

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月24日(24.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/219367 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 9/50 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/015030

(22) 国際出願日: 2024年4月15日(15.04.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-069980 2023年4月21日(21.04.2023) JP
特願 2023-190402 2023年11月7日(07.11.2023) JP

(71) 出願人: 日本化学工業株式会社 (NIPPON
CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP];
〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1
1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐野 夏博(SANO Natsuhiko); 〒1368515
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo
(JP). 田村 健(TAMURA Ken); 〒1368515 東京
都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
古井 恵里(FURUI Eri); 〒1368515 東京都江東
区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ARYLDIADAMANTYLPHOSPHINE DERIVATIVES AND METHOD
FOR PRODUCING ARYLDIADAMANTYLPHOSPHONIUM SALT DERIVATIVES

(54) 発明の名称: アリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法及びアリール
ジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a high yield, industrially advantageous method for producing, without the use of a palladium
catalyst, an aryldiadamantylphosphine derivative in which a diadamantylphosphine group (-P(Ad)₂) is introduced into a
compound having an aryl skeleton. This method for producing aryldiadamantylphosphine derivatives has: a first step for
obtaining a lithiated substance by reacting a bromo compound with an alkyl lithium; and a second step for then reacting
the obtained lithiated substance with a diadamantylchlorophosphine.

(57) 要約: アリール骨格を有する化合物にジアダマンチルホスフィン基 (-P (A d)₂) を導入
したアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を、パラジウム触媒を用いることなく、工業的に
有利な方法で、高収率で製造する方法を提供すること。アリールジアダマンチルホスフィン誘導
体の製造方法であって、プロモ化合物と、アルキルリチウムとを反応させてリチオ化物を得る第
1 工程、次いで、得られたリチオ化物とジアダマンチルクロロホスフィンとを反応させる第 2 工
程と、を有するアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法である。



WO 2024/219367 A1

明 細 書

発明の名称：

アリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法及びアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法及びアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法に関するものである。

背景技術

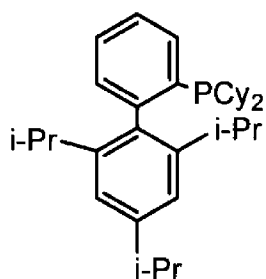
[0002] マサチューセッツ工科大学 Buchwald 教授らのグループは電子豊富でかさ高い一連のホスフィン類を提案した（例えば、特許文献 1～3 等）。これらは、Buchwald ホスフィン配位子と呼ばれ、種々の C-C、C-N、C-O 結合を生成する機能が注目されている。Buchwald ホスフィン配位子として、t-Bu Brett Phos、Rock Phos、Brett Phos、X Phos 等のビアリールホスフィンが知られており、例えば、X Phos は、下記化学式（A）で示される構造の配位子である。

[0003] また、下記化学式（B）で示される Am Phos はハロゲン化アリールの鈴木-宮浦クロスカップリング反応等に用いる触媒の配位子として広く知られている。

[0004] これらの配位子は、何れもアリール骨格を有し、アリール骨格に結合したリン原子上に嵩高い 2 つの基を有するホスフィン誘導体である。

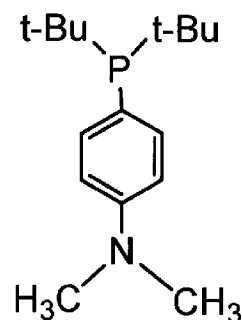
[0005]

[化1]



(A)

XPhos



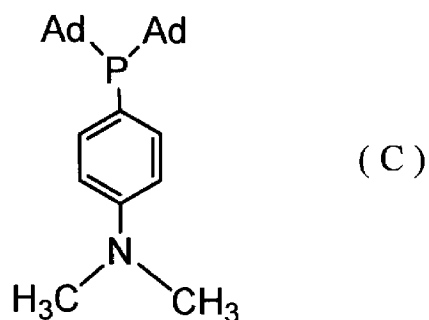
(B)

AmPhos

[0006] アダマンチル基は嵩高い基として知られ、また、*t*-ブチル基とアダマンチル基とを比較した場合、アダマンチル基の電子供与性がより大きく、これをリン原子上に導入することで触媒活性も高くなることが期待されている。

[0007] 非特許文献1には、アリール骨格を有し、リン原子上に嵩高い基として2個のアダマンチル基を有する下記化学式(C)で表される化合物を配位子とするパラジウム錯体が、クロスカップリング反応やBuchwald-Hartwig反応で優れた触媒活性を示すことが報告されている。

[0008] [化2]

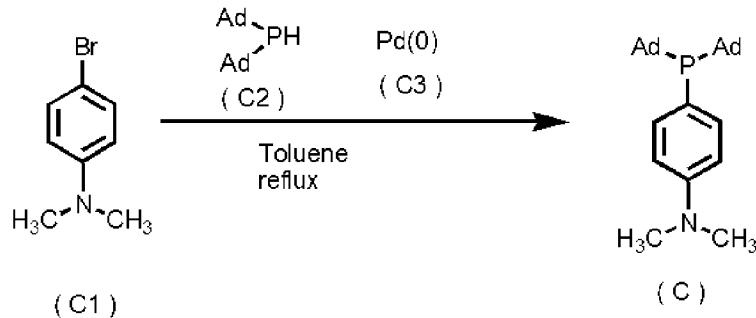


(C)

[0009] アリール骨格にジアダマンチルホスフィノ基(−P(Ad)₂)を導入する方法として、非特許文献1には、下記反応スキーム1に従って、ブロモ化合物(C1)とジ-1-アダマンチルホスフィン(C2)とをパラジウム触媒(C3)の存在下に反応させる方法が提案されている。

[0010]

[化3]

Reaction Scheme (1)

[0011] しかしながら、非特許文献1の方法は、パラジウム触媒を用いるため、反応後にパラジウム触媒を除去することが困難であり、パラジウム金属のコンタミやその後の反応でパラジウムの混入を嫌う分野では、この反応を利用することは難しい。また、パラジウム触媒は高価であり、工業的に有利な方法ではない。

先行技術文献**特許文献**

[0012] 特許文献1：国際公開第2000/028875号パンフレット

特許文献2：国際公開第2002/085838号パンフレット

特許文献3：国際公開第2004/052939号パンフレット

非特許文献

[0013] 非特許文献1：European Journal of Organic Chemistry, 2020, 1122-1128

発明の概要**発明が解決しようとする課題**

[0014] すなわち、本発明の目的は、アリール骨格を有する化合物にジアダマンチルホスフィノ基（-P(Ad)₂）を導入したアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を、パラジウム触媒を用いることなく、工業的に有利な方法で、高収率で製造することができる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

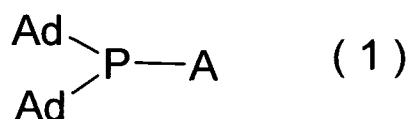
[0015] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、アリール骨格を有する化合物にジアダマンチルホスフィノ基（ $-\text{P}(\text{Ad})_2$ ）を導入する方法において、アリール骨格を有するブロモ化合物をアルキルリチウムでリチオ化し、得られるリチオ化物と、ジアダマンチルクロロホスフィンとを反応させることにより、パラジウム触媒を用いることなく、目的とするアリールジアダマンチルホスフィン誘導体が高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明が提供しようとする第1の発明は、下記一般式（1）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法であって、

下記一般式（2）で表されるブロモ化合物と、アルキルリチウムとを反応させてリチオ化物を得る第1工程、

次いで、得られたリチオ化物と下記一般式（3）で表されるジアダマンチルクロロホスフィンとを反応させる第2工程、を有するアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法である。

[0017] [化4]



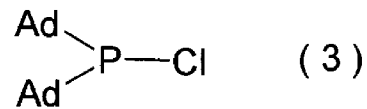
（式中、Adは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。Aは、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。）

[0018] [化5]



(式中、Aは前記一般式(1)と同義。)

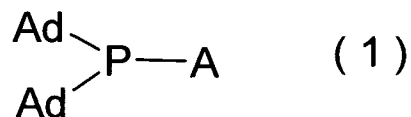
[0019] [化6]



(式中、Adは前記一般式(1)と同義。)

[0020] また、本発明が提供しようする第2の発明は、下記一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体と、下記一般式(5)で表されるホウ酸化合物とを反応させる第3工程を有する下記一般式(6)で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法である。

[0021] [化7]



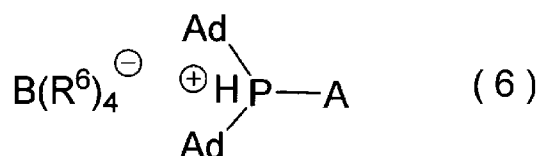
(式中、Adは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。Aは、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。)

