(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635485号
(P7635485)

(45)発行日　令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日　令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類			FI		
H10K	*50/12*	*(2023.01)*	H10K	50/12	
C07D	*307/00*	*(2006.01)*	C07D	307/00	
C09K	*11/06*	*(2006.01)*	C09K	11/06	690
H10K	*59/35*	*(2023.01)*	H10K	59/35	
H10K	*85/60*	*(2023.01)*	H10K	85/60	

請求項の数　8　（全566頁）

(21)出願番号　特願2023-528444(P2023-528444)
(86)(22)出願日　令和4年4月27日(2022.4.27)
(65)公表番号　特表2024-504545(P2024-504545A)
(43)公表日　令和6年2月1日(2024.2.1)
(86)国際出願番号　PCT/KR2022/006056
(87)国際公開番号　WO2022/231322
(87)国際公開日　令和4年11月3日(2022.11.3)
審査請求日　令和5年7月26日(2023.7.26)
(31)優先権主張番号　10-2021-0054555
(32)優先日　令和3年4月27日(2021.4.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
(31)優先権主張番号　10-2022-0052257
(32)優先日　令和4年4月27日(2022.4.27)
最終頁に続く

(73)特許権者　500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポーグ，ヨイ－デロ　１２８
(74)代理人　110000877
弁理士法人ＲＹＵＫＡ国際特許事務所
(72)発明者　キム、ミンジュン
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポーグ，ヨイ－デロ　１２８　エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者　リー、ドン フーン
大韓民国　０７３３６　ソウル，ヨンドゥンポーグ，ヨイ－デロ　１２８　エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者　スー、サン ドゥク
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　有機発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極；

負極；および

前記正極と負極との間の発光層を含み、

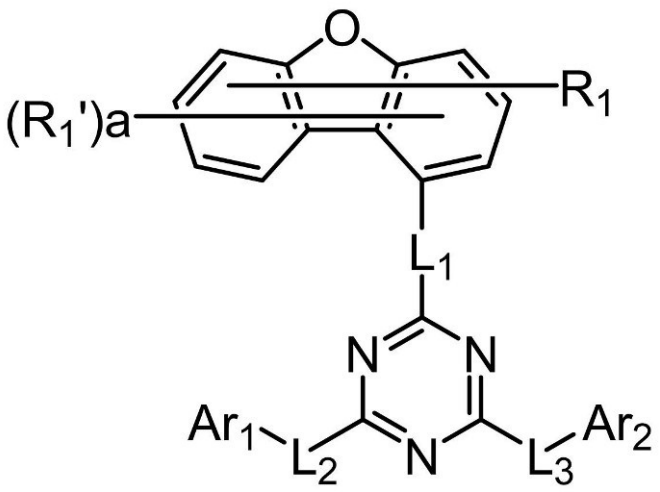
前記発光層は、下記化学式１で表される化合物および下記化学式２で表される化合物を含む、有機発光素子：

［化学式１］

10

20

【化３７１】



前記化学式１中、

Ar_1およびAr_2はそれぞれ独立して、フェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェナントレニル、ジベンゾフラニル、またはジベンゾチオフェニルであり、

前記Ar_1およびAr_2の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換され、

L_1～L_3はそれぞれ独立して、単結合；または、置換または非置換の炭素数６～６０のアリーレンであり、

R_1はそれぞれ独立して、フェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェナントレニル、トリフェニレニル、ナフチルフェニル、フェニルナフチル、フルオランテニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、またはベンゾナフトチオフェニルであり、

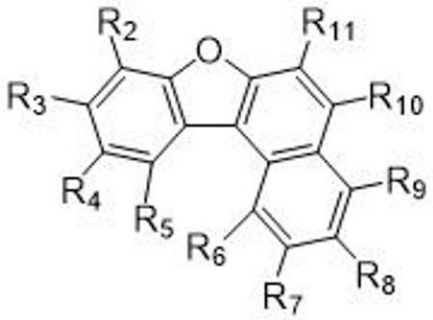
前記R_1の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換され、

R_1'はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、

ａは０～６の整数であり、

［化学式２］

【化３７２】

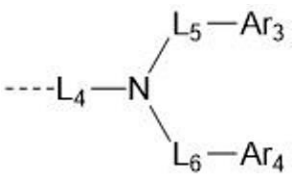


前記化学式２中、

R_2～R_6およびR_9～R_{11}はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、

R_7およびR_8のうちいずれか１つは

【化３７３】



であり、残りは水素または重水素であり、

Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～６０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリールであり、

Ｌ$_4$は、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のビフェニルジイル、または、置換または非置換のナフタレンジイルであり、

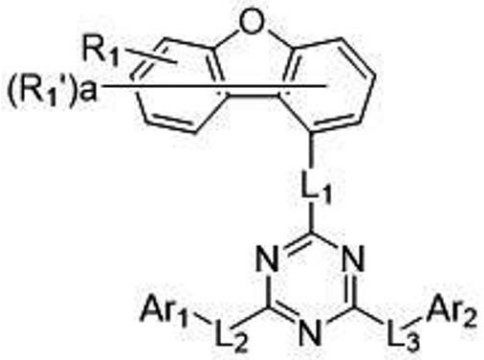
Ｌ$_5$およびＬ$_6$はそれぞれ独立して、単結合；置換または非置換の炭素数６～６０のアリーレン；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリーレンである。

【請求項２】

前記化学式１で表される化合物は、下記化学式１－１および化学式１－２のうちいずれか１つで表される、請求項１に記載の有機発光素子：

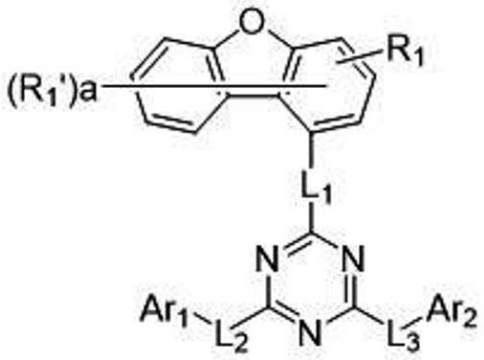
［化学式１－１］

【化３７４】



［化学式１－２］

【化３７５】



前記化学式１－１および化学式１－２中、

Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$、Ｌ$_1$～Ｌ$_3$、Ｒ$_1$、Ｒ$_1$'、およびａは、請求項１で定義した通りである。

【請求項３】

Ｌ$_1$～Ｌ$_3$はそれぞれ独立して、単結合、フェニレン、ビフェニルジイル、またはナフタレンジイルであり、

前記Ｌ$_1$～Ｌ$_3$の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換された、請求項１に記載の有機発光素子。

【請求項４】

正極；

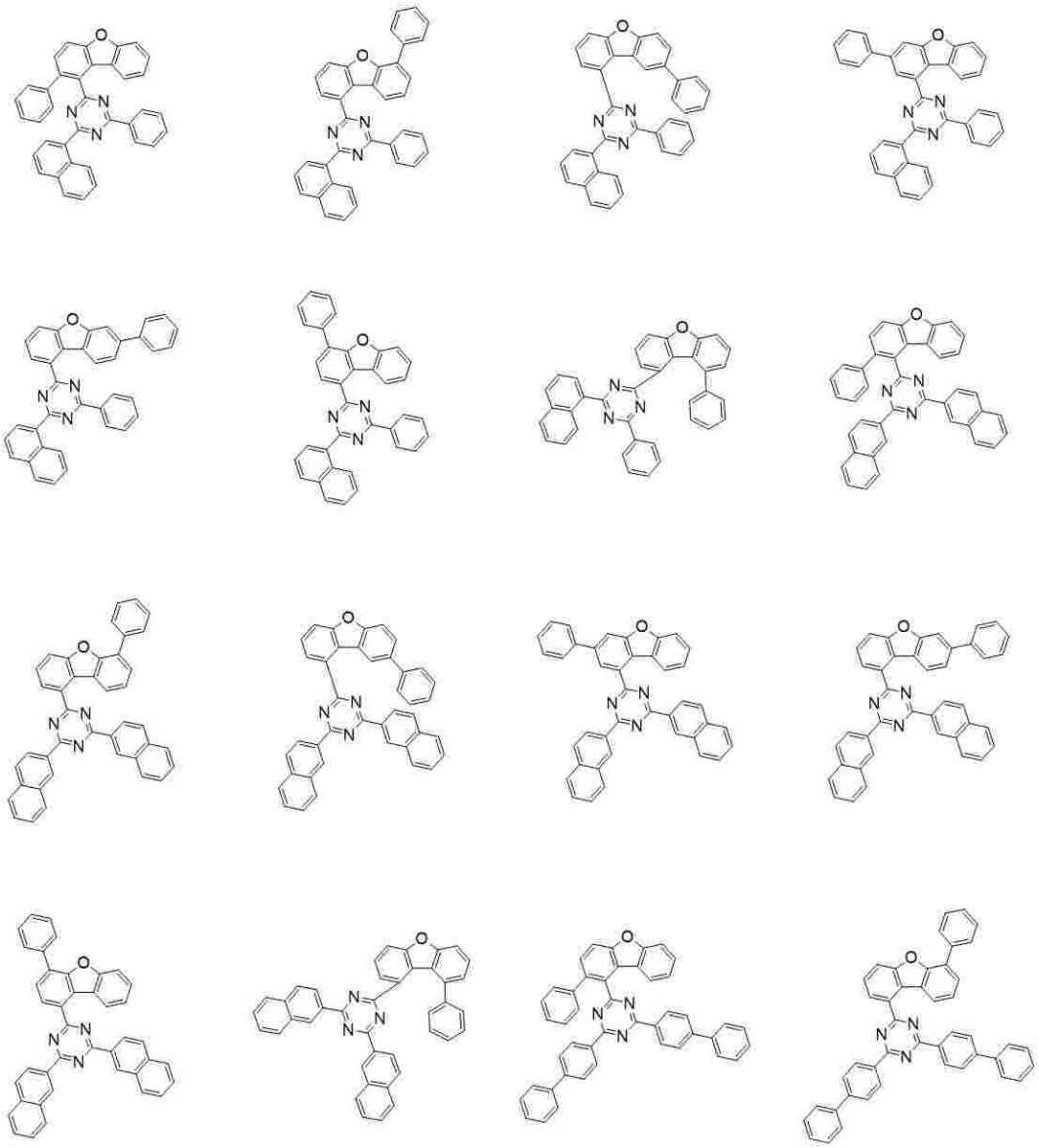
負極；および

前記正極と負極との間の発光層を含み、

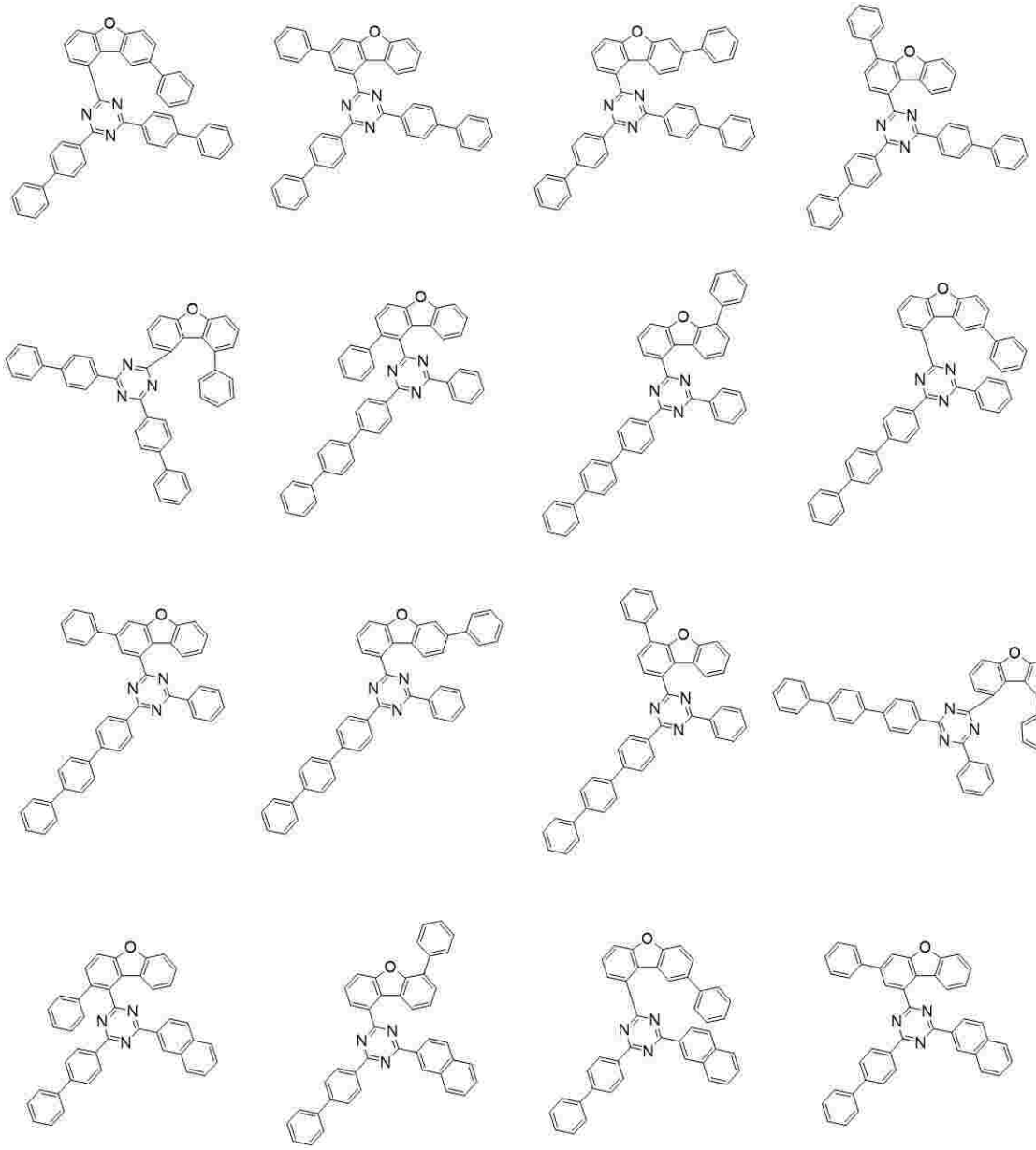
前記発光層は、下記で構成される群より選択されるいずれか１つの化合物および下記化学式２で表される化合物を含む、

有機発光素子：

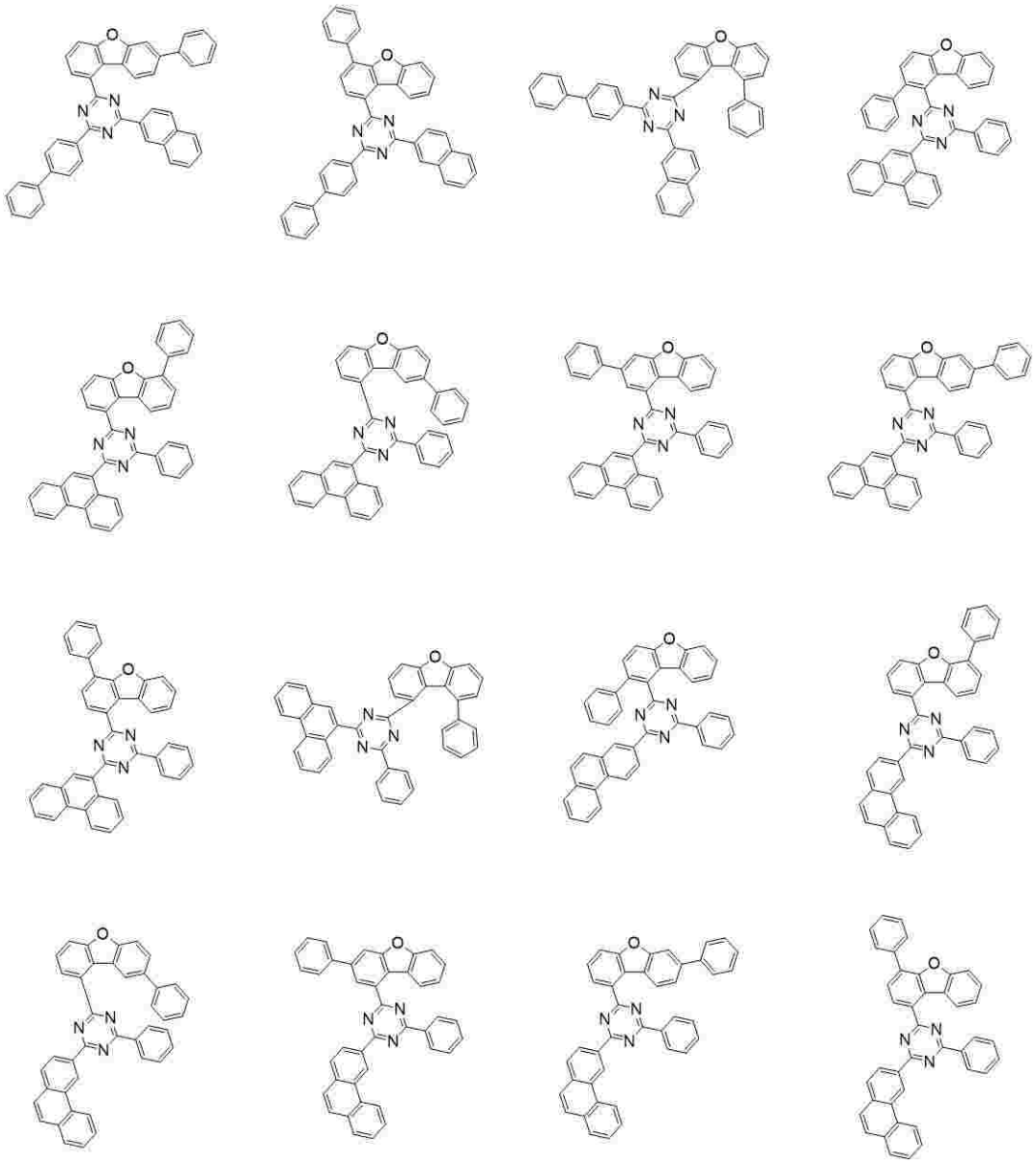
【化３７６】



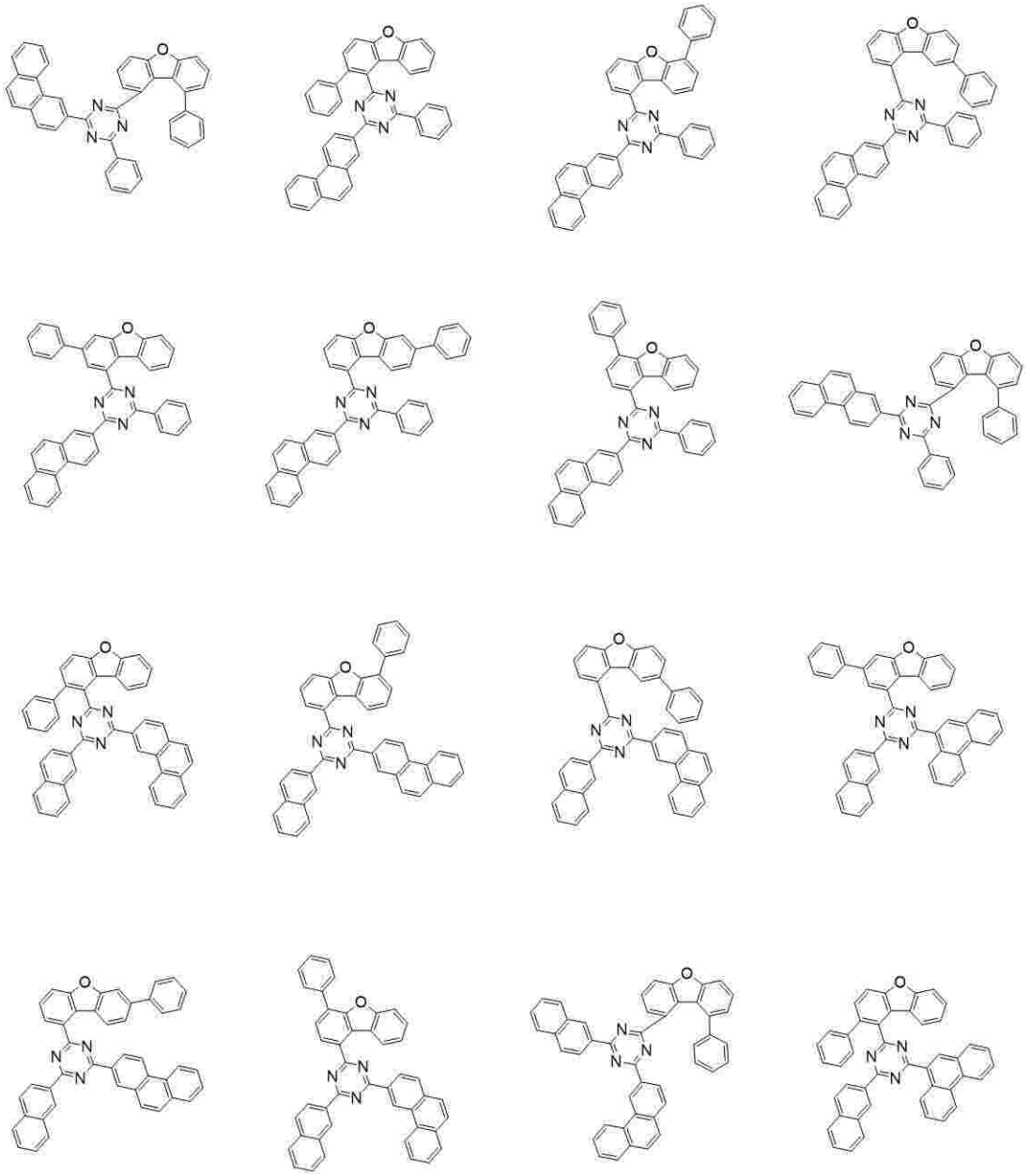
【化３７７】



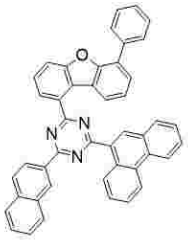
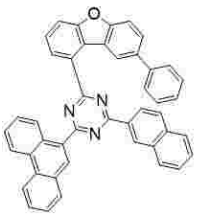
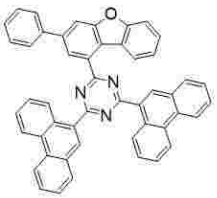
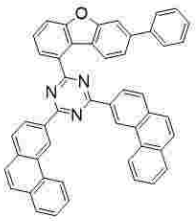
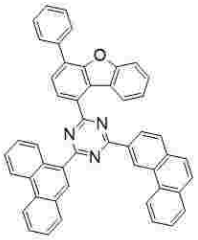
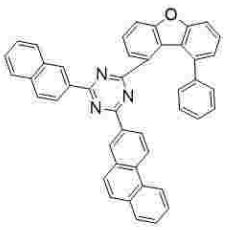
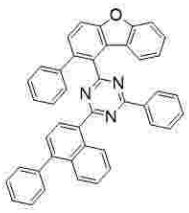
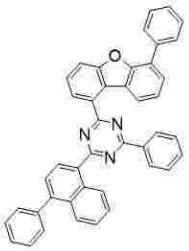
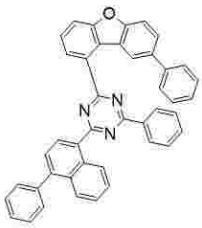
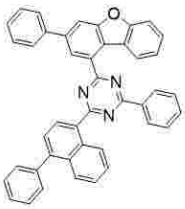
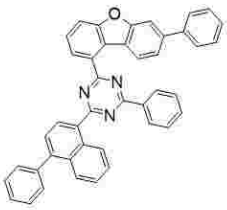
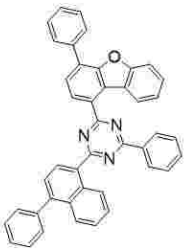
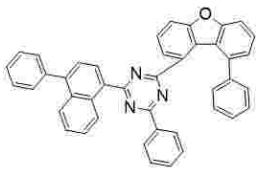
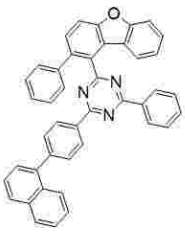
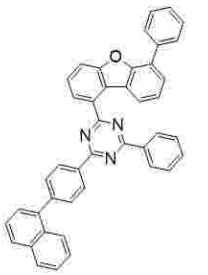
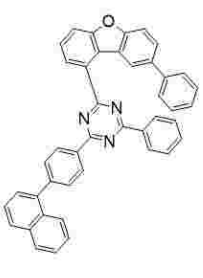
【化３７８】



【化３７９】



【化３８０】

10

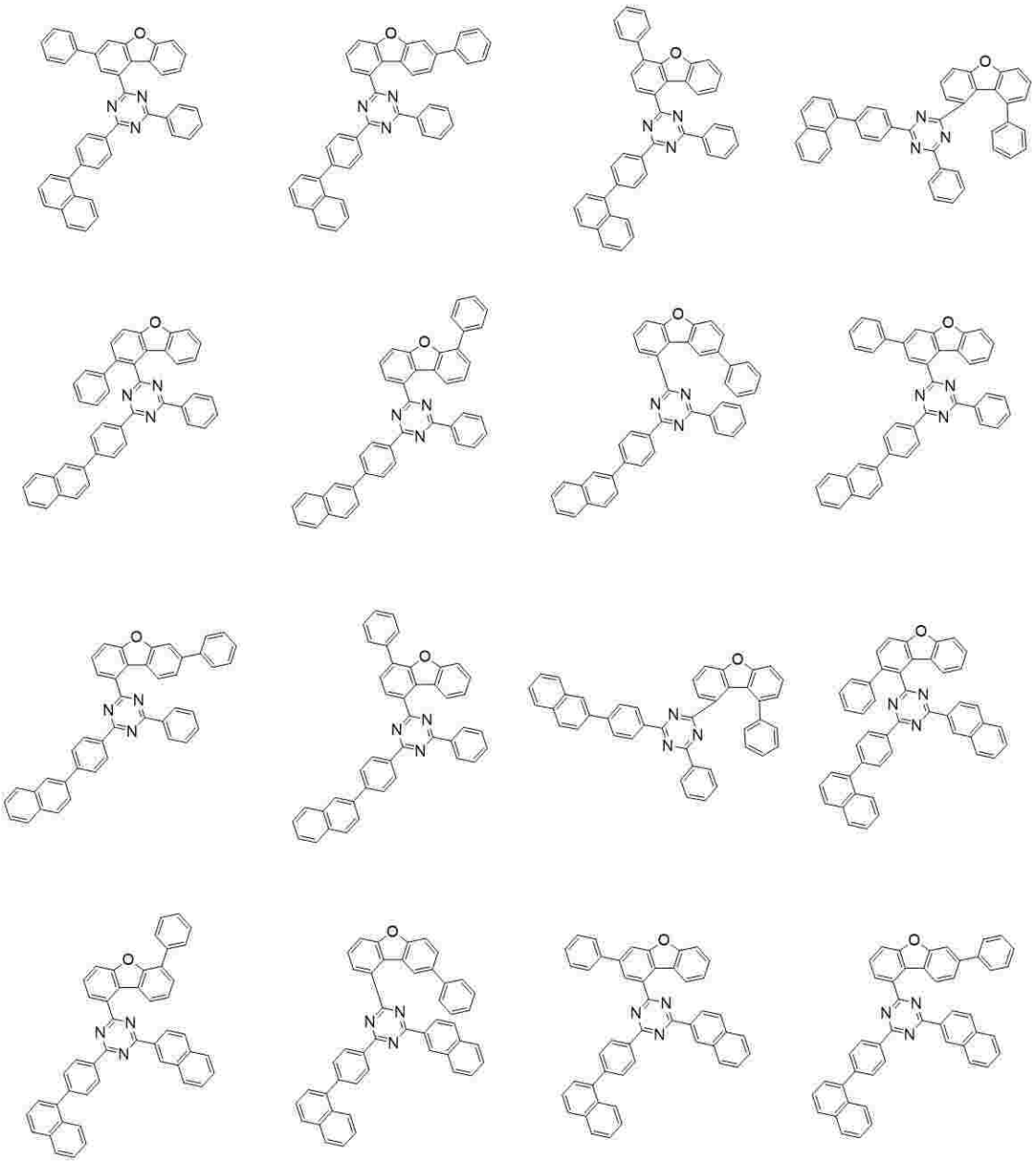
20

30

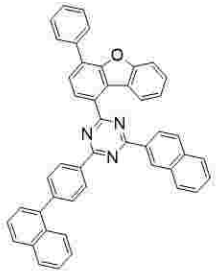
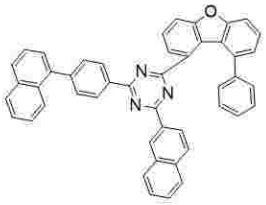
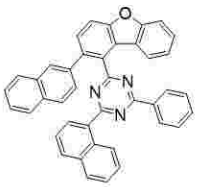
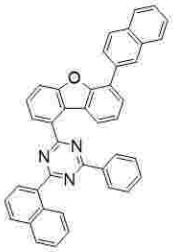
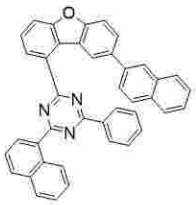
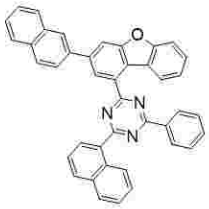
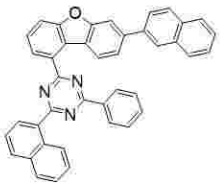
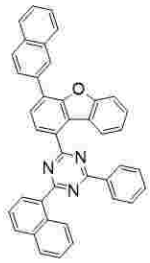
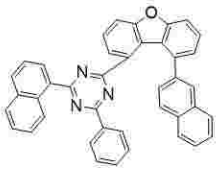
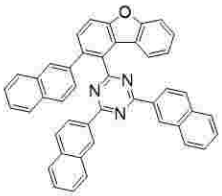
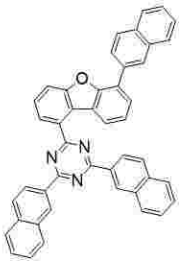
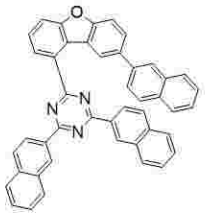
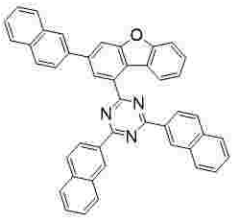
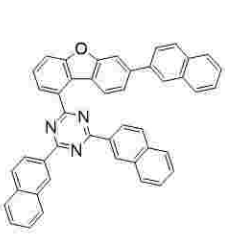
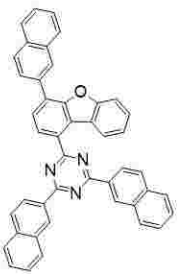
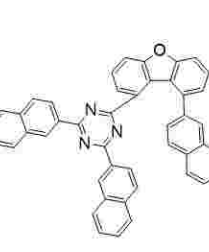
40

50

【化３８１】



【化３８２】

10

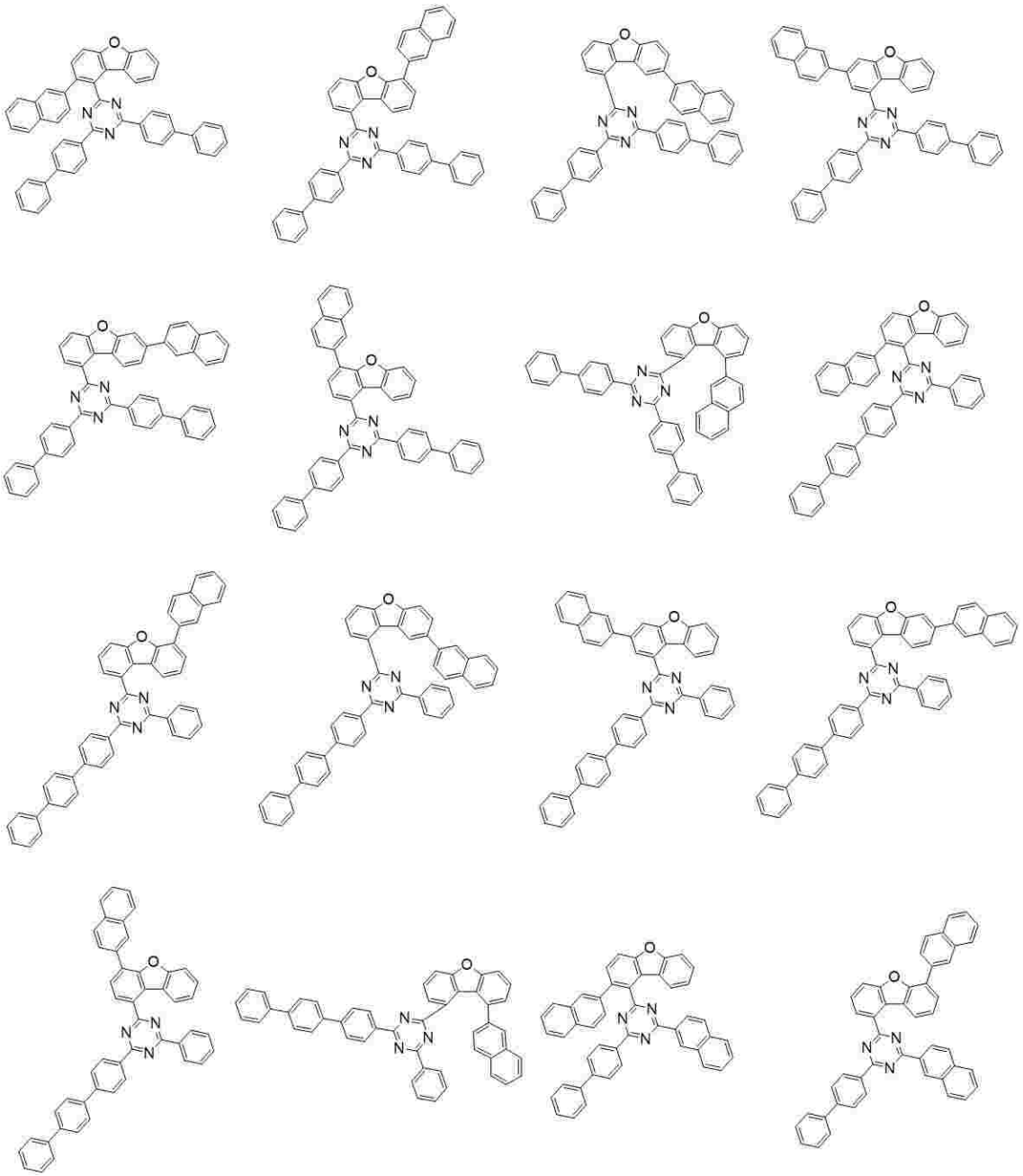
20

30

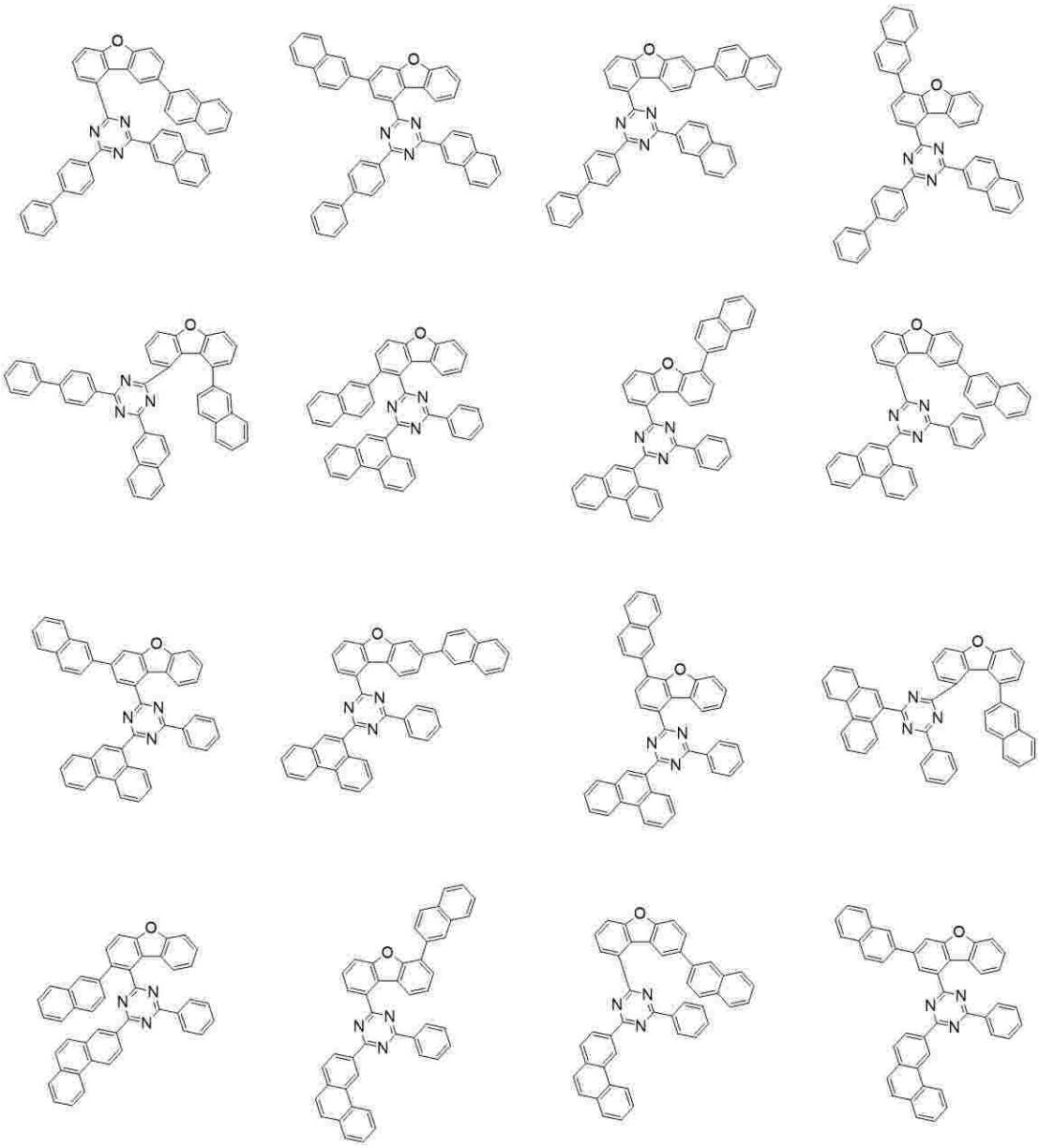
40

50

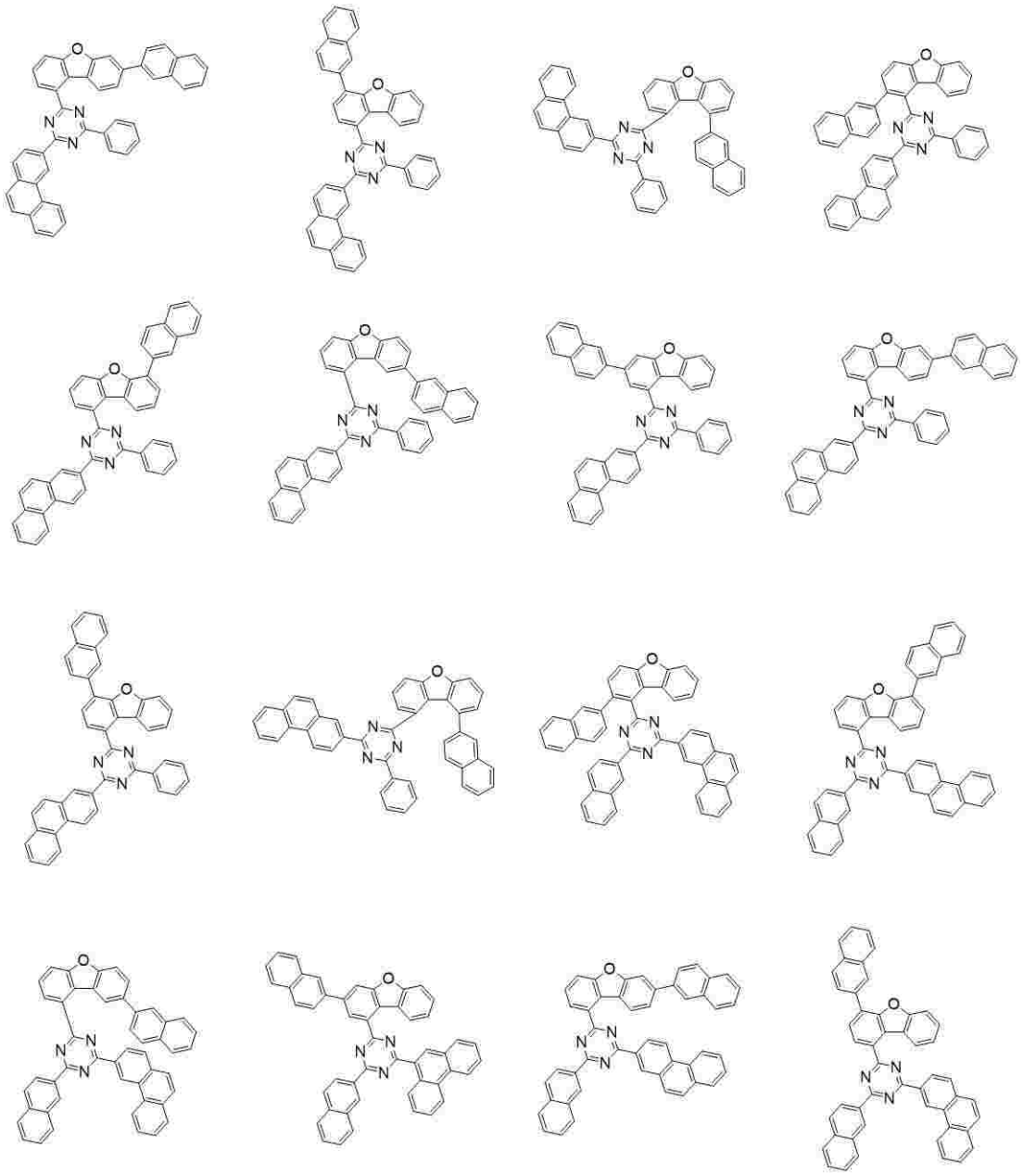
【化３８３】



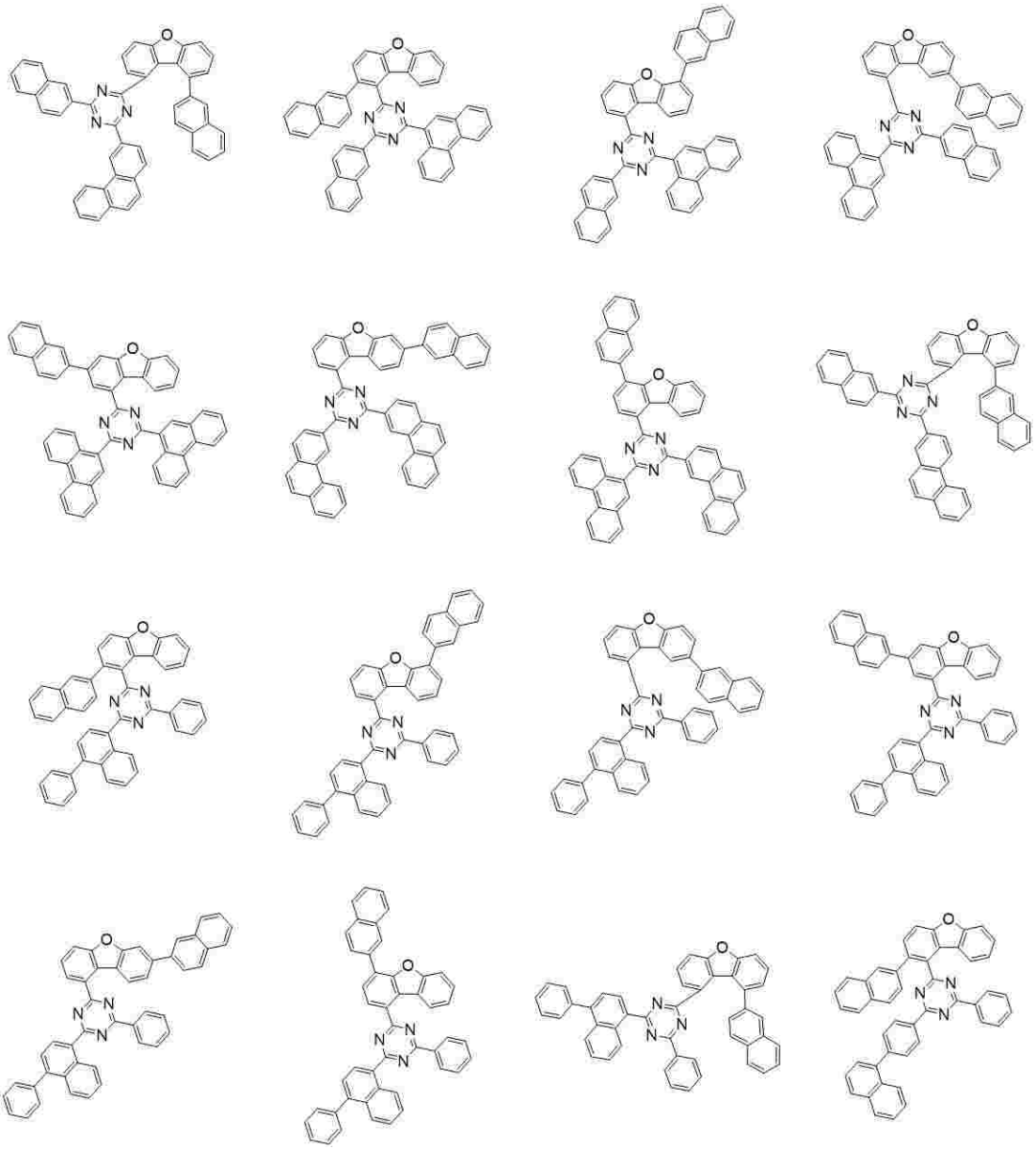
【化３８４】



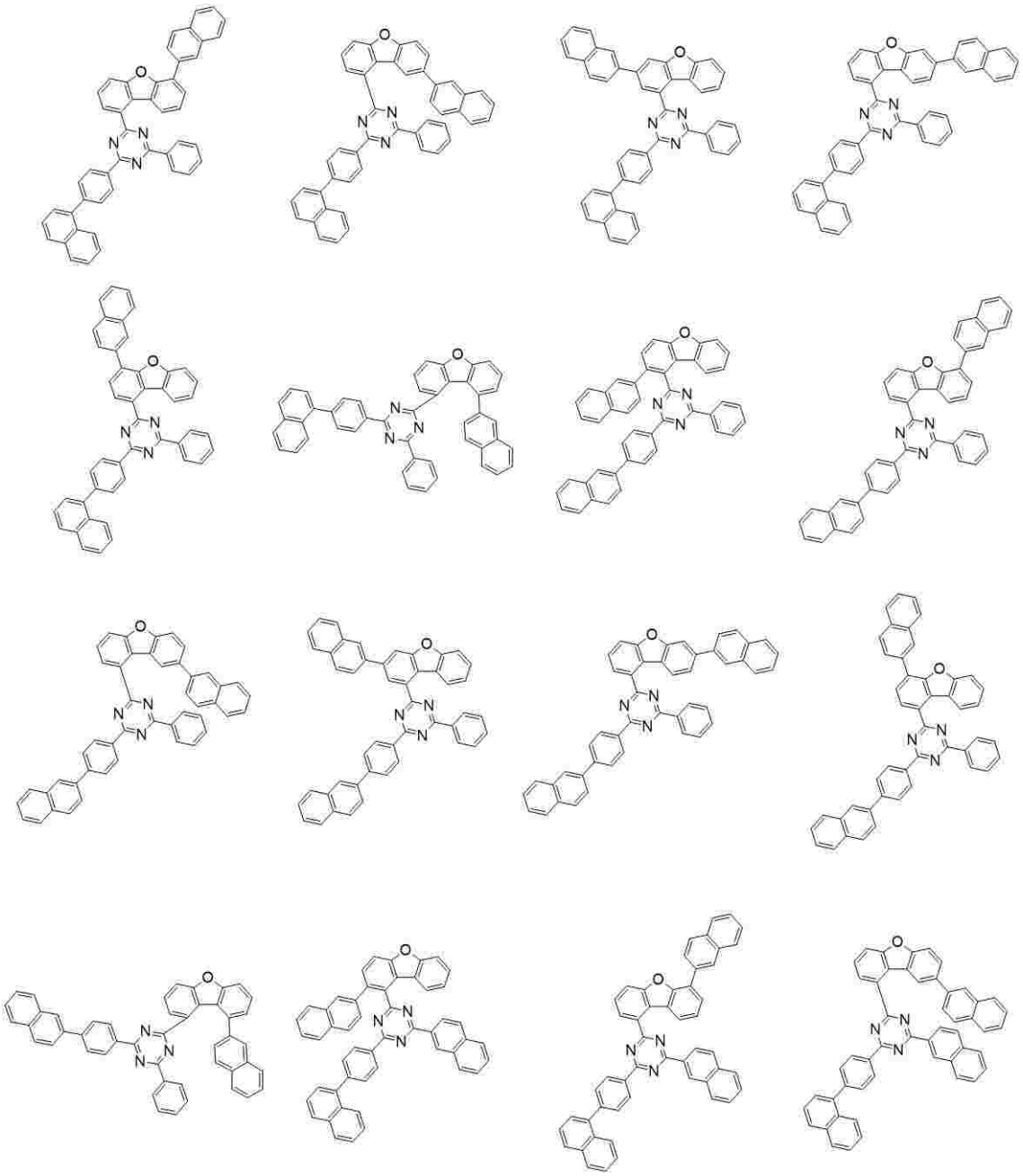
【化３８５】



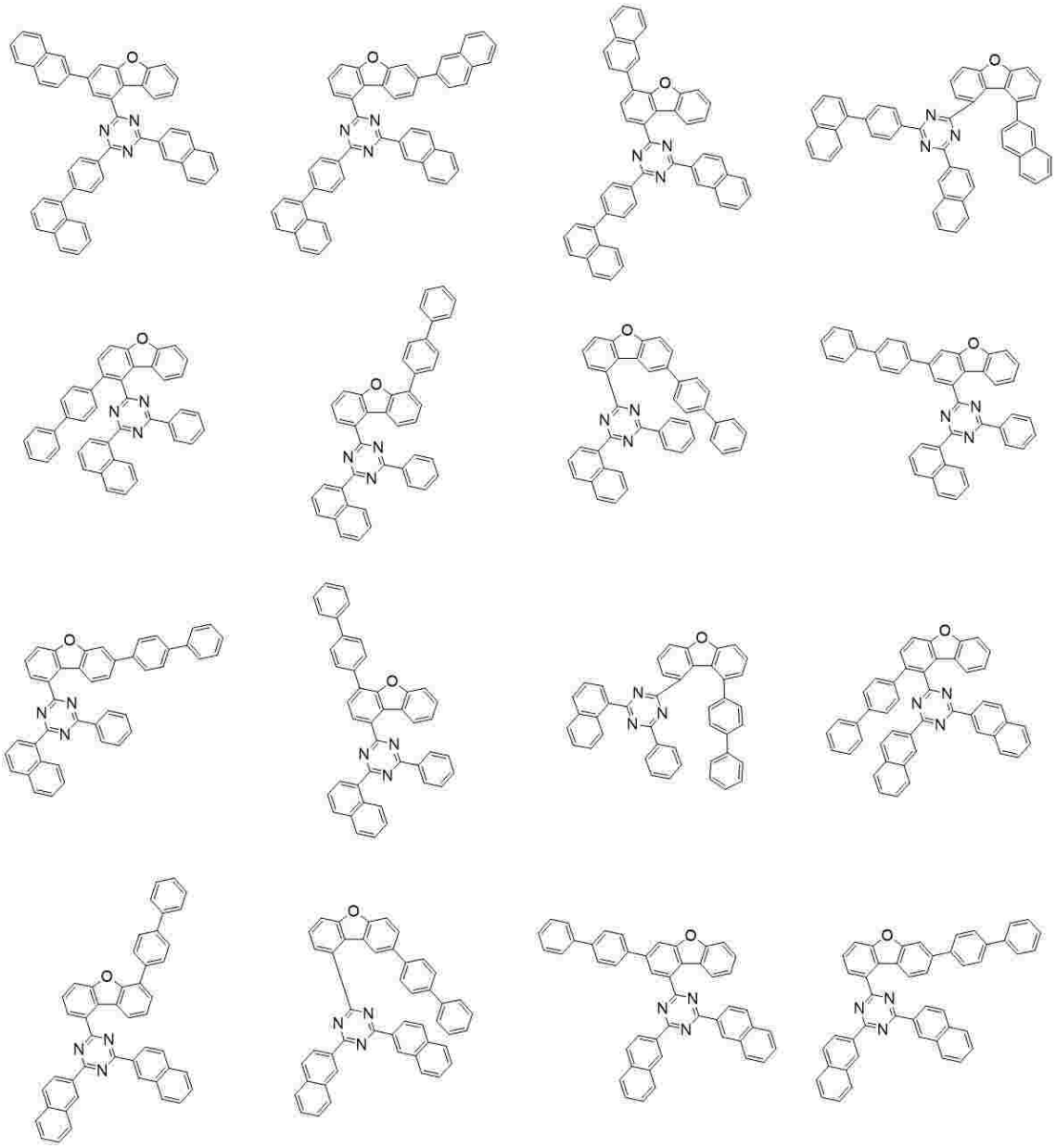
【化３８６】



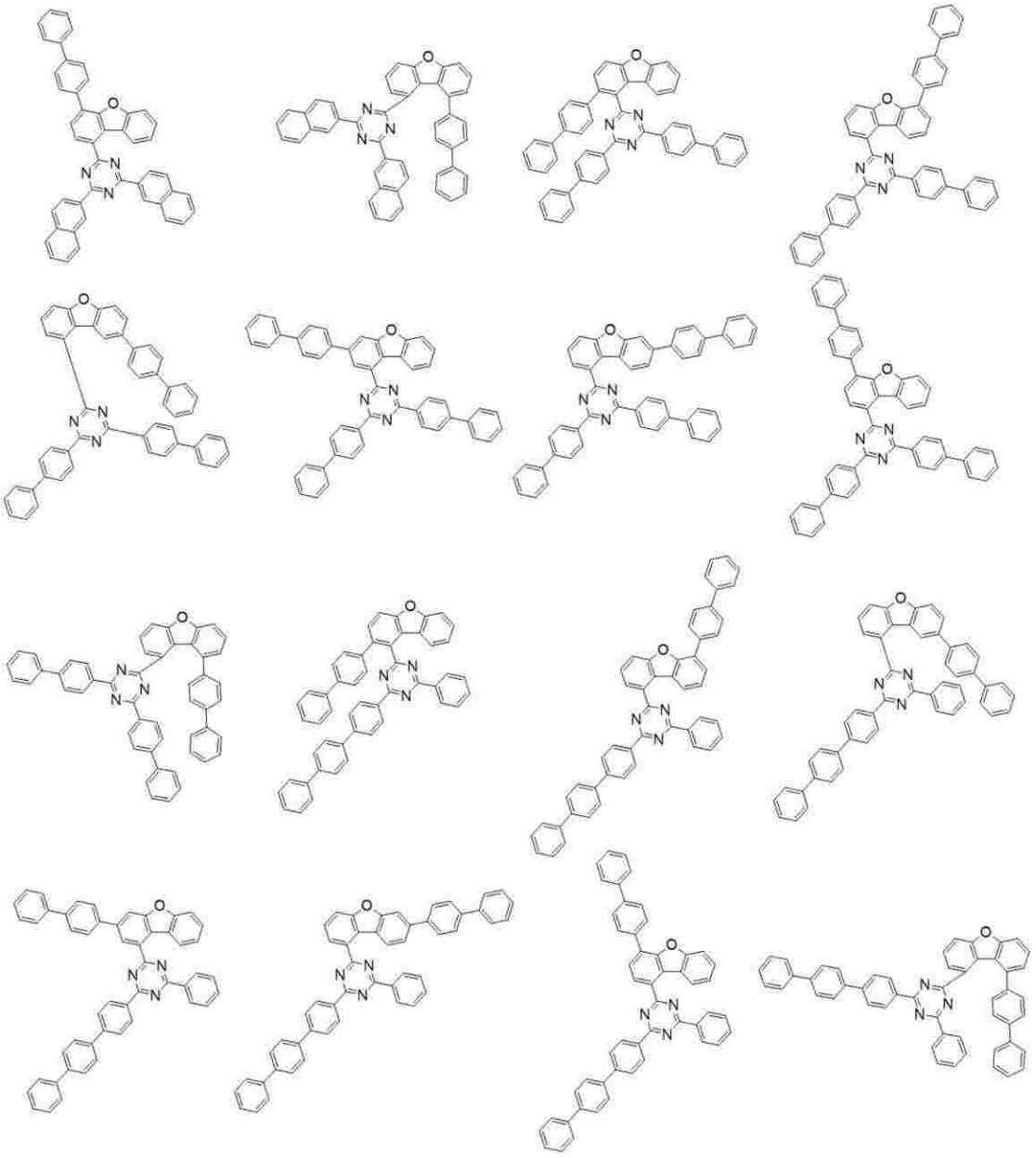
【化３８７】



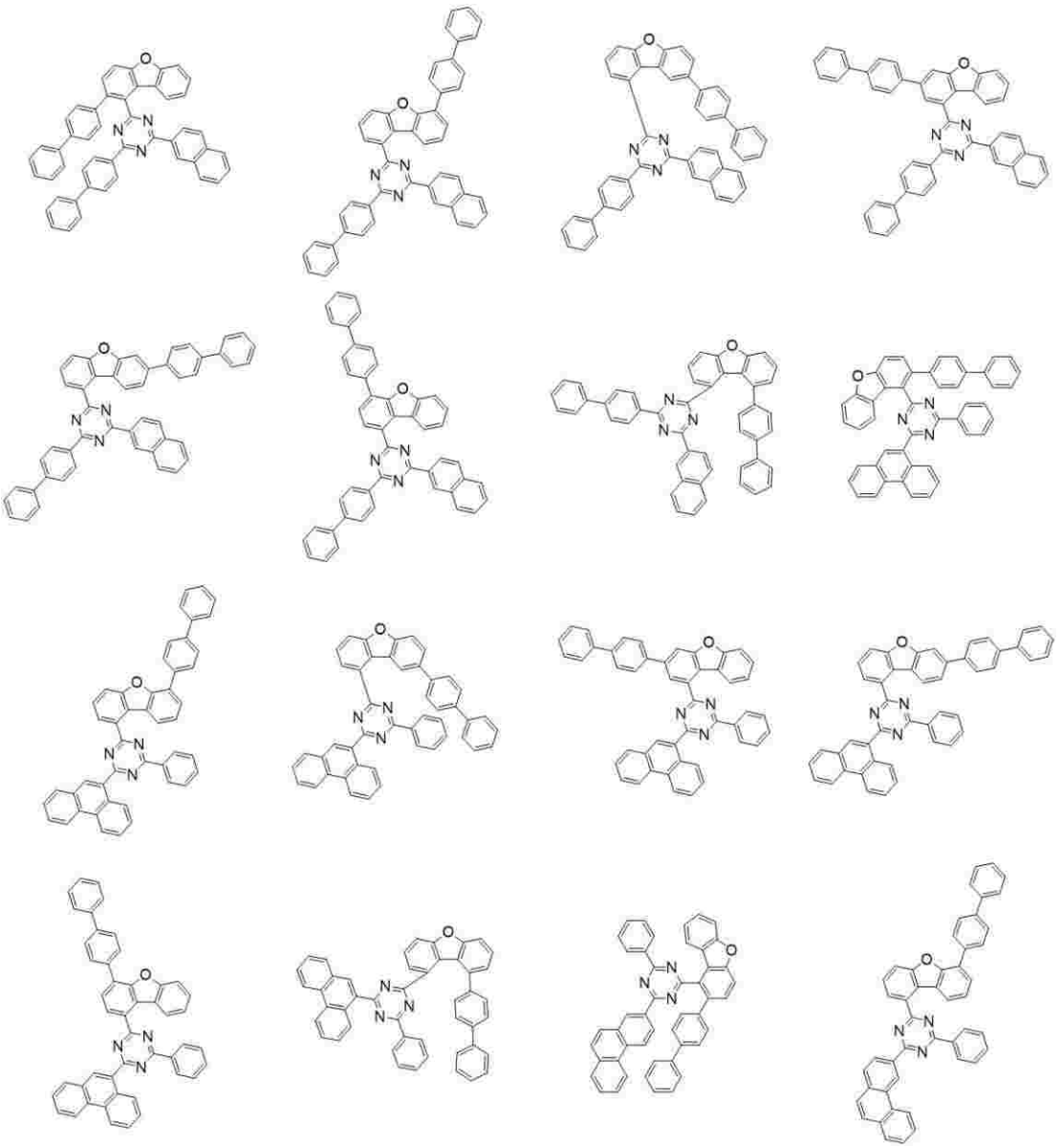
【化３８８】



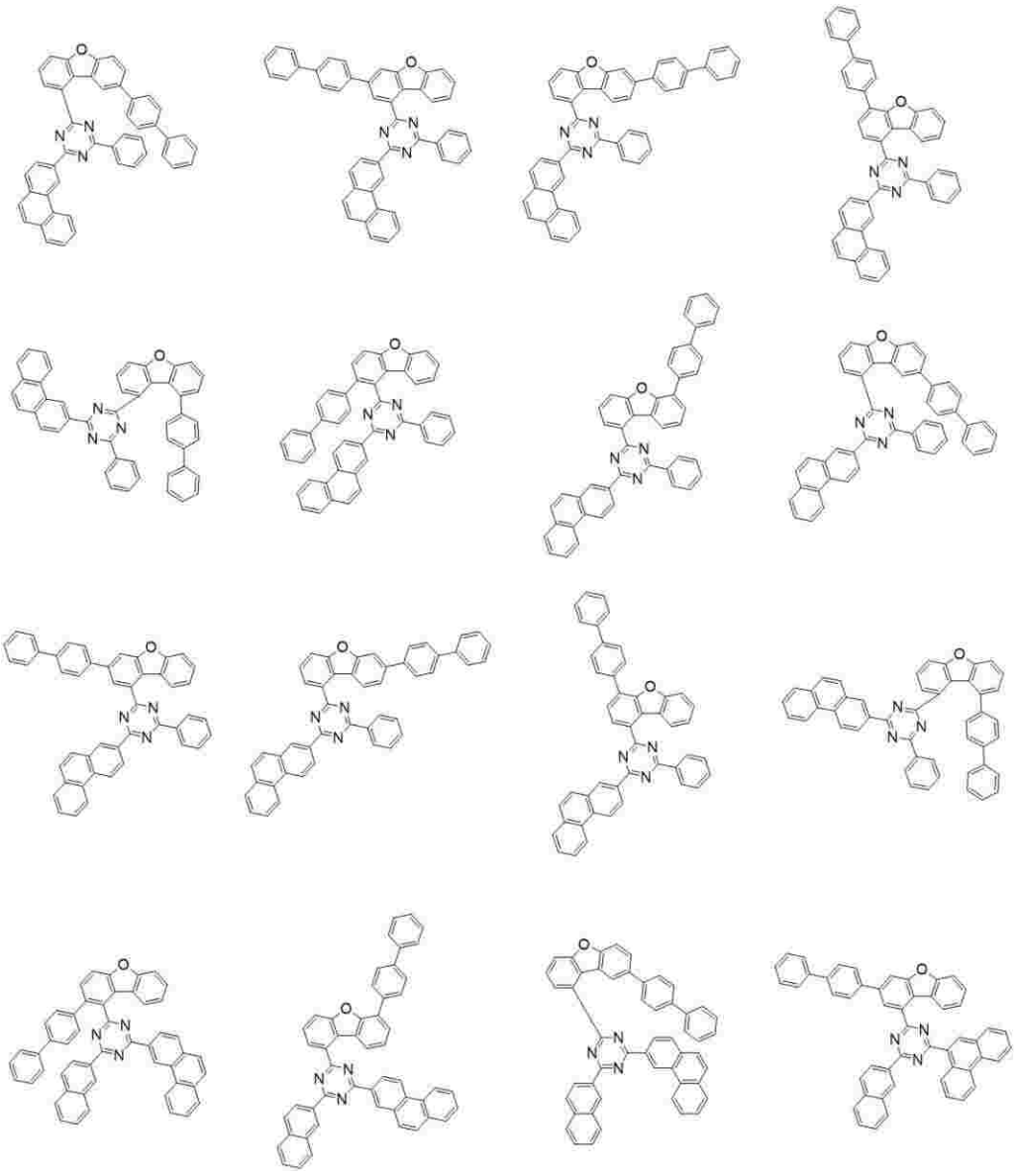
【化３８９】



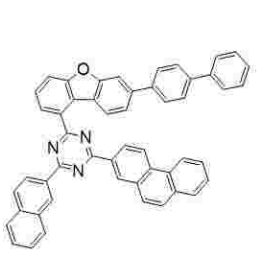
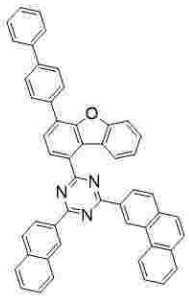
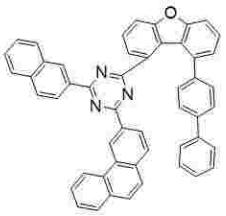
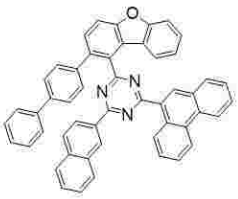
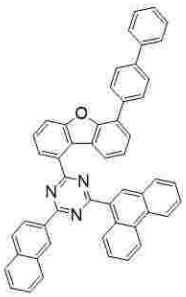
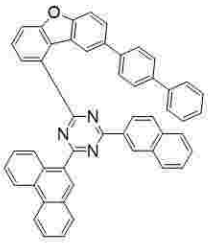
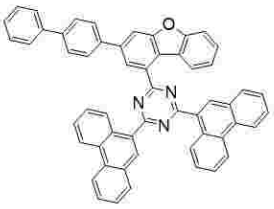
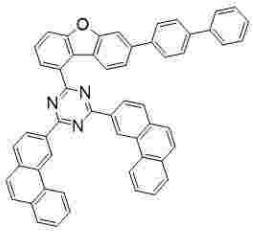
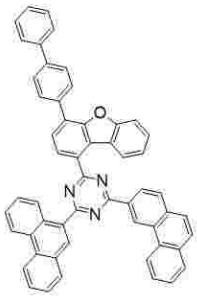
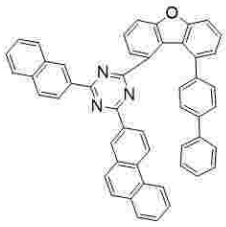
【化３９０】

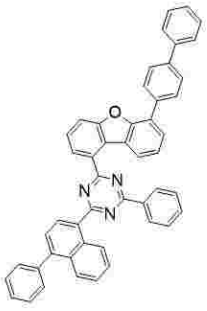
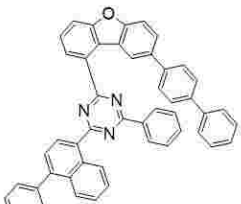
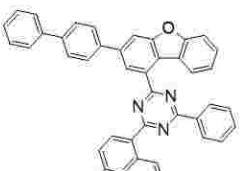
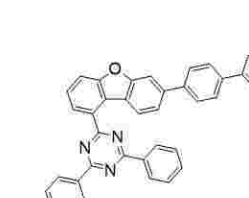
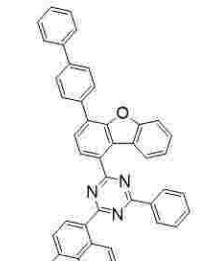


【化３９１】

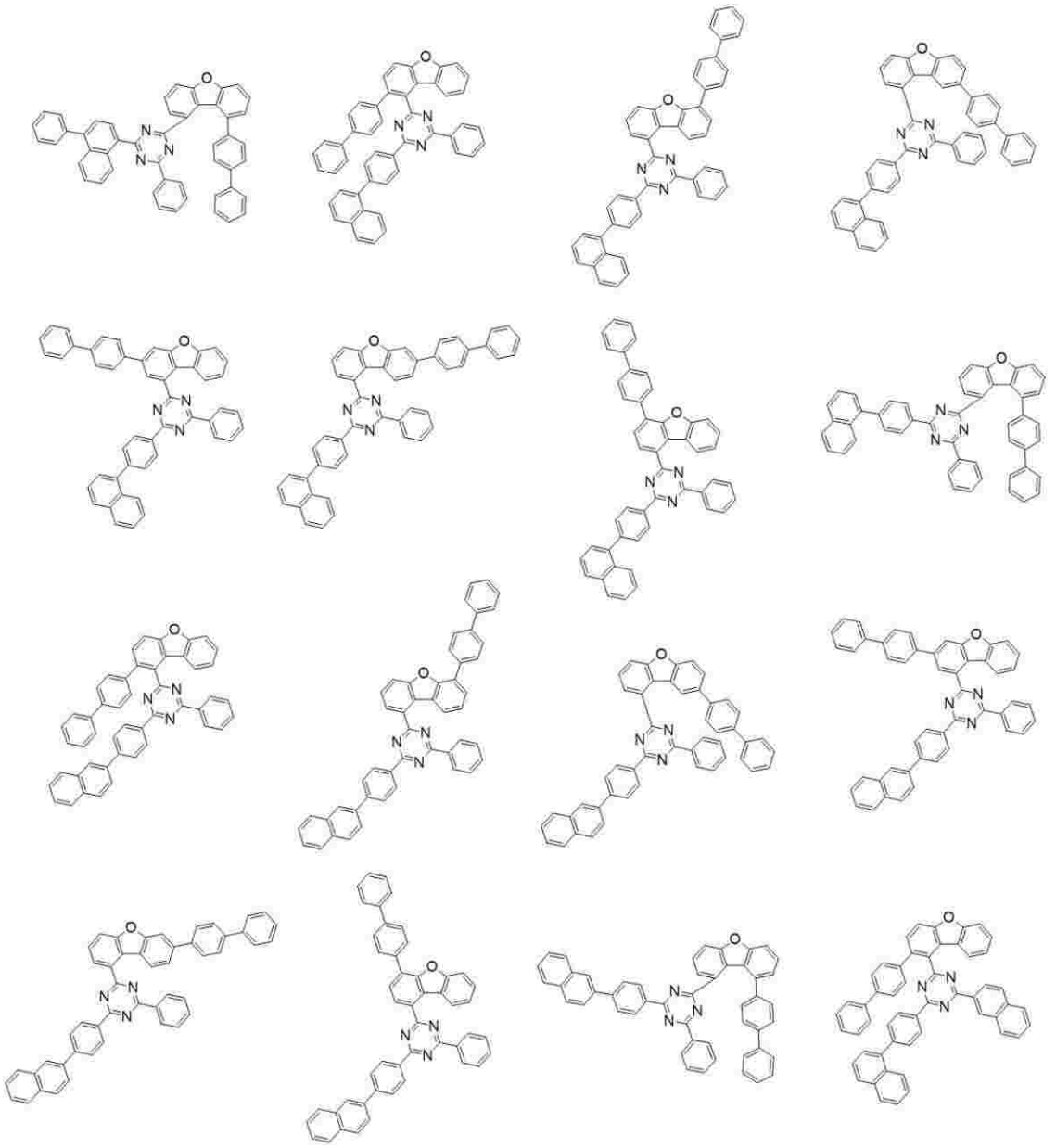


【化３９２】

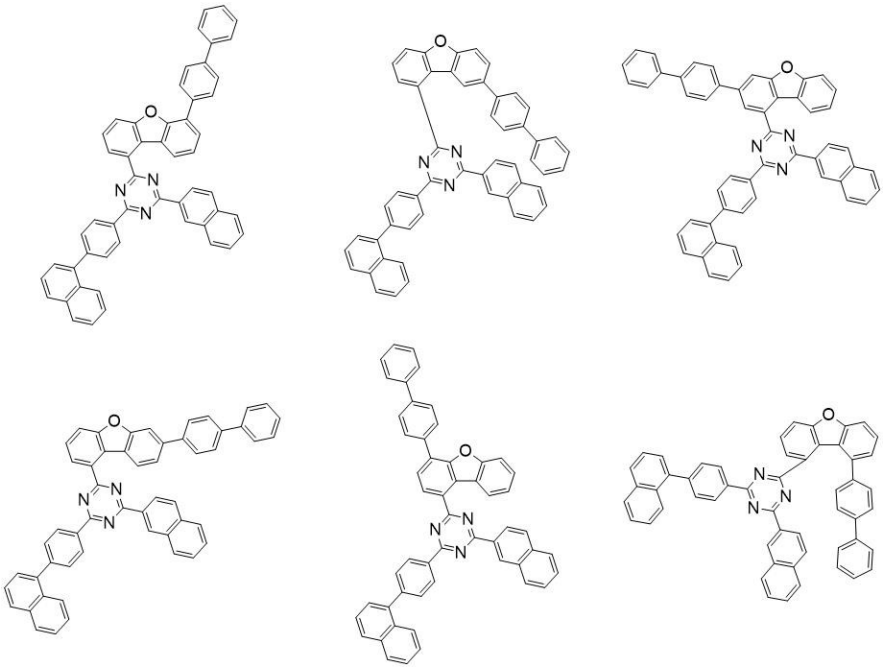











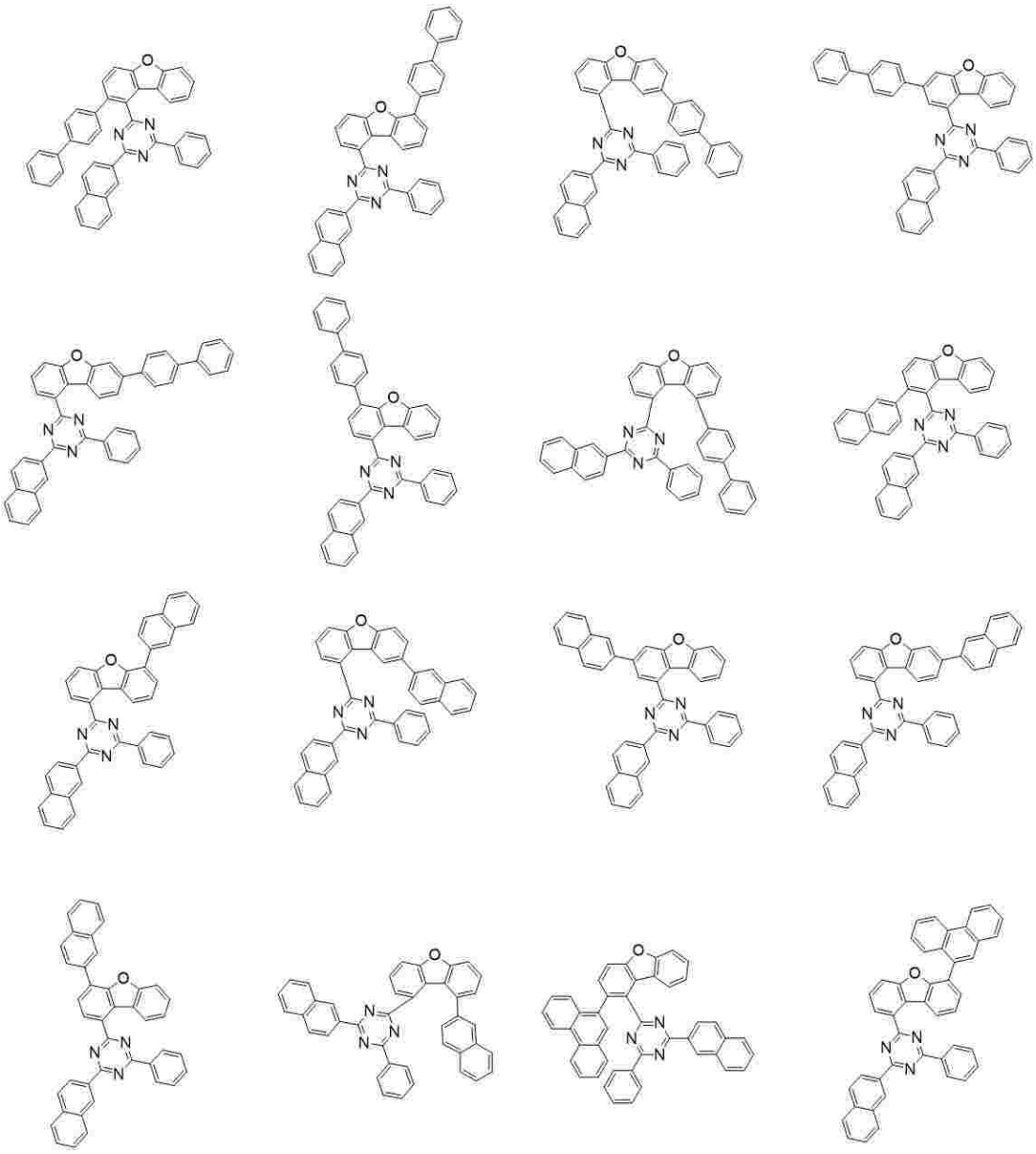
【化３９３】



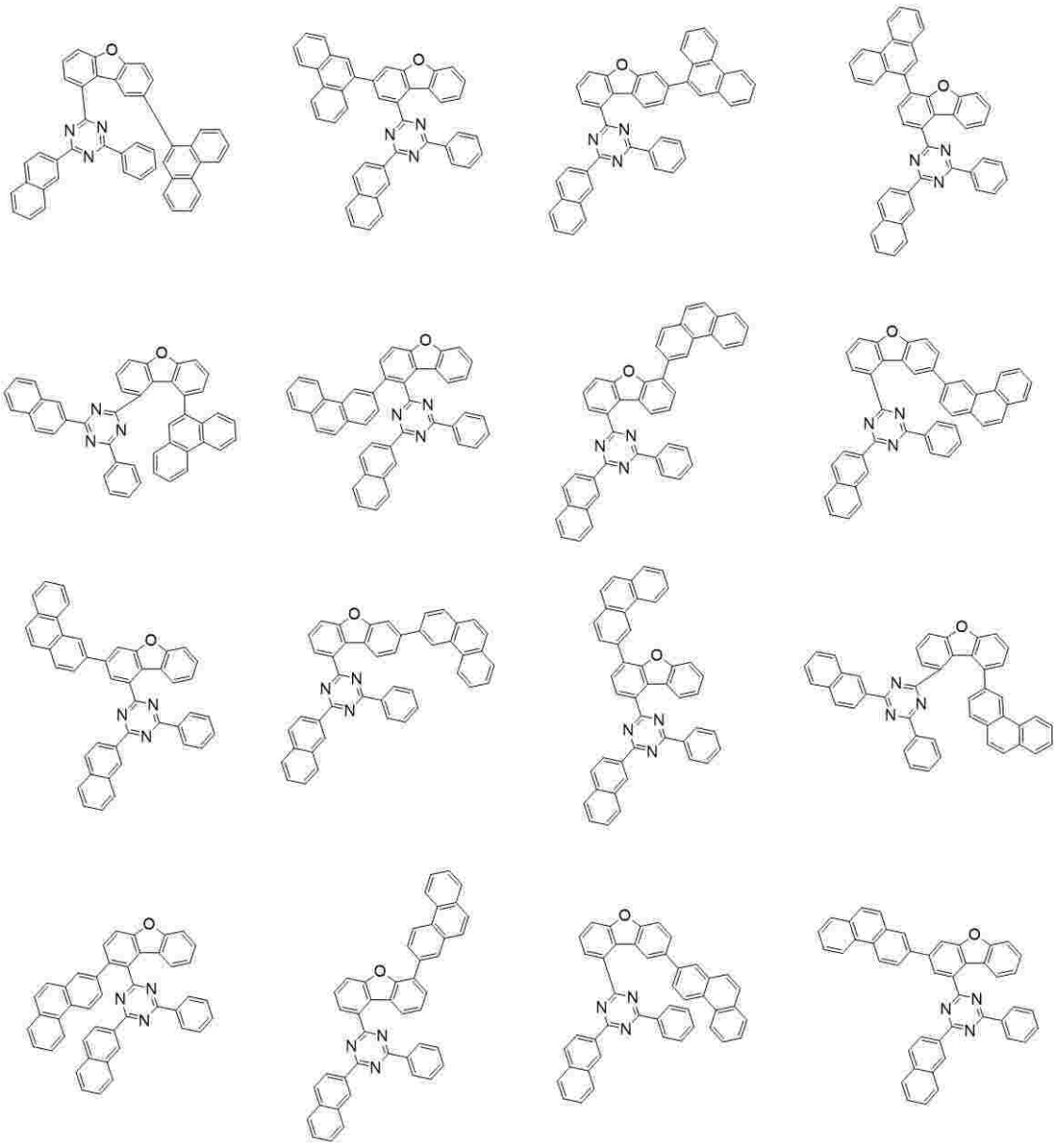
【化３９４】



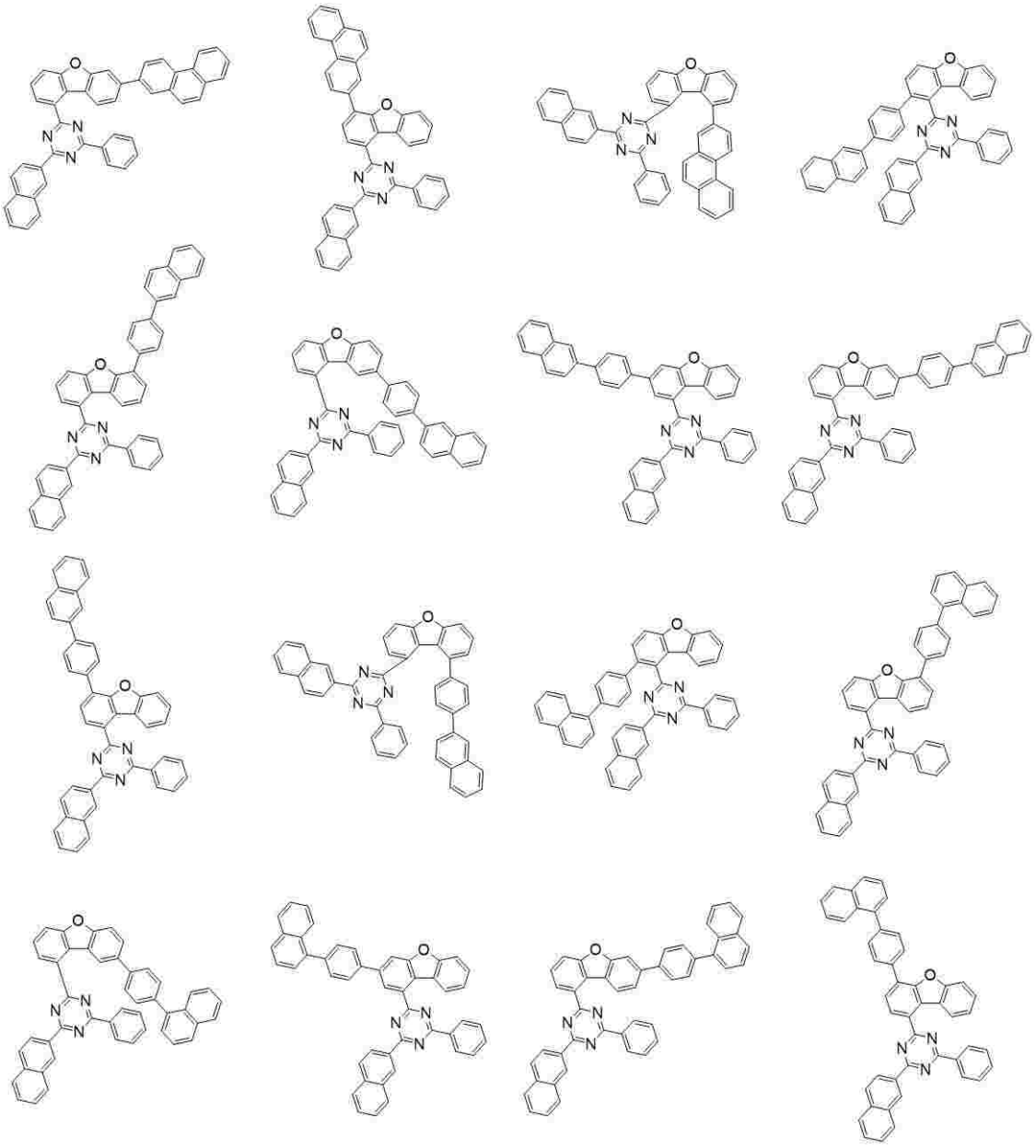
【化３９５】



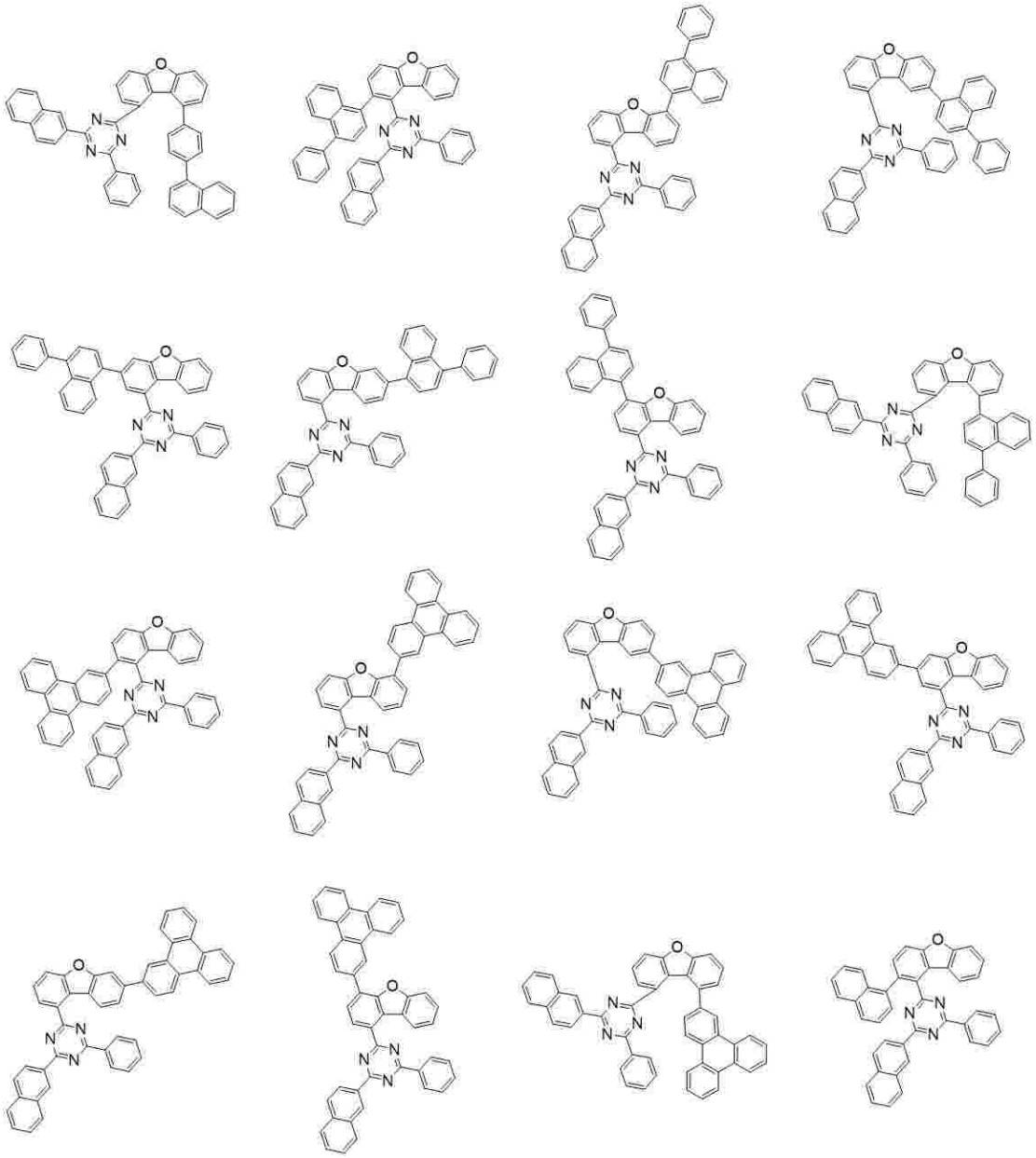
【化３９６】



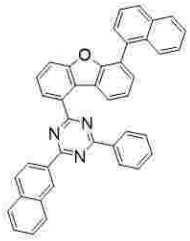
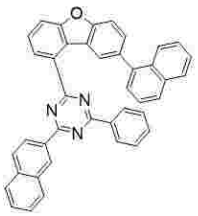
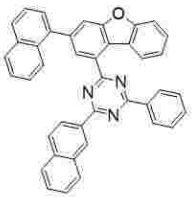
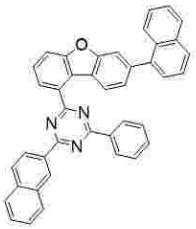
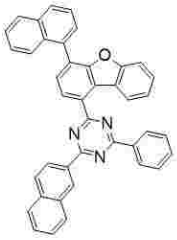
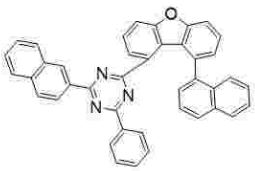
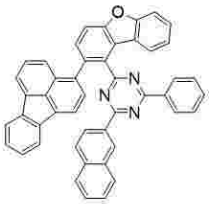
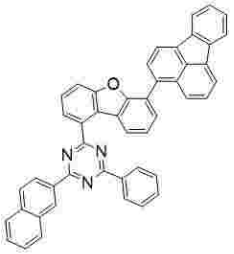
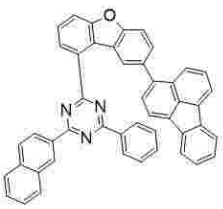
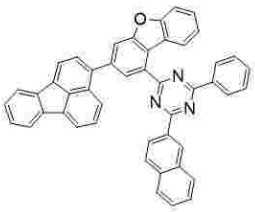
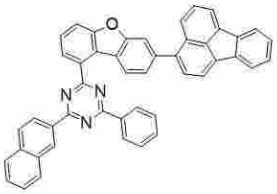
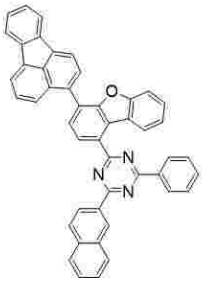
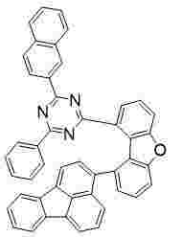
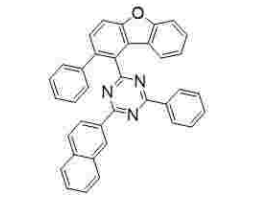
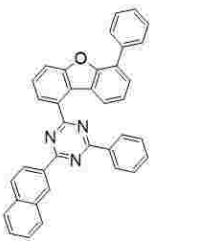
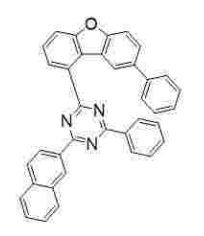
【化３９７】



【化３９８】



【化３９９】

10

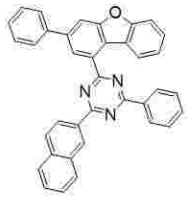
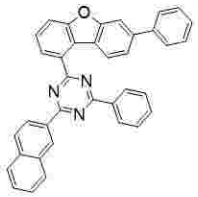
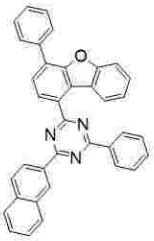
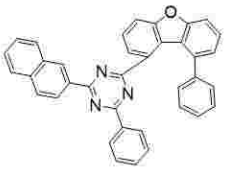
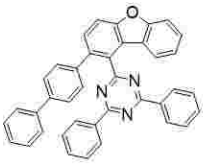
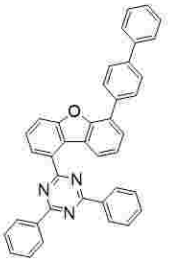
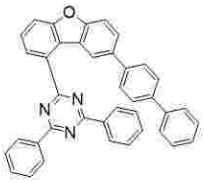
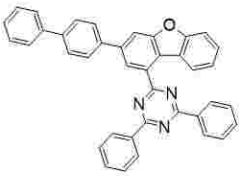
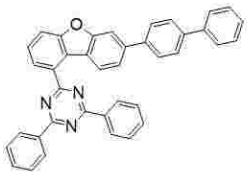
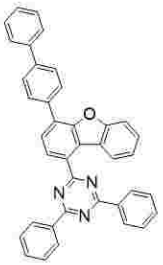
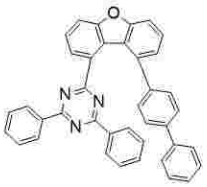
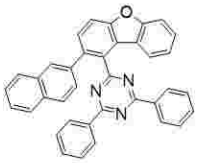
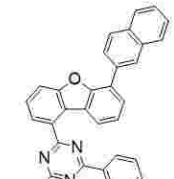
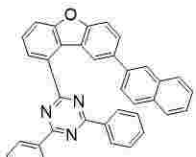
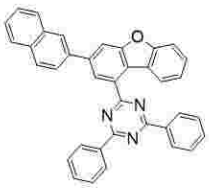
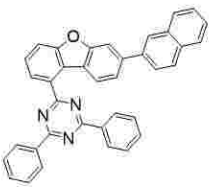
20

30

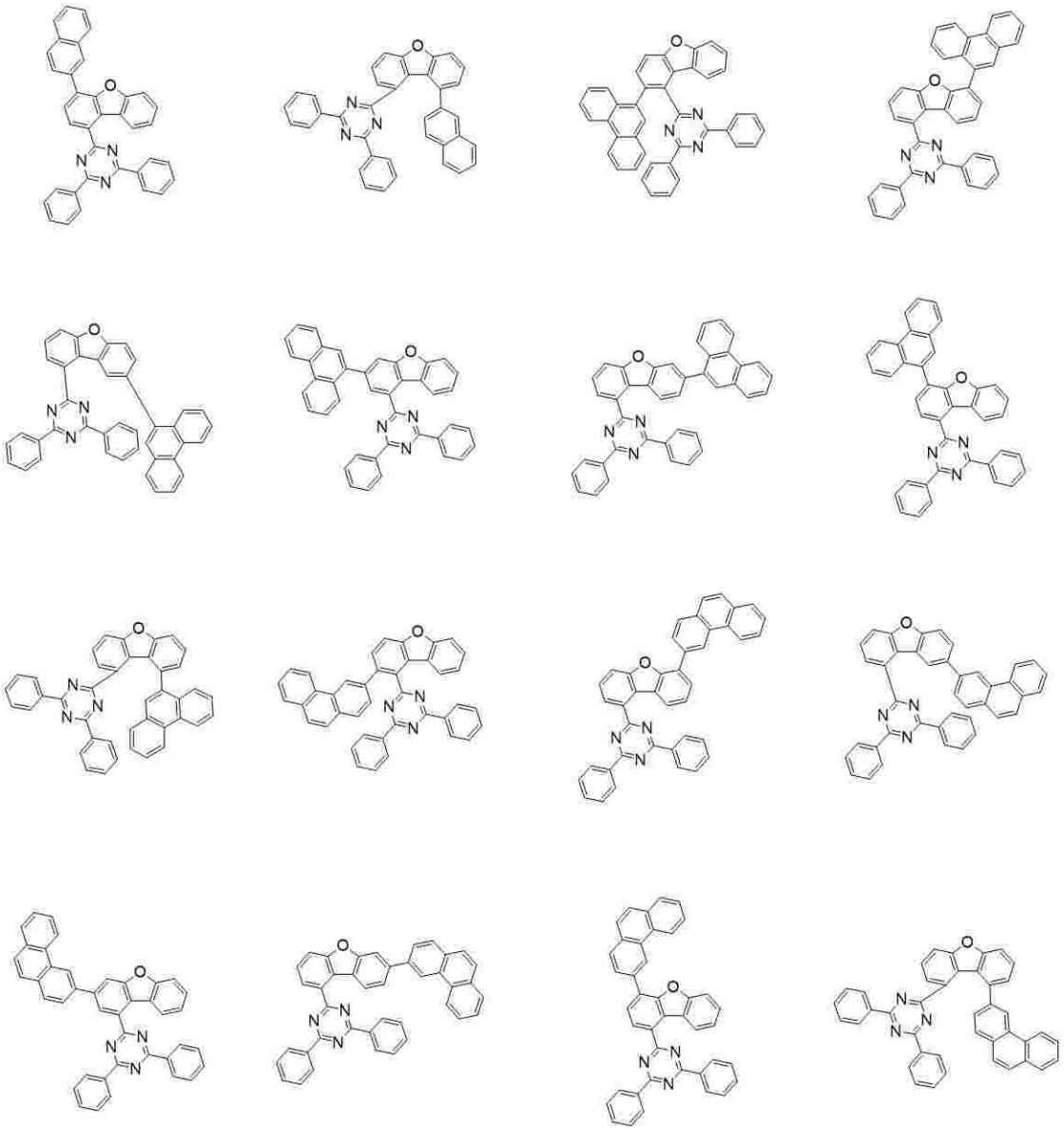
40

50

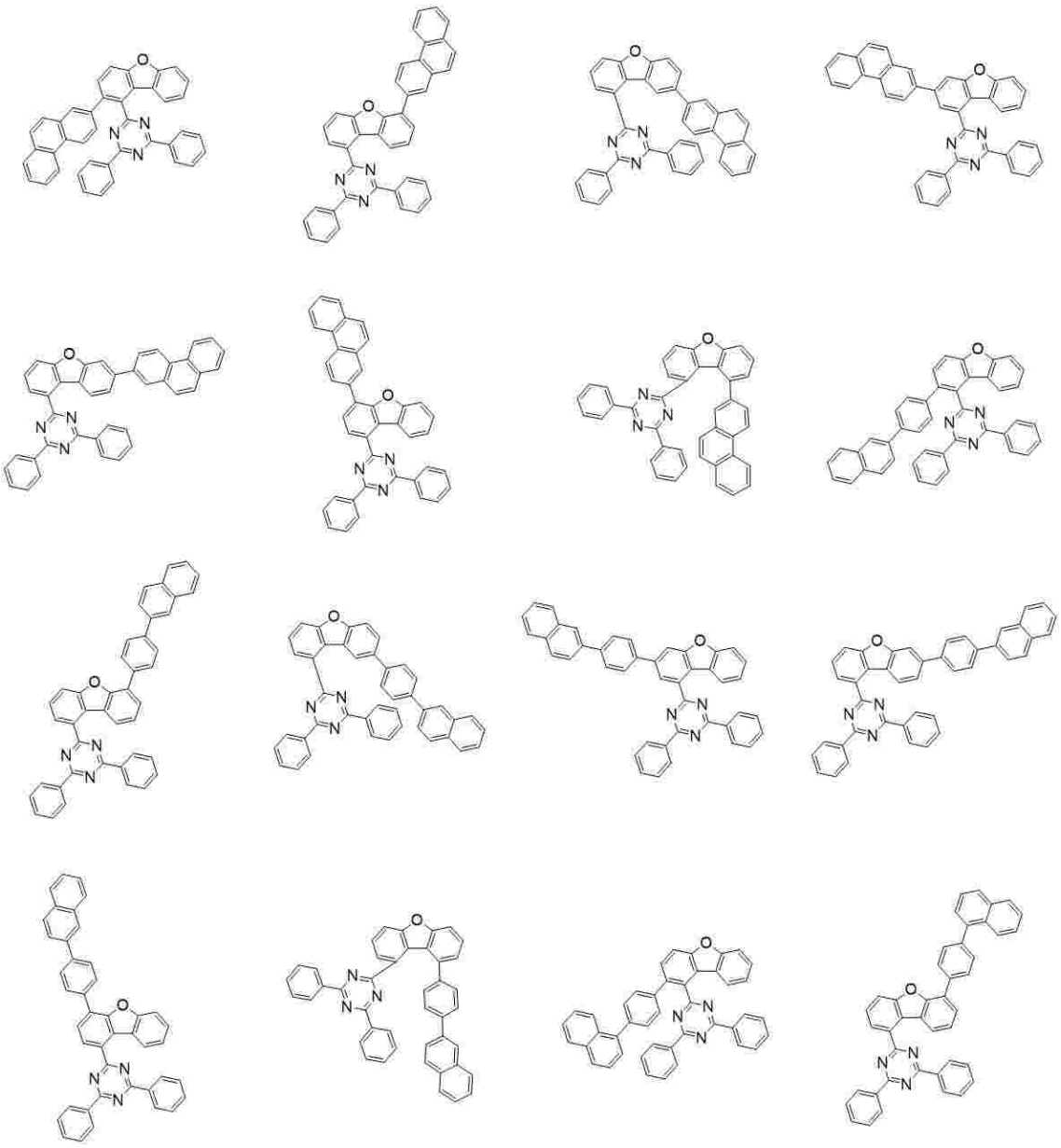
【化４００】

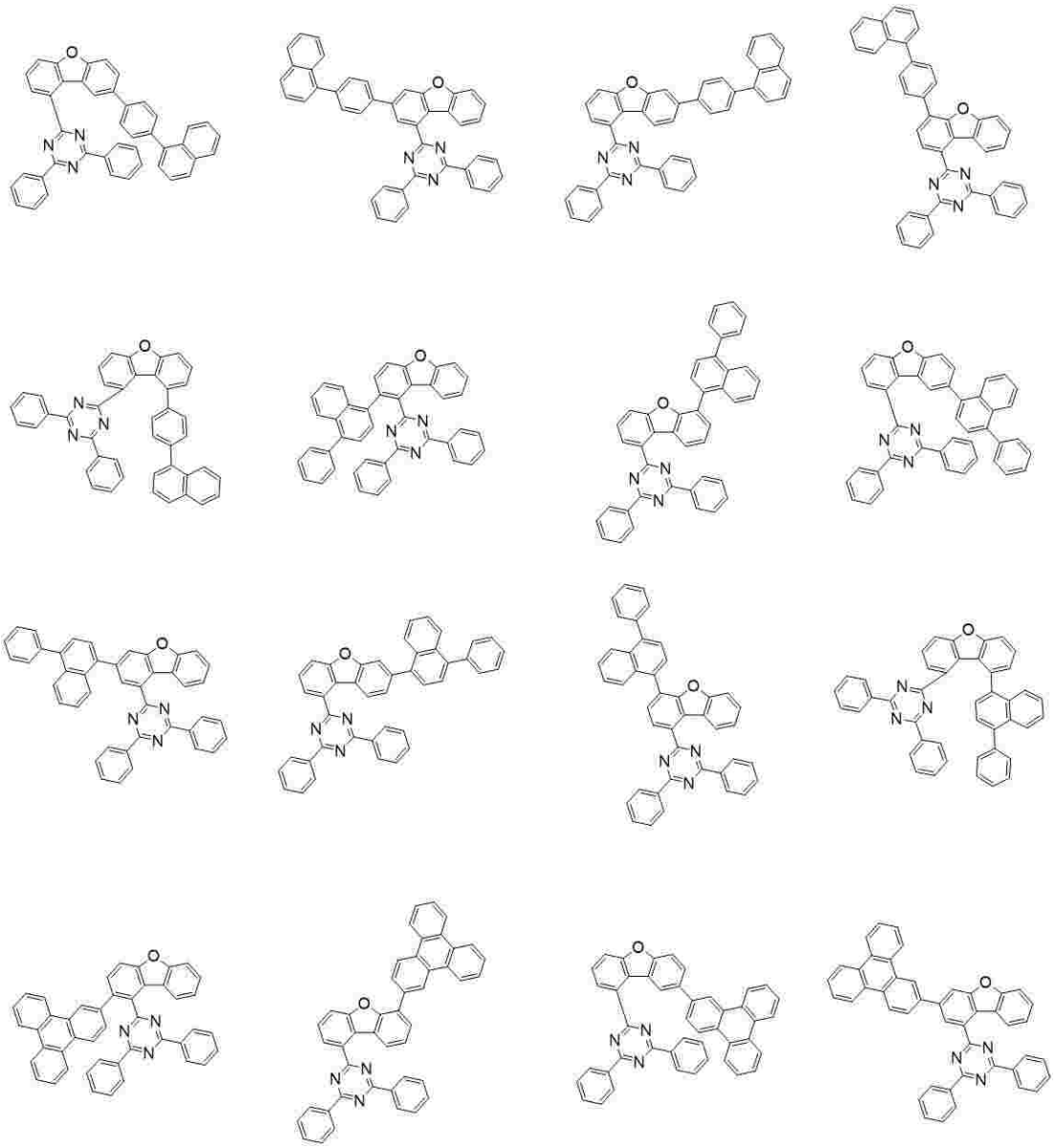
【化４０１】



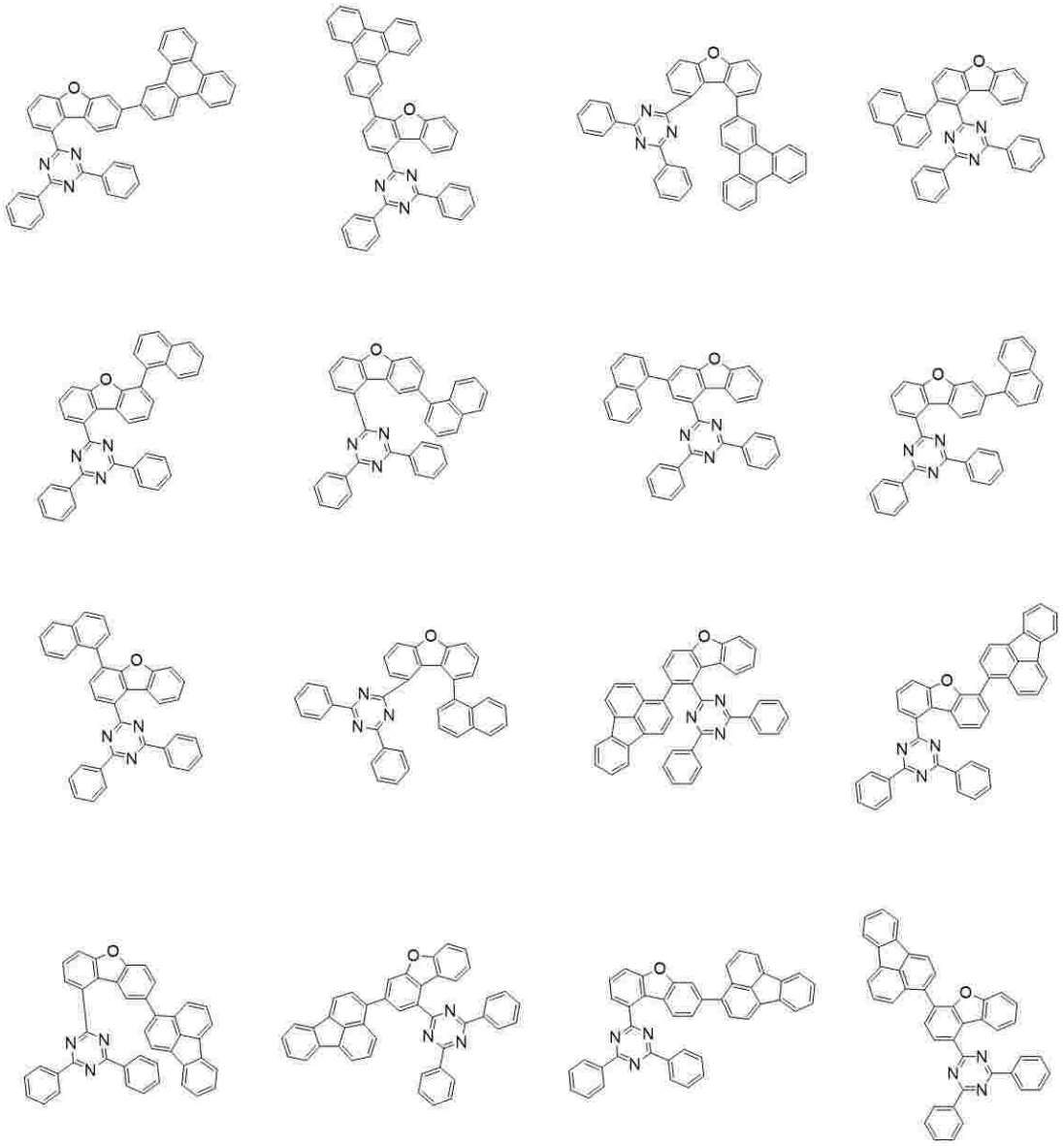
【化４０２】



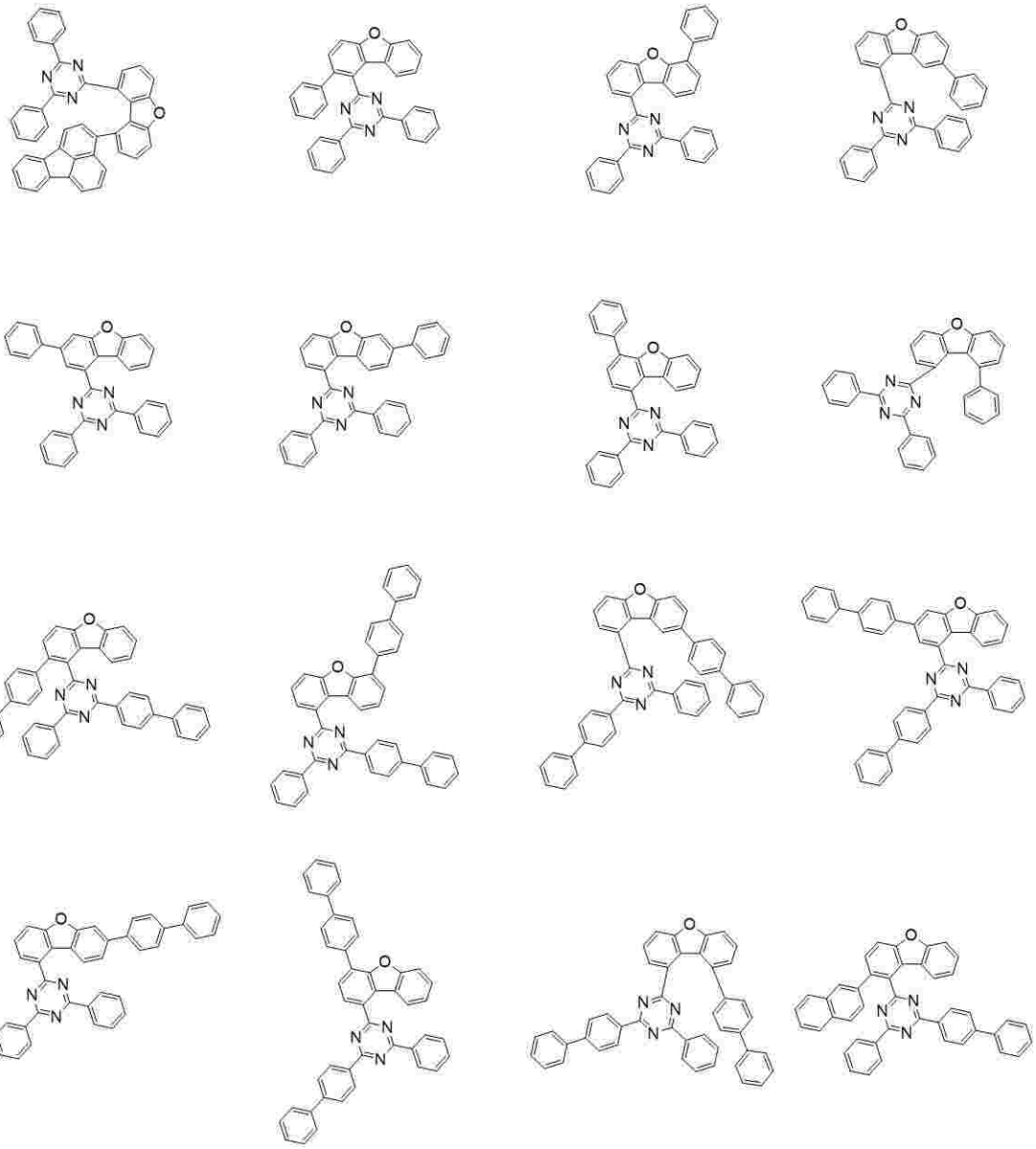
【化４０３】



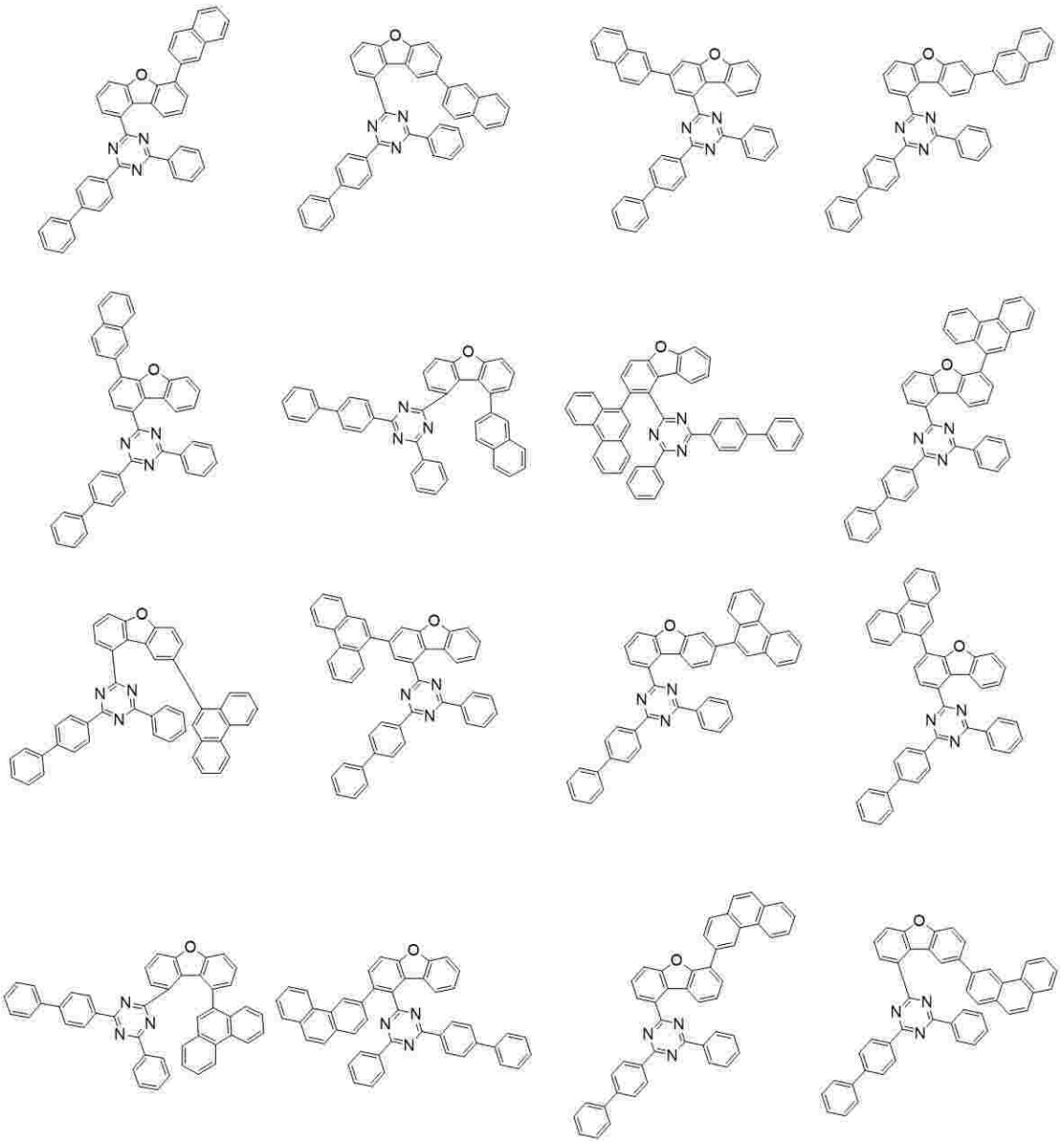
【化４０４】



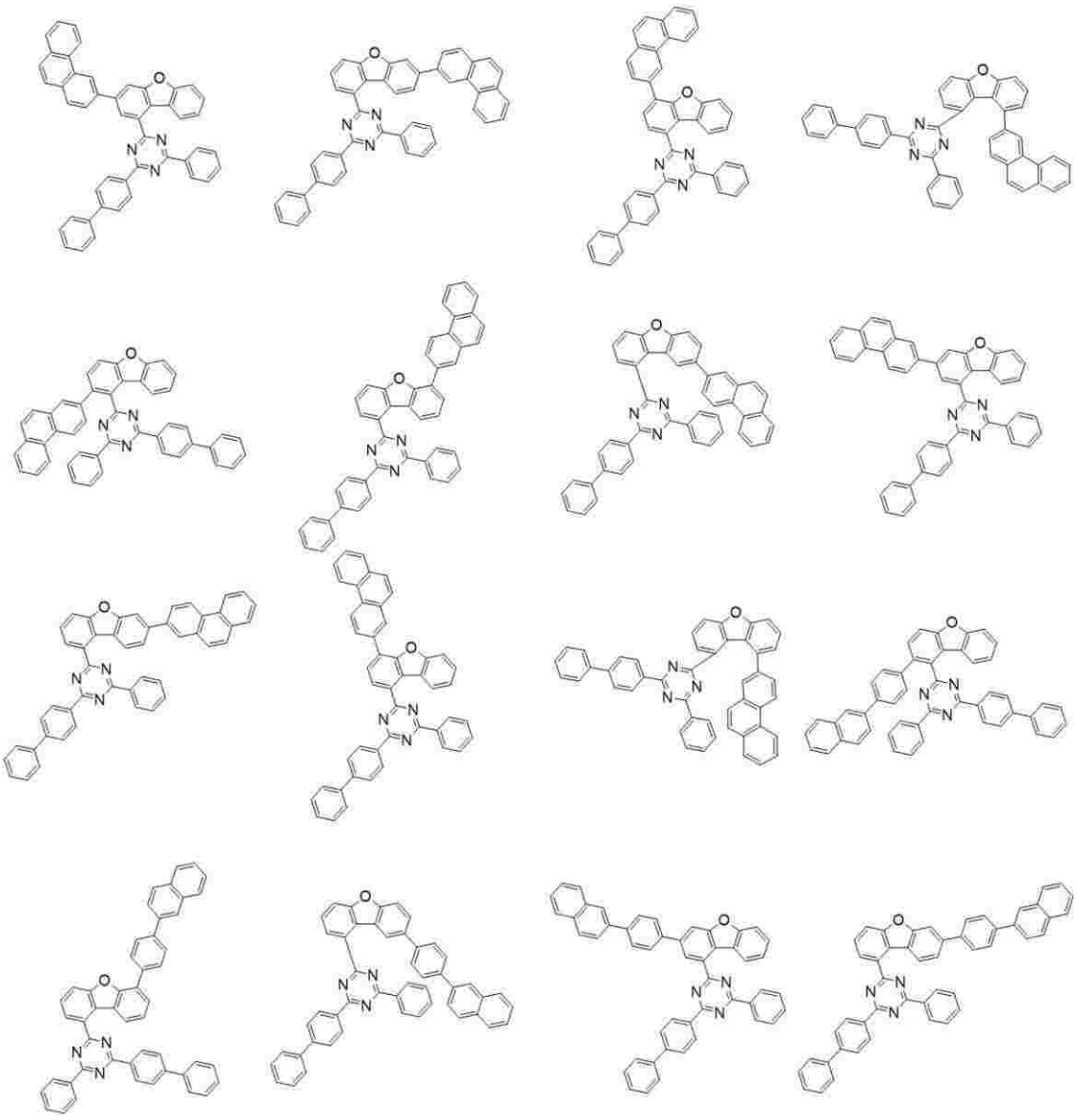
【化４０５】



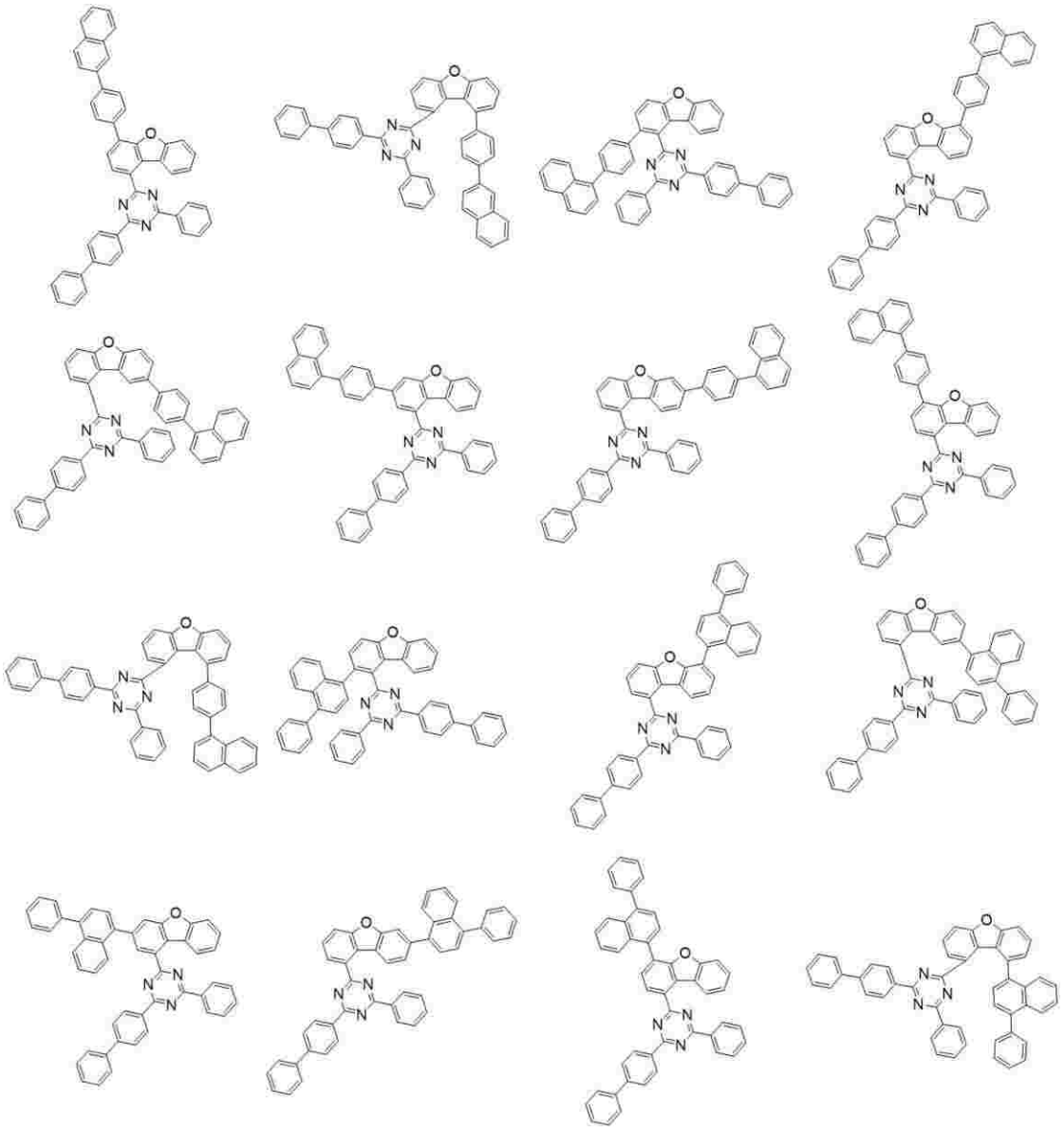
【化４０６】



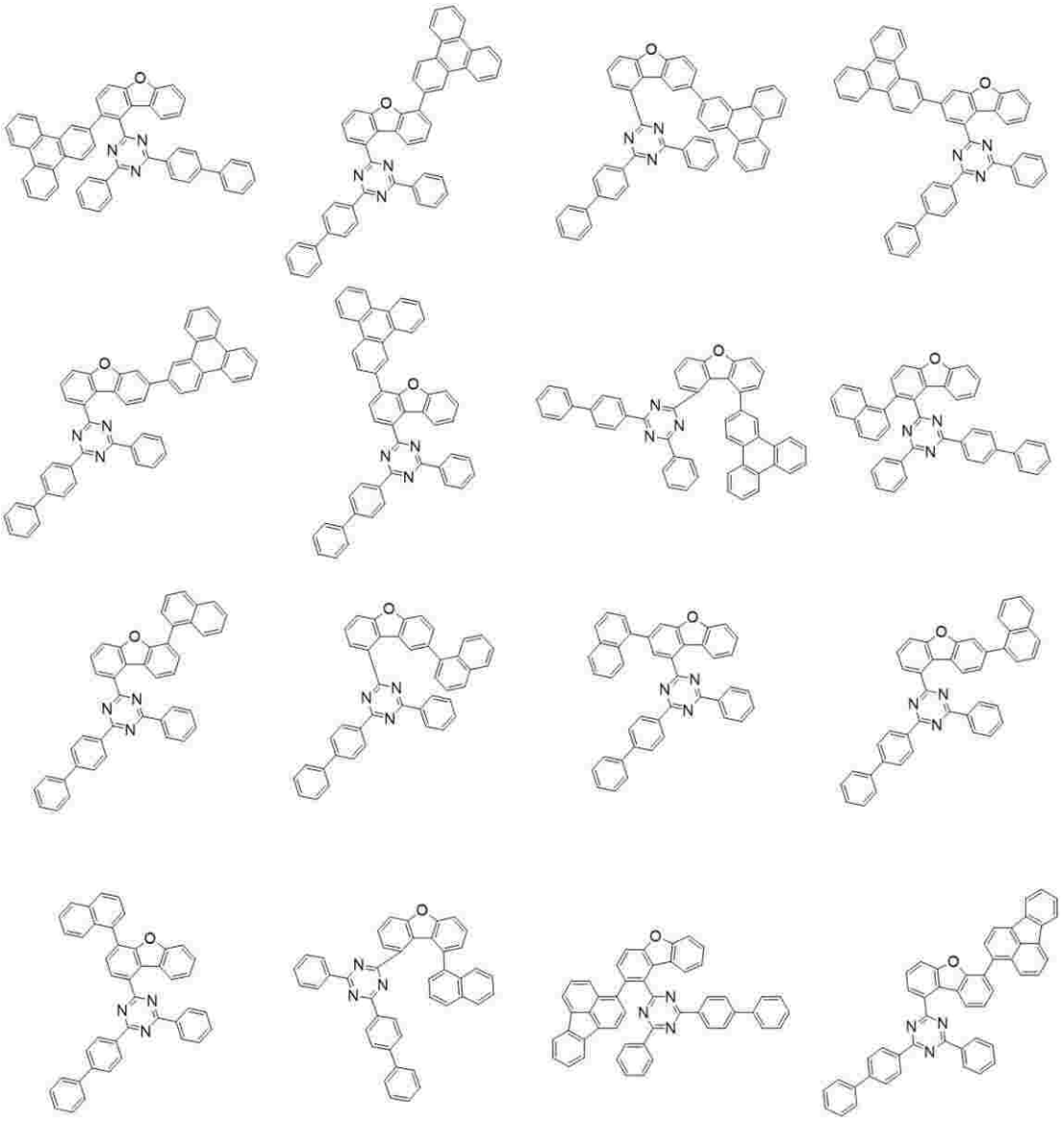
【化４０７】



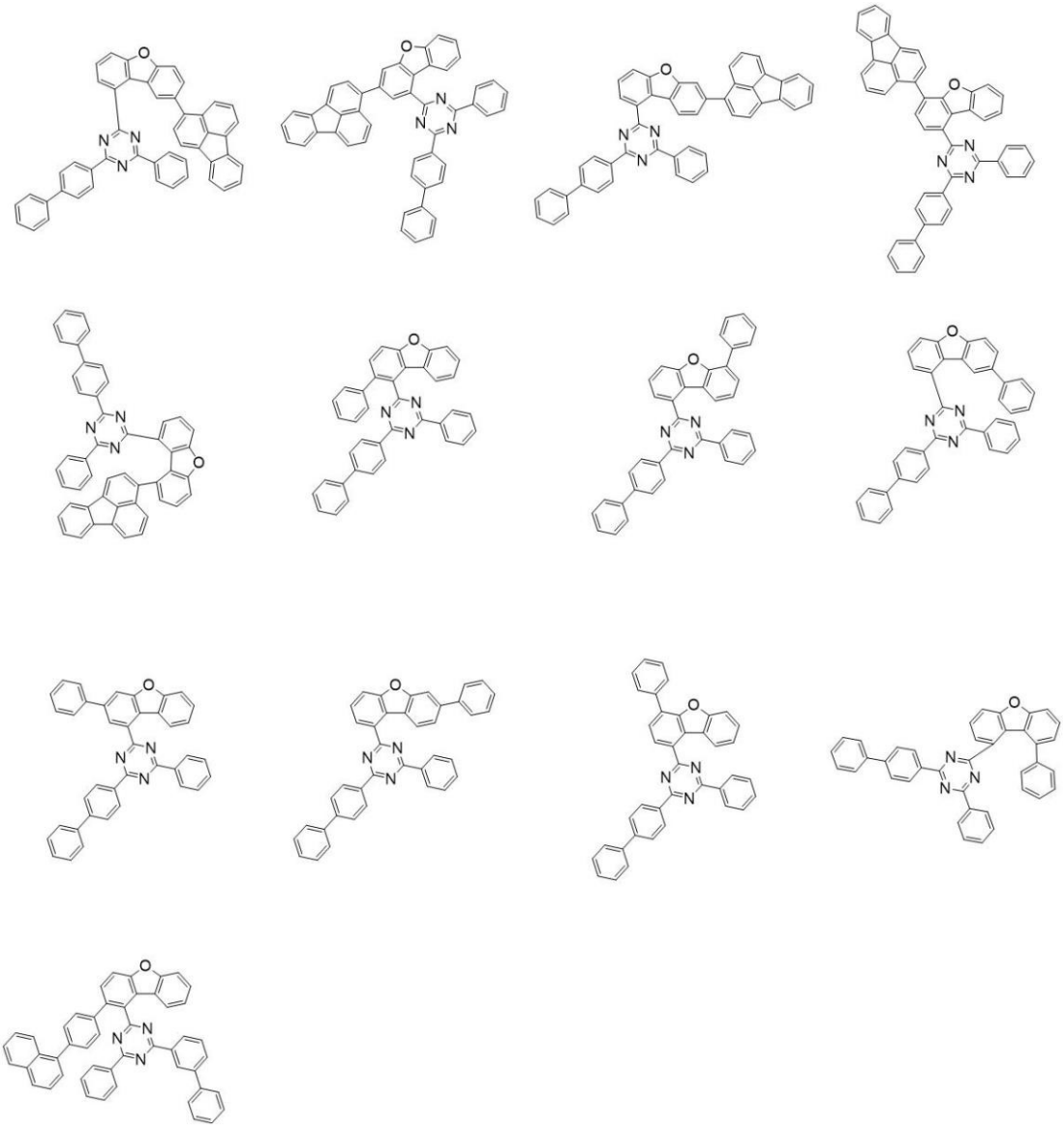
【化４０８】



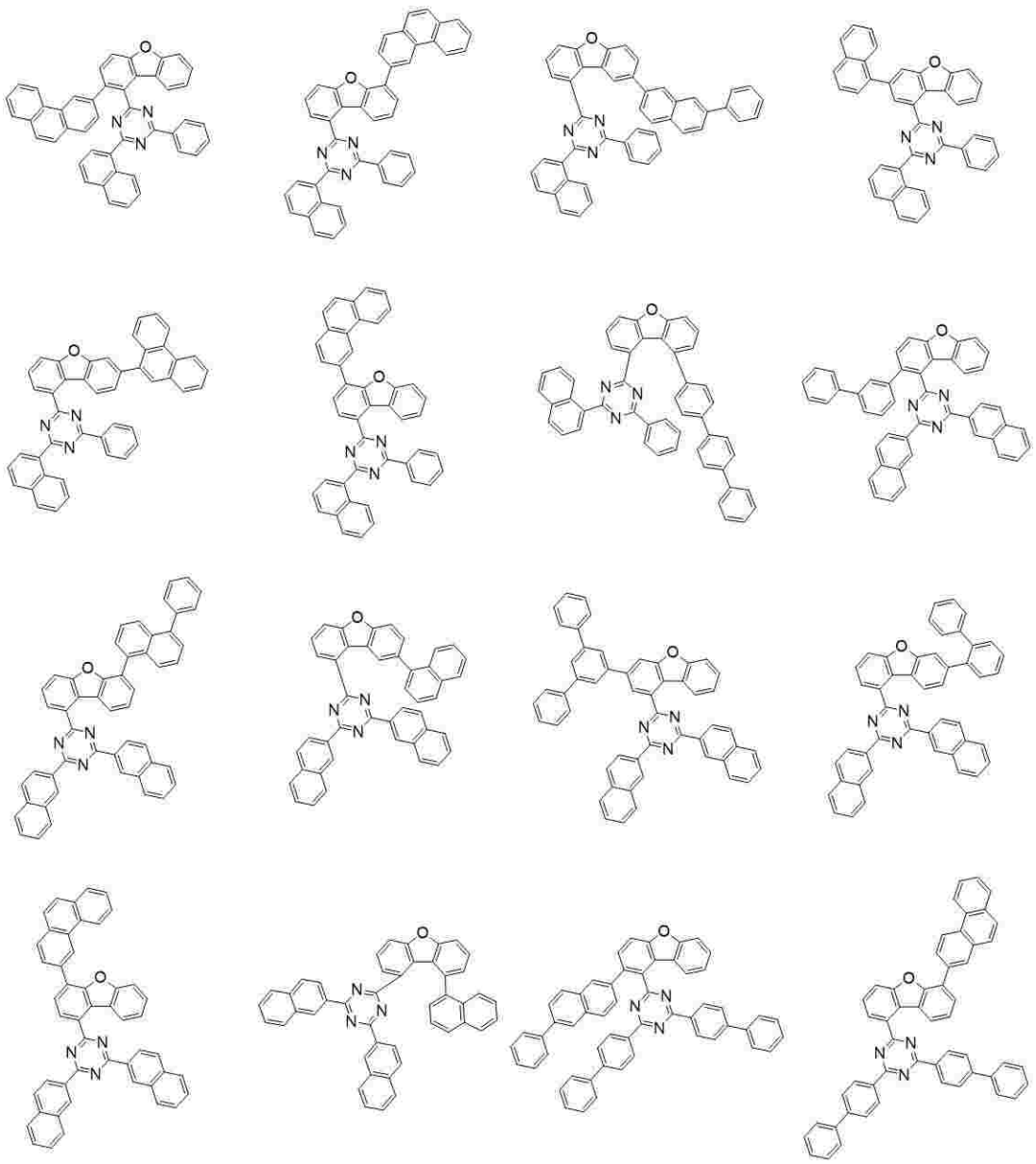
【化４０９】



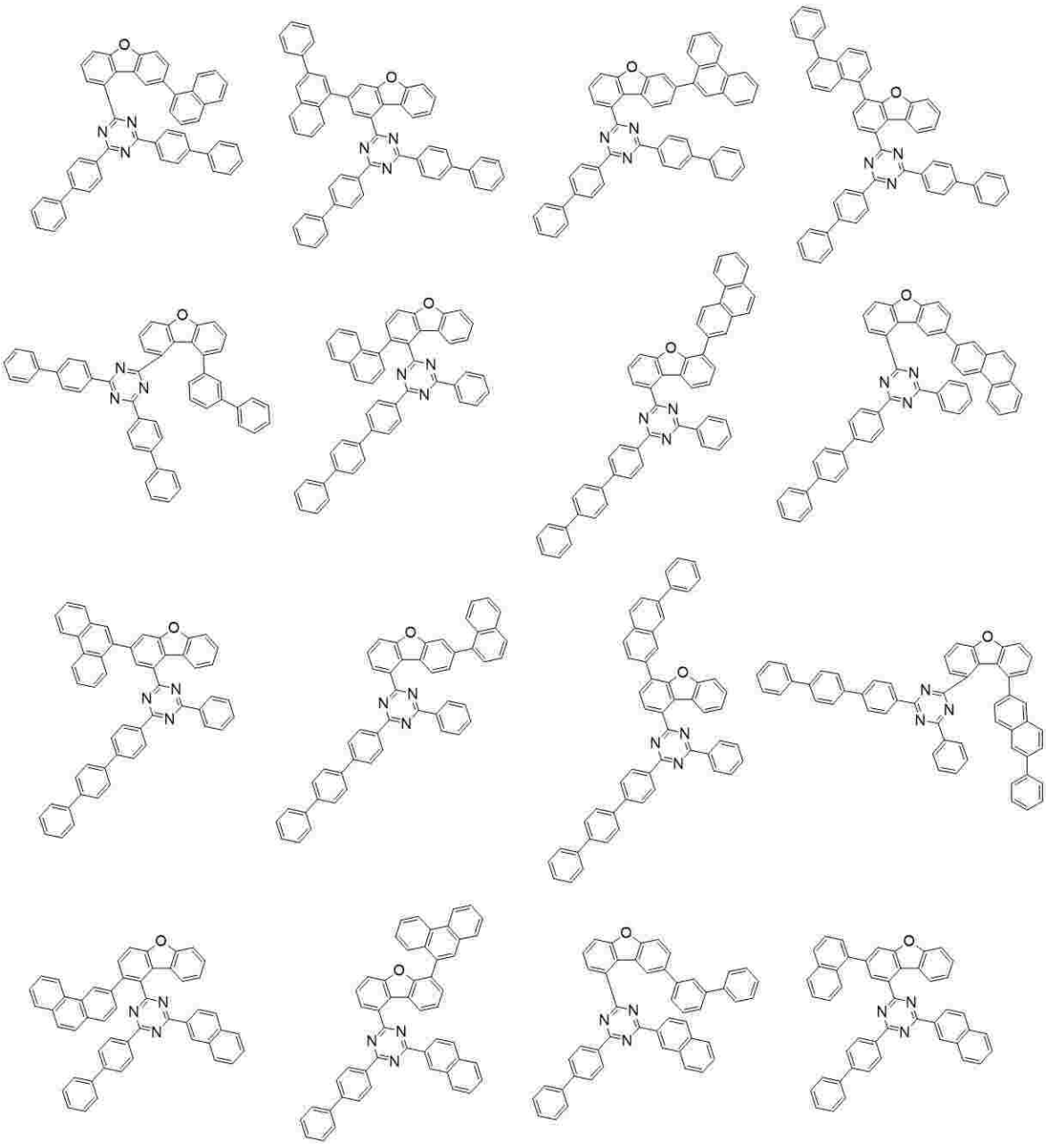
【化４１０】



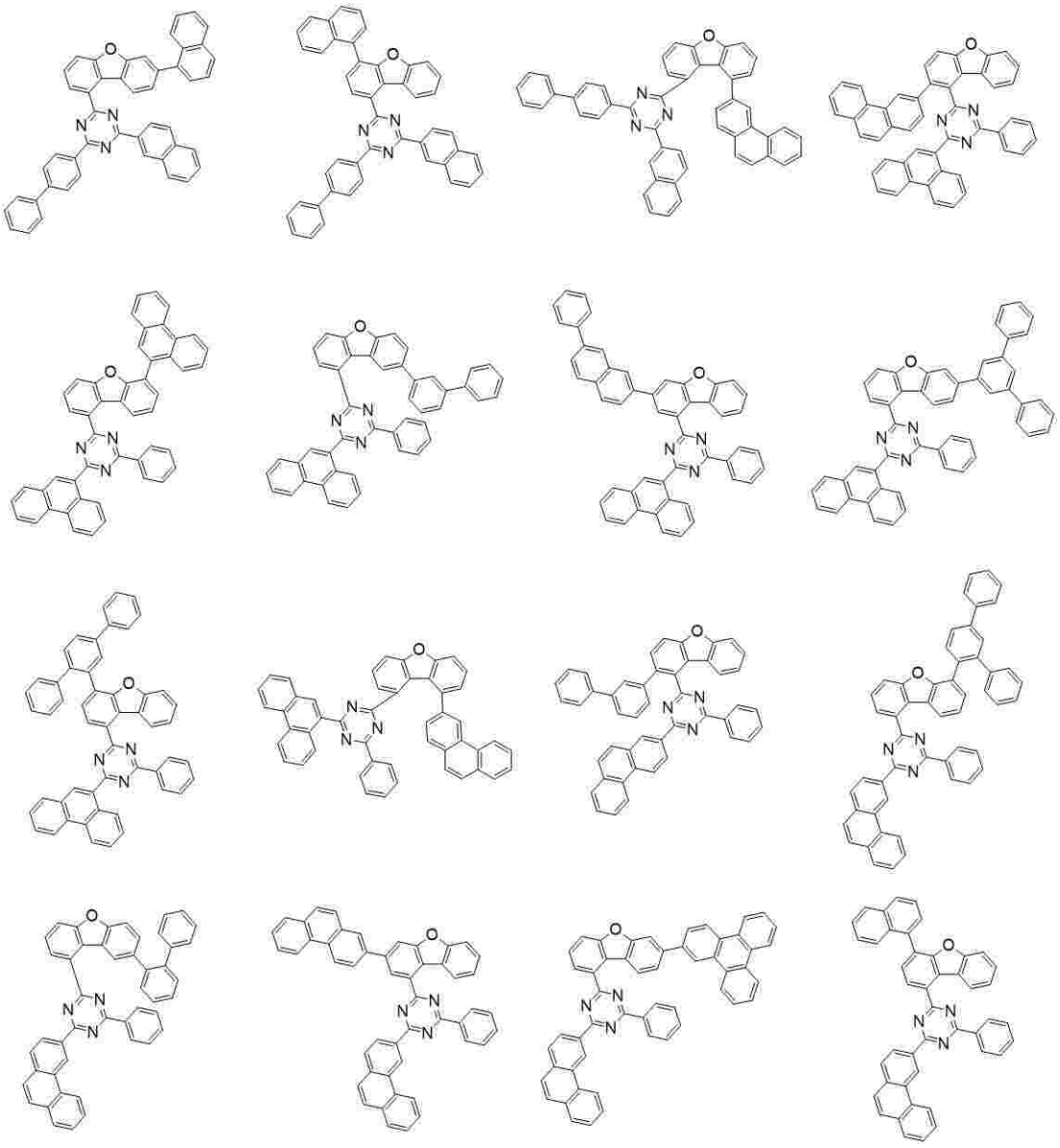
【化４１１】



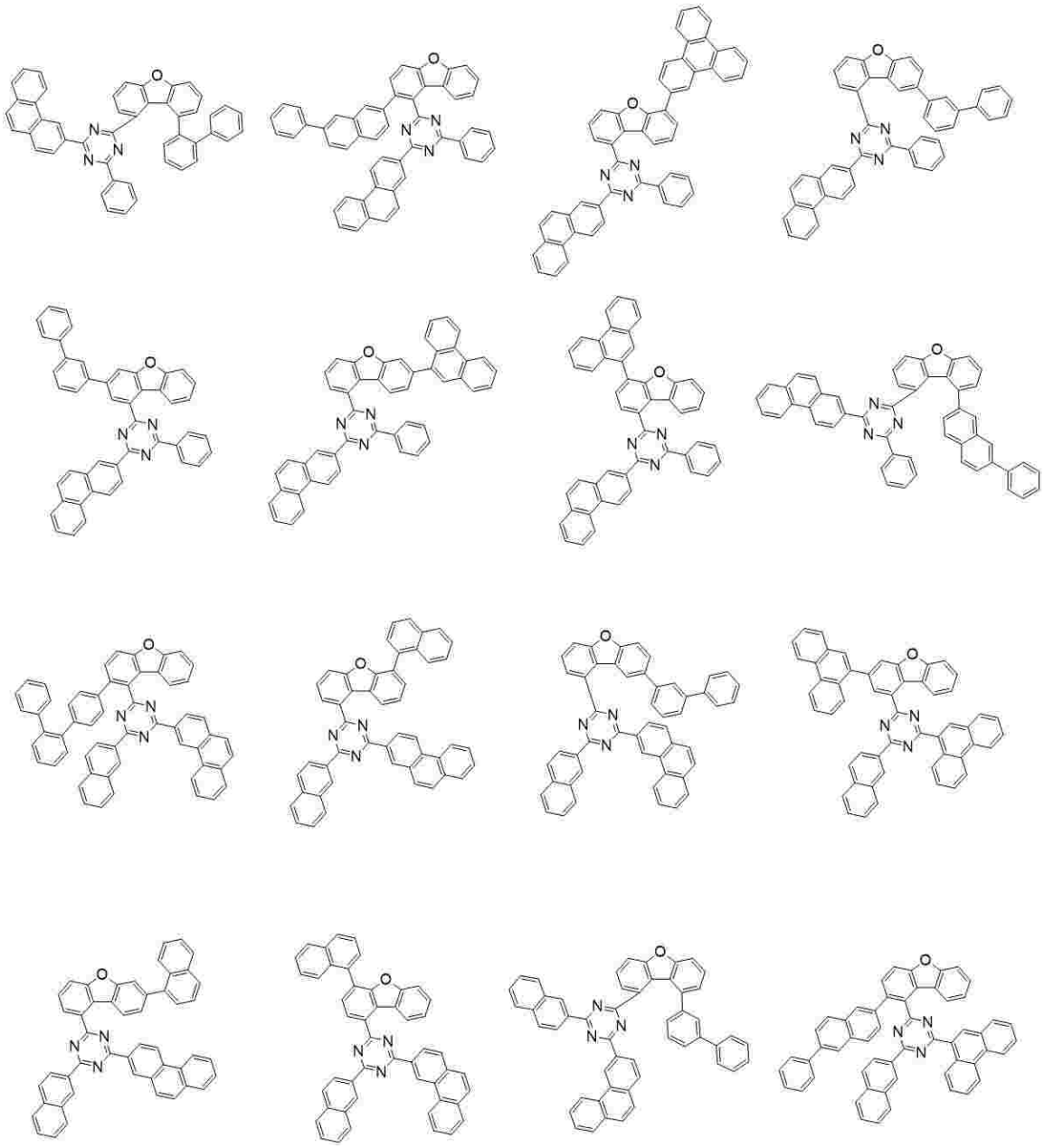
【化４１２】



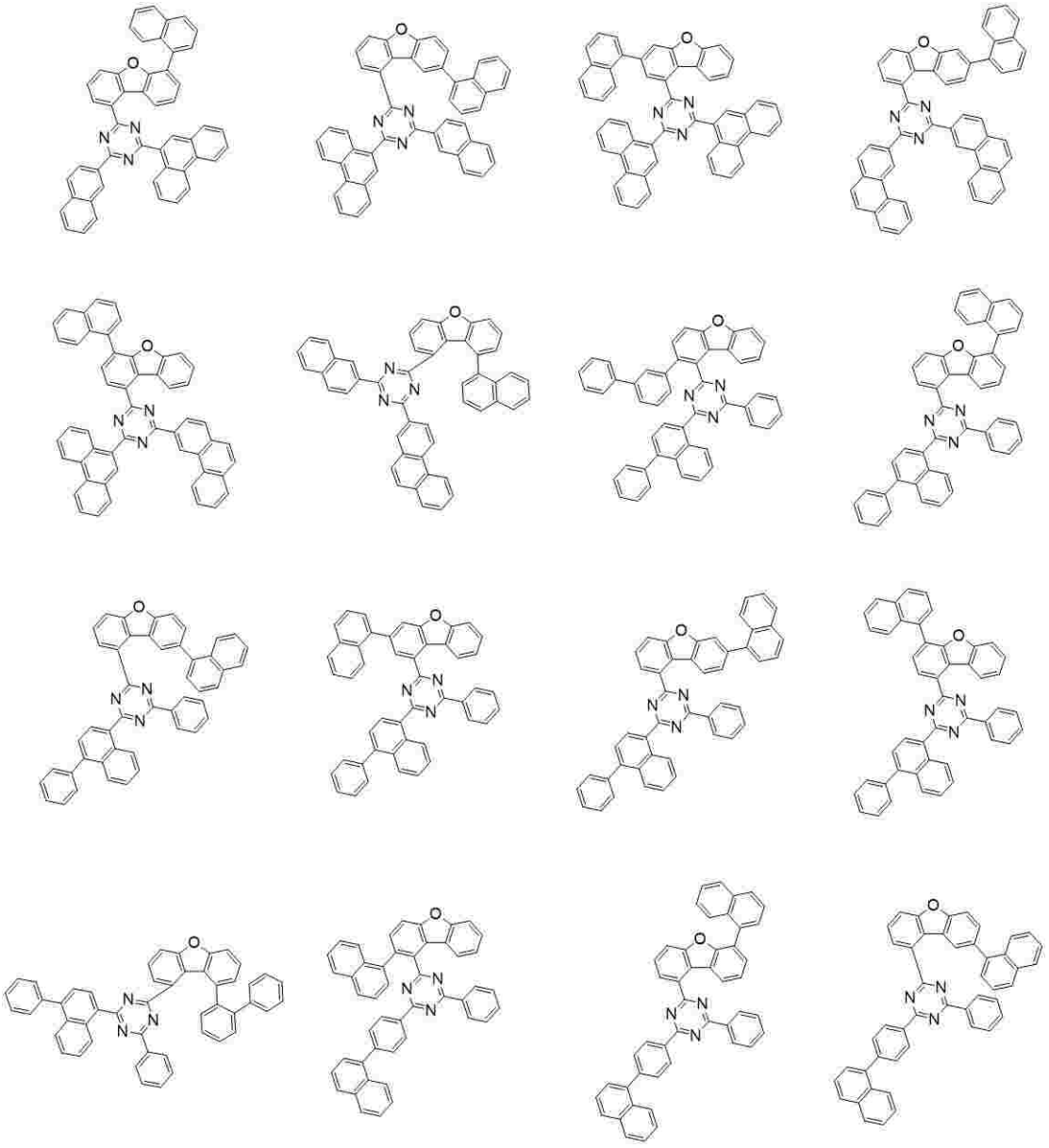
【化４１３】



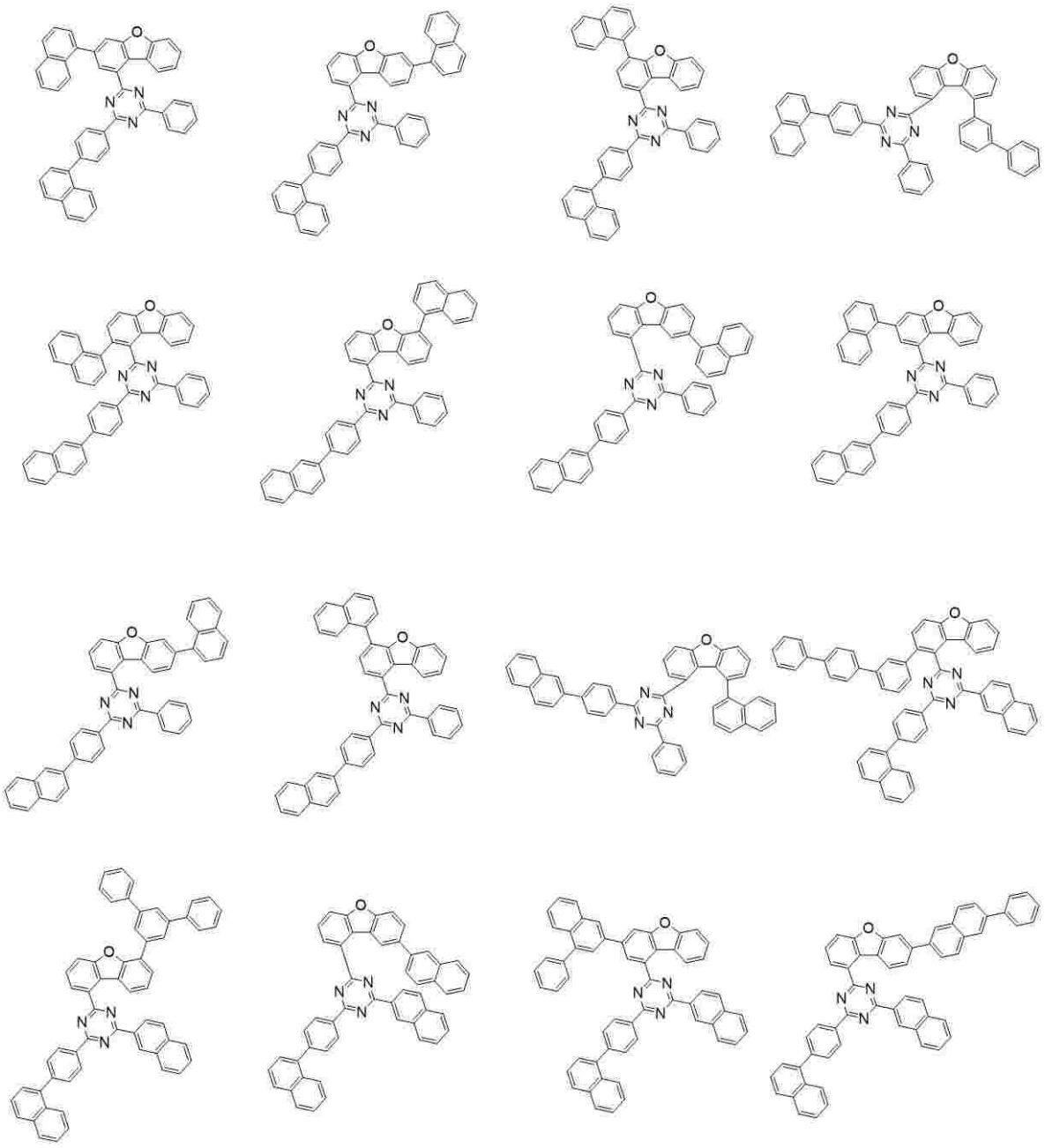
【化４１４】



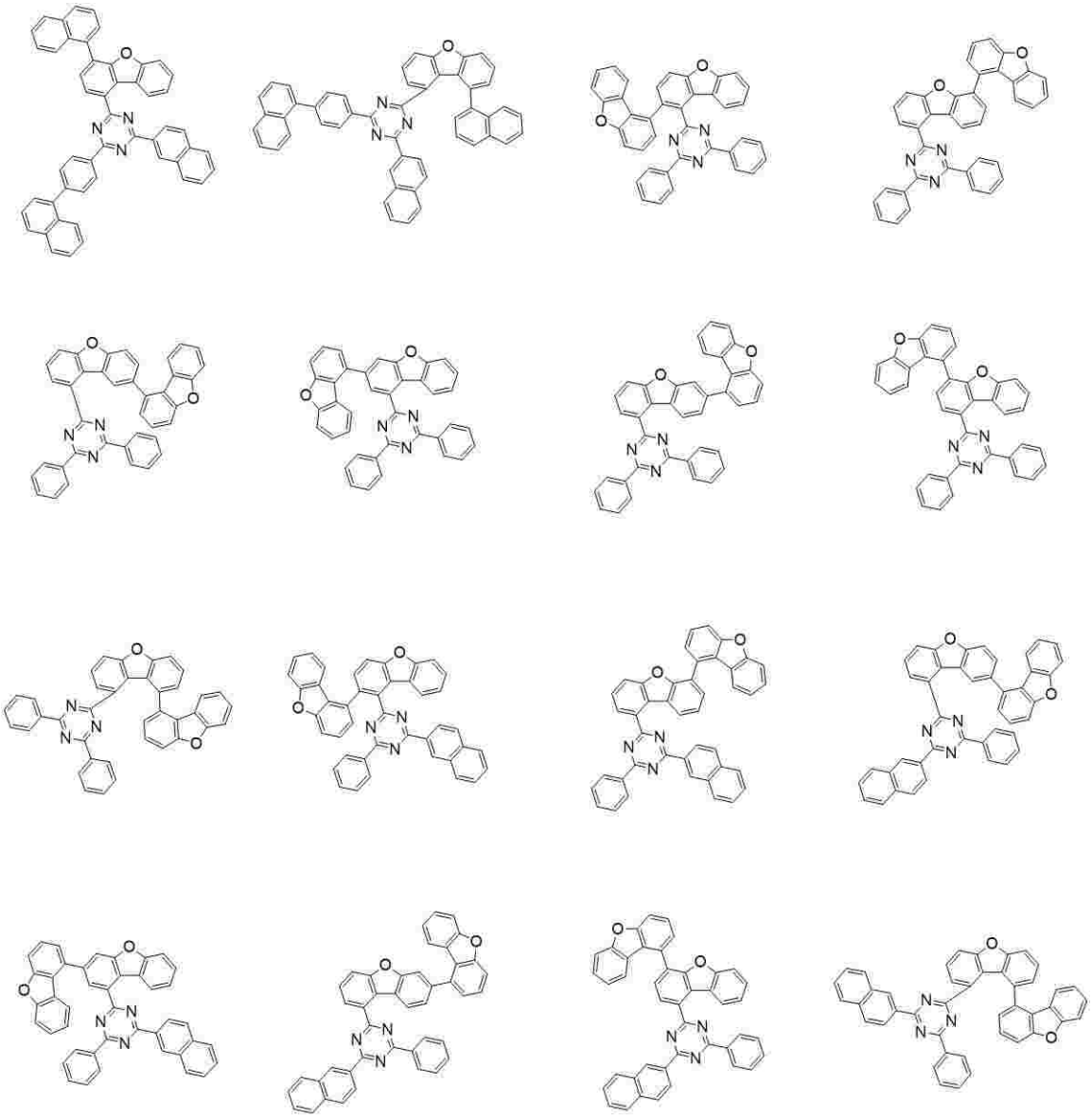
【化４１５】



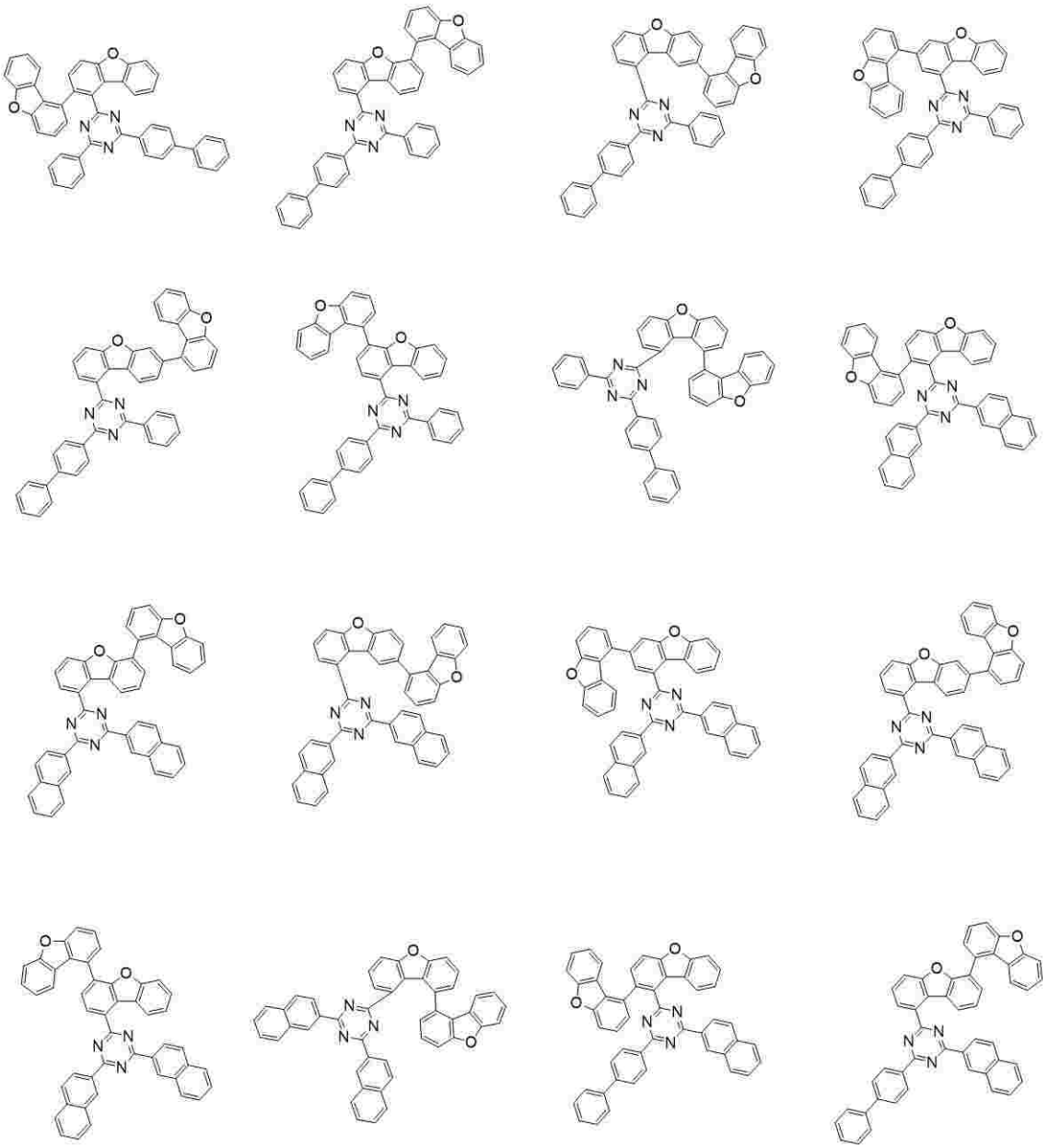
【化４１６】



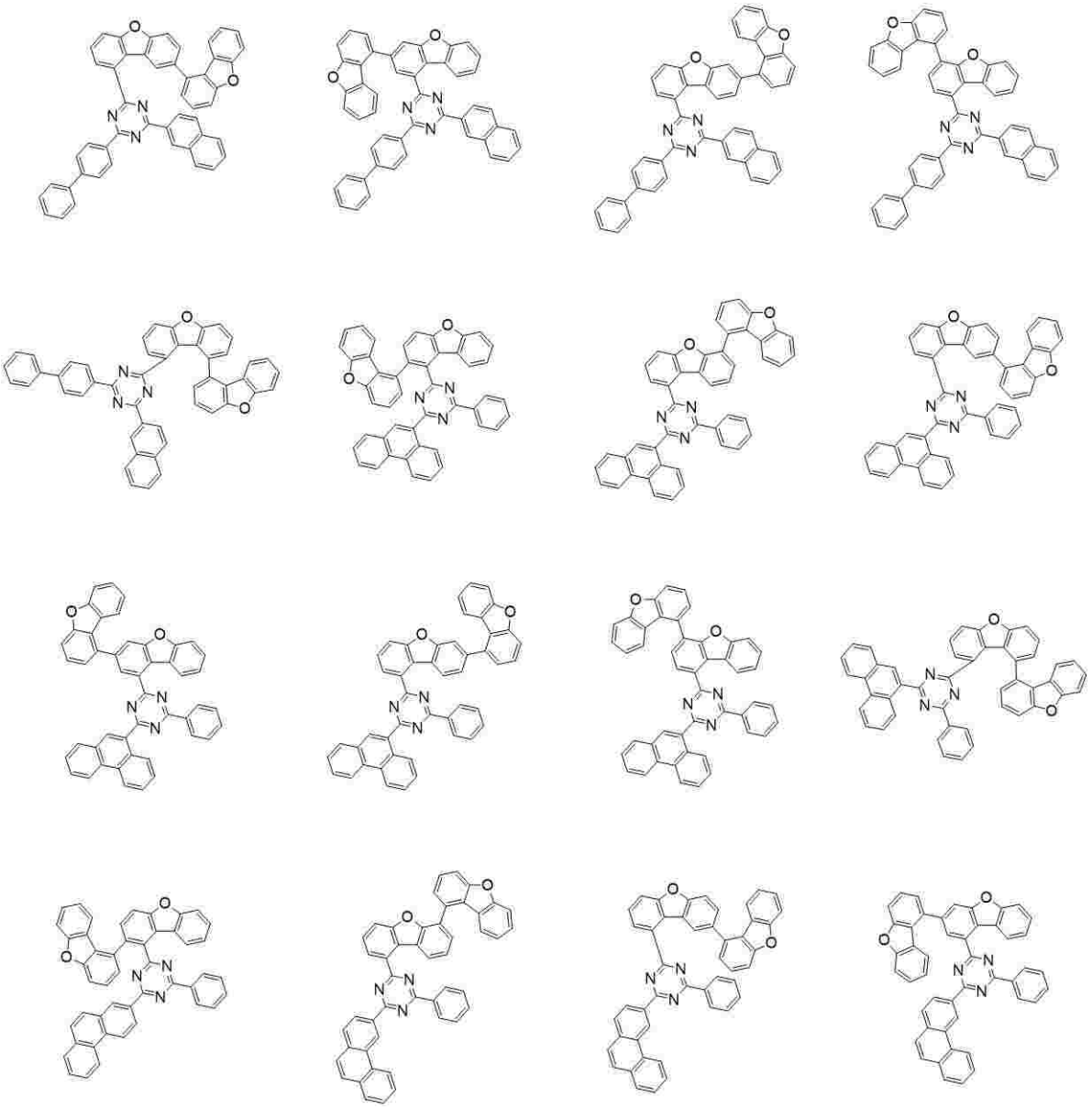
【化４１７】



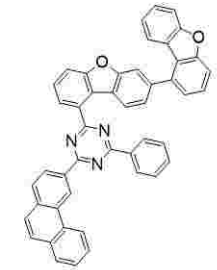
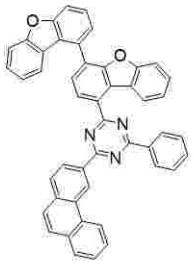
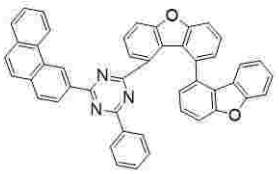
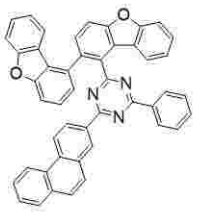
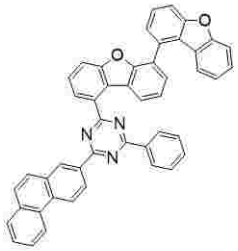
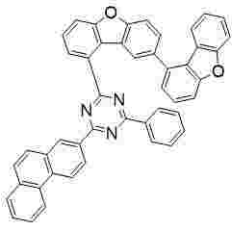
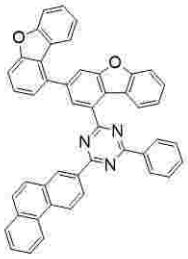
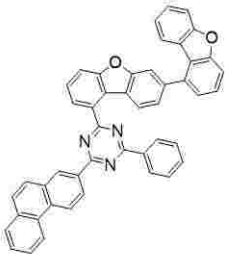
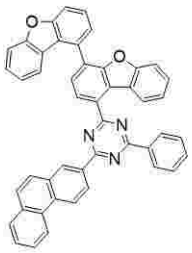
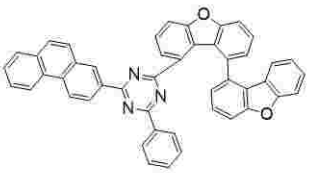
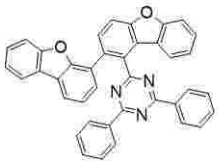
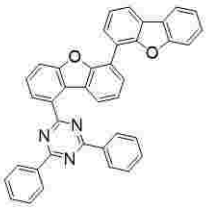
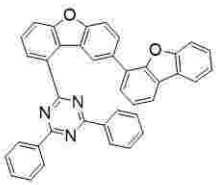
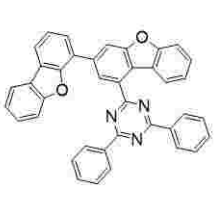
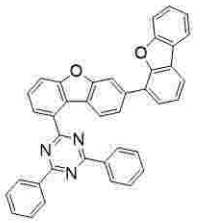
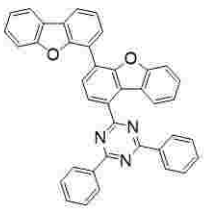
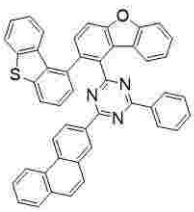
【化４１８】



