

(19)  
(12)(KR)  
(A)(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
C07F 1/08(11)  
(43)2002 - 0083457  
2002 11 02(21) 10 - 2002 - 0022698  
(22) 2002 04 25

(30) JP - P - 2001 - 00132016 2001 04 27 (JP)

(71) 가가 가가 4 5 - 33

(72) 가 2 - 12 - 5

가 19 - 10 - 1008  
가 가 1 - 9 - 1 - 402

(74)

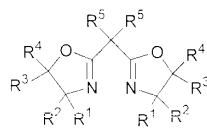
:

(54)

:

(a) 1 :

1

[ , R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> , , , ,  
;

$R^3$   $R^4$  , , , ,

$R^3$   $R^4$   $C_{3-5}$  ;

$R^5$   $C_{1-6}$  ,

$R^5$  가  $C_{3-6}$  .];

(b) 1가 2가 ;

(c) .

, , , ,

, ,

,

.

(chrysanthemum - monocarboxylic acid)

(pyrethroid)

(+) - 2,2 -

- 3 - (2 - - 1 -

)

. (+) - 2,2 -

-

.

rochiral) [2 - (4,5 - - 1,3 - )]

(Tetrahedron Lett., 32, 7373, 1991, etc.).

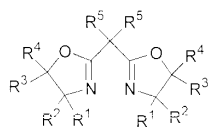
(p

, , , .

, , 가

•

(a) 1 :

$$[ \quad 1 ]$$

$$[\begin{matrix} & R^1 \\ & R^2 \end{matrix}, \quad , \quad , \quad , \quad ,$$
  

$$\vdots$$
$$\mathbb{R}^3 \quad \mathbb{R}^4 \quad , \quad , \quad , \quad ,$$
$$R^3 \quad R^4 \quad C_{3-5} \quad ; \quad ,$$

$R^5$   $C_{1-6}$  ,  $R^5$  가  $C_{3-6}$  .];

(b) 1가 2가 ;

(c) \_\_\_\_\_ ;

(a) 1 ,

(b) 1가 2가 ,

(c) ; ,

$$R^1 \quad R^{10} \quad , \quad .$$

- , n- , s- , i- , t- , n- , i- , t- , neo- , n- , s- , i- , n- , i- , n- .

$$R^5 \quad G_{-6} \quad , \quad i -$$

[illegible]

C<sub>3-6</sub> , , , .

$C_{1-8}$ , n-, s-, i-, t-, n-, i-, t-, neo-, n-, s-, i-, n-, n-.

1 - 2 - , C<sub>7-12</sub> , , 1 - 2 -

$$R^1 \quad R^4 \quad , \quad , \quad ( \quad , \quad )$$

$$( \quad , \quad ) \quad ( \quad , \quad ) \quad C_{1-8} \quad ) \quad C_{1-8} \quad )$$

$$( \quad , \quad ) \quad C_{7-12} \quad ) \quad .$$

2,2' - [ (4R) - 4 - - 2 - ],

$$2,2' - [ (4R) - 4 - \text{ } - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - t - ]_n$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - \text{ } - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R,5R) - 4 - - 5 - - 2 - ],$$

2,2' - [ (4R,5S) - 4 - - 5 - - 2 - ],

2,2' - [(4R,5S) - 4,5 - 2 - ],

$$2,2' - [ (4R) - 4 - \text{ } - 5,5 - \text{ } - 2 - ],$$
$$2,2' - [(4R) - 4 - \text{ } - 5,5 - \text{ } - 2 - \text{ } ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - 5,5 - n - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - 5,5 - i - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - 5,5 - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - \text{ } - 5,5 - \text{ } - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - 5,5 - (2 - ) - 2 - ],$$
$$2,2' - [ (4R) - 4 - \text{ } - 5,5 - \text{ } - (3 - \text{ } ) - 2 - \text{ } ],$$

2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (4 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (2 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (3 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (4 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [ { (4R) - 4 - - 2 - - 5,1' - } ],  
 2,2' - [ { (4R) - 4 - - 2 - - 5,1' - } ],  
 2,2' - [ { (4R) - 4 - - 2 - - 5,1' - } ],  
 2,2' - [ { (4R) - 4 - - 2 - - 5,1' - } ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - t - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R,5R) - 4 - - 5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R,5S) - 4,5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R,5S) - 4 - - 5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - n - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - i - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (2 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (3 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (4 - ) - 2 - ],  
 2,2' - [(4R) - 4 - - 5,5 - - (2 - ) - 2 - ]

(absolute configuration)

1가 2가 , 1가 2가 ( ) ,  
 1가 2가 .  
 1가 2가 , 2  
 15 ; ; ,  
 ; ; ; .