[0022] [化8]



(式中、R⁶は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。)

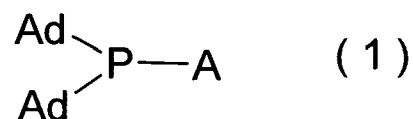
[0023] [化9]



(式中、A d 及び A は前記一般式 (1) と同義。R⁶ は前記一般式 (5) と同義。)

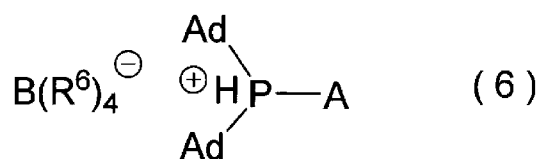
[0024] また、本発明が提供しようとする第3の発明は、下記一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法であって、下記一般式 (6) で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を塩基により中和処理する第4工程を有するアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法である。

[0025] [化10]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。A は、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。)

[0026] [化11]

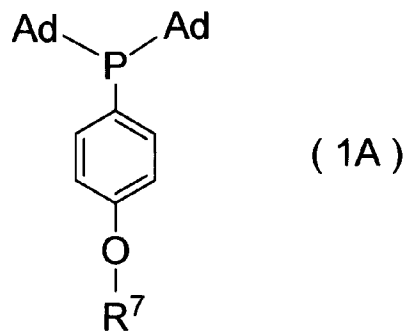


(式中、A d 及び A は前記一般式 (1) と同義。R⁶ は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。)

[0027] また、本発明が提供しようとする第4の発明は、下記一般式 (1 A) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体である。

[0028]

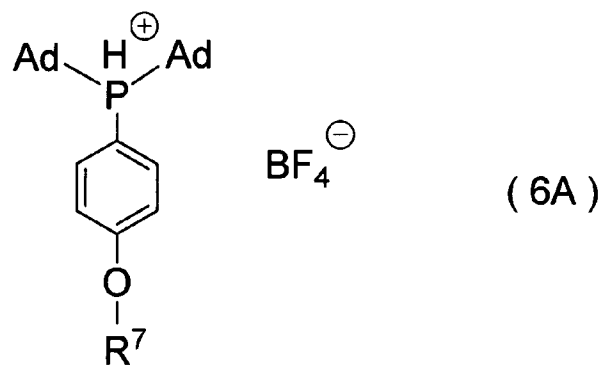
[化12]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷ は、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

[0029] また、本発明が提供しようとする第 5 の発明は、下記一般式 (6 A) で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体である。

[0030] [化13]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷ は、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

発明の効果

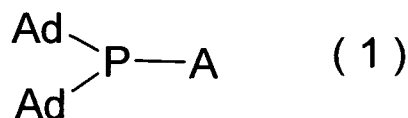
[0031] 本発明によれば、カップリング反応の触媒の配位子等として有用な、アリール骨格を有する化合物にジアダマンチルホスフィノ基（ $-P(Ad)_2$ ）を導入したアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を、パラジウム触媒を用いることなく、工業的に有利な方法で、高収率で製造することができる。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明を好ましい実施形態に基づいて説明する。

[0033] 本発明は、下記一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法である。

[0034] [化14]



（式中、Adは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数１～４のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。Aは、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。）

[0035] 一般式（１）の式中のAdは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示す。前記置換基を有するアダマンチル基における置換基は、炭素数１～４のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基を示す。

[0036] 前記炭素数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等の炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。また、炭素数１～４のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基等の炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基が挙げられる。

[0037] 一般式（１）の式中のAは、アリール基及びヘテロアリールから選ばれる基を示す。

- [0038] 前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレン基、ペリレン基及びトリフェニレン基等が挙げられる。
- [0039] 前記ヘテロアリール基としては、例えば、チオフェニル基、チエニレニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、フェニレンジベンゾチエニレニル基及びジベンゾチエニレニルフェニル基等の含硫黄ヘテロアリール基；フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、フェニルジベンゾフラニル基及びジベンゾフラニルフェニル基等の含酸素ヘテロアリール基；ピリジル基、ピリジレニル基、ピリミジニル基、ピラジル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基、9-フェニルカルバゾリル基、アクリジニル基、キナゾリル基、キノキサリル基、1, 6-ナフチリジニル基、1, 8-ナフチリジニル基及びポルフィリン基等の含窒素ヘテロアリール基；ベンゾチアゾリル基等の2種以上のヘテロ原子（例えば、窒素と硫黄）を含むヘテロアリール基等が挙げられる。
- [0040] 前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、炭素数1～24の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数1～24の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、炭素数3～24のシクロアルキル基、炭素数3～24のシクロアルキルオキシ基、炭素数1～24のアルケニル基、炭素数1～24のアルキニル基、炭素数5～24のアリール基、炭素数5～24のアリールオキシ基、炭素数4～24のヘテロアリール基、炭素数1～24のアシル基、炭素数1～24のアミノ基、ハロゲノ基、シアノ基及びニトロ基等が挙げられる。これらの置換基は、更にハロゲノ基で水素原子が置換されていてもよい。
- [0041] 前記ハロゲノ基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基等が挙げられる。
- [0042] 前記炭素数1～24の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びオクチル基

等が挙げられる。

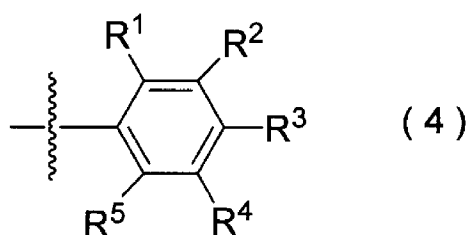
- [0043] 前記炭素数 1 ～ 24 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基及びオクチルオキシ基等が挙げられる。
- [0044] 前記炭素数 3 ～ 24 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。また、前記シクロアルキル基は、S や N 等のヘテロ原子を含むものであってもよい。
- [0045] 前記炭素数 3 ～ 24 のシクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。また、シクロアルキルオキシ基は、S や N 等のヘテロ原子を含むものであってもよい。
- [0046] 前記炭素数 1 ～ 24 のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基及びオクテニル基等が挙げられる。
- [0047] 前記炭素数 1 ～ 24 のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基及びオクチニル基等が挙げられる。
- [0048] 前記炭素数 5 ～ 24 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びビフェニル基等が挙げられる。
- [0049] 前記炭素数 5 ～ 24 のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基及びビフェニルオキシ基等が挙げられる。
- [0050] 前記炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基としては、例えば、チオフェニル基、フラニル基、カルバゾール基、ベンゾチオフェニル基、ベンゾフラニル基、インドリル基、ピロリル基及びピリジル基等が挙げられる。
- [0051] 前記炭素数 1 ～ 24 のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基及びヘプタノイル基、並びにそのア

シル基に含まれるカルボニル基が、エステル基又はアミド基で置換された基等が挙げられる。

[0052] 前記炭素数 1 ～ 24 のアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基及びジメチルアミノ基等が挙げられる。

[0053] 本発明の製造方法においては、前記一般式 (1) 中の A は、下記一般式 (4) で表されるアリール基であることが好ましい。

[0054] [化15]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、アルコキシ基又は一般式： $-N(Z^1)(Z^2)$ で表される基を示す。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。)

[0055] 前記一般式 (4) の式中の $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、アルコキシ基又は一般式： $-N(Z^1)(Z^2)$ で表される基を示す。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。

[0056] 前記炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等の炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。

[0057] 前記炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基が挙げられる。

[0058] 前記一般式： $-N(Z^1)(Z^2)$ の式中の Z^1 及び Z^2 で表される炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等の炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。 Z^1 及び Z^2 は、同一の基であっても異なる基であってもよい。

[0059] 本発明の製造方法においては、前記一般式（４）中の R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 が水素原子であり、 R^3 がメトキシ基、エトキシ基、 n -プロピル基、イソプロピル基等の炭素数１～３のアルキル基、又は、ジメチルアミノ基であることが、溶解性及び触媒活性の観点から特に好ましい。

[0060] 本発明のアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法は、下記の第１工程及び第２工程を含むものである。

[0061] 第１工程：下記一般式（２）で表されるブロモ化合物と、アルキルリチウムとを反応させてリチオ化物を得る工程。

第２工程：第１工程で得られたリチオ化物と下記一般式（３）で表されるジアダマンチルクロロホスフィンとを反応させる工程。

[0062] 前記第１工程は、下記一般式（２）で表されるブロモ化合物と、アルキルリチウムとを溶媒中で反応させて、前記ブロモ化合物のリチオ化物を得る工程である。

[0063] [化16]



[0064] 一般式（２）の式中の A は、前記一般式（１）の式中の A に相当する基であり、上述したように、 A はアリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。なお、一般式（２）における A の好ましい基は、前述したとおりである。