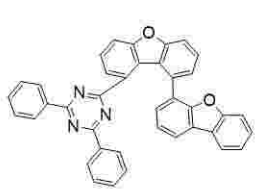
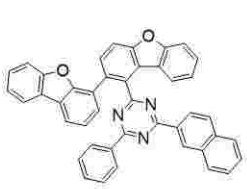
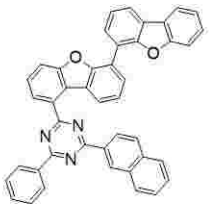
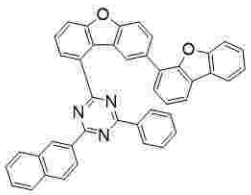
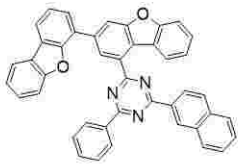
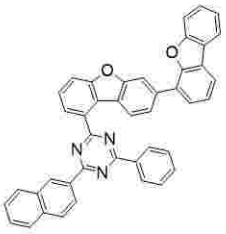
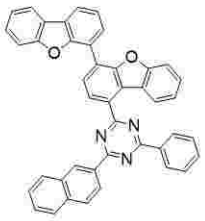
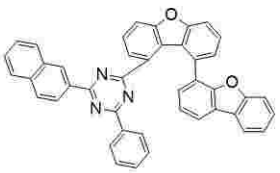
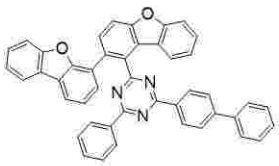
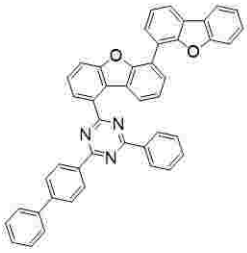
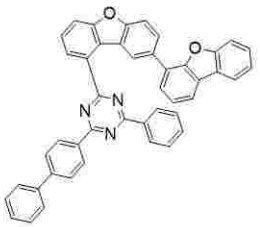
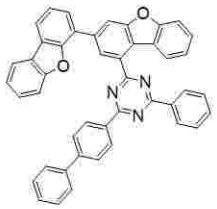
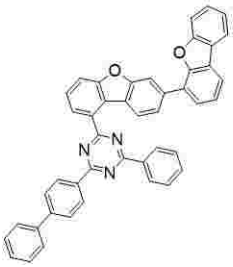
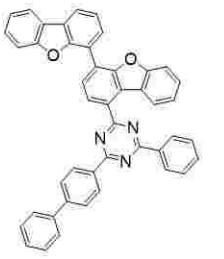
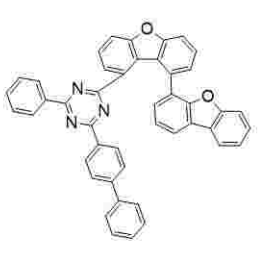
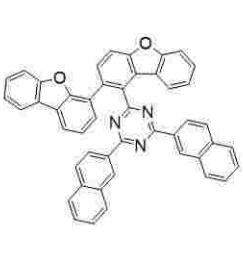
【化４１９】



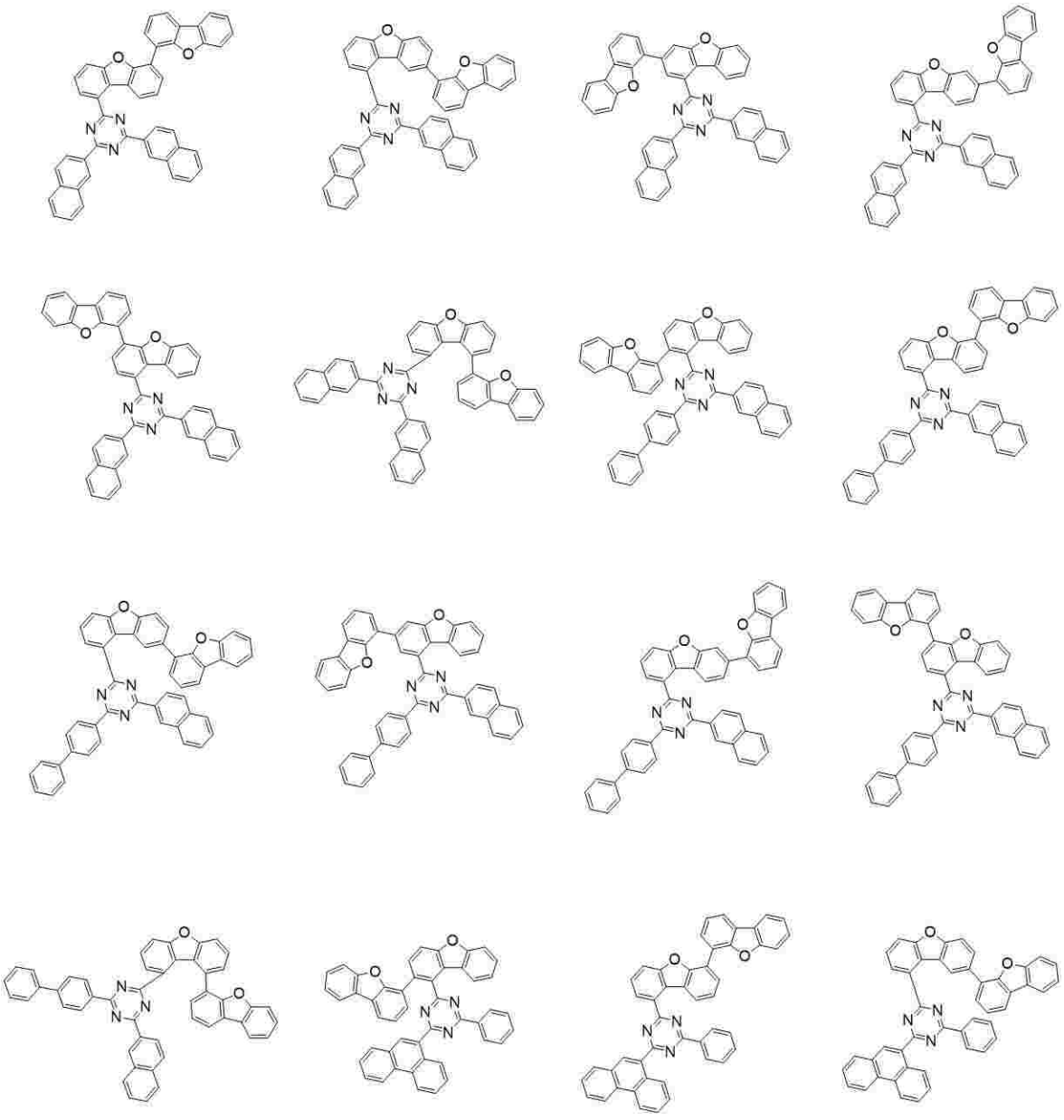
【化４２０】

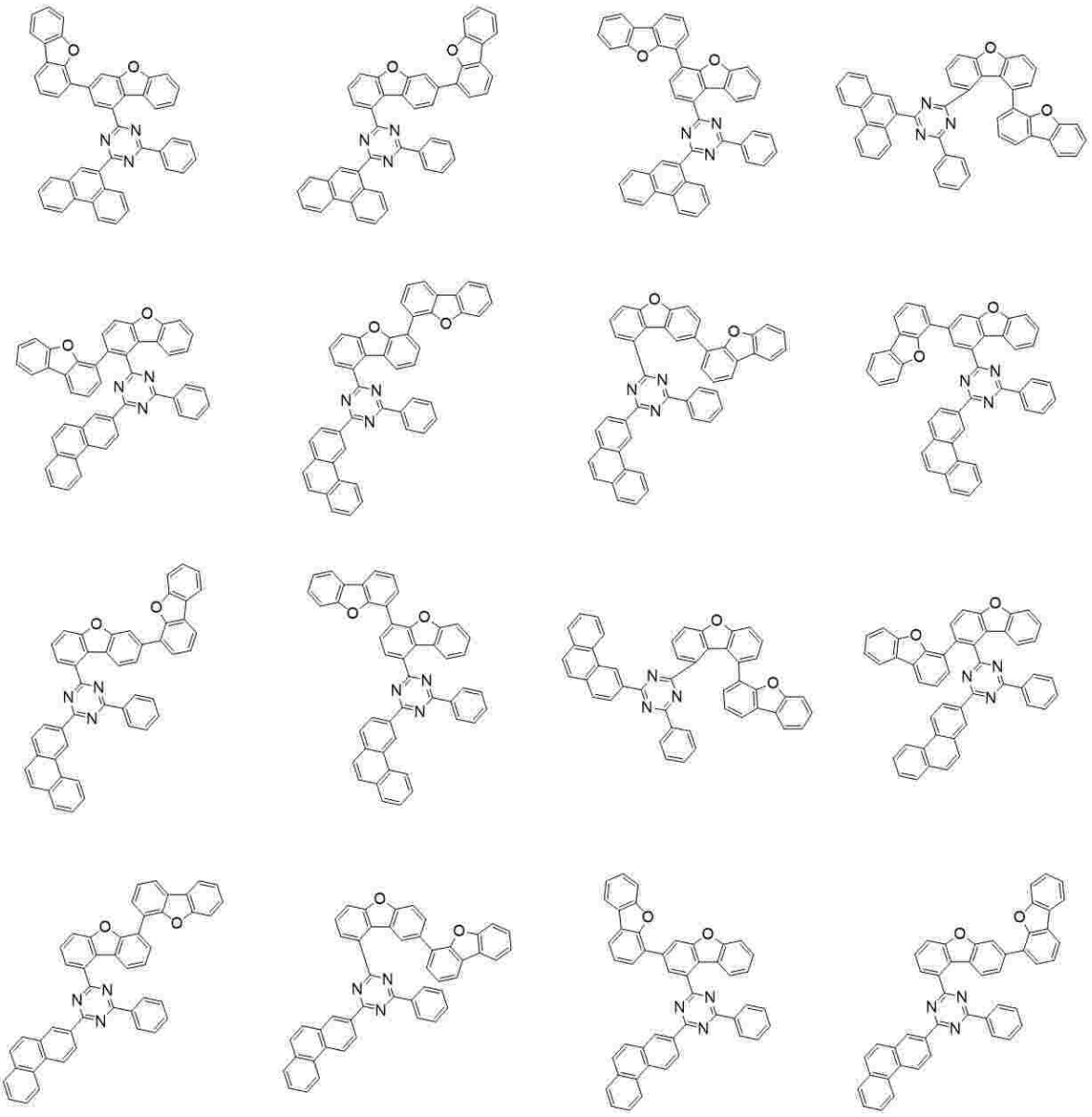
【化４２１】

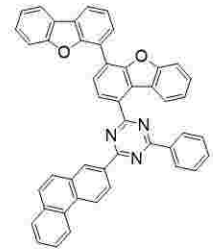
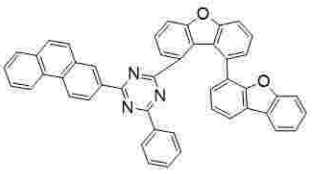
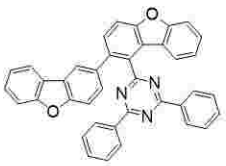
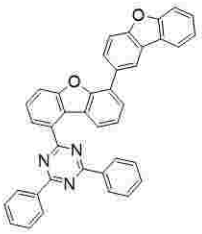
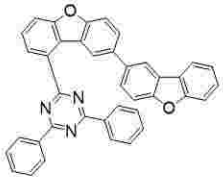
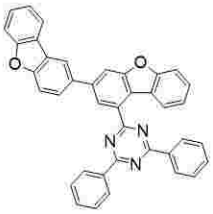
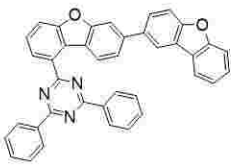
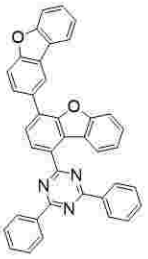
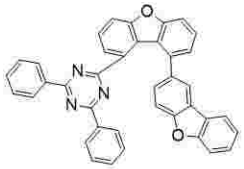
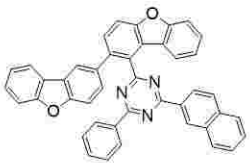
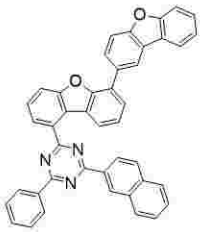
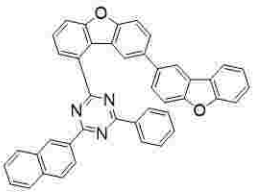
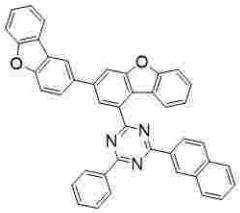
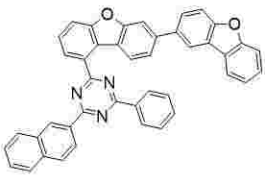
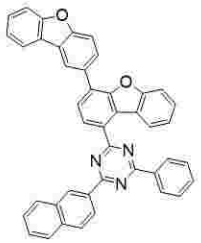
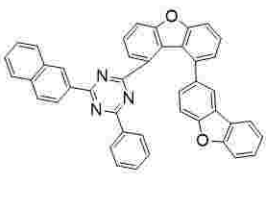
【化４２２】



【化４２３】



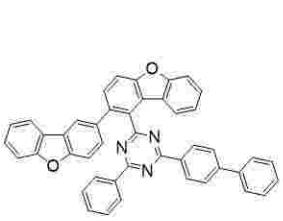
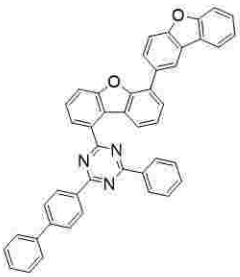
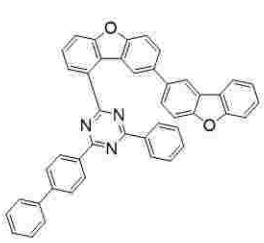
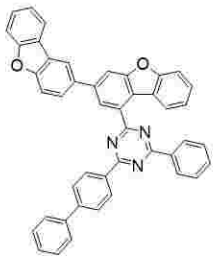
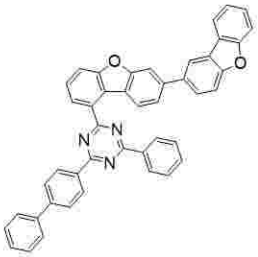
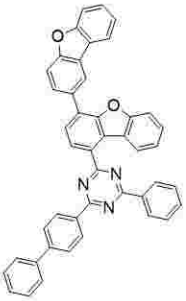
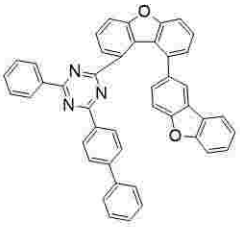
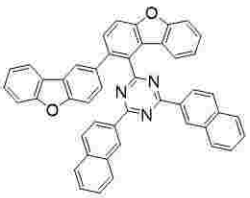
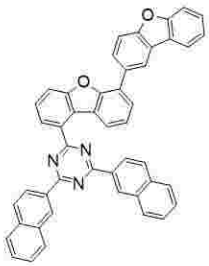
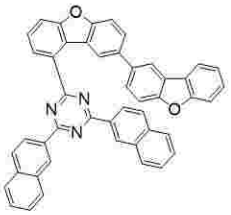
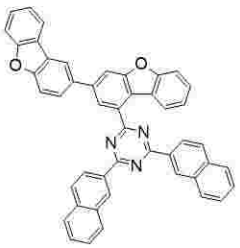
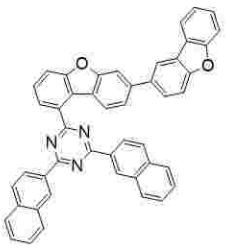
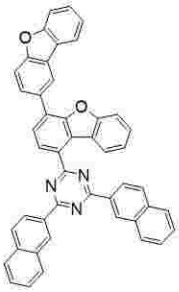
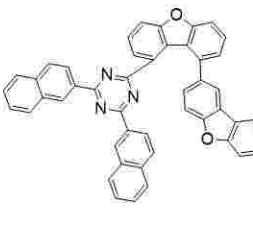
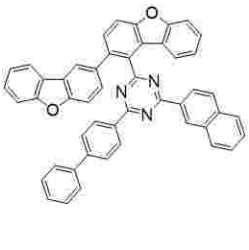
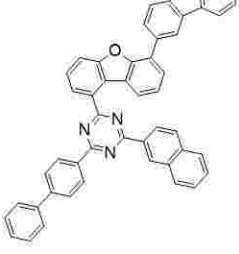
【化４２４】

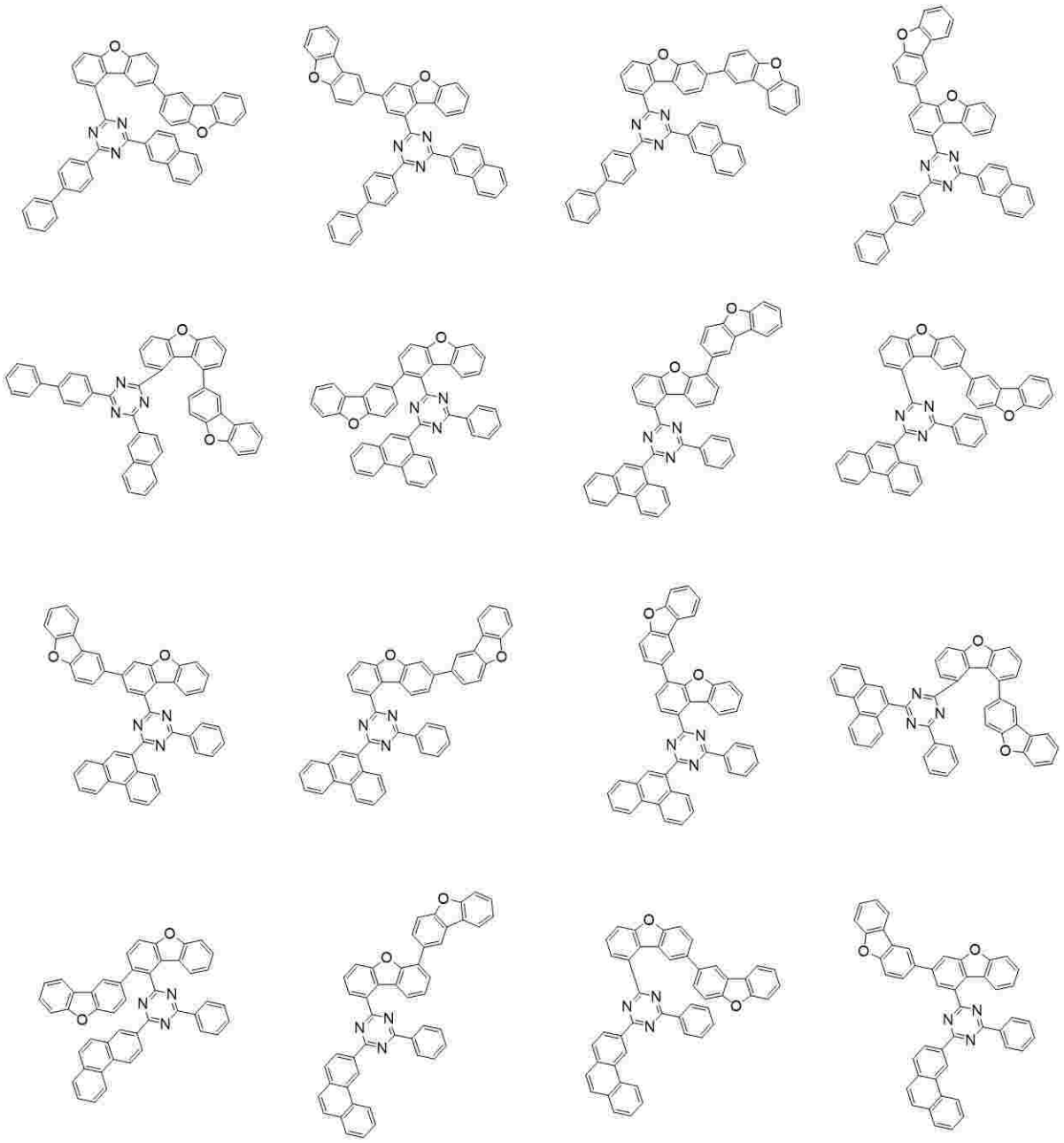
40

50

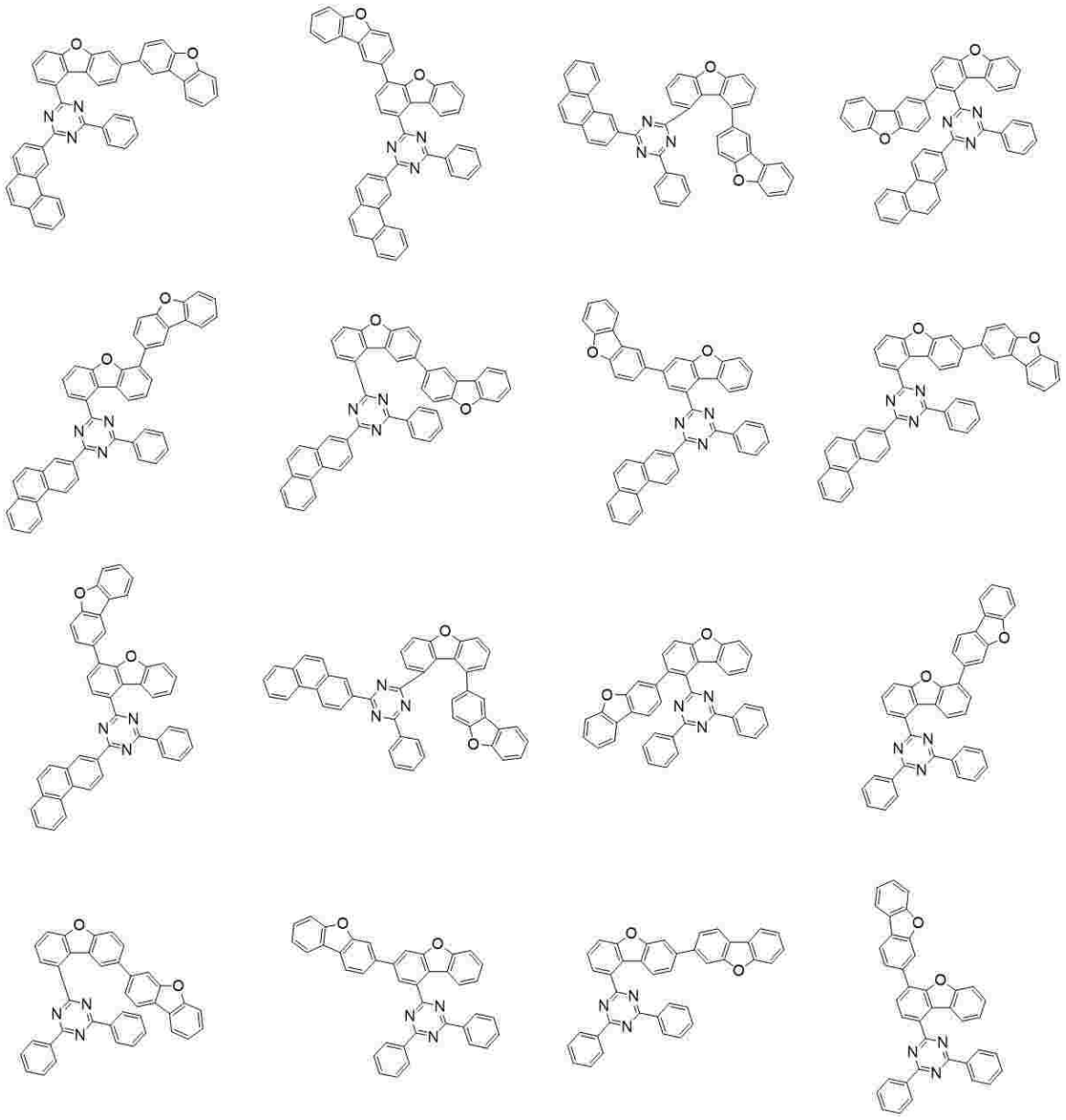
【化４２５】

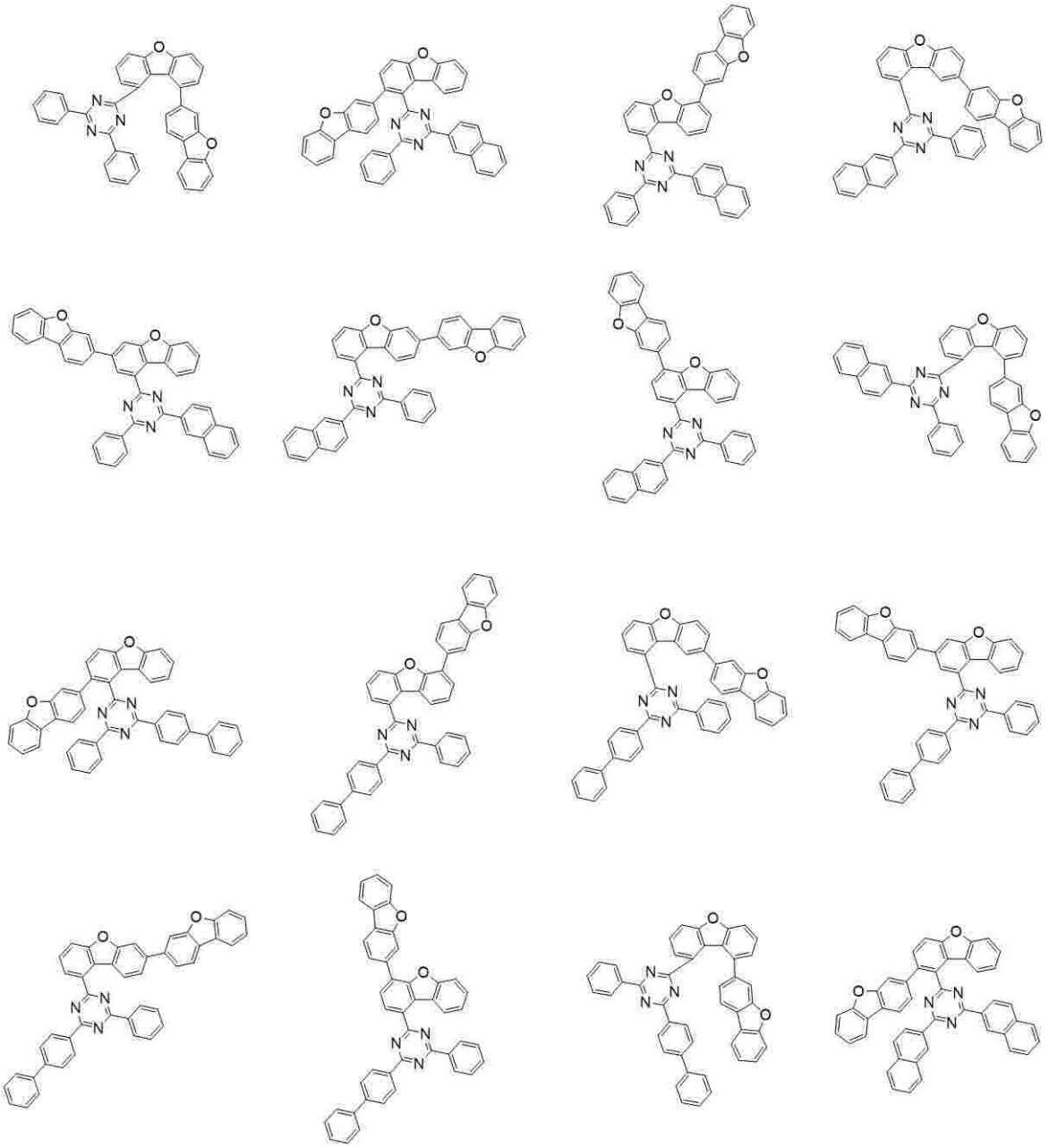
【化４２６】



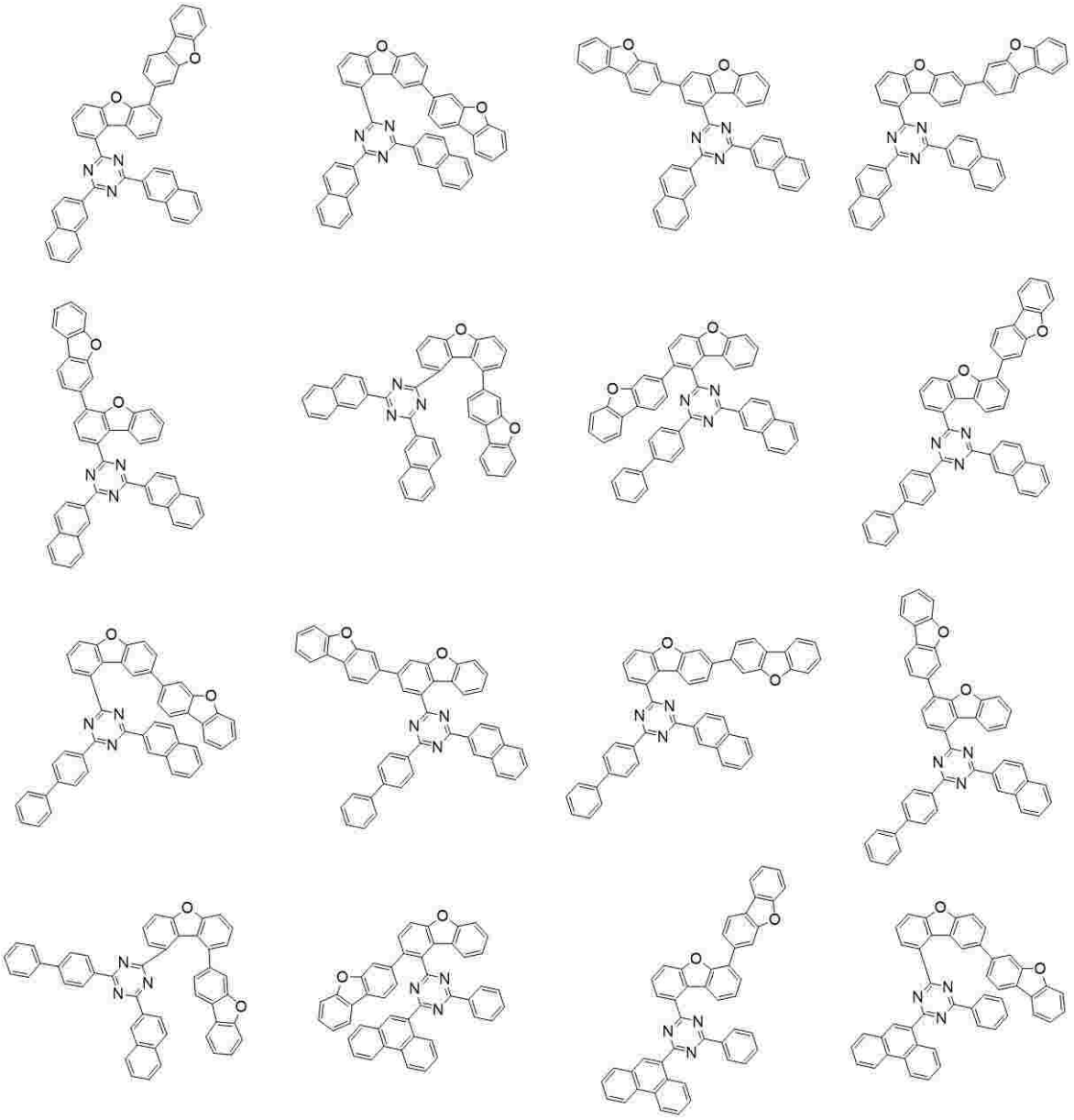
【化４２７】



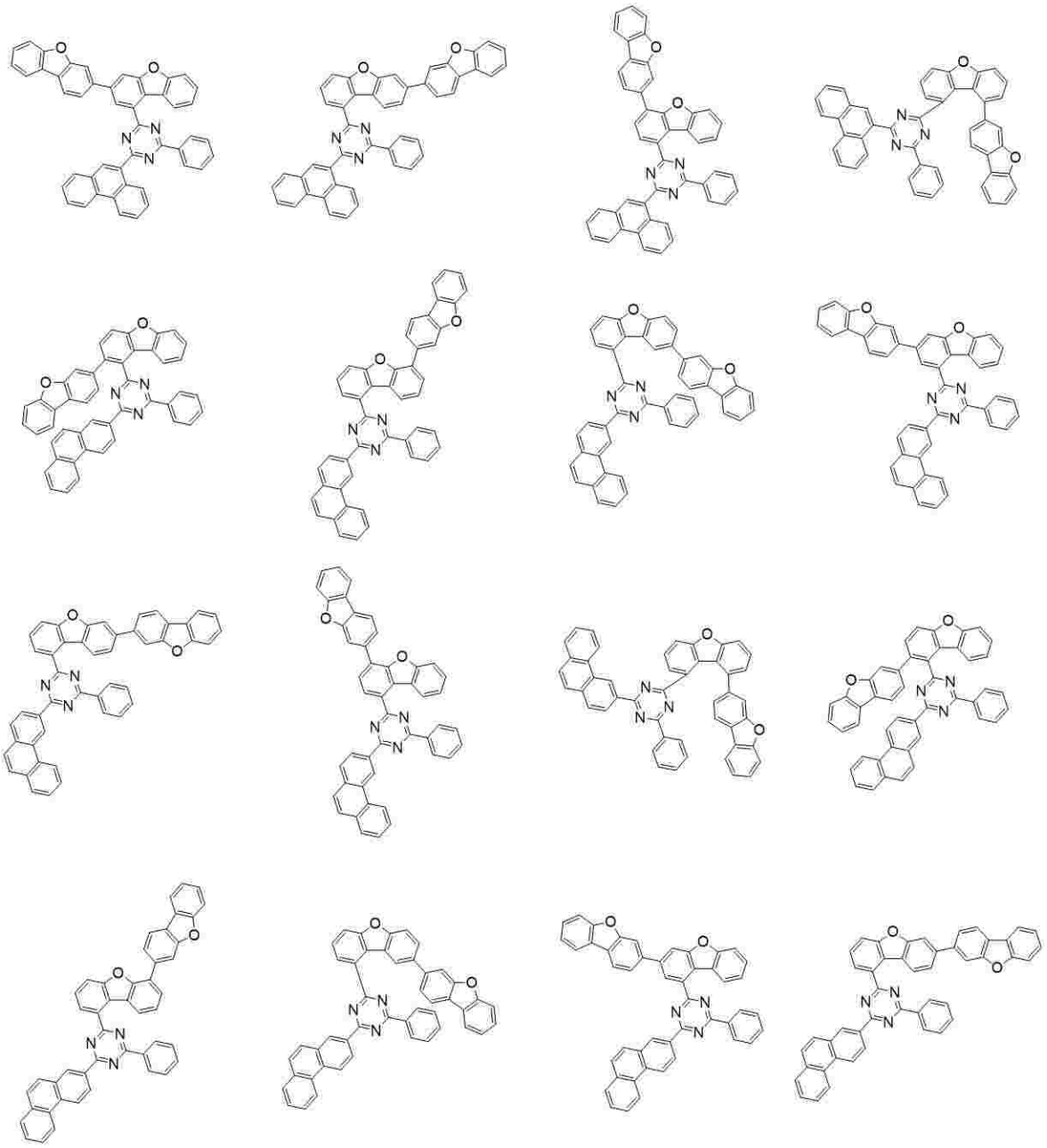
【化４２８】



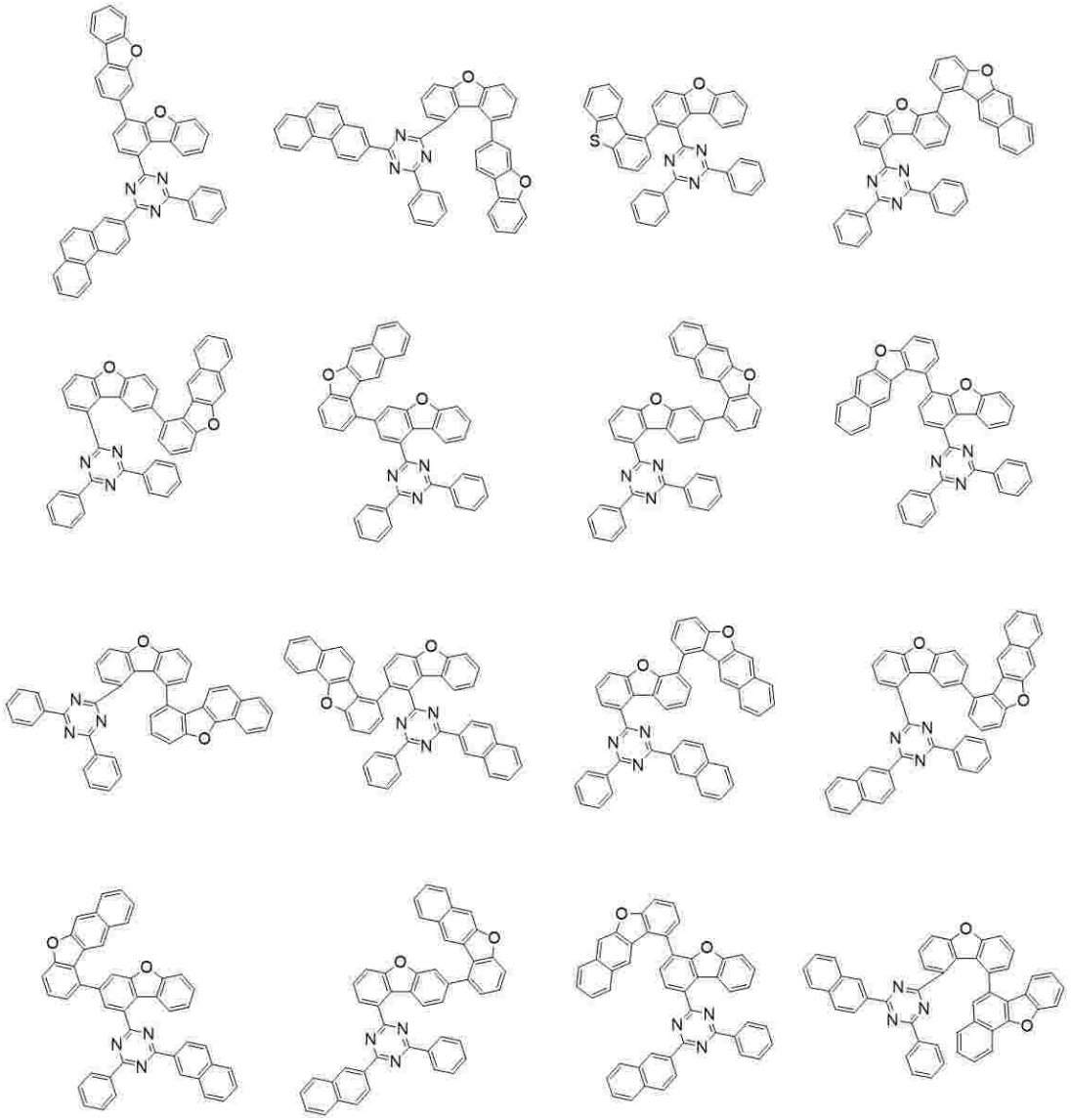
【化４２９】



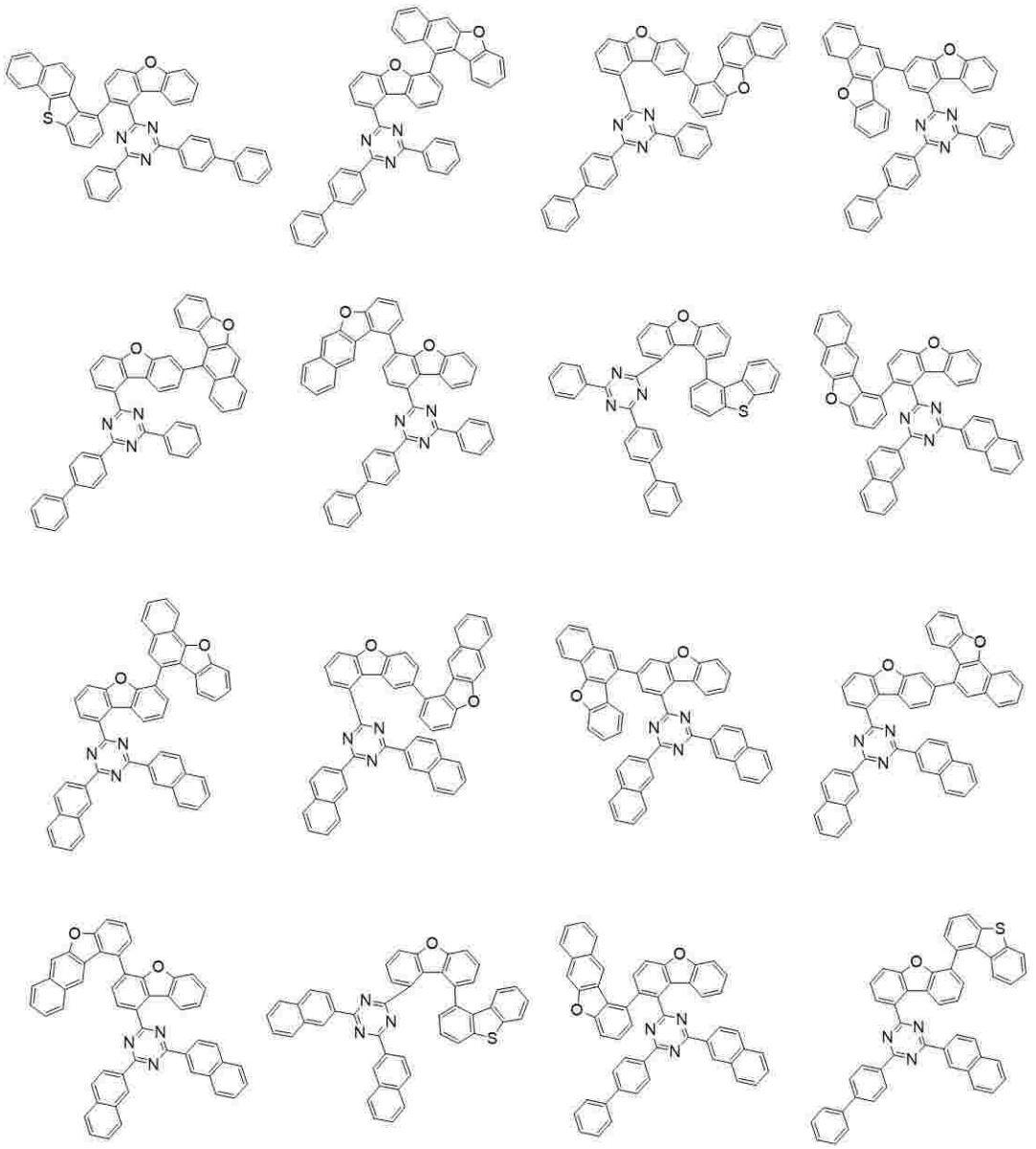
【化４３０】



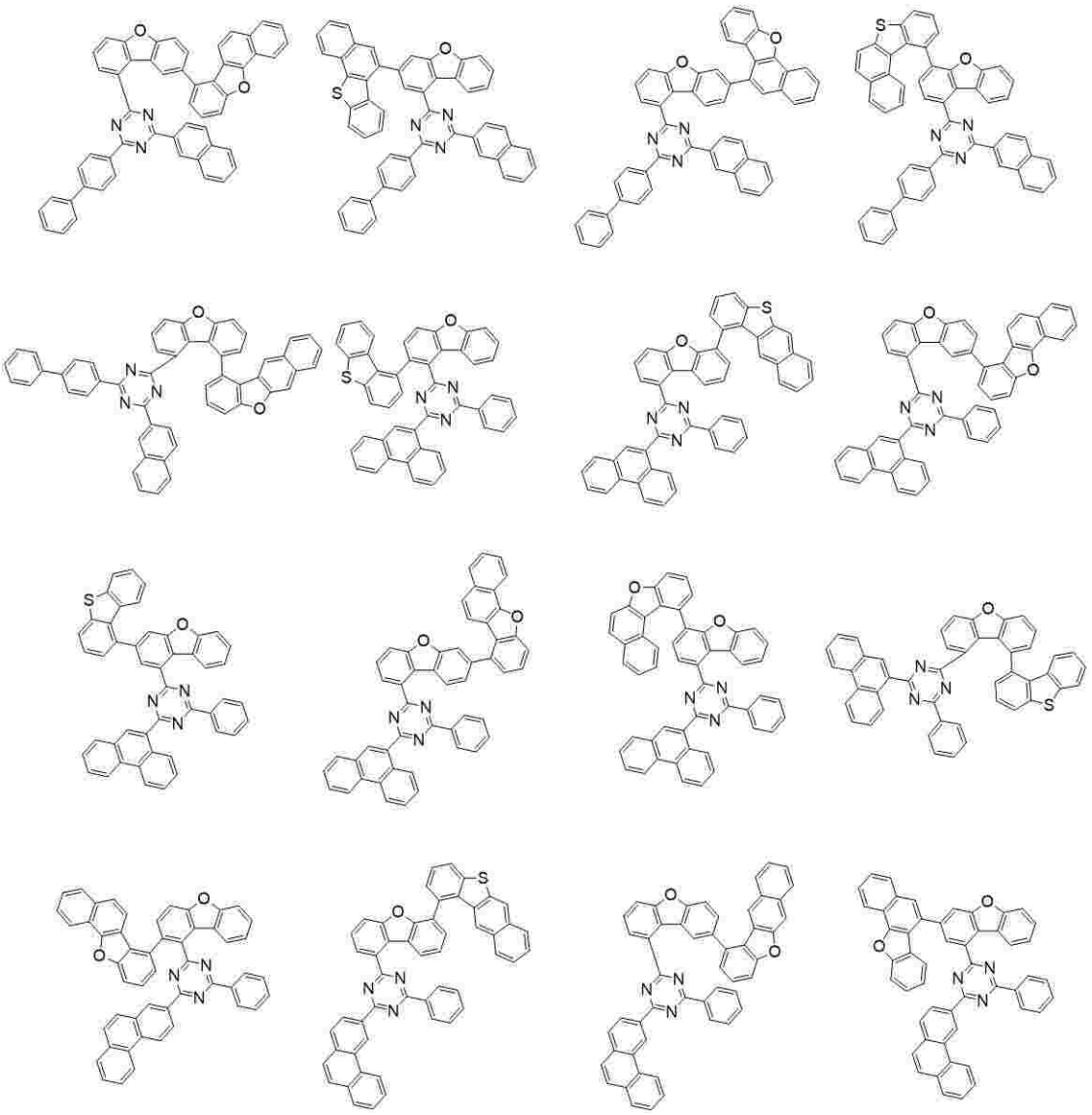
【化４３１】



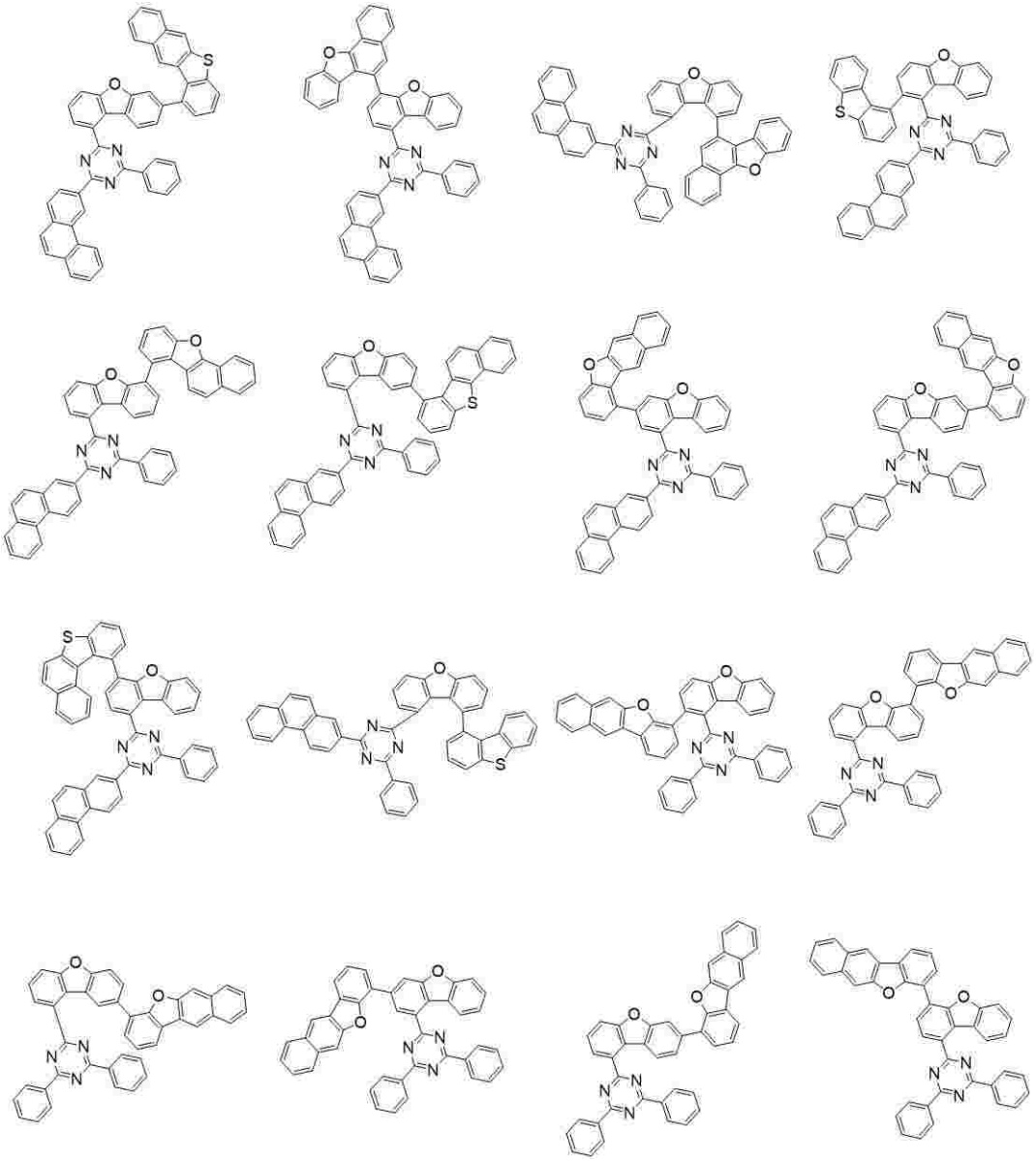
【化４３２】



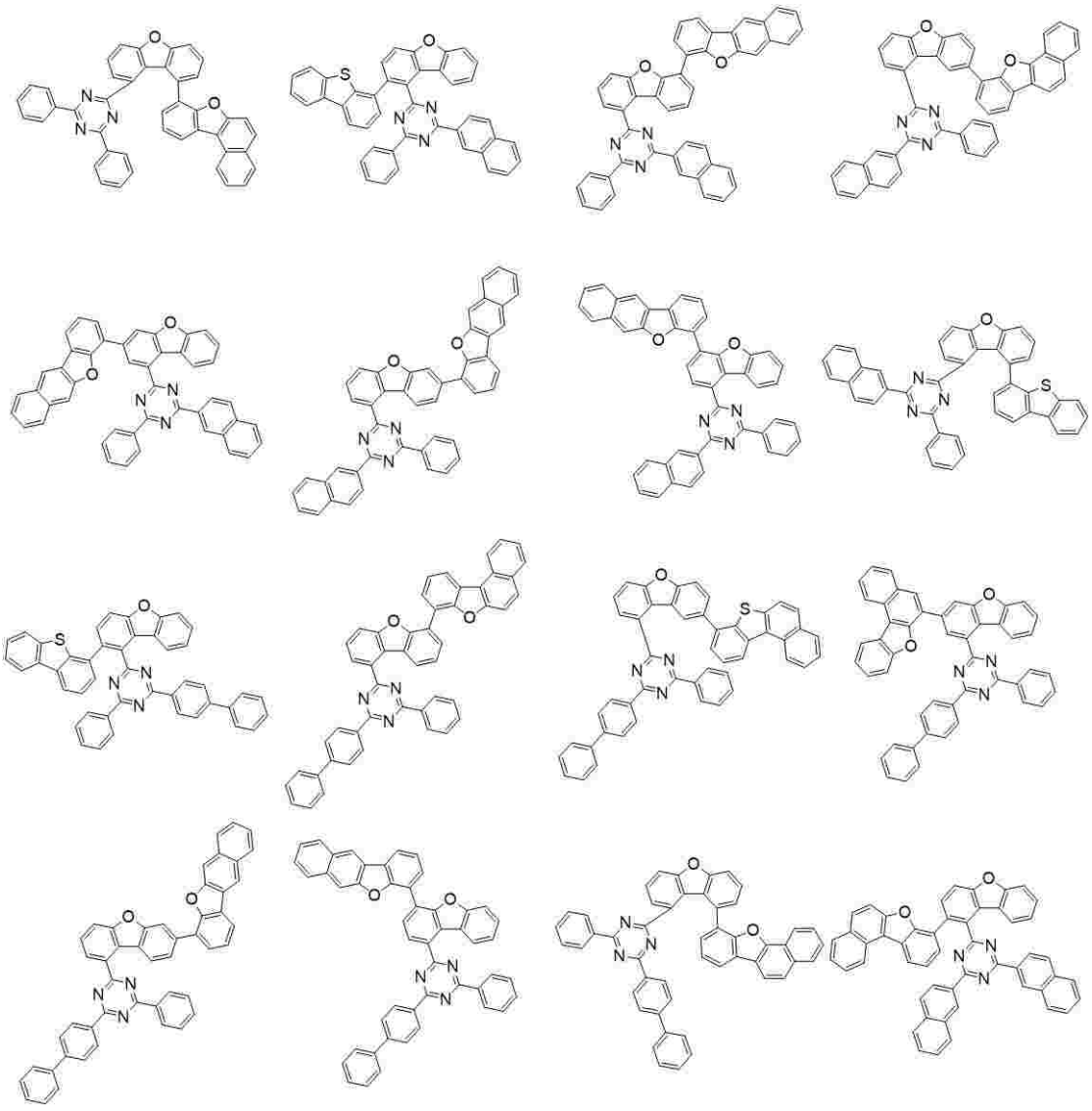
【化４３３】



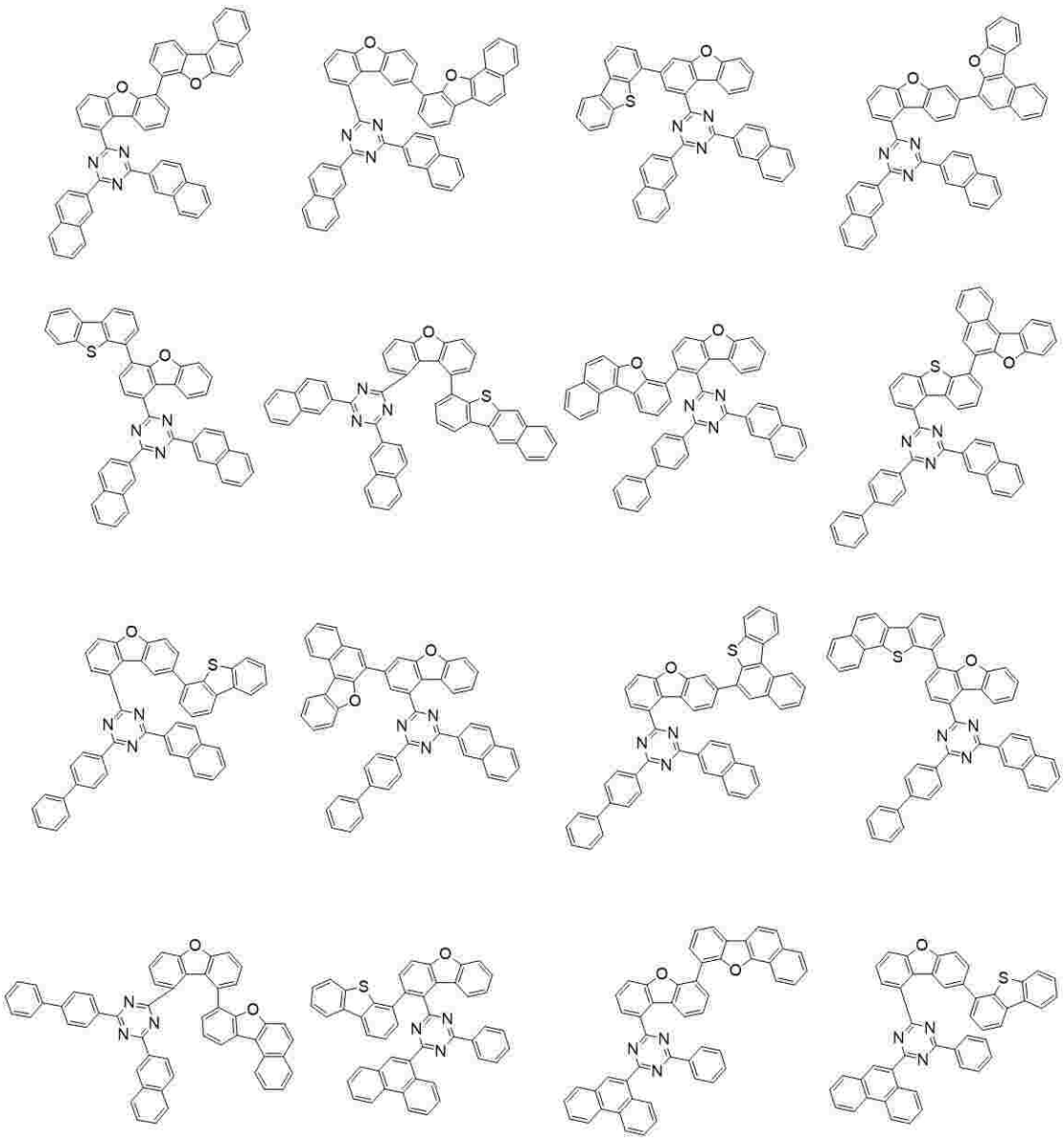
【化４３４】



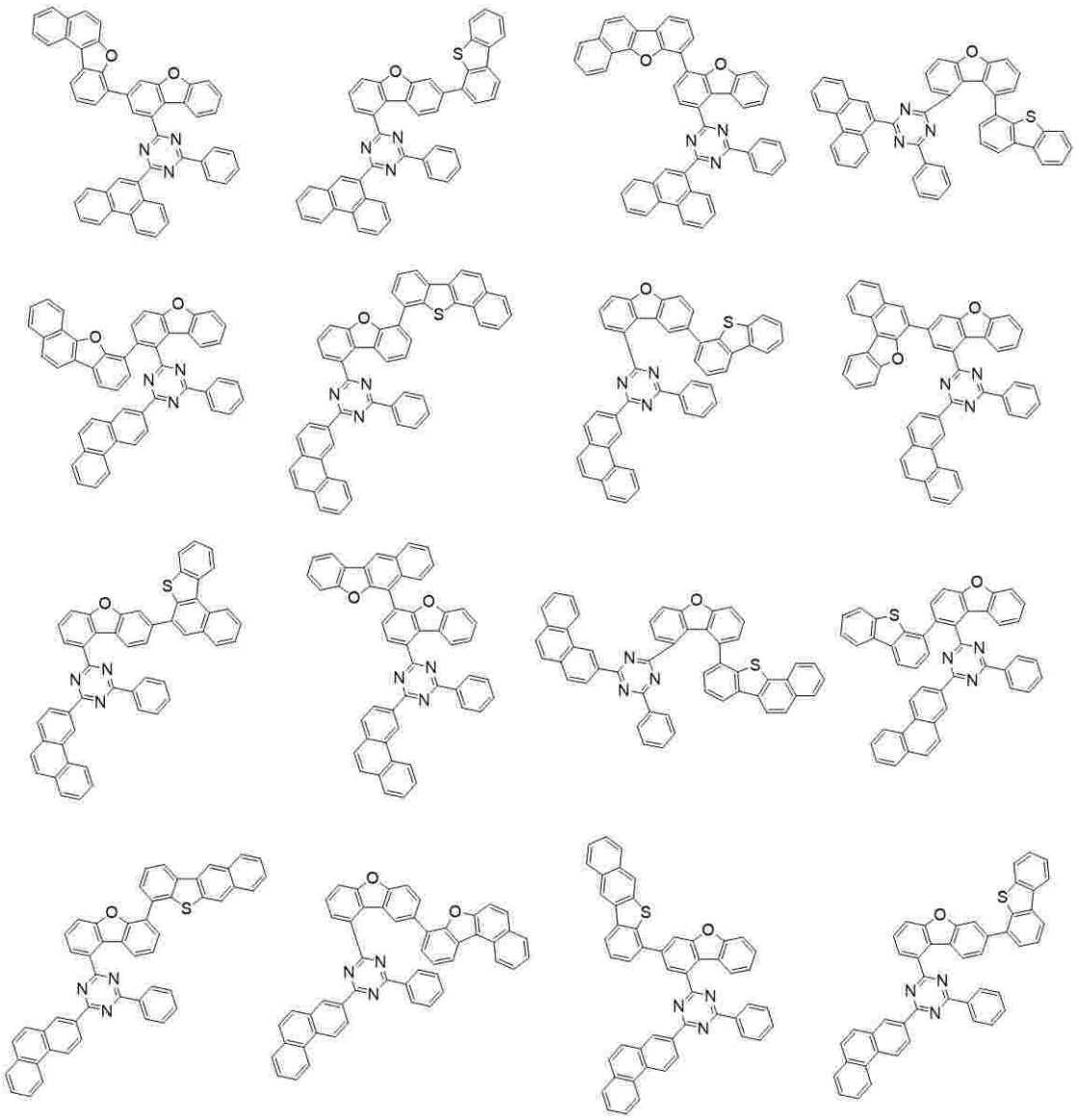
【化４３５】



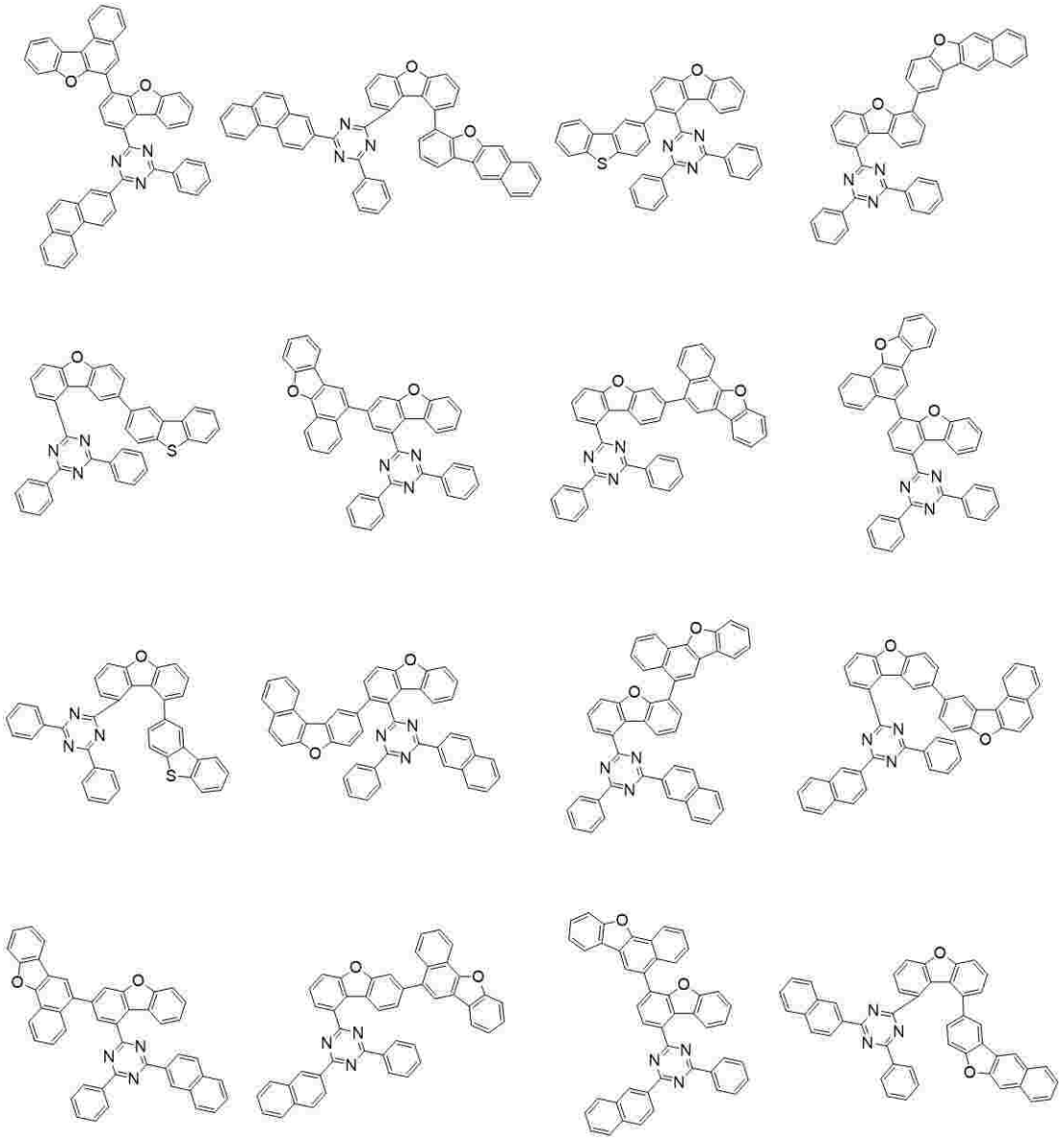
【化４３６】



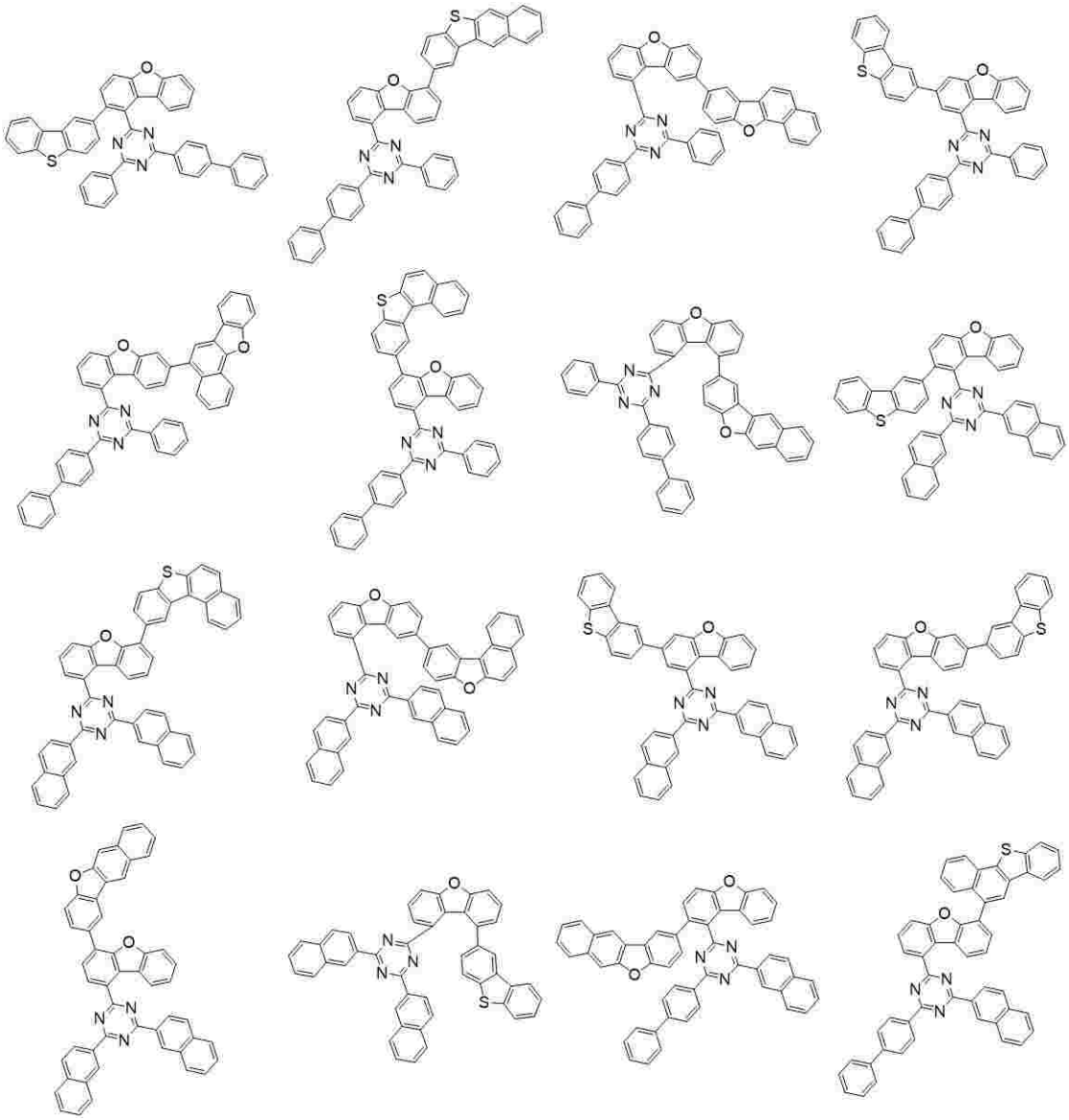
【化４３７】



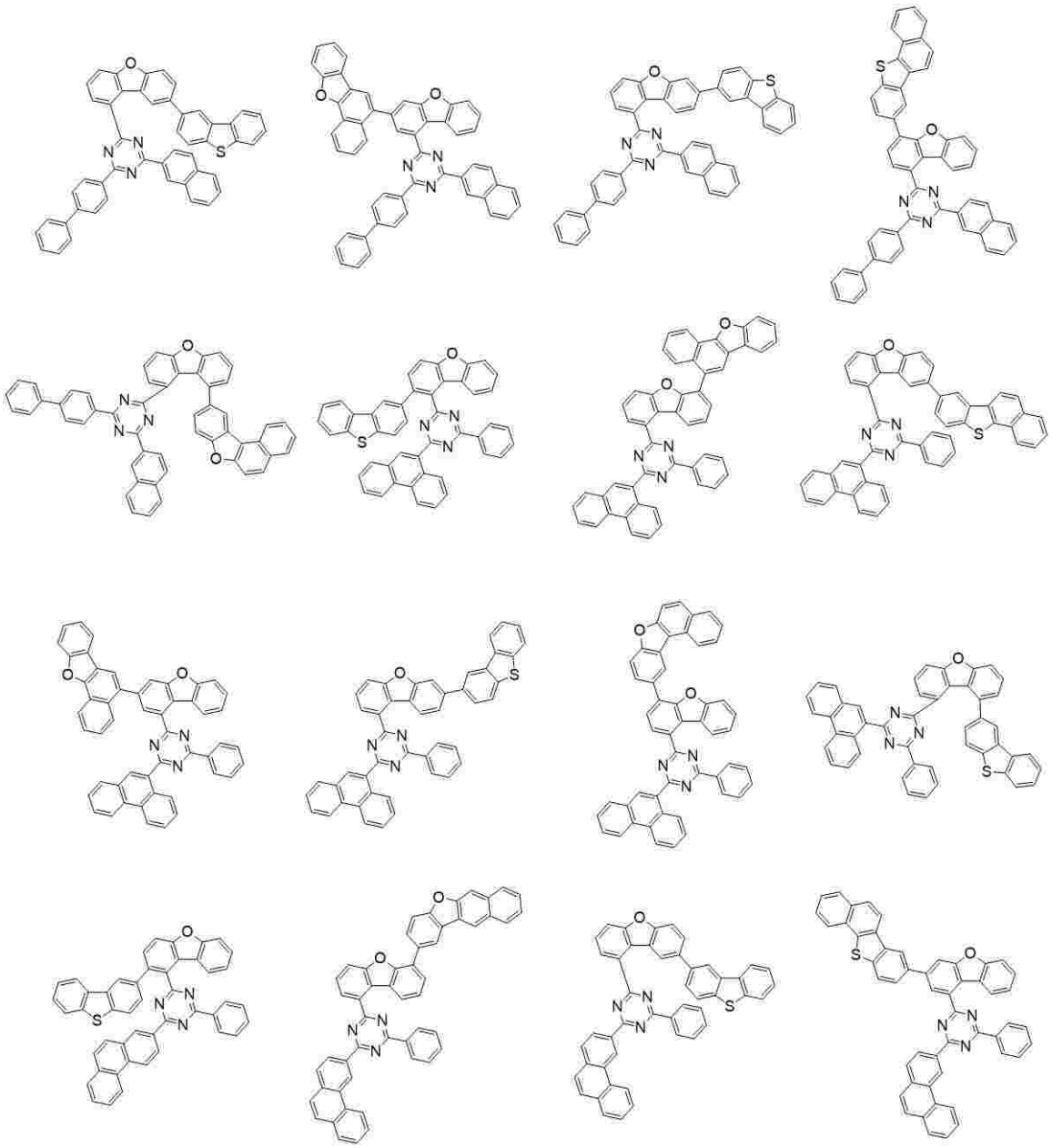
【化４３８】



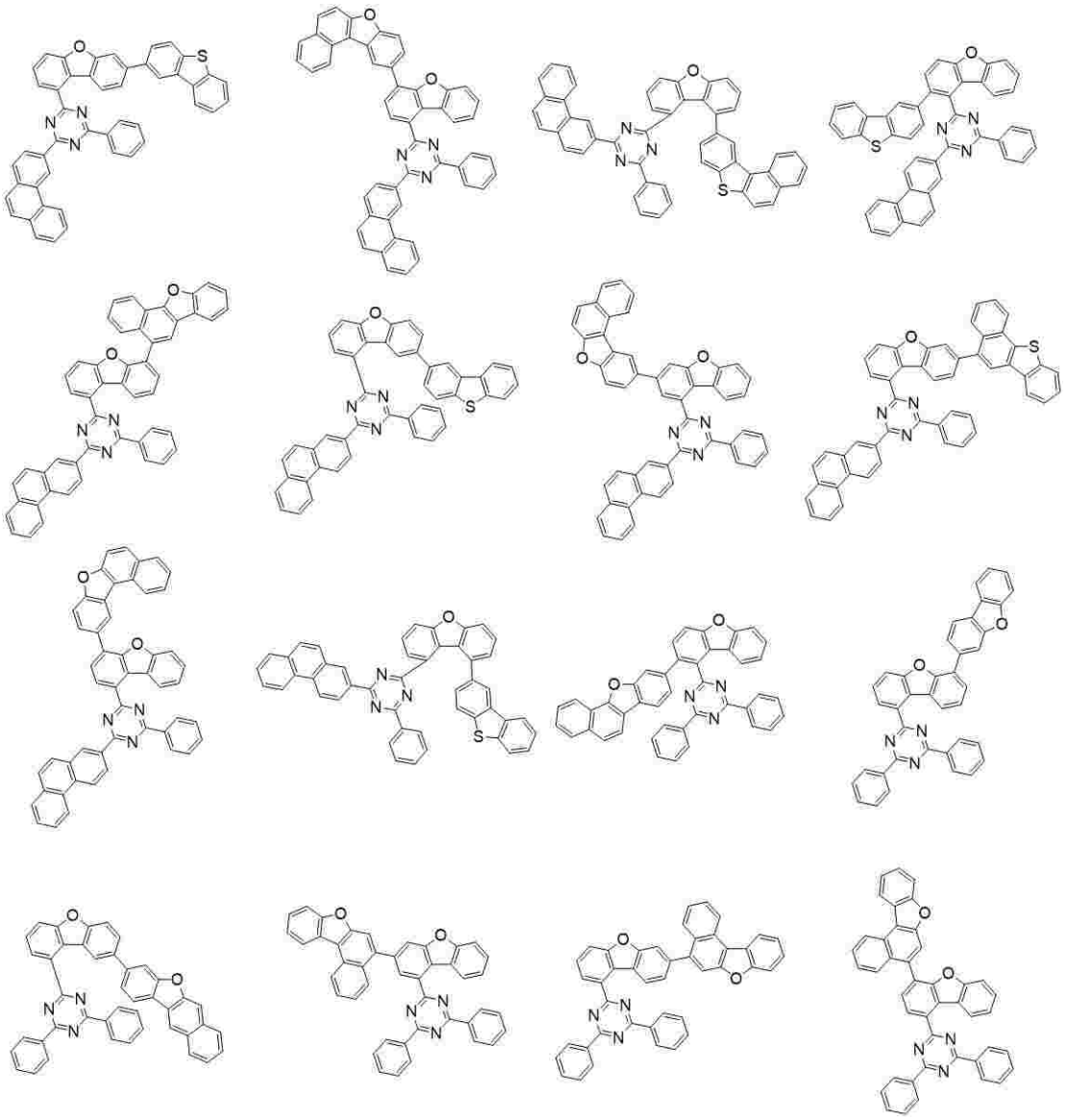
【化４３９】



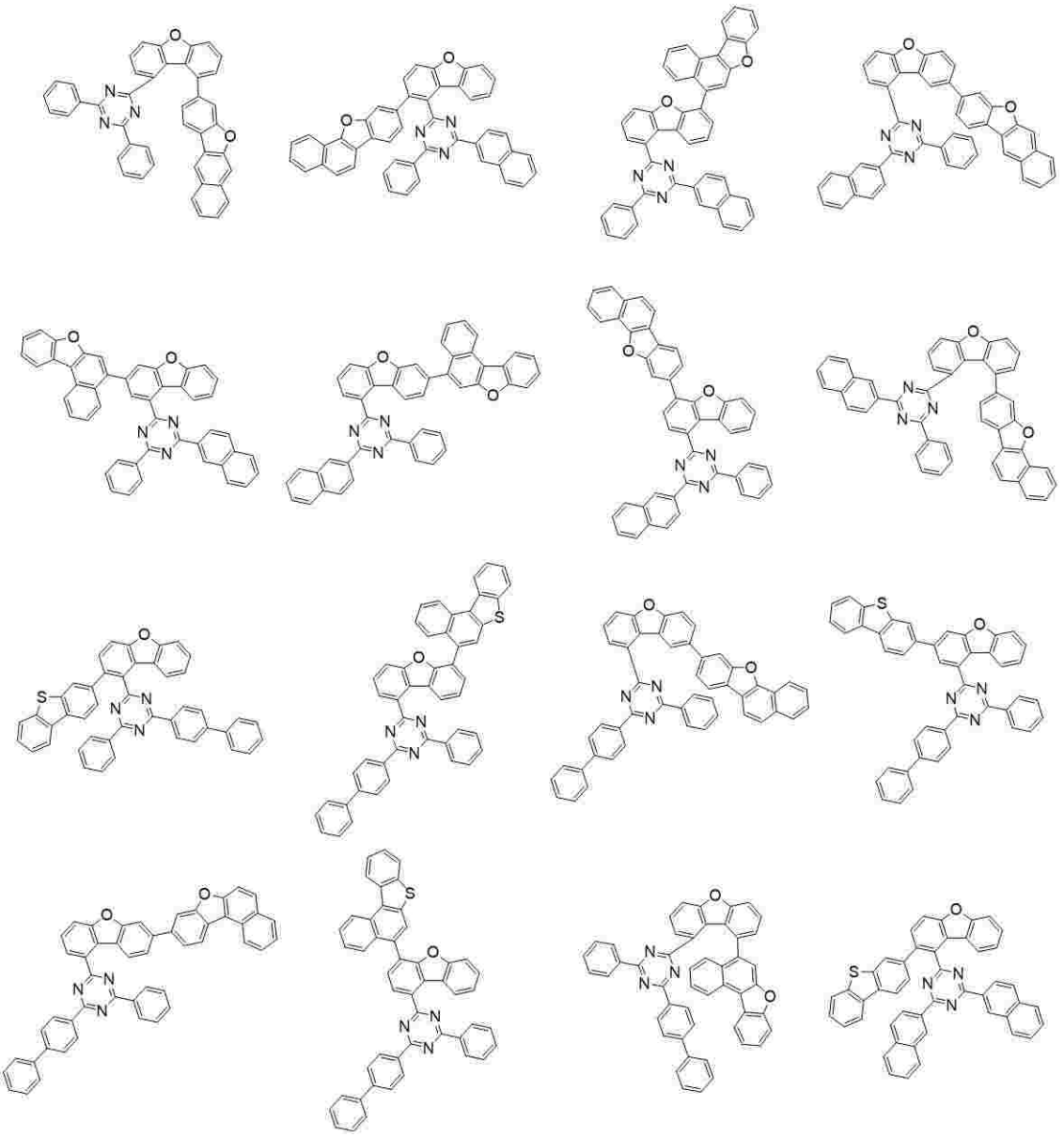
【化４４０】



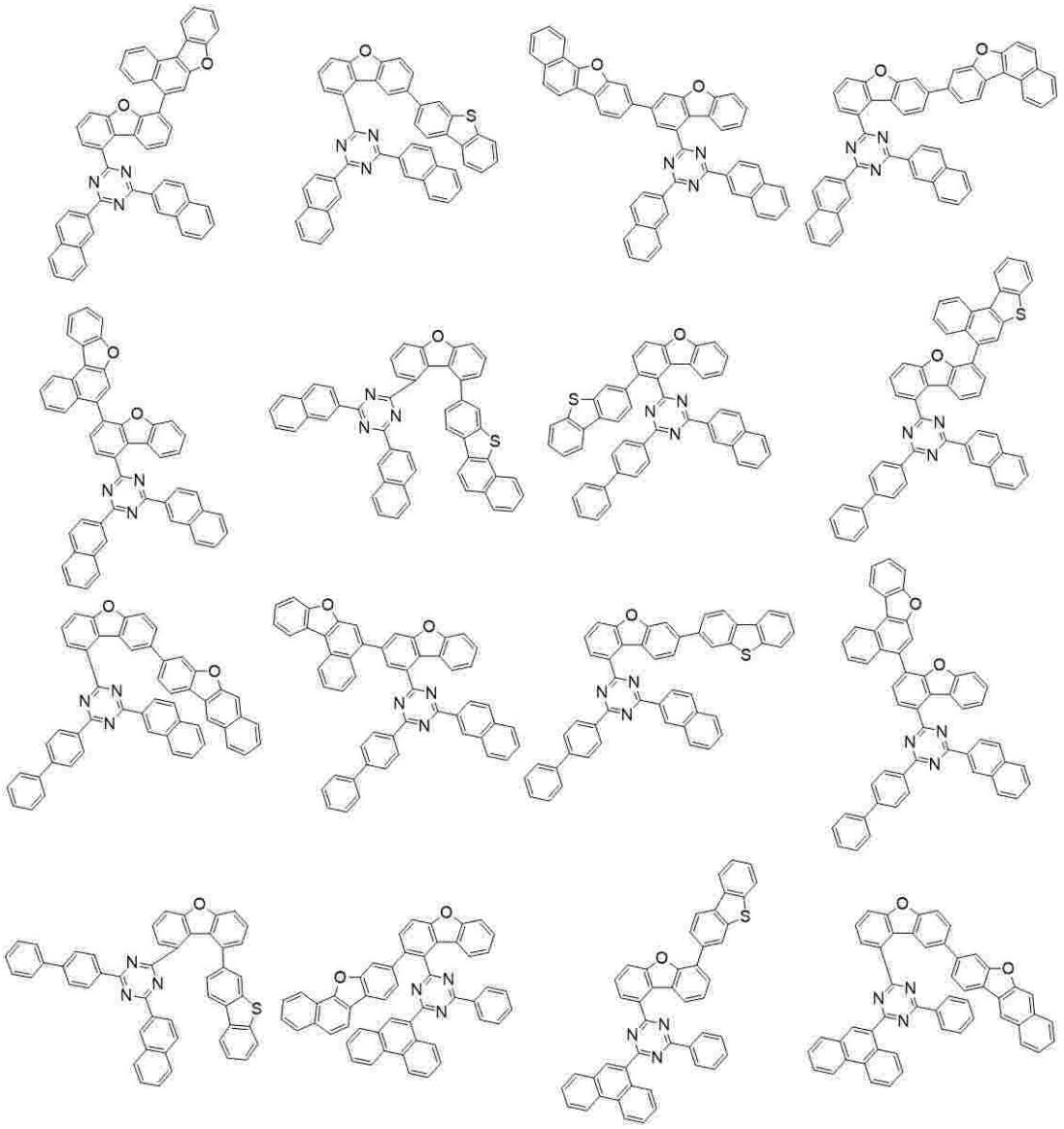
【化４４１】



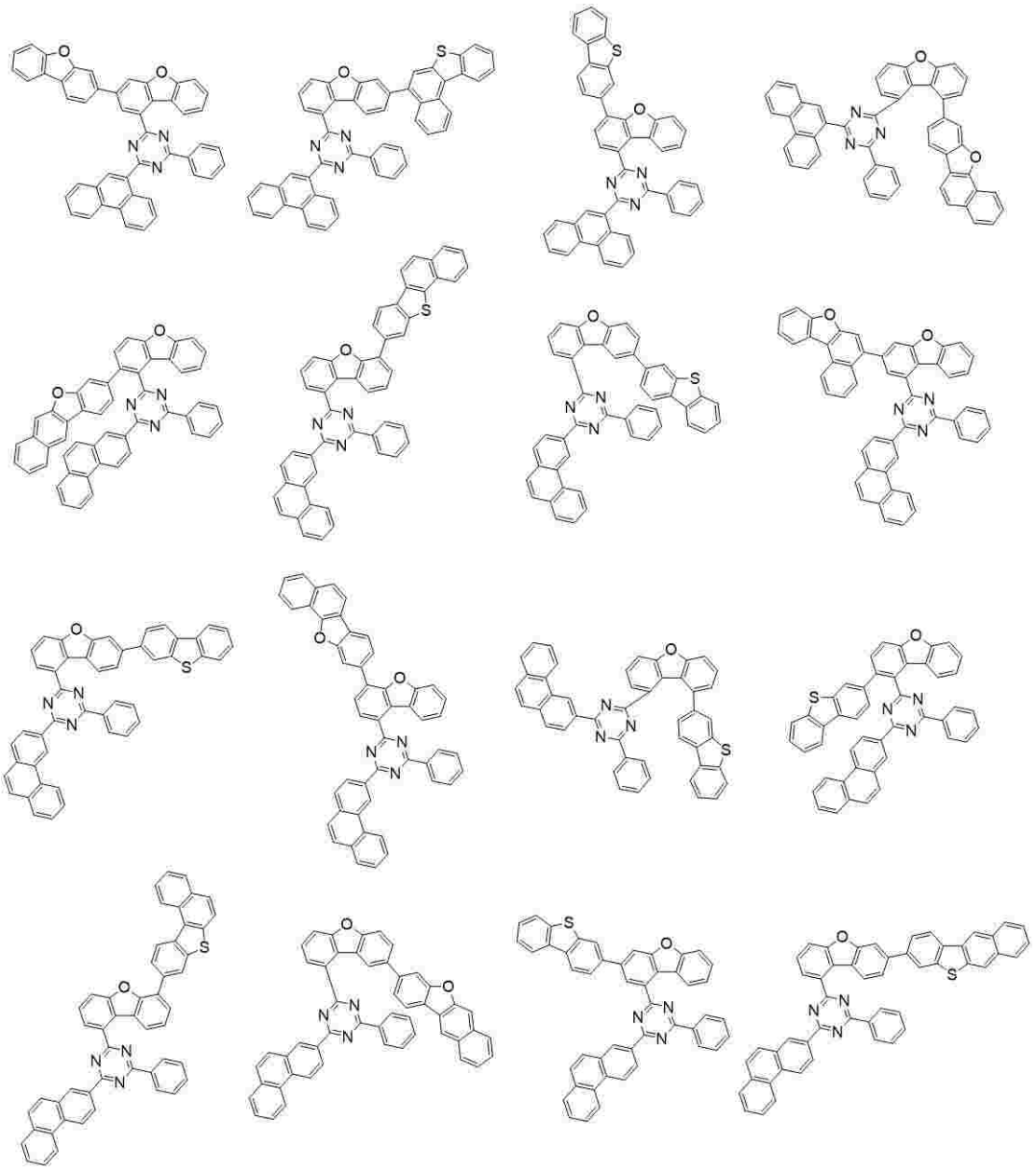
【化４４２】



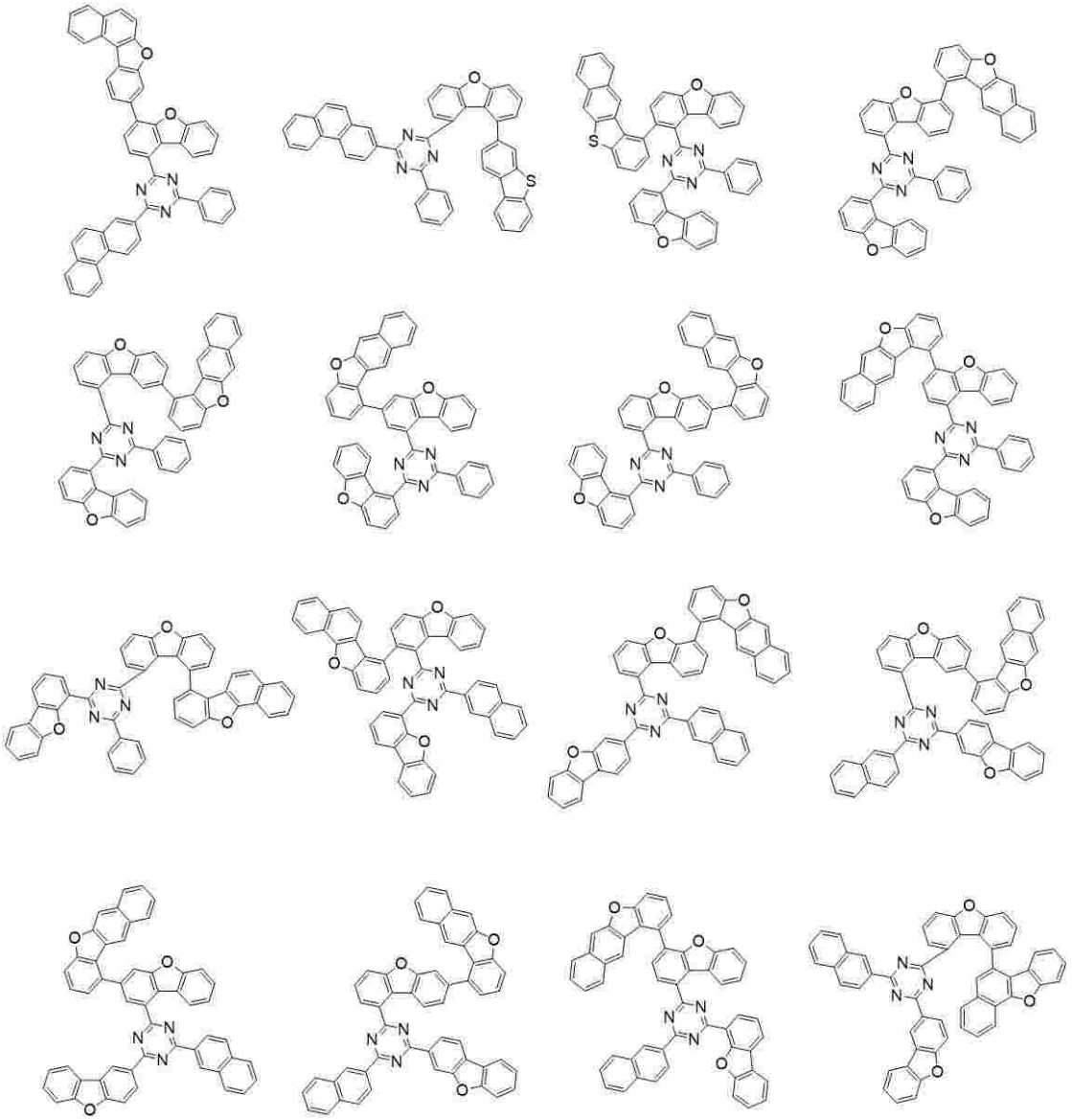
【化４４３】



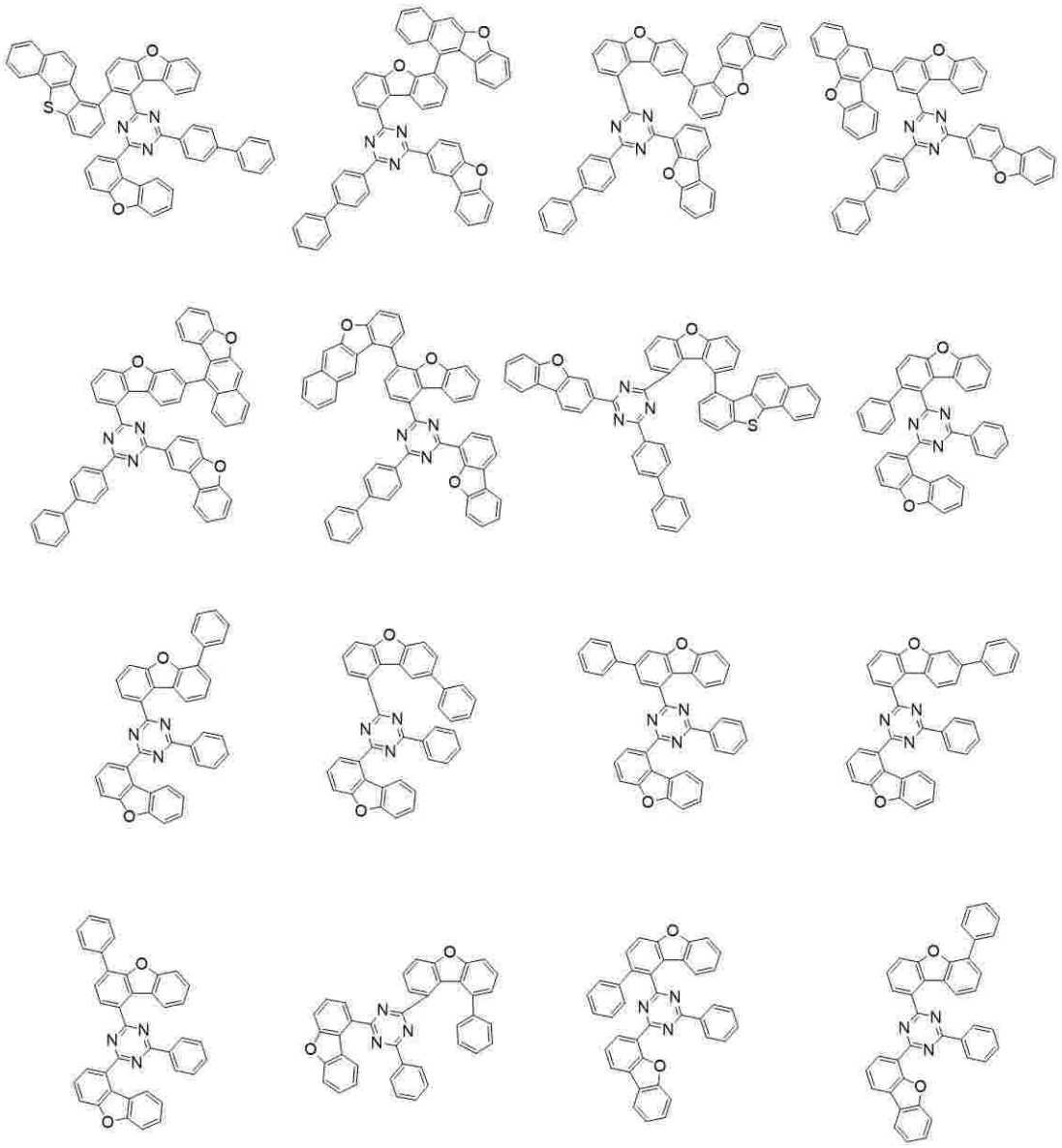
【化４４４】



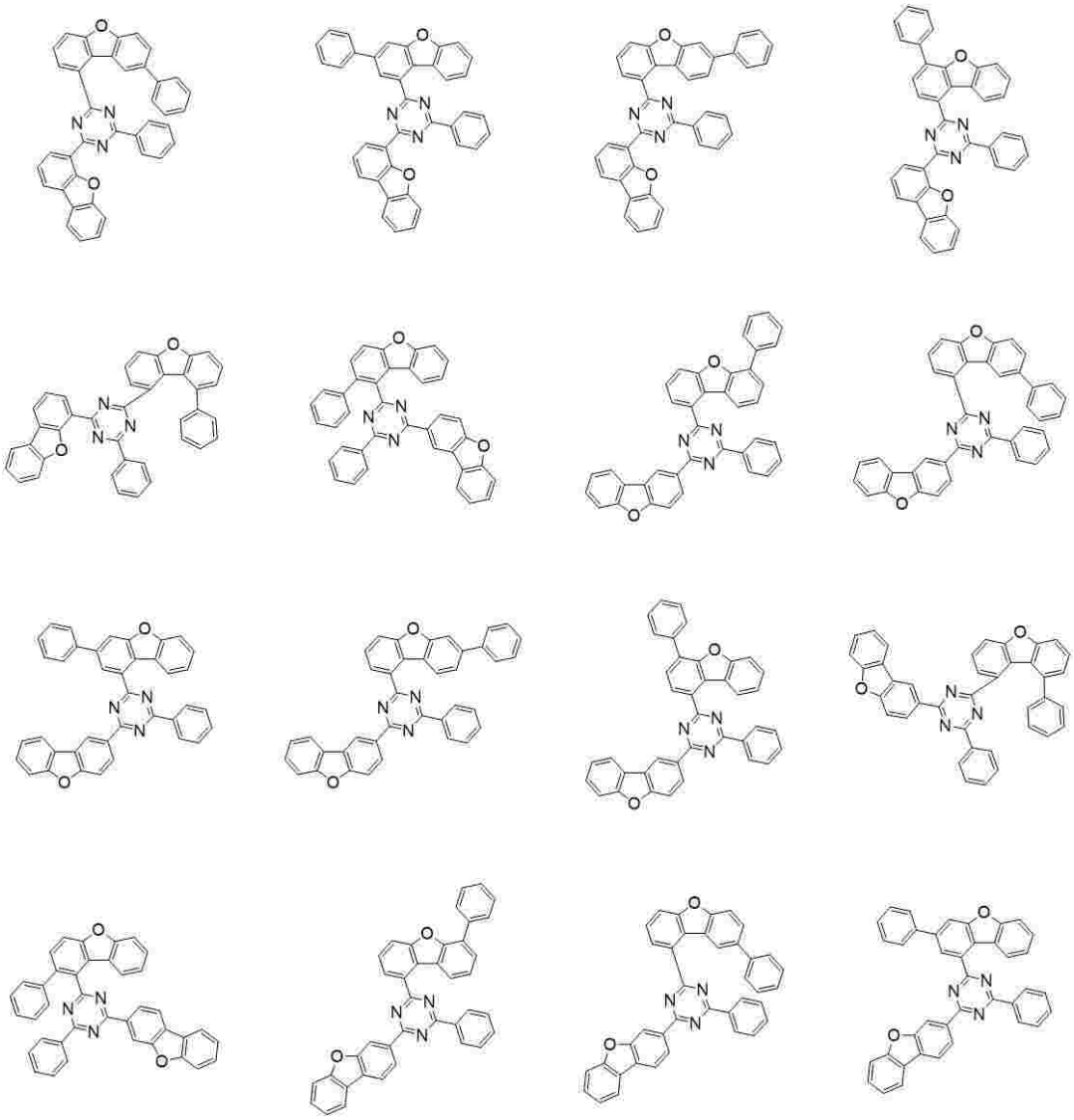
【化４４５】



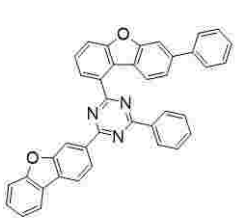
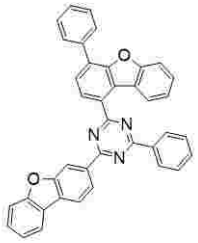
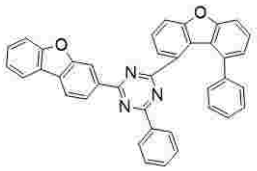
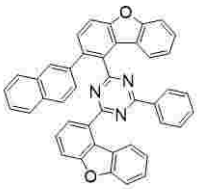
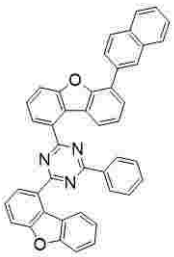
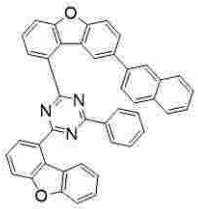
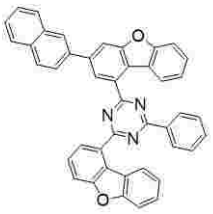
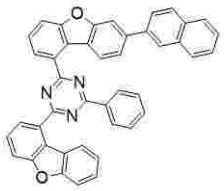
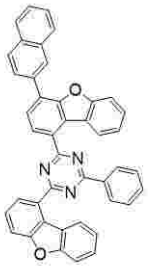
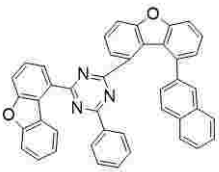
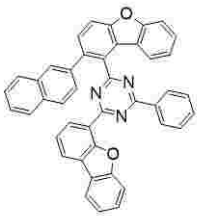
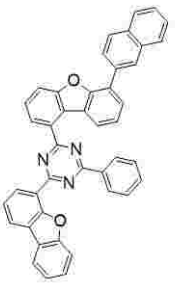
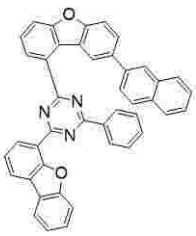
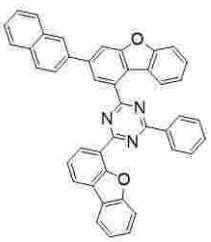
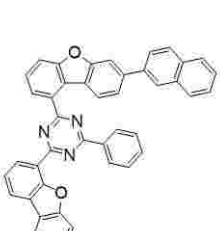
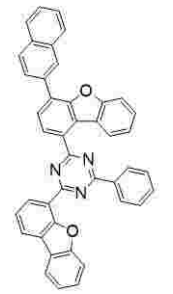
【化４４６】



【化４４７】



【化４４８】

10

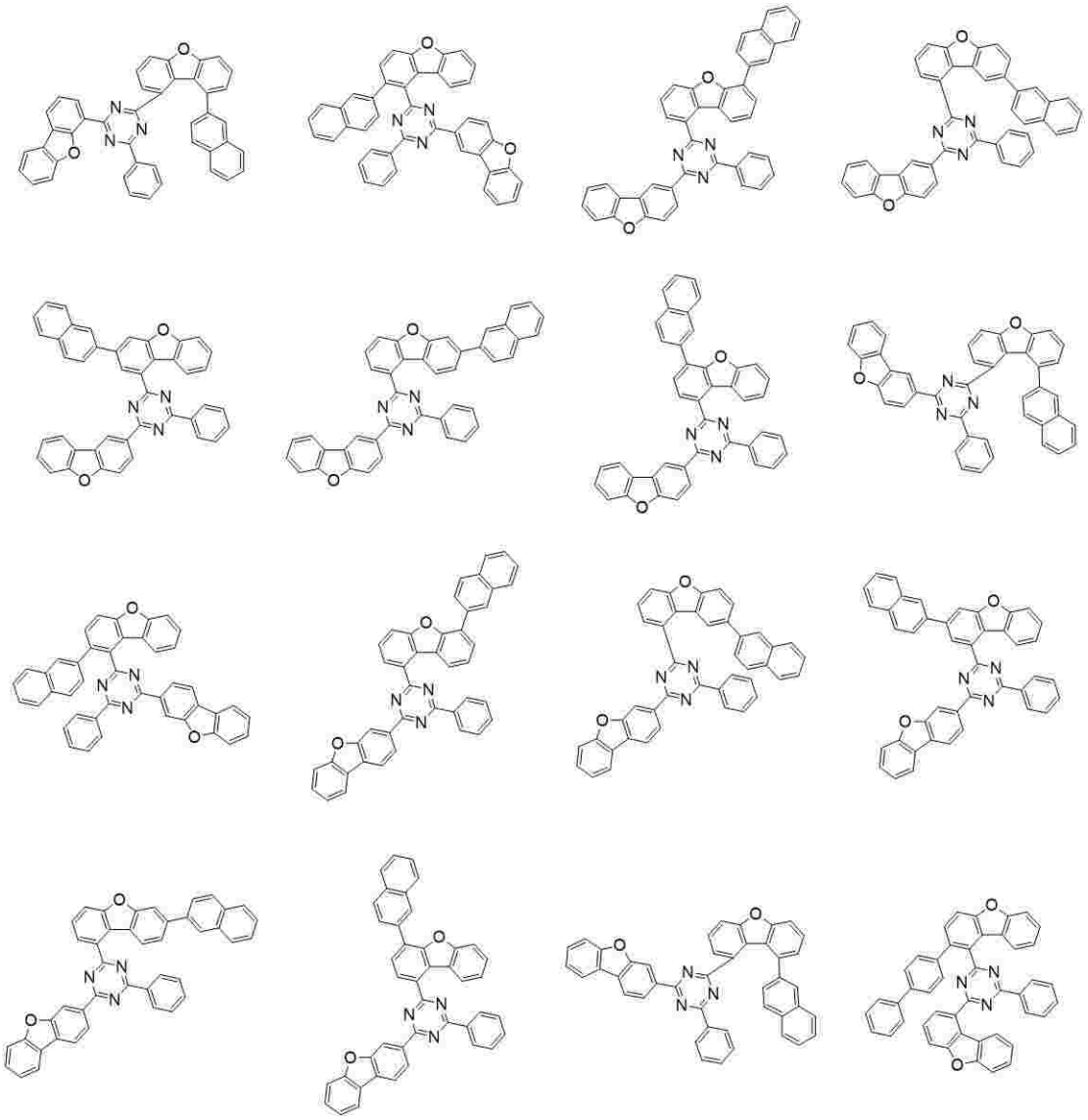
20

30

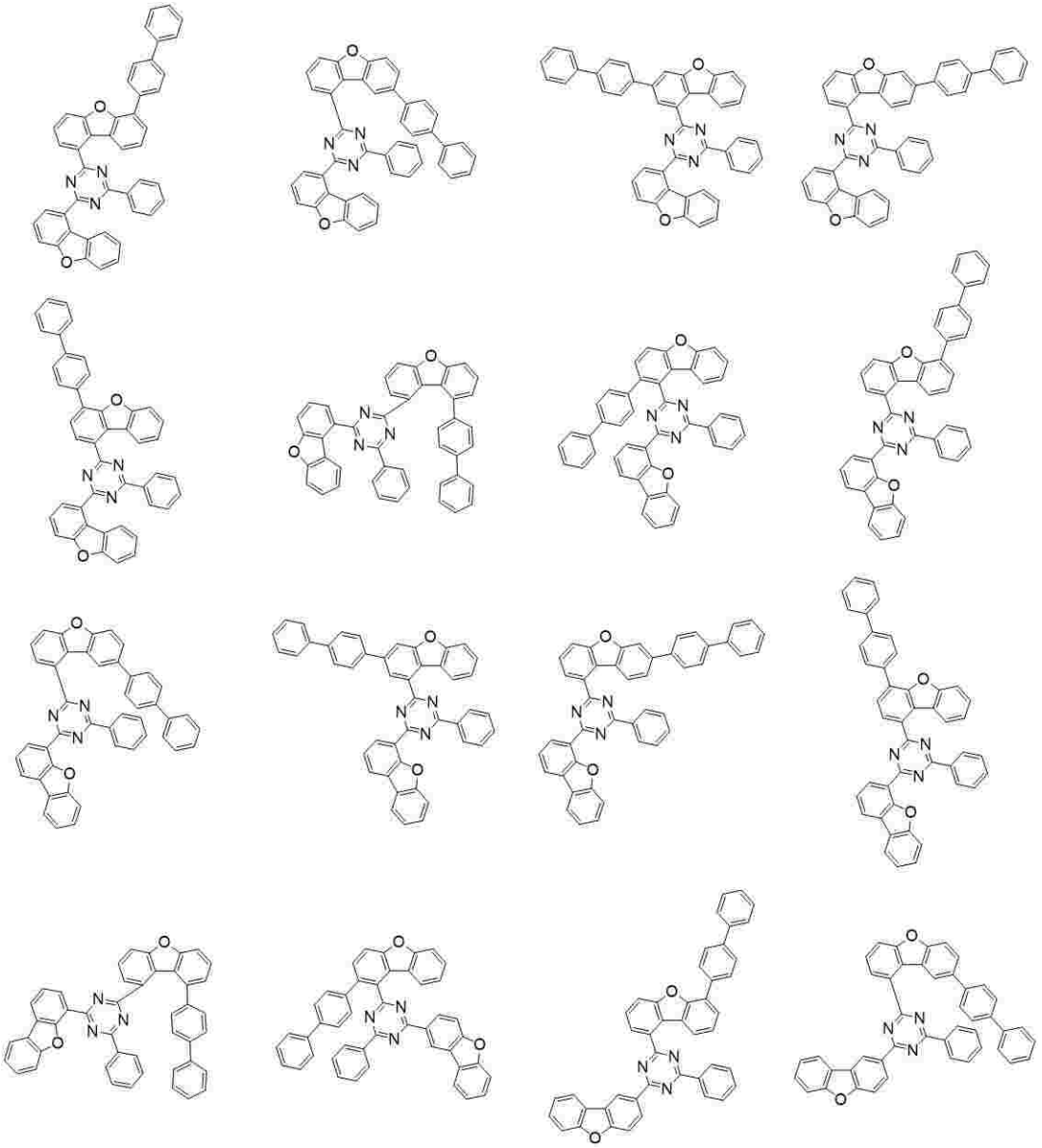
40

50

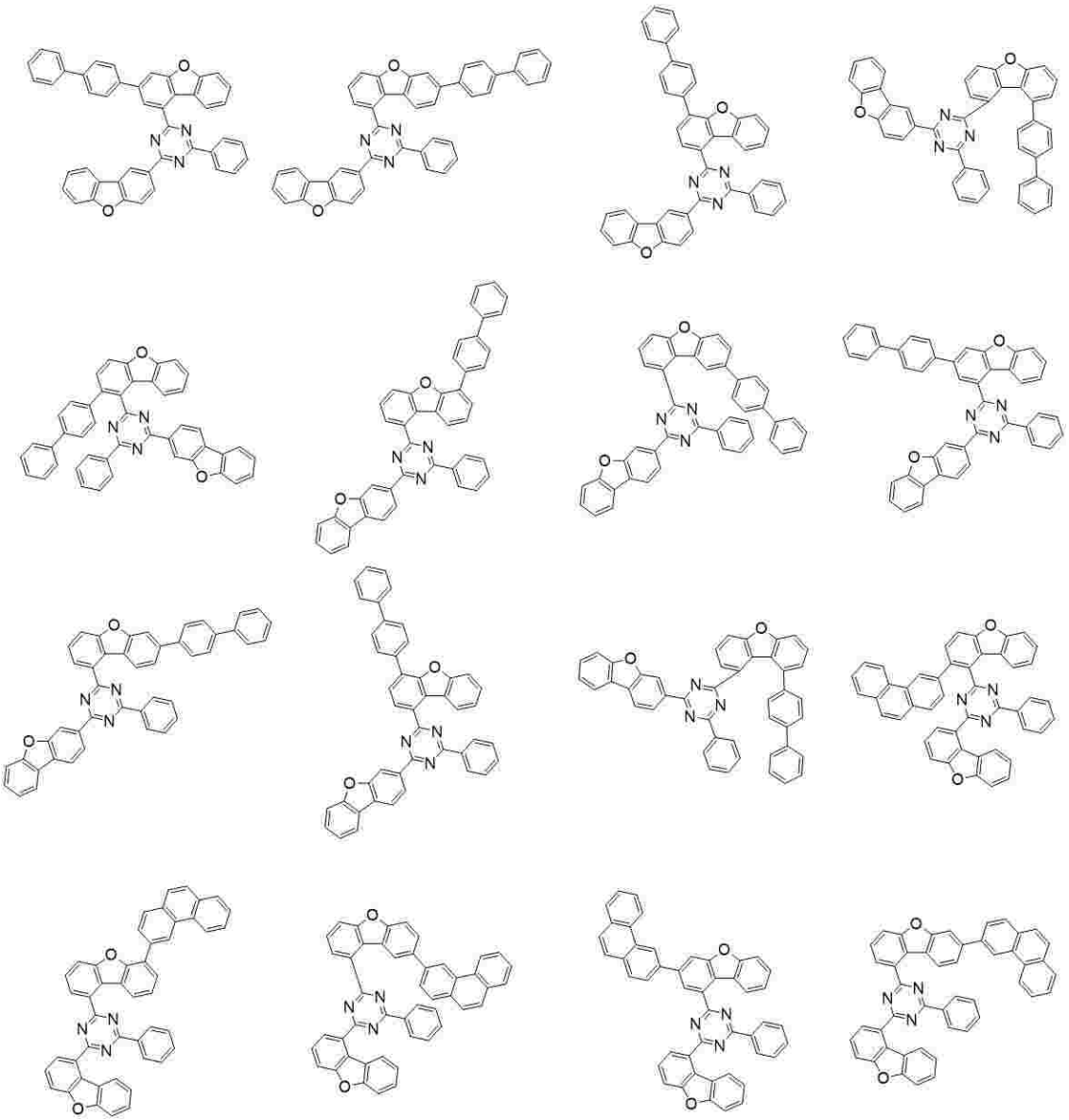
【化４４９】



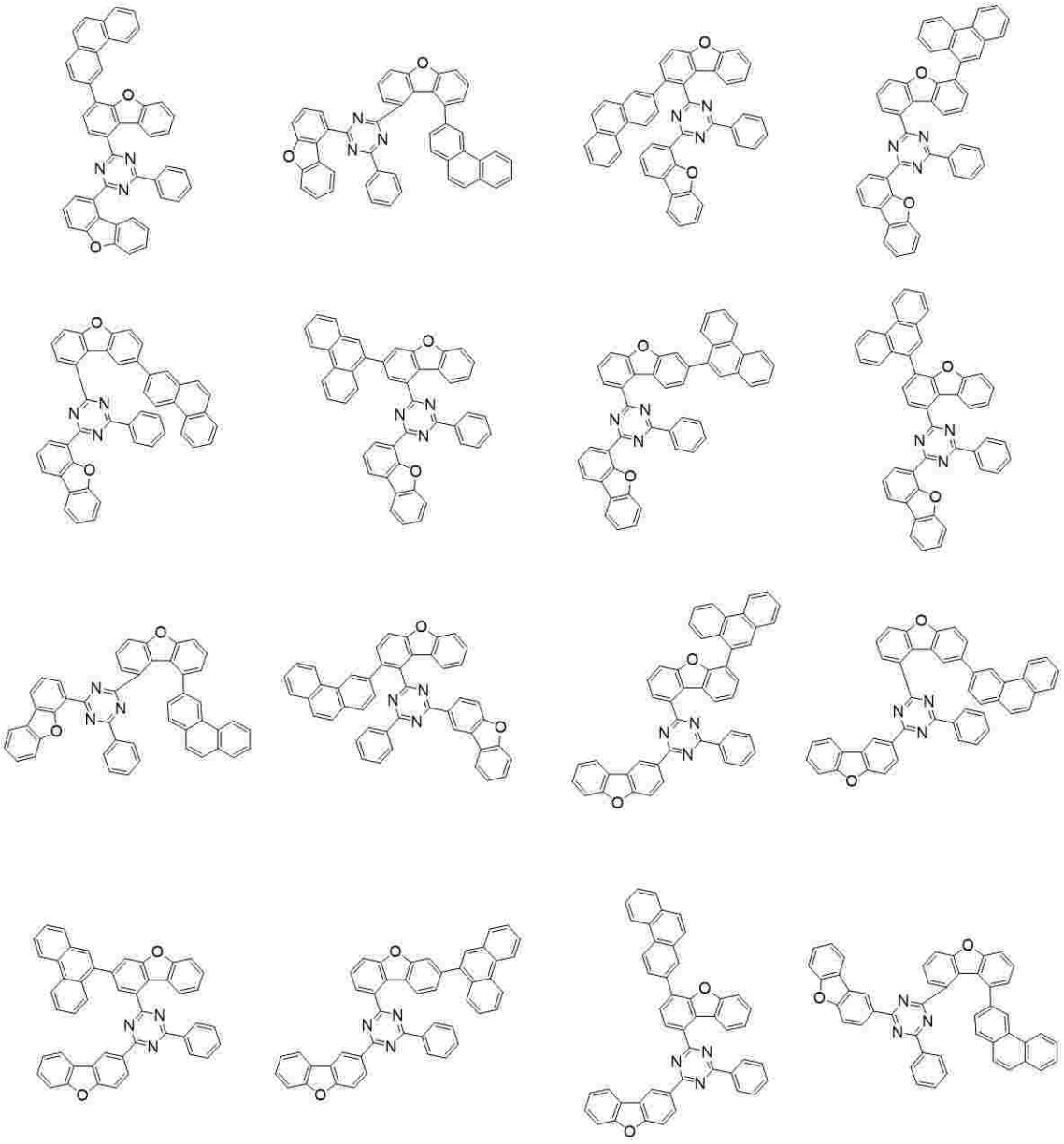
【化４５０】



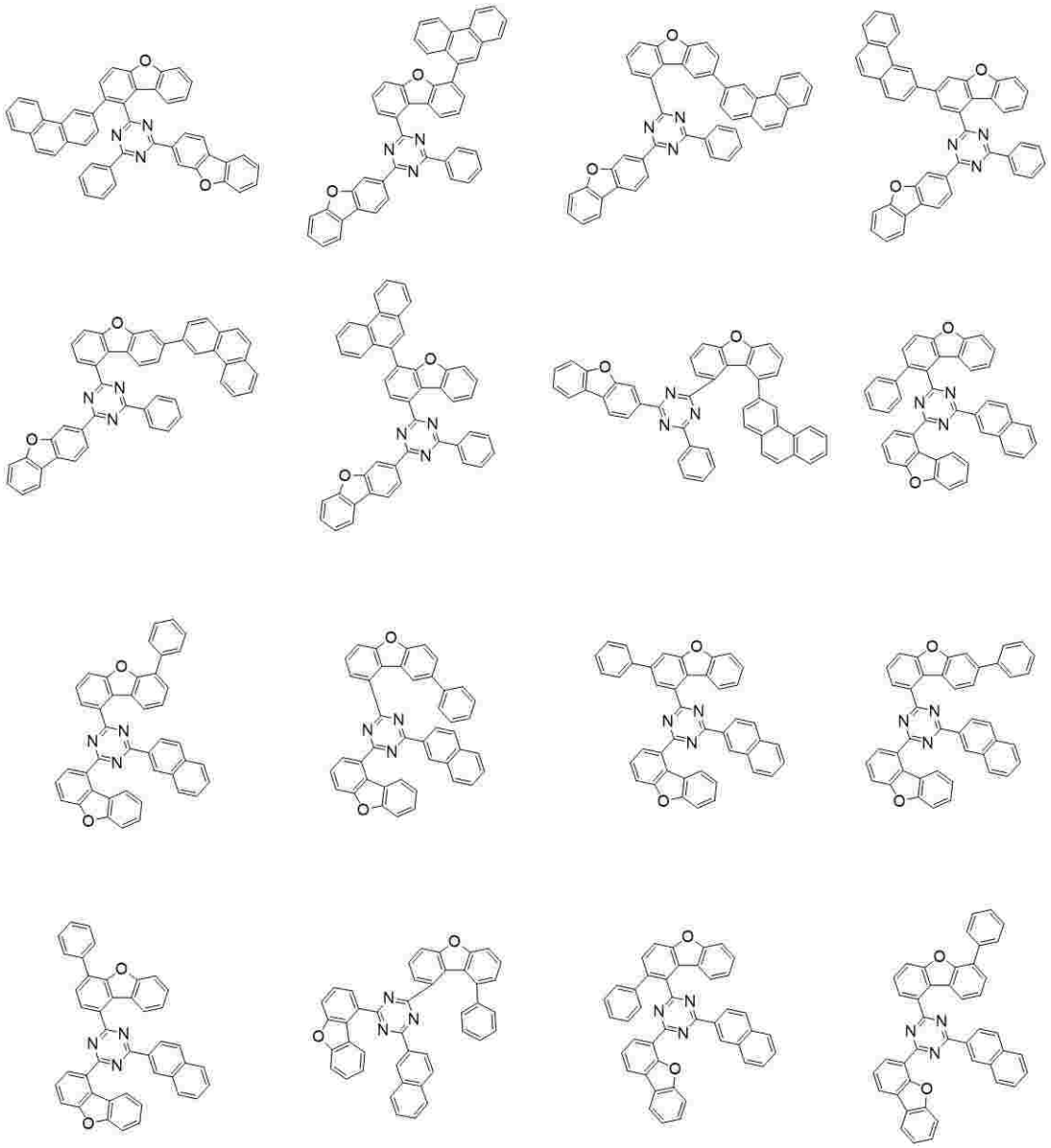
【化４５１】



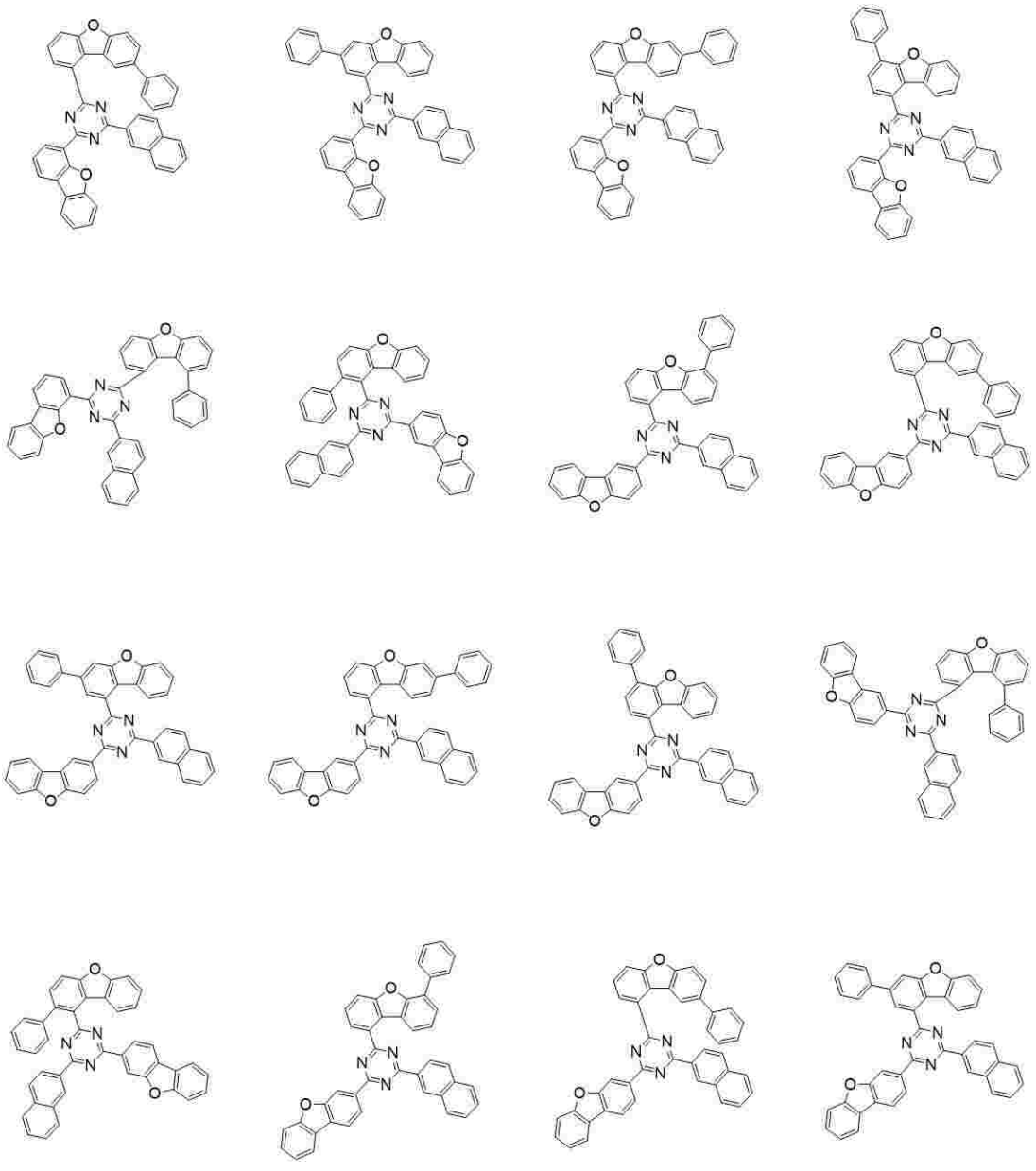
【化４５２】



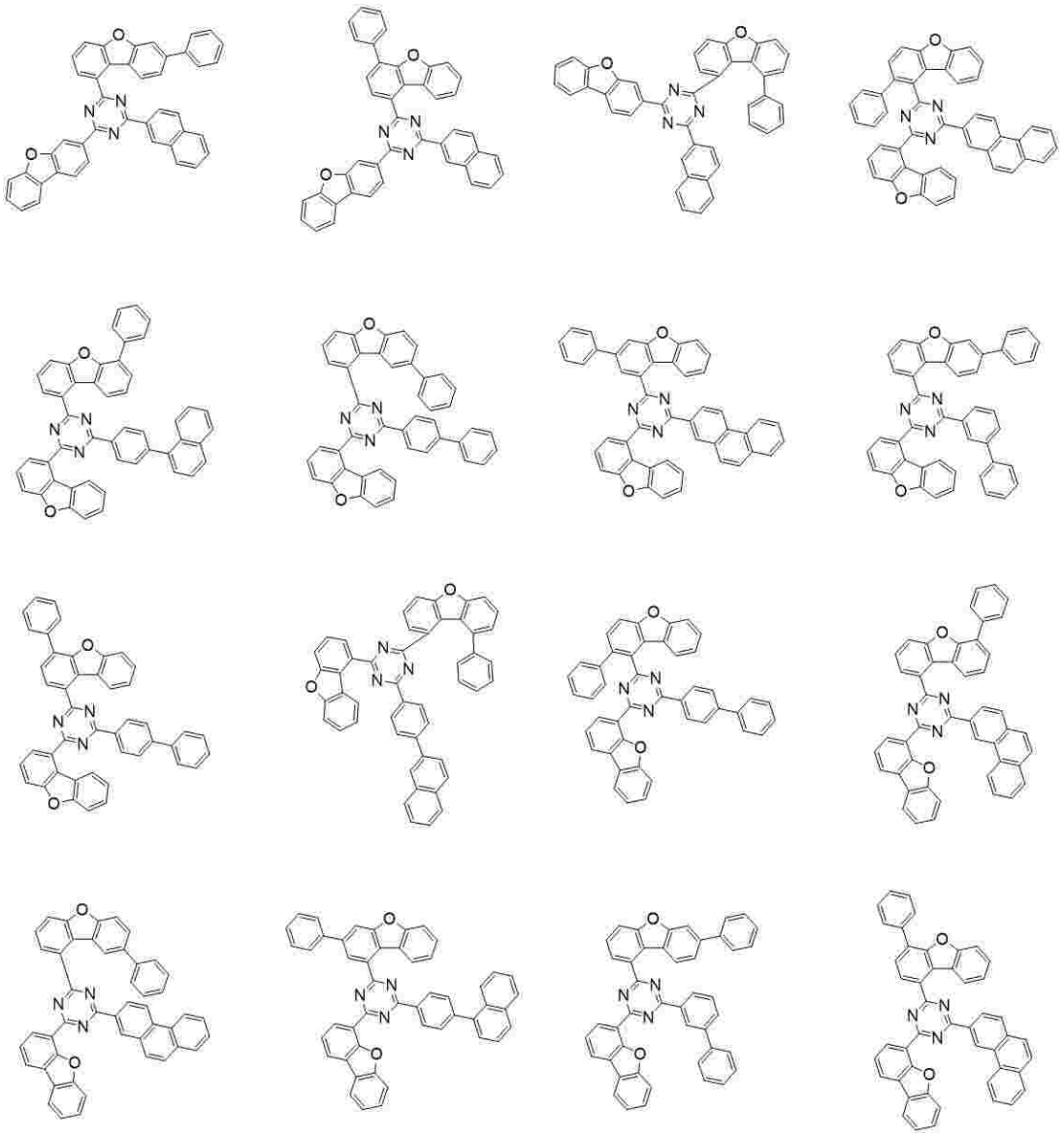
【化４５３】



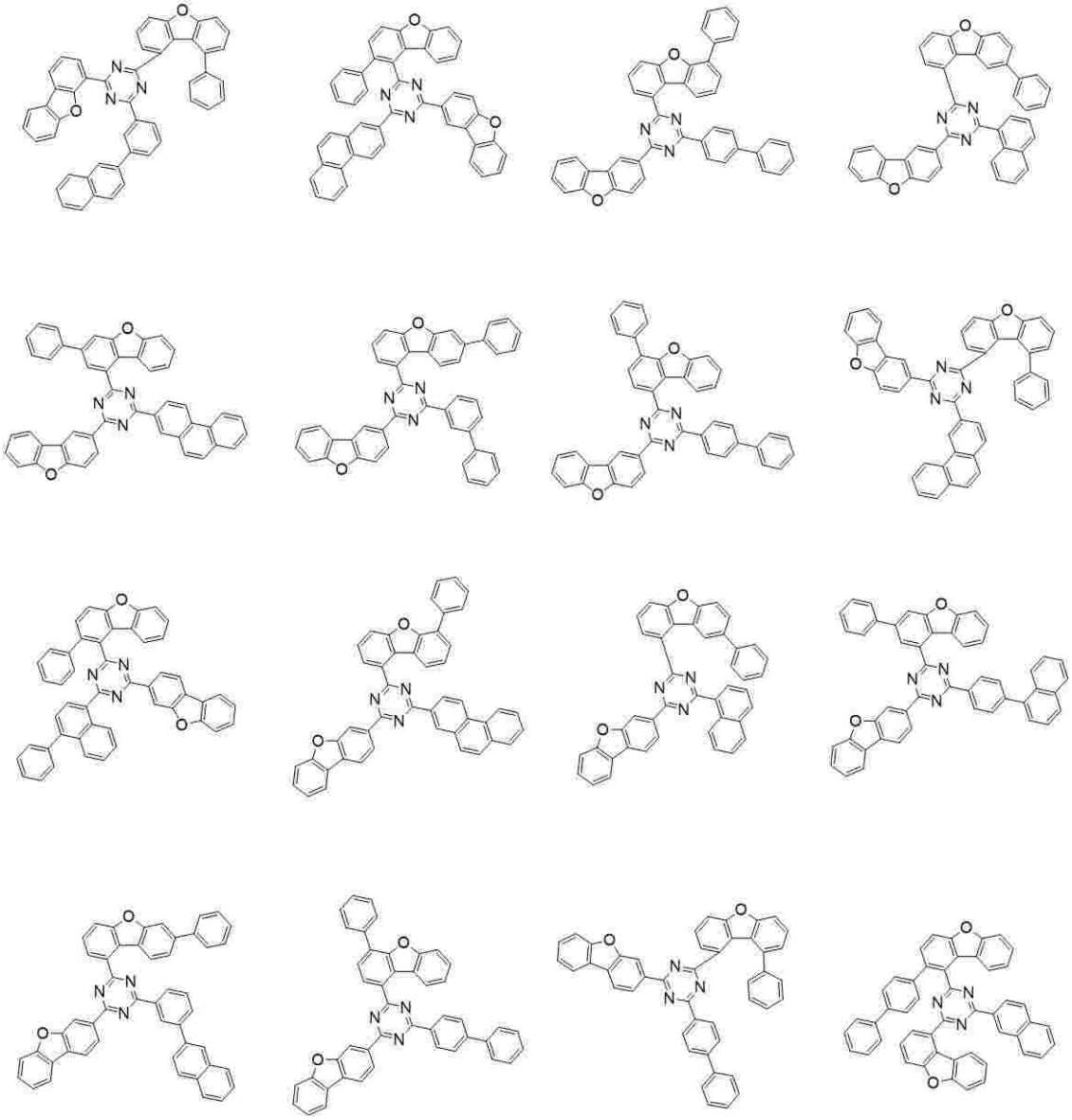
【化４５４】



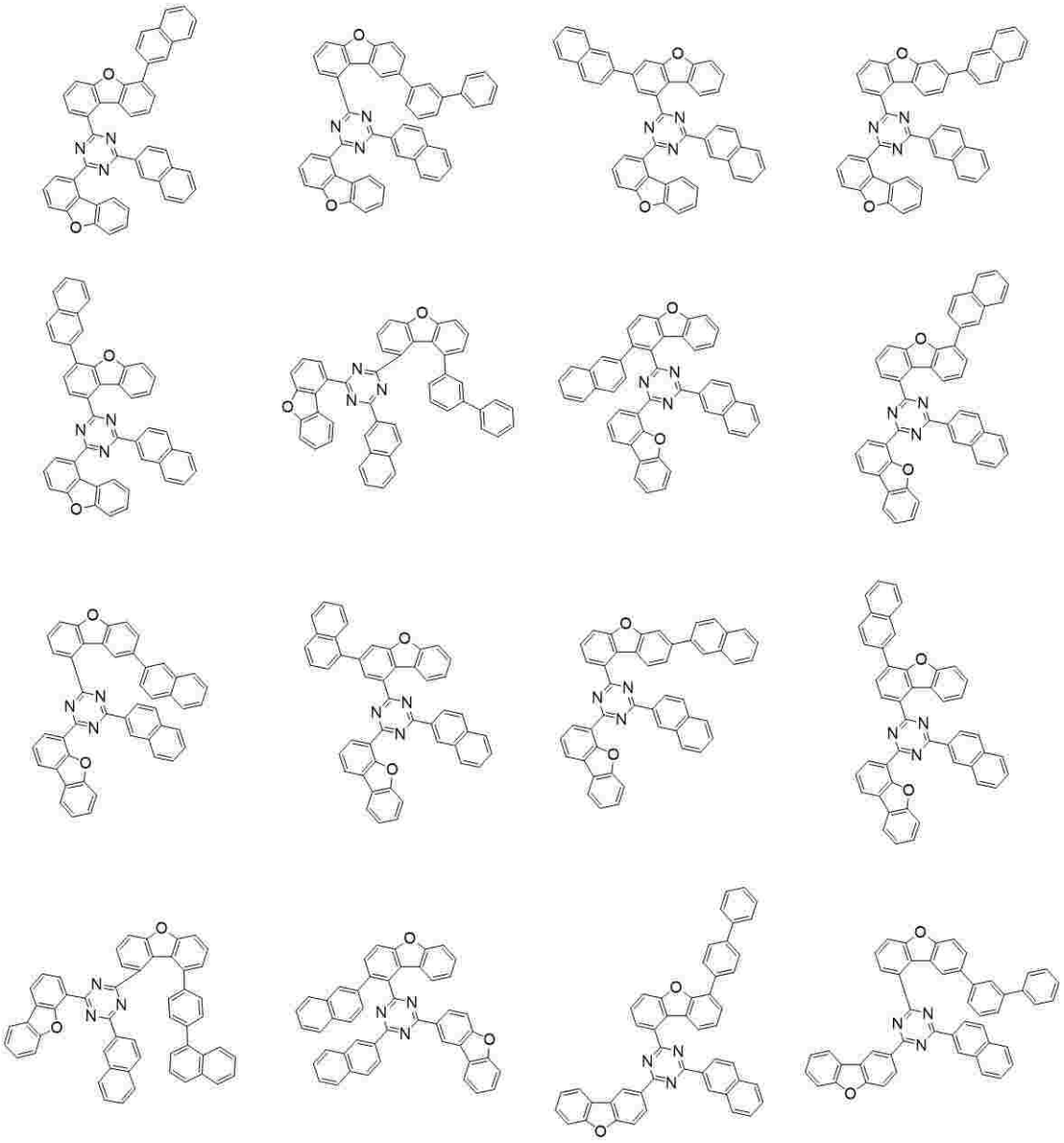
【化４５５】



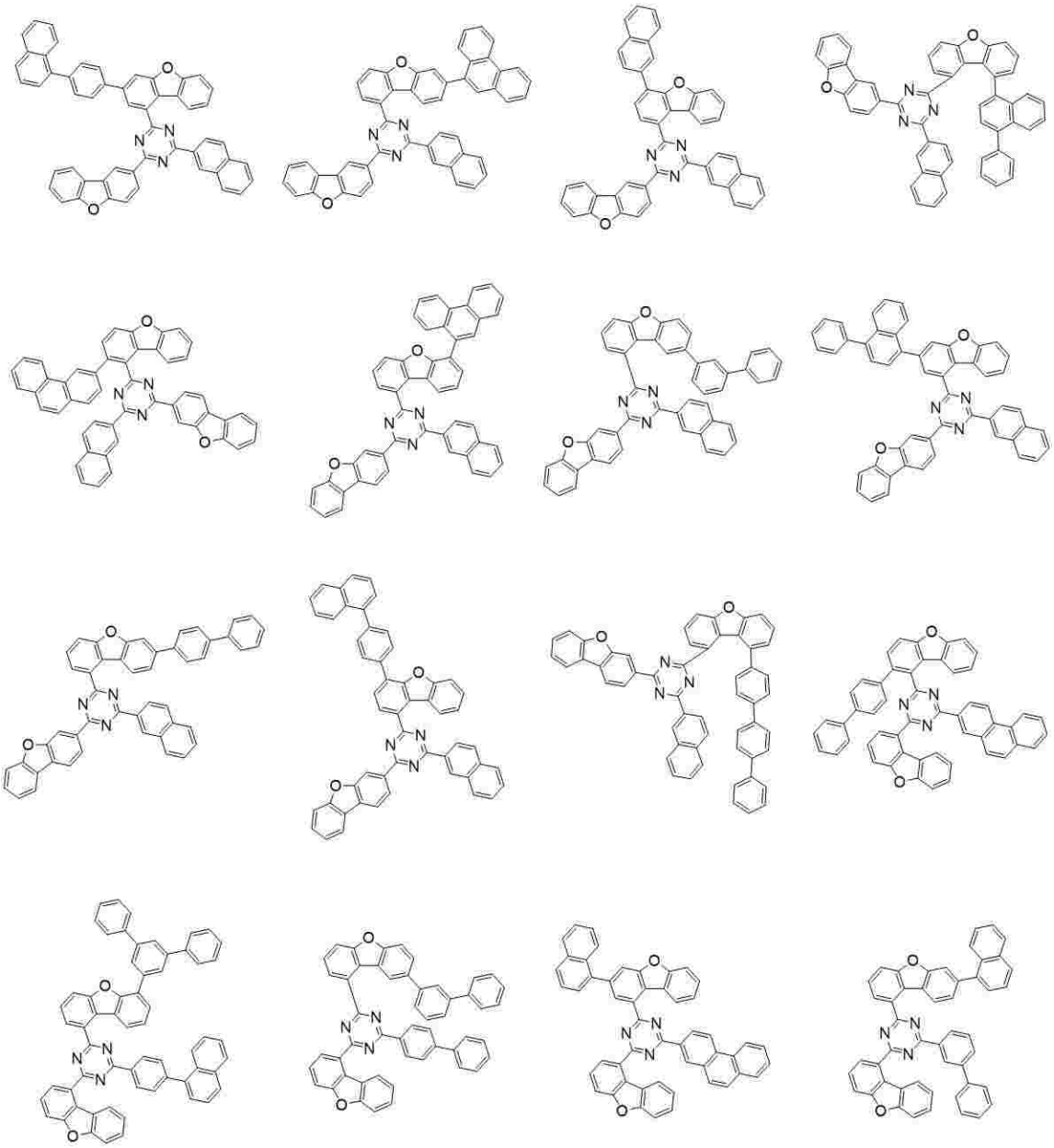
【化４５６】



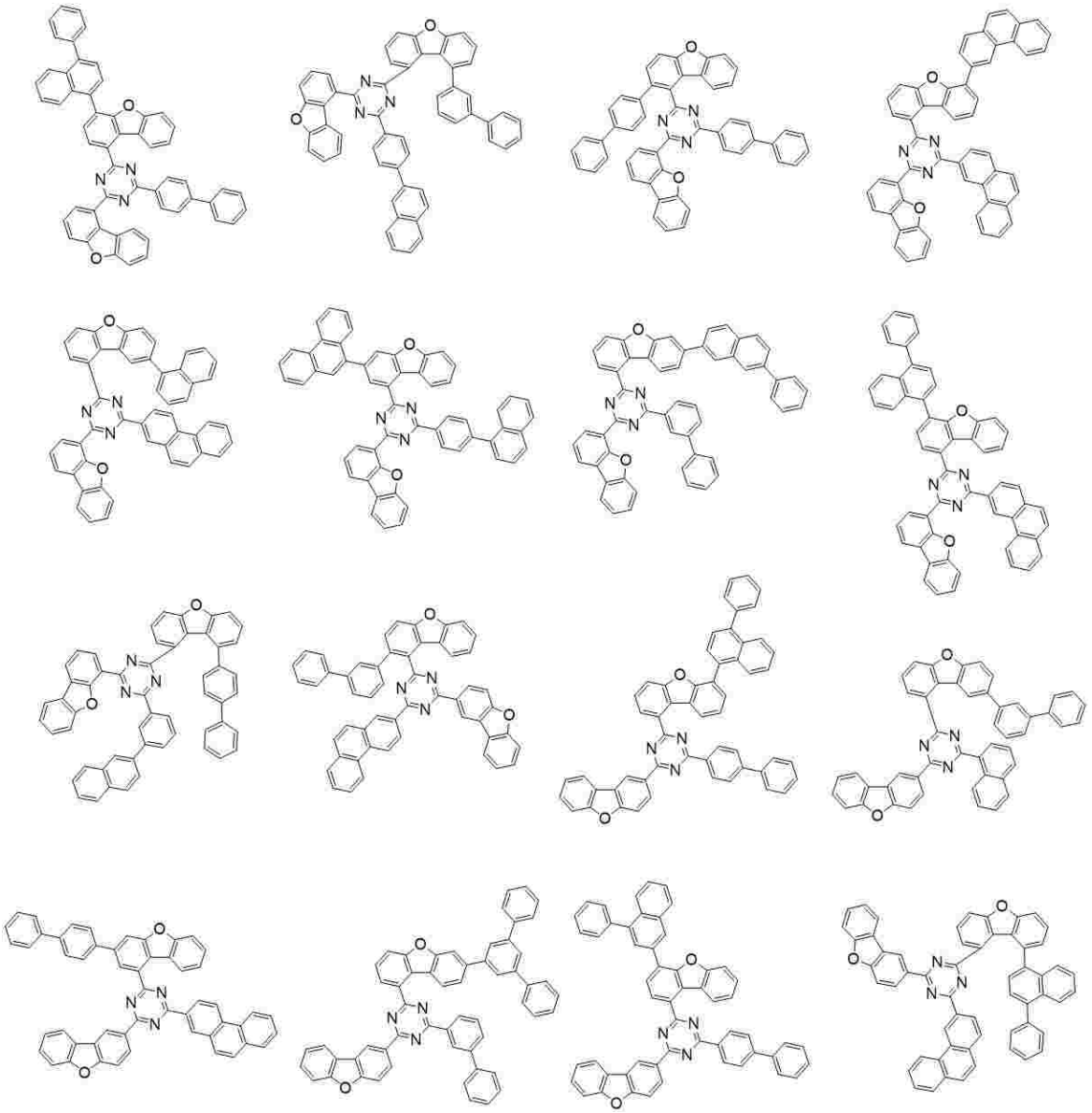
【化４５７】



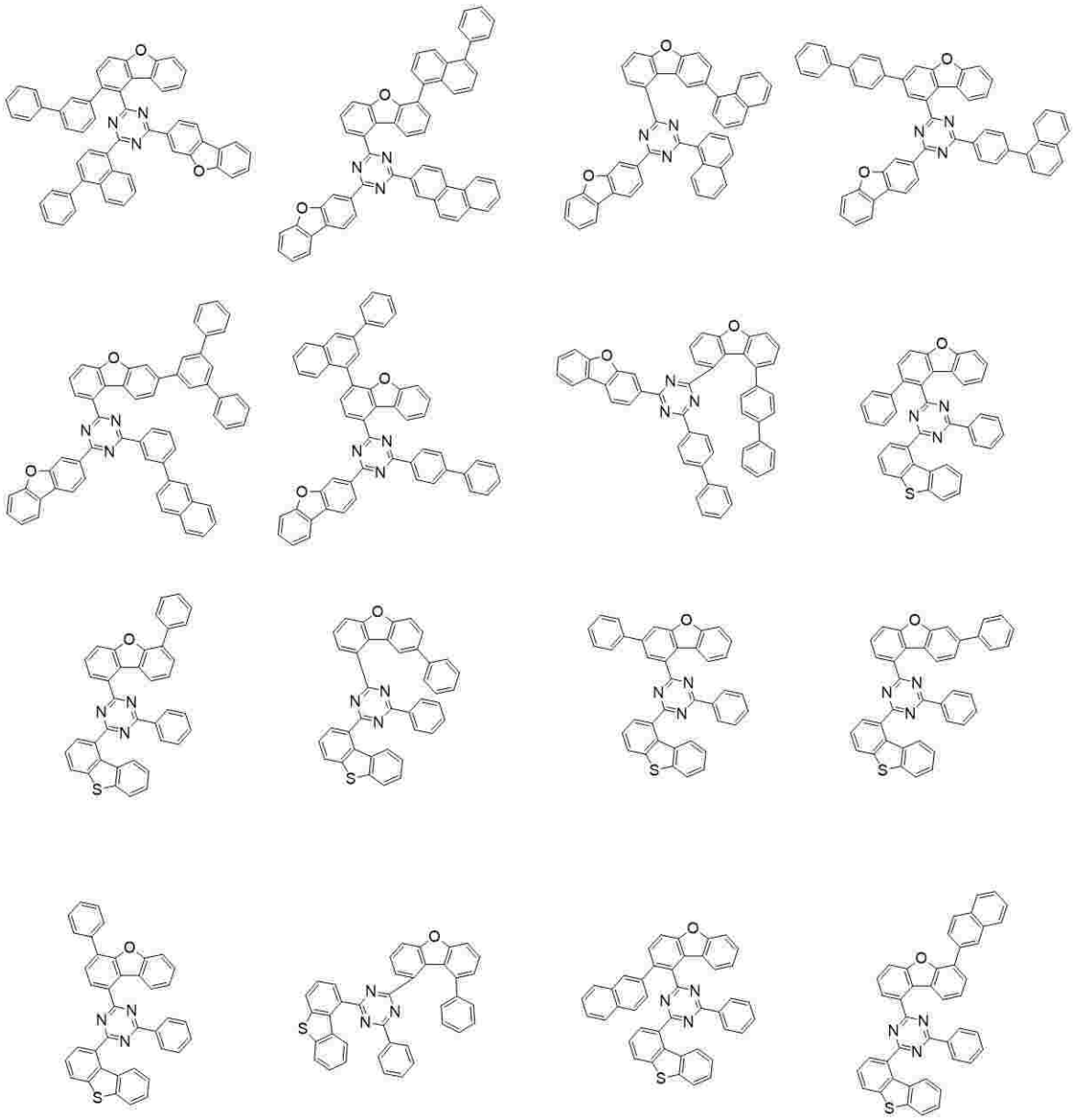
【化４５８】



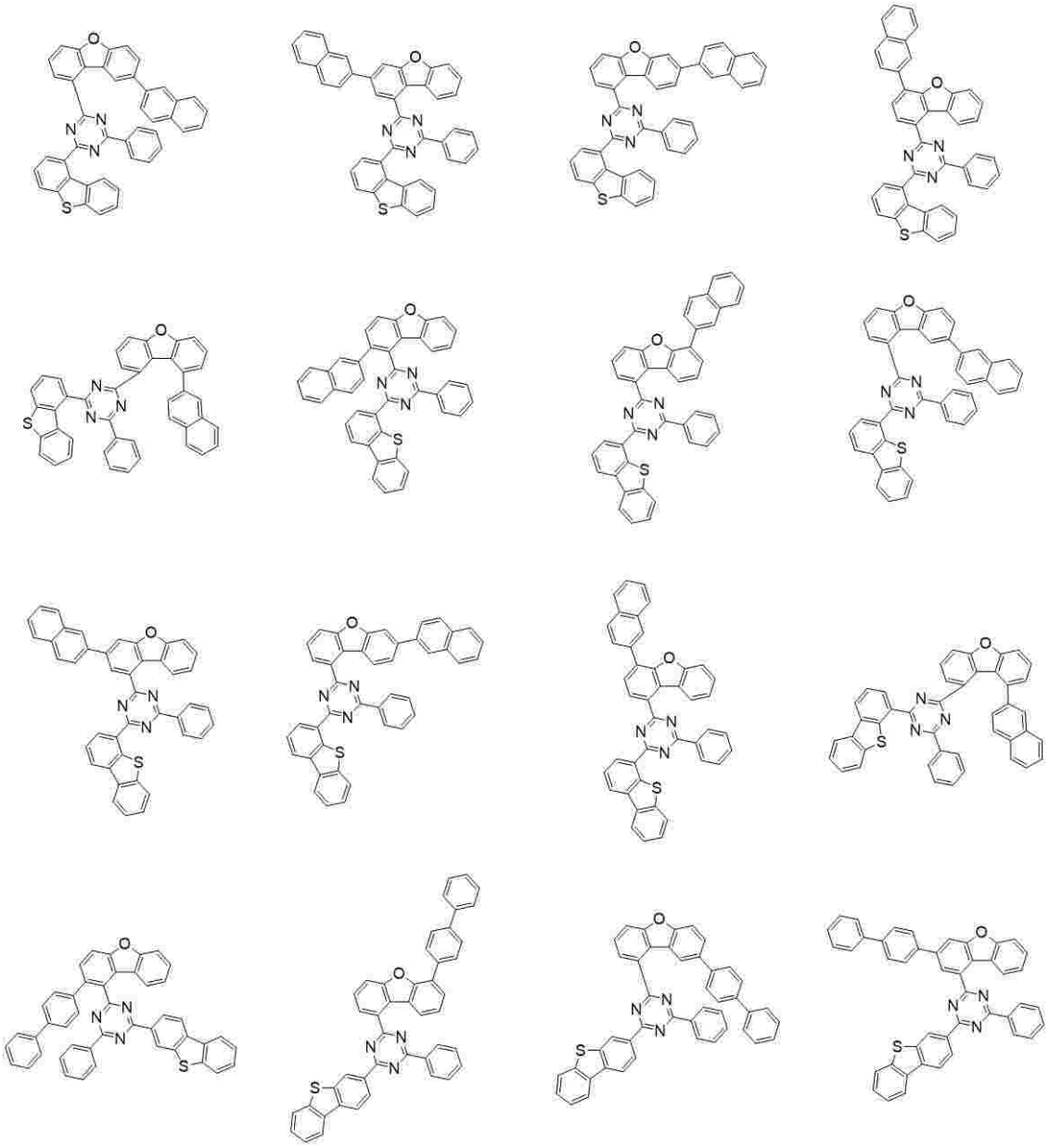
【化４５９】



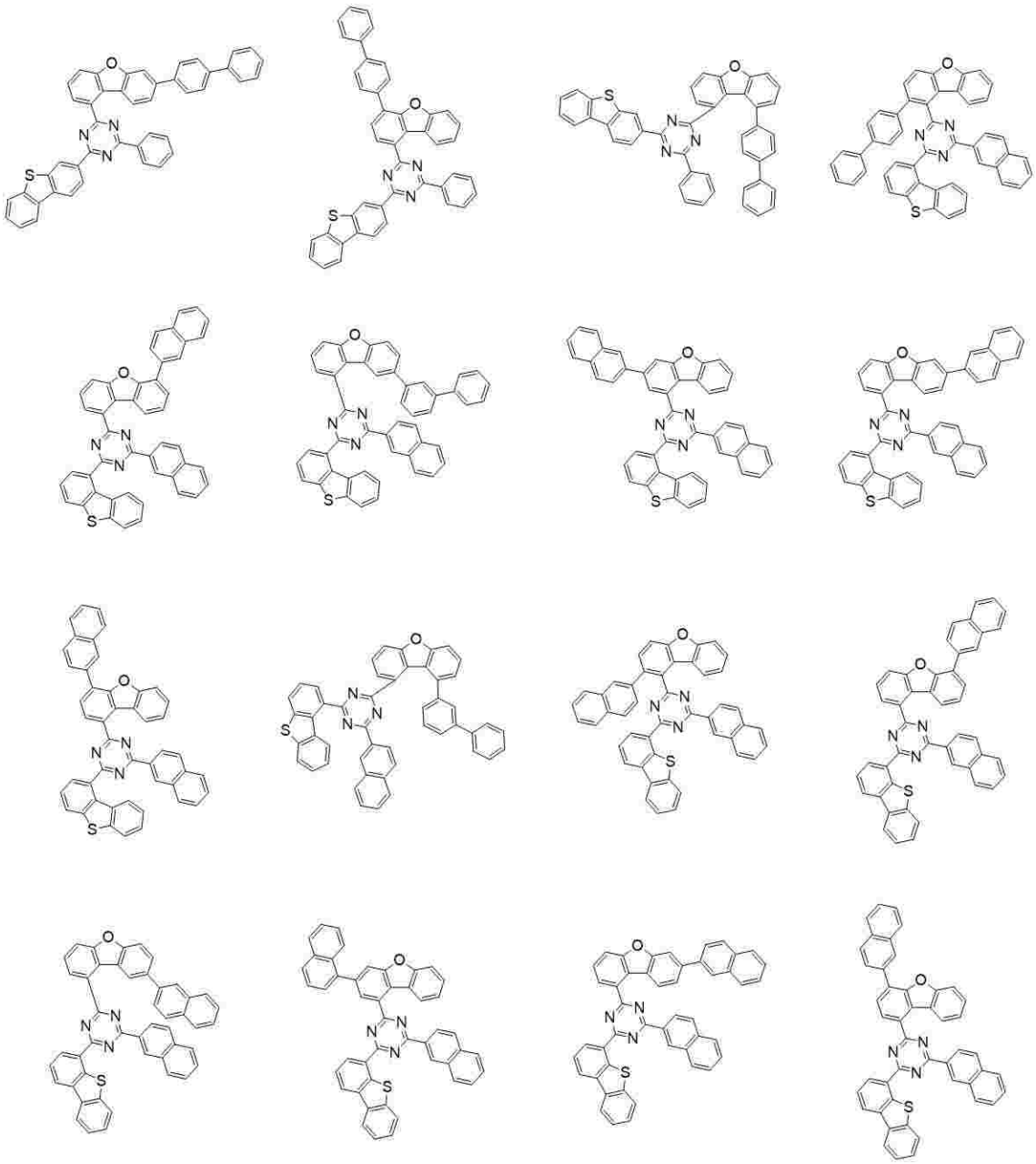
【化４６０】



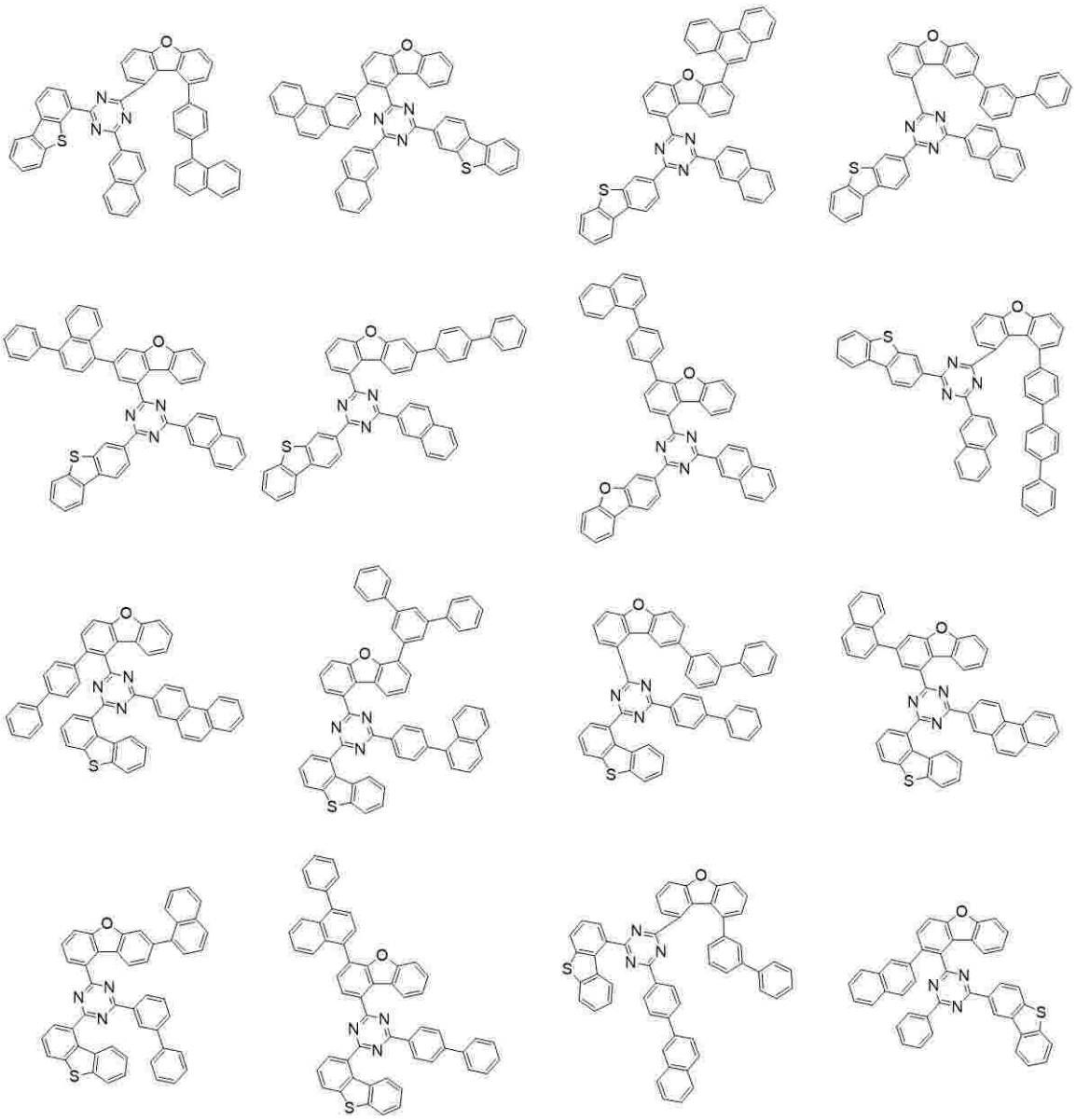
【化４６１】



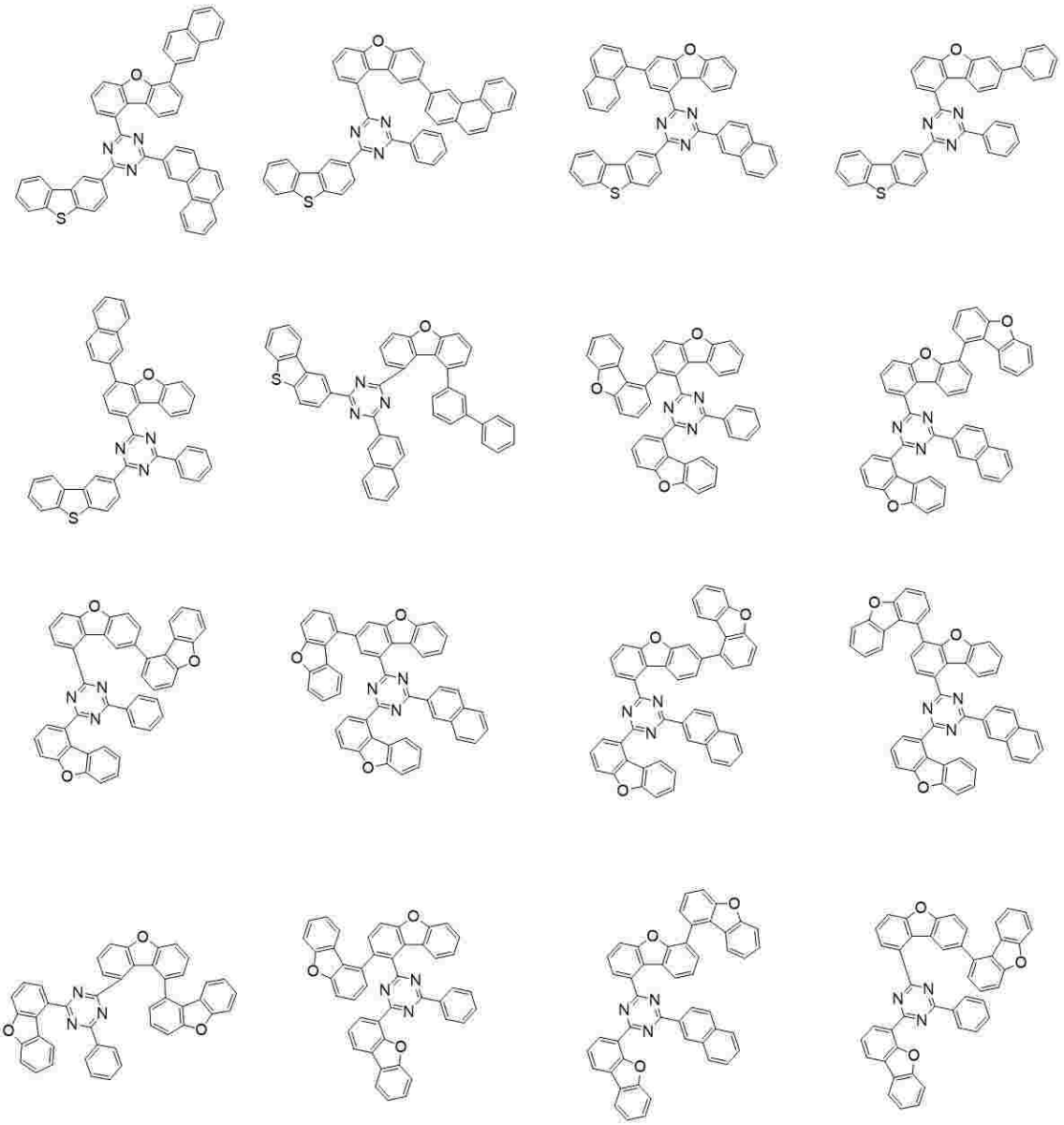
【化４６２】



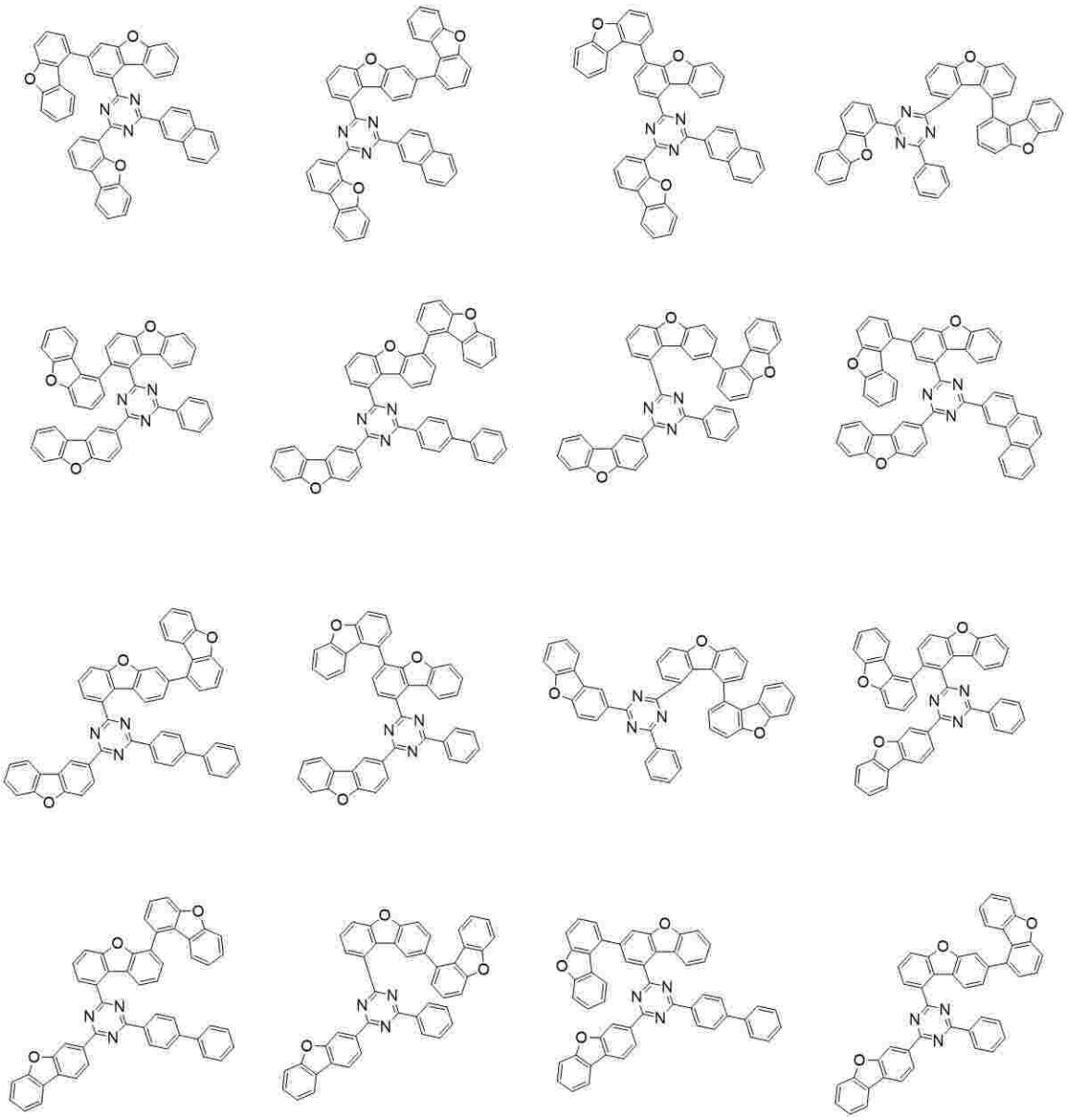
【化４６３】



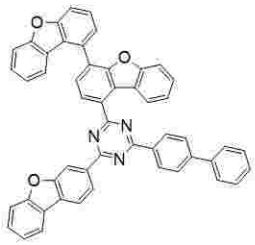
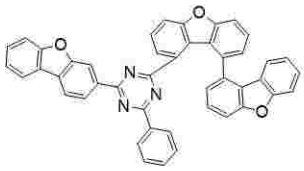
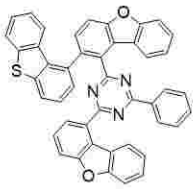
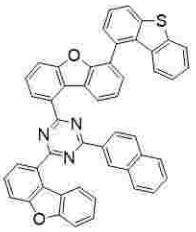
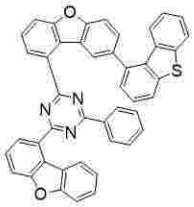
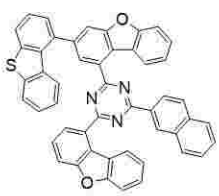
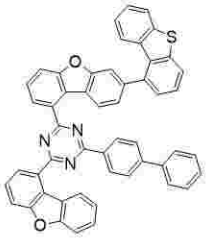
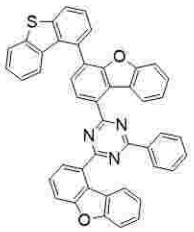
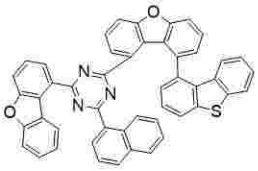
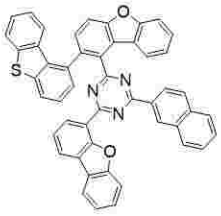
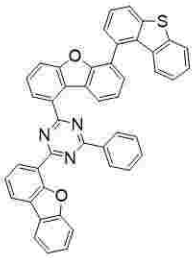
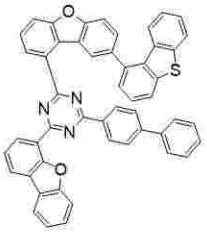
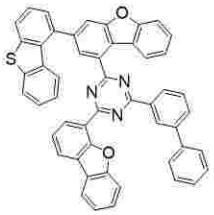
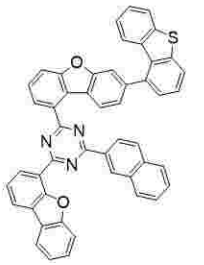
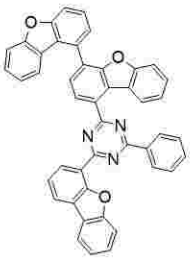
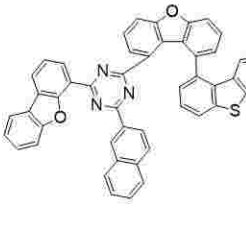
【化４６４】



