

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4040719号  
(P4040719)

(45) 発行日 平成20年1月30日 (2008. 1. 30)

(24) 登録日 平成19年11月16日 (2007. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 D 233/66 (2006. 01)

C O 7 D 233/66

B O 1 J 31/02 (2006. 01)

B O 1 J 31/02 1 O 3 X

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-160284

(22) 出願日 平成9年6月17日 (1997. 6. 17)

(65) 公開番号 特開平11-5782

(43) 公開日 平成11年1月12日 (1999. 1. 12)

審査請求日 平成16年2月4日 (2004. 2. 4)

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(72) 発明者 山川 一義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 忠久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

審査官 大宅 郁治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 5-アルコキシヒダントイン化合物の製造方法

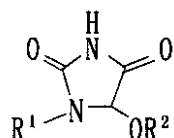
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I) で表される 5 - アルコキシヒダントイン化合物と一般式 (II) で表されるアルコール類を反応させることを特徴とする一般式 (III) で表される 5 - アルコキシヒダントイン化合物の製造方法。

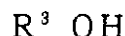
【化1】

一般式 (I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。)

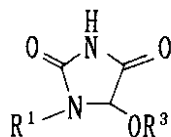
【化2】

一般式 (II)

(式中、R<sup>3</sup> はアルキル基またはアリール基を表す。)

## 【化 3】

一般式 (III)



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は一般式 (I)、一般式 (II) におけるものと同義である。)

## 【請求項 2】

酸を触媒として用いることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

10

## 【請求項 3】

一般式 (I) の  $R^2$  が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、一般式 (II) の  $R^3$  が炭素数 6 ~ 18 のアルキル基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

カラー写真用機能材料や医薬品の合成中間体として有用な 5 - アルコキシヒダントイン化合物の製造法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

20

5 - アルコキシヒダントイン類の合成法としては、これまでに幾つか知られている。例えば 5 - 無置換ヒダントインをハロゲン化したのち、アルコール類によって置換する方法 (例えば特開平 7 - 300463 号、特開平 7 - 300464 号、特開平 4 - 330064 号、特開平 8 - 134043 号)、尿素誘導体とグリオキシル酸誘導体の反応によって 5 - ヒドロキシヒダントインとし、アシル化したのち、アルコールと反応させる方法 (例えば特公平 2 - 38588 号参照) などを挙げることができる。

これらの方法において用いられるアルコール類は、もっぱら低分子量の低級アルコールである場合が多く、これらをヒダントインに対して過剰に用いて反応するのが一般的である。反応の後処理において、蒸留、水洗等により除去しにくい高沸点の分子量の大きなアルコール類を用いる時には、煩雑な後処理を避けるために、ヒダントインとほぼ等モルのアルコール類を用いて反応するが、等モルのアルコールでは反応の変換率が上がらずに低収率になることが多い。

30

そのため、特に高沸点のアルコールを用いる場合にさらなる反応条件の改良が望まれている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、5 - アルコキシヒダントイン化合物を簡便に、且つ収率よく製造する方法を提供するものである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

40

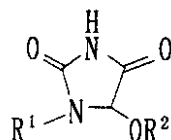
本発明は、

(1) 一般式 (I) で表される 5 - アルコキシヒダントイン化合物と一般式 (II) で表されるアルコール類を反応させることを特徴とする一般式 (III) で表される 5 - アルコキシヒダントイン化合物の製造方法、

## 【0005】

## 【化 4】

一般式 (I)



【 0 0 0 6 】

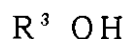
( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表す。 )

【 0 0 0 7 】

【 化 5 】

10

一般式 (II)



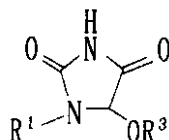
【 0 0 0 8 】

( 式中、 $R^3$  はアルキル基またはアリール基を表す。 )

【 0 0 0 9 】

【 化 6 】

一般式 (III)



20

【 0 0 1 0 】

( 式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は一般式 ( I )、一般式 ( II ) におけるものと同義である。 )

【 0 0 1 1 】

( 2 ) 酸を触媒として用いることを特徴とする前項 1 に記載の製造方法、

( 3 )  $R^2$  が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^3$  が炭素数 6 ~ 18 のアルキル基を表わすことを特徴とする前項 1 に記載の製造方法、

30

を提供するものである。

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

以下に本発明の製造方法について詳しく説明する。

本明細書中、アルキル基とは直鎖状、分岐鎖状、環状のアルキル基を表し、これらは芳香族基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル)、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ)、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ)、アルキルスルホニル基 (例えばメタンスルホニル) など置換されていてもよい。

