(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3550813号

(P3550813)

(45)発行日　平成16年8月4日(2004.8.4)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]　F I

C07C 229/42　C07C 229/42

C07C 227/04　C07C 227/04

請求項の数 4　(全 40 頁)

(21)出願番号　特願平7-206831

(22)出願日　平成7年7月21日(1995.7.21)

(65)公開番号　特開平9-31039

(43)公開日　平成9年2月4日(1997.2.4)

審査請求日　平成12年12月6日(2000.12.6)

(73)特許権者　000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目１７番２２号

(74)代理人　100092484
弁理士　渡部　剛

(74)代理人　100105555
弁理士　田中　靖紘

(72)発明者　額田　克己
神奈川県南足柄市竹松１６００番地　富士ゼロックス株式会社内

審査官　松本　直子

最終頁に続く

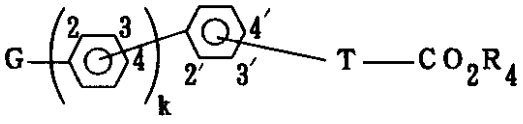
(54)【発明の名称】アミン化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

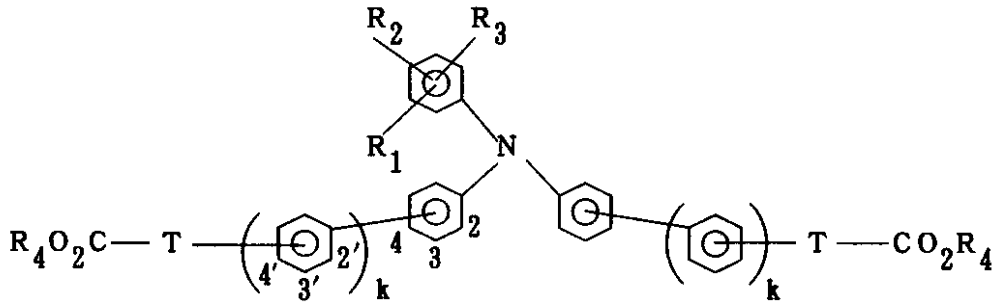
【請求項１】

下記一般式（Ｉ）で示される化合物を用いて、下記一般式（II）または下記一般式（III）で示されるアミン化合物を得ることを特徴とするアミン化合物の製造方法。

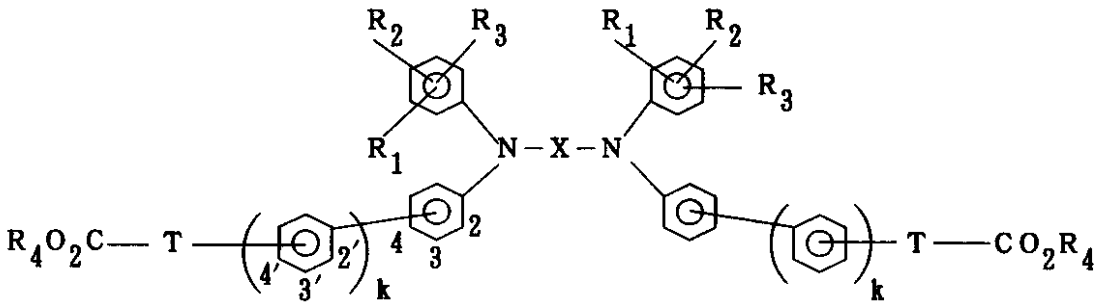
【化１】



(I)



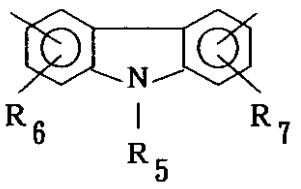
(II)



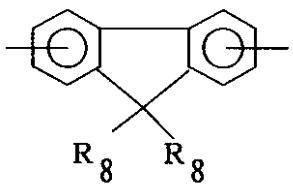
(III)

（式中、R_1 ～R_3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基を示し、R_4 は水素原子、アルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基を示す。Ｇは臭素原子またはヨウ素原子を示し、Ｘは下記式（１）～（７）から選択された２価の基を示す。ｋは０または１の整数を意味する。Ｔは炭素数２～１０の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を示す。）

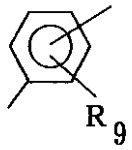
【化２０】



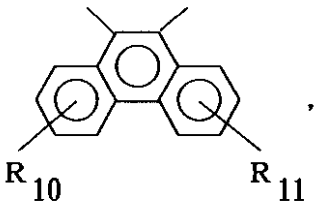
（１）



（２）



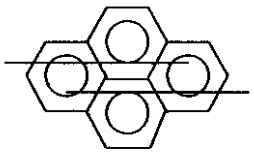
（３）



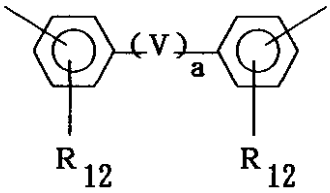
（４）



（５）



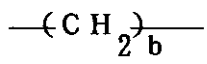
（６）



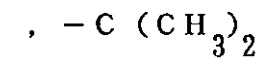
（７）

［式中、R_5は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、R_6～R_{12}は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、またはハロゲン原子を表し、ａは０または１を意味し、Ｖは下記の基（８）～（１７）から選択されたものを示す。

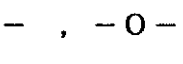
【化２１】



（８）



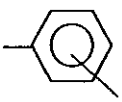
（９）



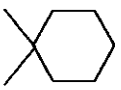
（１０）



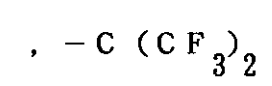
（１１）



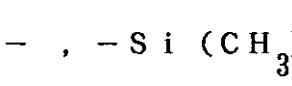
（１２）



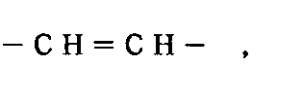
（１３）



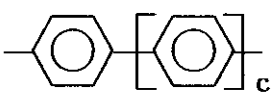
（１４）



（１５）



（１６）



（１７）

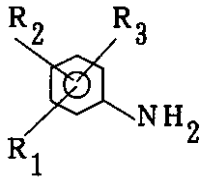
（ｂは１～１０の整数を意味し、ｃは１～３の整数を意味する。）］

【請求項２】

一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式（IV）で示される化合物を反応させることを

特徴とする請求項１に記載の一般式（II）で示されるアミン化合物の製造方法。

【化２】



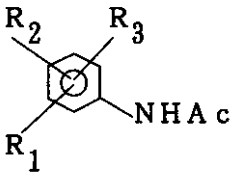
(IV)

（式中、R_1 ～R_3 は、前記したと同意義を有する。）

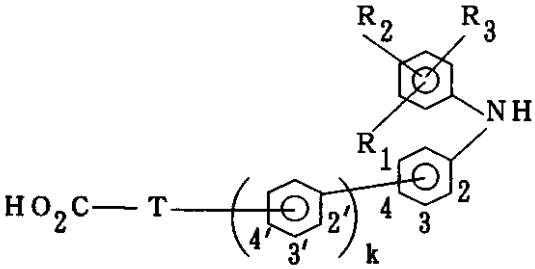
【請求項３】

一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式（Ｖ）で示される化合物を反応させた後、加水分解して下記一般式（VI）で示される化合物を合成し、次いで、一般式（VI）で示される化合物またはそのエステルと下記一般式（VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項１に記載の一般式(III）で示されるアミン化合物の製造方法。

【化３】



(V)



(VI)

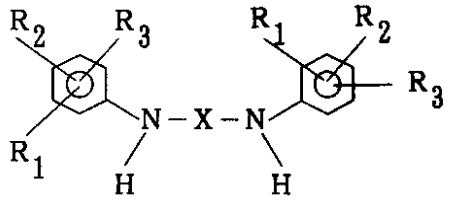
$$G-X-G \qquad \text{(VII)}$$

（式中、R_1 ～R_3 、Ｇ、Ｘ、ｋ及びＴは、いずれも前記したと同意義を有する。Ａｃはアセチル基を示す。）

【請求項４】

一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式(VIII)で示される化合物を反応させることを特徴とする請求項１に記載の一般式(III）で示されるアミン化合物の製造方法。

【化４】



(VIII)

（式中、R_1 ～R_3 及びＸは、いずれも前記したと同意義を有する。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

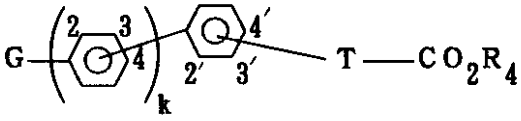
本発明は、電荷輸送材料または電荷輸送性ポリマーの原料として有用なアミン化合物の新規な製造方法に関するものである。

【０００２】
【従来の技術】
アミン化合物は、特開昭６３－１１３４６２号公報及び特開平５－８０５５０号公報に記載されているように、樹脂と混合して電荷輸送層として用いるのに有効であるばかりでなく、電荷輸送性ポリマーの原料としても有用な物質である。
ところで、電荷輸送材料及び電荷輸送性ポリマーには、溶解性、モビリティー、酸化電位（イオン化ポテンシャル）のマッチング等の種々の特性が要求されるものである。そこで、これらの要求を満たすために、従来使用されている化学物質に置換基を導入することにより、その物性をコントロールすることが一般的に行われている。また、電荷輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルは、殆んどが使用する電荷輸送性モノマーによって決定されるため、電荷輸送性モノマーのイオン化ポテンシャルをコントロール可能であることが重要となってくる。
現在、アルキレンカルボン酸エステル基を有する電荷輸送材料を製造する方法としては、特開平５－８０５５０号公報にクロロメチル基を導入した後、Ｍｇでグリニヤール試薬を形成し、これを二酸化炭素でカルボン酸に変換し、次いでエステル化する方法が提案されている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記した電荷輸送材料の製造方法は、クロロメチル基が反応性に富むために、原料に初期の段階からクロロメチル基を導入することができない。そこで、その製造方法としては、予めトリアリールアミンまたはテトラアリールベンジジン等の骨格を形成させて後、例えば、原料に初期の段階で導入したメチル基をクロロメチル基に変換するか、原料段階では無置換のものを使用し、トリアリールアミンまたはテトラアリールベンジジン等の骨格を形成させた後、直接クロロメチル化するか、または、原料にホルミル基を導入し、これを還元してヒドロキシ基とし、次いで塩化チオニル等でクロロメチル基に変換するか、によって行う必要がある。
ところが、トリアリールアミンまたはテトラアリールベンジジン等の骨格を有する電荷輸送材料は、非常に反応性が高いために、クロル化反応を行う際に芳香環に直接クロル置換する反応が起こり易いために、予め導入しておいたメチル基を選択的にクロロメチル基に変換することは実質的に不可能になる。また、原料段階では、無置換のものを使用し、直接クロロメチル化する方法では、クロロメチル基は変換する窒素原子に対して、パラ位にのみ導入されるために、イオン化ポテンシャルのコントロールが制限される。また、ホルミル基を導入し、次いでクロロメチル基に導く方法は、反応工程が長いという問題点を有していた。
一方、２価の炭化水素基Ｔを持たない、すなわち、ハロゲン化安息香酸とアニリンとのカップリングが、Ｏｒｇ．Ｓｙｎ．Ｃｏｌｌ．Ｖｏｌ．２，１５（１９４３）に報告され、置換されにくい塩素原子が置換できることが知られている。しかし、これはオルト位に特異的なものである。また、ジフェニルアミンとｐ－ヨード安息香酸ではカップリング反応が進行せず、ｐ－ヨード安息香酸のメチルエステルを用いることでカップリングできることが、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，６２，３２０８（１９４０）に記載されている。これらのことは、カルボン酸基がカップリングに非常に大きく影響しており、カップリング反応が可能かどうかを反応の類似性のみからは判断できないことを示している。したがって、本発明の合成法に関しては何ら開示されていない。
本発明の目的は、電荷輸送材料および電荷輸送性ポリマーの原料として有用な一般式（II）及び一般式(III) で示されるアミン化合物を容易に合成できる製造方法を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、前記一般式（II）および一般式 (III)で示されるアミン化合物の製造方法について鋭意検討した結果、前記一般式（Ｉ）で示される化合物を原料として用いること