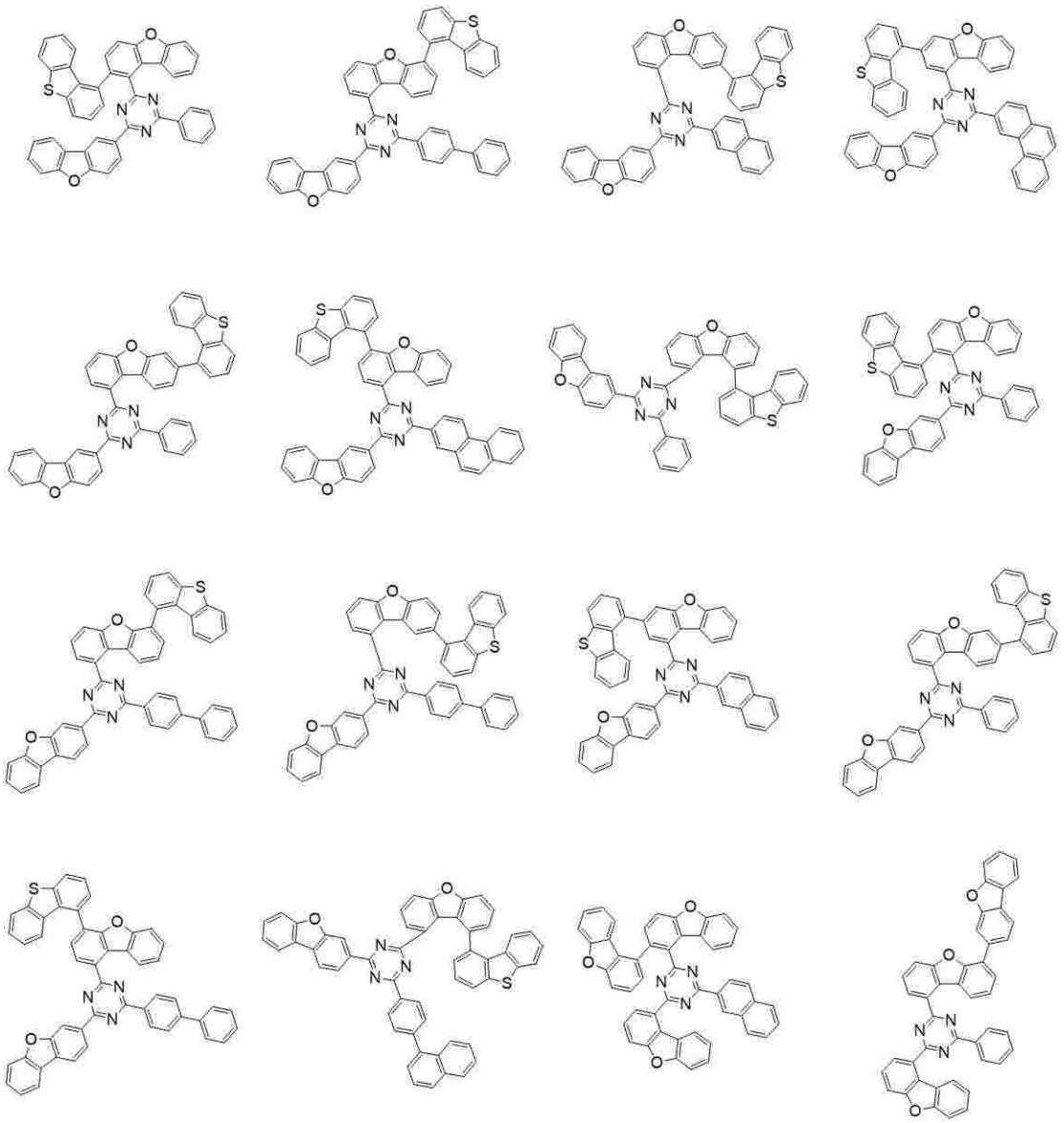
【化４６５】



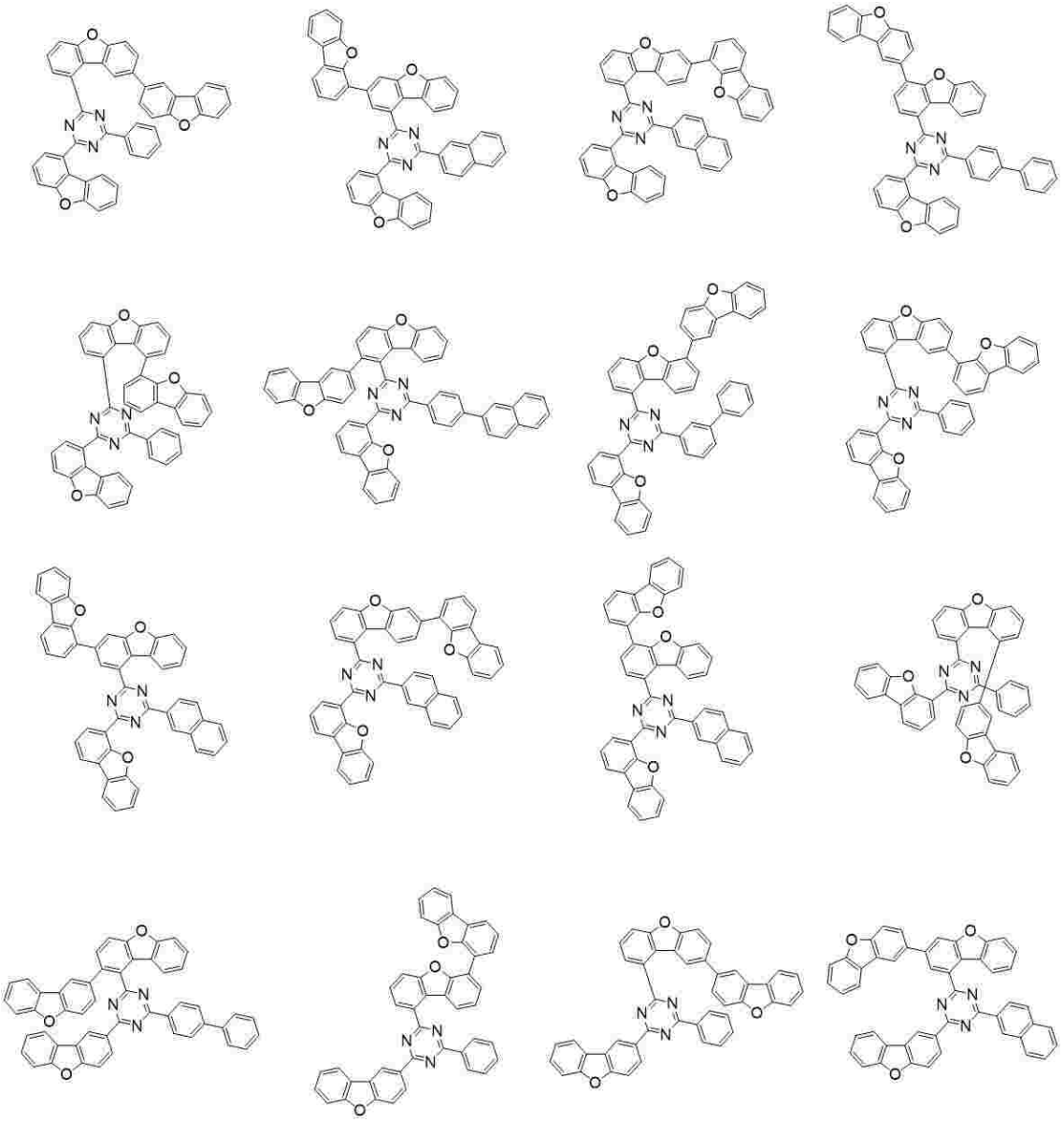
【化４６６】

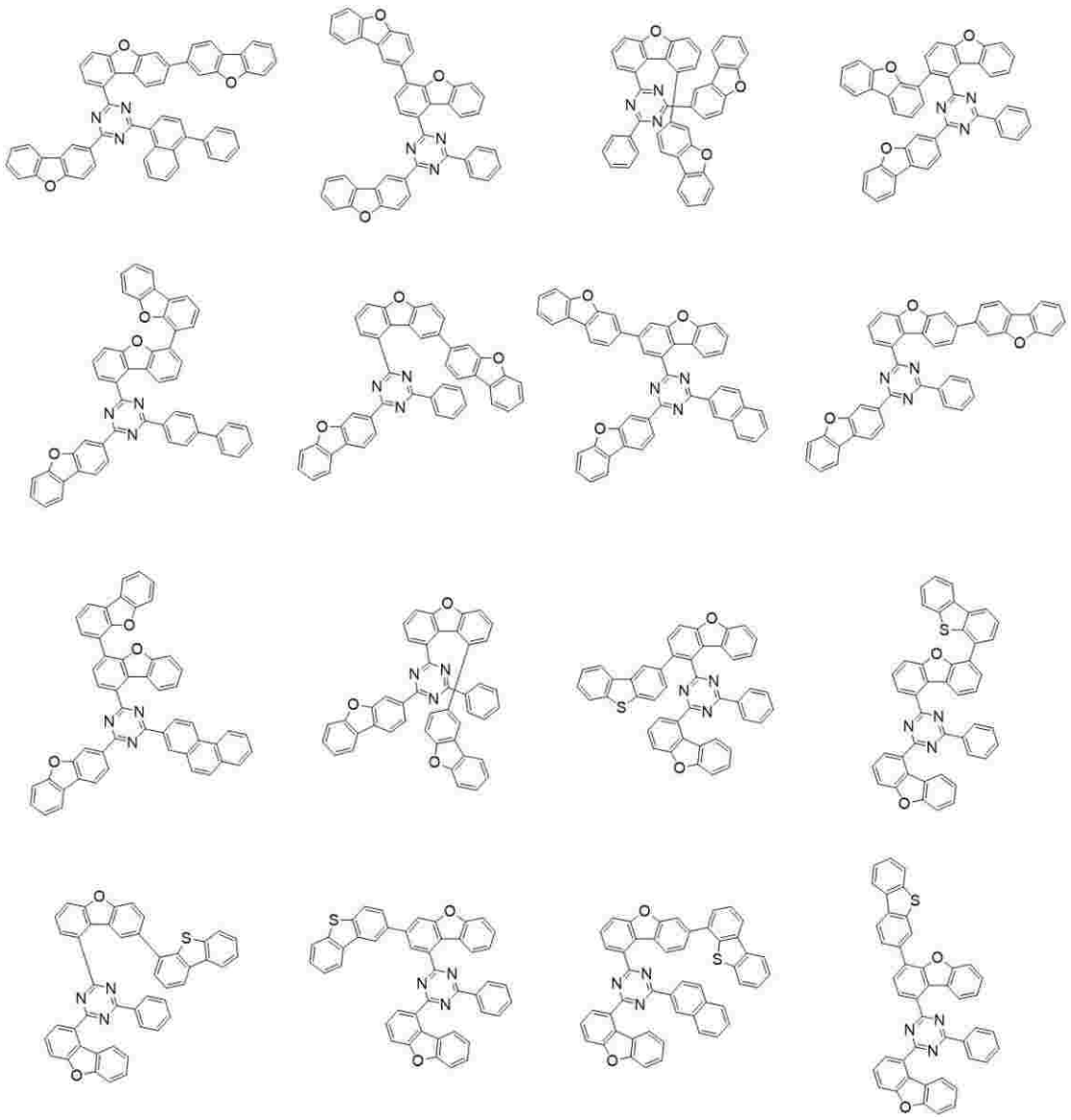
【化４６７】



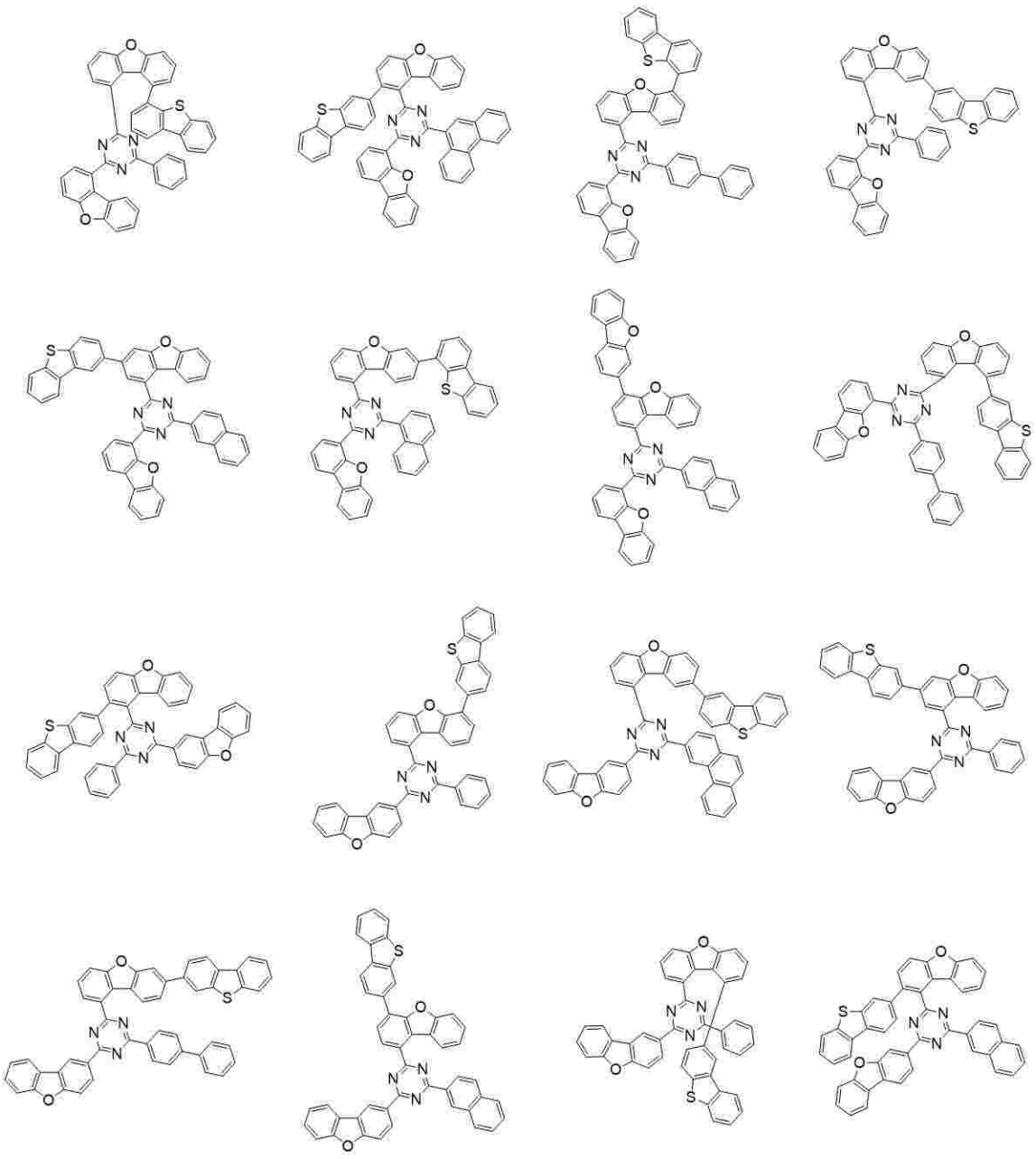
【化４６８】



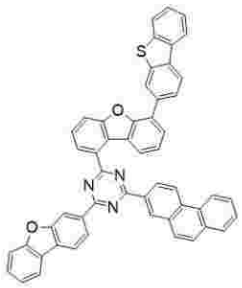
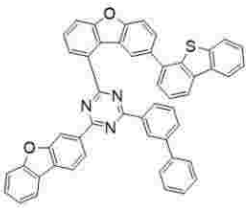
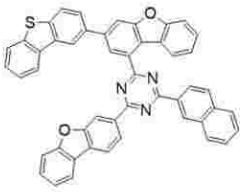
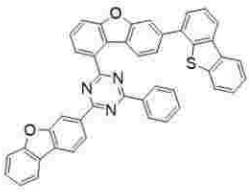
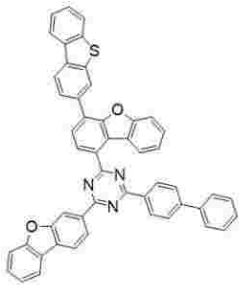
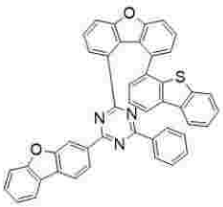
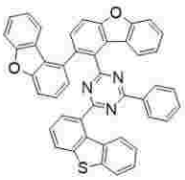
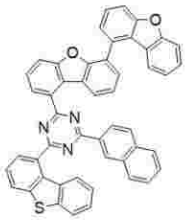
【化４６９】

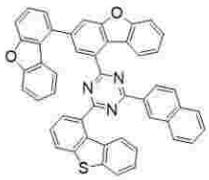
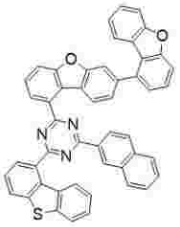
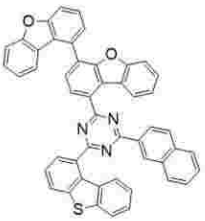
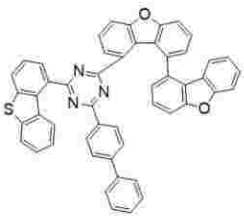
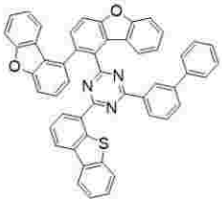
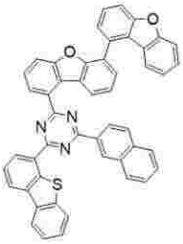
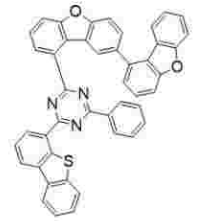


【化４７０】



【化４７１】

10

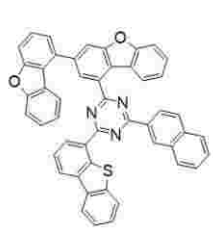
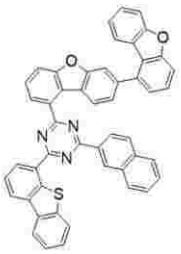
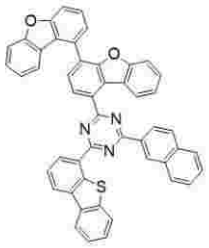
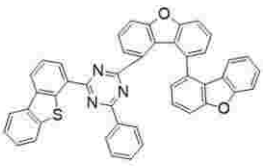
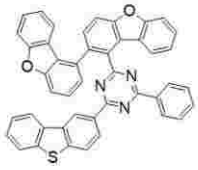
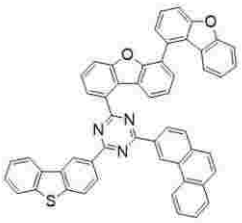
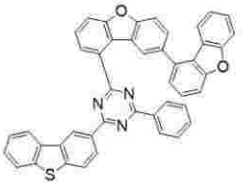
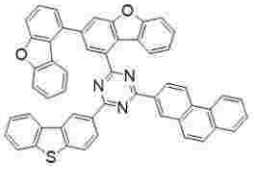
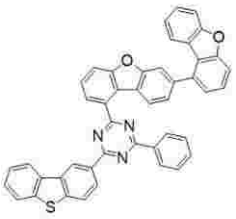
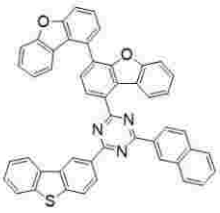
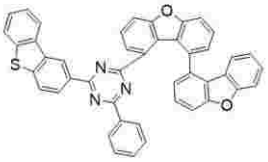
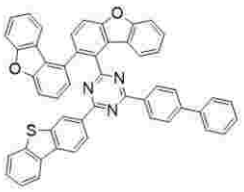
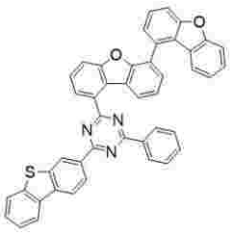
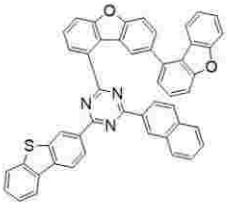
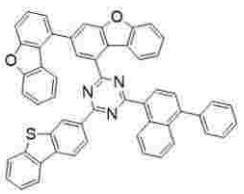
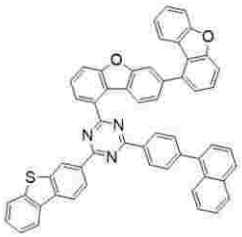
20

30

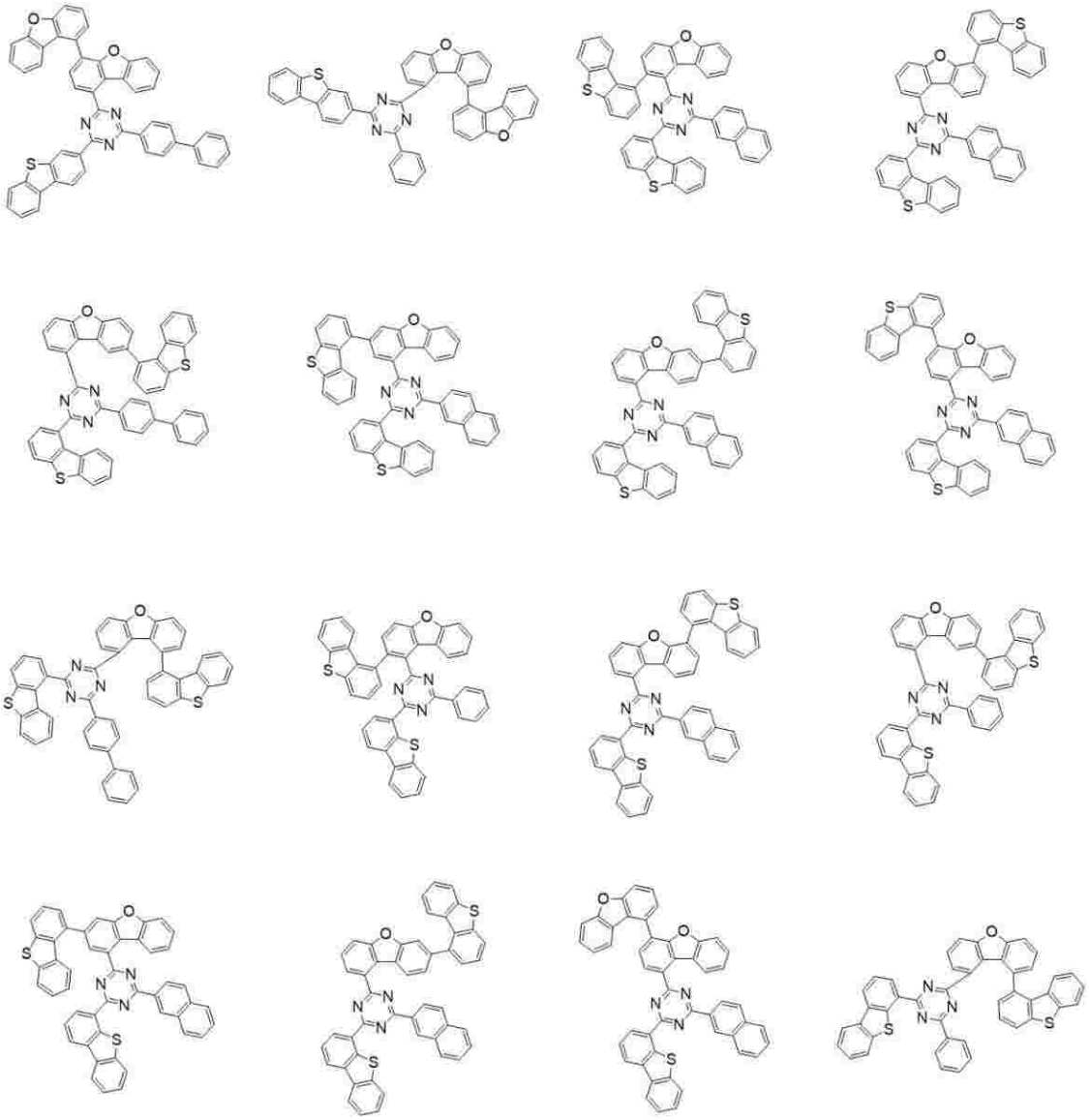
40

50

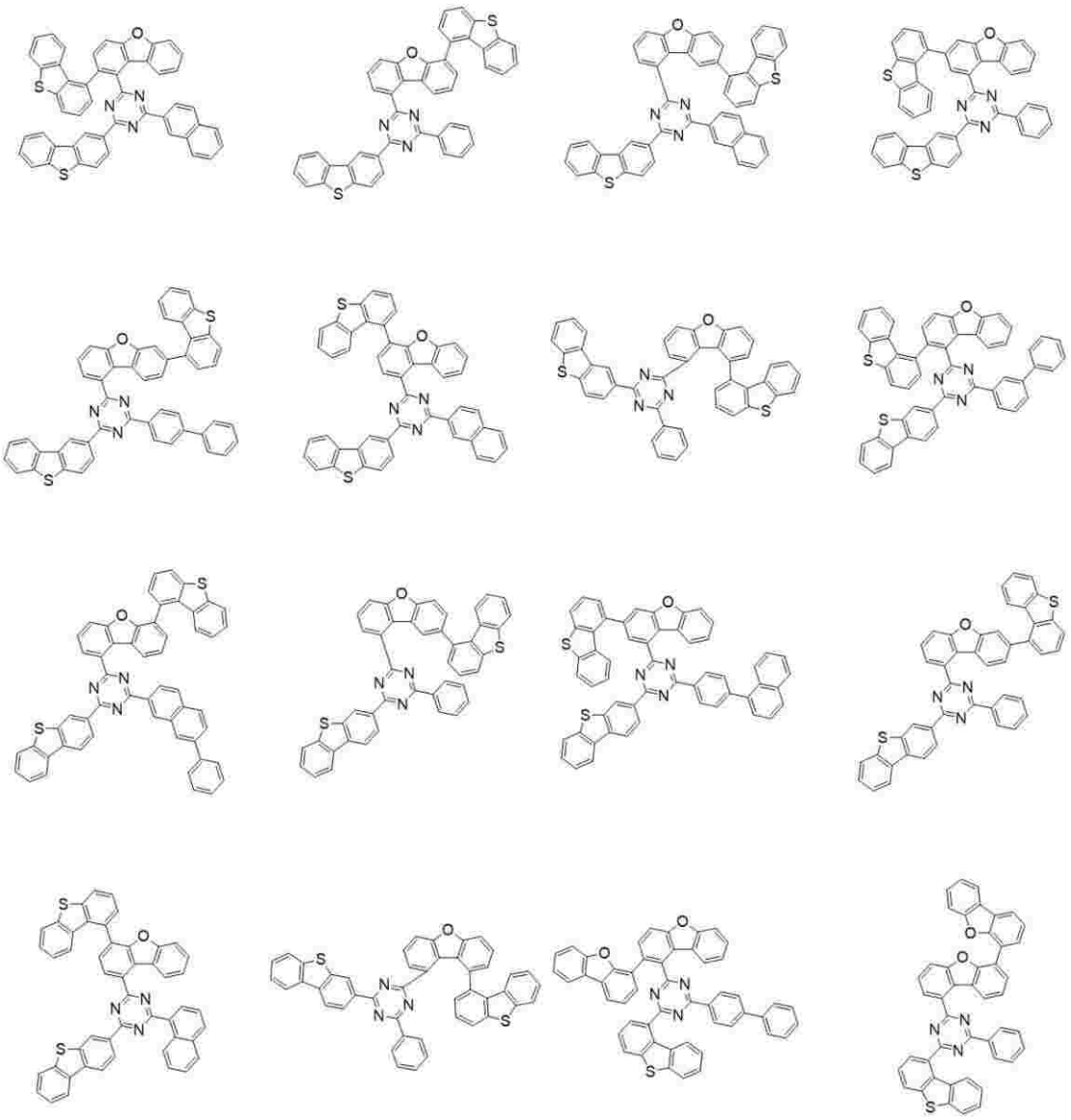
【化４７２】

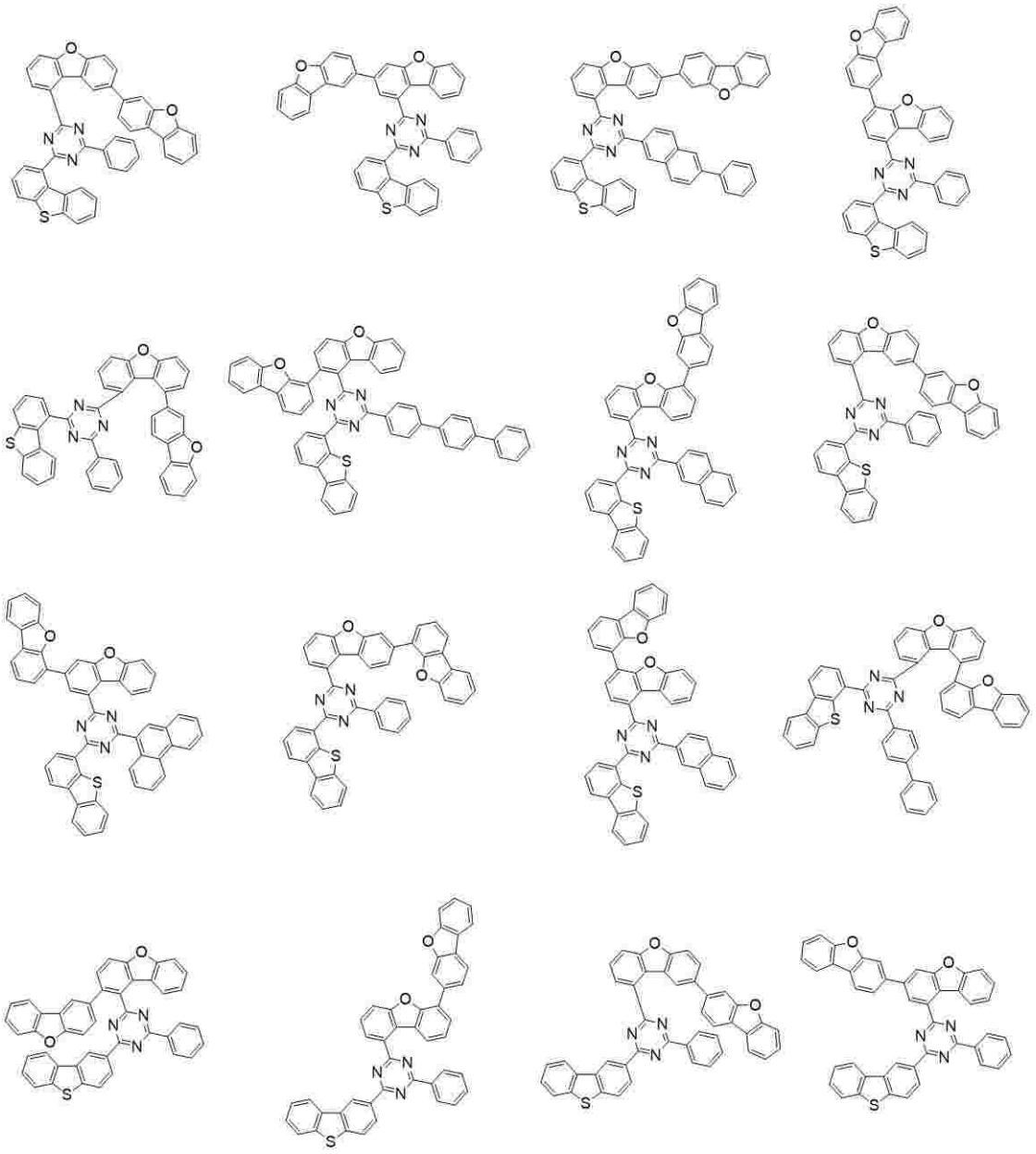
【化４７３】



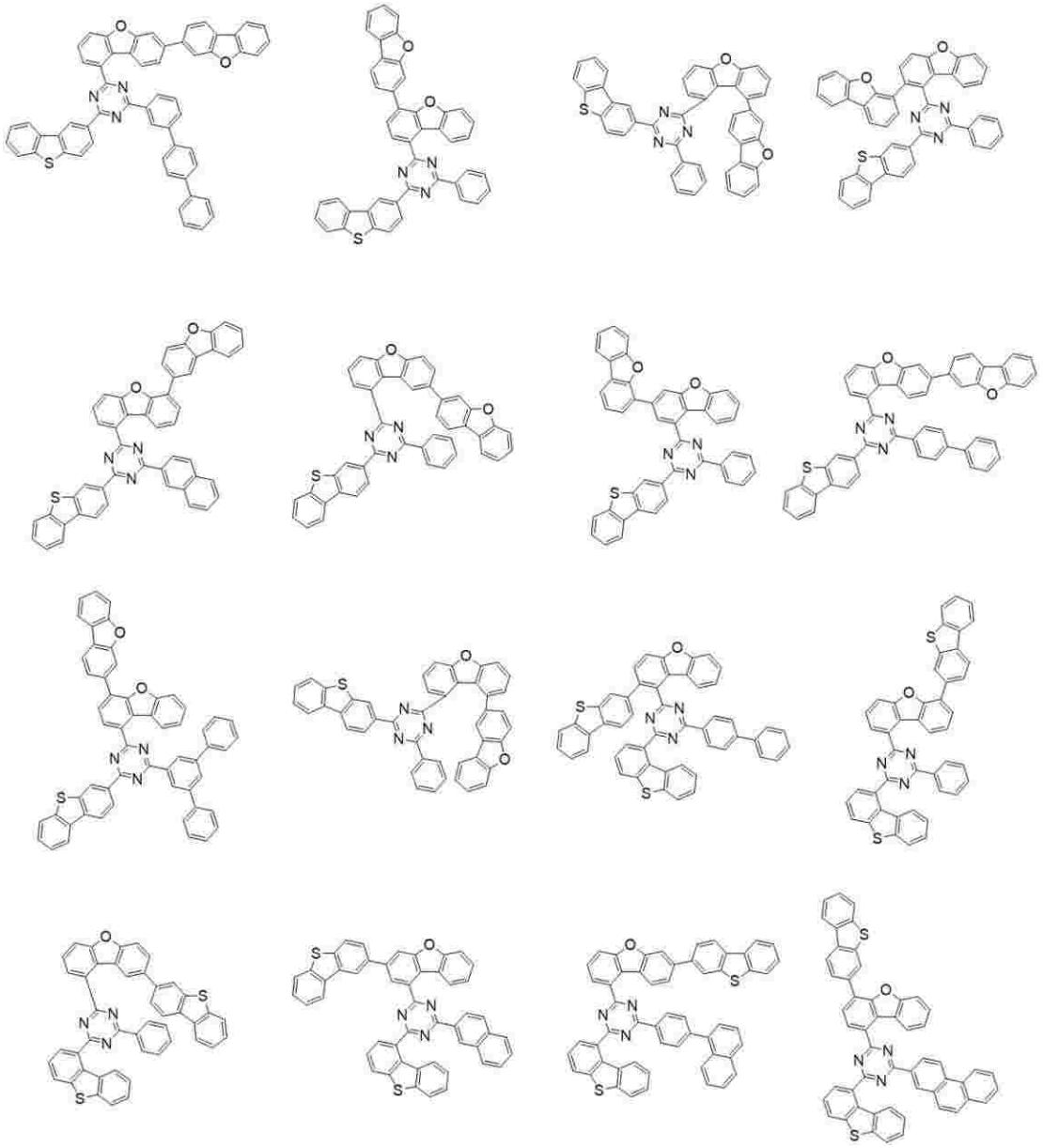
【化４７４】



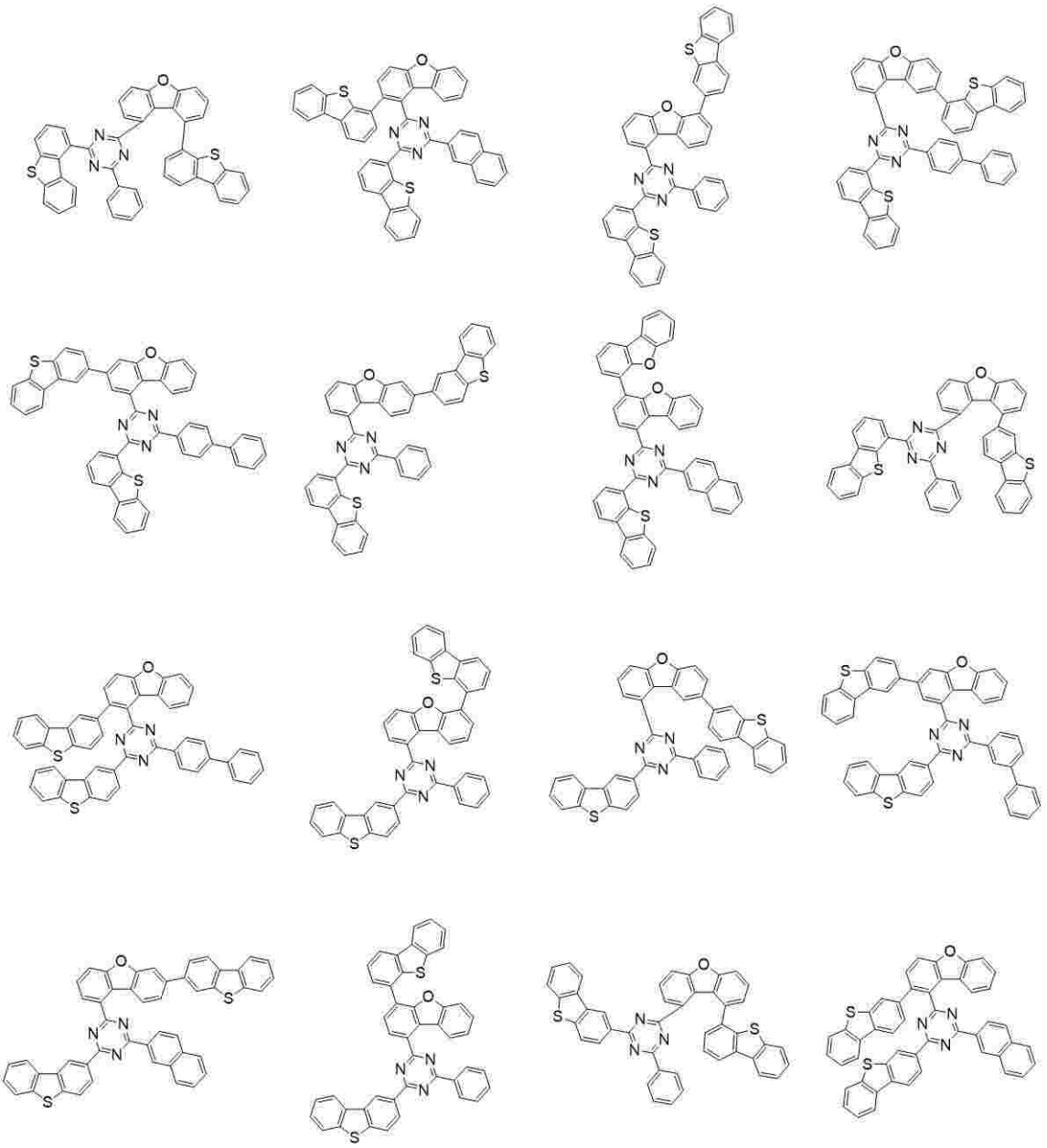
【化４７５】



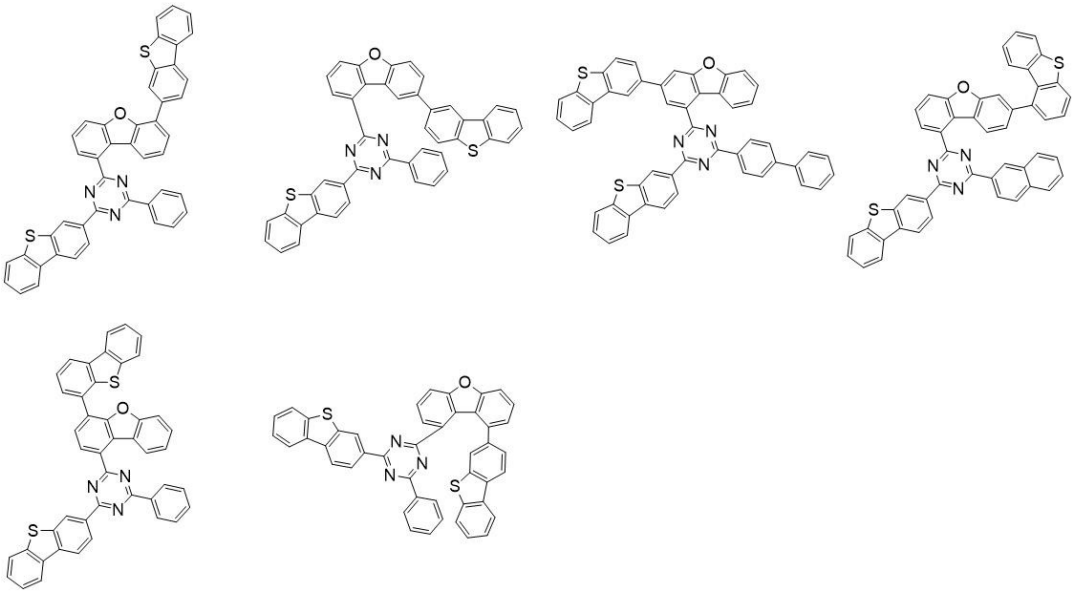
【化４７６】



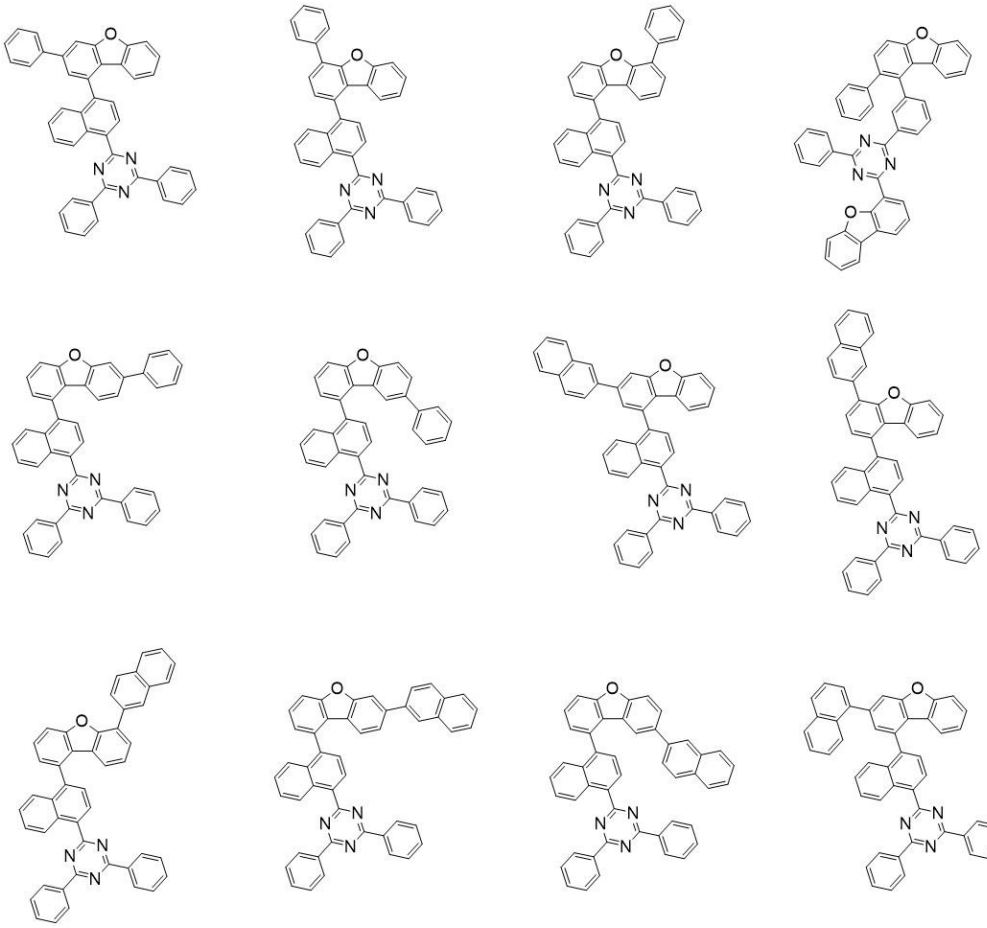
【化４７７】



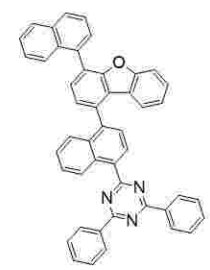
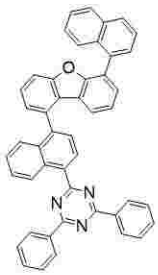
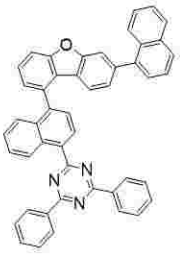
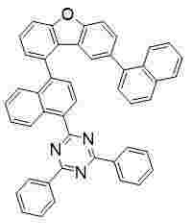
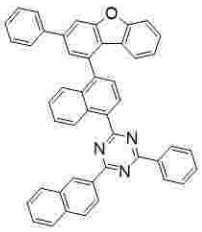
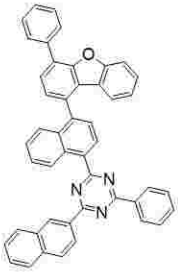
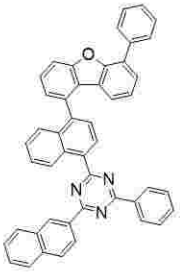
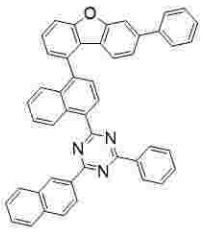
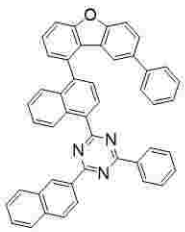
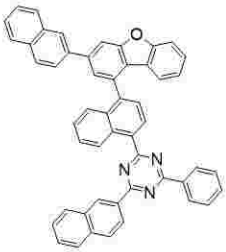
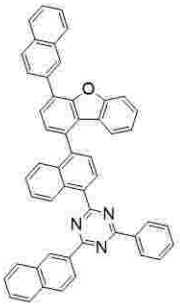
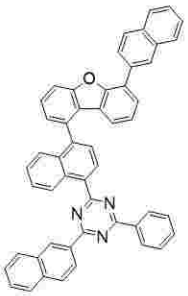
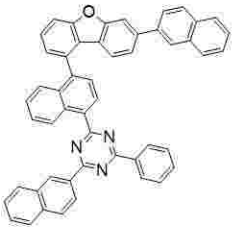
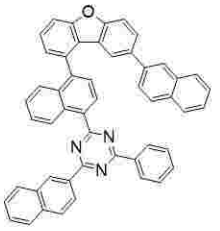
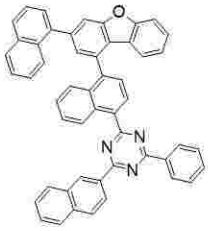
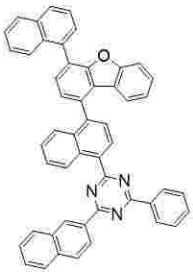
【化４７８】



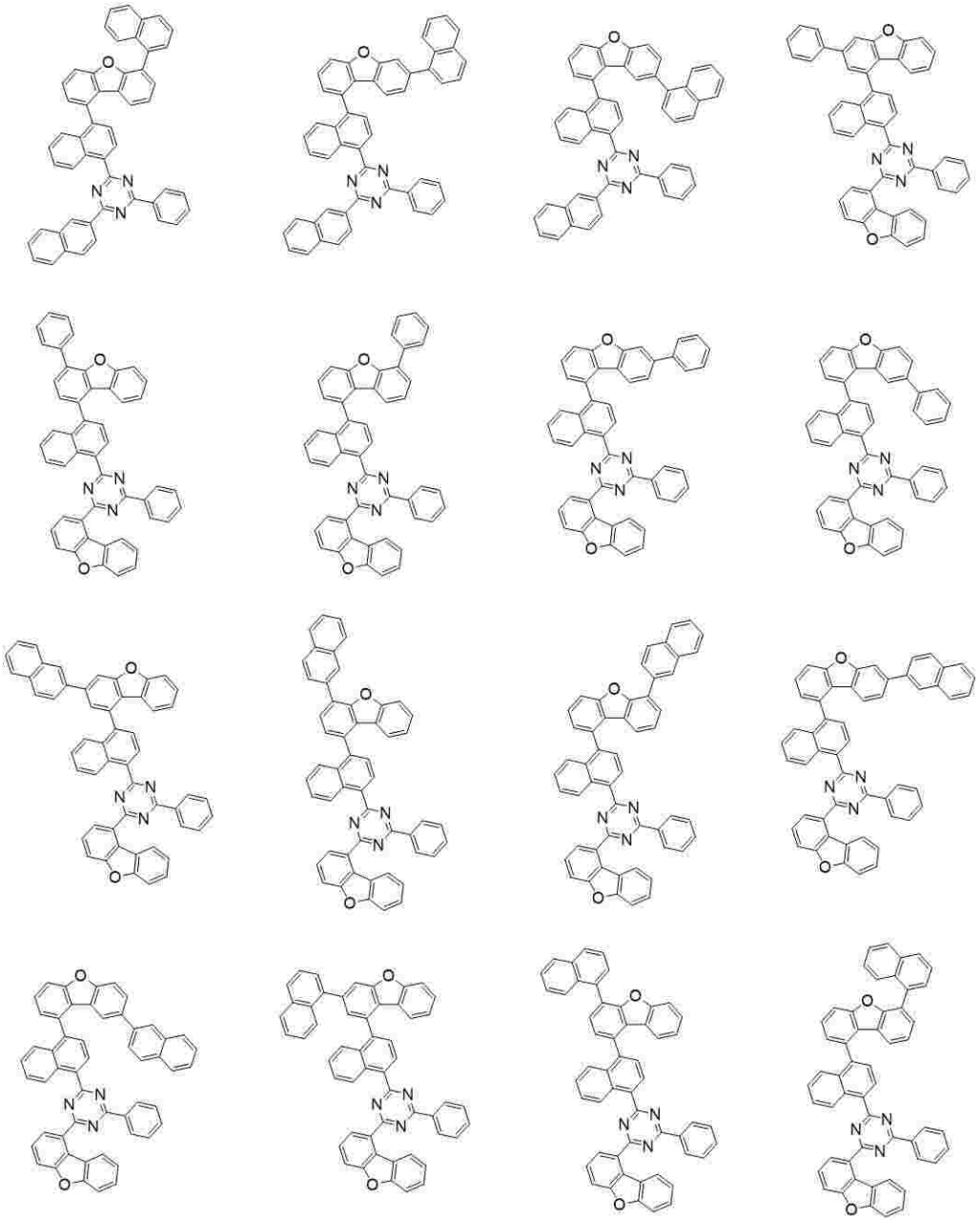
【化４７９】



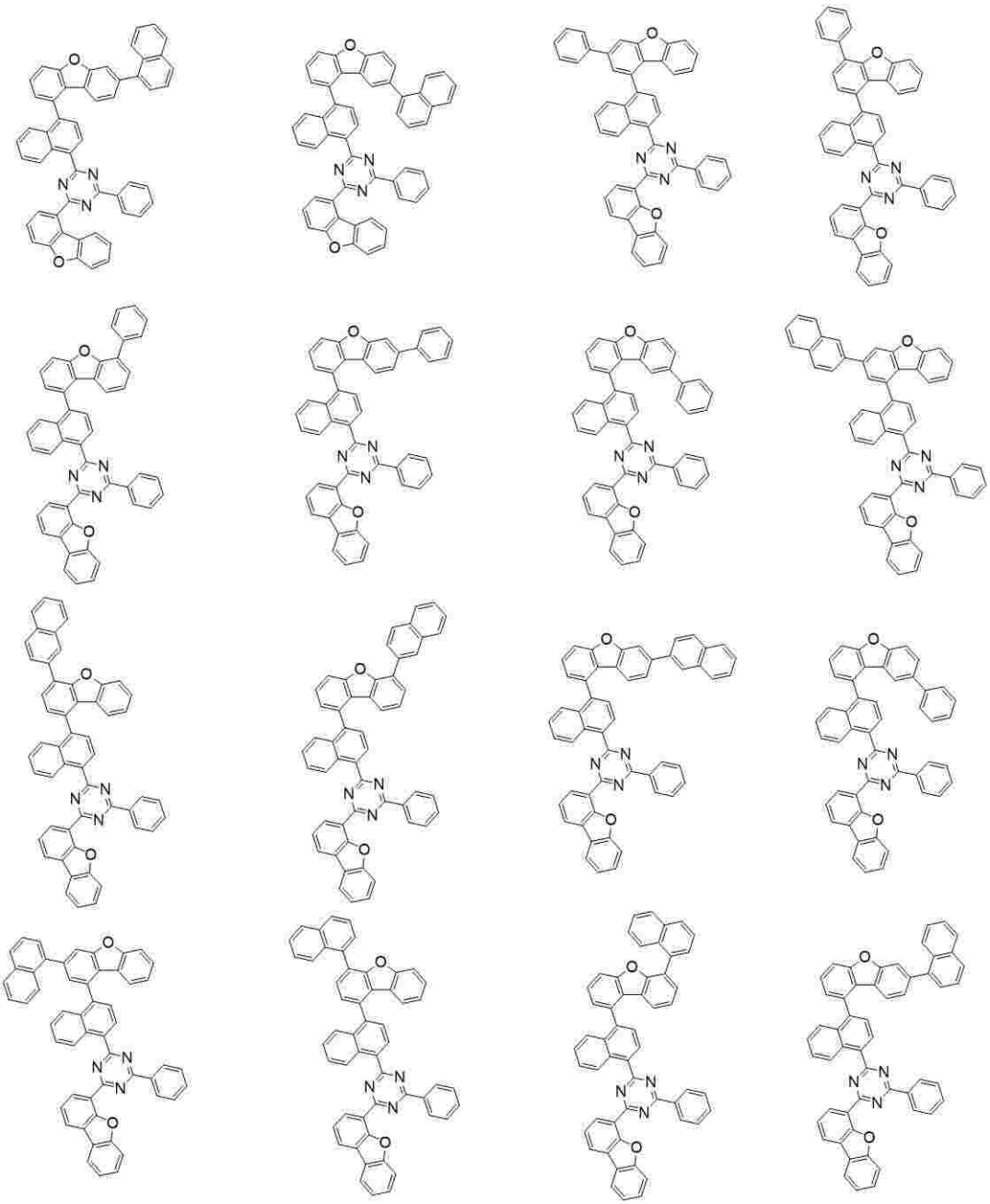
【化４８０】

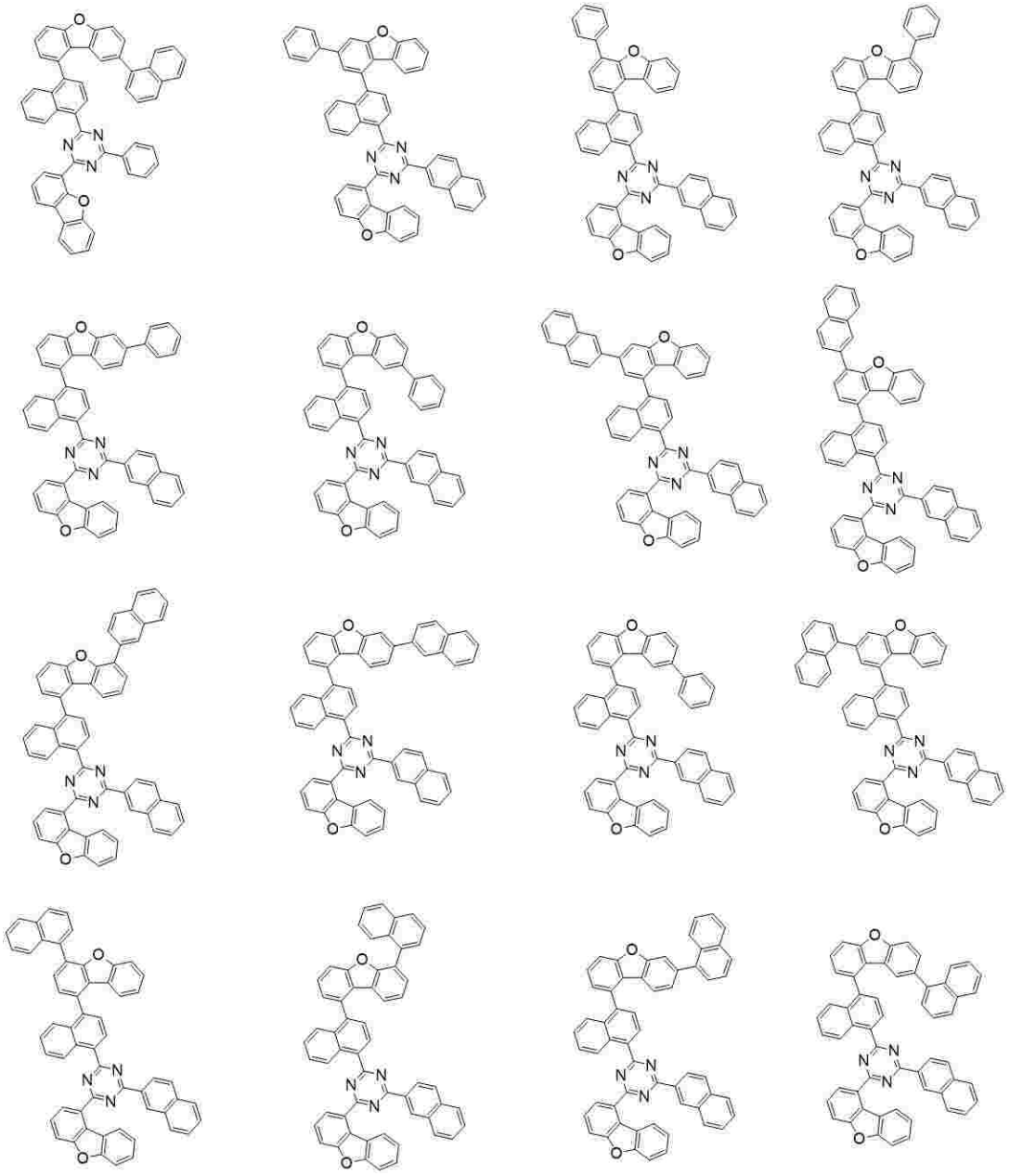
【化４８１】



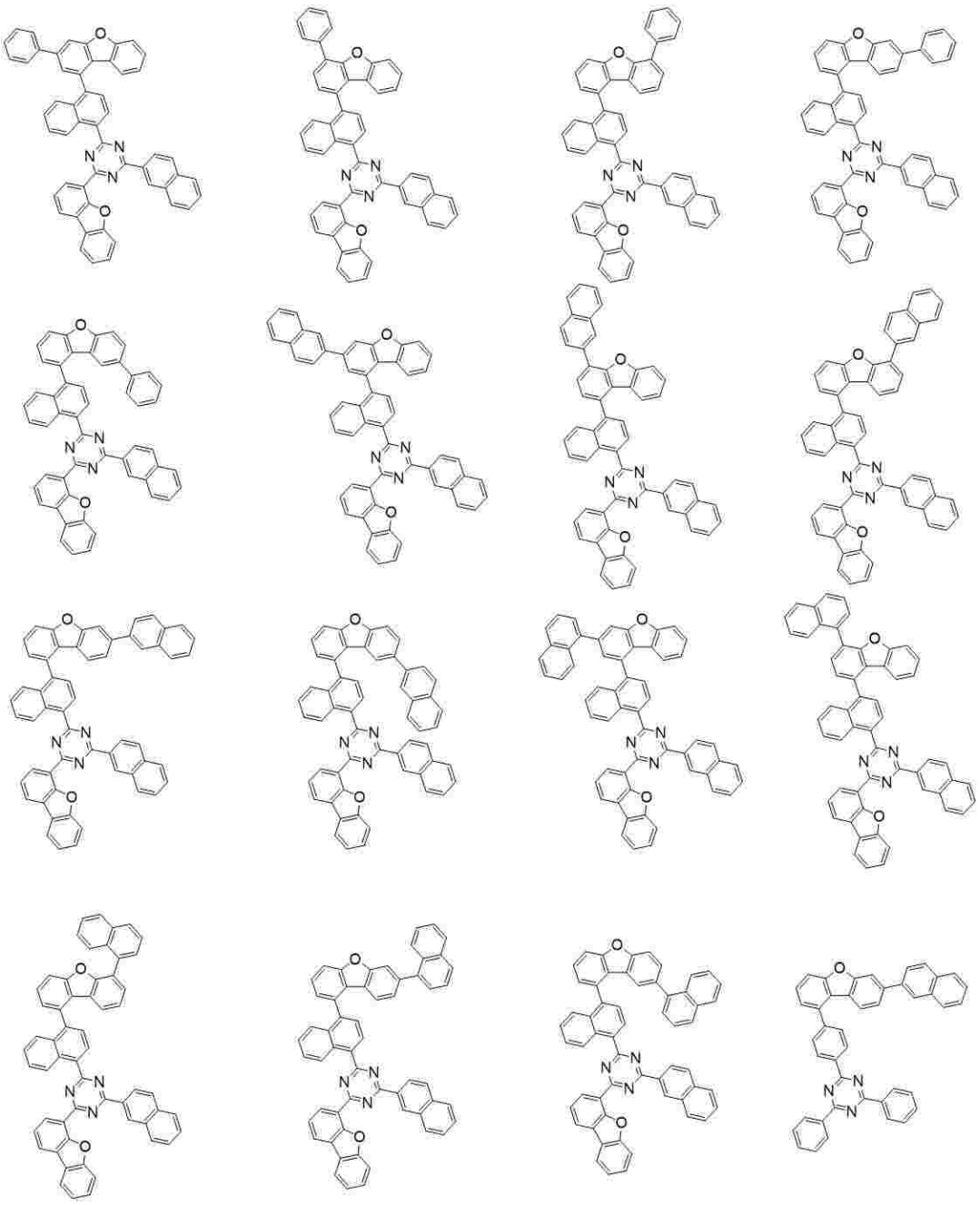
【化４８２】



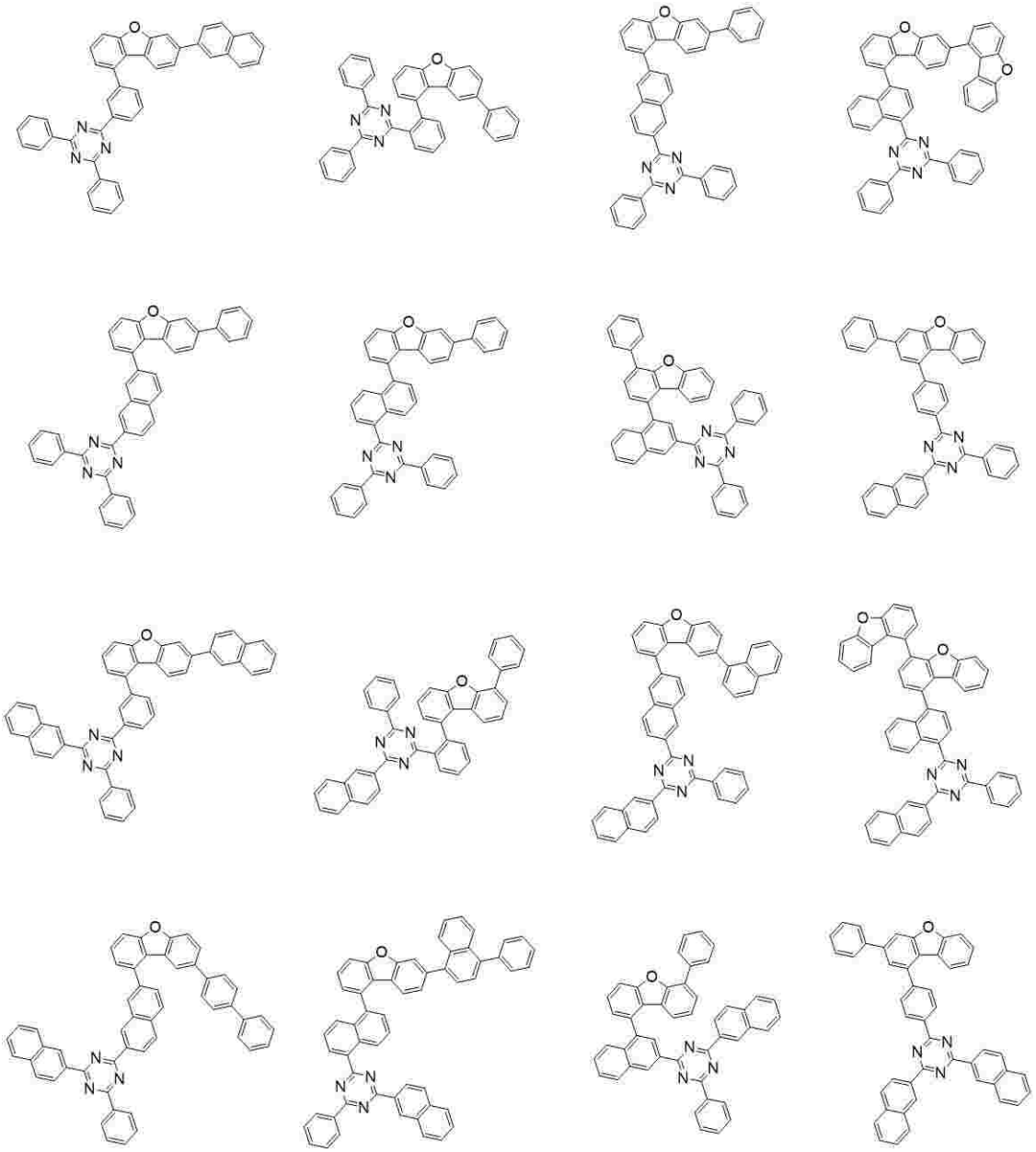
【化４８３】



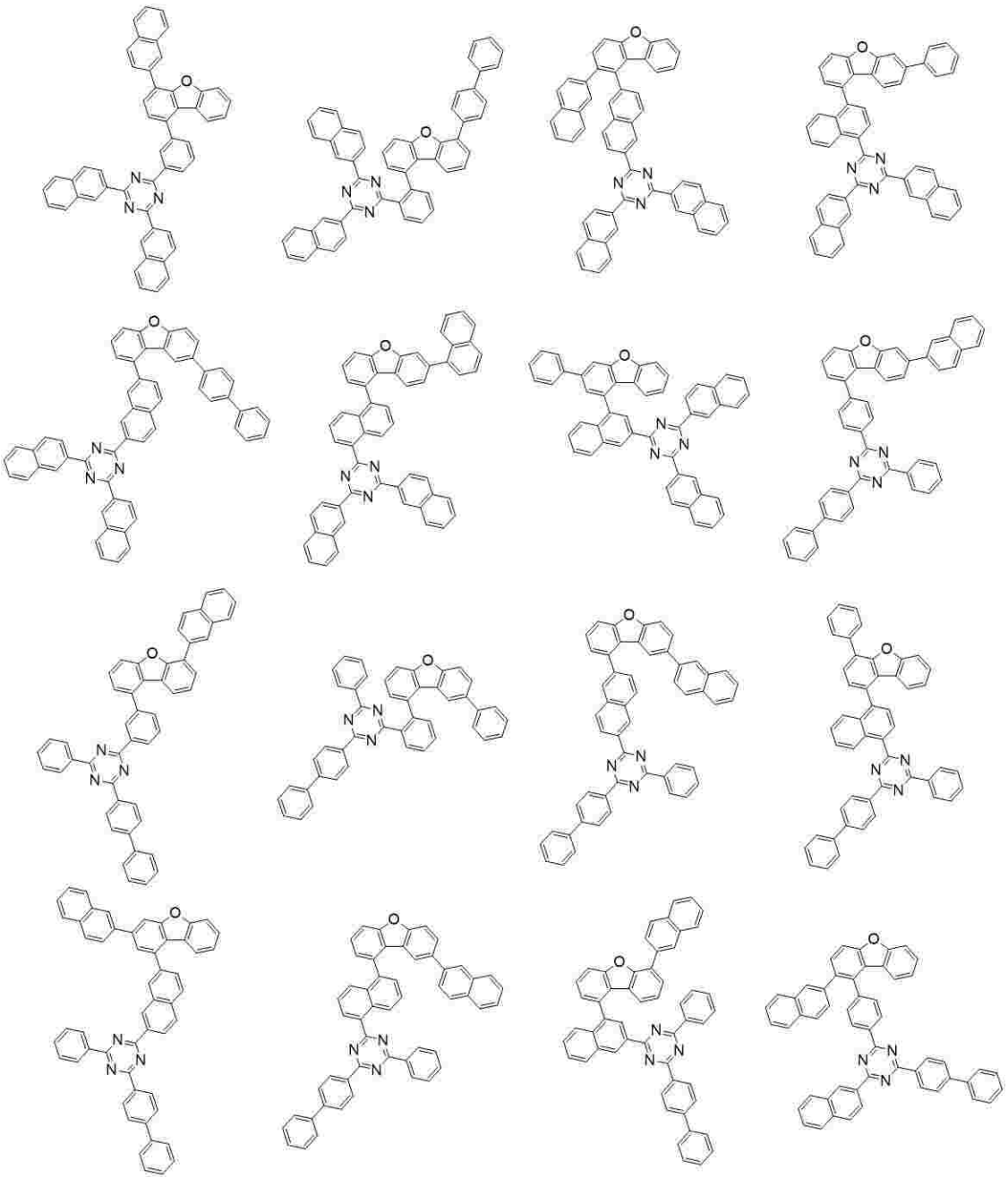
【化４８４】



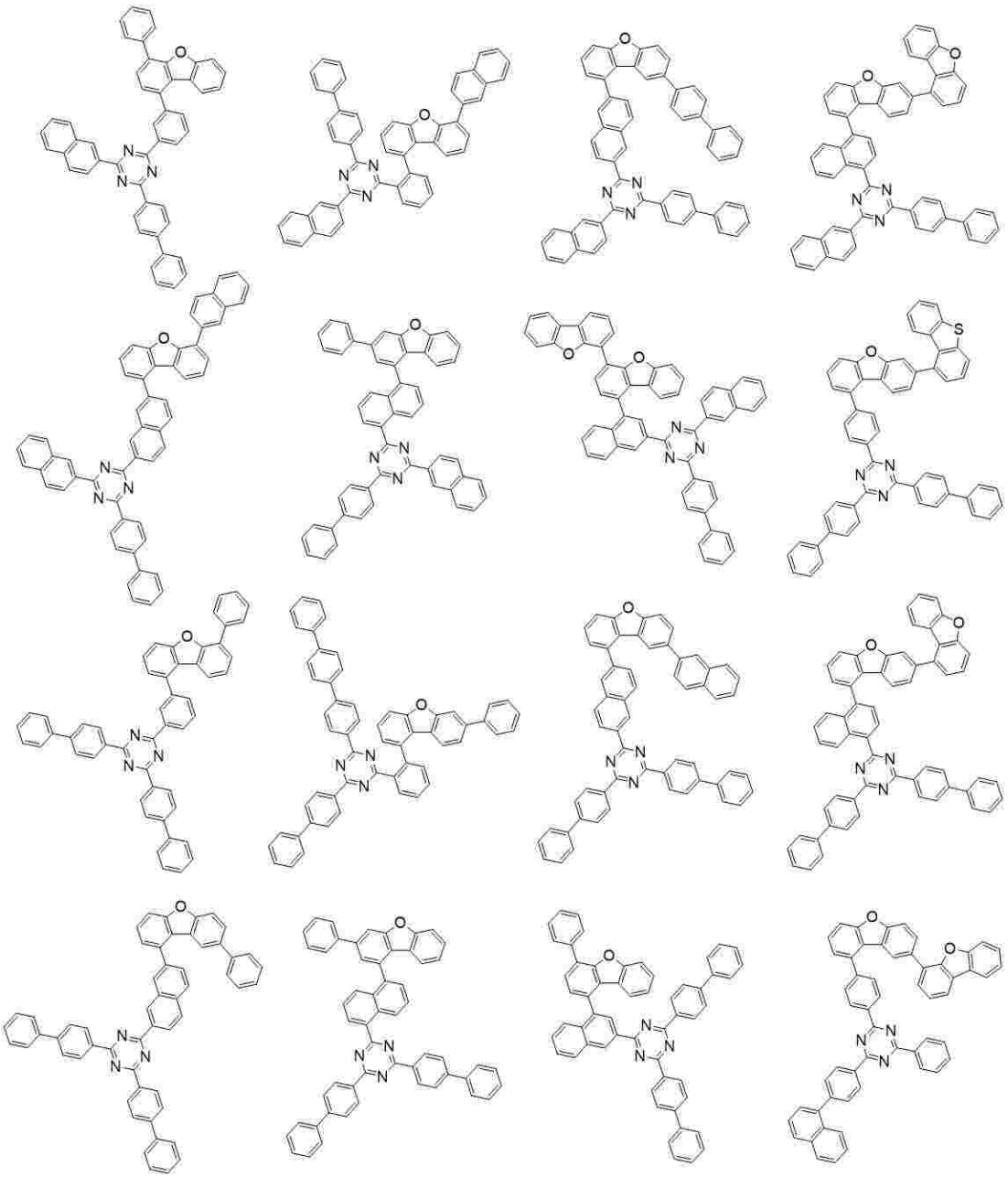
【化４８５】



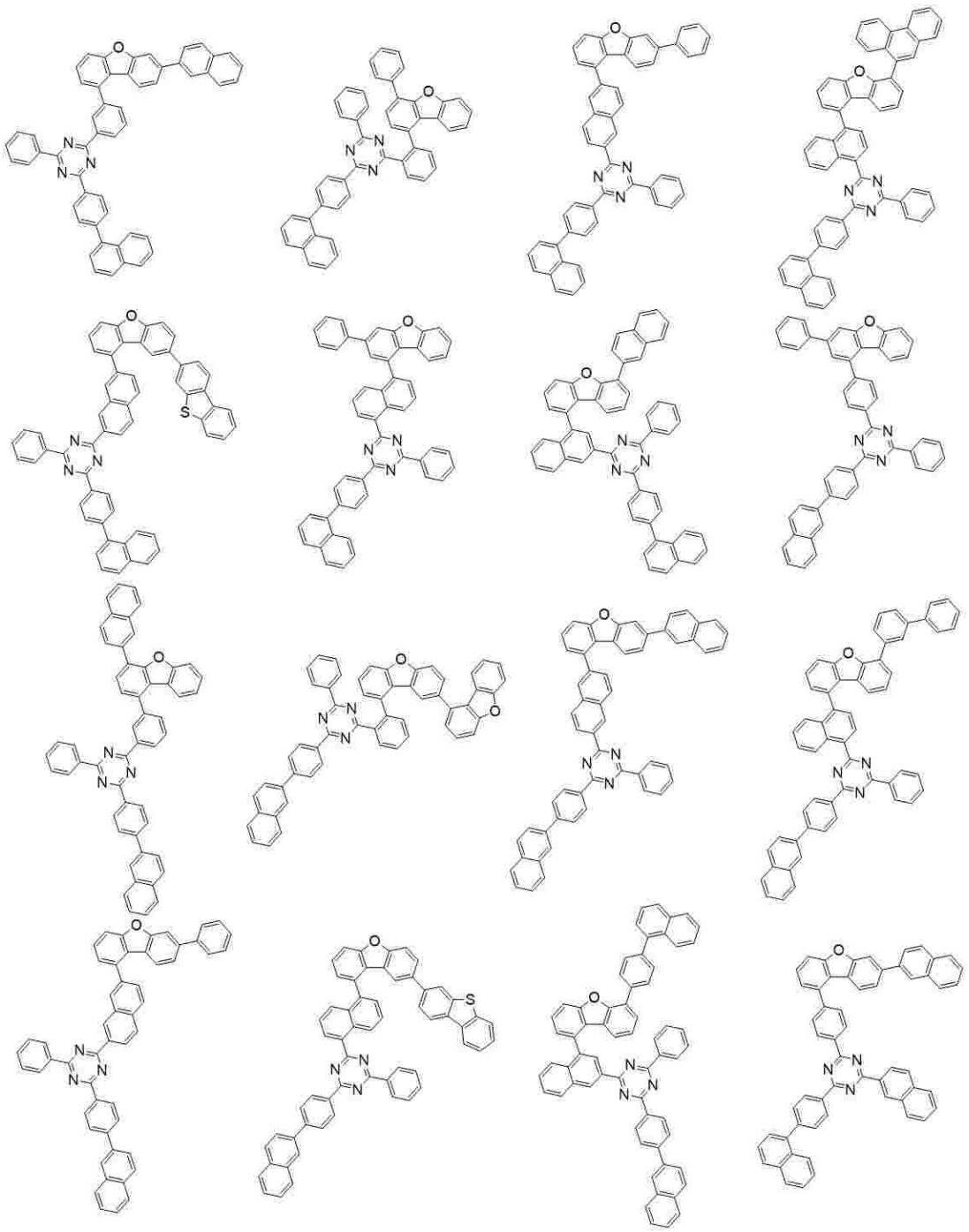
【化４８６】



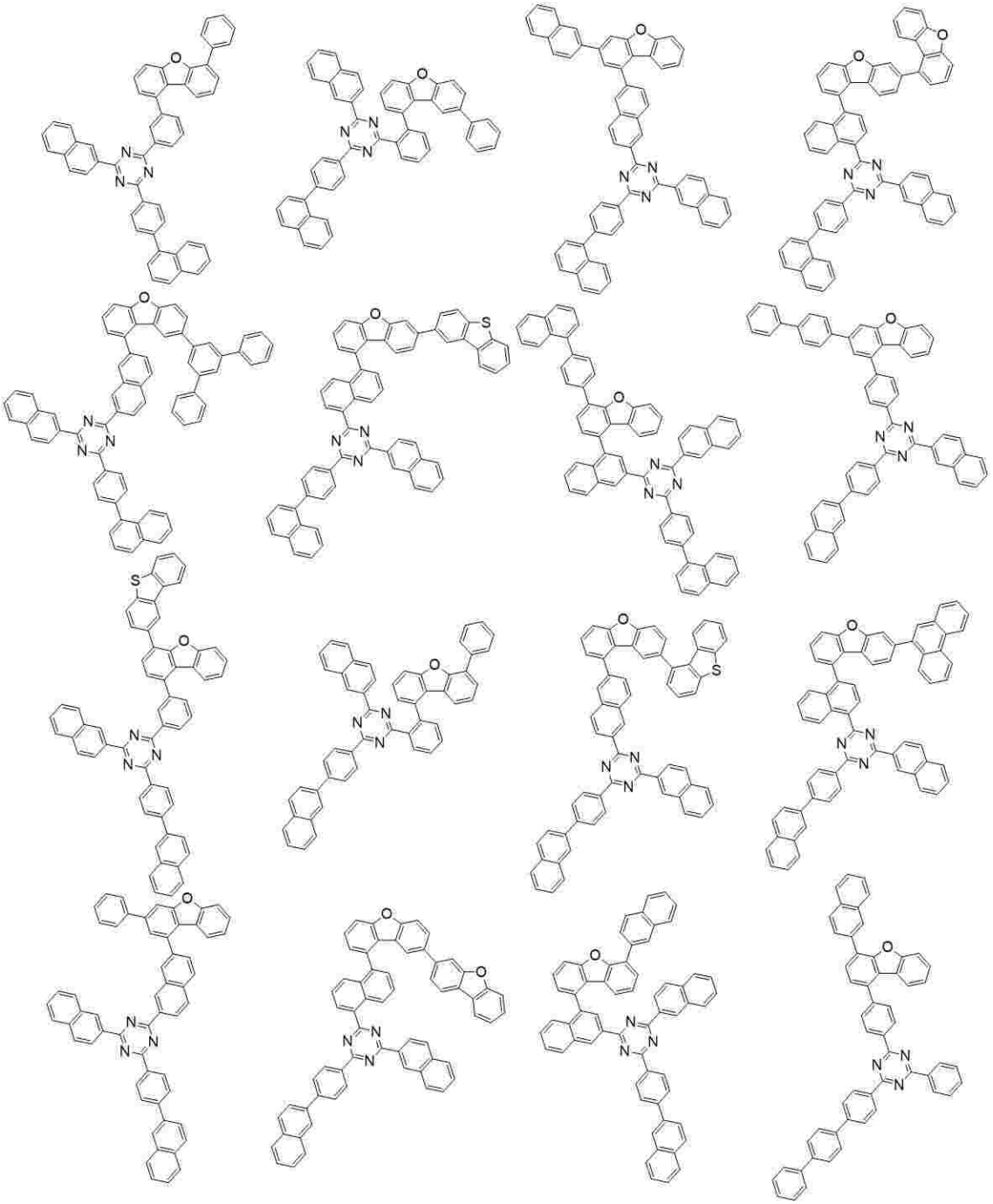
【化４８７】



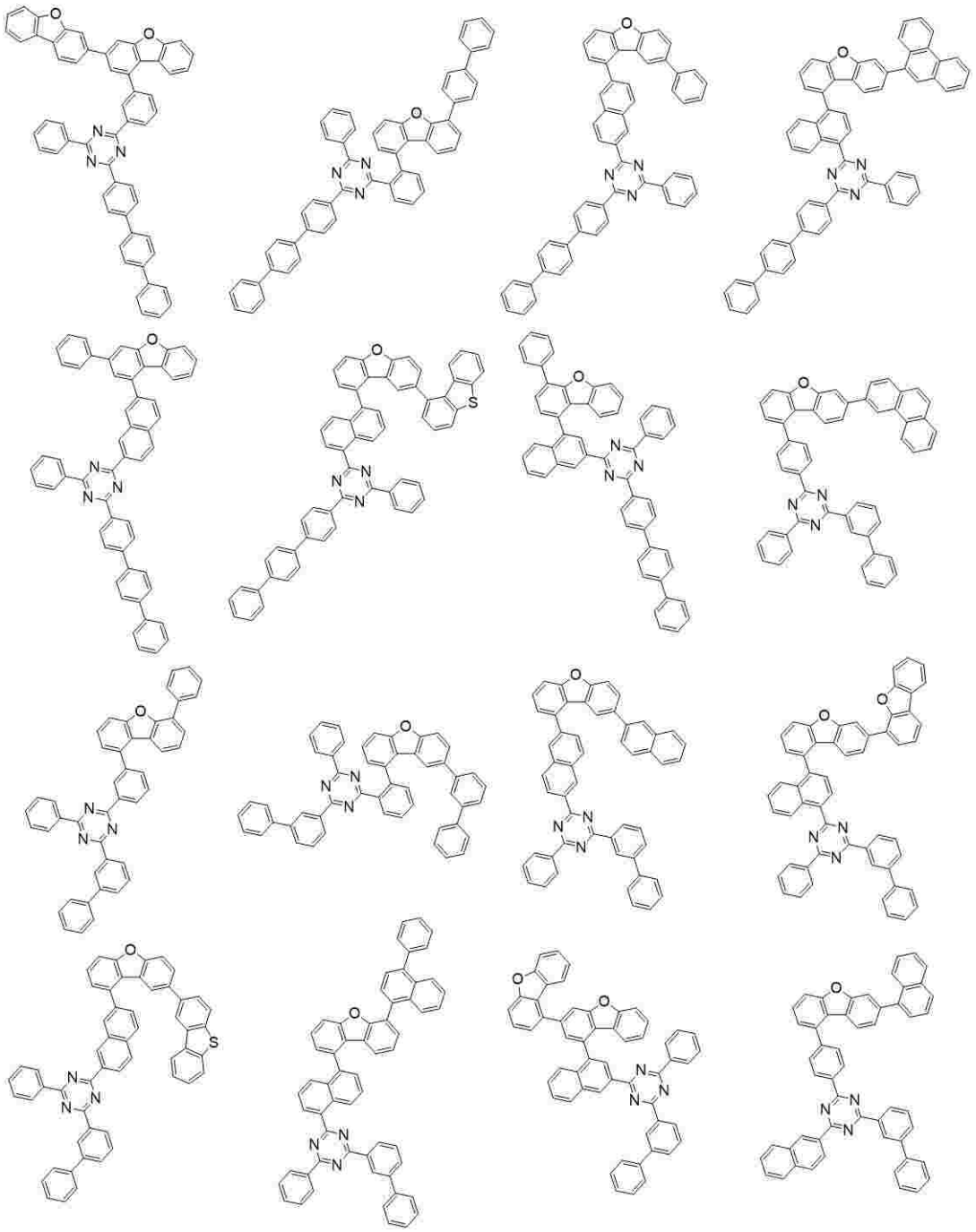
【化４８８】



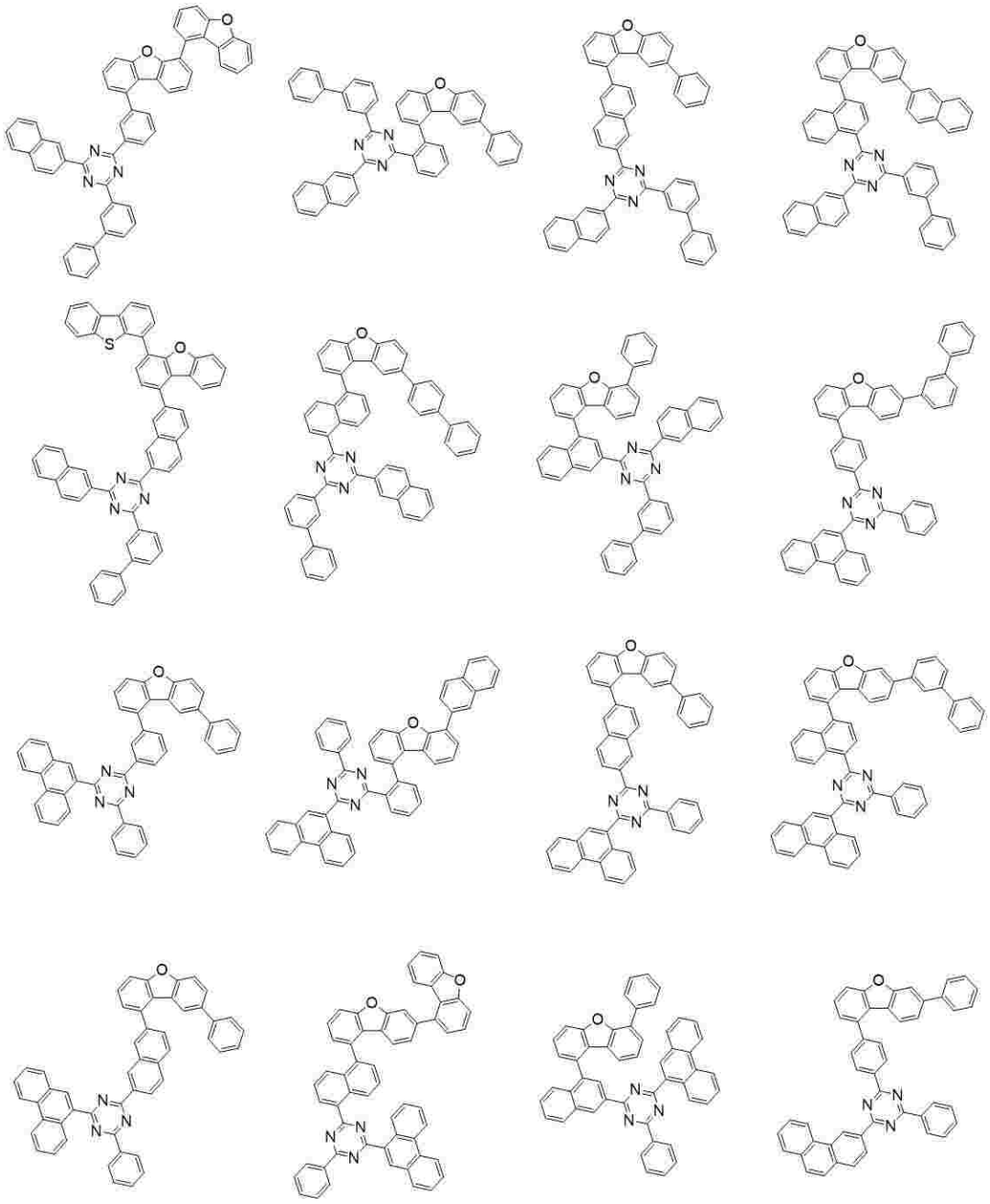
【化４８９】



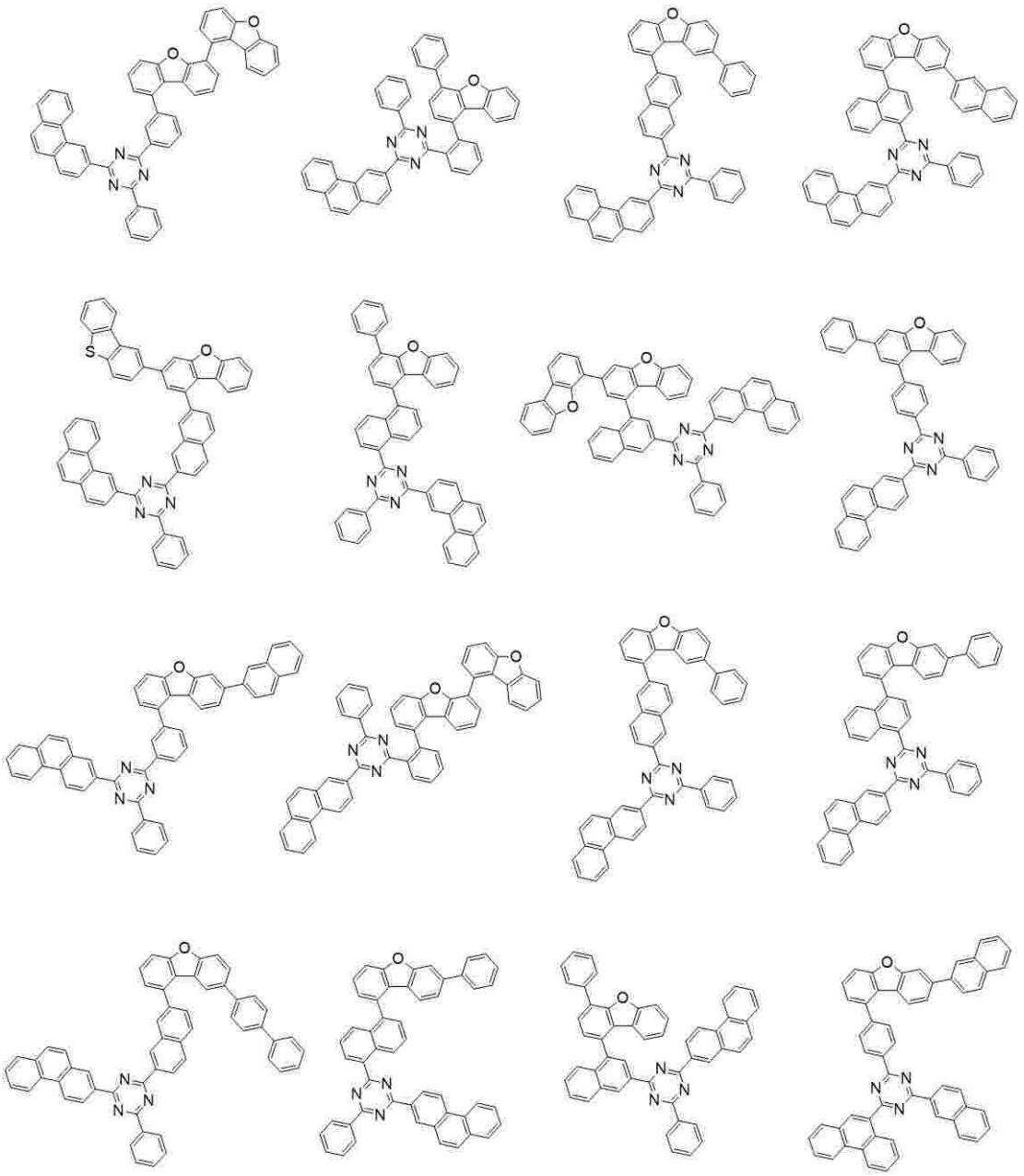
【化４９０】



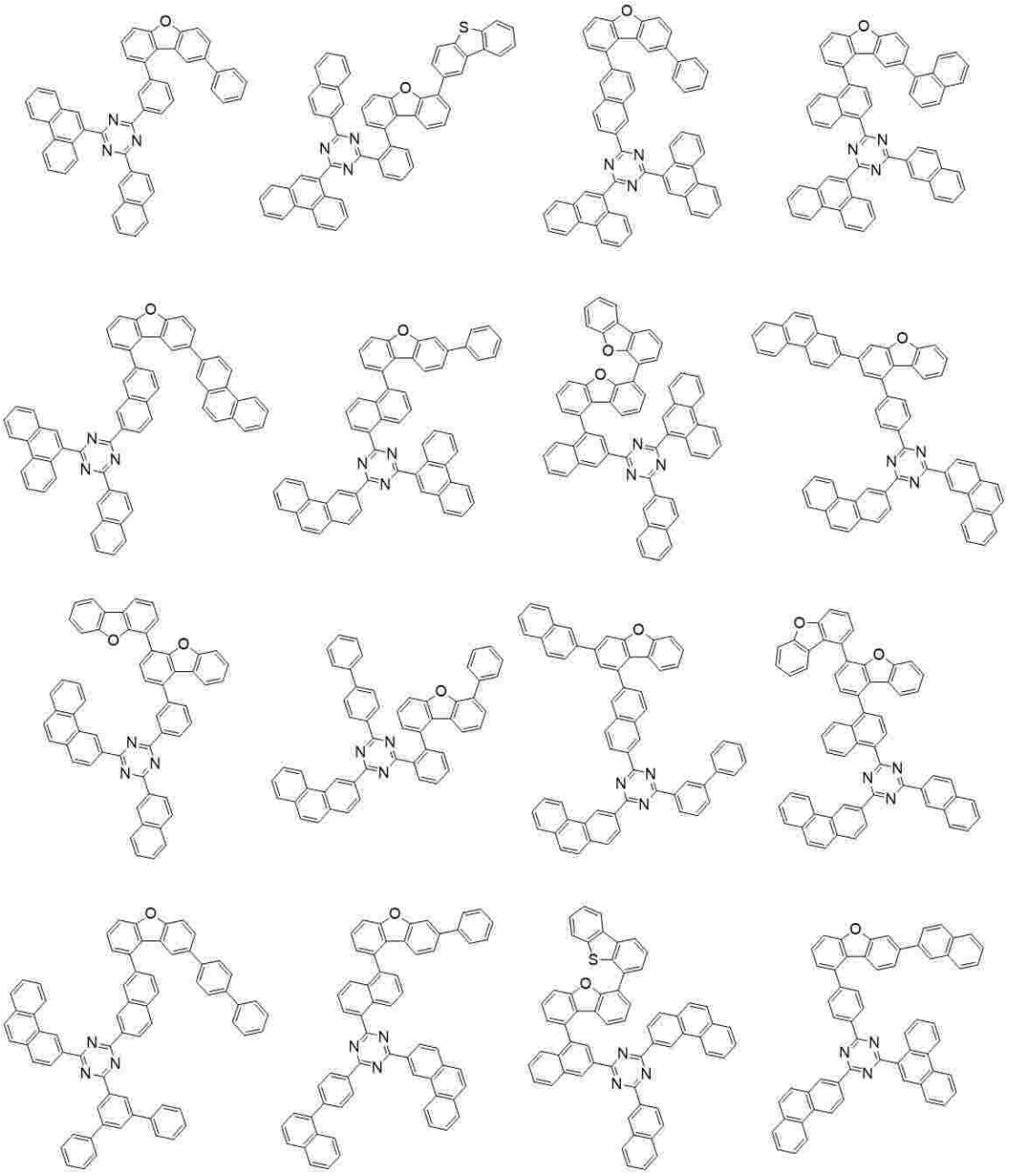
【化４９１】



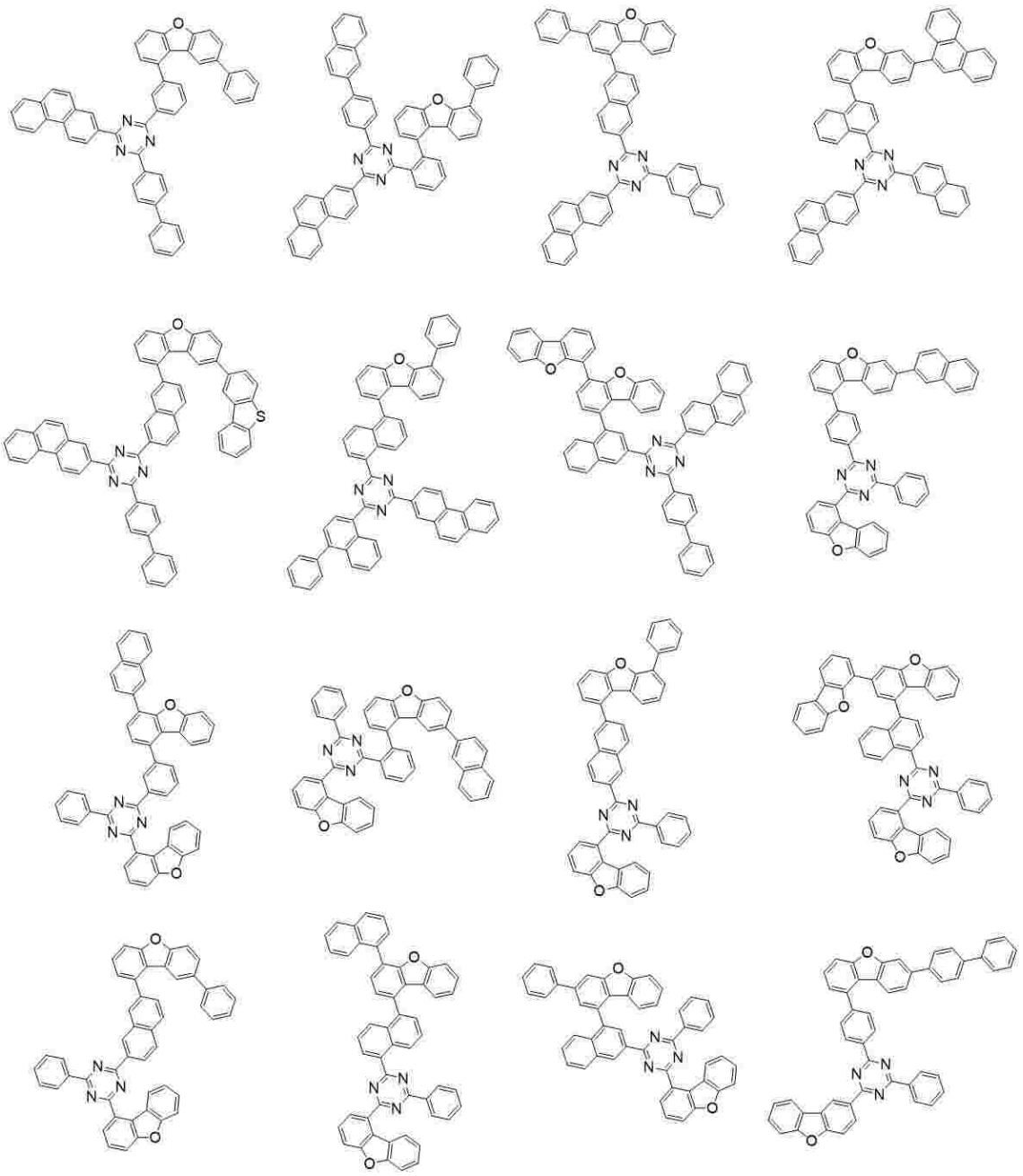
【化４９２】



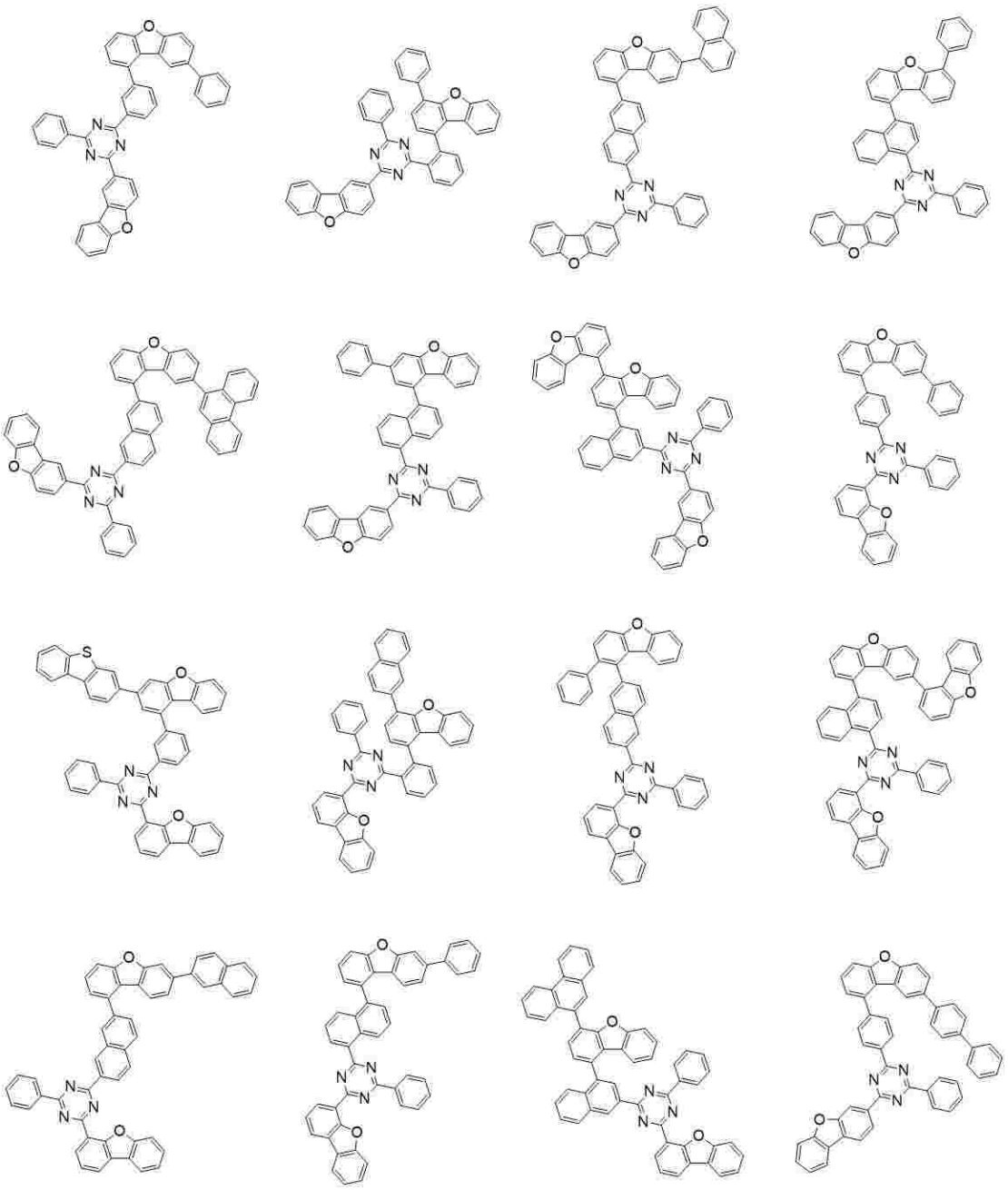
【化４９３】



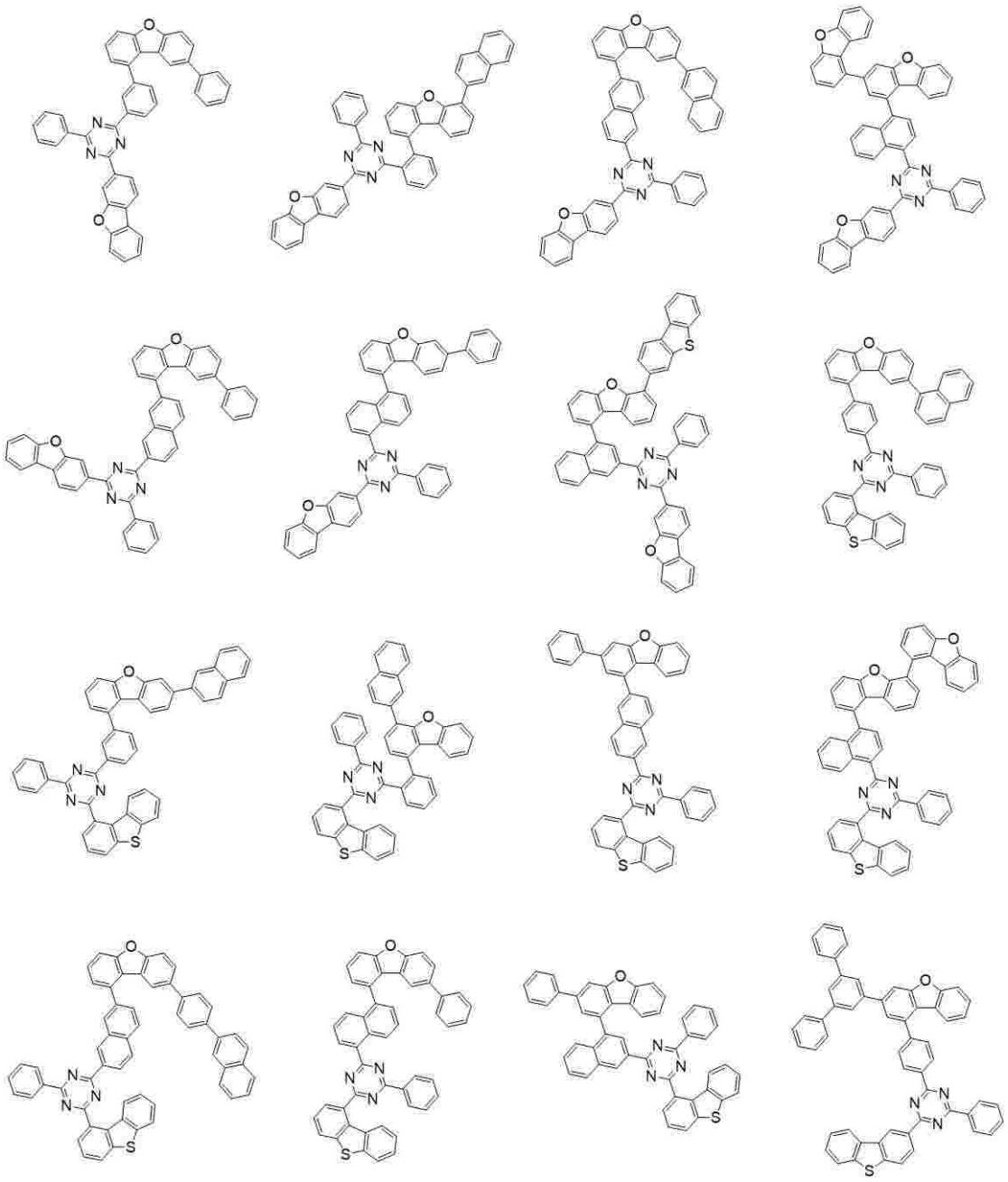
【化４９４】



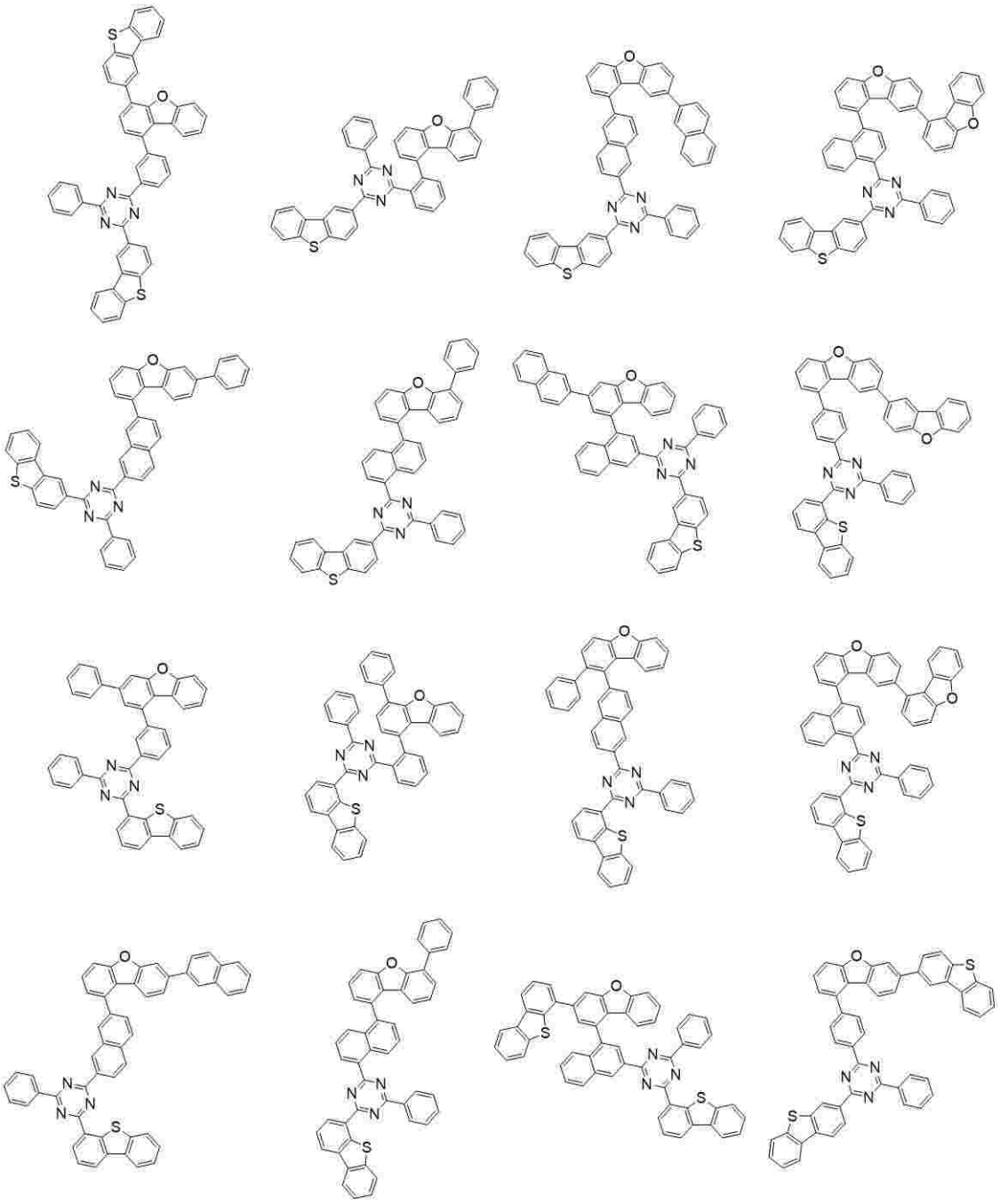
【化４９５】



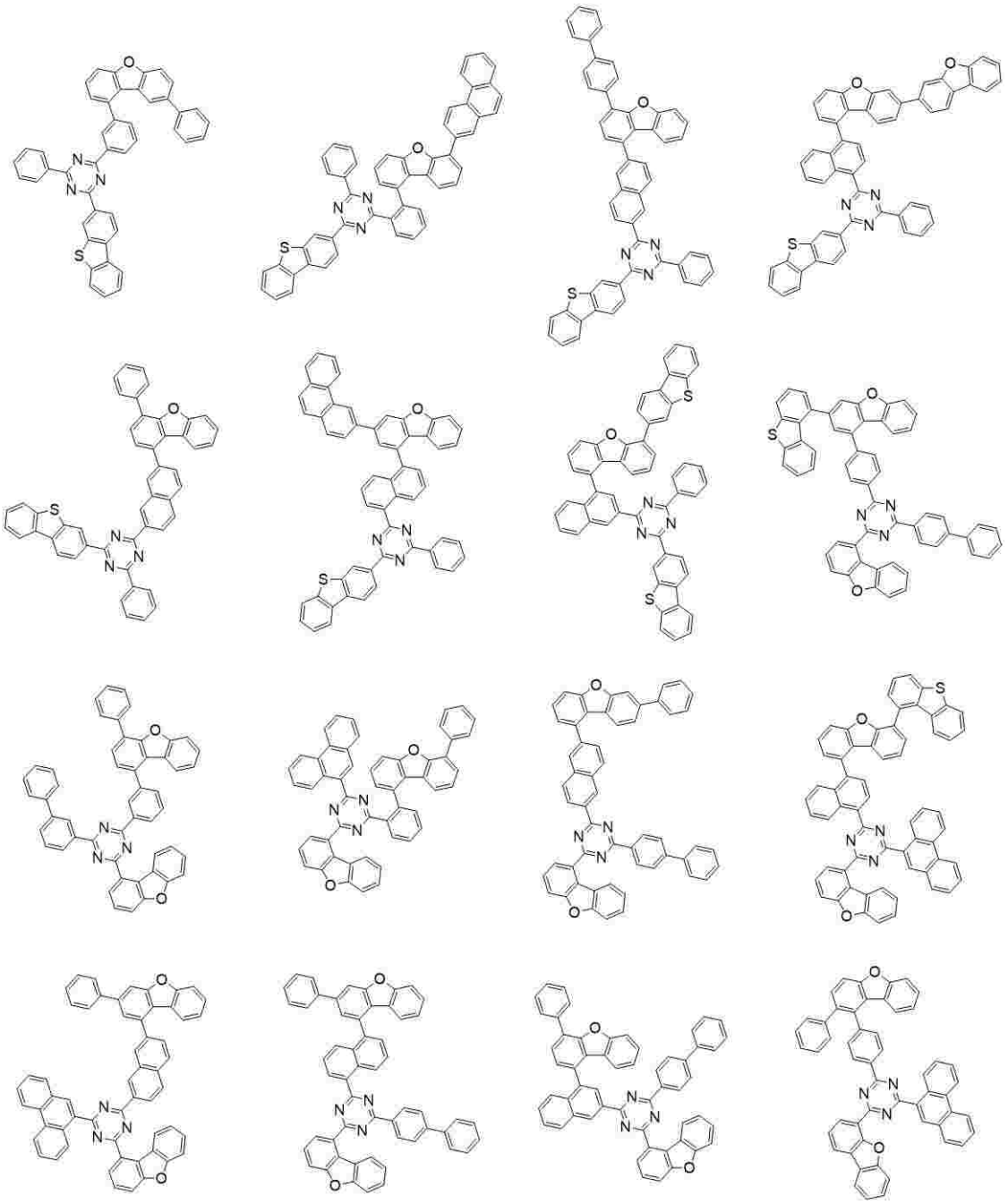
【化４９６】



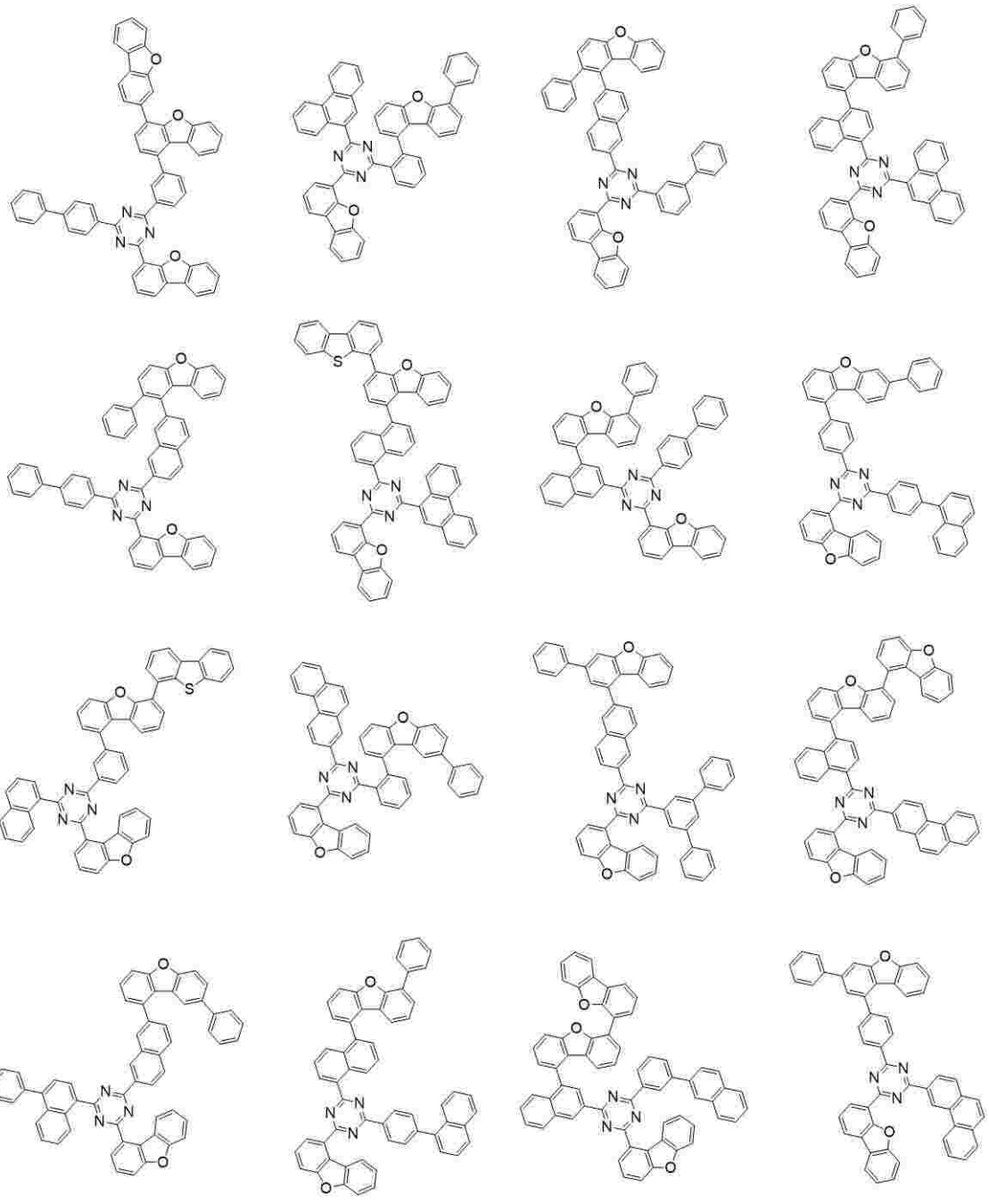
【化４９７】



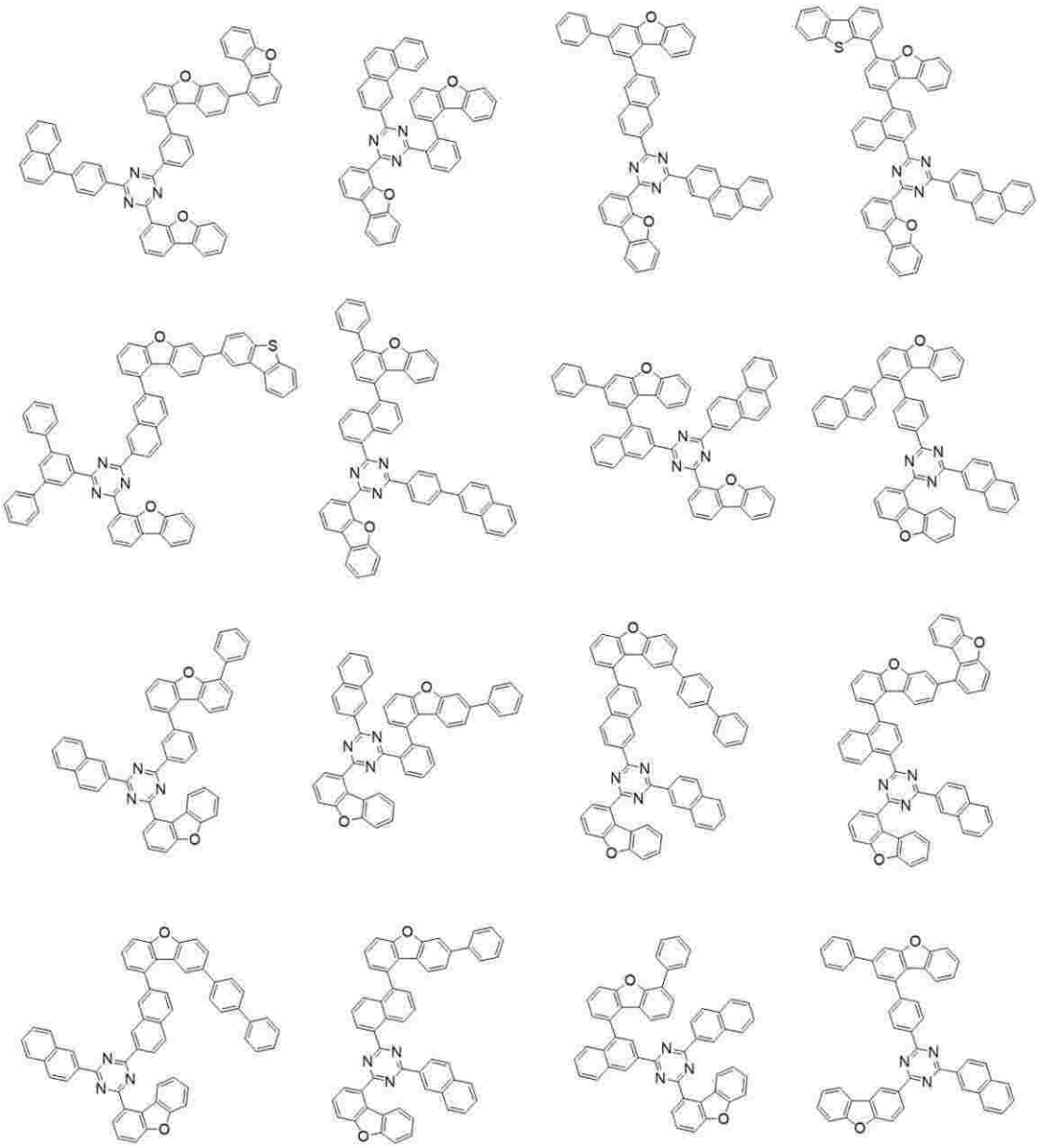
【化４９８】



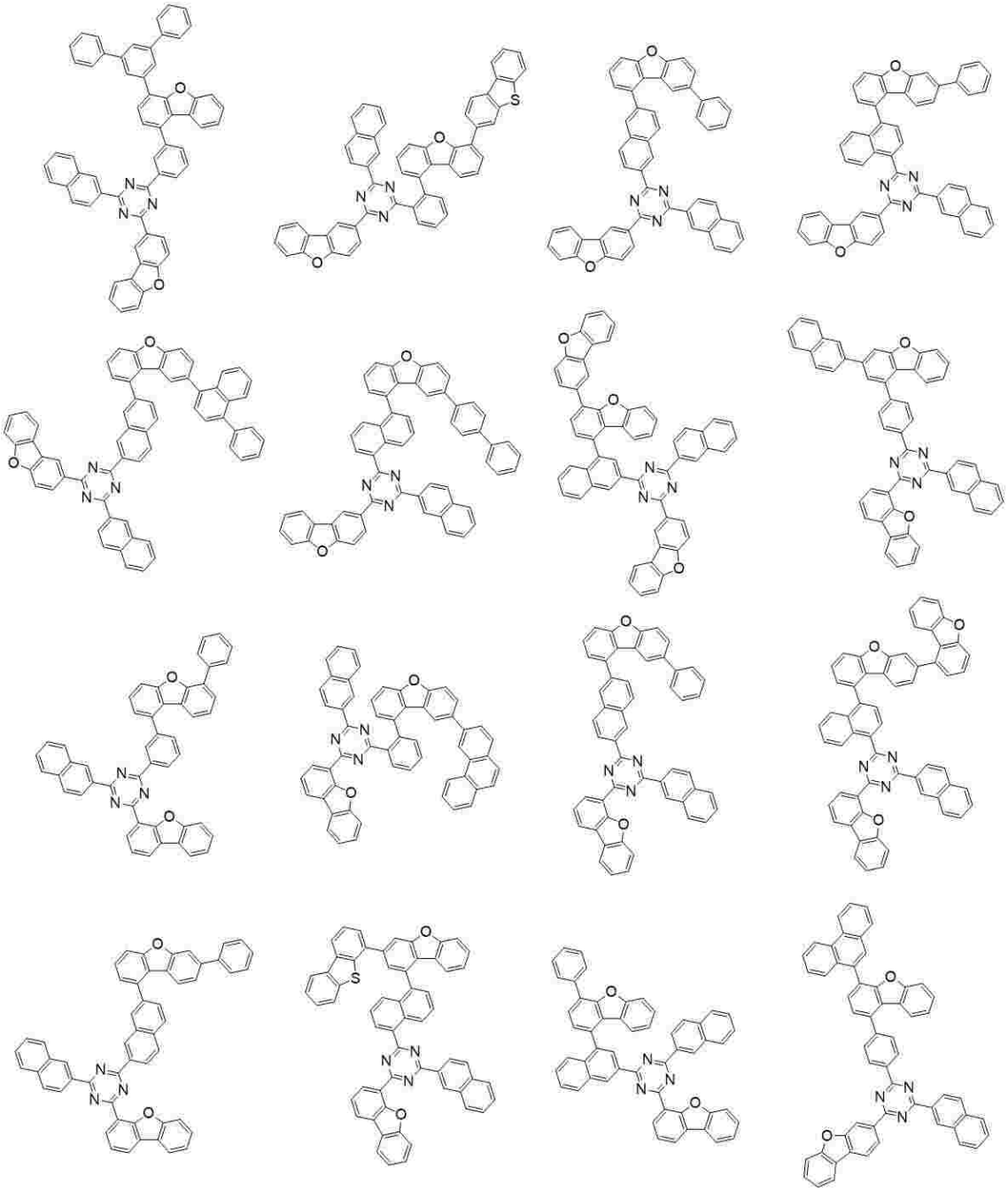
【化４９９】



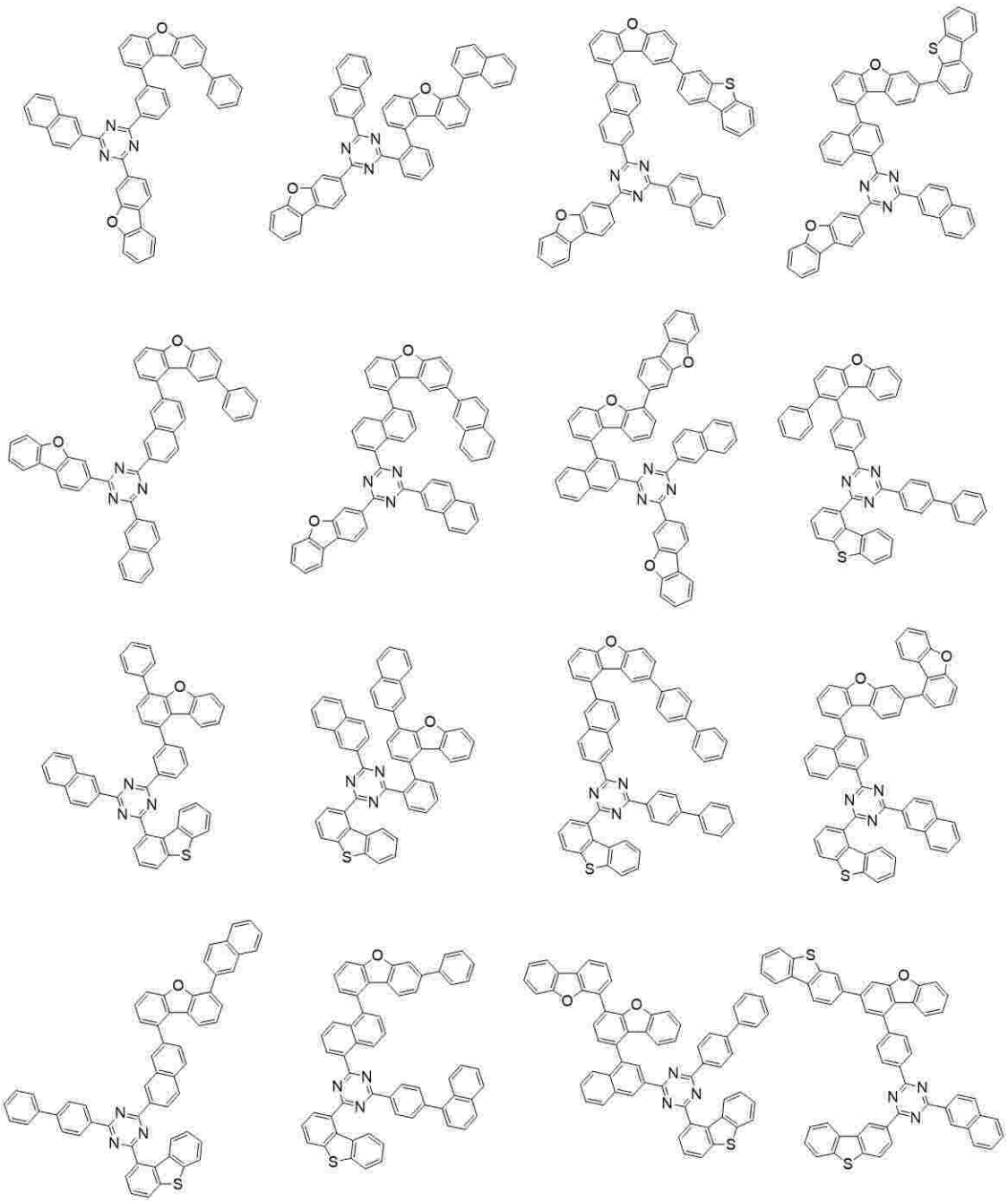
【化５００】



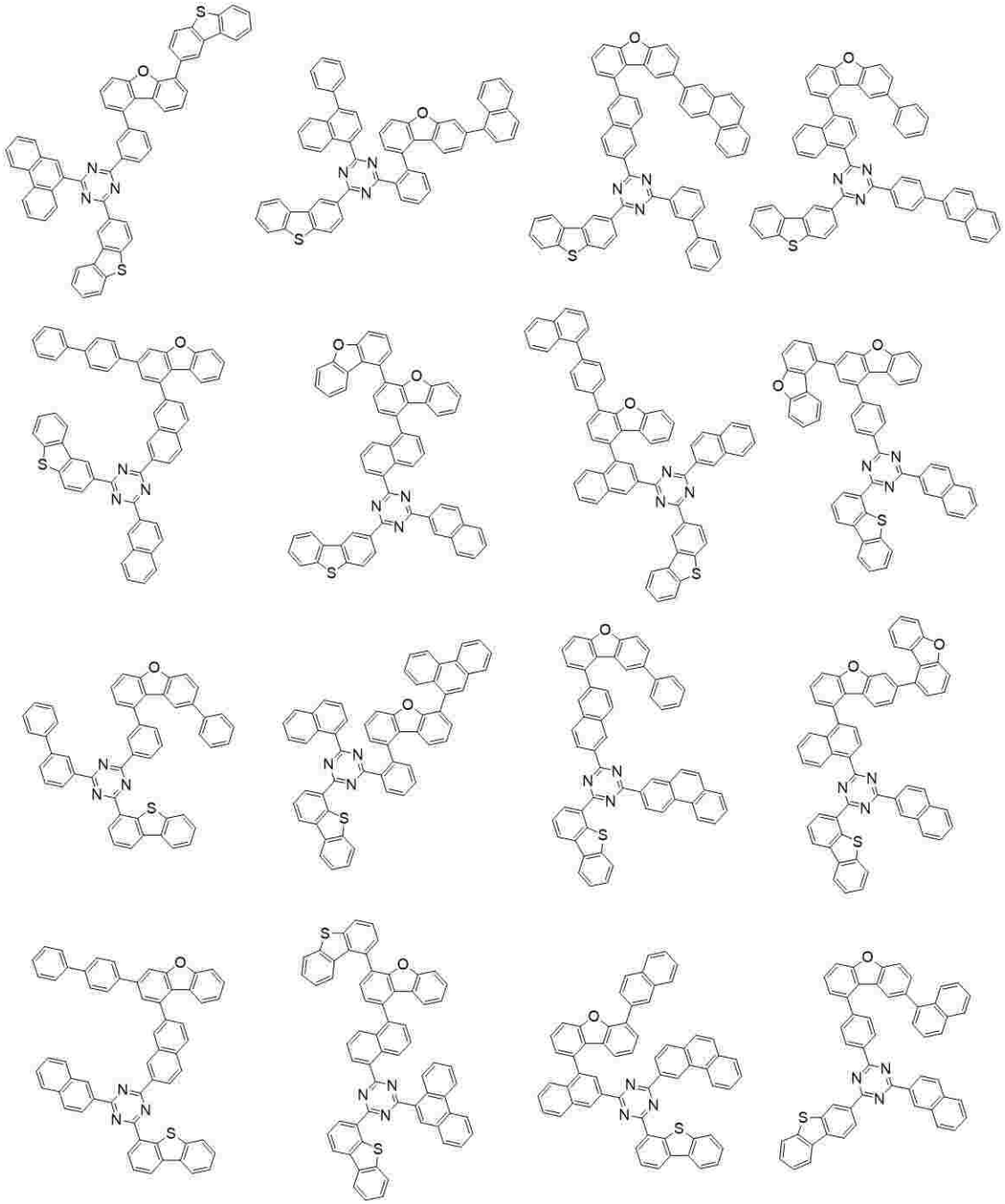
【化５０１】



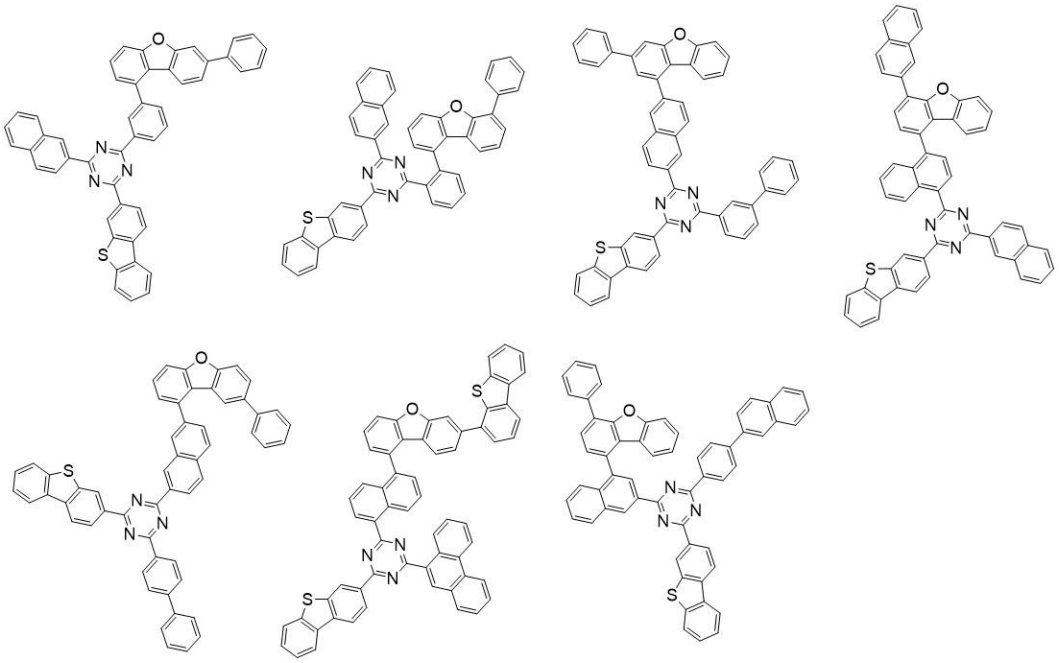
【化５０２】



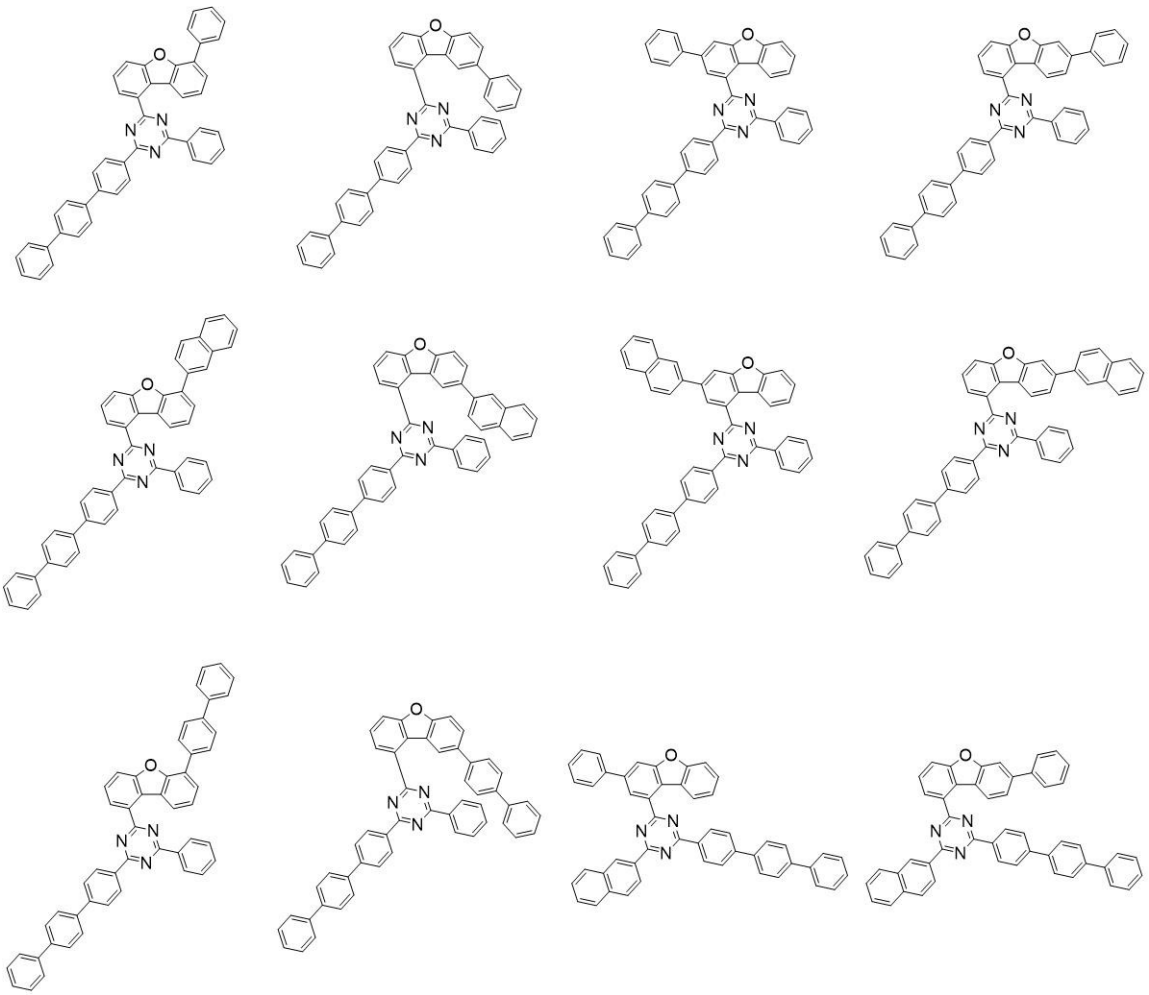
【化５０３】



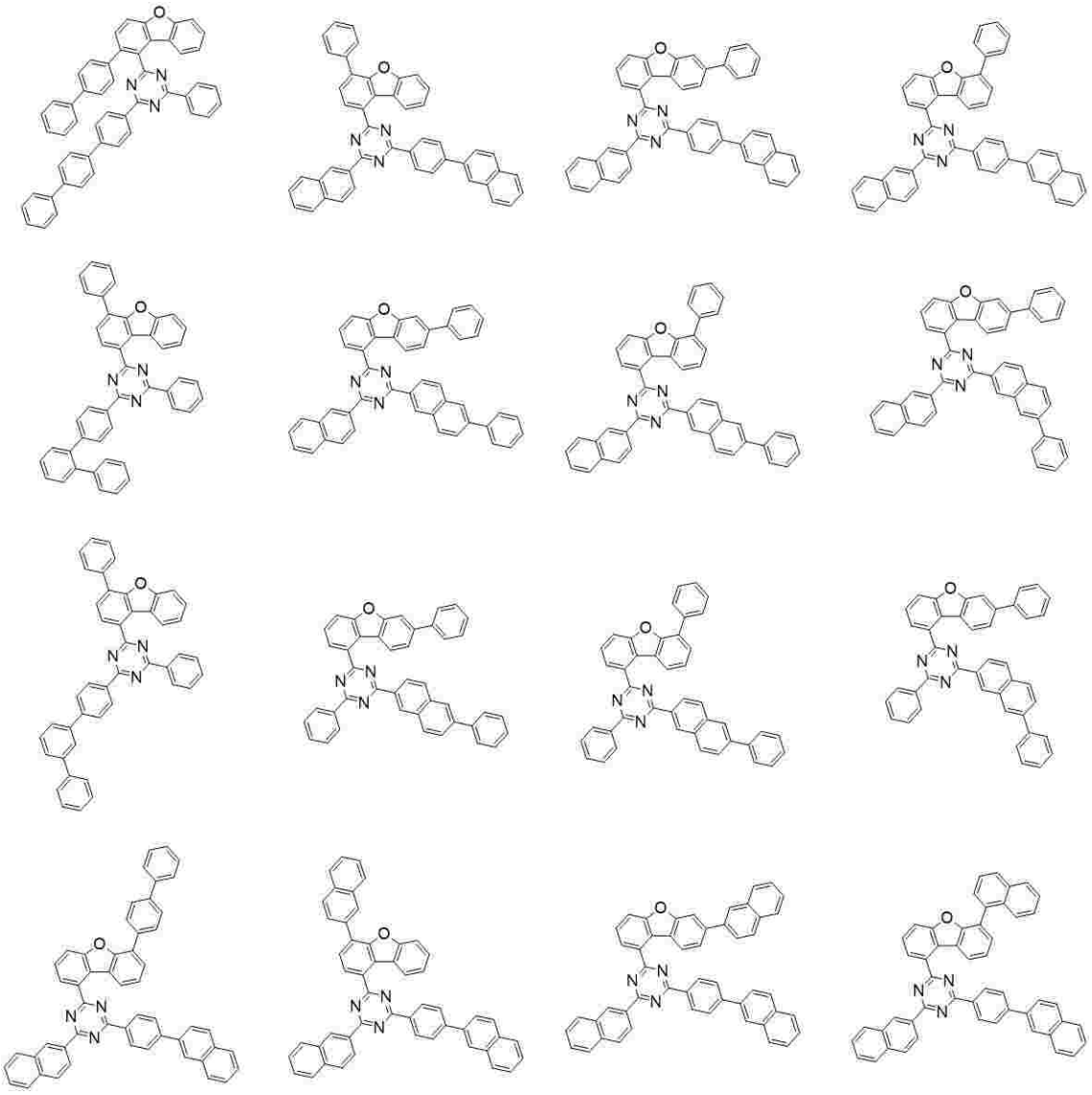
【化５０４】



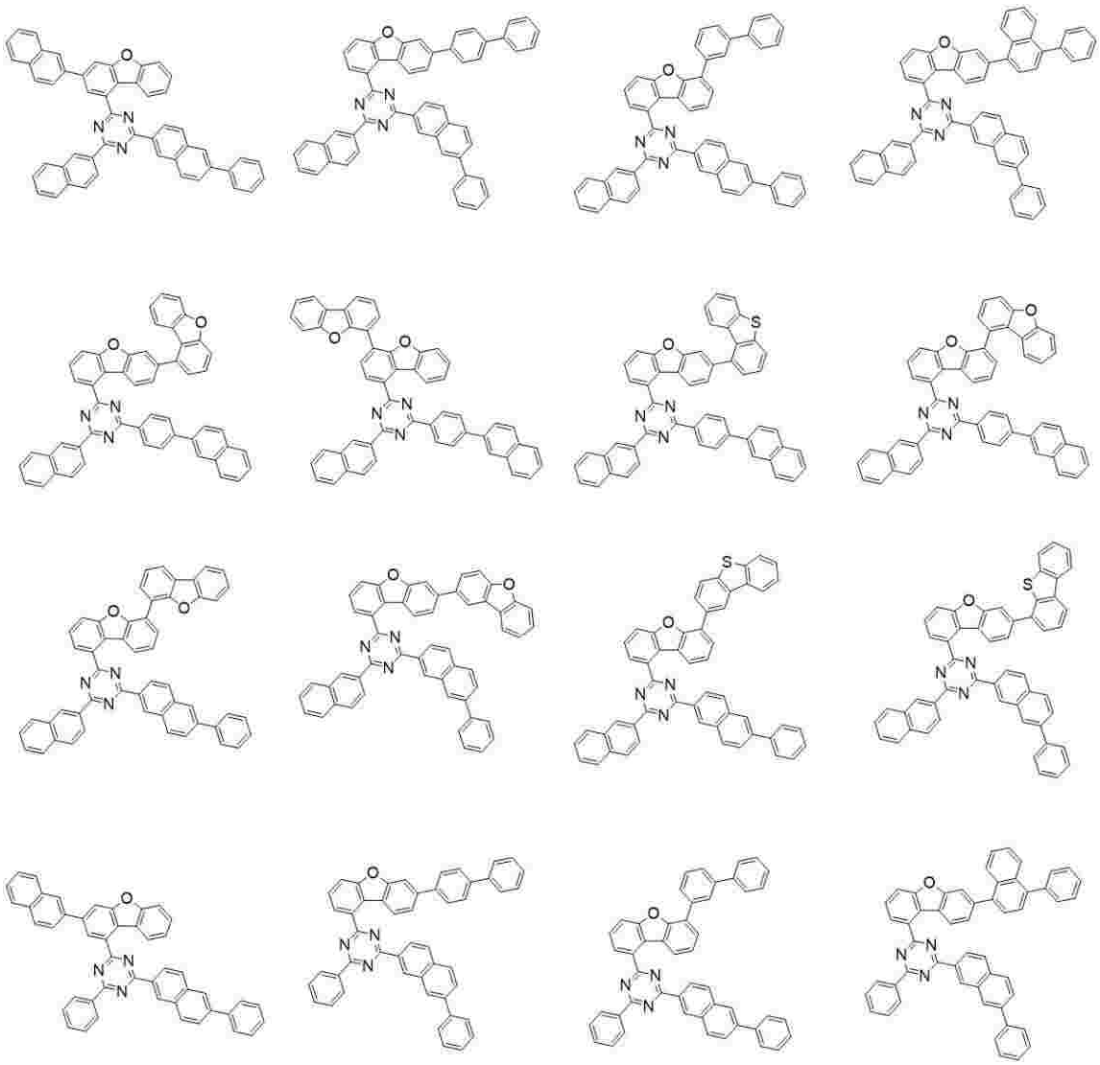
【化５０５】



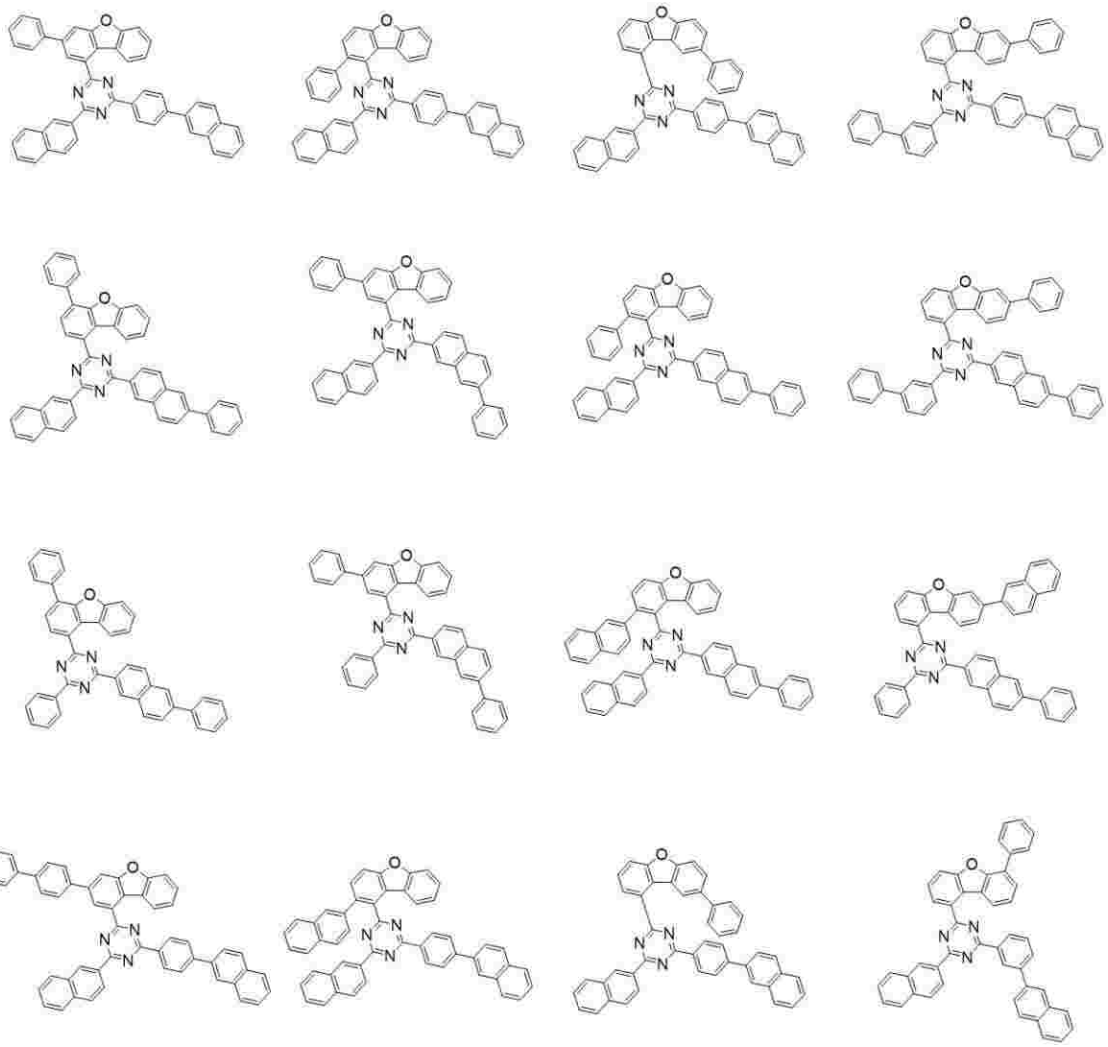
【化５０６】



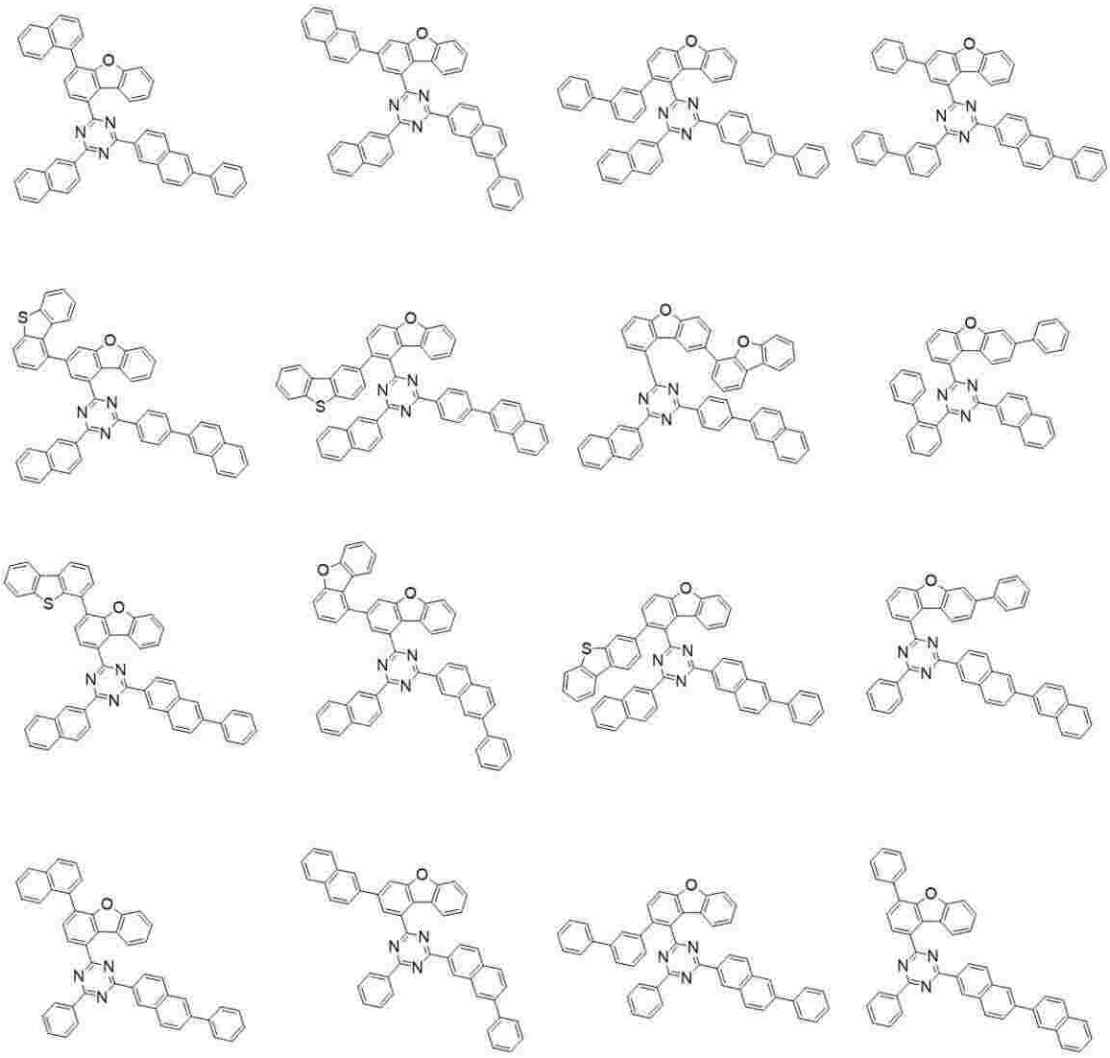
【化５０７】



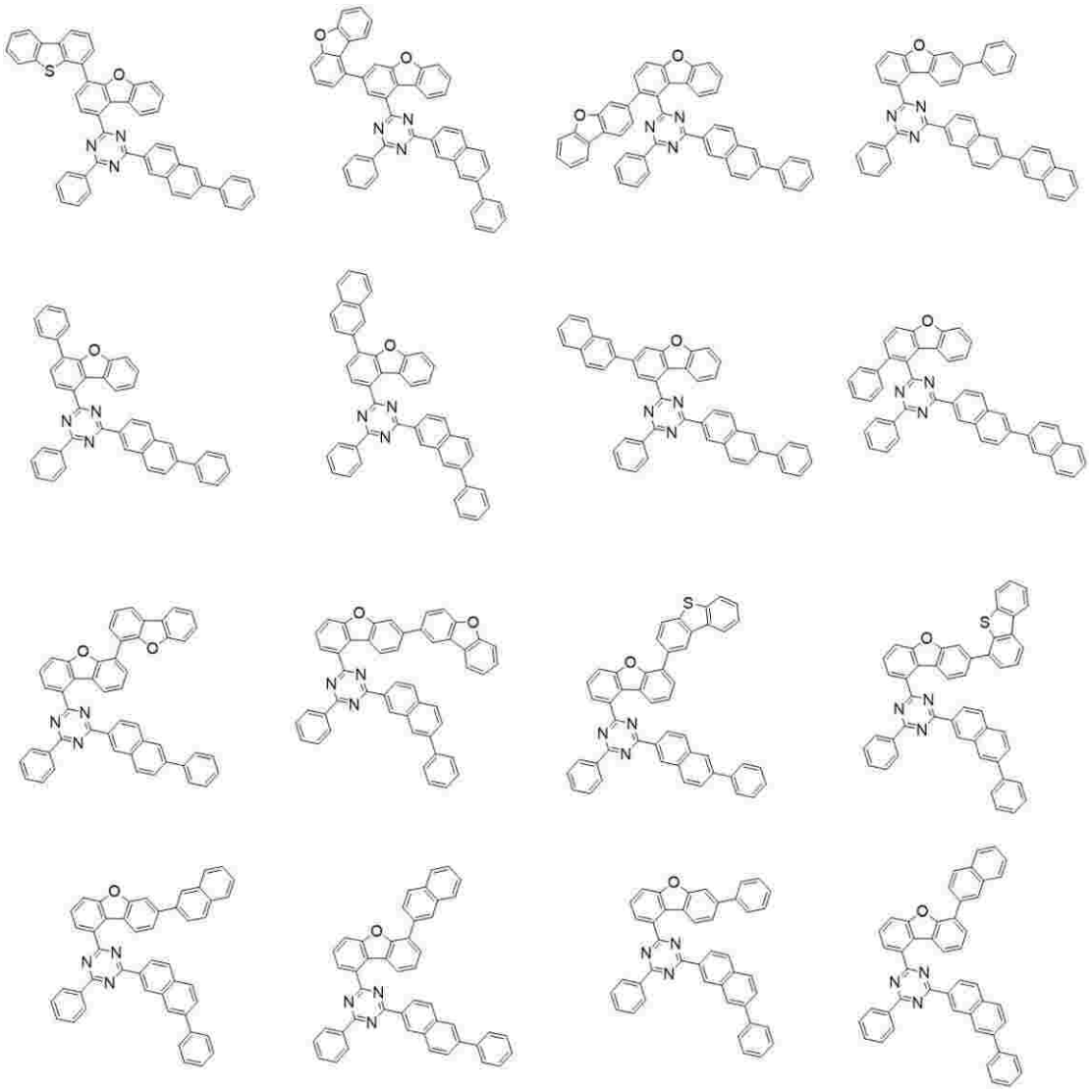
【化５０８】



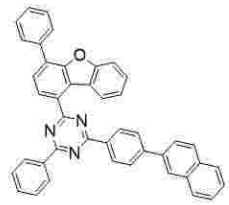
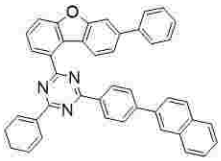
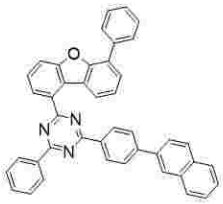
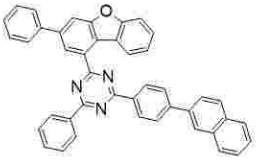
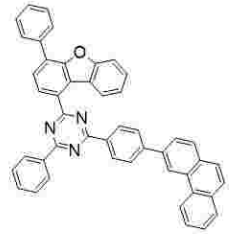
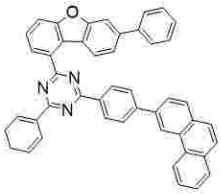
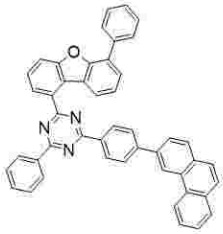
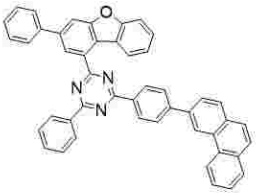
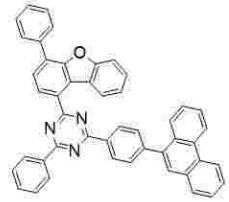
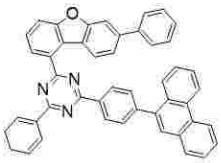
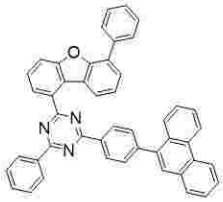
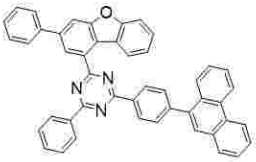
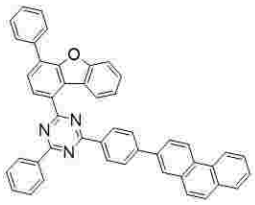
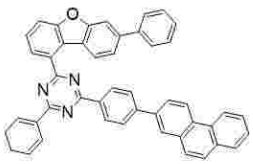
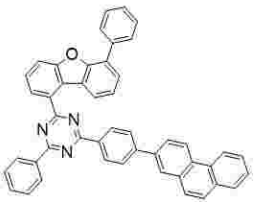
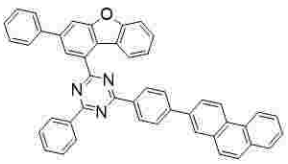
【化５０９】



