(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3787356号
(P3787356)
(45)発行日　平成18年6月21日(2006.6.21)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I	
C09B 5/62	(2006.01)	C09B 5/62	
C09B 57/08	(2006.01)	C09B 57/08	Z
C07D 221/18	(2006.01)	C07D 221/18	
C07D 471/06	(2006.01)	C07D 471/06	
C07D 493/08	(2006.01)	C07D 493/08	B

請求項の数 7　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願平8-522023
(86)(22)出願日　平成8年1月12日(1996.1.12)
(65)公表番号　特表平11-502545
(43)公表日　平成11年3月2日(1999.3.2)
(86)国際出願番号　PCT/EP1996/000117
(87)国際公開番号　WO1996/022331
(87)国際公開日　平成8年7月25日(1996.7.25)
審査請求日　平成14年11月15日(2002.11.15)
(31)優先権主張番号　19501737.4
(32)優先日　平成7年1月20日(1995.1.20)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ＢＡＳＦ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの製造法及び精製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させてペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造する方法において、溶剤として第三級窒素塩基の存在下及び触媒として遷移金属又は遷移金属の塩の存在下で反応を実施することを特徴とするペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの製造法。（但し、含水の反応媒体中で反応を行うことを除く）。

【請求項２】

第三級窒素塩基として窒素含有芳香族複素環式化合物を使用する、請求項１記載の方法。

【請求項３】

触媒として亜鉛、亜鉛塩、銅、銅塩またはその混合物を使用する、請求項１または２記載の方法。

【請求項４】

ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させて得られるペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを精製する方法において、最初に粗生成物をＮ－メチルピロリドン中で加熱し、次に生成したＮ－メチルピロリドン付加物を有機希釈剤の存在下で塩基により処理し、そして、所望により分離した生成物を引続き酸の水溶液により付加的に処理することを特徴とするペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの精製法。

【請求項５】

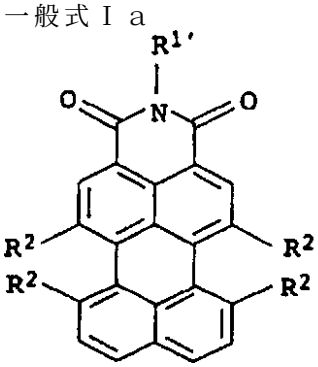
塩基としてアルカリ金属ヒドロキシドまたはアルカリ金属アルコキシドを使用する、請求項４記載の方法。

【請求項６】

ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させて純粋なペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造する方法において、溶剤として第三級窒素塩基の存在下で、そして触媒として遷移金属又は遷移金属の塩の存在下で反応を実施し（但し、含水の反応媒体中で反応を行うことを除く）、最初にＮ－メチルピロリドン中で生成した粗生成物を加熱し、次に有機希釈剤の存在下で生成したＮ－メチルピロリドン付加物を塩基で処理し、そして、所望により分離した生成物を引き続いて酸の水溶液で付加的に処理することを特徴とする純粋なペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの製造法。

【請求項７】

一般式Ｉａ



Ia

［式中、

$R^{1'}$ は５－ノニル、ドデシル又はオクタデシル；

Ｃ－原子数５～８のシクロアルキル；

２位又は２位と６位又は２位と４位と６位がＣ－原子数１～４のアルキルにより置換されたフェニル；

－ＮＨＣＯR^4又はアリール－アゾによりモノ置換又はポリ置換されたフェニル、この場合R^4は、水素又は、Ｃ－原子数１～１８のアルキルであり；

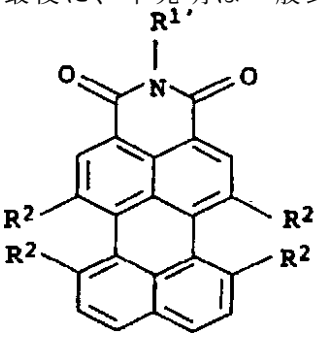
R^2はそれぞれ互いに独立して、水素；ハロゲン；Ｃ－原子数１～１８のアルキル；それぞれＣ－原子数１～１０のアルキルで置換されていてもよいアリールオキシである］のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド、但し、Ｎ－（C_5～C_8－シクロアルキル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは除外するものとする。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させることによる、ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの新規製造方法に関する。

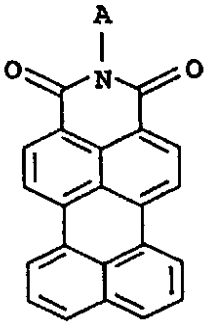
また、本発明は、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンの反応により得られるペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの新規精製方法に関する。

最後に、本発明は一般式Ｉａ



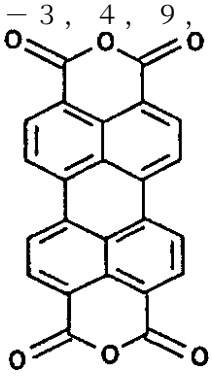
Ia

［式中、
$R^{1'}$は５－ノニル、ドデシル又はオクタデシル；
Ｃ－原子数５～８のシクロアルキル；
２位又は２位と６位又は２位と４位と６位がＣ－原子数１～４のアルキルにより置換されたフェニル；
－ＮＨＣＯR^4又はアリール－アゾによりモノ置換又はポリ置換されたフェニル、この場合R^4は、水素又は、Ｃ－原子数１～１８のアルキルであり；
R^2はそれぞれ互いに独立して、水素；ハロゲン；Ｃ－原子数１～１８のアルキル；それぞれＣ－原子数１～１０のアルキルで置換されていてもよいアリールオキシである］のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド、但し、Ｎ－（C_5～C_8－シクロアルキル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは除外するものとする、に関する。
次式

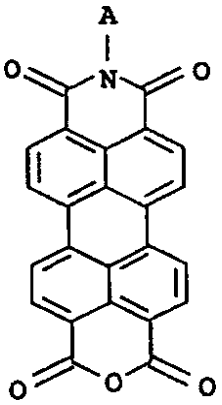


（Ａ：水素又は有機基）

のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは、顔料添加物、蛍光染料及び蛍光顔料を製造するための中間体としての使用に適していることが知られている（未公開ドイツ特許出願公開第４３２５２４７号明細書；ヨーロッパ特許出願公開第５９６２９２号明細書；Chimia４８、５０３～５０５（１９９４））。
未置換のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド（Ａ＝Ｈ）に加えて、ほんの僅かなＮ－アルキル－及びＮ－フェニル－置換ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド（Ａ＝メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－オクチル、ｎ－ドデシル、フェニル、４－トリル、４－アニシル、２，５－ジ－tert－ブチルフェニル）が現在まで知られており、これらは複雑かつ多段階の工程によりペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物



