

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4984023号
(P4984023)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 J 9/00 (2006. 01)

C O 7 J 9/00 C S P

C O 7 J 53/00 (2006. 01)

C O 7 J 53/00

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

C O 8 G 73/10 (2006. 01)

C O 8 G 73/10

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

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-13115 (P2006-13115)
 (22) 出願日 平成18年1月20日 (2006. 1. 20)
 (65) 公開番号 特開2007-191447 (P2007-191447A)
 (43) 公開日 平成19年8月2日 (2007. 8. 2)
 審査請求日 平成20年10月24日 (2008. 10. 24)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正幸
 (72) 発明者 松本 貴博
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内
 (72) 発明者 安田 博幸
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内
 (72) 発明者 角谷 憲一
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内

最終頁に続く

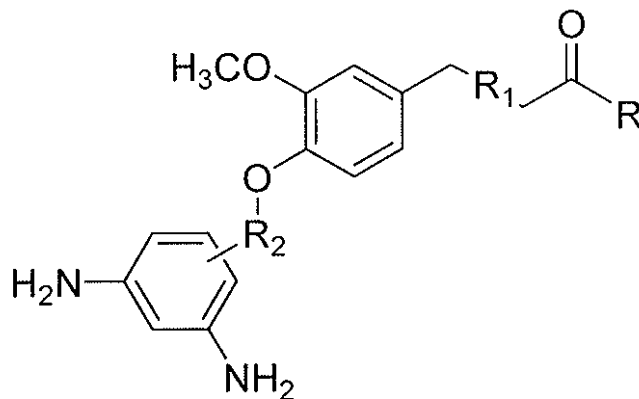
(54) 【発明の名称】 新規ジアミン化合物およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表されるジアミン化合物。

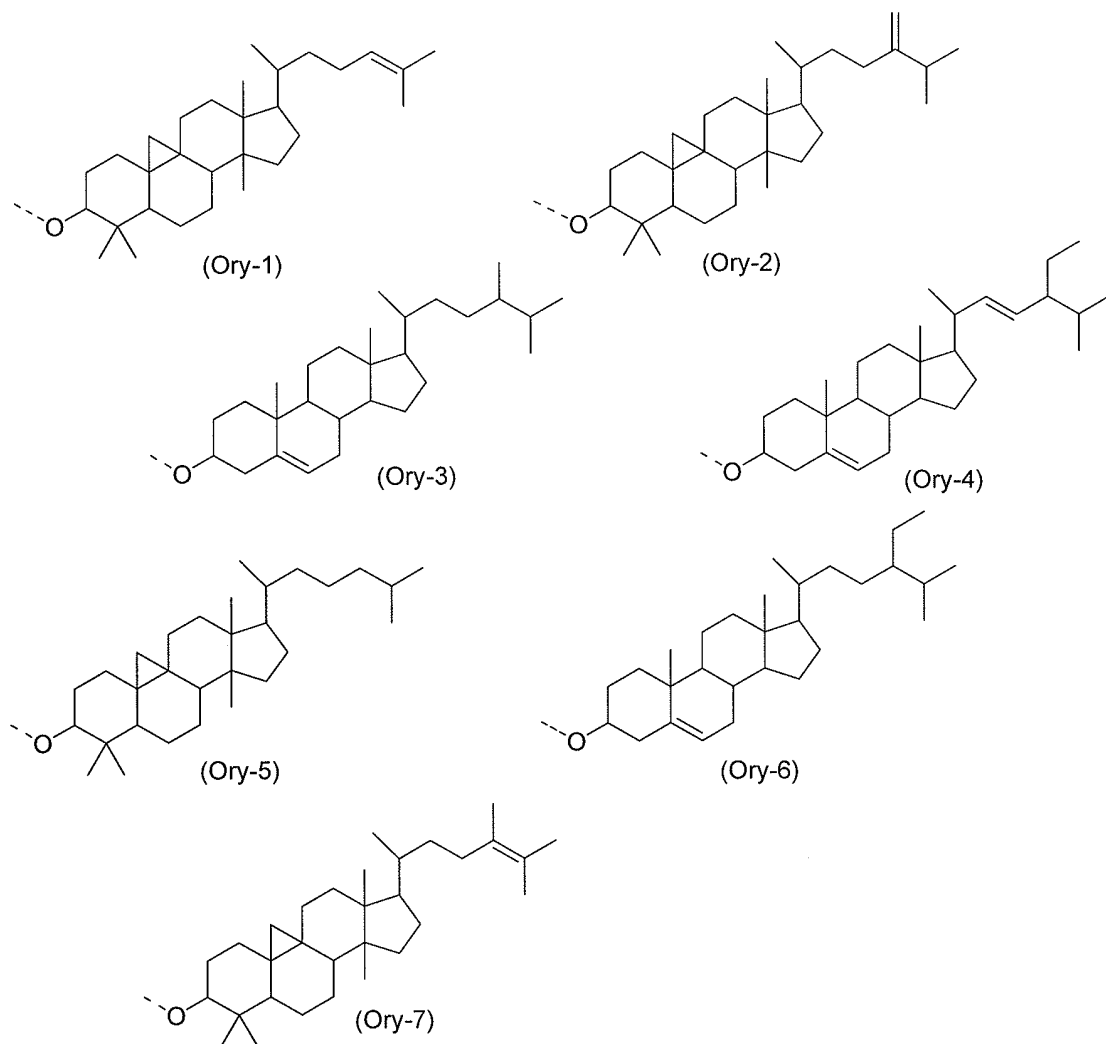
【化 1】



... (I)

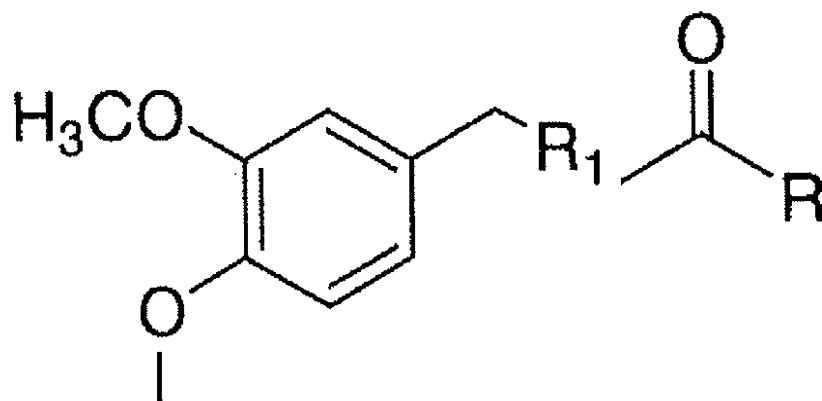
ここで、Rは下記式 (O r y - 1) から (O r y - 7) のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの有機基であり、