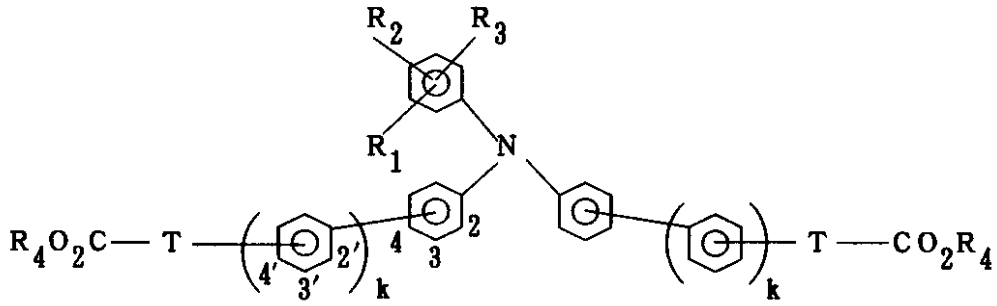
により、置換基の位置を容易に変更できるとともに、イオン化ポテンシャルをコントロールすることが可能であり、かつ中間体の安定性が高いために量産性に適すること、および一般式（II）または一般式（III)で示されるアミン化合物が容易に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。　すなわち、本発明は、

（ａ）下記一般式（Ｉ）で示される化合物を用いて、下記一般式（II）または下記一般式（III)で示されるアミン化合物を得ることを特徴とするアミン化合物の製造方法。

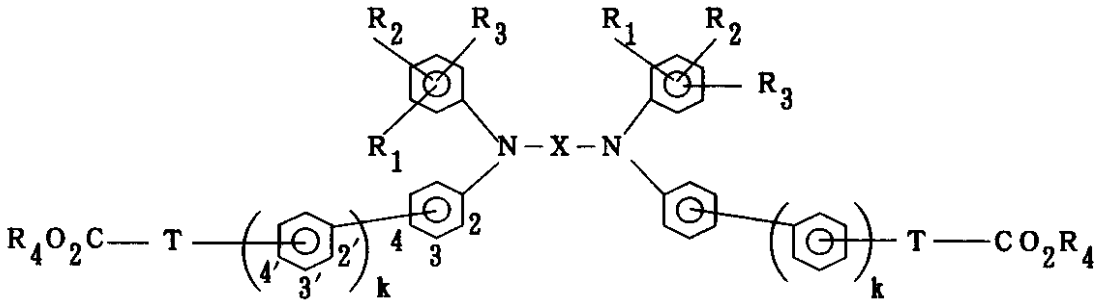
【化５】



（I）



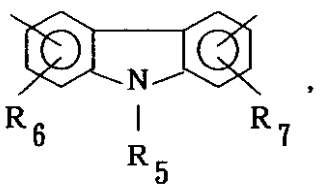
(II)



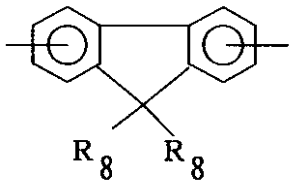
(III)

（式中、R_1 ～R_3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基を示し、R_4 は水素原子、アルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基を示す。Ｇは臭素原子またはヨウ素原子を示し、Ｘは下記式（１）～（７）から選択された２価の基を示す。ｋは０または１の整数を意味する。Ｔは炭素数２～１０の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を示す。）

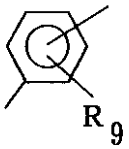
【化２２】



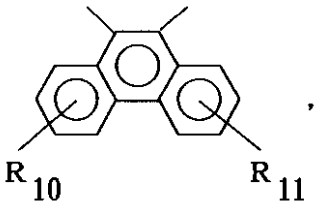
（１）



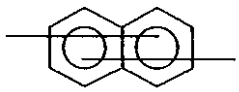
（２）



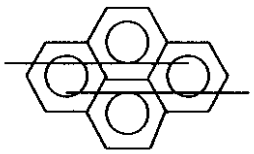
（３）



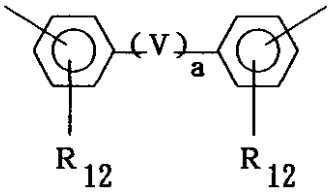
（４）



（５）



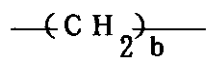
（６）



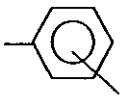
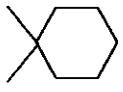
（７）

［式中、R_5 は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、R_6 ～R_{12}は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、またはハロゲン原子を表し、ａは０または１を意味し、Ｖは下記の基（８）～（１７）から選択されたものを示す。

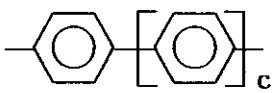
【化２３】


，－Ｃ（CH_3）$_2$－，－Ｏ－，　－Ｓ－，

（８）　（９）　（１０）　（１１）


， 
，－Ｃ（CF_3）$_2$－，－Ｓｉ（CH_3）$_2$－，

（１２）　（１３）　（１４）　（１５）

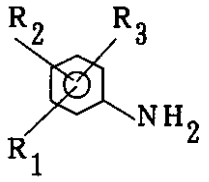
－ＣＨ＝ＣＨ－， 

（１６）　（１７）

（ｂは１～１０の整数を意味し、ｃは１～３の整数を意味する。）］

（ｂ）一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式（IV）で示される化合物を反応させることを特徴とする一般式（II）で示されるアミン化合物の製造方法。

【化６】

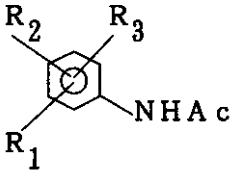


(IV)

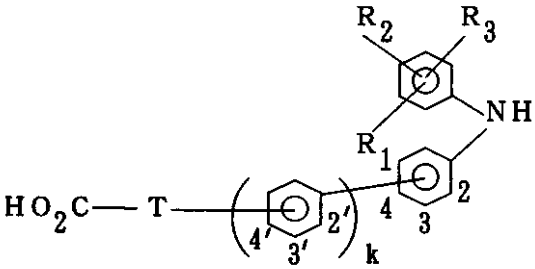
（式中、R_1 ～R_3 は、前記したと同意義を有する。）

（ｃ）一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式（Ｖ）で示される化合物を反応させた後、加水分解して下記一般式（VI）で示される化合物を合成し、次いで、一般式（VI）で示される化合物またはそのエステルと下記一般式 (VII)で示される化合物とを反応させることを特徴とする一般式(III) で示されるアミン化合物の製造方法。

【化７】



(V)



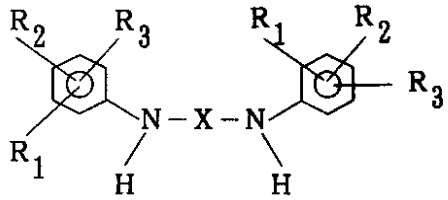
(VI)

G－X－G (VII)

（式中、R_1 ～R_3 、Ｇ、Ｘ、ｋ及びＴは、いずれも前記したと同意義を有する。Ａｃはアセチル基を示す。）

（ｄ）一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式(VIII)で示される化合物を反応させることを特徴とする一般式(III) で示されるアミン化合物の製造方法。

【化８】



(VIII)

（式中、R_1 ～R_3 及びＸは、いずれも前記したと同意義を有する。）

【０００５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

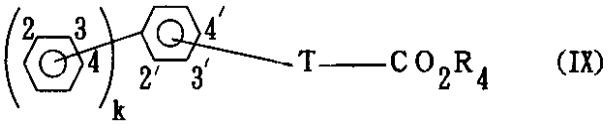
まず、本発明において、一般式（II）または一般式 (III)で示されるアミン化合物を得るための原料として使用する一般式（Ｉ）で示される化合物の合成について説明する。

【０００６】

一般式（Ｉ）で示される化合物の合成法としては、下記（１）及び下記（２）の方法等がある。

（１）下記一般式（IX）で示される化合物をハロゲン化する方法。

【化９】

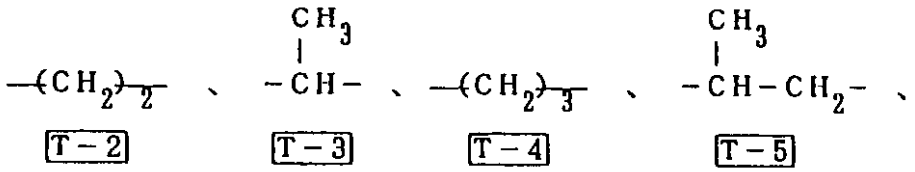


（式中、R_4 は水素、アルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基を示し、ｋは、０または１の整数を意味する。）

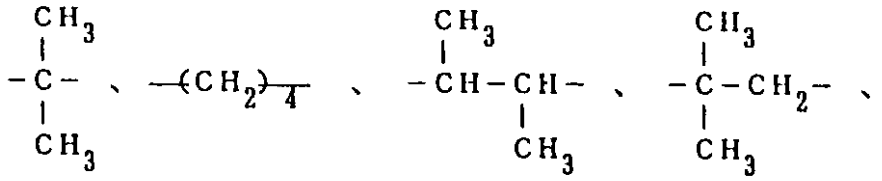
【０００７】

上記一般式（IX）中、Ｔは炭素数２～１０の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を表すが、その具体的な構造例を以下に示す。