[0065] 第１工程に用いるアルキルリチウムとしては、例えば、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、イソプロピルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -オクチルリチウム、 t -ブチルリチウム等が挙げられ、大きい求核性を有し、副反応を抑制する観点から、２級及び３級のアルキルリチウムが好ましい。取り扱いおよび工業的な入手しやすさの観点から、 s -ブチルリチウムが特に好ましい。

[0066] アルキルリチウムの添加量は、一般式（２）で表されるブロモ化合物に対

するアルキルリチウムのモル比（アルキルリチウム／ブロモ化合物）で0.7～1.3、好ましくは0.95～1.1とすることが、反応性の観点から好ましい。

[0067] 第1工程に用いる反応溶媒としては、一般式（2）で表されるブロモ化合物及び生成するリチオ化物を溶解することができ、且つ反応に不活性な溶媒であれば、特に制限はない。このような溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。これらの溶媒は混合溶媒として用いることができる。本発明においては、リチオ化物の溶解性の観点から、特にテトラヒドロフランが好ましい。

[0068] 第1工程のリチオ化反応は、反応溶媒中に一般式（2）で表されるブロモ化合物を溶解した溶液に、アルキルリチウムを添加することによって行うことが好ましい。

[0069] 第1工程の反応温度は、反応性の観点から-200～30℃、好ましくは-80～30℃とすることが好ましい。

[0070] 第1工程の反応時間は、好ましくは15分以上であり、より好ましくは0.5～3時間である。

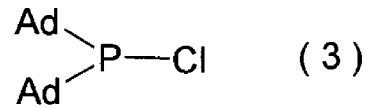
本発明の製造方法においては、アルキルリチウムの添加を-80～-10℃の範囲で行い、その温度範囲を保持した状態で、0.1～5時間反応を行うことが好ましく、0.5～2時間反応を行うことが反応性の観点からより好ましい。

[0071] 第1工程の反応終了後、常法により、反応液から蒸留等により溶媒を除去してリチオ化物を回収し、精製を行ってもよいが、本発明においては、第1工程の反応終了後、リチオ化物を回収すること無く、そのまま引き続き第2工程を行うことが工業的に有利となる観点から好ましい。

[0072] 第2工程は、第1工程で得られたリチオ化物と下記一般式（3）で表されるジアダマンチルクロロホスフィンとを溶媒中で反応させ、目的とする前記

一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を得る工程である。

[0073] [化17]



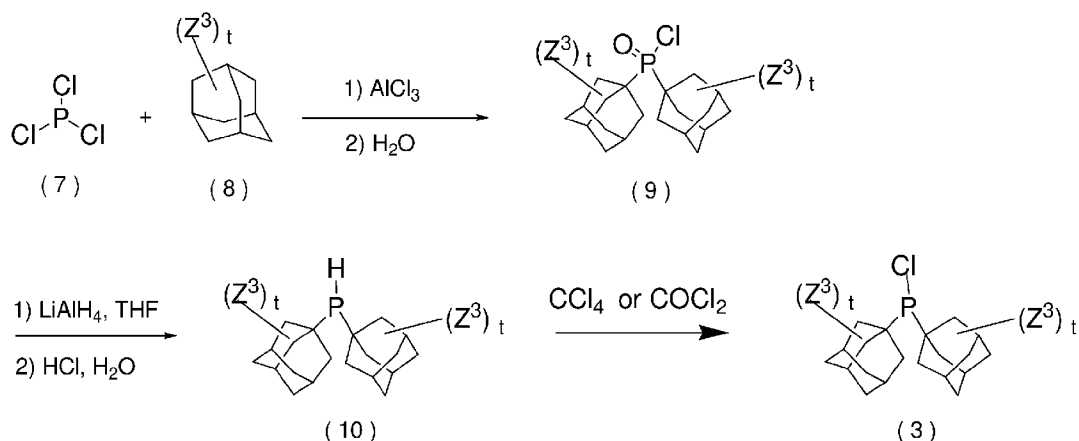
[0074] 一般式（３）の式中のＡｄは、一般式（１）の式中のＡｄに相当する基であり、上述したように、Ａｄは無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示す。前記置換基を有するアダマンチル基における置換基は、炭素数１～４のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。なお、一般式（３）におけるＡｄの好ましい基は、前述したとおりである。

[0075] 一般式（３）で表されるジアダマンチルクロロホスフィンは、公知の方法により製造することができる。その一例を示すと、下記反応スキーム（２）に従って、三塩化リン（７）とアダマンタン誘導体（８）からジアダマンチルホスフィン誘導体（１０）を得、次いでジアダマンチルホスフィン誘導体（１０）を CCl_4 や COCl_2 で塩素化することにより製造することができる（Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. , 1995年, Vol. 102、Page 211-215、特表2004-505091号公報の0041～0046段落等参照。）。また、ジ１－アダマンチルクロロホスフィンは市販品を用いてもよい。

[0076]

[化18]

Reaction Scheme (2)



(式中、 Z^3 は炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基を示す。 t は0～3の整数を示す。)

[0077] 第2工程の反応においては、一般式(2)で表されるブロモ化合物のリチオ化物を、一般式(3)で表されるジアダマンチルクロロホスフィンに対して、1.0～10倍モル、好ましくは1.5～10.0倍モル、より好ましくは2.0～5.0倍モル使用することが、効率的に反応を進行させ、収率よく目的物を得ることができる観点から好ましい。

[0078] 第2工程の反応溶媒は、第1工程と同じ反応溶媒を用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。これらの溶媒は混合溶媒として用いることができる。

[0079] 第2工程の反応は、第1工程終了後のリチオ化物を含む溶液に、一般式(3)で表されるジアダマンチルクロロホスフィンを添加することによって行うことが好ましい。

[0080] 第2工程の反応温度は、反応性の観点から $-200 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-80 \sim 30^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

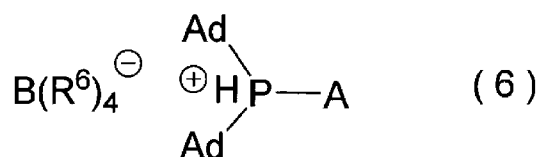
[0081] 第2工程の反応時間は、好ましくは0.5時間以上であり、より好ましくは1～4時間である。

[0082] 第2工程の反応終了後、必要により再結晶、カラム等の精製を行うことにより、目的とする一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を得ることができるが、一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体は溶媒や空气中で容易に酸化されてしまうため、後述する第3工程を実施して、一旦、ホスホニウム塩として安定化させた状態にし、必要ときに後述する第4工程を実施して、一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を調製することもできる。

[0083] 本発明の第3工程は、一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体と、一般式(5)で表されるホウ酸化合物とを溶媒中で反応させる工程である。

[0084] 第3工程により、下記一般式(6)で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を得られる。

[0085] [化19]



(式中のAd及びAは、前記一般式(1)と同義。R⁶は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。)

[0086] 一般式(6)の式中のAdは、一般式(1)の式中のAdに相当する基であり、Aは、一般式(1)の式中のAに相当する基である。

[0087] 一般式(6)の式中のR⁶は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示す。

[0088] 前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレン基、ペリレン基及びトリフェニレン基等が挙げられる。

[0089] 前記アリール複素環基としては、例えば、ピリジル基、チオフェニル基等が挙げられる。

[0090] 前記アリール基及びアリール複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0091] 本発明においては、 R^6 はハロゲン原子であることが好ましく、特にフッ素原子であることが好ましい。

[0092] 第 3 工程に用いるホウ酸化合物は、下記一般式 (5) で表される。

[0093] [化 20]



[0094] 一般式 (5) の式中の R^6 は、前記一般式 (6) の式中の R^6 に相当する基であり、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。なお、一般式 (5) における R^6 の好ましい基は、前述したとおりである。

[0095] 一般式 (5) で表されるホウ酸化合物の添加量は、一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体に対する一般式 (5) で表されるホウ酸化合物のモル比 (一般式 (5) / 一般式 (1)) で 0.8 ～ 100 とすることが好ましく、2 ～ 5 とすることが反応性の観点からより好ましい。

[0096] 第 3 工程の反応溶媒は、第 2 工程と同じ反応溶媒を用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。これらの溶媒は混合溶媒として用いることができる。

[0097] 第 3 工程の反応は、第 2 工程終了後の一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を含む溶液に、飽和食塩水等を添加し、分液

回収した有機層に一般式（５）で表されるホウ酸化合物を添加することにより、一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を単離することなく引き続き反応を行うことができる。

また、第３工程の反応は、第２工程終了後の一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を含む溶液に、飽和食塩水を添加して反応を終了した後、有機層を分液回収せずに、一般式（５）で表されるホウ酸化合物を添加し反応を行ってもよい。