【化 2】



R_1 は単結合あるいは二重結合でありそして R_2 は単結合であるか、あるいは $-C(=O)-$ 、 $-O-R_3-$ または $-C(=O)-R_3-$ (ここで、 R_3 は炭素数 2 ~ 10 の直鎖の炭化水素基または脂環式炭化水素基であり、 R_3 が

【化 18】

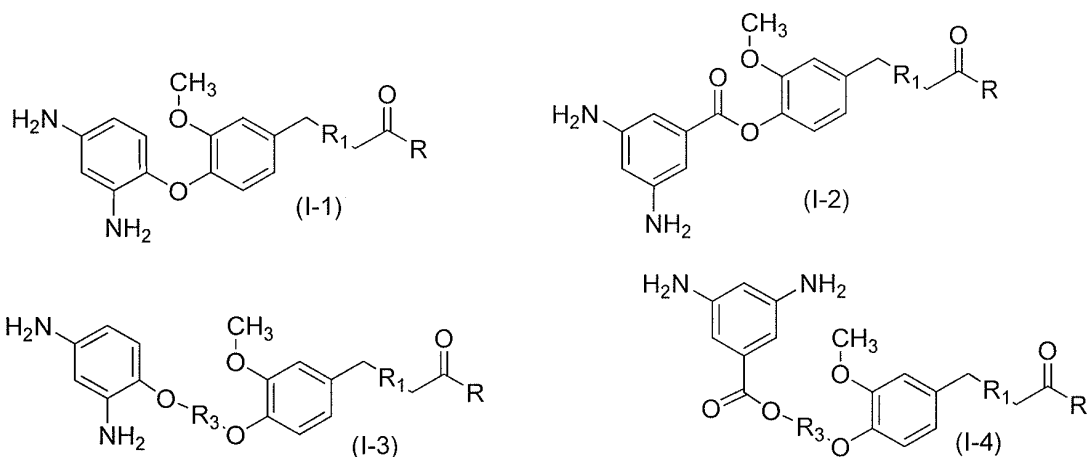


の側である。) で表される 2 価の有機基である。

【請求項 2】

下記式 (I-1) から (I-4) のそれぞれで表される、請求項 1 に記載のジアミン化合物。

【化 3】



10

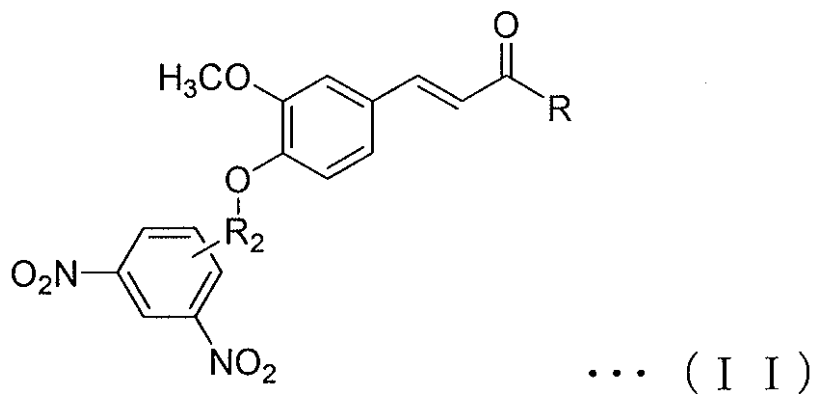
ここで、 R 、 R_1 および R_3 の定義は請求項 1 における式 (I) と同じである。

20

【請求項 3】

下記式 (II) で表されるジニトロ化合物。

【化 4】



30

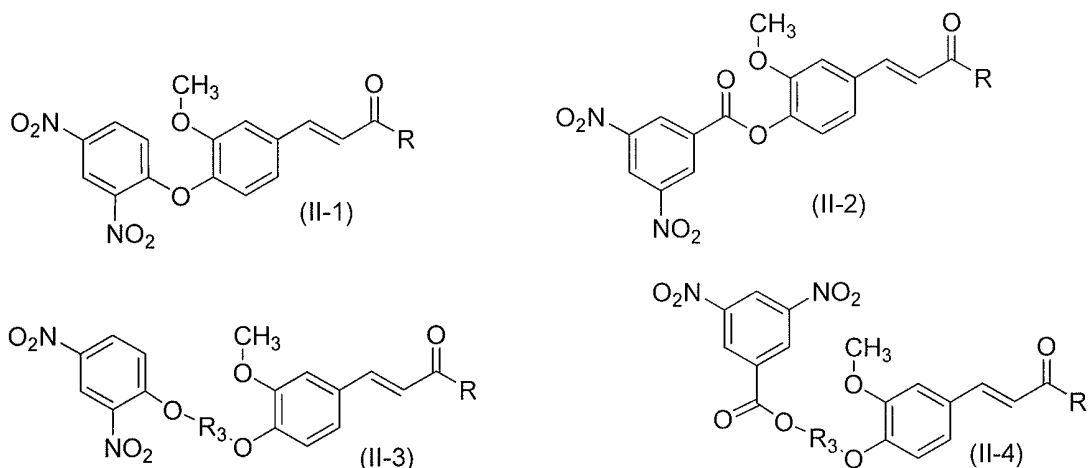
ここで、 R および R_2 の定義は請求項 1 における式 (I) と同じである。

【請求項 4】

下記式 (II-1) から (II-4) のそれぞれで表される、請求項 3 に記載のジニトロ化合物。

40

【化 5】



10

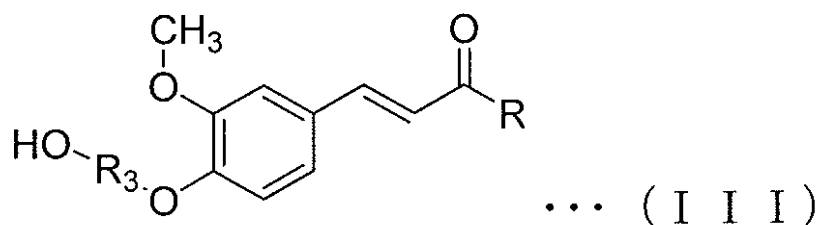
ここで、R および R₃ の定義は請求項 2 における式 (I-1) ~ (I-4) と同じである。