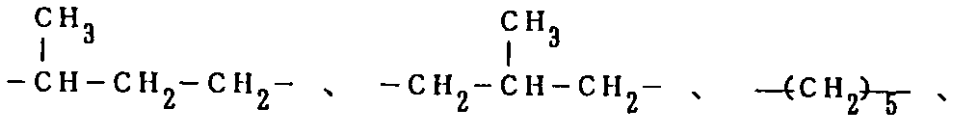
【化１０】



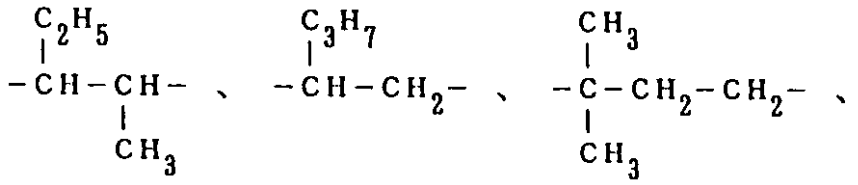
T－2　T－3　T－4　T－5



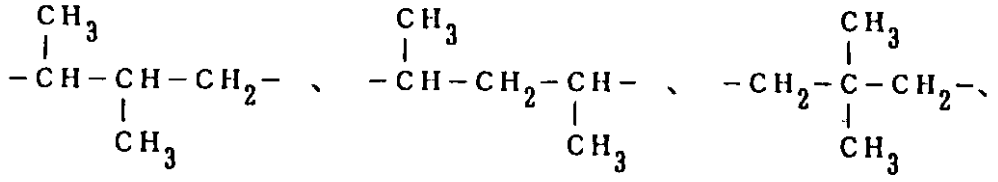
T－6　T－7　T－8　T－9



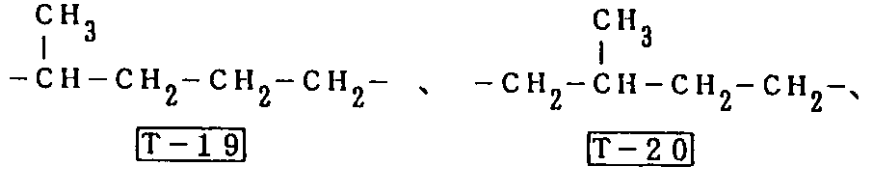
T－10　T－11　T－12



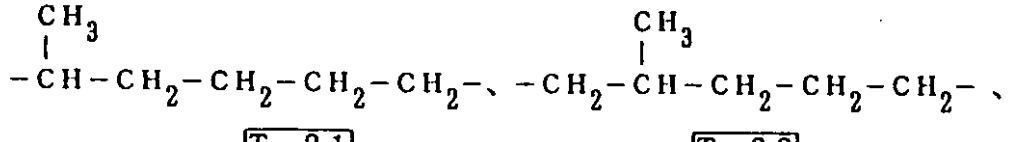
T－13　T－14　T－15



T－16　T－17　T－18



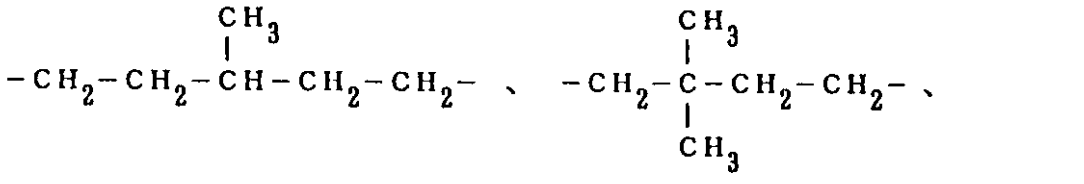
T－19　T－20



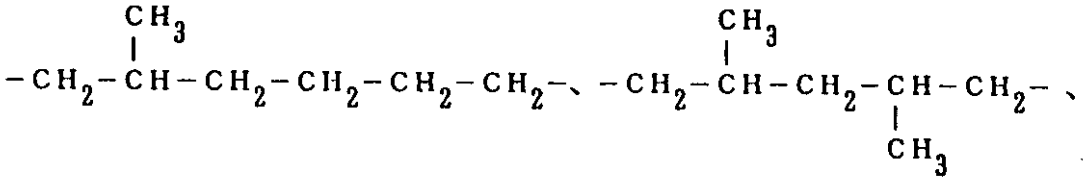
T－21　T－22

【０００８】

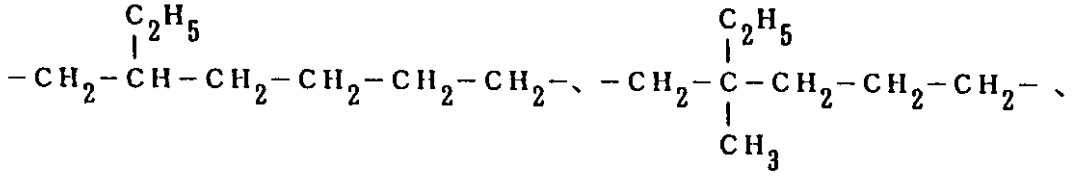
【化１１】



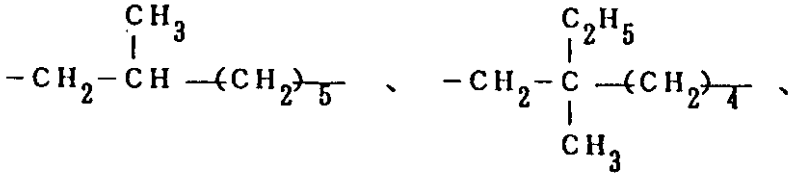
T－２３　　T－２４



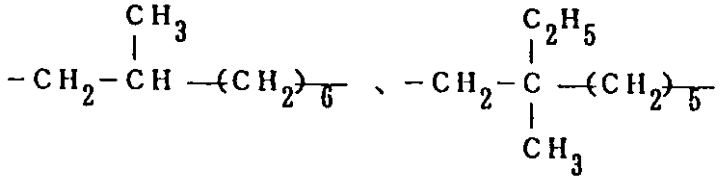
T－２５　　T－２６



T－２７　　T－２８

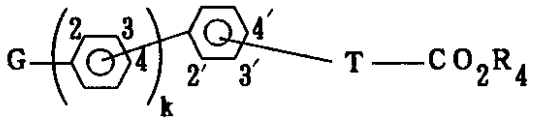


T－２９　　T－３０



T－３１　　T－３２

【０００９】
下記一般式（Ｉ）で示される化合物としては、具体例を表１及び表２に示す。
【化１２】



（Ｉ）

【００１０】
【表１】

化合物	G	結合位置	k	T	R_4
I－7	I	2	0	T－2	H
I－8	I	3	0	T－2	H
I－9	I	4	0	T－2	H
I－10	I	2	0	T－2	C_2H_5
I－11	I	3	0	T－2	C_2H_5
I－12	I	4	0	T－2	C_2H_5
I－13	Br	2	0	T－2	C_2H_5
I－14	Br	3	0	T－2	C_2H_5
I－15	Br	4	0	T－2	CH_3
I－16	I	4	0	T－4	H
I－17	I	4	0	T－4	H
I－18	I	4	0	T－4	H
I－19	I	4	0	T－51	H
I－20	I	4	0	T－8	H
I－21	I	4	0	T－131	H
I－22	I	4	0	T－18	H
I－23	I	4	0	T－201	H
I－24	I	4	0	T－241	H
I－25	I	4	0	T－251	H

【００１１】
【表２】

化合物	G	結合位置	k	T	R_4
I－31	I	3,3′	1	T－2	H
I－32	I	4,4′	1	T－2	H
I－33	I	4,4′	1	T－2	CH_3
I－34	I	4,4′	1	T－2	C_2H_5
I－35	Br	4,4′	1	T－2	H
I－36	Br	4,4′	1	T－2	CH_3
I－37	Br	4,4′	1	T－2	C_2H_5
I－38	I	4,4′	1	T－4	H
I－39	I	4,4′	1	T－4	CH_3
I－40	I	4,4′	1	T－4	C_2H_5
I－41	I	4,4′	1	T－5 l	H
I－42	I	3,3′	1	T－8	C_6H_5
I－43	I	3,3′	1	T－13 l	H
I－44	I	4,4′	1	T－18	CH_3
I－45	I	4,4′	1	T－20 l	H
I－46	I	4,4′	1	T－24 l	C_2H_5
I－47	I	4,4′	1	T－25 l	H

【００１２】
これらの芳香族炭化水素の臭素化物は、Ｏｒｇ．Ｓｙｎ．，Ｃｏｌｌ．Ｖｏｌ．１，１２３（１９４４）に示されているように、芳香族炭化水素と臭素を鉄等の触媒の存在下に直接臭素化する反応によって得ることができる。また、芳香族炭化水素のヨウ素化物は、Ａｎｎ．６３４，ｐ８４（１９６０）に示されているように、芳香族炭化水素にヨウ素酸とヨウ素とを用いて、水と酢酸の混合溶剤中で硫酸触媒の存在下にヨウ素化するか、または、日本化学雑誌９２，１０２１（１９７１）に示されているように、芳香族炭化水素に過ヨウ素酸とヨウ素を用いて、水と酢酸の混合溶剤中で硫酸触媒の存在下にヨウ素化する等の公知の方法で得ることができる。
【００１３】
芳香族炭化水素のヨウ素化において、ヨウ素源として、過ヨウ素酸とヨウ素を用いる方法について、以下に詳しく説明する。
一般式（IX）で示される芳香族炭化水素、所定量の過ヨウ素酸とヨウ素および触媒を水と酢酸の混合溶剤中に加えて加熱攪拌する。水と酢酸の混合溶媒の使用量は、芳香族炭化水素１部に対して１～１００ｍｌの範囲であるが、過少であると反応が円滑に進行し難くなり、また、過剰であると後処理に手間がかかるため、２～３０ｍｌを用いることが好ましい。水と酢酸の比率は、水１ｍｌに対して、酢酸０．５～１００ｍｌの範囲で用いられる

が、水が過剰になると芳香族炭化水素が溶解しないため反応が進行し難くなり、また、水が少ないと副反応が起こり易くなるため、０．５～１０ｍｌが好ましく、０．８～８ｍｌの範囲が特に好ましい。過ヨウ素酸は、反応により生成するヨウ化水素を酸化し、反応を円滑に進行させる作用をするものであって、モル比でヨウ素の１／３．５以上用いることが好ましい。過ヨウ素酸は、２水和物またはその水溶液を用いることができるが、反応の安全性を図るためには、水溶液として用いることが好ましい。また、触媒としては、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ニトロシル硫酸、硫酸と硝酸の混酸、過酢酸や過硫酸ナトリウム等の過酸化物が用いられるが、硫酸が安価でありニトロ化等の副反応も起こらないため好ましい。触媒の使用量は、芳香族炭化水素１部に対し０．０１部以上、好ましくは０．１部以上である。

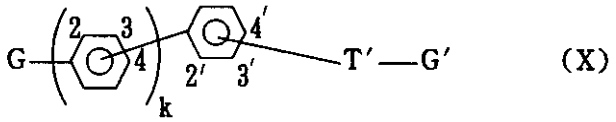
【００１４】

上記ヨウ素化反応は、加熱攪拌することにより行われるが、ヨウ素は昇華性であって反応器の上部に析出するため、８０℃以上に加熱し、溶媒蒸気の還流下において、ヨウ素の析出を防止しながら反応させることが好ましい。その反応の終了は、ヨウ素の色の消滅により確認できる。反応終了後、室温に冷却し、生成物を分離し、塩化メチレン、トルエン、酢酸エチル等の適当な有機溶媒に溶解し、有機層を希チオ硫酸ナトリウム水溶液、希炭酸ナトリウム等で洗浄した後、十分水洗し、これを乾燥して溶媒を留去する。次いで反応残渣を酢酸エチル、トルエンまたは酢酸エチルとエタノールの混合溶媒、トルエンとエタノールの混合溶媒等の適当な有機溶媒を用いて再結晶することにより、ヨウ素化芳香族炭化水素が得られる。その有機溶媒としては任意のものを任意の量使用できる。このようにして得られたヨウ素化芳香族炭化水素は、そのまま、またはエステル化することにより、次のステップのカップリング反応に用いることができる。

【００１５】

（２）下記一般式（Ｘ）で示される化合物とマロン酸エステルとを反応させた後、加熱脱炭酸により合成する方法。

【化１３】



（式中、Ｇ及びＧ′は、それぞれ臭素原子またはヨウ素原子を示し、ｋは０または１の整数を意味する。Ｔ′はマロン酸エステルとの増炭反応によりＴの構造となる、炭素数１～９の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を示す。）

上記反応は、たとえば、実験化学講座第４版、２２，５９（１９９２）に記載された方法等により行うことができる。以下にその説明を加える。

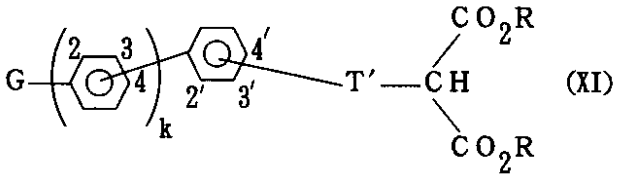
マロン酸ジエチルまたはマロン酸ジメチルを、エタノールまたはメタノール中に溶解させ、これに約等量の金属ナトリウムまたはナトリウムアルコラートを徐々に添加し、十分攪拌させた後、一般式（Ｘ）で示される化合物のエタノールまたはメタノール溶液をゆっくりと滴下する。ここで、マロン酸ジエチルまたはマロン酸ジメチル１部に対してエタノールまたはメタノール１～２０部を用いるか、または、エタノールまたはメタノールの代わりにマロン酸ジエチルを過剰に用いてもよい。一般式（Ｘ）で示される化合物を滴下中は、化学反応が激しく進行しないように氷浴等で冷却しながら行うことが好ましく、その滴下後には反応を完結させるために加熱してもよい。また、この反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【００１６】

