴマー、例えば $C_2 \sim C_3$ - アルキレングリコール、これは 6 つまでのア

ルキレンオキシド単位を含有してよく、及びフェノール)、エーテルアルコール(特にモノマー及びオリゴマーの $C_2 \sim C_3$ -アルキレングリコールのモノ- $C_1 \sim C_6$ -アルキル-及び-フェニルエーテル、これは6つまでのアルキレンオキシド単位を含有してよく、特にエチレングリコールモノ- $C_4 \sim C_6$ -アルキルエーテル)及びアミノアルコール(特にモノ-、ジ-、及びトリ- $C_2 \sim C_4$ -アルコールアミン)。

【0025】

有利な極性溶媒のための例として以下が個々に挙げられる：

n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノール、2-メチルブタノール、2-メチル-2-ブタノール(tert-アミルアルコール)、ヘキサノール、2-メチルペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、ヘ
10
ブタノール、1-エチルペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2,4,4-トリメチル-2-ペンタノール、イソオクチルアルコール、ノナノール、イソノニルアルコール、デカノール、2,2,3,4,4-ペンタメチル-3-ペンタノール、イソデシルアルコール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、イソトリデシルアルコール、テ
20
トラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール及びオクタデカノール；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール及びヘキサエチレングリコール、プロピレングリ
20
コール、1,3-プロパンジオール、グリセリン及び1,2-、1,3-及び1,4-ブタンジオール；

エチレングリコールモノエチル-、-エチル-、-プロピル-、-イソプロピル-、-n-ブチル-、-sec-ブチル-、-tert-ブチル-、-n-ペンチル-及び-n-ヘキシルエーテル及びエチレングリコールモノフェニルエーテル及びジ-及びトリエチレ
20
ングリコールモノメチル-、-エチル-、-プロピル-、-イソプロピル-、-n-ブチル-、-sec-ブチル-、-tert-ブチル-、-n-ペンチル-及び-n-ヘキシルエーテル及びジ-及びトリエチレングリコールモノフェニルエーテル；

モノエーテルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン。

【0026】

特に有利な極性溶媒は、エチレングリコール及びエタノールアミンである。

【0027】

前記溶媒量は、イミドIIa及びIIb 1gにつき通常は1~20g、有利には2~10g、とりわけ有利には2~5gである。

【0028】

塩基として、無機及び有機のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有する強力な塩基が適し、その際アルカリ金属含有塩基が特に適する。有利な無機塩基は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物及び-アミド、有利な有機塩基はアルカリ金属及びアルカリ土類金属アルコラート(特に、この $C_1 \sim C_{10}$ -アルコラート、特にtert- $C_4 \sim C_{10}$ -アルコラート)、アルカリ金属及びアルカリ土類金属-(フェニル)アルキルアミド(特に、このビス($C_1 \sim C_4$ -アルキル)アミド)及びトリフェニルメチルメタラートである。特に有利には、アルカリ金属アルコラートである。有利なアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、及びカリウムであり、その際カリウムがとりわけ有利である。とりわけ適したアルカリ土類金属は、マグネシウム及びカルシウムである。

【0029】

とりわけ適する塩基のための例として、以下が個々に挙げられる：水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム；リチウムアミド、ナトリウムアミド、及びカリウムアミド；リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、カリウムエチラート、ナトリウムイソプロピラート、カリウムイソプロピラート、ナトリウム-tert-ブチラート及びカリウム-tert-
50
ブチラート；リチウム-(1,1-ジメチル)オクチラート、ナトリウム-(1,1-

ジメチル) オクチラート、カリウム - (1 , 1 - ジメチル) オクチラート、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミド、トリフェニルメチルリチウム、トリフェニルメチルナトリウム、及びトリフェニルメチルカリウム。

【 0 0 3 0 】

特にとりわけ有利な塩基は、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムメチラート、ナトリウム - t e r t - ブチラート、特にカリウムメチラート及び水酸化カリウム、とりわけカリウム - t e r t - ブチラートである。

【 0 0 3 1 】

前記メチラート及び前記水酸化物の使用の際に、並びに一般的に非ハロゲン化イミド I I b の使用の際に、反応性の向上のために、窒素含有複素環又はアルコールアミンが溶媒として存在しない場合には、低求核性作用を有する窒素含有補助塩基の添加が推奨される。適した塩基は、この反応温度で液状であるアルキルアミン、特にトリ - C₃ ~ C₆ - アルキルアミン、例えばトリプロピルアミン及びトリブチルアミン、アルコールアミン、特にモノ - 、ジ - 、及びトリ - C₂ ~ C₄ - アルコールアミン、例えばモノ - 、ジ - 、及びトリエタノールアミン、特に複素環式塩基、例えばピリジン、N - メチルピペリジン、N - メチル - ピペリドン、N - メチルモルホリン、N - メチル - 2 - ピロリドン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、特にジアザビスクロノネン (D B N) 及びジアザビスクロウンデセン (D B U) である。