【請求項 5】

下記式 (I I I) で表されるヒドロキシ化合物。

20

【化 6】



30

ここで、R および R₃ の定義は請求項 2 における式 (I-1) ~ (I-4) と同じである。

【請求項 6】

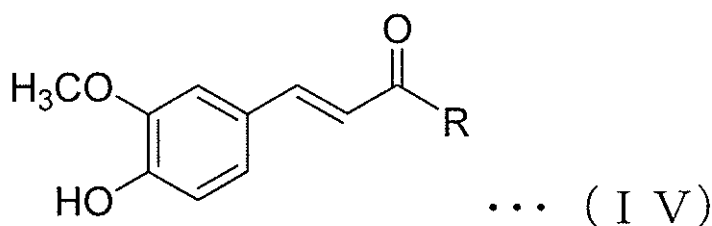
請求項 3 における式 (I I) で表わされるジニトロ化合物を、(i) 亜鉛粉末と塩化アンモニウム、(i i) ヒドロジンとラネーニッケルまたは (i i i) 塩化スズ二水和物で還元して請求項 1 における式 (I) において R₁ が二重結合であるジアミン化合物を生成せしめるかあるいは (i v) パラジウム炭素の存在下接触水添せしめて請求項 1 における式 (I) において R₁ が単結合であるジアミン化合物を生成せしめる、ことを特徴とするジアミン化合物の製造法。

40

【請求項 7】

下記式 (I V) で表される化合物あるいは請求項 5 における式 (I I I) で表される化合物と、3, 5-ジニトロベンゾイルハライドあるいは、2, 4-ジニトロハロベンゼンを反応せしめることを特徴とする請求項 3 における式 (I I) で表される化合物の製造方法。

【化 7】



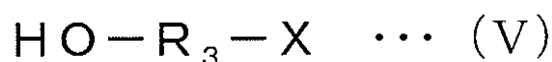
10

ここでRの定義は請求項1における式(I)に同じである。

【請求項8】

請求項7における式(I V)で表される化合物と下記式(V)で表される化合物を反応せしめることを特徴とする請求項5における式(I I I)で表される化合物の製造方法。

【化 8】



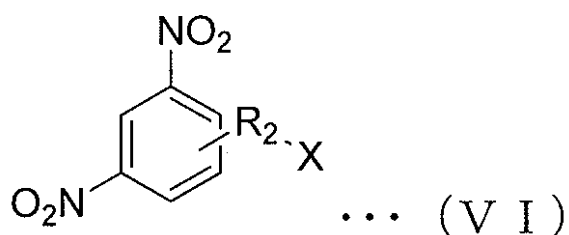
20

ここで、 R_3 の定義は請求項2における式(I-3)、(I-4)に同じであり、Xはハロゲン原子である。

【請求項9】

請求項7における式(I V)で表される化合物と下記式(V I)で表される化合物を反応せしめることを特徴とする請求項3における式(I I)で表わされる化合物の製造方法。

【化 9】



30

ここで、 R_2 の定義は請求項3における式(I I)に同じであり、Xはハロゲン原子である。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はジアミン化合物、ジニトロ化合物およびヒドロキシ化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、必要に応じて液晶分子の長軸が基板間で0～360度連続

50

的に捻れるようにしてなる、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型、IPS (In Plane Switching) 型などの液晶セルを有する液晶表示素子が知られている (特許文献1および2参照)。

このような液晶セルにおいては、液晶を基板面に対し所定の方向に配向させるため、基板表面に液晶配向膜を設ける必要がある。この液晶配向膜は、通常、基板表面に形成された有機膜表面をレーヨンなどの布材で一方向にこする方法 (ラビング法) により形成されている。かかる有機膜としては、耐熱性および電気特性の点から、ジアミン化合物と二酸無水物を重縮合反応してなるポリイミド樹脂からなる膜が広く用いられる。

【0003】

10

ところで、TN (Twisted Nematic) 型、STN (Super Twisted Nematic) 型などの液晶セルにおいては、液晶配向膜は、液晶分子を基板面に対して所定の角度、通常 $3 \sim 10^\circ$ 、で傾斜配向させる、プレチルト角特性を有する必要がある。なお、本発明における「プレチルト角」とは、基板面と平行な方向からの液晶分子の傾きの角度を表す。

また、上記とは別の液晶表示素子の動作モードとして、負の誘電異方性を有する液晶分子を基板に垂直、すなわち、プレチルト角 約 90° 、に配向させる垂直 (ホメオトロピック) 配向モードも知られている。この動作モードでは、基板間に電圧を印加すると、液晶分子は、基板法線方向から基板面内の一方向に向かって傾く。

【0004】

20

上記の各種モードで要求される高いプレチルト角を発現させるには、液晶配向膜として、オクタデシル基のような嵩高い置換基を有するポリイミド樹脂を用いればよいことが知られている。かかる置換基の中でも、嵩高く、且つ剛直なステロイド骨格は、高いプレチルト角を発現させるのに、特に有用である。このような嵩高い置換基を有するポリイミド樹脂は、その合成に際して、嵩高い置換基を有するジアミン化合物または二酸無水物を用いることにより、得ることができる。

本発明の目的は、ステロイド骨格を置換基として有するポリイミド樹脂を合成するのに用いることができるジアミン化合物、ジニトロ化合物およびヒドロキシ化合物と、その製造法を提供することにある。

【特許文献1】特開昭56-91277号公報

30

【特許文献2】特開平1-120528号公報

【特許文献3】特許第2893671号

【特許文献4】特開2004-331937号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、液晶配向膜として有用なポリイミド樹脂の合成に用いられるジアミン化合物およびその前駆体であるジニトロ化合物およびヒドロキシ化合物並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0006】

40

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるであろう。

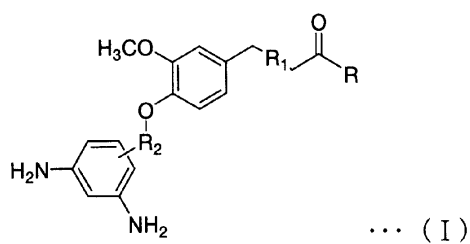
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式 (I) で表されるジアミン化合物 (以下、「化合物 (I)」という場合がある。) により達成される。