又は相応のペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボンイミド無水物



から出発して、通常不満足な収率及び高価な精製法（抽出、カラムクロマトグラフィー）を必要とする純度で製造されている。

例えば、未置換の及びＮ－アルキル－置換されたペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは、超大気圧下、≧２２０℃の温度でイミド－無水物をアルカリ脱カルボキシル化させて得られる（１８時間の反応時間）（ドイツ特許第４８６４９１号明細書；Bulletin of the Chemical Society of Japan５４、１５７５－１５７６（１９８１）；ヨーロッパ特許出願公開第５９６２９２号明細書）。しかしながら、この方法は塩基に安定な脂肪族イミドに対してのみ適しているだけである。

Ｎ－フェニル－、－トリル－及び－アニシル－置換された（同様にＮ－メチル－及び－エチル－置換された）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造するために、当初製造された未置換のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは硫酸でスルホン化され、次に水酸化カリウム溶液でスルホン化した無水物に変化され、これは次いで相応の第一級アミンと反応させてスルホン化したＮ－置換イミドを形成させ、最後に硫酸で脱スルホン化して所望のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドとする（Bulletin of the Chemical Society of Japan５２、１７２３－１７２６（１９７９）、色材協会誌（Shikizai Kyokaishi）４９、２９～３４（１９７６）　ケミカルアブストラクツ（Chemical Abstracts）８５：２０９２８５）。この方法は極めて複雑で、硫酸に安定なイミドに対して使用されるだけである。

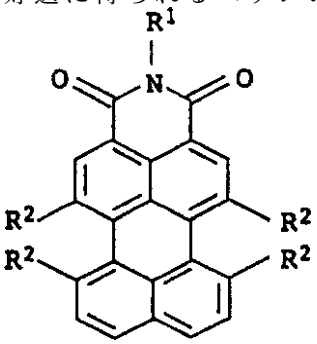
最後に、Chimia４８（１９９４）、５０２－５０５において、Ｎ－（２，５－ジ－tert－ブチルフェニル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドは水の存在下でペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物を２，５－ジ－tert－ブチルアニリンと縮合させて得られることが言及されている。しかしながら、この反応は同様に僅か５０％の収率でのみイミドが得られるだけである：さらに、単に中程度に立体的障害を有するアミンがこうして得られるにすぎない。

本発明の目的は、いずれかの所望のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを良好な収率で製造可能とする、単純かつ経済的な反応を提供することである。さらに、所望によりその純度を増大させるために、これらのイミド生成物を処理することのできる簡単で、高価でない精製方法を発展させることである。

第１の目的は、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させる際に、溶剤としての第三級窒素塩基の存在下で、かつ、触媒としての遷移金属又は遷移金属塩の存在下で実施してペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造する方法により、達成されることが見いだされた。（但し、含水の反応媒体中で反応を行うことを除く）。

さらに、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は相応の無水物と第一級アミンを反応させて得られるペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを精製する際に、最初にＮ－メチルピロリドン中で粗生成物を加熱し、次に得られたＮ－メチルピロリドン付加物を有機希釈物の存在下で塩基で処理し、そして、所望により、引き続いて分離した生成物を酸の水溶液で付加的に処理することから成る精製方法により、第２の目的が達成されることが見い出された。

さらに、製造方法とその精製方法を組合わせることにより、純粋のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造する方法が見い出された。
最後に、本発明は上記で定義した式Ｉａのペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを提供する。
好ましいペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドＩａは、従属請求項に示されている。
本発明の方法は、いずれかの９，１０－未置換ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造するのに適している。
好適に得られるペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの例は、一般式Ｉを有する。



Ｉ

式中、
R^1 は水素；
炭素鎖が１以上の－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ^3－、－ＣＯ－及び／又は－SO_2－で中断されていてもよく、カルボキシル、スルホ、ヒドロキシル、シアノ、Ｃ－原子数１～６のアルコキシ、又は窒素原子を介して結合し、他の複素原子を有してもよく、そして芳香族であってもよい５－、６－又は７－員の複素環式基でモノ置換又はポリ置換されていてもよいＣ－原子数１～３０のアルキルであり、ここでR^3 は水素又はＣ－原子数１～６のアルキルであり；炭素骨格が１以上の－Ｏ－、－Ｓ－及び／又は－ＮＲ^3－で中断されていてもよいＣ－原子数５～８のシクロアルキルであり；アリール又はヘトアリールであり、これらはそれぞれＣ－原子数１～１８のアルキル、Ｃ－原子数１～６のアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、シアノ、カルボキシル、－ＣＯＮＨＲ^4、－ＮＨＣＯＲ^4 又はアリール－及び／又はヘトアリール－アゾ、これらはそれぞれＣ－原子数１～１０のアルキル、Ｃ－原子数１～６のアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル、シアノ又はカルボキシルにより置換されていてもよい、によりモノ置換又はポリ置換されていてもよく、ここでR^4 は水素；Ｃ－原子数１～１８のアルキル；アリール又はヘトアリール、これらはそれぞれＣ－原子数１～６のアルキル、Ｃ－原子数１～６のアルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシル又はシアノで置換されていてもよく、
R^2 はそれぞれ他のものとは独立して、水素；ハロゲン；Ｃ－原子数１～１８のアルキル；アリールオキシ、アリールチオ、ヘトアリールオキシ又はヘトアリールチオであり、これらはそれぞれＣ－原子数１～１０のアルキル、Ｃ－原子数１～６のアルコキシ、シアノ又はカルボキシルで置換されていてもよい。
本発明は、冒頭及び従属請求項で定義された新規でかつ好ましいペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドＩａを製造するために特に重要である。
例えば、比較的大きいアルキル鎖の長さ（一般には＞C_{12}）を有し、既知の方法で使用される水性反応媒質中でイミドを不溶性にするアミン、修飾された及び／又は置換されたアルキル鎖と又芳香族基を有し、以前に使われた強塩基性又は酸性条件下で安定ではないアミン、及び特には立体障害を有する芳香族アミン、殊に既知の方法では同様に使用できない０，０′－ジ置換アニリンは、相応のペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又は無水物、特にはジ無水物、これらは基R^2 を有する、容易に反応する。
式Ｉ及びＩａに示されるアルキルは、直鎖状又は分枝状であってもよい。置換されたアリールは、一般には３個までの、好ましくは１又は２個の上述の置換基を含有することができる。
適当な基R^1 及びR^2 の及びそれらの置換基の特別の例は以下のものである：

