(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6603035号
(P6603035)
(45)発行日　令和1年11月6日(2019.11.6)　(24)登録日　令和1年10月18日(2019.10.18)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 263/57 (2006.01)　C07D 263/57　CSP

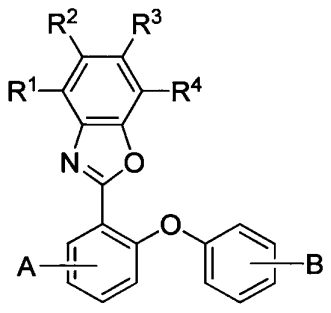
請求項の数 5　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2015-73538(P2015-73538)
(22)出願日　平成27年3月31日(2015.3.31)
(65)公開番号　特開2016-193842(P2016-193842A)
(43)公開日　平成28年11月17日(2016.11.17)
審査請求日　平成30年2月9日(2018.2.9)

(73)特許権者　515087514
セイカ株式会社
和歌山県和歌山市南汀丁８番地
(74)代理人　100085545
弁理士　松井　光夫
(74)代理人　100118599
弁理士　村上　博司
(72)発明者　竹田　元則
和歌山県和歌山市南汀丁８番地
(72)発明者　笠松　正裕
和歌山県和歌山市小雑賀１丁目１番８２番地　和歌山精化工業株式会社内
(72)発明者　玉置　晃弘
和歌山県和歌山市小雑賀１丁目１番８２番地　和歌山精化工業株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アミノ基及び／又はニトロ基を有するベンゾオキサゾール－２－イル－ジフェニルエーテル及びその誘導体、並びにこれらの製造方法

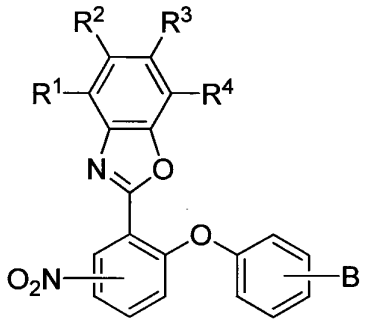
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される化合物
【化１】



（1）

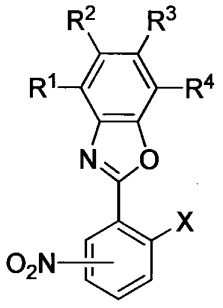
（式中、R^1、R^2、R^3及びR^4は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ａ及びＢは、互いに独立に、ニトロ基又はアミノ基である）。
【請求項２】
Ａ及びＢが共にアミノ基である、請求項１記載の化合物。

【請求項３】
下記式（１－ｅ）で表される化合物の製造方法であって、
【化２】



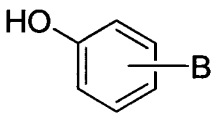
（１－ｅ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）
下記式（２）で表されるニトロフェニルベンゾオキサゾール化合物：
【化３】



（２）

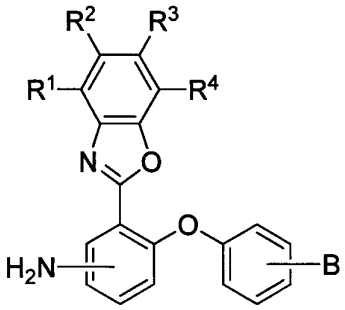
（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りであり、Ｘはハロゲン原子である）
と下記式（３）で示されるフェノール化合物またはその金属塩：
【化４】



（３）

（式中、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）
とを反応させて上記式（１－ｅ）で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法。
【請求項４】
下記式（１－ｆ）で表される化合物の製造方法であって、

【化５】

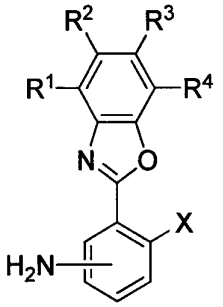


（１－ｆ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）

下記式（４）で示されるアミノフェニルベンゾオキサゾール化合物：

【化６】

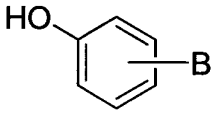


（４）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りであり、Ｘはハロゲン原子である）

と下記式（３）で示されるフェノール化合物またはその金属塩：

【化７】



（３）

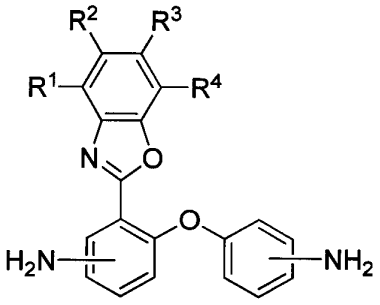
（式中、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）