【 0 0 3 2 】

補助塩基のための適した使用量は、イミド I I a 及び I I b 1 g につき一般的に 0 . 5 ~ 2 5 g 、有利には 1 ~ 1 0 g 、特に有利には 1 ~ 3 g である。

【 0 0 3 3 】

前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基は、イミド I I a 及び I I b 1 m o l につき通常は 2 ~ 2 0 m o l 、特に 2 ~ 1 0 m o l の量で使用される。

【 0 0 3 4 】

前記アルカリ金属塩基は、固体の形又は溶解した形で使用されてよい。前記アルカリ金属塩基が、無極性 - 非プロトン性反応溶媒と組み合わせて使用される場合には、前記溶媒中で前記塩基は十分には溶解性でなく、前記塩基は、前記アルカリ金属塩基よりもより高い塩基強度を有するアルコール中に溶解されてよい。適するのは特に脂肪族第三級アルコールであり、前記アルコールはアリール置換基を含有してよく、かつ全体で 4 ~ 1 2 つの C 原子を有し、例えば t e r t - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール (t e r t - アミルアルコール) 、3 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - エチル - 3 - ペンタノール、2 - フェニル - 2 - ペンタノール、2 , 3 - ジ - メチル - 3 - ペンタノール、2 , 4 , 4 - トリメチル - 2 - ペンタノール及び 2 , 2 , 3 , 4 , 4 - ペンタメチル - 3 - ペンタノールである。

【 0 0 3 5 】

この反応温度は、通常は 7 0 ~ 2 1 0 、有利には 1 2 0 ~ 1 8 0 である。

【 0 0 3 6 】

特に、補助塩基の非存在下では、非対称のクアテリレン - 3 , 4 : 1 3 , 1 4 - テトラカルボン酸ジイミドの製造のために、前記イミド I I a を 9 位で脱プロトンすべくまず上方の範囲にある反応温度を選択することが推奨されてよい。これに引き続く、ハロゲン化したイミド I I b とのカップリング反応は次いで、通常はより低温で実施されて良く、これは特に、イミド窒素原子にある塩基不安定性置換基 (例えばシクロヘキシル) が存在する場合に推奨される。

【 0 0 3 7 】

この反応時間は通常はハロゲン化したイミド I I b の使用の際に 1 ~ 3 時間、そして非ハロゲン化イミド I I b の使用の際に 2 ~ 1 2 時間である。

【 0 0 3 8 】

方法技術的に、非ハロゲン化イミド I I b の使用の際に、即ち特にホモ縮合の際に、目的

10

20

30

40

50

に応じて以下のように実施する：

溶媒、塩基、及び場合により補助塩基を保護ガス下での均質化のために加熱し、イミド I I a 及び I I b を場合により前もっての冷却後に保護ガス下で添加し、そしてこの混合物を所望の時間攪拌下及び保護ガス下で、所望の反応温度に加熱する。室温への冷却後、クアテリレン - 3, 4 : 1 3, 1 4 - テトラカルボン酸ジイミド I をプロトン性溶媒、例えば C₁ ~ C₆ - アルコール又は水の添加により沈殿させ、前記溶媒はこの他の成分を溶解する。濾別し、前述の溶媒、特にアルコールで洗浄する。

【 0 0 3 9 】

ハロゲン化したイミド I I b の使用の際には、方法技術的に、非ハロゲン化イミド I I b の使用の際と同様に実施してよい。しかしながら、まずイミド I I a、塩基、場合により補助塩基、並びに溶媒の混合物のみを攪拌及び保護ガス下で、1 2 0 ~ 2 1 0 の範囲の温度に加熱（脱プロトン）し、そしてイミド I I b を引き続き、場合により 5 0 ~ 1 2 0 への温度の低下後に添加することも可能である。

10

【 0 0 4 0 】

折に触れて、この反応生成物を酸化させることが目的に応じるものであってよい。これは、最も簡単には、まだ温かい反応混合物中への空気酸素の吹き込みにより行われてよい。しかしながら、酸化剤、例えば特に過酸化水素、又はアルデヒド基含有糖、例えばグルコースを、特にこの反応後に添加することも可能である。

【 0 0 4 1 】

更なる精製のために、前記生成物 I を、例えばハロゲン化溶媒、例えばクロロホルム及び塩化メチレン、及びアルコール、例えばメタノール、エタノール及びイソプロパノールの混合物から再晶出させてもよい。選択的に、シリカゲルに対するカラムクロマトグラフィーを、塩化メチレン又はアセトンの溶離剤としての使用下で実施してもよい。