【0008】

【化 1】



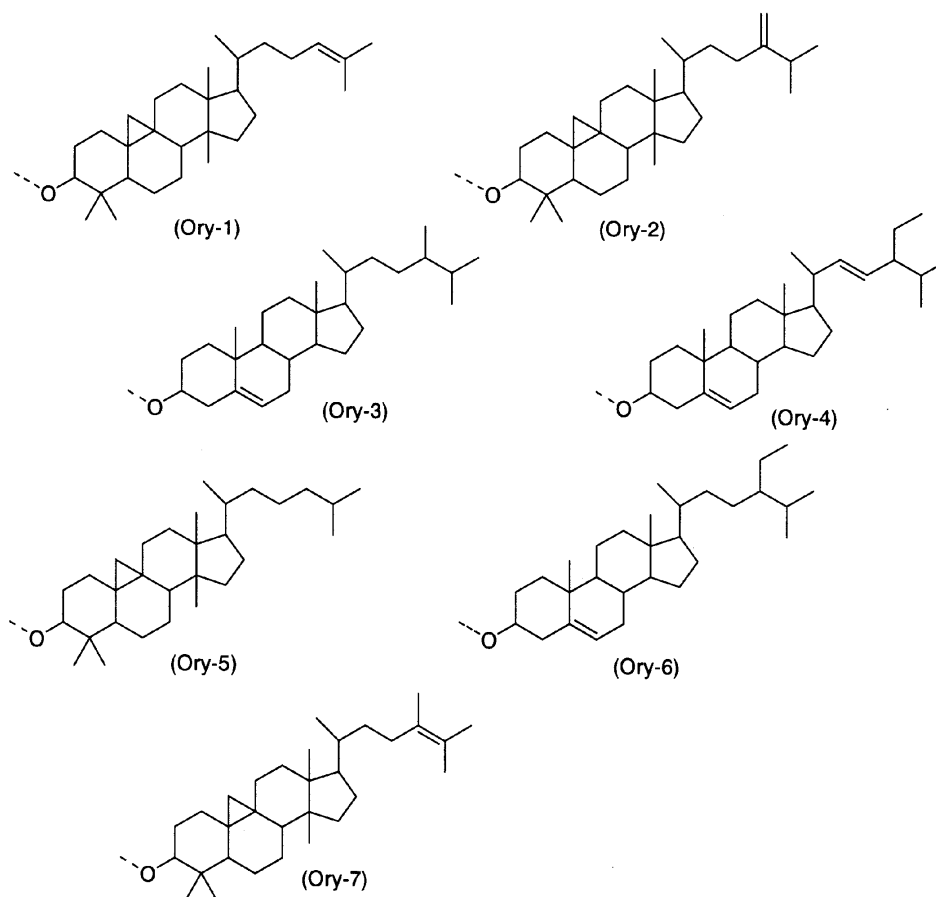
10

【0009】

ここで、Rは下記式（Ory-1）から（Ory-7）のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの有機基である。

【0010】

【化 2】



20

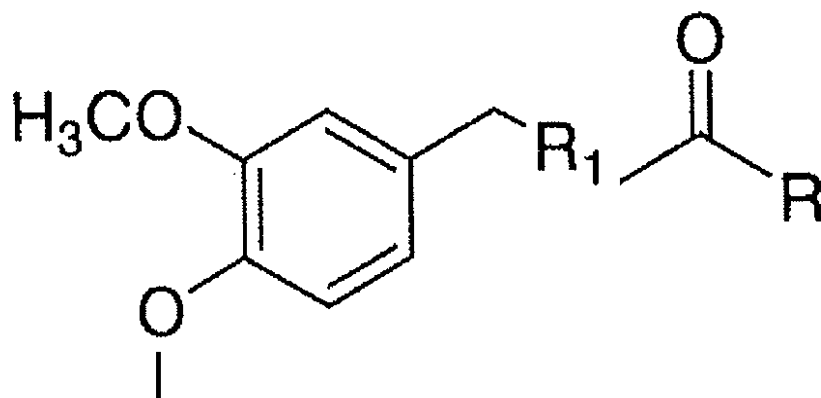
30

40

【0011】

R_1 は単結合あるいは二重結合でありそして R_2 は単結合であるか、あるいは $-C(=O)-$ 、 $-O-R_3-$ または $-C(=O)-R_3-$ （ここで、 R_3 は炭素数 2～10 の直鎖の炭化水素基または脂環式炭化水素基であり、 R_3 が

【化 1 8】



10

の側である。) で表される 2 価の有機基である。

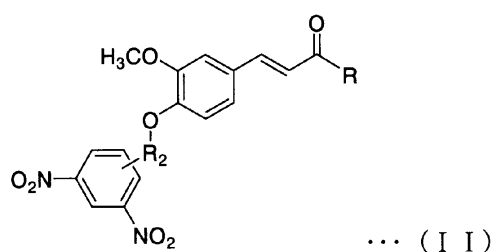
【0 0 1 2】

本発明の上記目的および利点は、第 2 に、下記式 (I I)

【0 0 1 3】

20

【化 3】



ここで R および R₂ の定義は上記式 (I) と同じである、

30

【0 0 1 4】

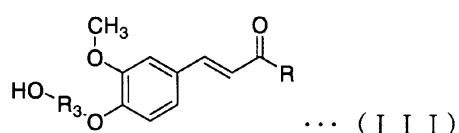
で表される化合物 (以下、「化合物 (I I)」という場合がある。) によって達成される。

【0 0 1 5】

本発明の上記目的および利点は、第 3 に、
下記式 (I I I) で表されるヒドロキシ化合物によって達成される。

【0 0 1 6】

【化 4】



40

【0 0 1 7】

ここで、R および R₃ の定義は上記式 (I - 1) ~ (I - 4) と同じである。

【0 0 1 8】

本発明の上記目的および利点は、第 4 に、
上記式 (I I) で表わされるジニトロ化合物を、(i) 亜鉛粉末と塩化アンモニウム、(i i) ヒドラジン-水和物とラネーニッケルまたは (i i i) 塩化スズ二水和物で還元して上記式 (I) において R₁ が二重結合であるジアミン化合物を生成せしめるかあるいは

50

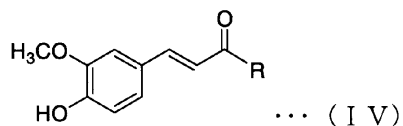
(i v) パラジウム炭素の存在下接触水添せしめて上記式 (I) において R_1 が単結合であるジアミン化合物を生成せしめる、ことを特徴とするジアミン化合物の製造法によって達成される。

【0019】

本発明の上記目的および利点は、第5に、
上記式 (I I I) で表される化合物 (以下、「化合物 (I I I)」という場合がある。) あるいは下記式 (I V) で表される化合物 (以下、「化合物 (I V)」という場合がある。)

【0020】

【化5】



ここで、R の定義は上記式 (I) に同じである、

【0021】

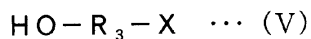
に、3, 5-ジニトロベンゾイルハライドあるいは2, 4-ジアミノハロベンゼンを反応せしめることを特徴とする上記式 (I I) で表わされる化合物の製造方法により達成される。

【0022】

本発明の上記目的および利点は、第6に、化合物 (I V) を下記式 (V) で表される化合物 (以下、「化合物 (V)」という場合がある。)

【0023】

【化6】



ここで、 R_3 の定義は上記式 (I-3)、(I-4) に同じであり、X はハロゲン原子である、

【0024】

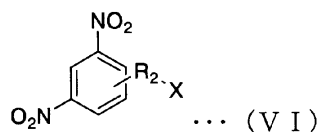
とを反応せしめることを特徴とする上記式 (I I I) で表わされる化合物の製造方法により達成される。