とを反応させて上記式（１－ｆ）で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法。

【請求項５】

下記式（１－ａ）で表される化合物の製造方法であって、

【化８】

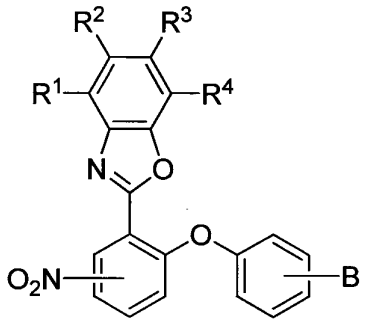


（１－ａ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基である）

下記式（１－ｅ）又は式（１－ｄ）で表される化合物のニトロ基を還元して上記式（１－ａ）で表される化合物を得る工程を含む、前記製造方法

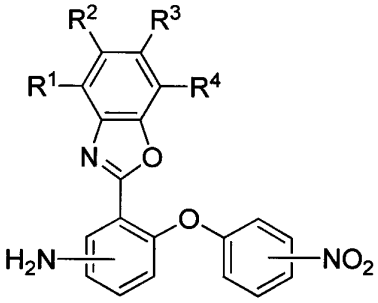
【化９】



（１－ｅ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）

【化１０】



（１－ｄ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基である）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリイミドをはじめとした高機能性高分子および種々の有機化合物のための原料として有用なジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体、及びその製造方法に関する。さらに本発明は、該ジアミン化合物の前駆体であるアミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル、ジニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル、及びこれらの誘導体、並びにこれら化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、宇宙空間などの過酷な条件下での使用に耐える高耐熱性、高破壊靱性、及び易成形性を併せ持つ高分子材料が求められている。特許文献１には、成形時に良好な加工性を保ちつつ、熱硬化により揮発成分を発生することなく高耐熱性を賦与する方法として、ポリイミドオリゴマーを加熱してフェニルエチニルフタル酸無水物等の封止剤で封止して成形した後、さらに加熱し、フェニルエチニル基を利用して架橋及び硬化させる方法が記載されている。特に、炭素繊維などとポリイミドとの複合材料を製造する際のオリゴマーの流動性を高め加工性を向上させるための改良法として、特許文献２には非対称のテトラカルボン酸無水物を用いる方法が記載されており、特許文献３にはカルド型ジアミンを用いる

方法が記載されており、特許文献４にはジアミン成分が非対称の２－（４－アミノフェノキシ）－５－アミノビフェニルが記載されている。

【０００３】

特に、特許文献４に記載されている２－（４－アミノフェノキシ）－５－アミノビフェニルは、高耐熱性、高破壊靱性、及び易成形性を併せ持った高分子を得るための原料であり、非対称ポリイミドの可能性を大きく広げた化合物である（非特許文献１）。また、非対称ポリイミドの多くは、ガラス転移温度の高温側では活発なセグメント運動により高い溶融流動性を示す特徴を有している（非特許文献２）。そのため、非対称ポリイミド原料となる非対称系ジアミンの開発が期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】米国特許５，５６７，８００号

【特許文献２】特開２０００－２１９７４１号公報

【特許文献３】特開２００６－１０４４４０号公報

【特許文献４】特開２０１１－１２７９号公報

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】最新ポリイミド－基礎と応用－　日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編、Ｐ．２２２－２３０

【非特許文献２】ポリイミド・芳香族高分子　最新の進歩２０１３年　横田力男編、Ｐ．２０－２５

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

従って本発明は、可溶性ポリイミドの製造に好適な非対称ジアミンおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

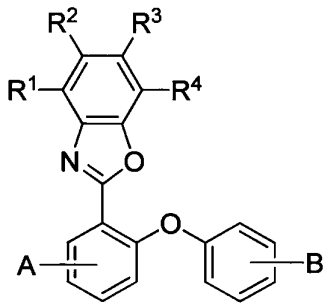
【０００７】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、新規な非対称ジアミンであるジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体、並びに、該化合物の前駆体であるアミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びジニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル、並びにこれらの誘導体を製造した。さらに本発明者らは、ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体が、上述した２－（４－アミノフェノキシ）－５－アミノビフェニルに匹敵する性能を有すること、さらに製造が比較的容易であることを見出し、本発明を成すに至った。

【０００８】

即ち本発明は、下記式（１）で表される化合物を提供する。

【化１】



（１）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ａ及びＢは、互いに独立に、ニトロ基又はアミノ基である）。

【０００９】

本発明はさらに上記式（１）で表される化合物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１０】

アミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体は、非対称系ジアミンとして好適に使用することができ、該化合物から誘導されるポリイミドの利用分野の可能性を大きく広げ、新しい機能性材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は実施例２で製造した化合物の[1]Ｈ－ＮＭＲスペクトルのチャートである。

【図２】図２は実施例２で製造した化合物の[13]Ｃ－ＮＭＲスペクトルのチャートである。

【図３】図３は実施例４で製造した化合物の[1]Ｈ－ＮＭＲスペクトルのチャートである。

【図４】図４は実施例４で製造した化合物の[13]Ｃ－ＮＭＲスペクトルのチャートである。

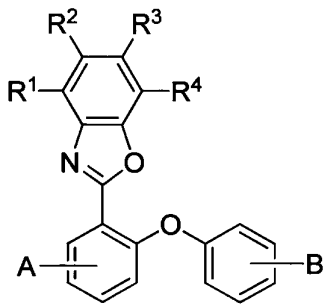
【発明を実施するための形態】

【００１２】

［本発明の化合物］

本発明の化合物は下記式（１）で表される、アミノ基及び／又はニトロ基を有するベンゾオキサゾール－２－イルジフェニルエーテル及びその誘導体である。

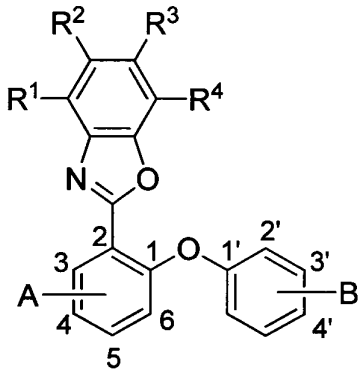
【化２】



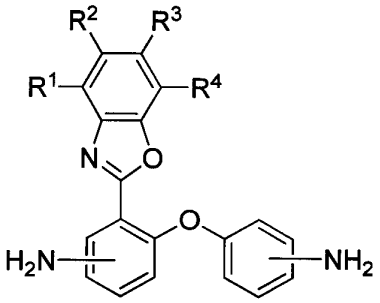
（１）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ａ及びＢは、互いに独立に、ニトロ基又はアミノ基である）。

【００１３】
上記式（１）において、Ａで示される基はベンゼン環の３位、４位、５位及び６位のいずれか１か所にある炭素原子に結合しており、Ｂで示される基はベンゼン環の２’位、３’位及び４’位のいずれか１か所にある炭素原子に結合している。前記炭素原子の位置は以下に示す通りである。
【化３】