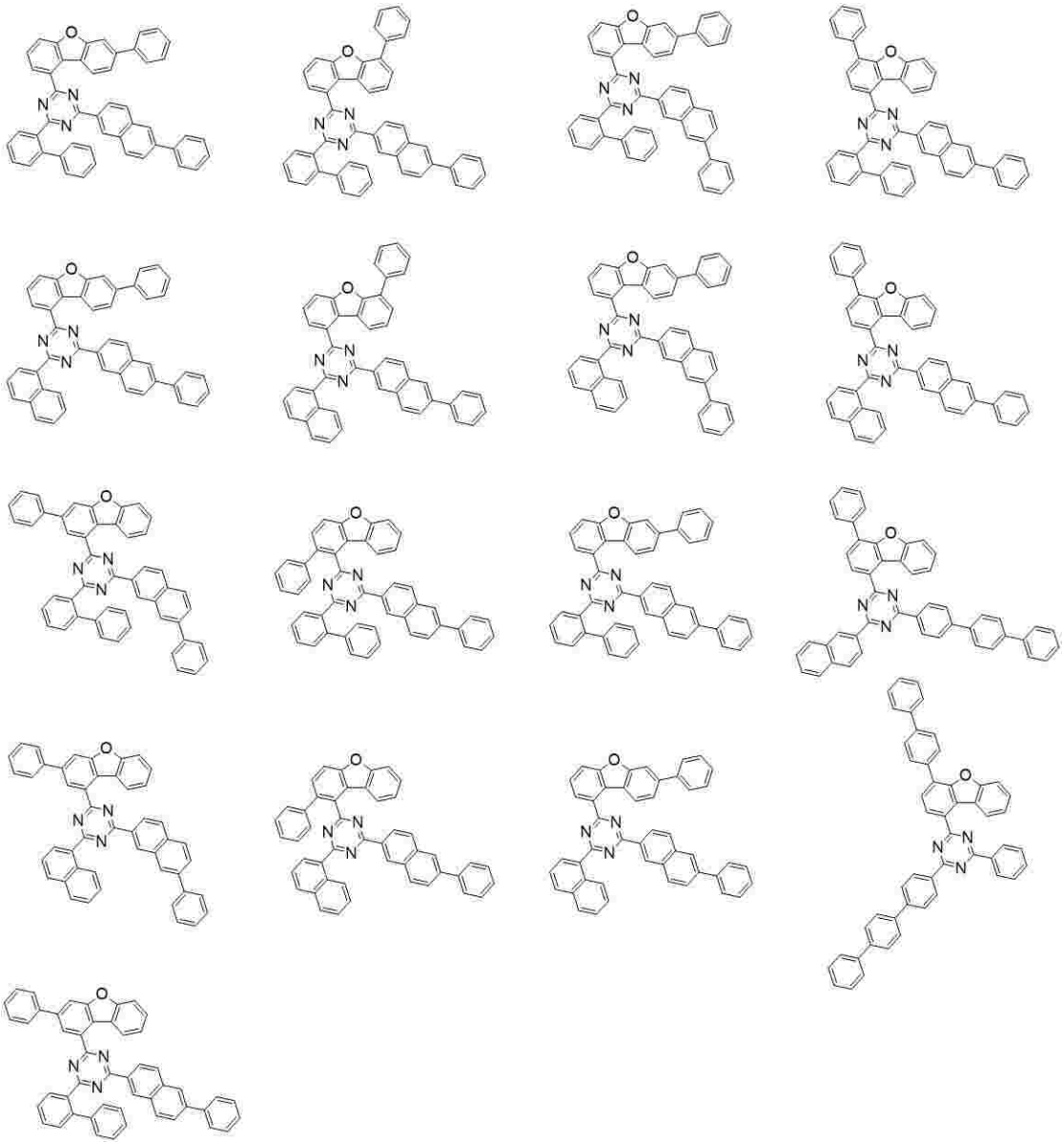
【化５１０】



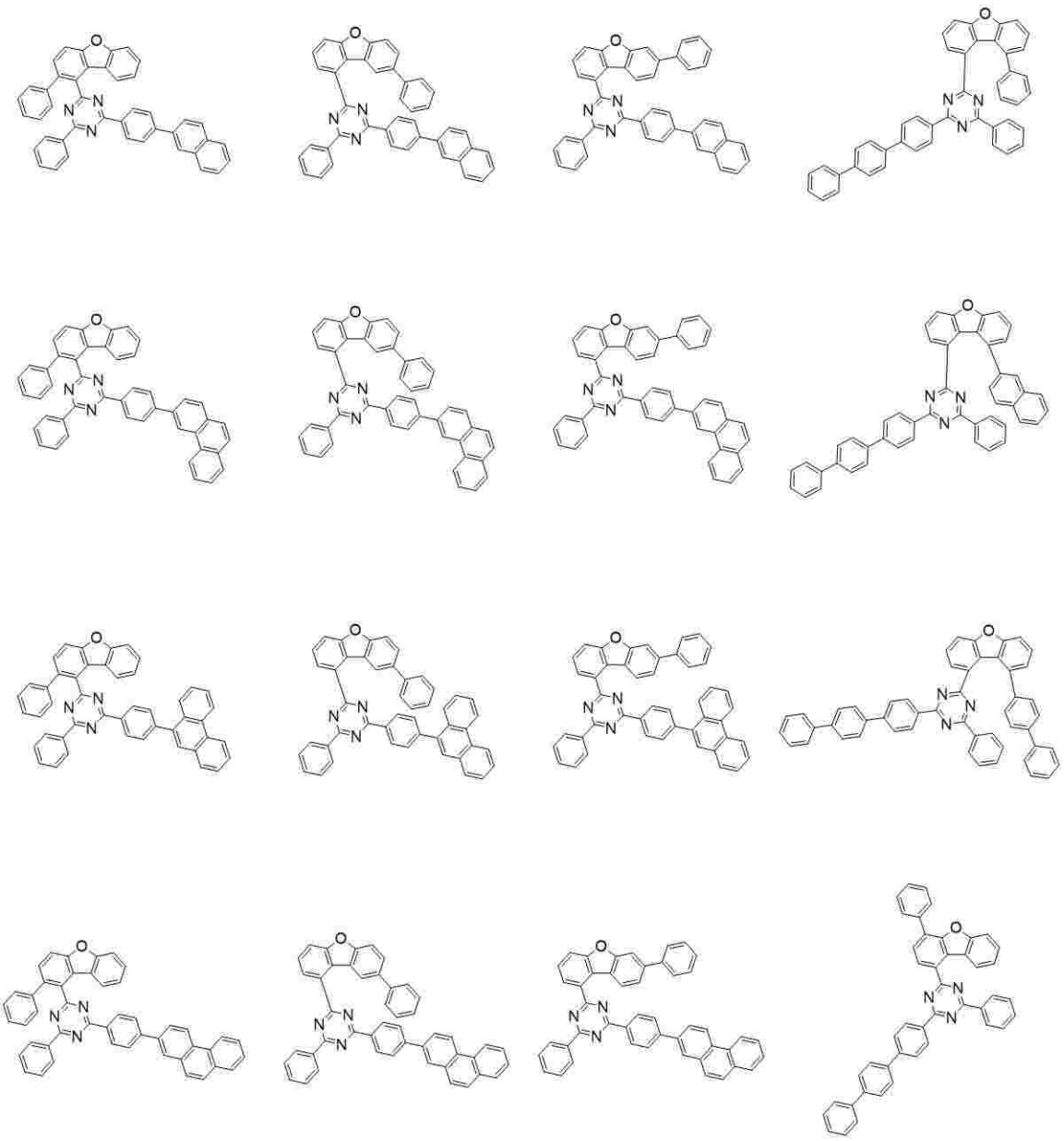
【化５１１】

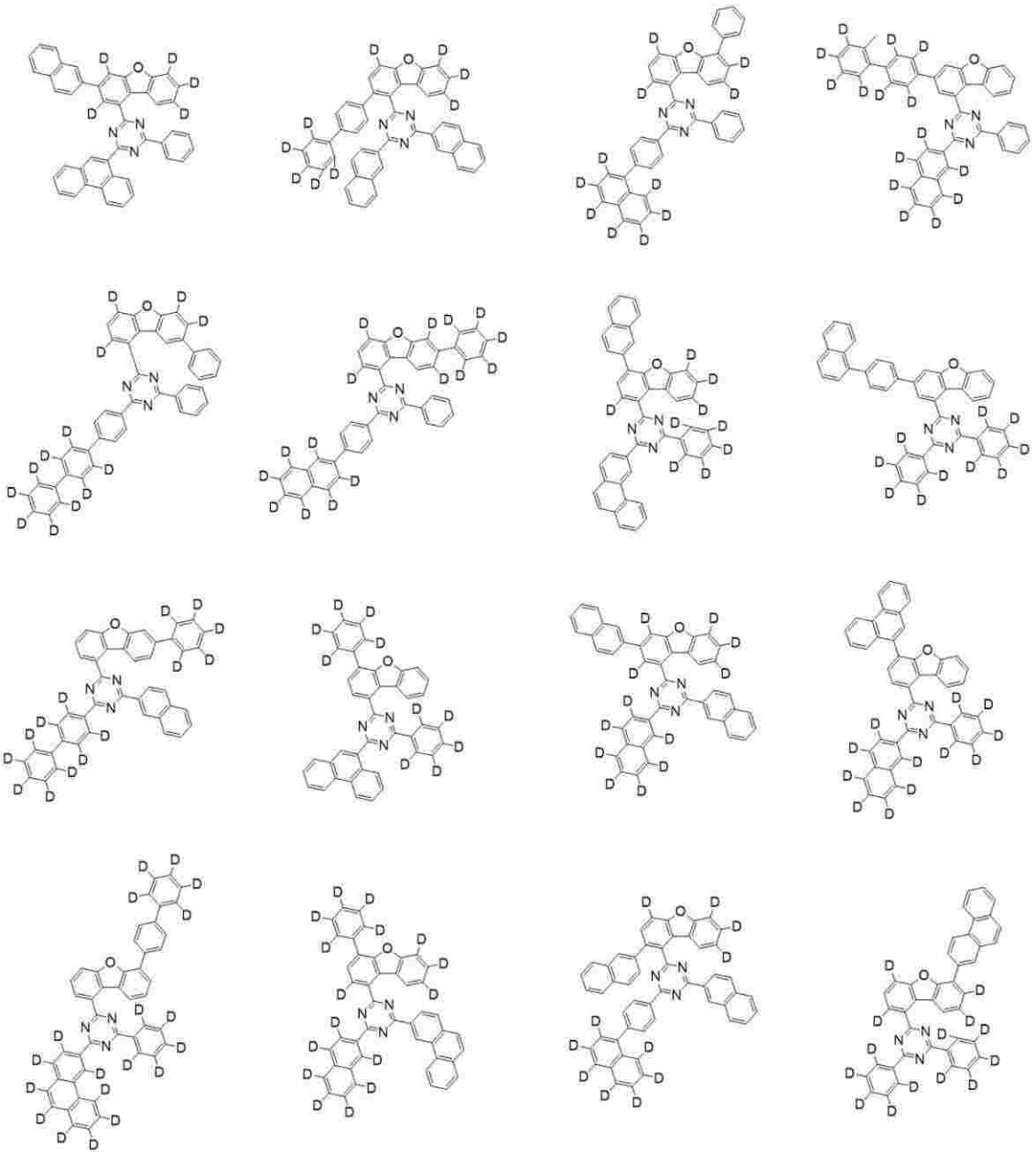
【化５１２】



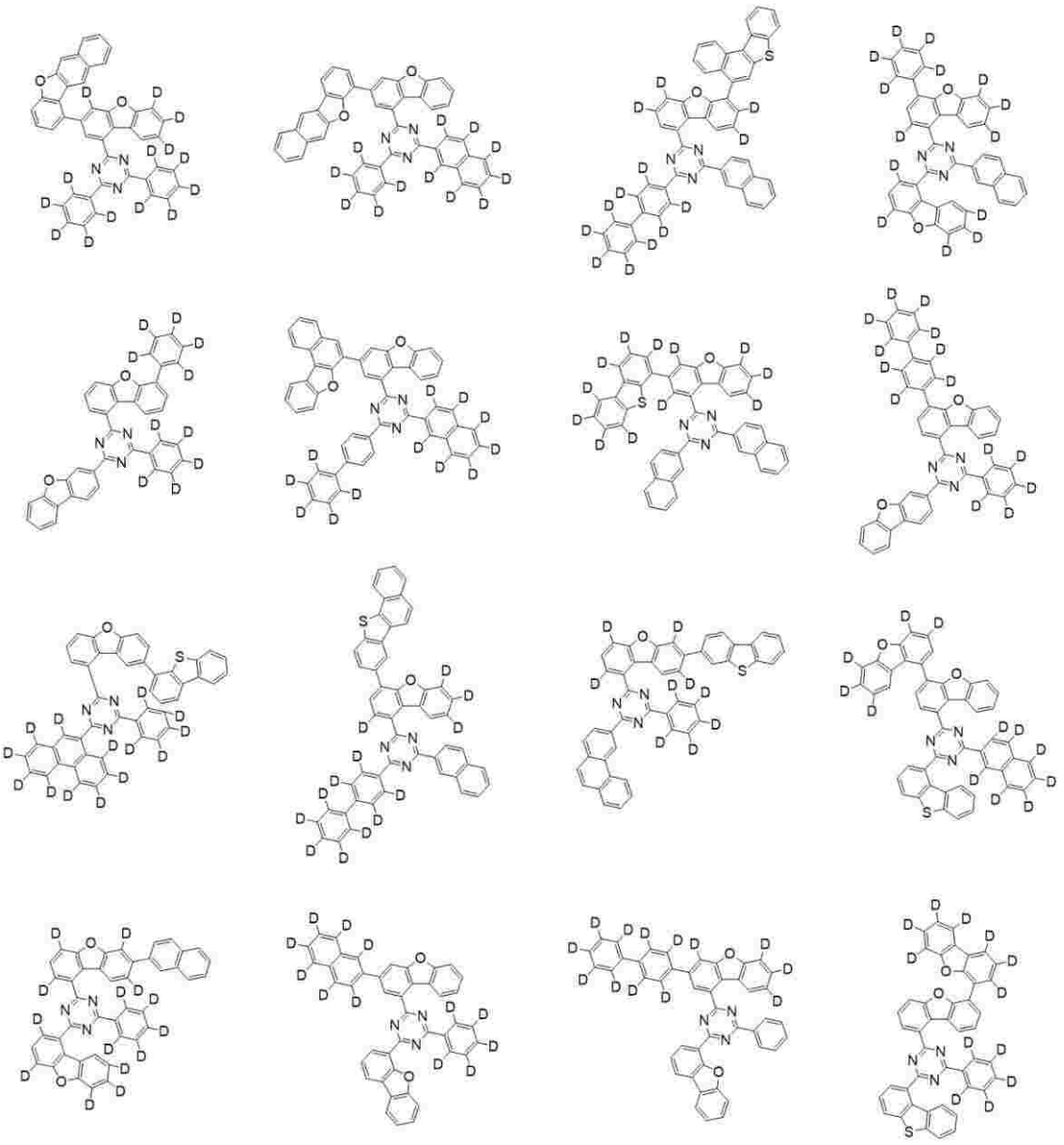
【化５１３】



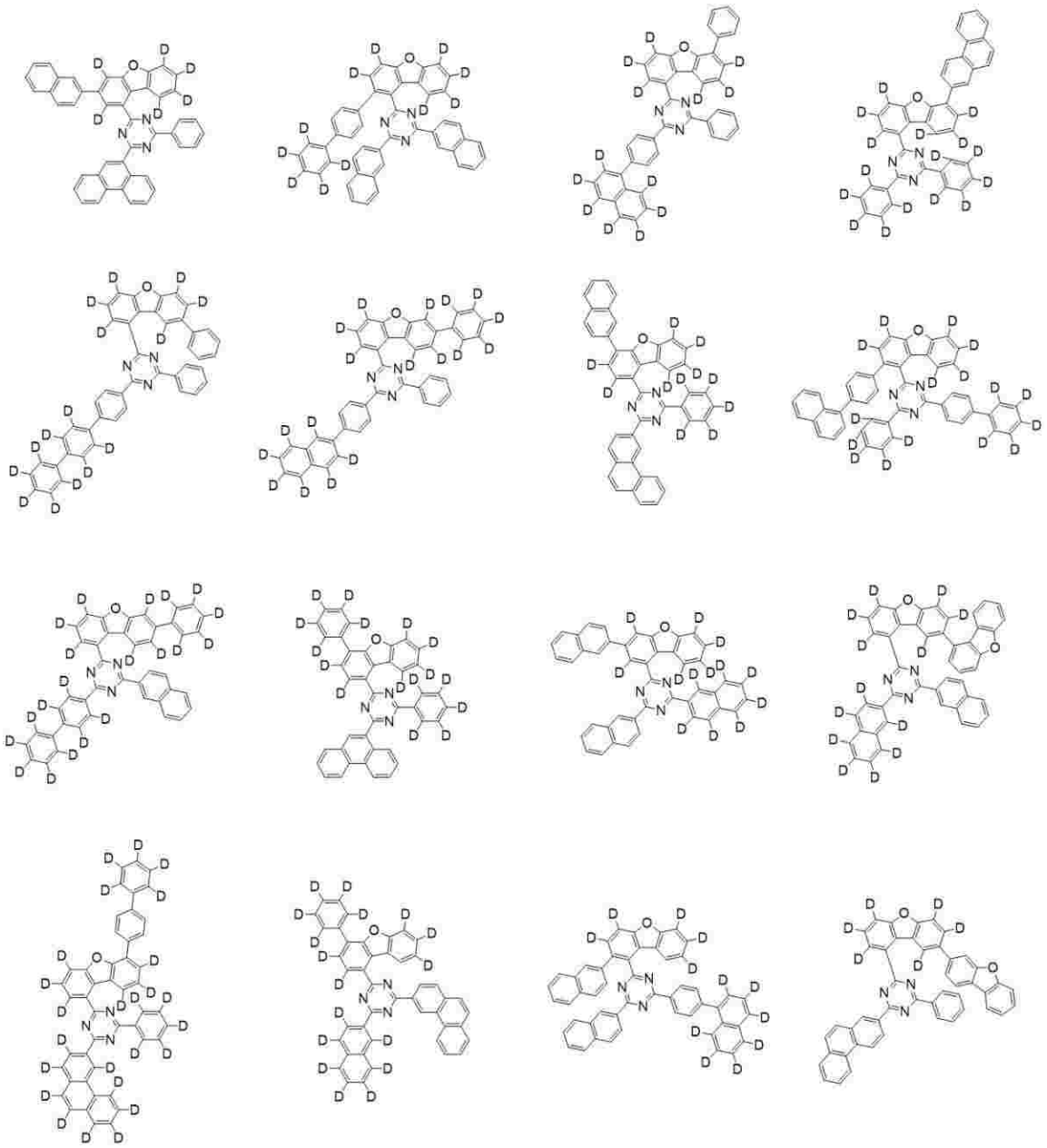
【化５１４】



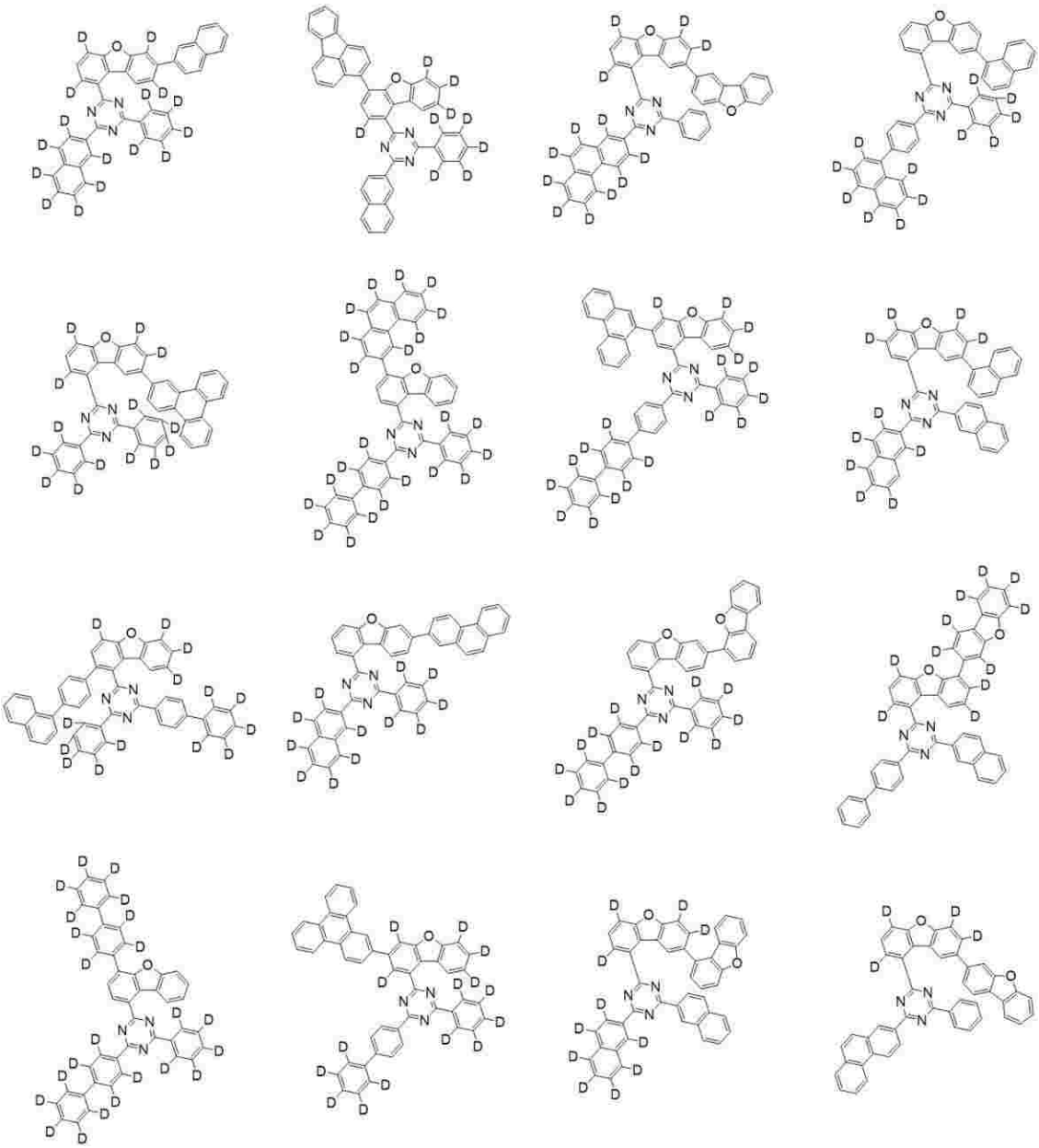
【化５１５】



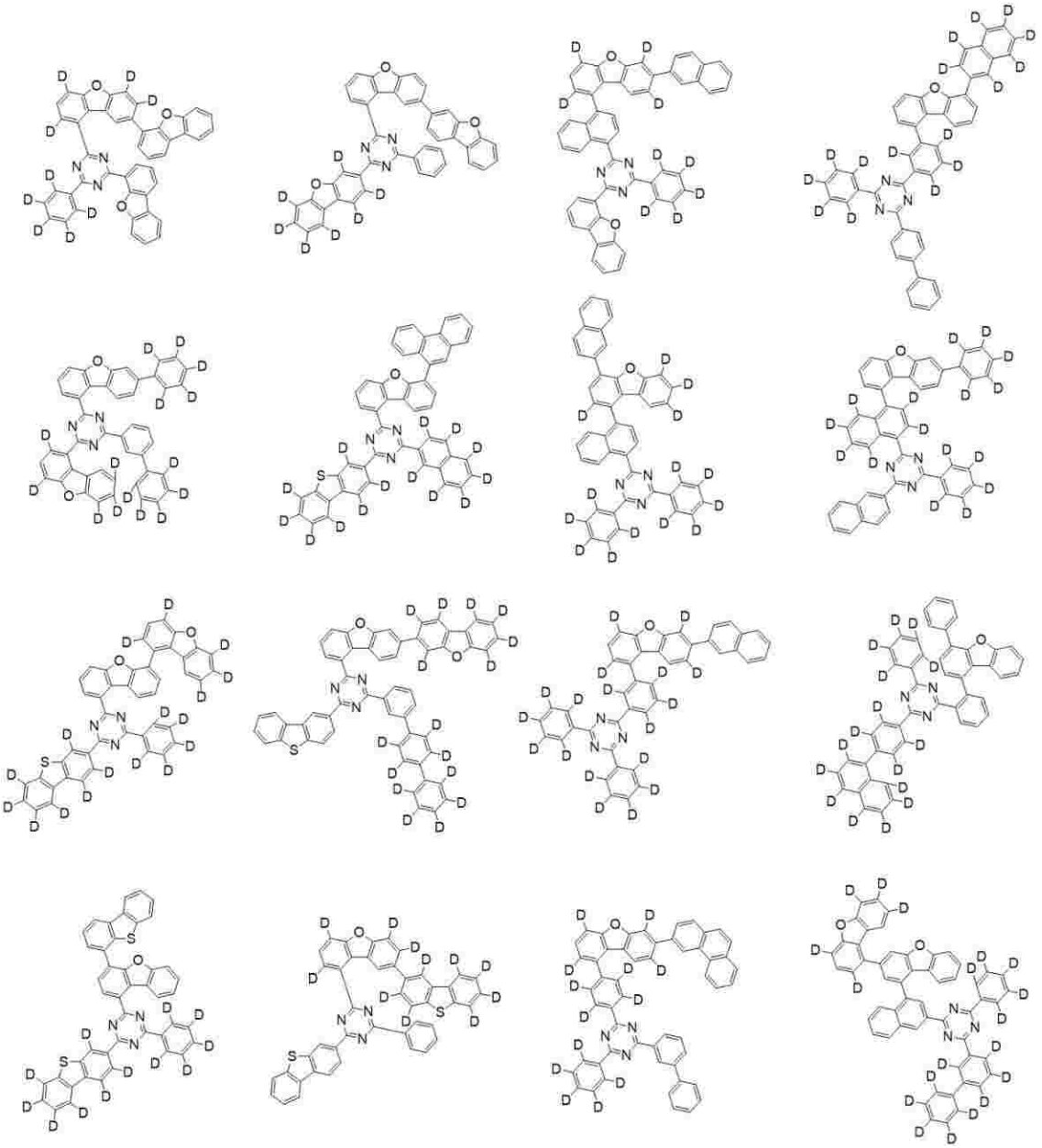
【化５１６】



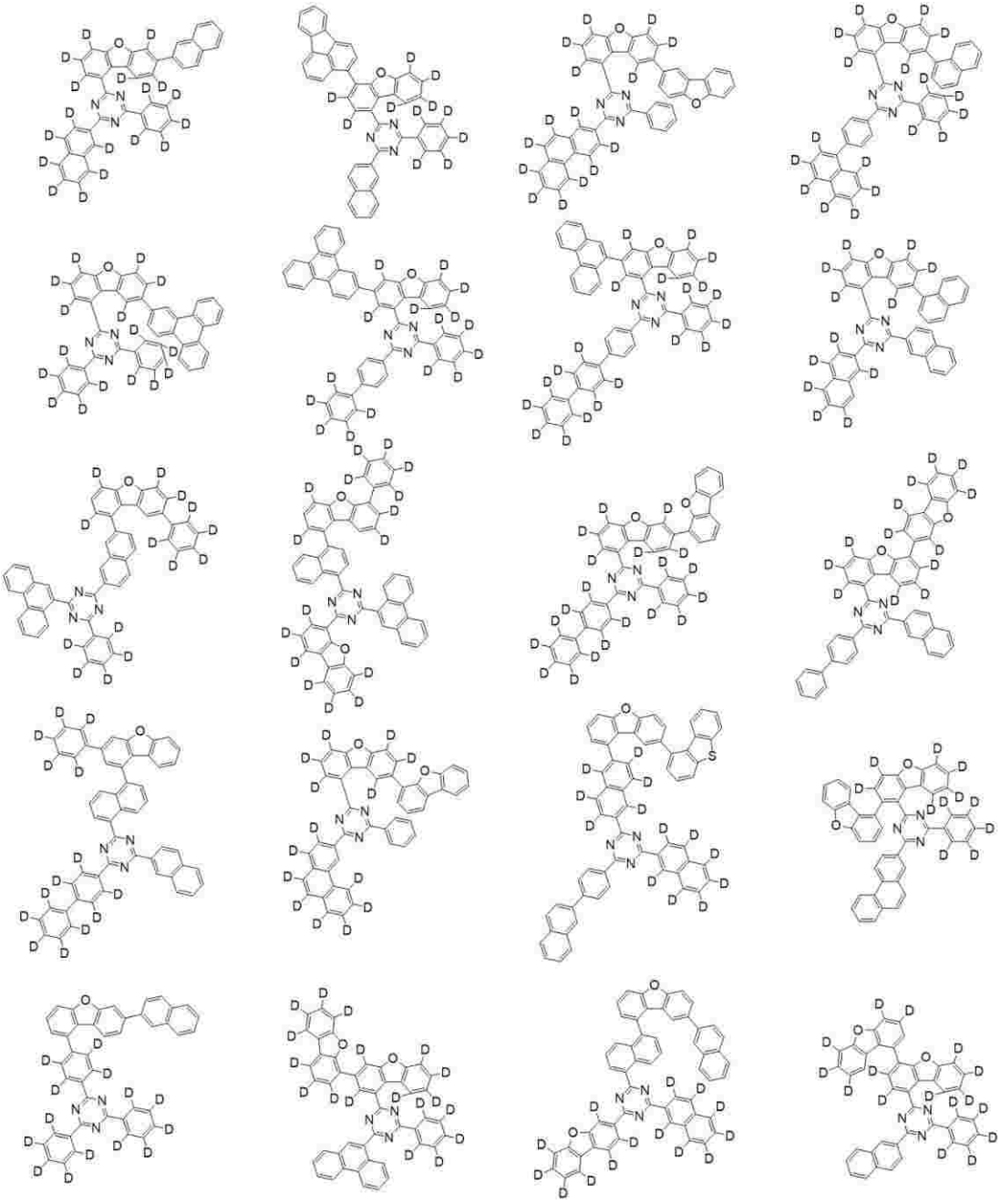
【化５１７】



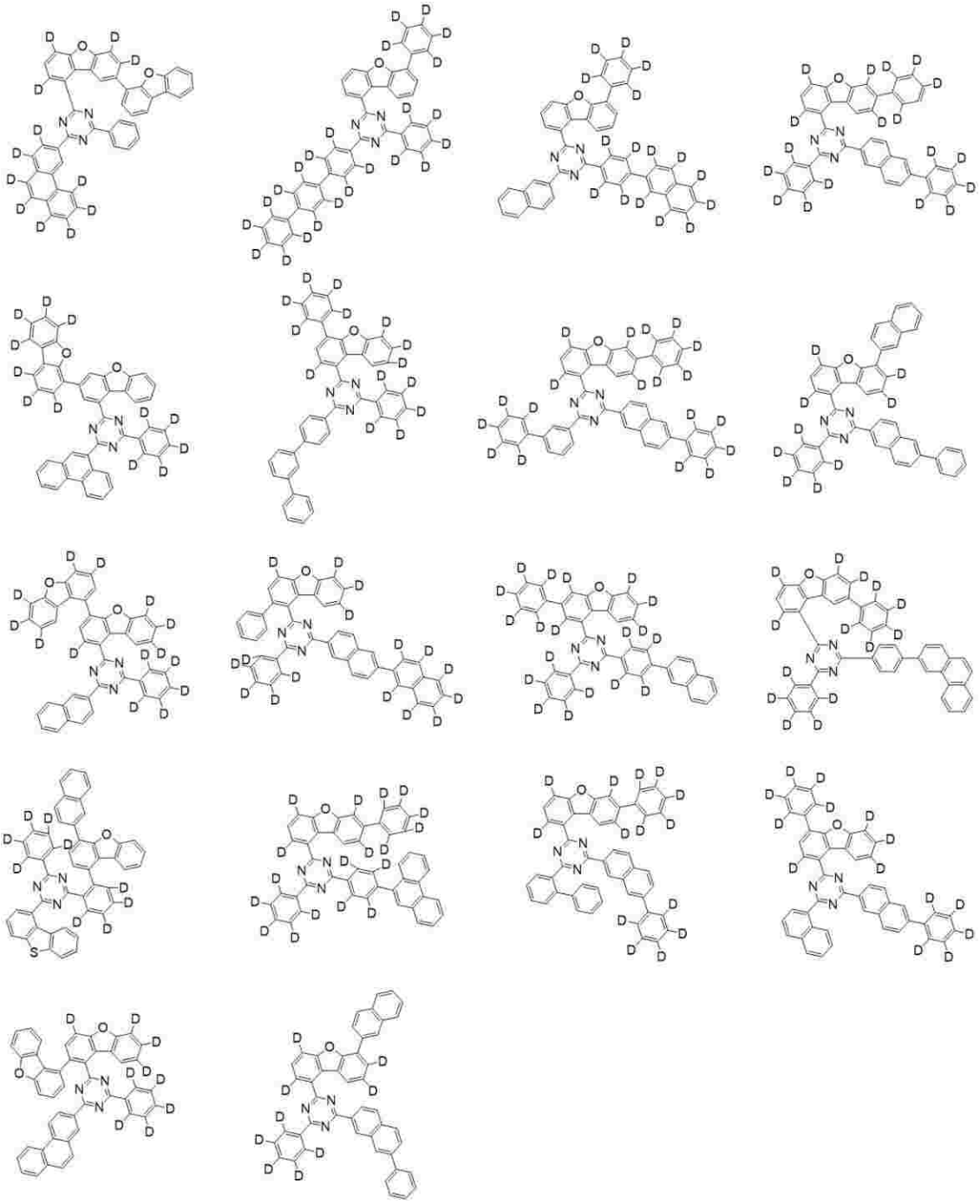
【化５１８】



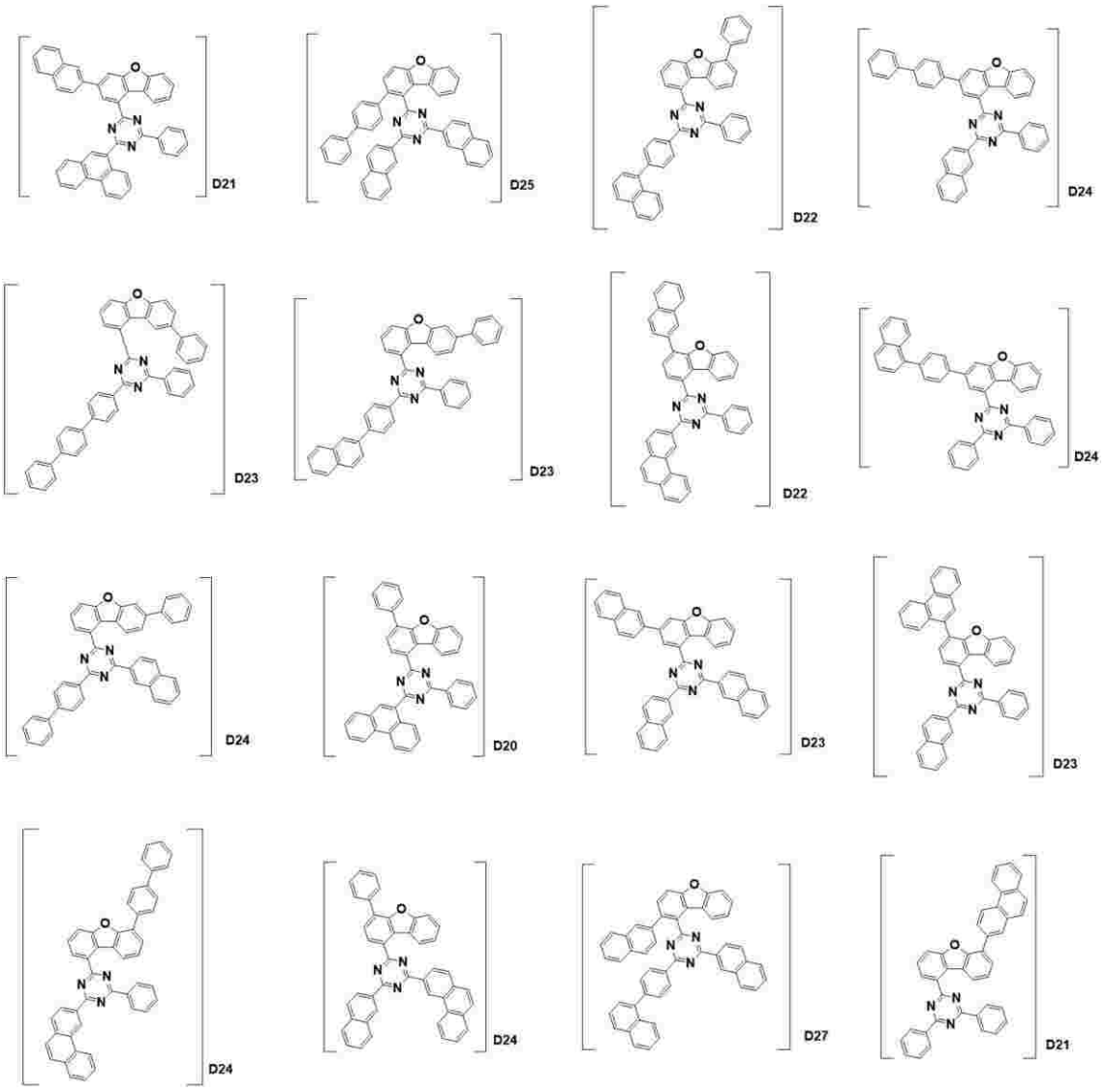
【化５１９】



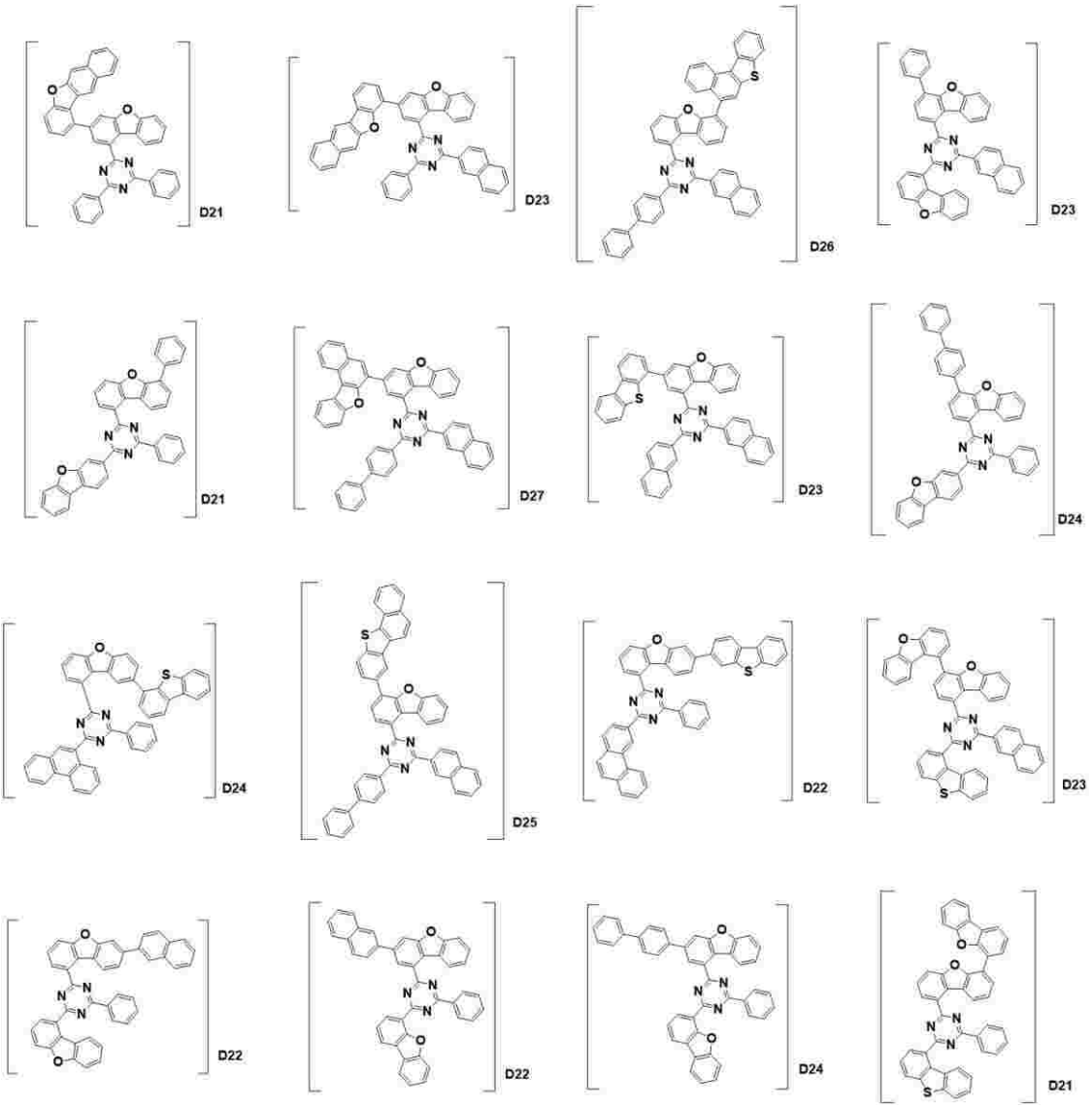
【化５２０】



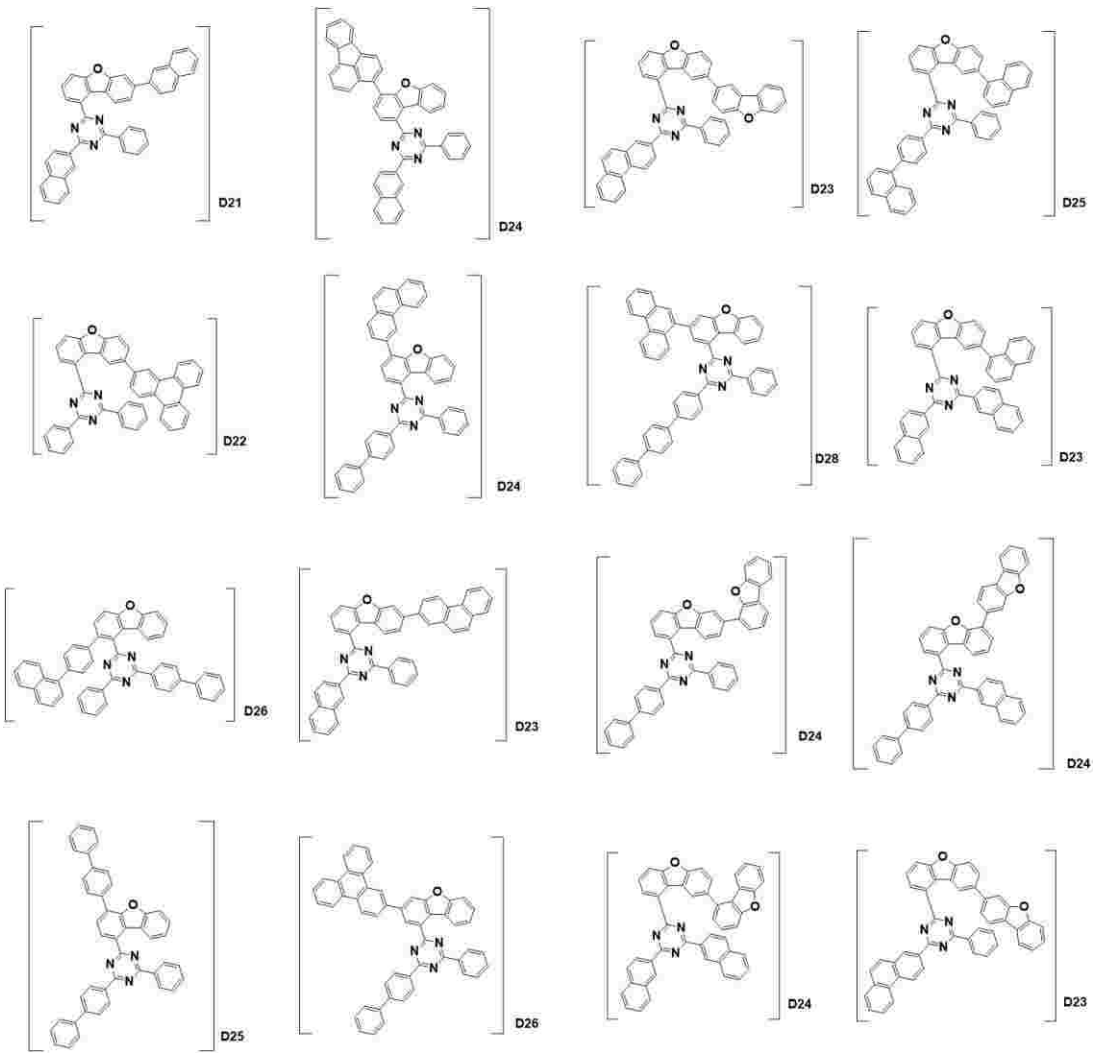
【化５２１】



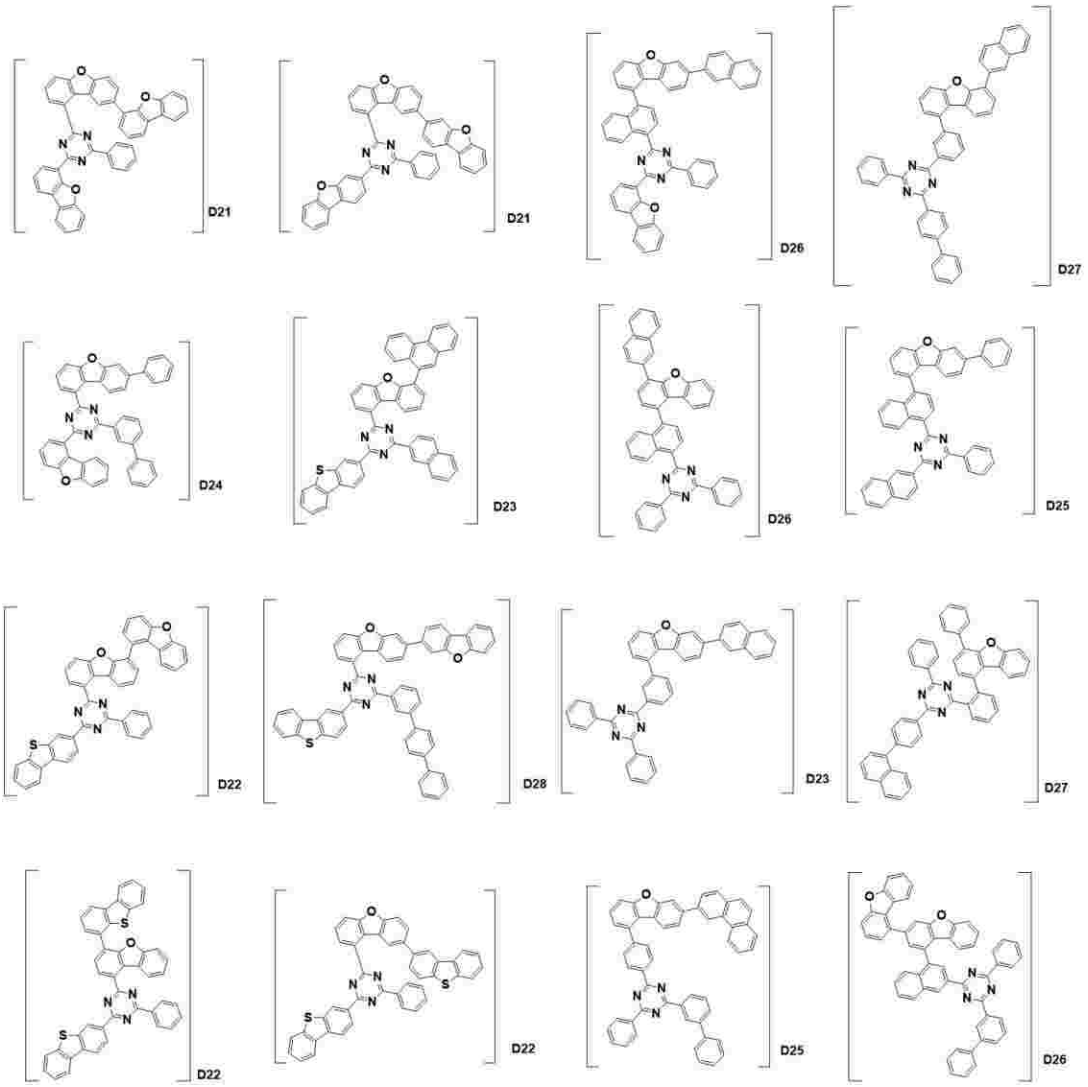
【化５２２】



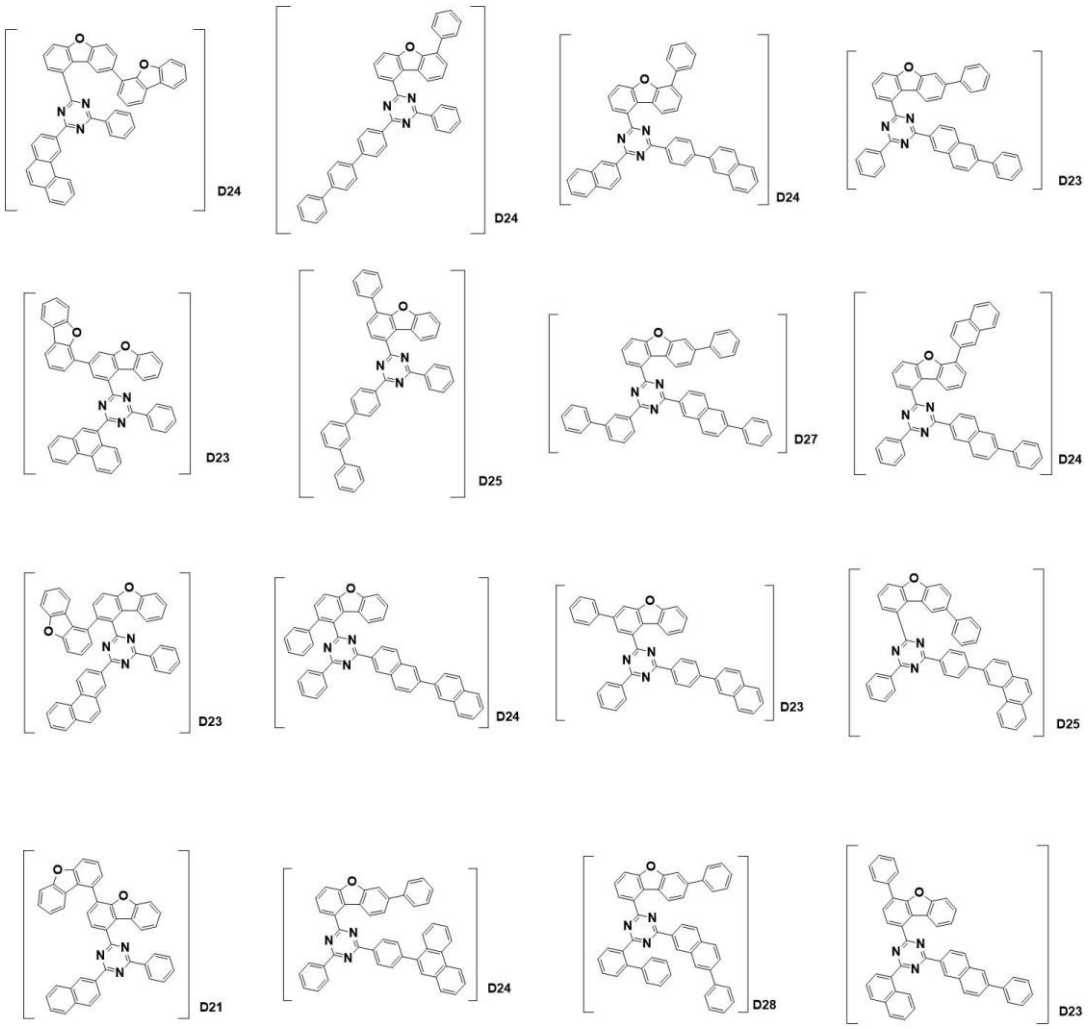
【化５２３】



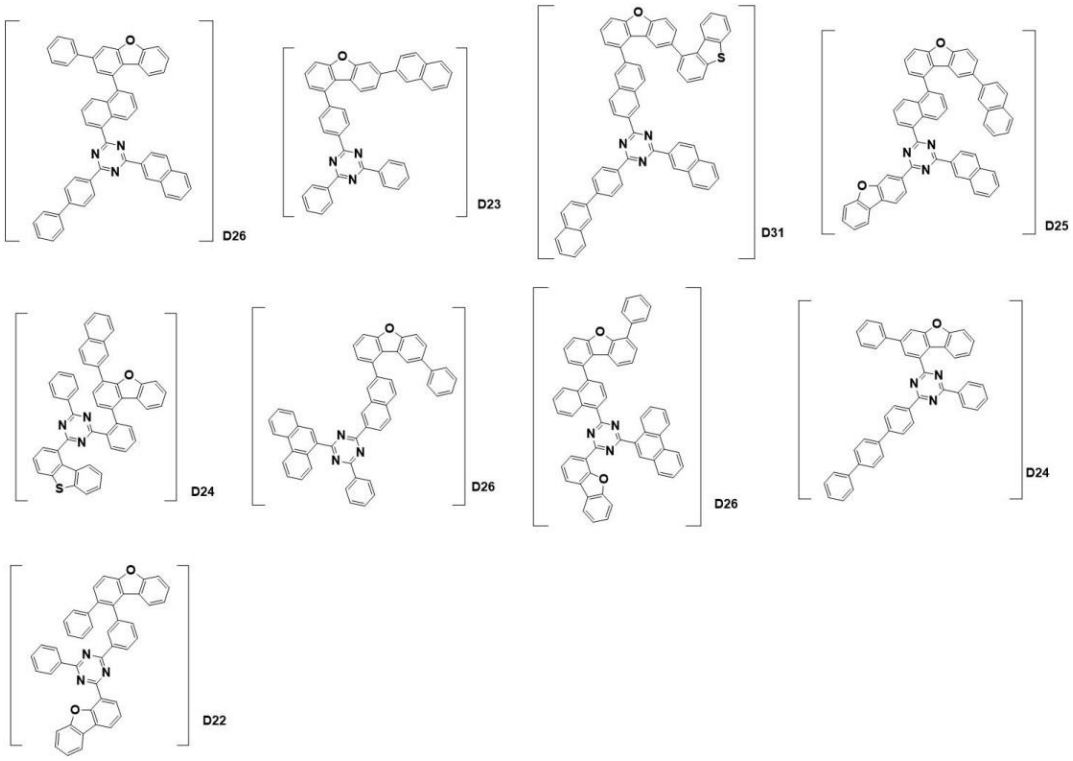
【化５２４】



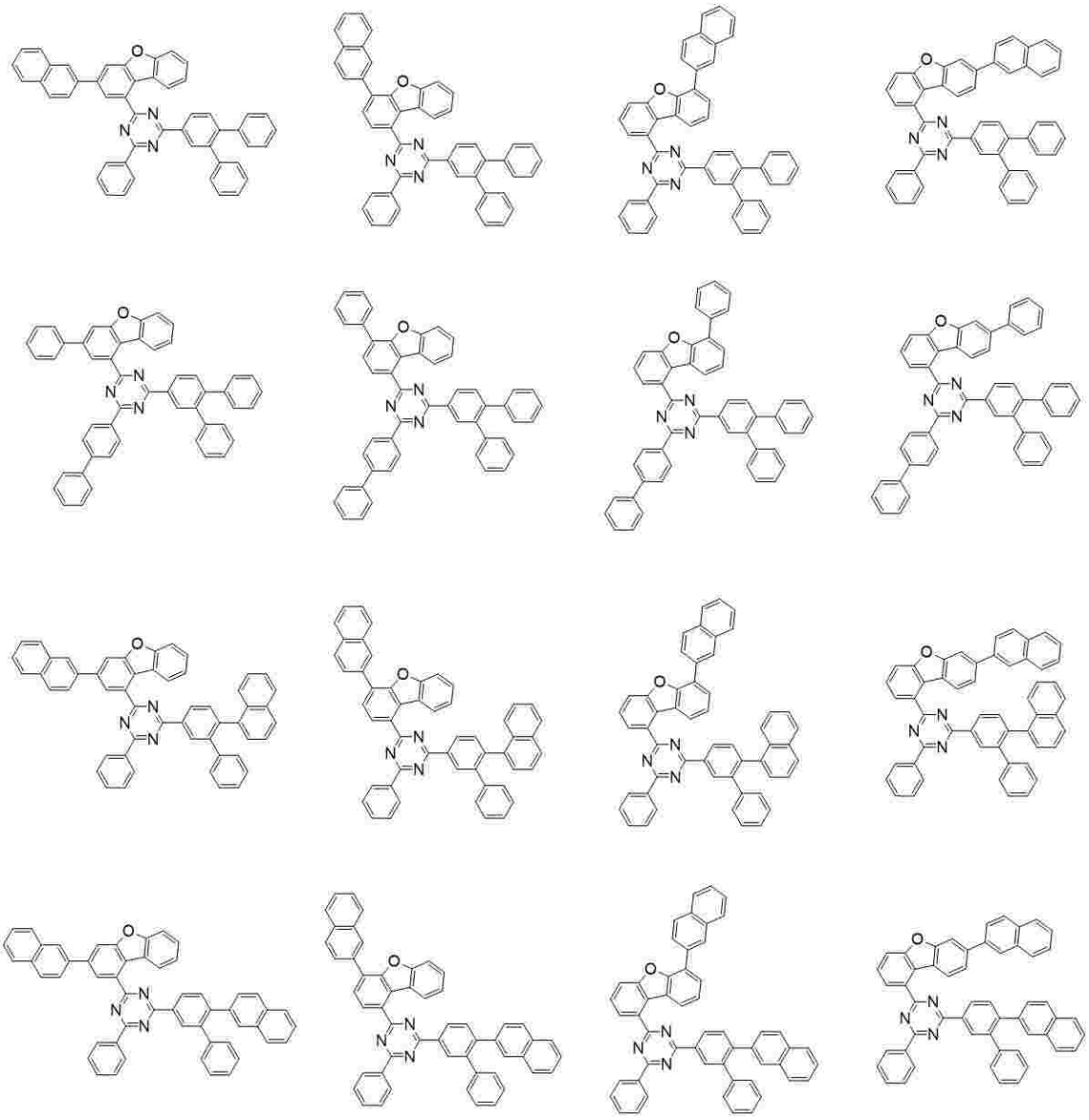
【化５２５】


D24
D24
D24
D23
D23
D25
D27
D24
D23
D24
D23
D25
D21
D24
D28
D23

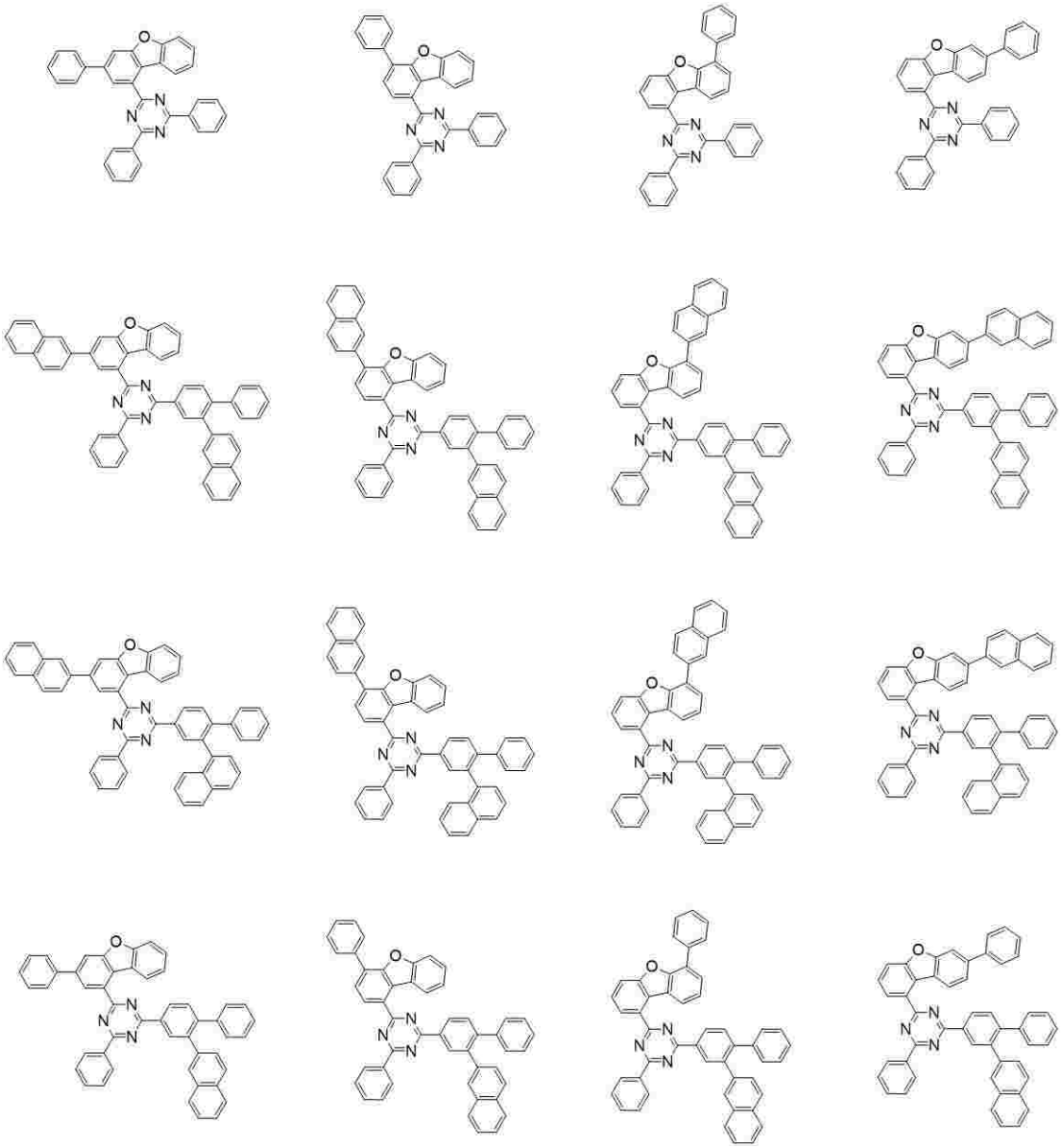
【化５２６】


D26
D23
D31
D25
D24
D26
D26
D24
D22

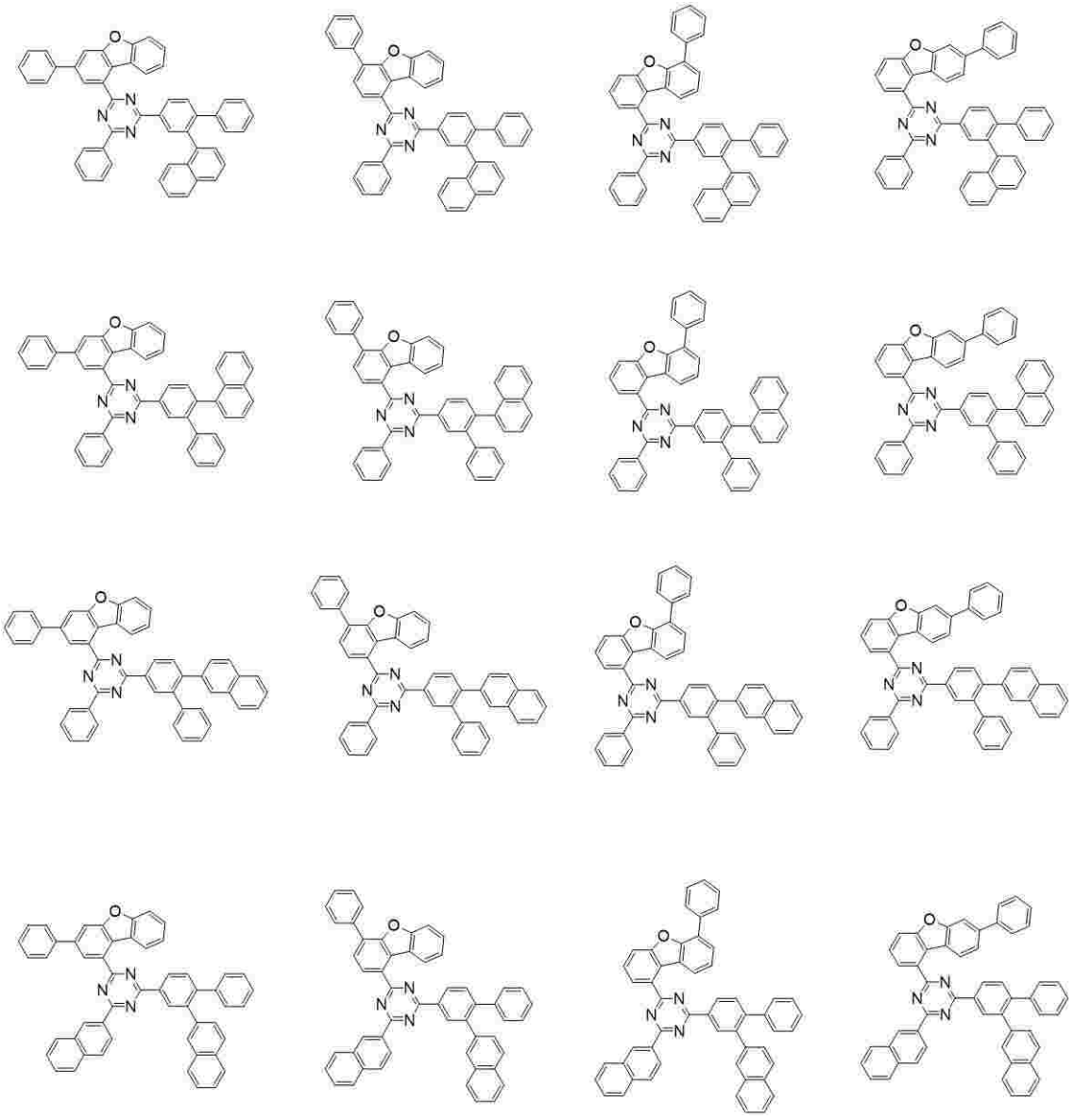
【化５２７】



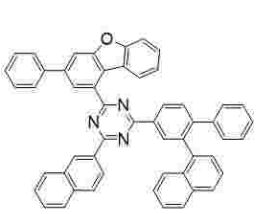
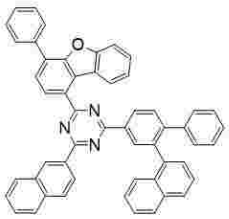
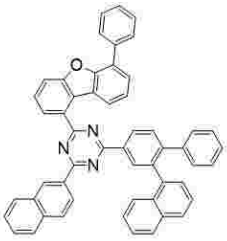
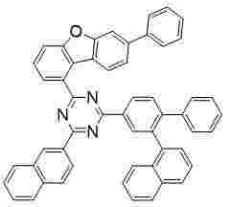
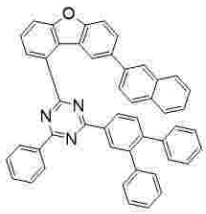
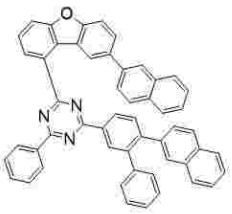
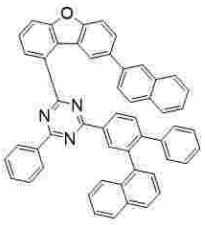
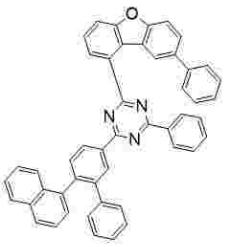
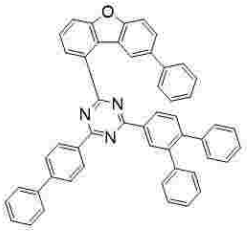
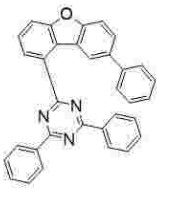
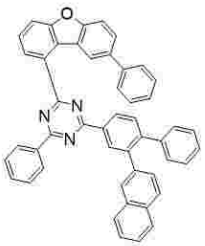
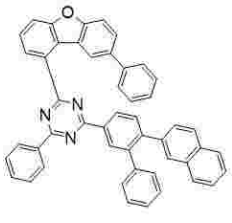
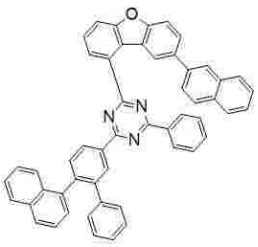
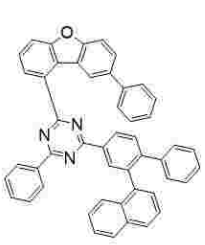
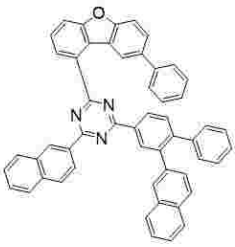
【化５２８】



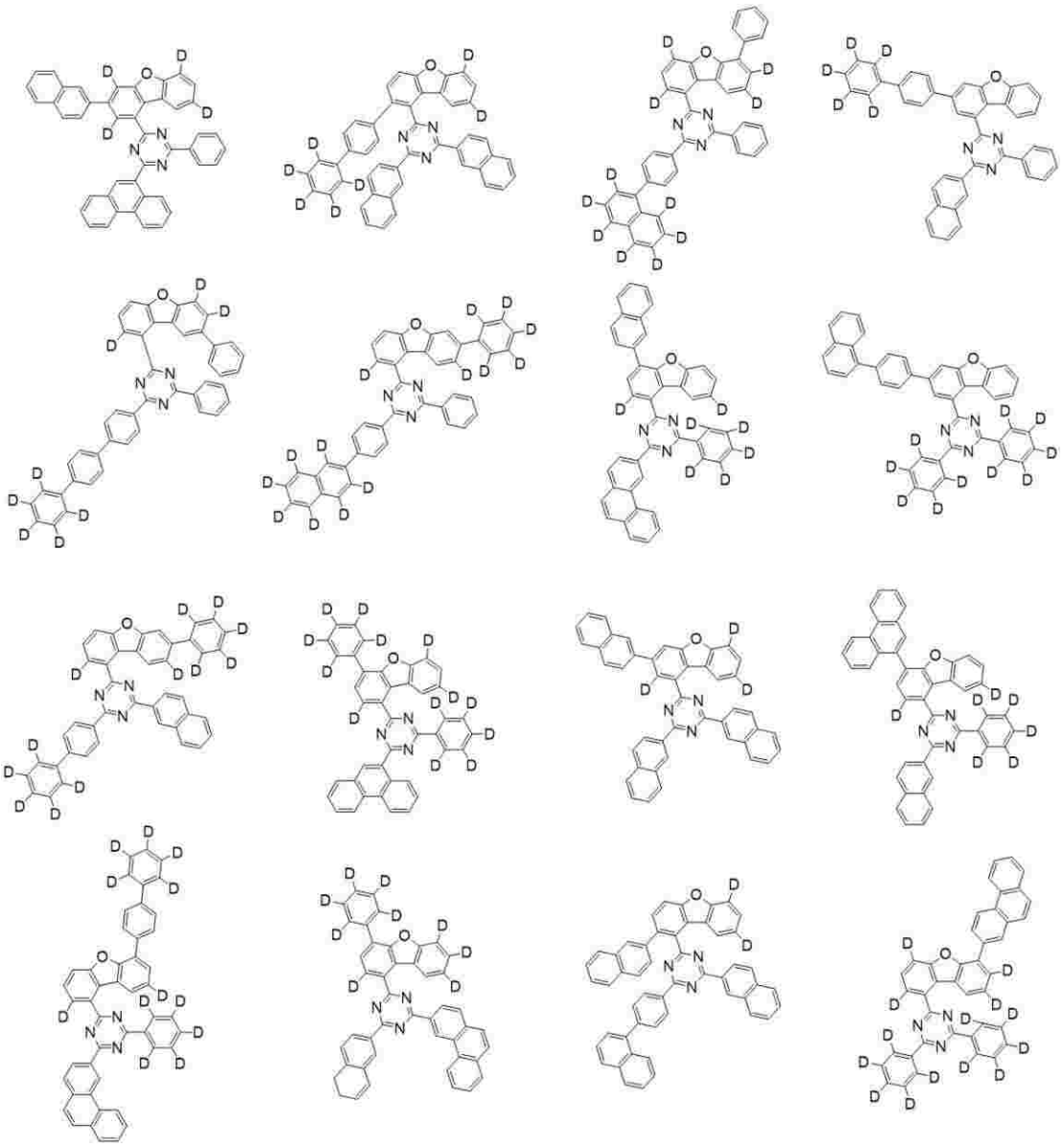
【化５２９】



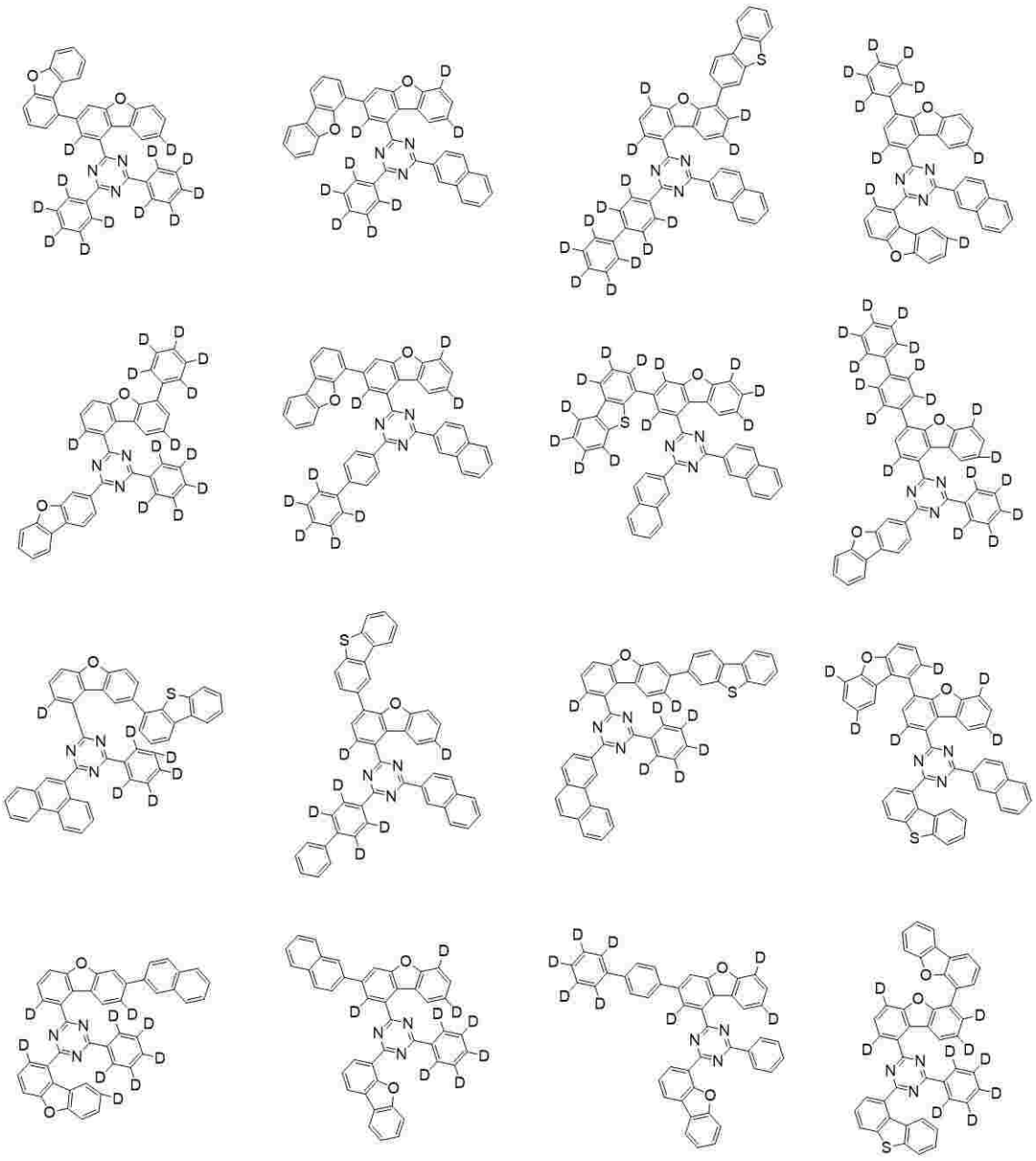
【化５３０】

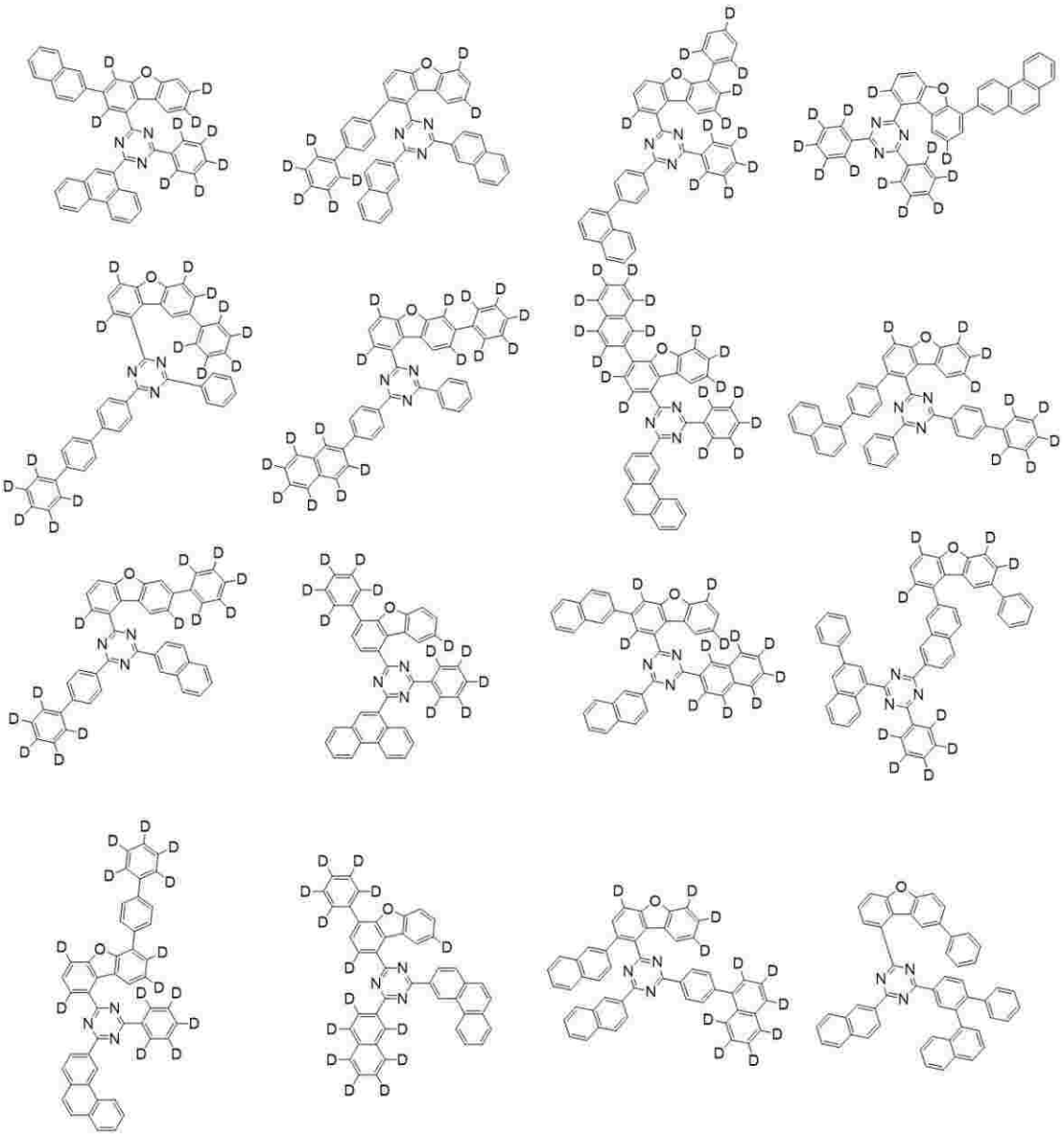
【化５３１】



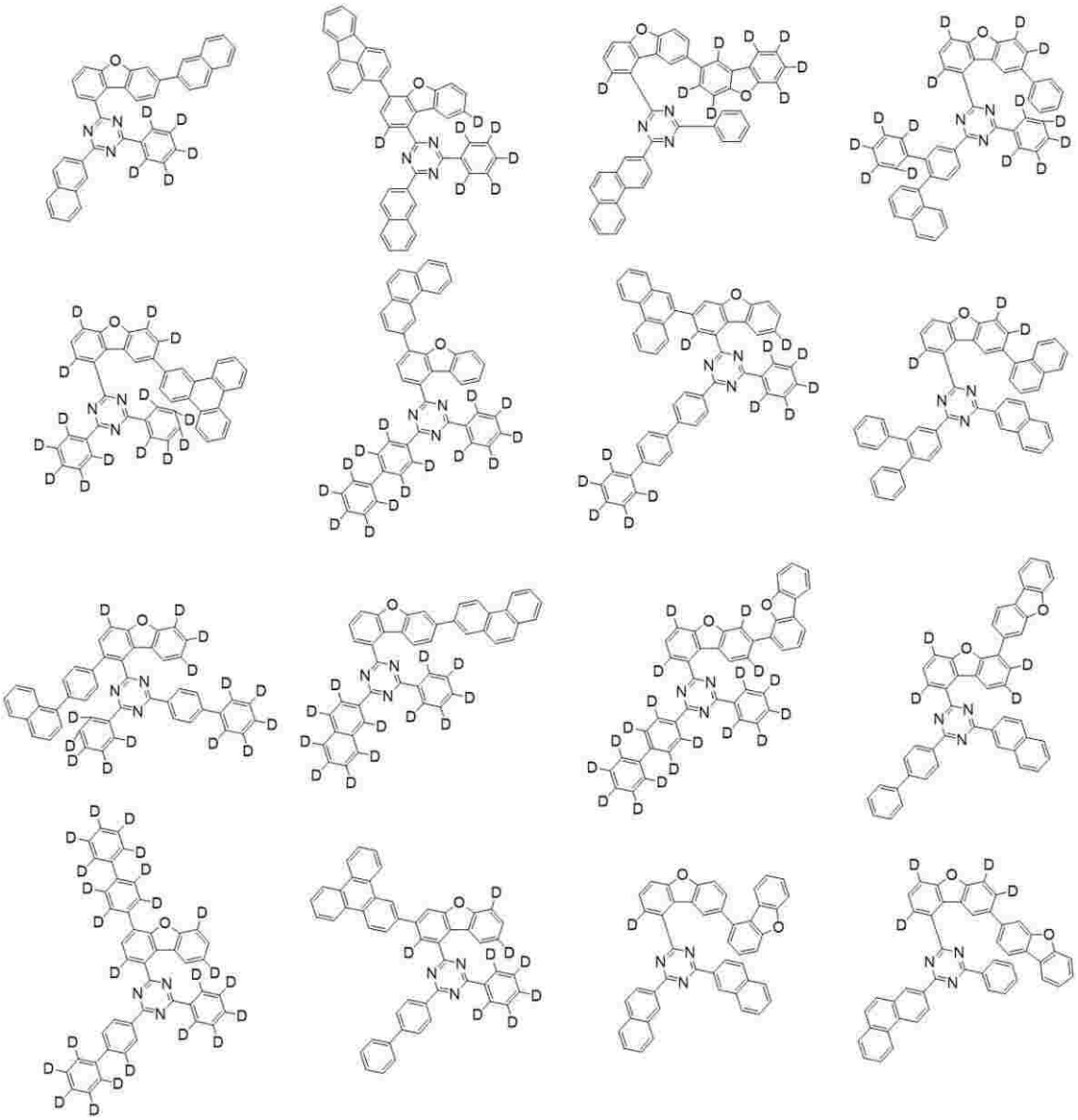
【化５３２】



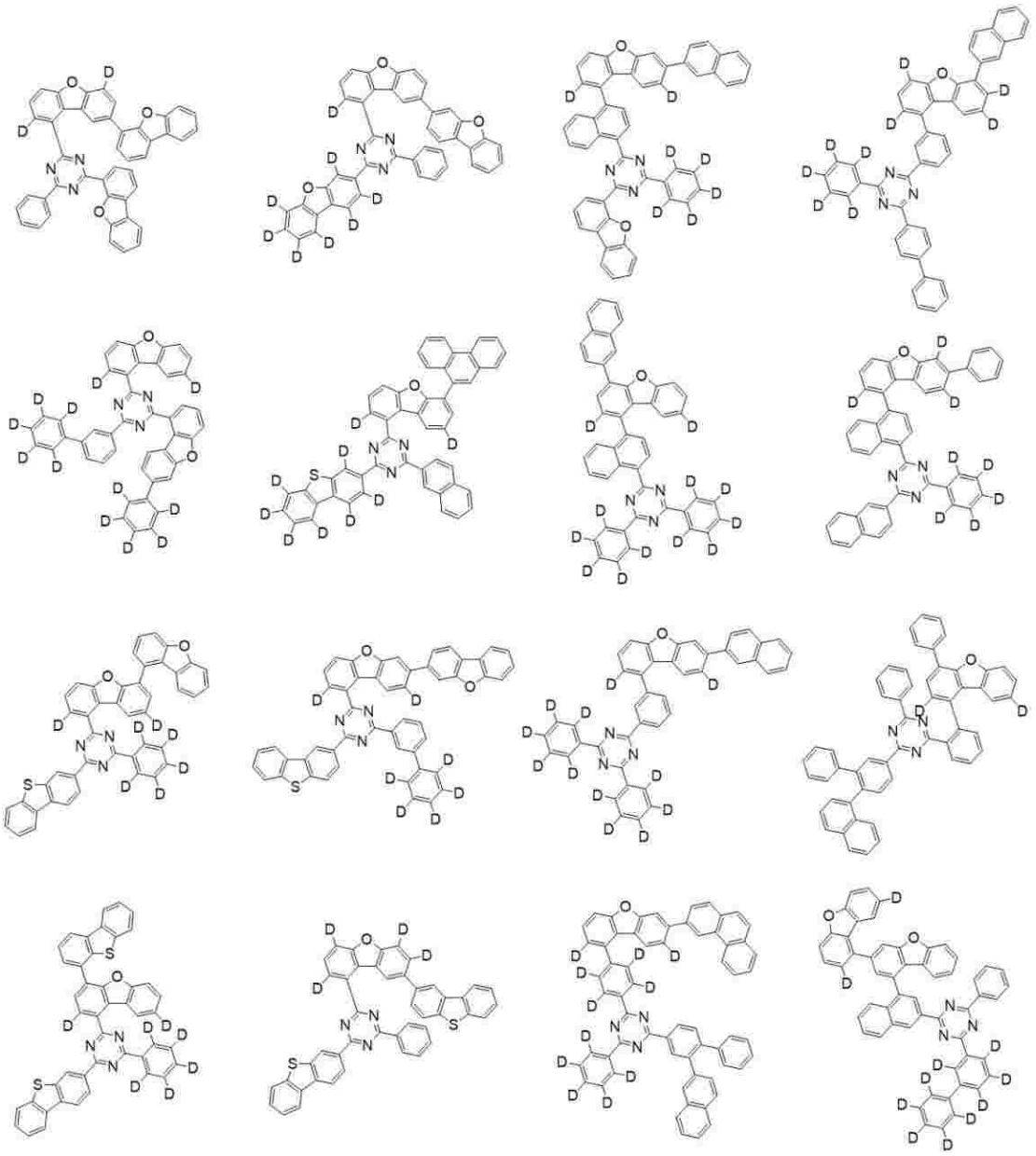
【化５３３】



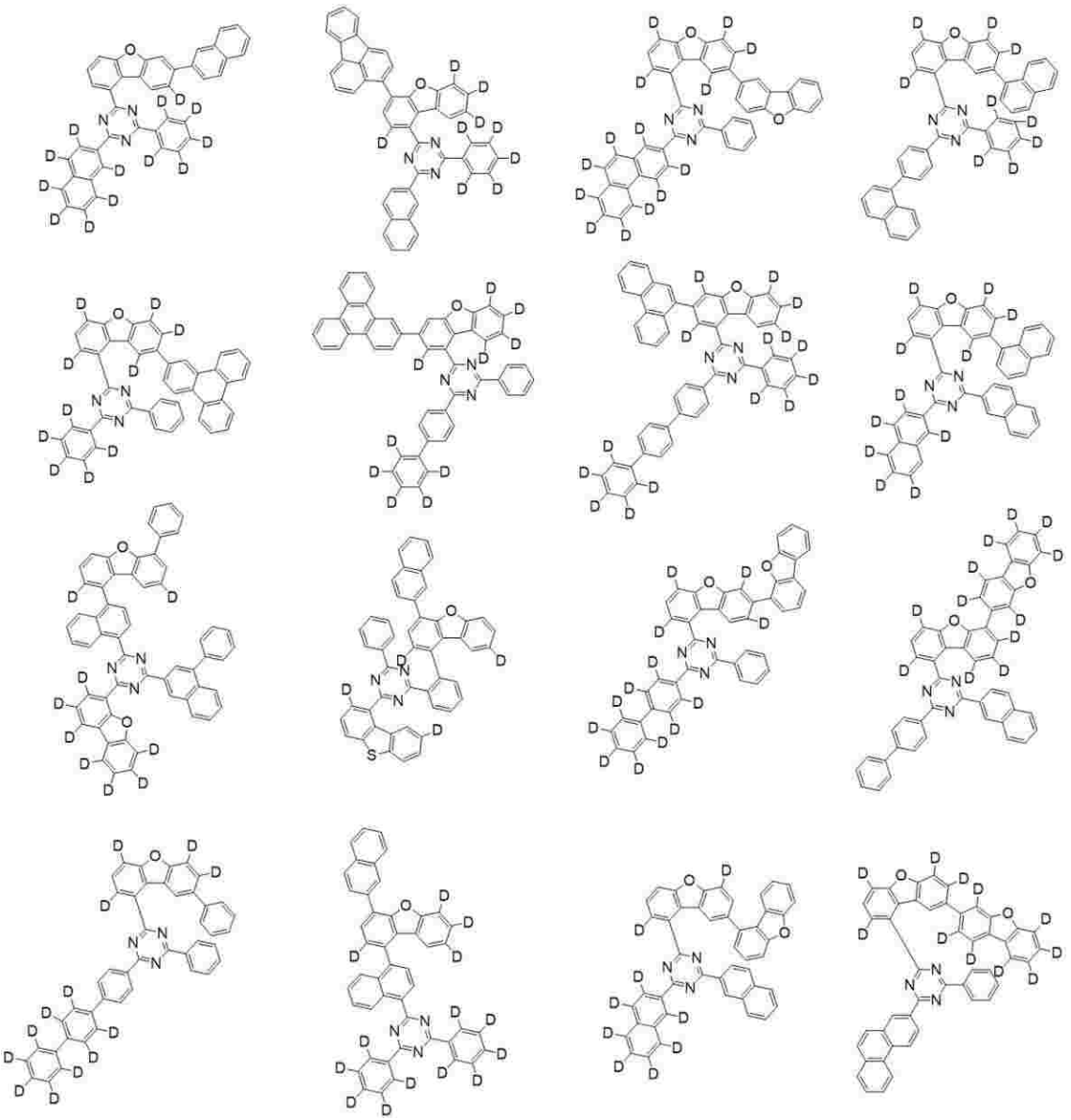
【化５３４】



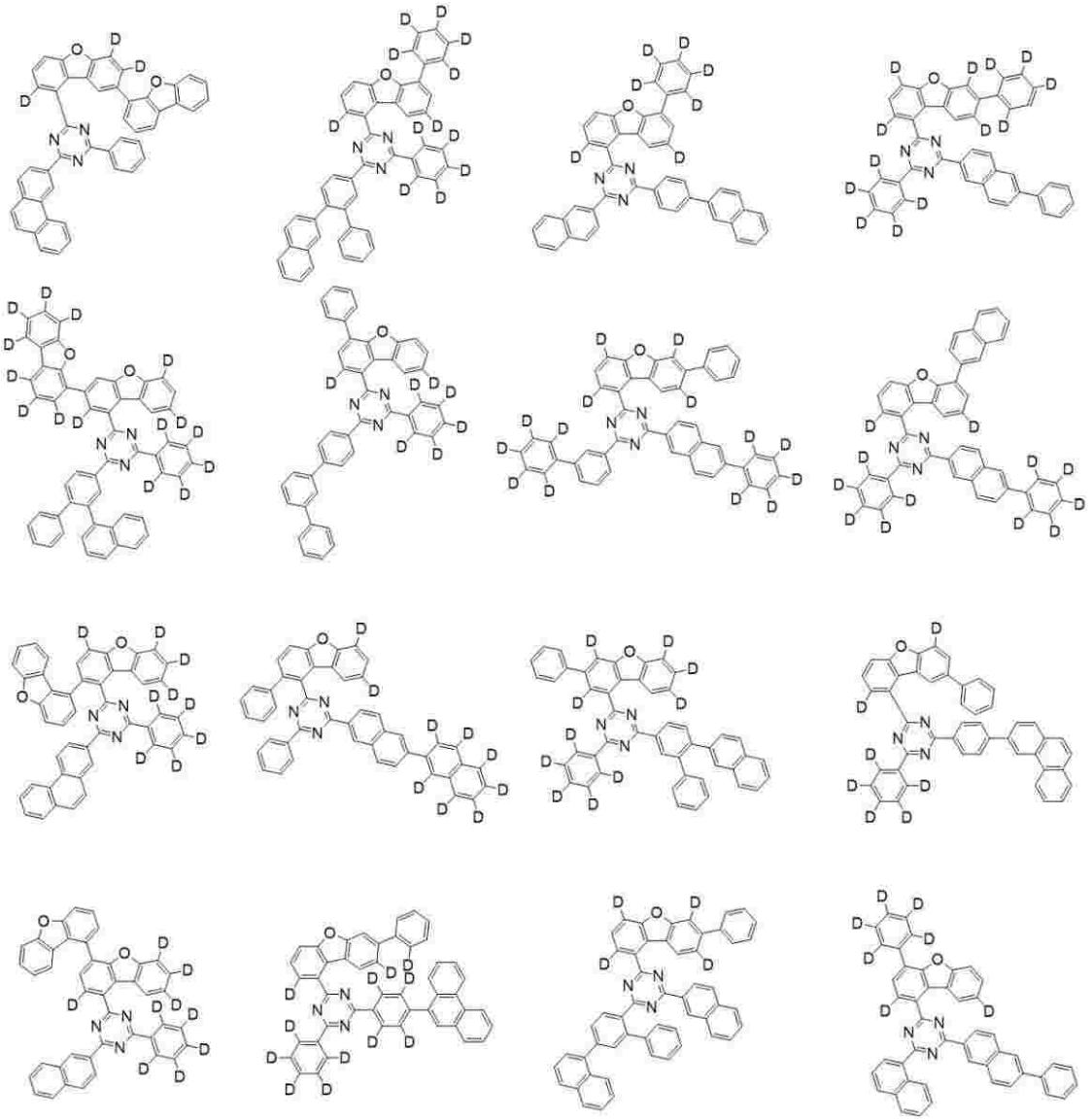
【化５３５】



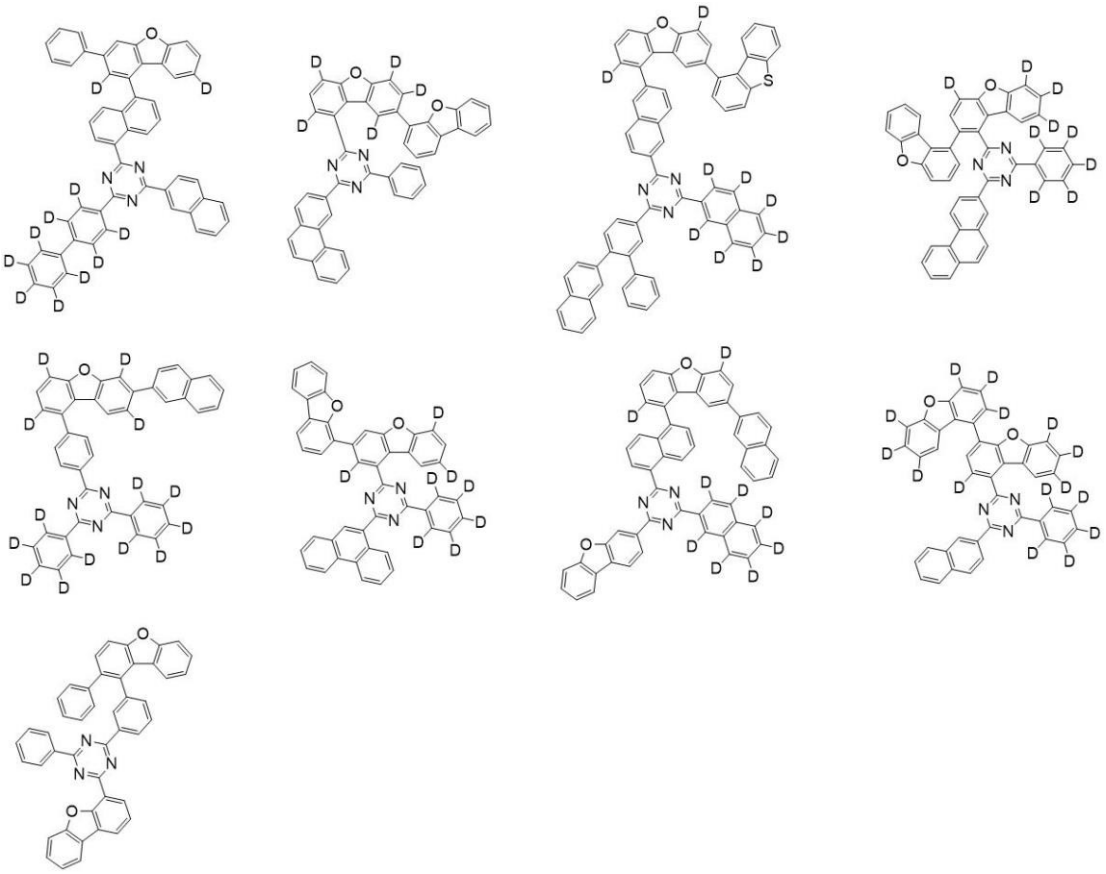
【化５３６】



【化５３７】

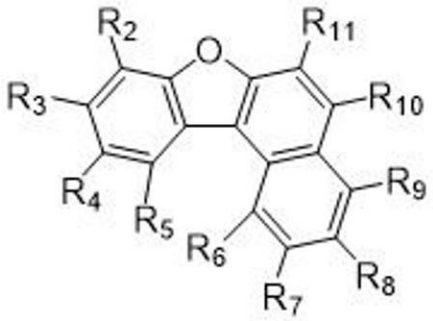


【化５３８】



［化学式２］

【化３７２】

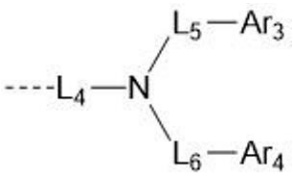


前記化学式２中、

R_2～R_6およびR_9～R_{11}はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、

R_7およびR_8のうちいずれか１つは

【化３７３】

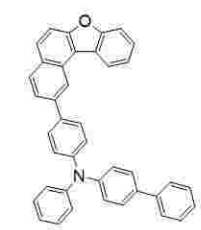
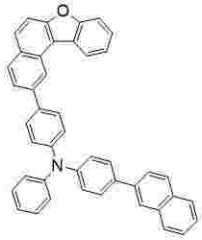
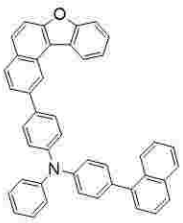
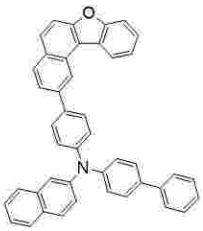
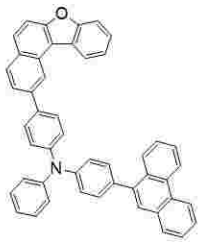
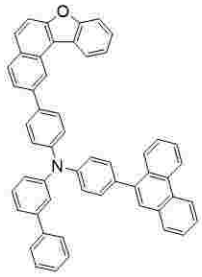
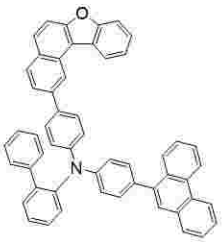
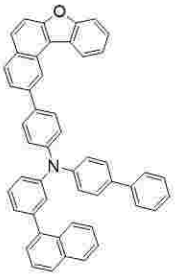
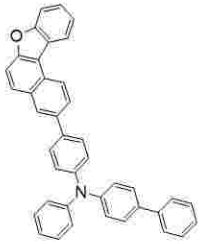
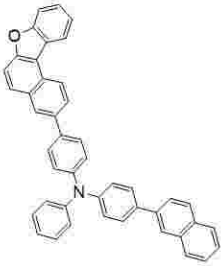
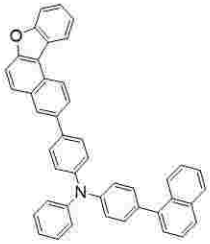
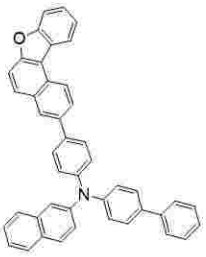
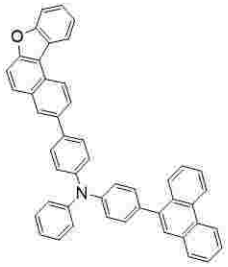
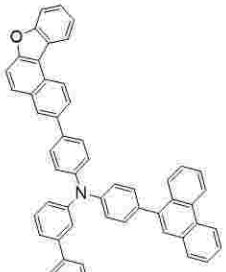
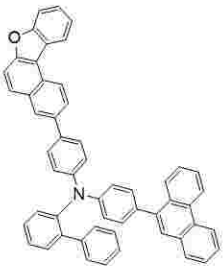
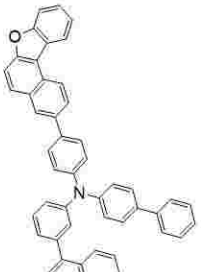


であり、残りは水素または重水素であり、

Ar_3およびAr_4はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～６０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１

つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリールであり、
　L_4は、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のビフェニルジイル、または、置換または非置換のナフタレンジイルであり、
　L_5およびL_6はそれぞれ独立して、単結合；置換または非置換の炭素数６～６０のアリーレン；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリーレンである。
【請求項５】
　Ar_3およびAr_4はそれぞれ独立して、フェニル、トリフェニルシリルフェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェニルナフチル、フェナントレニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、フェニルカルバゾリル、またはジメチルフルオレニルであり、
　前記Ar_3およびAr_4の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換された、請求項１または４に記載の有機発光素子。
【請求項６】
　L_4は、フェニレン、ビフェニルジイル、フェニルで置換されたビフェニルジイル、またはナフタレンジイルであり、
　前記L_4の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換された、請求項１または４に記載の有機発光素子。
【請求項７】
　L_5およびL_6はそれぞれ独立して、単結合、フェニレン、ビフェニルジイル、ナフタレンジイル、またはカルバゾールジイルであり、
　前記L_5およびL_6の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換された、請求項１または４に記載の有機発光素子。
【請求項８】
　前記化学式２で表される化合物は、下記で構成される群より選択されるいずれか１つである、請求項１または４に記載の有機発光素子：

【化５３９】

10

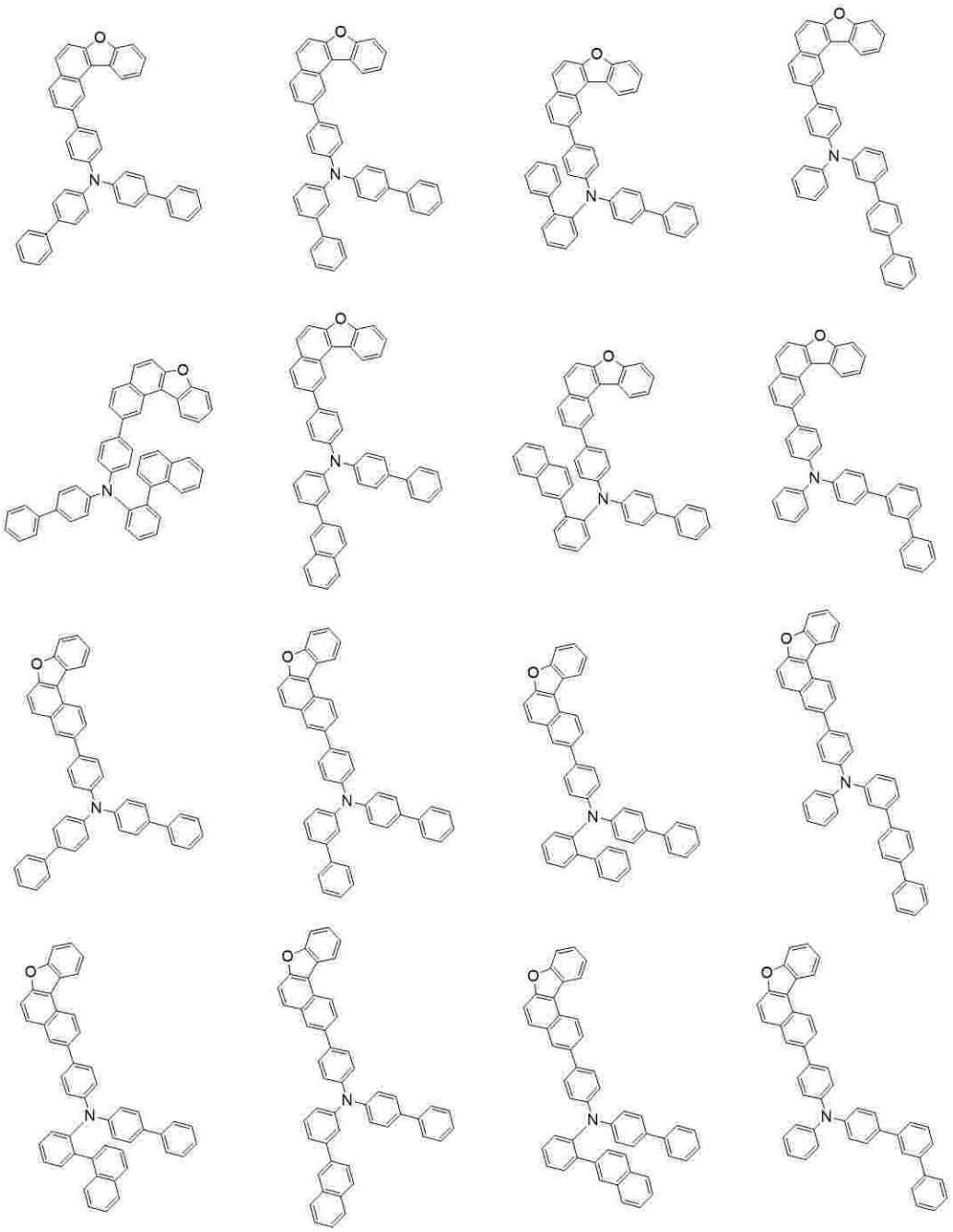
20

30

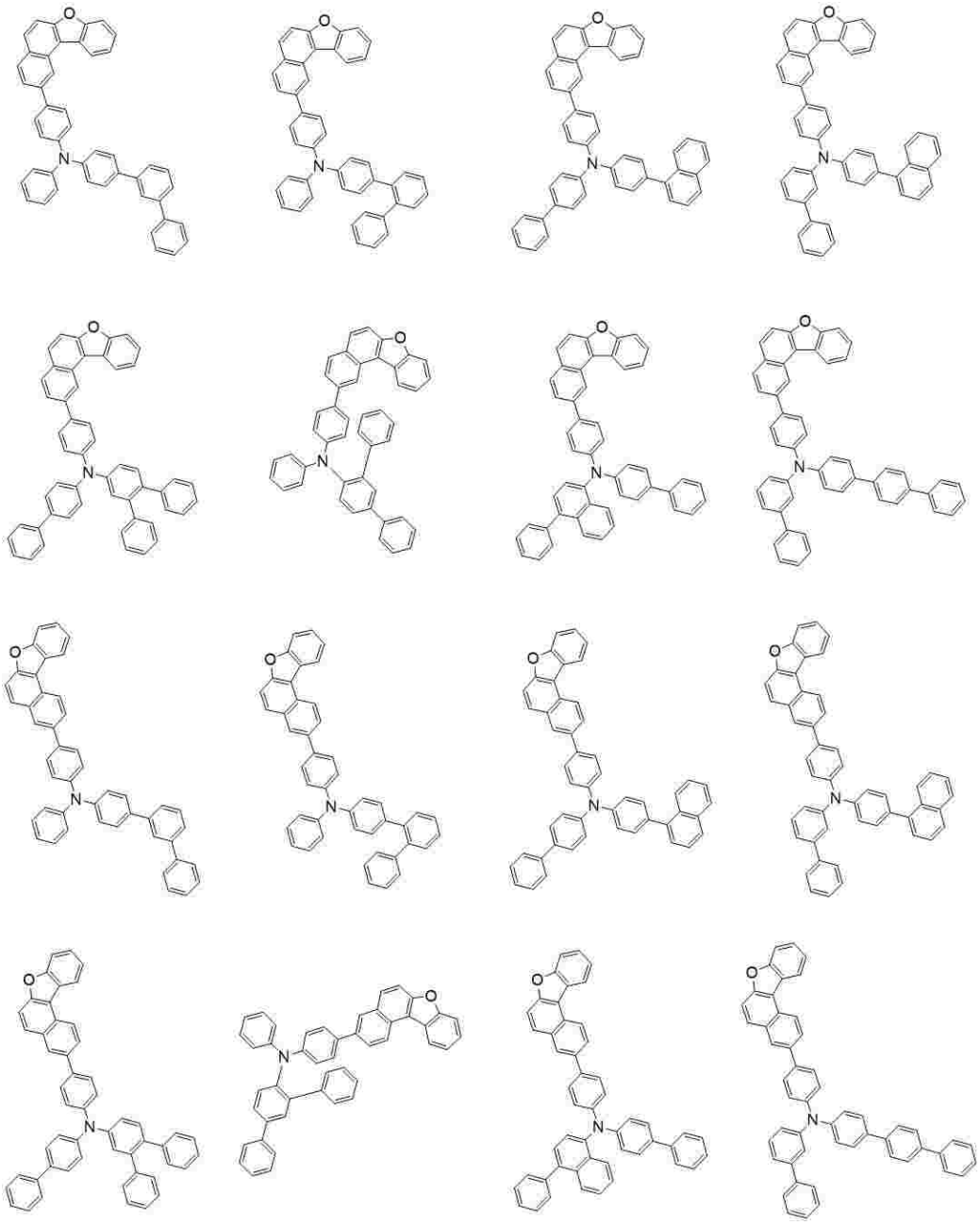
40

50

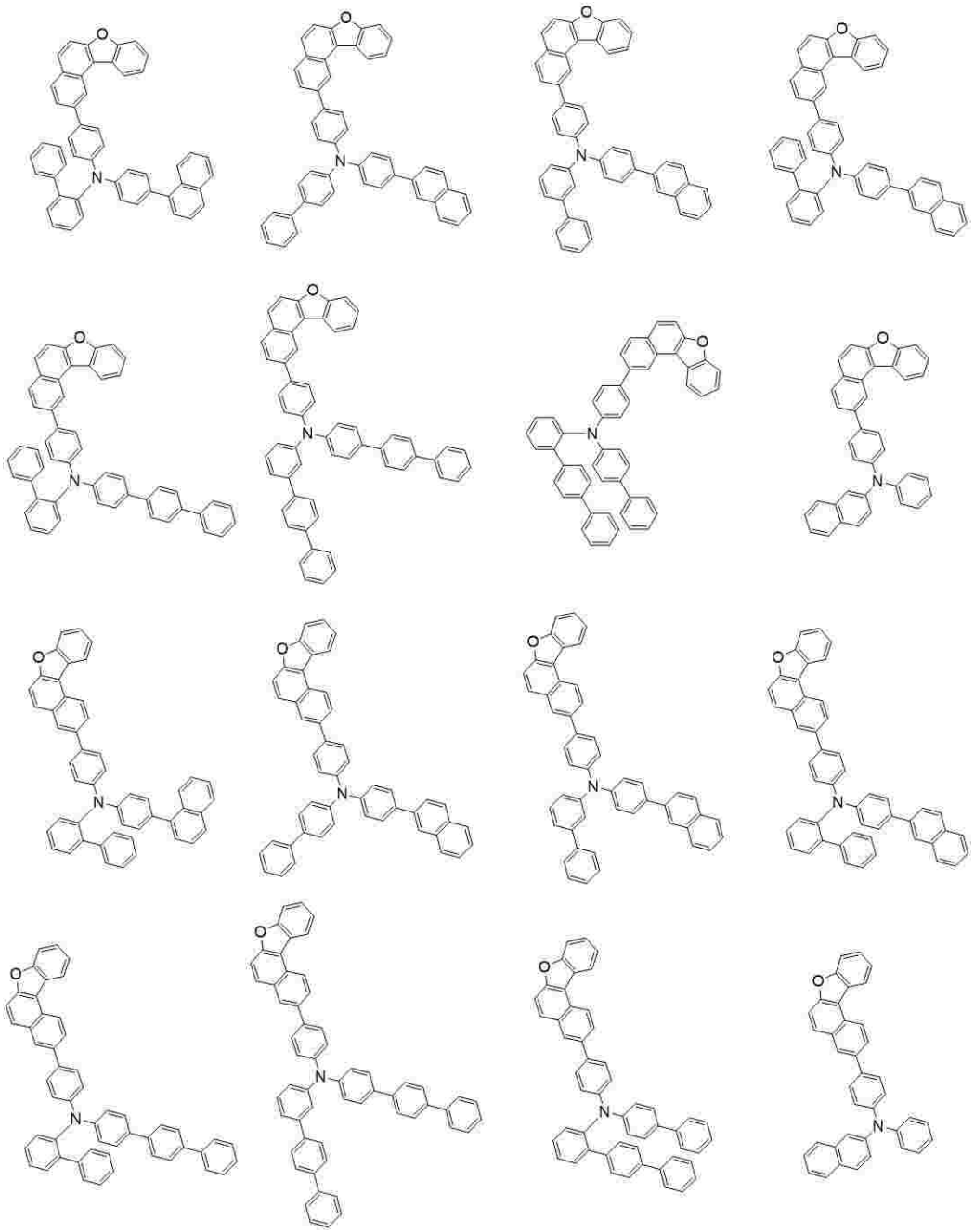
【化５４０】



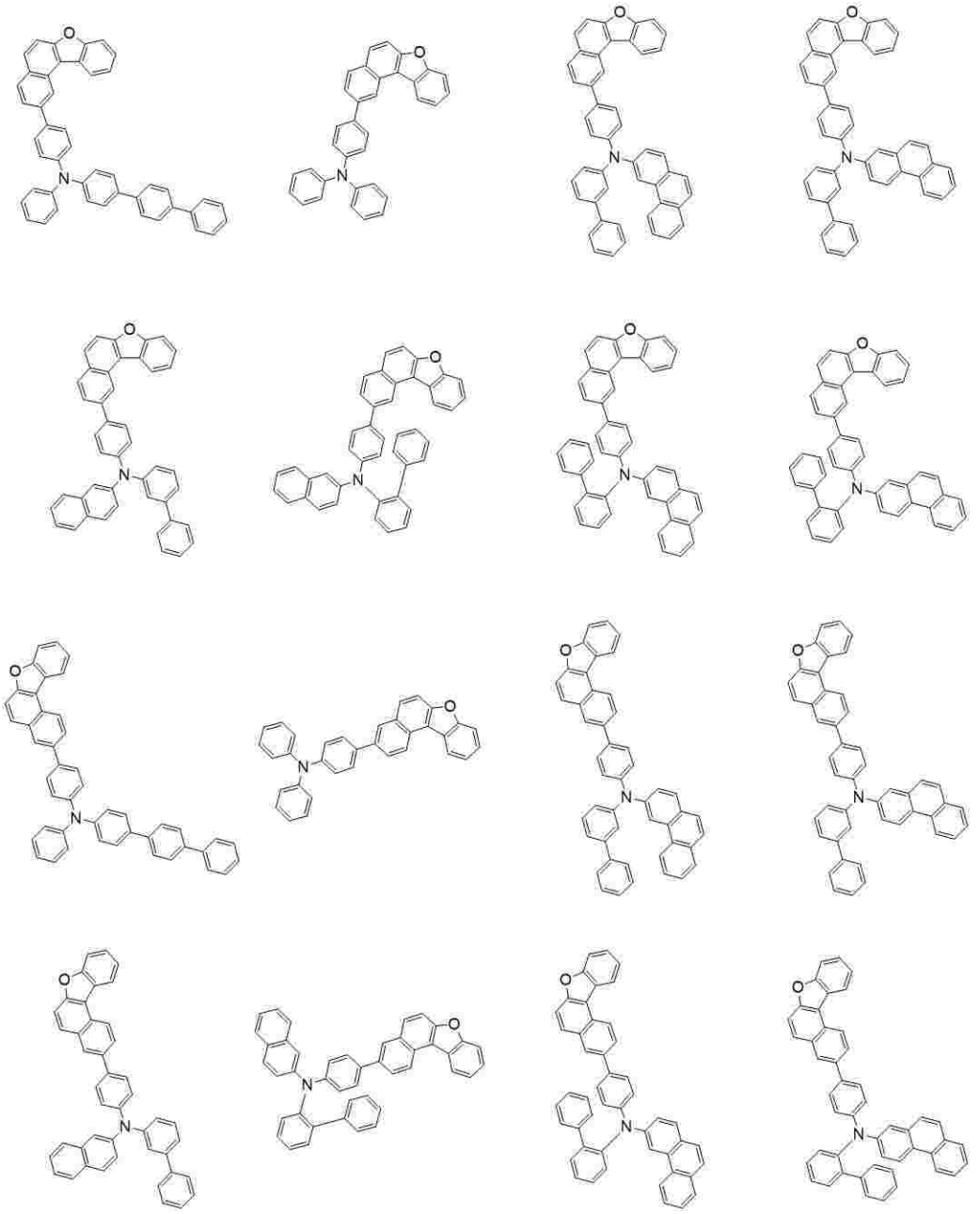
【化５４１】



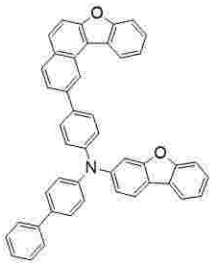
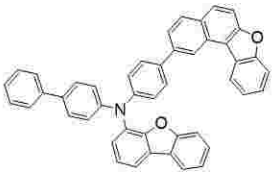
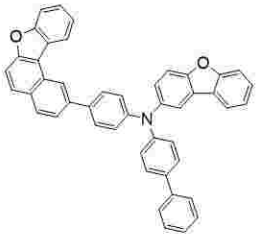
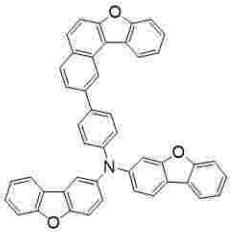
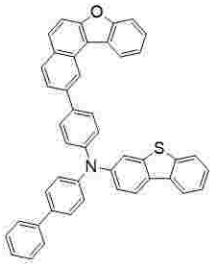
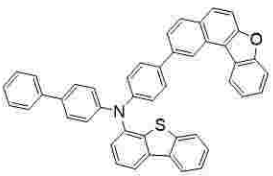
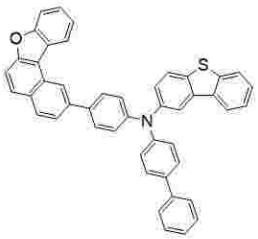
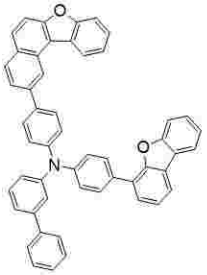
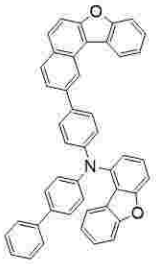
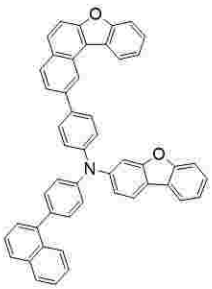
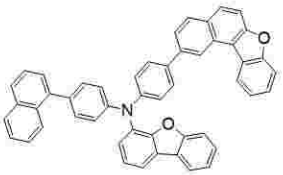
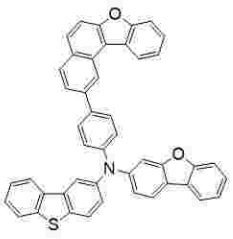
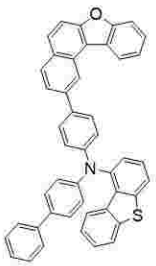
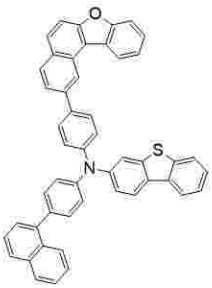
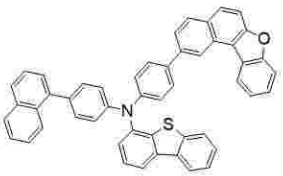
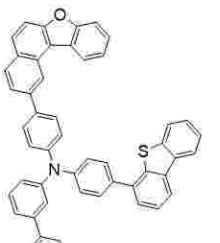
【化５４２】



【化５４３】



【化５４４】

10

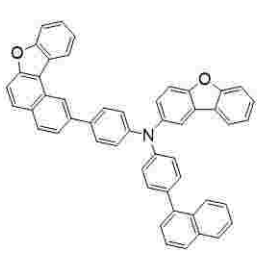
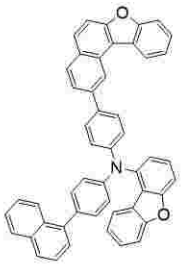
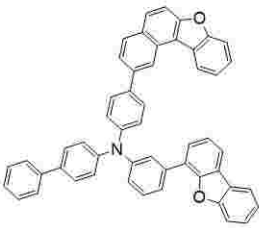
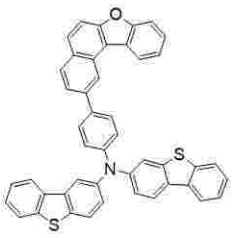
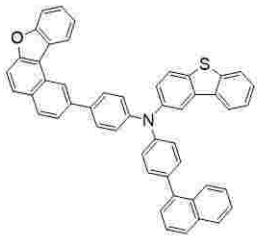
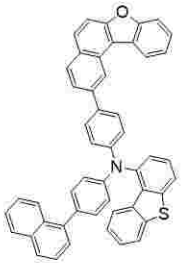
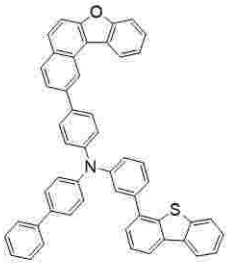
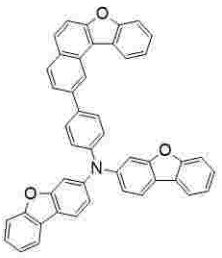
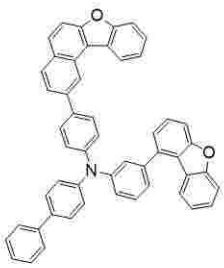
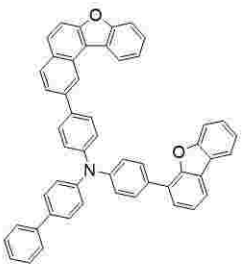
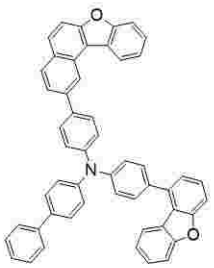
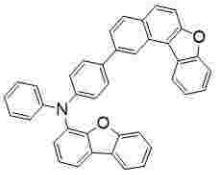
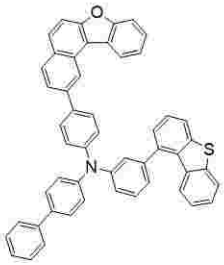
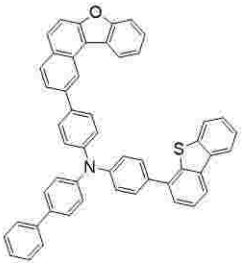
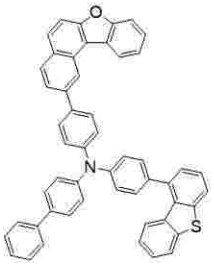
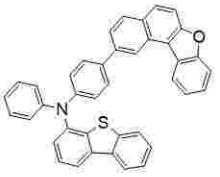
20

30

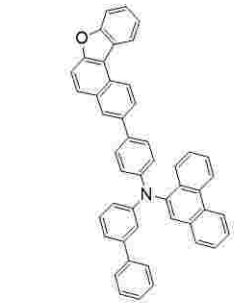
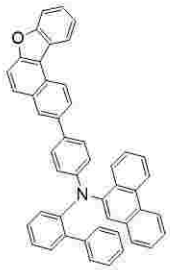
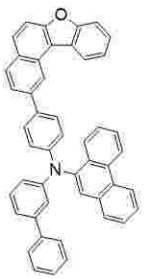
40

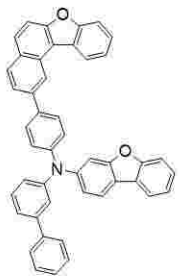
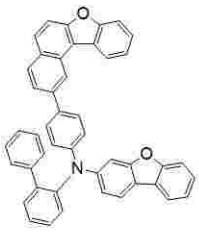
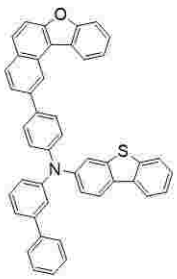
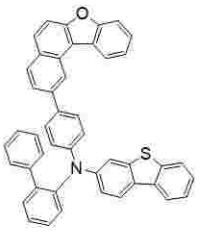
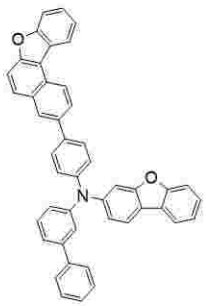
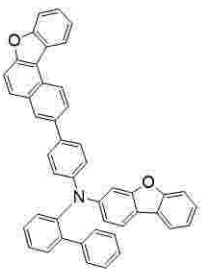
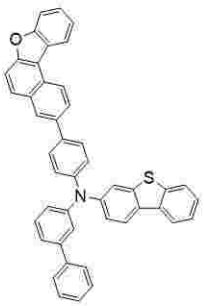
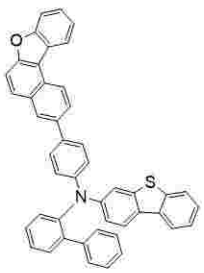
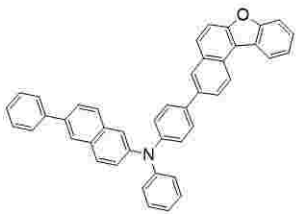
50

【化５４５】

【化５４６】

10

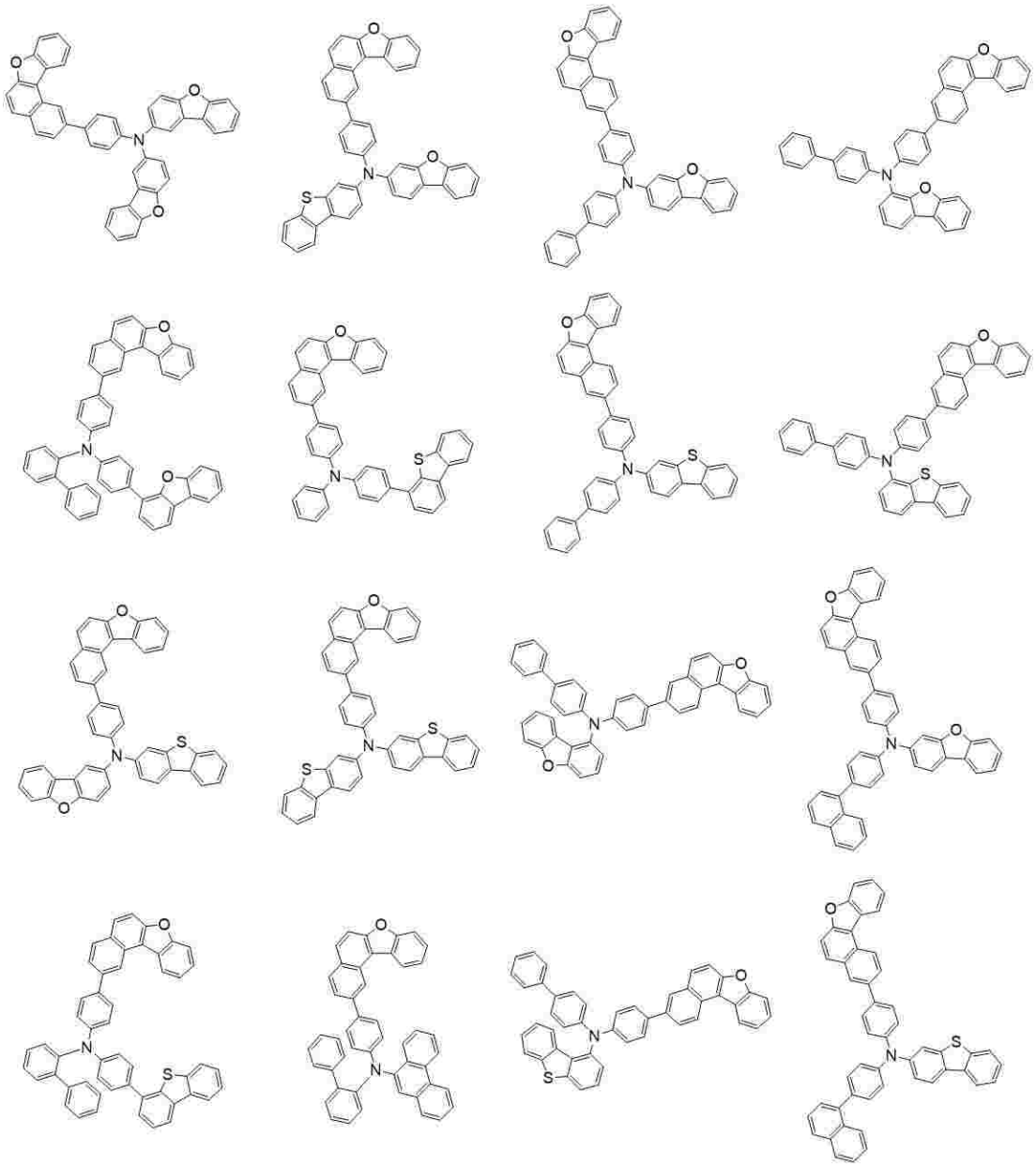
20

30

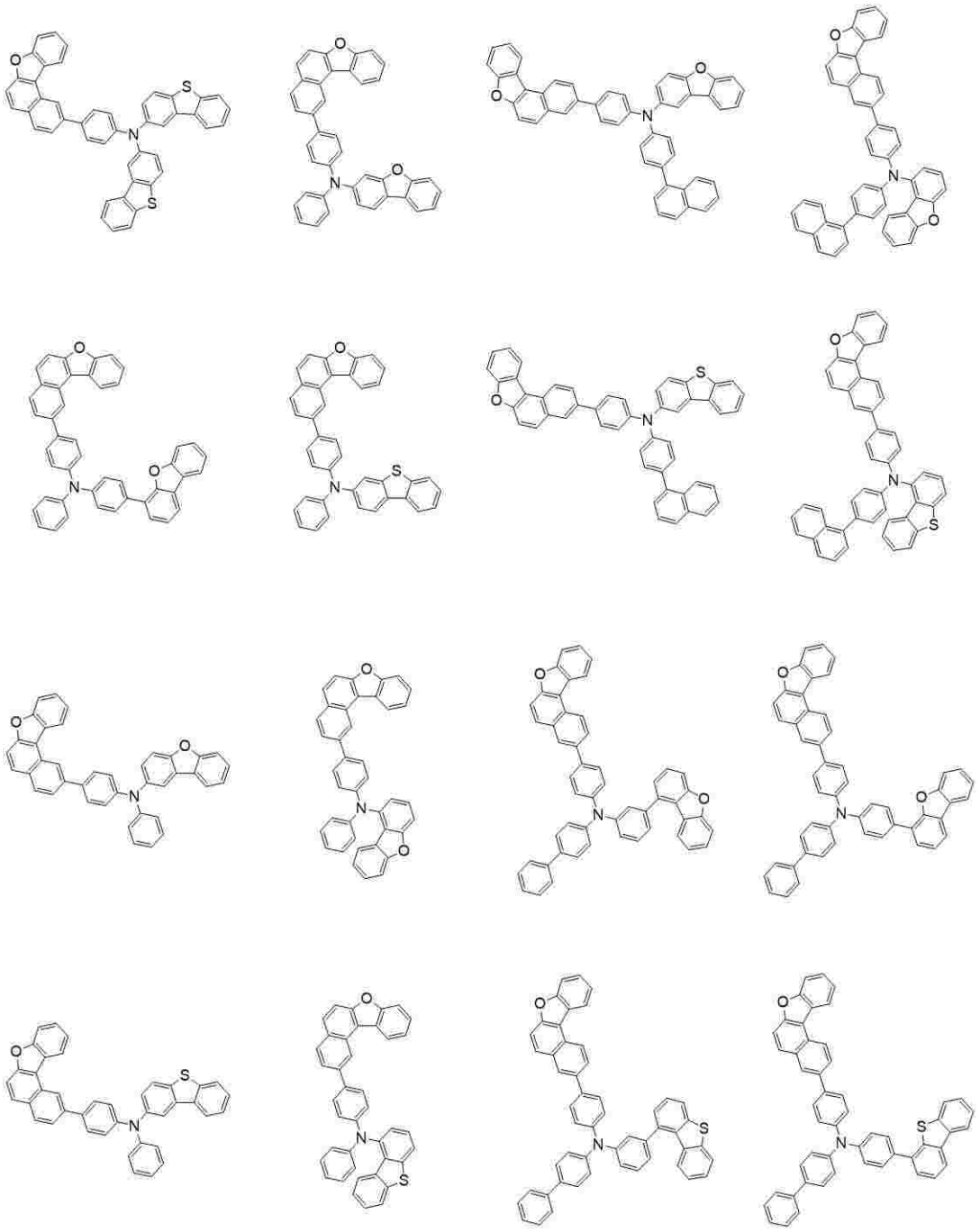
40

50

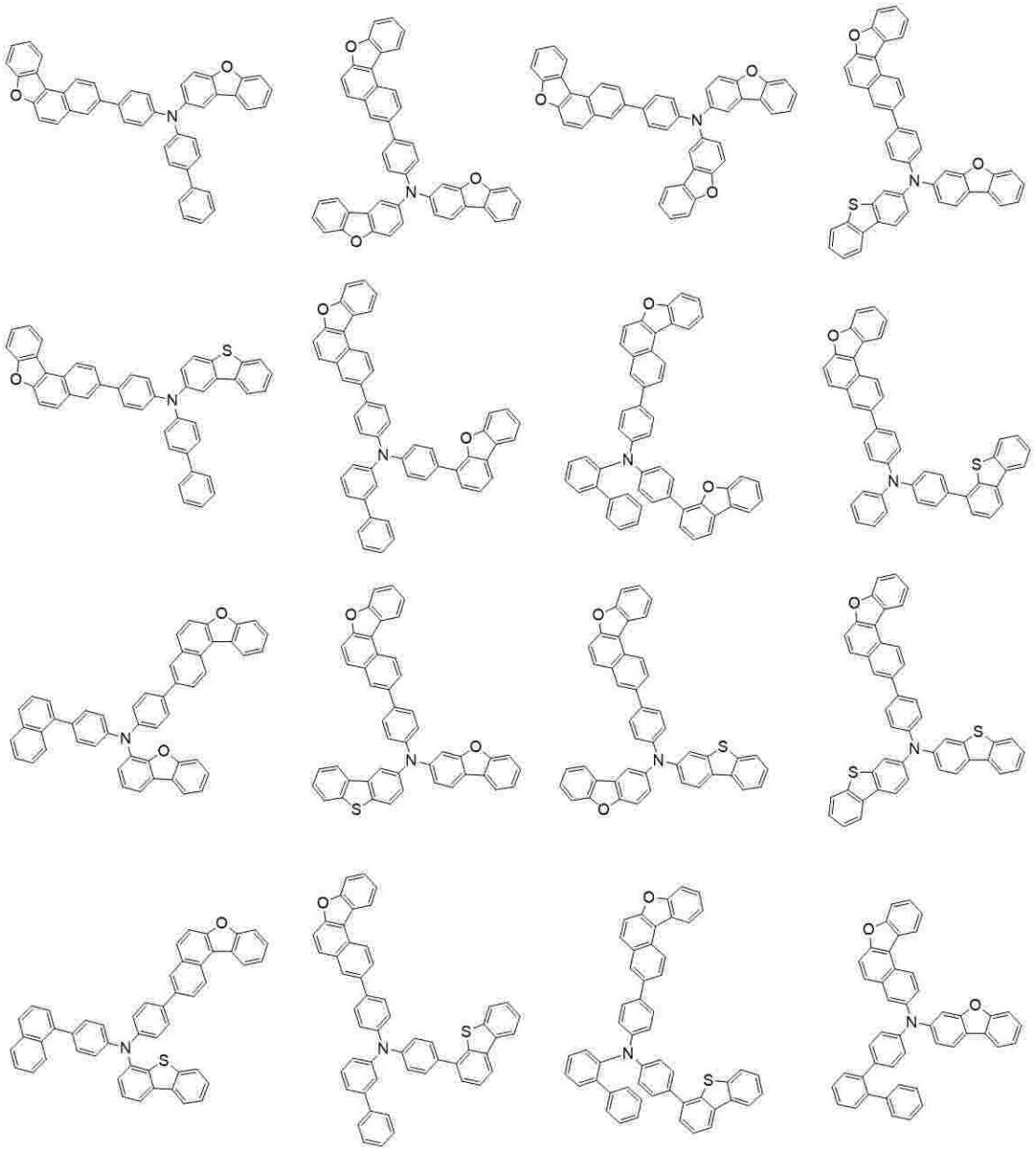
【化５４７】



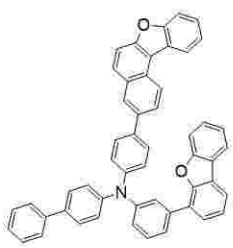
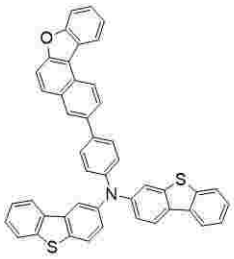
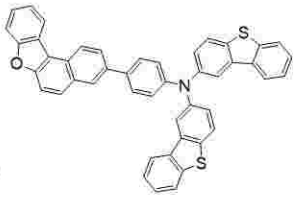
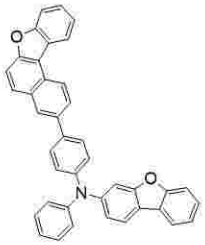
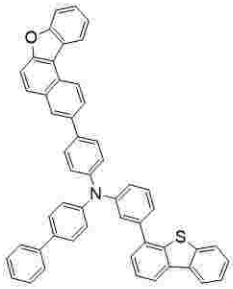
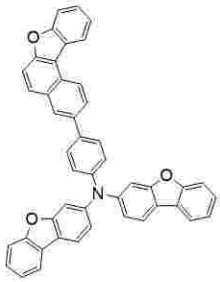
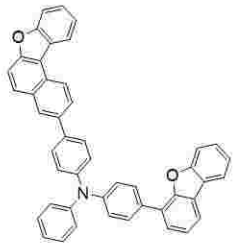
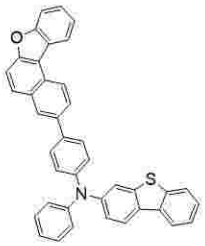
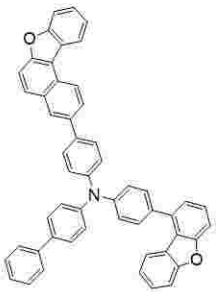
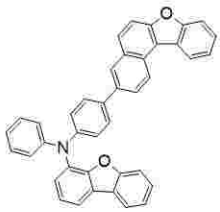
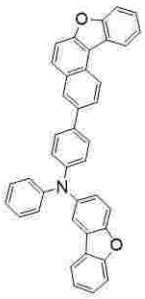
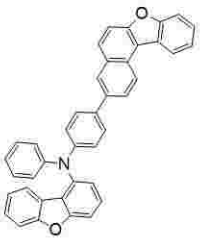
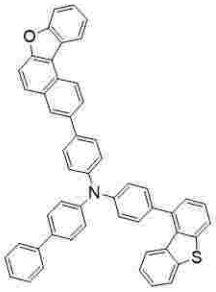
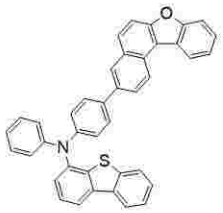
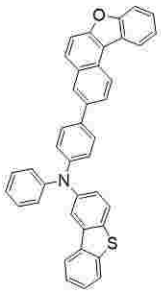
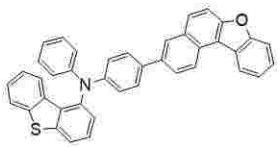
【化５４８】