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec－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、ナノデシル及びエイコシル（上記の命名、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、オキソ法アルコールから派生する慣用名である－Ullmann's Encyclopädie der te chischen Chemie、第４版、第７巻、第２１５～２１７頁及び第１１巻、第４３５及び４３６頁を参照）；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－及び３－エトキシプロピル、２－及び３－プロポキシプロピル、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－プロポキシブチル、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；

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、４，７－ジチアオクチル、４，７－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－トリアチウンデシル、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－ジアザオクチル、９－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；

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－ヒドロキシプロピル、１－ヒドロキシプロ－２－ピル、２－及び４－ヒドロキシブチル、１－ヒドロキシブ－２－チル及び８－ヒドロキシ－４－オキサオクチル、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－メチル－７－メチル－７－シアノヘプチル；
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サキシ；
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、デシルミノカルボニル及びフェニルミノカルボニル；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ネンゾイルアミノ；
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－ピリジルアゾ；
シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、２－ジオキサニル、４－モルホリニル、２－及び３－テトラヒドロフリル、１－，２－及び３－ピロリジニル及び１－，２－，３－及び４－ピペリジル；
フェニル、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－キノリニル、２－ベンズオキサゾリル、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、２，４－，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、２，４－、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、２，４－、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、２，４－、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、２，４－、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、２，４－、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、２，４－、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－メトキシフェニル、２，４－、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、２，４－、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、２，４－、３，５－及び２，６－ジプロポキシフェニル、２－，３－及び４－イソプロポキシッフェニル、２，４－及び２，６－ジ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２，４－、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２，４－、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２，４－、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－カルボキシアミドフェニル、３－及び４－Ｎ－メチルカルボキサミドフェニル及び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－（ｐ－トリル）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－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；
フェノキシ、フェニルチオ、２－ナフトキシ、２－ナフチルチオ、２－，３－及び４－ピリジルオキシ、２－，３－及び４－ピリジルチオ、２－，４－及び５－ピリミジルオキシ及び２－，４－及び５－ピリミジルチオ。

ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造するための本発明方法は、適当に置換されたペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸及び無水物、特にジ無水物から出発し、これは次にハロゲン化及び引き続いての所望ハロゲン原子をアリールオキシ、アリールチオ、ヘトアリールオキシ、ヘトアリールチオ又はアルキル基により置換して得ることができる。

特に興味のある、１，７－ジ置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸及び無水物は、ドイツ特許出願第１９５４７２０９．８号及び同第１９５４７２１０．１号に記載されているように、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又はジ無水物を１００重量％濃度の硫酸中８０～９０℃で選択的ブロム化して製造された１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又はジ無水物から出発して多段階工程により得られる。これらはＮ－メチルピロリドンのような極性の中性溶剤の存在下及び適宜イミド化触媒、例えば有機又は無機酸の又は遷移金属塩の存在下で、第一級アミンと反応させて、相応の１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミドを形成させ、次に、これはＮ－メチルピロリドンのような不活性の中性溶剤の存在下又は非親核性又は僅かに弱い親核性の塩基、例えば炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムの存在下で芳香族アルコール又はチオアルコールと反応させるか、又は、テトラヒドロフランのような中性溶剤、触媒としてのパラジウム複合体及び共触媒としての銅塩及び塩基、例えばピペリジンの存在下で１－アルキレンと反応させる。後者の場合、１，７－ジ置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミドが得られ、これは基R^2中に不飽和結合を有しており、引き続いて水素大気中で撹拌するか、又は水素で接触還元により還元しうる。最終反応工程において、１，７－ジアリールオキシ、－ジ－アリールチオ又はジアルキル－置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミドは次に、イソプロパノールのような極性溶剤及び塩基、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの存在下でケン化して、１，７－置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又はジ無水物とさせる。

新規な製造方法において、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸又はその無水物、特にジ無水物は溶剤としての第三級窒素塩基の存在下で及び触媒としての遷移金属又は遷移金属塩の存在下で所望の第一級アミン（特にR^1-NH_2）と反応させる（但し、含水の反応媒体中で反応を行うことを除く）。

こうすると、一方的な縮合（イミド化）反応のみならず、一方的な脱カルボキシル化反応が生ずる。

適当な溶剤は、ことに融点が室温以下の第三級窒素塩基である、というのはこのことは反応混合物の精製及び溶剤の回収を促進するからである。

適当な塩基の例は、Ｎ－メチルピロリドンのような環式イミド、トリヘキシルアミンのようなＲが４から８個の炭素原子を有する第三級脂肪族アミンNR^3及びことにキナルジン、イソキノリン及び特にはキノリンのような芳香族複素環式化合物である。

溶剤の量は、それ自体は重要でない；これはペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物１ｋｇ当たり、通常２～２０ｋｇ、好ましくは６～１２ｋｇの範囲であろう。

適当な触媒は、特に、遷移金属鉄及び殊には亜鉛及び銅及び、さらに特にはその無機及び有機の塩であり、これらは好ましくは無水形で使用される。

好ましい塩の例は、酸化銅（Ｉ）、酸化銅（II）、塩化銅（Ｉ）、酢酸銅（II）、酢酸亜鉛及びプロピオン酸亜鉛である。

もちろん、上述の触媒の混合物を使用することも可能である。

典型的には、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物に基づいて、５～８０重量％の触媒が使用される。好ましい量は、同様に無水物に基づいて、銅化合物の場合は１０～２５重量％の範囲であり、亜鉛塩の場合は４０～６０重量％の範囲である。