上記した反応の終了後は、その反応生成物を十分に水洗した後、蒸留等によって精製することにより、下記一般式（XI）で示されるジエステルが得られる。これを、水、ＬｉＣｌおよびジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）とともに加熱脱炭酸させると、一般式（IX）で示される化合物が得られる。この場合、水は一般式（XI）で示されるジエステルとほぼ等量程度、ＬｉＣｌは２等量程度、ＤＭＳＯはそのジエステル１部に対し１～５０部、好ま

しくは２～３０部の範囲で使用する。また、この反応は、１００℃とＤＭＳＯの沸点との間の温度範囲で行い、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。反応終了後は、反応生成物を十分に水洗した後、蒸留等によって精製すると、一般式（IX）で示される化合物を得ることができる。

【化１４】



(XI)

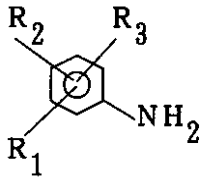
（式中、Ｇは、臭素原子またはヨウ素原子を示し、ｋは０または１の整数を意味する。Ｔ′はマロン酸エステルとの増炭反応によりＴの構造となる、炭素数１～９の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を示す。Ｒはメチル基またはエチル基を示す。）

【００１７】

次に、本発明における一般式（II）で示されるアミン化合物の製造方法について説明する。

本発明においては、一般式（II）で示されるアミン化合物は、一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式（IV）で示される化合物とを、銅触媒を用いるカップリング反応によって得ることができる。

【化１５】



(IV)

このカップリング反応に用いられる一般式（IV）で示される化合物としては、アリニン、ｏ－トルイジン、ｍ－トルイジン、ｐ－トルイジン、２，３－キシリジン、２，４－キシリジン、２，５－キシリジン、２，６－キシリジン、３，４－キシリジン、３，５－キシリジン、２，４，６－トリメチルアリニン、ｏ－ビフェニルアミン、ｍ－ビフェニルアミン、ｐ－ビフェニルアミン等が挙げられる。

【００１８】

一般式（Ｉ）で示される化合物と上記アミン化合物とのカップリング反応は、銅触媒、塩基および、必要に応じて、溶剤が使用される。一般式（Ｉ）で示される化合物は、アミン化合物に対し２～５当量、好ましくは２．２～４当量の範囲で用いられる。銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、硫酸銅等が使用でき、その使用量は、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対し０．００１～３重量部、好ましくは０．０１～２重量部である。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、その使用量は、一般式（Ｉ）で示される化合物１当量に対し０．５～３当量、好ましくは０．７～２当量である。溶剤としては、ｎ－トリデカン、テトラリン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤を使用することが好ましく、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対し、０．１～３重量部、好ましくは０．２～２重量部が使用される。

【００１９】

この反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、１００～３００℃、好ましくは１５０～２７０℃、さらに好ましくは１８０～２５０℃の範囲において十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。反応終了後、トルエン、アイソパー、ｎ－トリデカン等の溶剤に溶解させ、必要に応じて、水洗またはろ過により不要物を除去し、さらに、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等を用いてカラム精製するか、溶液中にこれら吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行

い、さらにエタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から再結晶させて、精製する。

【００２０】

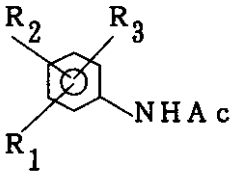
次に、本発明における一般式（III)で示されるアミン化合物の製造方法について説明する。

本発明においては、一般式（III)で示される化合物は、一般式（Ｉ）で示される化合物と一般式（Ｖ）で示される化合物との銅触媒によるカップリング反応を行った後、加水分解することにより一般式（VI）で示される化合物を得、次いで、これに一般式（VII)で示される化合物とを銅触媒でカップリング反応を行うことにより得ることができる。

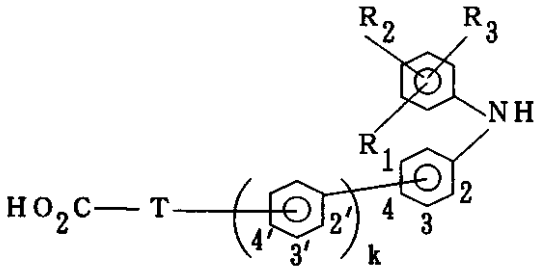
一般式（Ｖ）で示される化合物としては、アリニン、ｏ－トルイジン、ｍ－トルイジン、ｐ－トルイジン、２，３－キシリジン、２，４－キシリジン、２，５－キシリジン、２，６－キシリジン、３，４－キシリジン、３，５－キシリジン、２，４，６－トリメチルアリニン、ｏ－ビフェニルアミン、ｍ－ビフェニルアミン、ｐ－ビフェニルアミン等のアセチル体が挙げられる。

【００２１】

【化１６】



(V)



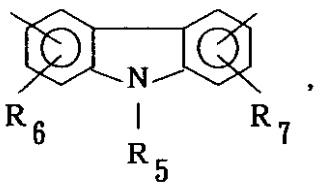
(VI)

G－X－G (VII)

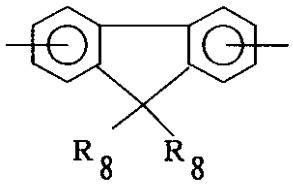
（式中、R_1 ～R_3 は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン、置換または未置換のアリール基を示し、Ｇは臭素原子またはヨウ素原子を示す。Ａｃはアセチル基を示す。Ｘは下記式（１）～（７）から選択された２価の基を示し、ｋは、０または１の整数を意味する。Ｔは炭素数２～１０の枝分かれしてもよい２価の炭化水素基を示す。）

【００２２】

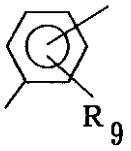
【化１７】



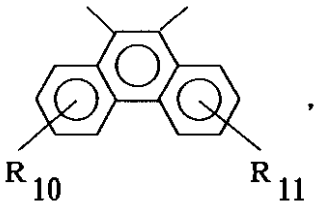
（１）



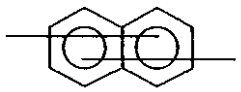
（２）



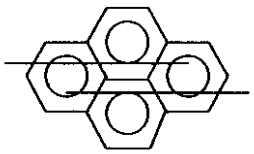
（３）



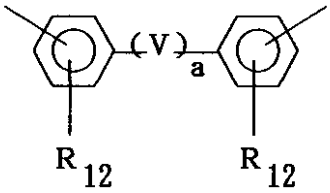
（４）



（５）



（６）



（７）

［式中R_5は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、R_6～R_{12}は、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、またはハロゲン原子を表し、ａは０または１を意味する。

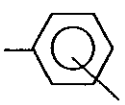
【００２３】

Ｖは下記の基（８）～（１７）から選択されたものを示す。

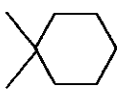
【化１８】

$-(CH_2)_b-$ ，$-C(CH_3)_2-$ ，$-O-$ ，$-S-$ ，

（８）　（９）　（１０）　（１１）



（１２）

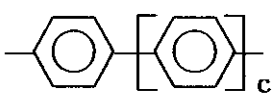


（１３）

，$-C(CF_3)_2-$ ，$-Si(CH_3)_2-$ ，

（１４）　（１５）

$-CH=CH-$ ，



（１６）　（１７）

（ｂは１～１０の整数を意味し、ｃは１～３の整数を意味する。）］

【００２４】

上記カップリング反応は、これらのアセチル体１当量に対し、一般式（Ｉ）で示される化合物を０．５～１．５当量、好ましくは０．７～１．２当量用いられる。銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、硫酸銅等が使用でき、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．００１～３重量部、好ましくは０．０１～２重量部用いられる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式（Ｉ）で示される化合物１当量に対して、０．５～３当量、好ましくは０．７～２当量用いられる。

この反応には、溶剤は必ずしも使用する必要はないが、好ましいものとしては、ｎ－トリデカン、テトラリン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤が挙げられ、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．１～３重量部、好ましくは０．２～２重量部使用することができる。また、この反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、１００～３００℃、好ましくは１５０～２７０℃、さらに好ましくは１８０～２５０℃の温度範囲で十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。反応終了後には、必要に応じて、冷却した後、溶剤として、メタノール、エタノール、ｎ－オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を用いて加水分解を行う。溶剤の使用量は、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．５～１０重量部、好ましくは１～５重量部用いられ、塩基は一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．２～５重量部、好ましくは０．３～３重量部使用される。

【００２５】

また、加水分解反応は、上記カップリング反応を行った後に、その反応容器中に直接溶剤および塩基を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気下に５０℃から溶剤の沸点の温度範囲において、十分に効率よく攪拌しながら行う。また、このカップリング反応では、カルボン酸塩が生成して、固化するため、溶剤としては、沸点１５０℃以上の高沸点を有するものであること、および、後処理において、水に注いで後、塩酸等で中和することにより一般式(VI)で示される化合物を遊離させるため、水溶性のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等を使用することが特に好ましい。加水分解反応の終了後には、反応生成物を水に注入し、さらに塩酸等で中和することにより一般式(VI)で示される化合物を遊離させ、次いで十分に洗浄し、必要に応じて、適当な溶剤に溶解させた後、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等でカラム精製するか、または、溶液中にこれら吸着剤を添加して不要分を吸着させる等の処理を行い、さらに、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から再結晶し、精製するか、またはメチルエステルもしくはエチルエステル等にエステル化した後、同様の精製を行ってもよい。

【００２６】

上記で得られた一般式(VI)で示される化合物と一般式 (VII)で示される化合物とを銅触媒の存在下、カップリング反応を行うことにより、一般式(III) で示される化合物を得ることができる。このカップリング反応は、一般式 (VII)で示される化合物１当量に対し、１．５～５当量、好ましくは１．７～４当量の一般式(VI)で示される化合物が用いられる。銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、硫酸銅等が使用でき、一般式 (VII)で示される化合物１当量に対して、０．００１～３重量部、好ましくは０．０１～２重量部用いられる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式 (VII)で示される化合物１当量に対して、１～６当量、好ましくは１．４～４当量用いられる。溶剤は、必要に応じて使用するが、好ましいものとしてはｎ－トリデカン、テトラリン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤が挙げられ、一般式 (VII)で示される化合物１重量部に対して、０．１～３重量部、好ましくは０．２～２重量部使用される。この反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下１００～３００℃、好ましくは１５０～２７０℃、さらに好ましくは１８０～２５０℃で十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。反応終了後は、反応物をトルエン、アイソパー、ｎ－トリデカン等の溶剤に溶解させ、必要に応じて、水洗またはろ過により不要物を除去し、さらに、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等で

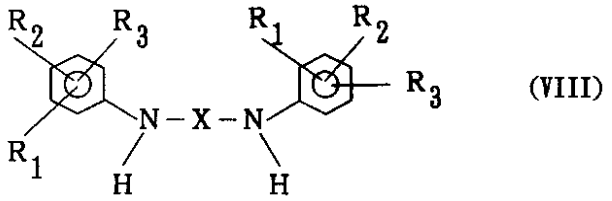
カラム精製するか、または溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い、さらにエタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から再結晶し、精製する。