[0098] 第３工程の反応温度は、反応性の観点から $-30\sim 80^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。

[0099] 第３工程の反応時間は、 0.5 時間以上とすることが好ましく、 $2\sim 5$ 時間とすることがより好ましい。

[0100] 第３工程の反応終了後、有機層から蒸留等により溶媒を除去し、必要により再結晶等の精製を行うことにより、一般式（６）で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を得ることができる。

[0101] 第４工程は、前記第３工程で得られたアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を塩基により中和処理して一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を得る工程である。

[0102] 第４工程における中和処理は、アリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を溶媒に溶解した溶液に、塩基を含む水溶液を加えて行うことが好ましい。

[0103] アリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を溶解するための溶媒としては、疎水性の有機溶媒を用いることが水層との分離を容易に行うことができることから好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、 $1,2$ -ジメトキシエタン、 N,N -ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。

[0104] 第４工程に用いる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、 DBU 、 N -

エチルジイソプロピルアミン等の有機塩基が挙げられる。

[0105] 塩基の添加量は、アリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体に対して 1 倍モルから 100 倍モルが好ましく、2～10 倍モルがより好ましい。塩基は、アリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を溶解した溶液へ、複数回に分けて添加することができる。

[0106] 第 4 工程における中和処理の温度は特に制限はなく、通常 $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

[0107] 中和処理終了後、有機層と水層とを分離し、有機層から蒸留等により溶媒を除去し、必要により再結晶等の常法の精製を行うことにより、一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体を得ることができる。

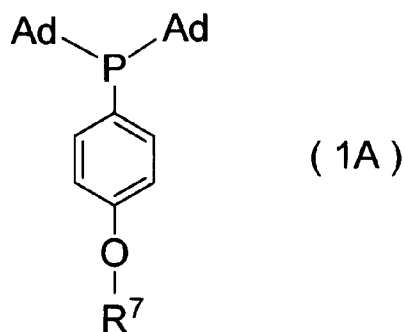
[0108] 本発明の製造方法で得られる一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体は、クロスカップリング反応に用いる配位子として特に有用であり、また、そのホスホニウム塩も安定化に寄与するだけでなく、クロスカップリング反応に用いる配位子として有用であることが知られている（例えば、WO2014/007405 号パンフレット、WO2014/007404 号パンフレット等参照。）

本発明の製造方法で得られる一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体及び一般式 (6) で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体は、特に鈴木－宮浦反応、根岸反応、楡山反応等のカップリング反応で用いる触媒の配位子としての利用が期待できる。

[0109] 本発明で製造されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の 1 つの形態としては、下記一般式 (1A) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体が挙げられる。一般式 (1A) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体は、特に鈴木－宮浦反応、根岸反応、楡山反応等のカップリング反応で用いる触媒の配位子としての利用が期待できる新規な化合物である。

[0110]

[化21]



(式中、A dは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

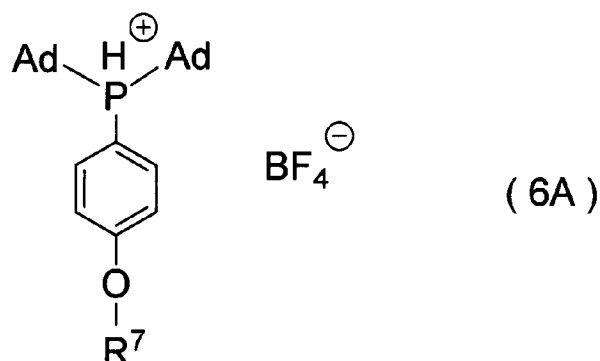
[0111] 一般式(1A)の式中のA dは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基から選ばれる基である。本発明において、一般式(1A)の式中のA dは、無置換のアダマンチル基であることが好ましい。

[0112] 一般式(1A)の式中のR⁷で表される炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、イソプロピル基が好ましく、特に溶解性、工業的な入手容易性の観点からイソプロピル基が好ましい。

[0113] また、本発明で製造されるアリアルジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の1つの形態としては、下記一般式(6A)で表されるアリアルジアダマンチルホスホニウム塩誘導体が挙げられる。一般式(1A)で表されるアリアルジアダマンチルホスホニウム塩誘導体は、特に鈴木-宮浦反応、根岸反応、松山反応等のカップリング反応で用いる触媒の配位子としての利用が期待できる新規な化合物である。

[0114]

[化22]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷ は、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

[0115] 一般式 (6 A) の式中の A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及び炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基から選ばれる基である。本発明において、一般式 (6 A) の式中の A d は、無置換のアダマンチル基であることが好ましい。

[0116] 一般式 (6 A) の式中の R⁷ で表される炭素数 1 ～ 3 の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基及びイソプロピル基が好ましく、特に溶解性、工業的な入手容易性の観点からイソプロピル基が好ましい。

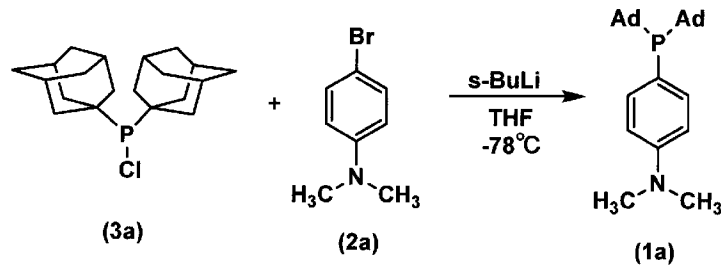
[0117] 本発明の製造方法で得られるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体及びアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を配位子として用いる場合、これらの配位子と錯体を形成することができる遷移金属としては、例えば、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、ニッケル、鉄、銅等が挙げられる、これらの中でも、パラジウムが特に好ましい。

実施例

[0118] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0119] <実施例 1>

[0120] [化23]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0121] <第1工程>

攪拌装置、N₂導入管、温度計、および滴下管を備えた500mLの4つ口フラスコに4-ジメチルアミノブロモベンゼン5.34g(26.7mmol、3.0eq)の脱酸素THF250mL溶液を加え、-78℃に冷却し、s-BuLiシクロヘキサン・ヘキサン溶液(1.2mol/L、23.4mL、28.1mmol)を滴下して30分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン(Ad₂PCl)3.00g(8.91mmol、1.0eq)の脱酸素THF150mL溶液を滴下した。滴下後、-78℃で1時間反応させ、徐々に昇温して-10℃で3時間反応させた。GCによりAd₂PClの転化率を求めたところ、98%以上であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水100mLを-10℃でゆっくり加えた。30分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール200mLを加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

次いで、得られた白色固体を -10°C で脱酸素THFより再結晶し、化合物(1a)の精製物を2.06g(4.89mmol)、収率54.9%で得た。

なお、 Ad_2PCI の転化率は下記のようにして求めた。

反応系より少量をサンプリングし、脱酸素食塩水で当該サンプルを加水分解した。その有機層から一定量を正確に量り取り、そこに2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを外部標準として加え、GCにより絶対検量線法で Ad_2PCI の残量を定量し、仕込んだ Ad_2PCI の転化率を求めた。

(化合物(1a)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br, 1H), 6.72–6.50 (m, 2H), 2.95 (s, 6H), 2.12–1.62 (m, 30H)

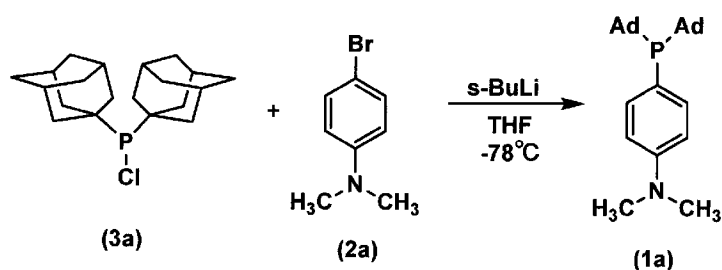
$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8) : δ 38.9

MS (DI-EI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1445, 1361, 1229, 1201, 1098, 811, 532 cm^{-1}

[0122] <実施例2>

[0123] [化24]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0124] <第1工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた500mLの4つ口フラスコに4-ジメチルアミノブロモベンゼン4.45g(22.2mmol)

1、2.5 eq) の脱酸素 THF 210 mL 溶液を加え、 -78°C に冷却し、*s*-BuLi シクロヘキサン・ヘキサン溶液 (1.2 mol/L、19.4 mL、23.3 mmol) を滴下して 30 分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン (Ad_2PCI) 3.00 g (8.91 mmol、1.0 eq) の脱酸素 THF 150 mL 溶液を滴下した。滴下後、 -78°C で 1 時間反応させ、徐々に昇温して -10°C で 3 時間反応させた。実施例 1 と同様にして、GC により Ad_2PCI の転化率を求めたところ、98% 以上であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水 100 mL を -10°C でゆっくり加えた。30 分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール 200 mL を加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