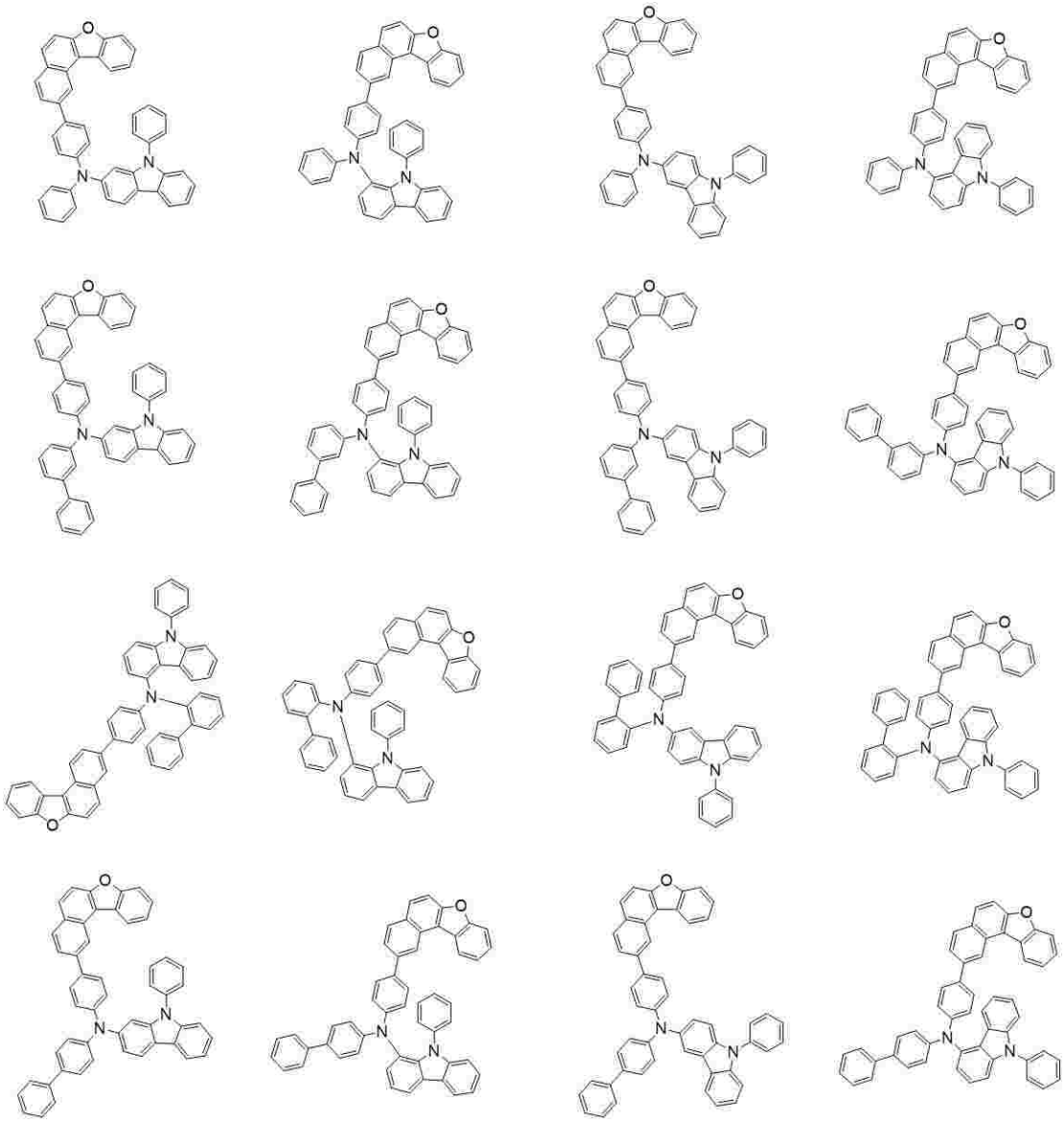
【化５４９】



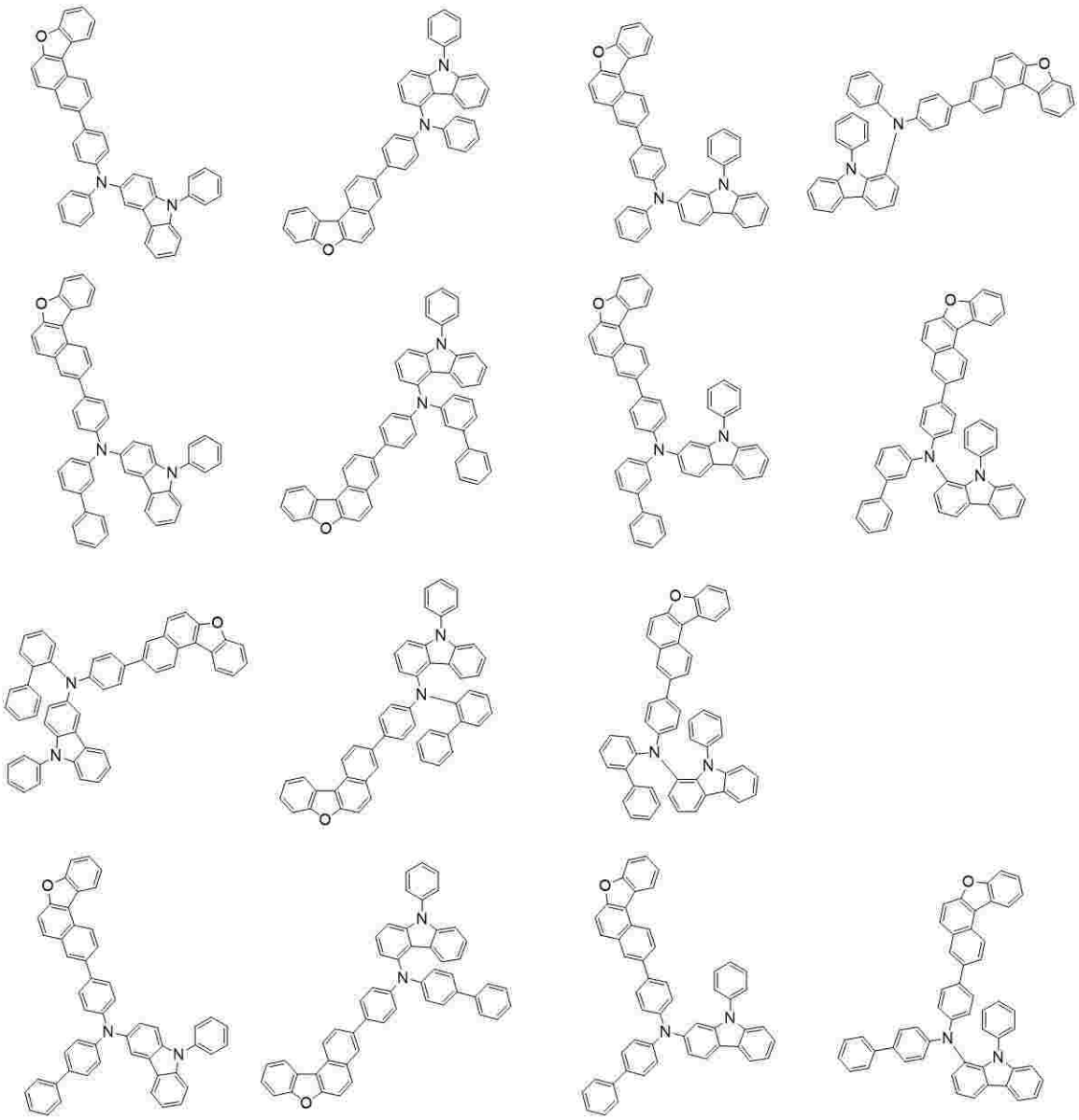
【化５５０】

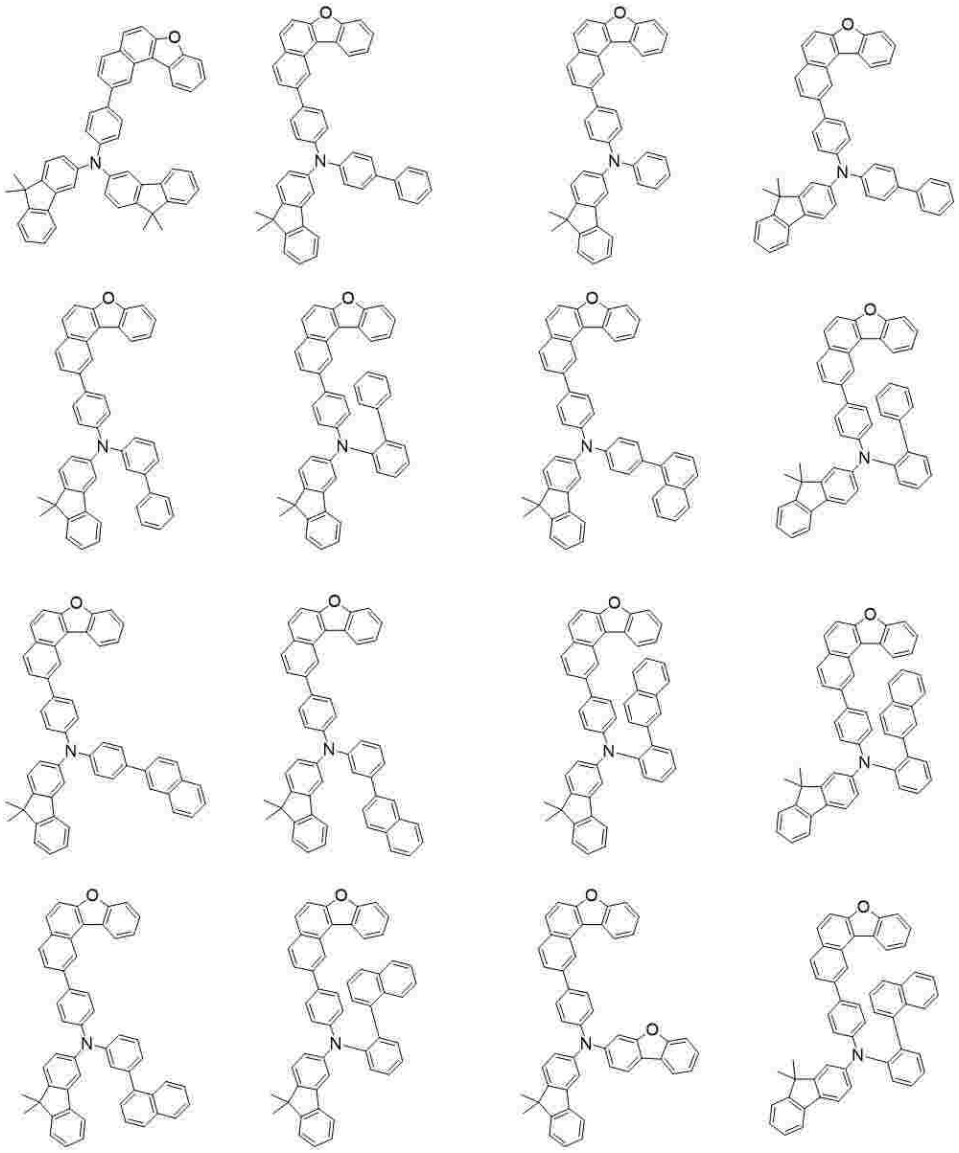
【化５５１】



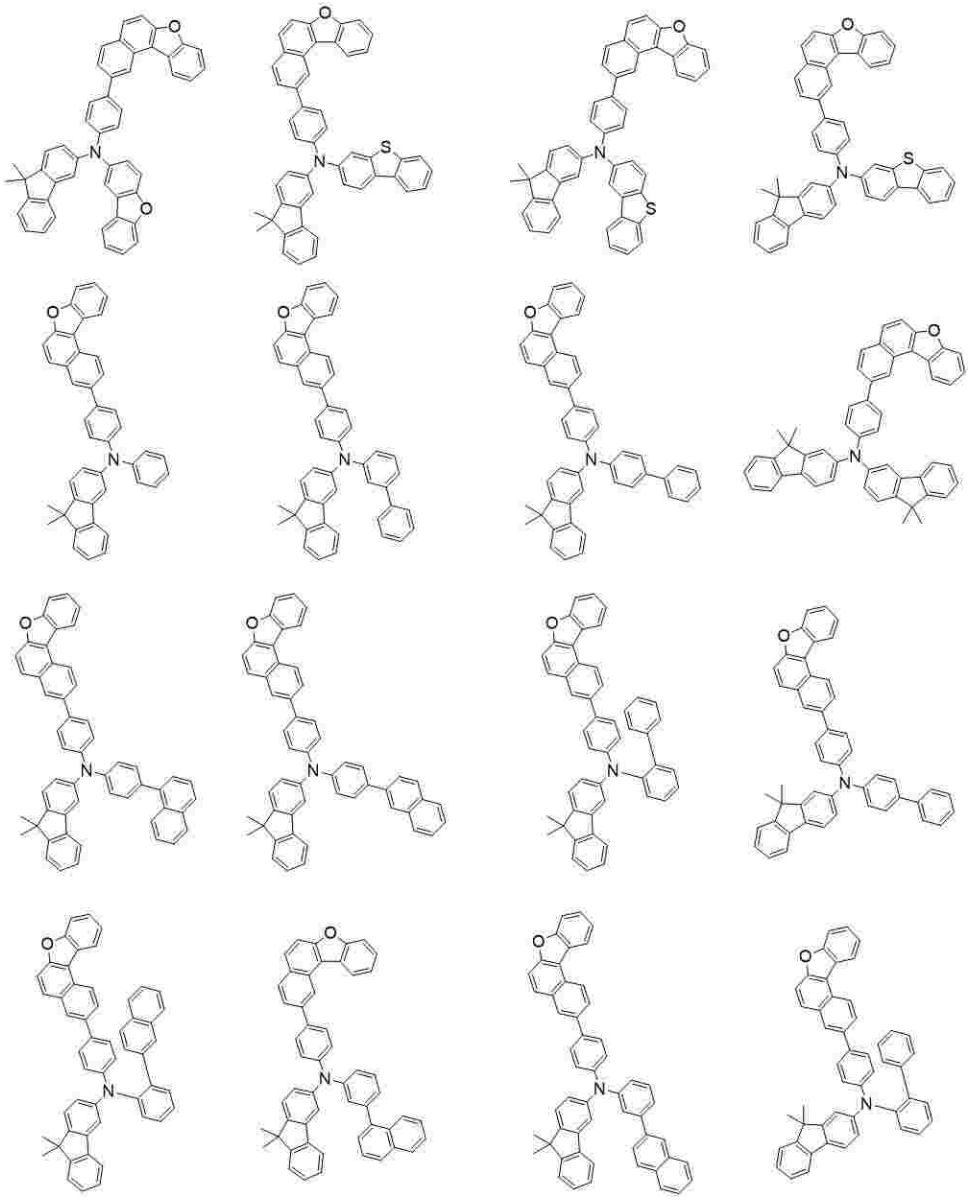
【化５５２】



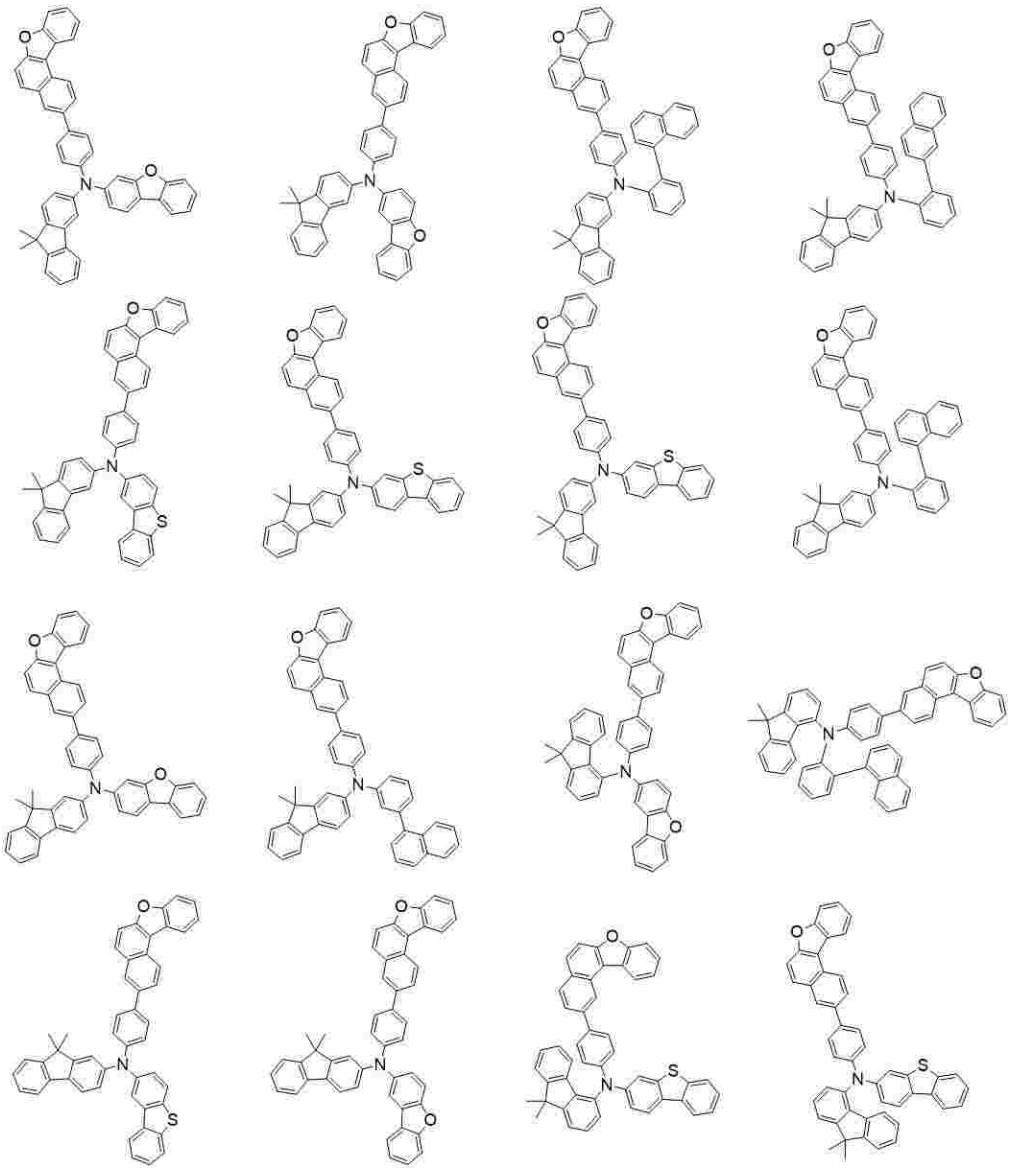
【化５５３】



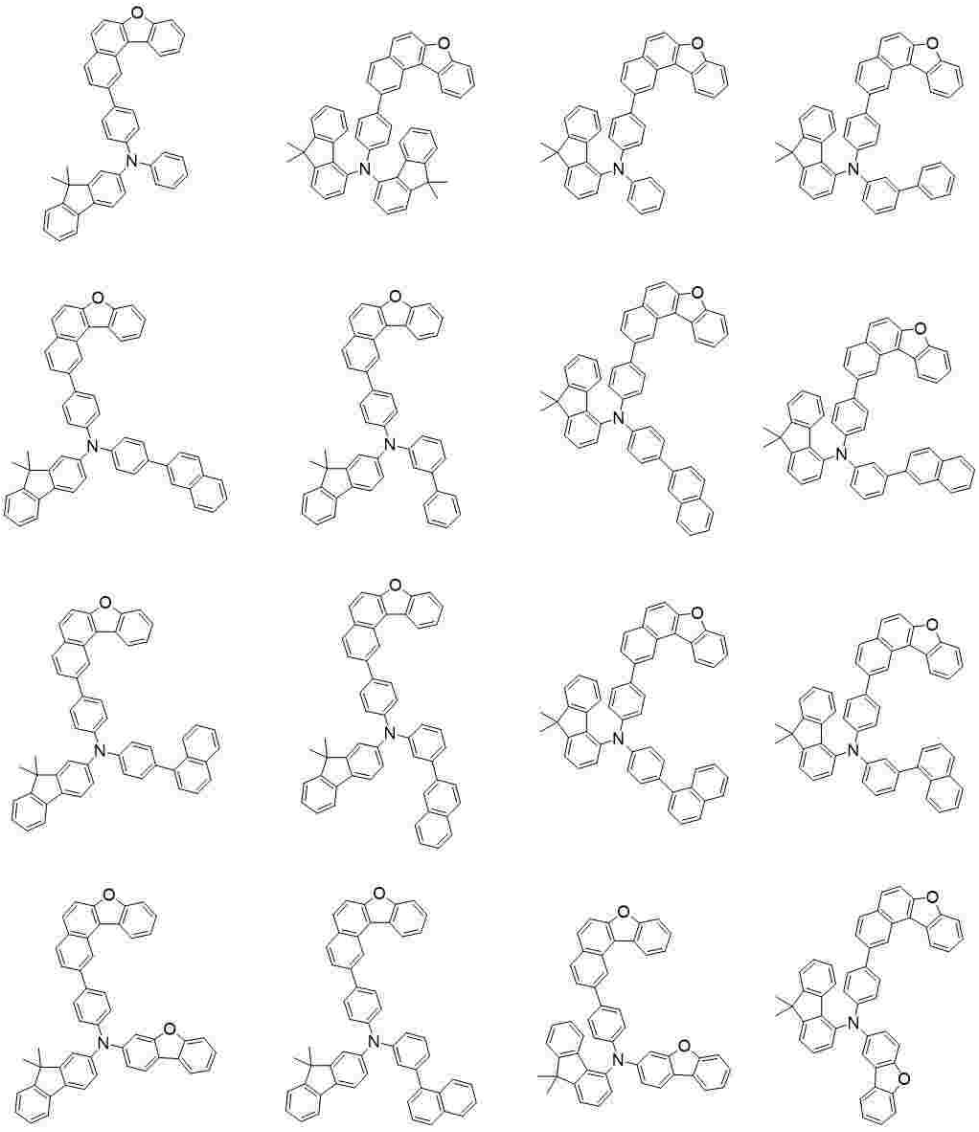
【化５５４】



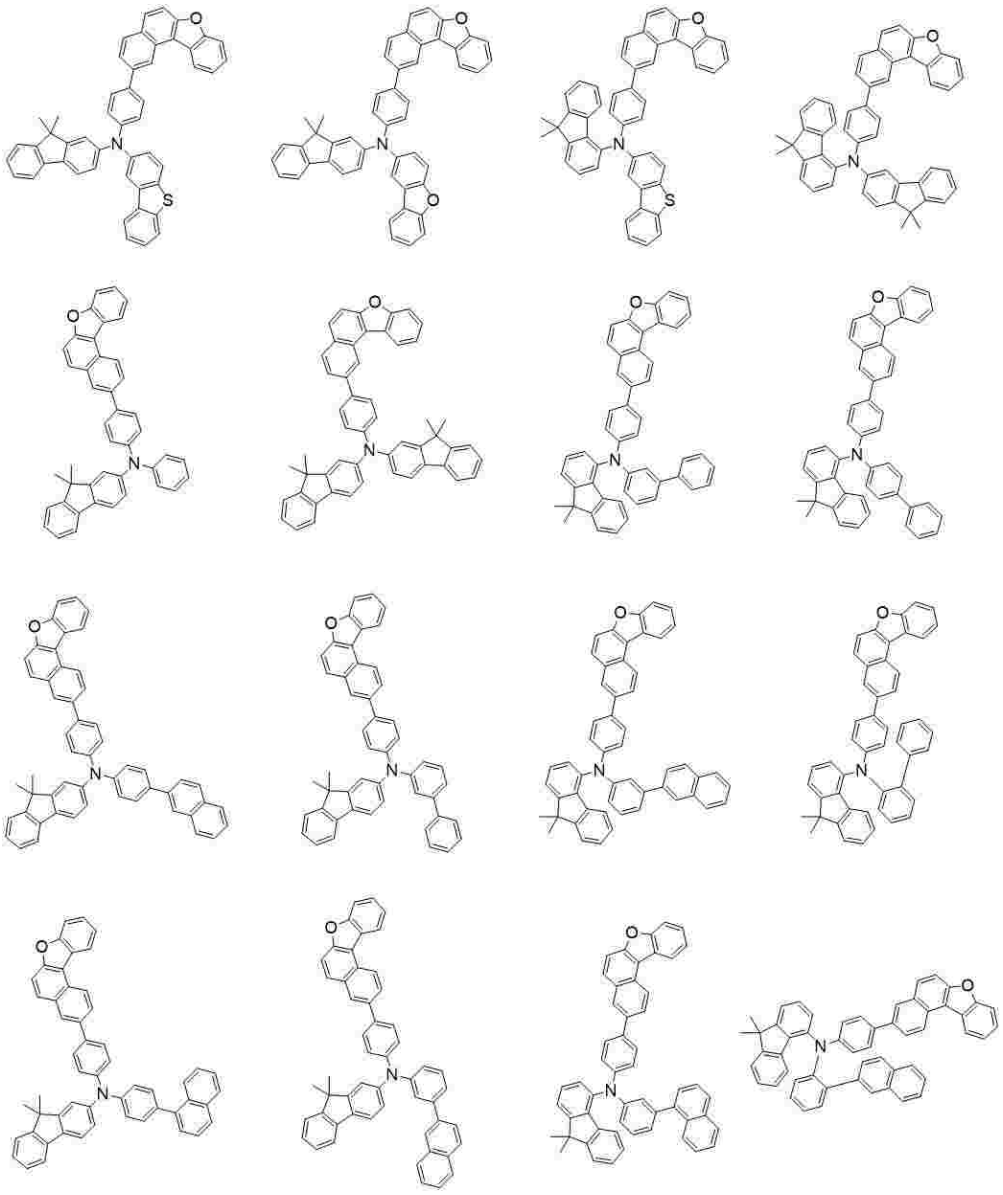
【化５５５】



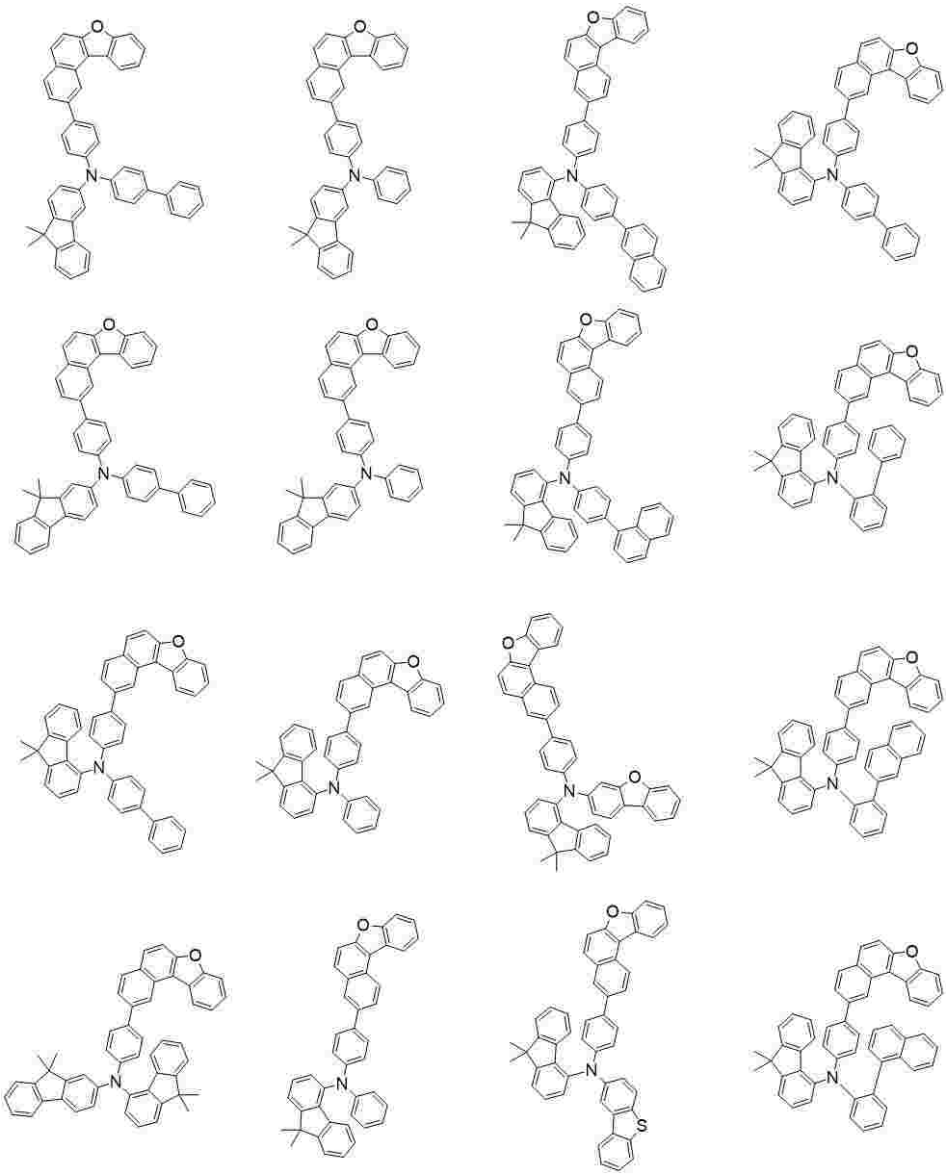
【化５５６】



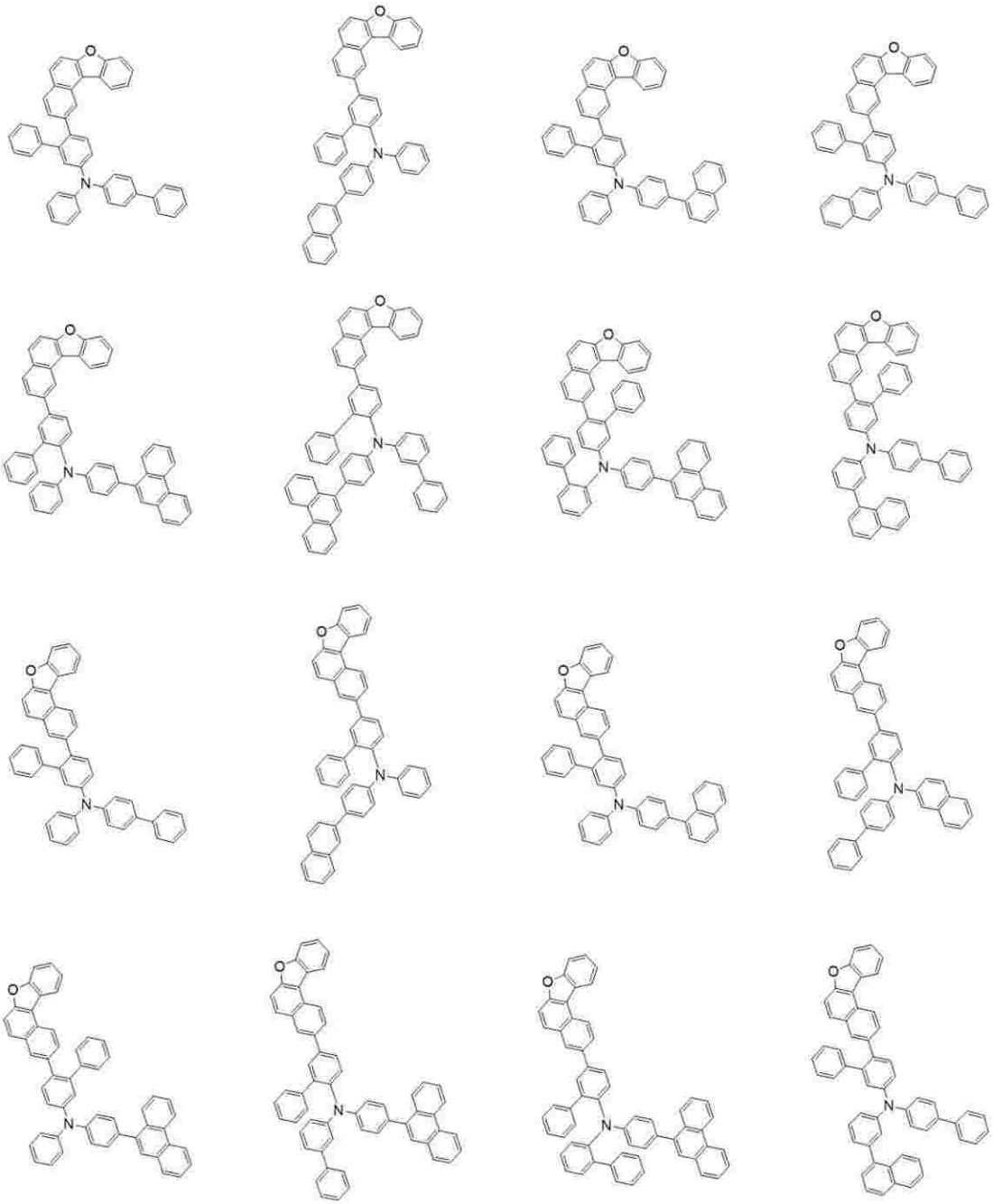
【化５５７】



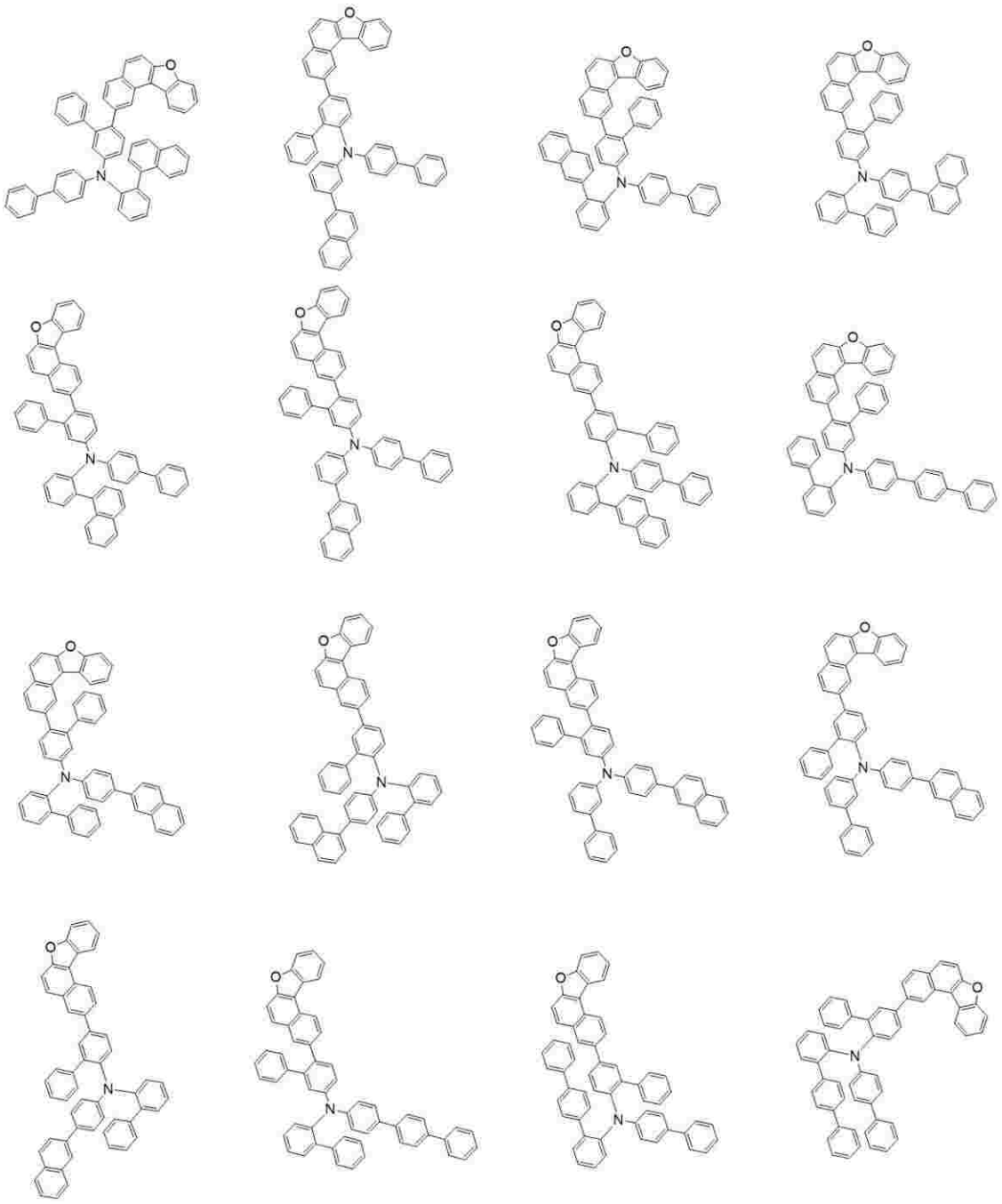
【化５５８】



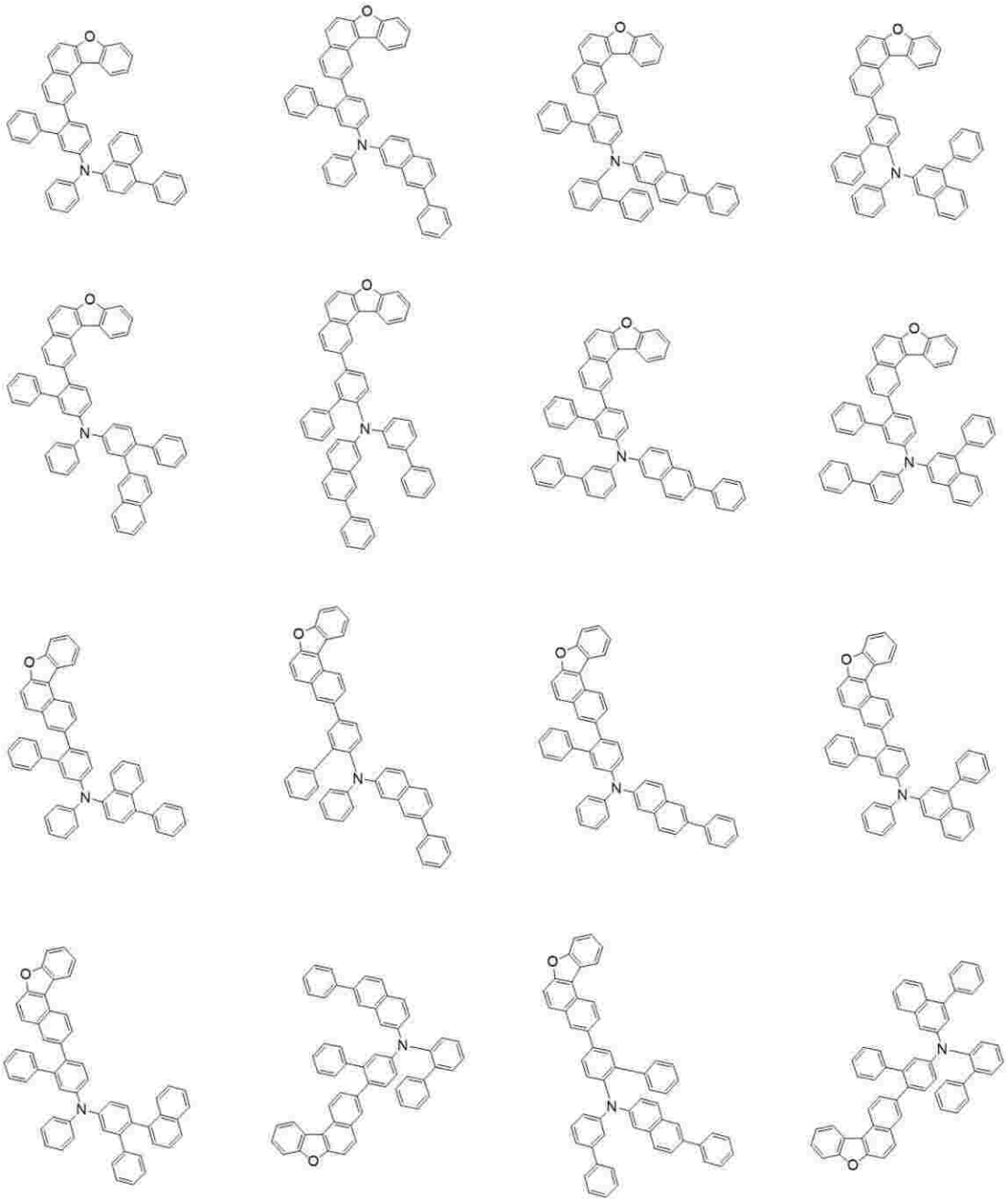
【化５５９】



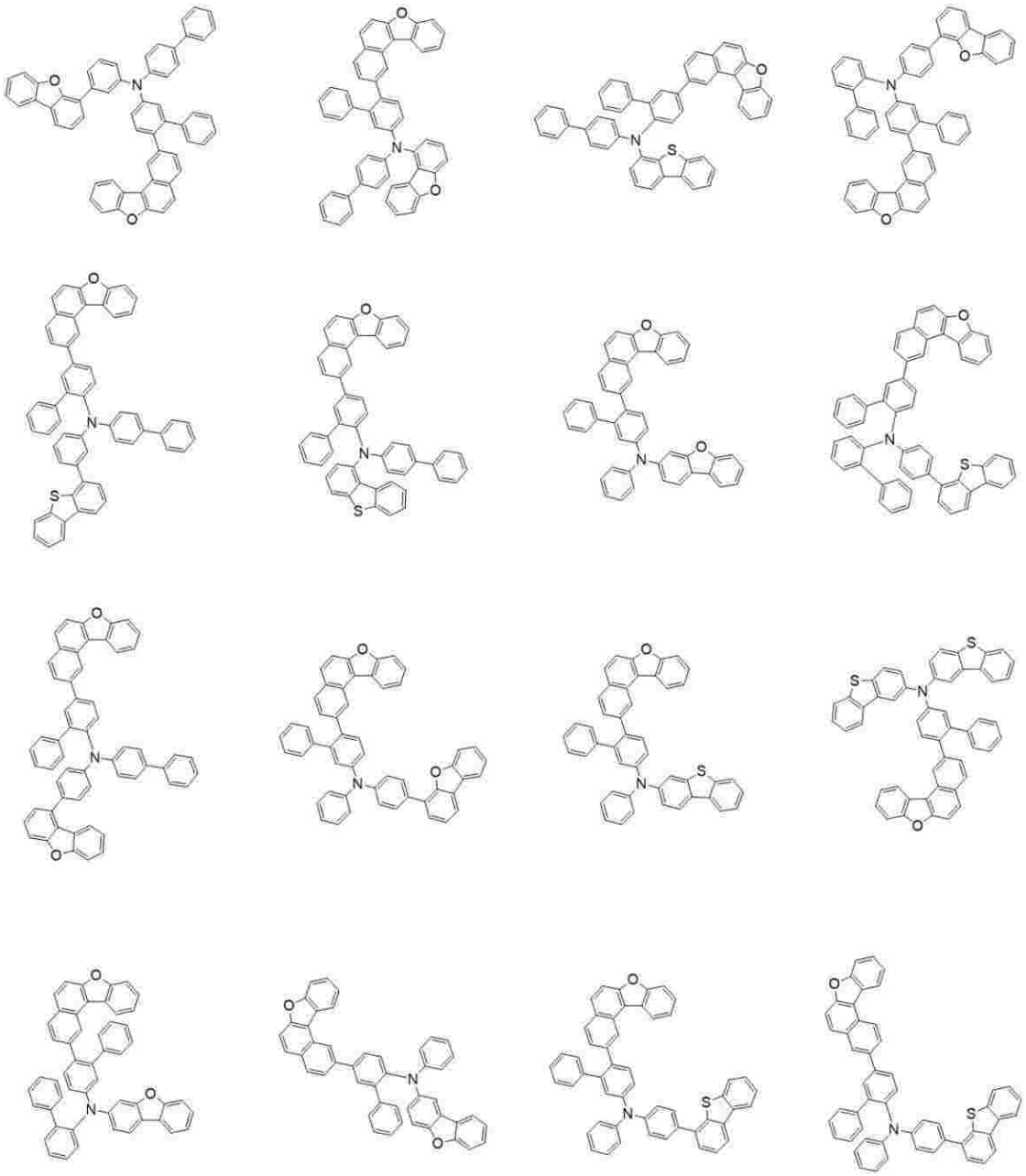
【化５６０】



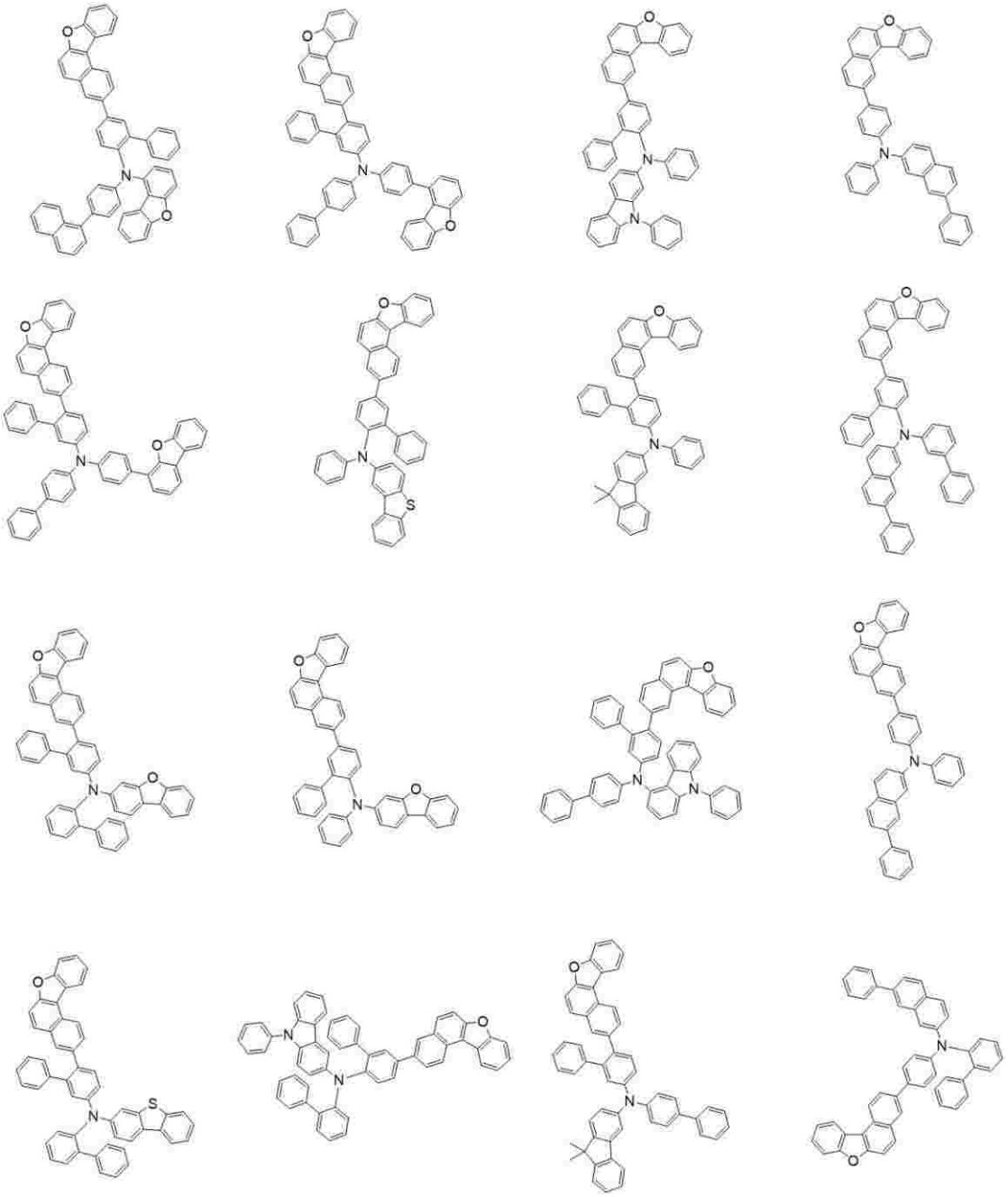
【化５６１】



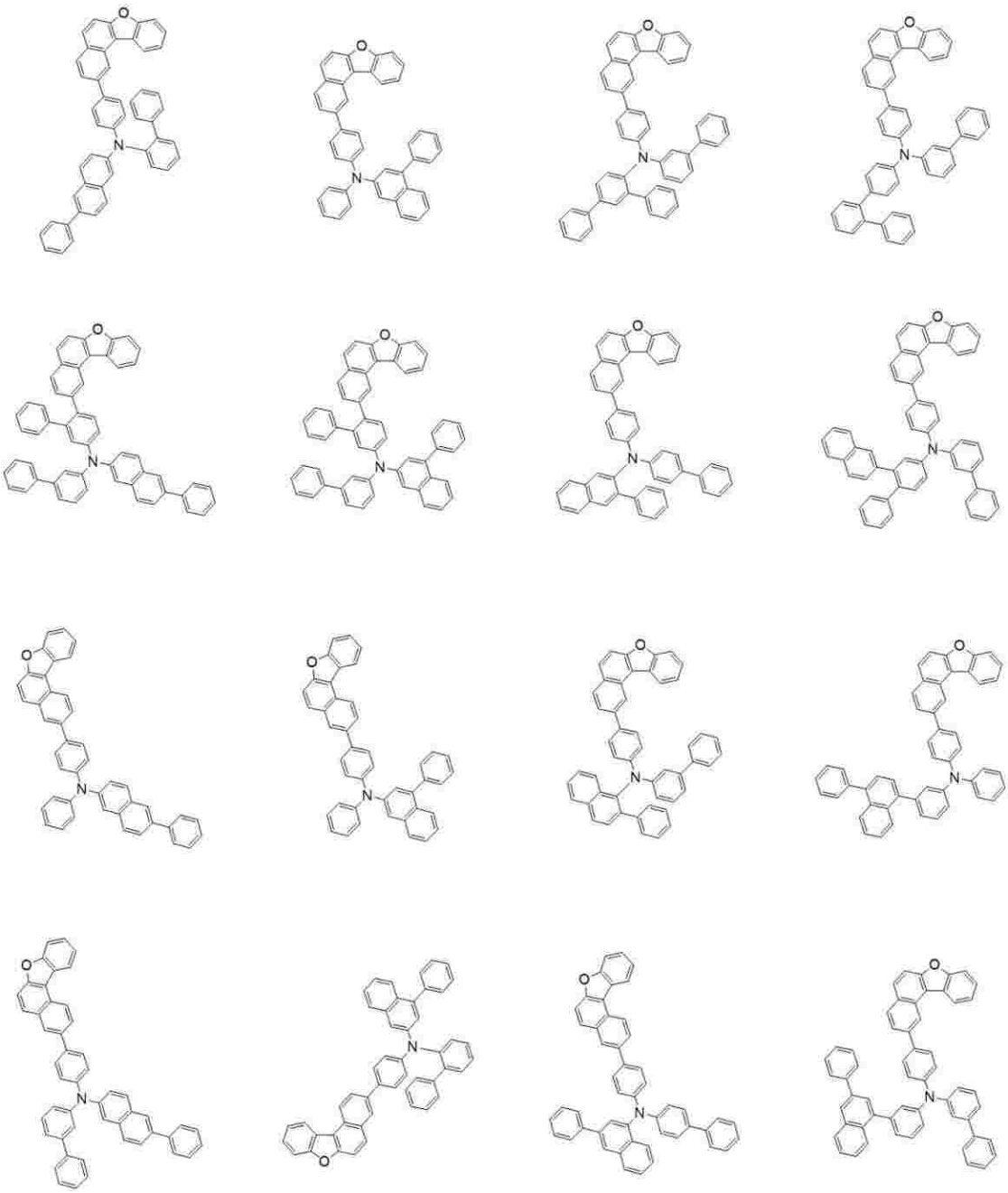
【化５６２】



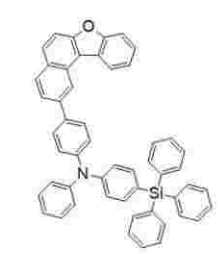
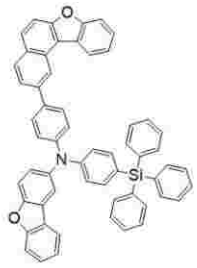
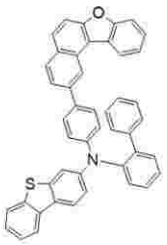
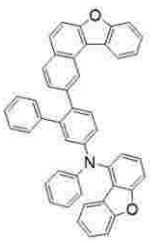
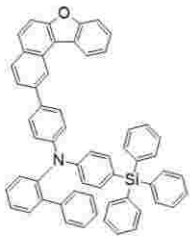
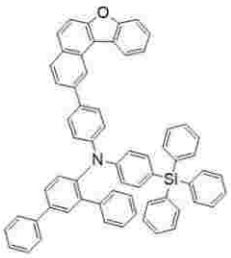
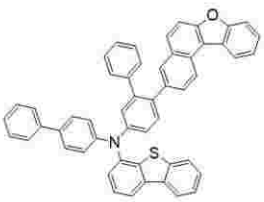
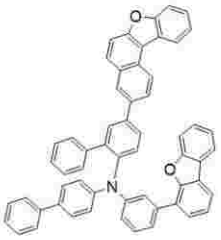
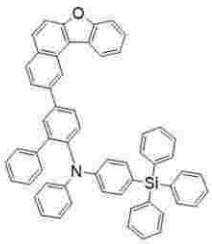
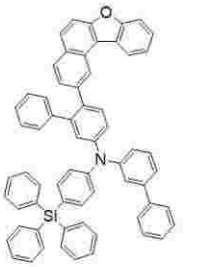
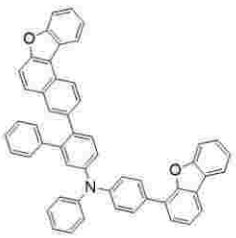
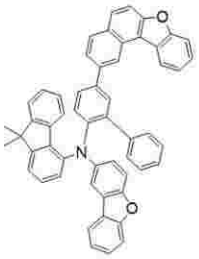
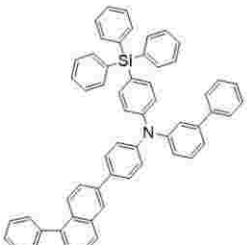
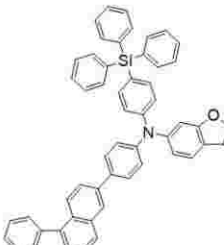
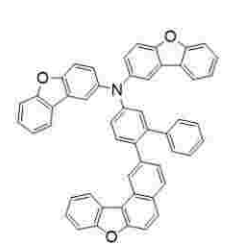
【化５６３】



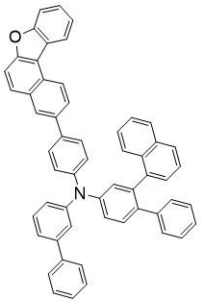
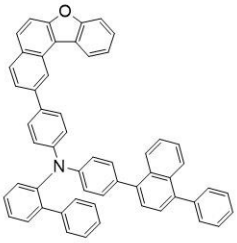
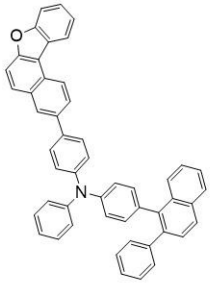
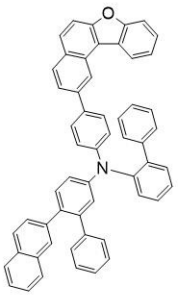
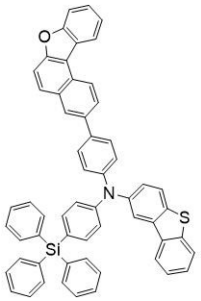
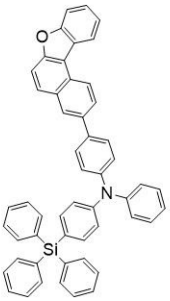
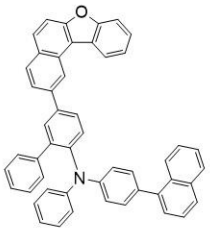
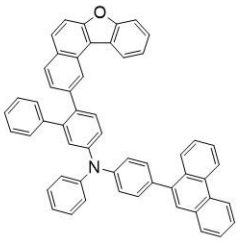
【化５６４】



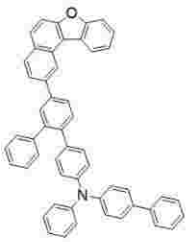
【化５６５】

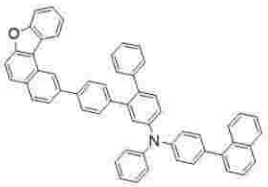
















【化５６６】

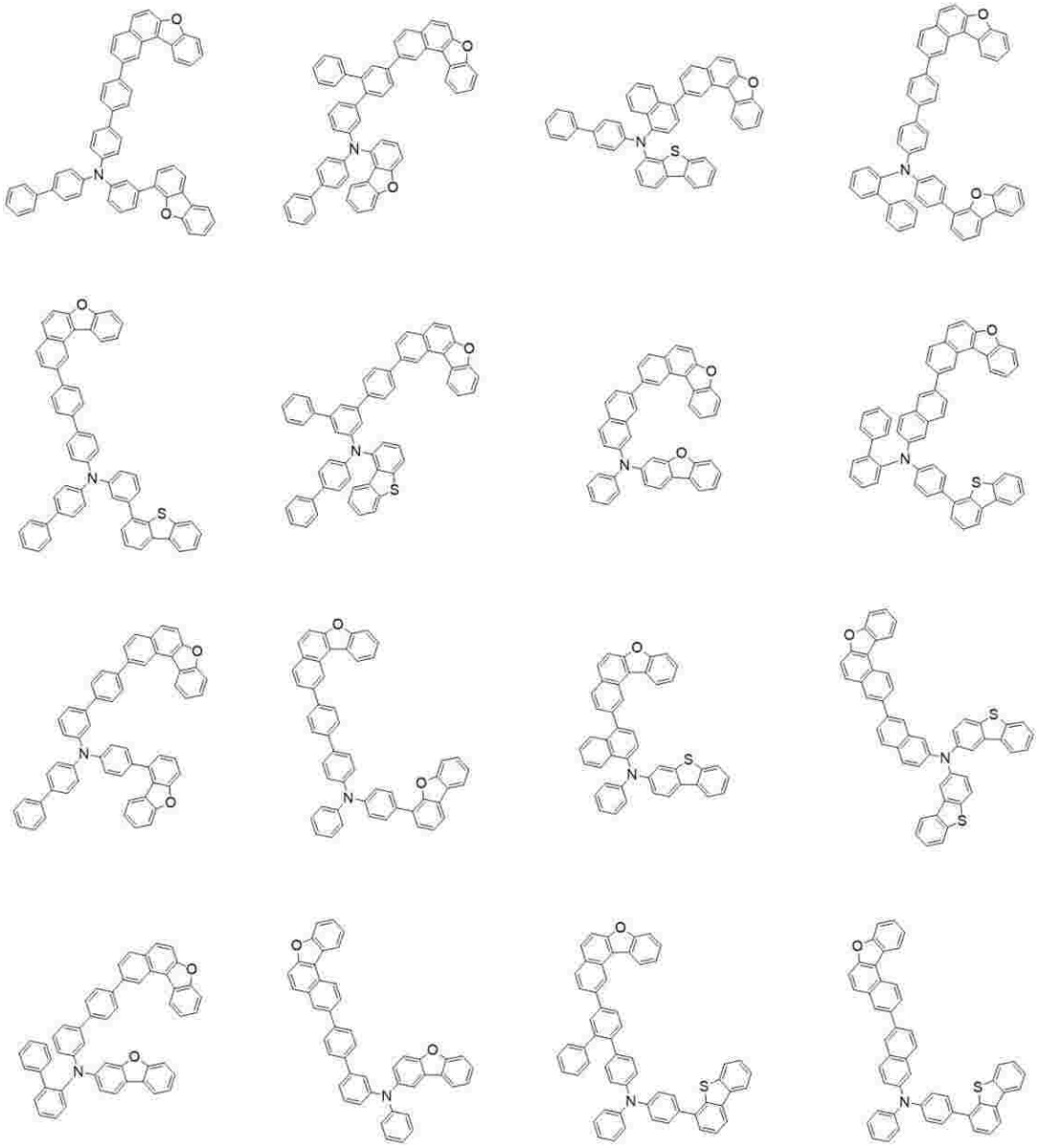









【化５６７】

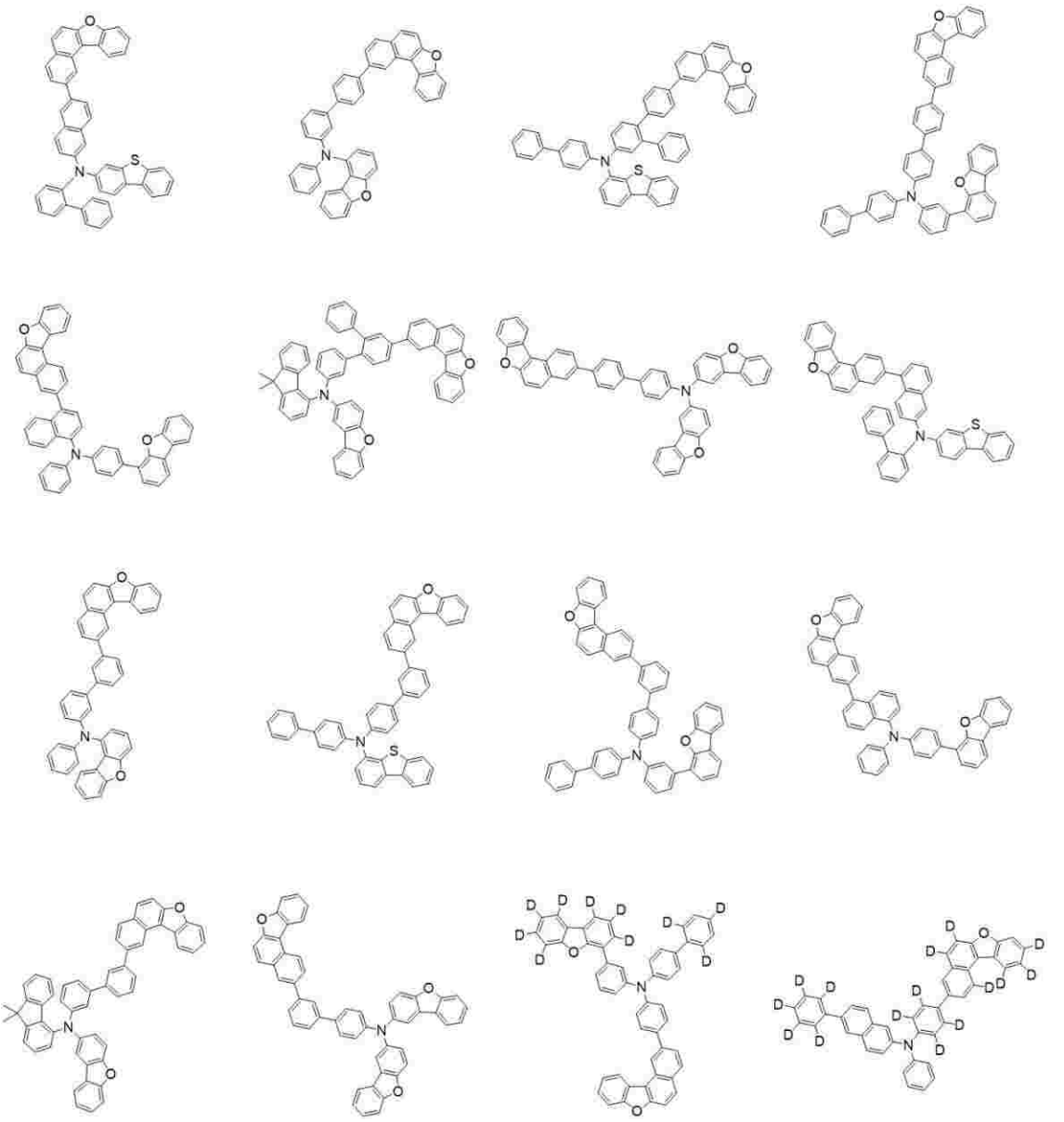




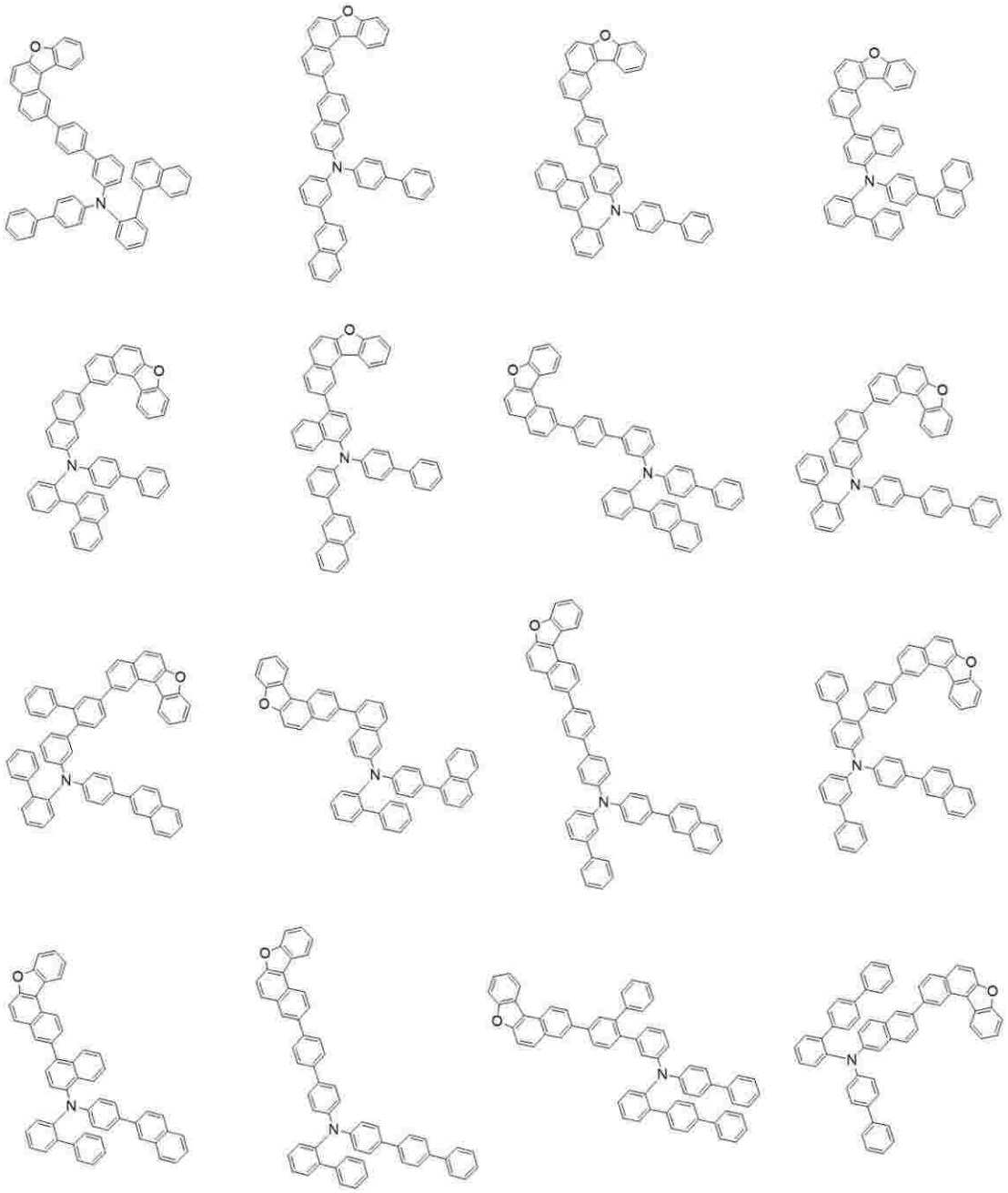
【化５６８】



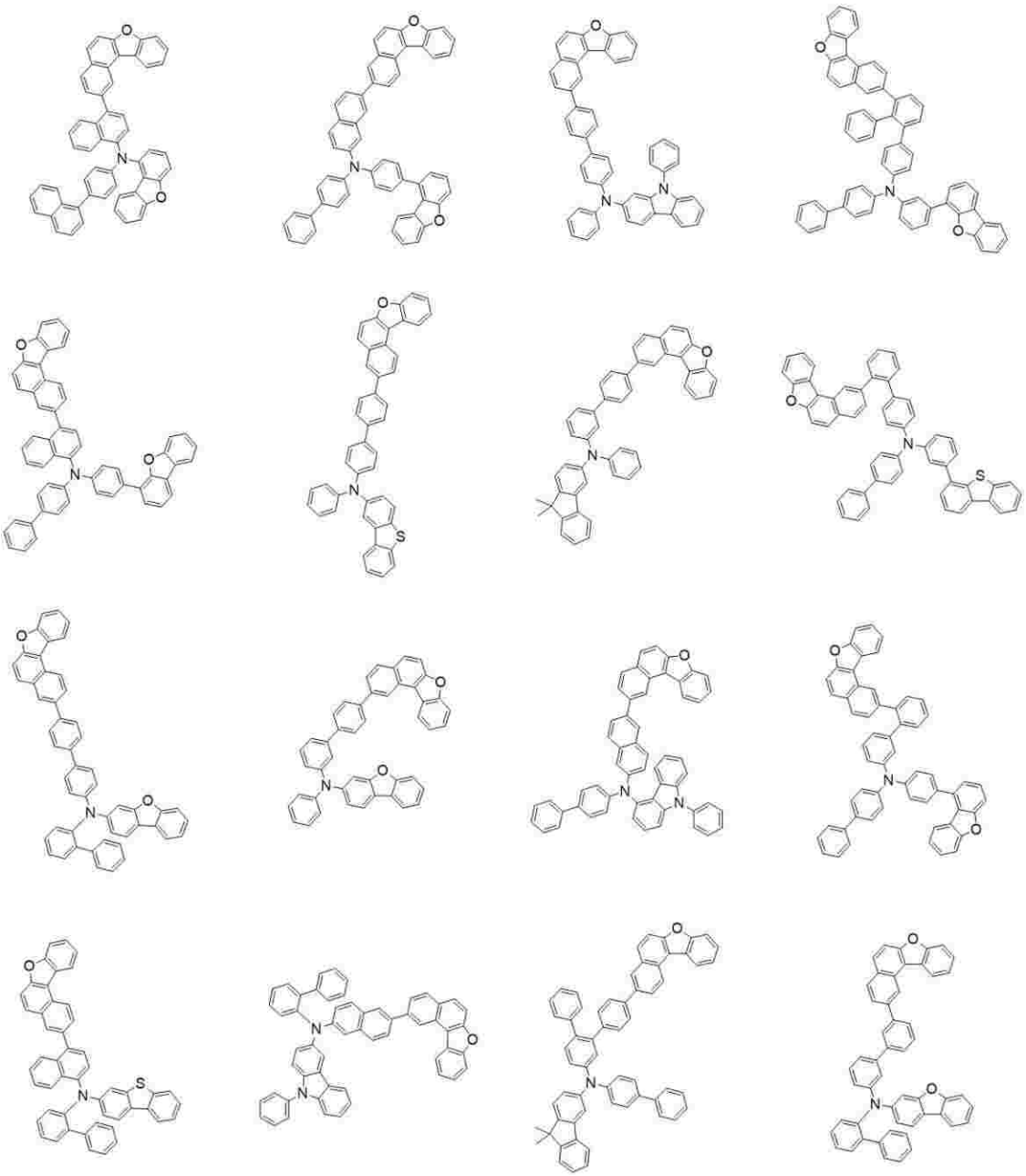
【化５６９】



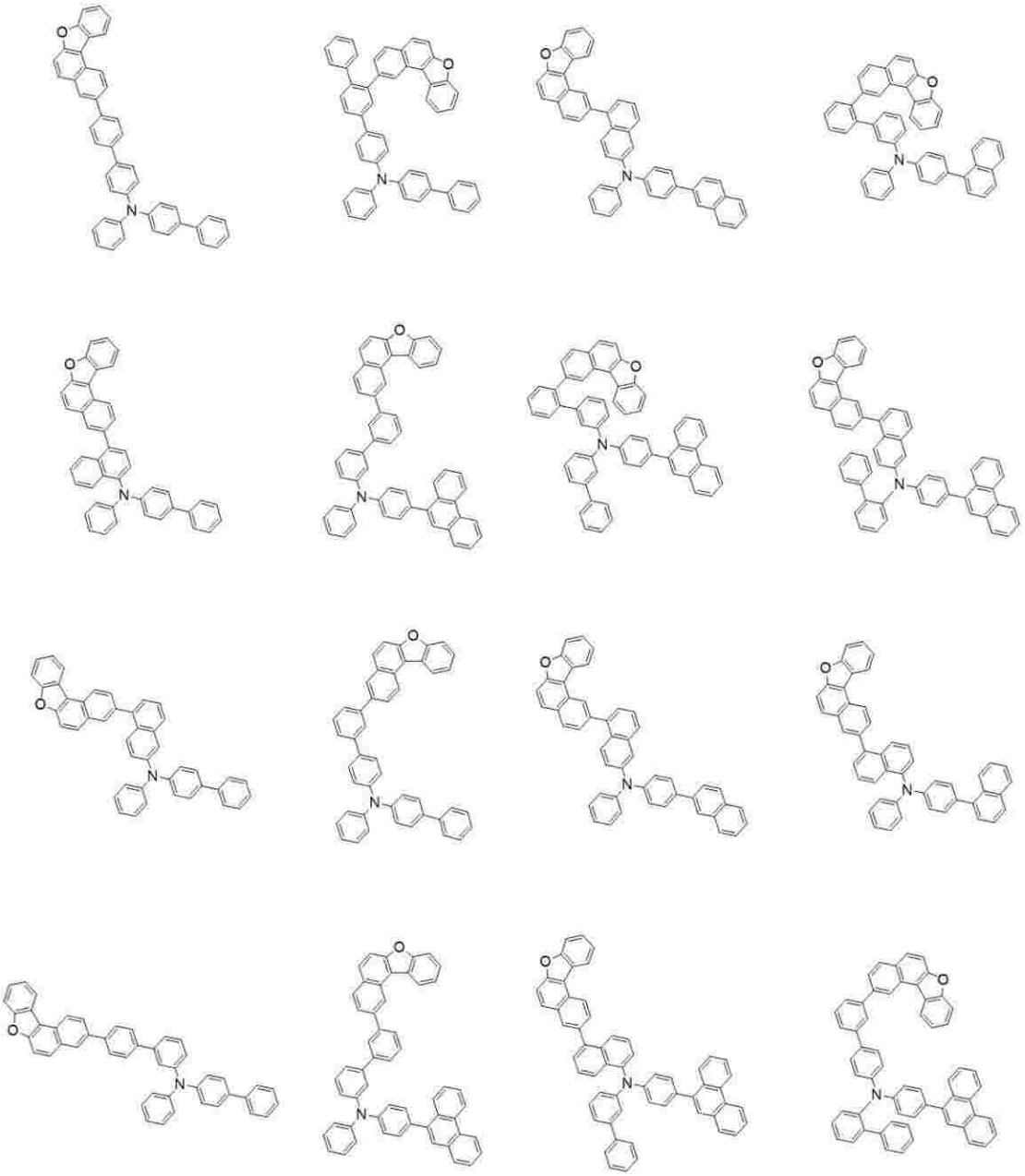
【化５７０】



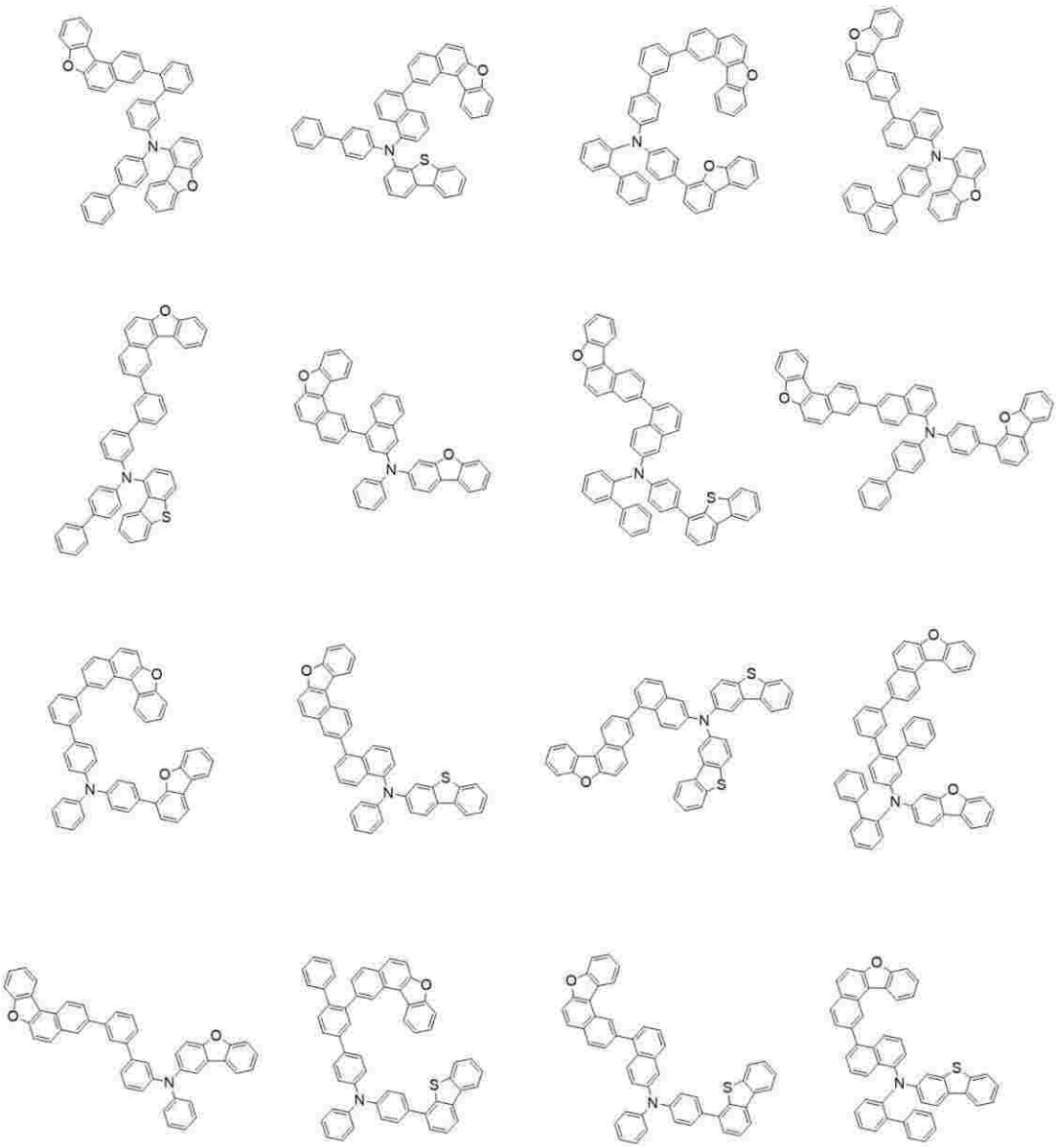
【化５７１】



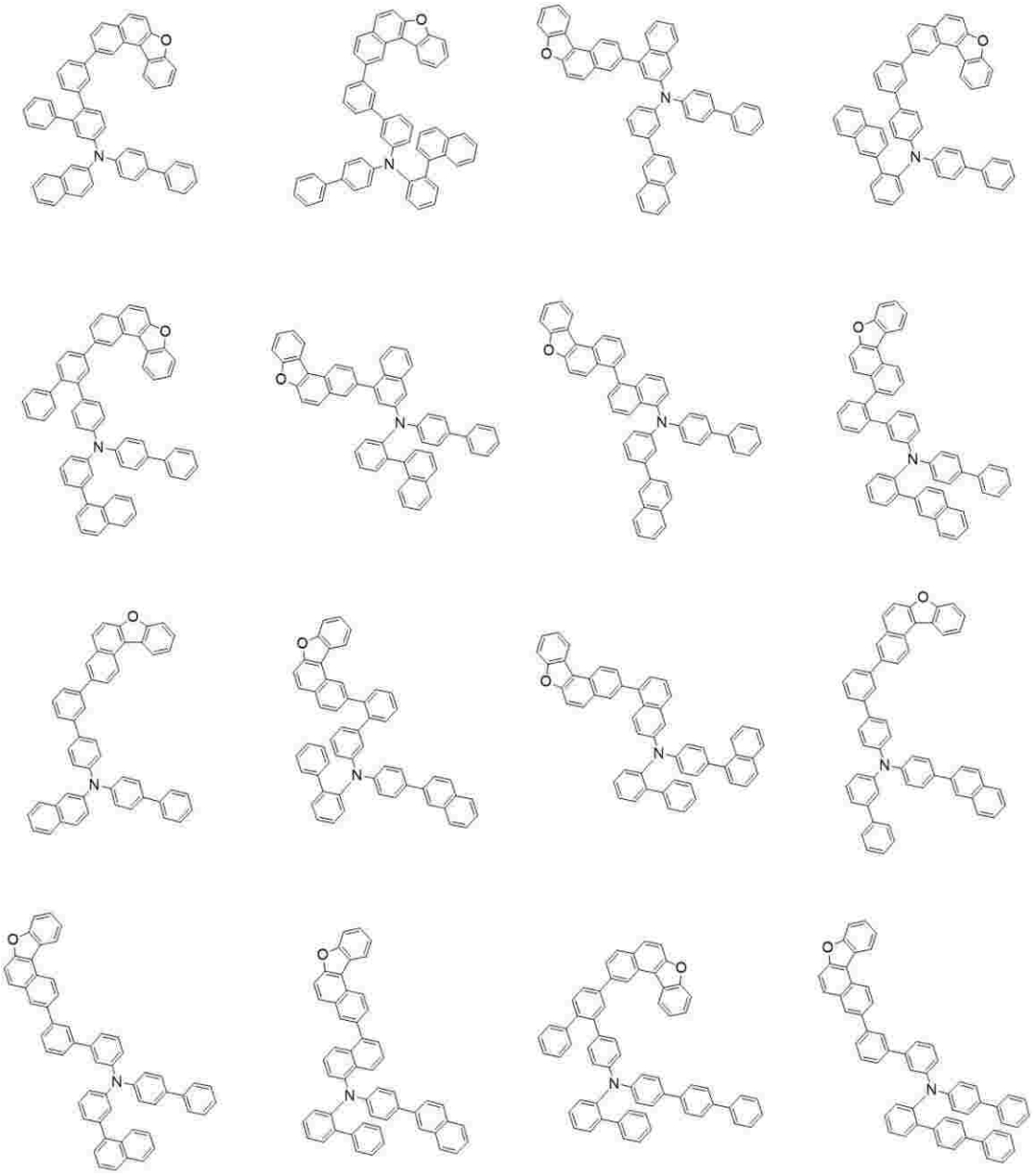
【化５７２】



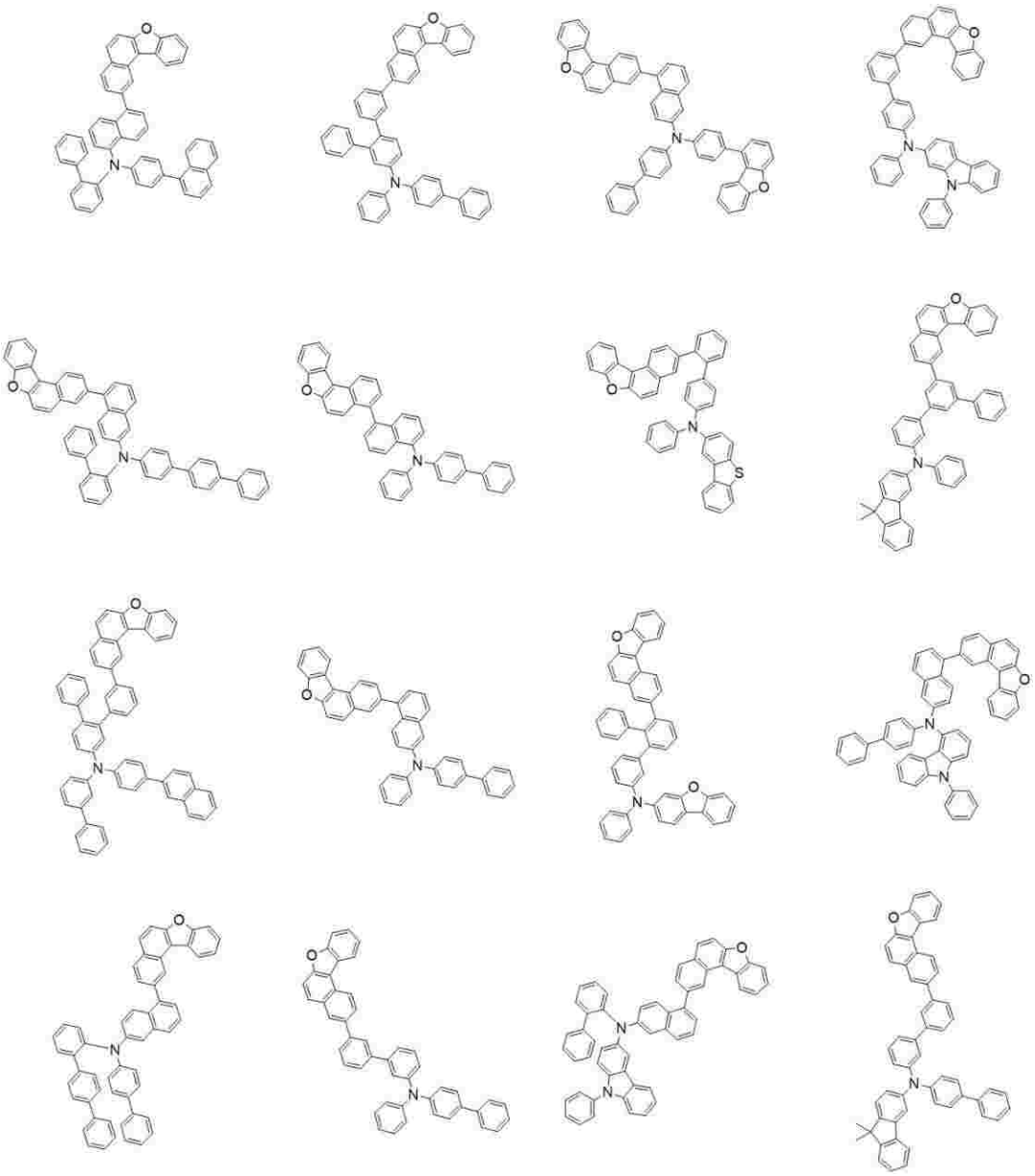
【化５７３】



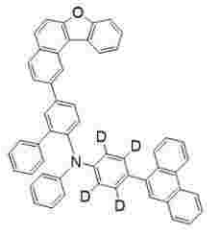
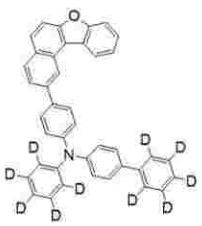
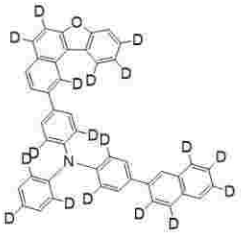
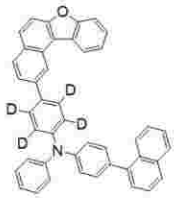
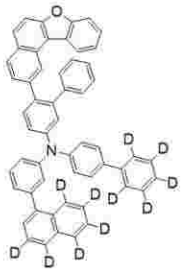
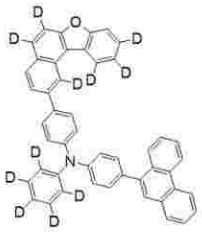
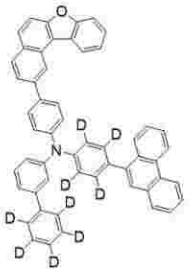
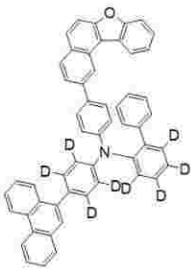
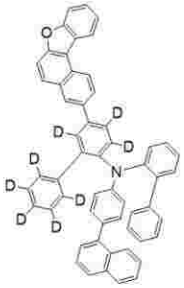
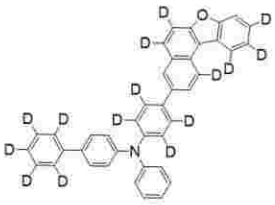
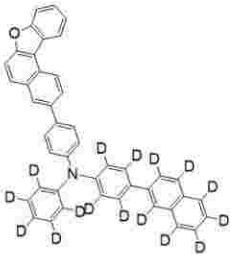
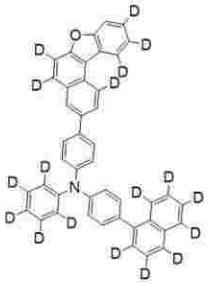
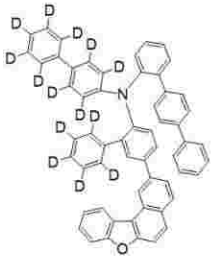
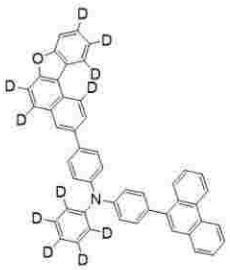
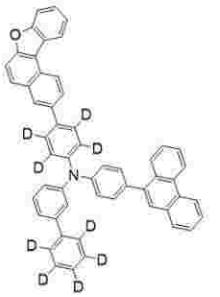
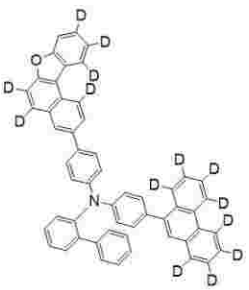
【化５７４】



【化５７５】



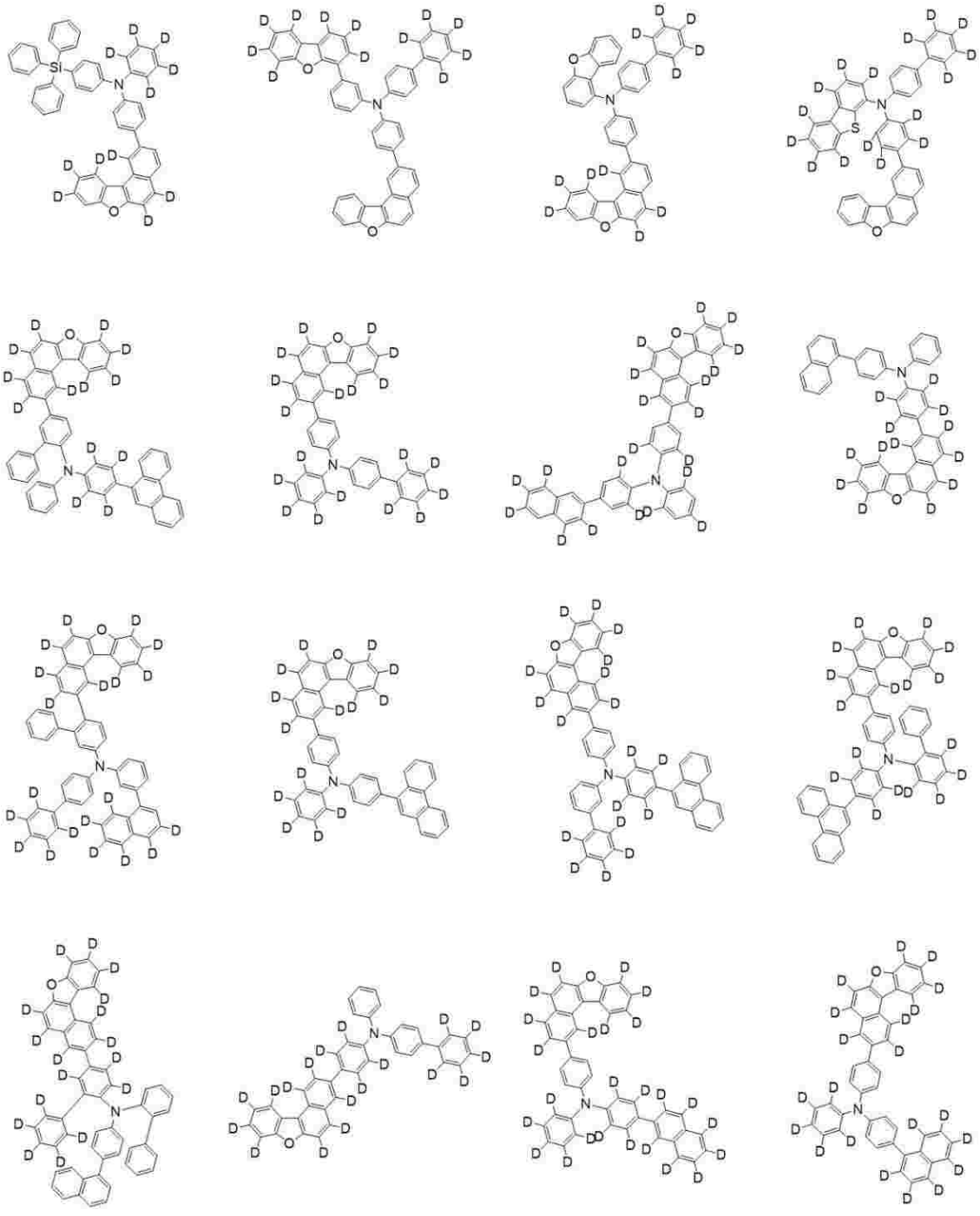
【化５７６】

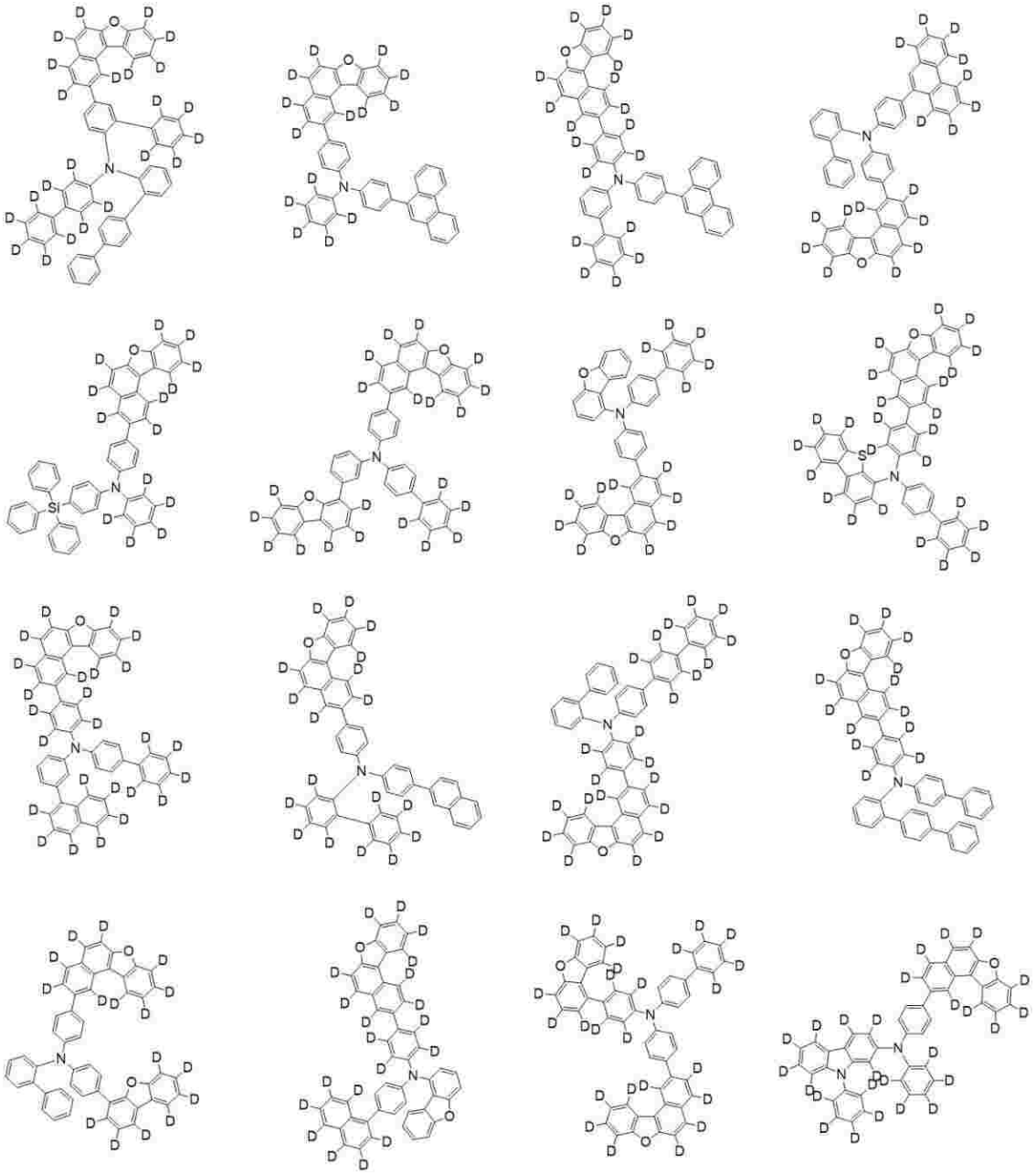
40

50

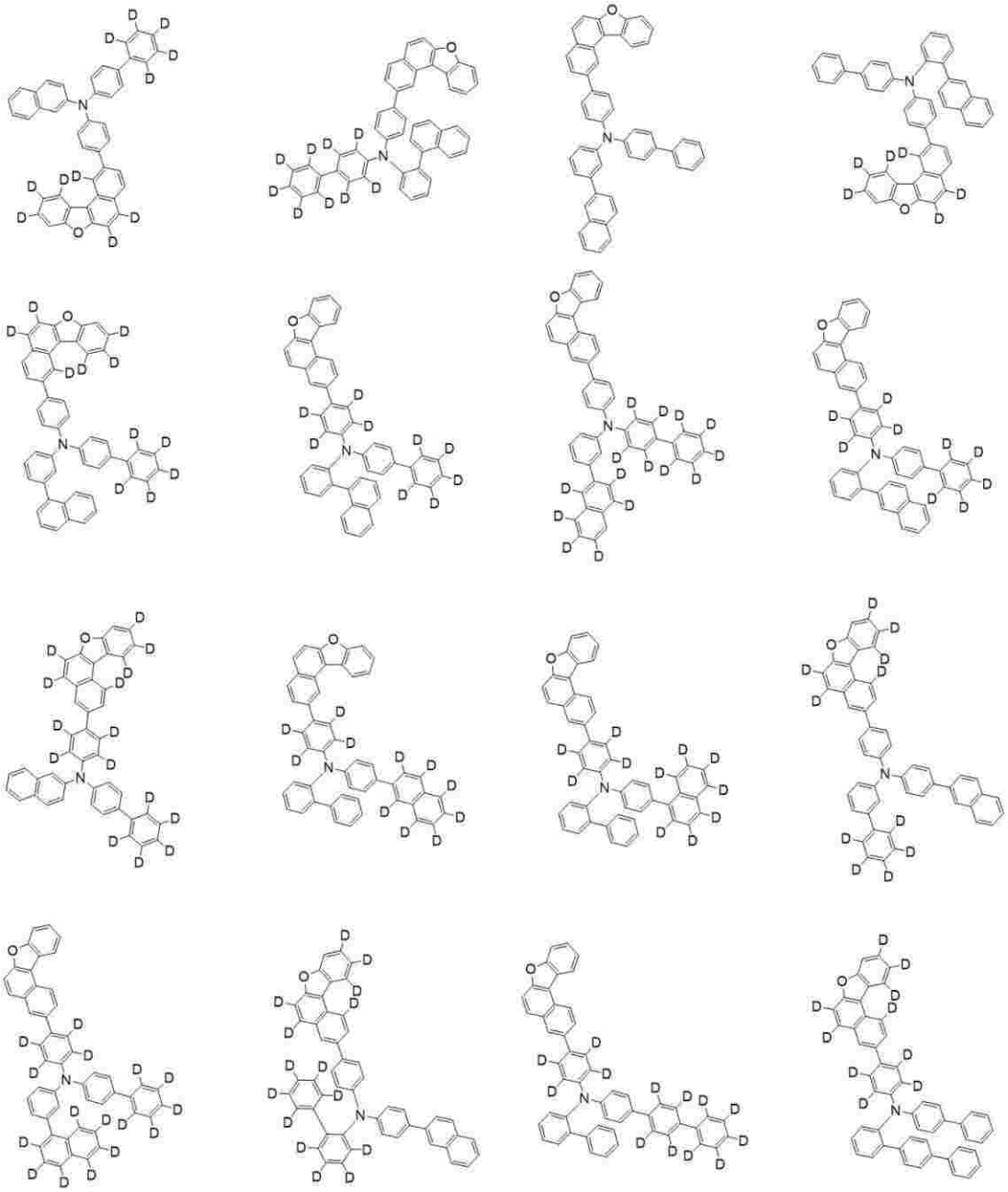
【化５７７】



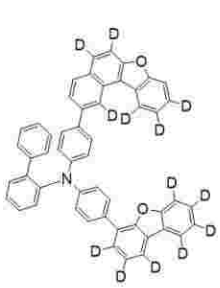
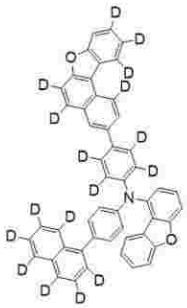
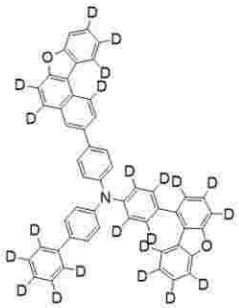
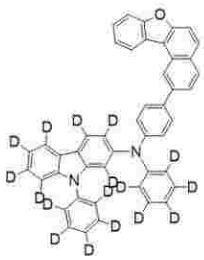
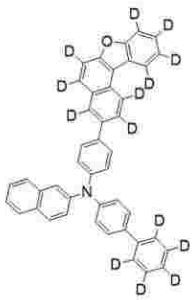
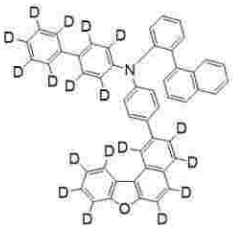
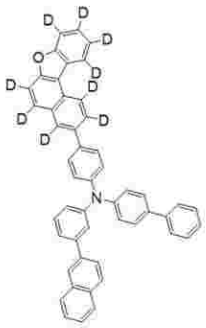
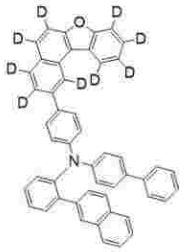
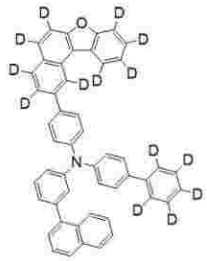
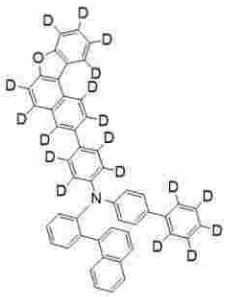
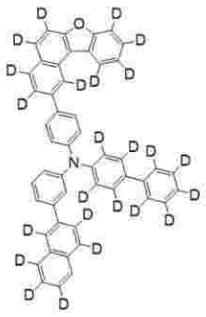
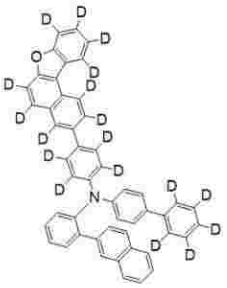
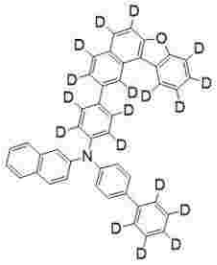
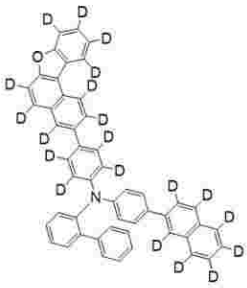
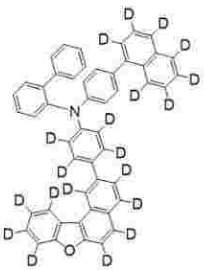
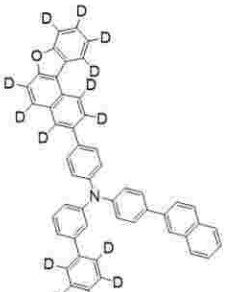
【化５７８】



【化５７９】



【化５８０】

10

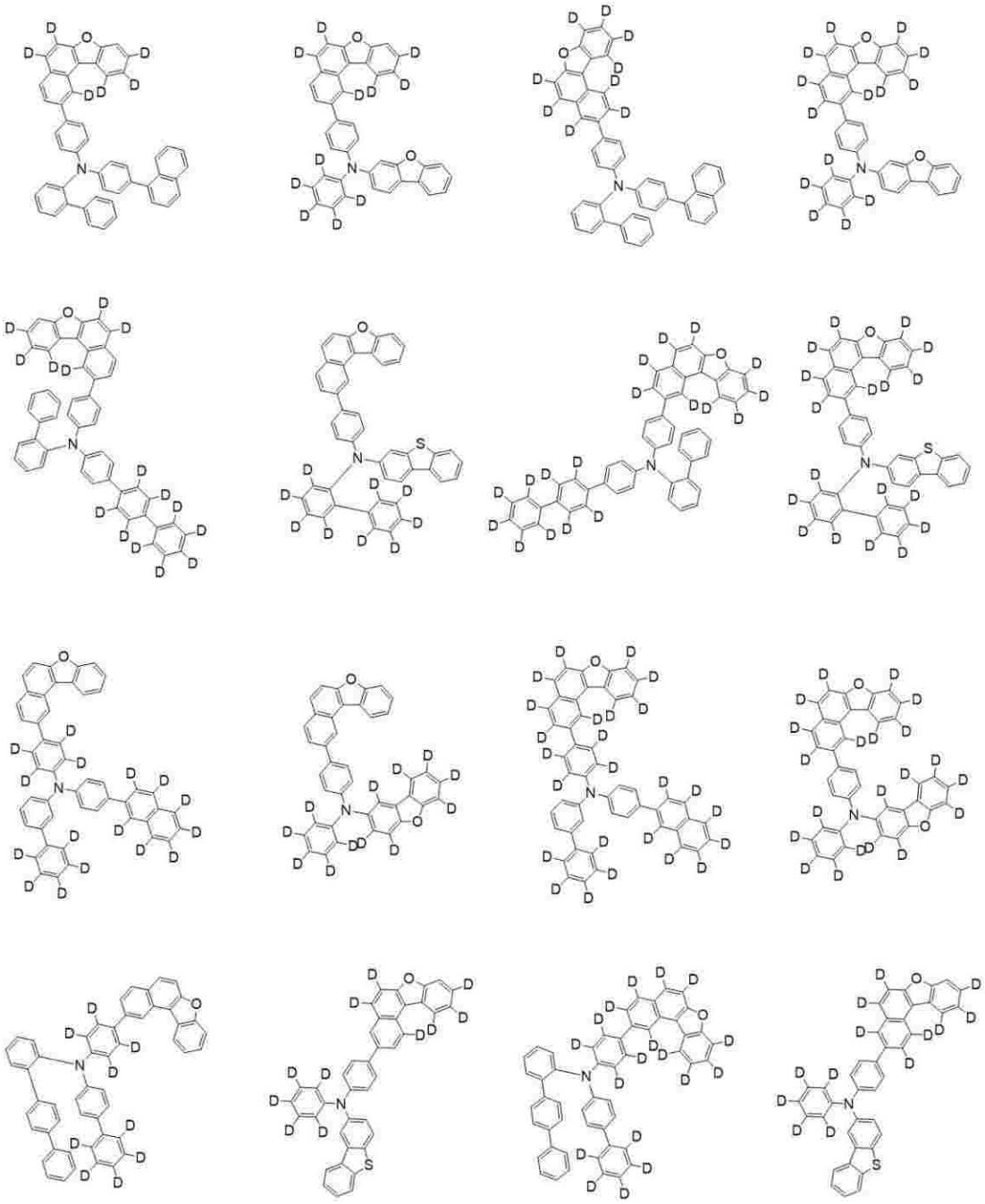
20

30

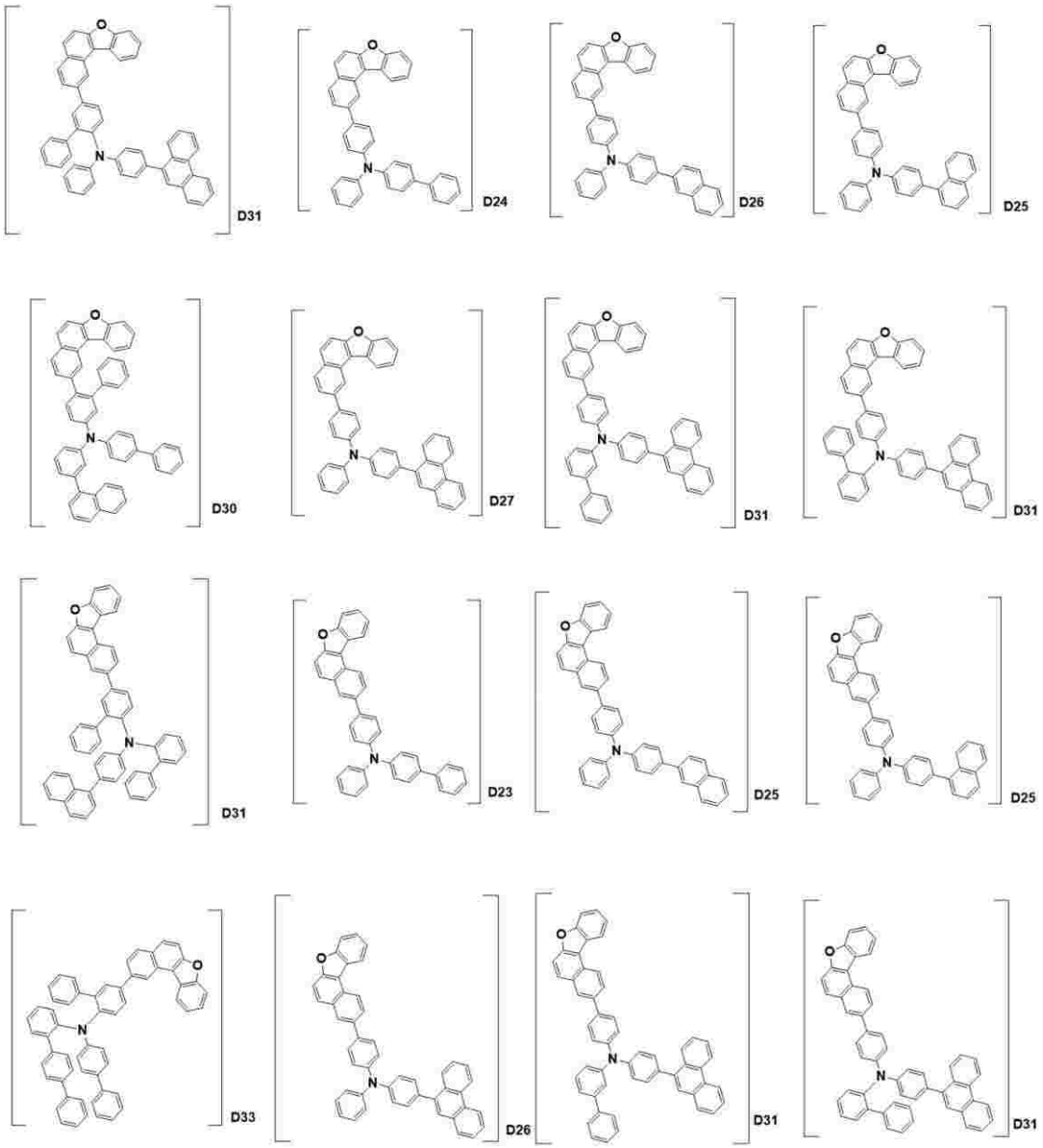
40

50

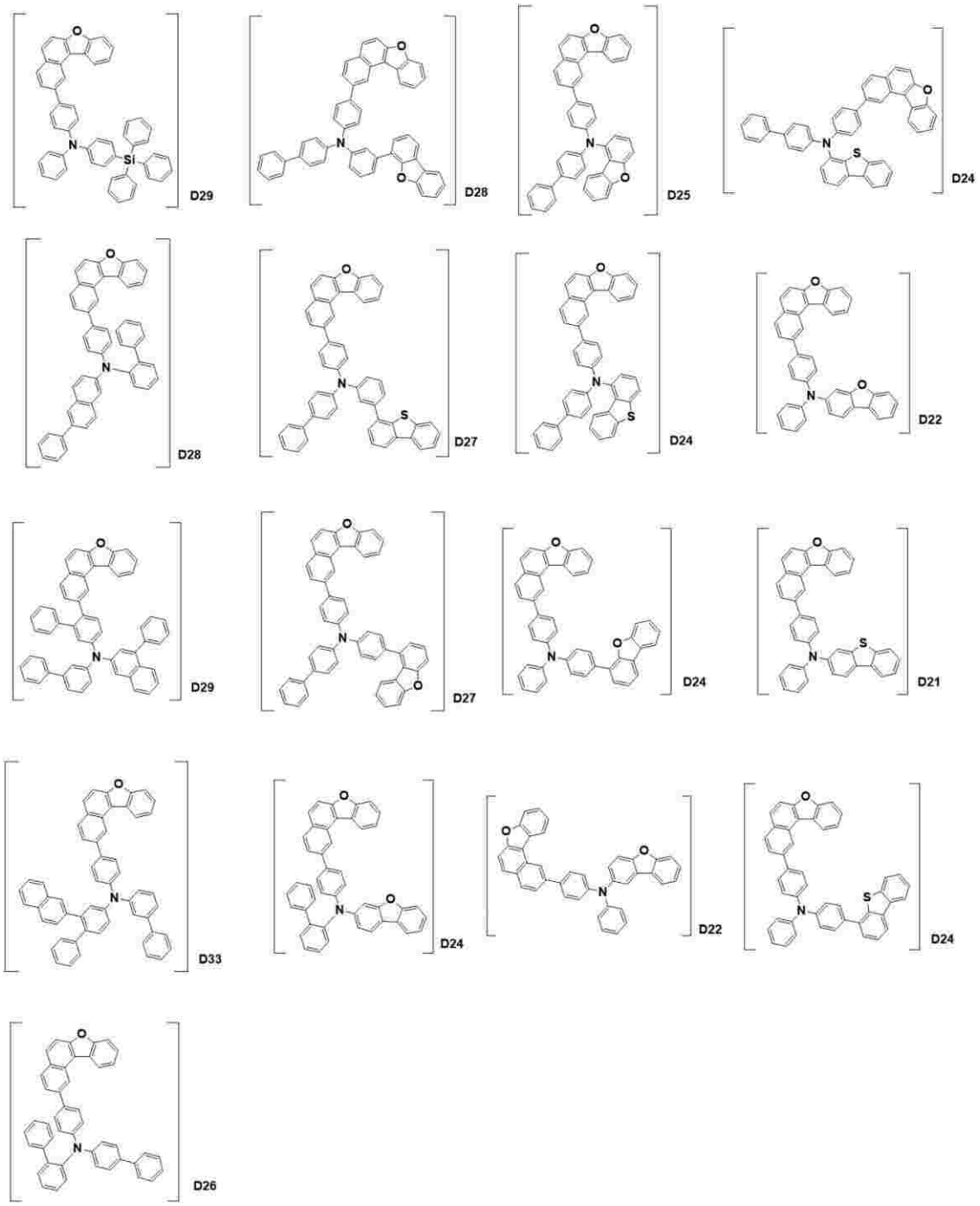
【化５８１】



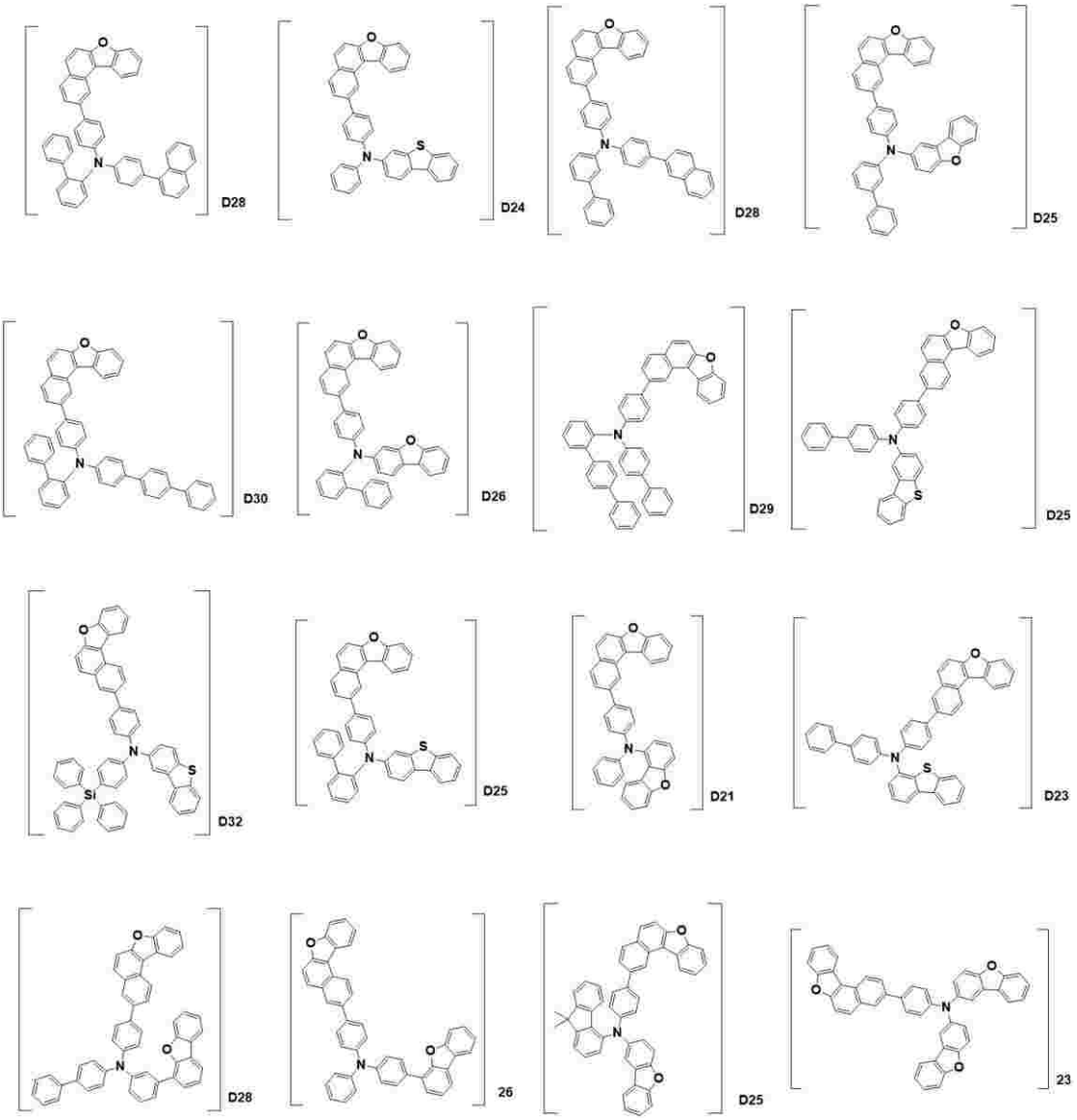
【化５８２】



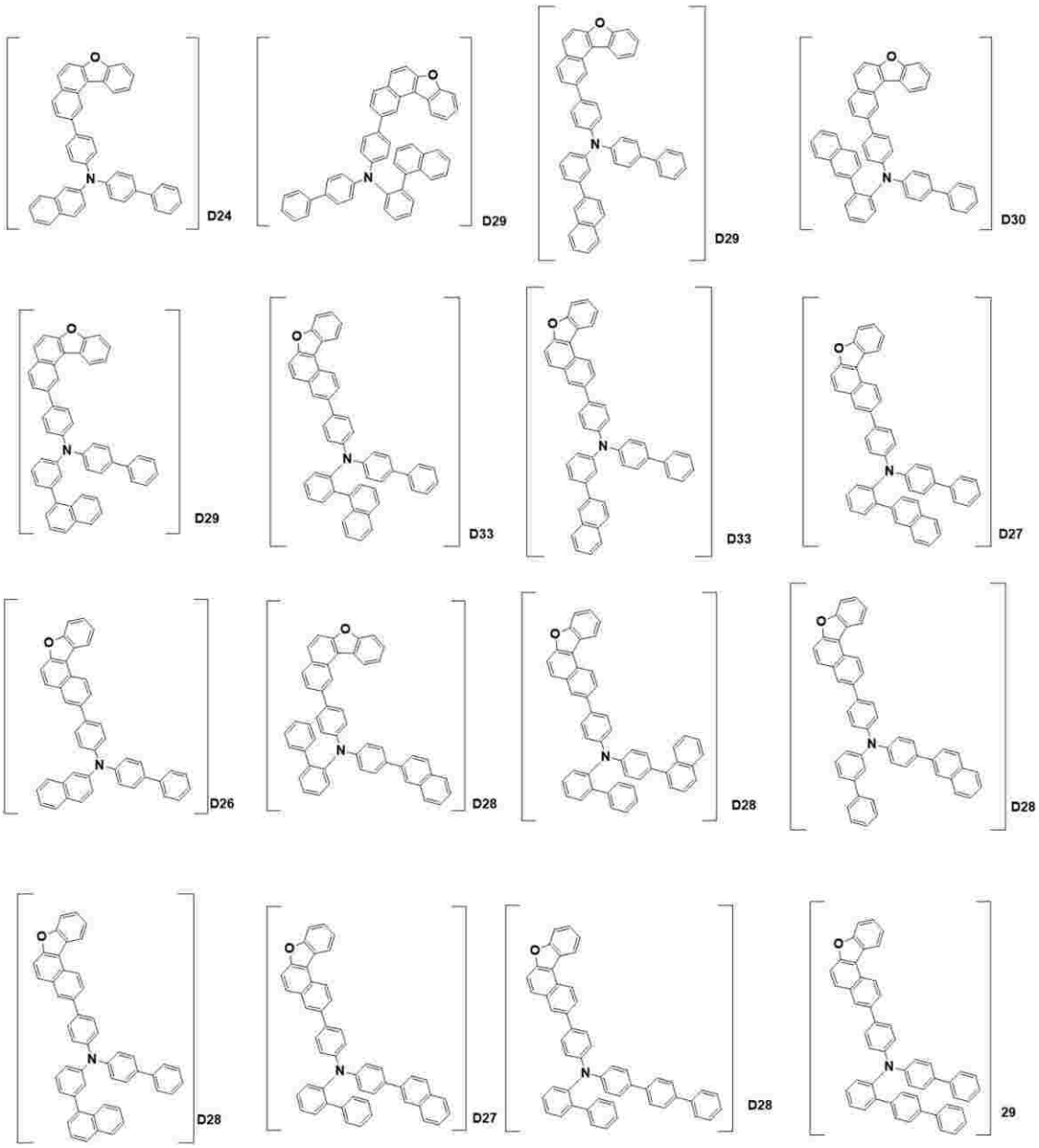
【化５８３】


D29
D28
D25
D24
D28
D27
D24
D22
D29
D27
D24
D21
D33
D24
D22
D24
D26

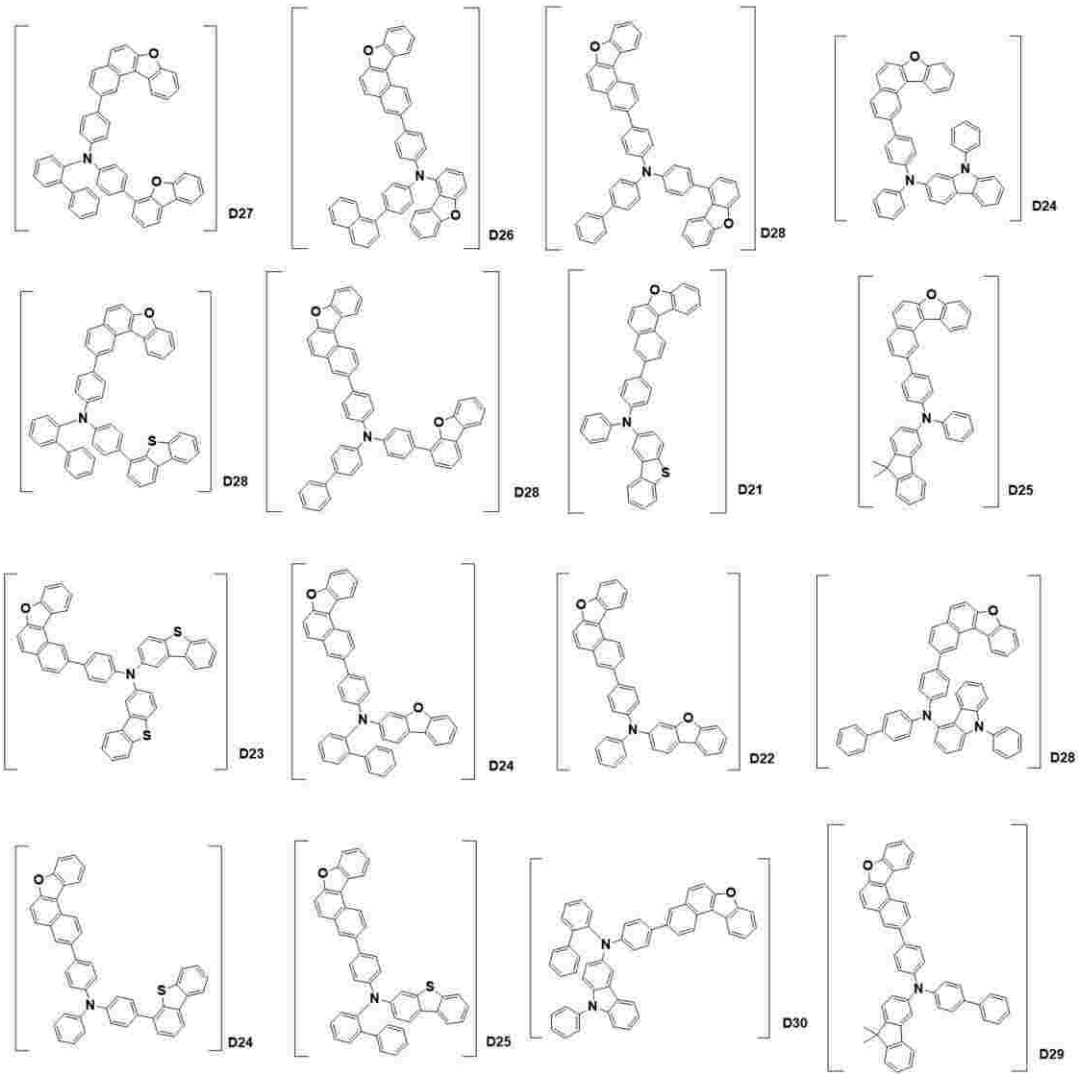
【化５８４】



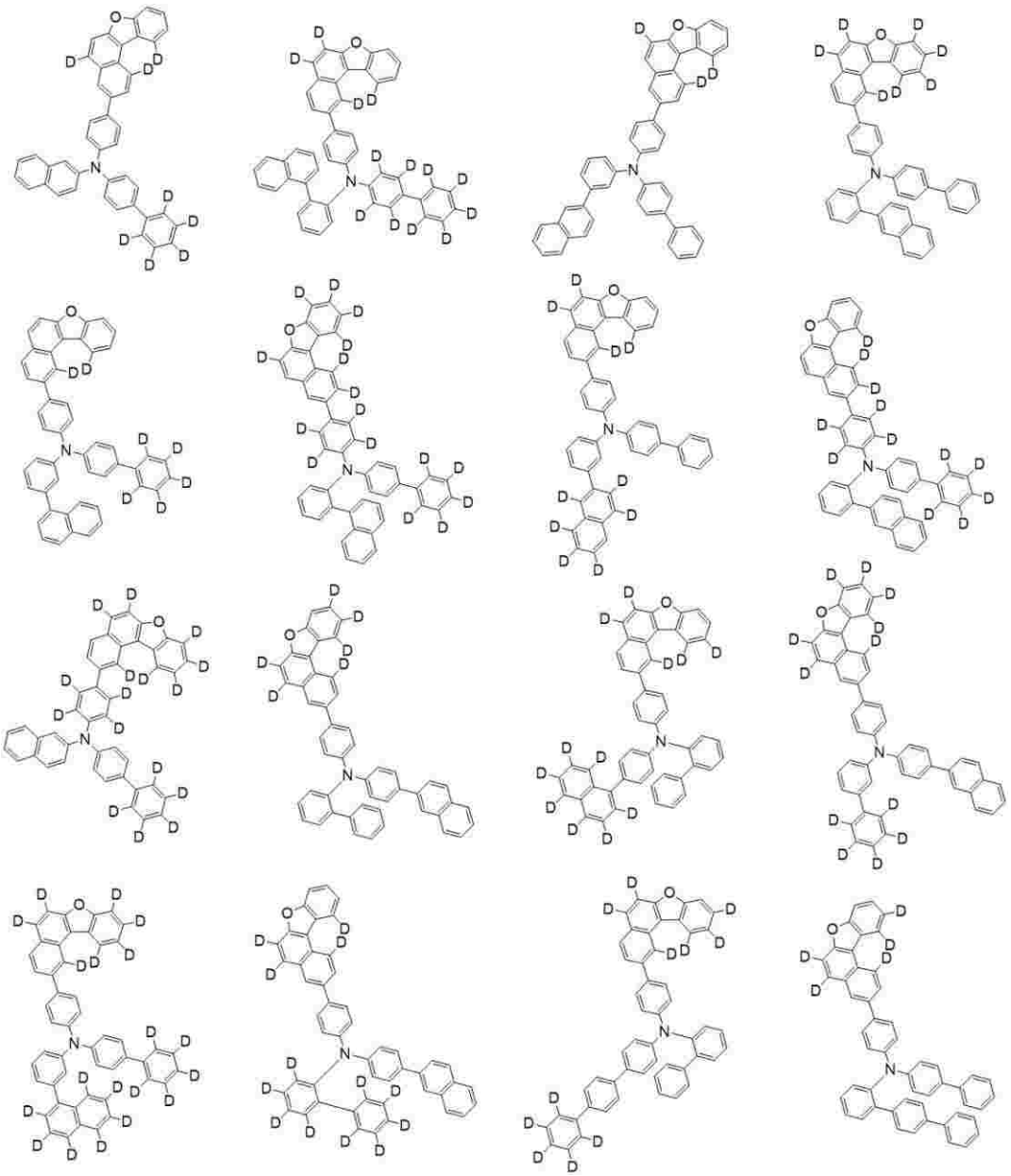
【化５８５】



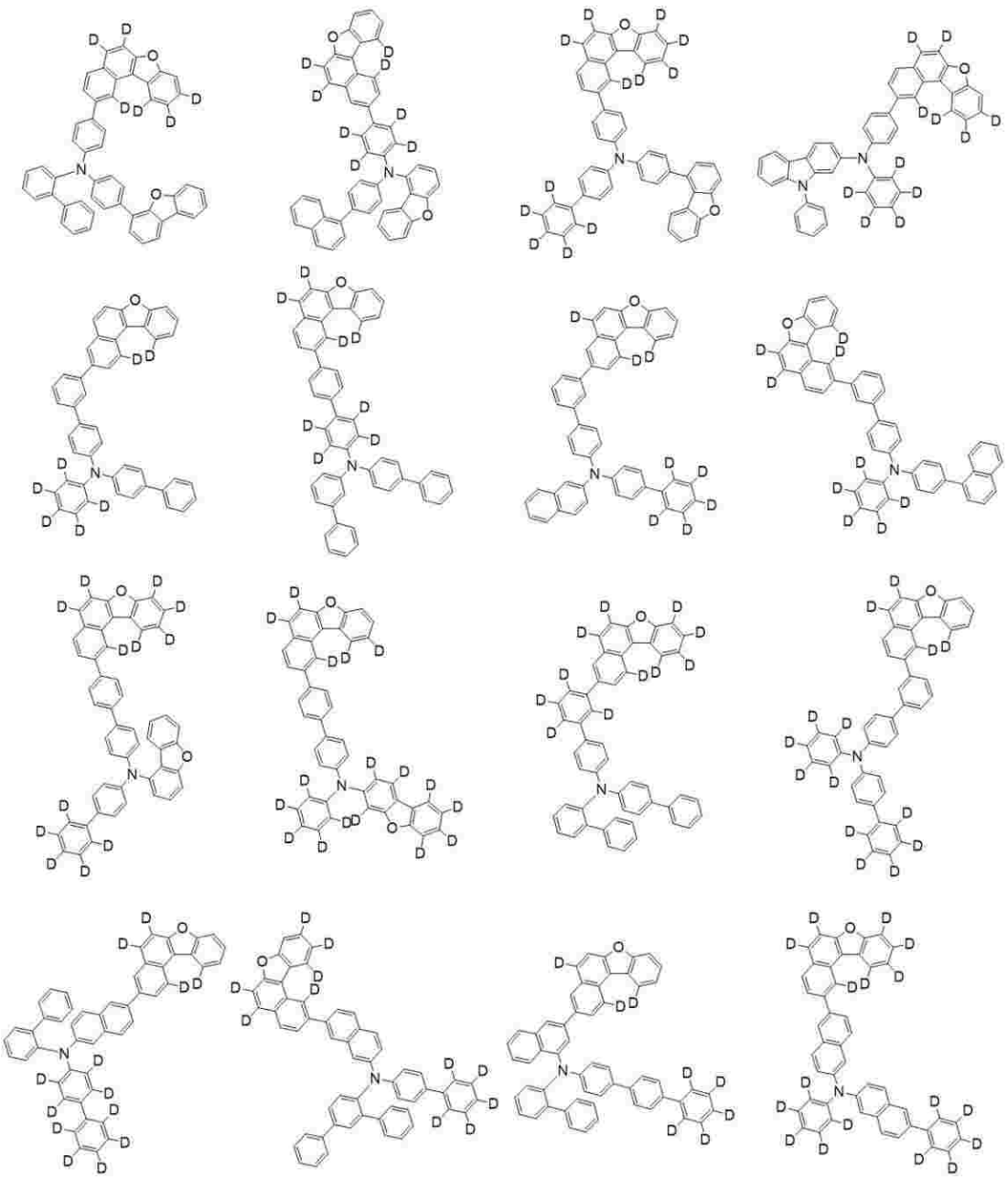
【化５８６】



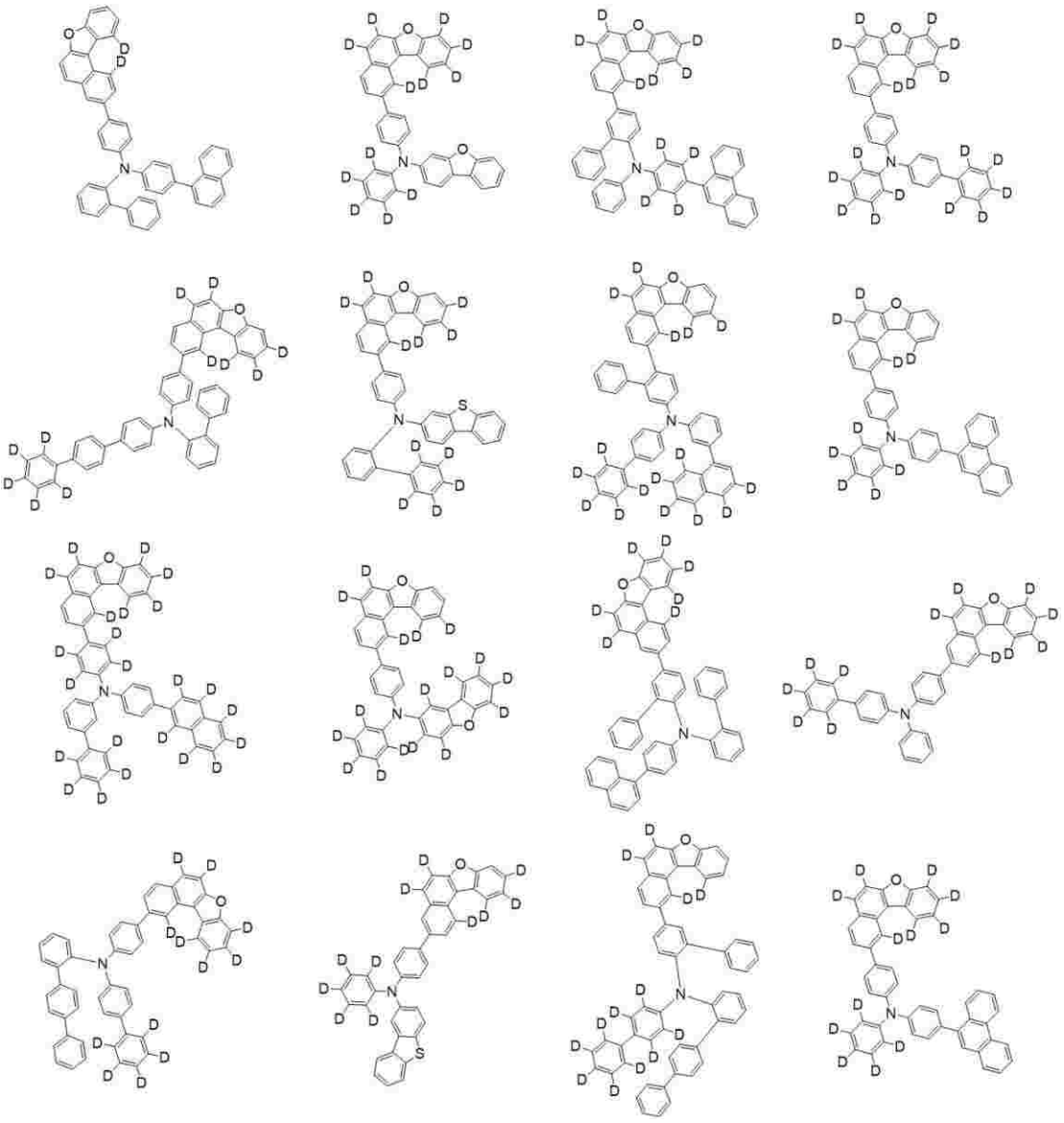
【化５８７】



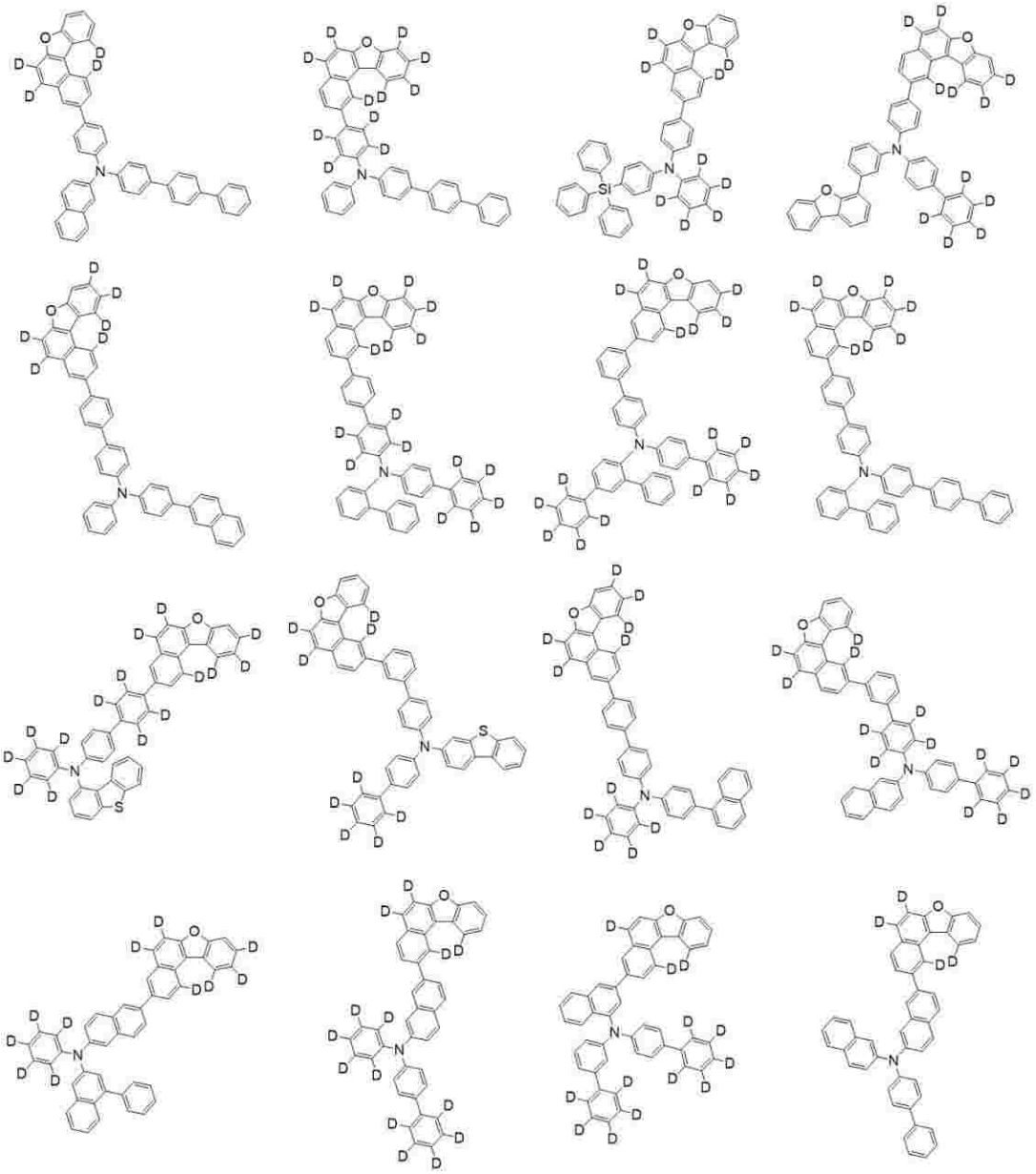
【化５８８】



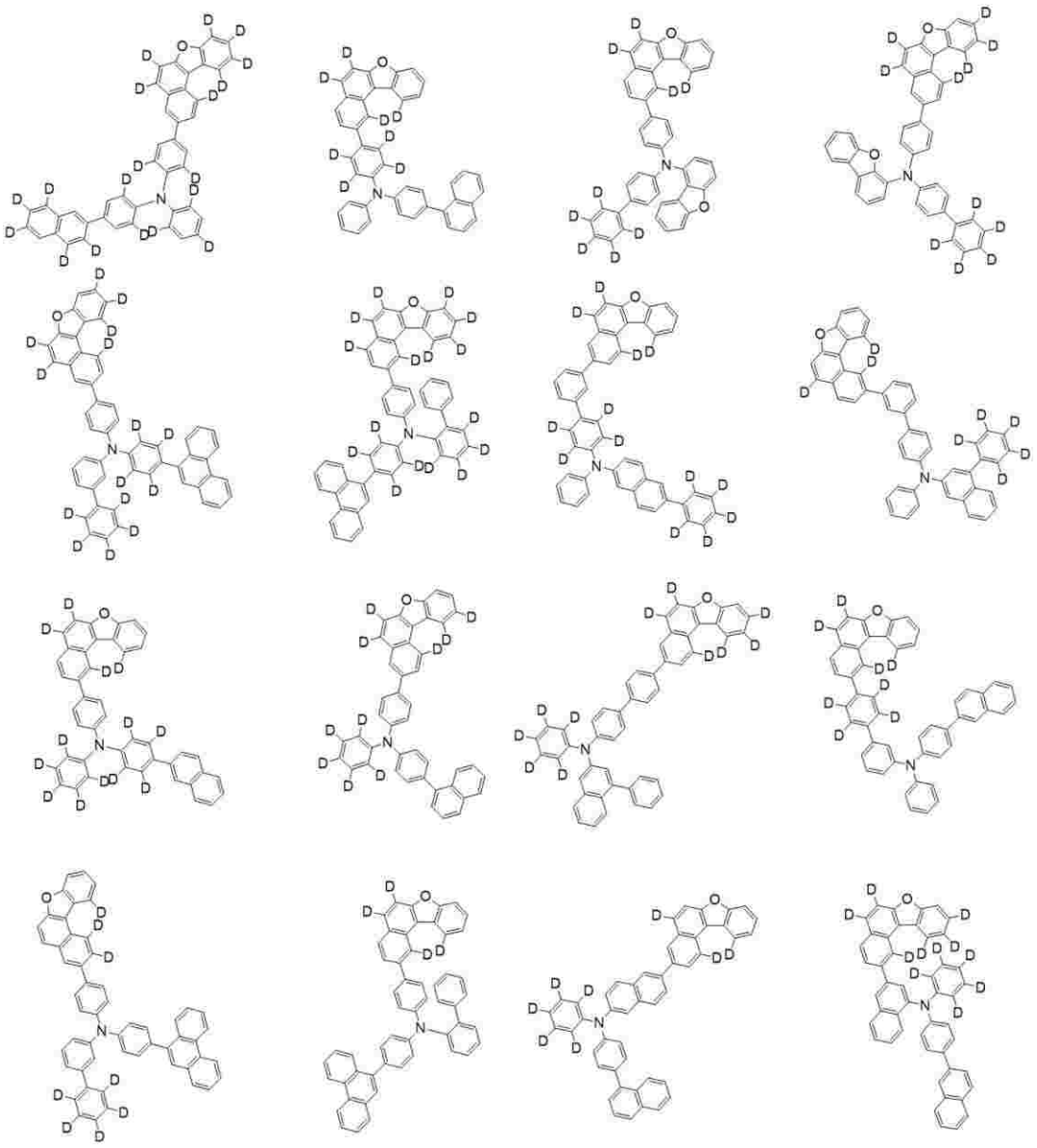
【化５８９】



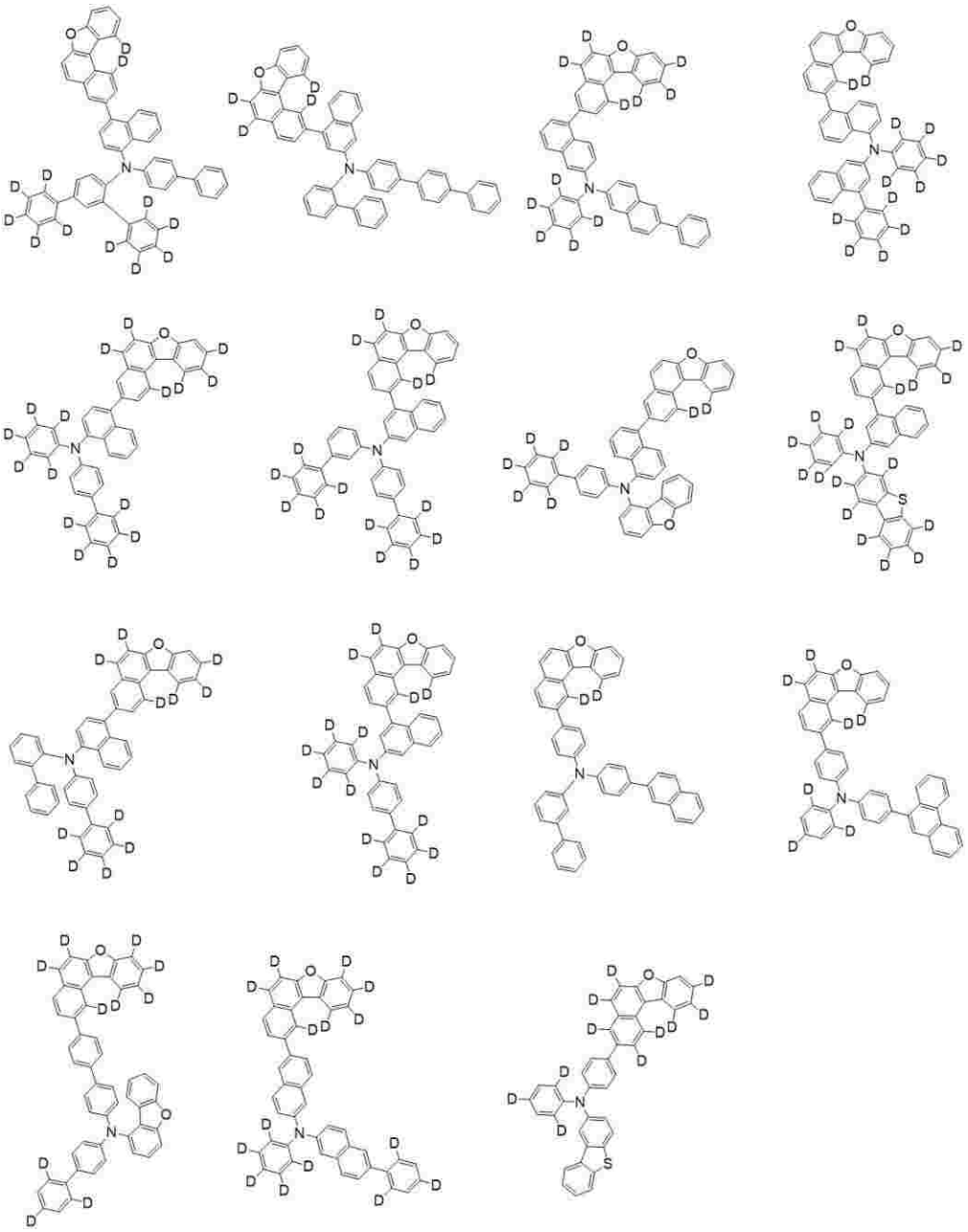
【化５９０】



【化５９１】



【化５９２】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

［関連出願の相互参照］

本出願は、２０２１年４月２７日付の韓国特許出願１０－２０２１－００５４５５５号および２０２２年４月２７日付の韓国特許出願第１０－２０２２－００５２２５７号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【０００２】

本発明は、駆動電圧、効率および寿命が改善された有機発光素子に関する。

【背景技術】

【０００３】

一般的に、有機発光現象とは、有機物質を利用して電気エネルギーを光エネルギーに転換させる現象をいう。有機発光現象を利用する有機発光素子は、広い視野角、優れたコントラスト、速い応答時間を有し、輝度、駆動電圧および応答速度特性に優れて多くの研究

が進められている。

【０００４】

有機発光素子は、一般的に正極と負極および前記正極と負極との間に有機物層を含む構造を有する。前記有機物層は、有機発光素子の効率と安全性を高めるために、それぞれ異なる物質から構成された多層の構造からなる場合が多く、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などからなる。このような有機発光素子の構造において、２つの電極の間に電圧をかけると、正極からは正孔が、負極からは電子が有機物層に注入され、注入された正孔と電子が接した時、エキシトン（ｅｘｃｉｔｏｎ）が形成され、このエキシトンが再び基底状態に落ちる時、光が出るようになる。

【０００５】

前記のような有機発光素子に用いられる有機物に対して新しい材料の開発が要求され続けている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】韓国公開特許第１０－２０００－００５１８２６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、駆動電圧、効率および寿命が改善された有機発光素子に関する。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

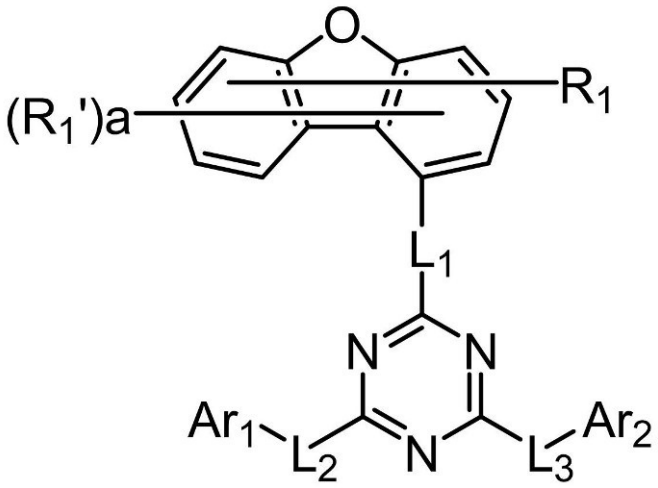
本発明は下記の有機発光素子を提供する：

正極；負極；および前記正極と負極との間の発光層を含み、

前記発光層は、下記化学式１で表される化合物および下記化学式２で表される化合物を含む、有機発光素子：

［化学式１］

【化１】



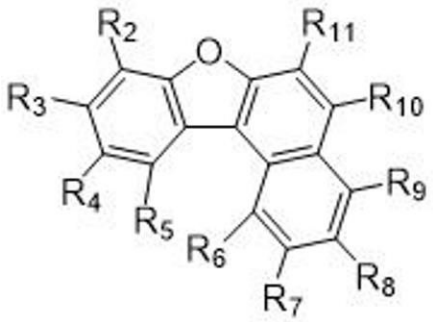
前記化学式１中、

Ar_1およびAr_2はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～６０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリールであり、

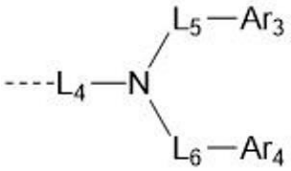
L_1～L_3はそれぞれ独立して、単結合；または、置換または非置換の炭素数６～６０のアリーレンであり、

R_1はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～６０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む

炭素数２～６０のヘテロアリールであり、
　R_1'はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、
　ａは０～６の整数であり、
　［化学式２］
【化２】

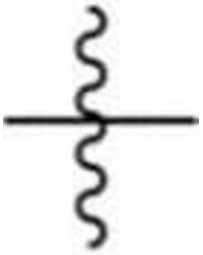


　前記化学式２中、
　R_2～R_6およびR_9～R_{11}はそれぞれ独立して、水素または重水素であり、
　R_7およびR_8のうちいずれか１つは
【化３】



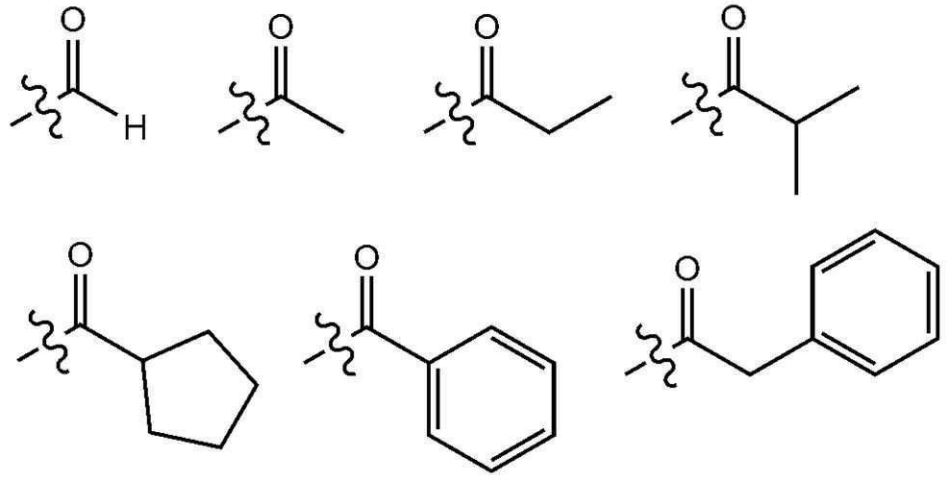
　であり、残りは水素または重水素であり、
　Ar_3およびAr_4はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～６０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリールであり、
　L_4は、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のビフェニルジイル、または、置換または非置換のナフタレンジイルであり、
　L_5およびL_6はそれぞれ独立して、単結合；置換または非置換の炭素数６～６０のアリーレン；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～６０のヘテロアリーレンである。
【発明の効果】
【０００９】
　上述した有機発光素子は、発光層に前記化学式１で表される化合物および前記化学式２で表される化合物を含むことによって、有機発光素子において、効率の向上、低い駆動電圧および／または寿命特性を向上させることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】基板１、正極２、発光層３および負極４からなる有機発光素子の例を示した図である。
【図２】基板１、正極２、正孔注入層５、正孔輸送層６、電子遮断層７、発光層３、正孔阻止層８、電子注入および輸送層９、および負極４からなる有機発光素子の例を示した図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
　以下、本発明の理解を助けるためにより詳しく説明する。
【００１２】

本明細書において、
【化４】



または
【化５】

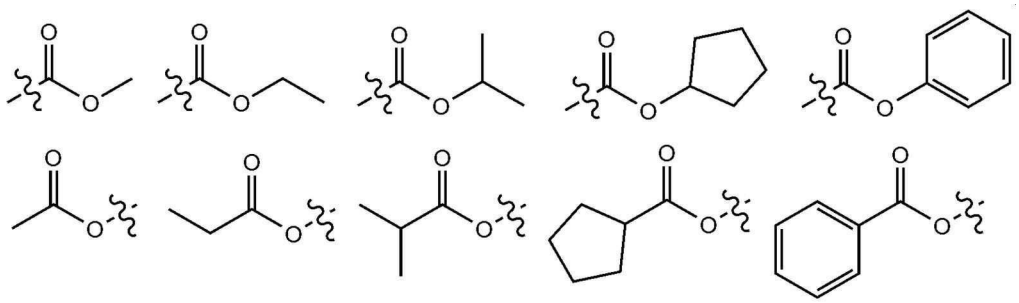
は、他の置換基に連結される結合を意味する。
【００１３】
本明細書において、「置換または非置換の」という用語は、重水素；ハロゲン基；ニトリル基；ニトロ基；ヒドロキシ基；カルボニル基；エステル基；イミド基；アミノ基；ホスフィンオキシド基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アルキルチオキシ基；アリールチオキシ基；アルキルスルホキシ基；アリールスルホキシ基；シリル基；ホウ素基；アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基；アラルキル基；アラルケニル基；アルキルアリール基；アルキルアミン基；アラルキルアミン基；ヘテロアリールアミン基；アリールアミン基；アリールホスフィン基；またはＮ、ＯおよびＳ原子のうち１個以上を含む複素環基からなる群より選択された１個以上の置換基で置換または非置換されるか、前記例示された置換基のうち２以上の置換基が連結された置換または非置換されることを意味する。例えば、「２以上の置換基が連結された置換基」は、ビフェニル基であってもよい。即ち、ビフェニル基は、アリール基であってもよく、２個のフェニル基が連結された置換基と解釈されてもよい。
【００１４】
本明細書において、カルボニル基の炭素数は特に限定されないが、炭素数１～４０であることが好ましい。具体的には、下記のような構造の化合物であってもよいが、これらに限定されるものではない。
【化６】



【００１５】
本明細書において、エステル基は、エステル基の酸素が炭素数１～２５の直鎖、分枝鎖

もしくは環状アルキル基、または炭素数６～２５のアリール基で置換されてもよい。具体的には、下記構造式の化合物であってもよいが、これらに限定されるものではない。

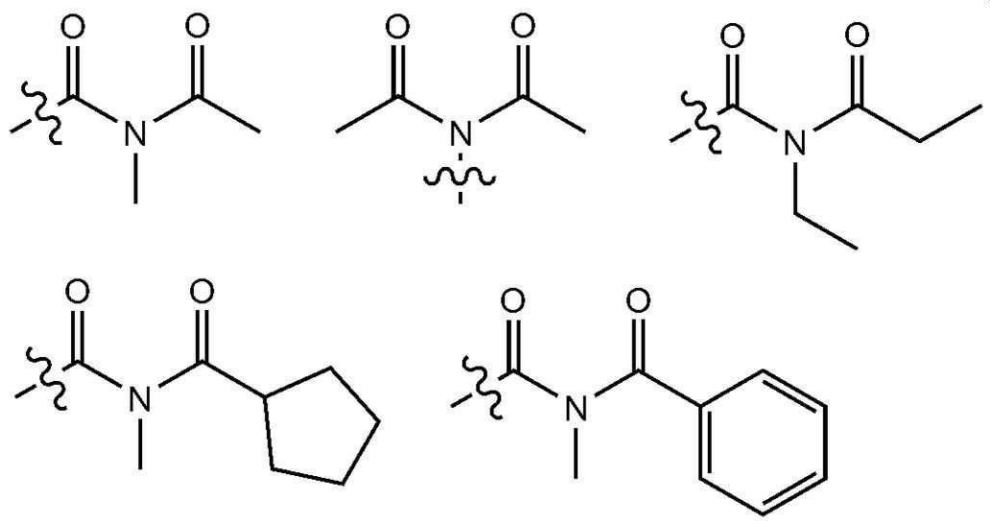
【化７】



【００１６】

本明細書において、イミド基の炭素数は特に限定されないが、炭素数１～２５であることが好ましい。具体的には、下記のような構造の化合物であってもよいが、これらに限定されるものではない。

