

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成27年7月23日 (2015.7.23)

【公表番号】特表2014-520103(P2014-520103A)

【公表日】平成26年8月21日 (2014.8.21)

【年通号数】公開・登録公報2014-044

【出願番号】特願2014-513766(P2014-513766)

【国際特許分類】

C 0 7 D 225/02 (2006.01)

C 0 7 F 11/00 (2006.01)

C 0 7 D 313/00 (2006.01)

C 0 7 D 267/00 (2006.01)

C 0 7 D 417/06 (2006.01)

C 0 7 D 207/46 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 225/02 C S P

C 0 7 F 11/00 B

C 0 7 F 11/00 C

C 0 7 D 313/00

C 0 7 D 267/00

C 0 7 D 417/06

C 0 7 D 207/46

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成27年6月1日 (2015.6.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

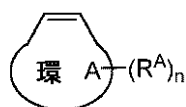
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

適するジエンを金属がステレオジェニックである触媒または金属錯体と反応させて、式 I の化合物を形成することを含む方法：

【化 1 9 1】



I

(式 I において、

式中に描かれている二重結合は、c i s 立体配置でのものであり、ならびに

環 A は、場合により置換されている 8 ～ 30 員飽和または部分不飽和環であり、環 A の 0 ～ 6 つのメチレン単位は、場合により、独立して—O—、—N(R)—、—S—、—C(O)—、—OC(O)—、—C(O)O—、—OC(O)O—、—S(O)—、または—S(O)₂—、—OSO₂O—、—N(R)C(O)—、—C(O)N(R)—、—N

(R)C(O)O-, -OC(O)NR-, -N(R)C(O)NR-, または $-Cy^1$ ーによって置き換えられており、各 $-Cy^1$ ーは、独立して、

フェニレン、3～8員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する3～8員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている単環式環；あるいは

8～10員アリーレン、7～10員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている二環式環；あるいは

14員アリーレン、9～20員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する9～14員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する9～20員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている三環式環；あるいは

16～18員アリーレン、11～30員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する15～18員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～12個のヘテロ原子を有する11～30員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている四環式環であり；

nは、0～20であり；

各Rは、独立して、水素であるか、あるいは $C_1 \sim 6$ 脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、この場合、

同じ窒素原子上の2つのR基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；または

同じ炭素原子上の2つのR基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和もしくは部分不飽和スピロ環式環を形成し；または

隣接する原子上の2つのR基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 R^A は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ から独立して選択され、この場合、

同じ炭素原子上の2つの R^A は、場合により一緒になって、オキソ部分、オキシム、場合により置換されているヒドラゾン、場合により置換されているイミン、場合により置換されている $C_2 \sim 6$ アルキリデン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択さ

れる 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環を形成するか、あるいは

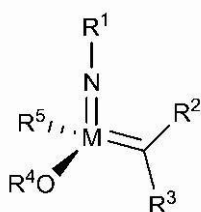
隣接原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 Q は、独立して、場合により置換されている二価の $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素鎖であり、この場合、 Q の 1、2 または 3 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^2-$ によって置き換えられており；そして、

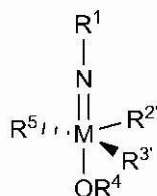
各 $-Cy^2-$ は、独立して、フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリーレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式ヘテロシクリレン、8～10 員二環式アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式ヘテロシクリレンから選択され、そして

前記金属錯体が、式 $II-a$ または $II-b$ のものであり、

【化 192】



II-a



II-b

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり；

R^1 は、 $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリーレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリーレン環から選択される、場合により置換されている基であり；

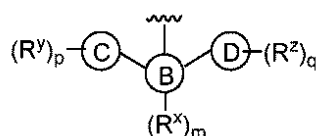
R^2 および R^3 の各々は、独立して、 R' 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-SOR'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、または $-NR'SO_2R'$ であるが、但し、 R^2 および R^3 が同時に水素でないことを条件とし；

$R^{2'}$ および $R^{3'}$ は、それらの間にある金属原子と一緒に、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和環を形成し、該環は、前記間にある金属原子に加えて、窒素、酸素または硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有し；

R^4 は、 $-Ar$ 、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

Ar は、次の式：

【化 193】



(式中、

m は、0～3 であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

p および q は、独立して、0～6 であり；

環 C および環 D の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x 、 R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-N(R')$ ₂、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')$ ₂、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')$ ₂、 $-NR'OR'$ であるか、または $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である) のものであり；

