

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 176282

(P2003 - 176282A)

(43)公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 D307/80		C 0 7 D307/80	3 K 0 0 7
307/81		307/81	4 C 0 3 7
413/14		413/14	4 C 0 6 3
C 0 9 K 11/06	635	C 0 9 K 11/06	635
	640		640

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 35数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002 - 280037(P2002 - 280037)

(22)出願日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(31)優先権主張番号 0123413.7

(32)優先日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 ピーター ニール テイラー

イギリス国 オーエックス4 4エルエック

ス オックスフォード, リトルモアー,

ミンチェリー ロード 8

(72)発明者 サリー アンダーソン

イギリス国 オーエックス4 1ティーディ

ー オックスフォード, パーカー ストリ

ート 21

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策 (外2名)

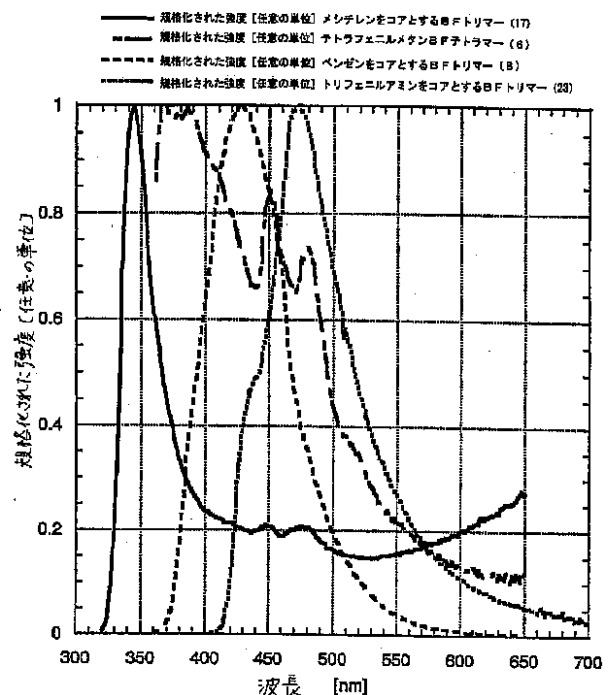
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ベンゾフラン化合物

(57)【要約】

【課題】 エレクトロルミネッセンス材料のコアを変更することによって、発光色と、高デバイス効率と高寿命エレクトロルミネッセンス材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の中間体エチニレン化合物を調製する方法は、少なくとも1つの芳香環を含むコア部分およびこれに共有結合した少なくとも3つの置換または非置換のベンゾフラン基を含み、中間体エチニレン化合物において、少なくとも3つのベンゼン環が各々コア部分にエチニレン結合を介して結合し、各ベンゼン環が、オルト位においてブロックされたカルボニルオキシ基によって置換されている工程、カルボニルオキシ基を脱ブロックする工程、上記脱ブロックされた基と隣接するエチニレン結合との間の反応によって環化反応を行い、ベンゾフラン基のフラン環を形成することによって、分枝鎖ベンゾフラン化合物を生成する工程を包含する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの芳香環を含むコア部分および該コア部分に共有結合した少なくとも3つの置換または非置換のベンゾフラン基を含む、分枝鎖ベンゾフラン化合物を調製する方法であって、該方法が、以下の工程：(i) 中間体のエチニレン化合物を形成する工程であって、該中間体のエチニレン化合物において、少なくとも3つのベンゼン環が各々、該コア部分に、エチニレン結合を介して結合しており、そして各ベンゼン環が、(該エチニレン結合の位置に対して)オルト位において、ブロックされたカルボニルオキシ基によって置換されている、工程、(ii) 該カルボニルオキシ基を脱ブロックする工程、および(iii) 該脱ブロックされたカルボニルオキシ基と隣接するエチニレン結合との間の反応によって環化反応を行い、該ベンゾフラン基のフラン環を形成する工程であって、これによって、該分枝鎖ベンゾフラン化合物を生成する、工程、を包含する、方法。

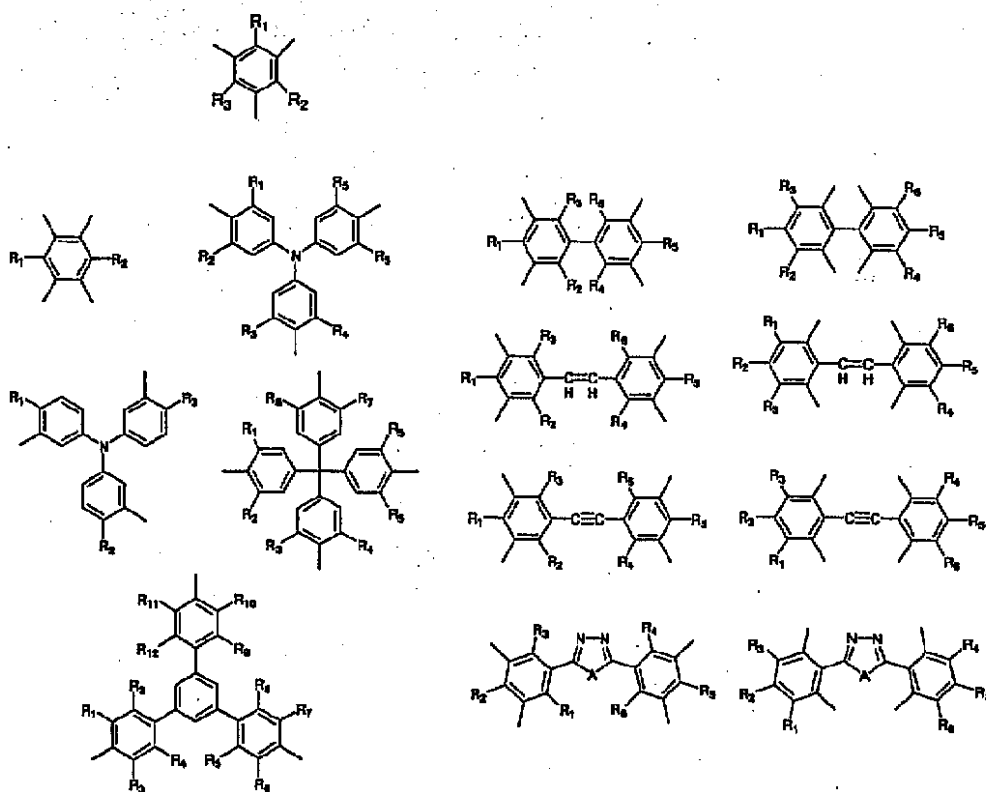
*【請求項2】 工程(i)において形成された前記中間体のエチニレン化合物が、前記コア部分にエチニレン基を形成し、次いで該エチニレン基の各々を、ブロックされたカルボニルオキシ基によって(反応性置換基の位置に対して)オルト位において置換されたベンゼン環上の反応性置換基と反応させることによって調製される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程(i)において形成された前記中間体のエチニレン化合物が、互いに対してオルト位にあるエチニレン基およびブロックされたカルボニルオキシ基で置換されたベンゼン環を含む化合物を調製し、次いで該化合物の該エチニレン基を、前記コア部分の反応性基と反応させて、該ベンゼン環の各々を、エチニレン結合を介して該コア部分に結合させることによって調製される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記コア部分が、

(a) 以下の環構造：

【化1】



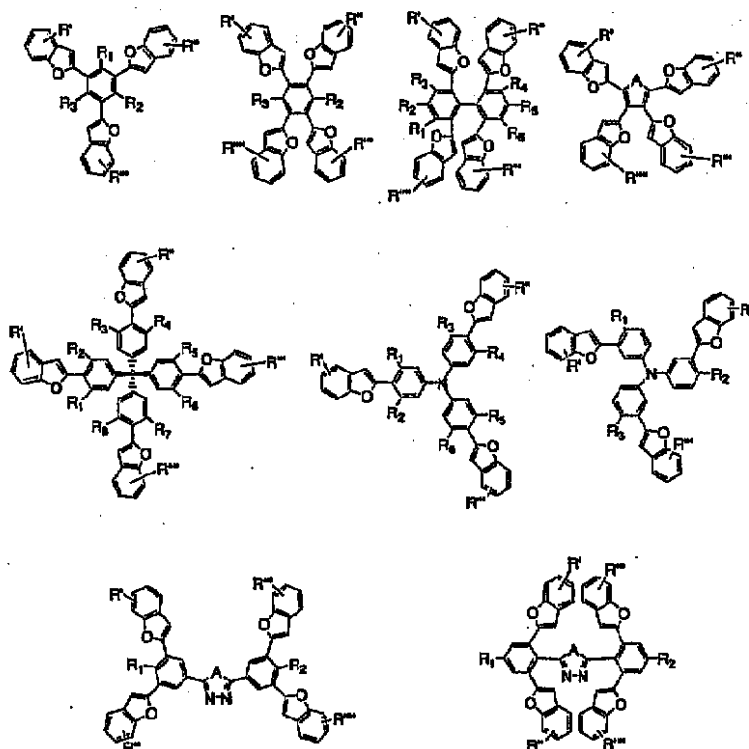
の1つを有するコア部分であって、ここで、 $R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、脂肪族基、アリール基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そしてAは、O、S、またはNR(ここで、Rは、 $R_1 \sim R_{12}$ に関して上で定義される部分から選択される)である、コア部分、ならびに(b)上記環構造のいずれか1つを有するコア部分であって、ここで、ベンゾフラニル基に結合するための結合が、それぞれの環における任意の他の位置

にあり、但し、合計で少なくとも3つのこのような結合が存在し、 $R_1 \sim R_x$ 置換基が、該それぞれの環において対応して位置している、コア部分、から選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 調製される前記分枝鎖ベンゾフラン化合物が、以下：

【化2】

2

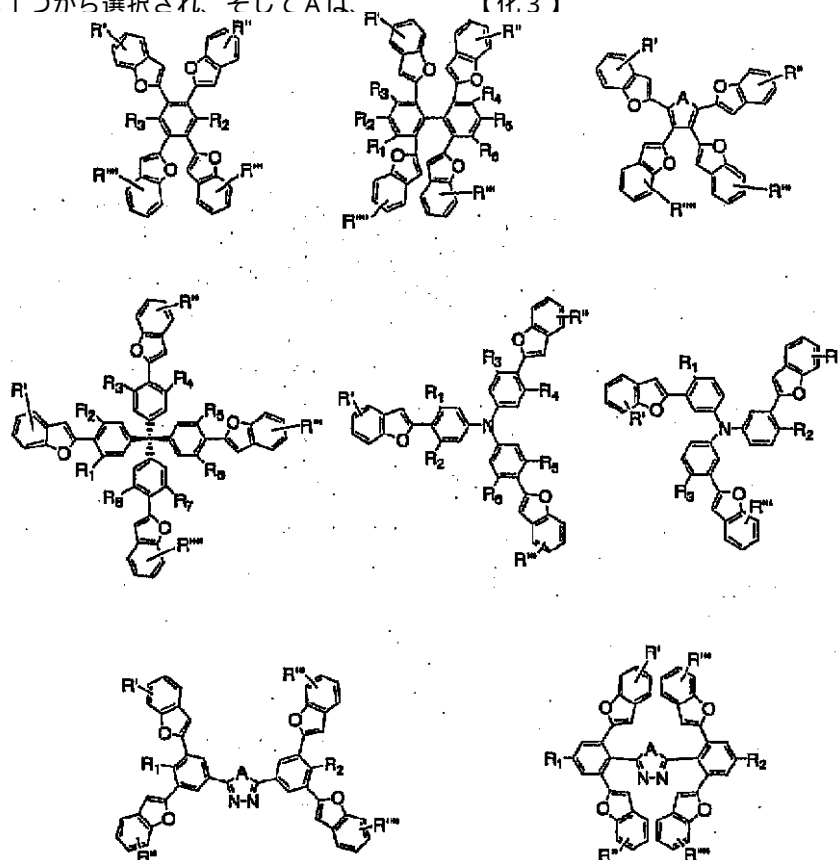


から選択され、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R'''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 の少なくとも1つから選択され、そしてAは、

O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_8$ に関して上で定義される部分から選択される）である、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

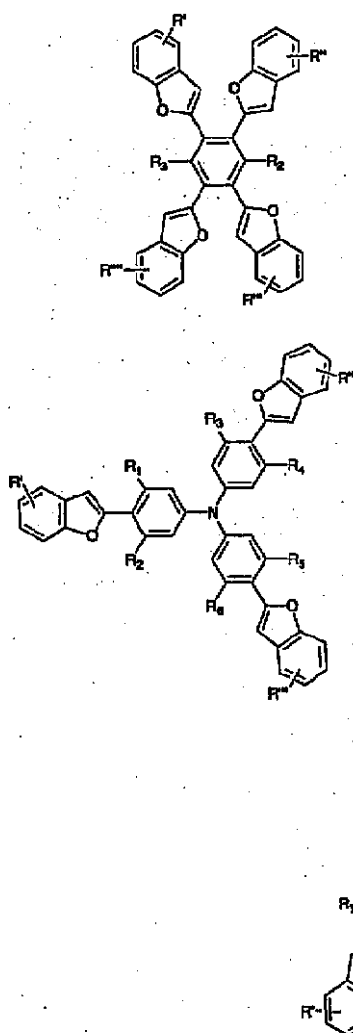
【請求項6】 以下の一般式：

【化3】



5

の1つを有する化合物であって、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよびNOの少なくとも1つから選択 *

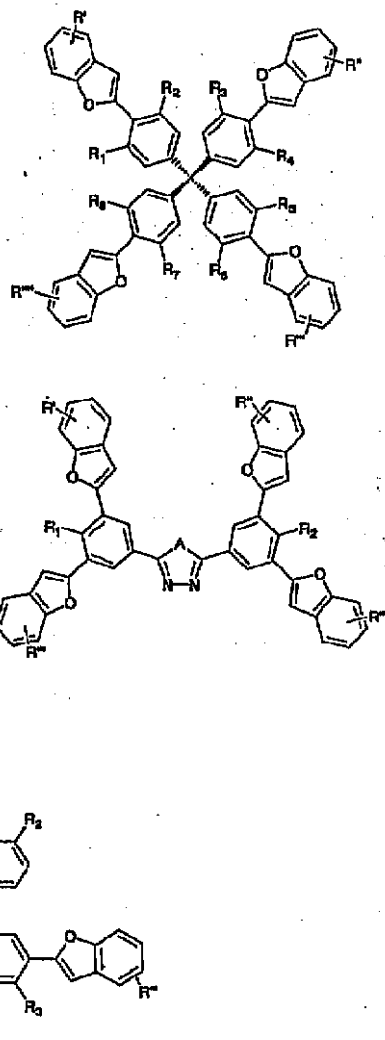


6

*され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_8$ に関して上で定義される部分から選択される）である、化合物。

【請求項7】 以下の一般式：

【化4】



の1つを有する、請求項6に記載の化合物であって、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 の少なくとも1つから選択され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_8$ に関して上で定義される部分から選択される）である、化合物。

【請求項8】 請求項1～5のいずれか1項に記載の方法によって生成した化合物、または請求項6もしくは7に記載の化合物の、エレクトロルミネッセンスデバイス（例えば、レーザー）、トランジスタまたは光起電力デバイスにおける電荷移送材料としての、使用。

【請求項9】 請求項1～5のいずれか1項に記載の方法によって生成した化合物、または請求項6もしくは7に記載の化合物の、エレクトロルミネッセンスデバイス

（例えば、レーザー）または光起電力デバイスにおける光エミッターとしての、使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベンゾフラン化合物に関し、そして特に、有機エレクトロルミネッセンスデバイスおよび有機レーザーにおける電荷移送および発光のために適切な、分枝鎖ベンゾフラン化合物に関する。これらの化合物はまた、光起電力デバイスおよび有機薄膜トランジスタにおける、潜在的な用途を有する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンスデバイスは、電流がエミッター材料に注入される結果として、エネルギー的に励起した状態が形成されるという原理に基づく。次いで、この励起状態が、発光を伴って、その基底状態に減衰する。

【0003】エレクトロルミネッセンスのための有機材料の使用に関する研究は、1960年代に始まった。初期の試みは、有機材料の単結晶を使用し、有意な光出力を達成するに十分な電荷を注入するために、100Vを超える電圧を必要とした（例えば、非特許文献1参照）。主要な大躍進が、2つの異なる有機材料の層が1つのデバイスに組み込まれた1987年にもたらされた。1つの材料は、ホール移送剤として働き、一方で他の材料は、電子移送のために使用される（例えば、非特許文献2参照）。色の純度およびデバイスの効率におけるさらなる改良が、電子移送層に放射性色素をドーピングすることによって、なされた（例えば、非特許文献3参照）。

【0004】ベンゾフランが、有機エレクトロルミネッセンスのために使用されてきた。例えば、ベンゾフラン部分は、スピロビフルオレン（例えば、特許文献1参照）、他の芳香族コア（例えば、特許文献2～9参照）に付加され、そしてポリメチン色素に組み込まれ、この色素は、蛍光を発する場合に、有機エレクトロルミネッセンスデバイスにおいて使用され得る（例えば、特許文献10および11参照）。

【0005】分枝鎖ベンゾフランの調製は、従来技術によって開示されている（例えば、非特許文献4参照）。

【0006】環化反応操作を実施してフラン部分を形成することによる、モノマーベンゾフランの調製のためのプロセスは、従来技術に開示されている（例えば、非特許文献5参照）。

【0007】

【特許文献1】米国特許第5840217号明細書

【特許文献2】米国特許第5077142号明細書

【特許文献3】特開平6-145658号広報

【特許文献4】特開平6-107648号広報

【特許文献5】特開平6-92947号広報

【特許文献6】特開平6-65567号広報

【特許文献7】特開平6-228558号広報

【特許文献8】欧州特許出願公開第0999256号明細書

【特許文献9】特2000-192028号広報

【特許文献10】米国特許第4948893号明細書

【特許文献11】米国特許第4900831号明細書

【非特許文献1】Helfrich, W. ら著, Phys. Rev. Lett., 1965, 14, p. 229

【非特許文献2】Tang, C. W. ら著, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, p. 913

【非特許文献3】Tang, C. W. ら著, J. Appl. Phys., 1989, 65, p. 3610

【非特許文献4】Buu-Hoi, N. P. ら著, Ac

ad. Sc. Paris, 1966, 263, p. 1237-1239

【非特許文献5】Tetrahedron, 1995, 51(30), p. 8199-8212.