【００２７】

さらに、本発明における一般式 (III)で示されるアミン化合物の他の製造方法について説明する。

本発明においては、一般式 (III)で示されるアミン化合物は、その他の合成方法として、一般式（Ｉ）で示される化合物と下記一般式(VIII)で示されるジアミン化合物とを、銅触媒存在下のカップリング反応によって得ることができる。

【化１９】



(VIII)

（式中、R_1 ～R_3 、Ｘは、前記したと同意義を有する。）

【００２８】

上記カップリング反応は、一般式（Ｉ）で示される化合物と一般式(VIII)で示されるジアミン化合物とを、銅触媒、塩基及び必要に応じて溶剤を用いて行う。一般式（Ｉ）で示される化合物は、ジアミン化合物に対して、２～５当量、好ましくは２．２～４当量を用いる。銅触媒としては、銅粉、酸化第一銅、硫酸銅等が使用でき、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．００１～３重量部、好ましくは０．０１～２重量部用いられる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が使用でき、一般式（Ｉ）で示される化合物１当量に対して、０．５～３当量、好ましくは０．７～２当量用いられる。溶剤としては、ｎ－トリデカン、テトラリン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤を使用することが好ましく、一般式（Ｉ）で示される化合物１重量部に対して、０．１～３重量部、好ましくは０．２～２重量部を使用することができる。反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、１００～３００℃、好ましくは１５０～２７０℃、さらに好ましくは１８０～２５０℃の温度範囲で十分に効率よく攪拌しながら行い、さらに、反応中に生成する水を除去しながら反応させることが好ましい。反応終了後は、トルエン、アイソパー、ｎ－トリデカン等の溶剤に溶解させ、必要に応じて、水洗またはろ過により不要物を除去し、さらに、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等でカラム精製するか、溶液中にこれら吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い、さらにエタノール、酢酸エチル、トルエン等の適当な溶剤から再結晶し、精製する。

【００２９】

本発明において得られる一般式（II）で示されるアミン化合物の具体例を表３～表４に示すが、本発明はこれらのものに限られるものではない。

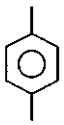
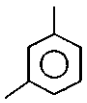
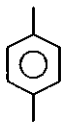
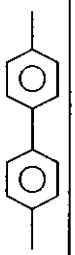
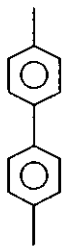
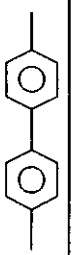
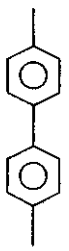
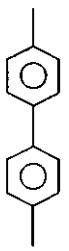
【表３】

化合物	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
II-5	H	H	H	CH_3	3	0	T－2
II-6	H	H	H	C_2H_5	3	0	T－2
II-7	H	4－CH_3	H	C_2H_5	3	0	T－2
II-8	3－CH_3	4－CH_3	H	C_2H_5	3	0	T－2
II-9	2－CH_3	4－CH_3	6－CH_3	C_2H_5	3	0	T－2
II-10	H	4－C_6H_5	H	CH_3	4	0	T－2
II-11	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	4	0	T－5 l
II-12	H	H	H	CH_3	3	0	T－5 l
II-13	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	3	0	T－8
II-14	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	3	0	T－25 l
II-15	H	H	H	CH_3	4	0	T－5 r
II-20	H	H	H	CH_3	4,4′	1	T－2

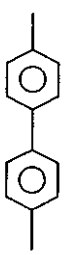
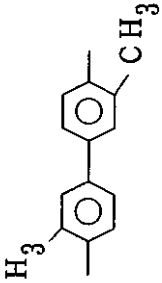
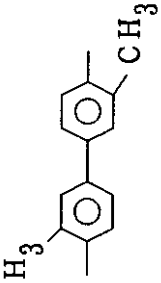
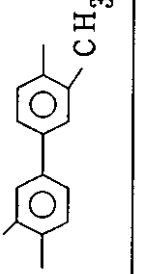
【００３０】
【表４】

化合物	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
II-21	H	H	H	C_2H_5	4,4′	1	T－2
II-22	H	4－CH_3	H	C_2H_5	4,4′	1	T－2
II-23	3－CH_3	4－CH_3	H	C_2H_5	4,4′	1	T－2
II-24	2－CH_3	4－CH_3	6－CH_3	C_2H_5	4,4′	1	T－2
II-25	H	4－C_6H_5	H	CH_3	4,4′	1	T－2
II-26	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T－5 l
II-27	H	H	H	CH_3	3,3′	1	T－5 l
II-28	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	3,3′	1	T－8
II-29	3－CH_3	4－CH_3	H	CH_3	3,3′	1	T－25 l
II-30	H	H	H	CH_3	4,4′	1	T－5 r

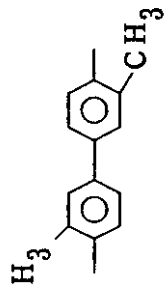
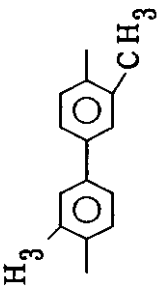
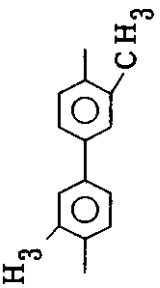
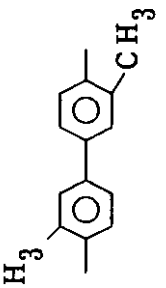
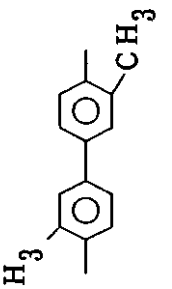
【００３１】
本発明において得られる一般式(III) で示されるアミン化合物の具体例を表５～表１４に示すが、本発明はこれらのものに限られるものではない。
【表５】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-1		H	H	H	CH_3	3	0	T-2
III-2		H	H	H	CH_3	3	0	T-2
III-3		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	3	0	T-2
III-4		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-7		H	H	H	C_2H_5	3	0	T-2
III-8		H	H	H	CH_3	3	0	T-2
III-9		H	H	H	C_2H_5	4	0	T-2
III-10		H	H	H	CH_3	3	0	T-8
III-11		H	4-C_6H_5	H	CH_3	3	0	T-251

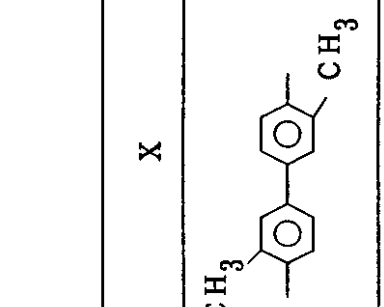
【００３２】
【表６】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-12		H	H	H	CH_3	4	0	T-5r
III-15		H	H	H	CH_3	4	0	T-2
III-16		4-CH_3	H	H	CH_3	4	0	T-2
III-17		2-CH_3	3-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2

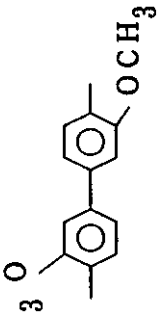
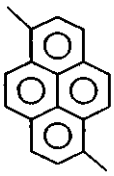
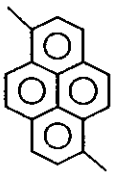
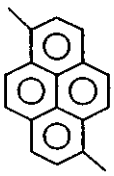
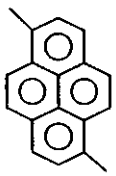
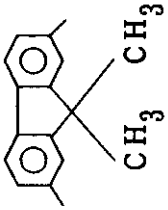
【００３３】
【表７】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-18		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-19		3−CH_3	5−CH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-20		2−CH_3	4−CH_3	6−CH_3	CH_3	4	0	T−2
III-21		H	4−OCH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-22		H	H	H	CH_3	3	0	T−8

【００３４】
【表８】

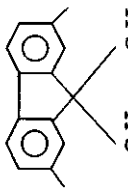
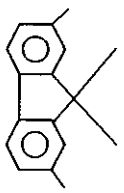
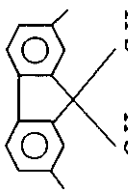
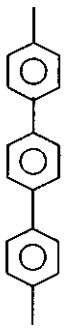
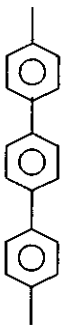
化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-23		H	4-C_6H_5	H	CH_3	3	0	T-251
III-24		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4	0	T-4
III-25		H	H	H	CH_3	3	0	T-251
III-26		H	H	H	CH_3	3	0	T-5r
III-27		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2

【００３５】
【表９】

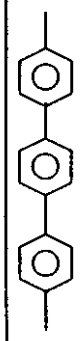
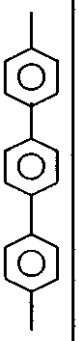
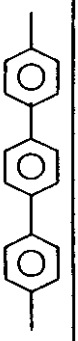
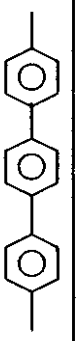
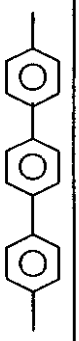
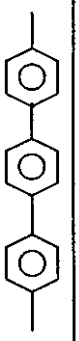
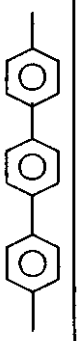
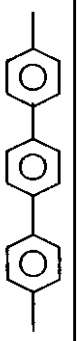
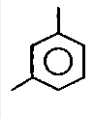
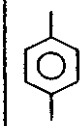
化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-28		3-CH_3	5-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-29		H	H	H	CH_3	3	0	T-251
III-30		H	H	H	CH_3	3	0	T-5r
III-31		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-32		3-CH_3	5-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-33		H	H	H	CH_3	3	0	T-251

【００３６】

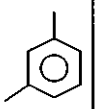
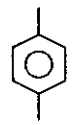
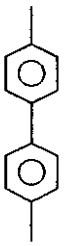
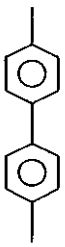
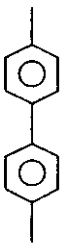
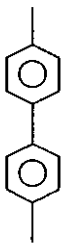
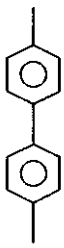
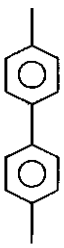
【表１０】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-34		H	H	H	CH_3	3	0	T-5r
III-35		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-36		3-CH_3	5-CH_3	H	CH_3	4	0	T-2
III-39		H	H	H	CH_3	4	0	T-2
III-40		4-CH_3	H	H	CH_3	4	0	T-2

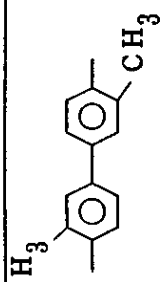
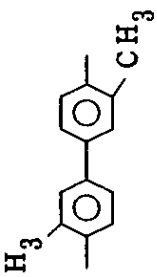
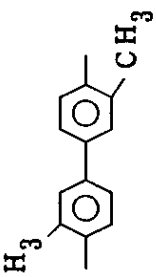
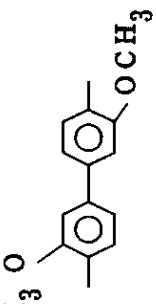
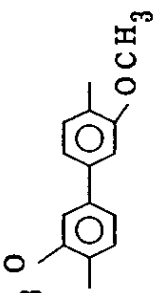
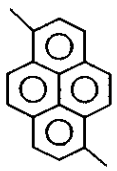
【００３７】
【表１１】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-41		2−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-42		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-43		3−CH_3	5−CH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-44		2−CH_3	4−CH_3	6−CH_3	CH_3	4	0	T−2
III-45		H	4−OCH_3	H	CH_3	4	0	T−2
III-46		H	H	H	CH_3	3	0	T−8
III-47		H	4−C_6H_5	H	CH_3	3	0	T−25 1
III-48		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4	0	T−4
III-49		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-50		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−2