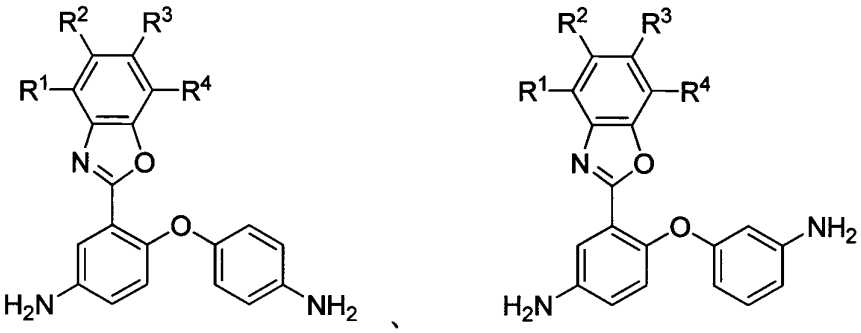
【００１４】
上記式（１）において、炭素原子数１～６のアルキル基は分岐を有するものであってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基等が挙げられる。中でも炭素原子数１～３のアルキル基が好ましい。炭素原子数１～３のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。特に好ましくは、R^1、R^2、R^3及びR^4は、互いに独立に、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基であるのがよく、さらに好ましくはR^1、R^2、R^3及びR^4が水素原子であるのがよい。
【００１５】
上記式（１）においてＡ及びＢが共にアミノ基である化合物は、下記式（１－ａ）で表され、ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体という。
【化４】



（１－ａ）

（R^1、R^2、R^3及びR^4は上記の通りである）
【００１６】
上記式（１－ａ）で表される化合物は、特に好ましくは下記式で表される。

【化５】

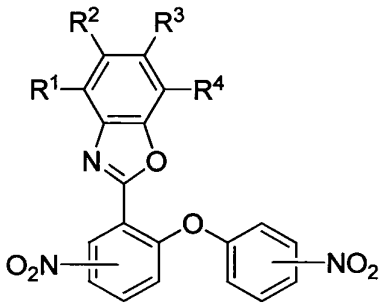


（Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りであり、特に好ましくは、水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子である）

【００１７】

上記式（１）においてＡ及びＢが共にニトロ基である化合物は、下記式（１－ｂ）で表され、ジニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体という。該化合物は、後述する通り、上記ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（式（１－ａ）の化合物）の前駆体となり得る。

【化６】



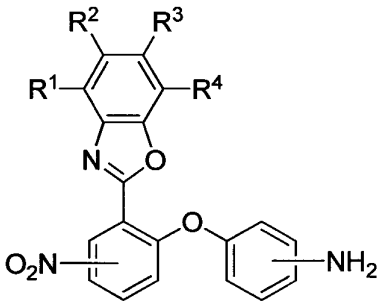
（１－ｂ）

（Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りである）

【００１８】

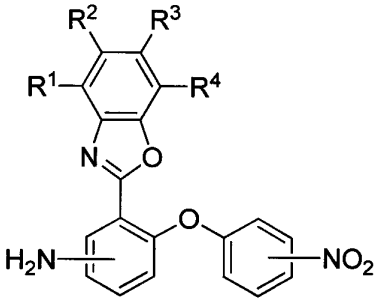
上記式（１）においてＡ又はＢのいずれか一方がアミノ基でありもう一方がニトロ基である化合物は、下記式（１－ｃ）又は式（１－ｄ）で表され、アミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体という。該化合物は、後述する通り、上記ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（式（１－ａ）の化合物）の前駆体となり得る。

【化７】



（１－ｃ）

【化８】



（１－ｄ）

（Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りである）

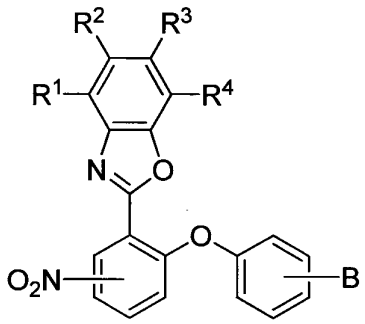
【００１９】

［製造方法］

（１）ジニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（１－ｂ）、及びアミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（１－ｃ）の製造

上記式（１－ｂ）及び式（１－ｃ）で表される化合物（以下、まとめて下記式（１－ｅ）で表す）は、２－（２－クロロ－５－ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール等のニトロフェニルベンゾオキサゾール化合物を、４－ニトロフェノール塩及び４－アミノフェノール等のフェノール化合物またはその金属塩と反応させることにより得ることができる。後記において製造方法１としてさらに詳細に説明する。

【化９】



（１－ｅ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立に、水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基、又は炭素原子数１～３のアルコキシ基であり、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）

【００２０】

（２）アミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（１－ｄ）の製造

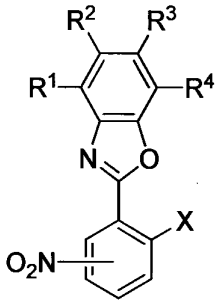
上記式（１－ｄ）で表される化合物は、２－（２－クロロ－５－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール等のアミノフェニルベンゾオキサゾール化合物を４－ニトロフェノール塩等のフェノール化合物またはその金属塩と反応させることにより得ることができる。後記において製造方法２としてさらに詳細に説明する。

【００２１】

（３）ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体（１－ａ）の製造

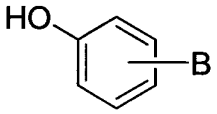
上記式（１－ａ）で表される化合物は、２－（２－クロロ－５－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール等のアミノフェニルベンゾオキサゾール化合物を４－アミノフェノール等の

フェノール化合物またはその金属塩と反応させることにより得ることができる。後記において製造方法２として詳細に説明する。
また、上記式（１－ａ）で表される化合物は、上記式（１－ｂ）、式（１－ｃ）、又は式（１－ｄ）で表される化合物を還元することにより得ることができる。後記において製造方法３としてさらに詳細に説明する。
【００２２】
以下、上記製造方法１～３についてさらに詳細に説明する。
【００２３】
（１）製造方法１
本発明の製造方法１は、上記式（１－ｅ）で表される化合物の製造方法である。
上記式（１－ｅ）で表される化合物は、下記式（２）で表されるニトロフェニルベンゾオキサゾール化合物：
【化１０】