本発明の製造方法のための適当な第一級アミンは、反応温度において安定であるすべての第一級アミンであり、好ましくは反応圧における沸点が反応温度以上のものである。

反応温度は一般に１２０～２５０℃、特に１７０～２３５℃である。保護用気体の雰囲気下（例えば、窒素）の下で処理することが好ましい。

本発明の製造方法は、大気圧下又は通常１０パールまでの超大気圧下で実施し得る。超大気圧の選択は、揮発性アミン（即ち、沸点が≦１８０℃である）場合に特に有利である。

一般に、出発化合物のアミンと無水物のモル比は、０．８：１～６：１である。大気圧反応にとって、これは好適には０．８：１～１．２：１であり、一方、超大気圧反応にとって、これは２：１～４：１である。

本発明の反応は、通常２～３０時間、とりわけ３～１２時間で完了する。

大気圧反応は、好適には以下のようにして実施される：

ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物と触媒は、最初に溶剤量の割合で（即ち、約半分量）が充填され、この装置を窒素でフラッシュし（約１５分間）、この混合物を撹拌しながら反応温度まで加熱し、そして残留している溶剤中の第一級アミンの溶液を２～６時間かけて滴加して添加する。引き続き、反応温度において通常約０．５～８時間撹拌した後、このバッチを１２０～１４０℃に冷却し、そして未転化の無水物及び触媒のバルクをその温度で濾去する。

（粗）生成物（異なる量のジイミドが混入したペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド）のための濾液の残余の後処理は、室温に冷却し、慣用の方法で、所望ならば沈殿を完了させるためメタノール等の第一級アルコールを添加した後、沈殿生成物を濾過し、そしてそれらを洗浄し、かつ乾燥させることにより実施し得る。

約１４０℃以下の温度で溶剤に溶解しないペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド（例えば、Ｎ－（４－フェニルアゾフェニル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド）の製造の場合は、これらのイミドは好適にはその温度で濾別され、そのフィルターケーキは好ましくは熱（約１３０℃等）溶剤及びメタノールで洗浄され、そして洗浄されたフィルターケーキは触媒を完全に除くために、薄い無機酸（例えば、１０～１５％重量濃度の塩酸）中で０．５～１時間沸とうさせる。続いて、このイミドは、冷却混合物の濾過及び洗浄流出液が中性でもはや塩がなくなるまでの水による洗浄及び乾燥という慣用の方法で分離することができる。

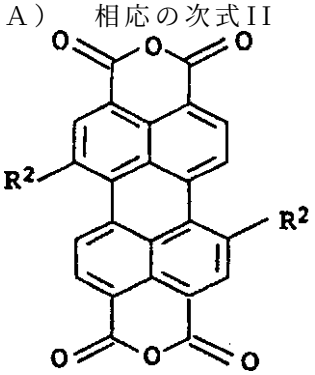
一般に、こうして処理された生成物は、もはや後精製する必要がない程度に、十分純粋（９５％を上廻る）である。

超大気圧法は、最初に全溶剤にペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物、触媒及び第一級アミンを詰め、この圧力装置を窒素でフラッシングし、圧力装置を閉じ、一般に１～２バールの窒素気圧にセットし、そして混合物を撹拌しながら反応温度に加熱し、その温度でこれを約６～８時間維持することにより実施される。通常１２０～１４０℃に冷却し、脱圧力した後、この反応混合物を上述のようにして精製することができる。

もし本発明の製造方法により得られる（粗）生成物が所望の純度要求を満たさない場合には（得られた生成物は一般には≧８０％の純度を有している）、これらはさらに本発明の

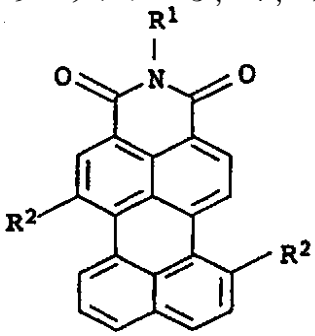
精製工程にかけることができる。
本発明の精製工程において、粗ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド生成物は、これをＮＭＰ付加物に変換させるために最初にＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中で加熱される。もしこのイミドが溶剤としてＮＭＰを使用して製造される場合には、この工程はもちろん省略できる。
続いてＮＭＰ付加物はアルカリ精製処理に付される。所望ならば、その後酸の後処理を行なうことができる。
本発明の精製方法の第一工程、即ちＮＭＰ付加物の形成は、通常、乾燥させた粗生成物をＮＭＰ重量の約３～１０倍、好ましくは５．５～６．５倍にして、撹拌しながら、約１４０～２００℃、好ましくは１６０～１８０℃、特に好ましくは１６５～１７０℃に加熱し、この温度で一般には１０～６０分、特に１５～３０分間維持することにより実施される。この処理は、好ましくは保護気体（例えば窒素）下で実施される。
好ましくはこの混合物は、次いでゆっくりと撹拌しながら当初約５０～５５℃に、次に撹拌せずに室温に冷却される。
このＮＭＰ付加物は、次に濾過、乾燥を伴った又は伴わない洗浄（好ましくは、最初にＮＭＰとエタノールのような水溶性アルコールの混合物で、次に希釈塩酸で、そして最後に水による洗浄）により、慣用の態様で分離できる。
本発明の精製の第二工程、ＮＭＰ付加物のアルカリ処理は、好ましくは有機反応媒質の存在下で実施される。
適当な有機希釈剤には、トルエン及びキシレンのような不活性の芳香族溶媒のみならず、好ましくは、一価の又は多価のアルコール、例えばフェノール及びベンジルアルコールのような芳香族アルコール及び脂肪族アルコール、さらにエチレングリコール、プロピレングリコール及びブチルグリコール（エチレングリコールモノブチルエーテル）のようなグリコール及びグリコールエーテルに加えて特にはエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール及びヘキサノール、これらは好ましくはイソプロパノールのようにそれぞれ分枝を有していてもよい、のようなＣ－原子数２～６のアルコールが含まれる。
一般に、希釈剤はＮＭＰ付加物ｋｇ当たり、４０～２００ｋｇ、特には８０～１２０ｋｇの量で使用される。
適当な塩基には、ジアザビシクロウンデセン及びジアザビシクロ［２．２．２］オクタンのような立体障害を有する窒素塩基のみならず、水酸化ナトリウム及び特には水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物及びナトリウムtert－ブトキシド及び特にはカリウムtert－ブトキシドのような第二級及び第三級脂肪族（好ましくはＣ－原子数３～６）のアルコールのアルカリ金属塩が含まれる。
アルカリ金属ヒドロキシドは、好ましくは水とともに（例えば、アルカリ金属ヒドロキシドに基づいて４０～６０重量％で）使用される。
通常ＮＭＰ付加物ｋｇ当たり２～１５ｋｇの塩基が、好ましくは、５～７ｋｇの、特に約６ｋｇの乾燥アルカリ金属水酸化物が、又は０．５～１．５ｋｇの、特には０．７～１１ｋｇのアルコキシド又は窒素塩基が使用される。
アルカリ処理は高温で実施することが適当である。処理温度は、一般には５０～１５０℃、好ましくは６０～１２０℃である。
好適な方法は、最初に希釈剤を充填し、ＮＭＰ付加物と塩基を加え、次いで混合物を撹拌しながら処理温度に加熱し、この温度で約１～２４時間、特に１～１０時間維持することである。
精製した生成物は、約２５～３０℃に冷却し、必要に応じてメタノールを添加して沈殿を完了させ、沈殿物を濾過し、フィルターケーキを（好ましくは精製に使用される希釈剤、メタノール及び水で）洗い、そして乾燥させることにより、慣用の態様で分離することができる。
所望により、引き続いて、未乾燥のフィルターケーキを希釈した無機酸、例えば４～６重量％の塩酸（フィルターケーキｋｇ当たり約４～６ｋｇの酸）中に懸濁することにより、これを付加的な酸処理させることも可能である。