【0025】

本発明の上記目的および利点は、第7に、
上記式 (I V) で表わされる化合物と下記式 (V I) で表される化合物 (以下、「化合物 (V I)」という場合がある。)

【0026】

【化7】



ここで、 R_2 の定義は上記式 (I I) に同じであり、X はハロゲン原子である、

【0027】

を反応せしめることを特徴とする上記式 (I I) で表わされる化合物の製造方法によって達成される。

本発明の製造法によれば、新規なジアミン化合物を有利に製造することができる。

【発明の効果】

【0028】

以上のように本発明によれば、化合物（IV）より上記式（I）で表されるジアミン化合物を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

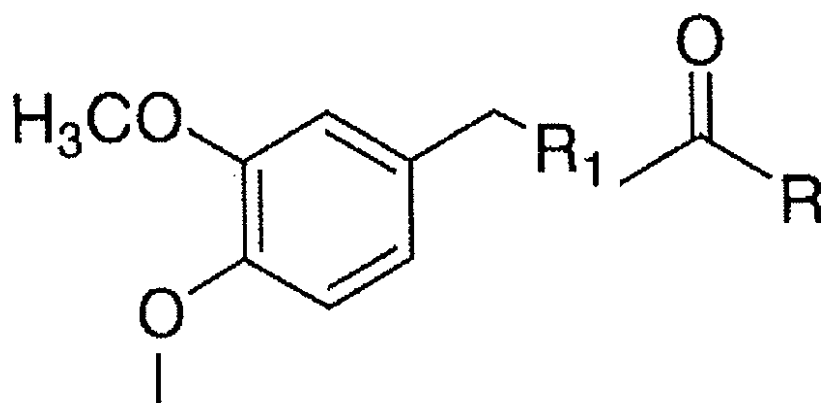
【0029】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0030】

本発明の新規なジアミン化合物である化合物（I）は、上記式（I）で表される。上記式（I）中、Rは上記式（Ory-1）から（Ory-7）のそれぞれで表わされる構造から選ばれる少なくとも1つの有機基であり、 R_1 は単結合あるいは二重結合であり、 R_2 は単結合であるか、あるいは $-C(=O)-$ 、 $-O-R_3-$ または $-C(=O)-R_3-$ （ここで、 R_3 は炭素数2～10の直鎖の炭化水素基または脂環式炭化水素基であり、 R_3 が

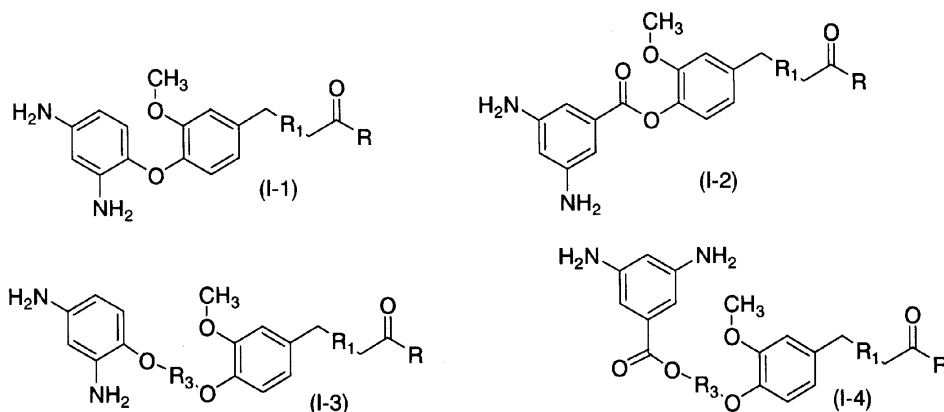
【化19】



の側である。）で表される2価の有機基である。化合物（I）の好ましい具体例としては、下記式（I-1）～（I-4）で表される化合物が挙げられる。ここで、 R_3 は、炭素数2～10の直鎖の炭化水素基または脂環式炭化水素基である。

【0031】

【化8】



【0032】

化合物（I）が（I-1）あるいは（I-2）で表わされる化合物である場合、下記反応式（1）、（2）に示されているように、化合物（IV）と、2,4-ジアミノハロベンゼンあるいは3,5-ジニトロベンゾイルハライドなどのジニトロ化合物とを反応せし

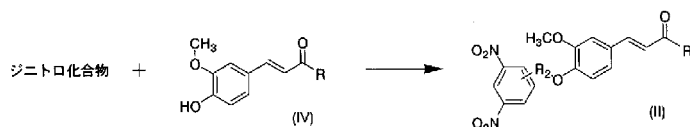
め、次いで得られた生成物 (I I) を還元することにより、高純度で得ることができる。また、化合物 (I) が (I-3) あるいは (I-4) で表わされる化合物である場合は、下記反応式 (3) に示されているように、化合物 (I V) と、化合物 (V) とを反応せしめて、化合物 (I I I) を得た後に、上記 (I-1) あるいは (I-2) で表される化合物を生成する場合と同様の処方を行うことにより、高純度で得ることができる。

さらに化合物 (I) が (I-3) あるいは (I-4) で表わされる化合物である場合は、下記反応式 (4) に示されているように、化合物 (V) とジニトロ化合物とを反応させて化合物 (V I) を生成し、それと化合物 (I V) とを反応せしめ、次いで得られた生成物を上記 (I-1) あるいは (I-2) で表される化合物を生成する場合と同様の処方を行うことにより、高純度で得ることができる。

【0033】

【化9】

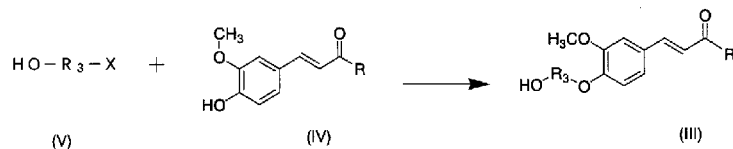
反応式 (1)



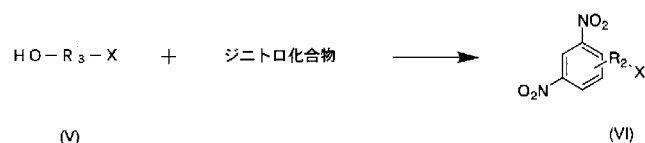
反応式 (2)



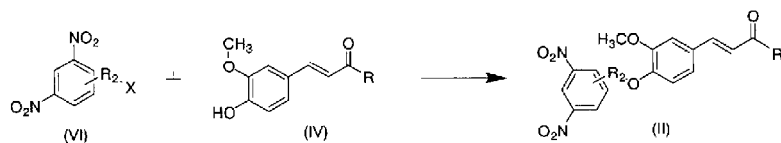
反応式 (3)



反応式 (4)



反応式 (5)