（２）

（式中、R^1、R^2、R^3及びR^4は上記の通りであり、Ｘはハロゲン原子である）
と下記式（３）で示されるフェノール化合物またはその金属塩：
【化１１】

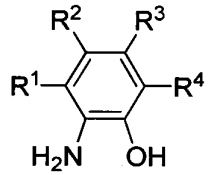


（３）

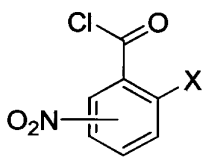
（式中、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）
とを反応させ、エーテル化を経て得ることができる。
【００２４】
上記式（３）で示されるフェノール化合物及びその金属塩としては、２－ニトロフェノール、３－ニトロフェノール、４－ニトロフェノール、２－アミノフェノール、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、２－ニトロフェノールナトリウム塩、３－ニトロフェノールナトリウム塩、４－ニトロフェノールナトリウム塩、２－アミノフェノールナトリウム塩、３－アミノフェノールナトリウム塩、４－アミノフェノールナトリウム塩、２－ニトロフェノールカリウム塩、３－ニトロフェノールカリウム塩、４－ニトロフェノールカリウム塩、２－アミノフェノールカリウム塩、３－アミノフェノールカリウム塩、４－アミノフェノールカリウム塩、２－ニトロフェノールカルシウム塩、３－ニトロフェノールカルシウム塩、４－ニトロフェノールカルシウム塩、２－アミノフェノールカルシウム塩、３－アミノフェノールカルシウム塩、及び４－アミノフェノールカルシウム塩などが挙げられる。
【００２５】
上記式（２）で表されるニトロフェニルベンゾオキサゾール化合物は、２－アミノフェノール等のアミノフェノール化合物（下記式（ａ））と２－クロロ－５－ニトロベンゾイル

クロリド等のニトロベンゾイルクロリド化合物（下記式（ｂ））とを反応させ、アミド化および環化を経て得ることができる。

【化１２】



(a)



(b)

上記式（ａ）において、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は上記の通りであり、式（ｂ）においてＸはハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、特に好ましくは塩素原子である。

【００２６】

上記式（ａ）で示されるアミノフェノール化合物としては、２－アミノフェノール、３－メチル－２－アミノフェノール、４－メチル－２－アミノフェノール、５－メチル－２－アミノフェノール、６－メチル－２－アミノフェノール、３－エチル－２－アミノフェノール、４－エチル－２－アミノフェノール、５－エチル－２－アミノフェノール、６－エチル－２－アミノフェノール、３－プロピル－２－アミノフェノール、４－プロピル－２－アミノフェノール、５－プロピル－２－アミノフェノール、６－プロピル－２－アミノフェノール、３－イソプロピル－２－アミノフェノール、４－イソプロピル－２－アミノフェノール、５－イソプロピル－２－アミノフェノール、６－イソプロピル－２－アミノフェノール、３，４－ジメチル－２－アミノフェノール、３，５－ジメチル－２－アミノフェノール、３，６－ジメチル－２－アミノフェノール、３，４，５－トリメチル－２－アミノフェノール、３，４，６－トリメチル－２－アミノフェノール、３，５，６－トリメチル－２－アミノフェノール、３，４，５，６－テトラメチル－２－アミノフェノール、３，４－ジエチル－２－アミノフェノール、３，５－ジエチル－２－アミノフェノール、３，６－ジエチル－２－アミノフェノール、３，４，５－トリエチル－２－アミノフェノール、３，４，６－トリエチル－２－アミノフェノール、３，５，６－トリエチル－２－アミノフェノール、３，４，５，６－テトラエチル－２－アミノフェノール、３，４－ジプロピル－２－アミノフェノール、３，５－ジプロピル－２－アミノフェノール、３，６－ジプロピル－２－アミノフェノール、３，４，５－トリプロピル－２－アミノフェノール、３，４，６－トリプロピル－２－アミノフェノール、３，５，６－トリプロピル－２－アミノフェノール、３，４，５，６－テトラプロピル－２－アミノフェノール、３，４－ジイソプロピル－２－アミノフェノール、３，５－ジイソプロピル－２－アミノフェノール、３，６－ジイソプロピル－２－アミノフェノール、３，４，５－トリイソプロピル－２－アミノフェノール、３，４，６－トリイソプロピル－２－アミノフェノール、３，５，６－トリイソプロピル－２－アミノフェノール、３，４，５，６－テトライソプロピル－２－アミノフェノールなどが挙げられる。

【００２７】

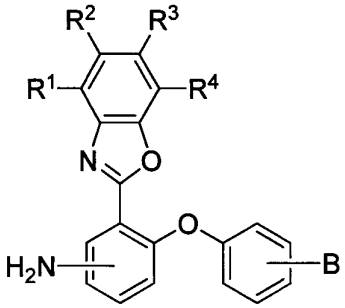
上記式（ｂ）で示されるニトロベンゾイルクロリド化合物としては、２－クロロ－３－ニトロベンゾイルクロリド、２－クロロ－４－ニトロベンゾイルクロリド、２－クロロ－５－ニトロベンゾイルクロリド、２－クロロ－６－ニトロベンゾイルクロリド、２－ブロモ－３－ニトロベンゾイルクロリド、２－ブロモ－４－ニトロベンゾイルクロリド、２－ブロモ－５－ニトロベンゾイルクロリド、２－ブロモ－６－ニトロベンゾイルクロリド、２－ヨード－３－ニトロベンゾイルクロリド、２－ヨード－４－ニトロベンゾイルクロリド、２－ヨード－５－ニトロベンゾイルクロリド、及び２－ヨード－６－ニトロベンゾイルクロリド等が挙げられる。