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エレクトロルミネッセンス材料のコアを変更することによって、発光の色と、デバイスの効率および寿命との両方を生じることが可能なエレクトロルミネッセンス材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の方法は、少なくとも1つの芳香環を含むコア部分およびコア部分に共有結合した少なくとも3つの置換または非置換のベンゾフラン基を含む、分枝鎖ベンゾフラン化合物を調製する方法であって、方法が、以下の工程：(i) 中間体のエチニレン化合物を形成する工程であって、中間体のエチニレン化合物において、少なくとも3つのベンゼン環が各々、コア部分に、エチニレン結合を介して結合しており、そして各ベンゼン環が、(エチニレン結合の位置に対して)オルト位において、ブロックされたカルボニルオキシ基によって置換されている、工程、(ii) カルボニルオキシ基を脱ブロックする工程、および(iii) 脱ブロックされたカルボニルオキシ基と隣接するエチニレン結合との間の反応によって環化反応を行い、ベンゾフラン基のフラン環を形成する工程であって、これによって、分枝鎖ベンゾフラン化合物を生成する、工程、を包含し、それによって上記目的が達成される。

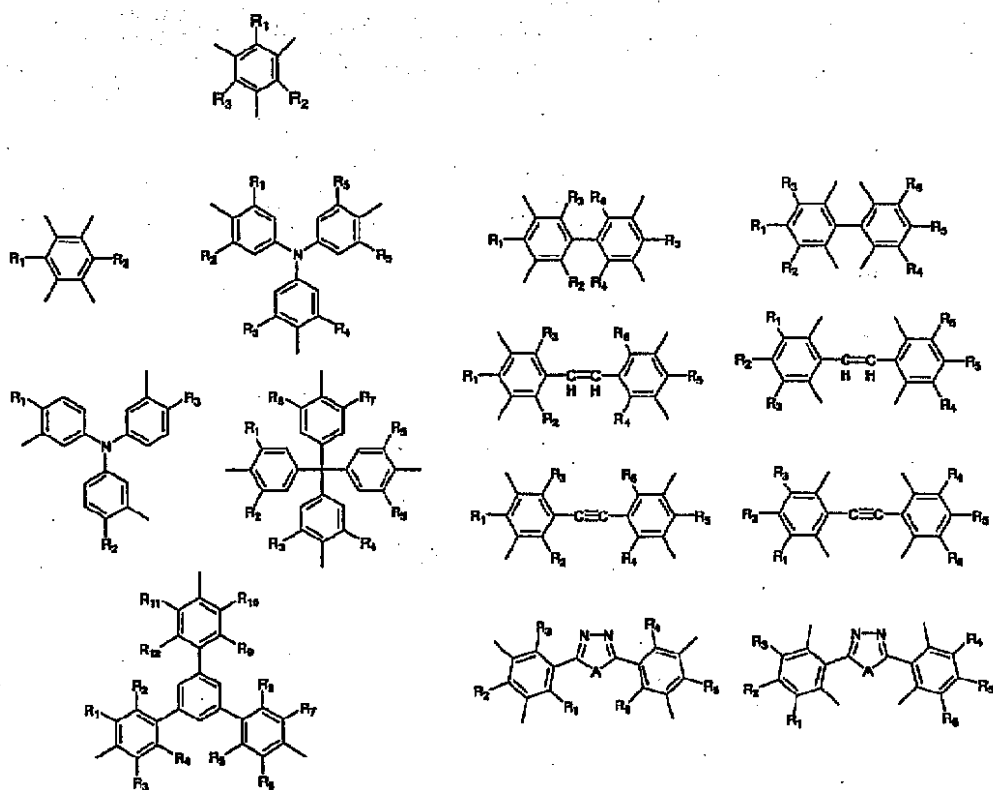
【0010】本発明の方法は、工程(i)において形成された前記中間体のエチニレン化合物が、前記コア部分にエチニレン基を形成し、次いでエチニレン基の各々を、ブロックされたカルボニルオキシ基によって(反応性置換基の位置に対して)オルト位において置換されたベンゼン環上の反応性置換基と反応させることによって調製されてもよい。

【0011】本発明の方法は、工程(i)において形成された前記中間体のエチニレン化合物が、互いに対してオルト位にあるエチニレン基およびブロックされたカルボニルオキシ基で置換されたベンゼン環を含む化合物を調製し、次いで化合物のエチニレン基を、前記コア部分の反応性基と反応させて、ベンゼン環の各々を、エチニレン結合を介してコア部分に結合させることによって調製されてもよい。

【0012】本発明の方法は、前記コア部分が、(a)以下の環構造：

【0013】

【化5】



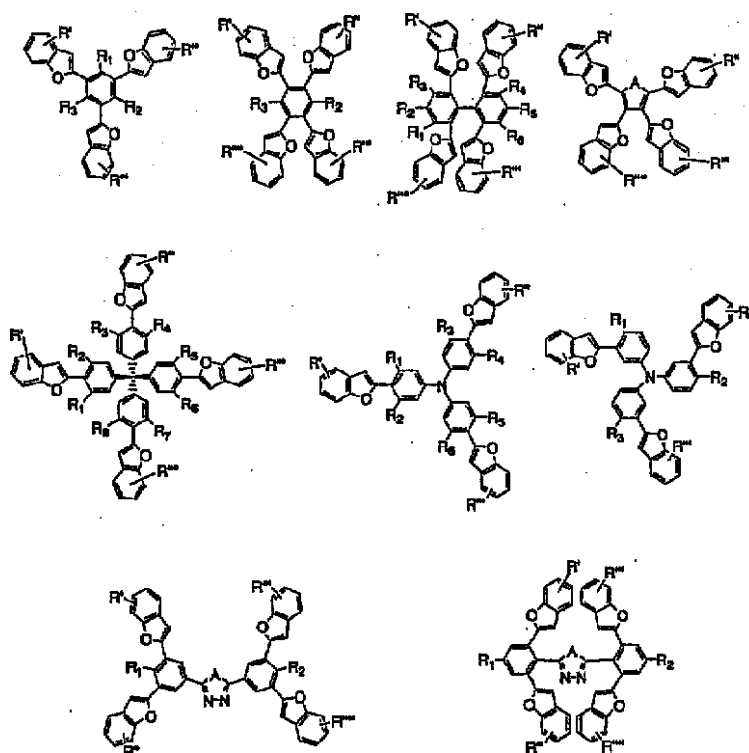
の1つを有するコア部分であって、ここで、 $R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、脂肪族基、アリール基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_{12}$ に関して上で定義される部分から選択される）である、コア部分、ならびに（b）上記環構造のいずれか1つを有するコア部分であって、ここで、ベンゾフラニル基に結合するための結合が、それぞれの環における任意の他の位置

にあり、但し、合計で少なくとも3つのこのような結合が存在し、 $R_1 \sim R_x$ 置換基が、それぞれの環において対応して位置している、コア部分、から選択されてもよい。

【0014】本発明の方法は、調製される前記分枝鎖ベンゾフラン化合物が、以下：

【0015】

【化6】



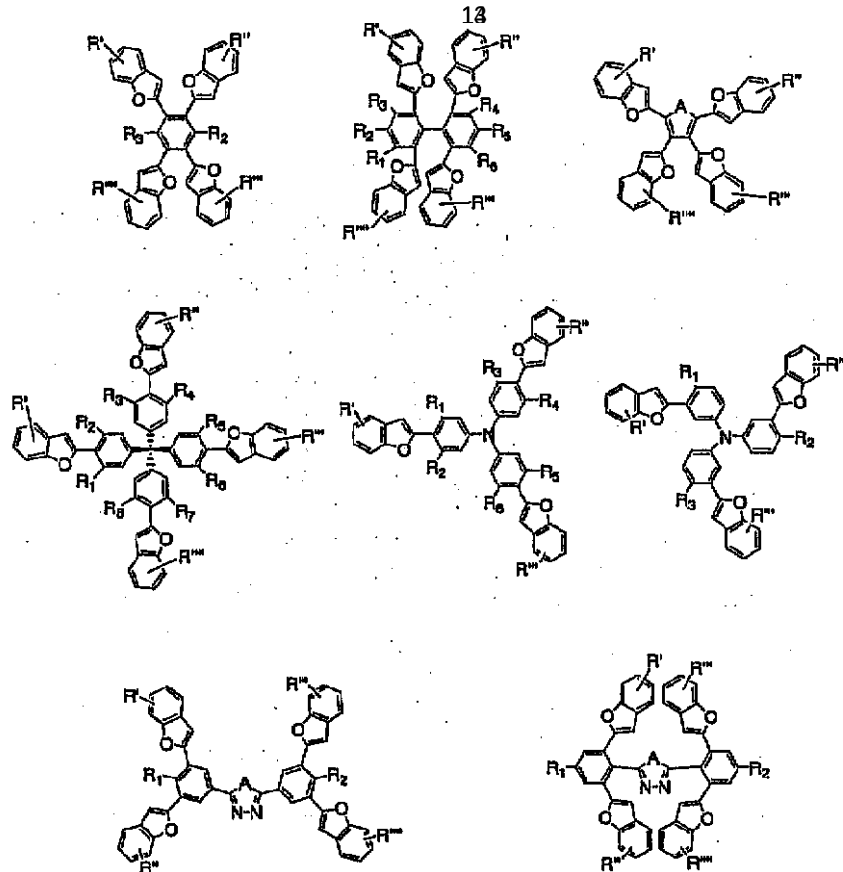
から選択され、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R'''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 の少なくとも1つから選択され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_8$ に関し

て上で定義される部分から選択される）であってもよい。

【0016】本発明の化合物は、以下の一般式：

【0017】

【化7】



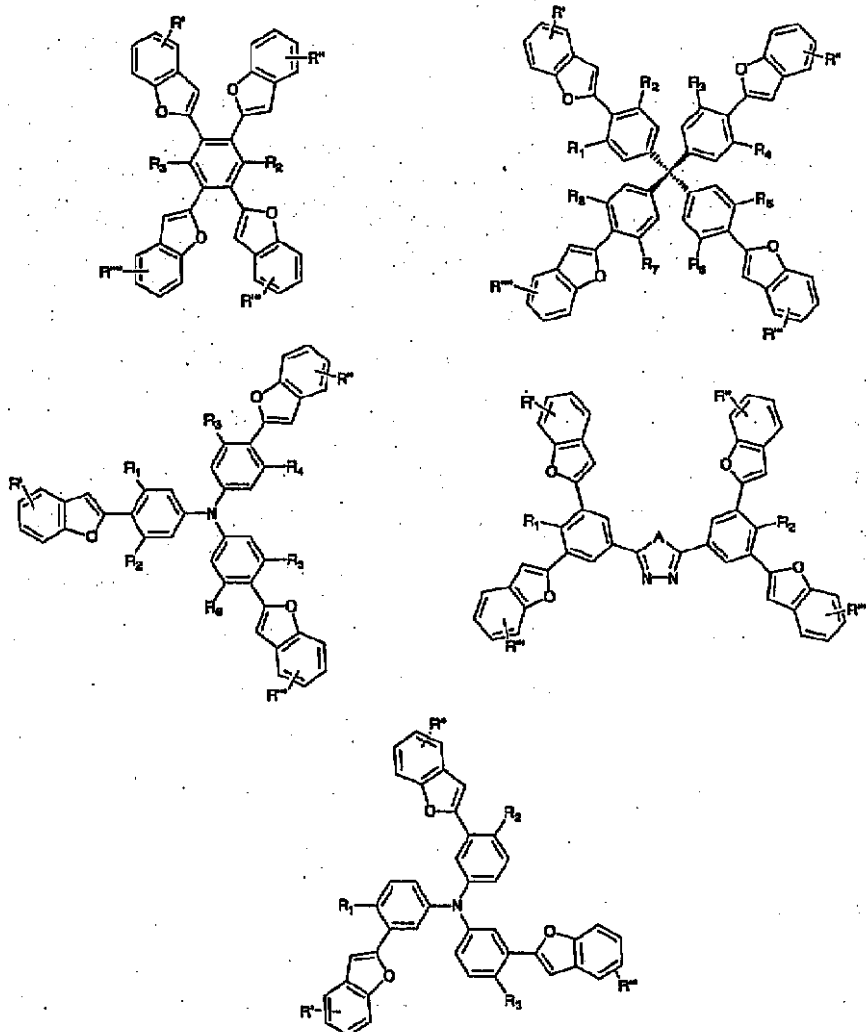
の1つを有する化合物であって、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R'_1 \sim R''_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 の少なくとも1つから選択され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、R

は、 $R_1 \sim R_8$ に関して上で定義される部分から選択される）であり、それによって上記目的が達成される。

【0018】本発明の化合物は、以下の一般式：

【0019】

【化8】



の1つを有する、請求項6に記載の化合物であって、ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 の少なくとも1つから選択され、そしてAは、O、S、またはNR（ここで、Rは、 $R_1 \sim R_8$ に関して上で定義される部分から選択される）であり、それによって上記目的が達成される。

【0020】本発明の使用は、前記方法によって生成した化合物、または前記の化合物の、エレクトロルミネセンスデバイス（例えば、レーザー）、トランジスタまたは光起電力デバイスにおける電荷移送材料として使用し、それによって上記目的が達成される。

【0021】本発明の使用は、前記方法によって生成した化合物、または前記エレクトロルミネセンスデバイス（例えば、レーザー）または光起電力デバイスにおける光エミッターとして使用し、それによって上記目的が達成される。

【0022】本発明の1つの局面によれば、少なくとも1つの芳香環を含むコア部分、およびこのコア部分に共

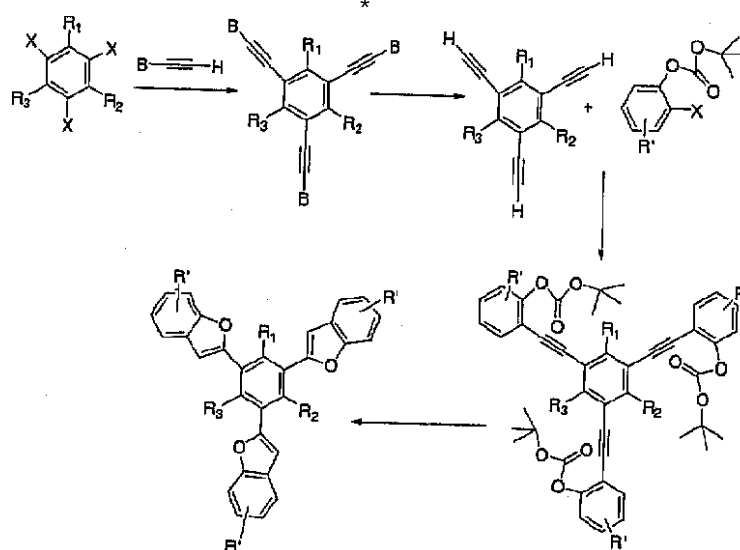
有結合する少なくとも3つの置換または非置換のベンゾフラン基を含む、分枝鎖ベンゾフラン化合物を調製する方法が提供され、この方法は、以下の工程を包含する：

(i) 中間体のエチニレン化合物を形成する工程であって、この中間体のエチニレン化合物において、少なくとも3つのベンゼン環が各々、エチニレン結合を介してこのコア部分に結合しており、そして各ベンゼン環が、ブロックされたカルボニルオキシ基によって、（このエチニレン結合の位置に対して）オルト位で置換されている、工程、(ii) このカルボニルオキシ基を脱ブロックする工程、および(iii) この脱ブロックされたカルボニルオキシ基と隣接するエチニレン結合との間での反応によって環化反応を行い、このベンゾフラン基のフラン環を形成する工程であって、これによって、この分枝鎖ベンゾフラン化合物を生成する、工程。

【0023】工程(i)において形成される、中間体のエチニレン化合物は、コア部分にエチニレン基を形成し、次いでこれらのエチニレン基の各々をベンゼン環上の反応性置換基と反応させることによって、調製される。このベンゼン環は、（この反応性置換基の位置に対して）オルト位において、ブロックされたカルボニルオ

キシ基によって置換されている。

【0024】この手順に関する適切な調製経路の例は以下に記載される：



ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R' は、独立して、 H 、脂肪族基（例えば、置換または非置換のアルキル基またはアルコキシ基）、アリール基（例えば、置換または非置換フェニル）、ハロゲン（例えば、 F ）、 CN および NO_2 から選択され、 B は、トリメチルシリル基のようなブロック基であり、そして X は、反応性基（例えば、 Br または I のようなハロゲン基）である。

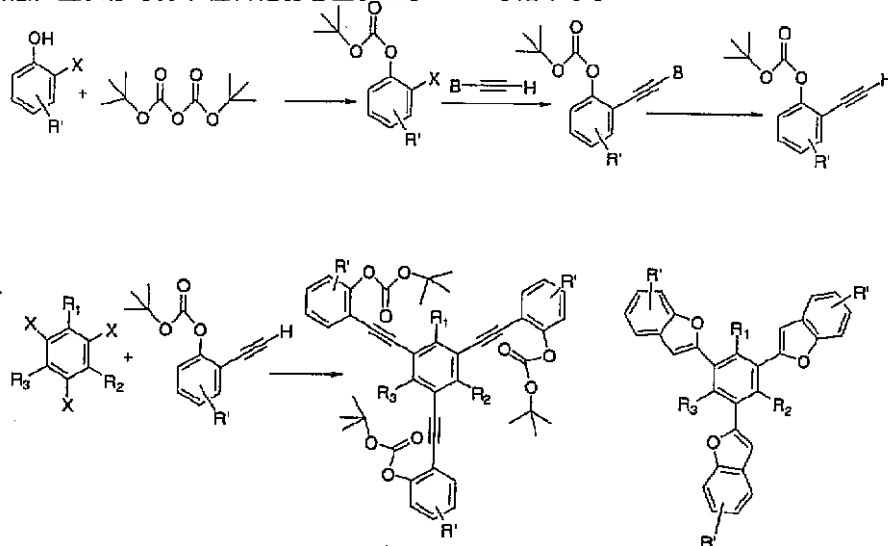
【0026】あるいは、工程(i)で形成された中間体エチニレン化合物は、互いがオルト位置にあるエチニレ*