【0034】

上記反応式 (1) および (3) 中、化合物 (I V) としては、R が O r y - 1 ~ O r y - 7 で表される構造を有する化合物のそれぞれ、またはそれらの2種以上の混合物を用いることができるが、好ましくは上記の化合物全ての混合物である天然の γ -オリザノールを用いることが望ましい。

【0035】

上記反応式 (3) および上記反応式 (4) 中、化合物 (V) (X はハロゲン原子である) としては具体的には、2-フルオロエタノール、2-クロロエタノール、2-ブロモエタノール、2-ヨードエタノール、3-フルオロプロパノール、3-クロロプロパノール、3-ブロモプロパノール、3-ヨードプロパノール、4-フルオロブタノール、4-クロロブタノール、4-ブロモブタノール、4-ヨードブタノール、5-フルオロペンタノール

10

20

30

40

50

ール、5-クロロペンタノール、5-ブロモペンタノール、5-ヨードペンタノール、6-フルオロヘキサノール、6-クロロヘキサノール、6-ブロモヘキサノール、6-ヨードヘキサノール、7-フルオロヘプタノール、7-クロロヘプタノール、7-ブロモヘプタノール、7-ヨードヘプタノール、8-フルオロオクタノール、8-クロロオクタノール、8-ブロモオクタノール、8-ヨードオクタノール、9-フルオロノナノール、9-クロロノナノール、9-ブロモノナノール、9-ヨードノナノール、10-フルオロデカノール、10-クロロデカノール、10-ブロモデカノール、10-ヨードデカノール、2-(フルオロメチル)シクロヘキサノール、3-(フルオロメチル)シクロヘキサノール、4-(フルオロメチル)シクロヘキサノール、2-(クロロメチル)シクロヘキサノール、3-(クロロメチル)シクロヘキサノール、4-(クロロメチル)シクロヘキサノール、2-(ブロモメチル)シクロヘキサノール、3-(ブロモメチル)シクロヘキサノール、4-(ブロモメチル)シクロヘキサノール、2-(ヨードメチル)シクロヘキサノール、3-(ヨードメチル)シクロヘキサノール、4-(ヨードメチル)シクロヘキサノール、1-(フルオロメチル)-2-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(フルオロメチル)-3-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(フルオロメチル)-4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(クロロメチル)-2-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(クロロメチル)-3-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(クロロメチル)-4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(ブロモメチル)-2-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(ブロモメチル)-3-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(ブロモメチル)-4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(ヒドロキシメチル)-2-(ヨードメチル)シクロヘキサン、1-(ヒドロキシメチル)-3-(ヨードメチル)シクロヘキサン、1-(ヒドロキシメチル)-4-(ヨードメチル)シクロヘキサンが挙げられる。これらの中では、2-ブロモエタノール、2-ヨードエタノール、3-ブロモプロパノール、3-ヨードプロパノール、4-ブロモブタノール、4-ヨードブタノール、5-ブロモペンタノール、5-ヨードペンタノール、6-ブロモヘキサノール、6-ヨードヘキサノール、7-ブロモヘプタノール、7-ヨードヘプタノール、8-ブロモオクタノール、8-ヨードオクタノール、9-ブロモノナノール、9-ヨードノナノール、10-ブロモデカノール、10-ヨードデカノール、4-(ブロモメチル)シクロヘキサノール、4-(ヨードメチル)シクロヘキサノール、1-(ブロモメチル)-4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1-(ヒドロキシメチル)-4-(ヨードメチル)シクロヘキサンが好ましく、より好ましくは、6-ブロモヘキサノール、1-(ブロモメチル)-4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンである。

【0036】

上記反応式(3)あるいは(4)中の置換反応において、化合物(V)の使用量は、用いる化合物(IV)あるいはジニトロ化合物に対して、好ましくは80~300%モル、より好ましくは100~150%モルである。

この置換反応は適宜の溶剤中において行うことができる。

溶剤として、例えばヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

この反応は、好ましくは0~120℃、より好ましくは40~80℃、反応時間は3時間~2日間である。

【0037】

上記反応式(1)あるいは(4)におけるジニトロ化合物としては、具体的には2,4-ジニトロハロベンゼンまたは3,5-ジニトロベンゾイルハライドが挙げられ、より具体的には2,4-ジニトロフルオロベンゼン、2,4-ジニトロクロロベンゼン、2,4-ジニトロブロモベンゼン、2,4-ジニトロヨードベンゼン、3,5-ジニトロベンゾイルフルオリド、3,5-ジニトロベンゾイルクロリド、3,5-ジニトロベンゾイルブ

ロミド、3, 5-ジニトロベンゾイルヨードが挙げられる。これらの中では2, 4-ジニトロフルオロベンゼン、2, 4-ジニトロクロロベンゼン、3, 5-ジニトロベンゾイルクロリド、3, 5-ジニトロベンゾイルブロミドが好ましい。

【0038】

上記反応式(1)、あるいは(4)におけるジニトロ化合物の使用量並びに、上記反応式(5)における化合物(VI)の使用量は、用いる化合物(IV)あるいは化合物(V)あるいは化合物(IV)に対して、好ましくは80~130%モル、より好ましくは100~110%モルである。

この置換反応は適宜の溶剤中において行うことができる。

溶剤として、例えばヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

この反応は、好ましくは-15~150℃、より好ましくは0~40℃の温度で行われる。反応時間は好ましくは1時間~5日間である。

【0039】

上記反応式(2)の、還元反応は化合物(II)より目的物である化合物(I)を得る反応であり、かかる反応としては、例えばヒドラジン-水和物と触媒を用いる反応、水素ガスと触媒を用いる反応、亜鉛粉末と塩化アンモニウムを用いる反応、塩化鉄(III)とヒドラジン-水和物を用いる反応、塩化スズ二水和物を用いる反応などが挙げられる。

上記反応式(2)の、化合物(I)においてR₁が単結合であるものを得る反応の中では、ヒドラジン-水和物と触媒を用いる反応、水素ガスと触媒を用いる反応が高純度で目的物が得られるために好ましい。用いることのできる触媒は、パラジウム炭素、塩化鉄(III)、白金などが挙げられる。その使用量は化合物(II)の好ましくは1~70重量%である。

【0040】

上記反応式(2)の、化合物(I)において、R₁が二重結合であるものを得る反応の中では、塩化アンモニウムと亜鉛粉末を用いる反応、ヒドラジン-水和物とラネーニッケルを用いる反応、あるいは塩化スズ二水和物を用いる反応が高純度で目的物が得られるために好ましい。その触媒の添加量は化合物(II)の好ましくは1~70重量%である。

またこの反応は溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。反応温度は好ましくは-15~130℃であり、反応時間は好ましくは3時間~2日間である。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0042】