【００２８】

（２）製造方法２

本発明の製造方法２は、上記式（１－ｄ）で表される化合物及び上記式（１－ａ）で表される化合物（以下、まとめて下記式（１－ｆ）で表す）の製造方法である。

【化１３】



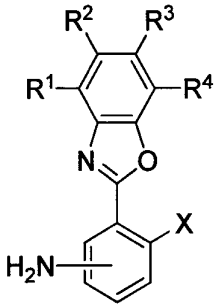
（１－ｆ）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、上記の通りであり、Ｂはニトロ基又はアミノ基である）

【００２９】

上記式（１－ｆ）で表される化合物は、下記式（４）で表されるアミノフェニルベンゾオキサゾール化合物：

【化１４】

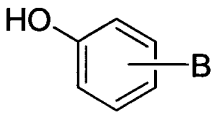


（４）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りであり、Ｘはハロゲン原子である）

と下記式（３）で示されるフェノール化合物またはその金属塩：

【化１５】



（３）

（式中、Ｂはニトロ基またはアミノ基である）

とを反応させ、エーテル化を経て得ることができる。

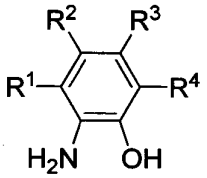
【００３０】

上記式（３）で示されるフェノール化合物及びその金属塩としては、上記製造方法（１）で例示した化合物が挙げられる。

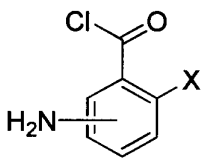
【００３１】

上記式（４）で表されるアミノフェニルベンゾオキサゾール化合物は、２－アミノフェノール等のアミノフェノール化合物（下記式（ａ））と２－クロロ－５－アミノベンゾイルクロリド等のアミノベンゾイルクロリド化合物（下記式（ｃ））とを反応させ、アミド化および環化を経て得ることができる。

【化１６】



(a)



(c)

上記式（ａ）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は上記の通りであり、式（ｃ）においてＸはハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等が挙げられ、特に好ましくは塩素原子である。

【００３２】

上記式（ｃ）で示されるアミノベンゾイルクロリド化合物としては、２－クロロ－３－アミノベンゾイルクロリド、２－クロロ－４－アミノベンゾイルクロリド、２－クロロ－５－アミノベンゾイルクロリド、２－クロロ－６－アミノベンゾイルクロリド、２－ブロモ－３－アミノベンゾイルクロリド、２－ブロモ－４－アミノベンゾイルクロリド、２－ブロモ－５－アミノベンゾイルクロリド、２－ブロモ－６－アミノベンゾイルクロリド、２－ヨード－３－アミノベンゾイルクロリド、２－ヨード－４－アミノベンゾイルクロリド、２－ヨード－５－アミノベンゾイルクロリド、及び２－ヨード－６－アミノベンゾイルクロリド等が挙げられる。

【００３３】

上記製造方法１及び２において、アミド化及び環化反応に供する各原料化合物の量比は、アミノフェノール化合物（式（ａ））１モルに対しベンゾイルクロリド化合物（式（ｂ）又は（ｃ））を好ましくは１～１．５モル、さらに好ましくは１～１．１モルとなる量比がよい。

【００３４】

上記製造方法１及び２において、アミド化及び環化反応は溶剤存在下で行うことができる。該溶剤の種類及び量は公知の方法に従い適宜選択されればよい。例えば、非プロトン性極性溶剤を使用することができる。非プロトン性極性溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、及びヘキサメチルホスホルトリアミドなどが挙げられる。

【００３５】

上記製造方法１及び２において、環化反応には、脱水剤としてポリリン酸を使用する方法や、酸触媒の存在下にトルエン、キシレンなどを共存させて反応中に生成する水を共沸により除去する方法などが使用できる。

【００３６】

上記製造方法１及び２において、アミド化及び環化の反応温度及び時間は公知の方法に従い適宜選択すればよい。例えば、アミド化は、０～１００℃の範囲にある温度、好ましくは０～５０℃の範囲にある温度で１～１０時間、好ましくは２～５時間行えばよい。環化反応は、例えば、１００～２００℃の範囲にある温度、好ましくは５０～１５０℃の範囲にある温度で１～１０時間、好ましくは２～５時間行えばよい。反応生成物の処理方法は特に制限されるものでない。例えば、反応液にメタノールを滴下して反応を終了させ、冷却後、生成した固体を濾過、水洗、乾燥することにより、上記式（２）又は（４）で表される化合物を得ることができる。

【００３７】

上記製造方法１及び２において、エーテル化反応に供する各原料化合物の量比は、ベンゾオキサゾール化合物（式（２）又は（４））１モルに対しフェノール化合物（式（３）

）またはその金属塩を好ましくは０．５～０．７５モル、さらに好ましくは０．５～０．６モルとなる量比がよい。

【００３８】

上記製造方法１及び２において、エーテル化反応は溶剤存在下で行うことができる。該溶剤は、例えばジメチルスルホキシドを使用することができる。エーテル化の反応温度及び時間は適宜調整すればよい。例えば、５０～２００℃の範囲にある温度、好ましくは１２０～１５０℃の範囲にある温度で、１～１０時間、好ましくは３～５時間反応させればよい。反応生成物の処理方法は特に制限されるものでない。例えば、反応液をメタノール水溶液に添加して反応を終了させ、その後、生成した固体を濾過、水洗、乾燥した後、さらに精製することにより、上記式（１－ｅ）または（１－ｆ）の化合物を得ることができる。