次いで、得られた白色固体を -10°C で脱酸素 THF より再結晶し、化合物 (1a) の精製物を 2.12 g (5.02 mmol)、収率 56.3% で得た。

(化合物 (1a) の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br, 1H), 6.72–6.50 (m, 2H), 2.95 (s, 6H), 2.12–1.62 (m, 30H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8) : δ 38.9

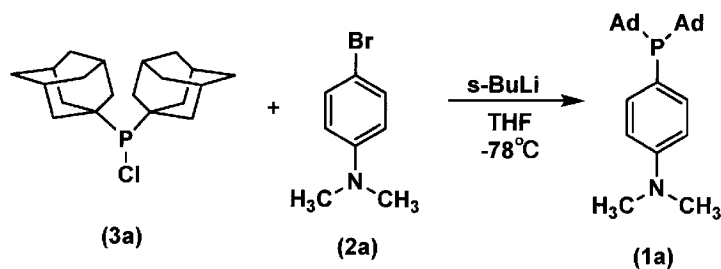
MS (DI–EI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1445, 1361, 1229, 1201, 1098, 811, 532 cm^{-1}

[0125] <実施例3>

[0126]

[化25]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0127] <第1工程>

攪拌装置、N₂導入管、温度計、および滴下管を備えた500mLの4つ口フラスコに4-ジメチルアミノブロモベンゼン3.56g(17.8mmol、2.0eq)の脱酸素THF170mL溶液を加え、-78℃に冷却し、s-BuLiシクロヘキサン・ヘキサン溶液(1.2mol/L、15.6mL、18.7mmol)を滴下して30分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン(Ad₂PCl)3.00g(8.91mmol、1.0eq)の脱酸素THF150mL溶液を滴下した。滴下後、-78℃で1時間反応させ、徐々に昇温して-10℃で3時間反応させた。実施例1と同様にして、GCによりAd₂PClの転化率を求めたところ、81%であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水100mLを-10℃でゆっくり加えた。30分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール200mLを加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

次いで、得られた白色固体を-10℃で脱酸素THFより再結晶し、化合物(1a)の精製物を1.80g(4.26mmol)、収率47.8%で得た。

(化合物 (1a) の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br, 1H), 6.72–6.50 (m, 2H), 2.95 (s, 6H), 2.12–1.62 (m, 30H)

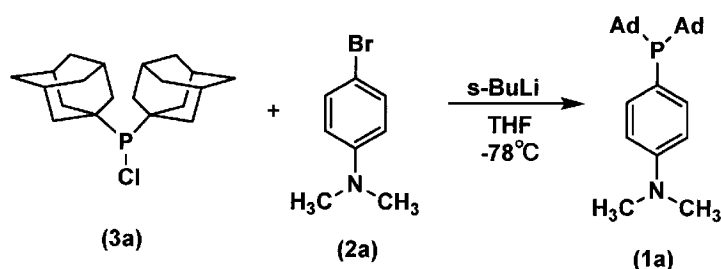
$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8) : δ 38.9

MS (DI-EI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1445, 1361, 1229, 1201, 1098, 811, 532 cm^{-1}

[0128] <実施例4>

[0129] [化26]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0130] <第1工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた700mLの4つ口フラスコに4-ジメチルアミノブロモベンゼン8.92g (44.6mmol、5.0eq)の脱酸素THF400mL溶液を加え、 -78°C に冷却し、s-BuLiシクロヘキサン・ヘキサン溶液(1.2mol/L、39.0mL、46.8mmol)を滴下して30分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン (Ad_2PCl) 3.00g (8.91mmol、1.0eq)の脱酸素THF150mL溶液を滴下した。滴下後、 -78°C で1時間反応させ、徐々に昇温して -10°C で3時間反応させた。実施例1と同様にして、GCにより Ad_2PCl の転化率を

求めたところ、98%以上であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水100mLを-10℃でゆっくり加えた。30分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール200mLを加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

次いで、得られた白色固体を-10℃で脱酸素THFより再結晶し、化合物(1a)の精製物を1.60g(3.79mmol)、収率42.5%で得た。

(化合物(1a)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br, 1H), 6.72–6.50 (m, 2H), 2.95 (s, 6H), 2.12–1.62 (m, 30H)

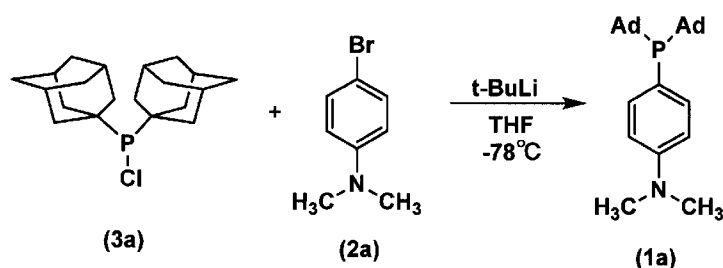
$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8) : δ 38.9

MS (DI-EI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1445, 1361, 1229, 1201, 1098, 811, 532 cm^{-1}

[0131] <実施例5>

[0132] [化27]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0133] <第1工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた500mLの4つ口フラスコに4-ジメチルアミノブロモベンゼン4.45g(22.2mmol)

1、2.5 eq) の脱酸素 THF 210 mL 溶液を加え、 -78°C に冷却し、*t*-BuLi ペンタン溶液 (1.6 mol/L、29.1 mL、46.6 mmol) を滴下して 30 分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン (Ad_2PCI) 3.00 g (8.91 mmol、1.0 eq) の脱酸素 THF 150 mL 溶液を滴下した。滴下後、 -78°C で 1 時間反応させ、徐々に昇温して -10°C で 3 時間反応させた。実施例 1 と同様にして、GC により Ad_2PCI の転化率を求めたところ、98%以上であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水 100 mL を -10°C でゆっくり加えた。30 分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール 200 mL を加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

次いで、得られた白色固体を -10°C で脱酸素 THF より再結晶し、化合物 (1a) の精製物を 1.90 g (4.51 mmol)、収率 50.6% で得た。

(化合物 (1a) の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br, 1H), 6.72–6.50 (m, 2H), 2.95 (s, 6H), 2.12–1.62 (m, 30H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8) : δ 38.9

MS (DIEI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1445, 1361, 1229, 1201, 1098, 811, 532 cm^{-1}

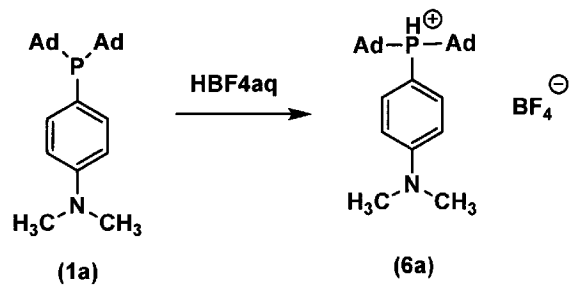
[表1]

	アルキルリチウム	(2a)の当量	(3a)の転化率 (%)	(1a)の収率 (%)
実施例1	s-BuLi	3.0	>98	54.9
実施例2	s-BuLi	2.5	>98	56.3
実施例3	s-BuLi	2.0	81	47.8
実施例4	s-BuLi	5.0	>98	42.5
実施例5	t-BuLi	2.5	98	50.6

注) 表中の「(2a)の当量」は、仕込んだジアダマンチルクロロホスフィン(3a)に対する、ブロモ化合物(2a)のリチオ化物のモル比である。

[0135] <実施例6>

[0136] [化28]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0137] <第3工程>

実施例1の第2工程終了後の溶液に、 -10°C で脱酸素飽和食塩水100 mLを添加した。 -10°C で有機層を分液し、42% HBF_4 水溶液6.0 gを添加して2時間攪拌した後、室温で一昼夜攪拌した。室温で有機層を飽和食塩水100 mLで3回洗浄した。減圧下で溶媒を留去し、黄色粘性固体を得た。 -30°C で7倍量のメタノールから再結晶し、化合物(6a)の白色固体を2.82 g (5.54 mmol)、収率62.2%で得た。

(化合物(6a)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.56 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 6.96 (s, 2H), 5.77 (d, $J=4.56\text{ Hz}$, 1H), 3.14 (s, 6H), 2.27–2.18 (m, 6H), 2.16–2.05 (m, 12H), 1.90–1.80 (m, 12H)