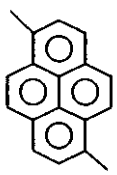
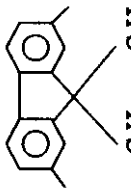
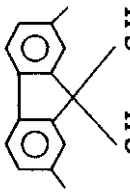
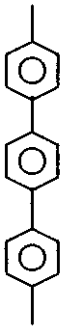
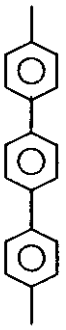
【００３８】
【表１２】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-51		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-52		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-55		H	H	H	C_2H_5	4,4′	1	T−2
III-56		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-57		H	H	H	C_2H_5	4,4′	1	T−2
III-58		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−8
III-59		H	4−C_6H_5	H	CH_3	4,4′	1	T−25l
III-60		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−5r

【００３９】
【表１３】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-61		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T-2
III-62		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T-2
III-63		3-CH_3	5-CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T-2
III-64		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T-2
III-65		3-CH_3	5-CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T-2
III-66		3-CH_3	4-CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T-2

【００４０】
【表１４】

化合物	X	R_1	R_2	R_3	R_4	結合位置	k	T
III-67		3−CH_3	5−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-68		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-69		3−CH_3	5−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-70		H	H	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-71		3−CH_3	4−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2
III-72		3−CH_3	5−CH_3	H	CH_3	4,4′	1	T−2

【００４１】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。

本発明のアミン化合物を製造するための原料として用いる一般式（Ｉ）で示される化合物は、以下のようにして合成することができる。

なお、下記括弧内の化合物番号は、それぞれ各表中の化学構造を有する化合物を意味する。

【００４２】

【００４３】

合成例１（化合物（Ｉ－９）の合成）

５００ｍｌのフラスコに、ヒドロケイヒ酸５０．３ｇ（０．３４ｍｏｌ）、酢酸２５０ｍｌ、蒸留水３８ｍｌ、濃硫酸１９ｍｌ、ヨウ素３６ｇ（０．１４ｍｏｌ）、過ヨウ素酸２水和物１３．２ｇ（５７ｍｍｏｌ）を加え、１０５℃で４時間反応させた。反応液のヨウ

素色が消滅した後、蒸留水５０ｍｌを入れ、室温まで冷却して結晶を析出させた。得られた析出物を十分に水洗し、乾燥後、トルエンで再結晶することにより、化合物（Ｉ－９）を５２．４ｇ得た。得られた化合物の融点は、１４６～１４８℃であった。

【００４４】

合成例2（化合物（Ｉ－１１）の合成）

２００ｍｌのフラスコに、マロン酸ジエチル１００ｍｌを入れ、これに窒素雰囲気下で金属ナトリウム２．６ｇを添加し、金属ナトリウムがすべて溶解するまで室温で攪拌した。その後、３－ヨードベンジルブロマイド３３．１ｇ（１１２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、滴下終了後、約８０℃で１時間反応を続けた。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン１００ｍｌを加え、析出した塩をろ別し、ろ液を濃縮した。これに塩化リチウム９．５ｇ（２２３ｍｍｏｌ）、蒸留水２ｍｌ、ジメチルスルホキシド６０ｍｌを加え、２時間加熱還流した後、蒸留水１リットルに注ぎ、トルエンで抽出した。その有機層を、蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧で留去し、その残渣を減圧蒸留することにより、化合物（Ｉ－１１）を無色油状として２３．０ｇ得た。得られた化合物の沸点は、１４０℃／０．５～０．６ｍｍＨｇであった。

【００４５】

合成例3（化合物（Ｉ－１２）の合成）

２００ｍｌのフラスコに、合成例1で得た化合物（Ｉ－９）２０ｇを、エタノール８０ｍｌ、濃硫酸１ｍｌを入れ、２時間加熱還流した後、蒸留水２リットルに注ぎ、トルエンで抽出した。その有機層を希炭酸ナトリウム水溶液、蒸留水で十分に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧で留去することにより、化合物（Ｉ－１２）を無色油状として２１．０ｇ得た。得られた化合物の沸点は、１０５℃／０．１～０．１５ｍｍＨｇであった。

【００４６】

合成例4（化合物（Ｉ－１８）の合成）

３００ｍｌのフラスコに、４－フェニル－ｎ－酪酸２５．１ｇ（１５３ｍｍｏｌ）、酢酸１２０ｍｌ、蒸留水１５ｍｌ、濃硫酸９ｍｌ、ヨウ素１６．４ｇ（６４ｍｏｌ）、過ヨウ素酸２水和物６ｇ（２６ｍｍｏｌ）を入れ、１０５℃で４時間反応させた。反応液のヨウ素色が消滅した後、蒸留水１００ｍｌを加えて室温まで冷却し、結晶を析出させた。得られた析出物を、十分に水洗し、乾燥後、トルエン／ヘキサンで再結晶することにより、化合物（Ｉ－１８）を２０．５ｇ得た。得られた化合物の融点は９５～９６℃であった。

【００４７】

【００４８】

合成例5（化合物（Ｉ－３４）の合成）

１，０００ｍｌのフラスコに、４－ヨードビフェニル１００ｇ（０．３６ｍｏｌ）、パラホルムアルデヒド１３．９ｇ（０．４６ｍｏｌ）、臭化ナトリウム５５．１ｇ（０．５４ｍｏｌ）、酢酸５０ｍｌを入れ、これを１００℃に加熱し、酢酸４５ｍｌ、濃硫酸４５ｍｌの混合液をゆっくりと滴下した。２４時間加熱還流した後、蒸留水５００ｍｌに注ぎ、塩化メチレンで抽出した。その有機層を、蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧で留去し、その残渣を酢酸エチル／エタノールから再結晶して、４－ブロモメチル－４′－ヨードビフェニル４３．６ｇを得た。この４－ブロモメチル－４′－ヨードビフェニル４０ｇを用いて、合成例2と同様の反応を行い、その後同様に処理し、これを減圧蒸留することにより、化合物（Ｉ－３４）を無色油状として２０．４ｇ得た。得られた化合物の沸点は、１９０℃／０．１～０．１５ｍｍＨｇであった。

【００４９】

実施例１（II－８の合成）

３，４－キシリジン６．０ｇ、化合物（Ｉ－１１）３４．０ｇ、炭酸カリウム１９．０ｇ、硫酸銅５水和物２．０ｇ、ｎ－トリデカン５０ｍｌを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で１０時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン２００ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマ

トグラフィーによって精製した。それにより、油状の化合物（II－８）を２０．３ｇ得た。得られた化合物（II－８）のＩＲスペクトルを図１に示す。

【００５０】

実施例２（II－２３の合成）

３，４－キシリジン１０．０ｇ、化合物（Ｉ－３０）６５．０ｇ、炭酸カリウム３０．０ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン５０ｍｌを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で８時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン１００ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。それにより、油状の化合物（II－２３）を２８．５ｇ得た。得られた化合物（II－２３）のＩＲスペクトルを図２に示す。

【００５１】

【００５２】

実施例３（III －７の合成）

Ｎ，Ｎ′－ジフェニルベンジジン１０．８ｇ、化合物（Ｉ－１１）２３．０ｇ、炭酸カリウム１１．６ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン２０ｍｌを１００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下で２３０℃で１時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン５０ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。それにより、油状の化合物（III －７）を１９．６ｇ得た。得られた化合物（III －７）のＩＲスペクトルを図４に示す。

【００５３】

実施例４（III －９の合成）

Ｎ，Ｎ′－ジフェニルベンジジン１０．１ｇ、化合物（Ｉ－１２）２０．０ｇ、炭酸カリウム１０．９ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン２０ｍｌを１００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で１．５時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン５０ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。それにより、油状の化合物（III －９）を１８．７ｇ得た。得られた化合物（III －９）のＩＲスペクトルを図５に示す。

【００５４】

【００５５】

実施例５（III －１６の合成）

ｐ－アセトトルイジド６．７ｇ、化合物（Ｉ－９）１０．０ｇ、炭酸カリウム５．７ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン２０ｍｌを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で３．５時間加熱反応させた。反応後、これにエチレングリコール３３ｍｌおよび水酸化カリウム６．６ｇを加え、窒素気流下で２時間加熱還流した後、室温まで冷却し、５０ｍｌの水に注ぎ、塩酸で中和して結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、５００ｍｌのフラスコに移した。これにトルエン１００ｍｌを加えて加熱還流して水を共沸させて除去した後、さらにメタノール５０ｍｌおよび濃硫酸１ｍｌを加えて、窒素気流下で１時間加熱還流した。反応後、蒸留水２００ｍｌに注ぎ、トルエンで抽出し、有機層を希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗浄した。さらに、その有機層に、活性白土１０ｇを加えて１時間加熱還流した後、活性白土をろ別し、そのろ液を濃縮することにより、Ｎ－（４－メチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン６．７ｇを得た。

得られたＮ－（４－メチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン６．０ｇ、４，４′－ジヨード－３，３′－ジメチルビフェニル４．３ｇ、炭酸カリウム１．６ｇ、硫酸銅５水和物０．５ｇ、ｎ－トリデカン１０ｍｌを１００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で、５時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン２０ｍｌに溶解させ、不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、活性白土によって精製した。これをアセトンから再結晶して、化合物（III －１６）５．６ｇを白色粉体として得た。得られた化合物（III －１６）は、その融点が１８３～１８４℃であり、また、そのＩＲスペクトルを図７に示す。

【００５６】
実施例６（III －１８の合成）
３，４－ジメチルアセトアニリド２９．３ｇ、化合物（Ｉ－９）４０．０ｇ、炭酸カリウム２２．３ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン２００ｍｌを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で５時間加熱反応させた。この反応後、エチレングリコール１００ｍｌおよび水酸化カリウム２６．０ｇを加え、窒素気流下で２時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これを１リットルの水に注ぎ、塩酸で中和して結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、５００ｍｌのフラスコに移した。これにトルエン２００ｍｌを加えて加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール１００ｍｌ、濃硫酸３ｍｌを加えて、窒素気流下で２時間加熱還流した。反応後、蒸留水２リットルに注ぎ、これをトルエンで抽出した。その有機層を、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、メタノールから再結晶することにより、Ｎ－（３，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン３３．２ｇを得た。
得られたＮ－（３，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン４．５ｇ、４，４′－ジヨード－３，３′－ジメチルビフェニル３．０ｇ、炭酸カリウム２．７ｇ、硫酸銅５水和物０．５ｇ、ｎ－トリデカン５ｍｌを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で５時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン２０ｍｌに溶解させ、不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。これを酢酸エチルとエタノールの混合溶剤から再結晶して、化合物（III －１８）３．８ｇを淡黄色粉体として得た。
得られた化合物（III －１８）は、その融点が１６２～１６３℃であり、また、そのＩＲスペクトルを図８に示す。
【００５７】
参考例１
上記実施例６の方法における加水分解工程において、エチレングリコールの代わりにエタノールを使用したところ、反応生成物が溶解せず、加水分解に４８時間を要した。すなわち、エタノールの使用は、エチレングリコールを使用した場合に比較して、加水分解に非常に長時間を要することが判明した。
【００５８】
実施例７（III －１９の合成）
３，５－ジメチルアセトアニリド３０．０ｇ、化合物（Ｉ－９）４２．０ｇ、炭酸カリウム２３．２ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン５０ｍｌを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で２時間加熱反応させた。この反応後、エチレングリコール１００ｍｌおよび水酸化カリウム２５．０ｇを加え、窒素気流下で２時間加熱還流した後、室温まで冷却し、これに５００ｍｌの水に注ぎ、塩酸で中和して結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、５００ｍｌのフラスコに移した。トルエン２００ｍｌを加え加熱還流して水を共沸により除去した後、メタノール１００ｍｌ、濃硫酸２ｍｌを加え窒素気流下で２時間加熱還流した。反応後、蒸留水３００ｍｌに注ぎ、トルエンで抽出した。その有機層を、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、トルエン／ヘキサンから再結晶させることにより、Ｎ－（３，５－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン３５．５ｇを得た。
得られたＮ－（３，５－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン１５．０ｇ、４，４′－ジヨード－３，３′－ジメチルビフェニル１４．０ｇ、炭酸カリウム８．０ｇ、硫酸銅５水和物０．５ｇ、ｎ－トリデカン２０ｍｌを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で３時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン１００ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。これを酢酸エチルとエタノールの混合溶剤から再結晶して、化合物（III －１９）１６．０ｇを淡黄色粉体とし