精製したイミドは、濾過、水による洗浄（洗浄液が中性になるまで）及び乾燥により、慣用の態様で分離することができる。
この付加的な酸処理は、特に式ＩにおいてR^1がフェニル又はＣ－原子数１～４のアルキルで置換されたフェニルであり、R^2が水素であるペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの場合に適当である。
純粋なペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを製造するための新規な方法は、有利には本発明の製造方法と本発明の精製方法の組み合わせから成る。これは、技術的に単純かつ経済的な態様で、すぐれた純度（一般には９８％以上）かつ良好な収率（一般には６０～９０％）でいずれかの所望のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドを与える。
本発明により製造される新規なペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドＩａ並びにイミドＩは、好都合には、顔料添加物の前駆物のみならず、顔料又は蛍光染料として有用である。これらは、特に、巨大分子状有機物質又はその他の有機／無機組成物の着色の際に使用できる。
適当な顔料は、特に$R^{1\prime}$がフェニル又は単環式のヘトアリール（特にピリジル又はピリミジル）、これらはそれぞれＣ－原子数１～４のアルキル及び／又はシアノによりモノ置換、ジ置換又はトリ置換されるか、又はフェニルアゾ又はナフチルアゾでモノ置換されており、そしてR^2が水素である、ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドＩａである。
適当な蛍光染料は、特に、$R^{1\prime}$がフェニル又は単環式ヘトアリール（特にピリジル又はピリミジル）であり、これらはそれぞれヒドロキシ、カルボキシ、－ＣＯＮＨR^4及び／又は－ＮＨＣＯR^4（R^4：Ｃ－原子数１～４のアルキル又はフェニルで、Ｃ－原子数１～４のアルキル又はＣ－原子数１～４のアルコキシで置換されていてもよい）又はＣ－原子数５～８のシクロアルキルでモノ置換、ジ置換又はトリ置換されており、そしてR^2がＣ－原子数１～４のアルキルでモノ置換、ジ置換又はトリ置換されていてもよいフェノキシ又は水素である、ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドＩａである。
実施例
Ａ）　相応の次式II



II

のペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物からの次式Ｉｂ



Ib

のペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの製造。
１，７－ジ置換ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド（実施例２５～２７）を製造するための出発物質として使用される１，７－ジ置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物IIは次のようにして製造された。
ａ）　１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物（IIａ

）の製造

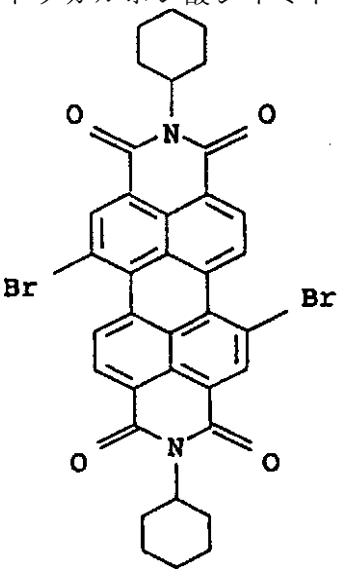
実施例１

ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物（純度＞９８％）２９２．５ｇ（０．７５モル）と１００重量％濃度の硫酸４４２０ｇの混合物を８５℃に加熱し、１２時間撹拌した後、ヨー素７ｇを添加した。次に臭素２６２．５ｇを８時間かけて滴下して添加した。

室温に冷却し、過剰の臭素を窒素で除いた後、反応混合物の硫酸濃度は１時間かけて全量６７０ｇの水を少量ずつ添加して、８６重量％に減らした。反応混合物、これは添加の際に８５℃まで上昇したが、を室温に冷却し、沈殿した生成物をＧ４ガラスフリット上で濾別し、３ｋｇの８６重量％濃度の硫酸で洗い、次に水５ｌに懸濁させ、再度濾別して、中性になるまで洗い、そして１２０℃にて減圧下で乾燥させた。

こうして、明るい赤色で、微細な結晶状粉末の形態で、３６０℃以上の融点及び９８％以上の純度を有するIIａ３７０ｇが得られ、これは９０％以上の収率に相当する。

ｂ）　Ｎ，Ｎ′－ジシクロヘキシル－１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミド（III）の製造