40

【 0 0 1 3 】

本明細書中、芳香族化合物とは、 $(4n+2)$  個 (但し、 $n$  は整数を表す) の電子を有する環状化合物を表し、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素化合物の他、窒素原子、硫黄原子、酸素原子などから選ばれるヘテロ原子を含む好ましくは 3 ~ 6 員環、特に好ましくは 5 ~ 6 員環の複素芳香族環化合物 (例えばピリジン、ピリミジン、ピロール、インドール、チオフェン、フラン) をも含むものである。

【 0 0 1 4 】

この時芳香環は、置換基によって置換されていてもよく、その例としては、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子、塩素原子)、アルキル基 (例えばメチル、エチル)、アリール基 (例えばフェニル、ナフチル)、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (例

50

例えばメトキシカルボニル)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、置換または無置換のカルバモイル基(例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル)、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル)、ニトロ基、置換または無置換のアミノ基(例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、エトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、イミド基(例えばスクシンイミド、フタルイミド)、イミノ基(例えばベンジリデンアミノ)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ)、アシロキシ基(例えばアセトキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ)、スルホ基、置換または無置換のスルファモイル基(例えばスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)などを挙げることができる。

#### 【0015】

R<sup>1</sup> は好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基(例えばメチル、エチル、ベンジル)または好ましくは炭素数 6 ~ 26 のアリール基(例えばフェニル、ナフチル)を表し、さらに好ましくは、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表す。

R<sup>2</sup> は好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基(例えばメチル、エチル)、または好ましくは炭素数 6 ~ 26 のアリール基(例えばフェニル)を表し、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、特に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

R<sup>3</sup> は、好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基(例えばメチル、エチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル)、または好ましくは炭素数 6 ~ 26 のアリール基(例えばフェニル)を表し、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアルキル基、特に好ましくは炭素数 12 ~ 18 のアルキル基を表す。

反応溶媒を用いずに反応を行なうこともできるが、好ましくは有機溶媒が用いられ、好ましくはトルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトニトリル、スルホラン、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが用いられるが、特に好ましくは芳香族炭化水素系溶媒が用いられる。

酸を用いると反応が加速される場合が多く、酸を用いる方が好ましい。酸としては、プロトン酸(例えば硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸)とルイス酸のいずれを用いることもでき、併用することも可能である。好ましくはプロトン酸が用いられる。

ここでいうルイス酸としては、周期律表 IIIA 族、IVA 族、VA 族、IB 族、IIB 族、IIIB 族、IVB 族、VB 族、VIB 族、VII B 族、VIIIB 族の元素のハロゲン化物、アルコキシド化合物が挙げられる。

酸は、一般式(I)のヒダントイン化合物に対して、 $10^{-6}$  ~ 10 モル、好ましくは  $10^{-3}$  ~ 1 モル用いられる。一般式(II)で表されるアルコール類は、一般式(I)で表されるヒダントイン類に対して、好ましくは 0.5 ~ 10 モル、さらに好ましくは 0.8 ~ 5

モル、特に好ましくは 0.9 ~ 1.2 モル用いられる。

反応温度は 0 ~ 200、好ましくは 80 ~ 150 である。  
反応時間は好ましくは 0.5 ~ 5 時間である。反応で生成する R<sup>2</sup> OH で表されるアルコールが R<sup>3</sup> OH で表わされるアルコールよりも低沸点の場合には、反応で生成する R<sup>2</sup> OH を反応系から除去しながら行なう方が、反応の効率の点から好ましい。除去法としては、単に溶媒と共沸させて除去させるのが最も容易であるが、モレキュラーシーブなどで、低分子のアルコールを除去することも可能である。

次に、一般式(I)と一般式(III)で表わされるヒダントイン化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0016】

10

20

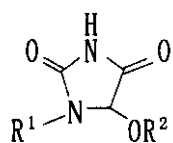
30

40

50

【表 1】

一般式 (I)

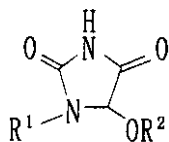



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
(I) - 1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(I) - 2	↓	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(I) - 3		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)
(I) - 4		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)
(I) - 5		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)
(I) - 6		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i)
(I) - 7		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)
(I) - 8		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert)

【 0 0 1 7 】

【表 2】

一般式 (I)

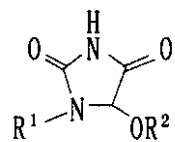




化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
(I) - 9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
(I) - 10	↓	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(I) - 11		
(I) - 12		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert)
(I) - 13	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>
(I) - 14	↓	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(I) - 15		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)
(I) - 16		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)

【 0 0 1 8 】

【表 3】

一般式 (I)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
(I) - 17	 -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>
(I) - 18		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(I) - 19		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)
(I) - 20		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)
(I) - 21		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)
(I) - 22		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i)
(I) - 23		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)
(I) - 24		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert)