R^5 は、 $-N(R')$ ₂、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')$ ₂、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')$ ₂ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、 R^5 は、窒素によって M に配位しており；

R^6 は、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個

のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～14員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1 \sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する）。

【請求項2】

前記触媒または金属錯体が、式 I I - a のものである、請求項1に記載の方法。

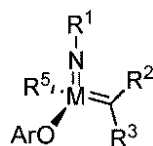
【請求項3】

前記触媒または金属錯体が、式 I I - b のものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

式 I I I - a の化合物：

【化196】



III-a

(式中、

Mは、モリブデンまたはタングステンであり；

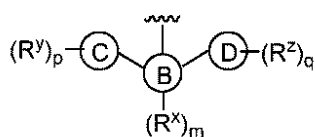
R^1 は、 $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^2 および R^3 の各々は、独立して、 R' 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-SOR'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)N(R'$

')₂、 $-NR' C(O)R'$ 、または $-NR' SO_2 R'$ であるが、但し、 R^2 および R^3 が同時に水素でないことを条件とし；

Ar は、次の式：

【化 197】



(式中、

m は、0～3 であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

p および q は、独立して、0～6 であり；

環 C および環 D の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x 、 R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-N(R')$ ₂、 $-NR' C(O)R'$ 、 $-NR' C(O)OR'$ 、 $-NR' C(O)N(R')$ ₂、 $-NR' SO_2 R'$ 、 $-NR' SO_2 N(R')$ ₂、 $-NR' OR'$ であるか、または $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である) のものであり；

R^5 は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')$ ₂、 $-NR' C(O)R'$ 、 $-NR' C(O)OR'$ 、 $-NR' C(O)N(R')$ ₂、 $-NR' SO_2 R'$ 、 $-NR' SO_2 N(R')$ ₂ または $-NR' OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^6 は、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置

換されている基であり；そして、

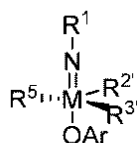
各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは C₁ ~ 6 脂肪族、フェニル、3 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8 ~ 10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 7 ~ 10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3 ~ 8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する）。

【請求項 5】

式 III-b の化合物：

【化 198】



III-b

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり；

R¹ は、C₁ ~ 20 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C₁ ~ 20 ヘテロ脂肪族、フェニル、3 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8 ~ 10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 7 ~ 10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R² および R³ は、それらの間にある金属原子と一緒に、場合により置換されている 3 ~ 8 員飽和もしくは部分不飽和環を形成し、該環は、前記間にある金属原子に加えて、窒素、酸素または硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有し；

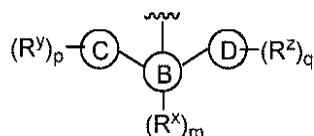
各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは C₁ ~ 6 脂肪族、フェニル、3 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8 ~ 10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 4 ~ 7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 7 ~ 10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 5 個のヘテロ原子を有する 8 ~ 10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換さ

れている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

Ar は、次の式：

【化 1 9 9】



(式中、

m は、0～3 であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

p および q は、独立して、0～6 であり；

環 C および環 D の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x、R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-N(R')$ ₂、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')$ ₂、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')$ ₂、 $-NR'OR'$ であるか、または C_{1～20} 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C_{1～20} ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である) のものであり；

R⁵ は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')$ ₂、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')$ ₂、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')$ ₂ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R⁶ は、C_{1～20} 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C_{1～20} ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは C_{1～6} 脂肪族、フェニル、3～7 員飽

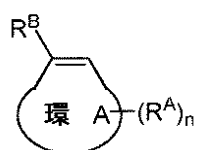
和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つのR'基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する）。

【請求項6】

適するジエンを触媒または金属錯体と反応させて、式I-aの化合物を形成することを含む方法：

【化200】



I-a

(式中、

描かれている二重結合は、Z立体配置でのものであり、ならびに

環Aは、場合により置換されている8～30員飽和または部分不飽和環であり、環Aの0～6つのメチレン単位は、場合により、独立して-O-、-N(R)-、-S-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-S(O)-、または-S(O)₂-、-OSO₂O-、-N(R)C(O)-、-C(O)N(R)-、-N(R)C(O)O-、-OC(O)NR-、-N(R)C(O)NR-、または-Cy¹-によって置き換えられており、各-Cy¹-は、独立して、