【００３９】

（３）製造方法３

本発明の製造方法３は、上記式（１－ａ）で表される化合物の製造方法である。上記式（１－ａ）で表される化合物は、上記式（１－ｂ）、式（１－ｃ）、又は式（１－ｄ）で表される化合物のニトロ基を還元することにより得ることができる。該式（１－ｂ）、式（１－ｃ）、及び式（１－ｄ）で表される化合物は上記製造方法１または２により製造される。従って、本発明の製造方法３は、還元反応工程の前に、上記製造方法１又は２により上記式（１－ｂ）、式（１－ｃ）、又は式（１－ｄ）で表される化合物を得る工程を含んでいてよい。

【００４０】

本発明の製造方法３における還元反応は、接触還元、ベシャン還元、亜鉛末還元、塩化スズ還元、及びヒドラジン還元などであってよい。特に好ましくは、接触還元又はヒドラジン還元である。

【００４１】

還元反応に用いられる溶剤は、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－メトキシエタノール、及び２－エトキシエタノールなどのアルコール系溶剤、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノンなどのアミド系溶剤、及び、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールなどのエーテル系溶剤が挙げられる。溶剤の量は適宜調整されればよい

【００４２】

還元反応に使用される触媒は上記各還元反応の触媒として公知の触媒を使用すればよい。例えば、接触還元またはヒドラジン還元に用いられる触媒としては、活性炭、カーボンブラック、グラファイト、アルミナなどに担持させたパラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属触媒、ラネーニッケル触媒、及びスポンジニッケル触媒が挙げられる。触媒の量は特に制限されるものでないが、通常０．１～１０ｗｔ％である。

【００４３】

還元反応の反応温度及び時間は適宜選択されればよい。例えば、５０～１５０℃の範囲にある温度、好ましくは６０～１００℃の範囲にある温度で、１～１０時間、好ましくは３～５時間反応させればよい。反応終了後は、例えば、触媒を除去し、冷却した後、生成した固体を濾過、水洗、乾燥することにより、上記式（１－ａ）で示される化合物を得ることができる。

【実施例】

【００４４】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

下記実施例においてＨＰＬＣ測定にはＳＨＩＭＡＤＺＵ製ＳＰＤ－１０Ａを使用し、融点測定にはＹＡＭＡＴＯ製ＭＰ－２１を使用した。

【００４５】
［合成例１］
２－（２－クロロ－５－ニトロフェニル）ベンゾオキサゾールの合成
温度計、玉入り冷却管を取り付けた１Ｌ四つ口フラスコに、２－アミノフェノール３５．３ｇとジメチルスルホキシド２０６ｇを仕込み溶解させ、内温を２０～２５℃に保ちつつ、２－クロロ－５－ニトロベンゾイルクロリド７５．０ｇとジメチルスルホキシド１２５ｇの溶解液を１時間で滴下した。２時間撹拌した後、ポリリン酸５４．４ｇ（純度９４．９％）を添加し、１６０℃で３時間反応させた。７０℃まで冷却後、メタノール３３１ｇを滴下し、３０℃まで冷却した後、生成した固体を濾過し、水洗し、次いで乾燥して、２－（２－クロロ－５－ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール７９．３ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．６％であり、ｍｐ．は１６９～１７０℃であった。
【００４６】
［実施例１］
２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－４，４’－ジニトロジフェニルエーテルの合成
温度計、玉入り冷却管を取り付けた１Ｌ四つ口フラスコに、合成例１で得た２－（２－クロロ－５－ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール７９．０ｇ、４－ニトロフェノールソーダ６４．０ｇ（純度９７．８％）、及びジメチルスルホキシド７００ｇを仕込み、１４０～１４５℃で１時間反応させた。該反応液を７０％メタノール水１０００ｇに加え、生成した固体を濾過し、水洗し、次いで乾燥して、２－（２－ベンゾオキサゾール－２－イル）－４，４’－ジニトロジフェニルエーテルの粗生成物９９．４ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．２％であり、ｍｐは１９４～１９７℃であった。該粗生成物を活性炭により脱色し、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドより再結晶して、精製された２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－４，４’－ジニトロジフェニルエーテル９４．４ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．８％であり、ｍｐ．は１９５～１９６℃であった。
【００４７】
［実施例２］
４，４’－ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテルの合成
温度計、玉入り冷却管を取り付けた１Ｌ四つ口フラスコに、実施例１で得た精製された２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－４，４’－ジニトロジフェニルエーテル３０．０ｇ、５％Ｐｄ／Ｃ１．５ｇ、及びイソプロピルアルコール７００ｇを仕込み、還流温度でヒドラジン水溶液２９．９ｇを１時間で滴下し、４時間反応させた。該反応液より触媒を除去した後、イソプロピルアルコール５００ｇを留去し、３０℃まで冷却した。その後、生成した固体を濾過し、固体を水洗し、次いで乾燥して、黄色粉末である生成物２３．３ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．２％であり、ｍｐ．は１８５～１８６℃であった。
【００４８】
上記で得られた生成物について、（ｉ）^{1}Ｈ核磁気共鳴スペクトル分析、（ｉｉ）^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトル分析、及び（ｉｉｉ）質量分析を行った。
・^{1}Ｈ核磁気共鳴スペクトル分析には、Ｂｒｕｋｅｒ　Ｂｉｏｓｐｉｎ製ＡＶＡＮＣＥ４００型を用い、共鳴周波数４００ＭＨｚで測定した。測定溶媒はアセトン－ｄ６であった。
・^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトル分析には、ＪＥＯＬ製ＪＮＭ－ＥＣＡ６００型を用い、共鳴周波数６００ＭＨｚで測定した。測定溶媒はジメチルスルホキシド－ｄ６であった。
・質量分析には、ＳＨＩＭＡＤＺＵ製ＡＸＩＭＡ　Ｃｏｎｆｉｄｅｎｃｅを使用した。