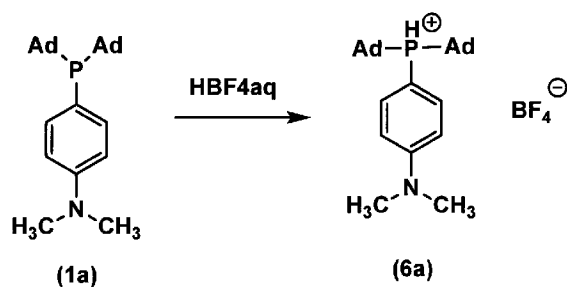
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 153.6, 139.2, 132.4, 112.7, 112.2, 95.0 (d, $J=83.0\text{ Hz}$), 39.8, 38.7, 38.5, 35.6, 27.7, 27.6

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 39.5 ($J=45.8\text{ Hz}$)

IR (ATR) : 2911, 2855, 1599, 1524, 1454, 1378, 1345, 1306, 1214, 1119, 1058, 997, 819 cm^{-1}

[0138] <実施例 7>

[0139] [化29]



(式中、Ad は 1-アダマンチル基を示す。)

[0140] <第 3 工程>

実施例 1 の第 2 工程において -10°C で脱酸素飽和食塩水 100 mL を添加して反応を停止した後、 -10°C で 42% HBF_4 水溶液 6.0 g をゆっくり添加し、そのまま -10°C で 2 時間攪拌した。その後室温で一昼夜攪拌した。室温で有機層を飽和食塩水 100 mL で 3 回洗浄した。減圧下で溶媒を留去し、黄色粘性固体を得た。 -30°C で 7 倍量のメタノールから再結晶し、化合物 (6a) の白色固体を 2.69 g (5.28 mmol)、収率 59.3% で得た。

(化合物 (6a) の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.56 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 6.96 (s, 2H), 5.77 (d, $J=4.56\text{ Hz}$, 1H), 3.14 (s, 6H), 2.27–2.18 (m, 6H), 2.16–2.05 (m, 12H), 1.90–1.80 (m, 12H)

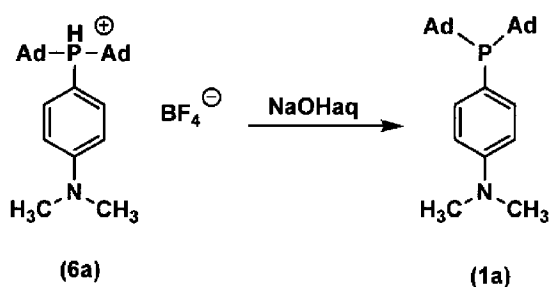
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 153.6, 139.2, 132.4, 112.7, 112.2, 95.0 (d, $J=83.0\text{ Hz}$), 39.8, 38.7, 38.5, 35.6, 27.7, 27.6

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) : δ 39.5 ($J=45.8\text{ Hz}$)

IR (ATR) : 2911, 2855, 1599, 1524, 1454, 1378, 1345, 1306, 1214, 1119, 1058, 997, 819 cm^{-1}

[0141] <実施例8>

[0142] [化30]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0143] <第4工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた100mLの4つ口フラスコに実施例6で得られた化合物(6a)100mg(0.196mmol)の脱酸素トルエン30mL溶液を加え、 -20°C に冷却した。そこへ、0.1Nの脱酸素NaOH水溶液30mLを滴下した。 -20°C で2時間攪拌した後、有機層を分取し、脱酸素水で1回洗浄した後、溶媒を減圧留去し、化合物(1a)の白色固体を50mg得た。

(化合物(1a)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{THF}-d_8$) : δ 7.58 (br, 1H), 7.30 (br

, 1 H), 6.72–6.50 (m, 2 H), 2.95 (s, 6 H), 2.12–1.62 (m, 30 H)

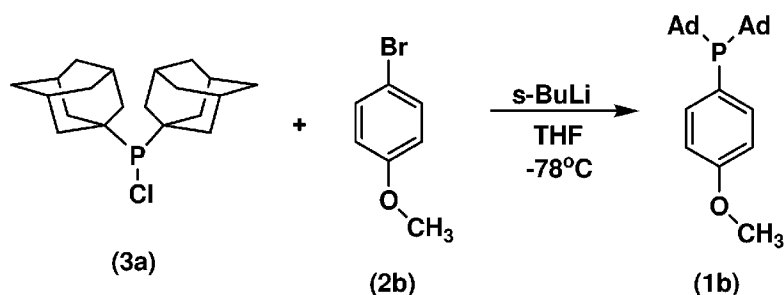
^{31}P -NMR (THF- d_8) : δ 38.9

MS (DI-EI) : m/z 421 (M^+)

IR (ATR) : 2897, 2844, 2810, 1596, 1510, 1361, 1098, 811, 532 cm^{-1}

[0144] <実施例9>

[0145] [化31]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0146] <第1工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた500 mLの4つ口フラスコに4-メトキシブロモベンゼン(2b) 4.17 g (22.3 mmol、2.5 eq)の脱酸素THF 220 mL溶液を加え、 -78°C に冷却し、 $s\text{-BuLi}$ シクロヘキサン・ヘキサン溶液(1.2 mol/L、19.3 mL、23.2 mmol)を滴下して30分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン(Ad_2PCl) 3.00 g (8.91 mmol、1.0 eq)の脱酸素THF 150 mL溶液を滴下した。滴下後、 -78°C で1時間反応させ、徐々に昇温して -10°C で3時間反応させた。実施例1と同様にして、GCにより Ad_2PCl の転化率を求めたところ、98%以上であった。

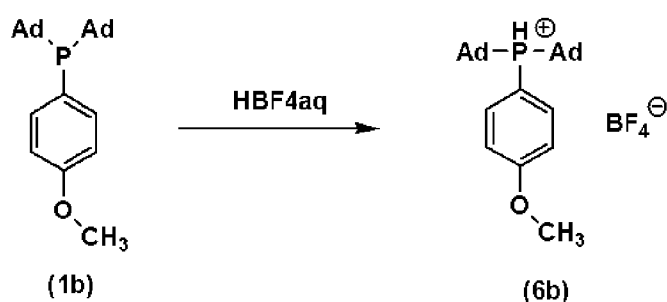
<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水 100 mL を -10°C でゆっくり加えた。30 分攪拌の後、水層を廃棄した。溶媒を減圧留去し、残留物に脱酸素メタノール 200 mL を加え、傾斜ろ過により上澄み液を除去し、残った溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

白色固体の GC-MS 分析より、 $m/z = 408$ に分子イオンピークを認め、化合物 (1b) であることを確認した。

[0147] <実施例 10>

[0148] [化32]



(式中、Ad は 1-アダマンチル基を示す。)

[0149] <第 3 工程>

実施例 9 の第 2 工程で得た化合物 (1b) を THF 400 mL に懸濁させ、 -10°C で 42% HBF₄ 水溶液 6.0 g 添加した後、 -10°C で 2 時間、室温で一晩攪拌した。室温で有機層を飽和食塩水 100 mL で 3 回洗浄した。減圧下で溶媒を留去し、白色固体を得た。 -10°C で 10 倍量のメタノールから再結晶し、化合物 (6b) の白色固体を 3.2 g (6.45 mmol)、収率 72.4% で得た。

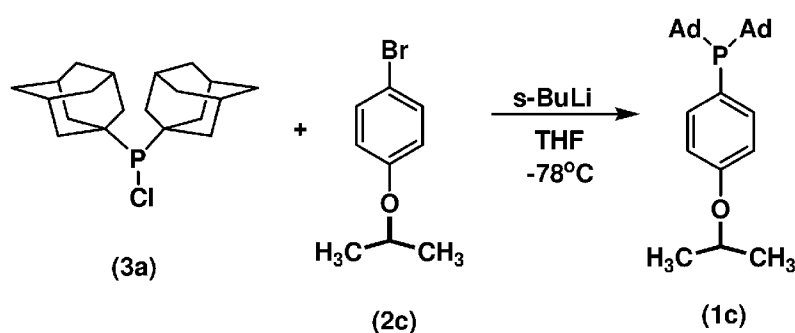
(化合物 (6b) の同定データ)

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.91 (dd, $J = 13 \text{ Hz}$, 9.0 Hz , 1H), 7.59 (dd, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 8.0 Hz , 1H), 7.19 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.12 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.46 (d, $J = 4.79 \text{ Hz}$, 1H), 3.91 (s, 3H), 2.24–2.18 (m, 6H), 2.13–2.04 (m, 12H), 1.82–1.73 (m, 12H)