フェニレン、3～8員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する3～8員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている単環式環；あるいは

8～10員アリーレン、7～10員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている二環式環；あるいは

14員アリーレン、9～20員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する9～14員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する9～20員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている三環式環；あるいは

16～18員アリーレン、11～30員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～8個のヘテロ原子を有する15～18員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～12個のヘテロ原子を有する11～30員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立

して選択される、二価の場合により置換されている四環式環であり；

n は、0～20であり；

各 R は、独立して、水素であるか、あるいは $C_1 \sim 6$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；または

同じ炭素原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環式環を形成し；または

隣接する原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 R^A は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ から独立して選択され、この場合、

同じ炭素原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、オキソ部分、オキシム、場合により置換されているヒドラゾン、場合により置換されているイミン、場合により置換されている $C_2 \sim 6$ アルキリデン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環を形成するか、あるいは

隣接原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

R^B は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ であり；

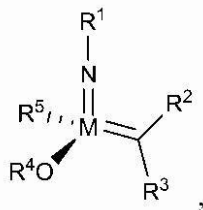
各 Q は、独立して、場合により置換されている二価の $C_1 \sim 10$ 炭化水素鎖であり、この場合、Q の 1、2 または 3 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^2-$ によって置き換えられており；そして、

各 $-Cy^2-$ は、独立して、フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリーレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式ヘテロシクリレン、8～10 員二環式アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式カルボシク

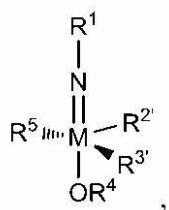
リレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式ヘテロシクリレンから選択される、二価の場合により置換されている環である)

前記触媒または金属錯体が、式 II-a:

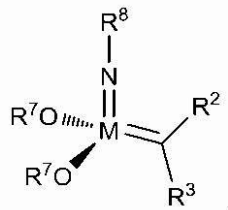
【化 201】



II-a



II-b



II-c

のものであり、

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり；

R¹ は、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

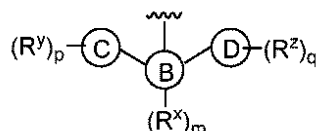
R² および R³ の各々は、独立して、R'、-OR'、-SR'、-N(R')₂、-OC(O)R'、-SOR'、-SO₂R'、-SO₂N(R')₂、-C(O)N(R')₂、-NR'C(O)R'、または -NR'SO₂R' であるが、但し、R² および R³ が同時に水素でないことを条件とし；

R^{2'} および R^{3'} は、それらの間にある金属原子と一緒にあって、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和環を形成し、該環は、前記間にある金属原子に加えて、窒素、酸素または硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有し；

R⁴ は、-Ar、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

Ar は、次の式：

【化 1 9 3】



(式中、

mは、0～3であり；環Bは、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；pおよびqは、独立して、0～6であり；環Cおよび環Dの各々は、独立して、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；R^x、R^yおよびR^zは各々独立して、ハロゲン、-OR'、-N(R')₂、-NR'C(O)R'、-NR'C(O)OR'、-NR'C(O)N(R')₂、-NR'SO₂R'、-NR'SO₂N(R')₂、-NR'OR'であるか、またはC_{1～20}脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC_{1～20}ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である)のものであり；R⁵は、-N(R')₂、-NR'C(O)R'、-NR'C(O)OR'、-NR'C(O)N(R')₂、-NR'SO₂R'、-NR'SO₂N(R')₂または-NR'OR'であるか、あるいは少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～3個のヘテロ原子とを有する5～6員単環式ヘテロアリール環、または少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～2個のヘテロ原子とを有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子とを有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子とを有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、R⁵は、窒素によってMに配位している；R⁶は、C_{1～20}脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC_{1～20}ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～14員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、各R'は、独立して、水素であるか、あるいはC_{1～6}脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール

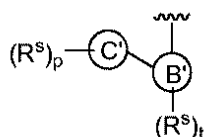
環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 R^7 は、独立して、 $-Ar'$ 、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、2 つの R^7 は、それらが結合している酸素原子と場合により一緒になって、二座配位子を形成し；