20

【 0 0 4 2 】

更なる精製方法は、前記生成物 I を N, N - 二置換脂肪族カルボン酸アミド、例えば N, N - ジメチルホルムアミド及び N, N - ジメチルアセトアミド、又は窒素含有複素環、例えば N - メチルピロリドンから、又はアルコール、例えばメタノール、エタノール、及びイソプロパノールとのこれらの混合物から再晶出させるか、又はこれらの溶媒で洗浄することである。

【 0 0 4 3 】

最後に、前記生成物 I を硫酸から分別してもよい。

30

【 0 0 4 4 】

本発明による方法を用いて、クアテリレン - 3, 4 : 1 3, 1 4 - テトラカルボン酸ジイミド I を良好な収率（通常は 3 0 ~ 6 0 % で）かつ高純度（通常は 9 0 ~ 9 9 % ）で経済的な手法で一工程において製造することが可能である。前記イミド窒素原子に関して対称的に置換した、また同様に非対称的に置換したクアテリレン - 3, 4 : 1 3, 1 4 - テトラカルボン酸ジイミド I を、有利な手法で入手可能である。

【 0 0 4 5 】

実施例

実施例 1 ~ 7

40

溶媒 L y g、塩基としてカリウム - t e r t - ブチラート b g、及び場合により補助塩基としてジアザピシクロノネン（D B N）又はジアザピシクロウンデセン（D B U）h g からなる混合物を、均質化のために攪拌下で窒素雰囲気中で 1 0 0 に加熱した。室温への冷却後、ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミド I I x g（又は前記イミド I I a x_a g 及び前記イミド I I b x_b g）を添加し、そしてこの混合物を窒素下で T に加熱した。

【 0 0 4 6 】

t 時間の T での窒素下での後攪拌後、室温への冷却及び完全な沈殿のための場合による 3 0 0 m l のメタノールの添加後、この形成した沈殿物を濾別し、相次いで冷たい溶媒 L、メタノール、1 0 質量 % の硫酸及び水で着色のない流出液となるまで洗浄し、1 0 0

50

で真空中で乾燥した。更なる精製のために実施例 2 からの粗生成物を硫酸からの分別晶出にかけた。実施例 3 からの粗生成物を N - メチルピロリドンから晶出した。

【 0 0 4 7 】

この試験並びにこの結果のための更なる詳細は以下の表にまとめた。

表

【表 1】

実施例	x [g]	イミド II	y [g]	溶媒 L	h [g]	補助塩基	塩基 b [g]	t [h]	T [°C]	収率 [g] / [%]	純度 [%]
1	24	IIa1*	60	ジエチレングリコール ジメチルエーテル	25	DBN	20	8	130	12.9 / 50	93
2	24	IIa1	100	エチレングリコール モノメチルエーテル	25	DBN	40	4	160	11.3 / 44	95
3	24	IIa1	60	エタノールアミン	50	DBU	40	6	170	13.8 / 45	99
4	24	IIa1	60	ジエタノールアミン	25	DBN	35	8	140	7.9 / 32	97
5	20	IIa2**	300	キノリン	-	-	20	8	200	7.3 / 34	92
6	14 12	IIa1 IIb***	60	ジエチレングリコール ジメチルエーテル	50	DBU	40	6	190	5.3 / 21	90

* IIa1 : N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド

** IIa : N - フェニルペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド

10

20

30

40

50

*** I I b : 9 - ブロモ - N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3 , 4
- ジカルボン酸イミド

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 マルティン ケーネマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム エッシュコプフシュトラッセ 5
- (72)発明者 アルノ ベーム
ドイツ連邦共和国 ランゲンフェルト イェーガーシュトラッセ 4
- (72)発明者 ヘルマン ビドリングマイアー
ドイツ連邦共和国 ザクセンハイム ヴォルフシュトラッセ 49
- (72)発明者 ラインホルト リーガー
ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー イン デン ファールゲルテン 10
- (72)発明者 ペーター ブラシュカ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ダムシュテュッカー ヴェーク 127
- (72)発明者 ヘルムート ライヒェルト
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヨハン・ゴットリーブ・フィヒテ・シュトラッセ 56
- (72)発明者 マティアス クリーガー
スイス国 バーゼル ヴェットシュタインアレー 141

審査官 鳥居 福代

- (56)参考文献 特開平06-263994(JP,A)
特開平03-223282(JP,A)
特開平09-194746(JP,A)
国際公開第2003/091345(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 471/06
CAplus/CASREACT/REGISTRY(STN)