実施例1

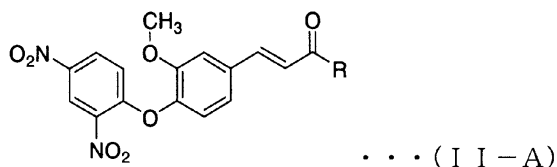
シリカゲル乾燥管を取り付けた容量500mlの三口フラスコに化合物(IV)(式(IV)中、Rが(Ory-1)ないし(Ory-7)のそれぞれで表わされる構造の化合物の混合物)15g、炭酸カリウム8g、テトラブチルアンモニウムブロミド50mg、テトラヒドロフラン250mlを加え攪拌し、氷浴上で冷却した。その後、2, 4-ジニトロクロロベンゼン6gを加え、室温で1日間攪拌した。

反応液をろ過し、ろ液に水1Lを加えて攪拌し、析出した固体を吸引ろ過し、塩化カルシウム上で減圧乾燥した。

これをエタノールで再結晶することにより下記式(II-A)で表されるジニトロ化合物(以下、「化合物(II-A)」という場合がある。)16gを純度良く得た(収率83%)。この生成物の¹H-NMRスペクトル(溶媒:CDCl₃、90MHz、以下同じ)を図1に示す。

【0043】

【化 10】



【0044】

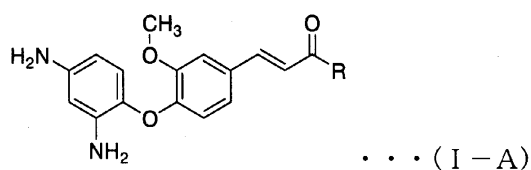
化合物 (I I-A) 7 g と塩化アンモニウム 2 g、99% エタノール 120 ml、蒸留水 12 ml、亜鉛粉末 12 g を加えた後、加熱還流を 4 時間行った。

10

反応液を熱いまろ過し、ろ液を放冷し淡黄色結晶を析出させた。これをろ別し減圧乾燥することで、下記式 (I-A) で表されるジアミン化合物 (以下、「化合物 (I-A)」という場合がある。) 3 g を収率良く得た (収率 46%)。この生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 2 に示す。

【0045】

【化 11】



20

【0046】

実施例 2

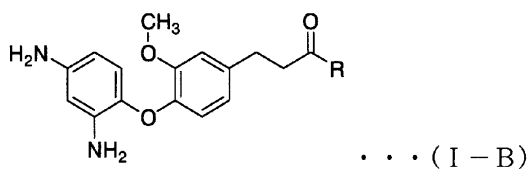
化合物 (I I-A) 7 g と 50% 含水した 5% パラジウム炭素 6 g、99% エタノール 120 ml を 300 ml フラスコに入れ、加熱しながら、ヒドラジーン水和物 5.6 g を滴下し、加熱還流を 3 時間行った。

反応液を熱いまろ過し、ろ液を放冷し淡黄色結晶を析出させた。これをろ別し減圧乾燥することで、下記式 (I-B) で表されるジアミン化合物 (以下、「化合物 (I-B)」という場合がある。) 2 g を収率良く得た (収率 31%)。この生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 3 に示す。

30

【0047】

【化 12】



【0048】

実施例 3

滴下漏斗を備えた反応器に、化合物 (IV) (式 (IV) 中、R が (Ory-1) ないし (Ory-7) のそれぞれで表わされる構造の化合物の混合物) 60 g、3, 5-ジニトロベンゾイルクロリド 25 g を加え、脱気後窒素置換を 3 回行った。THF 400 ml を加え攪拌し氷浴で冷却する。ピリジン 16 g を滴下ろうとより加え 1 時間攪拌後室温に戻し、さらに 12 時間攪拌した。

40

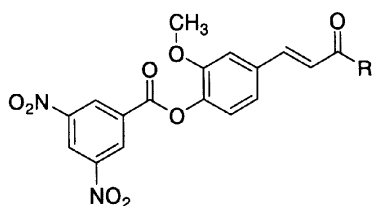
THF をエバポレーターで留去し、クロロホルム 400 ml、超純水 400 ml で分液抽出する。得られた有機相を 400 ml の飽和食塩水で洗浄した後、エバポレーターで濃縮し粘性のある黄色液体を得た。これをエタノール 1 L より再結晶することにより、黄色粉体である下記式 (I I-B) で表されるジニトロ化合物 (以下、「化合物 (I I-B)」

50

」という場合がある。) 78 gを収率よく得た(収率98%)。この生成物の¹H-NMRスペクトルを図4に示す。

【0049】

【化13】



... (I I-B)

10

【0050】

ジムロートを備えた反応器に、化合物(I I-B) 4 g、塩化スズ二水和物 11 gを加え、脱気後素置換3回行う。エタノール 500 mlを加え6時間、加熱還流下攪拌する。

室温に戻し、2 Mアンモニアエタノール溶液 25 mlを加え、室温で3時間攪拌する。

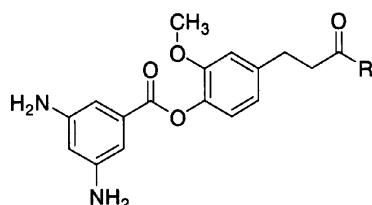
エバポレーターでエタノールを留去し、クロロホルム 500 ml、超純水 500 mlで分液抽出する。

抽出した有機層をエバポレーターで濃縮してエタノール 500 mlより再結晶することにより、淡橙色フレーク状の固体として下記式(I-C)で表されるジアミン化合物(以下、「化合物(I-C)」という場合がある。) 2 gを収率よく得た(収率51%)。この生成物の¹H-NMRスペクトルを図5に示す。

20

【0051】

【化14】



... (I-C)

30

【0052】

実施例4

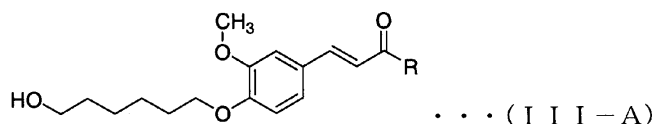
シリカゲル乾燥管を付けた容量1 Lの三口フラスコに化合物(IV)(式(IV)中、Rが(Ory-1)ないし(Ory-7)のそれぞれで表わされる構造の化合物の混合物) 18 g、N-メチル-2-ピロリドン 200 mlを加え、60℃で1時間攪拌した。この溶液に炭酸カリウム 5 g、ヨウ化カリウム 1 g、6-ブロモヘキサノール 6 gを加え、100℃で5時間攪拌した。

反応液をろ過し、ろ液に蒸留水 5 Lを加えて攪拌し、析出した粉末を吸引ろ過し、塩化カルシウム上で減圧乾燥し、淡黄色固体を得た。この固体をクロロホルムに再溶解させ、塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して下記式(III-A)で表されるヒドロキシ化合物(以下、「化合物(III-A)」という場合がある。) 14 gを収率良く得た(収率68%)。この生成物の¹H-NMRスペクトルを図6に示す。