III

実施例２

Ｎ－メチル－２－ピロリドン９００ｍｌ中に１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物（IIａ）（実施例１）６９．９ｇ（１２７ミリモル）を含む混合物に、最初に撹拌しながら氷酢酸４２．８ｇを加え、次に、一度に少量ずつ、全量で３８１ミリモルのシクロヘキシルアミンを添加した。この反応混合物を窒素雰囲気下で８５℃に加熱し、その温度で６時間撹拌した。

室温に冷却した後、沈殿した生成物を濾別し、全量２ｌのメタノールで洗い、減圧下、１００℃で乾燥させた。

こうして、明るい赤色かつ微結晶状の粉末として、３６０℃以上の融点及び９７％の純度を有するIVａ７５．１ｇが得られ、これは８３％の収率に相当した。分析データ：

元素分析（計算／実測の重量％）：

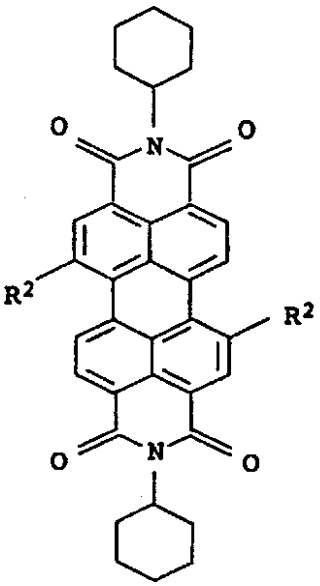
C: 60.7/60.3; H: 4.0/4.2; N: 3.9/3.8; O: 9.0/9.3;

Br: 22.4/22.0;

IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1655 (s, C=O) cm^{-1};

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 491 (33411), 526 (50033) nm.

ｃ）　１，７－ジアロキシ－置換Ｎ，Ｎ′－ジシクロヘキシルペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミドIVの製造



IV

実施例３及び４

実施例２で得られたＮ，Ｎ′－ジシクロヘキシル－１，７－ジブロモペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミド（III）を撹拌しながらＮ－メチルピロリドン４５０ｍｌに添加し、引き続いて６．４ｇの無水炭酸カリウム（４６ミリモル）及びａｇのヒドロキシ芳香族化合物R^2－Ｈ（４０ミリモル）と混合し、窒素気下１２０℃で１．５時間加熱した。

室温に冷却後、反応混合物を撹拌しながら６重量％の塩酸１．５ｌに添加した。沈殿した反応生成物を濾別し、中性になるまで水で洗い、そして１００℃で減圧下にて乾燥させた。

この実験及び結果に関する詳細は、第１表にまとめられている。

第　１　表

実施例	R^2	a g	ヒドロキシ芳香族化合物 R^2-H	結　果			
				収　率 [g]/[%]	純　度 [%]	外　観	融　点 [℃]
3	フェノキシ	3.8	フェノール	14.5/98	93	暗赤色、結晶性	>360
4	p-tert-ブチルフェノキシ	6.0	p-tert-ブチル-フェノール	16.0/94	95	マゼンタ、微結晶	>360

実施例３に対する分析値：

元素分析（計算／実測の重量％）：

C: 78.0/77.5; H: 5.2/5.3; N: 3.8/3.7; O: 13.0/13.4;

Mass (FD): m/z = 738 (M^+, 100%);

IR (KBr): ν = 1695 (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1};

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 401 (7455), 513 (37102), 549 (55004) nm.

実施例４に対する分析値：

元素分析（計算／実測の重量％）：

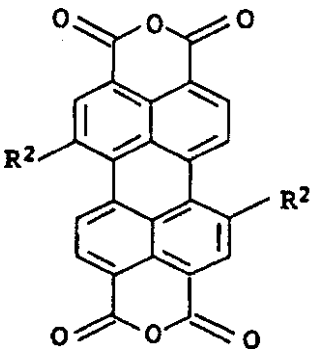
C: 79.0/78.8; H: 6.4/6.4; N: 3.3/3.2; O: 11.3/11.4;

Mass (FD): m/z = 850 (M^+, 100%);

IR (KBr): ν = 1697 (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1};

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 404 (9447), 512 (34785), 547 (52117) nm.

ｄ）　１，７－ジアロキシ－置換ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物II



II

実施例５及び６

それぞれ、実施例３又は４のＮ，Ｎ′－ジシクロヘキシル－１，７－ジアロキシペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジイミド（IV）１０ｇとイソプロパノール１１、水酸化カリウム６５ｇ及び水２６ｇの混合物を５時間還流させた。

室温に冷却後、沈殿した反応生成物を濾別し、無色の流去水が得られるまでイソプロパノールで洗い、次に撹拌しながら１０重量％の塩酸１１に注ぎ、素早く沸とう加熱した。室温に冷却後、生成物を再び濾別し、中性になるまで水で洗い、減圧下、１００℃で乾燥させた。

これらの実験及びその結果の詳細は、第２表に記載する。生成物の純度はＵＶ／ＶＩＳ分光分析、及び移動相としてトリクロル酢酸／トルエンを使用するシリカゲル上での半定量薄層クロマトグラフィーにより測定した。

第　２　表

実施例	R^2	ジイミドIV 実施例	結　果			
			収　率 [g]/[%]	純　度 [%]	外　観	融　点 [℃]
5	フェノキシ	3	7.4/94	98	赤味かかった紫色微結晶	>360
6	p-tert-ブチルフェノキシ	4	7.7/95	98	赤味かかった紫色アモルファス	>360

実施例５に対する分析データ：

元素分析（計算／実測の重量％）：

C: 75.0/74.8; H: 2.8/2.8; O: 22.2/22.3;

IR (KBr): ν = 1758 (s, C=O), 1729 (s, C=O) cm^{-1};

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ε) = 415 (8832), 559 (38103) nm.

実施例６に対する分析データ：

元素分析（計算／実測の重量％）：

C: 76.7/76.6; H: 4.7/4.7; O: 18.6/18.7;

IR (KBr): ν = 1755 (s, C=O), 1730 (s, C=O);

UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ε) = 412 (9405), 561 (32746) nm.