以下に示す結果より、得られた固体生成物は４，４’－ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテルであった。
（ｉ）^{1}Ｈ核磁気共鳴スペクトル分析結果は以下の通りである。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのチャートを図１に示す。
δ４．４ｐｐｍ（２Ｈ）および４．８ｐｐｍ（２Ｈ）にアミノ基のプロトンのシングレッ

ト、δ６．６ｐｐｍ（２Ｈ）および６．７ｐｐｍ（２Ｈ）にベンゼン核のプロトンのダブレット、δ６．８ｐｐｍ（１Ｈ）、６．９ｐｐｍ（１Ｈ）および７．５ｐｐｍ（１Ｈ）にベンゾオキサゾール基のついたベンゼン核のダブレット、カルテット、ダブレット、δ７．３ｐｐｍ（２Ｈ）、７．６ｐｐｍ（１Ｈ）および７．７ｐｐｍ（２Ｈ）にベンゾオキサゾール基のベンゼン核のマルチプレットが確認された。

（ｉｉ）^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトル分析の結果、１７本のピークが確認された。^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルのチャートを図２に示す。

（ｉｉｉ）質量分析の結果、３１７にメインピークが確認された。

【００４９】

［実施例３］

２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－３’，４－ジニトロジフェニルエーテルの合成

温度計、玉入り冷却管を取り付けた５００ｍＬ四つ口フラスコに、合成例１で得た２－（２－クロロ－５－ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール７０．０ｇ、４－ニトロフェノール３９．２ｇ、炭酸ナトリウム１５．４ｇ、及びジメチルスルホキシド３５０ｇを仕込み、１０５～１１０℃で６時間反応させた。該反応液を７５％メタノール水１５０ｇに加え、生成した固体を濾過し、水洗し、次いで乾燥して、２－（２－ベンゾオキサゾール－２－イル）－３’，４－ジニトロジフェニルエーテルの粗生成物９４．０ｇを得た。該粗生成物を活性炭により脱色し、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドより再結晶して、精製された２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－３’，４－ジニトロジフェニルエーテル８８．５ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．８％であり、ｍｐ．は２１４～２１５℃であった。

【００５０】

［実施例４］

３’，４－ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテルの合成

温度計、玉入り冷却管、撹拌機を取り付けた２Ｌ四つ口フラスコに、実施例３で得た精製された２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）－３’，４－ジニトロジフェニルエーテル８０．０ｇ、５％Ｐｄ／Ｃ４．０ｇ（ａｓ　ｗｅｔ）、及びイソプロピルアルコール８００ｇを仕込み還流温度まで昇温した。ヒドラジン水溶液８０．０ｇを１時間で滴下し、３時間保温して反応させた。触媒を除去した後、イオン交換水１６００ｇを添加し、３０℃まで冷却した。その後、生成した固体を濾過し、水洗し、次いで乾燥して、黄緑色粉末である生成物５６．２ｇを得た。ＨＰＬＣで測定した純度は９９．９％であり、ｍｐ．は２１７～２１８℃であった。

【００５１】

上記で得られた生成物について、（ｉ）^{1}Ｈ核磁気共鳴スペクトル分析、（ｉｉ）^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトル分析、及び（ｉｉｉ）質量分析を行った。各測定装置は上記実施例３にて記載した通りである。

以下に示す結果より、得られた固体生成物は３’，４－ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテルであった。

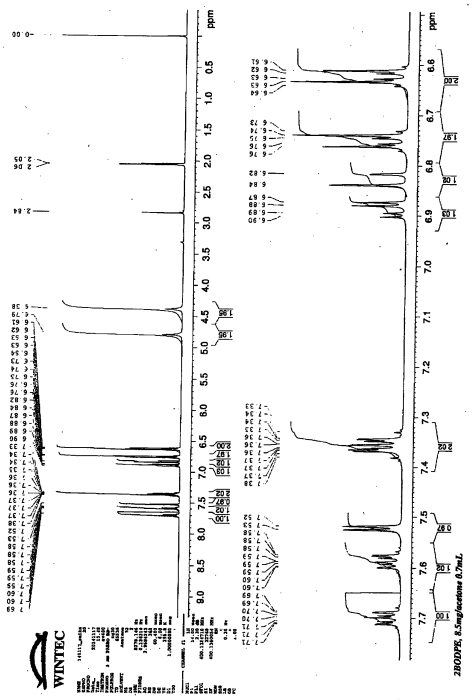
（ｉ）^{1}Ｈ核磁気共鳴スペクトル分析結果は以下の通りである。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのチャートを図３に示す。測定溶媒はジメチルスルホキシド－ｄ６であった。

δ５．１　ｐｐｍ（２Ｈ）および５．４　ｐｐｍ（２Ｈ）にアミノ基のプロトンのシングレット、δ６．０　ｐｐｍ（１Ｈ）および６．１　ｐｐｍ（１Ｈ）、６．２ｐｐｍ（１Ｈ）および６．８　ｐｐｍ（１Ｈ）にベンゼン核のプロトンのマルチプレット、マルチプレット、マルチプレットおよびカルテット、δ６．８　ｐｐｍ（１Ｈ）、６．９　ｐｐｍ（１Ｈ）および７．４　ｐｐｍ（１Ｈ）にベンゾオキサゾール基のついたベンゼン核の各々ダブレット、δ７．３－７．４　ｐｐｍ（２Ｈ）、７．６　ｐｐｍ（１Ｈ）および７．７　ｐｐｍ（１Ｈ）にベンゾオキサゾール基のベンゼン核の各々マルチプレットが確認された。