*ン基とブロックされたカルボニルオキシ基でベンゼン環が置換される化合物を調製し、次いでこの化合物のエチニレン基とコア部分の反応性基を反応させて、各ベンゼン環をエチニレン結合を介してコア部分と連結することによって、調製され得る。

【0027】この代替方法を包含する適切な調製経路の例を、以下に記載する：

【0028】

【化10】



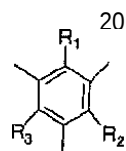
ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R' は、独立して、 H 、脂肪族基（例えば、置換または非置換のアルキル基またはアルコキシ基）、アリール基（例えば、置換フェニルまたは非置換フェニル）、ハロゲン（例えば、 F ）、 CN および NO_2 から選択され、 B は、トリイソプロピルシリル基のようなブロック基であり、そして X は、反応性基（例えば、 I のようなハロゲン基）であ

る。

【0029】上記の例では、コア部分は、以下である：

【0030】

【化11】

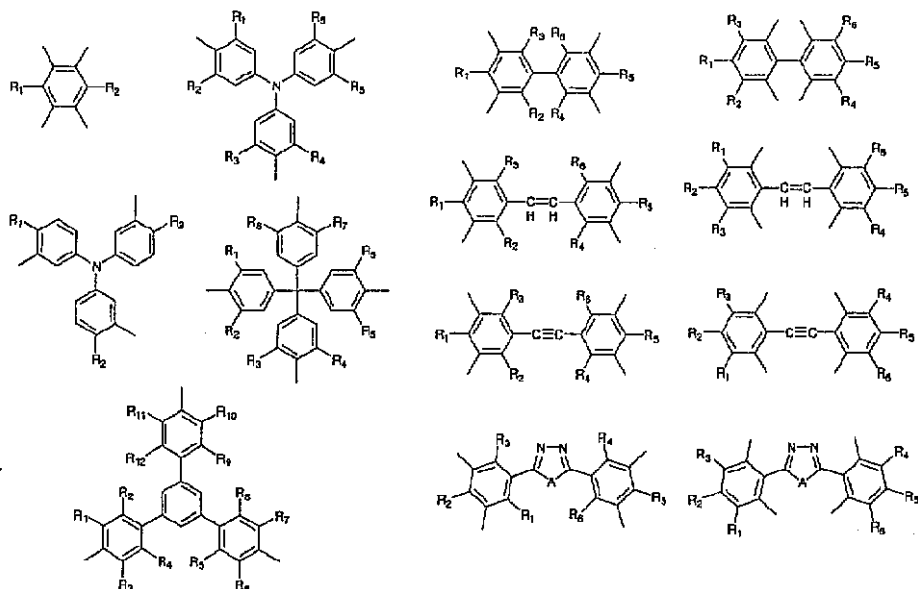


19

代替の実施形態において、コア部分は以下である：

【0031】

【化12】



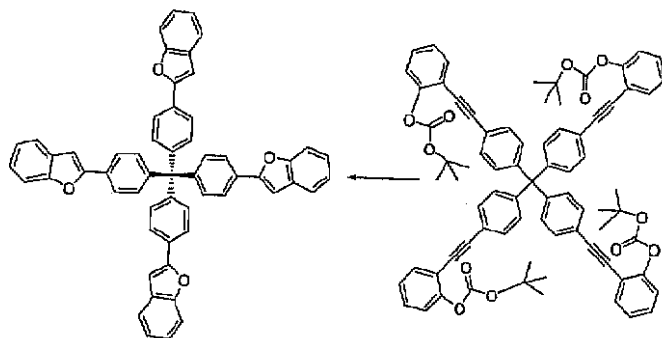
ここで、 $R_1 \sim R_{12}$ は、独立して、H、脂肪族基（例えば、置換または非置換のアルキル基またはアルコキシ基）、アリール基（例えば、置換フェニルまたは非置換フェニル）、ハロゲン（例えば、F）、CNおよびNO₂から選択され、そしてAは、O、SまたはNR（ここで、Rは、上記の $R_1 \sim R_{12}$ に規定された部分から選択される）。また、ベンゾフラニル基への連結のための結合が各環上の任意の他の位置である上記の環構造のいずれかのコア部分も含まれる。ただし、全体として少な 30

くとも3つのこのような結合が存在し、 $R_1 \sim R_x$ 置換基が、各環上に対応して位置する場合である。

【0032】このようなコア部分を含む化合物は、上記の手順に類似の手順を用いて調製され得る。例えば、テトラフェニルメタンに基づくコア部分を含む化合物は、以下の反応スキームを用いて調製され得る：

【0033】

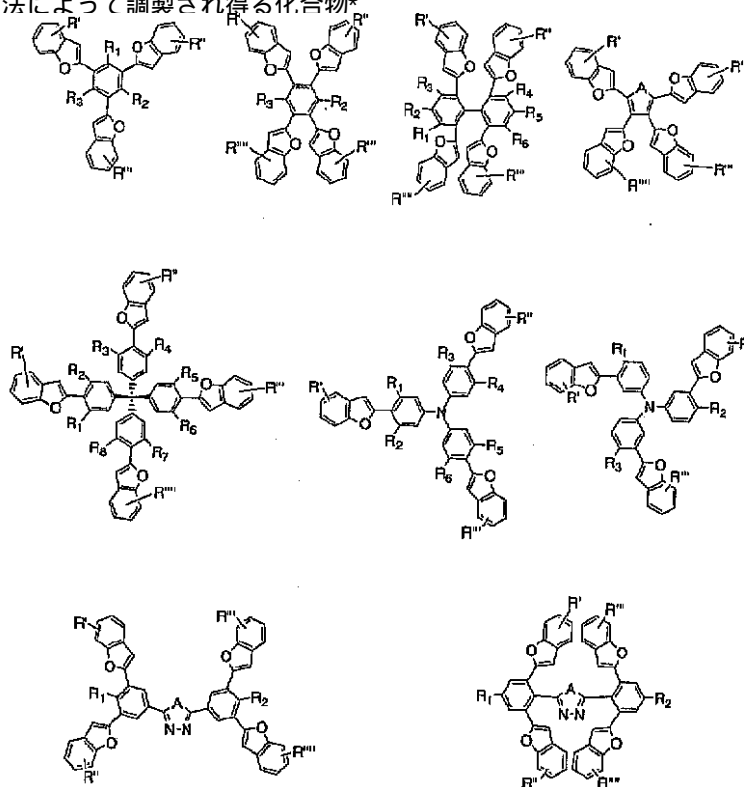
【化13】



*のタイプのいくつかの例は、以下のとおりである：

【化 1 4】

【0034】本発明の方法によって調製され得る化合物*



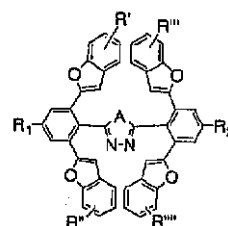
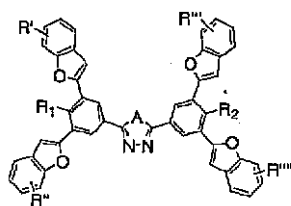
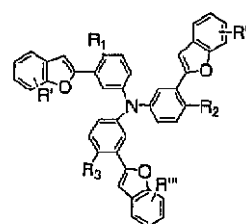
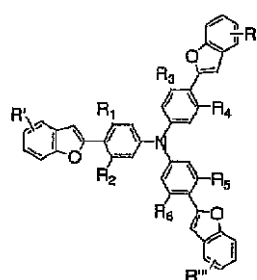
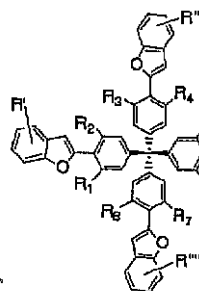
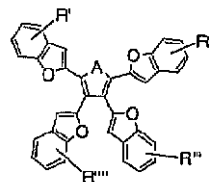
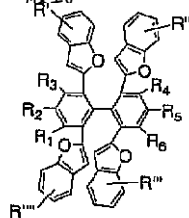
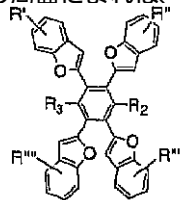
れ、そして $R' \sim R'' \sim R''' \sim R''''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよびNO₂のう

23

24

ちの少なくとも1つから選択され、そして、Aは、O、S、またはNR（ここで、Rは $R_1 \sim R_8$ について上記で規定された部分から選択される）である。

【0036】本発明の別の局面によれば、以下の一般式*



ここで、 $R_1 \sim R_8$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 から選択され、そして $R' \sim R''$ の各々は、独立して、H、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン、CNおよび NO_2 のうちの少なくとも1つから選択され、そして、Aは、O、S、またはNR（ここで、Rは $R_1 \sim R_8$ について上記で規定された部分から選択される）である。

【0038】このような化合物は、本発明のこの1つの局面に従う方法によって生成され得るか、またはそれらは、別の方法によって生成され得る。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明は、ここで以下の実施例においてさらに詳細に記載される。

【0040】（実施例1）

（テトラ（p-ベンゾフラニルフェニル）メタンの調製）

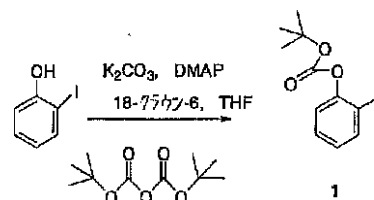
【0041】

【化16】（p9）

*の1つを有する化合物が提供される：

【0037】

【化15】



ジ-tert-ジカルボネート（33 g、 1.5×10^{-1} モル）を、無水テトラヒドロフラン（200 ml）中の2-ヨードフェノール（30 g、 1.36×10^{-1} モル）、炭酸カリウム（27 g、 1.95×10^{-1} モル）、ジメチルアミノピリジン（触媒量）、および18-クラウン-6（触媒量）の混合物に添加した。

1時間の室温での攪拌後、反応をブラインの添加によってクエンチし、そして得られた混合物をジエチルエーテルで抽出した。次いで、有機画分を硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。淡黄色油状物をフラッシュクロマトグラフィー（ SiO_2 ヘキサン：ジクロロメタン（3：1））によって精製し、次いで蒸留して（bp. 80、0.5 mbar）、無色油状物の化合物1（40 g、90%）を得た。

^1H NMR（300 MHz, CDCl_3 ）7.82

（dd, $J = 1, 8 \text{ Hz}$, 1H）, 7.37（ddd, J

50 = 1, 8, 8 Hz, 1H）, 7.17（dd, $J = 1$,

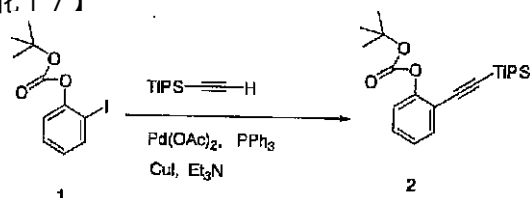
25

8 Hz, 1H), 6.99 (ddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 1H), 1.59 (s, 9H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 151.59, 151.17, 139.69, 129.74, 127.88, 123.06, 90.83, 84.40, 27.94。

【0042】

【化17】



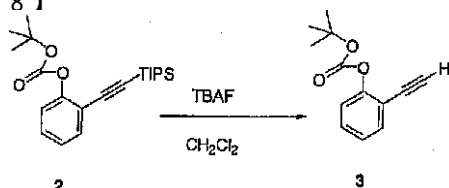
(トリ-イソ-プロピルシリル)アセチレン (7.11 g, 3.9×10^{-2} モル) を、ヨウ化アリール化合物 1 (10 g, 3.12×10^{-2} モル)、パラジウム (II) アセテート (136 mg, 6.1×10^{-4} モル)、ヨウ化銅 (I) (60 mg, 3.1×10^{-4} モル)、トリフェニルホスフィン (326 mg, 1.2×10^{-3} モル) および無水トリエチルアミン (80 ml) の脱気混合物に添加した。この混合物を短時間脱気し、次いで70℃で一晩加熱した。形成した厚い黄色沈殿物を濾過除去してヘキサンで洗浄した。合わせた濾液をエバポレートし、得られた油状物をフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ヘキサン：ジクロロメタン (4:1)) によって精製して清浄な油状物を得た (11.4 g, 97%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.52 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 1H), 7.33 (ddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 1H), 7.18 (ddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 1H), 1.54 (s, 9H), 1.14 (s, 2H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 151.93, 151.70, 134.10, 129.53, 125.94, 122.52, 117.80, 101.43, 96.34, 84.67, 27.86, 18.90, 11.47。

【0043】

【化18】



トリ-イソ-プロピルシリル保護アセチレン化合物2

26

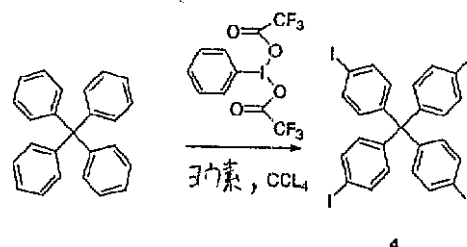
(21.1 g, 5.6×10^{-2} モル) を、ジクロロメタン (800 ml) 中に溶解し、そしてフッ化テトラブチルアンモニウム (THF 中の 1M, 56 ml, 5.6×10^{-2} モル) を添加した。この反応系を室温で15分間攪拌し、次いで塩化カルシウムおよびブラインの添加によってクエンチした。この生成物をジクロロメタンで抽出し、有機相分を硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで溶媒をエバポレートした。得られた油状物をフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ヘキサン：ジクロロメタン (3:1)) によって精製し、次いで蒸留して (bp. 65℃, 0.05 mbar)、白色蠟状固体 (10.8 g, 88%) を得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.54 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 1H), 7.38 (ddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 1H), 7.21 (ddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 1H), 3.28 (s, 1H), 1.57 (s, 9H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 152.54, 151.41, 133.86, 130.28, 126.12, 122.27, 116.63, 84.13, 82.54, 78.55, 27.88。

【0044】

【化19】

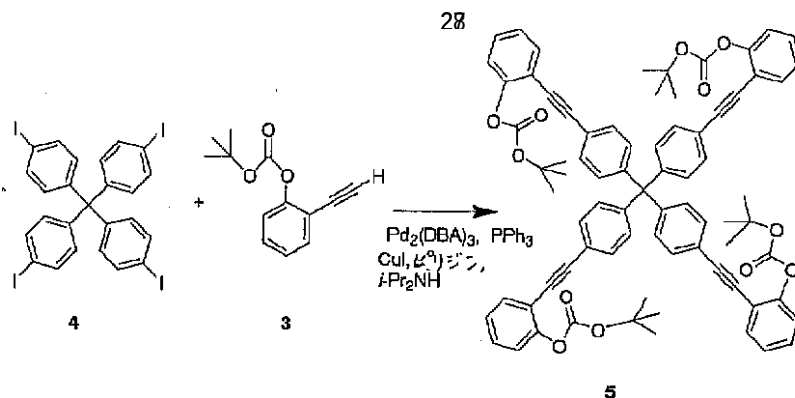


Tett. Lett. 1997, 1485の一般的手順に従って、四塩化炭素 (40 ml) 中のテトラフェニルメタン (2.0 g, 6.2×10^{-3} モル)、[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼン (6.23 g, 1.5×10^{-2} モル) およびヨウ素 (3.3 g, 1.30×10^{-2} モル) の懸濁液を60℃で加熱した。1時間後、ヨウ素の色は消失し、そして厚い沈殿を形成した；これを濾過除去して、エタノール、続いてアセトンで洗浄した。固体をテトラヒドロフランから再結晶して、四ヨウ化化合物4の淡黄色プレートリット (2.0 g, 39%) を得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.59 (d, $J = 8, 8$ Hz), 6.89 (d, $J = 8, 8$ Hz)。

【0045】

【化20】



四ヨウ化化合物4 (1.98 g、 2.4×10^{-3} モル)、フェニルアセチレン化合物3 (2.6 g、 1.2×10^{-2} モル)、ヨウ化銅 (I) (46 mg、 2.4×10^{-4} モル) およびトリフェニルホスフィン (504 mg、 1.92×10^{-3} モル) を、減圧下で乾燥し、窒素でフラッシュした。無水ピリジン (40 ml) およびジ-イソ-プロピルアミン (10 ml) の混合物を脱気し、そしてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (220 mg、 2.4×10^{-4} モル) を添加した。さらなる脱気後、この混合物をカニューレによ

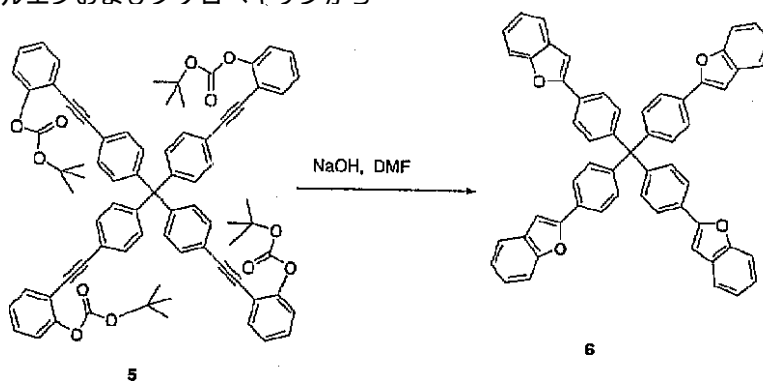
10 って他の試薬を含むフラスコに移し、50 で一晩加熱した。この混合物を、ジクロロメタンで溶出する SiO_2 のショートプラグを通して濾過し、その後フラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ジクロロメタン：シクロヘキサン：トリエチルアミン (3 : 1 : 0.01)) によって精製した。トルエンおよびシクロヘキサンから*