^{13}C -NMR (CDCl_3) : δ 164.4, 139.9 (d, $J=8.4\text{ Hz}$), 133.2 (d, $J=8.4\text{ Hz}$), 116.4 ($J=12.0\text{ Hz}$), 115.6 ($J=13.2\text{ Hz}$), 103.5, 102.9, 55.7, 38.6, 38.4, 35.5, 27.6 (d, $J=10.8\text{ Hz}$)
 IR (ATR) 2927, 2859, 2886, 1593, 1496, 1456, 1304, 1257, 1184, 1116, 1064, 1018, 841 cm^{-1}

[0150] <実施例 11>

[0151] [化33]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0152] <第1工程>

攪拌装置、 N_2 導入管、温度計、および滴下管を備えた500mLの4つ口フラスコにp-イソプロピルオキシブロモベンゼン(2c)4.78g(22.2mmol、2.5eq)の脱酸素THF180mL溶液を加え、 -78°C に冷却し、s-BuLiシクロヘキサン・ヘキサン溶液(1.2mol/L、19.3mL、23.2mmol)を滴下して30分反応させ、リチオ化物を含む溶液を得た。

<第2工程>

前記溶液にジ-1-アダマンチルクロロホスフィン(Ad_2PCl)(3a)3.00g(8.91mmol、1.0eq)の脱酸素THF130mL溶液を滴下した。滴下後、 -78°C で1時間反応させ、徐々に昇温して -10°C で3時間反応させた。実施例1と同様にして、GCにより Ad_2PCl の

転化率を求めたところ、98%以上であった。

<分離・精製>

反応後の溶液に脱酸素飽和食塩水100mLを-10℃でゆっくり加えた。30分攪拌の後、水層を廃棄した。さらに2回、有機層を同量の脱酸素飽和食塩水で洗浄し、水層を分液した後、有機溶媒を減圧留去した。-10℃で残留物に脱酸素メタノール100mLを加え、攪拌し、白色固体をろ別した。

次いで、得られた白色固体を、-10℃で10倍量の脱酸素トルエン：脱酸素メタノール=1：3の混合液から再結晶し、化合物(1c)の精製物を2.4g(5.50mmol)、収率61.7%で得た。

(化合物(1c)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : δ 7.82–7.70 (m, 2H), 7.01–6.75 (m, 2H), 4.20 (sept, $J=6.2$, 1H), 2.16–2.02 (m, 12H), 1.90–1.84 (m, 6H), 1.68–1.60 (m, 12H), 1.10 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) : δ 159.8, 126.1 (d, $J=21.6\text{ Hz}$), 69.7, 42.6 (d, $J=13.2\text{ Hz}$), 37.7, 37.1 (d, $J=22.9\text{ Hz}$), 29.7 ($J=8.3\text{ Hz}$), 22.4

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) : δ 39.2

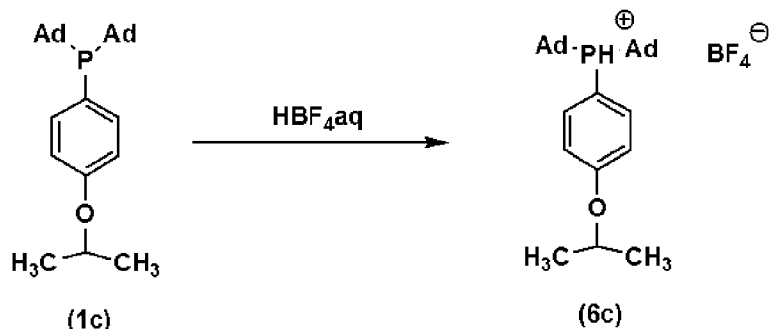
IR (ATR) : 2923, 2899, 2846, 1590, 1495, 1278, 1241, 1186, 824, 535 cm^{-1}

MS (DI-EI) m/z 436 (M^+)

[0153] <実施例12>

[0154]

[化34]



(式中、Adは1-アダマンチル基を示す。)

[0155] <第3工程>

実施例11の第2工程において -10°C で脱酸素飽和食塩水100mlを添加して反応を停止した。次いで、 -10°C で42% HBF_4 水溶液6.0gをゆっくり添加し、そのまま -10°C で2時間、続いて室温で一昼夜攪拌した。有機層を飽和食塩水100mLで3回洗浄し、溶媒を減圧留去した。粗生成物を -30°C で8倍量のメタノールから再結晶させ、化合物(6c)の白色固体を3.00g(5.72mmol)、収率64.2%で得た。

(化合物(6c)の同定データ)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.88 (dd, $J=9.0\text{ Hz}$, 9.0 Hz , 1H), 7.54 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.09 (t, dd, $J=22.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz , 2H), 6.47 (d, $J=480\text{ Hz}$, 1H), 4.66 (sept, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 2.24–2.16 (m, 6H), 2.12–2.03 (m, 12H), 1.81–1.72 (m, 12H), 1.39 (d, $J=6.0\text{ Hz}$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ 162.9, 140.1 ($J=7.2\text{ Hz}$), 133.0 ($J=9.6\text{ Hz}$), 117.7 ($J=12.0\text{ Hz}$), 116.3 ($J=12.1\text{ Hz}$), 102.8, 102.2, 70.7, 38.6, 38.4, 35.5, 27.6 (d, $J=9.7\text{ Hz}$), 21.8

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) : δ 35.2 (d, $J=480\text{ Hz}$)

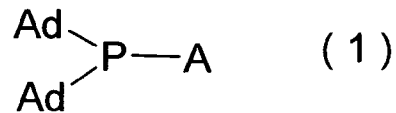
IR (ATR) : 2936, 2908, 2859, 1590, 1491, 1

4 5 4, 1 3 0 0, 1 1 9 0, 1 1 0 5, 1 0 6 1, 8 4 1, 5 4 2, 5 1
7 c m⁻¹

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法であって、

[化1]



（式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。A は、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。）

下記一般式（２）で表されるブロモ化合物と、アルキルリチウムとを反応させてリチオ化物を得る第 1 工程、

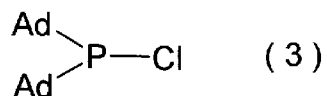
[化2]



（式中、A は前記一般式（１）と同義。）

次いで、得られたリチオ化物と下記一般式（３）で表されるジアダマンチルクロロホスフィンとを反応させる第 2 工程、を有するアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[化3]

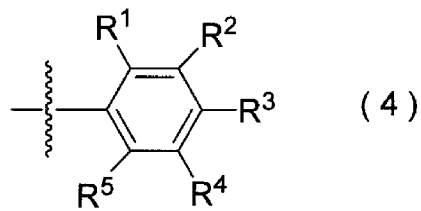


（式中、A d は前記一般式（１）と同義。）

[請求項2] 前記一般式（１）中の A d が無置換のアダマンチル基であり、A が下記一般式（４）で表されるアリール基である請求項 1 に記載のアリ

ールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[化4]



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基又は一般式： $-N(Z^1)(Z^2)$ で表される基を示す。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキル基を示す。)

[請求項3] 前記アルキルリチウムが、2級又は3級アルキルリチウムである請求項1又は2に記載のアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[請求項4] 前記アルキルリチウムが、s-ブチルリチウムである請求項1又は2に記載のアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

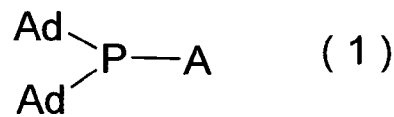
[請求項5] 第1工程の反応温度が、 $-200^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ である請求項1又は2に記載のアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[請求項6] 第2工程の反応温度が、 $-200^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である請求項1又は2に記載のアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[請求項7] 第2工程において、一般式(2)で表されるブロモ化合物のリチオ化物を、一般式(3)で表されるジアダマンチルクロロホスフィンに対して、1.5～10倍モル用いて反応させる請求項1又は2に記載のアリールアダマンチルホスフィンの製造方法。

[請求項8] 下記一般式(1)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体と、

[化5]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。A は、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。)

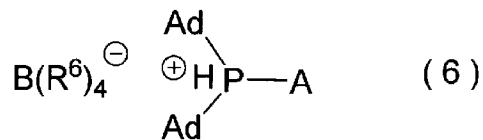
下記一般式 (5) で表されるホウ酸化合物とを反応させる第 3 工程を有する下記一般式 (6) で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法。

[化6]



(式中、R⁶ は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。)

[化7]



(式中、A d 及び A は前記一般式 (1) と同義。R⁶ は前記一般式 (5) と同義。)

[請求項9]

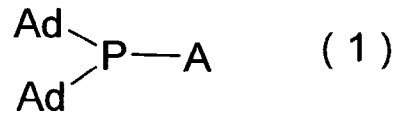
前記一般式 (5) で表されるホウ酸化合物が、テトラフルオロホウ酸である請求項 8 に記載のアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体の製造方法。

[請求項10]