(Hammett value) "  $\rho$  " pK (R.A. Cox, K. Yates, Can. J. Chem., 61, 2225 (1983),  
 1983), .)

, - 10 - 50 "  $\rho$  " , 3 pK

, (Nafion, ) . , , , , ,

, , , , ,  
 , , , , ,  
 , - ( ) ,  
 - , -

. ( ) ,

,

,

,

,

a), (b) (c)  
 가 가 , 가

, , ( ) (

, :



2



[ , R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> R<sup>9</sup> , ; ;

;

, , ;

, ; ,

, ,

R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>6</sup> R<sup>9</sup> , C<sub>2-4</sub> ,

, R<sup>6</sup> R<sup>9</sup> , R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> ].

, 1,3- -2- .

, , C<sub>2-4</sub> .

, , C<sub>1-4</sub> ) ( , C<sub>1-8</sub> ,

, , .

R<sup>6</sup> R<sup>7</sup>, R<sup>6</sup> R<sup>9</sup> C<sub>2-4</sub> , .

, 2 , , 1- , , 2- -2- , 1,1,1- -  
4- -3- , 1,1,1- -4- -3- , 2- -2,5- -4- , 2- -2,5- -  
4- , 1- -2- -1- , 1- -2- -1- , 1- -2- -1- , 1-  
-3- -2- , 1- -3- -2- , 1- -3- -2- , 1,1- -3- -2-  
, 1,1- -3- -2- , - , - ,  
- .

, 2,5- -2,4- , 2- -5- -2,4- , 2- -5- -2,4-  
, 1,1,1- -2,5- -2,4- , 1,1- -4- -1,3- , 1,1-  
-4- -1,3- , 1,1- -4- -1,3- , 1- -1- -4- -1,3- ,  
1- -1- -4- -1,3- , 2- -5- -2,4- , 2-  
-5- -2,4- , 1- ( , ) -4- -1,3- , 1-  
-1- ( , ) -4- -1,3- (conjugated dien





가 ( )

.

/

가

4

2 -

2,2 -

2,2,3 -

2,2 - - 3 - (2,2,2 - )

2,2 - - 3 - (2,2,2 - )

2,2 - - 3 - (2 - - 2 - )

2,2 - - 3 - (2 - - 2 - )

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 -

2,2 - - 3 - (1,3 - - 2 - )

2,2 - - 3,3 -

2,2 - - 3,3 -

2,2 - - 3,3 -

4 , ,

2,2 - - 3 - (2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 2,2,2 - ) ,

2,2 - - 3 - (2,2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2,2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2,2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - ( , ) - 1 - ) ,

2,2 - - 3 - (2 - - 2 - ( , ) - 1 - ) .

4 , , n - , i - , i - , t - , , 4 - - 2,6 - - t - m - .

가 , R<sup>10</sup> .

가 , ,

가 , 가 .

[ ]

, , .

:

$$(\%) = B \times 100/A$$

$$: (+) - \text{e.e. \%} = (C - D) \times 100 / (C + D)$$

$$(-) - \text{e.e. \%} = (E - F) \times 100 / (E + F)$$

[ ,

A = ( );

B = ( );

C = (+) - ;

D = (-) - ;

E = (+) - ;

F = (-) - ].

1A

50Mℓ (Schlenk) , 9.8mg(0.022mmol) 2,2' -  
 { (4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - }, 4mg(0.02mmol)  
 5Mℓ 가 , 0.5 , 3.0mg(0.02mmol)  
 가 , 1 , .

1B

11g(100mmol) 2,5 - - 2,4 - 1A 가 ,  
 10Mℓ( 10mmol ) , 2 가 ,  
 20 , 20 30  
 (chrysanthemate) / GC , LC  
 . 88.4%( ), / = 74/26,  
 84% e.e.( ) 24% e.e.( ) .

1C

1B t - , 1B  
 . 1 - , GC .  
 t - 81.5%( t - ), / = 83/17,  
 94% e.e.( ) 60% e.e.( ) .

2A

1A 가 6.0mg(0.04mmol) , 1A  
 .

2B

2A 1B , 1B .  
 89.2%( ), / = 74/26, 85  
 % e.e.( ) 25% e.e.( ) .

3A

1A

2.8mg (0.02mmol)

-

1A

.

3B

3A

1B

,

1B

.

90.3%(

),

/

= 74/26,

85

% e.e.( ) 33% e.e.( ) .