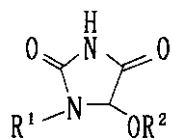
10

20

【 0 0 1 9 】

【 表 4 】

一般式 (I)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
(I) - 25		CH <sub>3</sub>
(I) - 26		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(I) - 27		
(I) - 28		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)
(I) - 29		
(I) - 30		
(I) - 31		CH <sub>3</sub>
(I) - 32		

10

20

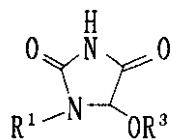
30

40

【 0 0 2 0 】

【 表 5 】

一般式(III)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>
(III)-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(III)-2	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)
(III)-3		
(III)-4		
(III)-5		C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (n)
(III)-6		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)
(III)-7		C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (n)
(III)-8		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (n)
(III)-9	↓	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (n)

10

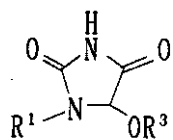
20


【 0 0 2 1 】

【 表 6 】



一般式(III)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>
(III)-10	 -CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)
(III)-11	↓	CH <sub>3</sub>
(III)-12		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
(III)-13		C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)
(III)-14		C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (n)
(III)-15		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (n)
(III)-16		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (n)
(III)-17		<div style="text-align: center;">C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></div> -CH <sub>2</sub> CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
(III)-18		<div style="text-align: center;">C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></div> -CH <sub>2</sub> CH-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

10

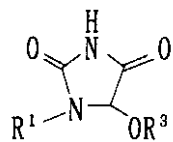
20

30

【0022】

【表7】

一般式(III)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>
(III)-19		
(III)-20		
(III)-21		
(III)-22		
(III)-23		
(III)-24		
(III)-25		
(III)-26		
(III)-27		

10

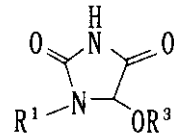
20

30

【 0 0 2 3 】

【 表 8 】

一般式(III)



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>
(III)-28		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
(III)-29		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
(III)-30		
(III)-31		
(III)-32		-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
(III)-33		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(III)-34		
(III)-35		
(III)-36		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)

10

20

30

40

## 【0024】

## 【実施例】

次に実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1．(I)-18とヘキサデカノールとの反応による(III)-15の合成

特公平2-38588号に記載の方法に準じて合成した化合物(I)-18 23.4g (0.1モル)、ヘキサデカノール24.2g (0.1モル)、p-トルエンスルホン酸3.0g (0.015モル)にトルエン200mlを加え、途中、低沸点成分を少しずつ留去しながら、3時間加熱還流した。トルエン留去後、アセトニトリル30mlを加え、この

50

溶液を水 250 ml に滴下し、析出した結晶を濾過し、(III) - 15 を無色結晶として 41.4 g (収率 96%) 得た。融点 68 ~ 69

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  ppm 0.88(t, 3H)、1.28(m, 24H)、1.55(m, 2H)、1.80(m, 2H)、3.35-3.65(m, 2H)、4.15(d, 1H,  $J=13.8\text{Hz}$ )、4.86(s, 1H)、4.92(d, 1H,  $J=13.8\text{Hz}$ )、7.35(m, 5H)、7.67(bs, 1H)

#### 【0025】

実施例 2 . 実施例 1 と異なる条件による (III) - 15 の合成

10

p - トルエンスルホン酸の替わりに等モルの硫酸を用いて反応と後処理を行ない、収率 95% にて (III) - 15 を得た。

#### 【0026】

実施例 3 . 実施例 1 と異なる条件による (III) - 15 の合成

p - トルエンスルホン酸の替わりに等モルのメタンスルホン酸を用いて反応と後処理を行ない、収率 95% にて (III) - 15 を得た。

#### 【0027】

実施例 4 .

同様の方法にて合成した一般式(III) で表される化合物の代表例について融点を以下に示す。

20

化合物	融 点
(III) - 1	90 ~ 92℃
(III) - 2	64 ~ 65℃
(III) - 4	104 ~ 105℃
(III) - 8	79 ~ 80.5℃
(III) - 10	51 ~ 53℃
(III) - 11	120 ~ 122℃
(III) - 12	129 ~ 131℃
(III) - 14	63 ~ 65℃
(III) - 16	73 ~ 74℃
(III) - 21	191 ~ 193℃
(III) - 23	149 ~ 151℃

30

#### 【0028】

40

#### 【発明の効果】

本発明によれば、アルコールの交換によって、高収率で 5 - アルコキシヒダントイン類が製造できる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭57-114578(JP,A)  
特開平4-330064(JP,A)  
特開平7-300463(JP,A)  
特開平7-300464(JP,A)  
特開平8-134043(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07D 233/66-95、401/04、12、403/04  
REGISTRY/CA(STN)