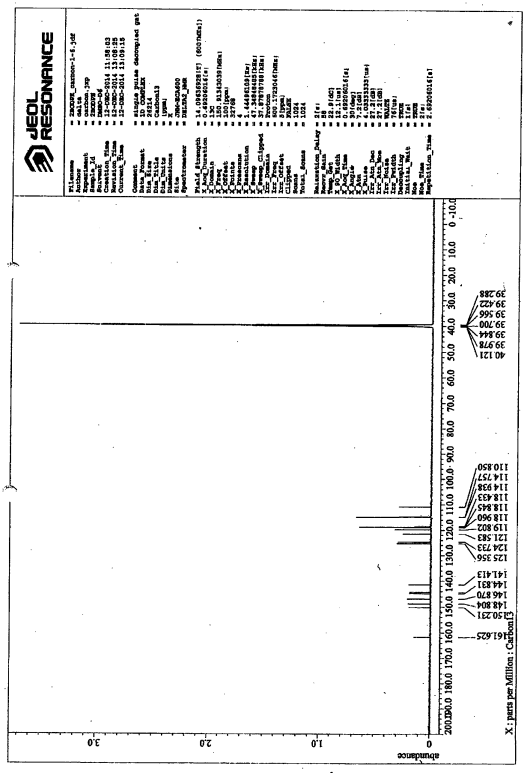
（ｉｉ）^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトル分析の結果、１９本のピークが確認された。測定溶媒はジメチルスルホキシド－ｄ６であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルのチャートを図４

に示す。
（ｉｉｉ）質量分析の結果、３１７にメインピークが確認された。
【産業上の利用可能性】
【００５２】
本発明により提供されるジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体は、新たな非対称系ジアミンとして好適に使用することができ、該化合物から誘導されるポリイミド分野の可能性を大きく広げ、新しい機能性材料としての可能性が期待できる。また、ジニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びアミノニトロ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル、並びにこれらの誘導体は、上記ジアミノ－２－（ベンゾオキサゾール－２－イル）ジフェニルエーテル及びその誘導体の前駆体として使用することができ、上記非対称ジアミン化合物と同様にポリイミド分野の可能性を大きく広げることが期待できる。

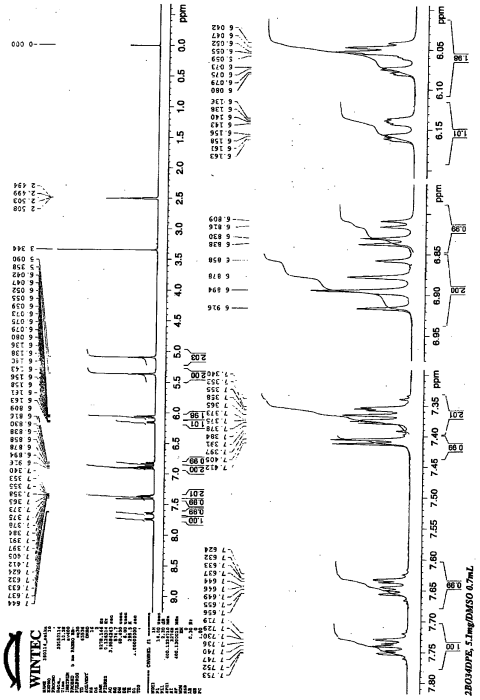
【図１】



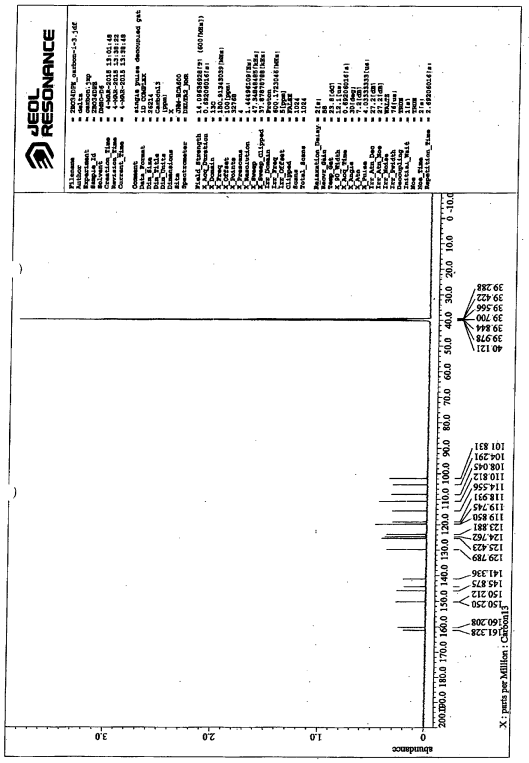
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　森　清一
和歌山県和歌山市小雑賀１丁目１番８２番地　和歌山精化工業株式会社内
(72)発明者　井本　充隆
和歌山県和歌山市小雑賀１丁目１番８２番地　和歌山精化工業株式会社内
(72)発明者　竹田　純久
和歌山県和歌山市南汀丁８番地

審査官　早乙女　智美

(56)参考文献　国際公開第２００７／０９１１０６（WO，Ａ２）
国際公開第０３／０７４５１６（WO，Ａ１）
特開２０１１－００１２７９（ＪＰ，Ａ）
CHEN, J. et al., Novel polyimides containing benzimidazole for temperature proton exchange membrane fuel, Journal of Membrane Science, ２０１５年　2月２８日, 483, pp. 144-154, ISSN: 0376-7388
TOISERKANI H., Modified Poly(ether-imide-amide)s with Pendent Benzazole Structures: Synthesis and Characterization, Journal of Applied Polymer Science, ２０１２年, 125(2), pp. 1576-1585, ISSN: 0021-8995
TOISERKANI H. et al., New organosoluble and thermally stable poly(amide-imide)s with benzoxazole or benzothiazole pendent, Polymers Advanced Technologies, ２０１１年, 22(11), pp. 1494-1501, ISSN: 1042-7147
RICHARDSON, T. O. et al., Synthesis of 7-Benzoxazol-2-yl and 7-Benzothiazol-2-yl-6-fluoroquinolines, Journal of Heterocyclic Chemistry, １９９８年, 35(6), pp. 1301-1304, ISSN: 0022-152X

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ２６３／５７
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０／ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）