【化８】



【００１７】

本明細書において、シリル基は、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、フェニルシリル基などがあるが、これらに限定されるものではない。

【００１８】

本明細書において、ホウ素基は、具体的には、トリメチルホウ素基、トリエチルホウ素基、ｔ－ブチルジメチルホウ素基、トリフェニルホウ素基、フェニルホウ素基などがあるが、これらに限定されるものではない。

【００１９】

本明細書において、ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素がある。

【００２０】

本明細書において、前記アルキル基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、１～４０であることが好ましい。一実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は１～２０である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は１～１０である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルキル基の炭素数は１～６である。アルキル基の具体的な例としては、メチル、エチル、プロピル、ｎ－プロピル、イ

ソプロピル、ブチル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、１－メチル－ブチル、１－エチル－ブチル、ペンチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ｔｅｒｔ－ペンチル、ヘキシル、ｎ－ヘキシル、１－メチルペンチル、２－メチルペンチル、４－メチル－２－ペンチル、３，３－ジメチルブチル、２－エチルブチル、ヘプチル、ｎ－ヘプチル、１－メチルヘキシル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、オクチル、ｎ－オクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、１－メチルヘプチル、２－エチルヘキシル、２－プロピルペンチル、ｎ－ノニル、２，２－ジメチルヘプチル、１－エチル－プロピル、１，１－ジメチル－プロピル、イソヘキシル、２－メチルペンチル、４－メチルヘキシル、５－メチルヘキシルなどがあるが、これらに限定されるものではない。

【００２１】

本明細書において、前記アルケニル基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、２～４０であることが好ましい。一実施状態によれば、前記アルケニル基の炭素数は２～２０である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルケニル基の炭素数は２～１０である。さらに一つの実施状態によれば、前記アルケニル基の炭素数は２～６である。具体的な例としては、ビニル、１－プロフェニル、イソプロフェニル、１－ブテニル、２－ブテニル、３－ブテニル、１－ペンテニル、２－ペンテニル、３－ペンテニル、３－メチル－１－ブテニル、１，３－ブタジエニル、アリル、１－フェニルビニル－１－イル、２－フェニルビニル－１－イル、２，２－ジフェニルビニル－１－イル、２－フェニル－２－（ナフチル－１－イル）ビニル－１－イル、２，２－ビス（ジフェニル－１－イル）ビニル－１－イル、スチルベニル基、スチレニル基などがあるが、これらに限定されるものではない。

【００２２】

本明細書において、シクロアルキル基は特に限定されないが、炭素数３～６０であることが好ましく、一実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は３～３０である。さらに一つの実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は３～２０である。さらに一つの実施状態によれば、前記シクロアルキル基の炭素数は３～６である。具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、３－メチルシクロペンチル、２，３－ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、３－メチルシクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル、２，３－ジメチルシクロヘキシル、３，４，５－トリメチルシクロヘキシル、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどがあるが、これらに限定されるものではない。

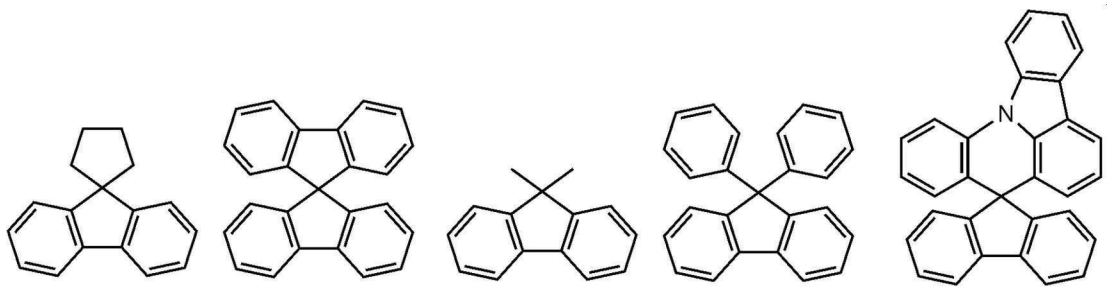
【００２３】

本明細書において、アリール基は特に限定されないが、炭素数６～６０であることが好ましく、単環式アリール基または多環式アリール基であってもよい。一実施状態によれば、前記アリール基の炭素数は６～３０である。一実施状態によれば、前記アリール基の炭素数は６～２０である。前記アリール基が単環式アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などであってもよいが、これらに限定されるものではない。前記多環式アリール基としては、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレニル基などであってもよいが、これらに限定されるものではない。

【００２４】

本明細書において、フルオレニル基は置換されてもよく、２つの置換基が互いに結合してスピロ構造を形成することができる。前記フルオレニル基が置換される場合、

【化９】



などであってもよい。但し、これらに限定されるものではない。

【００２５】

本明細書において、複素環基は異種元素としてＯ、Ｎ、ＳｉおよびＳのうち１個以上を含む複素環基であって、炭素数は特に限定されないが、炭素数２～６０であることが好ましい。複素環基の例としては、チオフェン基、フラニル基、ピロール基、イミダゾール基、チアゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、ピリジル基、ビピリジル基、ピリミジル基、トリアジン基、アクリジル基、ピリダジン基、ピラジニル基、キノリニル基、キナゾリン基、キノキサリニル基、フタラジニル基、ピリドピリミジニル基、ピリドピラジニル基、ピラジノピラジニル基、イソキノリン基、インドール基、カルバゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾカルバゾール基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ベンゾフラニル基、フェナントロリン基（ｐｈｅｎａｎｔｈｒｏｌｉｎｅ）、イソオキサゾリル基、チアジアゾリル基、フェノチアジニル基およびジベンゾフラニル基などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【００２６】

本明細書において、アラルキル基、アラルケニル基、アルキルアリール基、アリールアミン基のうちアリール基は、上述したアリール基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アラルキル基、アルキルアリール基、アルキルアミン基のうちアルキル基は、前述したアルキル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロアリールアミンのうちテロアリールは、前述した複素環基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アラルケニル基のうちアルケニル基は、前述したアルケニル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、アリーレンは、２価の基であることを除けば、上述したアリール基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロアリーレンは、２価の基であることを除けば、上述した複素環基に関する説明が適用可能である。本明細書において、炭化水素環は、１価の基ではなく、２個の置換基が結合して形成したことを除けば、上述したアリール基またはシクロアルキル基に関する説明が適用可能である。本明細書において、ヘテロ環は、１価の基ではなく、２個の置換基が結合して形成したことを除けば、上述した複素環基に関する説明が適用可能である。

【００２７】

本明細書において、'［構造式］Ｄｎ'で表された化合物は、該当'構造式'を有する化合物中ｎ個の水素が重水素で置換された化合物を意味する。

【００２８】

以下、各構成別に本発明を詳細に説明する。

【００２９】

正極および負極

本発明で用いられる正極および負極は、有機発光素子で用いられる電極を意味する。

【００３０】

前記正極物質としては、通常有機物層への正孔注入が円滑となるように仕事関数が大きい物質が好ましい。前記正極物質の具体的な例としては、バナジウム、クロム、銅、亜鉛、金などの金属またはこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウムスズ酸

化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）などの金属酸化物；ＺｎＯ：ＡｌまたはＳｎO_2：Ｓｂなどの金属と酸化物との組み合わせ；ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリ［３，４－（エチレン－１，２－ジオキシ）チオフェン］（ＰＥＤＯＴ）、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【００３１】

前記負極物質としては、通常有機物層への電子注入が容易となるように仕事関数が小さい物質であることが好ましい。前記負極物質の具体的な例としては、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタニウム、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、アルミニウム、銀、スズおよび鉛などの金属、またはこれらの合金；ＬｉＦ／ＡｌまたはＬｉO_2／Ａｌなどの多層構造物質などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【００３２】

正孔注入層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記正極上に正孔注入層をさらに含んでもよい。

【００３３】

前記正孔注入層は電極から正孔を注入する層で、正孔注入物質としては、正孔を輸送する能力を有し、正極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成された励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、また、薄膜形成能力に優れた化合物が好ましい。さらに、正孔注入物質のＨＯＭＯ（ｈｉｇｈｅｓｔ ｏｃｃｕｐｉｅｄ ｍｏｌｅｃｕｌａｒ ｏｒｂｉｔａｌ）が正極物質の仕事関数と周辺有機物層のＨＯＭＯとの間であることが好ましい。

【００３４】

正孔注入物質の具体的な例としては、金属ポルフィリン（ｐｏｒｐｈｙｒｉｎ）、オリゴチオフェン、アリールアミン系の有機物、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン系の有機物、キナクリドン（ｑｕｉｎａｃｒｉｄｏｎｅ）系の有機物、ペリレン（ｐｅｒｙｌｅｎｅ）系の有機物、アントラキノンおよびポリアニリンとポリチオフェン系の導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【００３５】

正孔輸送層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記正極上に（または正孔注入層が存在する場合、正孔注入層上に）正孔輸送層を含んでもよい。

【００３６】

前記正孔輸送層は、正極または正孔注入層から正孔を受け取って発光層まで正孔を輸送する層で、正孔輸送物質としては、正極や正孔注入層から正孔の輸送を受けて発光層に移し得る物質で、正孔に対する移動性が大きい物質が好適である。

【００３７】

前記正孔輸送物質の具体的な例としては、アリールアミン系の有機物、導電性高分子、および共役部分と非共役部分が共に存在するブロック共重合体などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【００３８】

電子遮断層

前記電子遮断層は、負極から注入された電子が発光層で再結合されずに正孔輸送層へ渡るのを防止するために正孔輸送層と発光層との問に置く層で、電子抑制層または電子阻止層とも呼ばれる。電子遮断層には電子輸送層より電子親和力が小さい物質が好ましい。

【００３９】

発光層

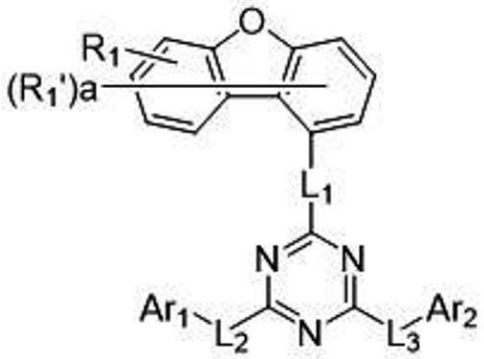
本発明で用いられる発光層は、正極と負極から伝達された正孔と電子を結合させることによって可視光領域の光を出すことができる層を意味する。一般的に、発光層は、ホスト

材料とドーパント材料を含み、本発明には前記化学式１で表される化合物および前記化学式２で表される化合物をホストで含む。

好ましくは、前記化学式１で表される化合物は、下記化学式１－１および化学式１－２のいずれかで表される：

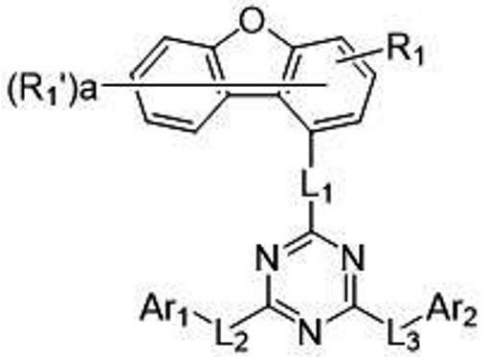
［化学式１－１］

【化１０】



［化学式１－２］

【化１１】



前記化学式１－１および化学式１－２中、

Ar_1およびAr_2、L_1～L_3、R_1、R_1'およびａは化学式１で定義した通りである。

【００４０】

好ましくは、Ar_1およびAr_2はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～２０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～２０のヘテロアリールであってもよく、

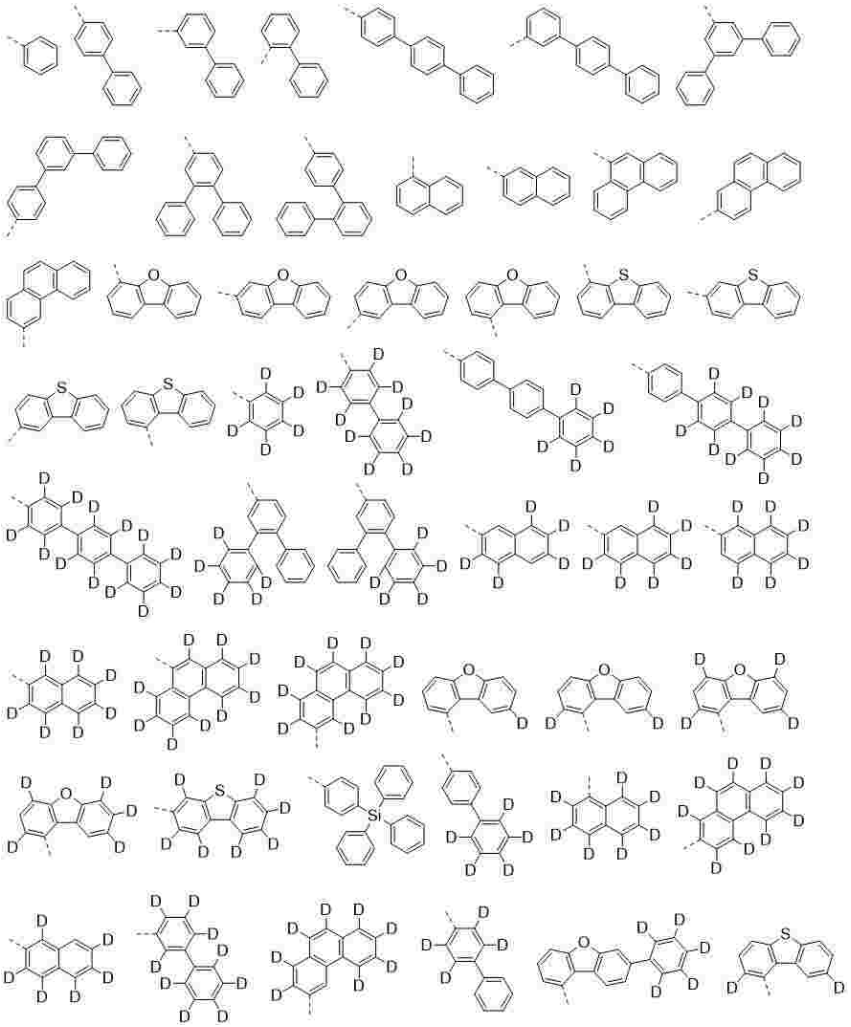
【００４１】

より好ましくは、Ar_1およびAr_2はそれぞれ独立して、フェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェナントレニル、ジベンゾフラニル、フェニルジベンゾフラニル、またはジベンゾチオフェニルであってもよく、前記Ar_1およびAr_2の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。

【００４２】

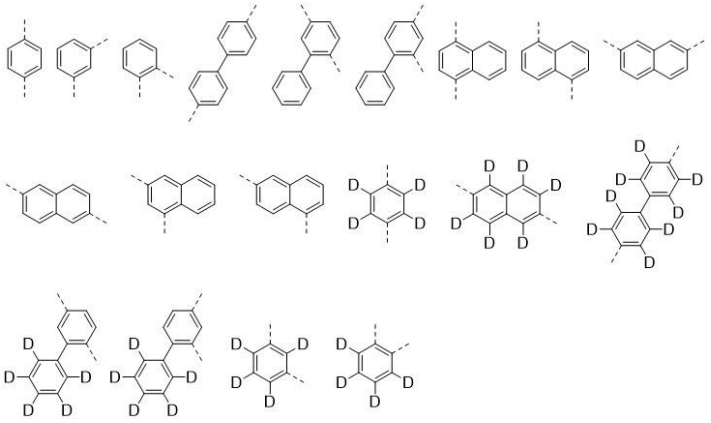
好ましくは、Ar_1およびAr_2はそれぞれ独立して、下記で構成される群より選択されるいずれか１つであり得る：

【化１２】



【００４３】
好ましくは、L_1～L_3はそれぞれ独立して、単結合；または、置換または非置換の炭素数６～２０のアリーレンであってもよく、
【００４４】
より好ましくは、L_1～L_3はそれぞれ独立して、単結合、フェニレン、ビフェニルジイル、またはナフタレンジイルであってもよく、前記L_1～L_3の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。
【００４５】
好ましくは、L_1～L_3はそれぞれ独立して、単結合または下記で構成される群より選択されるいずれか１つであり得る：

【化１３】



【００４６】

好ましくは、R_1は置換または非置換の炭素数６～２０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～２０のヘテロアリールであってもよく、

【００４７】

より好ましくは、R_1は、フェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェナントレニル、トリフェニレニル、ナフチルフェニル、フェニルナフチル、フルオランテニル、ジヒドロインデニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、ベンゾナフトフラニル、またはベンゾナフトチオフェニルであってもよく、前記R_1の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。

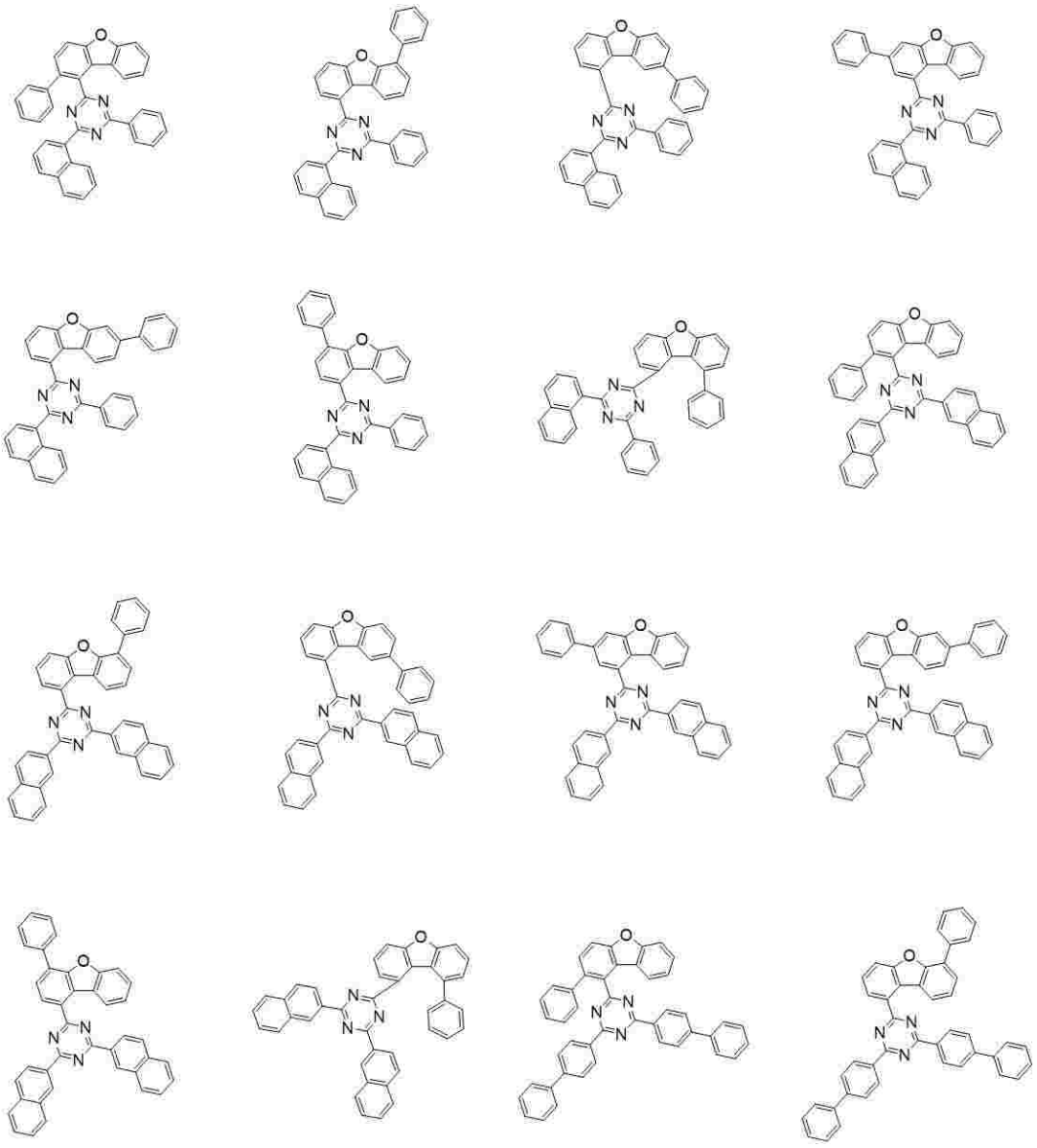
【００４８】

化学式１中、ａはR_1'の個数を表したもので、ａが２以上の場合、２以上のR_1'は互いに同じであっても異なってもよい。

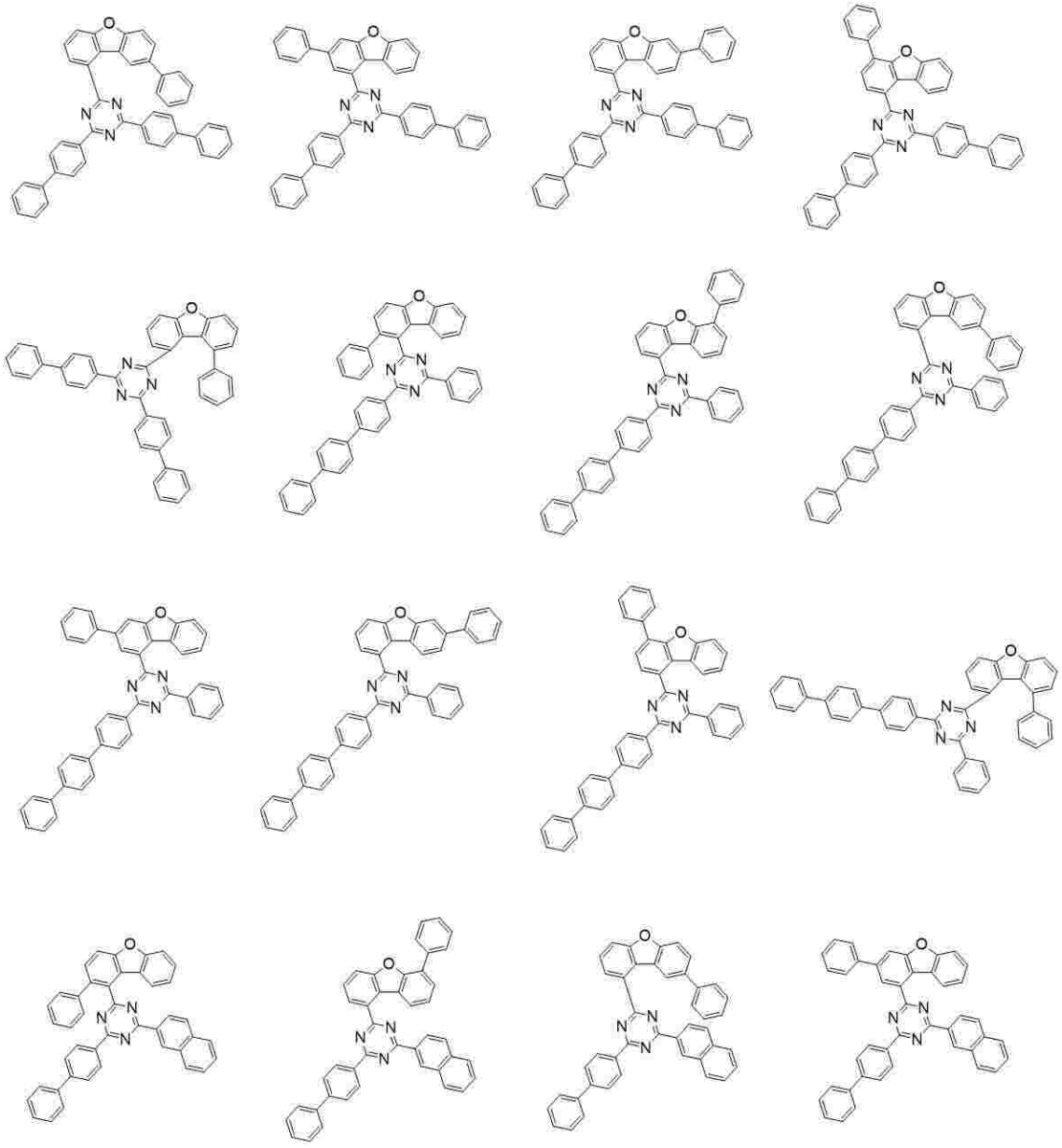
【００４９】

前記化学式１で表される化合物の代表的な例は下記の通りである：

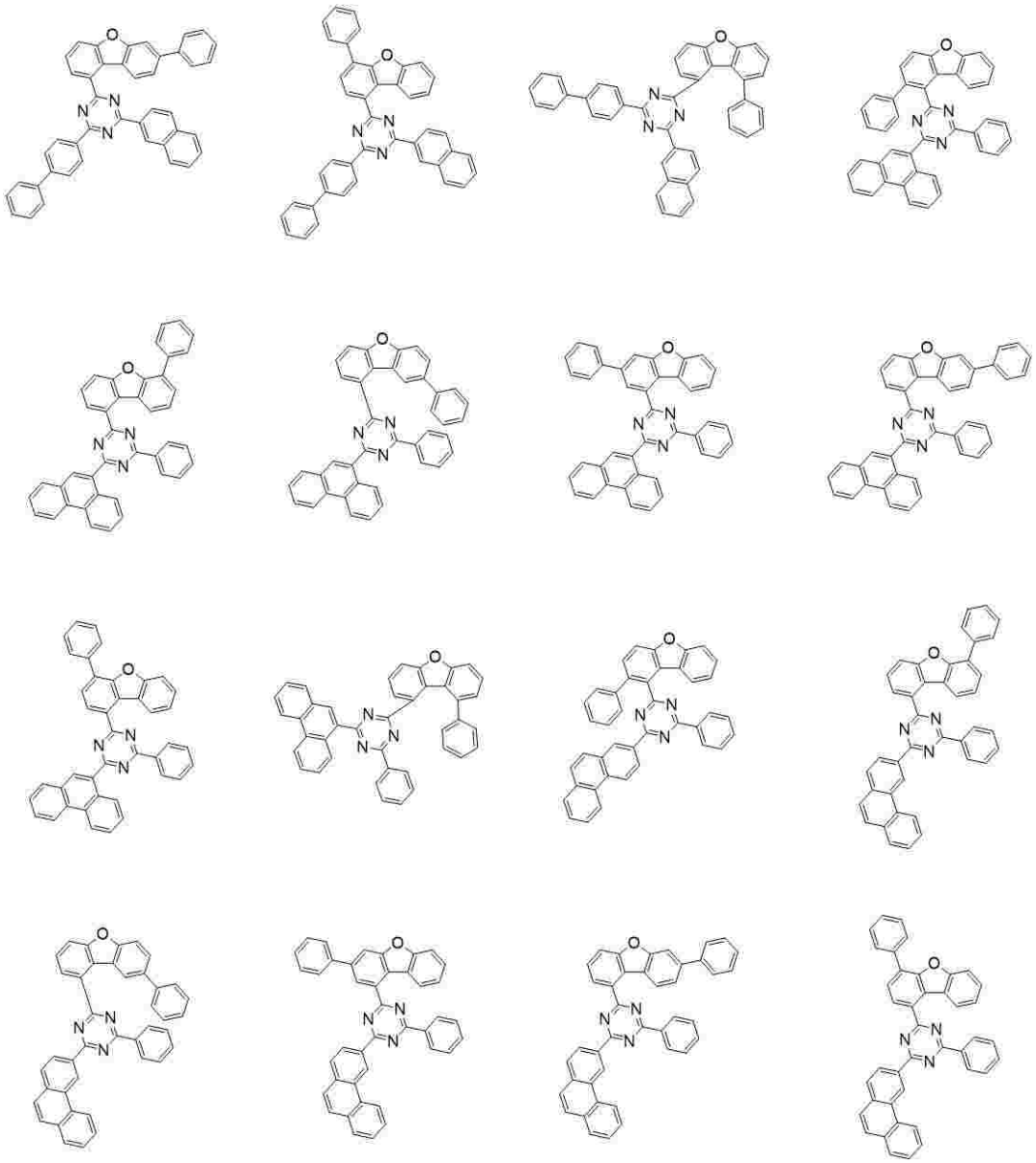
【化１４】



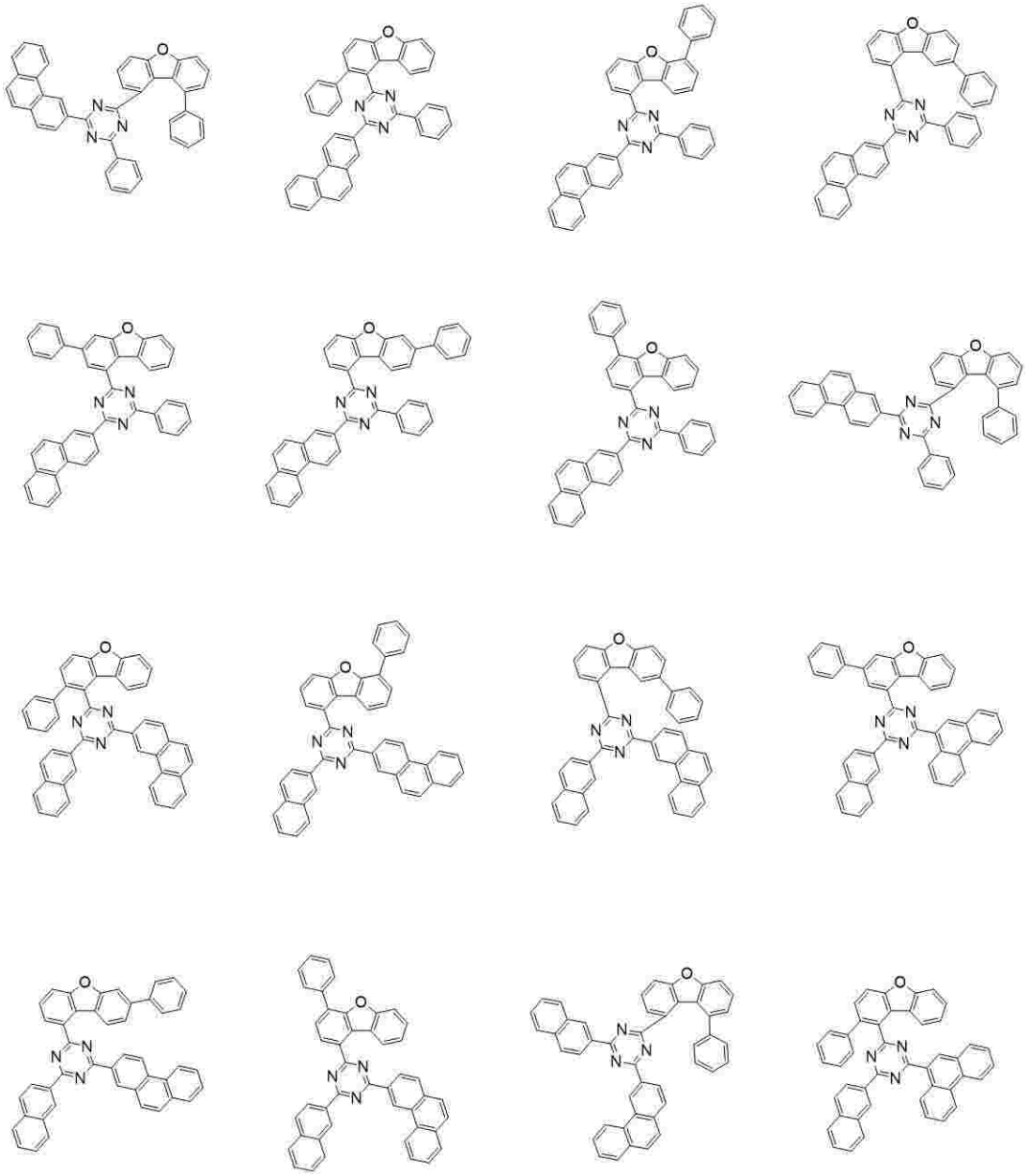
【化１５】



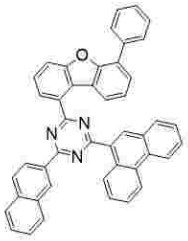
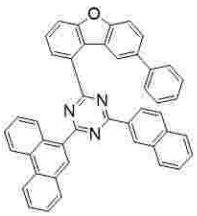
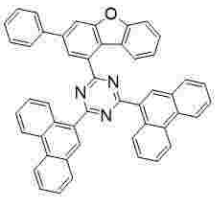
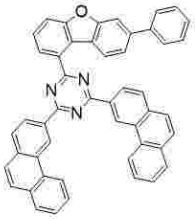
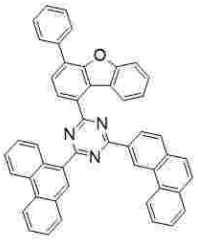
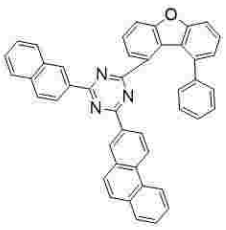
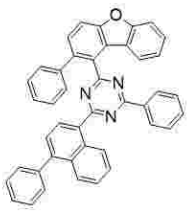
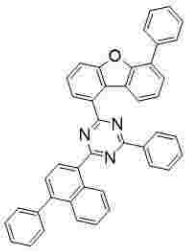
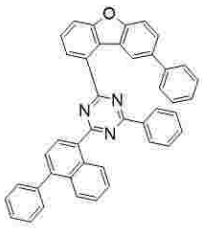
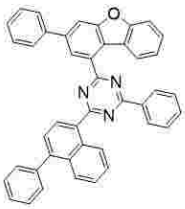
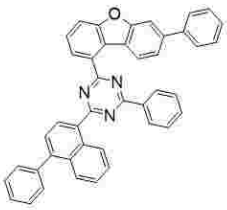
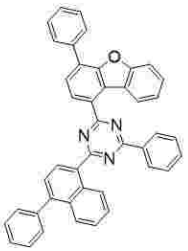
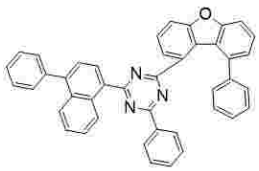
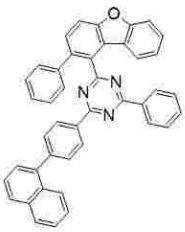
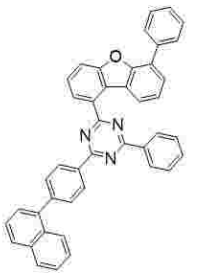
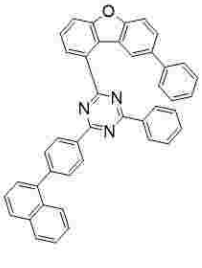
【化１６】



【化１７】



【化１８】

10

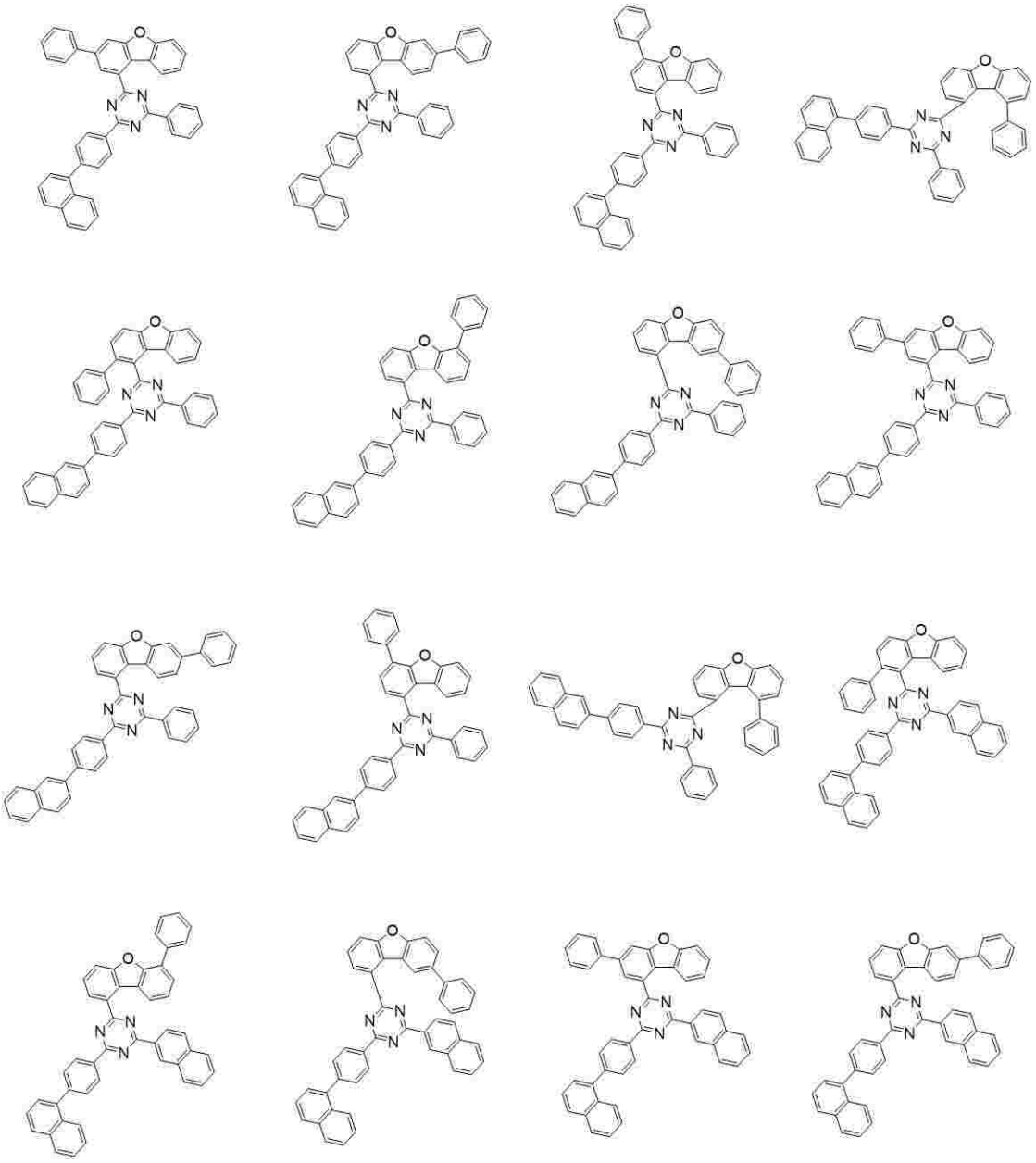
20

30

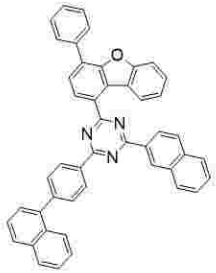
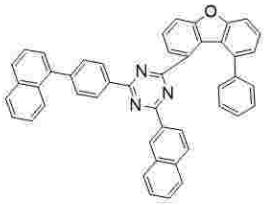
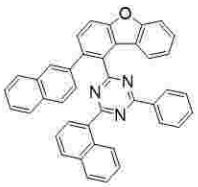
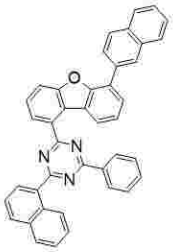
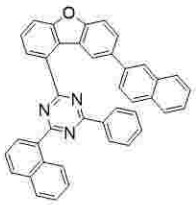
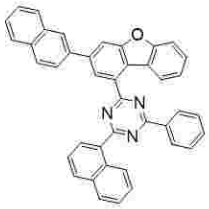
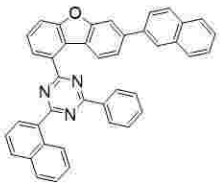
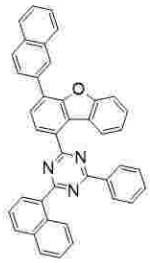
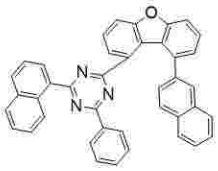
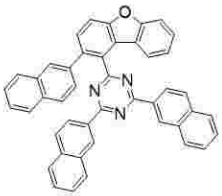
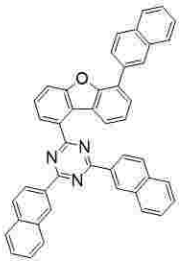
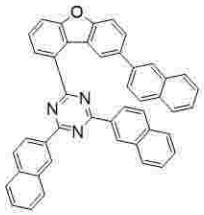
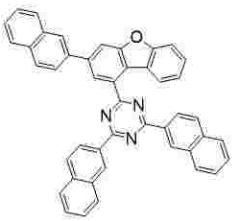
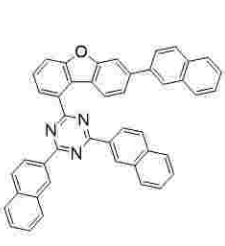
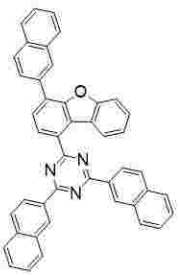
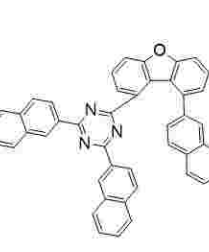
40

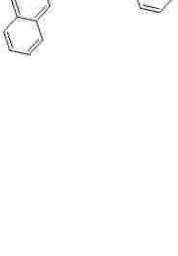
50

【化１９】

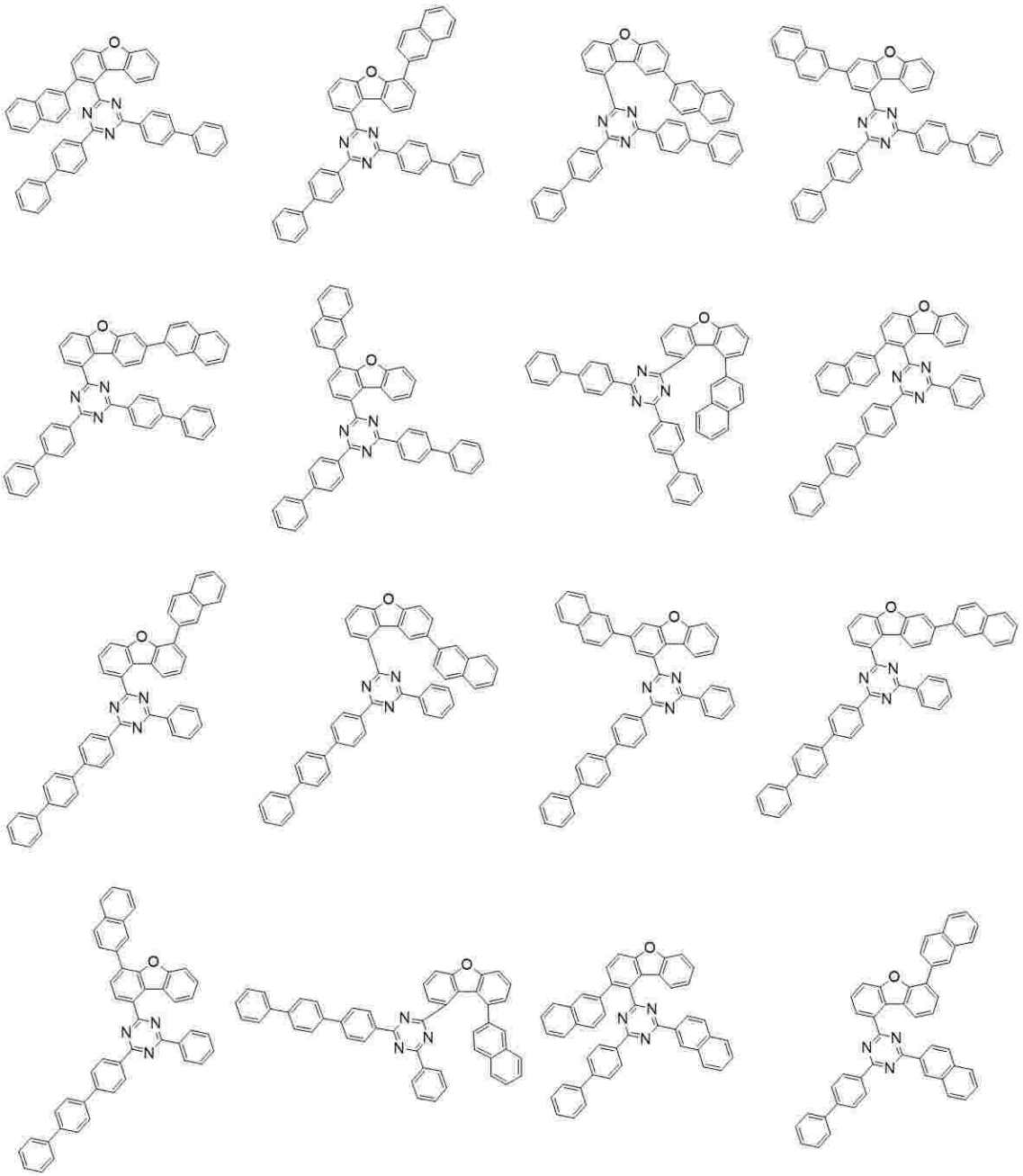


【化２０】

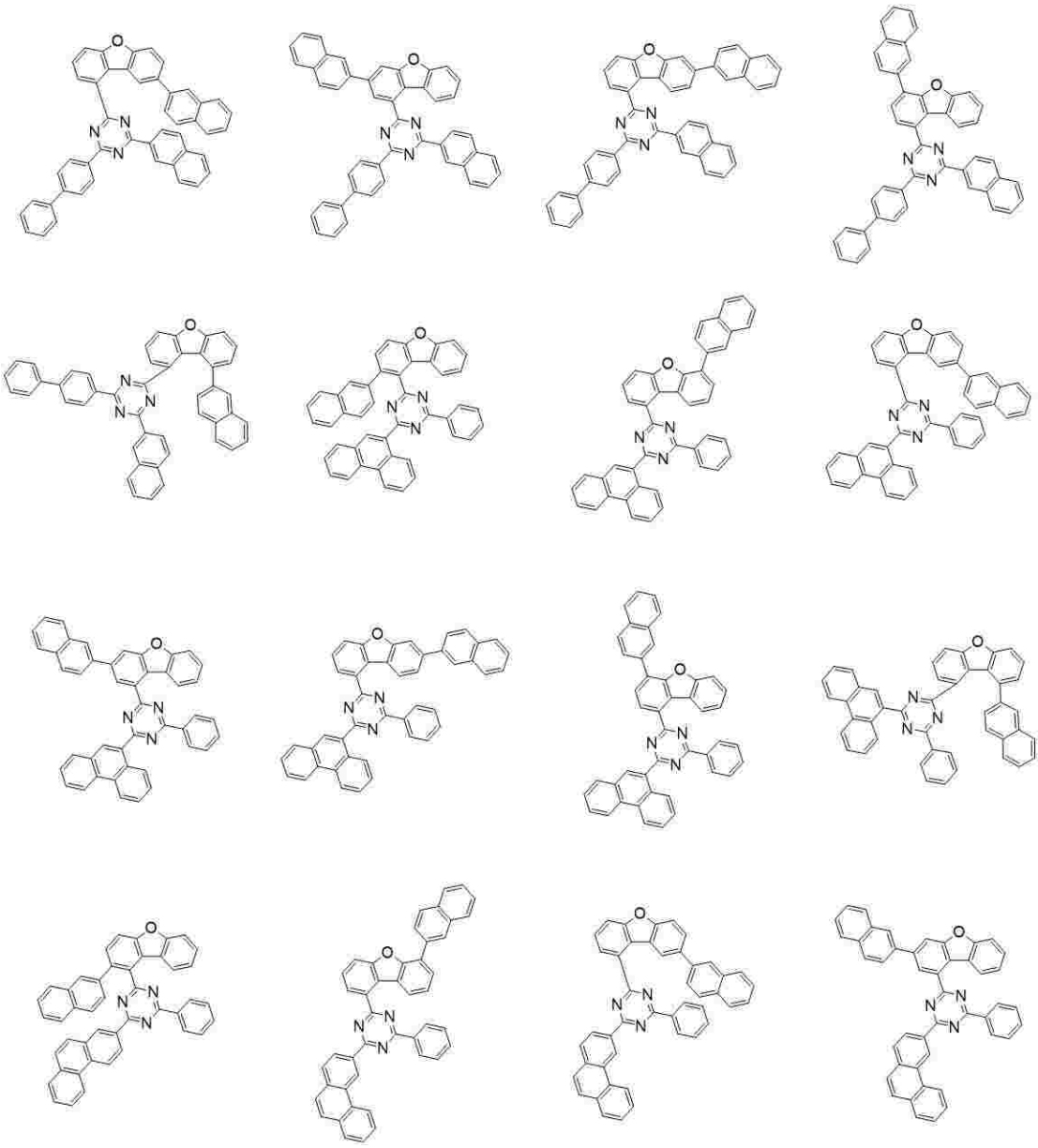



















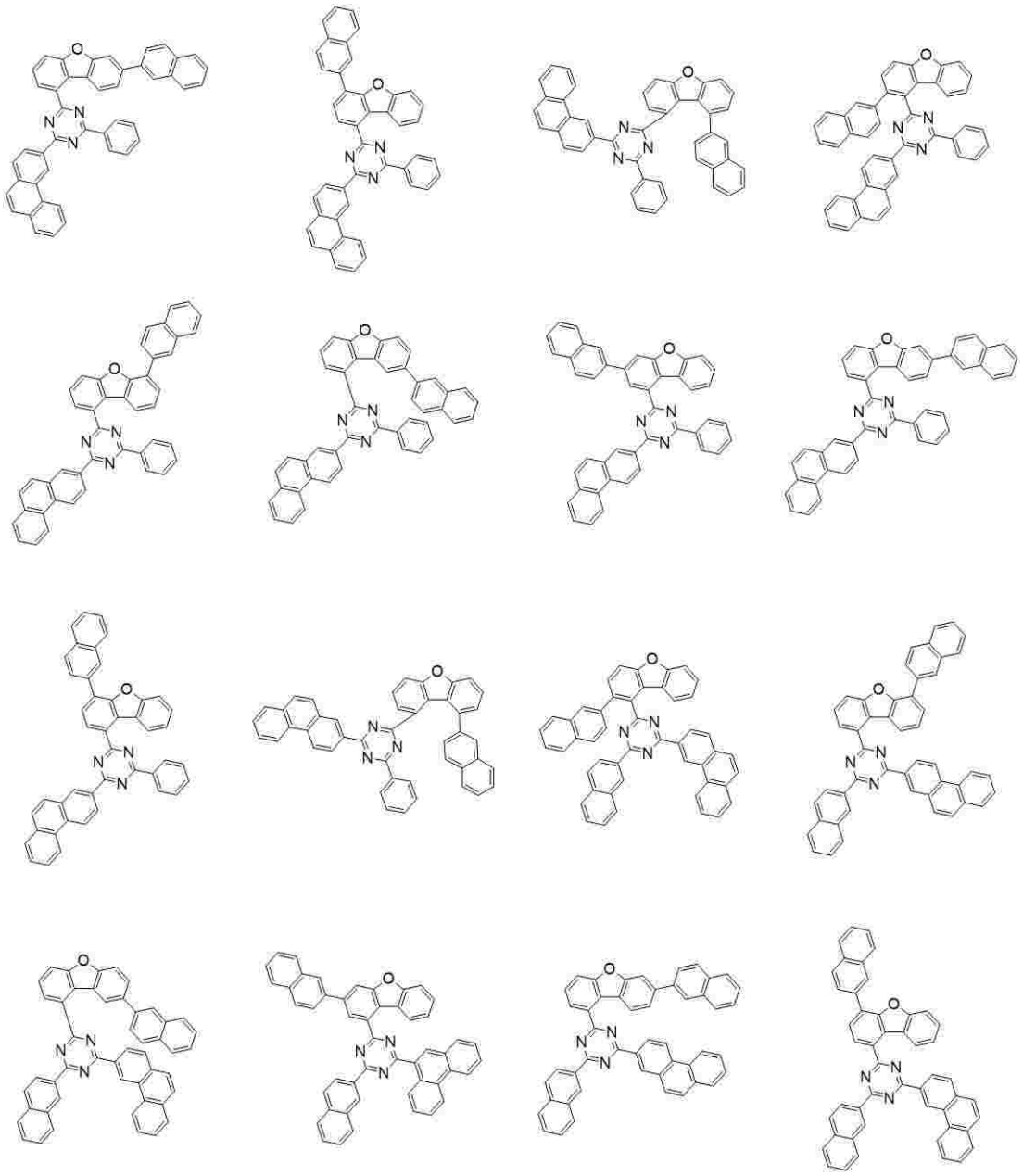
【化２１】



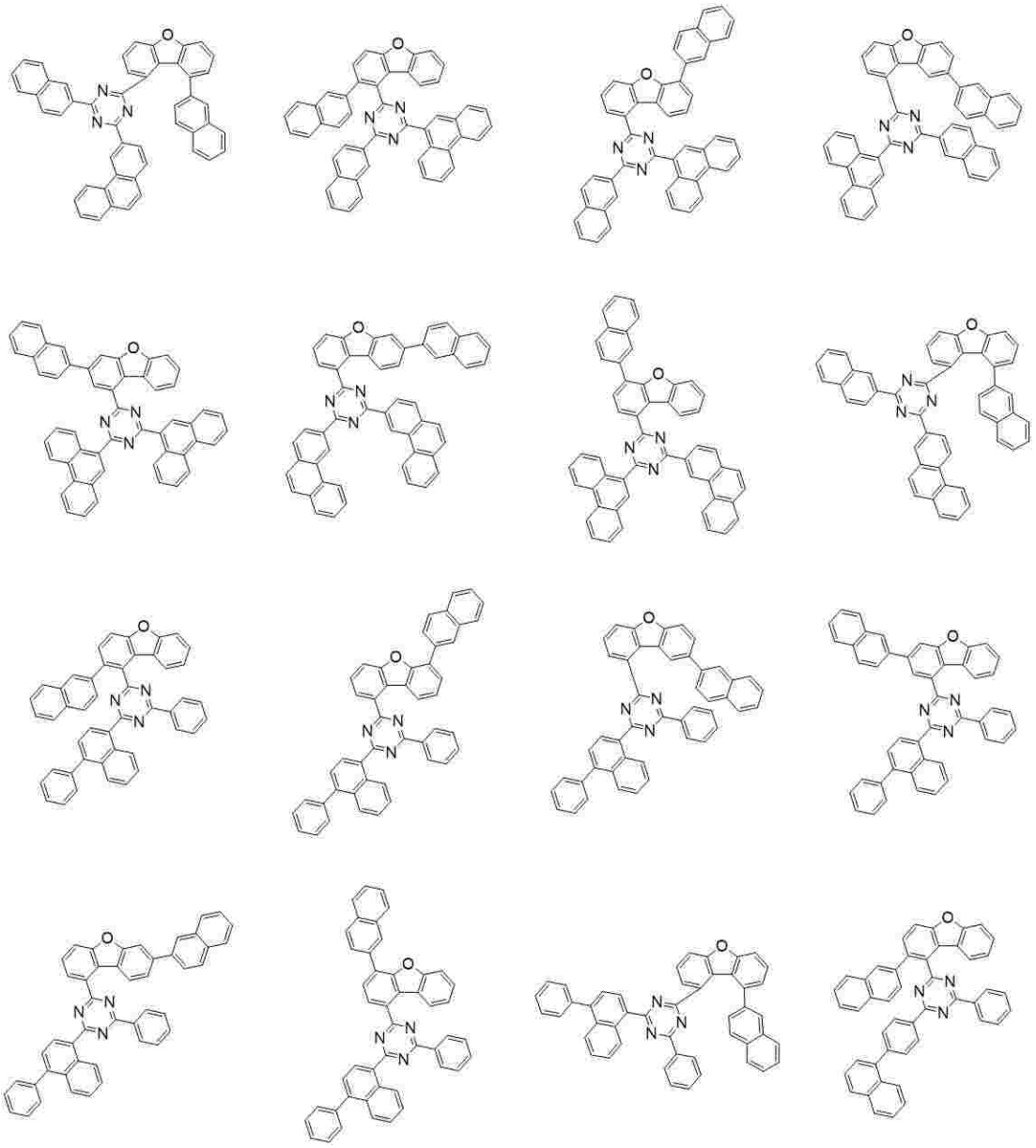
【化２２】



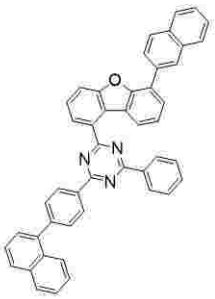
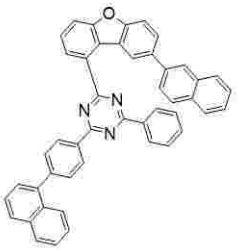
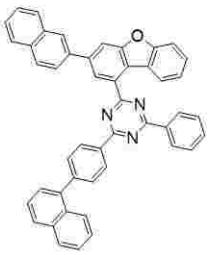
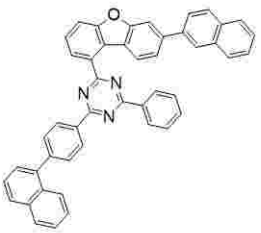
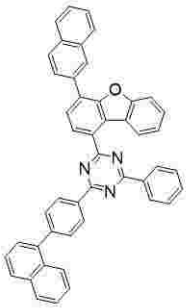
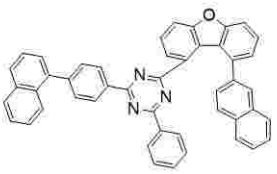
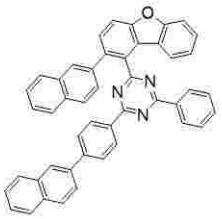
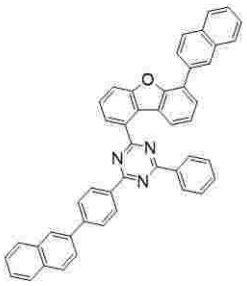
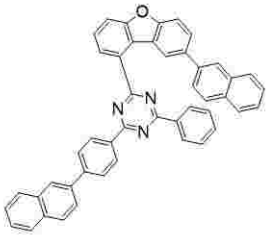
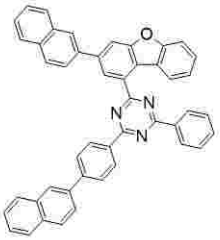
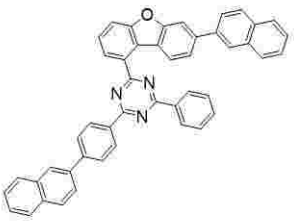
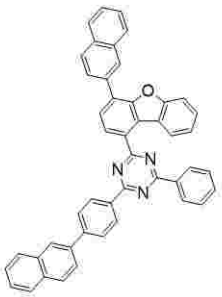
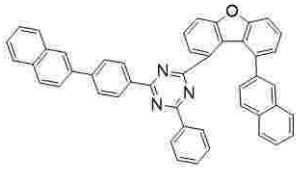
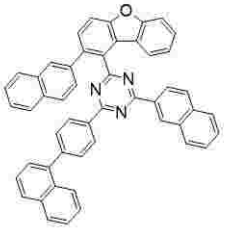
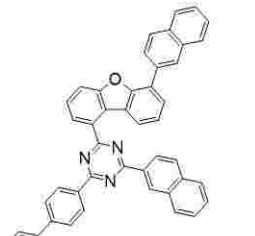
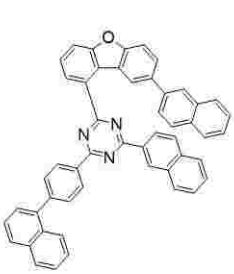
【化２３】



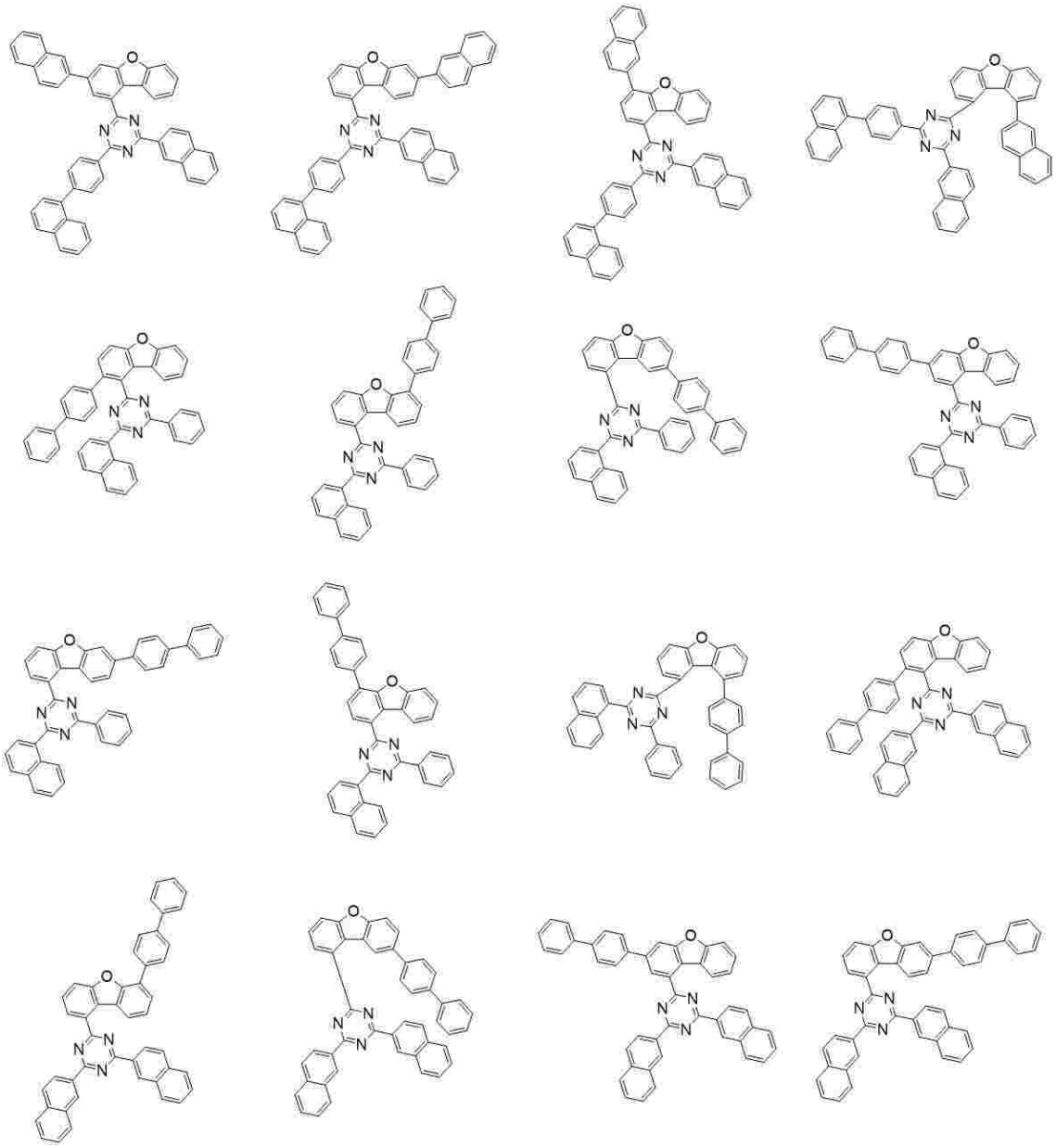
【化２４】



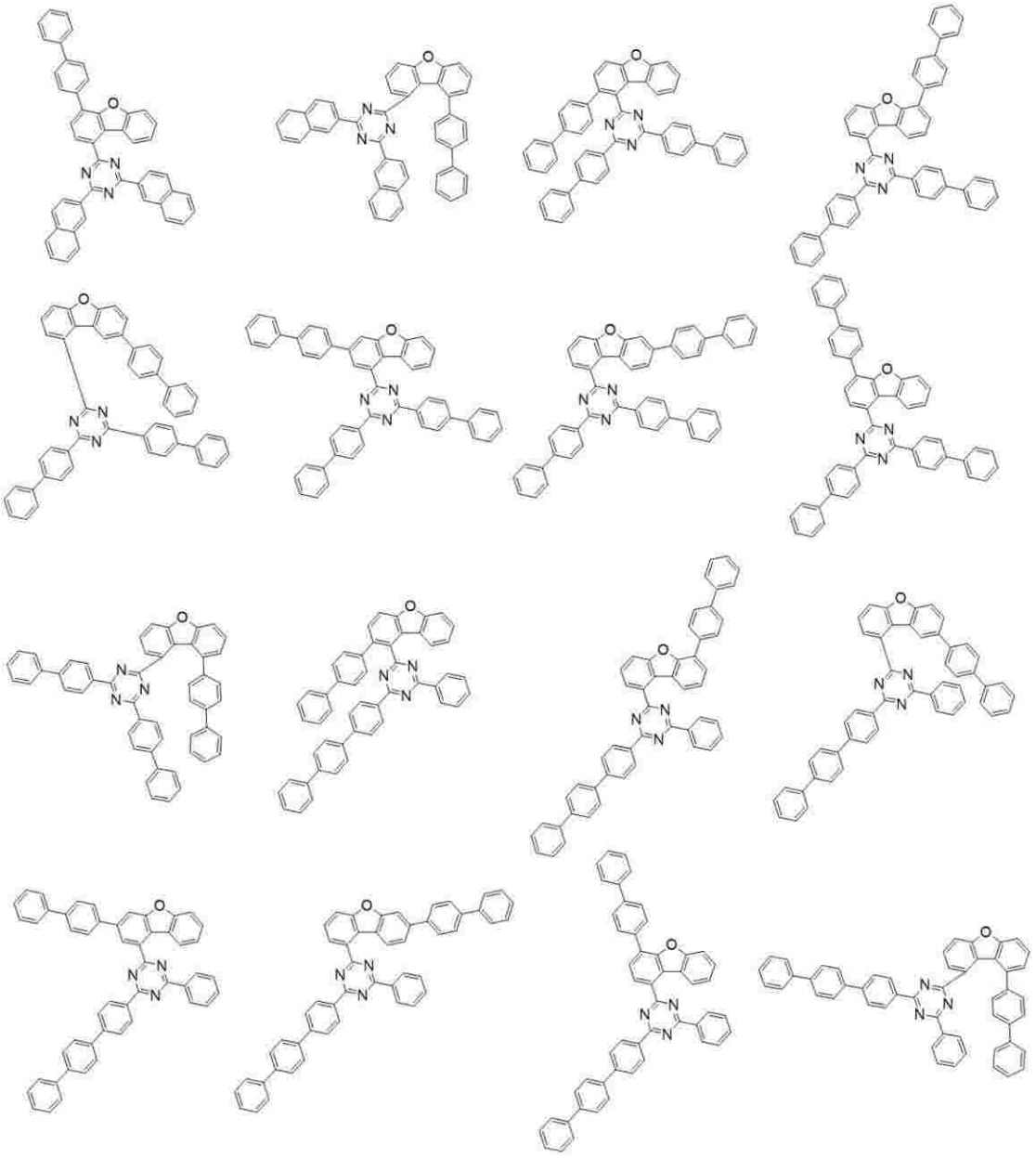
【化２５】

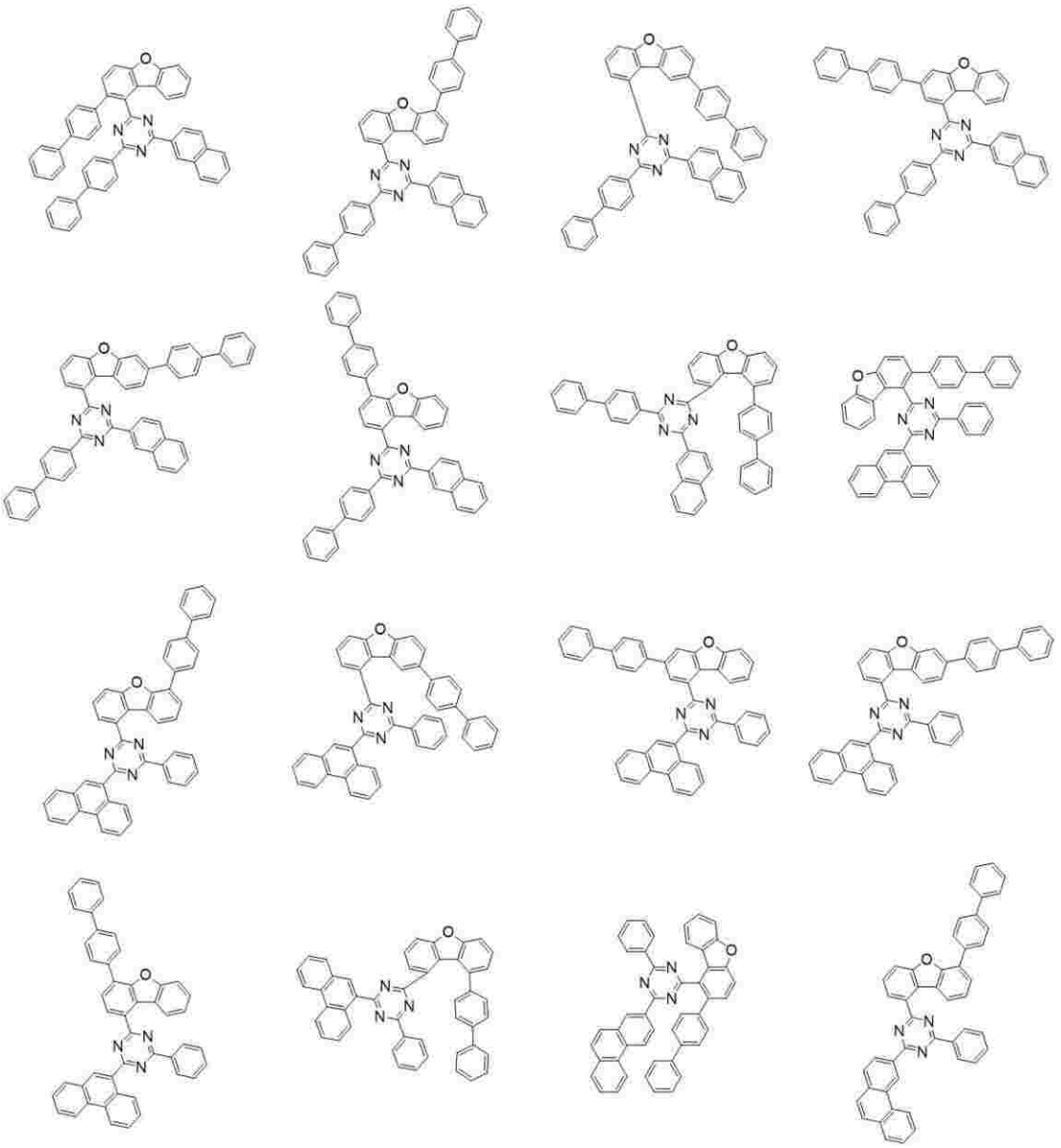
【化２６】



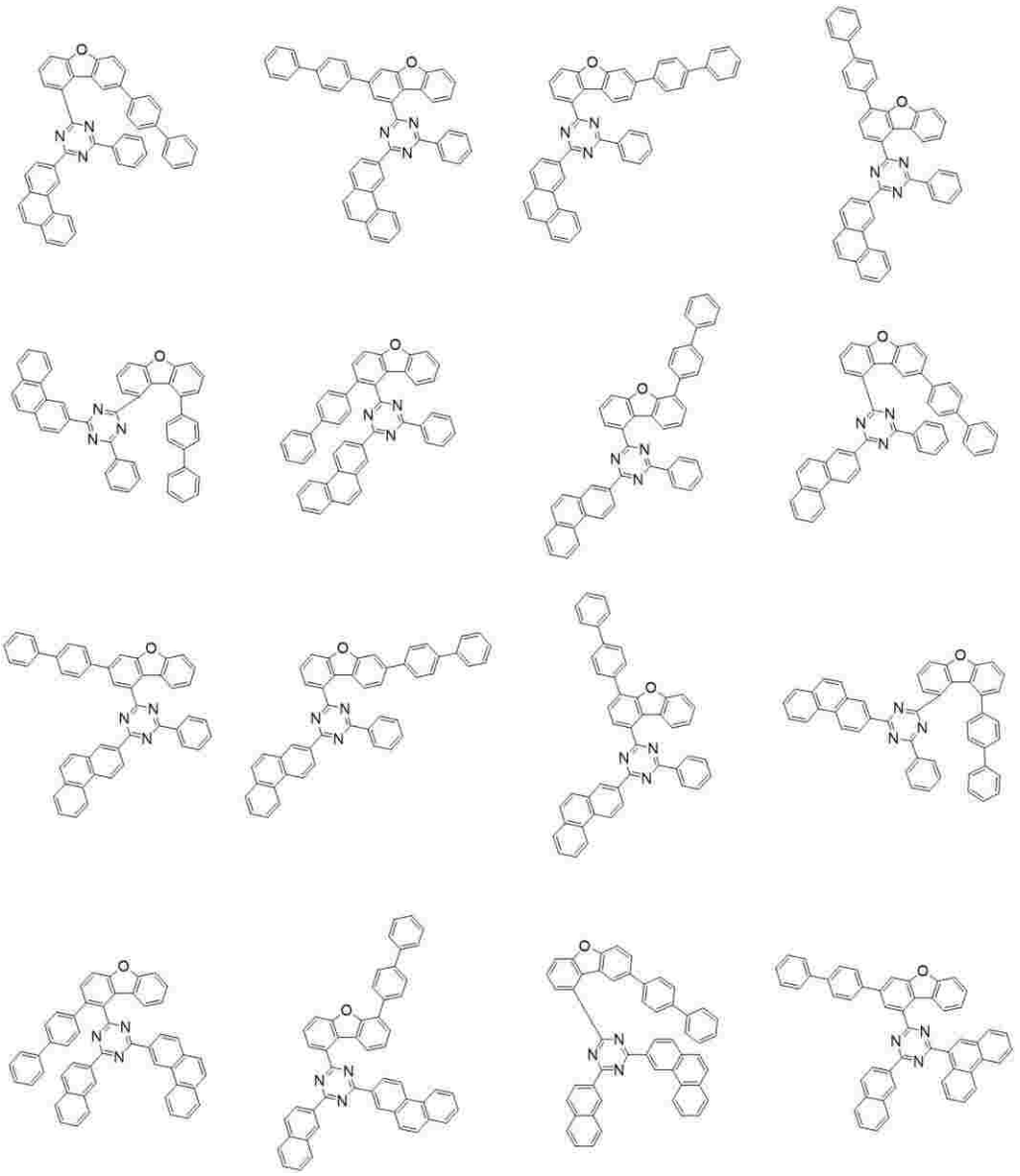
【化２７】



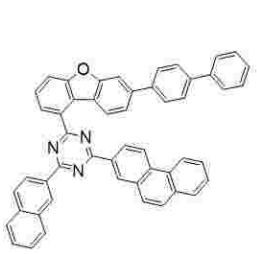
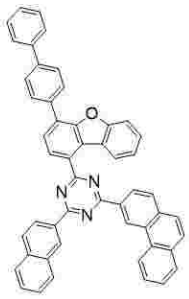
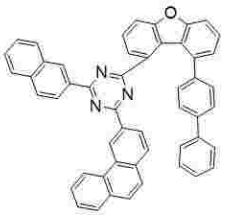
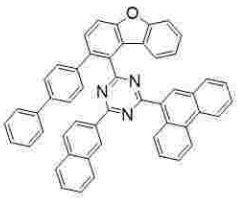
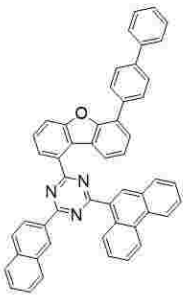
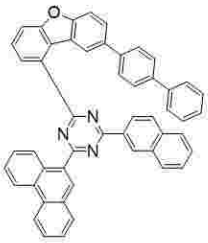
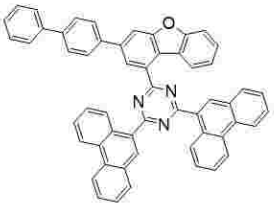
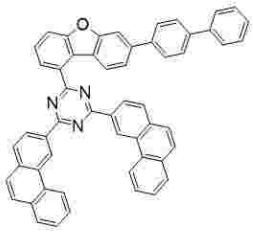
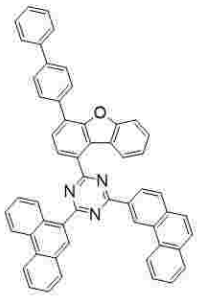
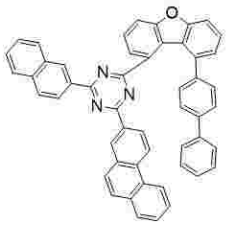
【化２８】

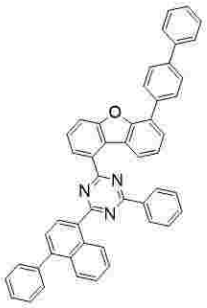
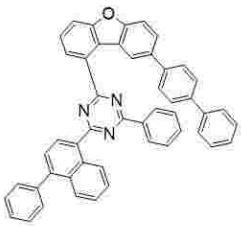
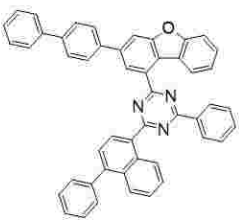
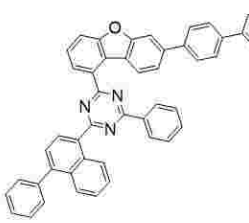
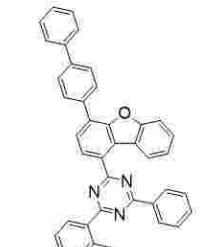


【化２９】



【化３０】

10

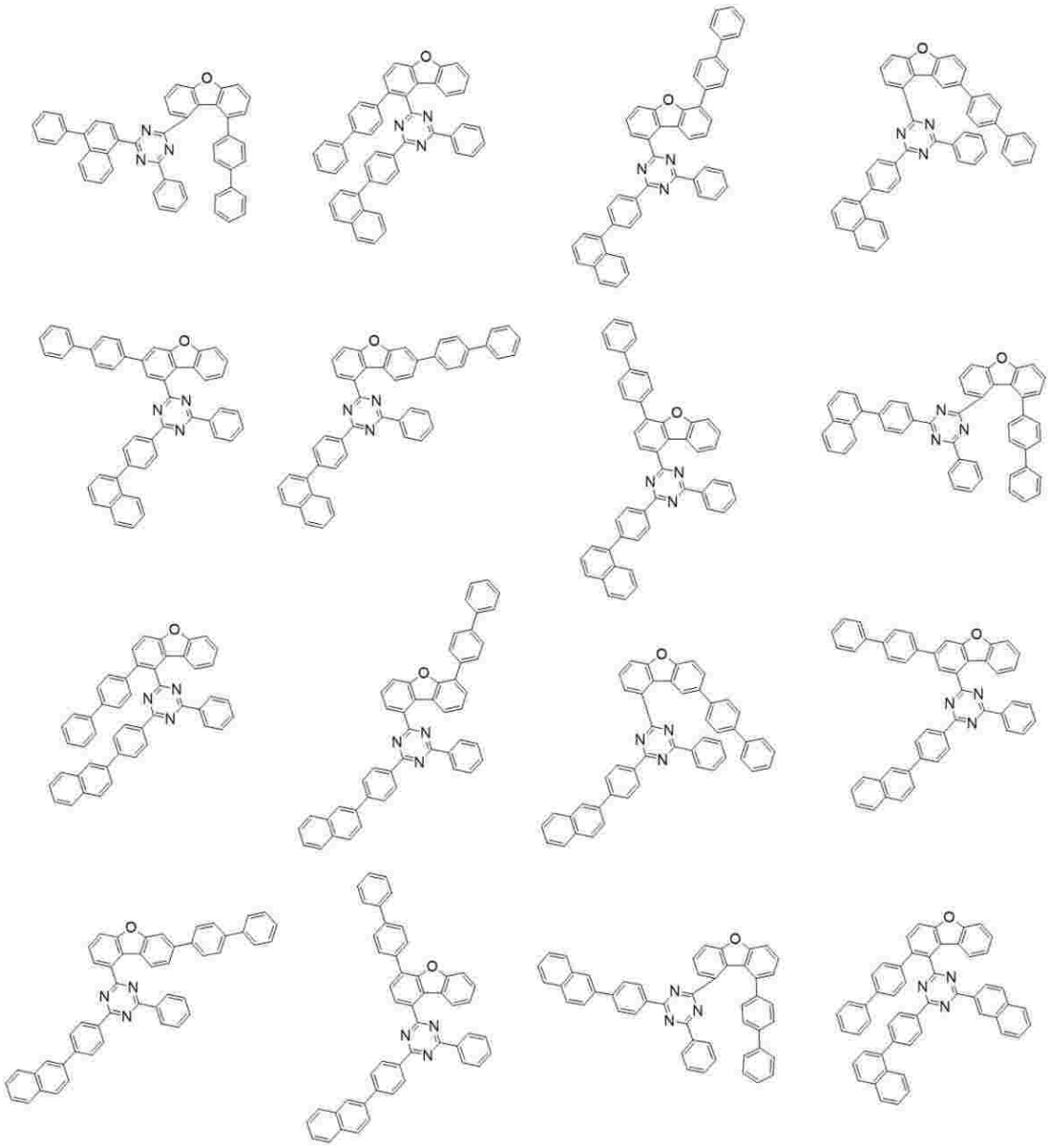
20

30

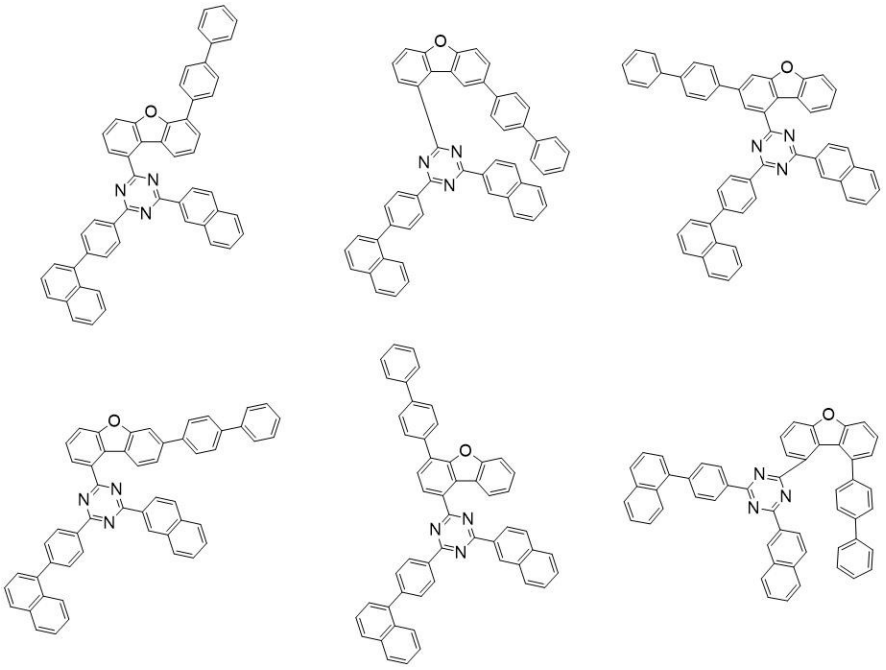
40

50

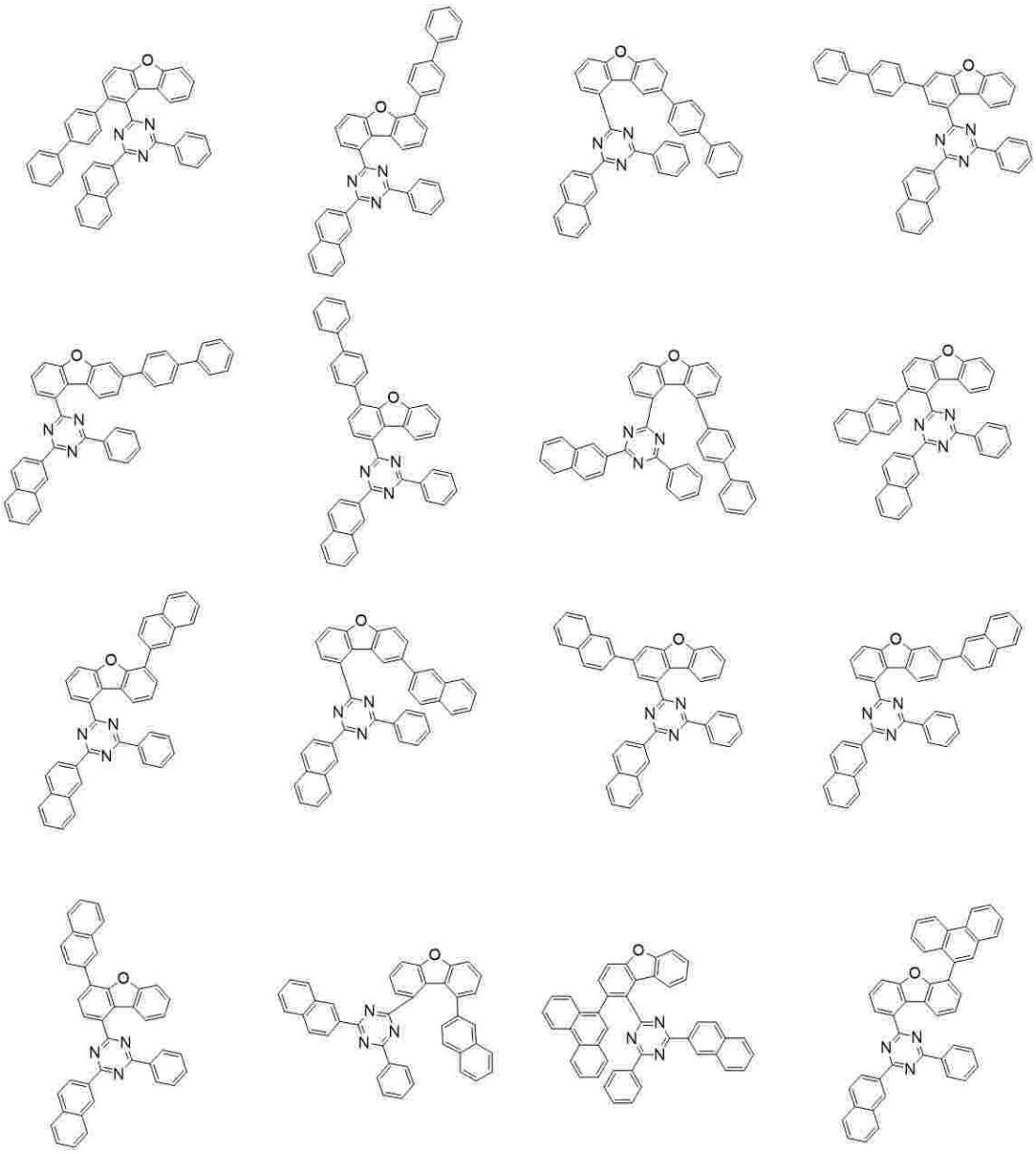
【化３１】



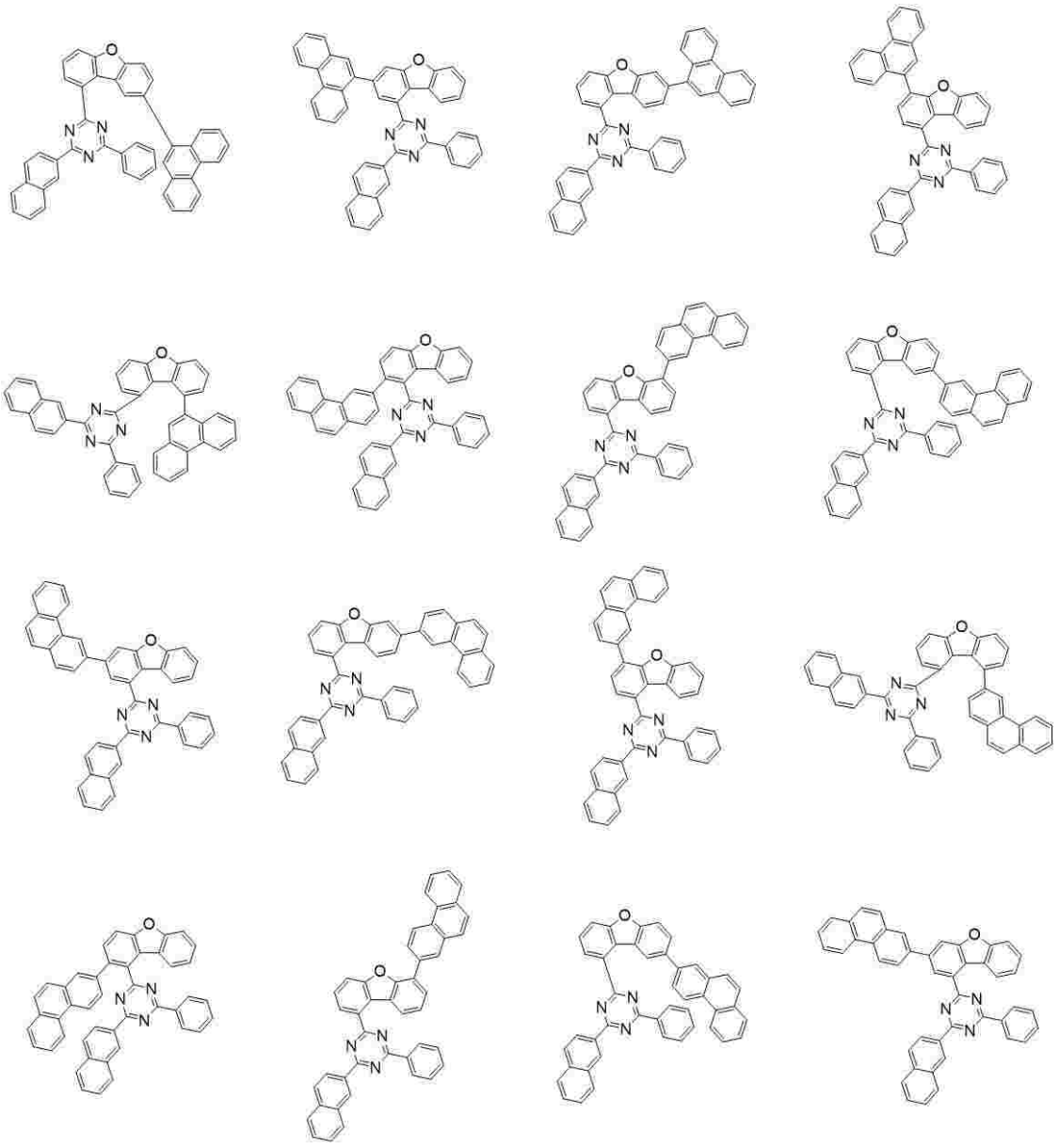
【化３２】



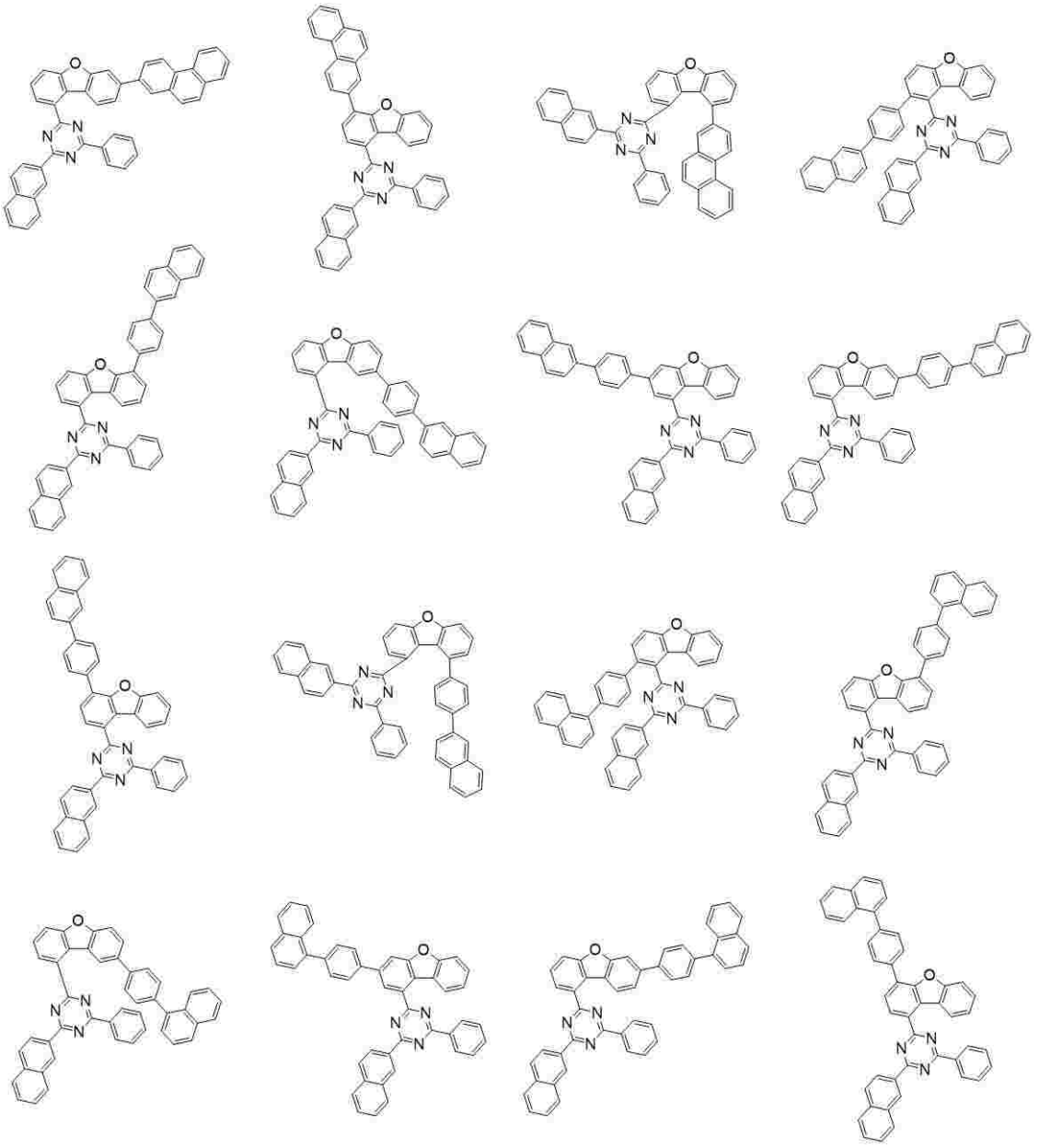
【化３３】



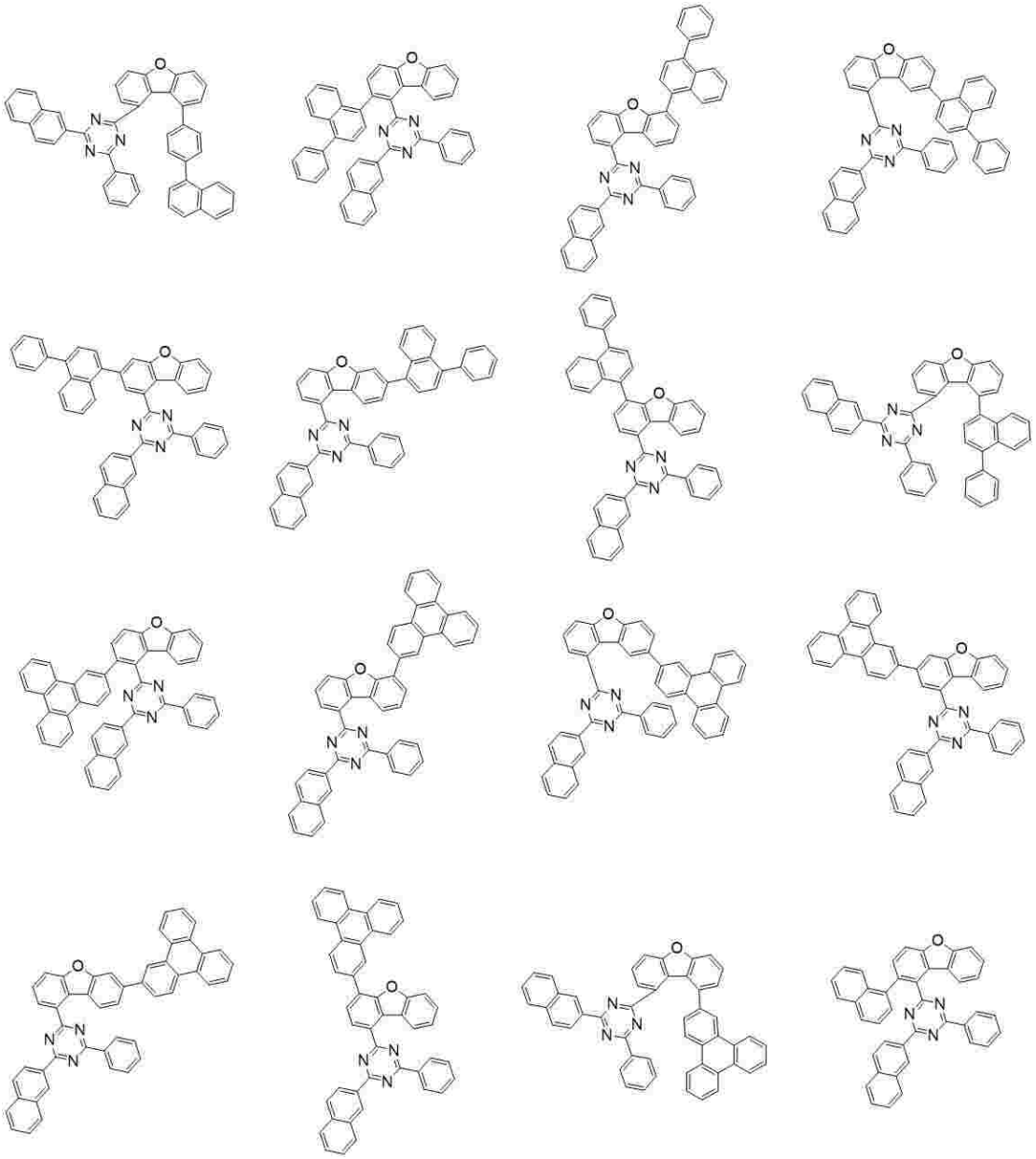
【化３４】



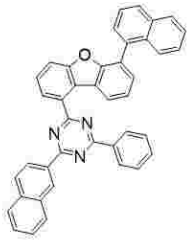
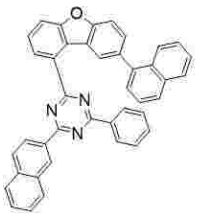
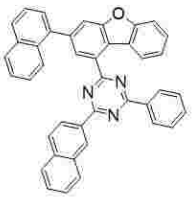
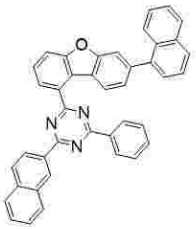
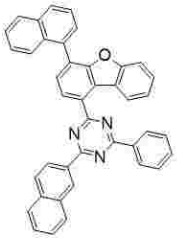
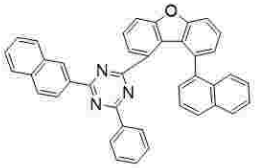
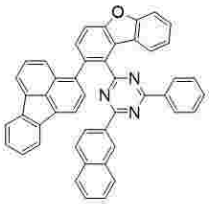
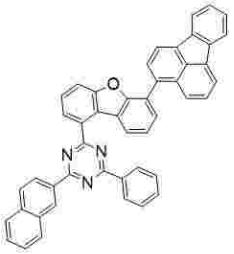
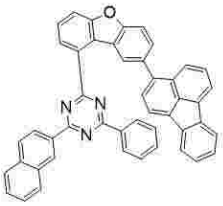
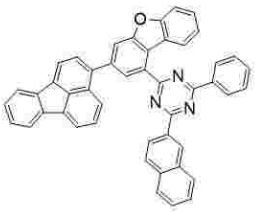
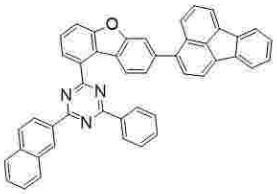
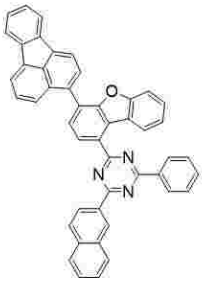
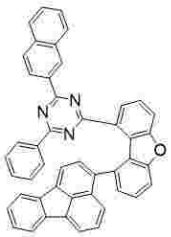
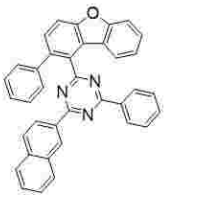
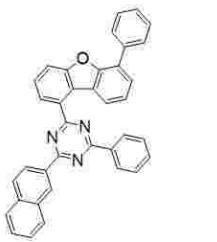
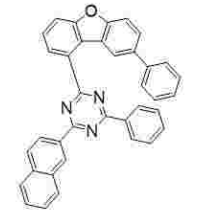
【化３５】



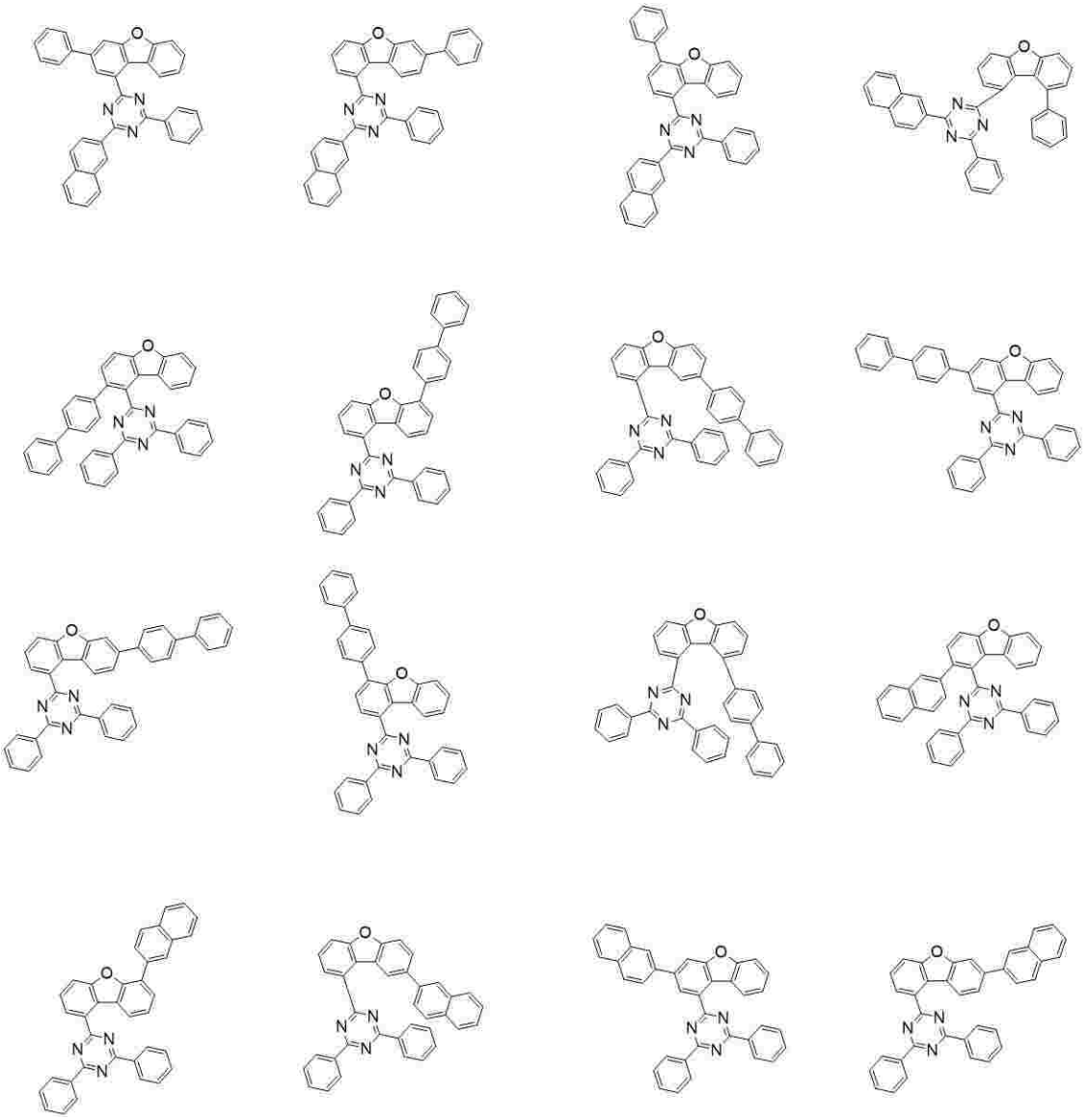
【化３６】



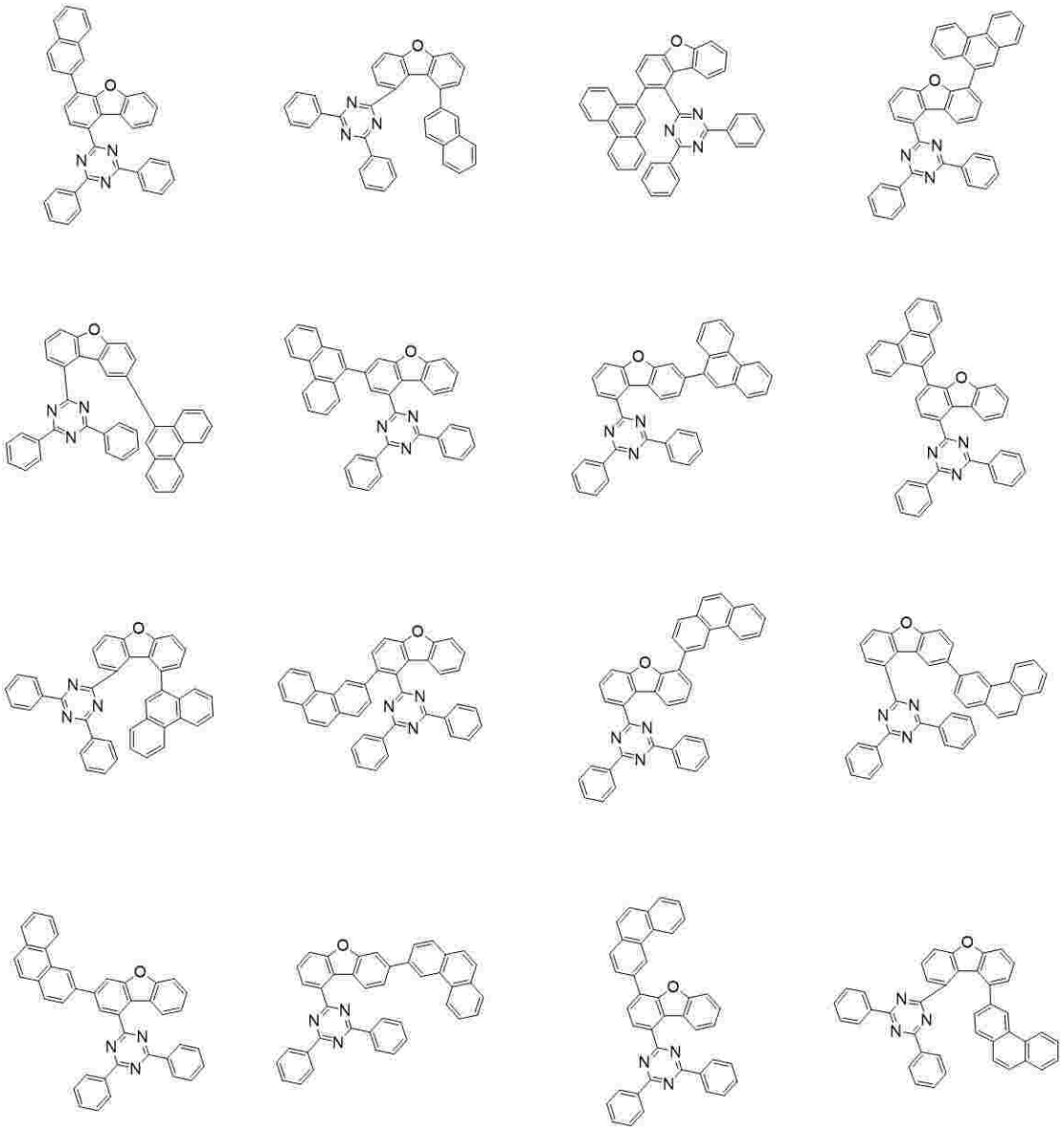
【化３７】

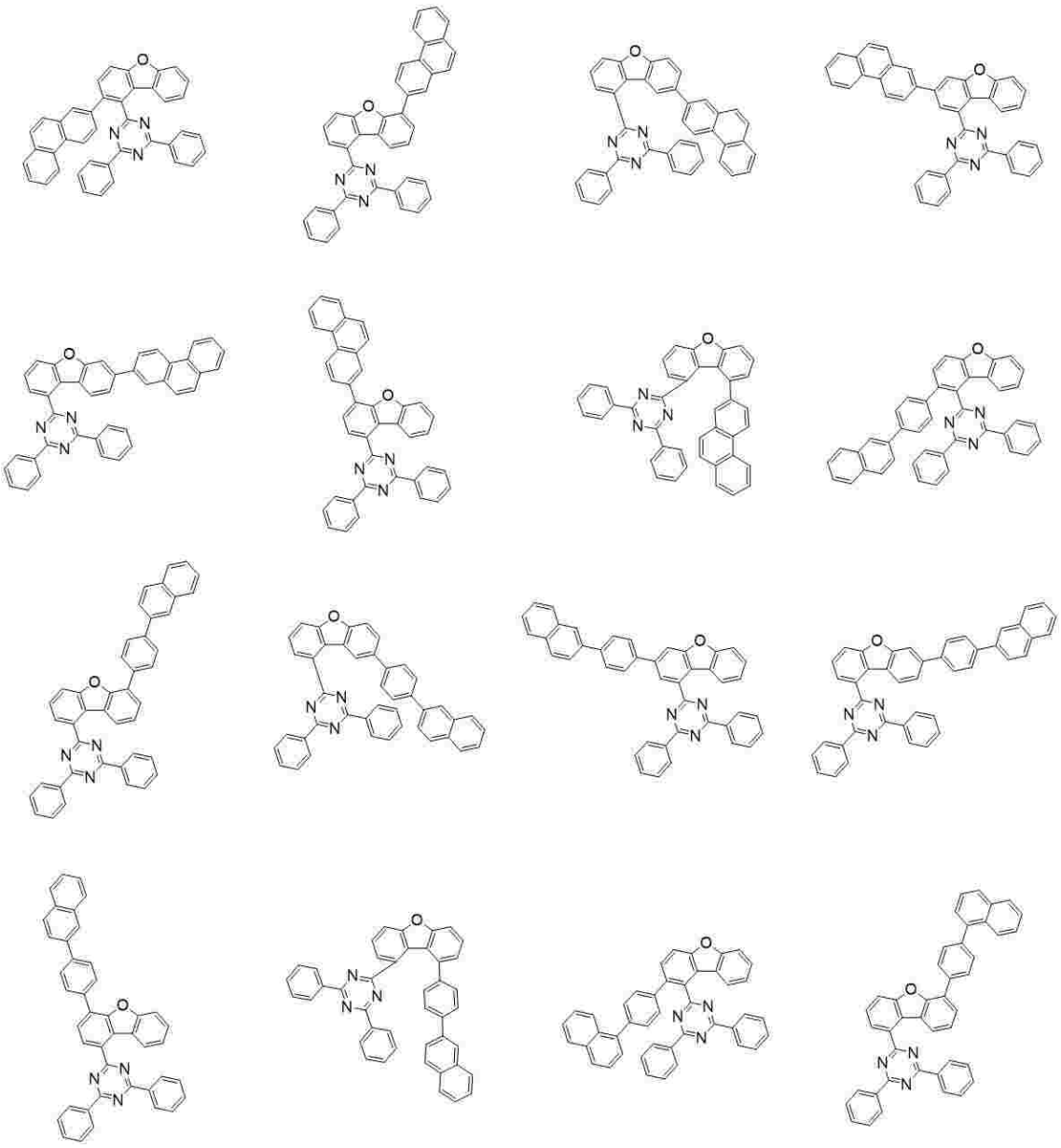
【化３８】



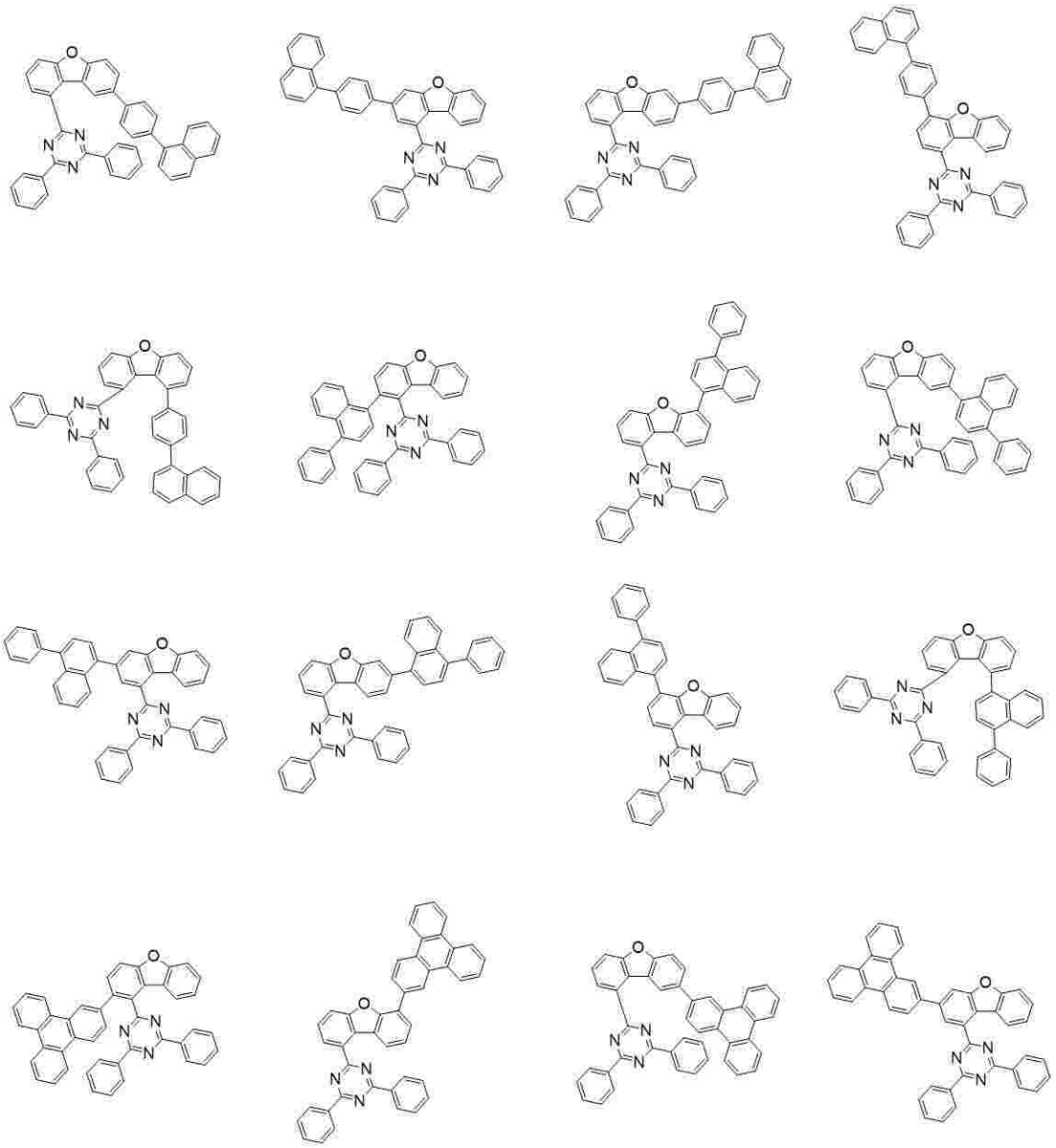
【化３９】



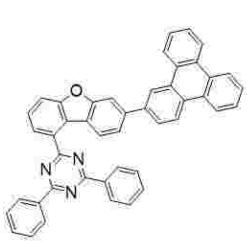
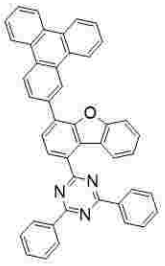
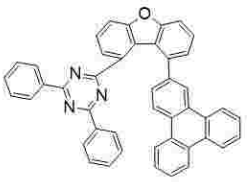
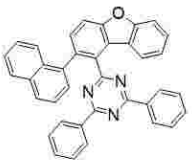
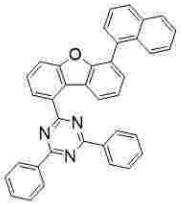
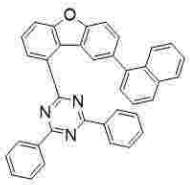
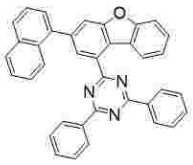
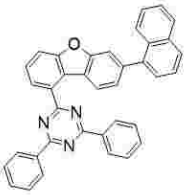
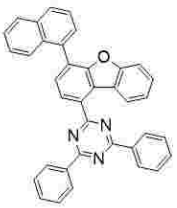
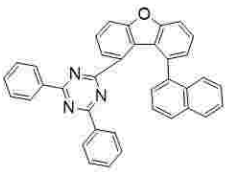
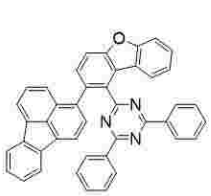
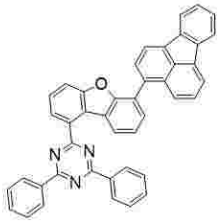
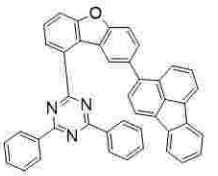
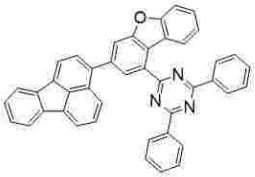
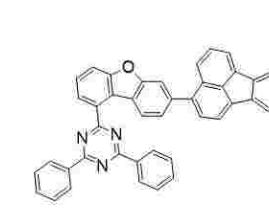
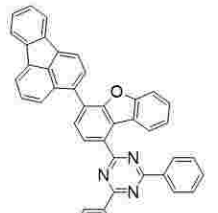
【化４０】



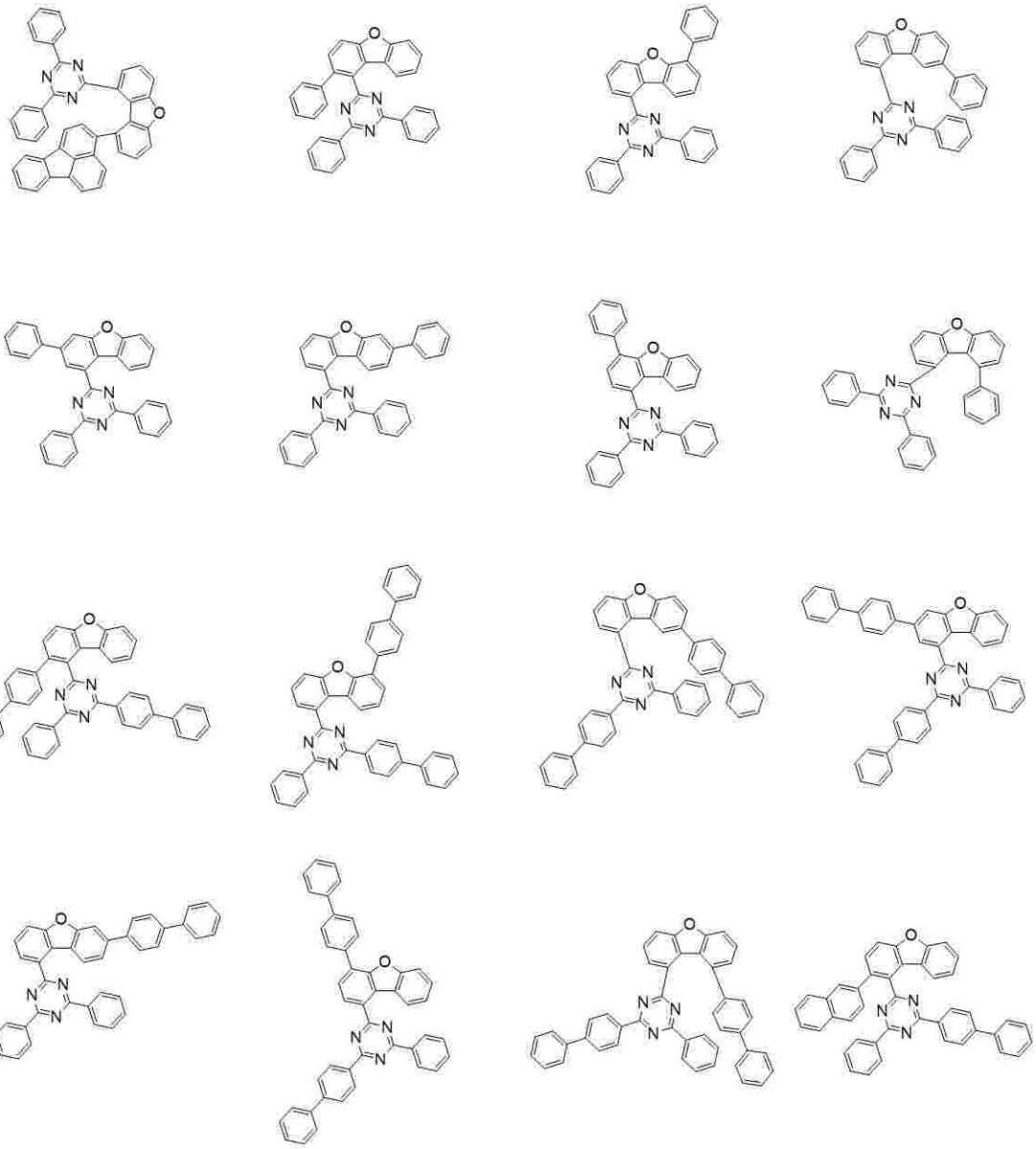
【化４１】



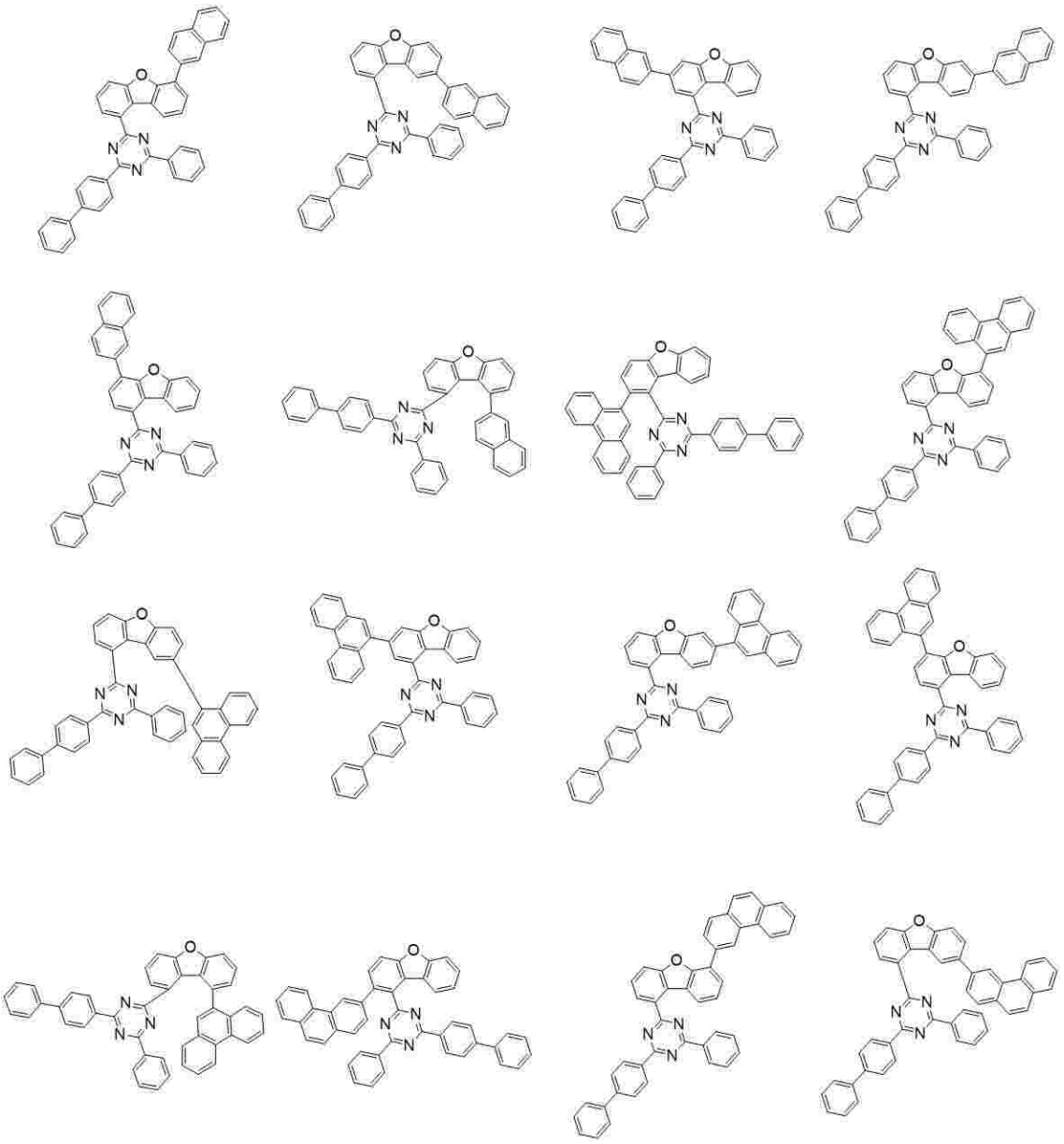
【化４２】

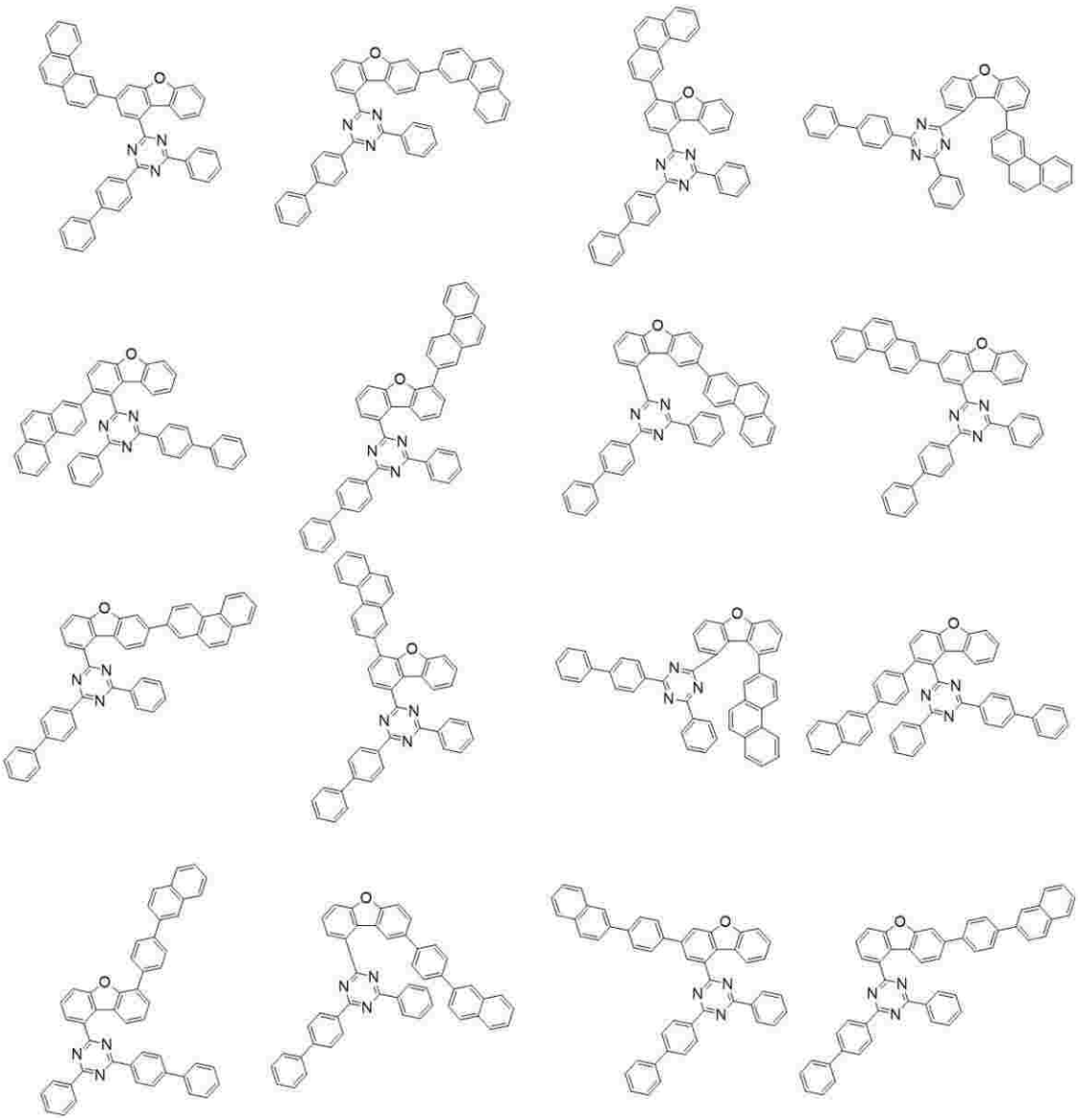
【化４３】



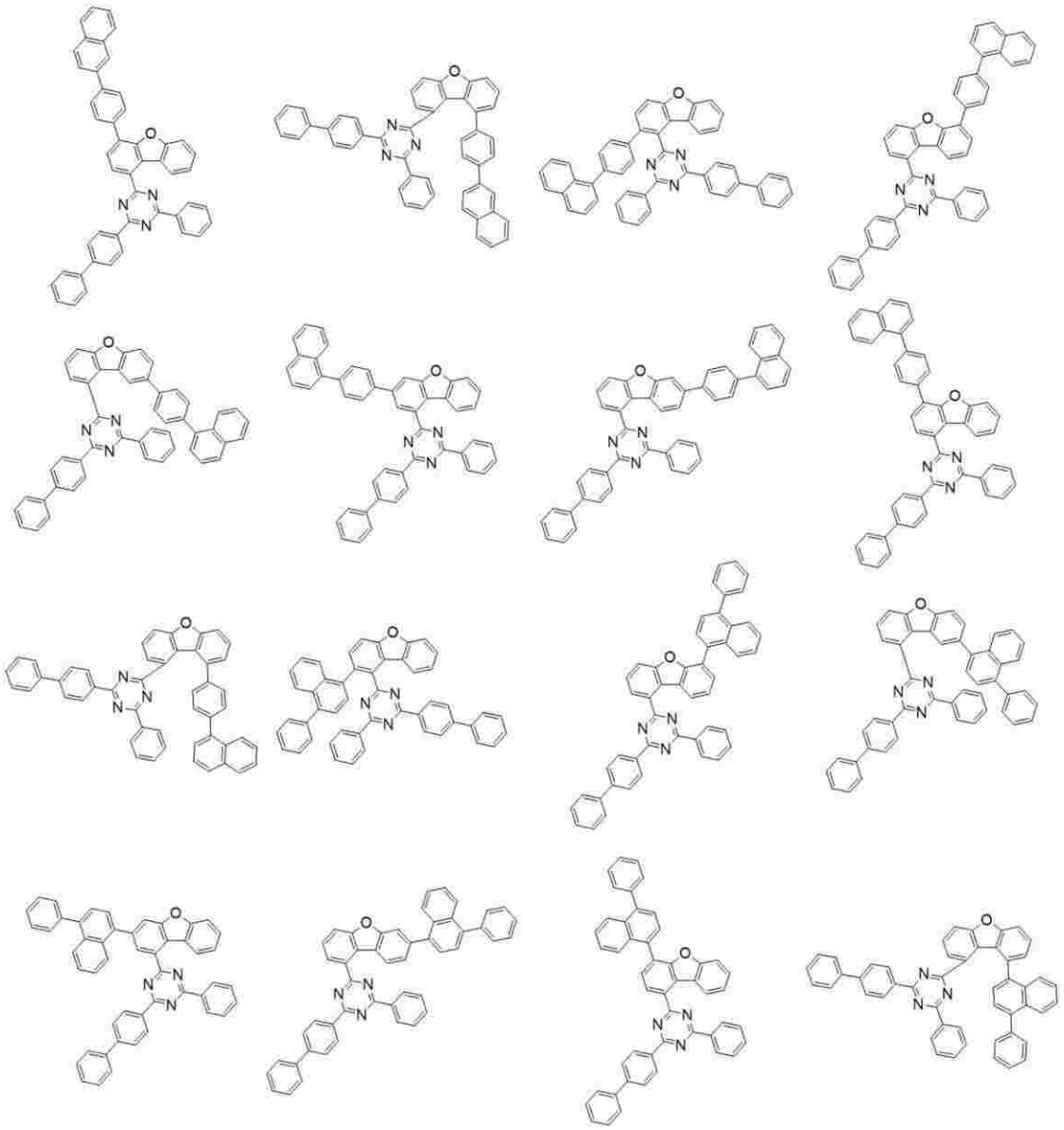
【化４４】



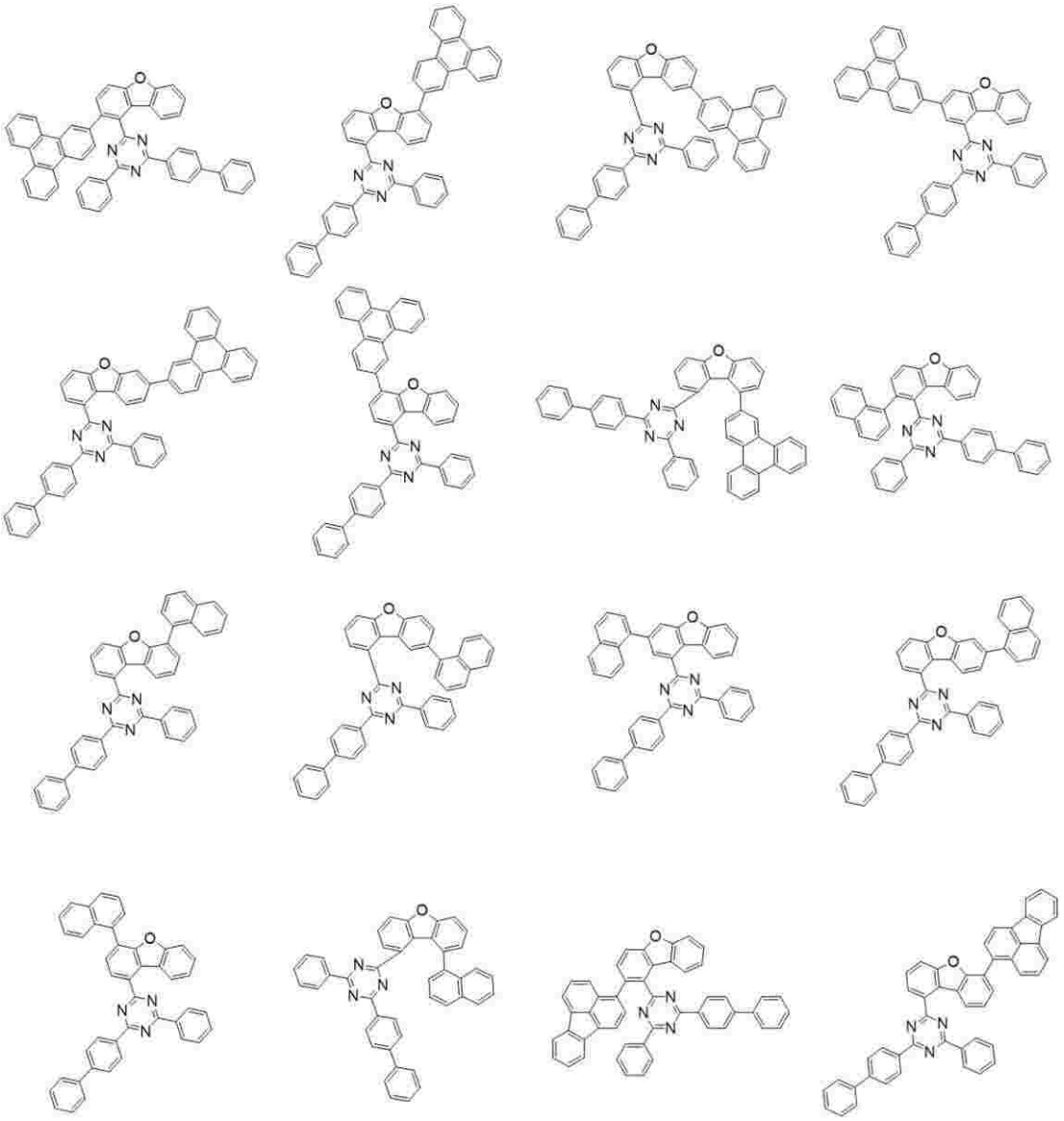
【化４５】



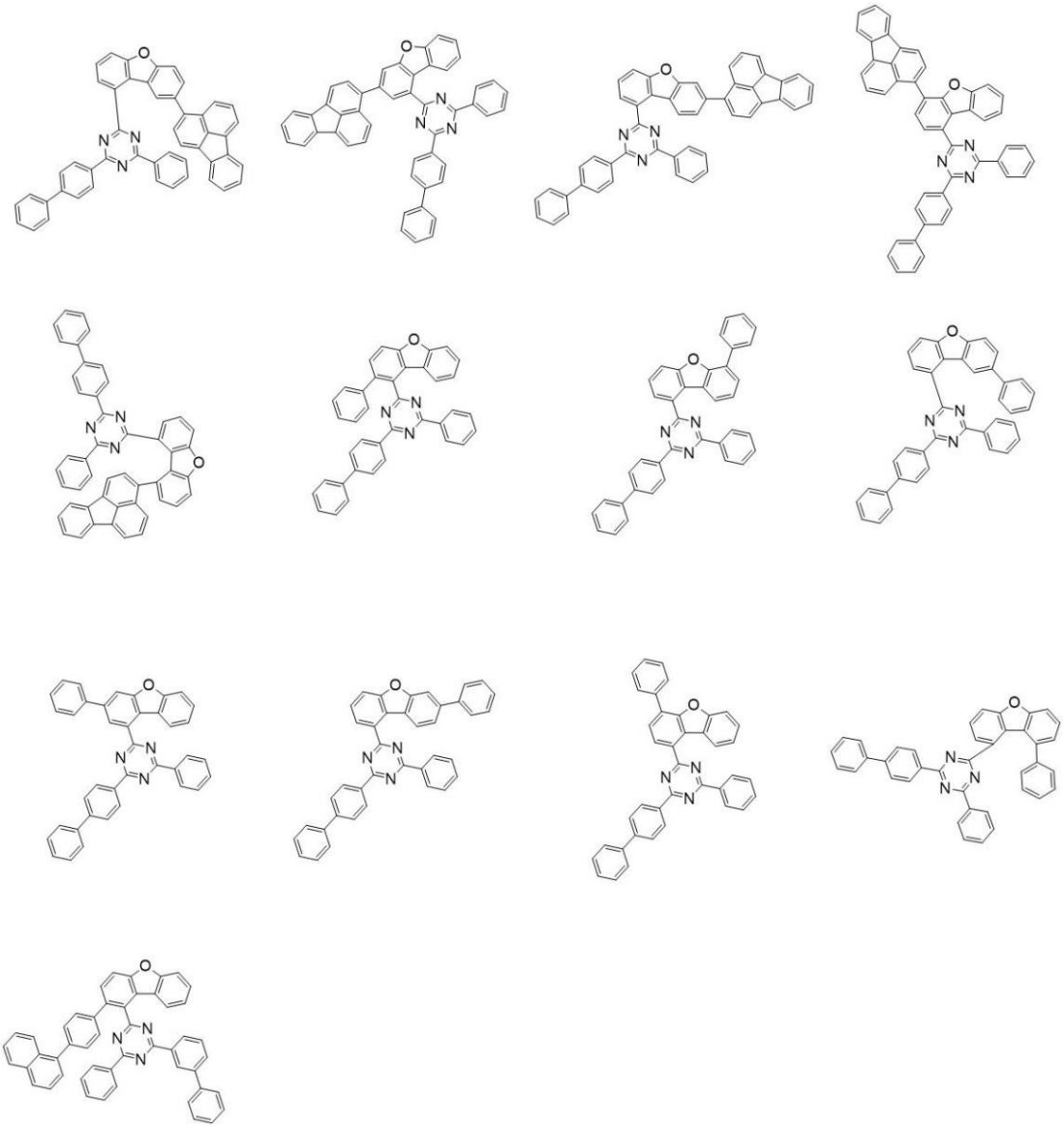
【化４６】



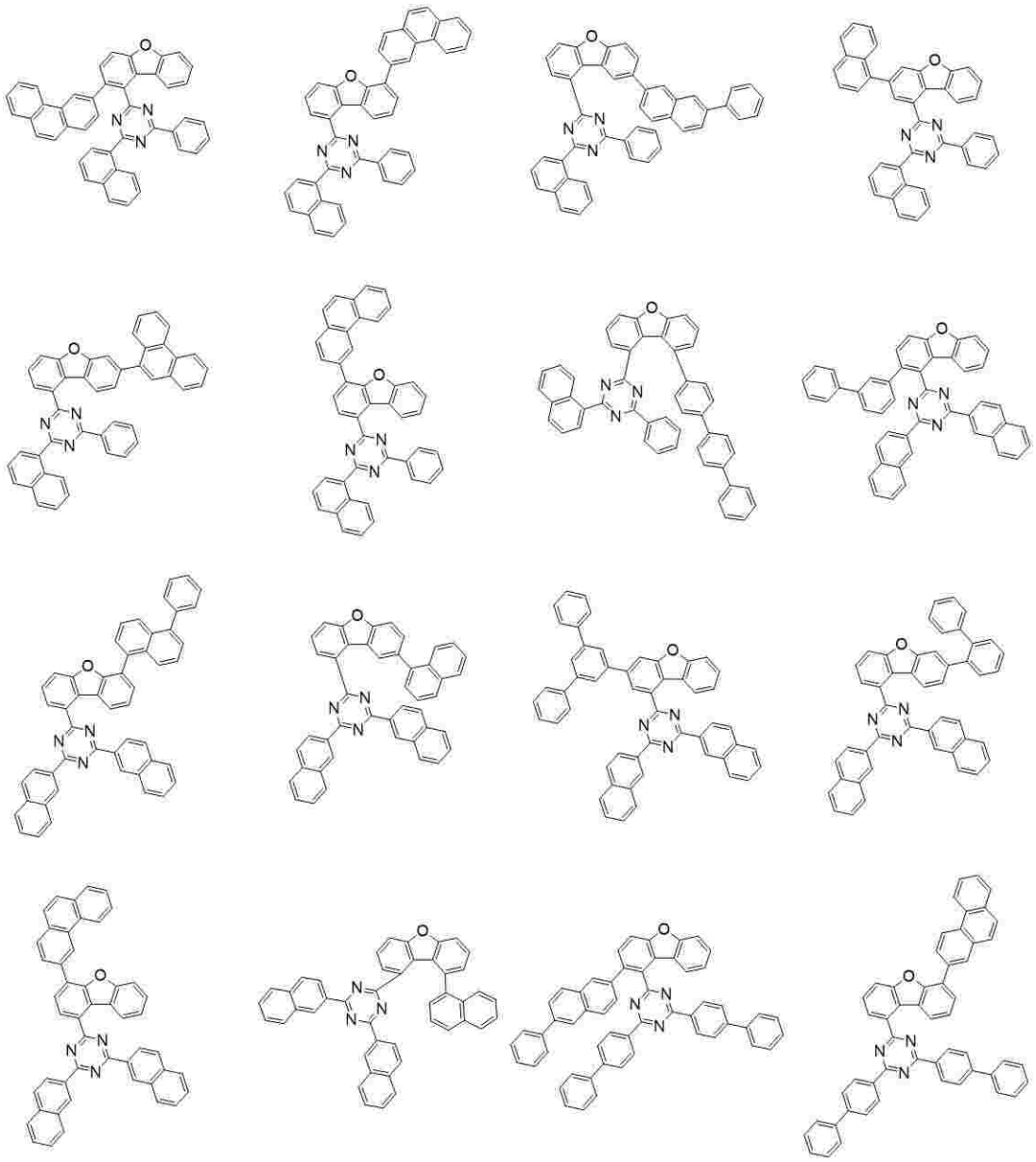
【化４７】



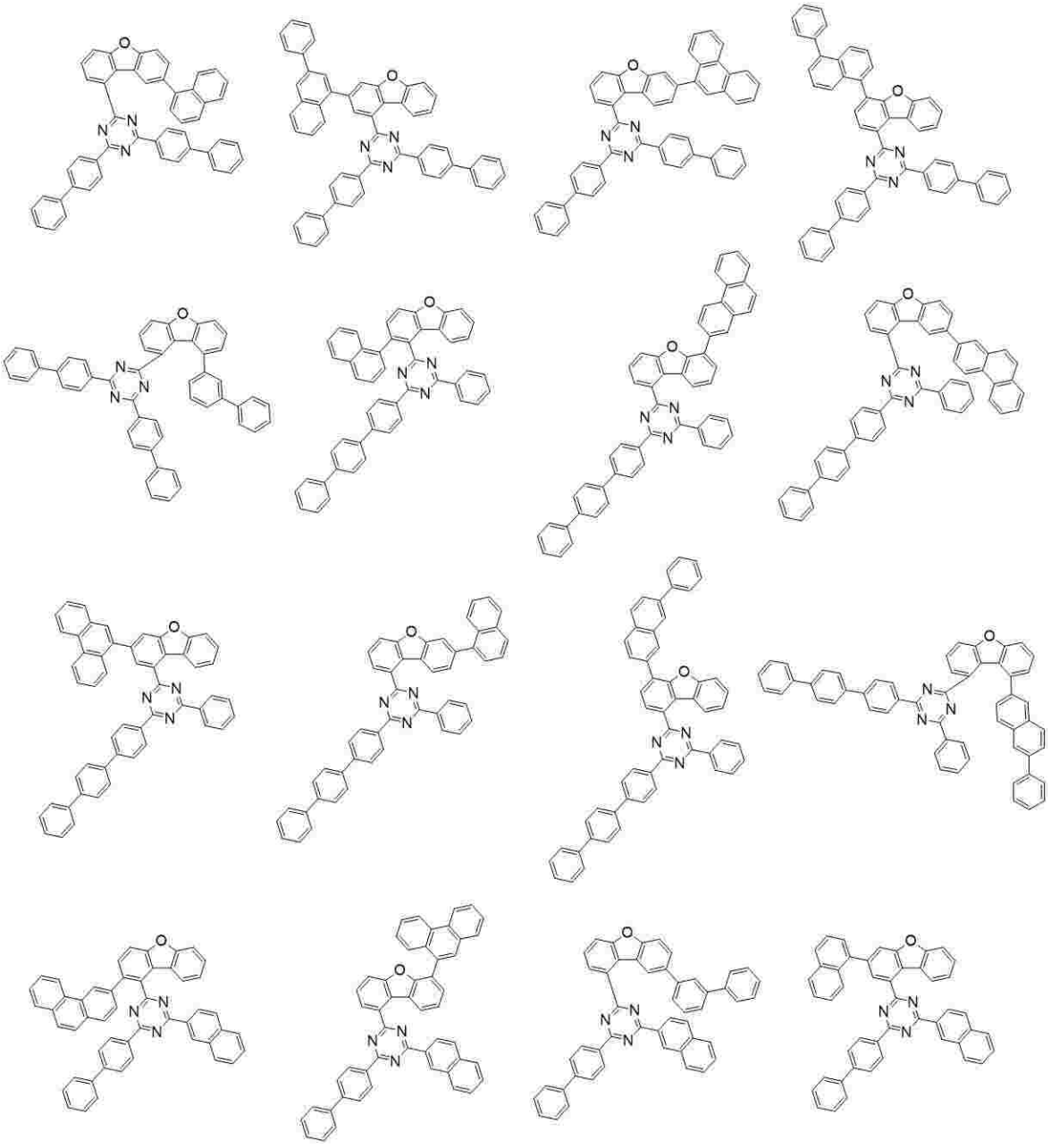
【化４８】



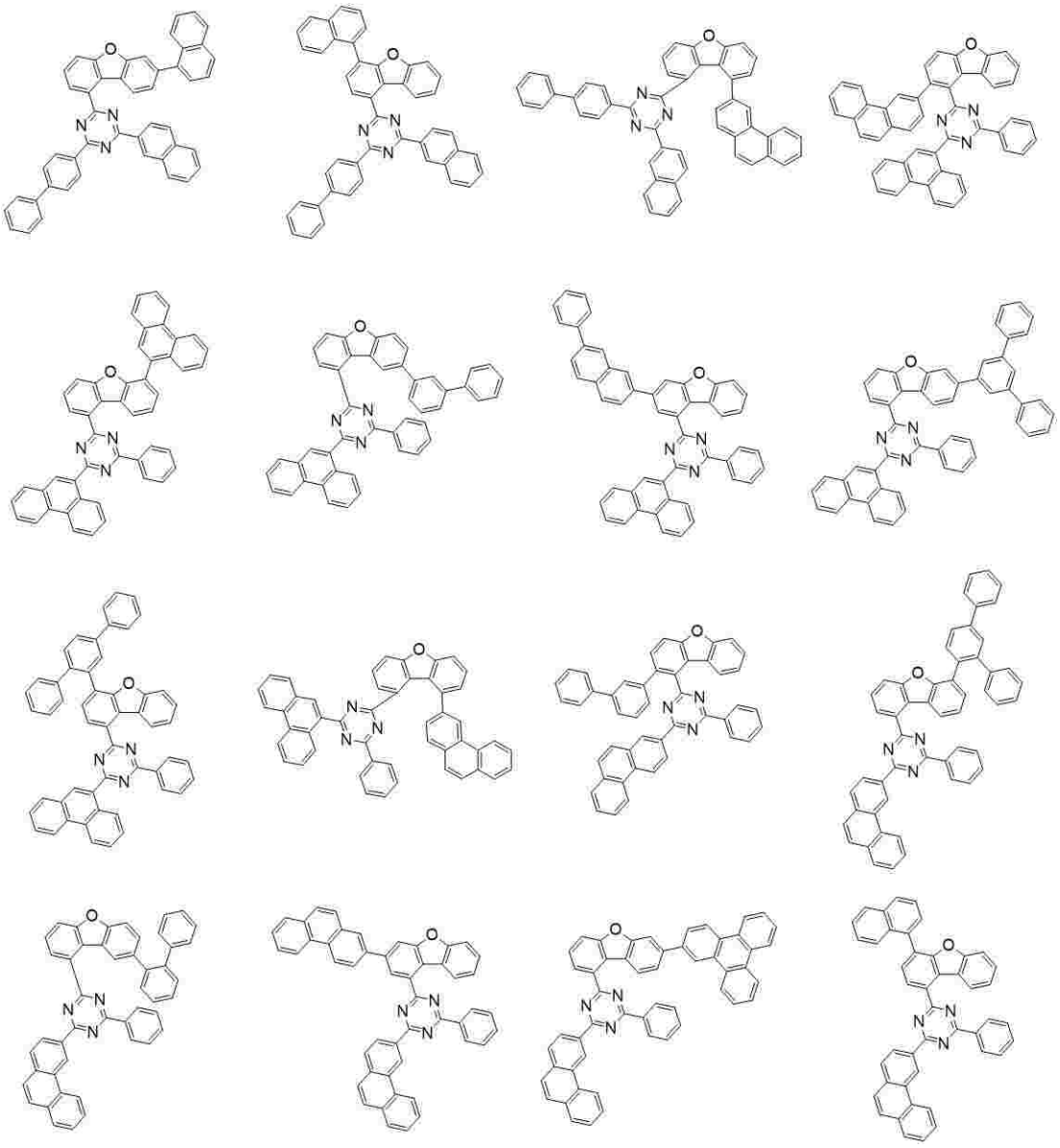
【化４９】



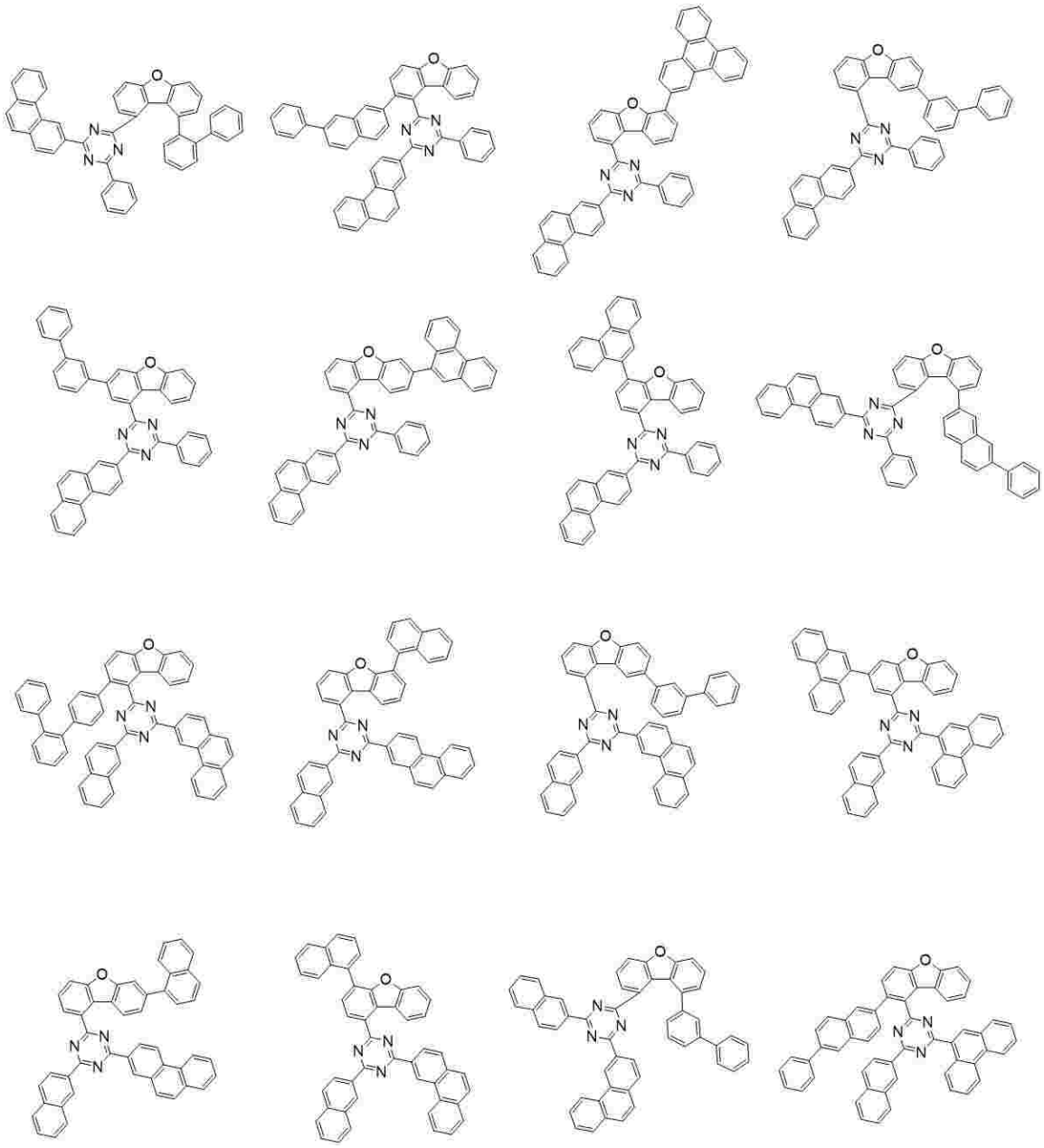
【化５０】



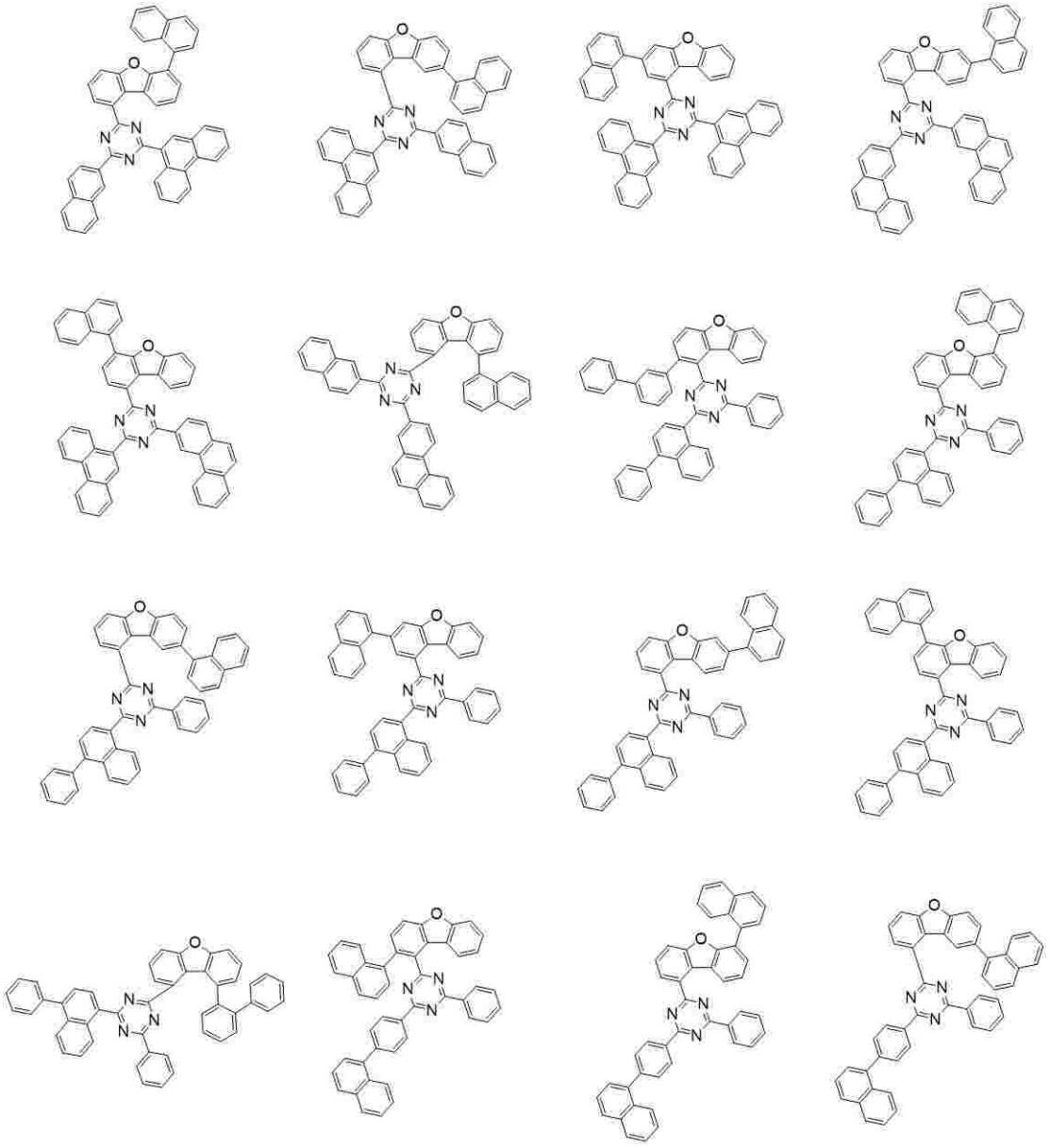
【化５１】



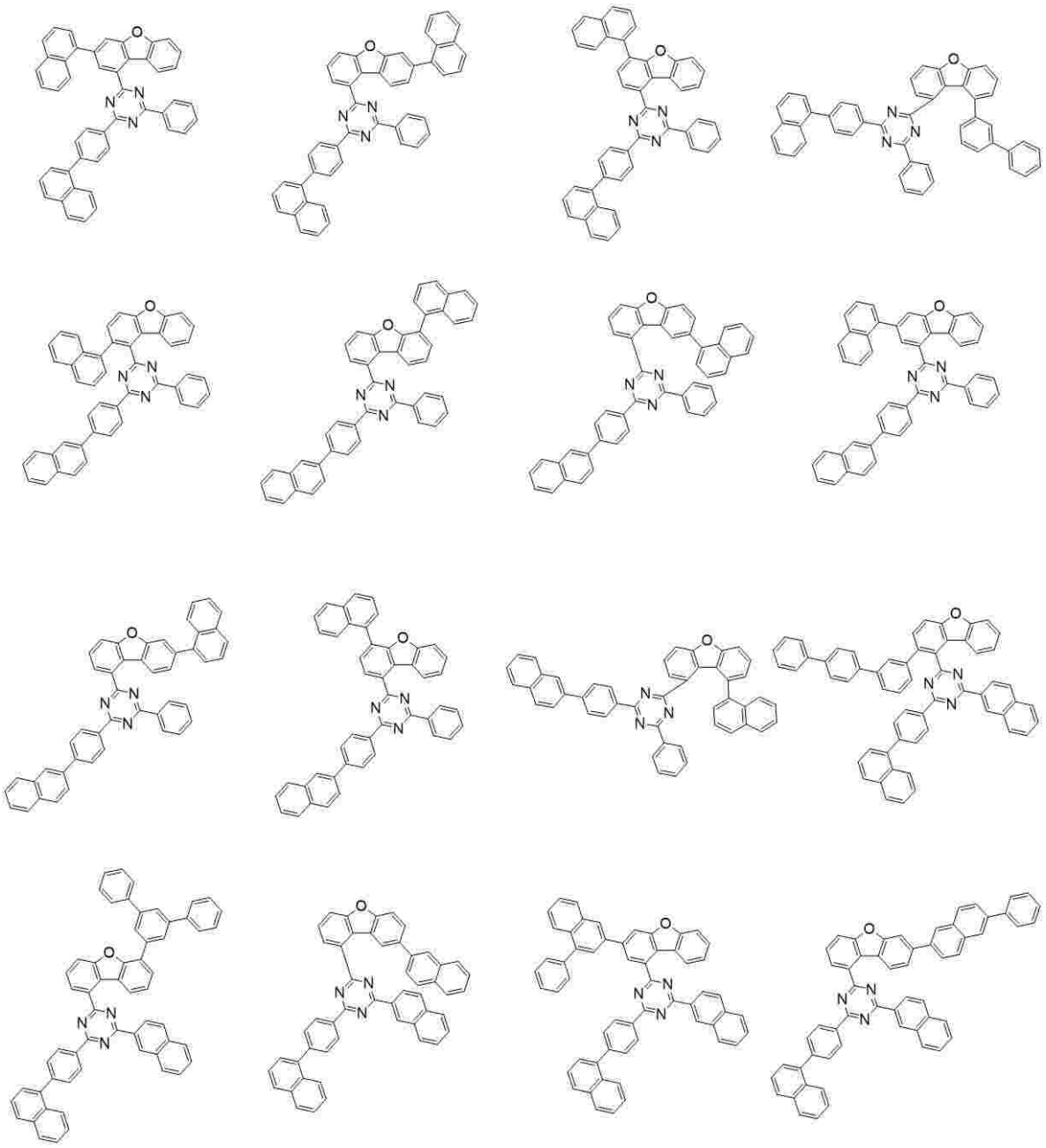
【化５２】



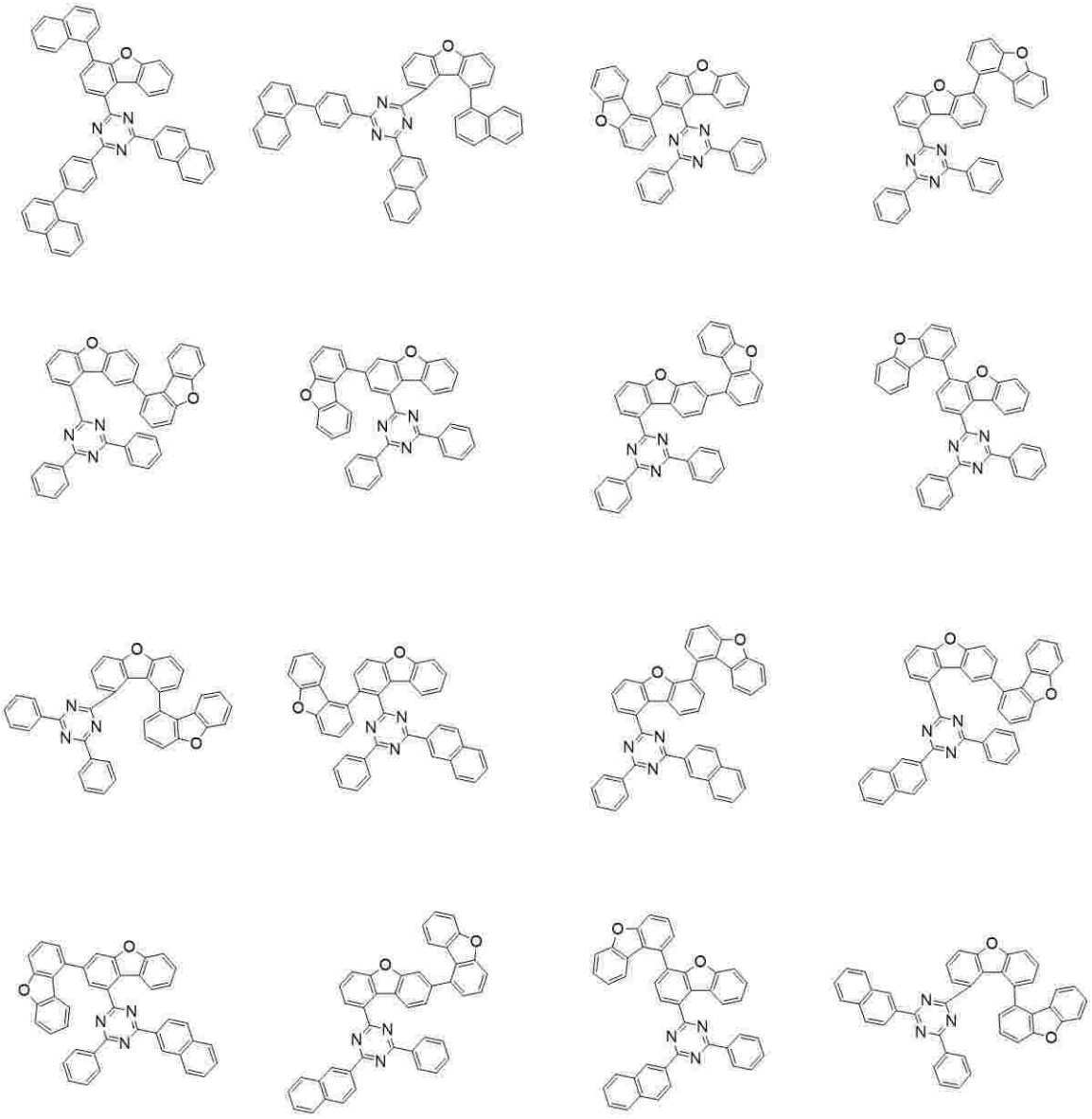
【化５３】



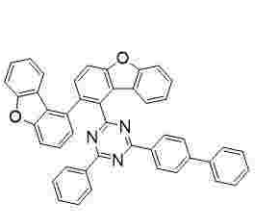
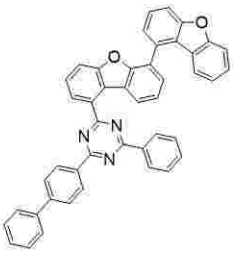
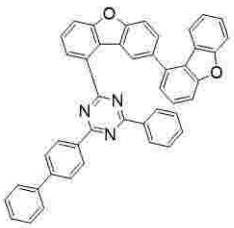
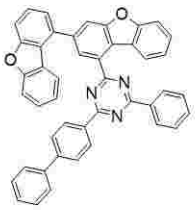
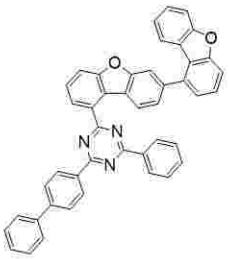
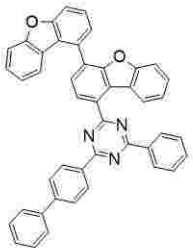
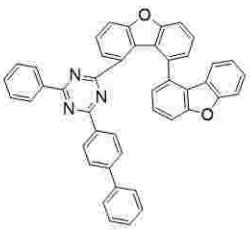
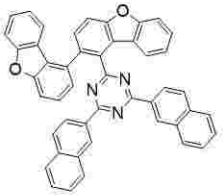
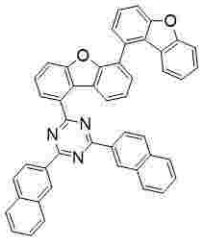
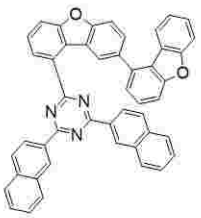
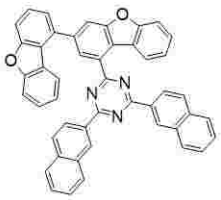
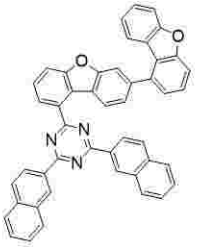
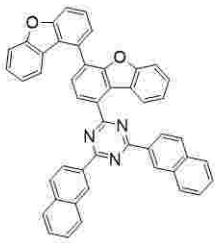
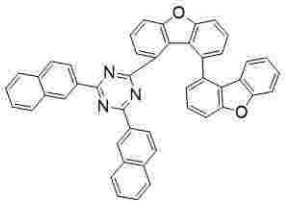
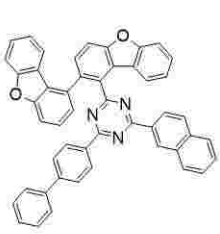
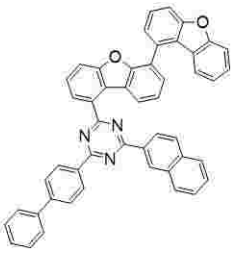
【化５４】