4A

1A

4mg (0.04mmol)

1A

.

4B

4A

1B

,

1B

.

87.9%(

),

/

= 72/28,

82

% e.e.( ) 29% e.e.( ) .

5A

1A

2mg (0.02mmol)

2.8mg (0.02mmol)

-

1A

.

5B

5A

1B

,

1B

.

88.9%(

),

/

= 74/26,

84

% e.e.( ) 33% e.e.( ) .

6A

1A

2mg (0.02mmol)

4.3mg (0.02mmol)

1A

.

6B

6A

1B

,

1B

.

90.7%(

),

/

= 74/26,

85

% e.e.( ) 38% e.e.( ) .

7A

1A

4mg (0.04mmol)  
1A

8.6mg (0.04mmol)

7B

7A

1B

,

1B

.

93.2%( ), / = 75/25, 86  
% e.e.( ) 40% e.e.( ) .

8A

1A

2.0mg (0.02mmol)

(cuprous chloride)

1A

.

8B

8A

1B

,

1B

.

88.3%( ), / = 74/26, 84  
% e.e.( ) 25% e.e.( ) .

9A

2,2' - { (4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - } 10.1mg (0.022mmol) 2,  
2' - { (4R,5S) - 4,5 - - 2 - } 1A

9B

9A

1B

,

1B

.

84.1%( ), / = 73/27, 70  
% e.e.( ) 35% e.e.( ) .

10A

53mg (0.1mmol) - ( )

9A

.

10B

10A

가

,

1B

.

95.9%( ), / = 69/31, 54  
% e.e.( ) 35% e.e.( ) .

11A

1A 2,2' - { (4R) - 4 - - 5,5 - - 2 - } 6.5mg (0.022mmol) 2,2' -  
 { (4R) - 4 - t - - 2 - } 1A

11B

11A 1.25Mℓ (0.005mmol Cu ), 5Mℓ , 3.4g (60mmol)  
 , 100 - Mℓ 가 ,  
 20Mℓ (20mmol ) , 2 , 40  
 40 30  
 GC , 1 - LC  
 98% ( ) , 96% e.e.  
 (+)

12A

11A 2.8mg (0.02mmol)  
 , 1A

12B

12A 11B , 11B  
 98% ( ) ,  
 96% e.e. (+)

13A

50Mℓ , 4mg (0.02mmol)  
 5Mℓ 가 , 3.0mg (0.02mmol) 가 ,  
 0.5 , 6.5mg (0.022mmol) 2,2' - { (4S) - 4 - t - - 2 - }  
 가 , 1 ,

13B

13A 11B , 11B  
 98% ( ) ,  
 96% e.e. (-)

14A

50Mℓ , 6.5mg (0.022mmol) 2,2' -  
 { (4S) - 4 - t - - 2 - } 5Mℓ 가 , 3.0mg (0.02mmol)  
 가 , 0.5 , 4mg (0.02mmol)  
 가 , 1 ,

14B

14A

11B

11B

98%(

)

96% e.e.( - )

가

(57)

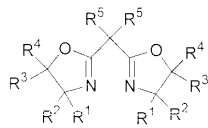
1.

□

(a) 1

•

[ 1 ]


$$[\begin{matrix} & R^1 \\ & R^2 \end{matrix}, \dots]$$
$$\mathbb{R}^3 \quad \mathbb{R}^4 \quad , \quad , \quad , \quad ,$$
$$R^3 \quad R^4 \quad C_{3-5} \quad ;$$
$$R^5 \quad C_{1-6} \quad ,$$
$$R^5 \text{ 가 } C_{3-6} \text{ .];}$$

(b) 1가      2가      ; ,

(c) \_\_\_\_\_.

2.

1 , 1가 2가 C<sub>2-15</sub> , , ,

3.



1                  2                  ,                  ,                  ,                  ,                  ,                  ,

(Nafion;                  )                  .

4.

5.

6.

1, 1 1가 2가 0.9 2  
1가 2가 0.3 5

7.

8.

(a) 1 1 ;

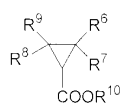
(b) 1가      2가      ;

(c)

9.

10.

[ 4]



[ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$   $R^9$

; ;

;

, ,

;

,

;

,

,

$R^6$   $R^7$   $R^6$   $R^9$  ,  $C_{2-4}$  ,

,  $R^6$   $R^9$  ,  $R^7$   $R^9$  ,

$R^{10}$  ,

$C_{1-8}$  ;

;

,

;

,

.]