*の再結晶によって、細い針状の化合物5 (2.32 g、82%) を得た。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.57 (dd, $J = 1, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.46 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 8H), 7.37 (ddd, $J = 1, 8, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.25 - 7.7.18 (m, 8H), 7.18 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 8H), 1.52 (s, 36H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 151.87, 151.56, 146.26, 133.26, 131.35, 132.05, 129.82, 126.20, 122.32, 121.48, 117.69, 94.21, 84.81, 83.94, 65.15, 27.91。

【0046】

【化21】



N, N - ジメチルホルムアミド (50 ml) 中のフェニルアセチレン化合物5 (1.0 g、 8.4×10^{-4}) および水酸化ナトリウム (200 mg、 5.0×10^{-3} モル) の懸濁液を、脱気し、次いで一晩加熱還流した。この溶媒を減圧下で蒸留し、残渣をメタノールで抽出した。不溶性物質を遠心分離によって分離し、そしてメタノール (3 × 20 ml) で洗浄した。得られた固体を乾燥し、次いでトルエンから再結晶して所望の化合物6を明白色粉末の形態で得た (566 mg、85%)。

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) 7.84

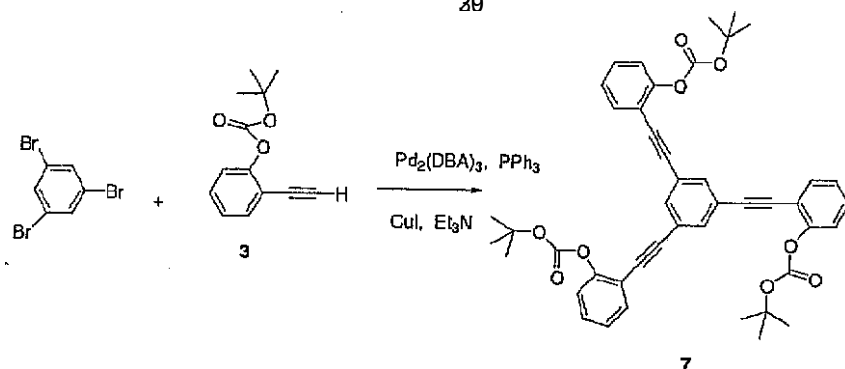
(d, $J = 8 \text{ Hz}$, 8H), 7.60 (dd, $J = 1, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.52 (dd, $J = 1, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.47 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 8H), 7.29 (ddd, $J = 1, 8, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.23 (dd, $J = 1, 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.07 (s, 4H)。

【0047】 (実施例2)

(1, 3, 5 - トリベンゾフラニルベンゼンの調製)

【0048】

【化22】



1,3,5-トリブロモベンゼン (1.25 g、 4.0×10^{-3} モル)、フェニルアセチレン化合物 3 (3.3 g、 1.5×10^{-2} モル)、ヨウ化銅 (I) (57 mg、 3.0×10^{-4} モル) およびトリフェニルホスフィン (629 mg、 2.4×10^{-2} モル) を、減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。無水トリエチルアミン (50 ml) を脱気し、そしてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (275 mg、 3.0×10^{-4} モル) を添加した。この混合物を 2 回脱気し、カニューレを介して他の試薬を含有するフラスコに 10 移し、その後 60 で 3 時間加熱した。TLC 分析によって、この反応は、不完全であることが示唆され、そのため、フェニルアセチレン化合物 3 (600 mg、 2.75×10^{-3} モル) をさらに添加し、そしてこの混合物を 70 で一晩攪拌した。この混合物を SiO_2 のショートプラグを通して濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、その後フラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、*

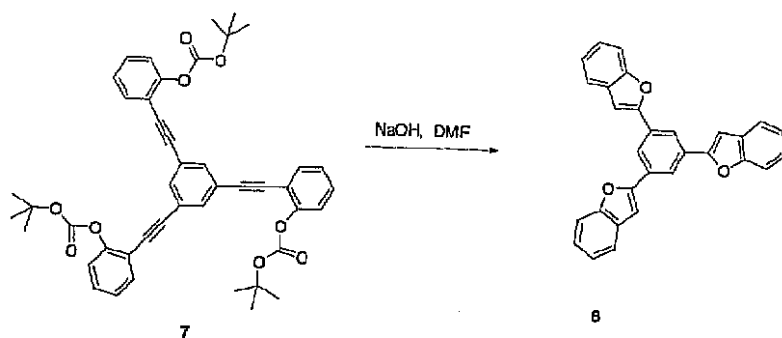
*ジクロロメタン：シクロヘキサン：トリエチルアミン (1:1:0.01) によって精製した。シクロヘキサンからの再結晶によって、化合物 7 の白色結晶 (2.8 g、96%) を得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.67 (s, 3H) 7.56 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 3H), 7.41 (dddd, $J = 18, 8$ Hz, 3H), 7.27 (dddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 3H), 7.22 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 3H) 1.55 (s, 27H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 152.10, 151.63, 134.49, 133.15, 130.20, 126.25, 124.03, 122.43, 117.31, 92.77, 85.67, 84.23, 27.91。

【0049】

【化23】



フェニルアセチレン化合物 7 (1.8 g、 2.5×10^{-3} モル) および水酸化ナトリウム (400 mg、 1.0×10^{-2} モル) を含有する N, N - ジメチルホルム 30 アミド (50 ml) を脱気し、次いで一晩、加熱還流した。この溶媒を減圧下で蒸留し、そして残渣をメタノールで抽出した。不溶性物質を遠心分離によって分離し、そしてメタノール (3 x 20 ml) で洗浄した。得られた溶液を乾燥し、次いで減圧 (230 、 10^{-4} mbar) 下での昇華によって精製して、明白色固体の形態で所望の化合物 8 を得た (702 mg、66%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.34 (s, 3H), 7.67 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 3

H), 7.63 (dd, $J = 1, 8$ Hz, 3H), 7.37 (dddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 3H), 7.30 (dddd, $J = 1, 8, 8$ Hz, 3H), 7.29 (s, 3H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 155.23, 155.11, 131.89, 129.27, 124.99, 123.39, 121.40, 121.24, 111.55, 102.79。

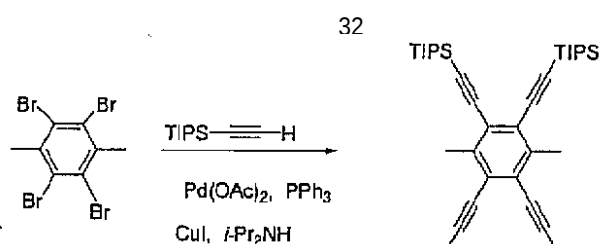
【0050】 (実施例 3)

(1,2,4,5-テトラ (ベンゾフラニル) - p - キシレンの調製)

【0051】

31

【化24】



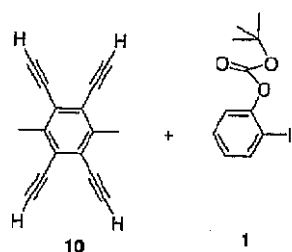
1,2,4,5-テトラブロモ-p-キシレン(2.8 g、 6.6×10^{-3} モル)、酢酸パラジウム(II)(449 mg、 2.0×10^{-3} モル)、トリフェニルホスフィン(2.1 g、 8.0×10^{-3} モル)、ヨウ化銅(I)(190 mg、 1.0×10^{-3} モル)およびジ-イソ-プロピルアミン(100 ml)の混合物を、徹底的に脱気して、窒素でフラッシュした。(トリ-イソ-プロピルシリル)アセチレン(14.6 g、 8.0×10^{-2} モル)を、添加し、短時間の脱気後、この混合物を2時間50 に、次いで70 で一晩加熱した。混合物のTLC分析によって、この反応は不完全であったことが示唆されたので、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(250 mg、 2.7×10^{-4} モル)を、添加し、次いでこの混合物を短時間脱気し、その後一晩、加熱還流した。この混合物を冷却して濾過した。減圧下で溶媒を除去した後、得られた油状物をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン)によって精製した。エタノールからの再結晶によって、白色結晶のアセチレン化合物9を得た(1.8 g、33%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 2.59 (s, 6H), 1.15 (s, 84H)。

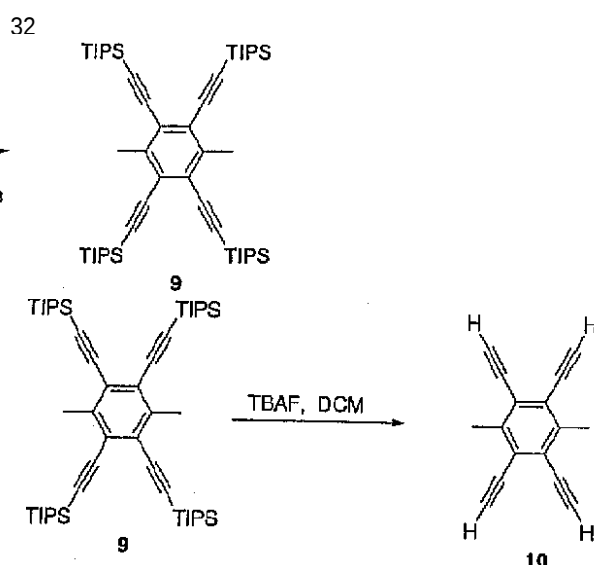
^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 142.19, 125.29, 104.33, 101.18, 20.45, 19.03, 11.65。

【0052】

【化25】



フェニルアセチレン化合物10(590 mg、 2.9×10^{-3} モル)、ヨウ化アリール化合物1(5.6 g、 1.7×10^{-2} モル)、およびトリフェニルホスフィン(613 mg、 2.3×10^{-2} モル)を減圧下で乾燥して、窒素でフラッシュした。ヨウ化銅(I)(56 mg、 2.9×10^{-4} モル)および無水トリエチルア



*トリ-イソ-プロピルシリル保護アセチレン化合物9(1.8 g、 2.2×10^{-3} モル)を、ジクロロメタン(150 ml)中に溶解し、そしてフッ化テトラブチルアンモニウム(THF中の1M、8.8 ml、 8.8×10^{-3} モル)を添加した。反応系を室温で15分間攪拌し、次いで、塩化カルシウムおよびブラインを添加してクエンチした。この生成物を、ジクロロメタンで抽出し、有機画分を硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで溶媒をエバポレートした。得られた油状物をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、シクロヘキサン：ジクロロメタン(3：1))によって精製して、桃色の固体として化合物10を得た(390 mg、88%)。

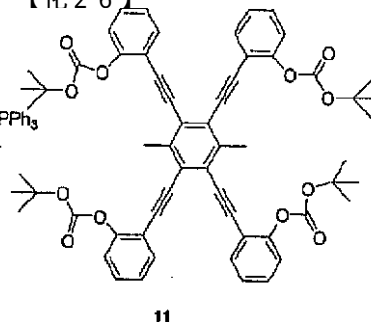
^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 3.63

(s, 4H), 2.59 (s, 6H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 141.62, 125.52, 86.87, 80.76, 19.81。

【0053】

【化26】

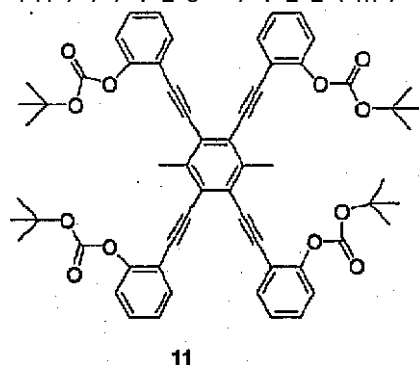


ミン(50 ml)の混合物を脱気し、そしてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(267 mg、 2.9×10^{-4} モル)を添加した。この混合物を2回脱気し、次いでカニューレを介して他の試薬を含有するフラスコに移し、そして週末をまたいで室温で攪拌した。この混合物を、 SiO_2 のショートプラグを通して

33

濾過し、ジクロロメタンで洗浄し、その後、フラッシュクロマトグラフィー（ SiO_2 、ジクロロメタン：シクロヘキサン：トリエチルアミン（1：1：0.01））によって精製した。ジクロロメタン/ペンタンからの再結晶によって、灰白色の固体の形態で化合物11を得た（995mg、35%）。

^1H NMR（300MHz, CD_2Cl_2 ） 7.68（dd, $J=1, 8\text{Hz}$, 4H）, 7.41（ddd, $J=1, 8, 8\text{Hz}$, 4H）, 7.28-7.22（m, *



フェニルアセチレン化合物11（970mg、 1.0×10^{-3} モル）および水酸化ナトリウム（200mg、 5.0×10^{-3} モル）のN,N-ジメチルホルムアミド溶液（25ml）を、脱気し、次いで一晩加熱還流した。溶媒を減圧下で蒸留し、そして残渣をメタノールで抽出した。不溶性物質を、遠心分離によって分離し、そしてメタノールで洗浄した（ $3 \times 20\text{ml}$ ）。得られた固体を乾燥し、次いで減圧下（250、 10^{-4}mb ar ）での昇華によって精製し、所望の化合物12を、オフホワイトの固体として得た（400mg、70%）。

^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ） 7.45-7.42（m, 8H）, 7.24（ddd, $J=1, 8, 8\text{Hz}$, 4H）, 7.15（ddd, $J=1, 8, 8\text{Hz}$, 4H）, 6.52（s, 4H）, 2.18（s, 6H）。

^{13}C NMR（75MHz, CDCl_3 ） 154.92, 153.71, 137.87, 134.03, 128.63, 124.22, 122.83, 121.29, 111.33, 106.82, 18.89。

【0055】（実施例4）

（1, 3, 5-トリベンゾフラニル-2, 4, 6-トリメチルベンゼンの調製）

【0056】

【化28】

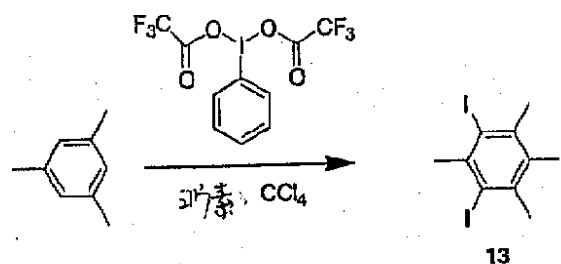
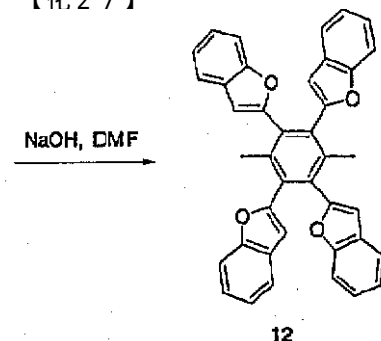
34

*8H）, 2.77（s, 6H）1.44（s, 36H）。

^{13}C NMR（75MHz, CDCl_3 ） 152.12, 151.65, 140.74, 133.80, 130.26, 126.32, 125.68, 122.67, 117.79, 94.20, 92.26, 84.05, 27.74, 20.19。

【0054】

【化27】



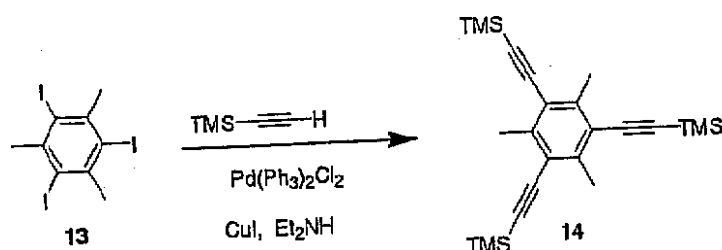
Tett. Lett., 1997, 1485に記載される一般的な手順に従って、メシチレン（2.40g、 2.0×10^{-2} モル）を、四塩化炭素（30ml）中の[ビス（トリフルオロアセトキシ）ヨード]ベンゼン（15.5g、 3.6×10^{-2} モル）およびヨウ素（7.61g、 3.0×10^{-2} モル）の懸濁液に滴下した。室温で1時間の攪拌後、ヨウ素の色が消え、そして厚い沈澱を形成した。この沈澱を濾別し、そしてヘキサンで洗浄し、トルエンから再結晶して、白色針状の形態の化合物13を得た（8.0g、80%）。

^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ） 3.02（s, 9H）。

^{13}C NMR（75MHz, CDCl_3 ） 144.34, 101.39, 39.77。

【0057】

【化29】



Journal of Organometallic Chemistry, 569, 1998, 195に
開示される一般的な手順に従って、1,3,5-トリヨ
ードメシチレン(3.0 g、 6.0×10^{-3} モル)、
ヨウ化銅(I)(34 mg、 1.8×10^{-4} モル)お
よびジエチルアミン(50 ml)の混合物を、完全に脱
気した。ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラ
ジウム(253 mg、 3.6×10^{-4} モル)を添加
し、さらなる脱気後、(トリメチルシリル)アセチレン
(3.54 g、 3.6×10^{-3} モル)を添加した。次
いで、この混合物を、簡単に脱気し、6日間室温で攪拌
放置し、この間に沈澱が形成した。この混合物を濾過 *

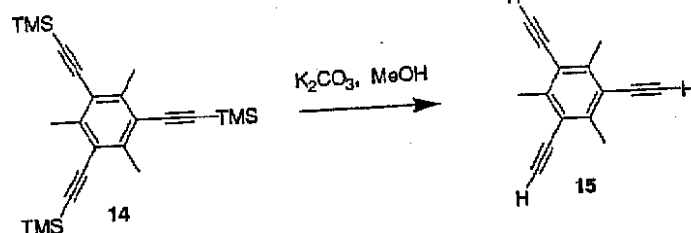
し、そしてこの沈澱をヘキサンで洗浄した。減圧下で溶
媒を除去した後、得られた油状物を、フラッシュクロマ
トグラフィー(SiO_2 、ヘキサン)によって精製し
た。エタノールからの再結晶により、化合物14の白色
結晶を得た(1.5 g、61%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 2.56
(s, 9H), 0.26(s, 27H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 141.
01, 125.51, 104.51, 102.30, 1
9.82, 0.25。