【化５５】



【化５６】

10

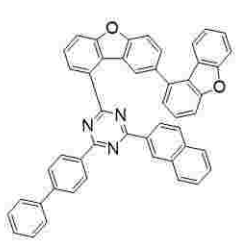
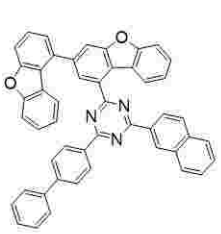
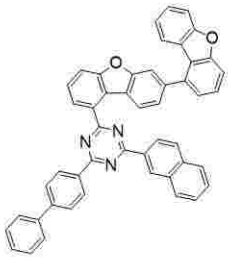
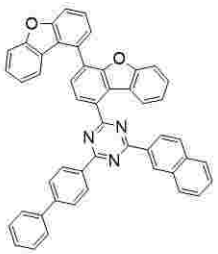
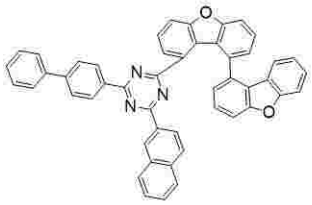
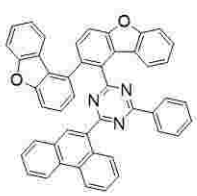
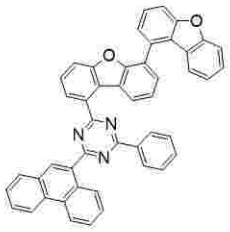
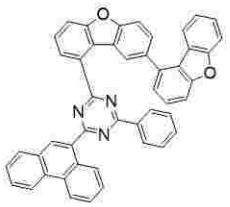
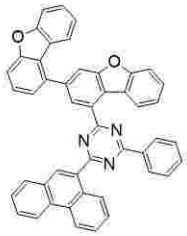
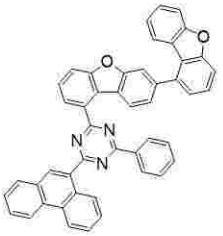
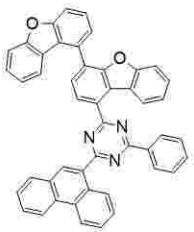
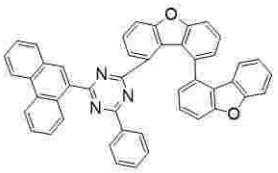
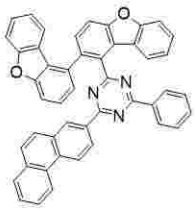
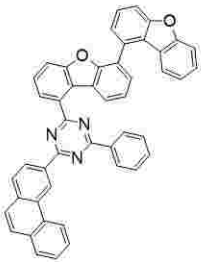
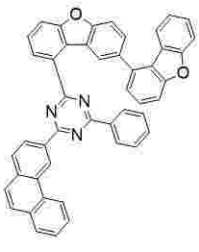
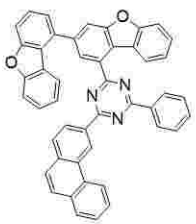
20

30

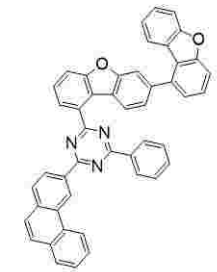
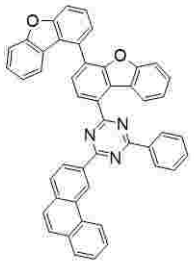
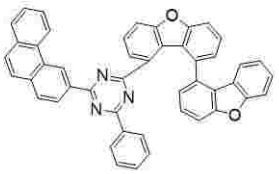
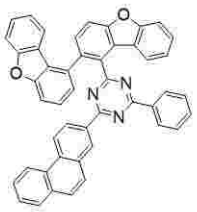
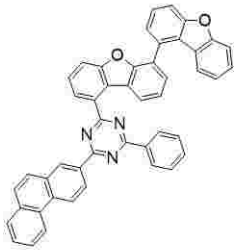
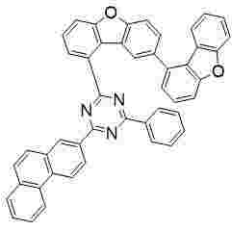
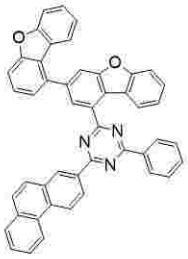
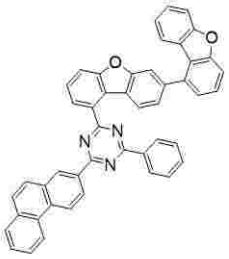
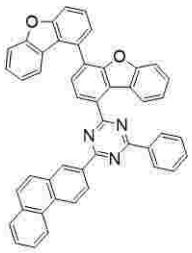
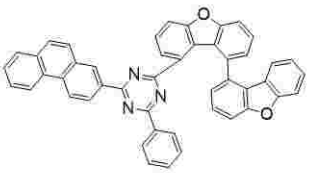
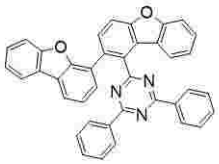
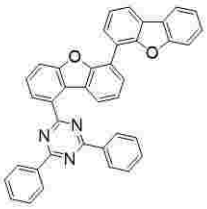
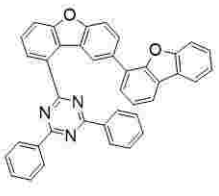
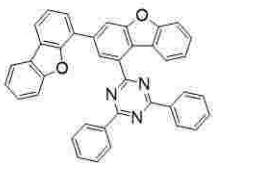
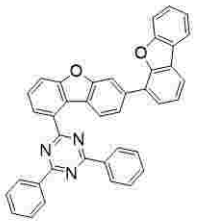
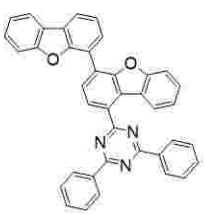
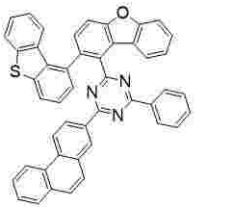
40

50

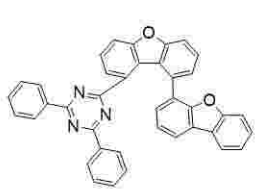
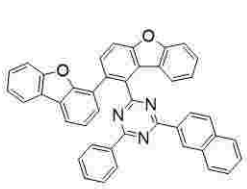
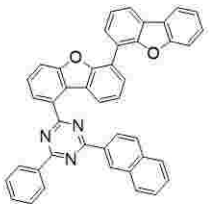
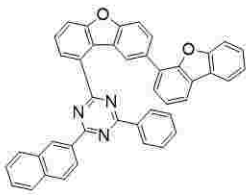
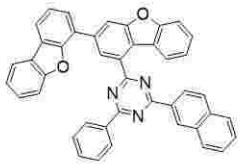
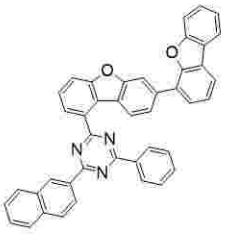
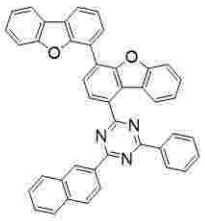
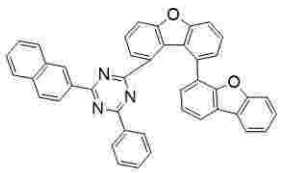
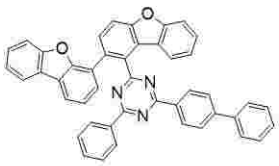
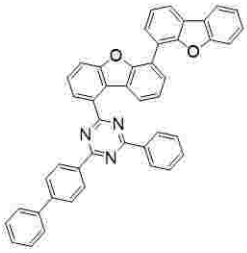
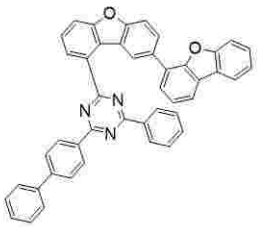
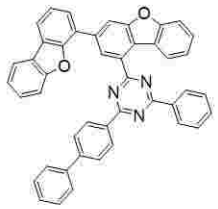
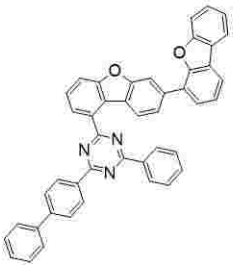
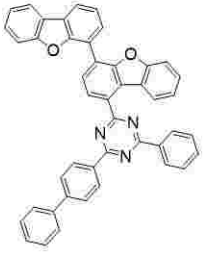
【化５７】

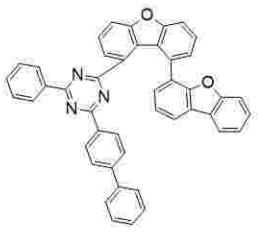
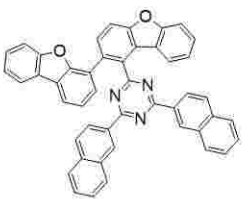

















【化５８】

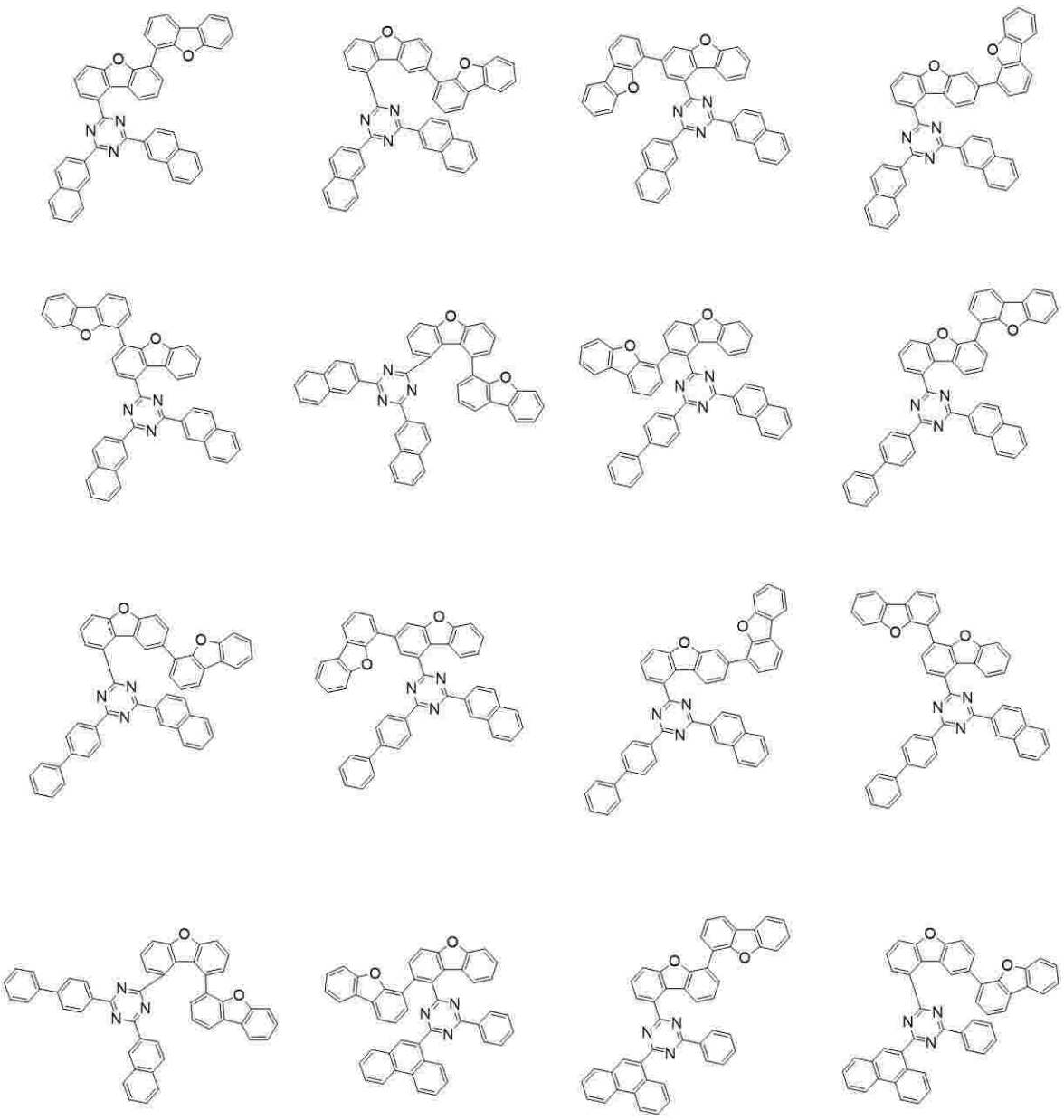


















【化５９】

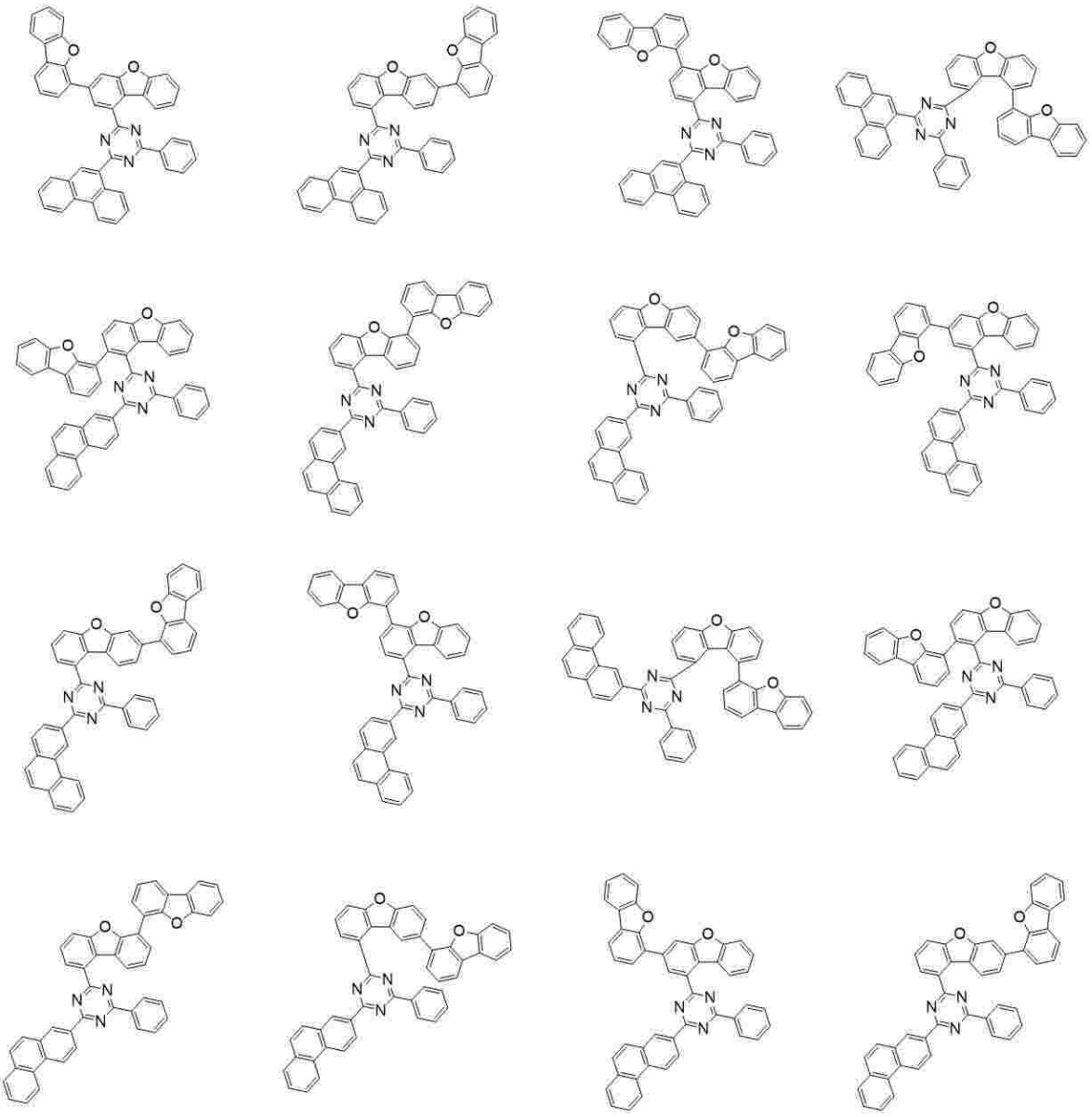















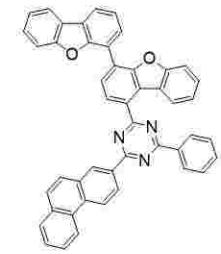
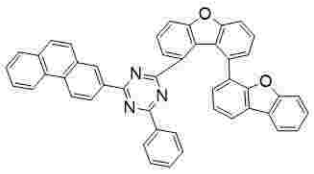
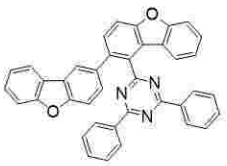
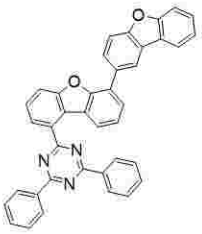
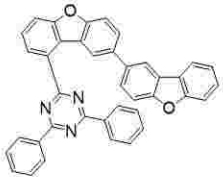
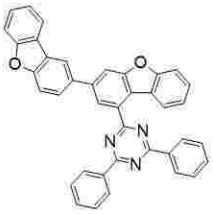
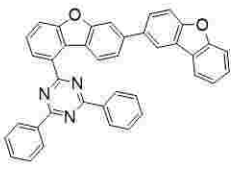
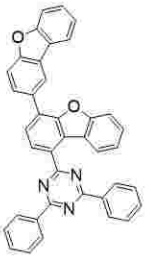
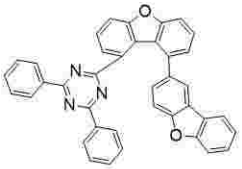
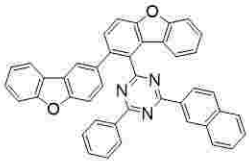
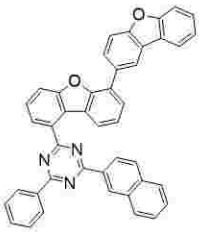
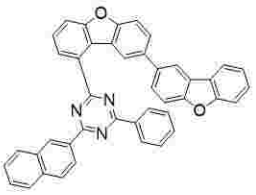
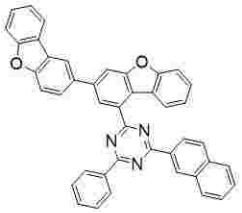
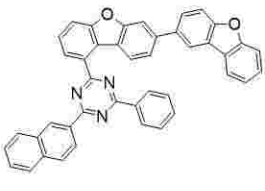
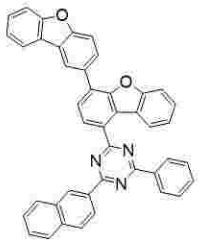
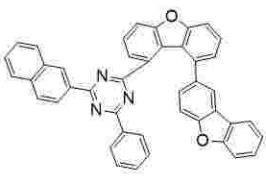
【化６０】



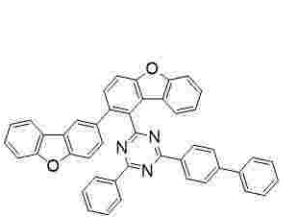
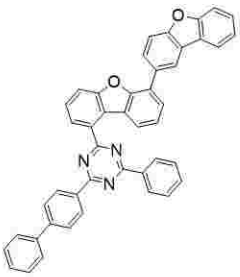
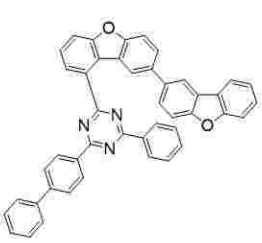
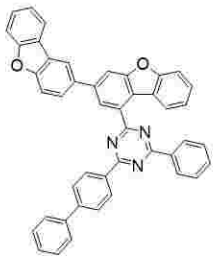
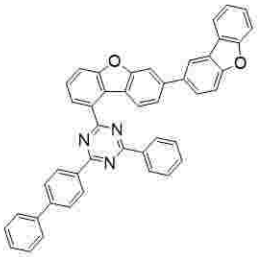
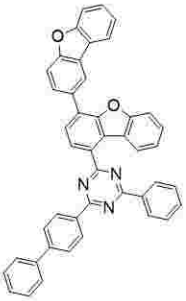
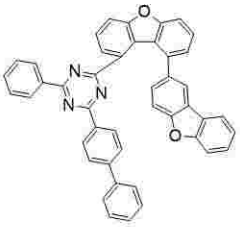
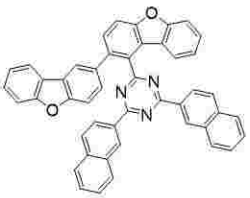
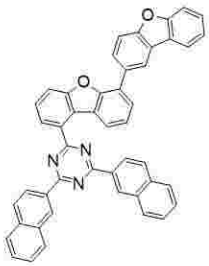
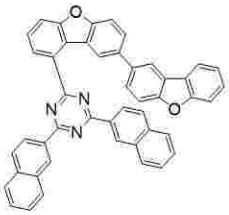
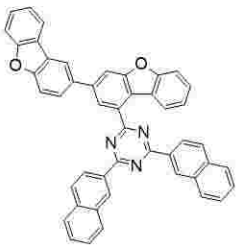
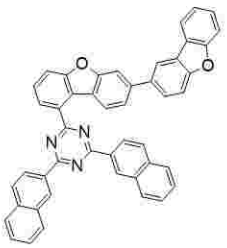
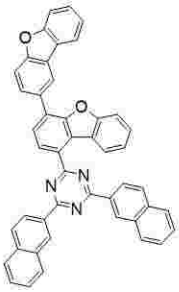
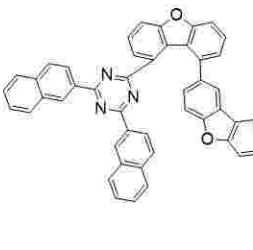
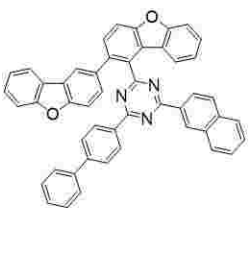
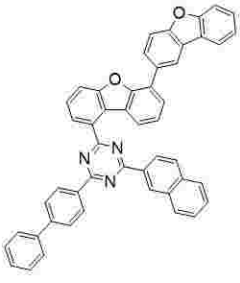
【化６１】



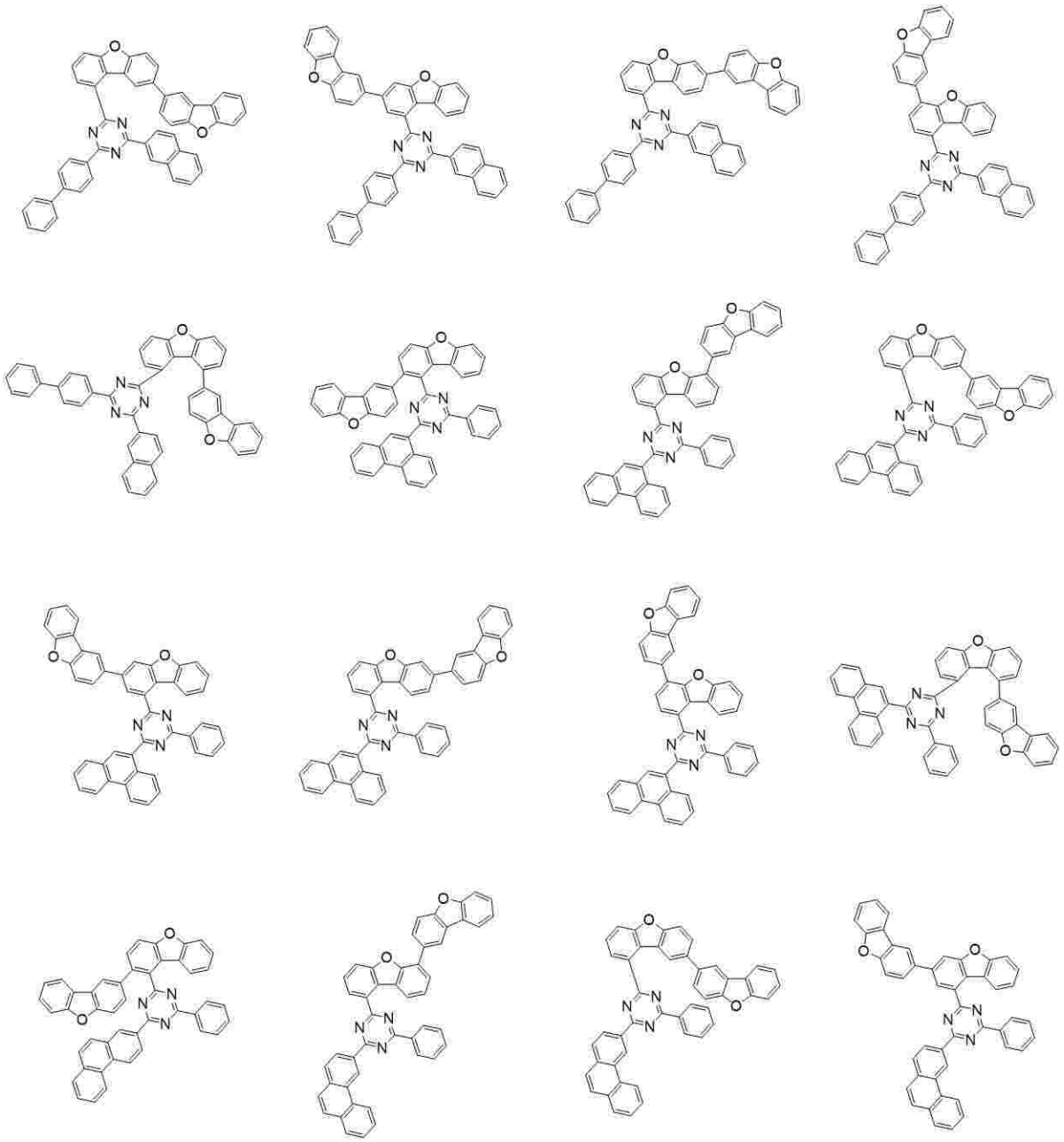
【化６２】

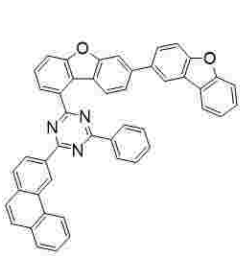
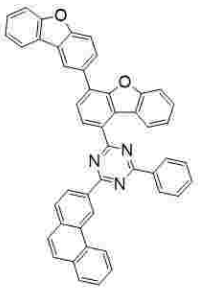
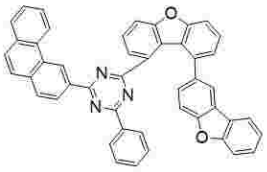
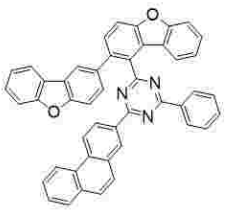
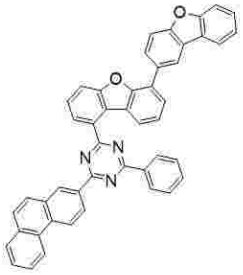
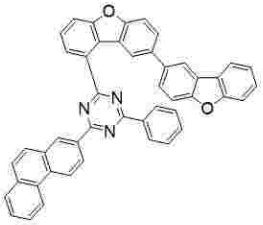
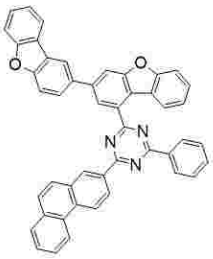
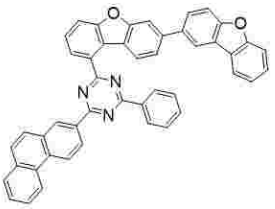
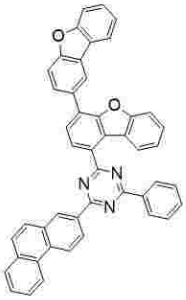
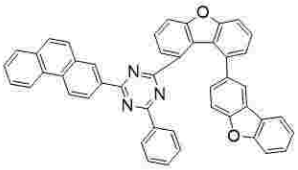
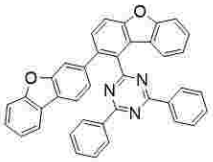
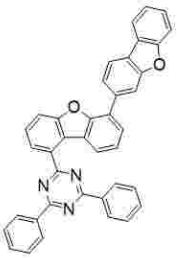
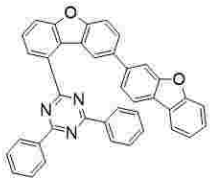
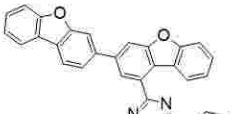
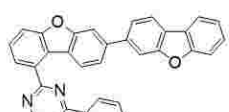
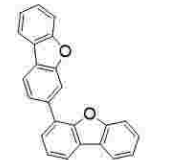
【化６３】

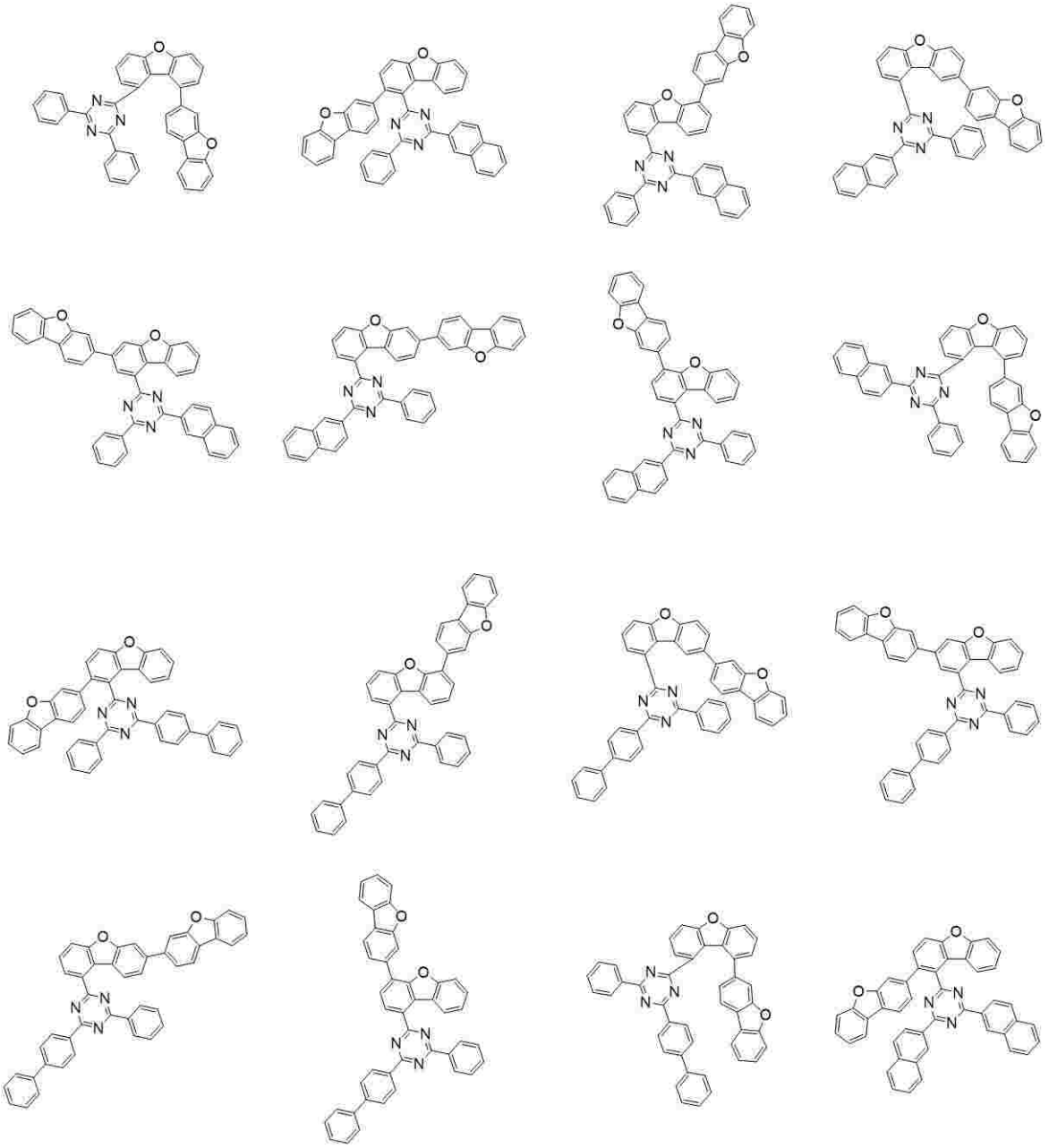
【化６４】



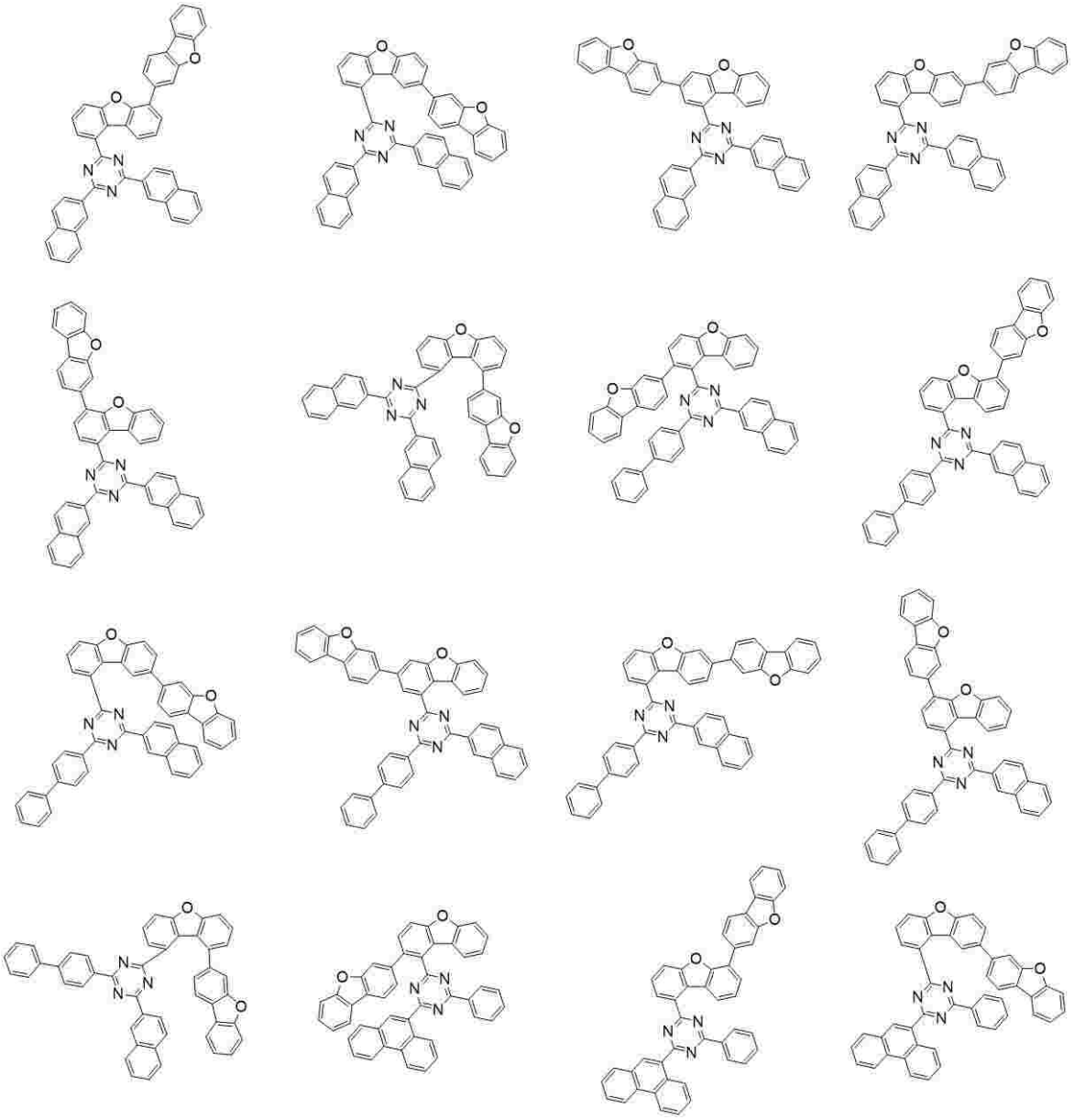
【化６５】

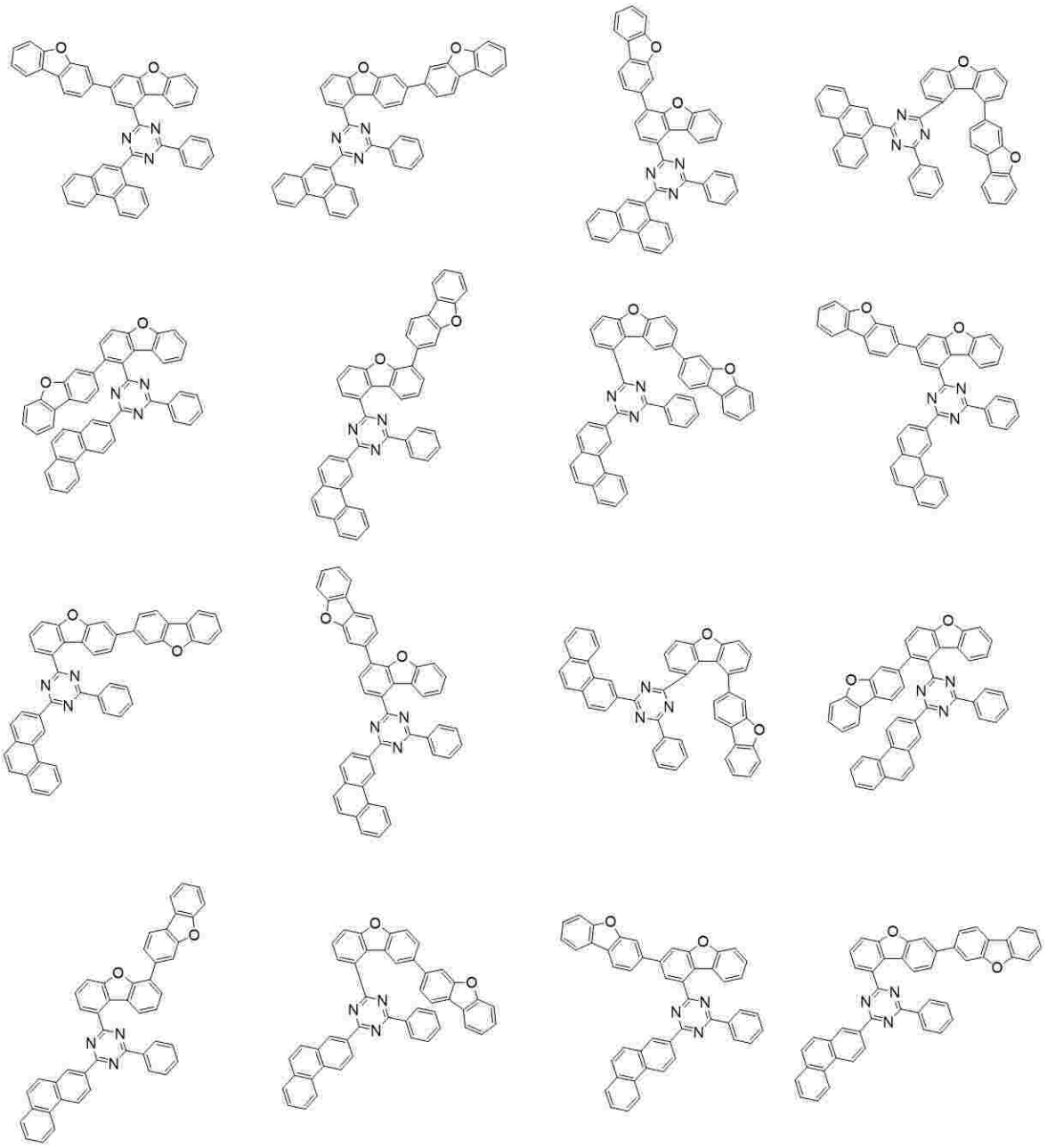
【化６６】



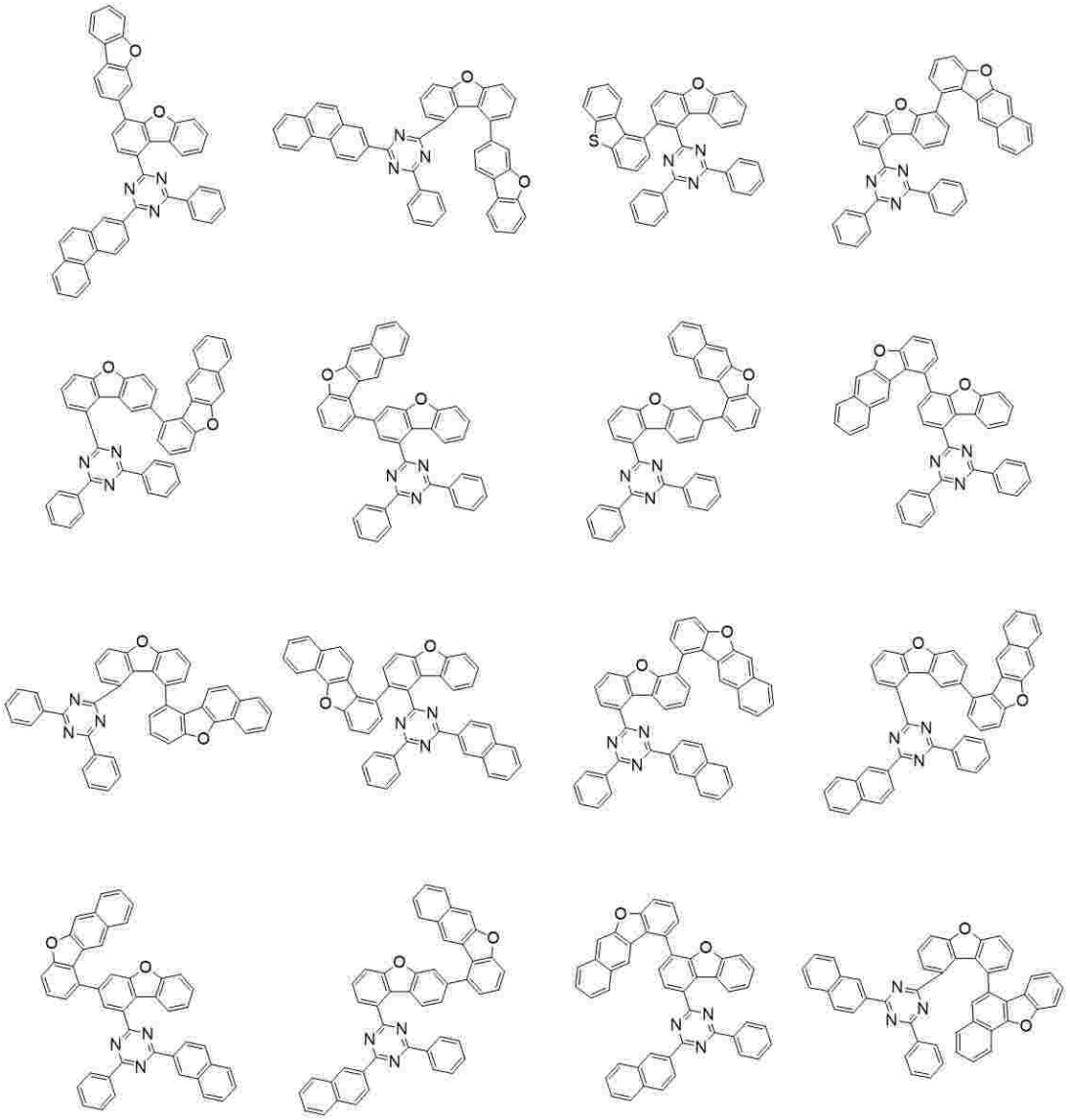
【化６７】



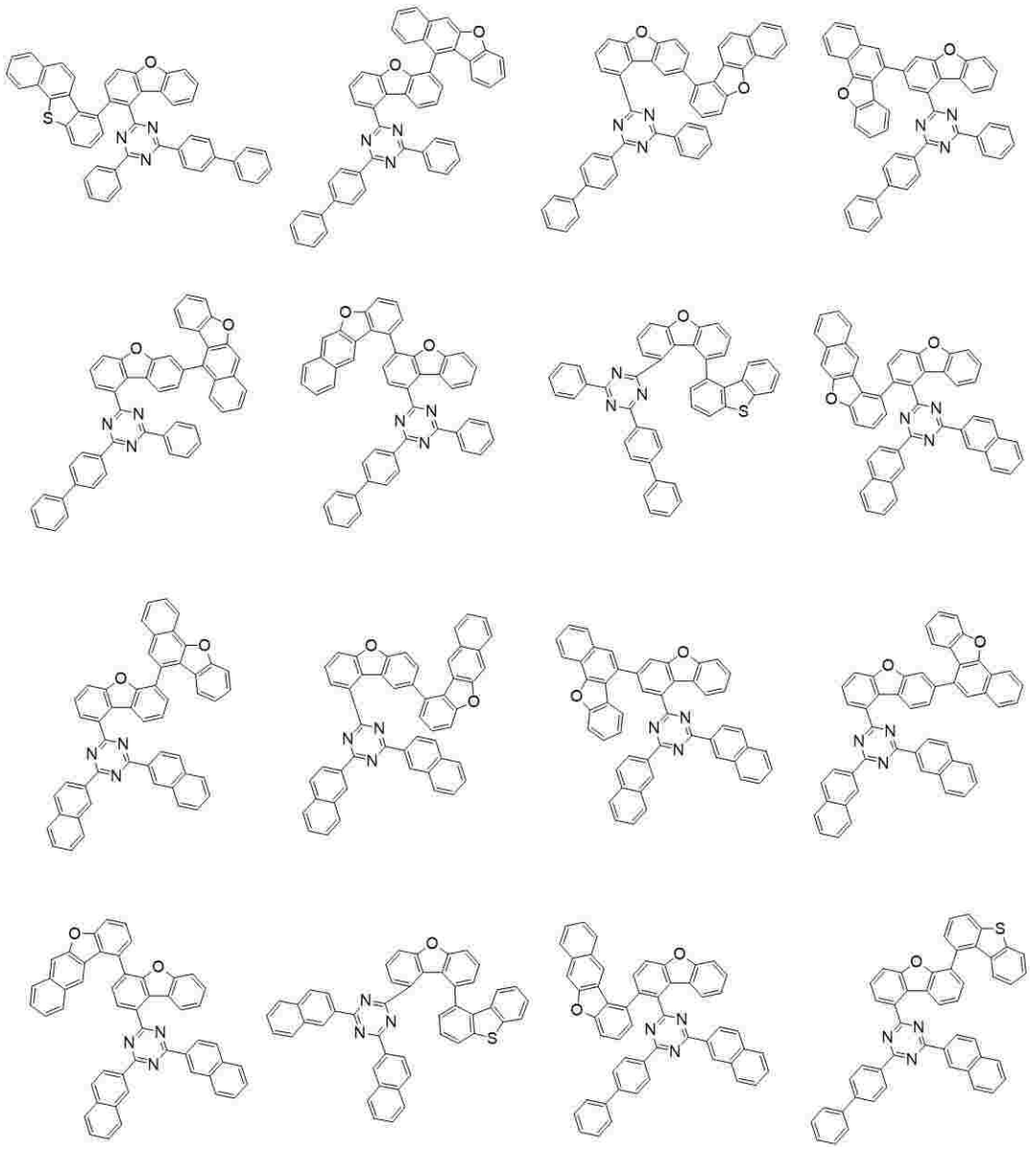
【化６８】



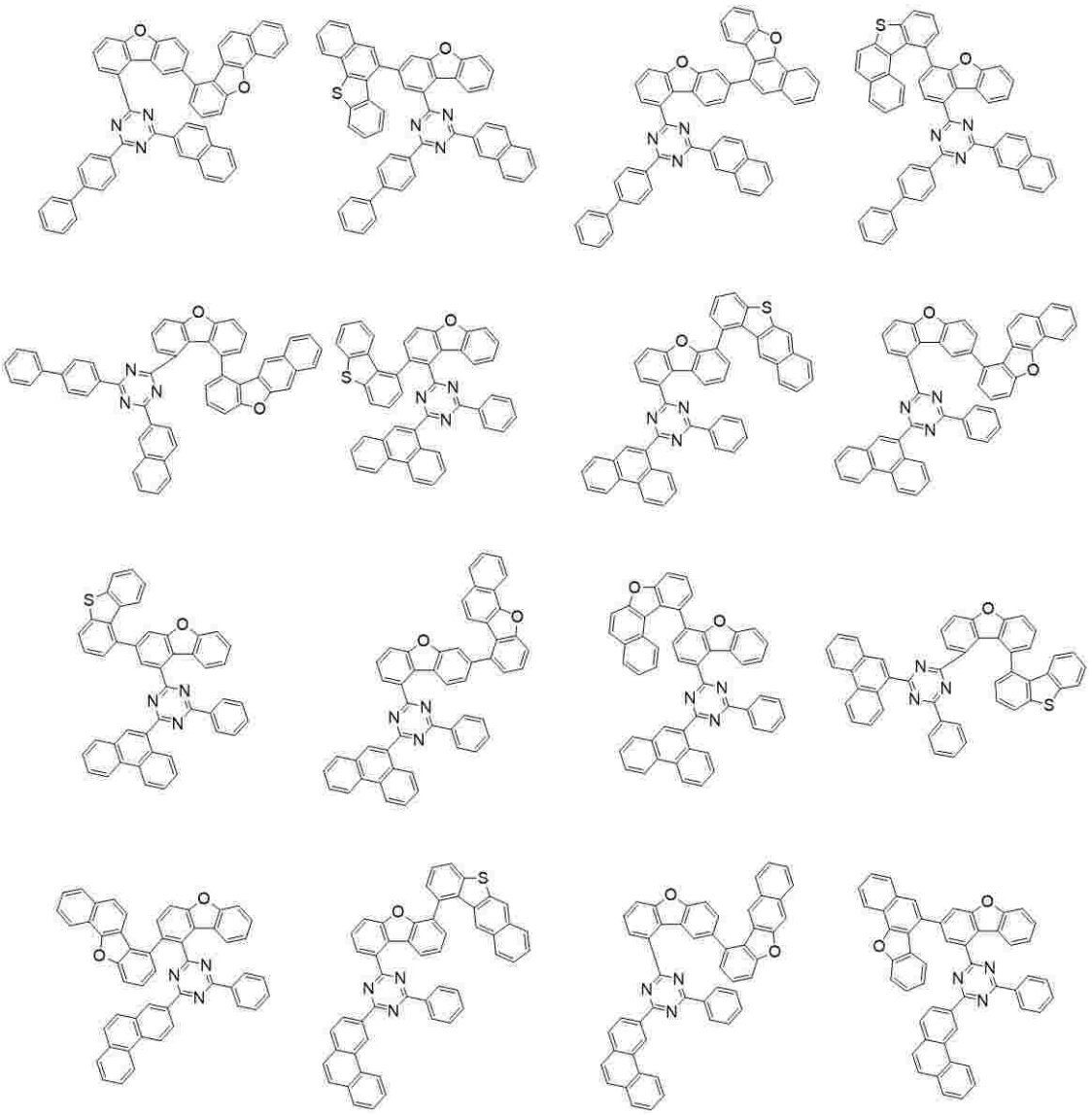
【化６９】



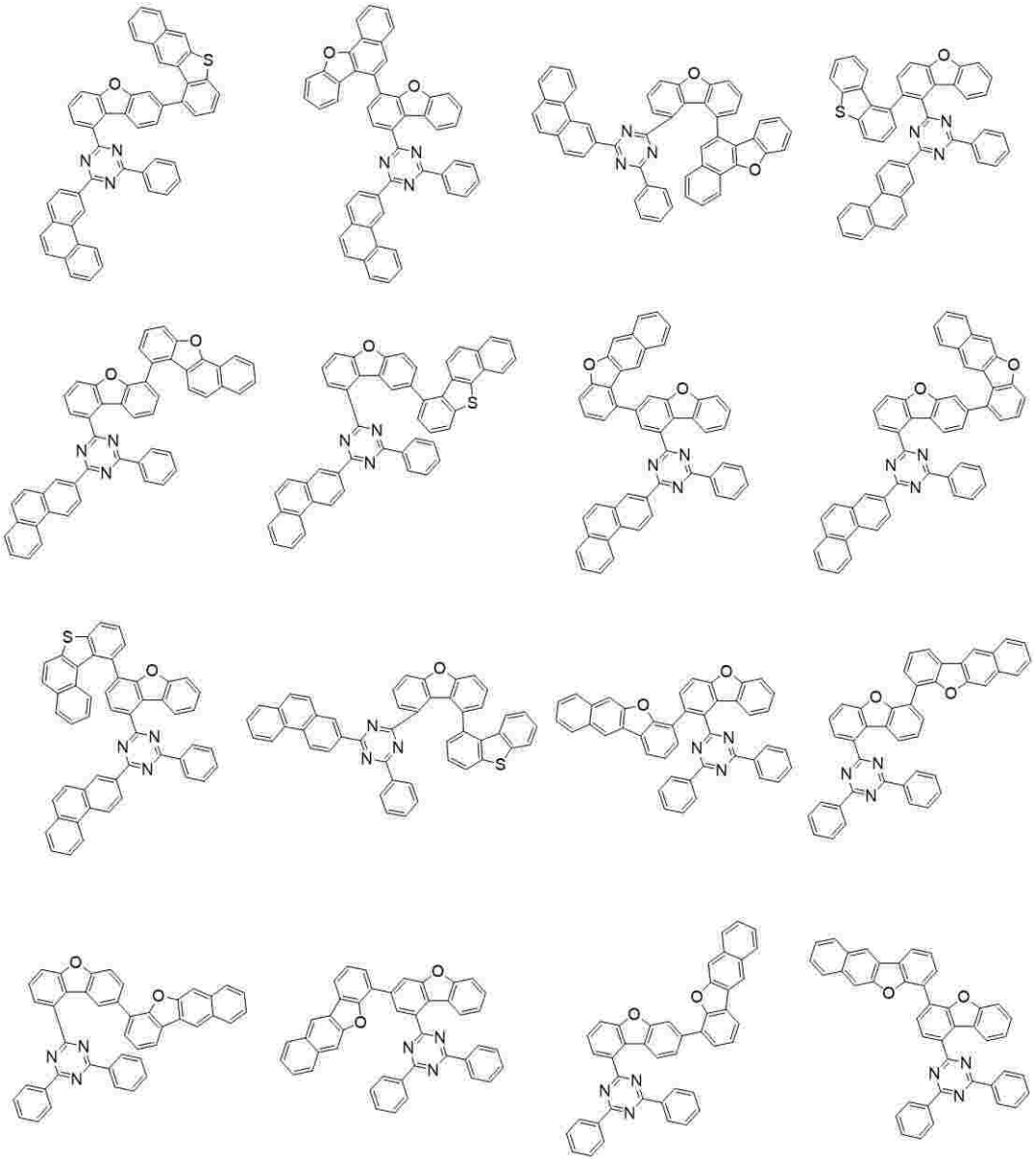
【化７０】



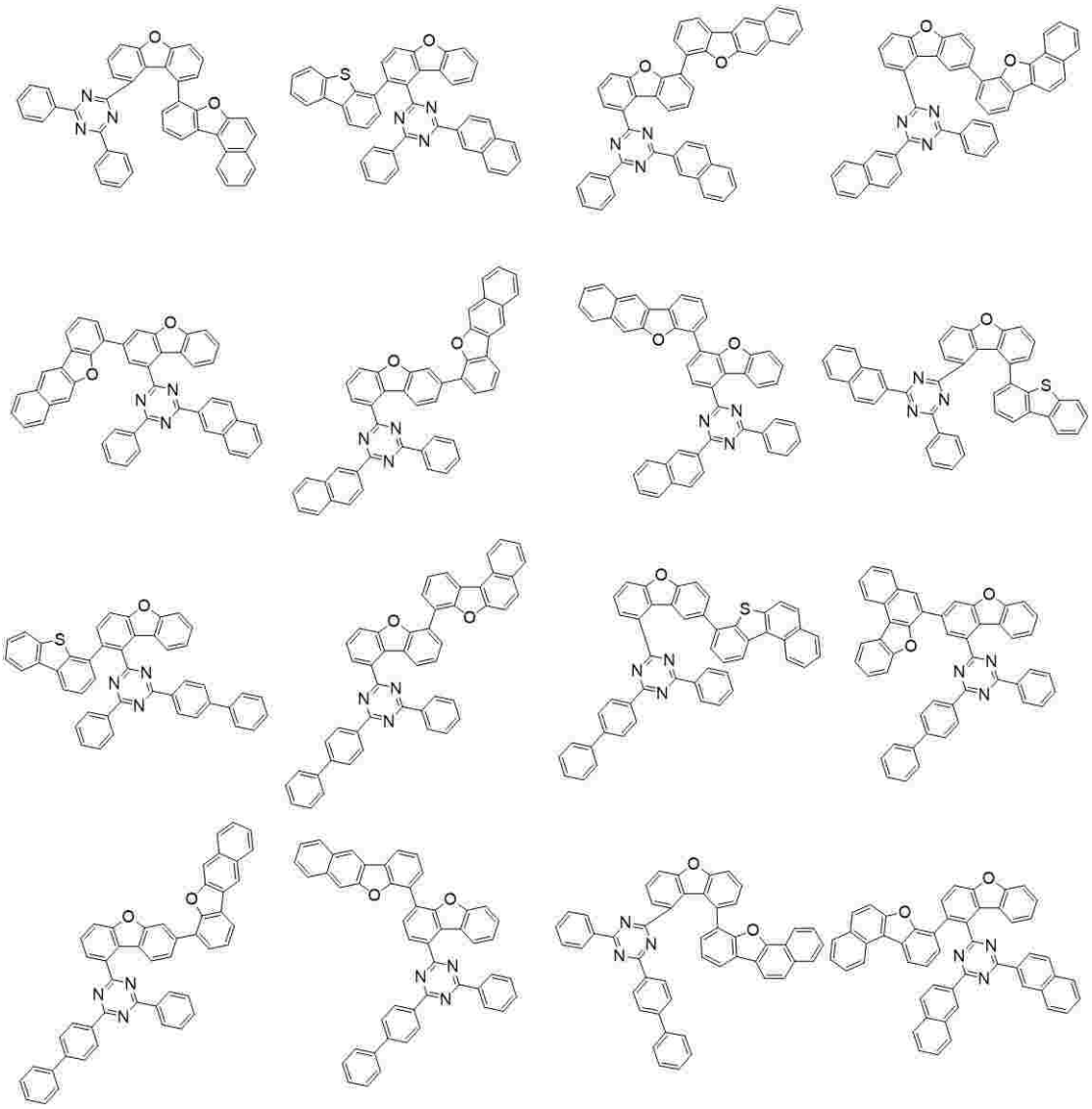
【化７１】



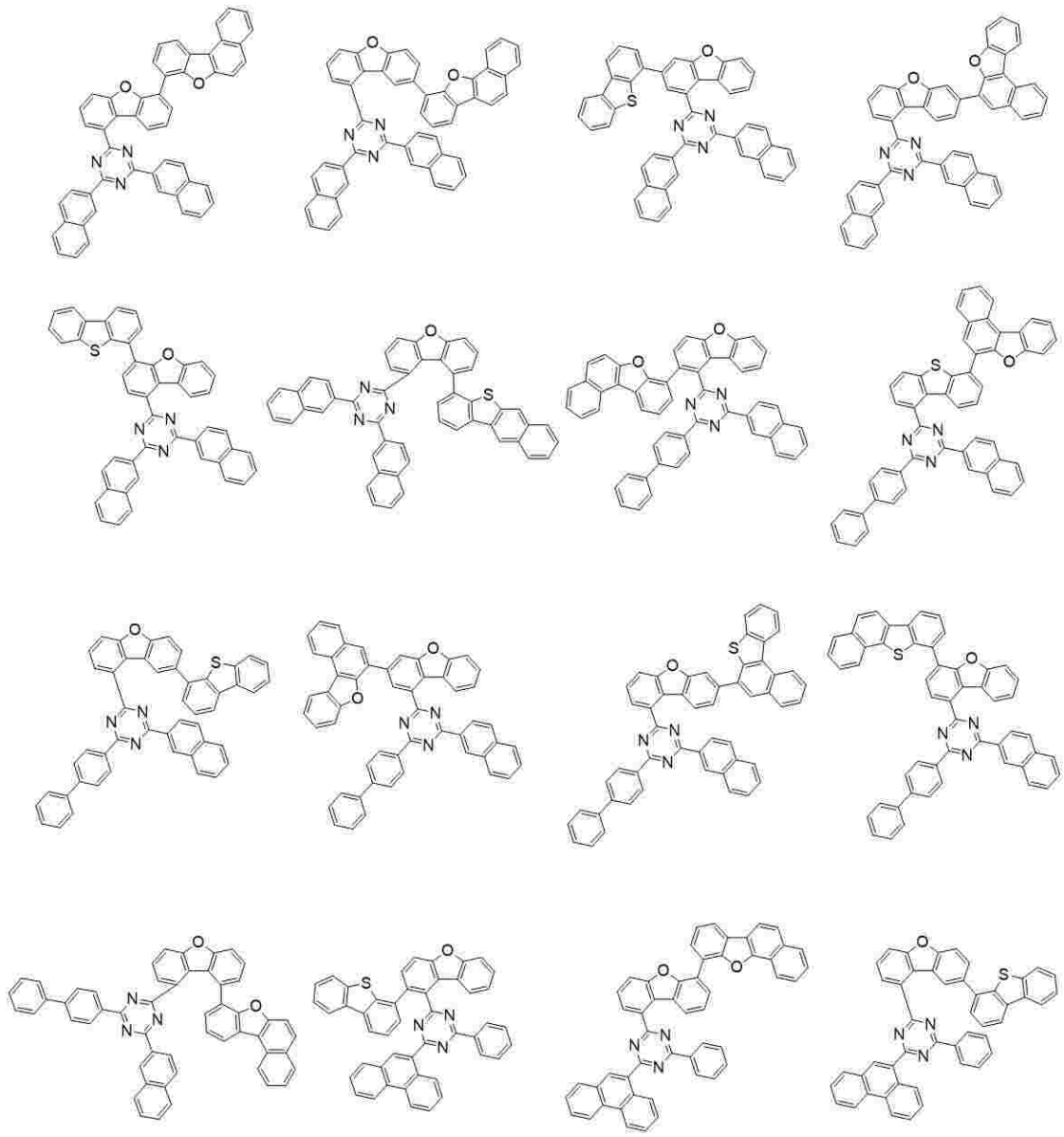
【化７２】



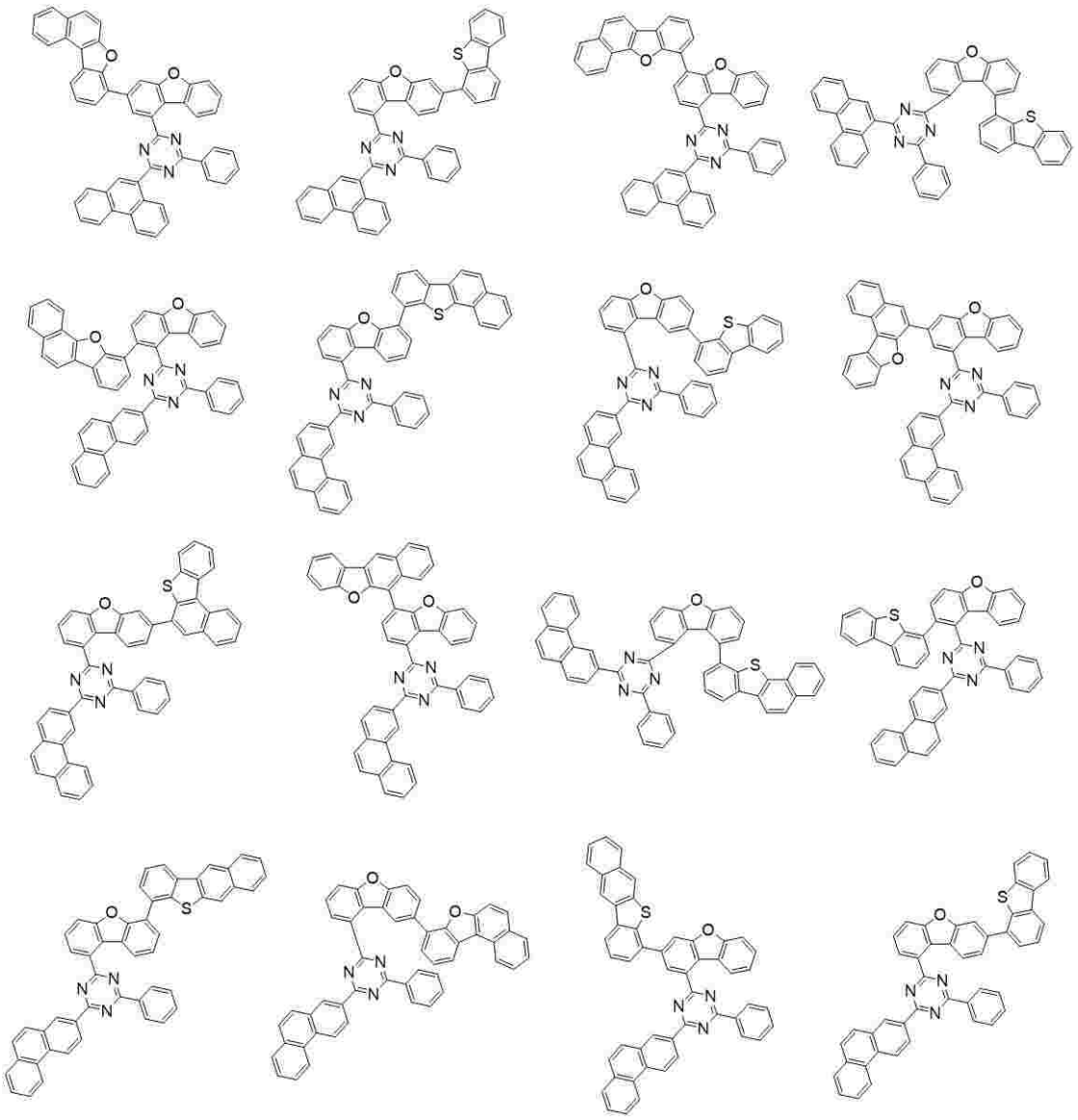
【化７３】



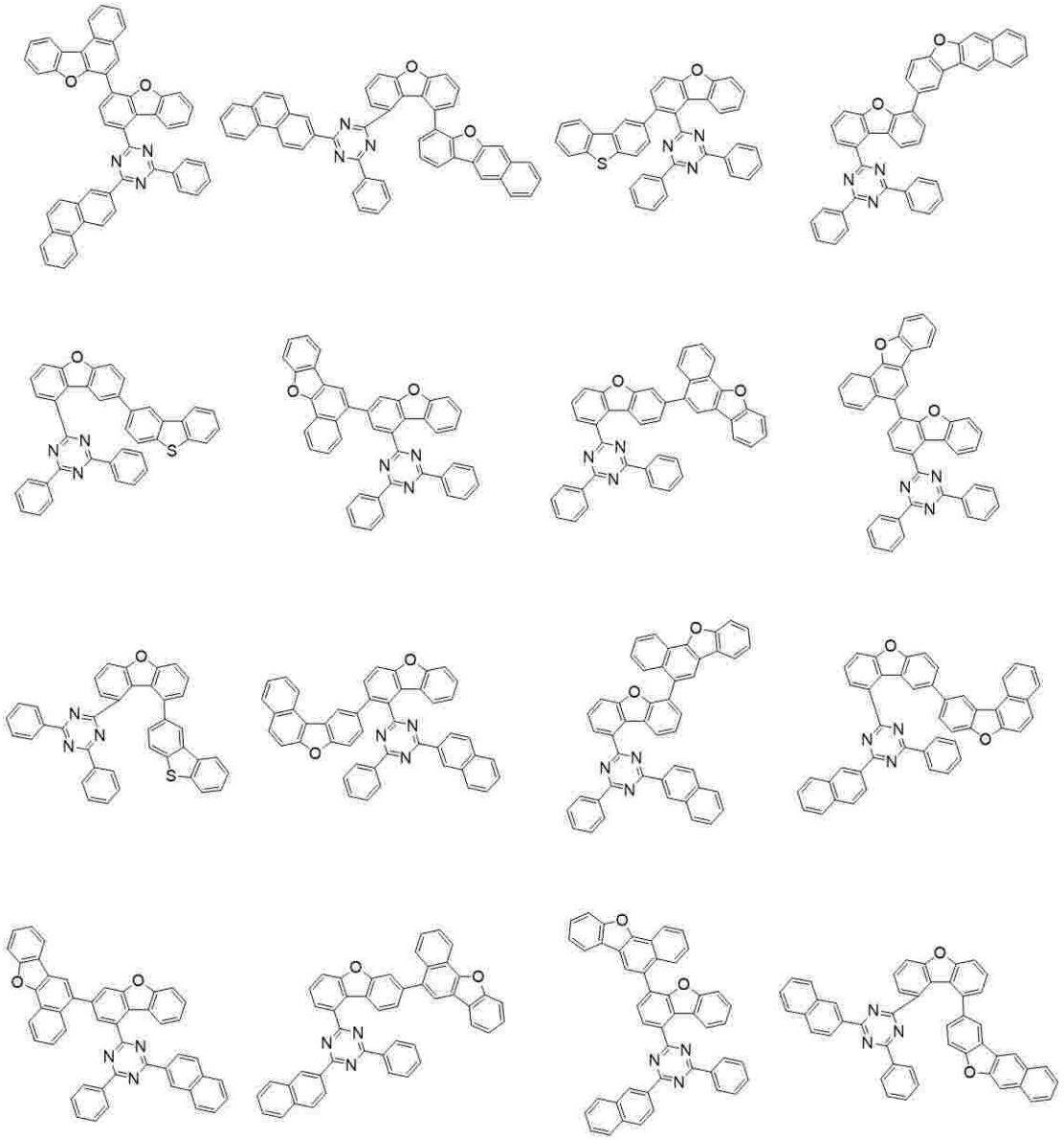
【化７４】



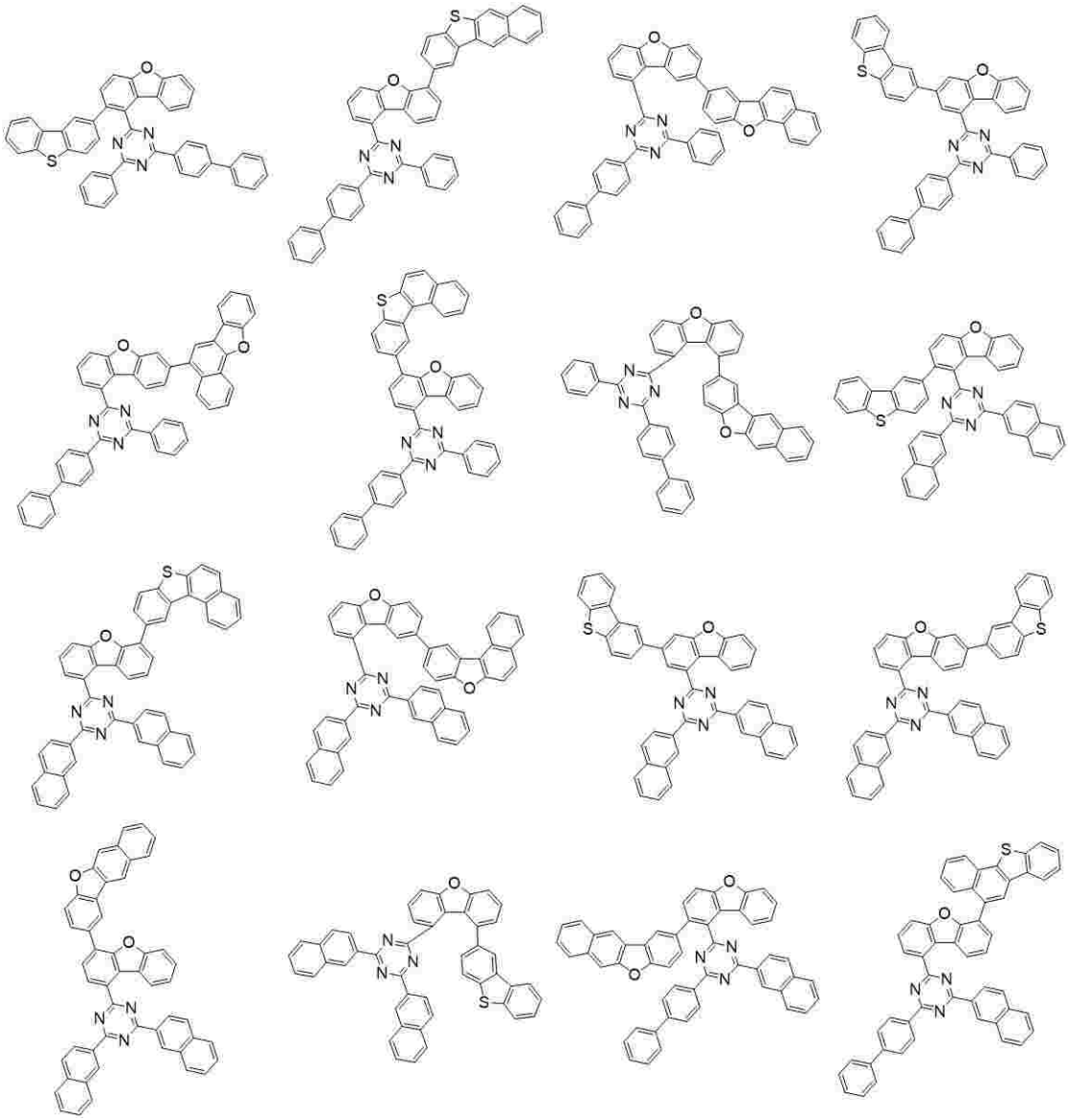
【化７５】



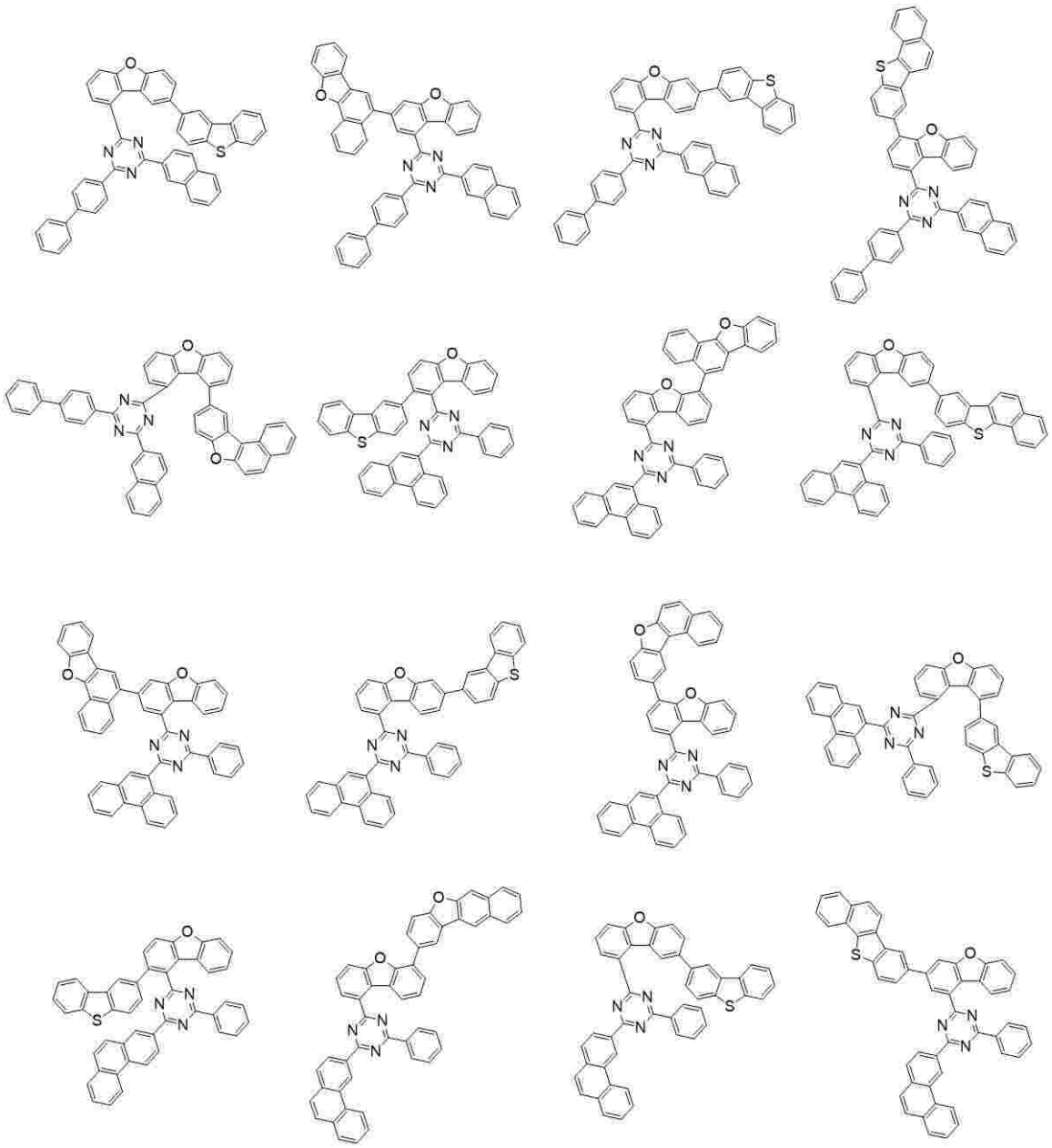
【化７６】



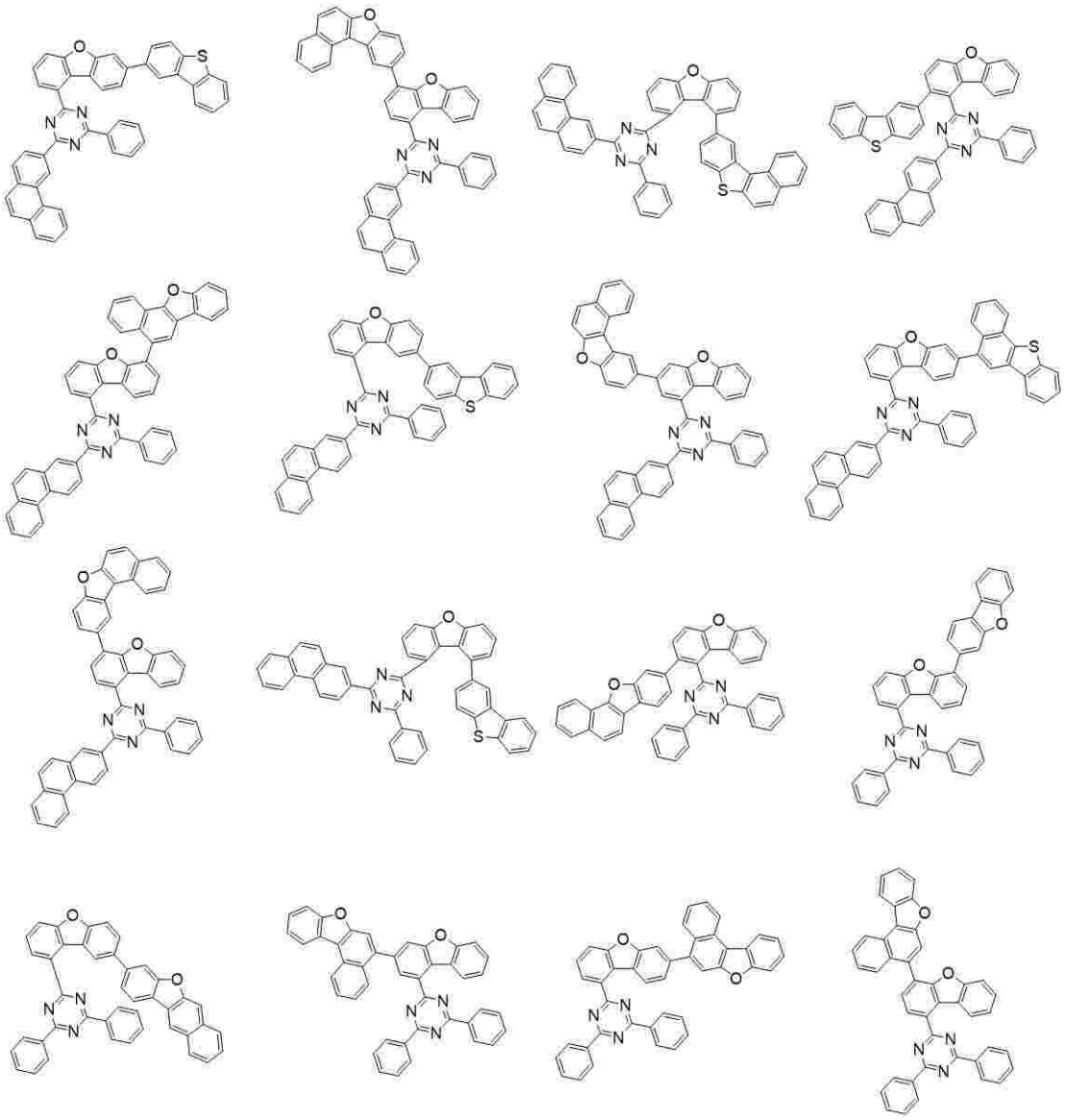
【化７７】



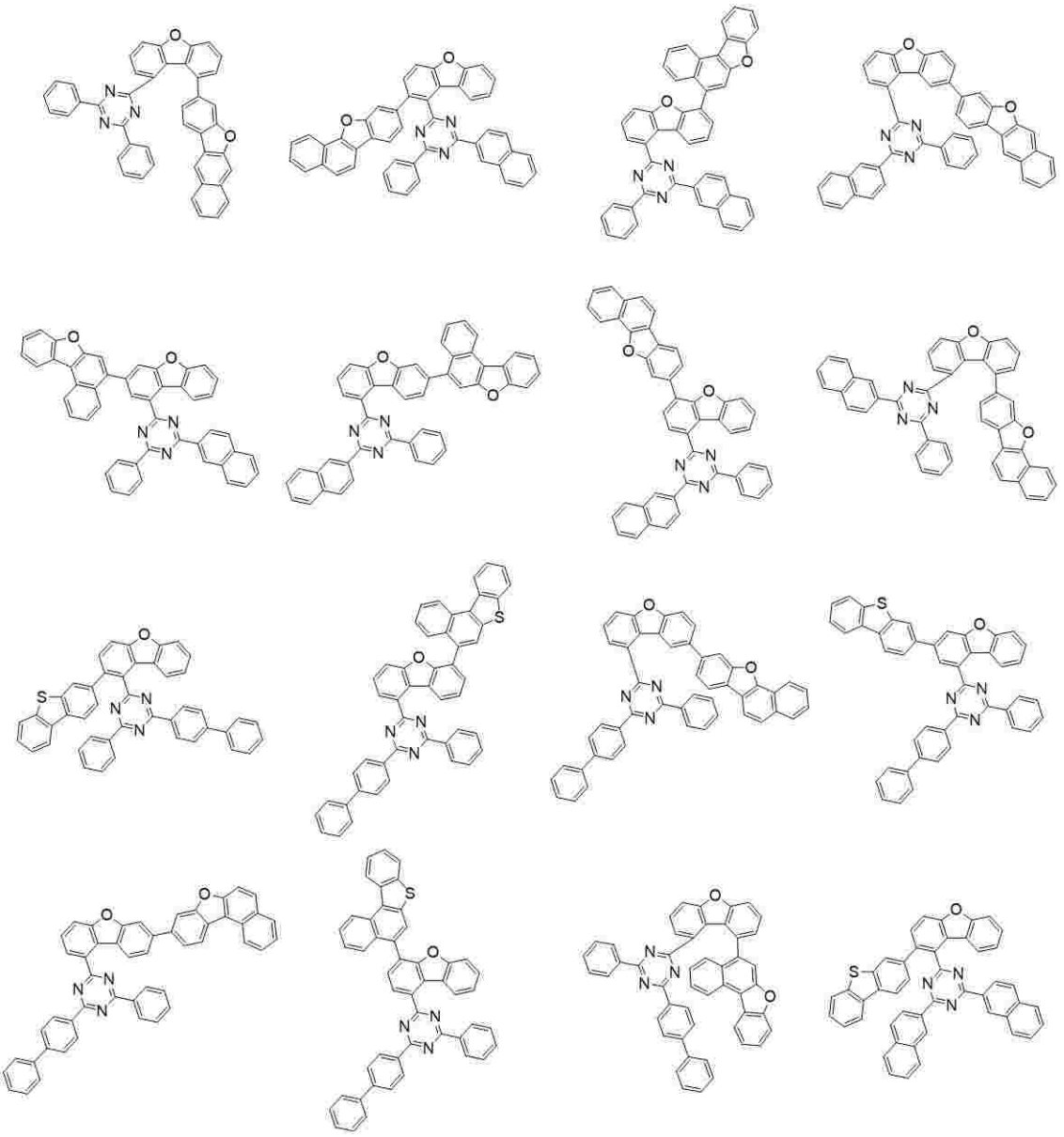
【化７８】



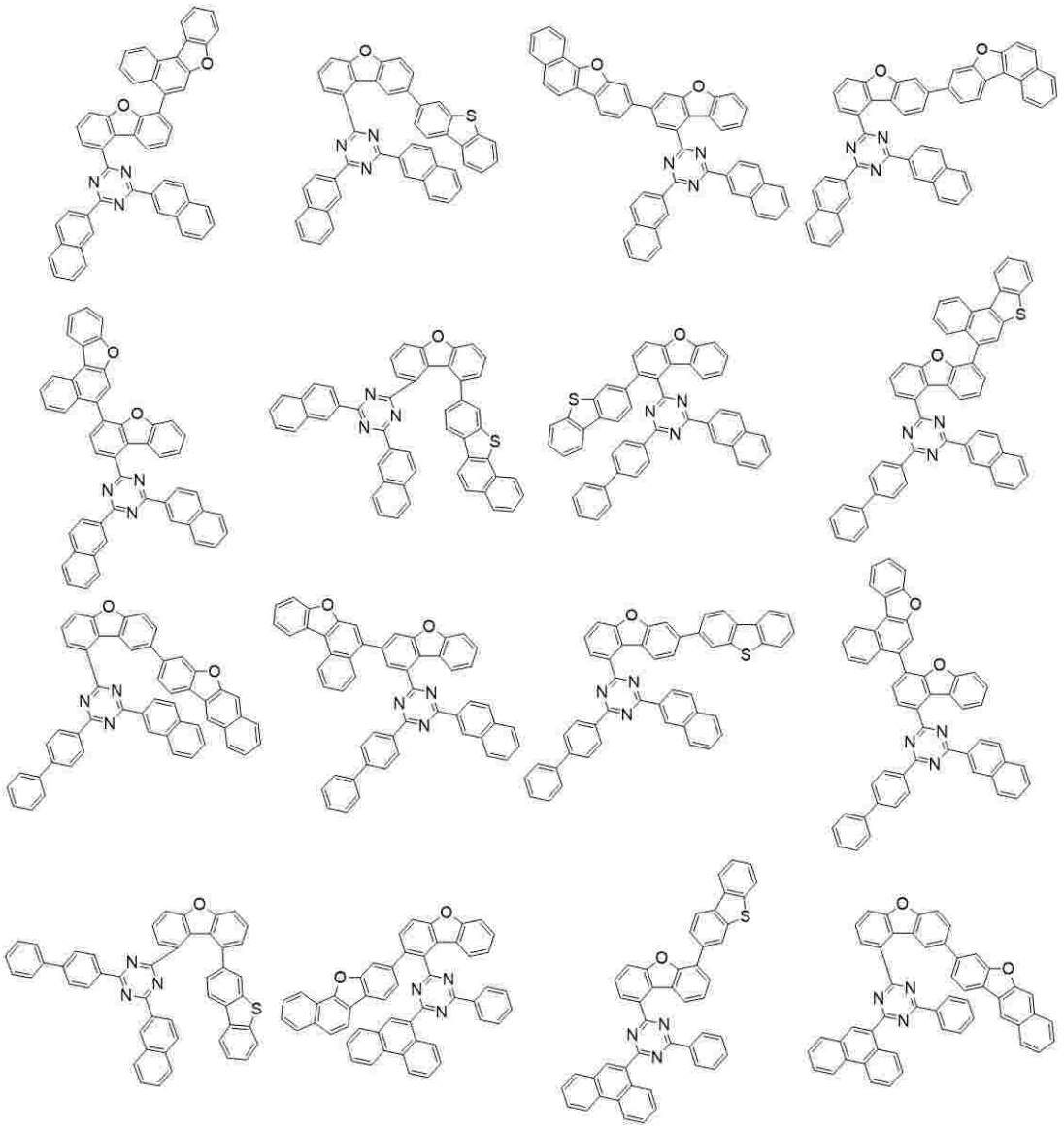
【化７９】



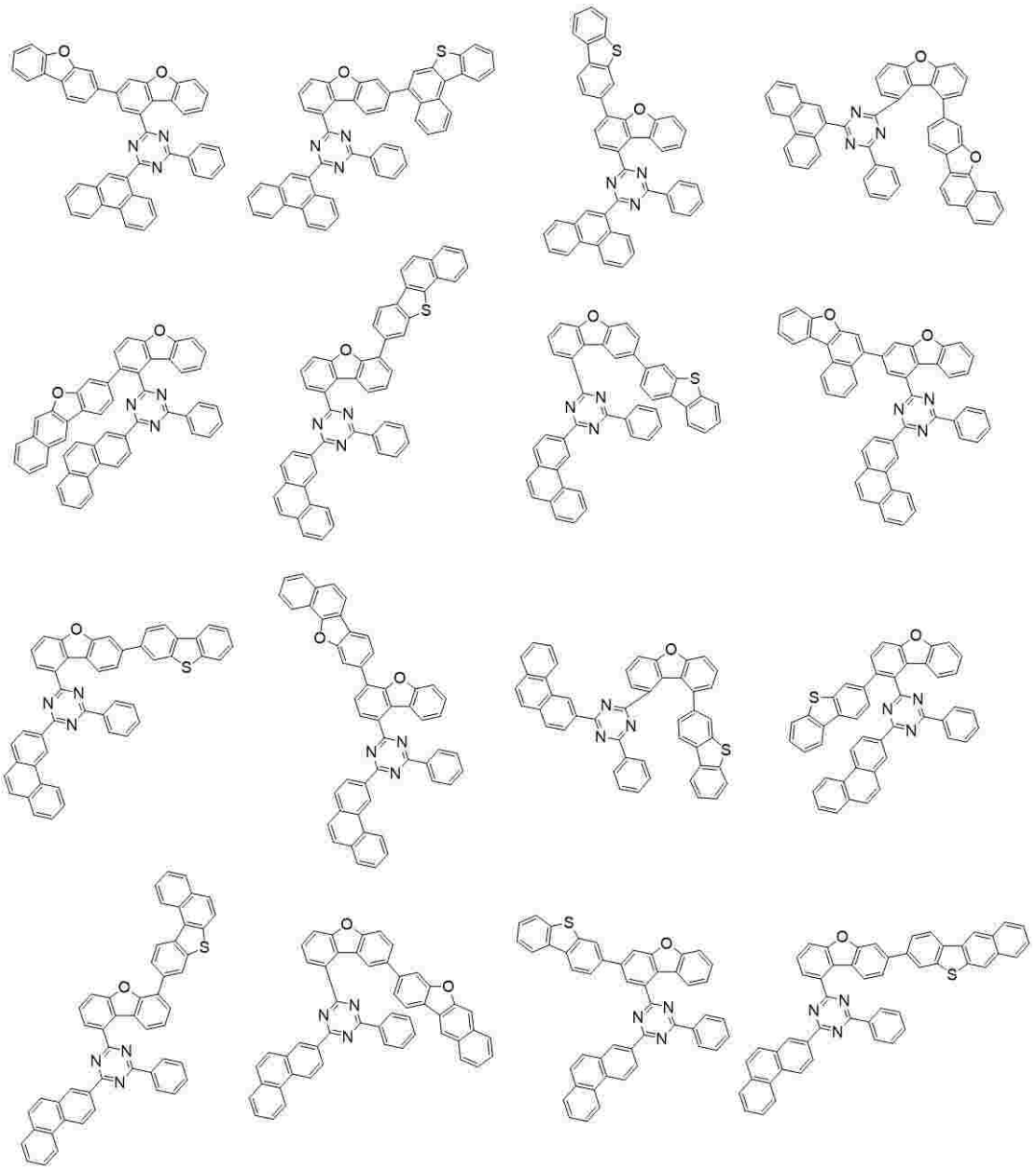
【化８０】



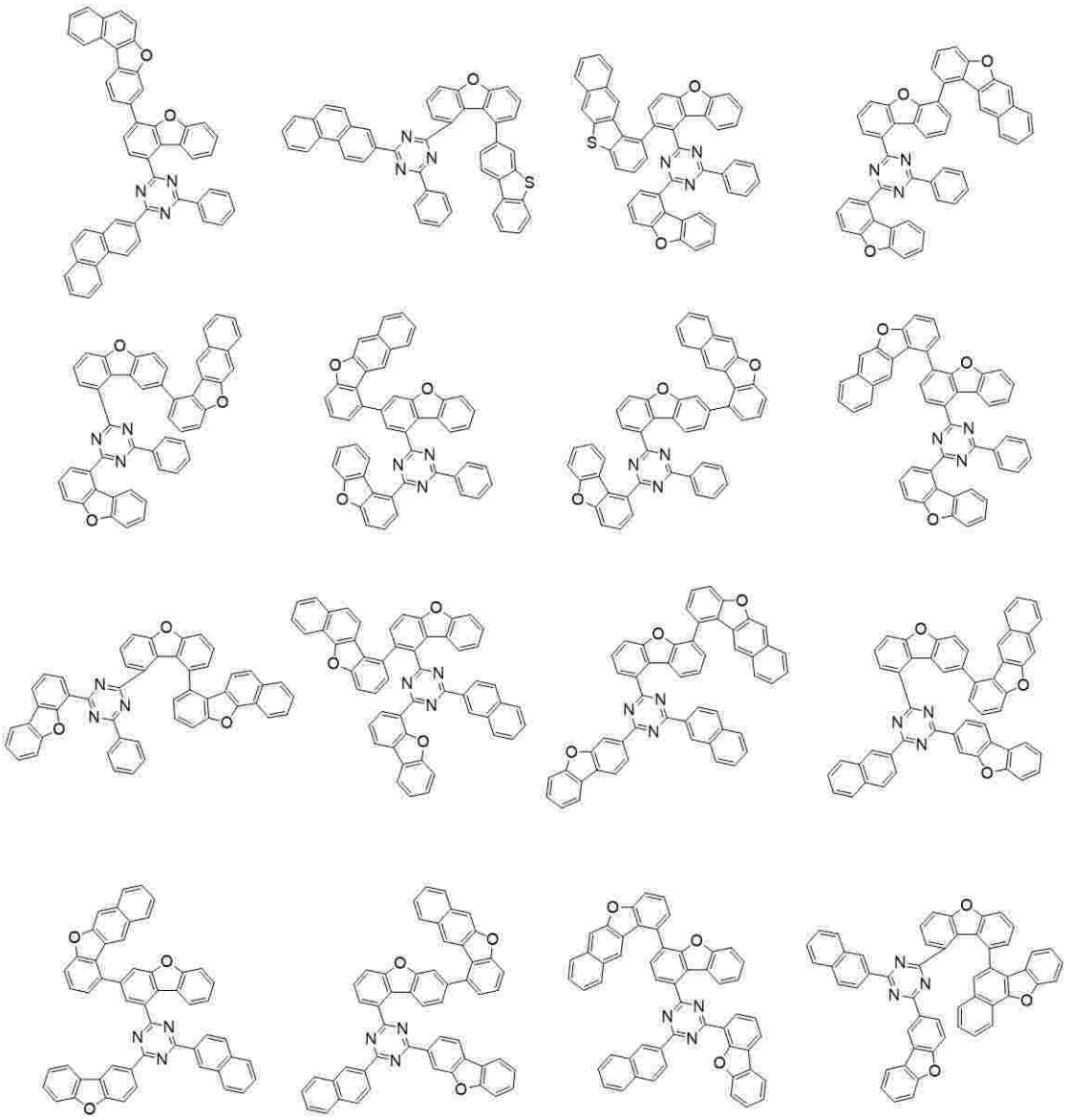
【化８１】



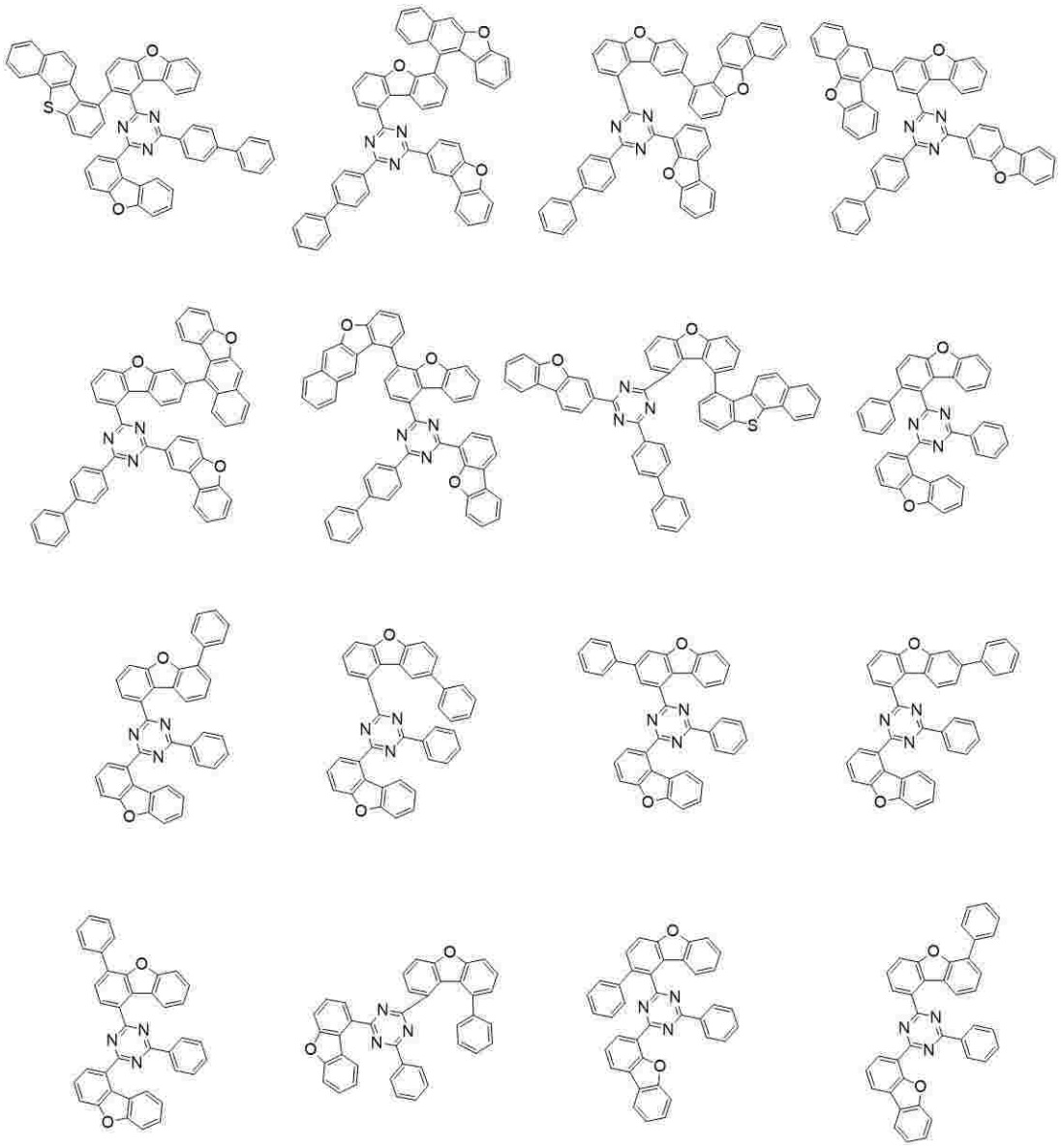
【化８２】



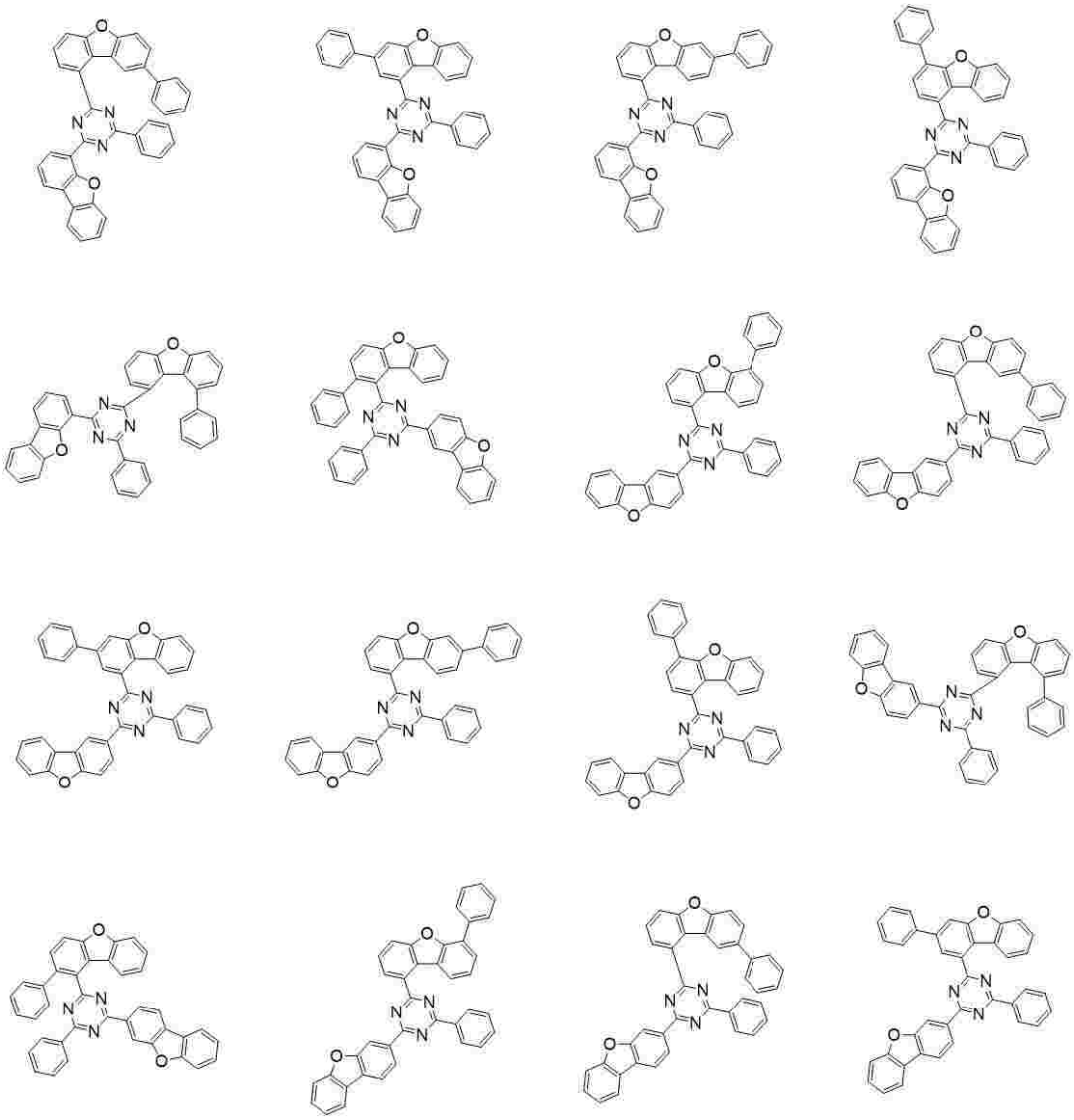
【化８３】



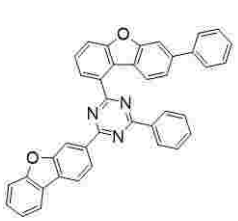
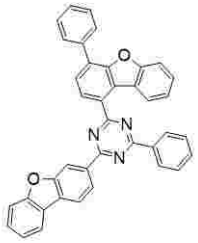
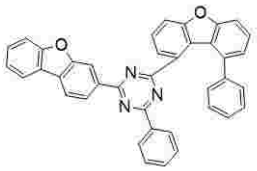
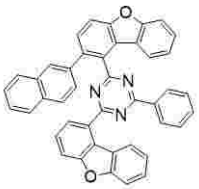
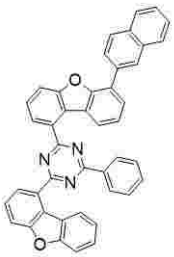
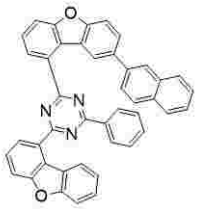
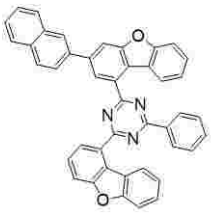
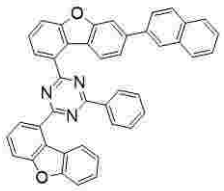
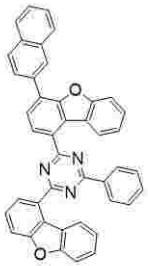
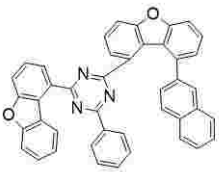
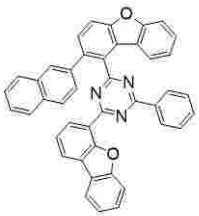
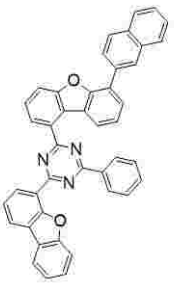
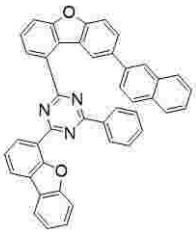
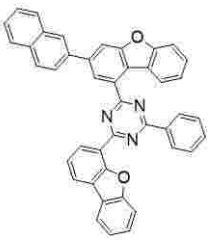
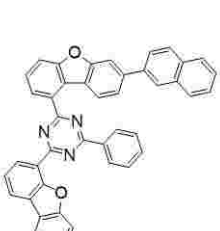
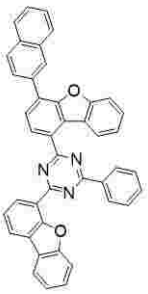
【化８４】