て得た。得られた化合物（III －１９）は、その融点が１７７～１７９℃であり、また、そのＩＲスペクトルを図９に示す。

【００５９】

実施例８（III －２１）の合成

ｐ－アセトアニシジド２５．０ｇ、化合物（Ｉ－９）３３．８ｇ、炭酸カリウム１９．２ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン１５ｍｌを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で５時間加熱反応した。反応後、エチレングリコール１００ｍｌ、水酸化カリウム２２．０ｇを加え、窒素気流下で２時間加熱還流した後、室温まで冷却し、２００ｍｌの水に注ぎ、塩酸で中和して結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、５００ｍｌのフラスコに移した。これにトルエン２００ｍｌを加えて加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール１００ｍｌおよび濃硫酸３ｍｌを加えて窒素気流下で２時間加熱還流した。反応後、蒸留水２リットルに注ぎ、トルエンで抽出した。その有機層を、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗浄し、次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、メタノールから再結晶することにより、Ｎ－（４－メトキシフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン１９．５ｇを得た。

得られたＮ－（４－メトキシフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン５．０ｇ、４，４′－ジヨード－３，３′－ジメチルビフェニル３．４ｇ、炭酸カリウム２．９ｇ、硫酸銅５水和物０．５ｇ、ｎ－トリデカン５ｍｌを１００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で１５時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン２０ｍｌに溶解させ、不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、淡黄色油状の化合物（III －２１）を５．３ｇ得た。得られた化合物（III －２１）のＩＲスペクトルを図１０に示す。

【００６０】

実施例９（III －２４）の合成

３，４－ジメチルアセトアニリド１５．６ｇ、化合物（Ｉ－１８）１９．０ｇ、炭酸カリウム１５．８ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン１０ｍｌを３００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２１０℃で４時間加熱反応させた。反応後、エチレングリコール１００ｍｌおよび水酸化カリウム１６．１ｇを加え、窒素気流下で２時間加熱還流した後、室温まで冷却し、１リットルの水に注ぎ、塩酸で中和して結晶を析出させた。これをろ過し、十分に水洗した後、５００ｍｌのフラスコに移した。これにトルエン２００ｍｌを加えて加熱還流し、水を共沸により除去した後、メタノール１００ｍｌおよび濃硫酸３ｍｌを加えて窒素気流下で２時間加熱還流した。反応後、蒸留水１リットルに注ぎ、トルエンで抽出した。その有機層を、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧留去し、メタノールから再結晶することにより、Ｎ－（３，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（３－メトキシカルボニルプロピル）フェニル］アミン１３．４ｇを得た。

得られたＮ－（３，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（３－メトキシカルボニルプロピル）フェニル］アミン６．７ｇ、４，４′－ジヨード－３，３′－ジメチルビフェニル３．９ｇ、炭酸カリウム３．８ｇ、硫酸銅５水和物０．５ｇ、ｎ－トリデカン１０ｍｌを５０ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で１０時間加熱反応した。反応後、室温まで冷却し、トルエン２０ｍｌに溶解させ、不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、油状の化合物（III －２４）６．５ｇを得た。得られた化合物（III －２４）のＩＲスペクトルを図１１に示す。

【００６１】

実施例１０（III －４２の合成）

実施例６で得られたＮ－（３，４－ジメチルフェニル）－Ｎ－［４－（２－メトキシカルボニルエチル）フェニル］アミン５．０ｇ、４，４″－ジヨード－ターフェニル３．８ｇ、炭酸カリウム２．９ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン１０ｍｌを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で５時間加熱反応させた。反応後、室温まで冷

却し、トルエン２０ｍｌに溶解させて不溶物をろ過し、そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、アセトンから再結晶することにより、化合物（III －４２）を淡黄色粉体として３．７ｇ得た。得られた化合物（III －４２）は、その融点が１４６～１４７℃であり、また、そのＩＲスペクトルを図１２に示す。

【００６２】

【００６３】

実施例１１（III －５５）の合成

Ｎ，Ｎ′－ジフェニルベンジジン１０．０ｇ、化合物（Ｉ－３４）２４．０ｇ、炭酸カリウム１１．０ｇ、硫酸銅５水和物１．０ｇ、ｎ－トリデカン３０ｍｌを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下２３０℃で１時間加熱反応された。反応後、室温まで冷却し、トルエン１０ｍｌに溶解させて不溶物をろ過した。そのろ液をトルエンを用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、油状の化合物（III －５５）を１６．６ｇ得た。得られた化合物（III －５５）のＩＲスペクトルを図１４に示す。

【００６４】

応用例１

実施例３で得られた化合物（III －７）１０ｇ、エチレングリコール２０ｇ、テトラブトキシチタン０．１ｇを２００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下で３時間加熱還流した。化合物（III －７）が反応により消費されたことを確認した後、０．５ｍｍＨｇに減圧し、エチレングリコールを留去しながら２３０℃に加熱し、３時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、塩化メチレン１００ｍｌに溶解して不溶物をろ過した。そのろ液を、攪拌しているアセトン１，０００ｍｌ中に滴下し、ポリマーを析出させた。

次に、得られたポリマーをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１００ｍｌに溶解し、そのろ液を攪拌している水１，０００ｍｌ中に滴下し、ポリマーを析出させた。これを十分に水洗した後、乾燥させることにより、ポリマー８．４ｇを得た。得られたポリマーの分子量は、ＧＰＣ測定により、Ｍｗ＝１．１０×10^5（スチレン換算）であった。（重合度ｐ＝約１６５）。

【００６５】

応用例２

実施例６で得られた化合物（III －１８）２０ｇ、エチレングリコール４０ｇ、テトラブトキシチタン０．１ｇを５００ｍｌのフラスコに入れ、窒素気流下で３時間加熱還流した。化合物（III －１８）が反応により消費されたことを確認した後、０．５ｍｍＨｇに減圧し、エチレングリコールを留去しながら２３０℃に加熱し、３時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、塩化メチレン２００ｍｌに溶解して不溶物をろ過した。そのろ液を、攪拌しているエタノール１，５００ｍｌ中に滴下し、ポリマーを析出させた。次に、得られたポリマーをろ過し、十分にエタノールで洗浄した後、乾燥させることにより、ポリマー１９．２ｇを得た。得られたポリマーの分子量は、ＧＰＣ測定により、Ｍｗ＝１．２１×10^5（スチレン換算）であった。（重合度ｐ＝約１６５）。

【００６６】

応用例３

ホーニング処理した３０ｍｍφのアルミニウム円筒基板上に、ジルコニウム化合物（商品名：オルガチックスＺＣ５４０、マツモト製薬社製）１００部、シラン化合物（商品名：Ａ１１１０、日本ユンカー社製）１０部、ｉ－プロパノール４００部およびブタノール２００部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、１５０℃において１０分間加熱乾燥し、膜厚０．５μｍの下引層を形成した。

次に、粉末Ｘ線回析スペクトルにおいて、２θ±０．２°＝７．４°、１６．６°、２５．５°および２８．３°に強い回析ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン顔料１０部を、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレックＢＭ－Ｓ、積水化学社製）１０部および酢酸ｎ－ブチル５００部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで１時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法を用いて塗布し、１００℃において１０分間加熱乾燥した。

次に、応用例１で合成した電荷輸送性ポリマー５部を、モノクロロベンゼン３８部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム円筒基板上に浸漬コーティング法で塗布し、１２０℃において１時間加熱乾燥させて、膜厚１５μｍの電荷輸送層を形成した。

【００６７】

応用例４

応用例３において、応用例１で合成した電荷輸送性ポリマーの代わりに、応用例２で合成した電荷輸送性ポリマー５部を用いた以外は、応用例３と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【００６８】

上記応用例３及び４で得られた電子写真用感光体について、その電子写真特性を評価するために、当社製のレーザービームプリンター（ＸＰ－１１、富士ゼロックス社製）に装着し、常温常湿（２０℃、４０％ＲＨ）の環境下で、プリントテストを行って、２，０００枚コピー後の画質を評価した。それらの結果を表１５に示す。

【表１５】

	電荷輸送材料	画　質	
		１枚目画像	２０００枚目画像
応用例３	応用例１で合成した電荷輸送性ポリマー	良好	良好
応用例４	応用例２で合成した電荷輸送性ポリマー	良好	良好

【００６９】

【発明の効果】

本発明は、上記実施例から明らかなように、一般式（Ｉ）で示される化合物を原料とすることにより、一般式（II）および一般式（III)で示されるアミン化合物を効率よく製造することができた。

また、本発明の製造方法で得られる目的化合物である，一般式（II）および一般式（III）で示されるアミン化合物は、電荷輸送性ポリマーの原料および電荷輸送材料として有用な材料であることから、本発明の製造方法は、電子写真感光体を作製する上で、きわめて実用性の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１のアミン化合物（II－８）のＩＲスペクトル図である。