実施例７～２７

１）　大気圧下における製造（方法Ｍ１）

キノリン１００ｍｌ中にペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物II５０ミリモルと触媒ｋ　ｘｇを懸濁したものを、窒素雰囲気下でＴ℃にて撹拌しながら加熱した。次に、第一級アミンR^1 ＮＨ２５０ミリモル（実施例２２：５５ミリモル；実施例２３：５２ミリモル）を含むキノリン溶液８０～１００ｍｌを３～３．５時間かけて滴下して添加した（実施例７，８及び２４：６時間）。

引き続き、Ｔ℃でｔ時間撹拌を続け、このバッチを約１３０℃に冷却し、予備加熱したＧ４ガラスフリットを通して濾過した。濾液を室温に冷却した後、沈殿した粗生成物を濾別

し、メタノールで洗い、減圧下で乾燥させた。沈殿を完了させるために、メタノールを注意深く濾液に加え、沈殿した一層汚れた粗生成物を上述のようにして分離し、バルク量とともに合わせた。
実施例２３において、１３０～１４０℃で沈殿物として実際に生ずる、粗生成物を濾別し、最初に１３０℃で少量の熱キノリンで、次にメタノールで洗い、続いて１０重量％の塩酸５００ｍｌ中で撹拌しながら８０℃にて加熱した。熱懸濁物を濾別し、フィルターケーキを中性かつ塩が、なくなるまで水で洗い、減圧下で同様にして乾燥させた。
２）　超大気圧下での製造（方法Ｍ２）
１ｌの撹拌オートクレーブ中にて、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸ジ無水物０．２モル（７８．４ｇ）、触媒ｋのｘｇ、第一級アミン$R^1NH_2$０．６モル及びキノリン４００ｍｌの混合物を窒素雰囲気下で１５分間フラッシュさせた。オートクレーブを圧力が高まるように密閉した後、２バールの窒素圧力に予めセットし、次いでオートクレーブをＴ℃に加熱した。
引き続きＴ℃でｔ時間撹拌し、３バール以上の超大気圧にした後、内容物を約１３０℃に冷却し、脱圧力させ、方法Ｍ１に関連して一般的用語で詳述されたようにして処理した。
これらの実験及び結果の詳細は、第３表に総括されている。

第３表

実施例	R^1	R^2	x g	K	M	T°C	t 時間	[II に基づく] 相収率%	%での純度
7	2,6-ジイソプロピルフェニル	H	3.6	酸化銅 (I)	M1	230	2.5	79	90
8	2,6-ジイソプロピルフェニル	H	9.8	プロピオン酸亜鉛	M1	230	4.5	75	85
9	2,6-ジイソプロピルフェニル	H	9.8	酢酸亜鉛	M1	230	4.0	72	85
10	2,6-ジイソプロピルフェニル	H	12.0	酸化銅 (I)	M2	200	9.0	70	80
11	フェニル	H	16.2	プロピオン酸亜鉛	M1	230	11.0	94	80
12	フェニル	H	16.2	酢酸亜鉛	M1	230	7.0	92	85
13	フェニル	H	2.9	酸化銅 (I)	M1	200	1.0	84	85
14	2-メチルフェニル	H	2.0	酸化銅 (I)	M1	200	1.5	78	85
15	2,4,6-トリメチルフェニル	H	16.2	プロピオン酸亜鉛	M1	230	5.5	89	80
16	2-ピリジル	H	2.0	酸化銅 (I)	M1	200	1.0	73	80
17	2-ピリジル	H	16.2	プロピオン酸亜鉛	M1	230	3,0	79	90
18	4-アセチルアミノフェニル	H	2.9	酸化銅 (I)	M1	200	2.0	91	90
19	5-ノニル	H	2.0	酸化銅 (I)	M1	200	1.5	86	75
20	ドデシル	H	16.2	酢酸亜鉛	M1	230	6.0	60	90
21	ドデシル	H	2.0	酸化銅 (I)	M1	180	1.0	70	80
22	オクタデシル	H	16.2	酢酸亜鉛	M1	230	5.5	57	90
23	4-フェニルアゾフェニル	H	2.0	酸化銅 (I)	M1	180	1.5	79	>99
24	3,5-ジメチルフェニル	H	3.2	酸化銅 (I)	M1	200	2.0	89	85
25	2,6-ジイソプロピルフェニル	Br	3.0	酸化銅 (I)	M1	200	1.0	82	90
26	3,5-ジメチルフェニル	フェノキシ	3.0	酸化銅 (I)	M1	160	1.0	79	90
27	3,5-ジメチルフェニル	p-tert-ブチルフェノキシ	3.0	酸化銅 (I)	M1	160	1.0	77	90

実施例２３，２４及び２６のイミドに関する分析データは、次のとおりである。

実施例２３：

Ｎ－（４－フェニルアゾフェニル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

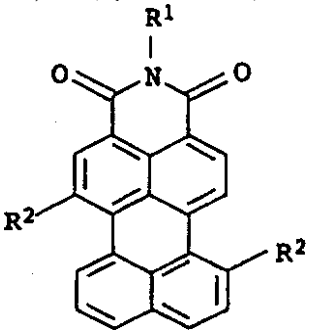
融点が３６０℃以上の赤色結晶；

元素分析（計算／実測の重量％）：
C: 81.4/80.8; H: 3.8/3.7; N: 8.4/8.3; O: 6.4/6.9;
Mass (EI): m/z = 501 (M^+), 396 ($M^+ - PhN_2$; 100%);
IR (KBr): ν = 1688 (s, C=O), 1650 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ε) = 413 (27691), 577 (27227), 614 (140738) nm

実施例２４：
Ｎ－（３，５－ジメチルフェニル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：
融点が３６０℃以上の赤味がかった橙色結晶；
元素分析値（計算／実測の重量％）：
C: 84.7/84.5; H: 4.5/4.5; N: 3.3/3.3; O: 7.5/7.6;
Mass (EI): m/z = 425 (M^+; 100%);
IR (KBr): ν = 1695 (s, C=O), 1653 (s; C=O) cm^{-1};
UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 265 (29378), 487 (30930), 510 (29375) nm;
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.57 (d, 2H); 8.47 (t, 4H); 7.94 (d, 2H); 7.71-7.64 (dd, 2H); 7.15 (s, 該カップリングで，1H); 6.94 (s, 2H) ppm.