【0058】

【化30】



Journal of Organometallic Chemistry, 569, 1998, 195に
記載される一般的な手順に従って、メタノール(50 m
l)中のトリメチルシリル保護アセチレン14(1.5
g、 3.7×10^{-3} モル)および炭酸カリウム(86
8 mg、 6.3×10^{-3} モル)の懸濁液を、3日間6
0 で加熱し、この間にこの混合物が均一になった。メ
タノールを減圧下で除去し、そして残渣をベンゼンで抽
出した(4×20 ml)。ベンゼンの除去後、この生成
物を、昇華(50°C、 10^{-4} mbar)によって精 *

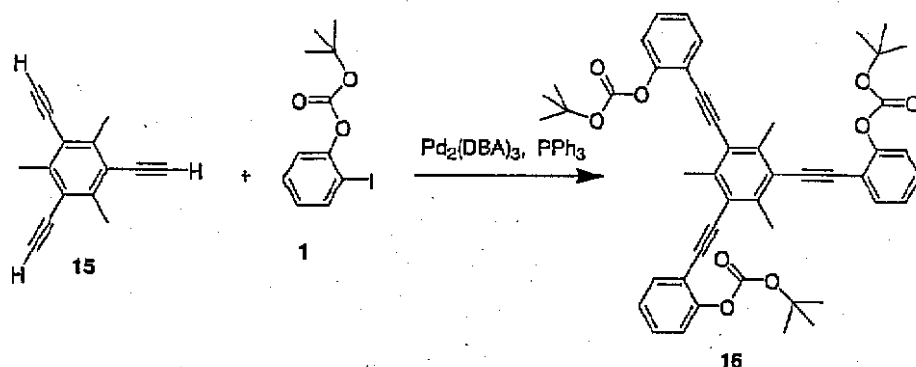
製して、紫色の固体の形態の化合物15を得た(650
mg、94%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 3.50
(s, 3H), 2.62(s, 9H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 144.
10, 120.50, 85.49, 80.80, 20.
32。

【0059】

【化31】



トリフェニルホスフィン(525 mg、 2.0×10^{-3} モル)、1,3,5-トリエチルメシチレン15

(650 mg、 3.4×10^{-3} モル)およびヨウ化ア
リール化合物1(4.9 g、 1.52×10^{-2} モル)

の混合物を、減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。ヨウ化銅(I) (48 mg、 2.5×10^{-4} モル) をトリエチルアミンに溶解し、そして脱気し、次いでトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (232 mg、 2.5×10^{-4} モル) を添加した。この混合物を再度脱気し、次いで他の成分を含むフラスコに移した。この反応系を、室温で3日間攪拌し、この間の期間に厚い沈澱が形成した。この混合物をジクロロメタンに溶解し、水で洗浄し、乾燥し(MgSO_4)そしてエバポレートした。得られた油状物を、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン:トリエチルアミン(1:1:0.01))によって精製して、化合物16を透明な油状物の形態で得た(2.4*

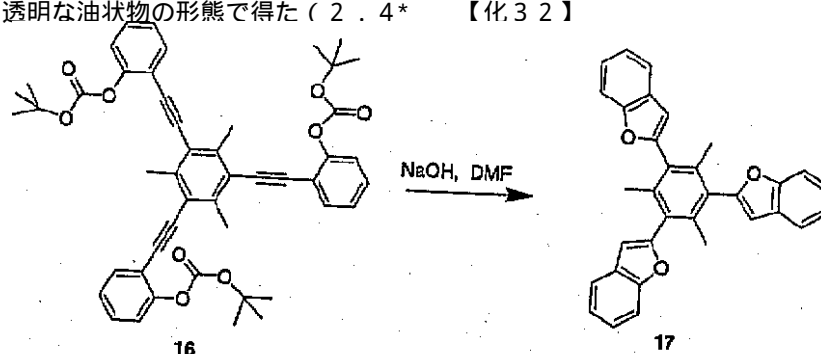
*g、9.2%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.61 (dd, $J=1, 8$ Hz, 3H), 7.39 (ddd, $J=1, 8, 8$ Hz, 3H), 7.30-7.23 (m, 6H), 2.78 (s, 9H), 1.51 (s, 27H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 151.62, 151.50, 142.79, 133.10, 129.64, 126.13, 122.45, 121.35, 117.78, 92.30, 91.80, 83.93, 27.82, 20.61。

【0060】

【化32】



N,N-ジメチルホルムアミド(50 ml)中のフェニルアセチレン化合物16(2.4 g、 3.1×10^{-3} モル)および水酸化ナトリウム(600 mg、 1.5×10^{-2} モル)を、脱気し、次いで一晩加熱還流した。溶媒を減圧下で蒸留し、そして残渣をメタノールで抽出した。不溶性物質を、遠心分離によって分離し、そしてメタノールで洗浄した(3×20 ml)。得られた固体30を乾燥し、次いで昇華(250、 10^{-4} mbar)によって精製し、化合物17を、明るい白色の固体の形態として得た(1.1 g、76%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.64 (dd, $J=1, 8$, 3H), 7.54 (ddd, $J=1, 1, 8$ Hz, 3H), 7.32 (ddd, $J=1, 8, 8$ Hz, 3H), 7.28 (ddd, $J=1, 8, 8$, 3H), 6.73 (d, $J=1, 3$ H), 2.13 (s, 9H)。

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 155.06, 154.53, 141.21, 129.83, 128.87, 124.23, 123.03, 121.13, 111.54, 106.84, 19.15。

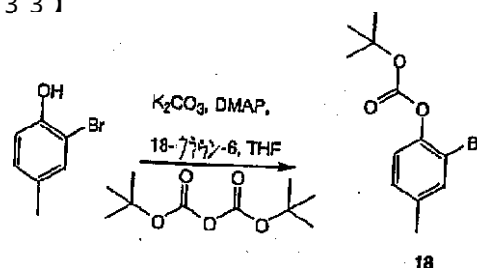
【0061】添付の図1は、上記のベンゾフラン化合物6の蒸着薄膜のPLスペクトルおよびITO/PEDOT:PSS/ベンゾフラン/LiF/Al(50 mA cm^{-2} 11 Vで50 cdm^{-2} より大きい)から形成される単一層デバイスから得られるELスペクトルを示す。

【0062】(実施例5)

(トリス(4-(6-メチルベンゾフラン)フェニル)アミンの調製)

【0063】

【化33】



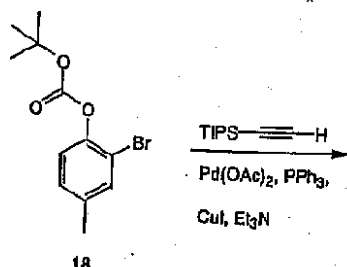
ジ-tert-ブチルジカーボネート(13 g、 5.96×10^{-2} モル)を、無水テトラヒドロフラン(80 ml)中の2-ブロモ-4-メチルフェノール(10 g、 5.35×10^{-2} モル)、炭酸カリウム(11 g、 7.96×10^{-2} モル)、ジメチルアミノピリジン(触媒量)および18-クラウン-6(触媒量)の混合物にゆっくりと添加した。次いでこの反応系を、室温で2時間攪拌放置した。次いで、この混合物を、ブライン(200 ml)の添加によってクエンチした。生成物をジエチルエーテル(250 ml)で抽出し、有機層を分離し、そしてブライン(200 ml)で洗浄した。この有機画分を、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、そして減圧下でエバポレートした。次いで、得られた黄色の油状物を、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン(4:1))によって

39

40

精製し、そしてペンタンから再結晶して、18を白色の結晶固体として得た(12.7g、83%)。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , 25)
= 1.57 (s, 9H), 2.34 (s, 3H), 7.08 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 1H), 7.12 (dd, $J=1.5, 8.4\text{Hz}$, 1H), 7.42 (m, 1H)。



^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3 , 25)
= 20.58, 27.64, 84.00, 115.90, 123.00, 129.11, 133.64, 137.49, 146.17, 151.07。

【0064】

【化34】

臭化アリール18 (10.45g、 3.64×10^{-2} モル)、酢酸パラジウム (159mg、 7.1×10^{-4} モル)、トリフェニルホスフィン (663mg、 2.5×10^{-3} モル)、ヨウ化銅 (I) (69mg、 3.6×10^{-4} モル) および無水トリエチルアミンの混合物を脱気した (凍結/解凍)。(トリ-イソ-プロピルシリル)アセチレン (9.8g、 5.3×10^{-2} モル)を、この混合物に添加し、次いで70°Cで2時間加熱した。この時間に、黒色沈澱が形成し、この沈澱を濾別し、そしてヘキサンで洗浄した。黄色の濾液を、エバポレートし、得られた油状物をフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン (3:1))で精製して、19を透明な油状物として得*

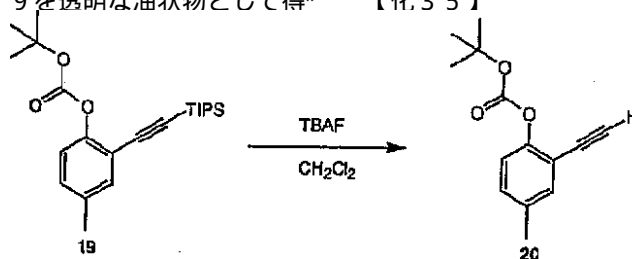
た (10.5g、75%)。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , 25)
= 1.14 (s, 21H), 1.54 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 7.04 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 7.13 (dd, $J=2.1, 8.9\text{Hz}$, 1H), 7.32 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H)。

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3 , 25)
= 11.24, 18.67, 20.59, 27.63, 83.26, 95.53, 101.45, 117.01, 121.97, 130.04, 134.00, 135.44, 149.57, 151.65。

【0065】

【化35】



フェニルアセチレン19 (10.4g、 2.7×10^{-2} モル)を、ジクロロメタン (500ml)に溶解し、そしてフッ化テトラブチルアンモニウム (THF中 1M、27ml、 2.7×10^{-2} モル)を添加した。この反応系を、室温で30分間攪拌し、次いでブライン および塩化カルシウム (100ml)の添加によってクエンチした。この生成物を、ジクロロメタン (400ml)で抽出し、有機画分を硫酸マグネシウムで乾燥し、そして溶媒を減圧下でエバポレートした。得られた油状物を、フラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン (3:1))によって精製し、次いで蒸留した (bp. 75、0.001bar)。次いで、形成された透明な油状物を、ペンタンを用いて蒸留装置から洗い流し、そして溶媒の蒸発の際に固化させて、20を白色の結晶性固体として得た (3.88 50

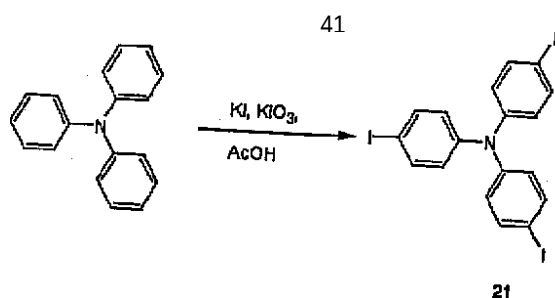
g、63%)。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , 25)
= 1.56 (s, 9H), 2.33 (s, 3H), 3.24 (s, 1H), 7.05 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 7.17 (dd, $J=1.8, 9.1\text{Hz}$, 1H), 7.34 (m, 1H)。

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3 , 25)
= 20.62, 27.65, 78.50, 81.85, 83.71, 115.90, 121.69, 130.72, 133.91, 135.65, 150.15, 151.37。

【0066】

【化36】



ヨウ化カリウム (5.08 g、 3.06×10^{-2} モル) を、酢酸 (50 ml) 中のトリフェニルアミン (2.5 g、 1.02×10^{-2} モル) およびヨウ素酸カリウム (6.55 g、 3.06×10^{-2} モル) の混合物に少量ずつ添加し、そして80 で一晩加熱した。次いでこの混合物を、チオ硫酸ナトリウム溶液 (100*

42

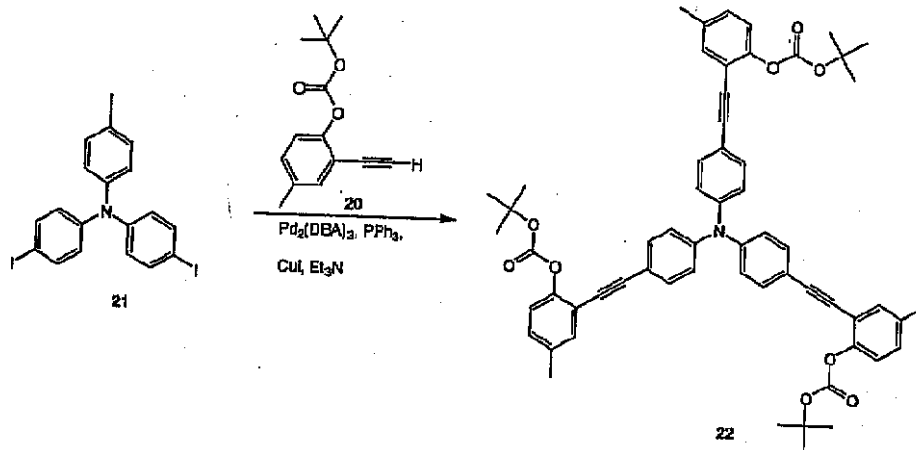
*ml) でクエンチし、水酸化ナトリウムで中和し、そしてジクロロメタン (800 ml) で抽出した。次いで、得られた黄色の油状物を、フラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン：ジクロロメタン (1:1)) で精製し、そしてシクロヘキサンから再結晶して、薄い緑色の結晶性固体を得た (3.28 g、52%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25) = 6.82 (dd, J = 2.8, 8.8 Hz, 6H), 7.54 (dd, J = 2.9, 8.7 Hz, 6H)。

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25) = 86.54, 126.03, 138.43, 146.55。

【0067】

【化37】



トリス (4-ヨードフェニル) - アミン 21 (0.84 g、 1.34×10^{-3} モル)、フェニルアセチレン 20 (1.25 g、 5.36×10^{-3} モル) およびトリフェニルホスフィン (281 mg、 1.07×10^{-3} モル) の混合物を、減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。これに、ヨウ化銅 (26 mg、 1.34×10^{-5} モル)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (123 mg、 1.34×10^{-5} モル) およびトリエチルアミン (50 ml) の脱気 (凍結 - 解凍) 混合物を添加した。次いで得られた混合物を、窒素下に配置し、60 で一晩加熱した。次いでこの混合物を、ジクロロメタンで溶出する SiO₂ のショートプラグを通して濾過し、その後フラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、ジクロロメタン：ヘキサン：トリエチルアミン (3:1:0.01)) によって精製した。形成された黄色固体を、ペンタン / ジクロロメタンから再結

晶して、黄色固体を得た。収量：1.05 g、84 %。

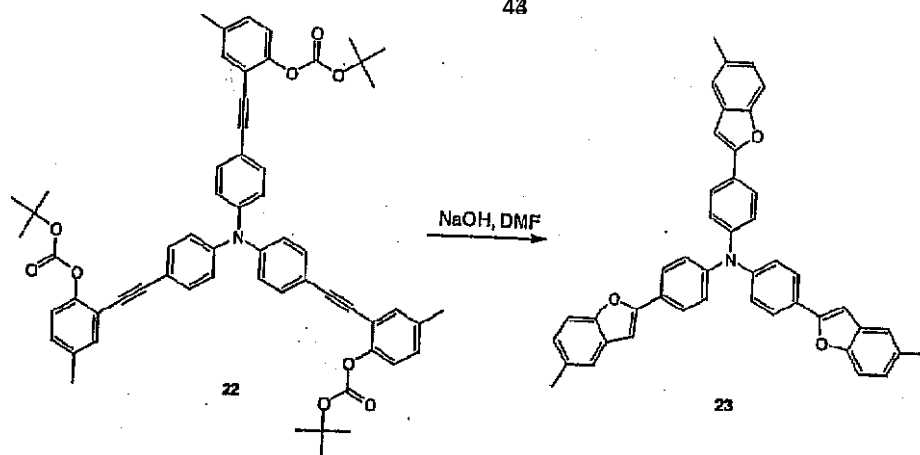
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25) = 1.54 (s, 27H), 2.35 (s, 9H), 7.07 (m, 9H), 7.15 (dd, J = 1.9, 8.3 Hz), 7.37 (d, J = 1.7 Hz, 3H), 7.43 (d, J = 8.6 Hz, 6H)。

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25) = 20.71, 27.70, 83.51, 84.18, 93.90, 117.18, 117.86, 121.70, 123.91, 130.06, 132.84, 133.21, 135.71, 146.74, 149.36, 151.56。

【0068】

【化38】

43



N, N - ジメチルホルムアミド (50 ml) 中のフェニルアセチレン化合物 22 (1 g、 1.07×10^{-3} モル) および水酸化ナトリウム (260 mg、 6.42×10^{-3} モル) の懸濁液を、脱気し、次いで一晩加熱還流した。次いでこの混合物を冷却し、そしてメタノール (100 ml) を添加し、不溶性物質を、遠心分離によって分離し、ついでメタノールで洗浄した。得られた黄色固体を、フラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、ジクロロメタン：ヘキサン：トリエチルアミン (3：1：0.01)) によって精製し、次いでシクロ 10
ヘキサンおよびトルエンから再結晶して、23 を明るい黄色の固体として得た (503 mg、74%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25)
= 2.46 (s, 9H), 6.90 (s, 3H), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 6H), 7.37 (s, 3H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.78 (d, J = 8.5 Hz, 6H)。