【図２】実施例２のアミン化合物（II－２３）のＩＲスペクトル図である。

【図４】実施例３のアミン化合物（III －７）のＩＲスペクトル図である。

【図５】実施例４のアミン化合物（III －９）のＩＲスペクトル図である。

【図７】実施例５のアミン化合物（III －１６）のＩＲスペクトル図である。

【図８】実施例６のアミン化合物（III －１８）のＩＲスペクトル図である。

【図９】実施例７のアミン化合物（III －１９）のＩＲスペクトル図である。

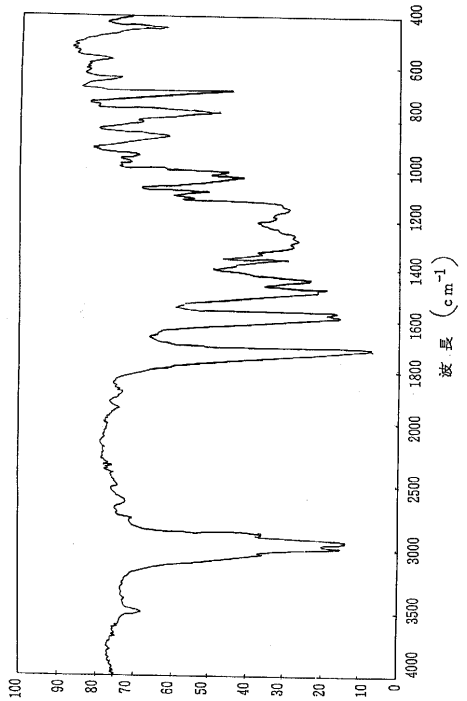
【図１０】実施例８のアミン化合物（III －２１）のＩＲスペクトル図である。

【図１１】実施例９のアミン化合物（III －２４）のＩＲスペクトル図である。

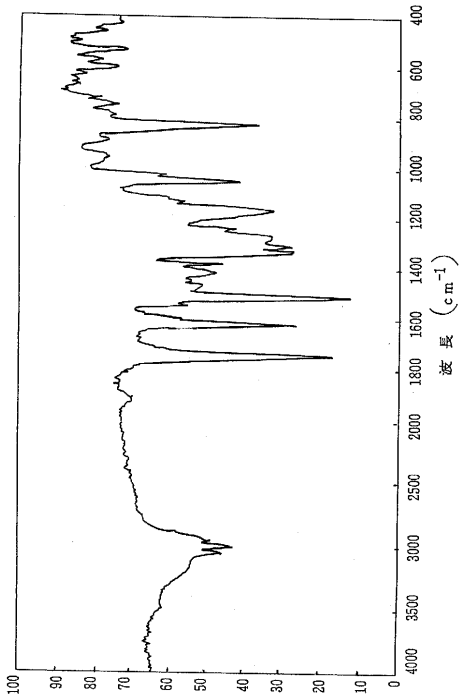
【図１２】実施例１０のアミン化合物（III －４２）のＩＲスペクトル図である。

【図１４】実施例１１のアミン化合物（III －５５）のＩＲスペクトル図である。

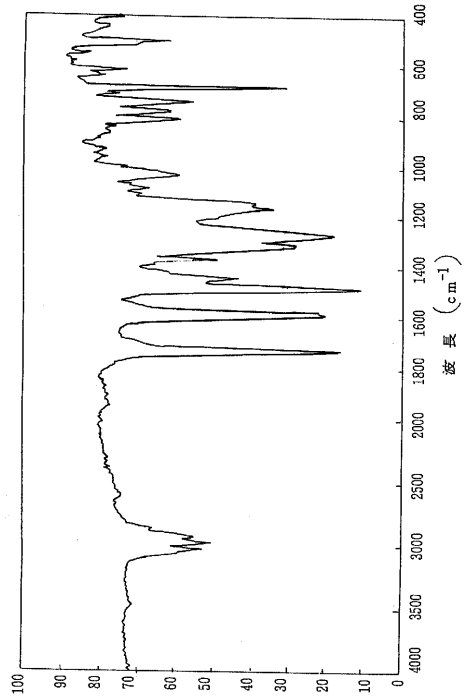
【図１】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm-1）

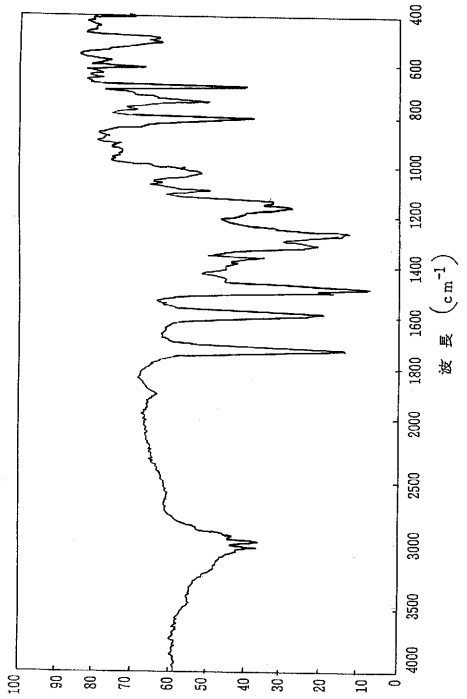
【図２】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm-1）

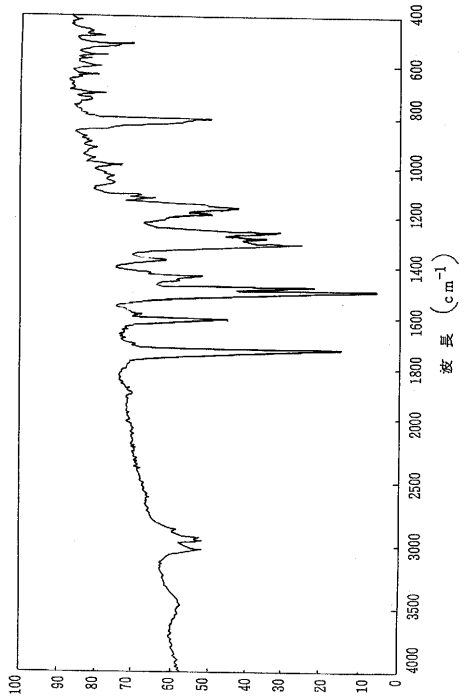
【図４】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm-1）

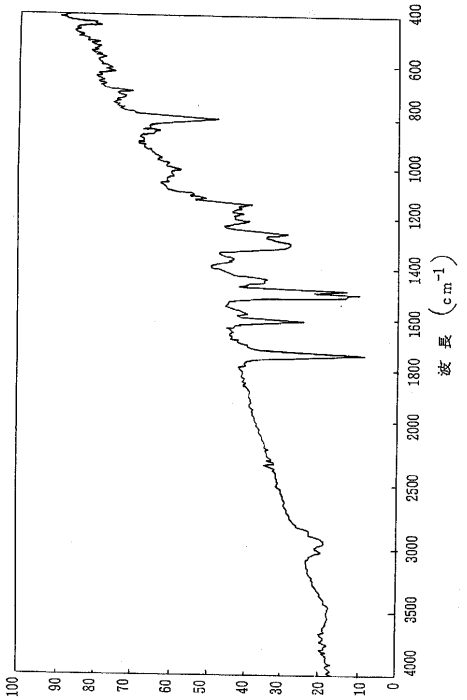
【図５】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm-1）

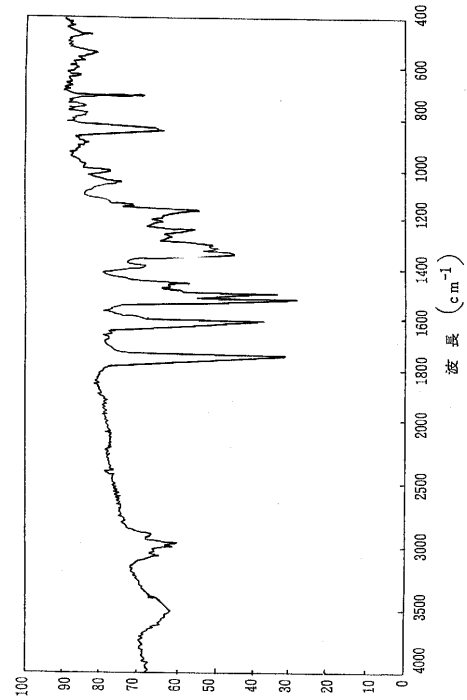
【図７】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波 長 (cm-1)

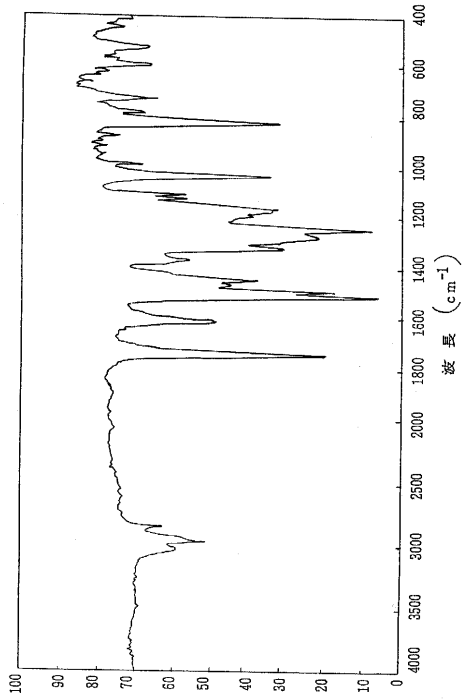
【図８】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波 長 (cm-1)

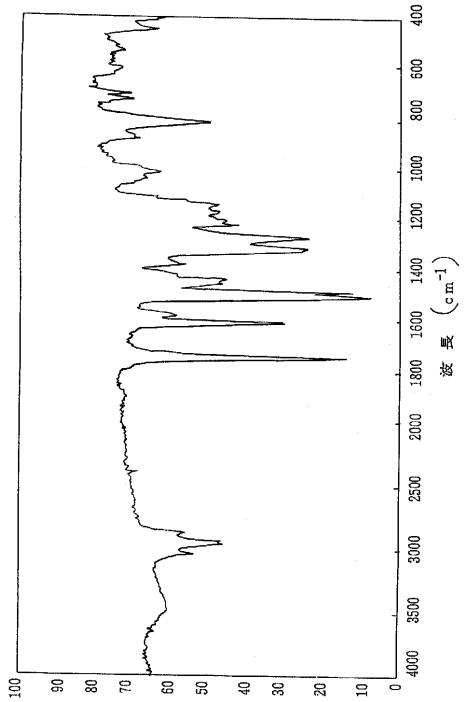
【図９】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波 長 (cm-1)

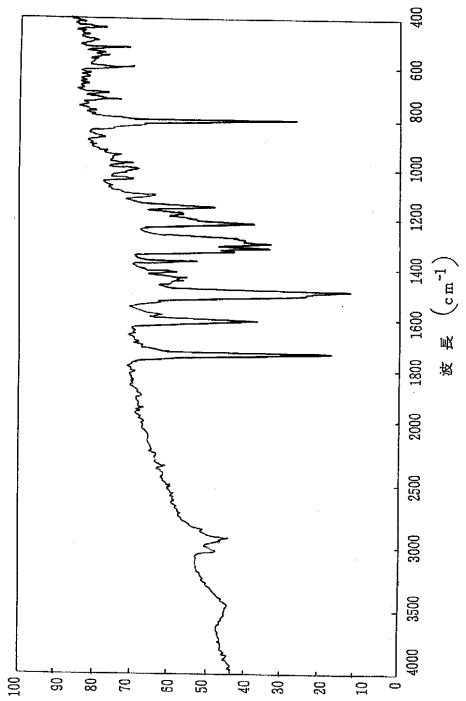
【図１０】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波 長 (cm-1)

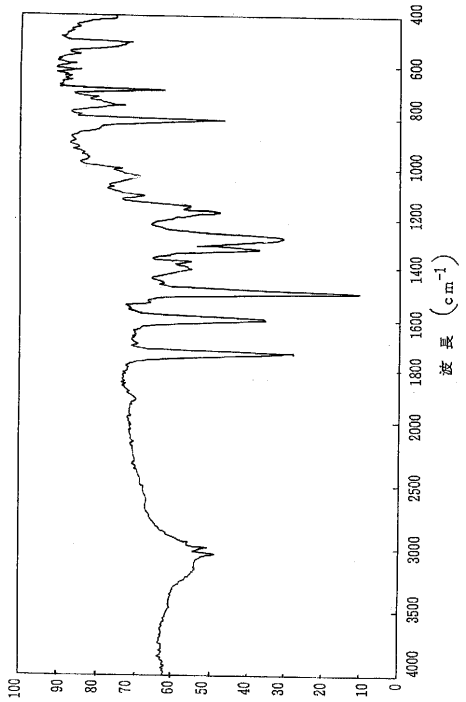
【図１１】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm⁻¹）

【図１２】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm⁻¹）

【図１４】


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波長（cm⁻¹）

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－０８０５５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１３４６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２７７６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１５８７４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２９６００（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００９１６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２９３７１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１２６２２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C07C229/42
C07C227/04
CA(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)