40

【0053】

【化 1 5】



【0 0 5 4】

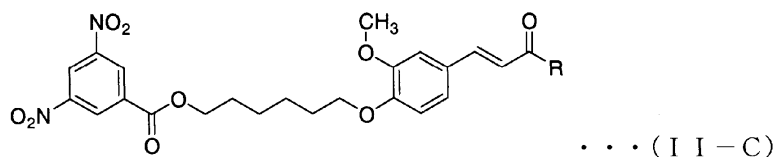
容量 500 ml の三口フラスコに化合物 (I I I - A) 10 g、乾燥テトラヒドロフラン 100 ml、3, 5-ジニトロベンゾイルクロリド 4 g を加えた。氷浴上で冷却し、ピリジン 2 g をゆっくりと滴下した。滴下終了後 1 時間氷浴上で攪拌し、その後室温で 3 時間攪拌した。

10

反応溶液をろ過し、ろ液に蒸留水 1 L を加え、N₂ バブリングによりテトラヒドロフランとピリジンを除去し、析出した固体をろ取した。得られた個体をクロロホルム-エタノール混合溶媒にて再結晶を行い、黄色結晶である下記式 (I I - C) で表されるジニトロ化合物 (以下、「化合物 (I I - C)」という場合がある。) 11 g を収率良く得た (収率 84%)。この生成物の ¹H-NMR スペクトルを図 7 に示す。

【0 0 5 5】

【化 1 6】



20

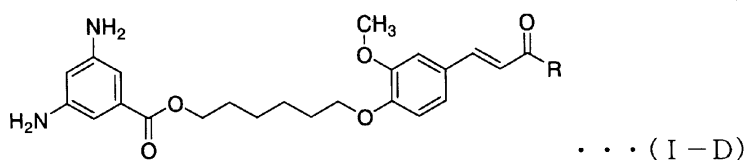
【0 0 5 6】

容量 200 ml の三口フラスコに、化合物 (I I - C) 8 g と塩化アンモニウム 2 g、99% エタノール 120 ml、蒸留水 12 ml、亜鉛粉末 12 g を加えた後、加熱還流を 7 時間行った。反応液を熱いまろ過し、ろ液を放冷し淡黄色結晶が析出した。これをろ別し減圧乾燥することで、下記式 (I - D) で表されるジアミン化合物 (以下、「化合物 (I - D)」という場合がある。) 4 g を収率良く得た (収率 54%)。この生成物の ¹H-NMR スペクトルを図 8 に示す。

30

【0 0 5 7】

【化 1 7】



【図面の簡単な説明】

40

【0 0 5 8】

【図 1】実施例 1 で得られた化合物 (I I - A) の ¹H-NMR スペクトル図

【図 2】実施例 1 で得られた化合物 (I - A) の ¹H-NMR スペクトル図

【図 3】実施例 2 で得られた化合物 (I - B) の ¹H-NMR スペクトル図

【図 4】実施例 3 で得られた化合物 (I I - B) の ¹H-NMR スペクトル図

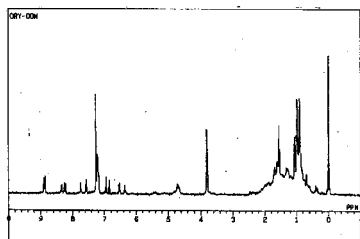
【図 5】実施例 3 で得られた化合物 (I - C) の ¹H-NMR スペクトル図

【図 6】実施例 4 で得られた化合物 (I I I - A) の ¹H-NMR スペクトル図

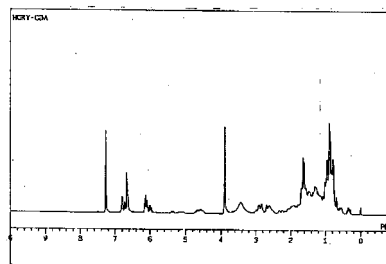
【図 7】実施例 4 で得られた化合物 (I I - C) の ¹H-NMR スペクトル図

【図 8】実施例 4 で得られた化合物 (I - D) の ¹H-NMR スペクトル図

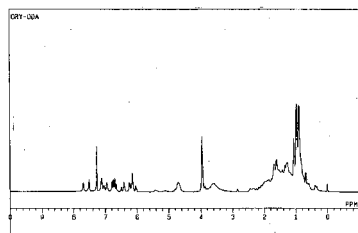
【図 1】



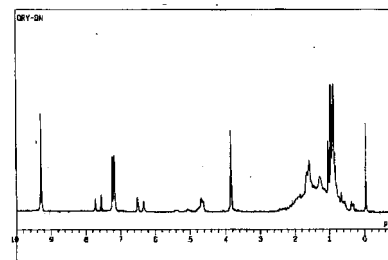
【図 3】



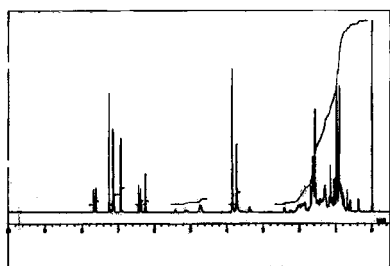
【図 2】



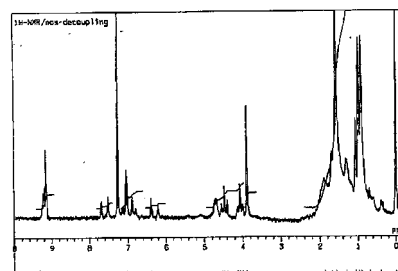
【図 4】



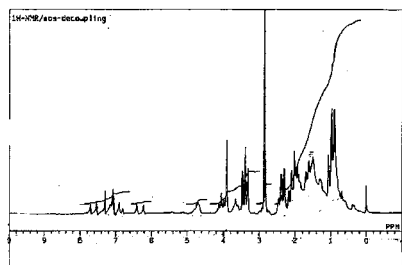
【図 5】



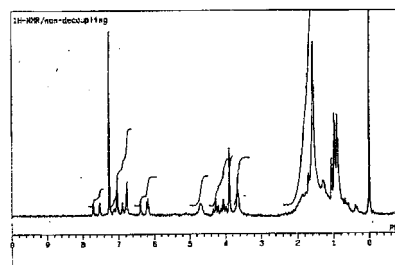
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 西川 通則
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 特開2004-262921 (JP, A)
特開2003-321490 (JP, A)
特開平09-138414 (JP, A)
特開平08-269084 (JP, A)
特開2001-253863 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07J 9/00
C07J 53/00
C07B 61/00
C08G 73/10
G02F 1/1337