Ar' は、次の式：

【化 204】



(式中、

t は、0～4 であり；

p は、0～6 であり；

環 B' および環 C' の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

各 R^s は、独立して、ハロゲン、 R' 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-S(O)_2R'$ 、 $-OSi(R')_3$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ 、または $-NR'OR'$ である)

のものであり；

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1\sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～

6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つのR'基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し

そして該触媒または金属錯体は、 $\text{Mo}(\text{CHG})(\text{N}(2, 6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 以外であって、(式中、Gは、 $-\text{tBu}$ または $-\text{CMe}_2\text{Ph}$ である)。

【請求項7】

前記触媒または金属錯体が、式II-aのものである、請求項6に記載の方法。

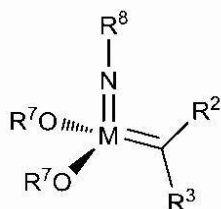
【請求項8】

前記触媒または金属錯体が、式II-bのものである、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

式II-cの金属錯体：

【化205】



II-c

(式中、

Mは、モリブデンまたはタングステンであり；

R⁸は、R¹であるか、または1つから5つのR⁹で場合により置換されているフェニルであり；

各R⁹は、独立してハロゲンまたはR¹であり；

R¹は、C₁～20脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₁～20ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

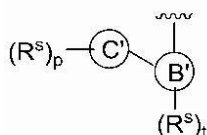
R²およびR³の各々は、独立して、R'、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{SR}'$ 、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{SOR}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{NR}'\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、または $-\text{NR}'\text{SO}_2\text{R}'$ であるが、但し、R²およびR³が同時に水素でないことを条件とし；

各R⁷は、独立して、 $-\text{Ar}'$ 、C₁～20脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₁～20ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはア

リール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、2つの R^7 は、それらが結合している酸素原子と場合により一緒になって、二座配位子を形成し；

Ar' は、次の式：

【化 206】



(式中、

t は、0～4 であり；

p は、0～6 であり；

環 B' および環 C' の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

各 R^s は、独立して、ハロゲン、 R' 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-S(O)_2R'$ 、 $-OSi(R')_3$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ 、または $-NR'OR'$ である)

のものであり；

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは C_{1-6} 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の 2つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する)。

【請求項 10】

R^8 が、場合により置換されているフェニルであり、その場合、1つ以上の置換基が $-F$ であり；そして、各 R^7 が、独立して、場合により置換されている $-Ar'$ であり、その場合、1つ以上の置換基が $-F$ である、請求項 9 に記載の金属錯体。

【請求項 11】

前記触媒または金属錯体が、請求項 9 または請求項 10 に記載の金属錯体である、請求項 6 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

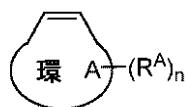
本発明は、Z 立体配置が富化されたアルケン含有大環状化合物を含む組成物をさらに提供する。例示的なかかる組成物としては、例えば、エポチロン C、エポチロン D、エピラクネン、ナカドマリリン A、ユズラクトン、アンブレットリドを含む組成物、ならびに／またはエポチロン C、エポチロン D、エピラクネン、ナカドマリリン A、ユズラクトンおよび／もしくはアンブレットリドのいずれか 1 つと同じクラスからのおよび／もしくは類似したクラスからの化合物を含む組成物が挙げられる。

本発明は、例えば、以下を提供する。

(項目 1)

適するジエンを金属がステレオジェニックである触媒または金属錯体と反応させて、式 I の化合物を形成することを含む方法：

【化 191】



I

(式 I において、

式中に描かれている二重結合は、cis 立体配置でのものであり、ならびに

環 A は、場合により置換されている 8～30 員飽和または部分不飽和環であり、環 A の 0～6 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^1-$ によって置き換えられており、各 $-Cy^1-$ は、独立して、

フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている単環式環；あるいは

8～10 員アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている二環式環；あるいは

14 員アリーレン、9～20 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 9～14 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 9～20 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている三環式環；あるいは

16～18 員アリーレン、11～30 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、

窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 15～18 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～12 個のヘテロ原子を有する 11～30 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている四環式環であり；

n は、0～20 であり；

各 R は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1\sim6}$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；または

同じ炭素原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環式環を形成し；または

隣接する原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 R^A は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ から独立して選択され、この場合、