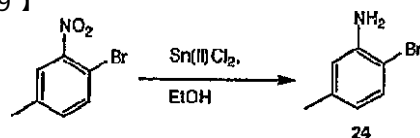
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25)
= 21.35, 100.30, 110.54, 120.20, 120.55, 124.35, 125.28, 125.59, 126.00, 129.46, 132.33, 147.04, 153.24, 155.75。

【0069】 (実施例 6)

(トリス (4 - (5 - メチルベンゾフラニル) フェニル) アミン) の調製)

【0070】

【化 39】



塩化スズ (II) 二水和物 (62.3 g、 2.76×10^{-1} モル) を、4 - ブロモ - 3 - ニトロトルエン (20 g、 9.2×10^{-2} モル) およびエタノール (250 ml) の混合物に少量ずつ添加し、そしてこの混合物を 70 で 45 分間加熱した。この混合物を冷却し、そ

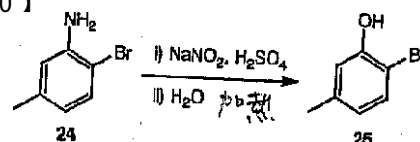
して水で洗浄し、水酸化ナトリウムで中和し、そしてこの生成物をジクロロメタン (1 l) で抽出した。得られた茶色の油状物を、フラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、ヘキサン：ジクロロメタン (1：1)) によって精製して、24 を黄色の油状物として得た (9.15 g、53%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25)
= 2.24 (s, 3H), 4.01 (s, 2H), 6.45 (dd, J = 1.9, 8.1 Hz, 1H), 6.60 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 1H)。

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25)
= 21.18, 105.95, 116.34, 120.33, 132.02, 138.23, 143.62。

【0071】

【化 40】



Organic Synthesis, CV 3, 130 に記載される手順を使用して、2 - ブロモ - 5 - メチルアニリン 24 (10 g、 5.37×10^{-2} モル) を、希硫酸 (30 ml の水中の 9.7 ml) に添加し、攪拌しそして 15 まで冷却した。次いで氷 (25 g) を、混合物に添加し、そしてこの混合物の温度が 5 以下に下がるまで冷却放置し、その際に、亜硝酸ナトリウム (3.7 g、 5.37×10^{-2} モル) で滴下し、そして攪拌した。次いで、この混合物に、冷水 (50 ml) および粉碎氷 (50 g) を添加し、得られた混合物を、氷浴中に 20 分間配置した。硫酸ナトリウム (30 g) および希硫酸 (100 ml) の混合物を、水蒸気蒸留のために調製し、130 ~ 135 に加熱した。ジアゾニウム溶液を、蒸留物が回収されるのと同じ速度で、この混合物に少しずつ添加した。次いでこの蒸留物をジエチルエーテル (150 ml) で抽出し、水 (75 ml) および炭酸ナトリウム溶液 (75 ml) で洗浄し

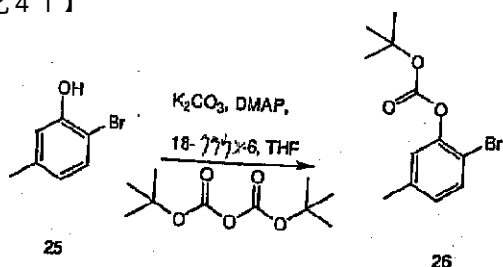
た。この生成物を、水酸化ナトリウム溶液(100 ml)を用いて、エーテル層から抽出し、次いで塩酸(30 ml)を使用して、酸性化した。次いで、生成物を、ジエチルエーテル(150 ml)で抽出し、硫酸マグネシウム(50 g)で乾燥し、そして減圧下でエバポレートした。次いで、この生成物を、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン(2:1))で精製して、25を白色の結晶性固体として得た(1.84 g、18%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3 , 25) 10
= 2.30 (s, 3H), 5.42 (s, 1H), 6.64 (dd, $J = 1.5, 8.1$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H)。

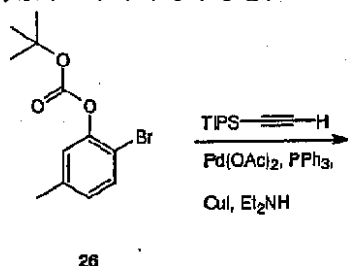
^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3 , 25)
= 21.02, 106.80, 116.67, 122.72, 131.47, 139.54, 151.86。

【0072】

【化41】



ジ-tert-ブチルジカルボネート(16.8 g、



臭化アリール26(5.5 g、 1.92×10^{-2} モル)を、酢酸パラジウム(87 mg、 3.84×10^{-4} モル)、トリフェニルホスフィン(404 mg、 1.54×10^{-3} モル)、ヨウ化銅(I)(37 mg、 1.92×10^{-4} モル)および無水ジ-イソ-プロピルアミン(60 ml)の混合物に添加し、そして脱気した(凍結/解凍)。次いで、(トリ-イソ-プロピルシリル)アセチレン(5.27 g、 2.89×10^{-2} モル)を、この混合物に添加し、そして80 で4時間加熱した後、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(176 mg、 1.92×10^{-4} モル)を添加した。次いで、この混合物を、80で一晩加熱した。この時間に、黒色沈澱が形成し、そしてこの沈澱を濾別しそしてヘキサンで洗浄した。黄色の濾液を減圧下 50

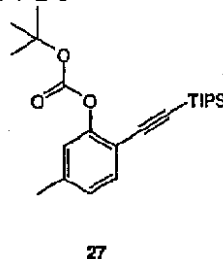
7.69 $\times 10^{-2}$ モル)を、無水テトラヒドロフラン(150 ml)中の2-ブロモ-5-メチルフェノール25(11.5 g、 6.15×10^{-2} モル)、炭酸カリウム(12.75 g、 9.23×10^{-2} モル)、ジメチルアミノピリジン(触媒量)および18-クラウン-6(触媒量)の混合物にゆっくりと添加した。次いで、この反応系を、室温で2時間攪拌放置した。次いでこの混合物を、ブライン(200 ml)の添加によってクエンチした。生成物を、ジエチルエーテル(250 ml)で抽出し、有機層を分離し、そしてブライン(200 ml)で洗浄した。有機画分を、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、そして減圧下でエバポレートした。次いで、得られた黄色の油状物を、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン(4:1))によって精製し、そしてペンタンから再結晶して、26を白色の結晶性固体として得た(15.5 g、88%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3 , 25)
= 1.58 (s, 9H), 2.33 (s, 3H), 6.94 (dd, $J = 1.7, 8.1$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3 , 25)
= 20.90, 27.63, 84.07, 112.82, 124.06, 128.24, 132.85, 139.01, 148.03, 150.99。

【0073】

【化42】



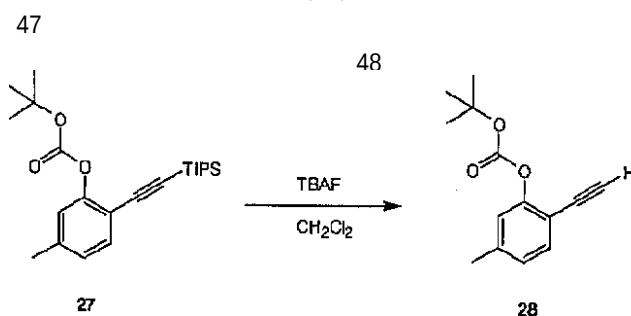
でエバポレートし、そして得られた油状物を、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン:ジクロロメタン(3:1))によって精製して、透明な油状物27を得た(6.1 g、82%)。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3 , 25)
= 1.14 (s, 21H), 1.55 (s, 9H), 2.36 (s, 3H), 6.99 (m, 2H), 7.40 (d, $J = 7.14$ Hz, 1H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3 , 25)
= 11.25, 18.69, 21.41, 27.66, 83.35, 95.08, 101.40, 114.51, 122.82, 126.61, 133.46, 140.07, 151.51, 151.59。

【0074】

【化43】



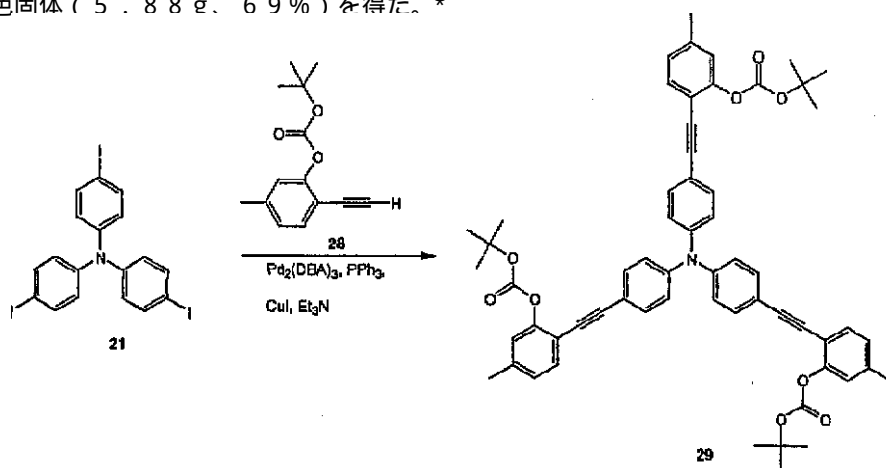
フェニルアセチレン化合物27(14.2g、 3.65×10^{-2} モル)を、ジクロロメタン(270ml)中に溶解させ、そしてフッ化テトラブチルアンモニウム(THF中1M、37ml、 3.7×10^{-1} モル)を加えた。反応物を室温で30分間攪拌し、次いで、ブラインおよび塩化カルシウム(100ml)の添加によってクエンチした。生成物をジクロロメタン(400ml)で抽出し、有機画分を硫酸マグネシウムで乾燥させ、そして溶媒をエバポレートした。得られた固体をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン：ジクロロメタン(2：1))で精製し、蒸留(沸点75、0.001bar)およびペンタンからの再結晶に

^1H NMR(300MHz, CDCl_3 , 25) = 1.57(s, 9H), 2.37(s, 3H), 3.23(s, 1H), 6.99(s, 1H), 7.02(d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.42(d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H)。

^{13}C NMR(75MHz, CDCl_3 , 25) = 21.42, 27.65, 78.45, 81.57, 93.79, 113.25, 122.60, 126.74, 133.27, 140.88, 151.31, 152.12。

【0075】

【化44】



トリス(4-ヨードフェニル)アミン(21)(0.84g、 1.34×10^{-3} モル)、フェニルアセチレン化合物28(1.25g、 5.36×10^{-3} モル)およびトリフェニルホスフィン(281mg、 1.07×10^{-3} モル)の混合物を減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。これに、ヨウ化銅(26mg、 1.34×10^{-5} モル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(123mg、 1.34×10^{-5} モル)およびトリエチルアミン(50ml)の脱気した(凍結溶解)混合物を加えた。次いで、得られた混合物を窒素下におき、そして65で一晩加熱した。次いでこの混合物をジクロロメタンで溶出する SiO_2 の短いプラグを通して濾過し、その後、フラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、クロロメタン：ヘキサン：トリエチルアミン(2：1：0.01))によって精製した。次いで、得られた固体をシクロヘキサンから再結晶化し

て29の黄色固体(980mg、78%)を得た。

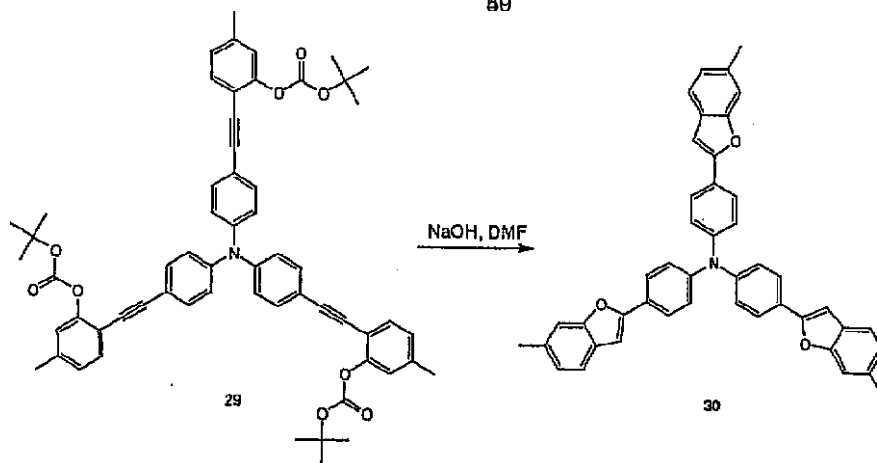
^1H NMR(300MHz, CDCl_3 , 27) = 1.54(s, 27H), 2.38(s, 3H), 7.01(m, 3H), 7.05(d, $J=9.3\text{Hz}$, 3H), 7.06(d, $J=8.7\text{Hz}$, 6H), 7.42(d, $J=8.6\text{Hz}$, 6H), 7.44(d, $J=7.7\text{Hz}$, 3H)。

^{13}C NMR(75MHz, CDCl_3 , 27) = 21.44, 27.71, 83.58, 84.12, 93.59, 114.55, 117.94, 122.64, 123.89, 126.86, 132.57, 132.77, 140.14, 146.67, 151.32, 151.51。

【0076】

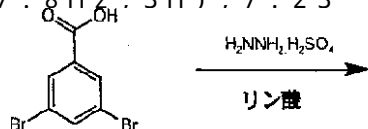
【化45】

89



N, N - ジメチルホルムアミド (50 ml) 中のフェニルアセチル化合物 29 (0.95 g、 1.01×10^{-3} モル) および水酸化ナトリウム (240 mg 、 6.06×10^{-3} モル) の懸濁液を脱気し、次いで、一晚加熱還流した。次いで、この混合物を冷却し、そしてメタノールでクエンチして不溶性の物質を遠心分離によって分離した。得られた黄色の固体をフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ジクロロメタン：ヘキサン：トリエチルアミン (3 : 1 : 0.001)) によって精製し、次いでシクロヘキサンおよびトルエンから再結晶化 10 して 30 の明るい黄色の固体 (400 mg 、62%) を得た。

^1H NMR (300 MHz , CDCl_3 , 25 °C) = 2.50 (s, 9H), 6.92 (s, 3H), 7.07 (dd, $J = 1.0, 7.8 \text{ Hz}$, 3H), 7.23*



* (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 6H), 7.33 (s, 3H), 7.45 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 3H), 7.77 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 6H)。

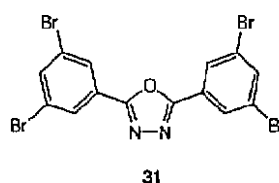
^{13}C NMR (75 MHz , CDCl_3 , 25 °C) = 21.76, 100.39, 111.34, 120.16, 124.30, 124.34, 125.62, 125.88, 126.83, 134.32, 146.95, 155.12, 155.23。

【0077】(実施例7)

(2,5-ビス-[3,5-ビス-(5-メチル-ベンゾフラン-2-イル)-フェニル]-[1,3,4]オキサジアゾールの調製)

【0078】

【化46】



ヒドラジンスルフェート (0.23 g 、 1.79×10^{-3} モル) を、3,5-ジブロモ安息香酸 (1 g 、 3.57×10^{-3} モル) およびポリリン酸 (5 g) の混合物に加え、そしてこの混合物を一晚 130 °C で加熱した。得られた混合物を冷却し、水酸化ナトリウム溶液 (50 ml) で中和し、15分間攪拌した。生成物をジクロロメタン (100 ml) で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ジクロロメタン：ヘキサン：(2 : 1)) によ 30 って精製して、31の白色固体 (0.7 g 、73%) を得た。

得た。

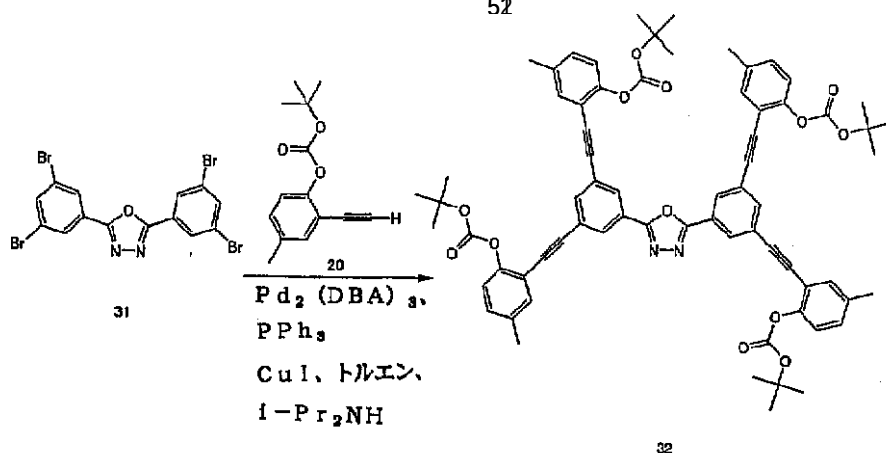
^1H NMR (300 MHz , CDCl_3 , 25 °C) = 8.24 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 4H), 7.89 (t, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 2H)。

^{13}C NMR (75 MHz , CDCl_3 , 25 °C) = 163.15, 137.92, 128.96, 126.84, 124.25。

【0079】

【化47】

52



オキサジアゾール31 (0.5 g , 9.29×10^{-4} モル)、フェニルアセチレン20 (1.29 g , 5.57×10^{-3} モル)、トリフェニルホスフィン (195 mg , 7.43×10^{-4} モル)、ヨウ化銅 (18 mg , 9.29×10^{-5} モル) およびトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (85 mg , 9.29×10^{-5} モル) の混合物を減圧で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。これに、トルエン (30 ml) およびジ-イソ-プロピルアミン (6 ml) の脱気した (凍結溶解) 混合物を加えた。次いで、得られた混合物を窒素 10 下におき、そして 80°C で一晩加熱した。次いで、得られた混合物を濾過し、そしてフラッシュクロマトグラフィー (SiO_2 、ジクロロメタン：ヘキサン：トリエチルアミン (3 : 2 : 0.01)) によって精製した。形成された粗製の固体をシクロヘキサン/トルエンから再結晶化して32の白色固体 (1.02 g , 96%) を得*