下記一般式 (1) で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘

導体の製造方法であって、

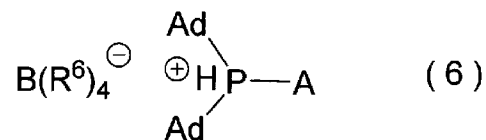
[化8]



(式中、A dは、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。Aは、アリール基及びヘテロアリール基から選ばれる基を表し、前記アリール基及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。)

下記一般式(6)で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体を塩基により中和処理する第4工程を有するアリールジアダマンチルホスフィン誘導体の製造方法。

[化9]

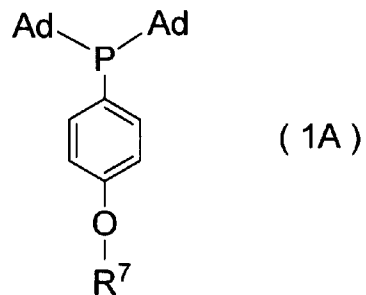


(式中、A d及びAは、前記一般式(1)と同義。R⁶は、ハロゲン原子、アリール基及びアリール複素環基を示し、前記アリール基及びアリール複素環基は置換基を有していてもよい。)

[請求項11]

下記一般式(1A)で表されるアリールジアダマンチルホスフィン誘導体。

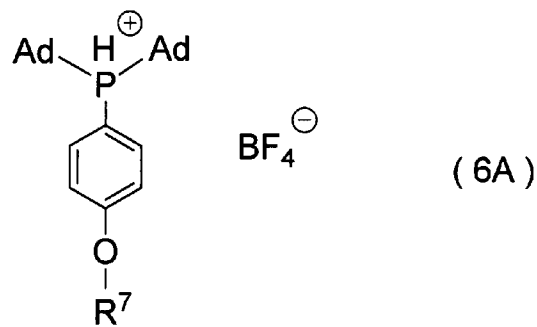
[化10]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷ は、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

[請求項12] 下記一般式 (6 A) で表されるアリールジアダマンチルホスホニウム塩誘導体。

[化11]



(式中、A d は、無置換のアダマンチル基又は置換基を有するアダマンチル基を示し、前記置換基は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基及びアルコキシ基から選ばれる基である。R⁷ は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07F 9/50**(2006.01)i; **B01J 31/24**(2006.01)i; **B01J 37/04**(2006.01)i; **C07F 9/54**(2006.01)i

FI: C07F9/50 CSP; C07F9/54; B01J31/24 Z; B01J37/04 102

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F9/50; B01J31/24; B01J37/04; C07F9/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus/REGISTRY (STN); CASREACT(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115385957 A (DONGGUAN JUNCHENG HIGH to TECH MATERIALS CO., LTD.) 25 November 2022 (2022-11-25) paragraphs [0082]-[0085]	1,5
Y		2-10
Y	AGUILAR, D. et al. Synthesis, Structure, and Reactivity of N to Benzoyl Iminophosphoranes Ortho Lithiated at the Benzoyl Group. The Journal of Organic Chemistry, 2010, vol. 75, no. 19, pp. 6452-6462, DOI: 10.1021/jo101151s in particular, scheme 6, table 2	2-7
Y	PONOMARENKO, V. I. et al. Structure, Stereochemistry and Dynamics of Tetranuclear Polyhydride Clusters Containing Chiral Heterobidentate Phosphanes, Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, 2009, vol. 635, no. 15, pp. 2515-2526, DOI: 10.1002/zaac.200900259 in particular, scheme 1	2-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 July 2024

Date of mailing of the international search report

23 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/015030

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/230479 A1 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05) paragraphs [0193]-[0195]	2-7
Y	SINAI, A. et al. Aryl to Diadamantyl Phosphine Ligands in Palladium toCatalyzed Cross-Coupling Reactions: Synthesis, Structural Analysis, and Application. European Journal of Organic Chemistry, 2020, vol. 2020, no. 9, pp. 1122-1128, DOI: 10.1002/ejoc.201901834 in particular, scheme 2	2-10
Y	NETHERTON, M. R. et al. Air to Stable Trialkylphosphonium Salts: Simple, Practical, and Versatile Replacements for Air toSensitive Trialkylphosphines. Applications in Stoichiometric and Catalytic Processes, Organic Letters, 2001, vol. 3, no. 26, pp. 4295-4298, DOI: 10.1021/ol016971g in particular, abstract	8-10, 12
Y	ISHIKAWA, S. et al. Oligoarene Strategy for Catalyst Development. Hydroxylated Oligoarene to type Phosphines for Palladium tocatalyzed Cross Coupling, Chemistry Letters, 2007, vol. 36, no. 11, pp. 1302, 1303, DOI: 10.1246/cl.2007.1302 in particular, fig. 2, p. 1302, right column, lines 14-16	8-10, 12
X	Database REGISTRY. 2012, RN 1378030-16-0. Retrieved from STN international [online]. retrieved on 5 July 2024	11
Y		12
A	WHEATON, C. A. et al. New Phosphine to Functionalized NHC Ligands: Discovery of an Effective Catalyst for the Room toTemperature Amination of Aryl Chlorides with Primary and Secondary Amines, Organometallics, 2013, vol. 32, no. 21, pp. 6148-6161, DOI: 10.1021/om400684n in particular, scheme 1	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/015030

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115385957	A	25 November 2022	(Family: none)	
WO	2019/230479	A1	05 December 2019	US 2021/0155641 A1	
				paragraphs [0151]-[0154]	
				JP 2019-206510 A	
				CN 112204044 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C07F 9/50(2006.01)i; B01J 31/24(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; C07F 9/54(2006.01)i

FI: C07F9/50 CSP; C07F9/54; B01J31/24 Z; B01J37/04 102

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C07F9/50; B01J31/24; B01J37/04; C07F9/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS/REGISTRY (STN); CASREACT(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 115385957 A (DONGGUAN JUNCHENG HIGH-TECH MATERIALS CO., LTD.) 25.11.2022 (2022 - 11 - 25)	1, 5
Y	[0082]-[0085]	2-10
Y	AGUILAR, D. et al., Synthesis, Structure, and Reactivity of N-Benzoyl Iminophosphoranes Ortho Lithiated at the Benzoyl Group, The Journal of Organic Chemistry, 2010, Vol. 75, No. 19, pp.6452-6462, DOI: 10.1021/jo101151s 特に、スキーム 6、表 2	2-7
Y	PONOMARENKO, V.I. et al., Structure, Stereochemistry and Dynamics of Tetranuclear Polyhydride Clusters Containing Chiral Heterobidentate Phosphanes, Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, 2009, Vol. 635, No. 15, pp.2515-2526, DOI: 10.1002/zaac.200900259 特に、スキーム 1	2-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2024

国際調査報告の発送日

23.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

神谷 昌克 4H 8379

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2019/230479 A1 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) [0193]-[0195]	2-7
Y	SINAI, A. et al., Aryl-Diadamantyl Phosphine Ligands in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: Synthesis, Structural Analysis, and Application, European Journal of Organic Chemistry, 2020, Vol. 2020, No. 9, pp.1122-1128, DOI: 10.1002/ejoc.201901834 特に、スキーム 2	2-10
Y	NETHERTON, M.R. et al., Air-Stable Trialkylphosphonium Salts: Simple, Practical, and Versatile Replacements for Air-Sensitive Trialkylphosphines. Applications in Stoichiometric and Catalytic Processes, Organic Letters, 2001, Vol. 3, No. 26, pp.4295-4298, DOI: 10.1021/o1016971g 特に、アブストラクト	8-10, 12
Y	ISHIKAWA, S. et al., Oligoarene Strategy for Catalyst Development. Hydroxylated Oligoarene-type Phosphines for Palladium-catalyzed Cross Coupling, Chemistry Letters, 2007, Vol. 36, No. 11, pp.1302-1303, DOI: 10.1246/cl.2007.1302 特に、図 2, 第1302頁右欄第14-16行	8-10, 12
X	Database REGISTRY, 2012, RN 1378030-16-0, Retrieved from STN international [online] ;retrieved on 5 July 2024	11
Y		12
A	WHEATON, C.A. et al., New Phosphine-Functionalized NHC Ligands: Discovery of an Effective Catalyst for the Room-Temperature Amination of Aryl Chlorides with Primary and Secondary Amines, Organometallics, 2013, Vol. 32, No. 21, pp.6148-6161, DOI: 10.1021/om400684n 特に、スキーム 1	8-10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/015030

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	115385957	A	25.11.2022	(ファミリーなし)	
WO	2019/230479	A1	05.12.2019	US 2021/0155641	A1
				[0151]-[0154]	
				JP 2019-206510	A
				CN 112204044	A