同じ炭素原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、オキソ部分、オキシム、場合により置換されているヒドラゾン、場合により置換されているイミン、場合により置換されている $C_{2\sim6}$ アルキリデン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環を形成するか、あるいは

隣接原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 Q は、独立して、場合により置換されている二価の $C_{1\sim10}$ 炭化水素鎖であり、この場合、 Q の 1、2 または 3 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^2-$ によって置き換えられており；そして、

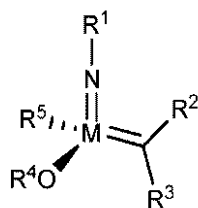
各 $-Cy^2-$ は、独立して、フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式ヘテロシクリレン、8～10 員二環式アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して

選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式ヘテロシクリレンから選択される、二価の場合により置換されている環である)。

(項目 2)

前記金属錯体が、式 I I - a のものである、項目 1 に記載の方法：

【化 1 9 2】



II-a

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり；

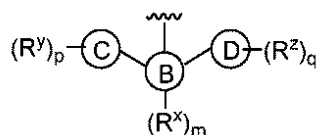
R¹ は、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R² および R³ の各々は、独立して、R'、-OR'、-SR'、-N(R')₂、-OC(O)R'、-SOR'、-SO₂R'、-SO₂N(R')₂、-C(O)N(R')₂、-NR'C(O)R'、または -NR'SO₂R' であるが、但し、R² および R³ が同時に水素でないことを条件とし；

R⁴ は、-Ar、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

Ar は、次の式：

【化 1 9 3】



(式中、

m は、0～3 であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

p および q は、独立して、0～6 であり；

環 C および環 D の各々は、独立して、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x 、 R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ 、 $-NR'OR'$ であるか、または $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である）のものであり；

R^5 は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^6 は、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1\sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

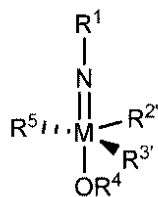
同じ窒素原子上の 2 つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換さ

れている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する)。

(項目 3)

前記金属錯体が、式 I I - b のものである、項目 1 に記載の方法：

【化 1 9 4】



II-b

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり；

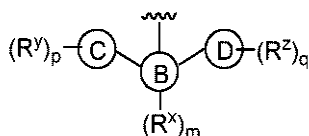
R¹ は、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^{2'} および R^{3'} は、それらの間にある金属原子と一緒にあって、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和環を形成し、該環は、前記間にある金属原子に加えて、窒素、酸素または硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有し；

R⁴ は、-Ar、C₁～₂₀ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₁～₂₀ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

Ar は、次の式：

【化 1 9 5】



(式中、

m は、0～3 であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換さ

れている基であり；

環Cおよび環Dの各々は、独立して、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

pおよびqは、独立して、0～6であり；

R^x 、 R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ 、 $-NR'OR'$ であるか、または $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である）の基であり；

R^5 は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～3個のヘテロ原子とを有する5～6員単環式ヘテロアリール環、少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～2個のヘテロ原子とを有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子とを有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも1個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子とを有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^6 は、 $C_{1\sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_{1\sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～14員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

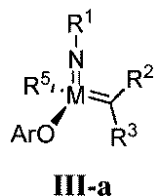
各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1\sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する）。

（項目4）

式III-aの化合物：

【化 1 9 6】



(式中、

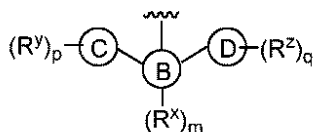
Mは、モリブデンまたはタングステンであり；

R¹は、C₁～₂₀脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₁～₂₀ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R²およびR³の各々は、独立して、R'、-OR'、-SR'、-N(R')₂、-OC(O)R'、-SOR'、-SO₂R'、-SO₂N(R')₂、-C(O)N(R')₂、-NR'C(O)R'、または-NR'SO₂R'であるが、但し、R²およびR³が同時に水素でないことを条件とし；

Arは、次の式：

【化 1 9 7】



(式中、

mは、0～3であり；

環Bは、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

pおよびqは、独立して、0～6であり；

環Cおよび環Dの各々は、独立して、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x、R^yおよびR^zは各々独立して、ハロゲン、-OR'、-N(R')₂、-NR'C(O)R'、-NR'C(O)OR'、-NR'C(O)N(R')₂、-NR'SO₂R'、-NR'SO₂N(R')₂、-NR'OR'であるか、またはC₁～₂₀脂

肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である) のものであり;

R^5 は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり;

R^6 は、 $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり;そして、

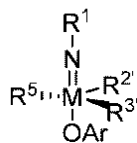
各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1 \sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり;この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する)。

(項目 5)

式 III-b の化合物:

【化 198】



III-b

(式中、

M は、モリブデンまたはタングステンであり;

R^1 は、 $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個

のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

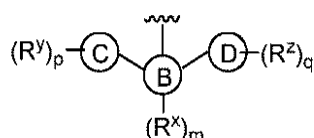
R^2 および R^3 は、それらの間にある金属原子と一緒にあって、場合により置換されている3～8員飽和もしくは部分不飽和環を形成し、該環は、前記間にある金属原子に加えて、窒素、酸素または硫黄から独立して選択される0～4個のヘテロ原子を有し；

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1 \sim 6}$ 脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つの R' 基は、該窒素原子と場合により一緒にあって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

Ar は、次の式：

【化199】



(式中、

m は、0～3であり；

環 B は、フェニル、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

p および q は、独立して、0～6であり；

環 C および環 D の各々は、独立して、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R^x 、 R^y および R^z は各々独立して、ハロゲン、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ 、 $-NR'OR'$ であるか、または $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する C

$1 \sim 20$ ヘテロ脂肪族から選択される、場合により置換されている基である)
のものであり;

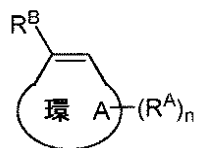
R^5 は、ハロゲン、 $-OR^6$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-NR'C(O)R'$ 、 $-NR'C(O)OR'$ 、 $-NR'C(O)N(R')_2$ 、 $-NR'SO_2R'$ 、 $-NR'SO_2N(R')_2$ または $-NR'OR'$ であるか、あるいは少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～3 個のヘテロ原子とを有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～2 個のヘテロ原子とを有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環、または少なくとも 1 個の窒素と窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子とを有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり; そして、

R^6 は、 $C_{1 \sim 20}$ 脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_{1 \sim 20}$ ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～14 員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基である)。

(項目 6)

適するジエンを触媒または金属錯体と反応させて、式 I-a の化合物を形成することを含む方法:

【化 200】



I-a

(式中、

描かれている二重結合は、Z 立体配置でのものであり、ならびに

環 A は、場合により置換されている 8～30 員飽和または部分不飽和環であり、環 A の 0～6 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^1-$ によって置き換えられており、各 $-Cy^1-$ は、独立して、

フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている単環式環; あるいは

8～10 員アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員ヘ

テロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている二環式環；あるいは

14 員アリーレン、9～20 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 9～14 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 9～20 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている三環式環；あるいは

16～18 員アリーレン、11～30 員飽和もしくは部分不飽和カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～8 個のヘテロ原子を有する 15～18 員ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～12 個のヘテロ原子を有する 11～30 員飽和もしくは部分不飽和ヘテロシクリレンから独立して選択される、二価の場合により置換されている四環式環であり；

n は、0～20 であり；

各 R は、独立して、水素であるか、あるいは $C_{1\sim6}$ 脂肪族、フェニル、3～7 員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10 員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する 4～7 員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり、この場合、

同じ窒素原子上の 2 つの R 基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；または

同じ炭素原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環式環を形成し；または

隣接する原子上の 2 つの R 基は、それらの間にある原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

各 R^A は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ から独立して選択され、この場合、

同じ炭素原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、オキシ部分、オキシム、場合により置換されているヒドラゾン、場合により置換されているイミン、場合により置換されている $C_{2\sim6}$ アルキリデン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和もしくは部分不飽和スピロ環を形成するか、あるいは

隣接原子上の 2 つの R^A は、場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 0～4 個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている 3～8 員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成し；

R^B は、 $-R$ 、 $-QR$ 、 $-OR$ 、適切に保護されたヒドロキシル基、 $-SR$ 、適切に保護されたチオール基、 $-S(O)R$ 、 $-SO_2R$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-N(R)_2$ 、適切に保護されたアミノ基、 $-N(R)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)C(O)R$ 、 $-N(R)C(O)N(R)_2$ 、 $-N(R)C(O)OR$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-$