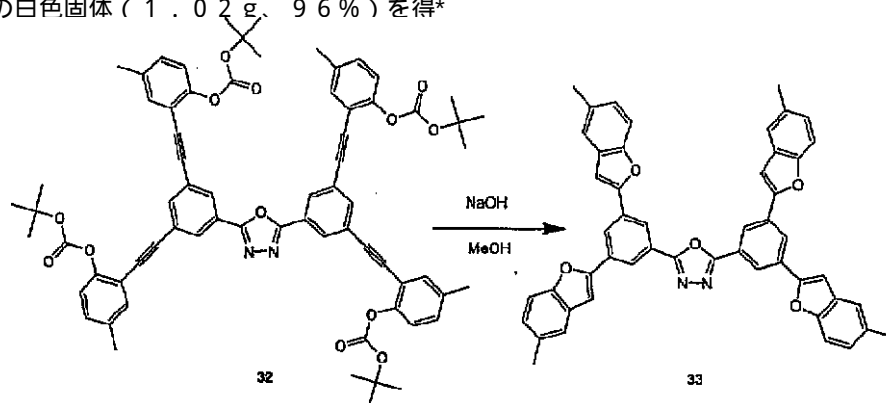
*た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz , CDCl_3) : 8.25 (d, $J = 1.6\text{ Hz}$, 4H), 7.86 (t, $J = 1.6\text{ Hz}$, 2H), 7.42 (d, $J = 2.0\text{ Hz}$, 4H), 7.22 (dd, $J = 2.1, 8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.11 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 4H), 2.38 (s, 12H), 1.57 (s, 36H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz , CDCl_3) : 164 , 10 , 151.98 , 150.15 , 137.88 , 136.27 , 133.83 , 131.36 , 129.57 , 125.26 , 124.87 , 122.33 , 116.75 , 92.02 , 87.00 , 84.30 , 28.11 , 21.12 。

【0080】

【化48】



フェニルアセチレン32 (0.3 g , 2.62×10^{-4} モル) を乾燥オープンに配置し、そして 160°C で2時間 0.1 mbar で加熱した。冷却後、メタノール 30 (30 ml) および水酸化ナトリウム (84 mg , 2.1×10^{-3}) を加えた。次いで、得られた混合物を脱気し、そして一晩加熱還流した。次いで、得られた混合物を冷却し、不溶性の物質を遠心分離によって除いて、メタノールで洗浄した。これによって化合物33の黄褐色の固体 (120 mg , 62%) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz , CDCl_3) : 8.58

(d, $J = 1.6\text{ Hz}$, 4H), 8.50 (t, $J = 1.6\text{ Hz}$, 2H), 7.52 (d, $J = 8.4$, 4H), 7.45 (s, 4H), 7.26 (s, 4H), 7.19 (dd, $J = 1.4, 8.5\text{ Hz}$, 4H), 2.50 (s, 12H)。

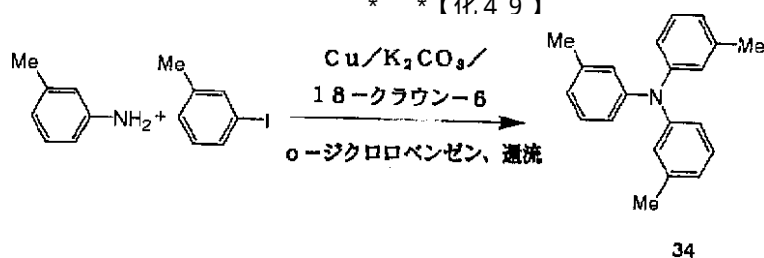
$\text{MS (MALDI-TOF)} \text{ M/Z } 743.32 (\text{M H}^+ \text{ 計算値 } m/z 743.25)$ 。

【0081】 (実施例8)

(トリス[3-メチル-4(5-メチル-ベンゾフラン-2-イル)フェニル]アミンの調製)

【0082】

* * 【化49】



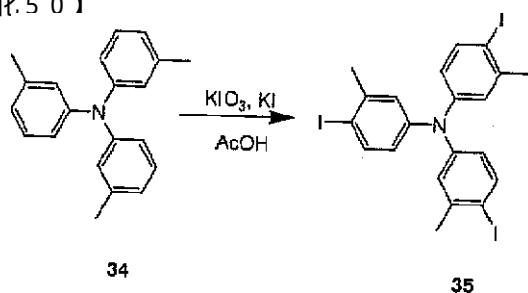
m-トルイジン(0.5 g、 4.66×10^{-3} モル)、3-ヨードトルエン(2.55 g、 1.17×10^{-2} モル)、粉末無水炭酸カリウム(5.18 g、 3.73×10^{-2} モル)、電解銅粉末(1.19 g、 1.88×10^{-2} モル)および18-クラウン-6(0.25 g、 9.4×10^{-4} モル)を窒素下で一晩、o-ジクロロベンゼン(9 ml)中で還流した。溶液をジクロロメタン(30 ml)および銅粉末で希釈し、そして無機塩を濾過によって除去した。次いで、ジクロロメタンを減圧下で蒸留によって除去した。ジクロロベンゼンを減圧下で蒸留によって除去した。生成物をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、シクロヘキサン、ジクロロメタン：ヘキサン 1：5へと増加する極性)によって精製し、化合物34の白色ロウ状固体(0.54 g、40%)を得た。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 7.12 (t, $J=8, 3\text{H}$), 6.9-6.8 (m, 9H), 2.25 (s, 9H)。

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 147.97, 138.92, 128.88, 124.80, 123.34, 121.38, 21.41。

【0083】

【化50】



*ヨウ化カリウム(0.87 g、 5.22×10^{-3} モル)を、酢酸(9 ml)中のトリス(3-メチルフェニル)-アミン34(0.5 g、 1.74×10^{-3} モル)およびヨウ素酸カリウム(5.22×10^{-3} モル、1.12 g)の混合物に滴下し、そしてこの混合物を80℃で一晩加熱した。この混合物をチオ硫酸ナトリウム溶液(2重量%、100 ml)でクエンチし、水酸化ナトリウム(2 M)で中和し、そしてジクロロメタン(200 ml)で抽出した。生成物をカラムクロマトグラフィー(SiO_2 、ヘキサン)によって精製し、そしてジクロロメタン/メタノールからの再結晶化によって化合物35の白色固体(0.34 g、30%)を得た。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) 7.63 (d, $J=8, 3\text{H}$), 6.91 (d, $J=3, 3\text{H}$), 6.58 (dd, $J=8, J=3, 3\text{H}$), 2.32 (s, 9H)。

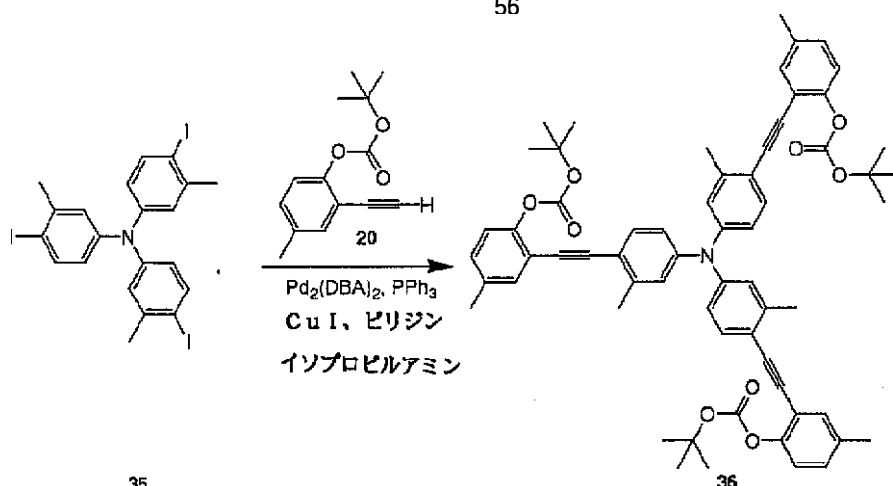
^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) 147.30, 142.50, 139.55, 125.414, 123.40, 93.32, 28.07。

【0084】

【化51】

30

*



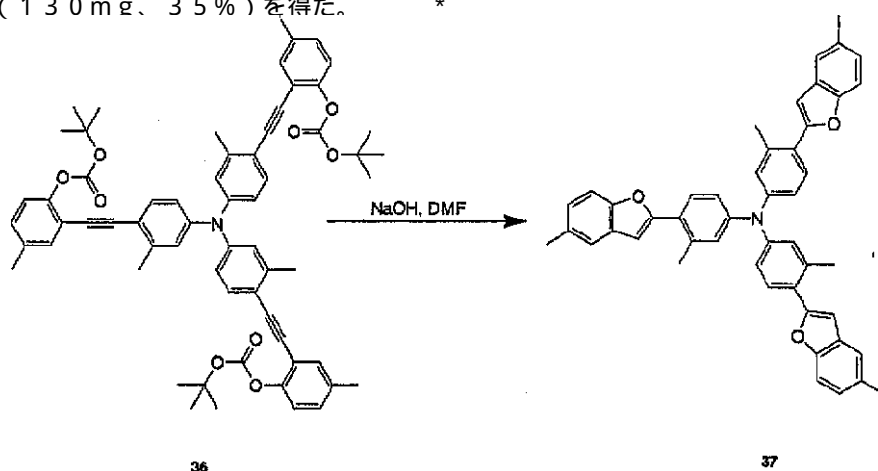
トリス(4-ヨード-3-メチルフェニル)-アミン 35 (250 mg、 3.76×10^{-4} モル)、フェニルアセチレン 20 (350 mg、 1.50×10^{-3} モル) およびトリフェニルホスフィン (79 mg、 3.00×10^{-4} モル) の混合物を減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。ヨウ化銅 (7.2 mg、 3.76×10^{-5} モル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)-ジパラジウム (35 mg、 3.76×10^{-5} モル) およびジイソプロピルアミン (14 ml) の脱気混合物を加え、そして得られた混合物を窒素下において 6 10 0 で一晩加熱した。この混合物をシクロヘキサンで希釈し、次いで濾過した。溶媒を除去した後に、生成物をフラッシュクロマトグラフィー (SiO₂、ジクロロメタン:シクロヘキサン 1:4) によって精製した。生成物をシクロヘキサンから再結晶化して化合物 36 の淡黄色の結晶固体 (130 mg、35%) を得た。 *

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 7.39 (d, J = 8, 3H), 7.37 (d, J = 2, 3H), 7.14 (dd, J = 2, J = 8, 3H), 7.08 (d, J = 8, 3H), 6.94 (d, J = 2, 3H), 6.89 (dd, J = 2, J = 8, 3H), 2.45 (s, 9H), 2.35 (s, 9H), 1.54 (s, 27H)。

¹³C NMR (75 Hz, CDCl₃) 149.20, 146.97, 141.71, 135.62, 133.07, 132.93, 129.84, 124.97, 121.80, 121.48, 117.65, 117.34, 93.04, 87.89, 83.42, 27.68, 20.91, 20.70。

【0085】

【化52】



N, N - ジメチルホルムアミド (5 ml) 中の化合物 36 (0.1 g、 1.02×10^{-4} モル) および水酸化ナトリウム (26 mg、 6.13×10^{-4} モル) の溶液を脱気し、そして一晩加熱還流した。次いで、N, N - ジメチルホルムアミドを減圧下で除去し、そしてメタノール (50 ml) を固体に加えて水酸化ナトリウムを除去した。溶液を静置させ、そして形成される沈殿物を遠心分離によって除き、乾燥後、黄色固体 37 が残った

(30 mg、40%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 7.77 (d, J = 8, 3H), 7.40 - 7.38 (m, 6H), 7.10 - 7.07 (m, 9H), 6.79 (s, 3H), 2.51 (s, 9H), 2.46 (s, 9H)。

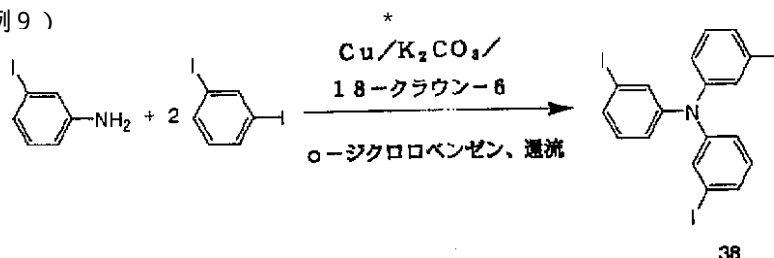
¹³C NMR (75 Hz, CDCl₃) 155.56, 152.70, 146.99, 137.09, 13

57

58

2.17, 129.44, 129.07, 126.5
9, 125.28, 124.99, 121.93, 12
0.57, 110.45, 104.16, 22.10,
21.35.

【0086】(実施例9)



3-ヨードアニリン(2.5g、 1.14×10^{-2} モル)、1,3-ジヨードベンゼン(15.04g、 4.56×10^{-2} モル)、無水炭酸カリウム(12.68g、 9.17×10^{-2} モル)、電解銅粉末(2.90g、 4.60×10^{-2} モル)および18-クラウン-6(0.61g、 2.30×10^{-3} モル)をo-ジクロロベンゼン(22ml)中、窒素下で一晩還流した。ジクロロメタン(50ml)で希釈後、銅および無機塩を濾別し、そして溶媒を減圧下で除去した。生成物をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、シクロヘキサン)によって精製した。ここで、メインのバンドを単離した。揮発性の成分を除去するために加熱(225、*

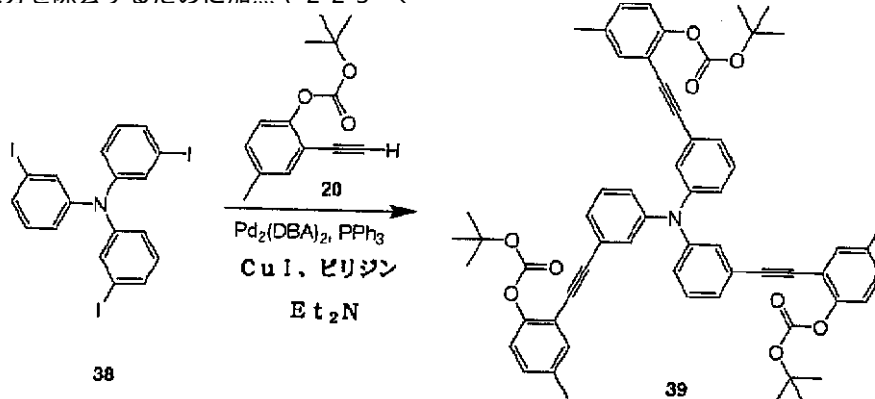
1×10^{-5} mbar)によってこれをさらに精製し、38の灰色がかった白色の口状の固体(360mg、5.1%)を得た。

^1H NMR(300MHz, CDCl_3) 7.42-7.37(m, 6H), 7.01-6.99(m, 6H)。

^{13}C NMR(75Hz, CDCl_3) 148.0, 132.91, 132.72, 130.94, 123.53, 94.70。

【0088】

【化54】



トリス(3-ヨードフェニル)アミン(360mg、 5.62×10^{-4} モル)、フェニルアセチレン20(520mg、 5.62×10^{-3} モル)およびトリフェニルホスフィン(117mg、 4.48×10^{-4} モル)の混合物を減圧下で乾燥し、そして窒素でフラッシュした。ヨウ化銅(11mg、 5.62×10^{-5} モル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(35mg、 3.76×10^{-5} モル)およびジイソプロピルアミン(21ml)の脱気混合物を加え、そして得られた混合物を窒素下におき、60℃で一晩加熱した。次いで、この混合物を濾過した。溶媒を除去した後、生成物をフラッシュクロマトグラフィー(SiO_2 、ジクロロメタン：シクロヘキサン：トリエチルアミン=2：1：0.01)によって精製して39の黄色

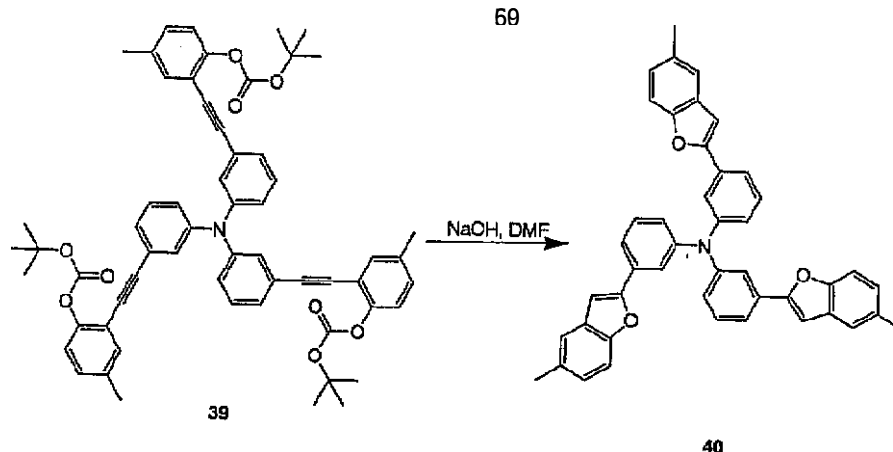
固体(250mg、48%収率)を得た。

^1H NMR(300MHz, CDCl_3) 7.35(d, $J=2, 3$ H), 7.26-7.19(m, 9H), 7.14(dd, $J=2, J=8, 3$ H), 7.08-7.03(m, 6H), 2.33(s, 9H), 1.46(s, 27H)。

^{13}C NMR(75Hz, CDCl_3) 151.5, 149.41, 147.36, 135.68, 133.41, 130.30, 129.54, 127.21, 126.77, 124.71, 124.48, 121.71, 116.97, 93.57, 84.63, 83.59, 27.62, 20.66。