実施例２６：
Ｎ－（３，５－ジメチルフェニル）－１，７－ジフェノキシペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：
融点が１２５～１２７℃の黒色がかった紫結晶；
元素分析（計算／実測の重量％）：
C: 82.7/82.5; H: 4.5/4.5; N: 2.3/2.3; O: 10.5/10.6;
Mass (EI): m/z = 609 (M^+; 100%), 517 (M^+ - OPh; 58%);
IR (KBr): ν = 1703 (s, C=O), 1670 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (NMP): λ_{max} (ε) = 361 (7863), 516 (52443), 742 (722) nm.

Ｂ）　式Ｉｂのペリレン－３，４－ジカルボン酸イミドの製法



Ib

実施例２８～３３
実施例７（１２；１４；１６；２２；２５）の粗生成物ｘｇとＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１００ｇの混合物を１６５℃で撹拌しながら、１５分間加熱し、次いでゆっくりと撹拌しながら、５０～５５℃に下げ、最後に撹拌することなく室温に下げた。沈殿したＮＭＰ付加物を濾別し、引き続きＮＭＰ２８ｇ、エタノール２２ｇ及び６重量％の塩酸６８ｇで洗い、次に水に懸濁させ、再び濾別し、水で中性になるまで洗い、そして減圧下で乾燥させた。
乾燥したＮＭＰ付加物を細く砕き、イソプロパノール１５００ｍｌ、水酸化カリウム（８５％濃度）９０．５ｇ及び水３５ｍｌの混合物中で還流しながら（８２℃）、ｔ時間加熱した。２５℃に冷却した後、沈殿物を濾取し、続いてイソプロパノール、少量のメタノール及び水で洗い、続いて５重量％の塩酸１００ｍｌ中に懸濁し、再び濾別し、中性になる

まで水で洗い、減圧下で乾燥させた。

第４表

実施例	R^1	R^2	x g	実施例の粗生成物	t 時間	[粗生成物に基づく] %での収率	%での純度	外観	融点 °C
28	2,6-ジイソプロピルフェニル	H	15.7	7	10.0	89	> 99	明るい赤色結晶状	> 300
29	フェニル	H	15.0	12	5.5	79	> 98	褐色の赤アモルファス	> 360
30	2-メチルフェニル	H	15.0	14	6.0	83	> 99	暗赤色結晶	> 360
31	2-ピリジル	H	15.0	16	10.0	71	> 98	褐色の赤アモルファス	> 360
32	オクタデシル	H	15.0	22	4.0	87	> 99	赤味がかった橙色アモルファス	175-176
33	2,6-ジイソプロピルフェニル	Br	15.0	25	7.0	85.	> 98	赤味がかった紫色アモルファス	> 300

精製イミドに関する分析データは次のとおりである。

実施例２８：

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：

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.60 (d, 2H); 8.37 (d, 2H); 8.35 (d, 2H); 7.85 (d, 2H); 7.58 (t, 2H); 7.4-7.5 (dd, 1H); 7.33 (d, 2H); 2.77 (m, 2H); 1.18 (d, 12H) ppm;
^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 164.0; 145.7; 137.5; 134.3; 131.9; 131.1; 130.9; 130.5; 129.4; 129.2; 127.9; 127.0; 124.0; 123.8; 121.0; 120.1; 29.1; 24.0 ppm;
IR (KBr): ν = 1696 (s, C=O), 1656 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 263 (33565), 484 (33241), 506 (32061) nm.

実施例２９：

Ｎ－フェニルペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

Mass (EI): m/z = 397 (M^+; 100%)
IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1651 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (NMP): λ_{max} (ε) = 354 (2890), 498 (29638) nm.

実施例３０：

Ｎ－（２－メチルフェニル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

Mass (EI): m/z = 411 (M^+), 394 ($M^+ + H - H_2O$; 100%);
IR (KBr): ν = 1682 (s, C=O), 1652 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (NMP): λ_{max} (ε) = 355 (3223), 503 (32014) nm.

実施例３１：

Ｎ－（２－ピリジル）ペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

Mass (FD): m/z = 398 (M^+; 100%);
IR (KBr): ν = 1700 (s, C=O), 1654 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (NMP): λ_{max} (ε) = 352 (2541), 501 (30328) nm.

実施例３２：

Ｎ－オクタデシルペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2):
δ = 8.37 (d, 2H); 8.25 (d, 2H); 8.19 (d, 2H); 7.77 (d, 2H); 7.50 (t, 2H); 4.05 (t, 2H); 1.15-142 (m, 32H); 0.81 (t, 3H) ppm;
Mass (FAB): m/z = 573 (M^+), 321 ($M^+ - C_{18}H_{25}$; 100%);
IR (KBr): ν = 1680 (m, C=O), 1649 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ε) = 410 (6158), 574 (21297), 613 (168942) nm.

実施例３３：

Ｎ－（２，６－ジイソプロピルフェニル）－１，７－ジブロモペリレン－３，４－ジカルボン酸イミド：

Mass (EI): m/z = 642/640/638(M^+, ^{79}Br/^{81}Br), 560/558 (M^+ - Br; 100%);
IR (KBr): ν = 1695 (s, C=O), 1656 (s, C=O) cm^{-1};
UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ε) = 399 (13521), 548 (41551) nm.

フロントページの続き

(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
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 アルノー ベーム
ドイツ連邦共和国 Ｄ－６８３０５ マンハイム シュタウデンヴェーク ６３
(72)発明者 ヴィリィ ヘルファー
ドイツ連邦共和国 Ｄ－６７１５９ フリーデルスハイム ハウプトシュトラーセ １２２

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特開平０７－１８８１７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－００７０２５（ＪＰ，Ａ）
Quante, Heribert; Muellen, Klaus, Quaterrylenebis(dicarboximides), Angewandte Chemie, International Edition in English, ドイツ, Wiley-VCH, Weinheim, １９９５年, 34巻12号, p.1323-1325
長尾幸徳、御園生堯久, ペリレンジカルボンイミド誘導体の合成, 色材協会誌, 色材協会, １９７６年, 49巻1号, p.29-34
Nagao, Yukinori; Misono, Takahisa, Synthesis and Reactions of Perylenecarboxylic Acid Derivatives. X. Synthesis of N-Alkyl-3,4-・・・, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 日本化学会, １９８１年, 54巻5号, p.1575-6

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09B 5/62
C09B 57/08
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)