$C(O)N(R)_2$ 、または $-OC(O)N(R)_2$ であり；

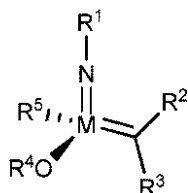
各 Q は、独立して、場合により置換されている二価の $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素鎖であり、この場合、Q の 1、2 または 3 つのメチレン単位は、場合により、独立して $-O-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、または $-S(O)_2-$ 、 $-OSO_2O-$ 、 $-N(R)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 、 $-N(R)C(O)O-$ 、 $-OC(O)NR-$ 、 $-N(R)C(O)NR-$ 、または $-Cy^2-$ によって置き換えられており；そして、

各 $-Cy^2-$ は、独立して、フェニレン、3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 5～6 員単環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～4 個のヘテロ原子を有する 3～8 員飽和もしくは部分不飽和単環式ヘテロシクリレン、8～10 員二環式アリーレン、7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式カルボシクリレン、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 8～10 員二環式ヘテロアリーレン、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される 1～5 個のヘテロ原子を有する 7～10 員飽和もしくは部分不飽和二環式ヘテロシクリレンから選択される、二価の場合により置換されている環である）。

(項目 7)

前記触媒または金属錯体が、式 I I - a：

【化 2 0 1】



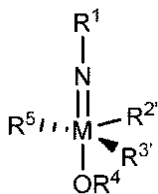
II-a

のものである、項目 6 に記載の方法。

(項目 8)

前記触媒または金属錯体が、式 I I - b：

【化 2 0 2】



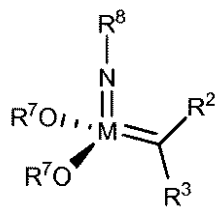
II-b

のものである、項目 6 に記載の方法。

(項目 9)

式 I I - c の金属錯体：

【化 2 0 3】



II-c

(式中、

Mは、モリブデンまたはタングステンであり；

R⁸は、R¹であるか、または1つから5つのR⁹で場合により置換されているフェニルであり；各R⁹は、独立してハロゲンまたはR¹であり；

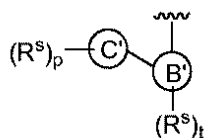
R¹は、C₁～20脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₁～20ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；

R²およびR³の各々は、独立して、R'、-OR'、-SR'、-N(R')₂、-OC(O)R'、-SOR'、-SO₂R'、-SO₂N(R')₂、-C(O)N(R')₂、-NR'C(O)R'、または-NR'SO₂R'であるが、但し、R²およびR³が同時に水素でないことを条件とし；

各R⁷は、独立して、-Ar'、C₁～20脂肪族、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₁～20ヘテロ脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～14員二環式もしくは三環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、2つのR⁷は、それらが結合している酸素原子と場合により一緒になって、二座配位子を形成し；

Ar'は、次の式：

【化 2 0 4】



(式中、

t は、0～4であり；

p は、0～6であり；

環 B' および環 C' の各々は、独立して、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；そして、

各 R^s は、独立して、ハロゲン、R'、-OR'、-SR'、-S(O)R'、-S(O)₂R'、-OSi(R')₃、-N(R')₂、-NR'C(O)R'、-NR'C(O)OR'、-NR'C(O)N(R')₂、-NR'SO₂R'、-NR'SO₂N(R')₂、または-NR'OR'である）

のものであり；

各 R' は、独立して、水素であるか、あるいはC_{1～6}脂肪族、フェニル、3～7員飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、8～10員二環式飽和、部分不飽和もしくはアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～6員単環式ヘテロアリール環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する4～7員飽和もしくは部分不飽和複素環式環、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する7～10員二環式飽和もしくは部分不飽和複素環式環、または窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～5個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環から選択される、場合により置換されている基であり；この場合、

同じ窒素原子上の2つのR'基は、該窒素原子と場合により一緒になって、窒素、酸素もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する、場合により置換されている3～8員飽和、部分不飽和もしくはアリール環を形成する）。

(項目10)

R⁸ が、場合により置換されているフェニルであり、その場合、1つ以上の置換基が-Fであり；そして、各R⁷ が、独立して、場合により置換されている-Ar'であり、その場合、1つ以上の置換基が-Fである、項目9に記載の金属錯体。

(項目11)

前記触媒または金属錯体が、項目9または項目10に記載の金属錯体である、項目6に記載の方法。