【0089】

【化55】



N, N - ジメチルホルムアミド (11 ml) 中の化合物 39 (210 mg、 2.25×10^{-4} モル) および水酸化ナトリウム (54 mg、 1.35×10^{-3} モル) の懸濁液を脱気し、そして一晩加熱還流した。溶媒を減圧下で除去し、そしてメタノール (50 ml) を加えた。この混合物を 30 分間超音波浴中で超音波処理した。この溶液を静置させ、そして沈殿物を遠心分離によって除去して 40 の灰色がかった白色の固体 (120 mg、84%) を得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.68 (t, J = 2, 3 H), 7.58 (dt, J = 1, J = 8, 3 H), 7.38 (t, J = 8, 3 H), 7.35 (d, J = 8, 3 H), 7.32 (t, J = 1, 3 H), 7.15 (ddd, J = 1, J = 2, J = 8, 3 H), 7.06 (dd, J = 2, J = 8, 3 H), 6.89 (d, J = 1, 3 H), 2.42 (s, 9 H)。

^{13}C NMR (75 Hz, CDCl_3) 155.5, 153.31, 148.00, 132.31, 132.00, 129.93, 129.18, 125.6 *

* 2, 124.45, 120.70, 120.56, 119.75, 110.70, 101.56, 21.31。

【0090】図面に示すグラフのデータは、窒素雰囲気下で実施した測定の結果として得られた。

【0091】以下の表は、上記デバイスの性能の要約を示す。この材料のコアを変更することによって、発光の色と、デバイスの効率および寿命との両方を生じることが可能である。

【0092】上記デバイスにおいて、本発明によるベンゾフラン化合物を、層を形成するために使用した。しかし、本発明によるベンゾフラン化合物を、任意の適切な濃度でホストマトリックスに組み込むことは、本発明の範囲内であるが、好ましくは、低濃度 (代表的に、ホストマトリックスの 5 重量%未満) である。あるいは、本発明による 1 種以上の化合物をホスト材料として使用して、より良好な発光のためにこれらをより発光性の色素にドーピングすることは、本発明の範囲内である。

【0093】

【表 1】

ベンゾフラン	ターンオン 電圧 (V) L>0.1cd/m ²	最大効率 (lm/W)	最大輝度 (cd/m ²)	EL ピーク (nm)	CIE	寿命
ベンゼン 8	7	0.18 (7cd/m ²)	183 (4mA, 14V)	430	0.15, 0.09	<60 秒
メシチレン 17	14	0.07 (0.12cd/m ²)	54 (2mA, 19.4V)	340	N/A	<60 秒
テトラフェニル メタン 6	9	0.52 (141cd/m ²)	520 (4mA, 13.1V)	370	0.15, 0.06	<60 秒
トリフェニル アミン 23	3	2.3 (2cd/m ²)	1000 (4mA, 9V)	470	0.17, 0.2	>1.5 時間

少なくとも 1 つの芳香環を含むコア部分、およびコア部分に共有結合した少なくとも 3 つの置換または非置換のベンゾフラン基を含む、分枝鎖ベンゾフラン化合物を調製する方法が開示される。この方法は、以下の工程を包含する：(i) 中間体のエチニレン化合物を形成する工程であって、この中間体のエチニレン化合物におい

て、少なくとも 3 つのベンゼン環が各々、エチニレン結合を介してこのコア部分に結合しており、そして各ベンゼン環が、ブロックされたカルボニルオキシ基によって、(このエチニレン結合の位置に対して) オルト位で置換されている、工程、(ii) このカルボニルオキシ基を脱ブロックする工程、および (iii) この脱

ブロックされたカルボニルオキシ基と隣接するエチニレン結合との間の反応によって環化反応を行い、このベンゾフラン基のフラン環を形成する工程であって、これによって、この分枝鎖ベンゾフラン化合物を生成する、工程。

【0094】

【発明の効果】上記により、エレクトロルミネッセンス材料のコアを変更することによって、発光の色と、デバイスの効率および寿命との両方を生じることが可能なエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

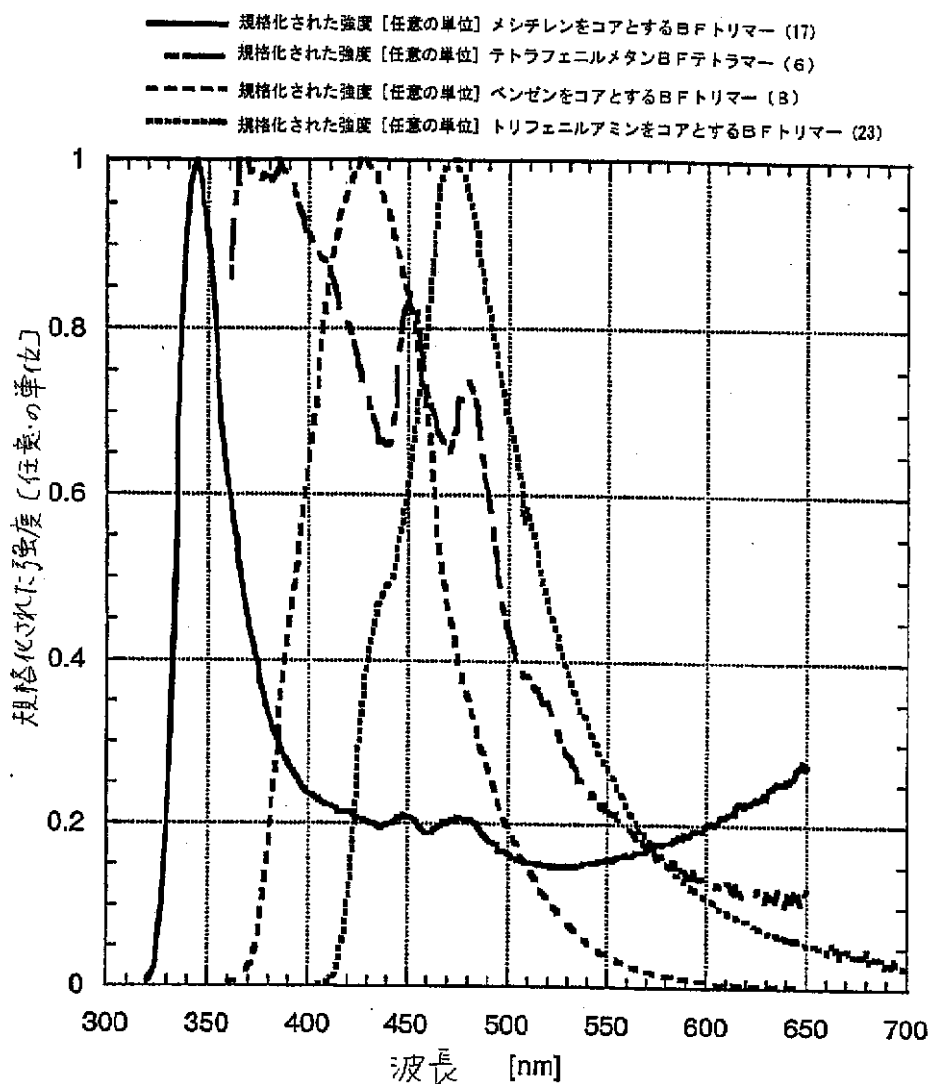
【図1】図1は、ITO電極、PEDOT:PSS(Baytron P)の50nmの層、ベンゾフラン化合物

物を含む60nmの層、60nmのOXD-7(1,3,4-オキサジアゾール-2,2'-(1,3-フェニレン)ビス[5-[4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル]]の電子移送層、LiFの1.7nmの絶縁層、およびアルミニウム電極を順に備えるエレクトロルミネッセンスデバイスにおける、4つのベンゾフラン化合物(すなわち、化合物6、8、17および23)のELスペクトルを示す。

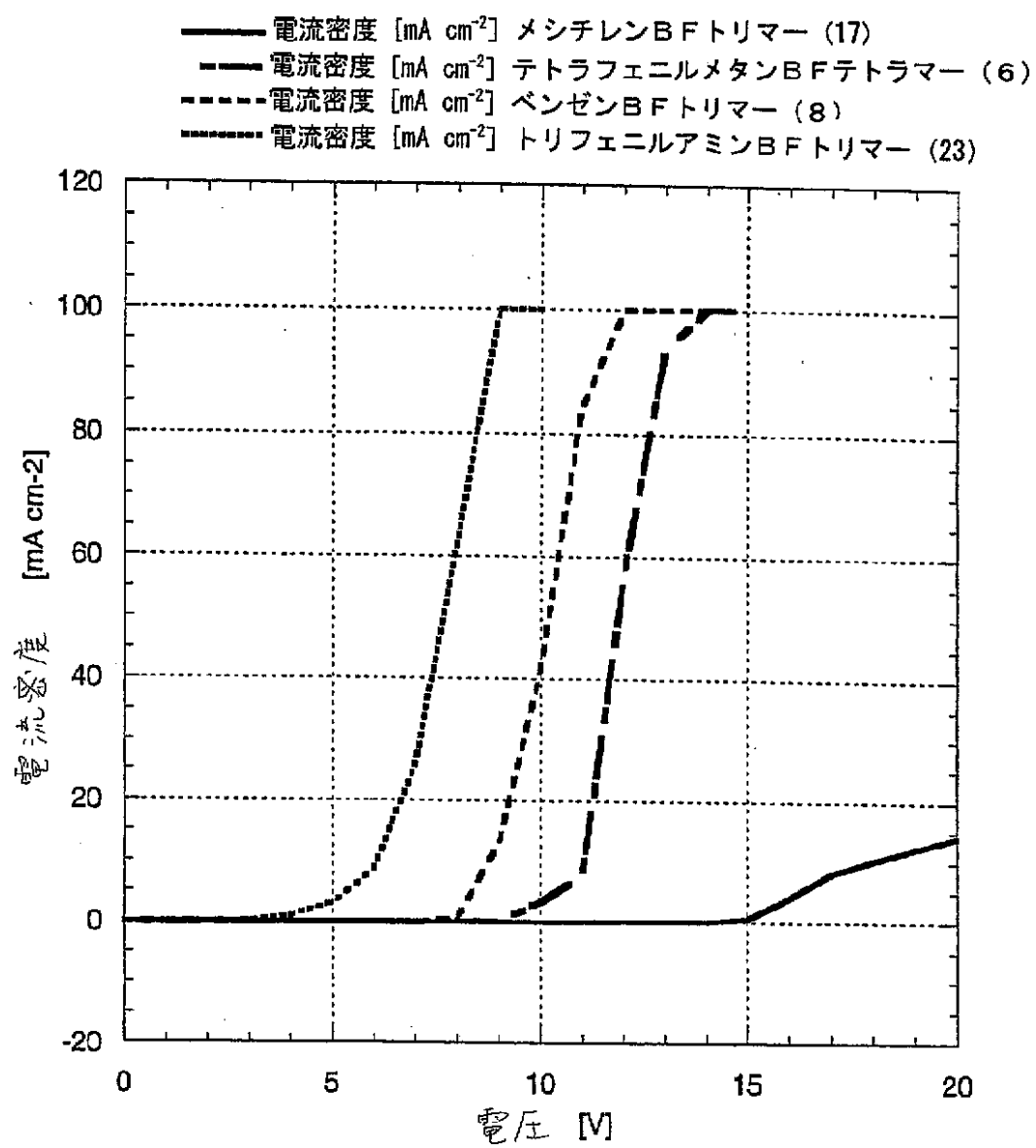
【図2】図2は、図1のデータを得るために使用されたデバイス構造のIV特性を示すグラフである。

【図3】図3は、図1のデータを得るために使用されたデバイス構造のVL特性を示すグラフである。

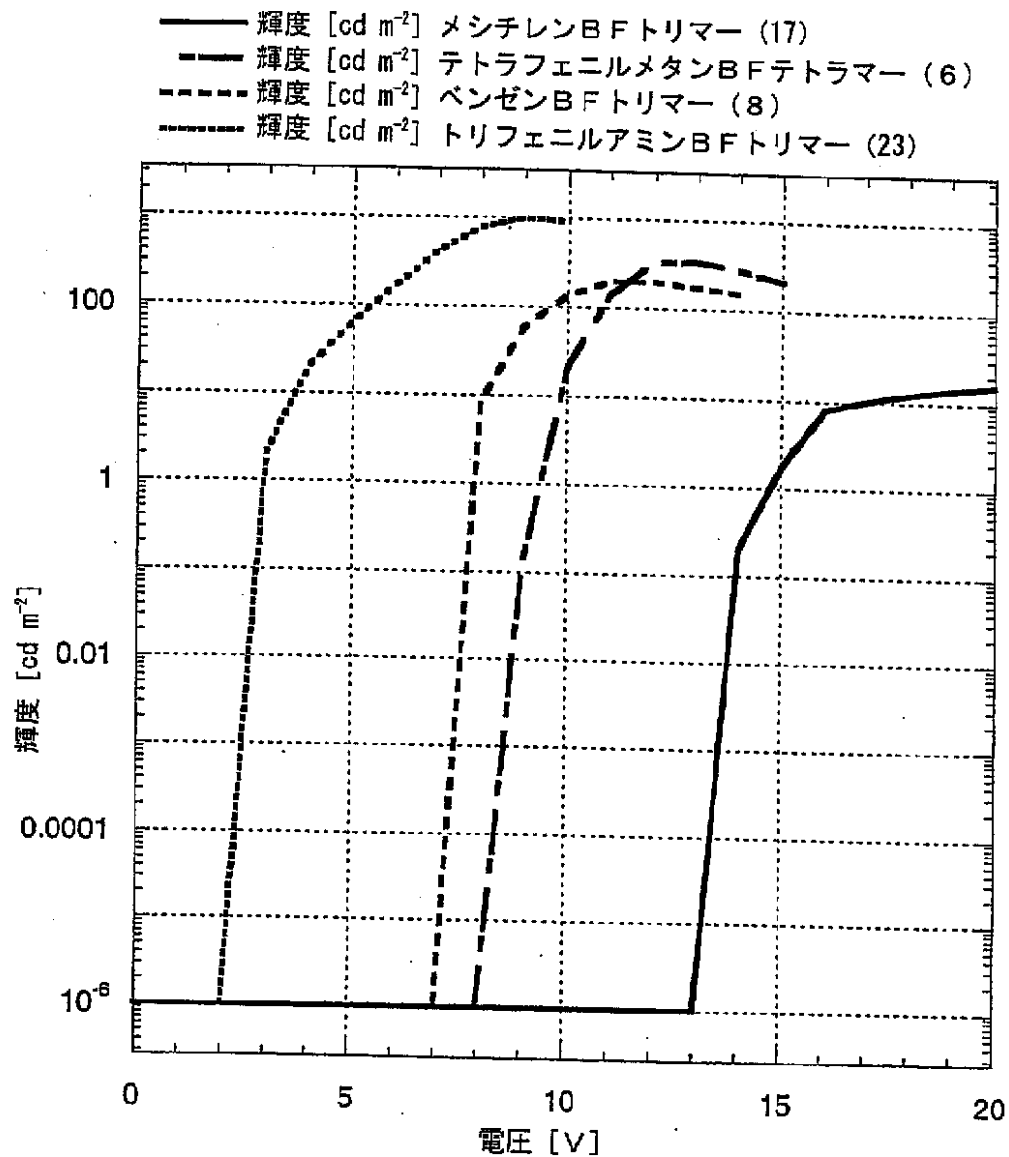
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 11/06	6 5 5	C 0 9 K 11/06	6 5 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D

(72) 発明者 サリー アンダーソン
イギリス国 オーエックス4 1 ティーデー
イー オックスフォード, パーカー ス
トリート 21

(72) 発明者 クリストファー ジェームズ ブース
イギリス国 アールジー4 6 アールダブ
リュウ パークシャイアー, リーディン
グ, カバーズハム パーク ビレッジ,
ハドレイ ライズ 7

(72)発明者	ジェラルディン ローラ ヴァレンティン バーシュア	F ターム(参考)	3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 4C037 PA06 PA09 4C063 AA05 BB06 CC76 DD58 EE10
	イギリス国 オーエックス4 1 ディーエ フ オックスフォード, プリンセス ス トリート, グランツ ミューズ 4		

专利名称(译)	苯并呋喃化合物		
公开(公告)号	JP2003176282A	公开(公告)日	2003-06-24
申请号	JP2002280037	申请日	2002-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普公司		
[标]发明人	ピーターニールテイラー サリーアンダーソン クリストファージェームズブース ジェラルディンローラヴァレンティンバーシュア		
发明人	ピーター ニール テイラー サリー アンダーソン クリストファー ジェームズ ブース ジェラルディン ローラ ヴァレンティン バーシュア		
IPC分类号	H01L51/50 C07D307/80 C07D307/81 C07D407/14 C07D409/14 C07D413/14 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0073 C07D307/80 C07D409/14 C09B11/04 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1003 C09K2211/ /1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/ /1051 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0037 H01L51/0068 H01L51/42 H01L51/50 H01L2251/ /308 Y02E10/549		
FI分类号	C07D307/80 C07D307/81 C07D413/14 C09K11/06.635 C09K11/06.640 C09K11/06.655 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 4C037/PA06 4C037/PA09 4C063/AA05 4C063/ /BB06 4C063/CC76 4C063/DD58 4C063/EE10 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78		
优先权	2001023413 2001-09-28 GB		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：通过改变电致发光材料的芯，提供一种发光颜色，高器件效率和长寿命的电致发光材料。一种制备中间体亚乙炔基化合物的方法，其包括包含至少一个芳环和与其共价键合的至少三个取代或未取代的苯并呋喃基团的核心部分，其中在该步骤中，至少三个苯环各自通过亚乙炔基键合至核心部分，并且每个苯环被在邻位封端的羰基氧基取代，该步骤为将羰基氧基解封的步骤，通过解封的基团与相邻的亚乙炔基键之间的反应进行环化反应以形成苯并呋喃基团的呋喃环，从而形成支链的苯并呋喃化合物。