【化８５】



【化８６】

10

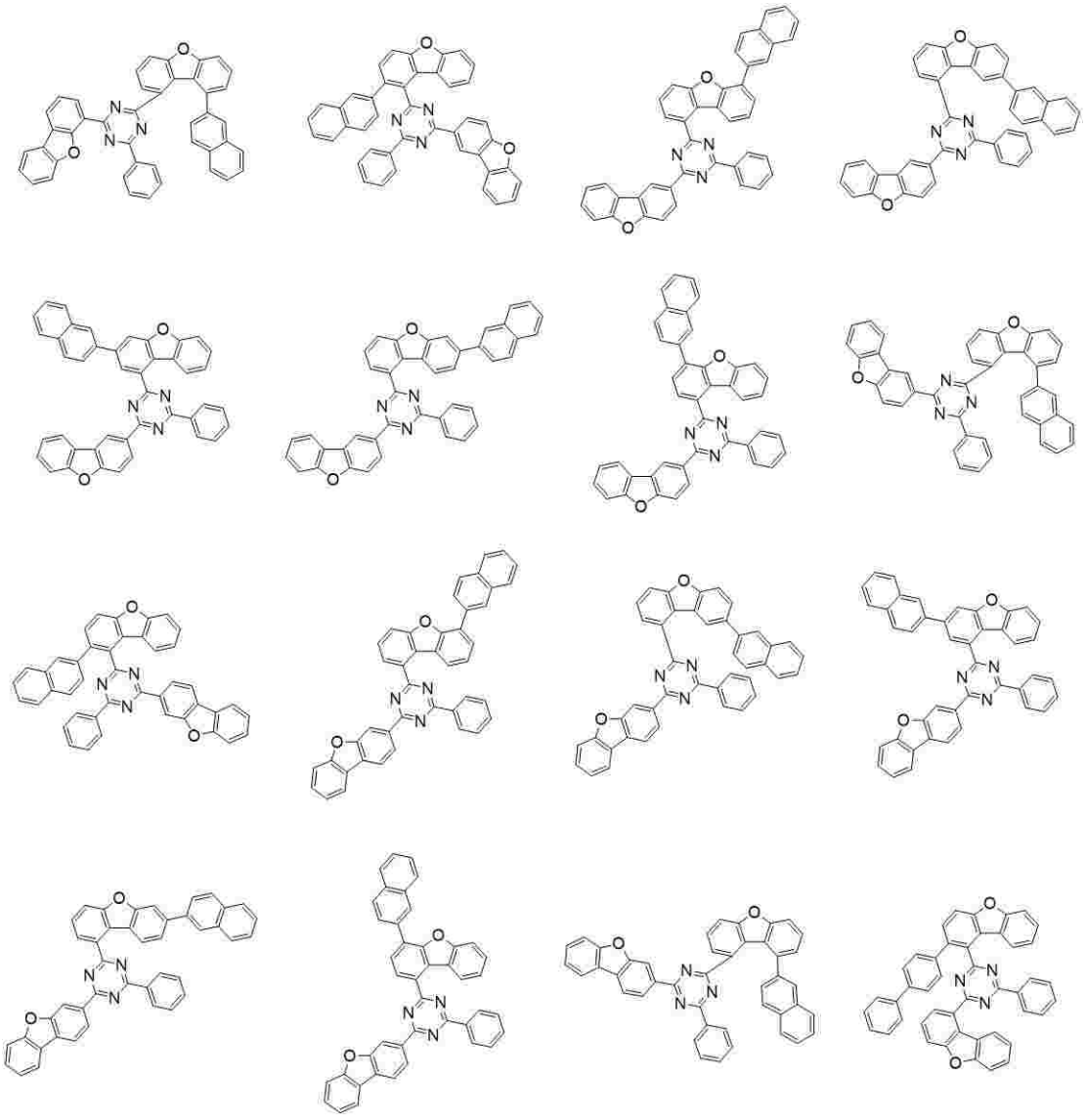
20

30

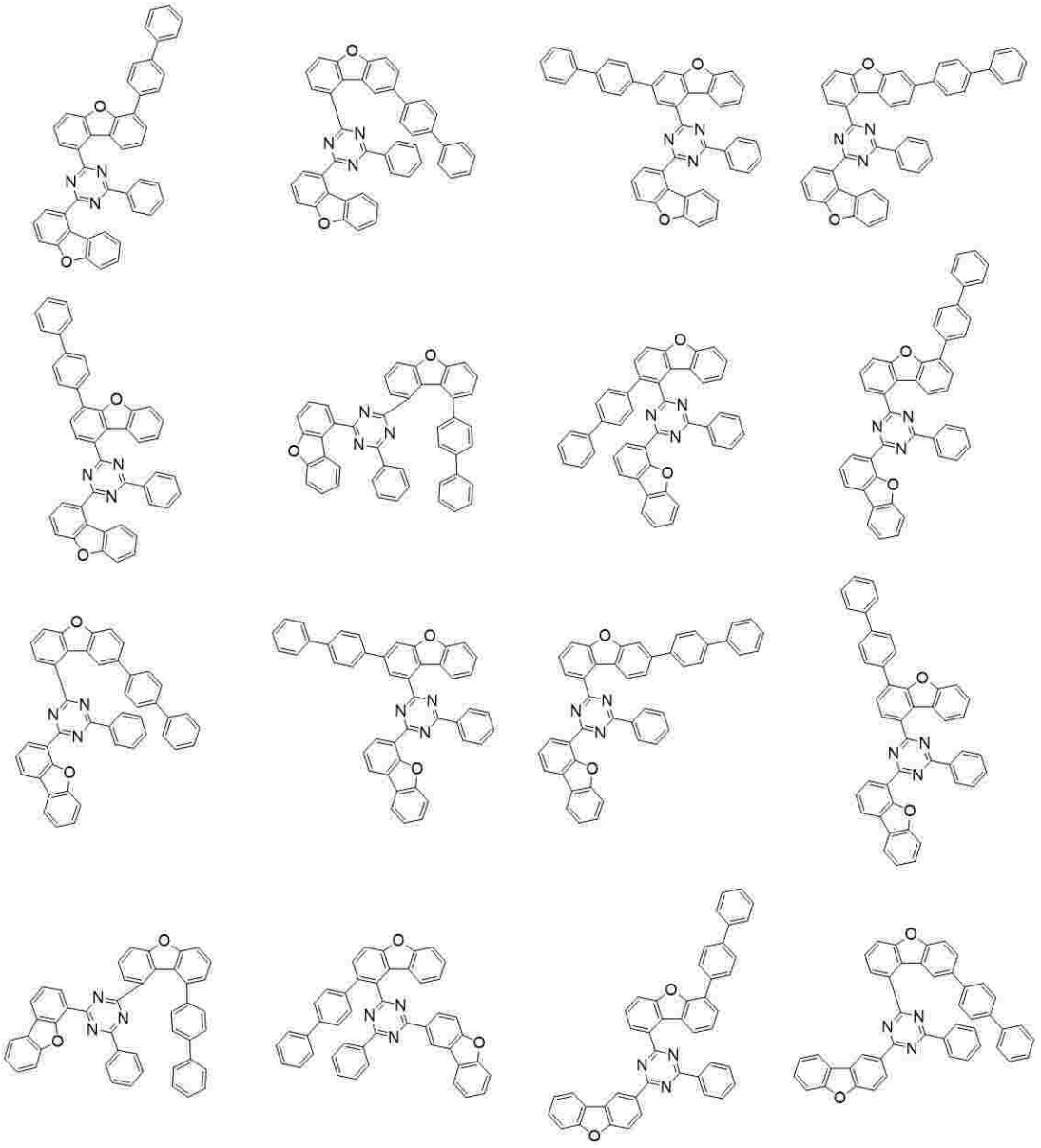
40

50

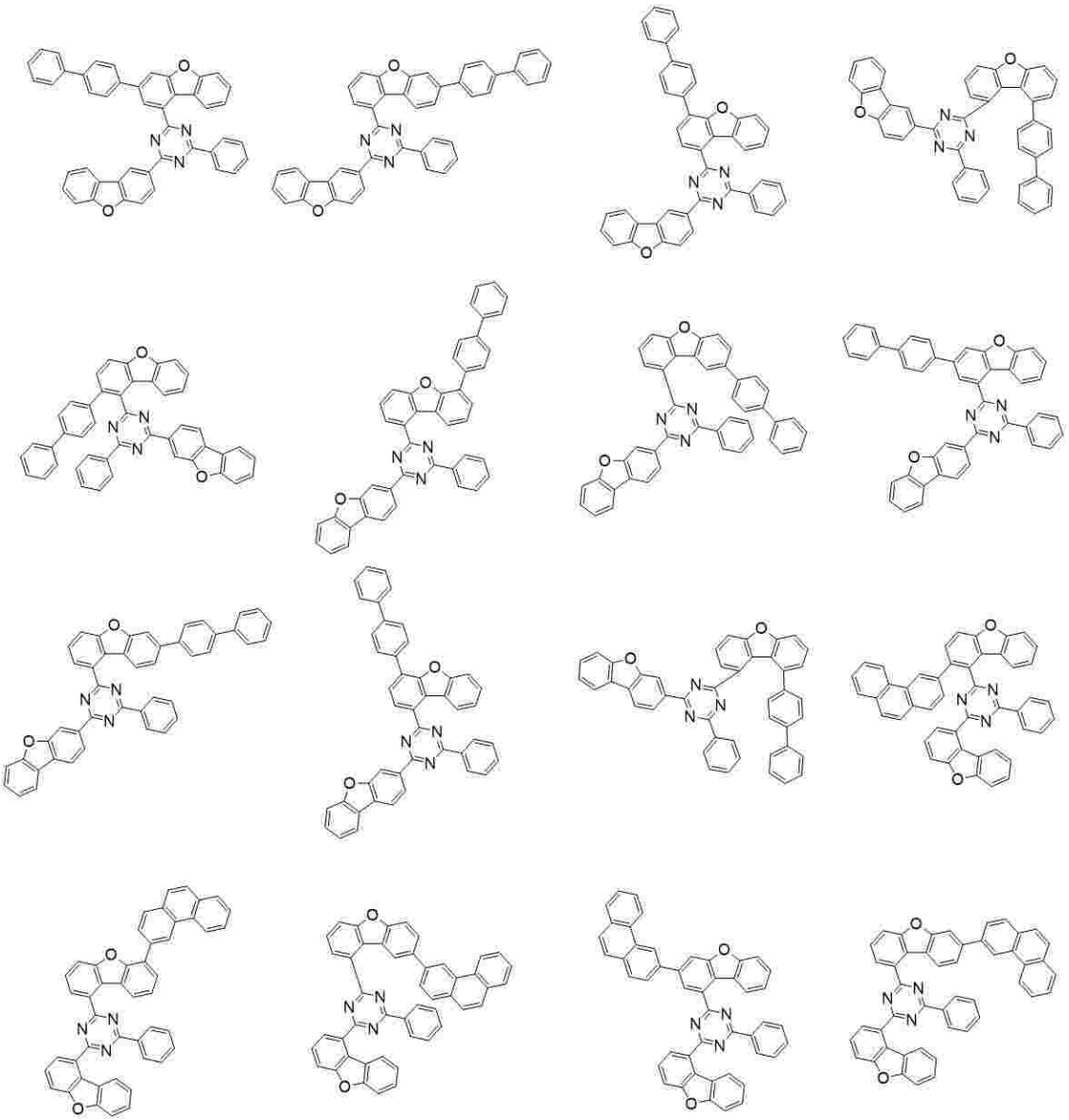
【化８７】



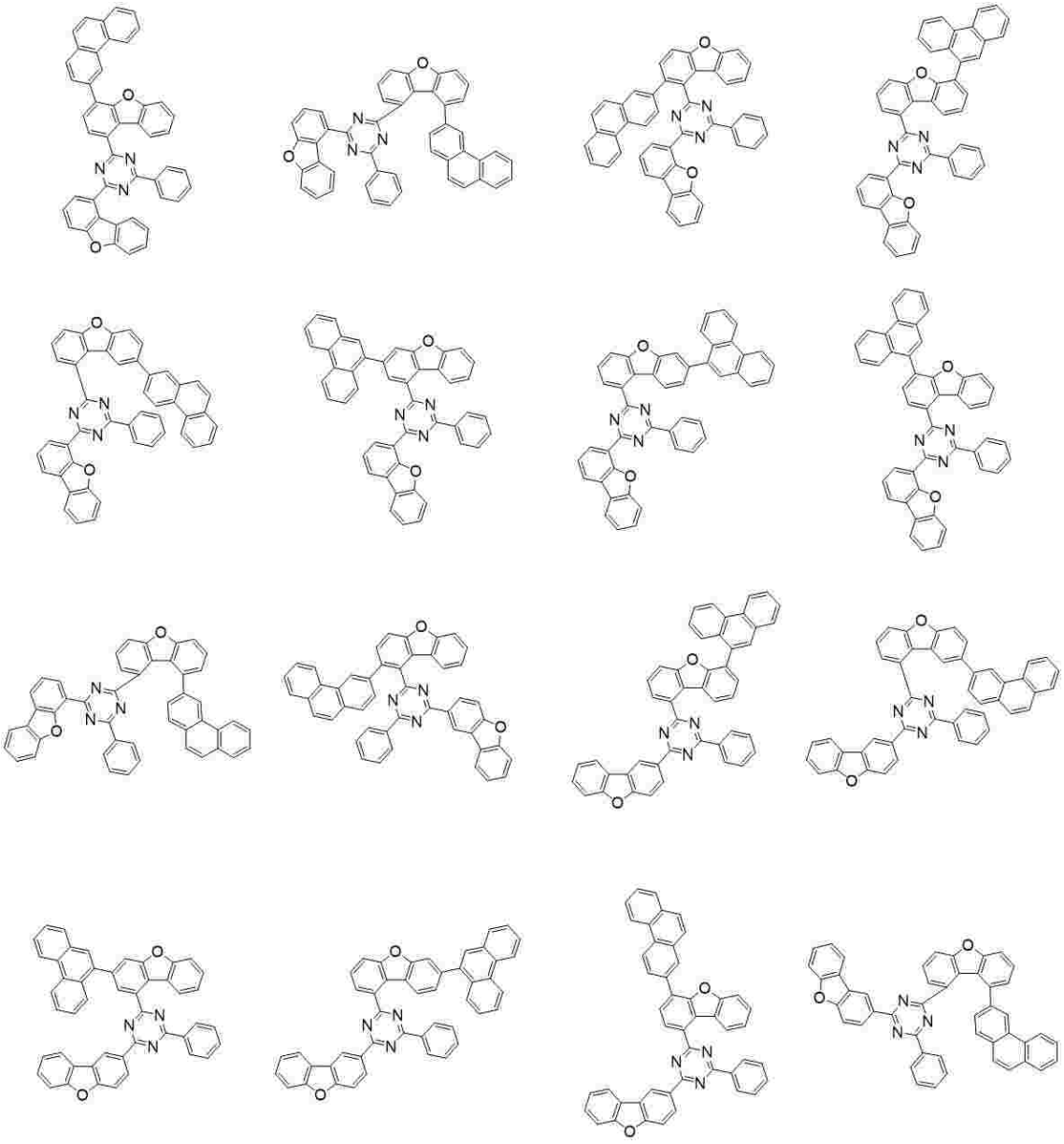
【化８８】



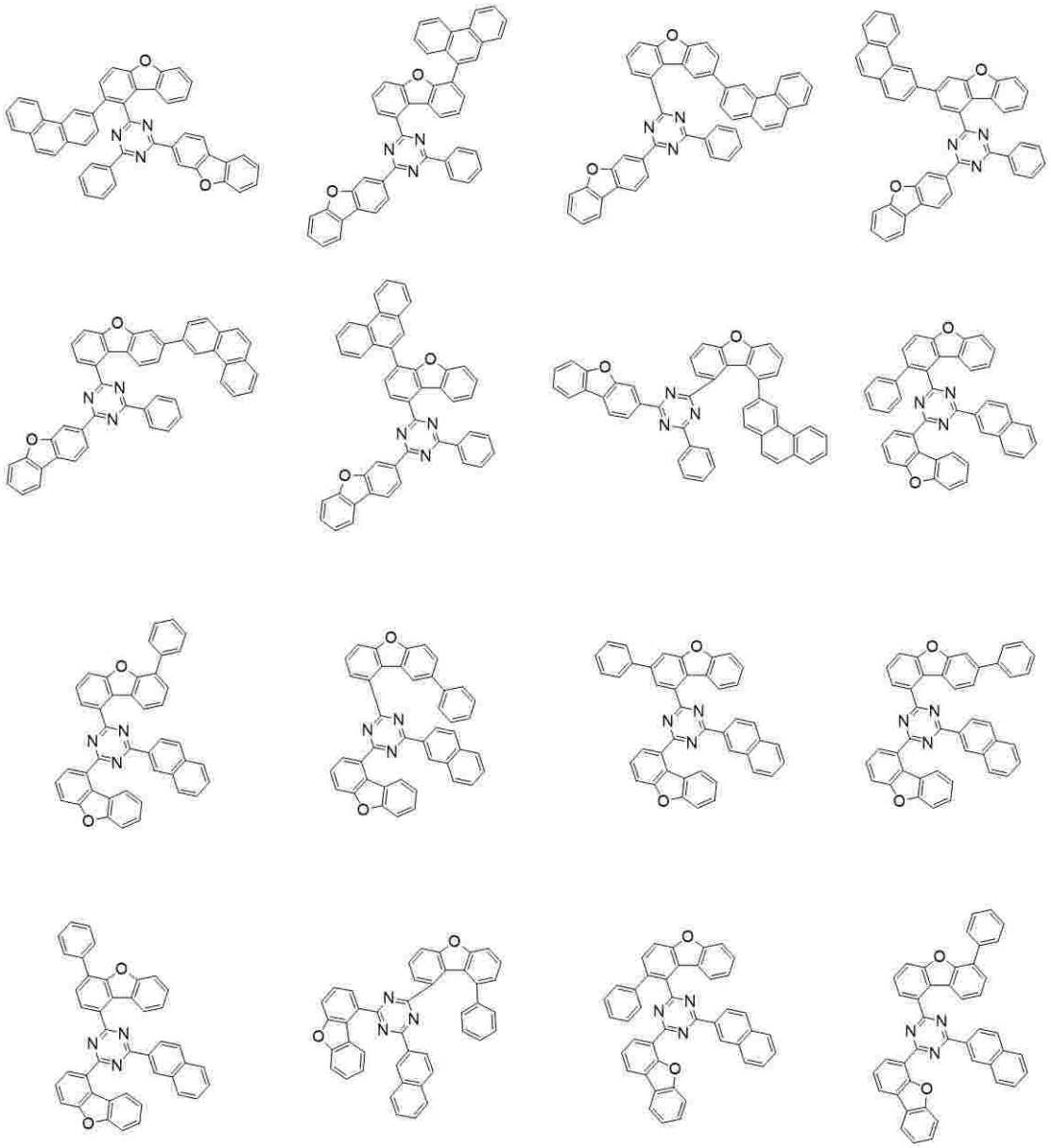
【化８９】



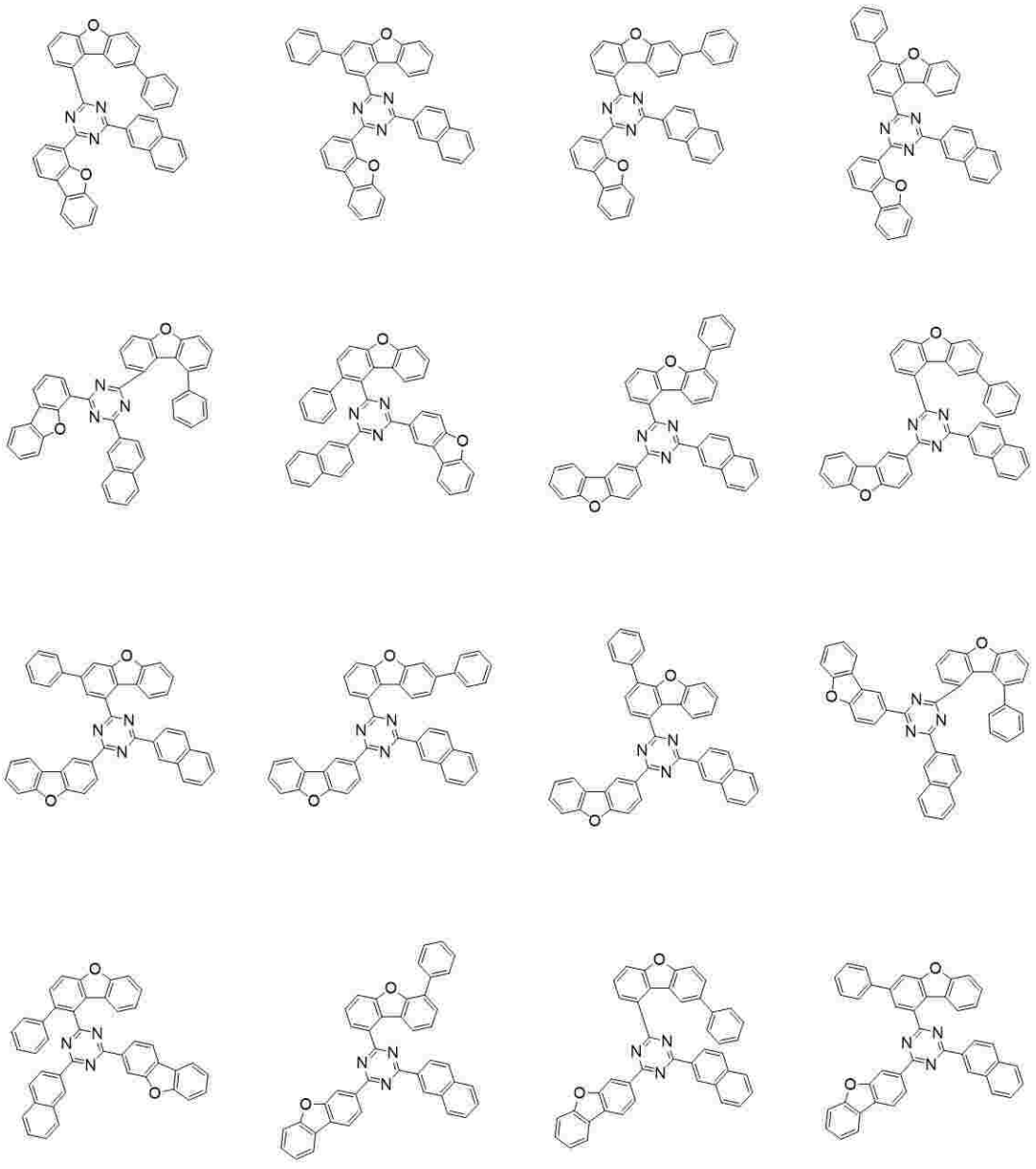
【化９０】



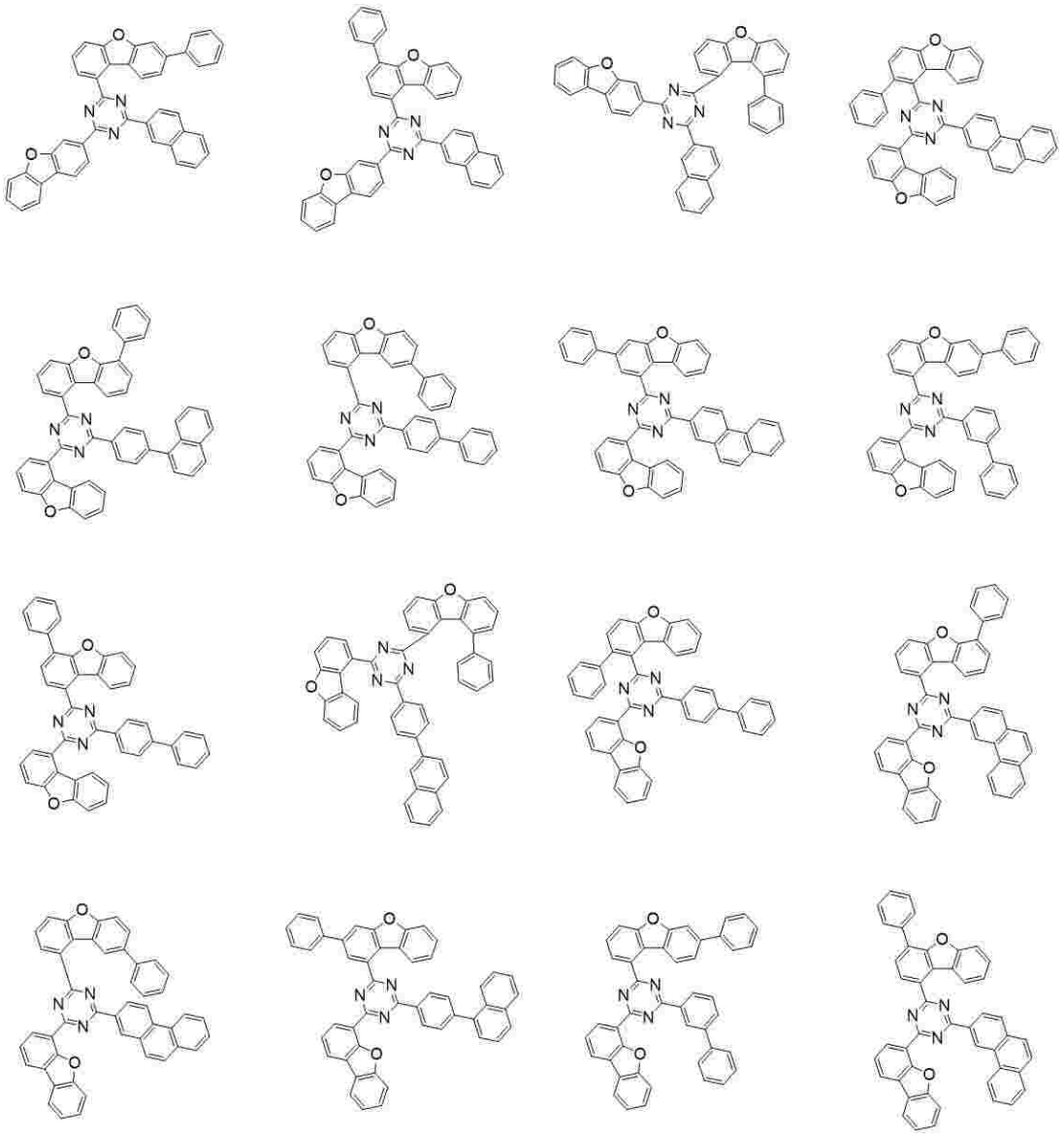
【化９１】



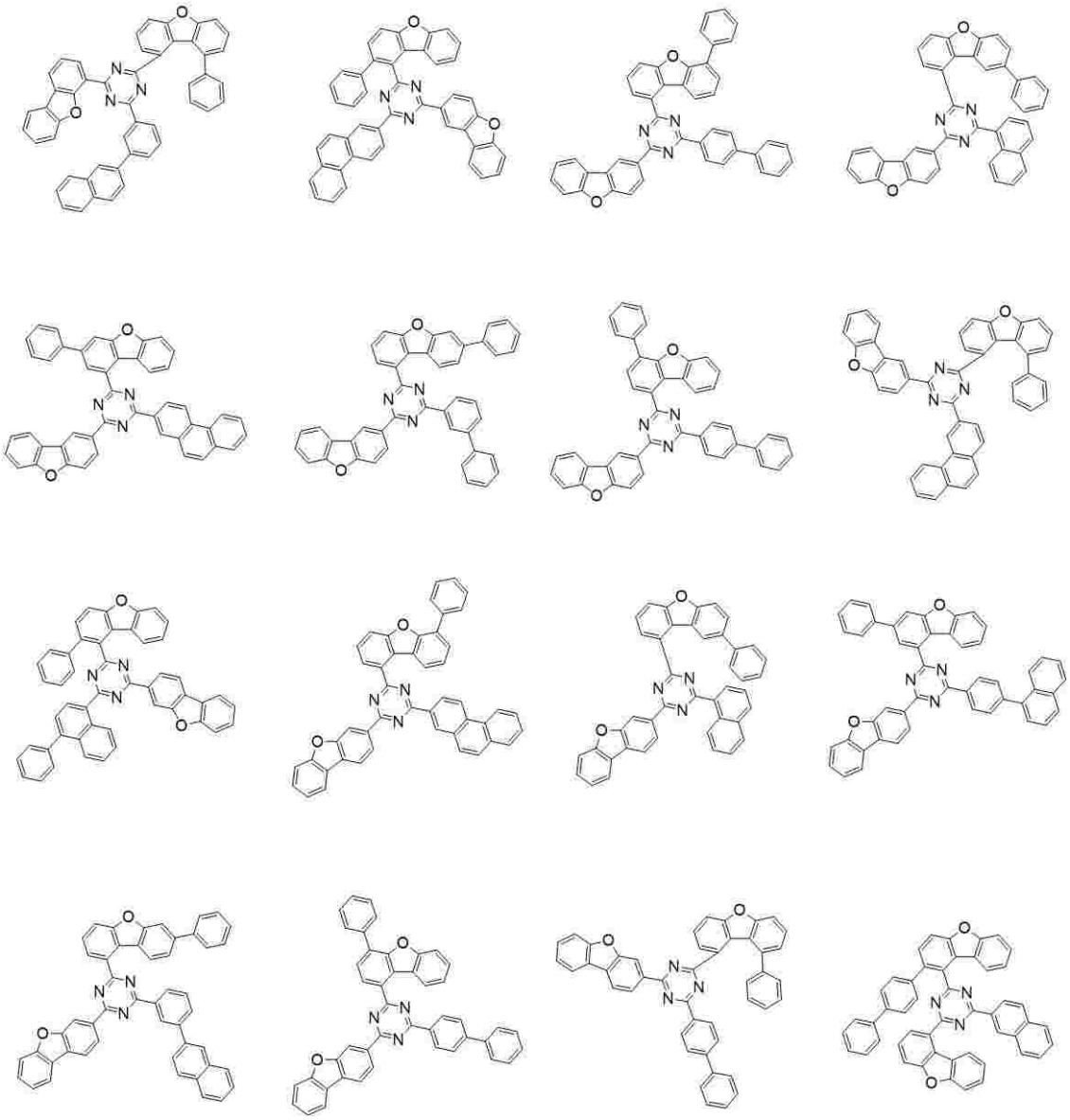
【化９２】



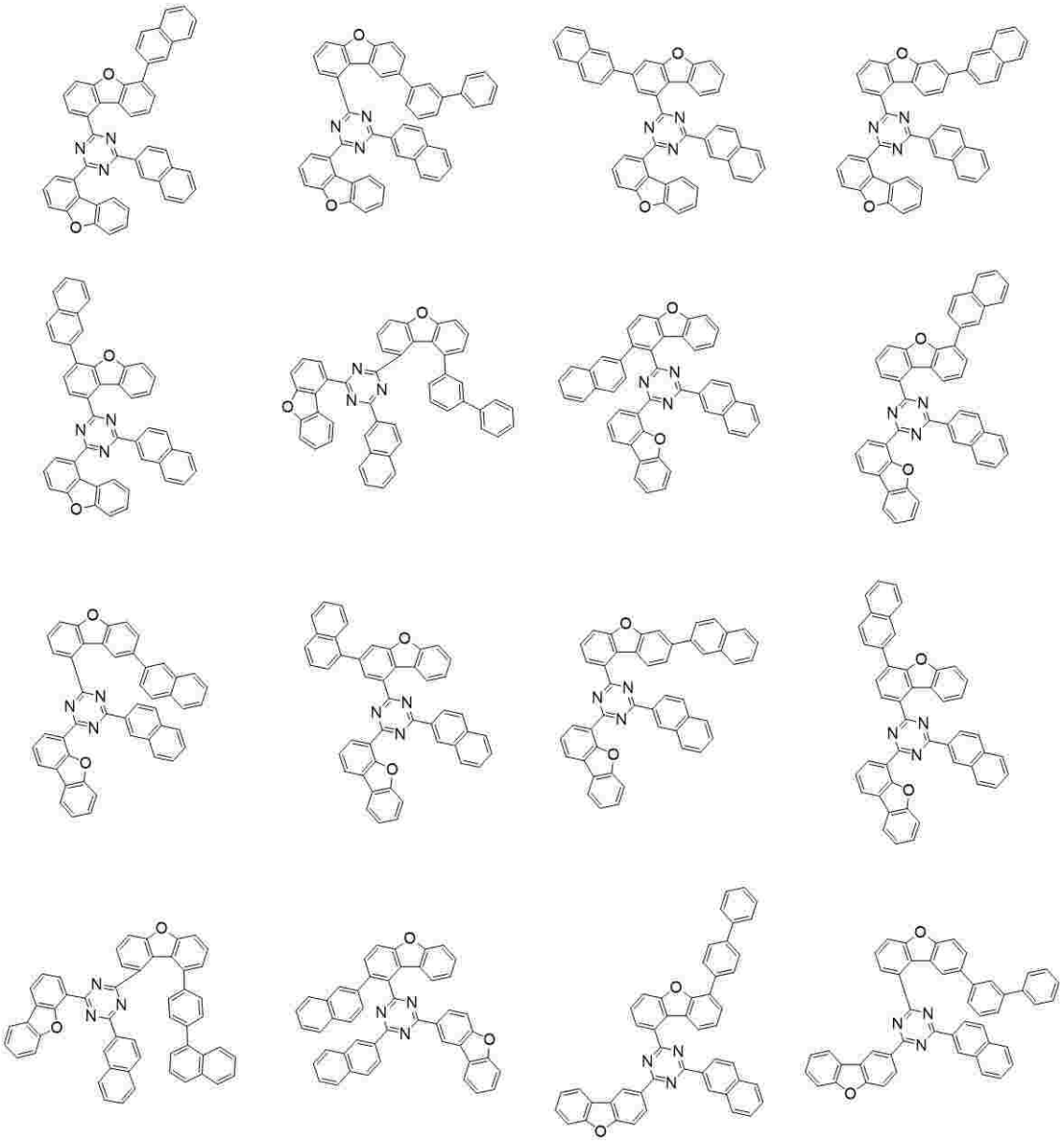
【化９３】



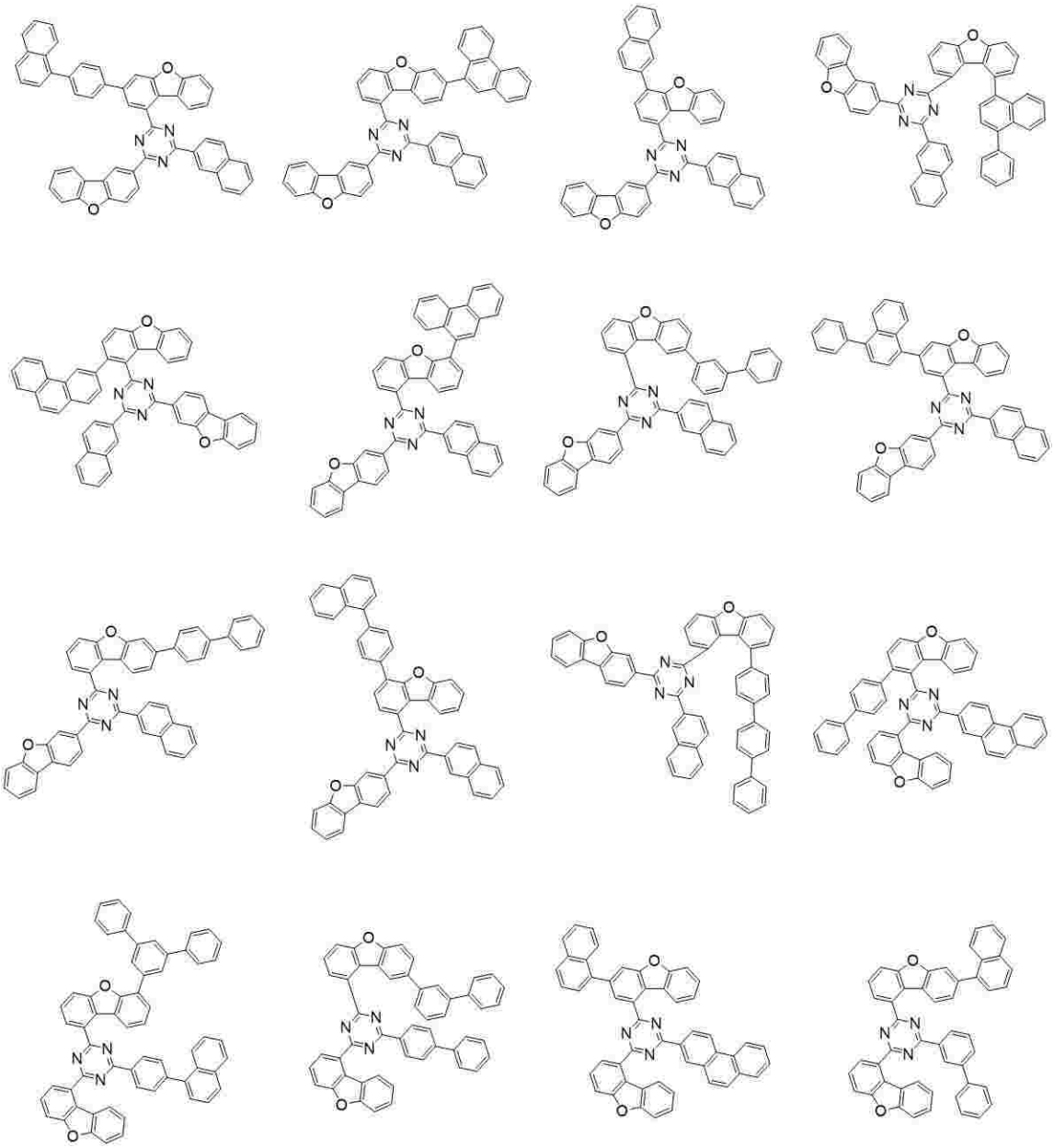
【化９４】



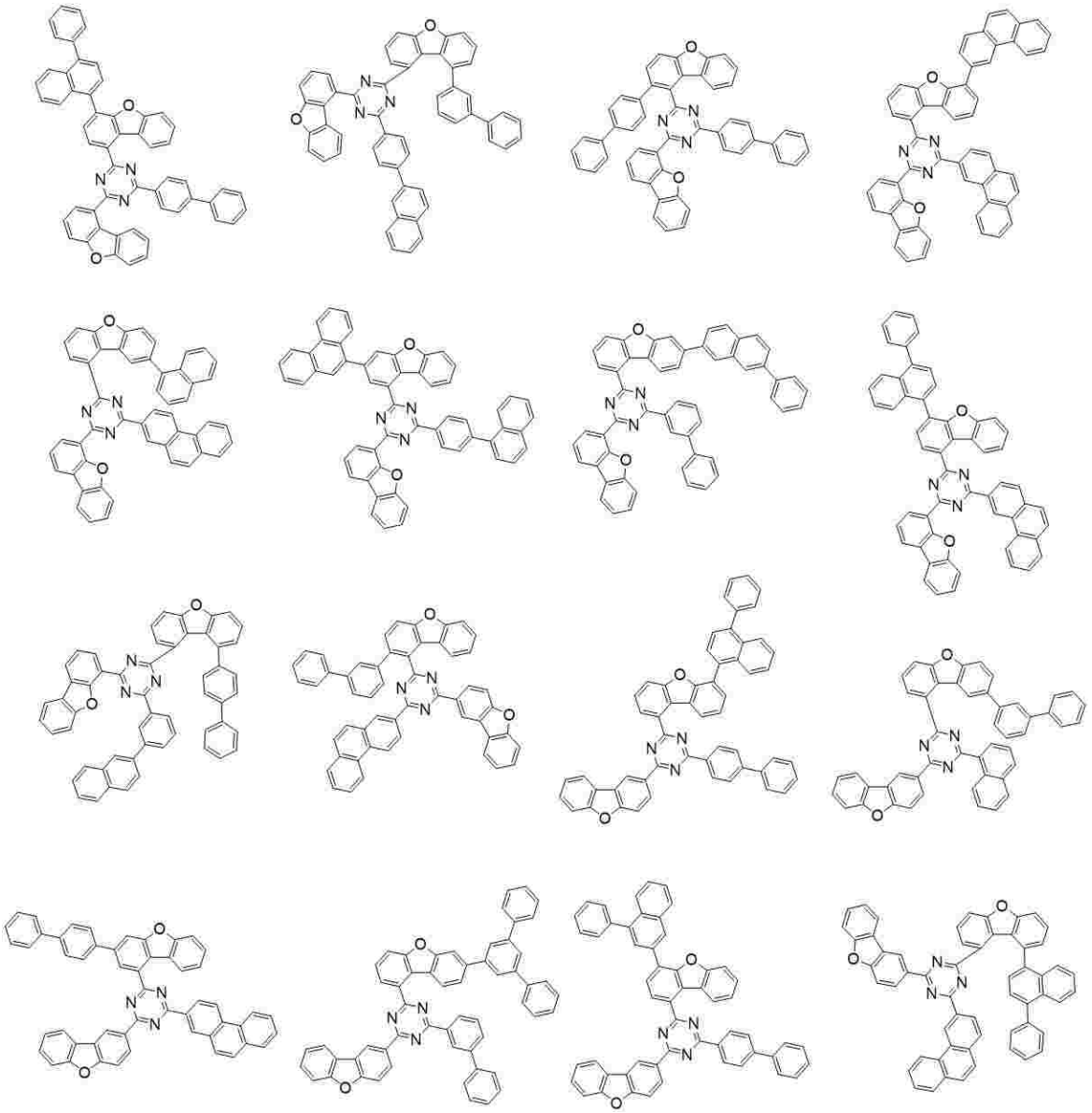
【化９５】



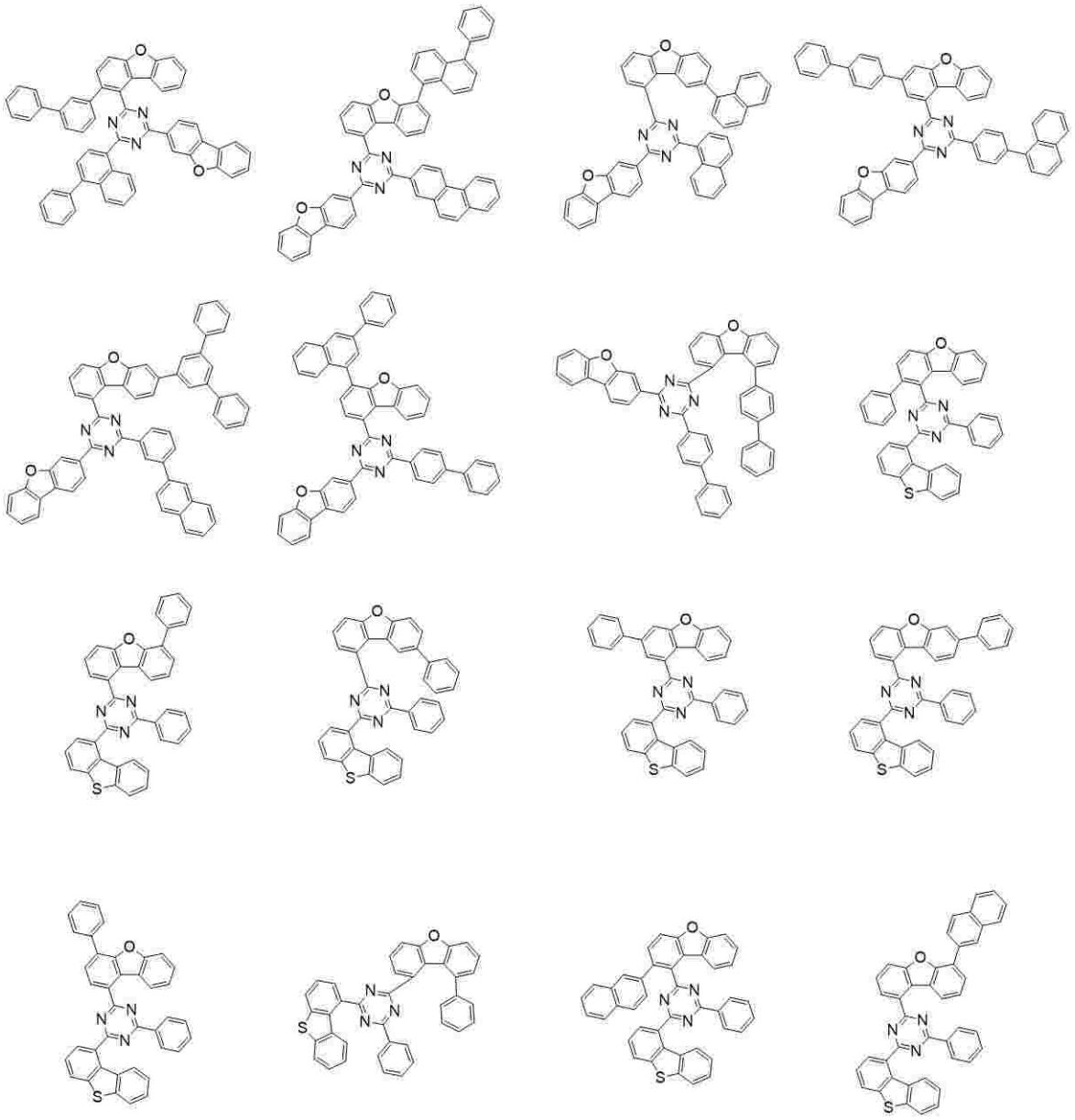
【化９６】



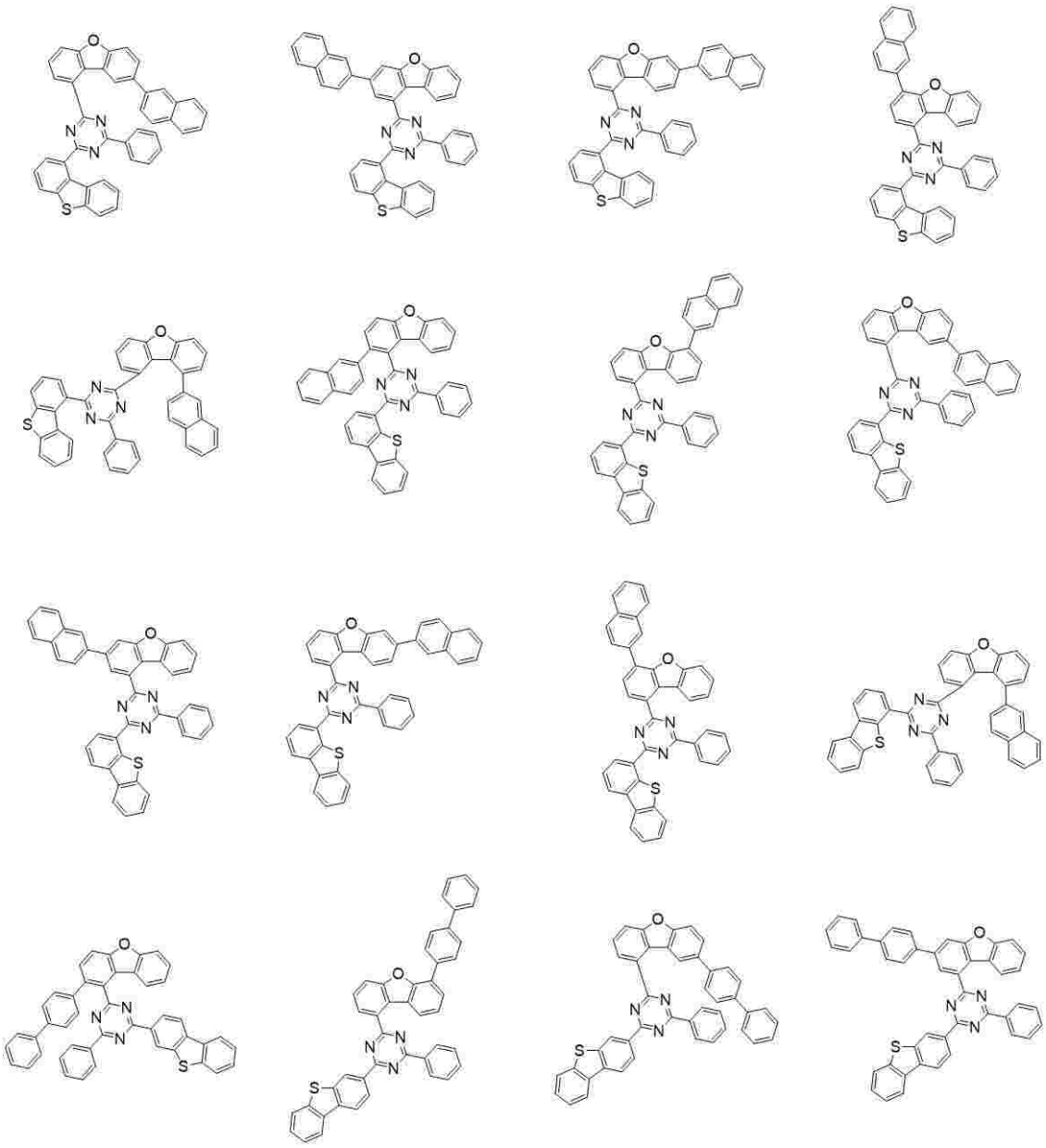
【化９７】



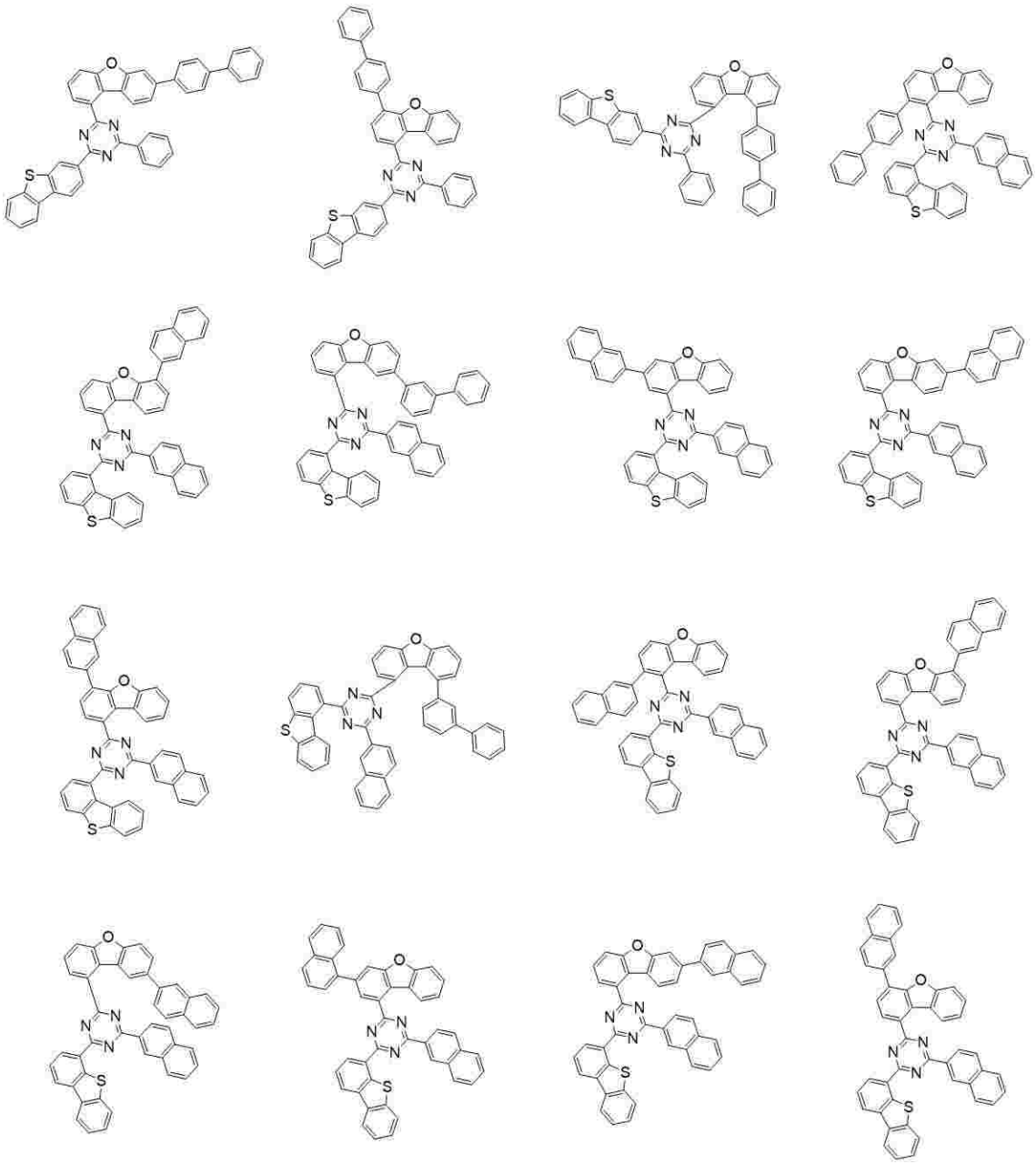
【化９８】



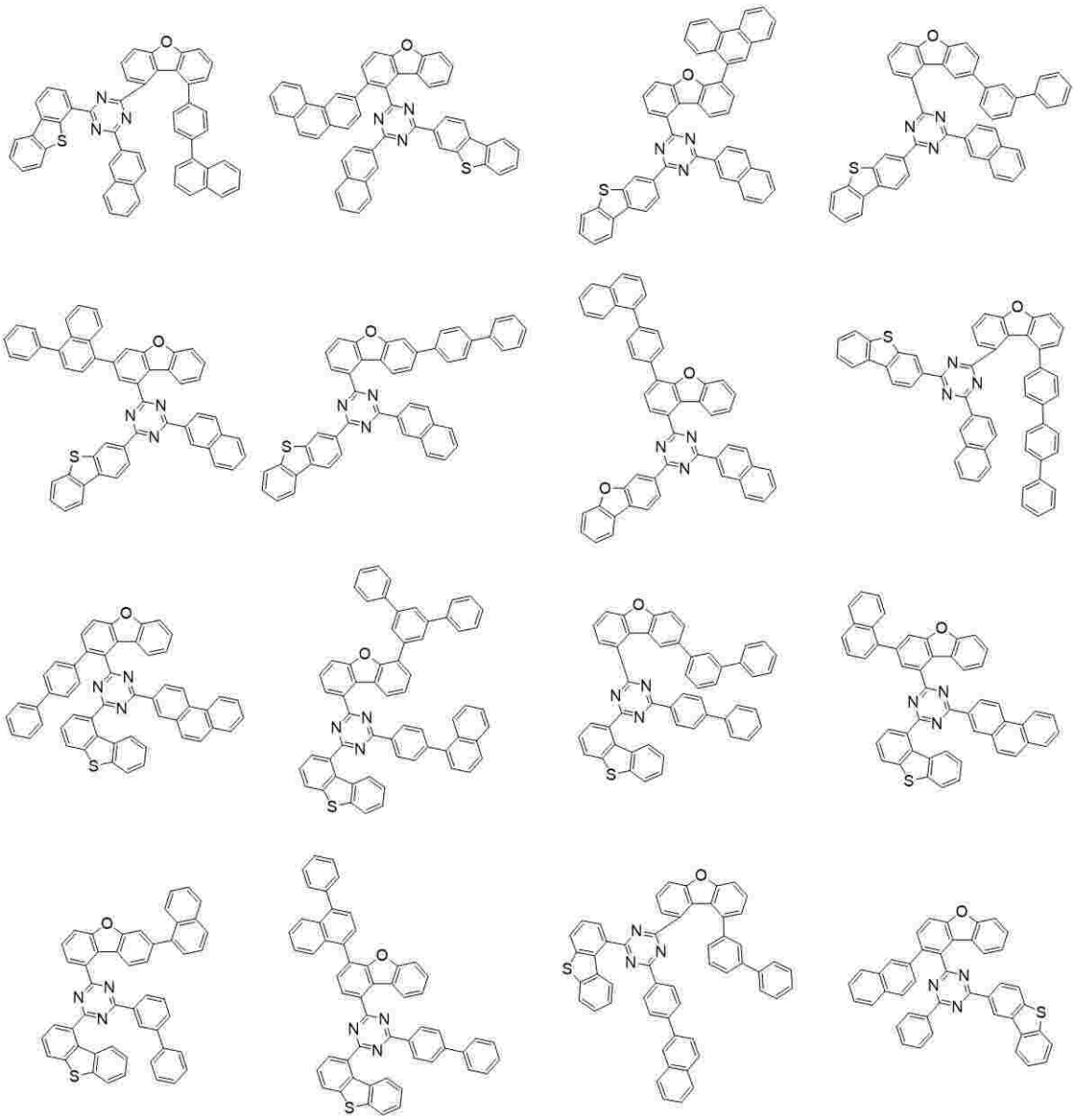
【化９９】



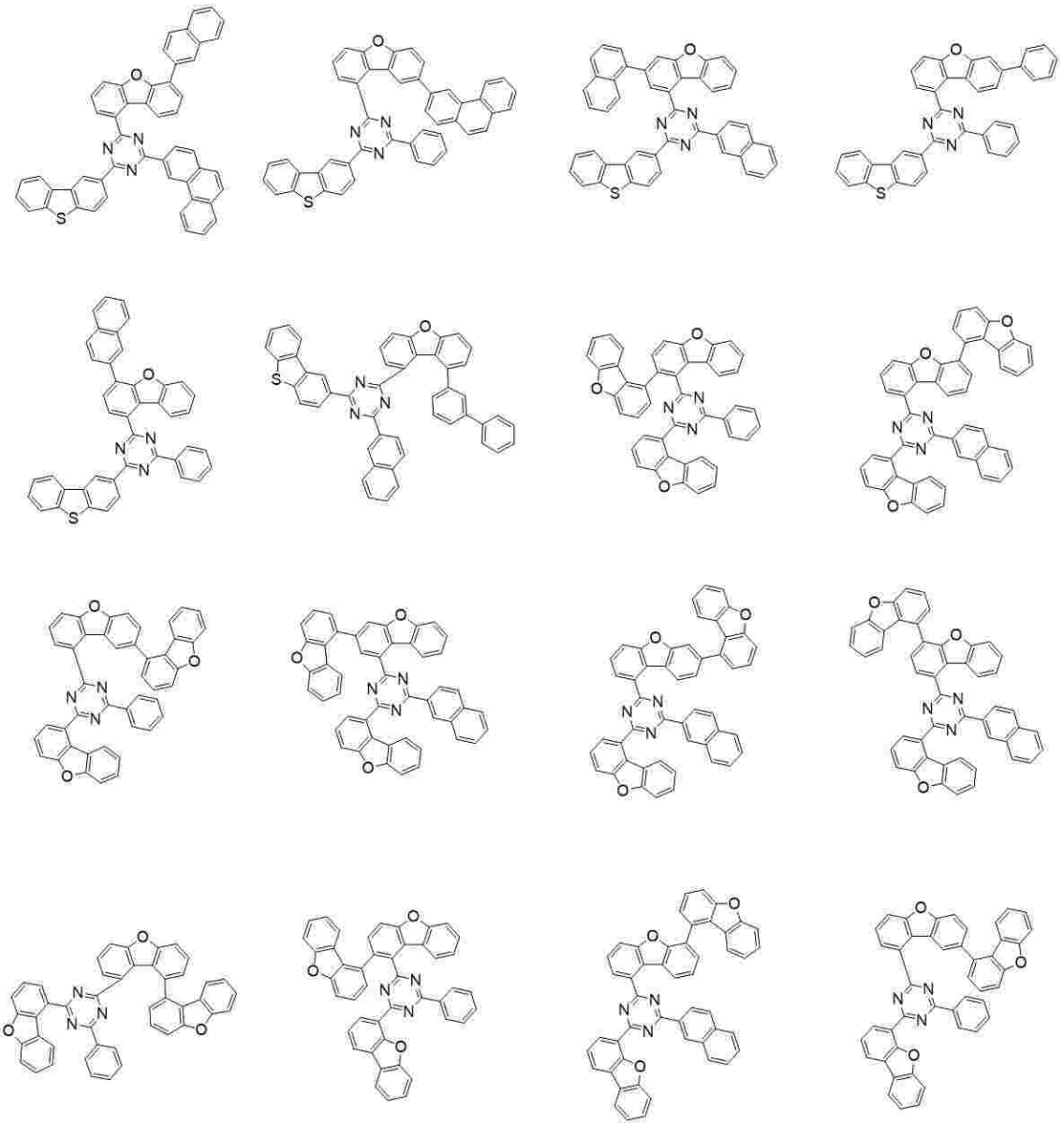
【化１００】



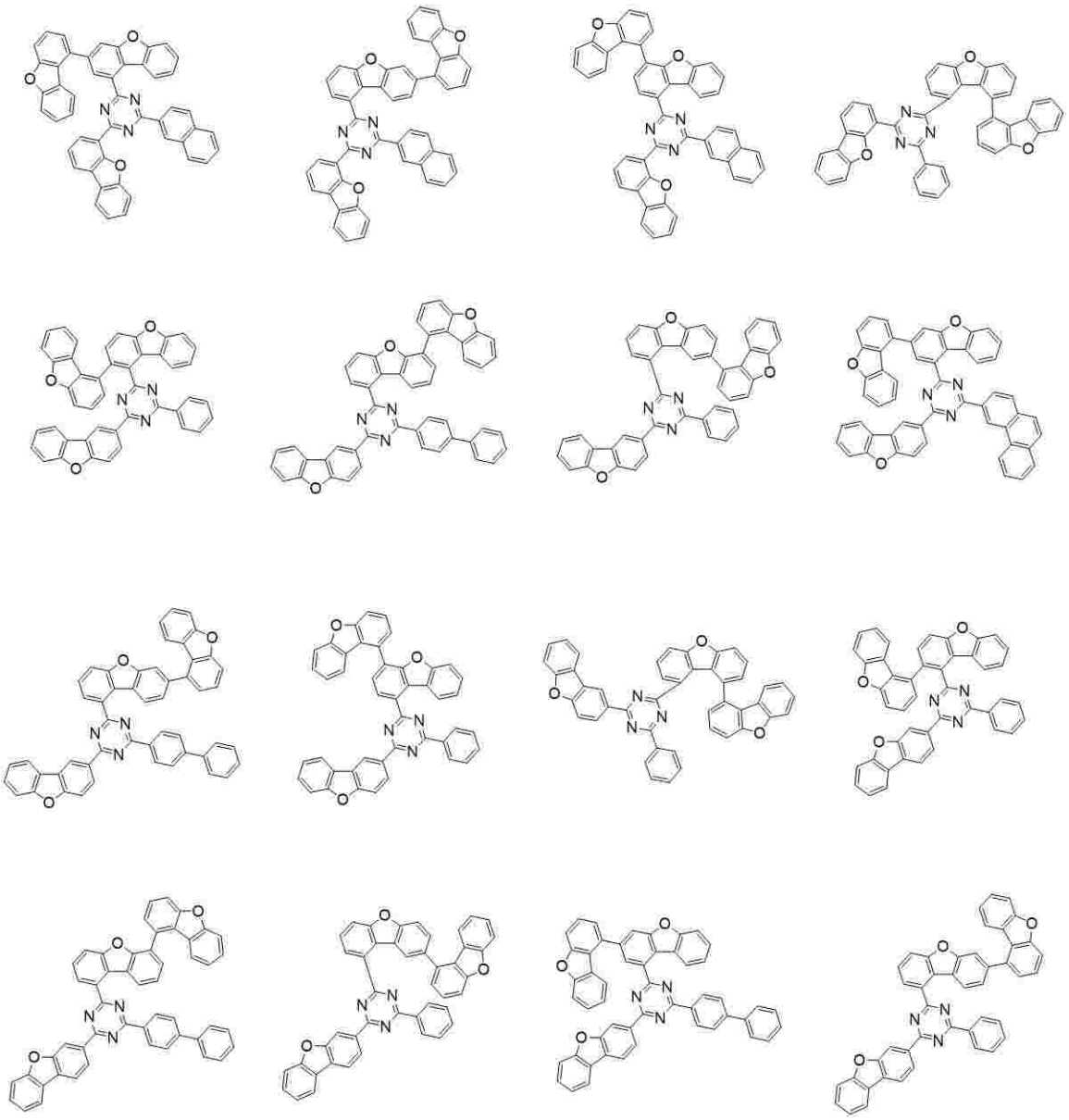
【化１０１】



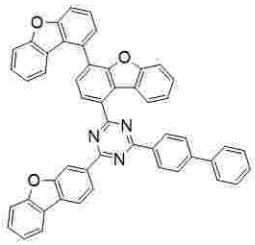
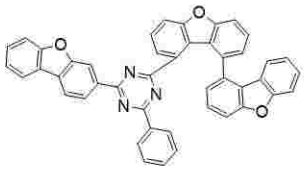
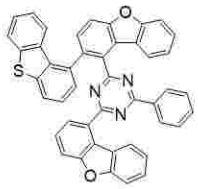
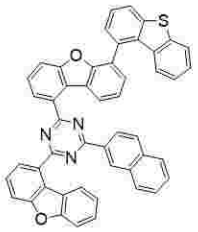
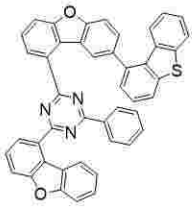
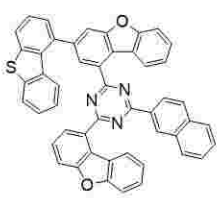
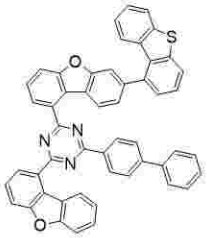
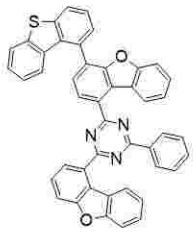
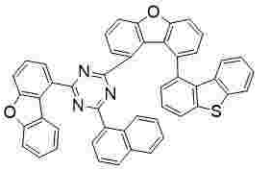
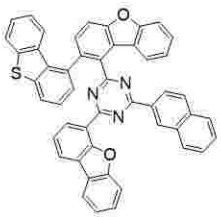
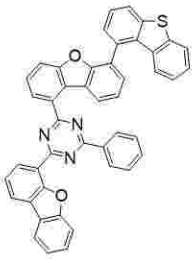
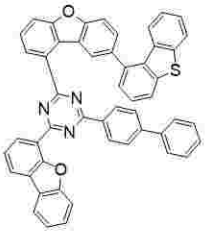
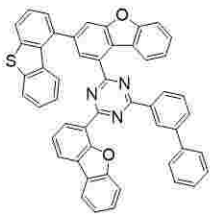
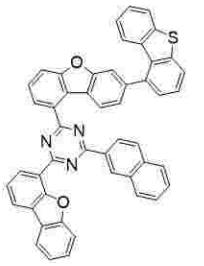
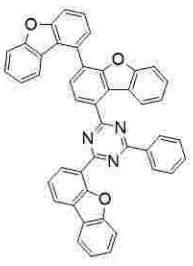
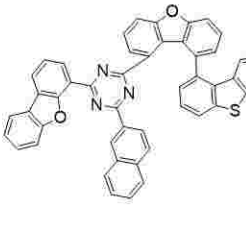
【化１０２】



【化１０３】



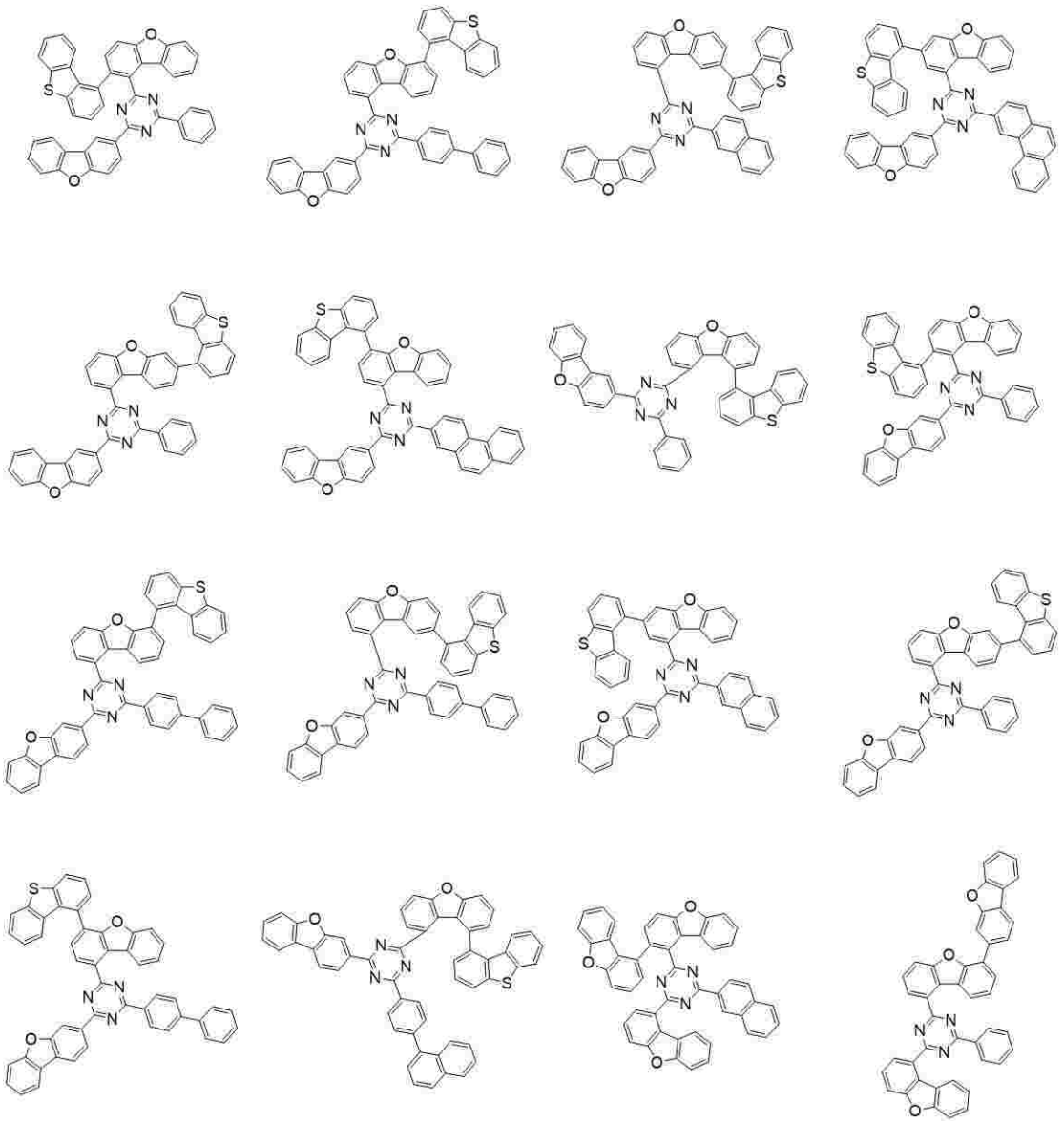
【化１０４】

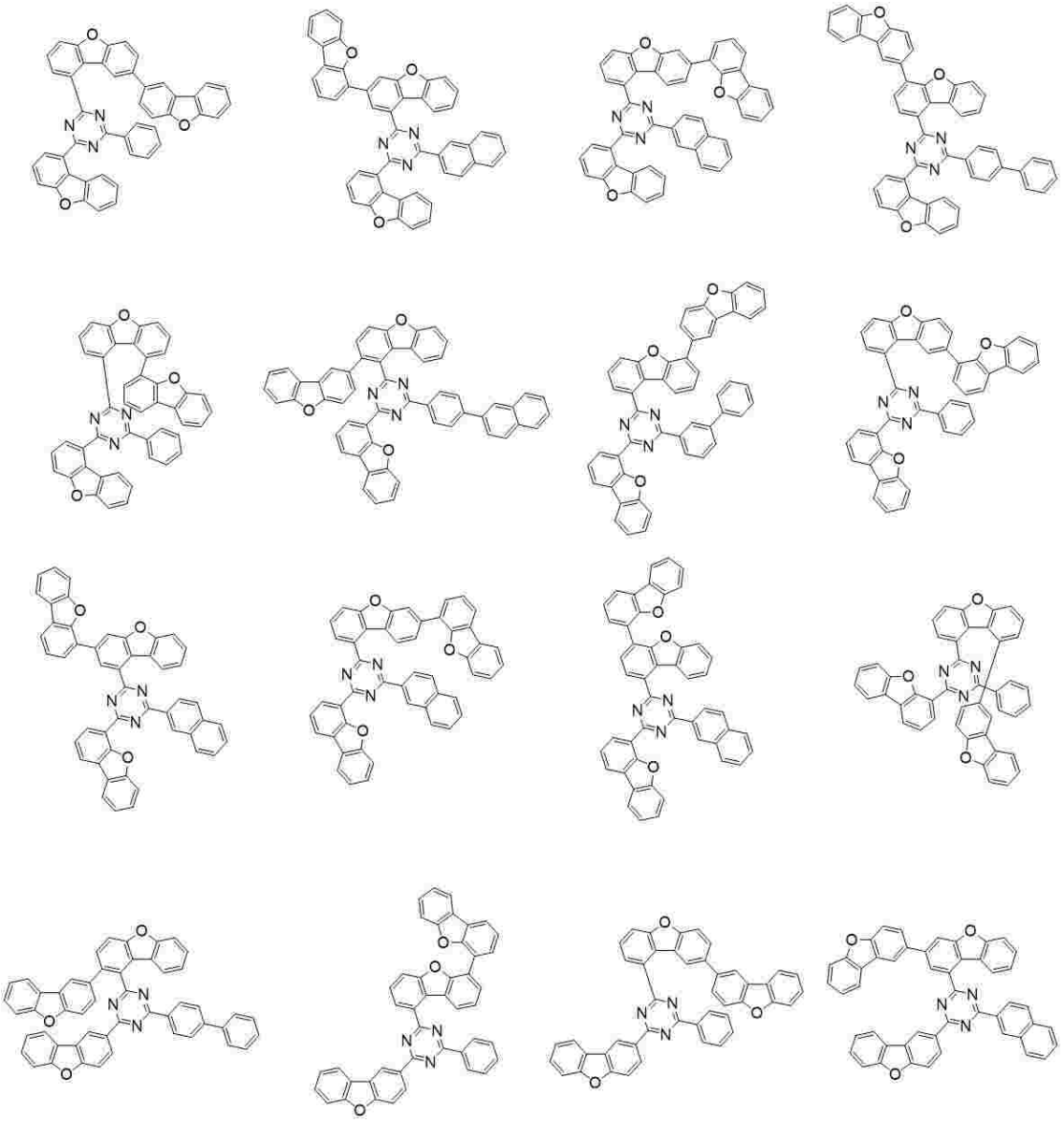
40

50

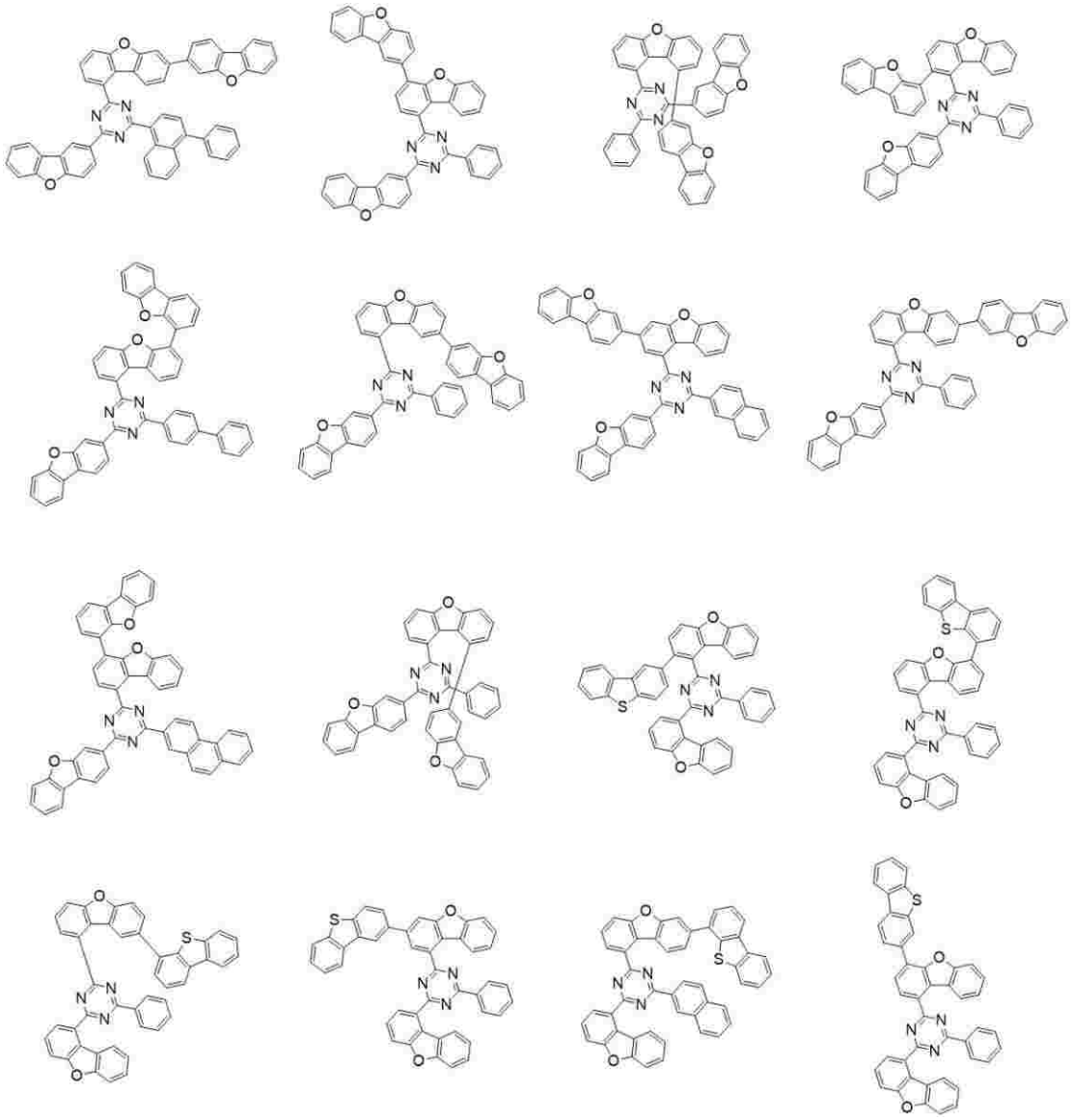
【化１０５】



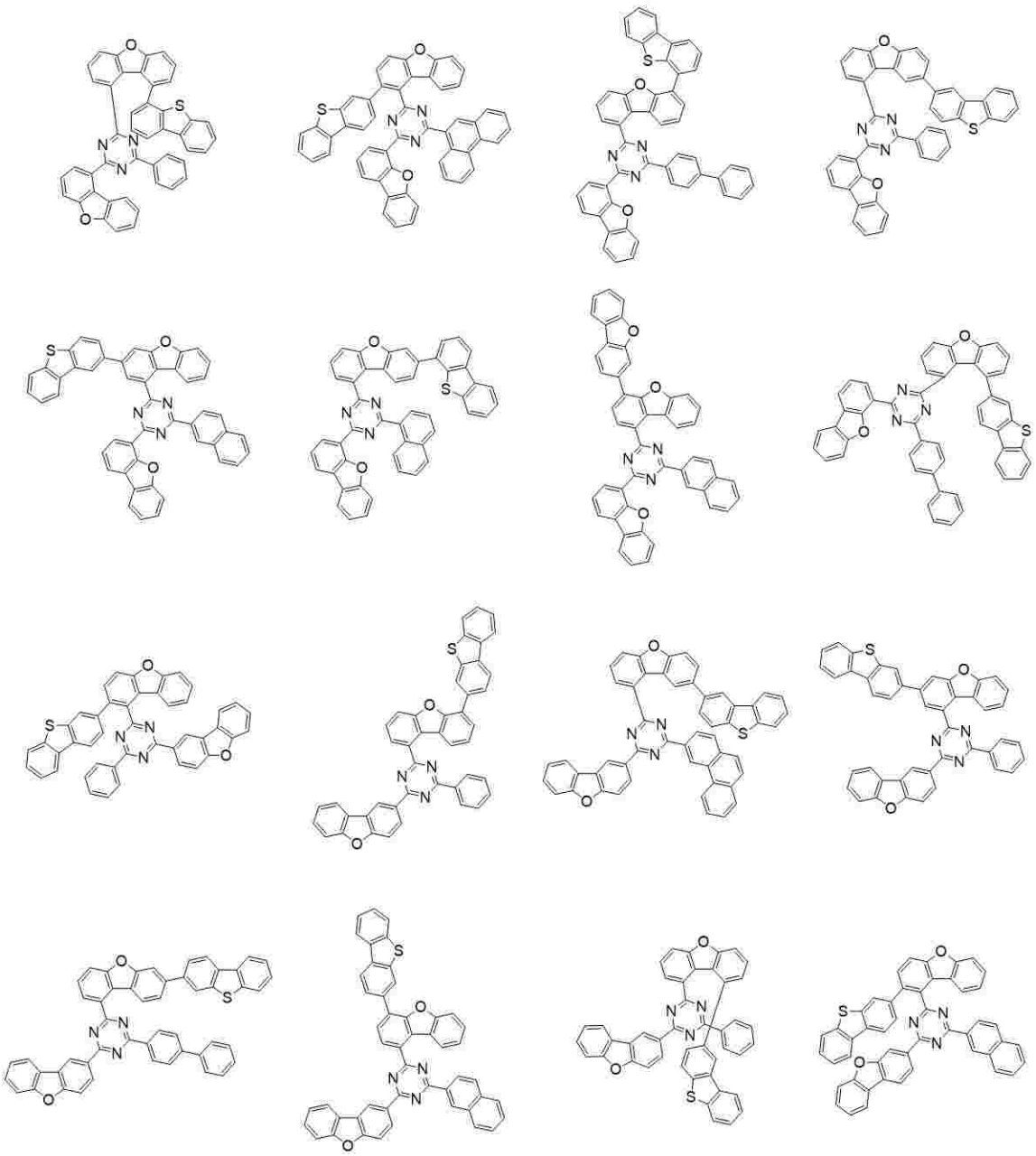
【化１０６】



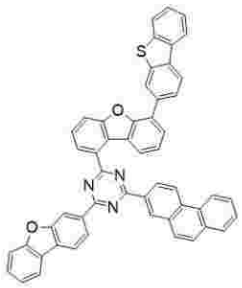
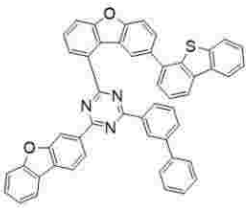
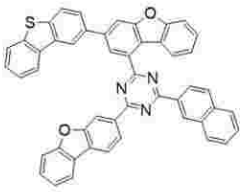
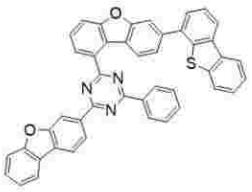
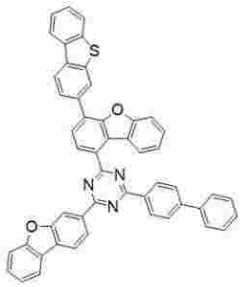
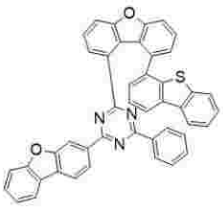
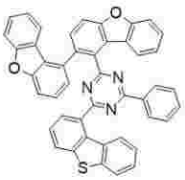
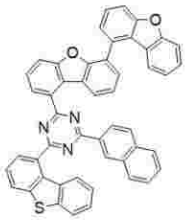
【化１０７】

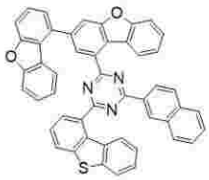
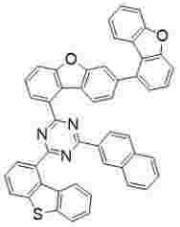
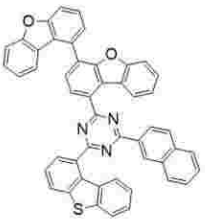
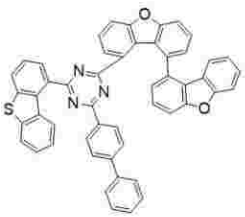
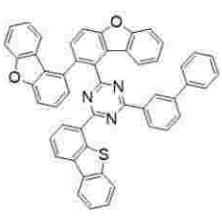
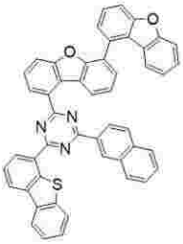
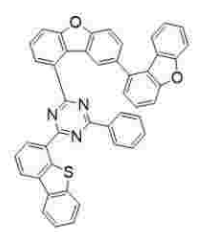


【化１０８】



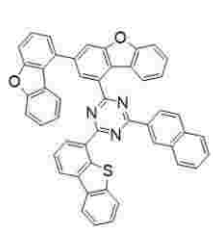
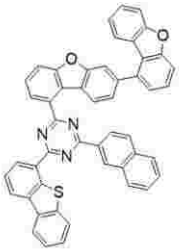
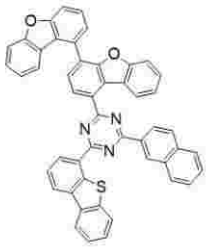
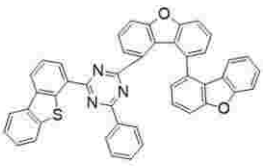
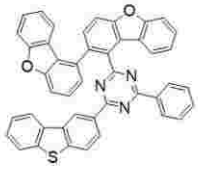
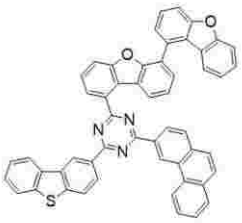
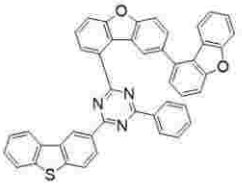
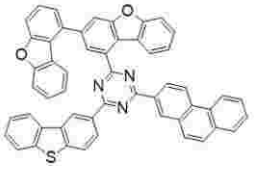
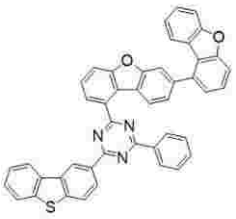
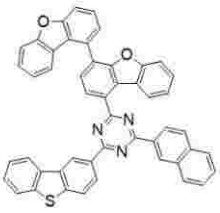
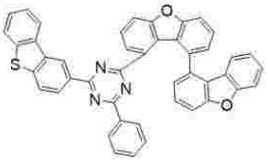
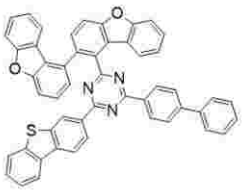
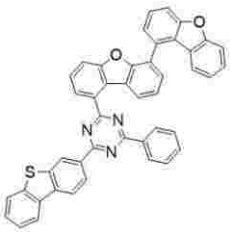
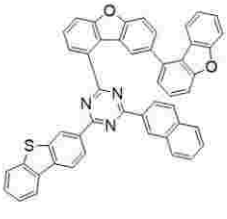
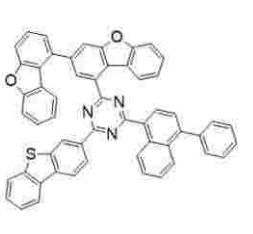
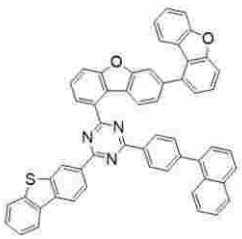
【化１０９】

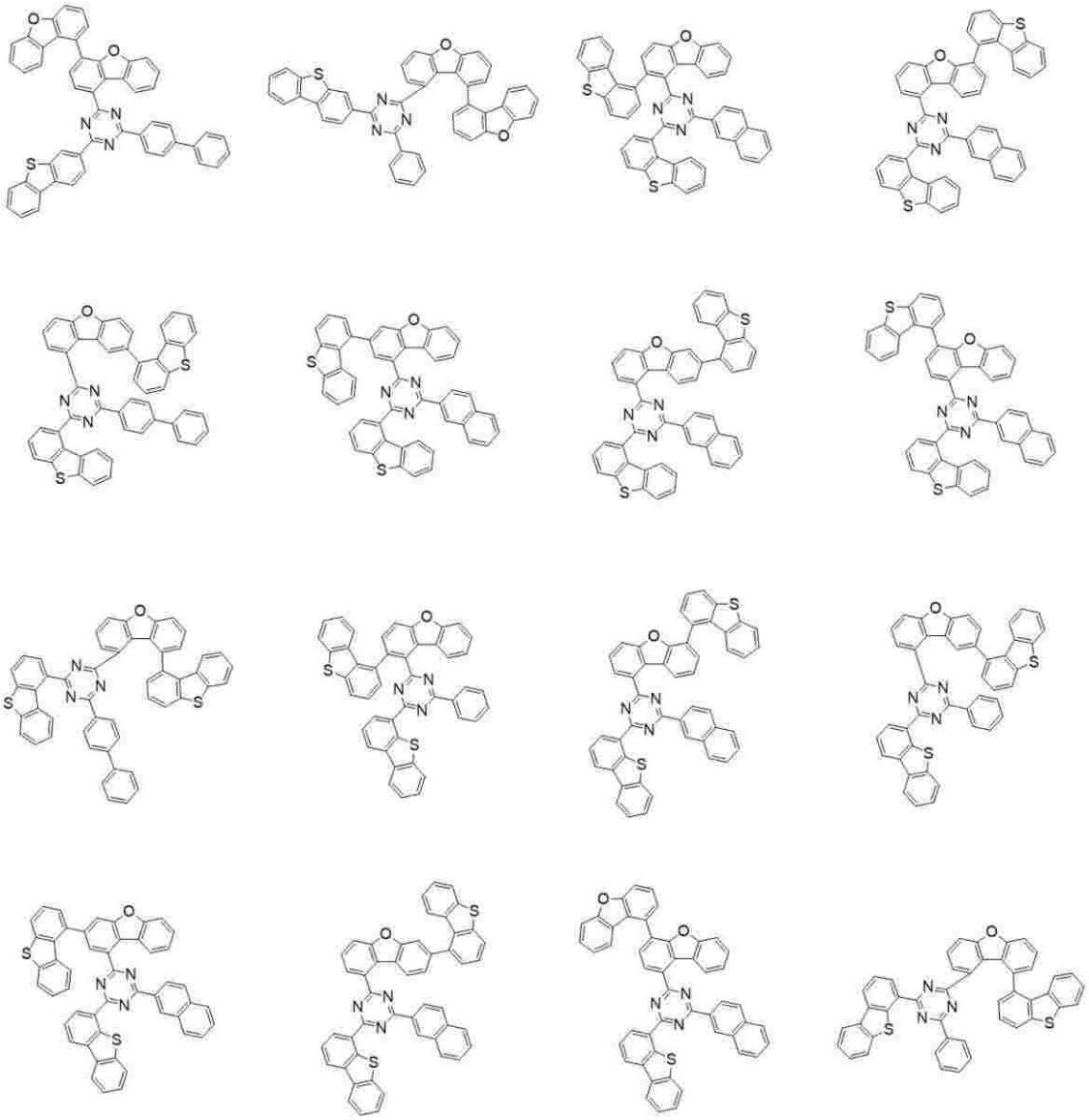








10 20 30 40 50

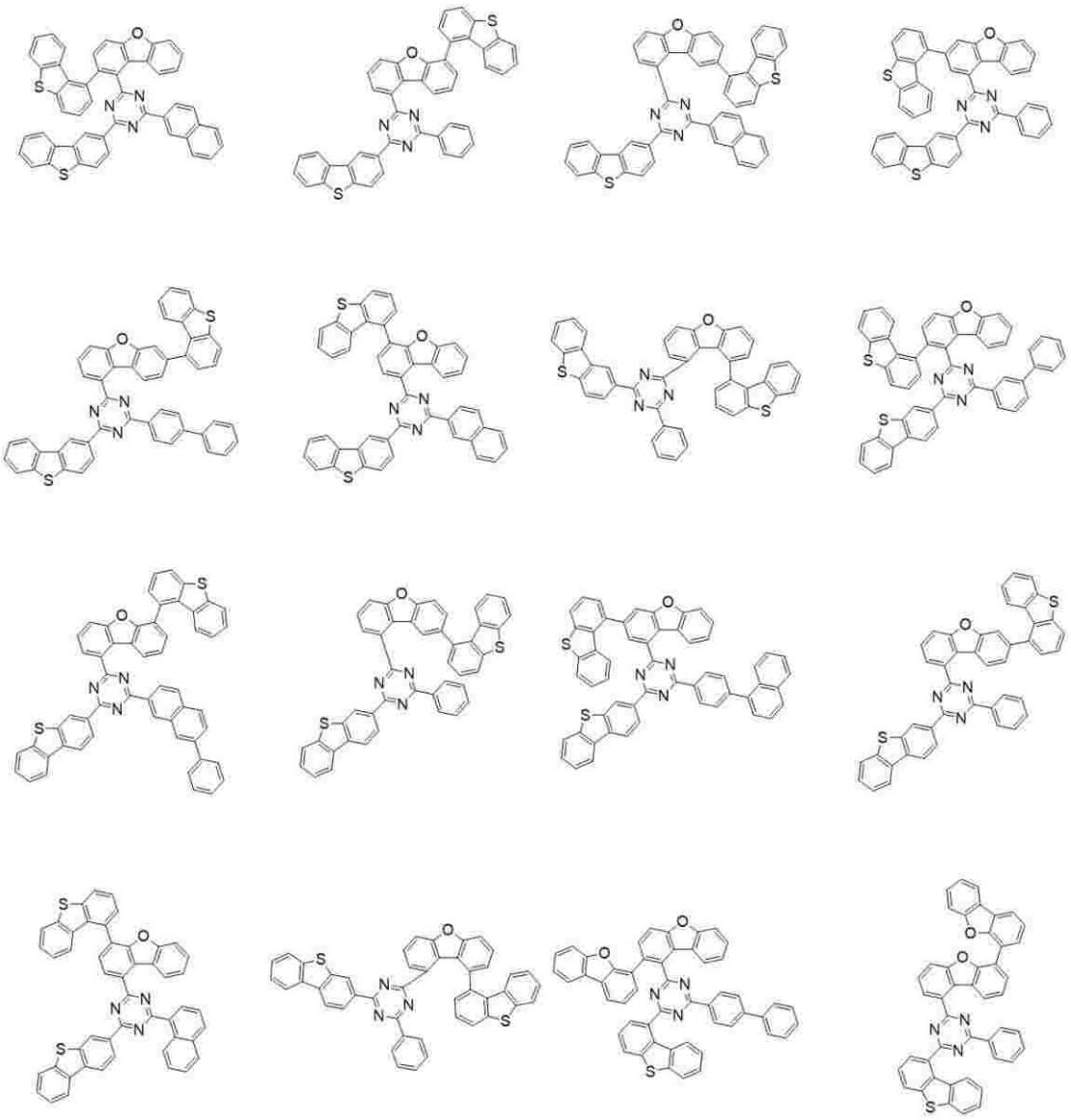
【化１１０】

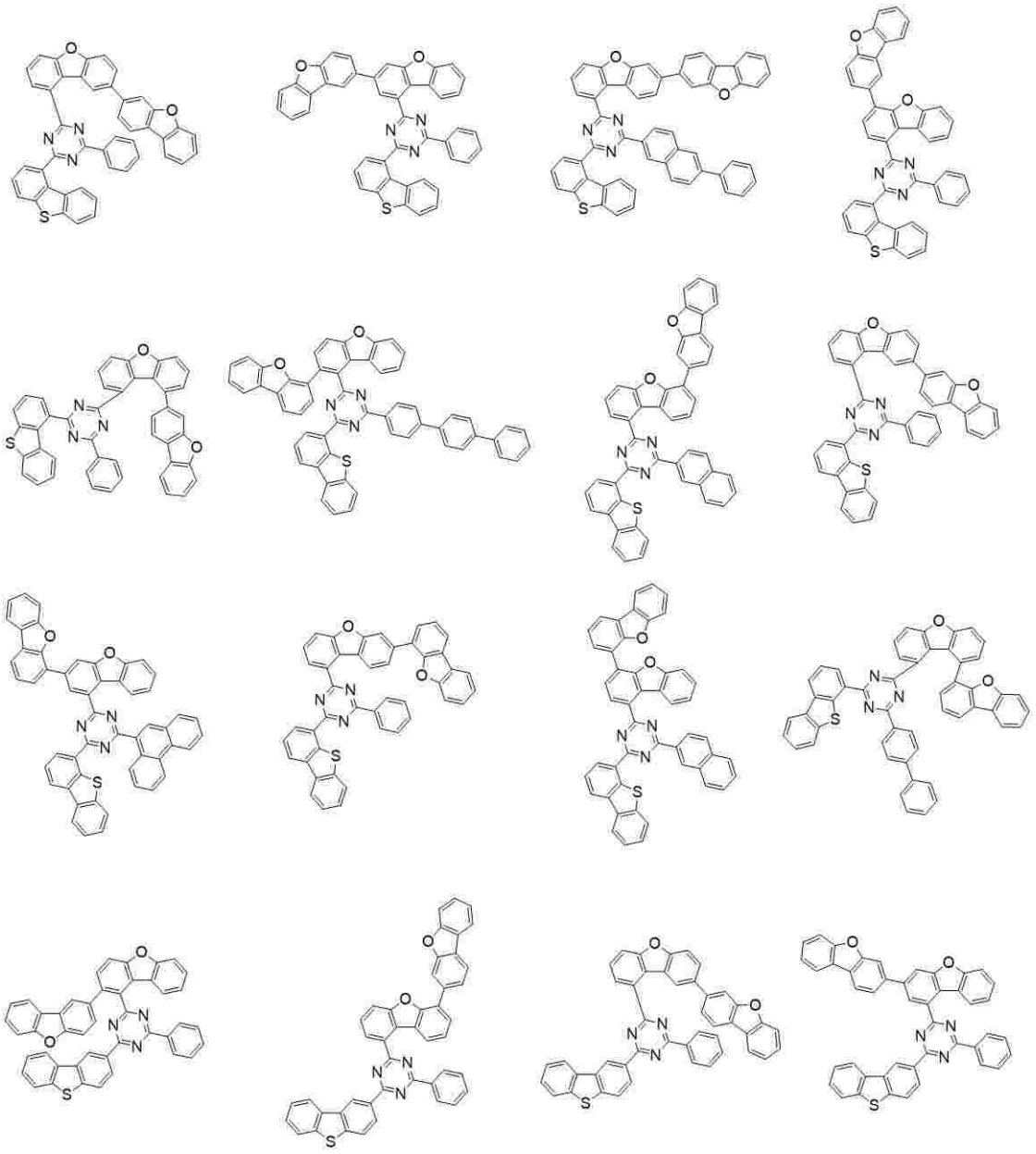
【化１１１】



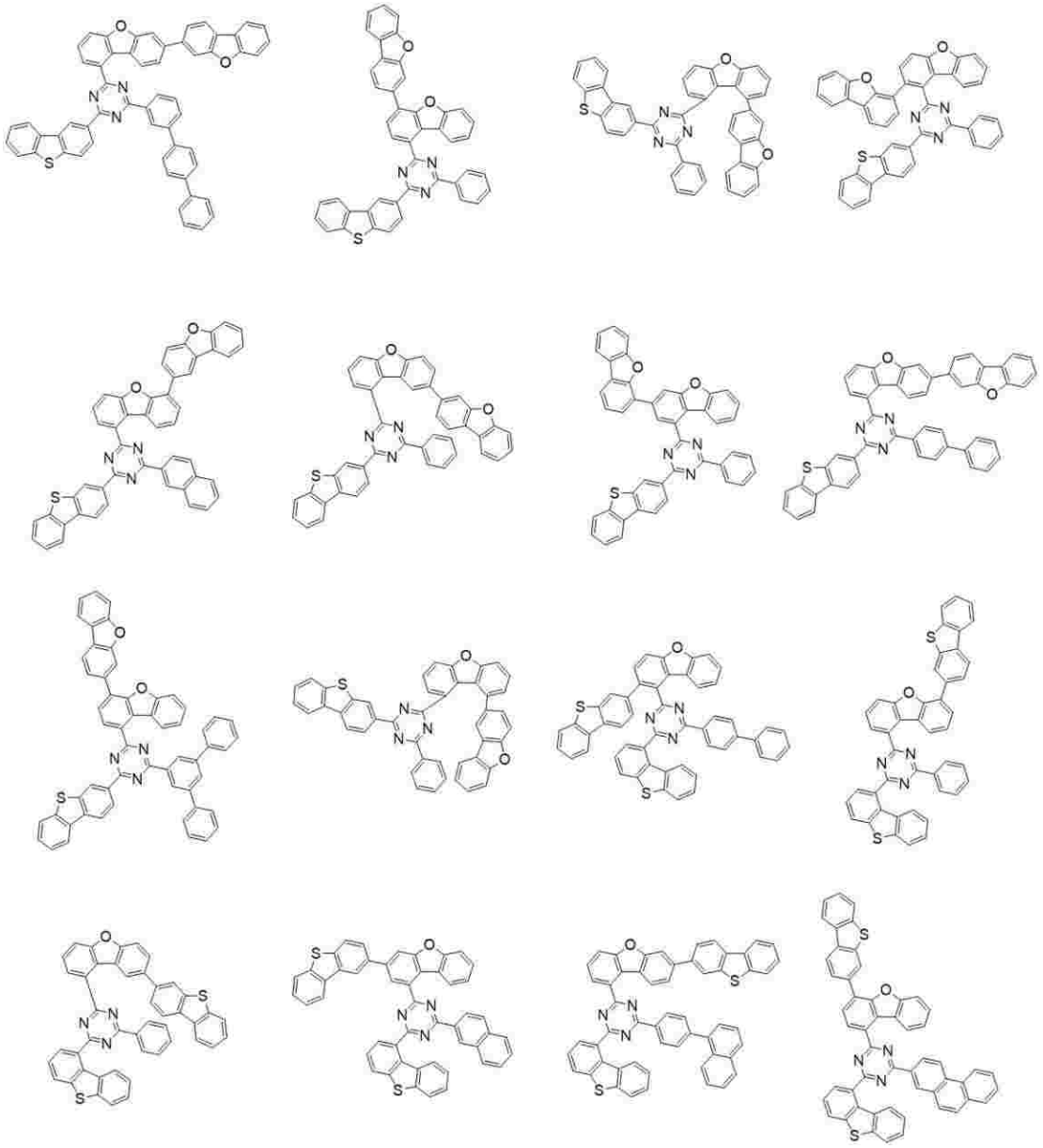
【化１１２】



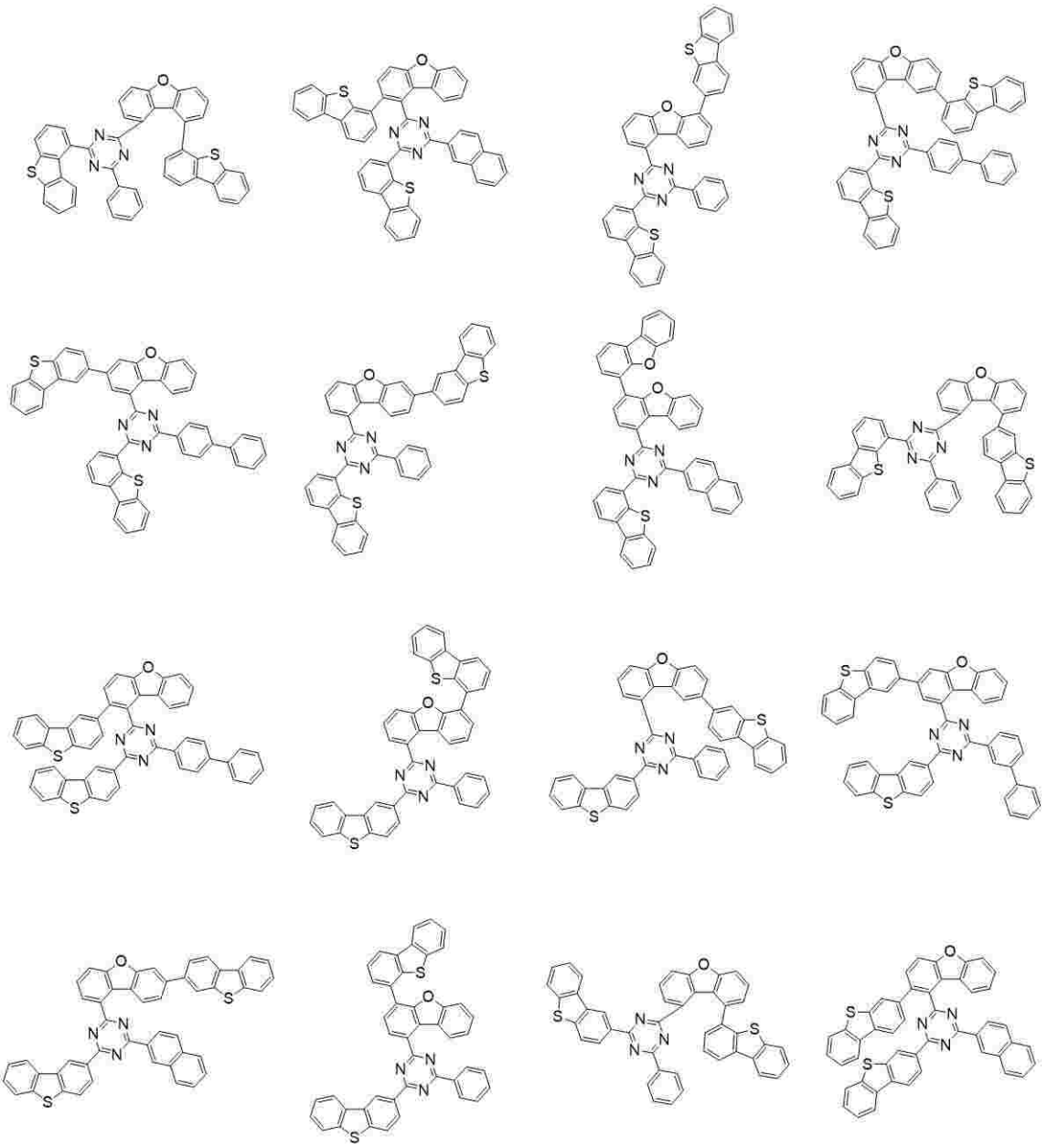
【化１１３】



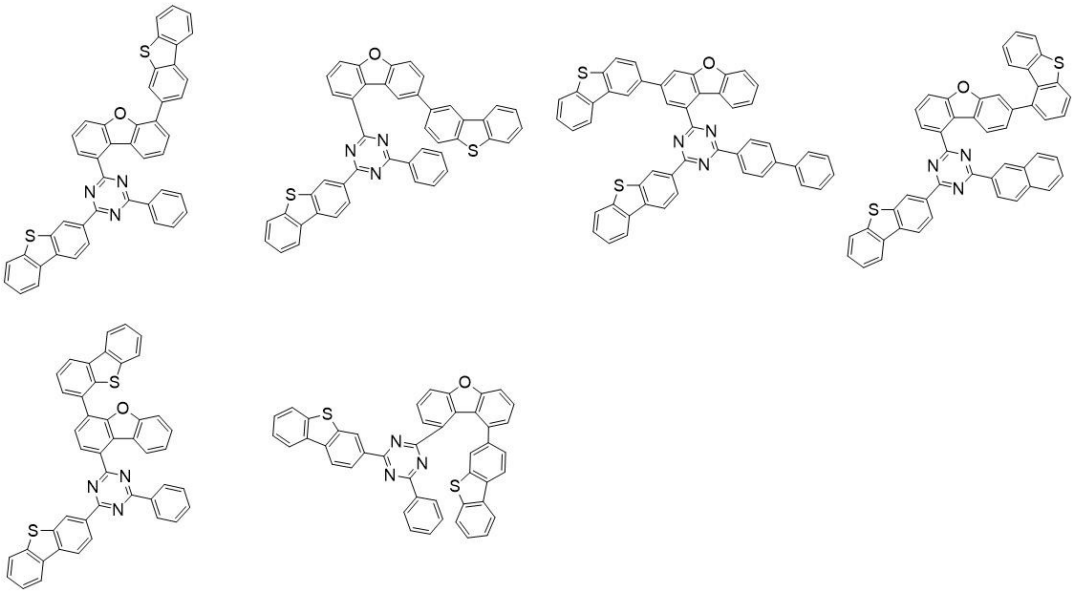
【化１１４】



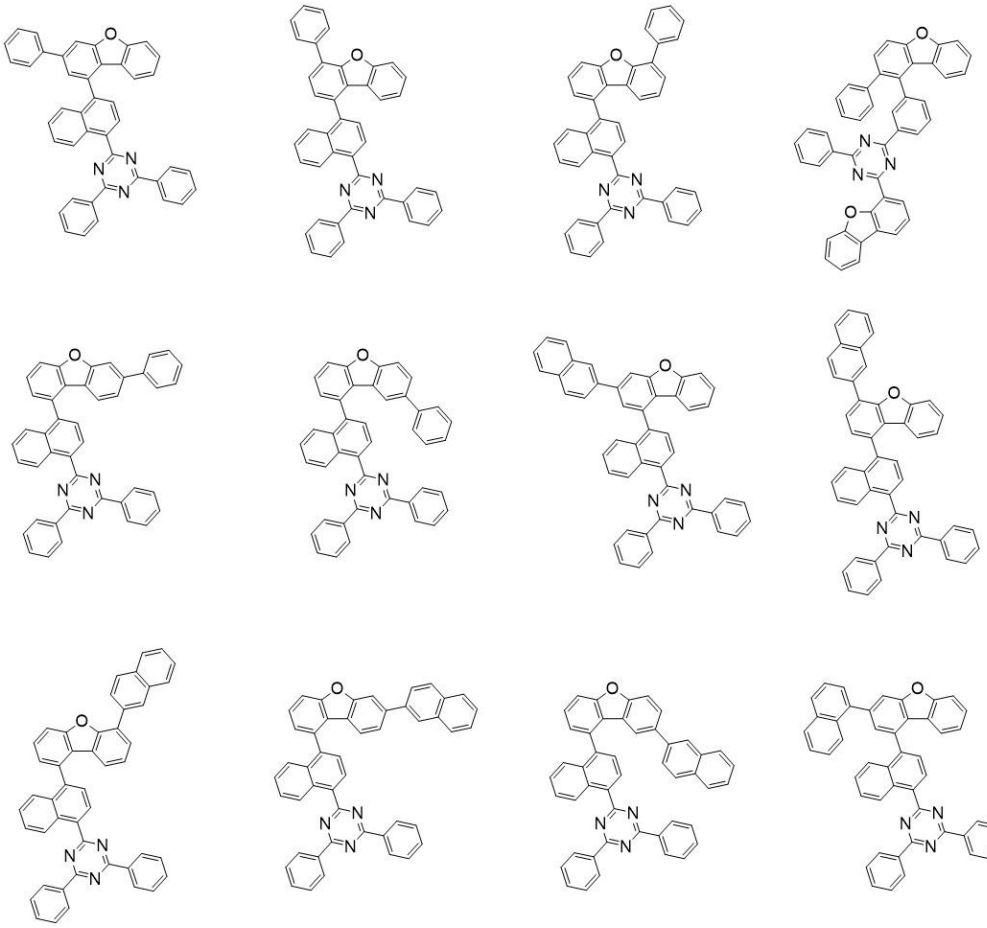
【化１１５】



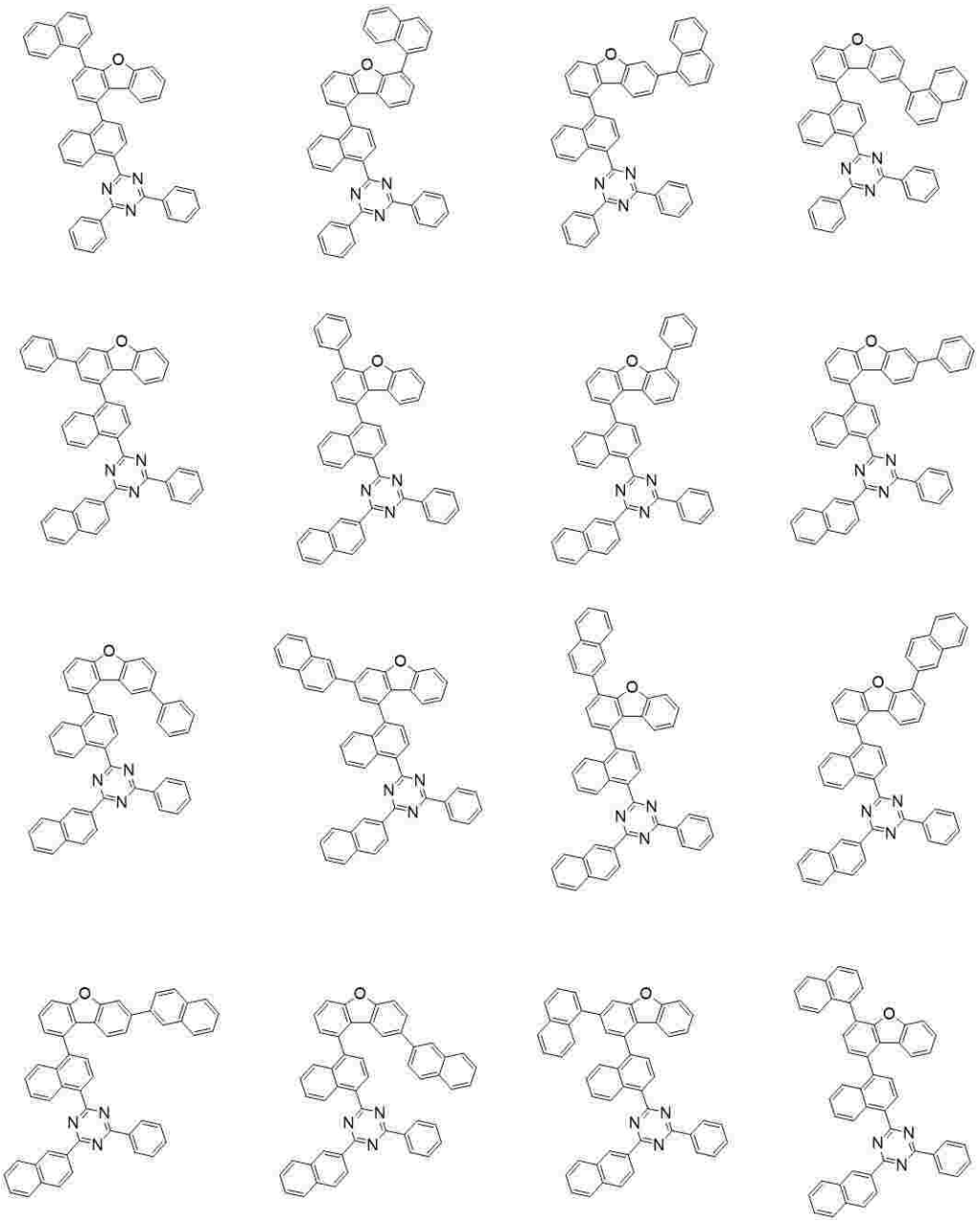
【化１１６】



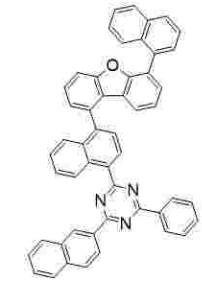
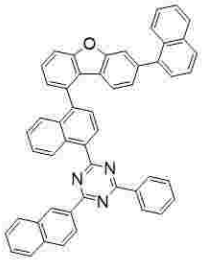
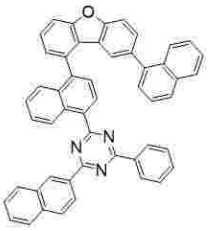
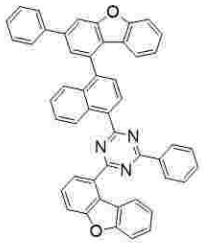
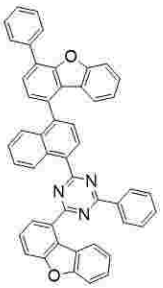
【化１１７】

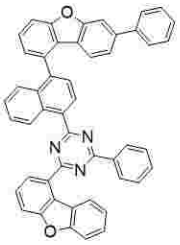
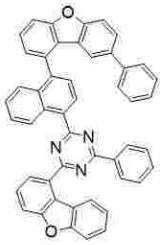
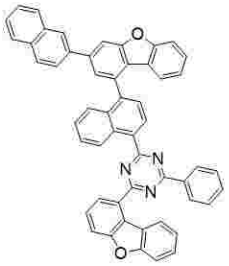
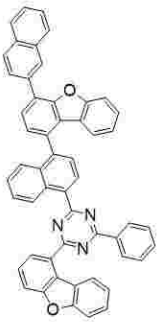
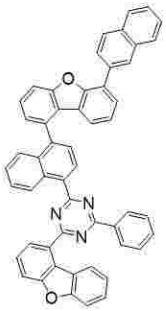
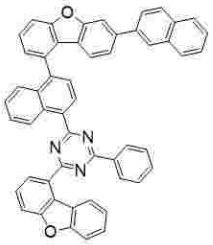


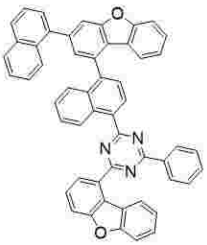
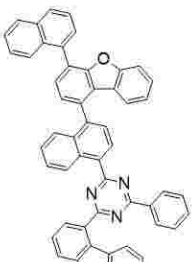
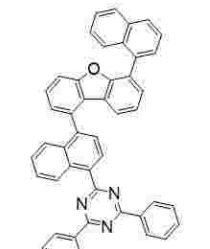
【化１１８】



【化１１９】

10

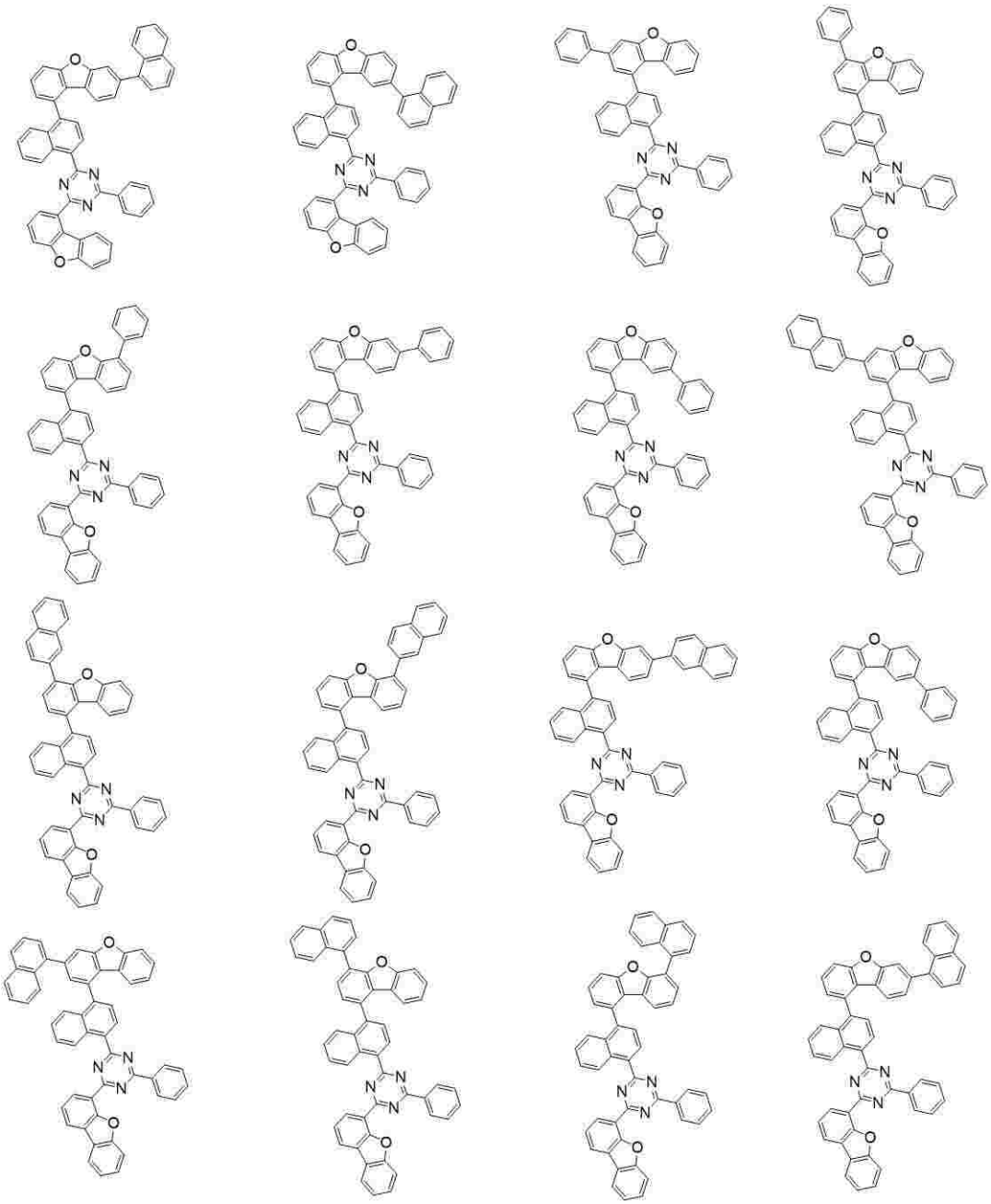
20

30

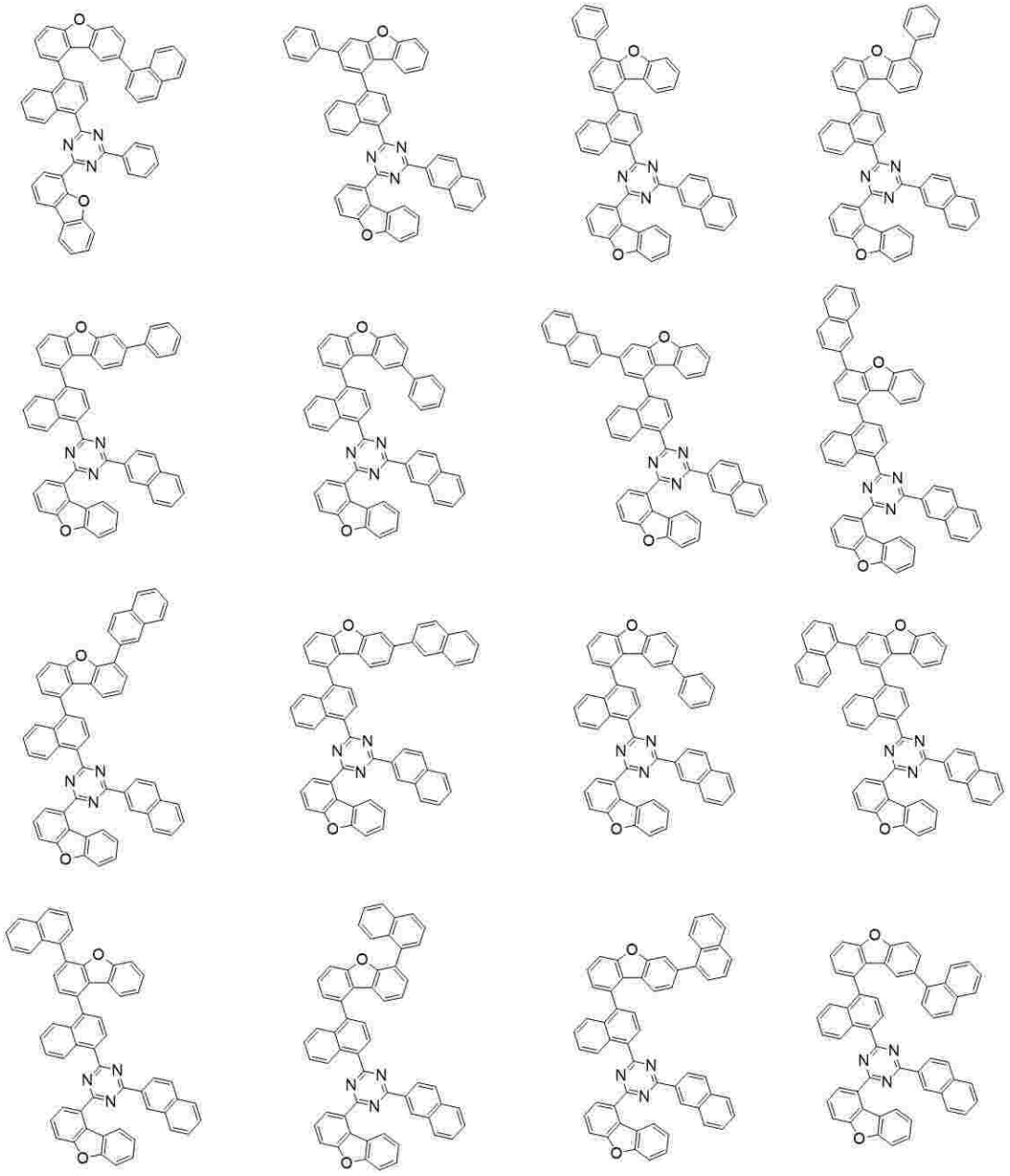
40

50

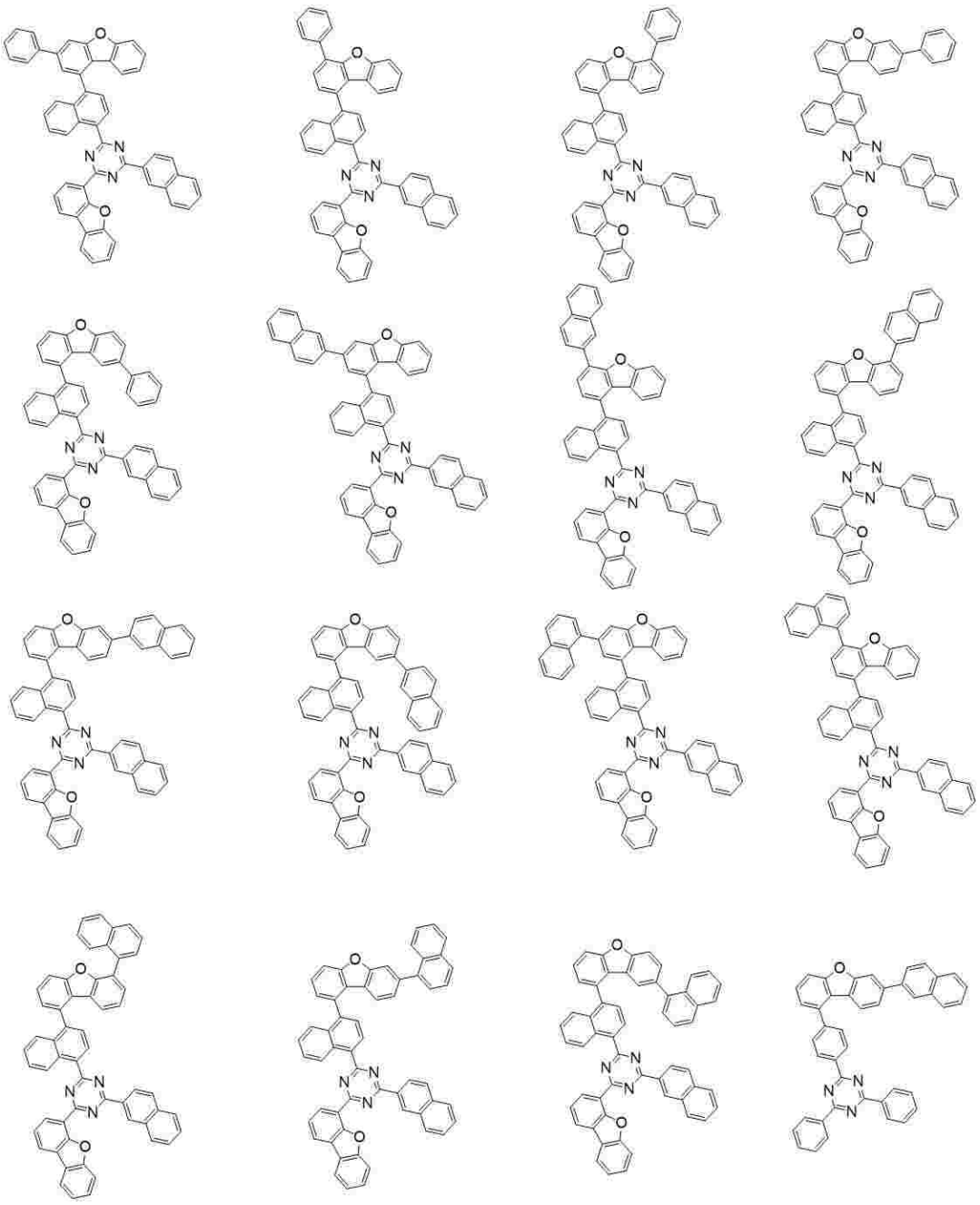
【化１２０】



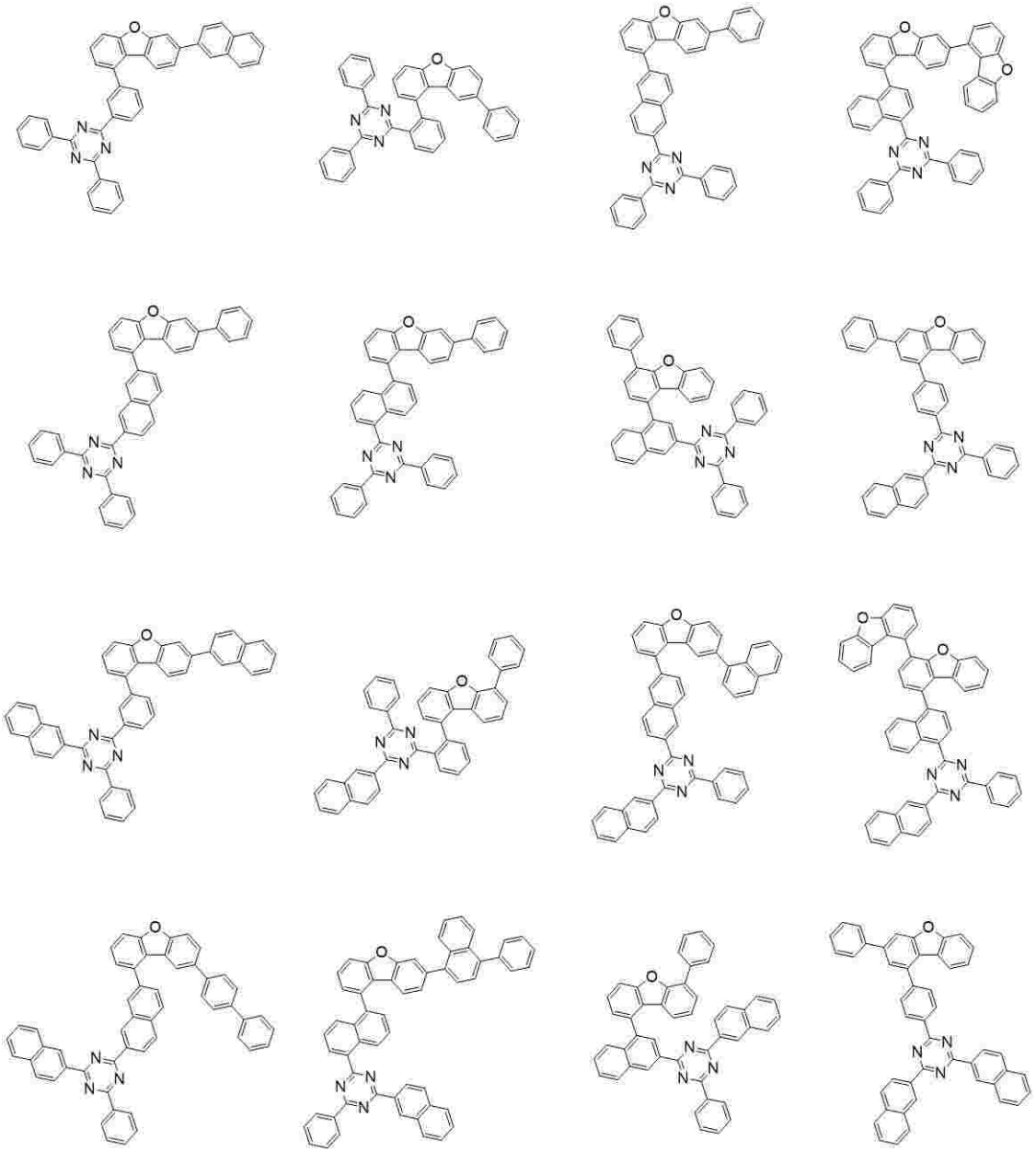
【化１２１】



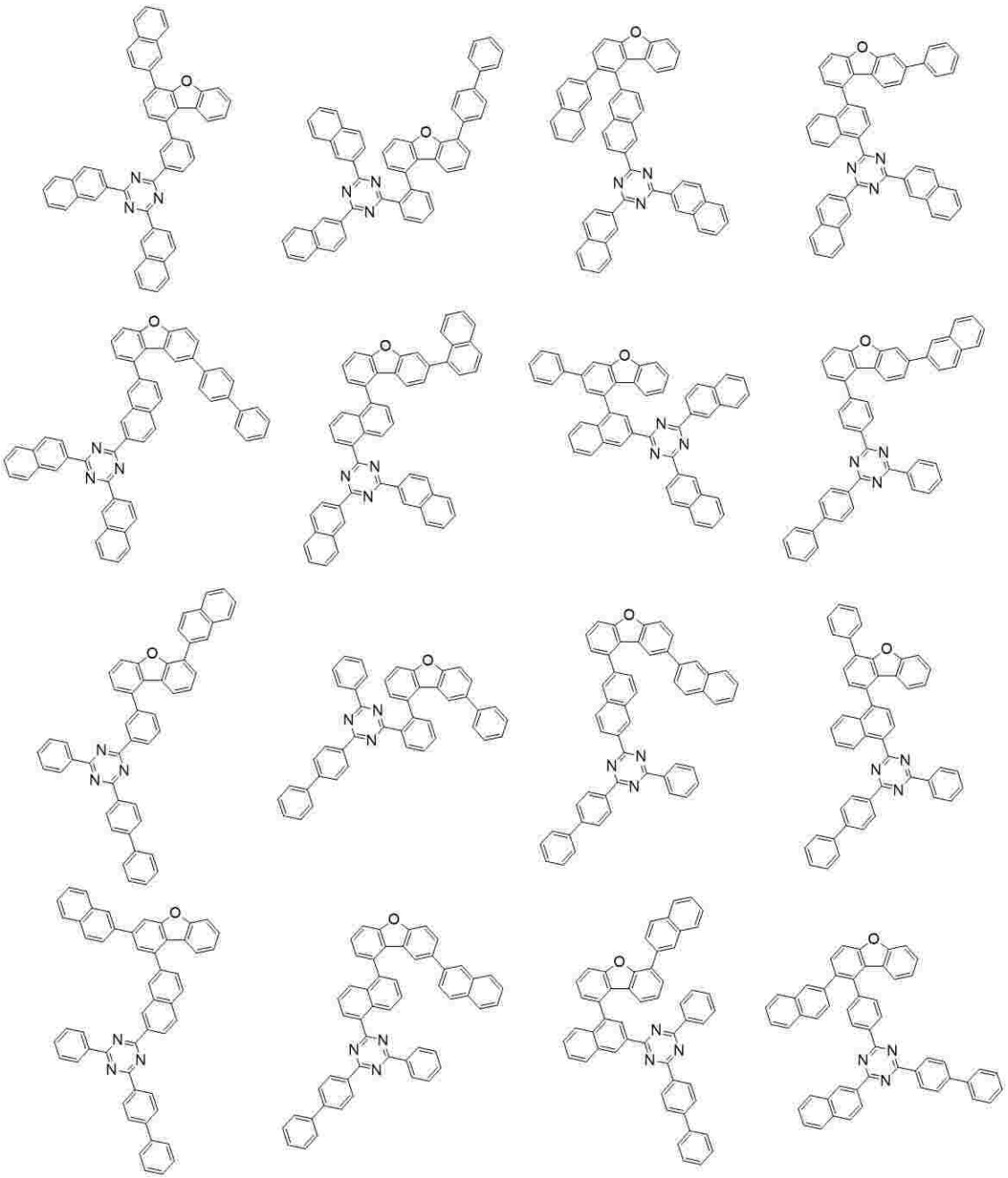
【化１２２】



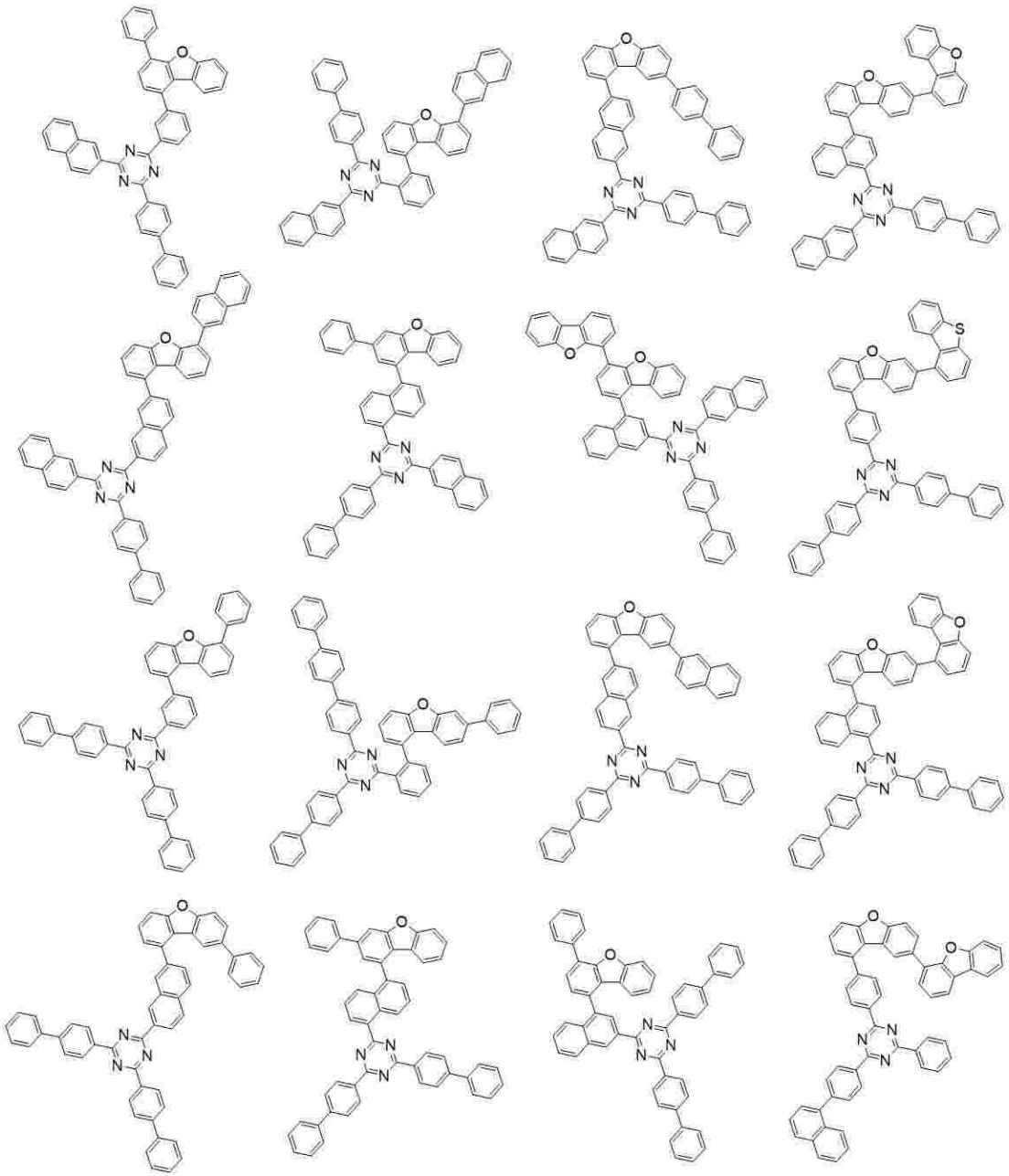
【化１２３】



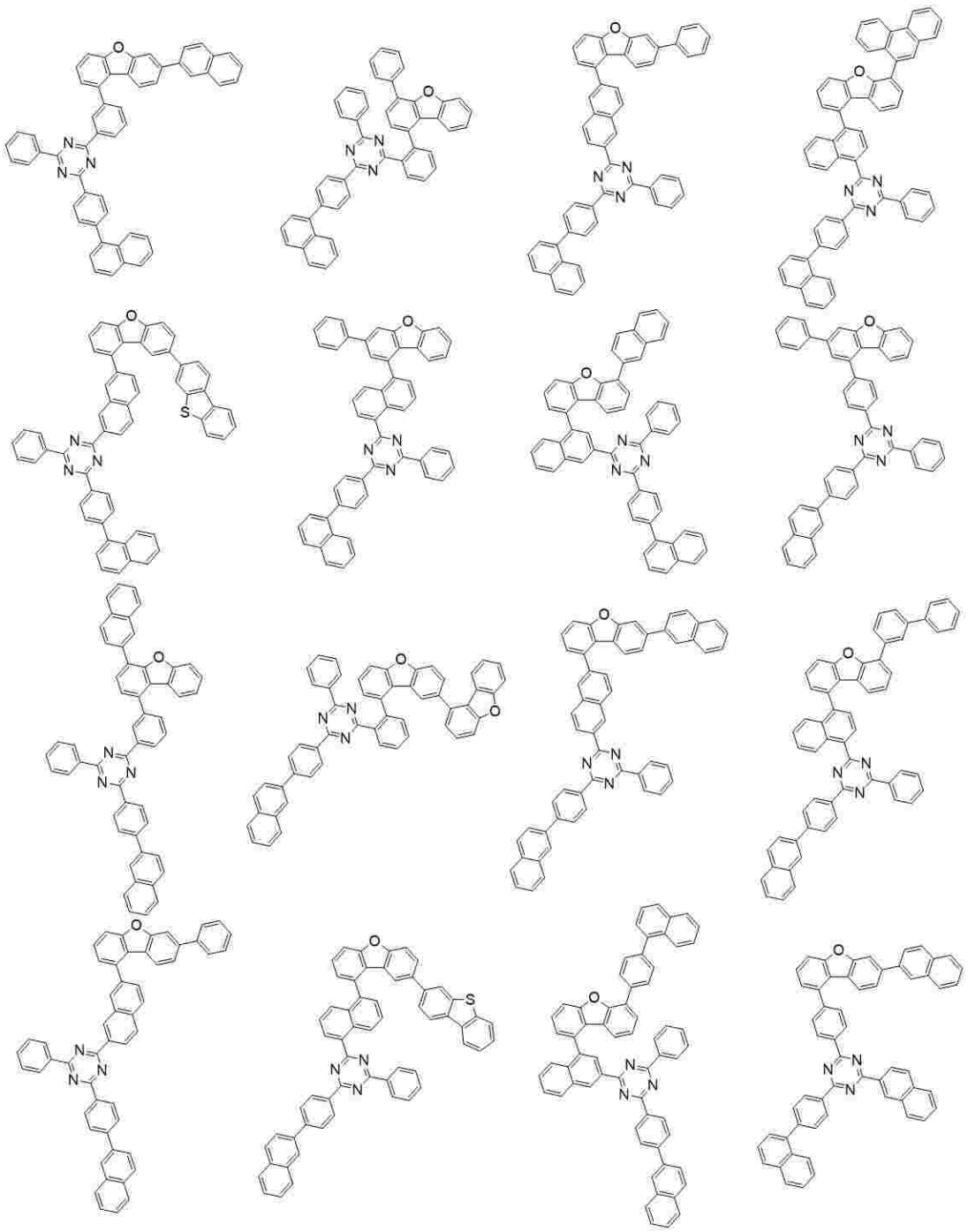
【化１２４】



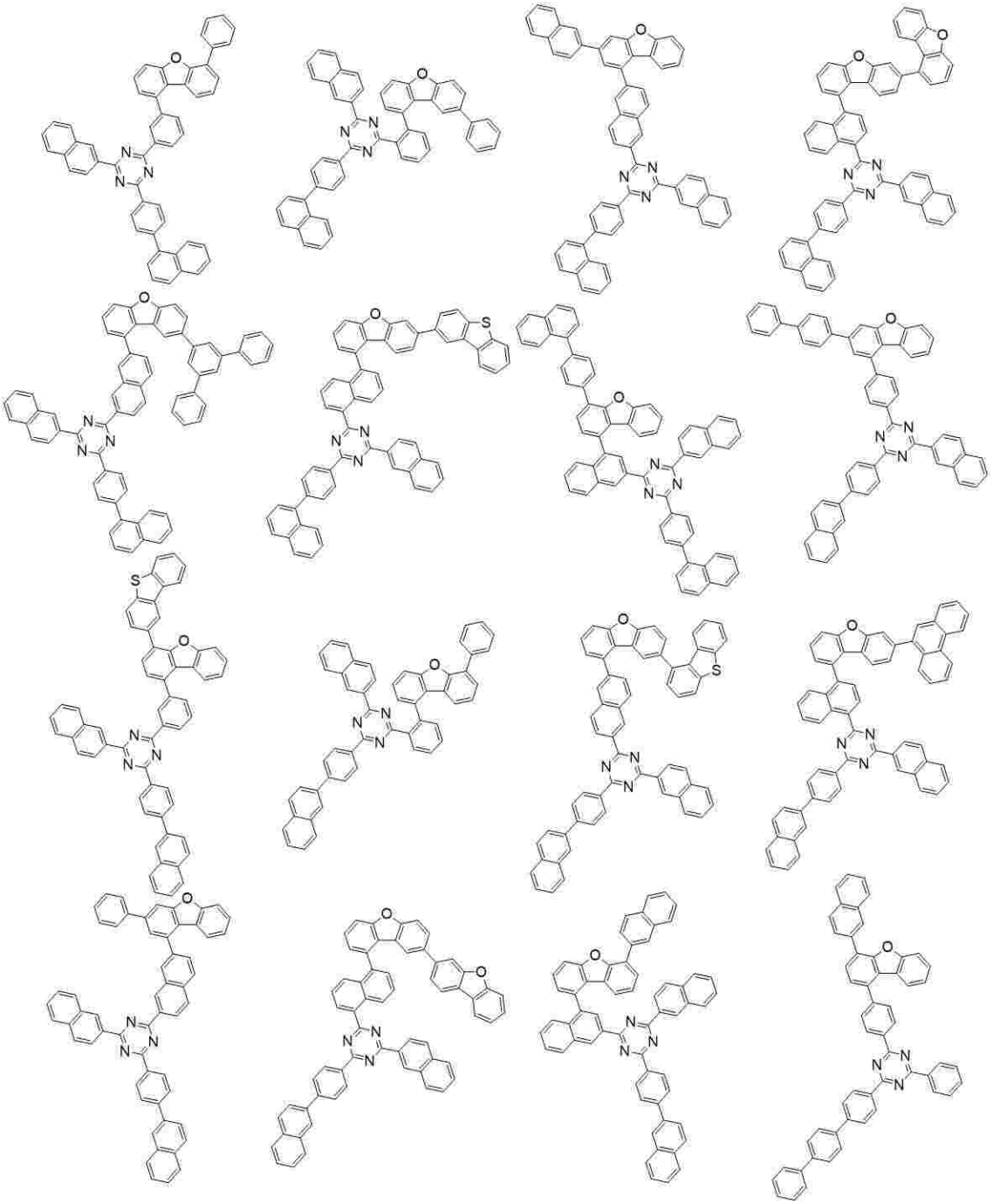
【化１２５】



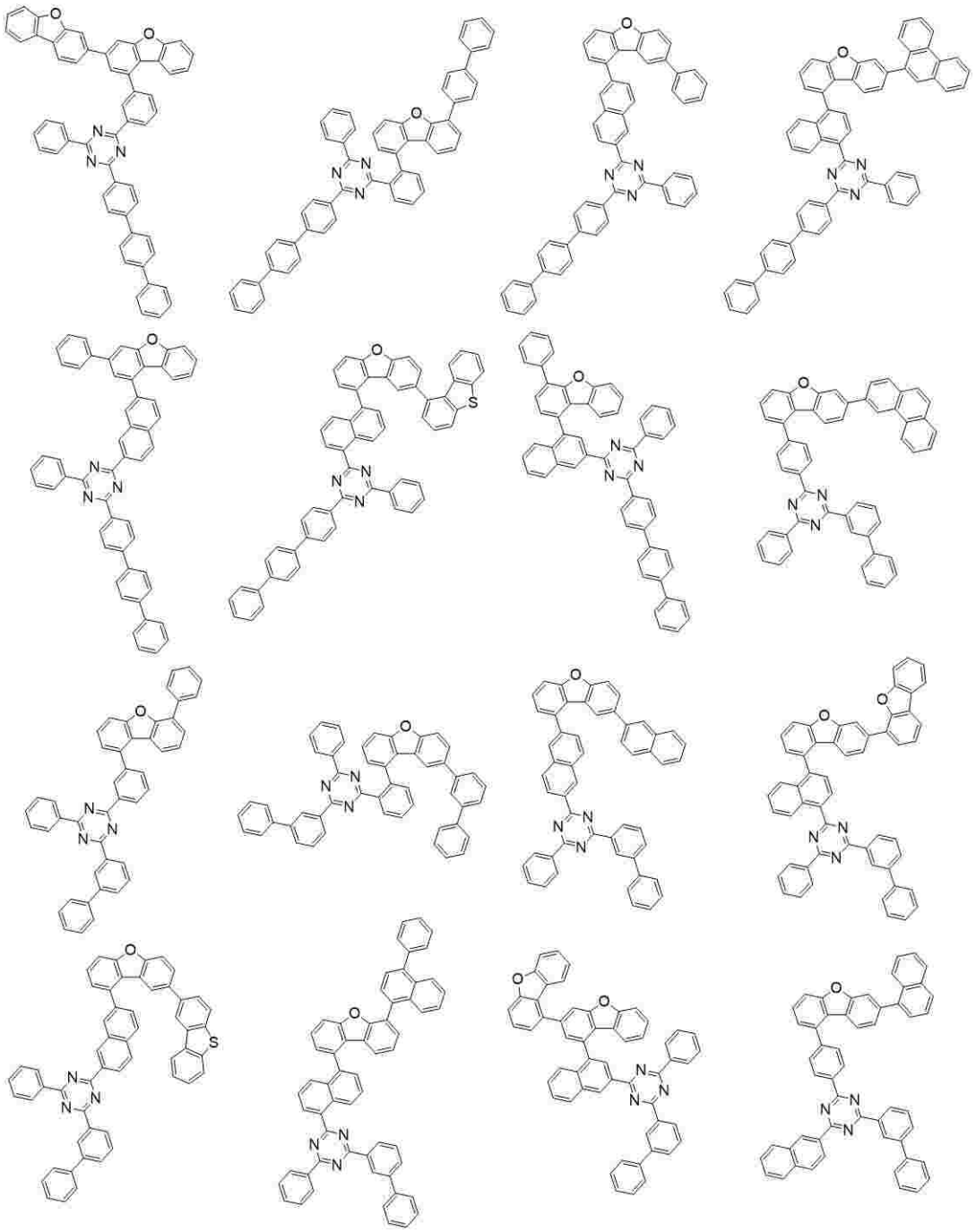
【化１２６】



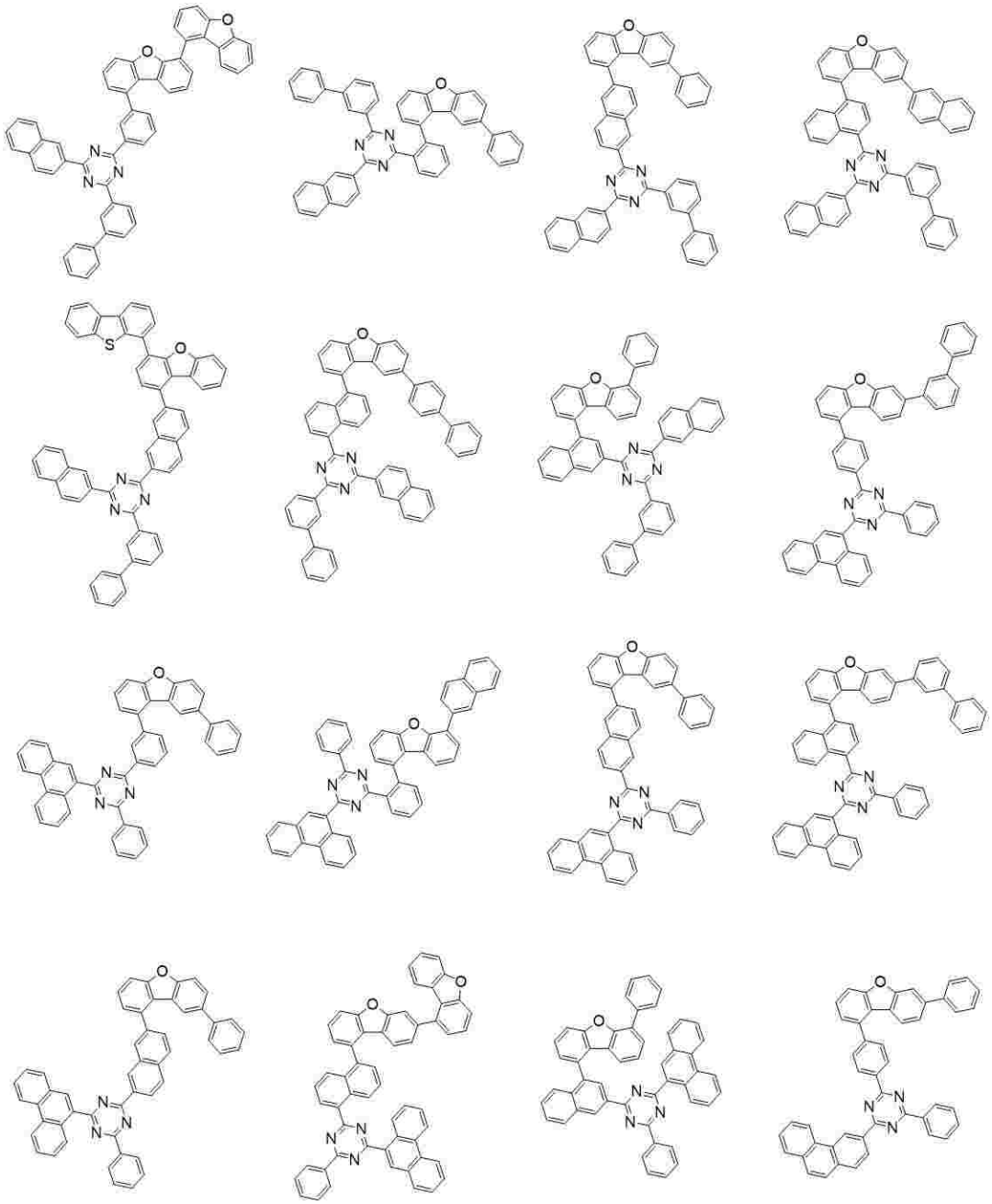
【化１２７】



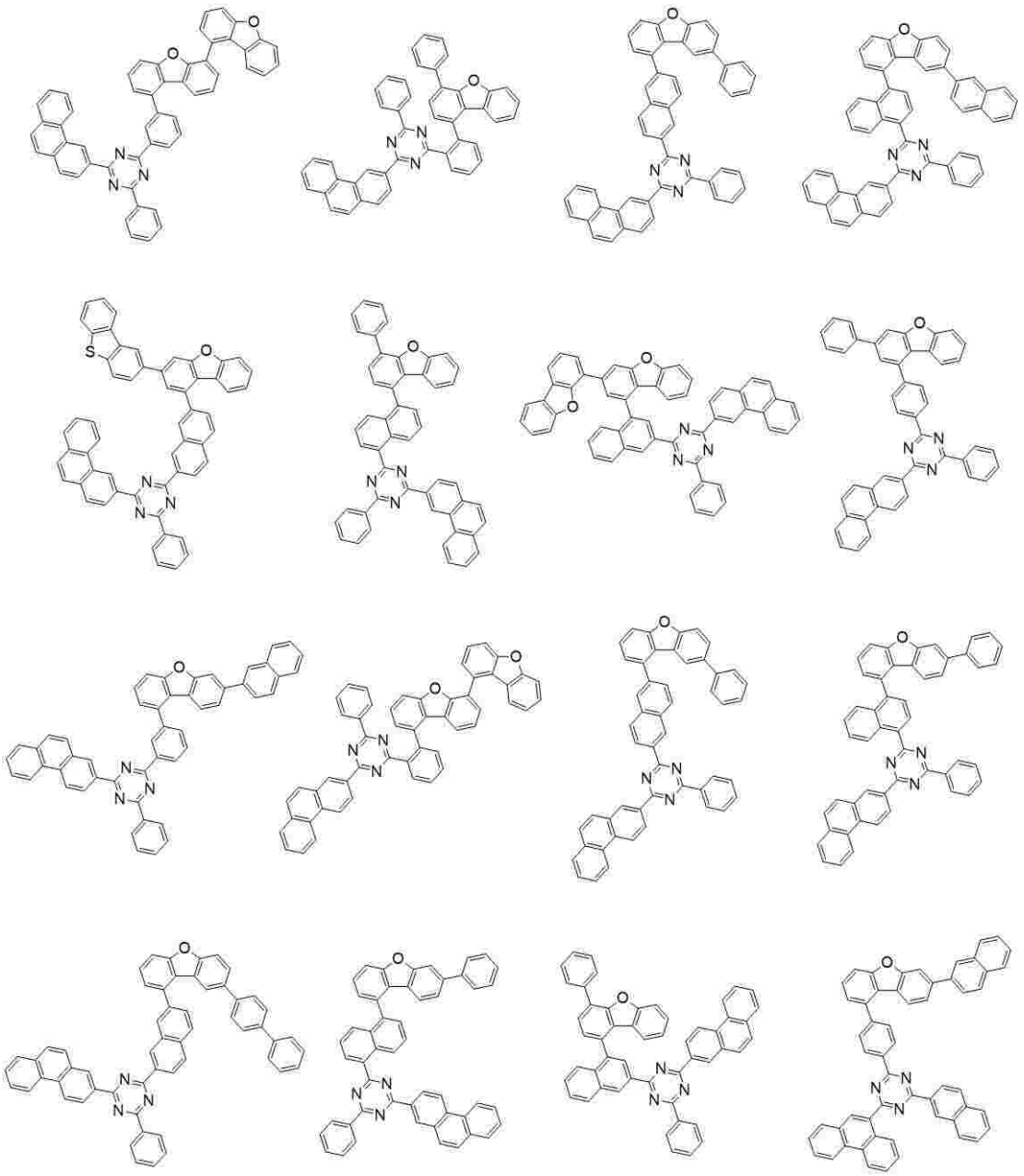
【化１２８】



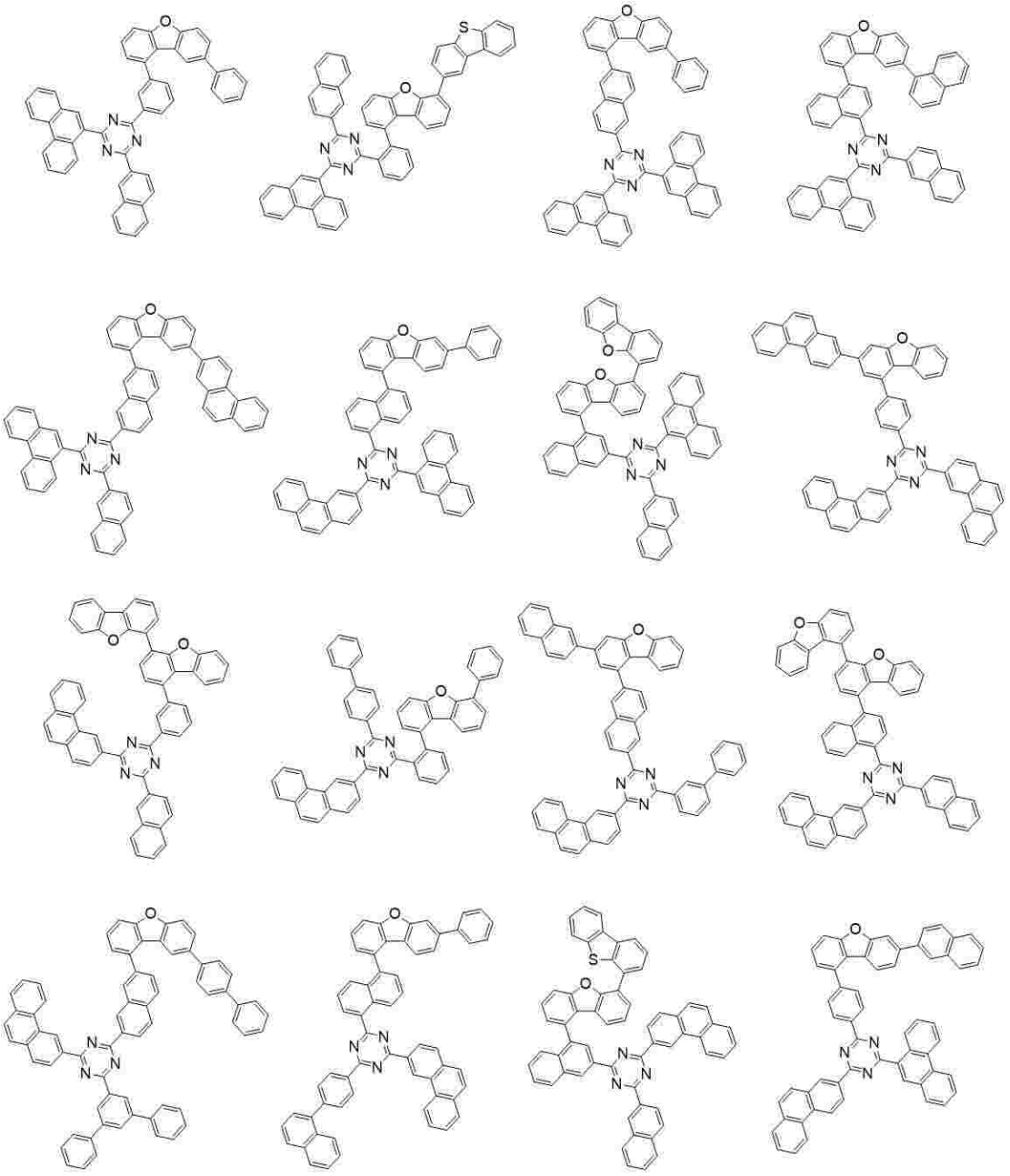
【化１２９】



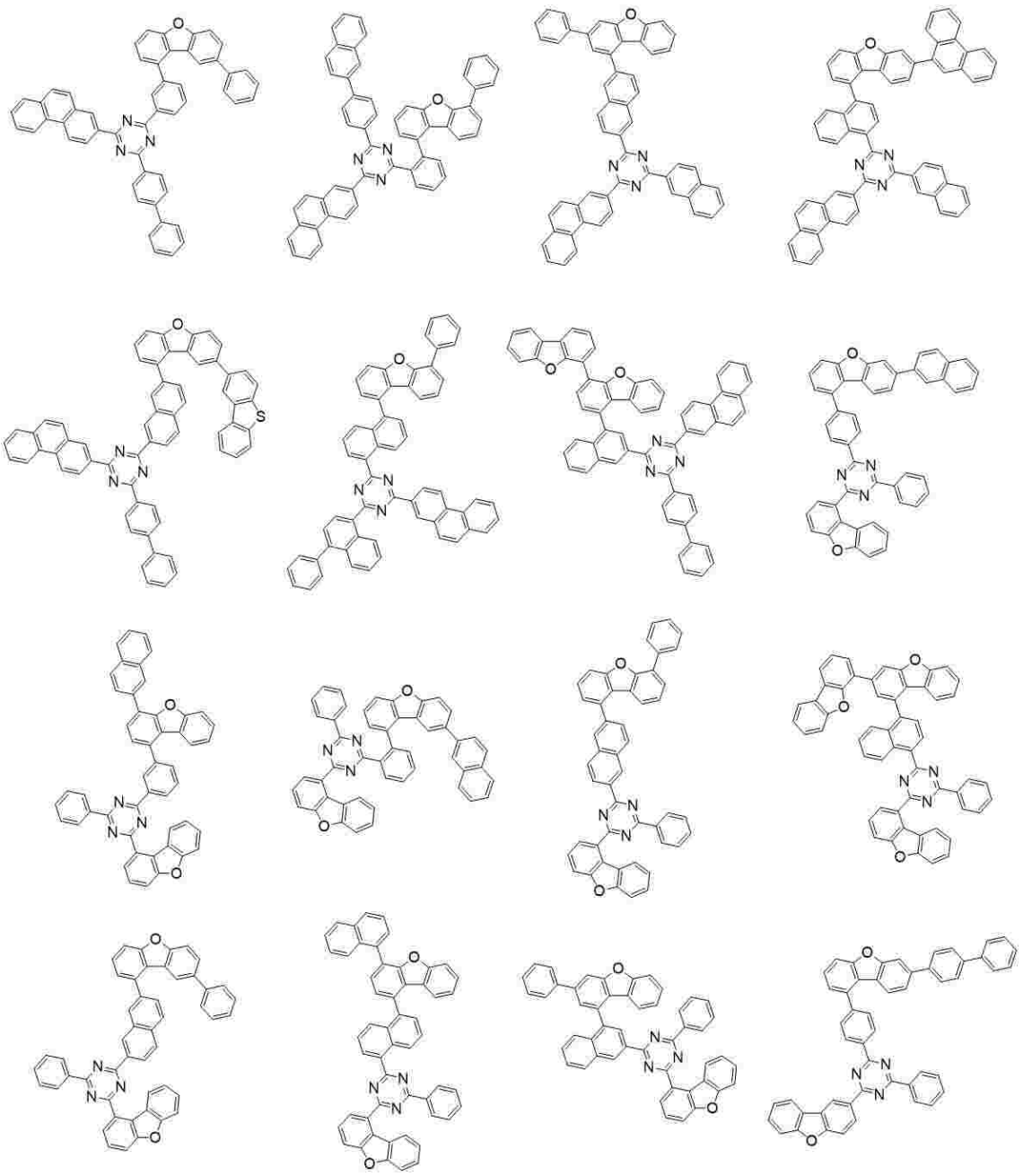
【化１３０】



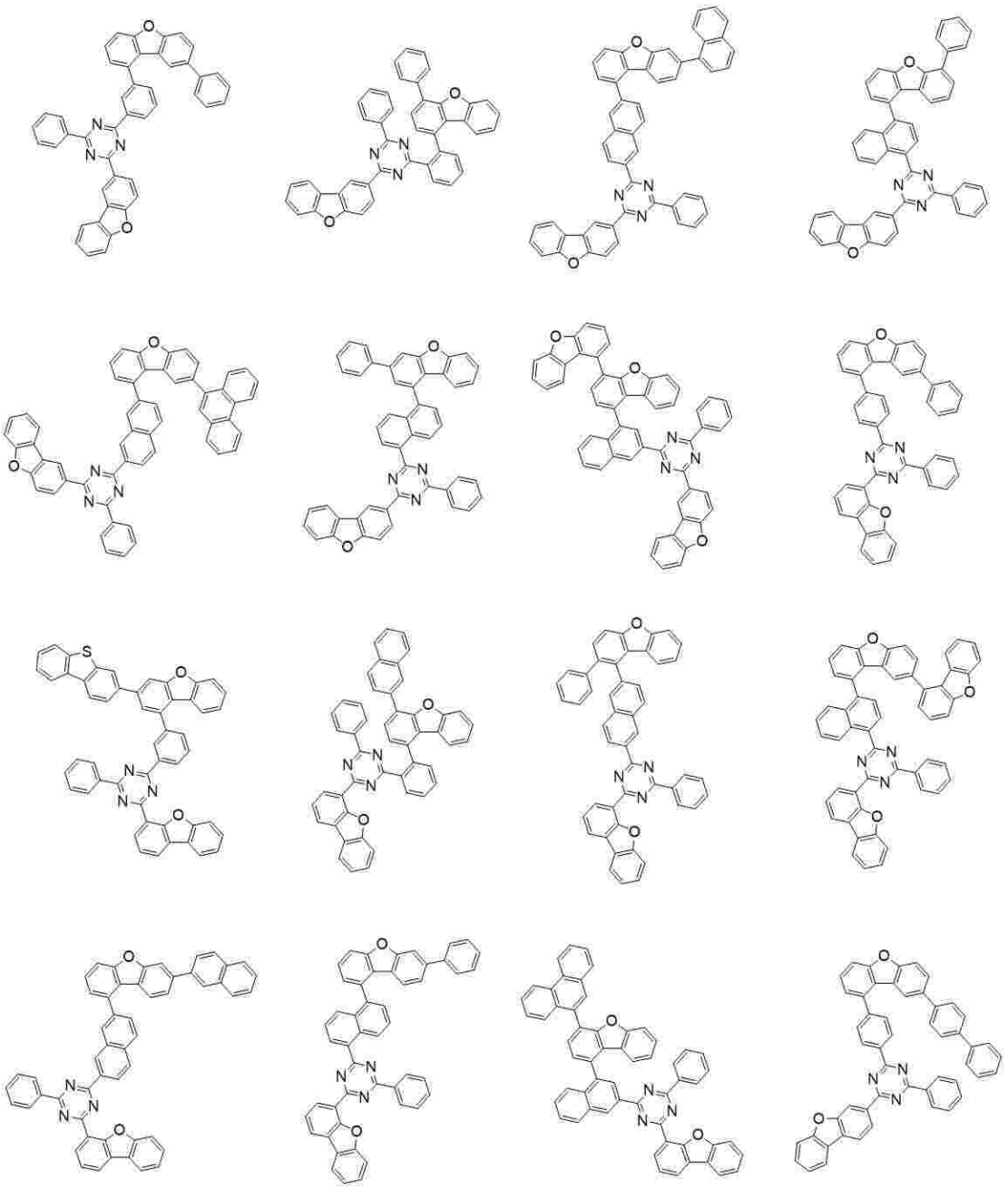
【化１３１】



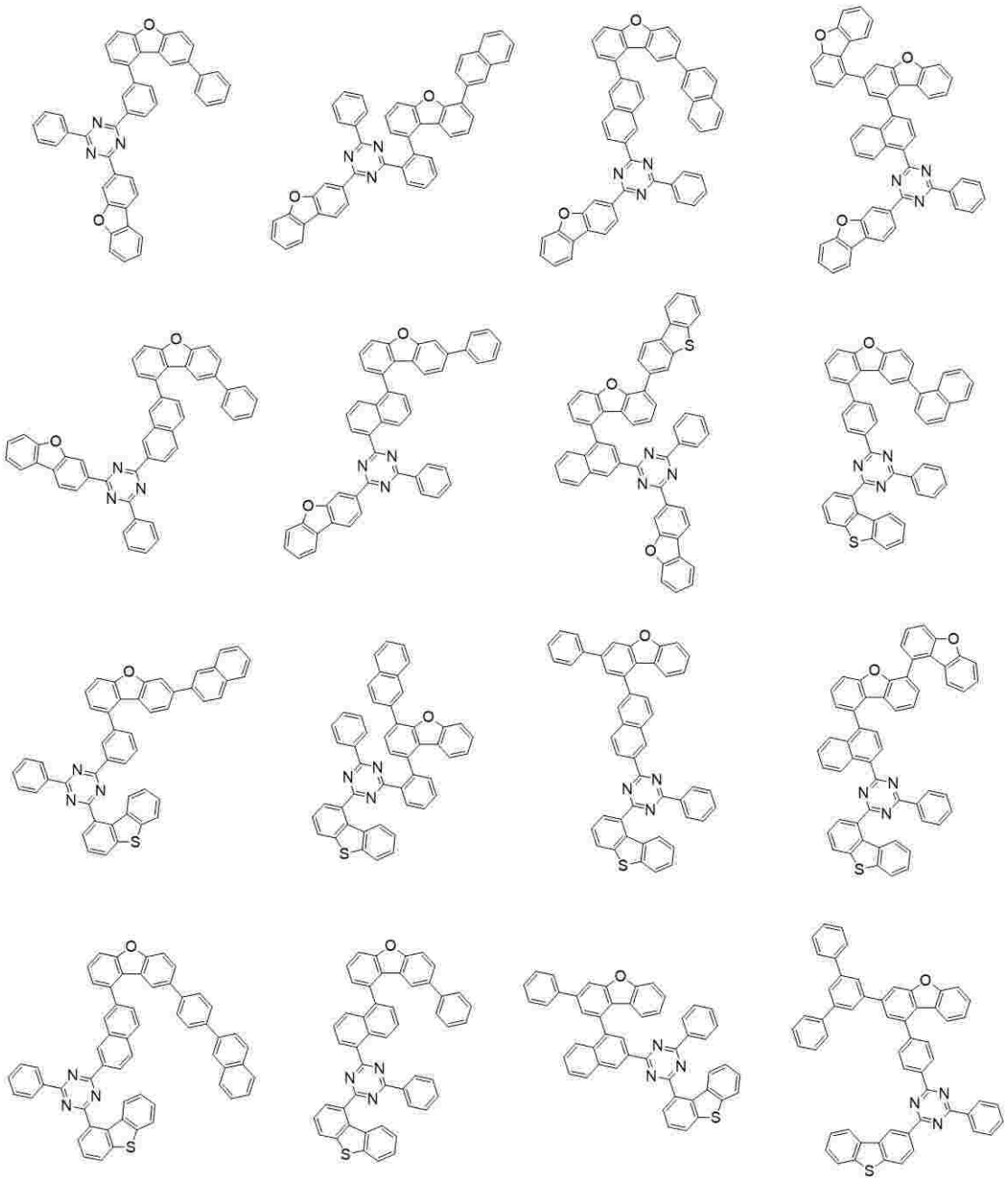
【化１３２】



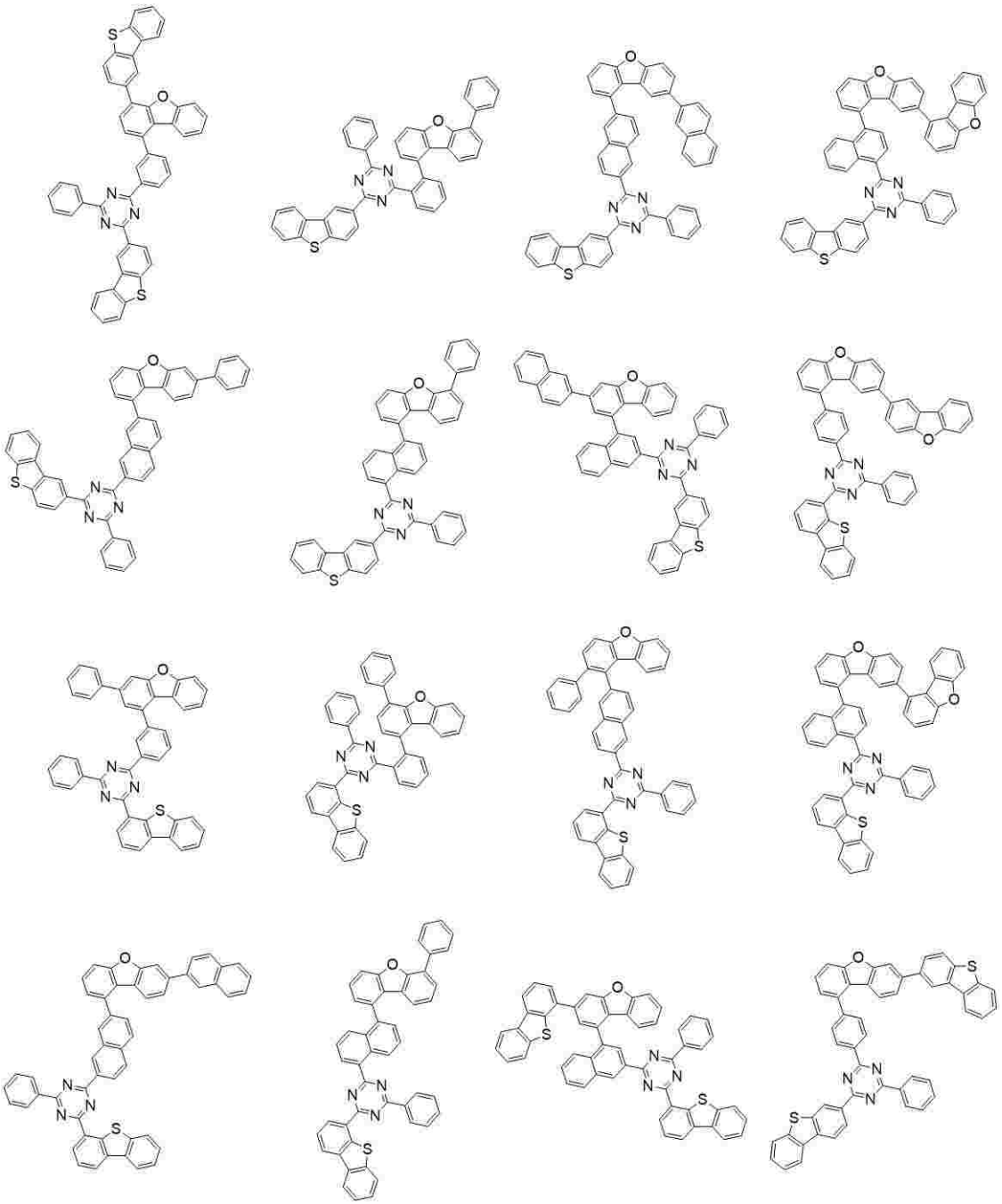
【化１３３】



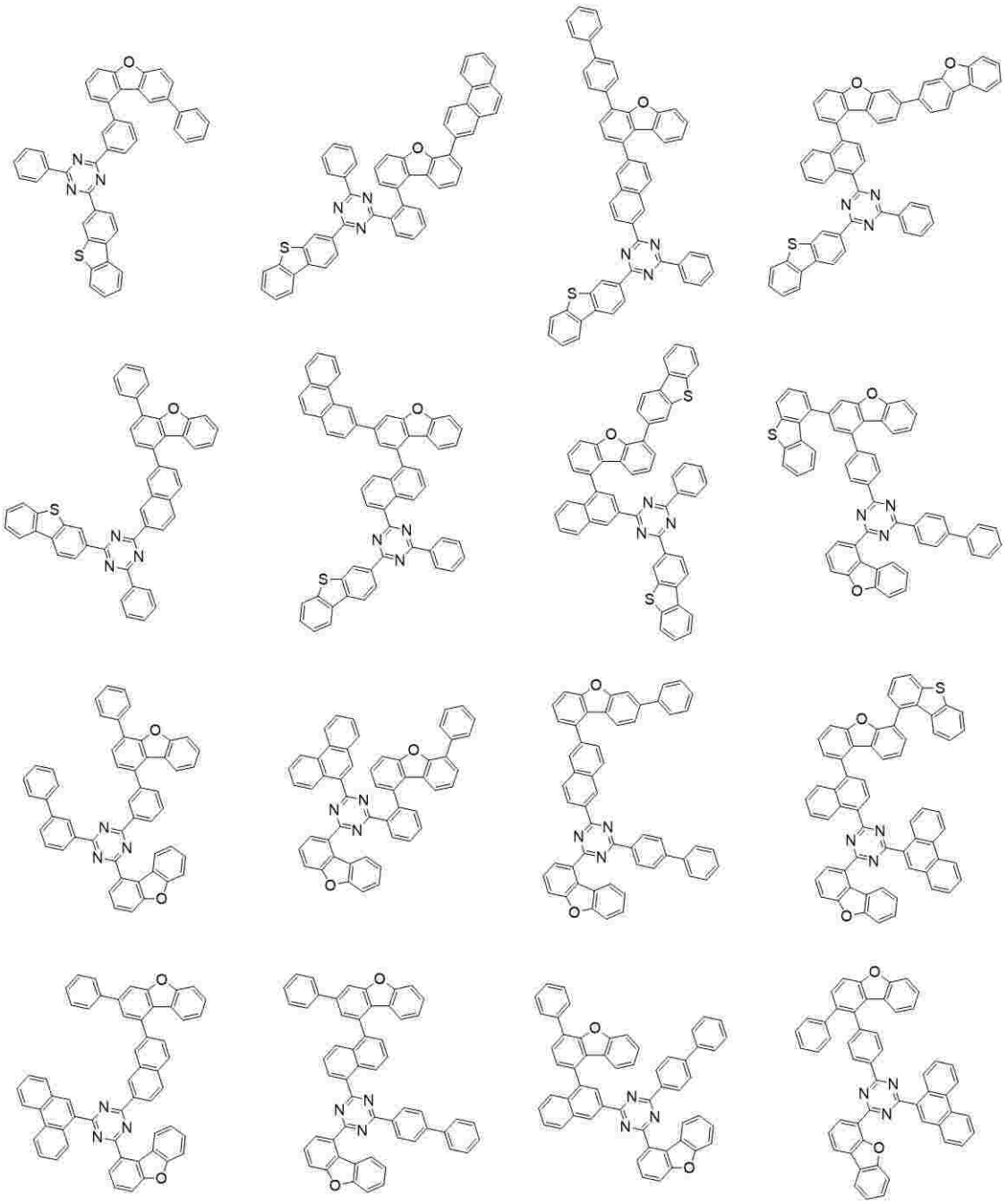
【化１３４】



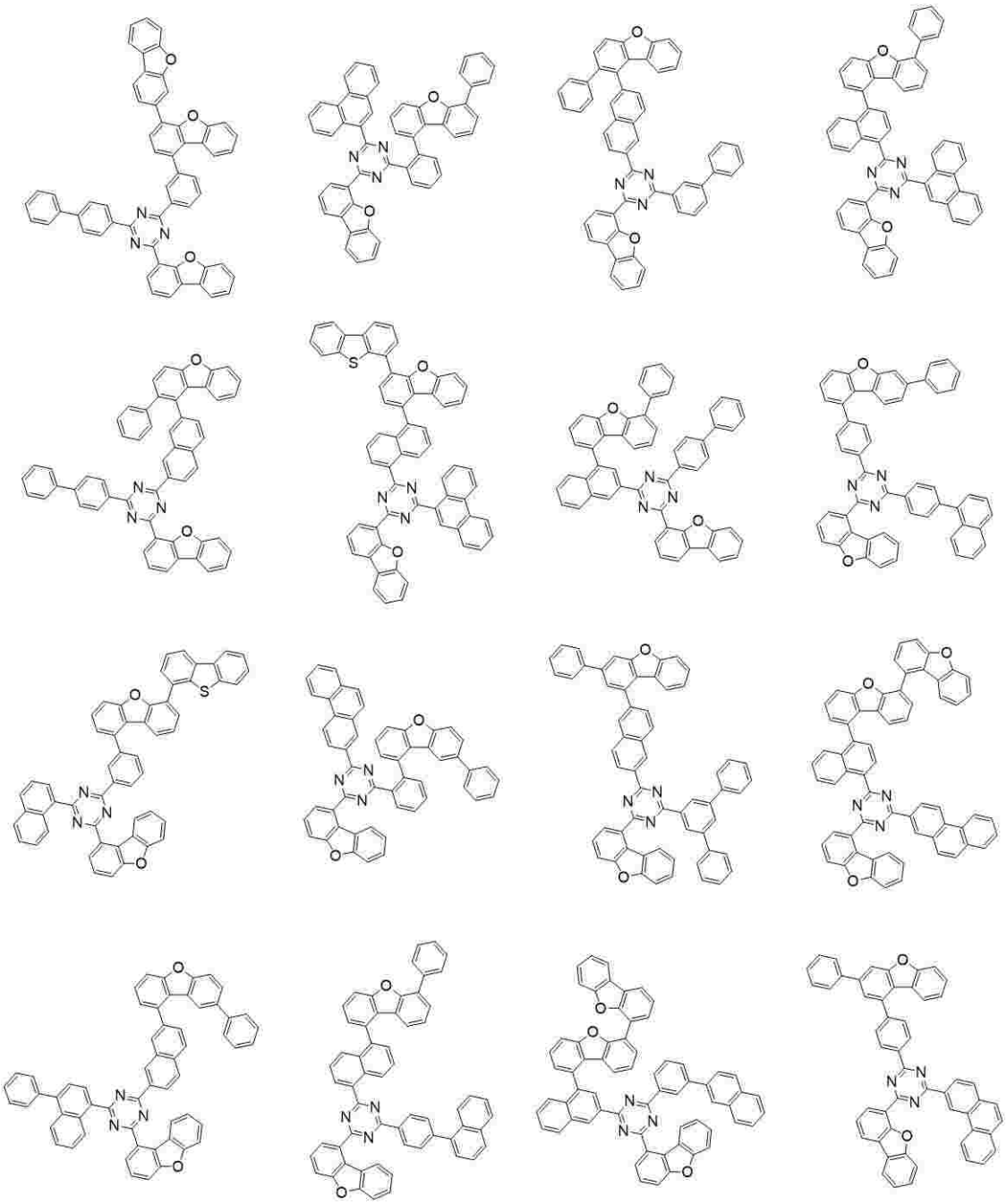
【化１３５】



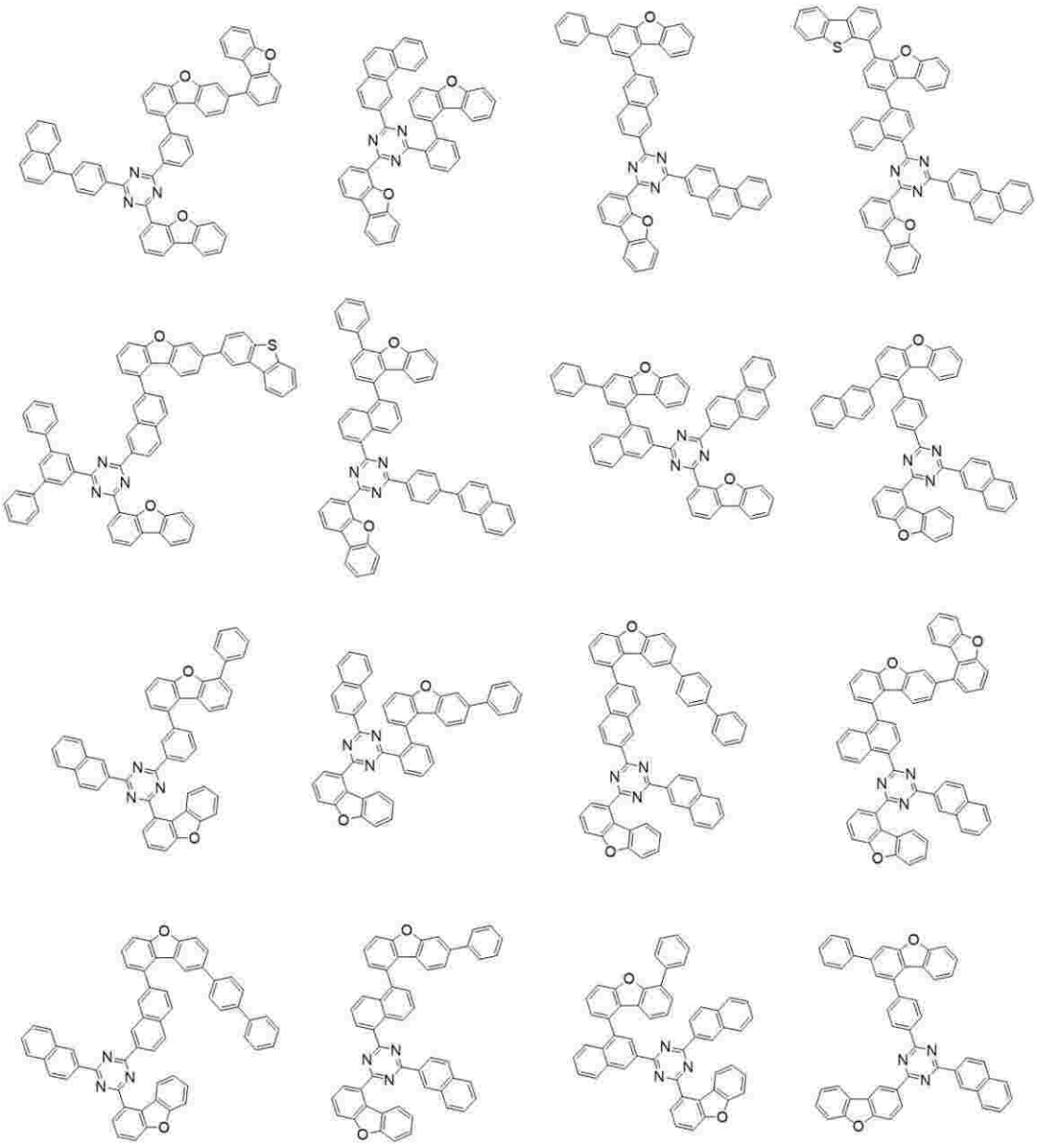
【化１３６】



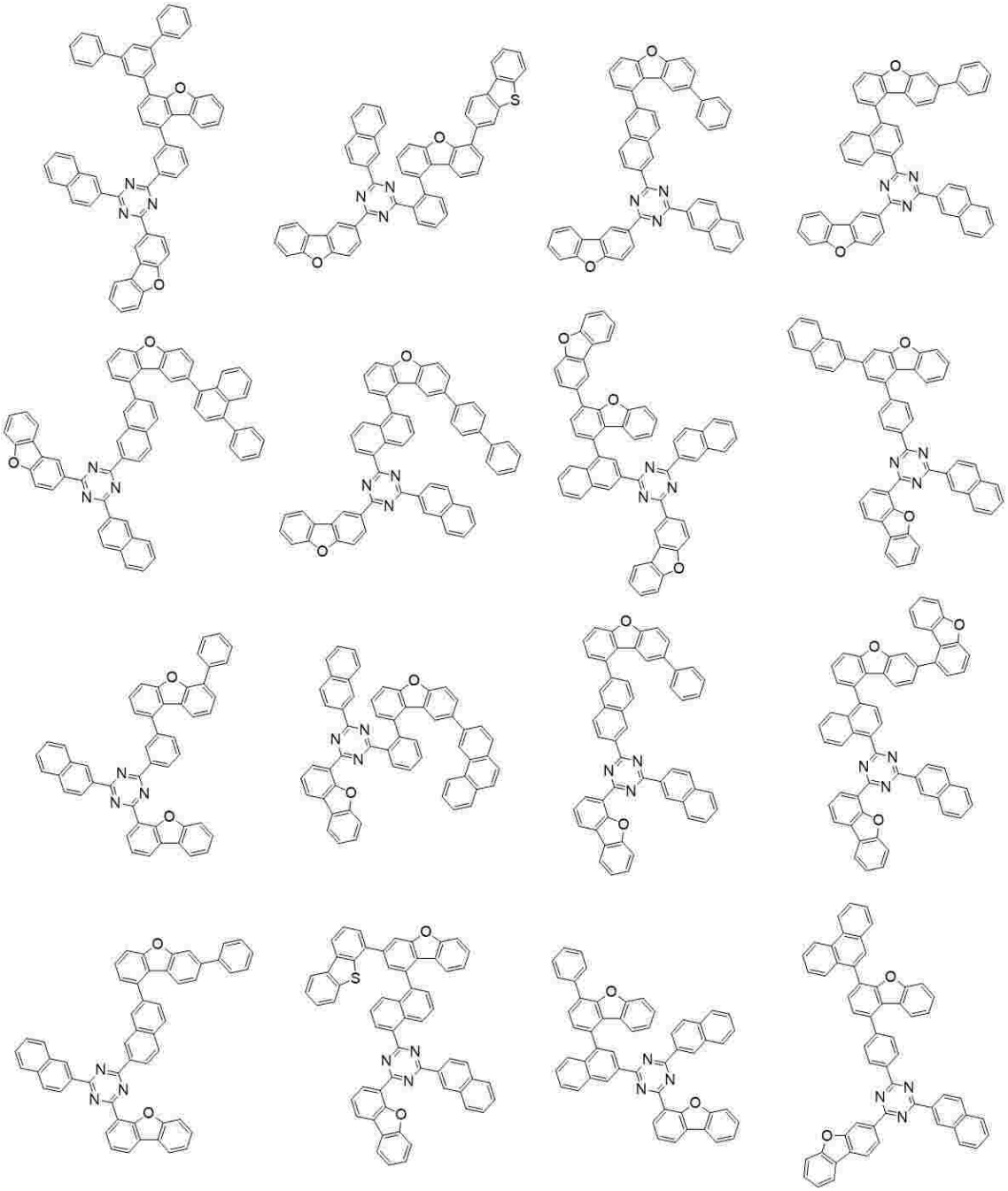
【化１３７】



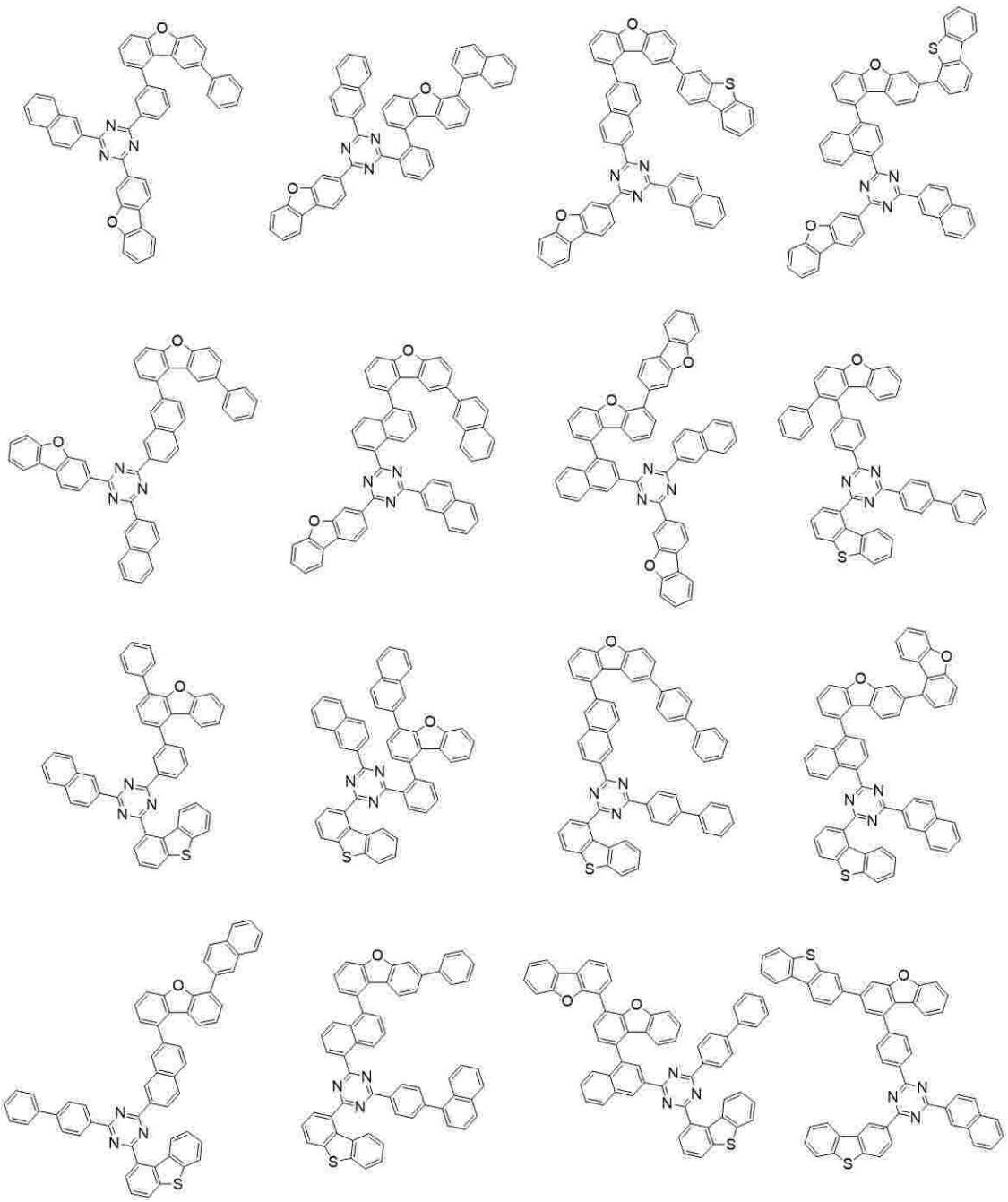
【化１３８】



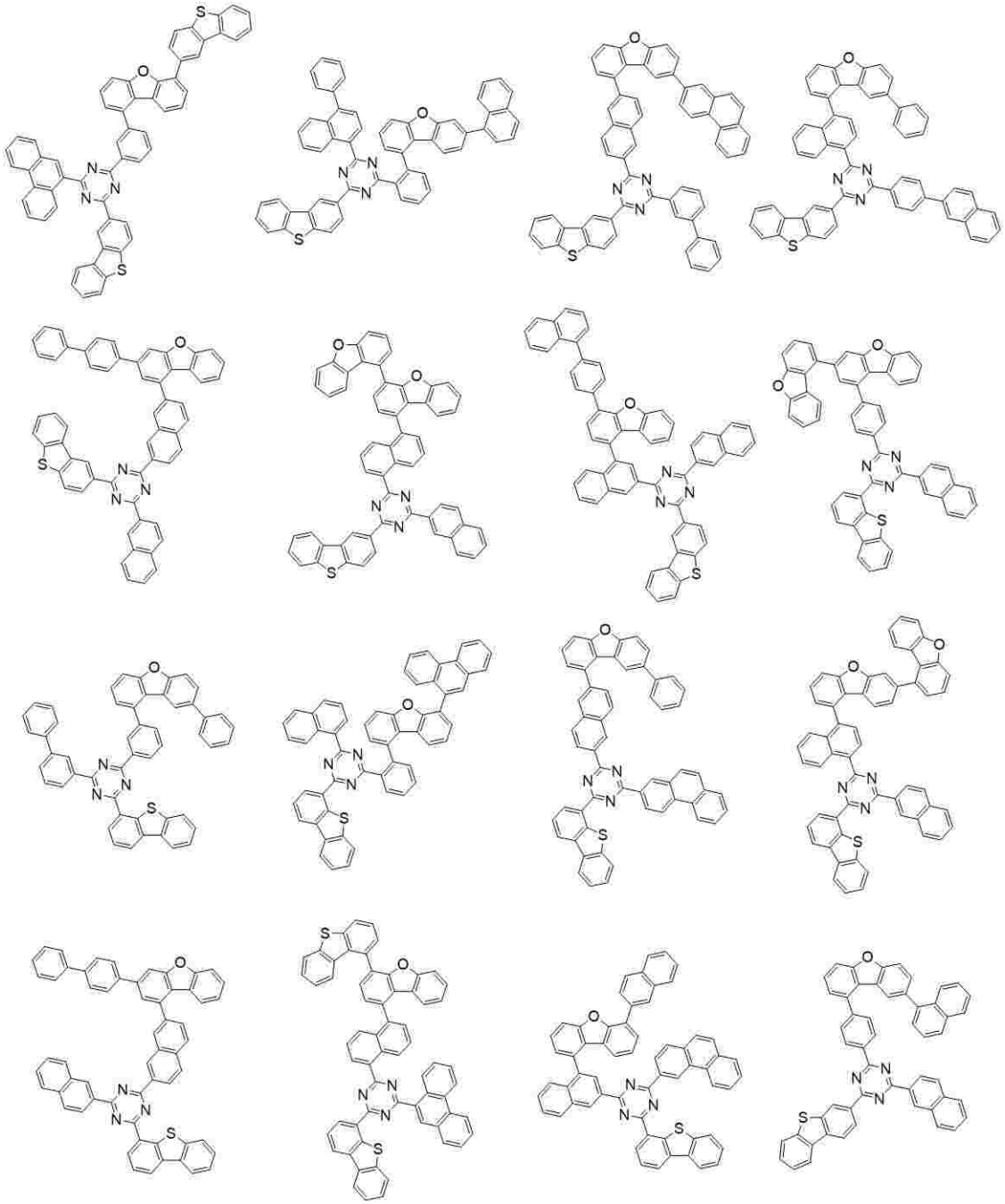
【化１３９】



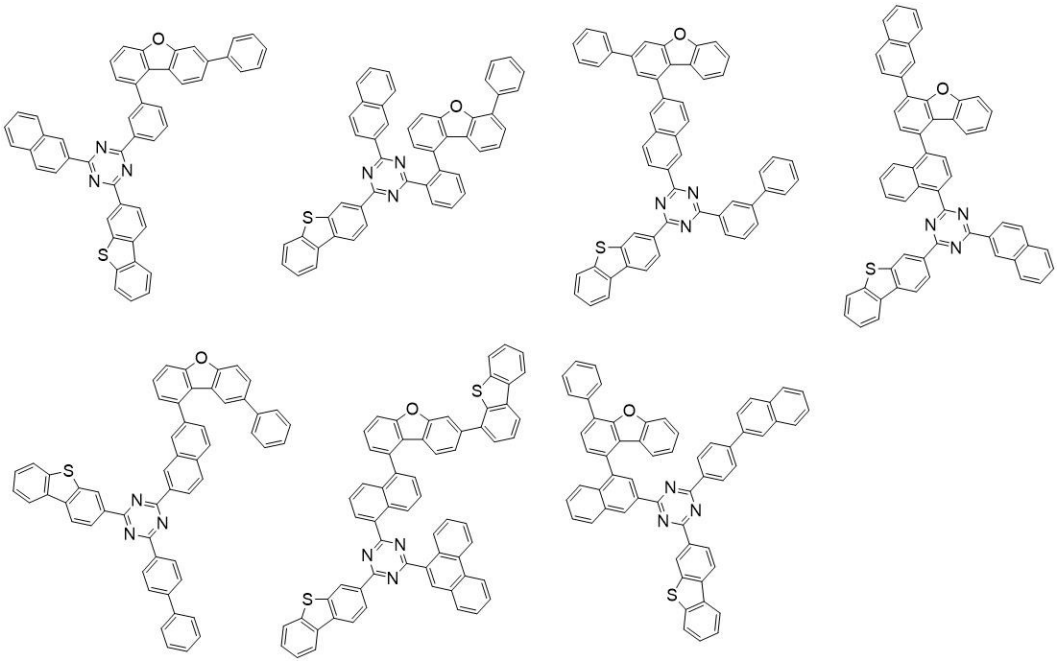
【化１４０】



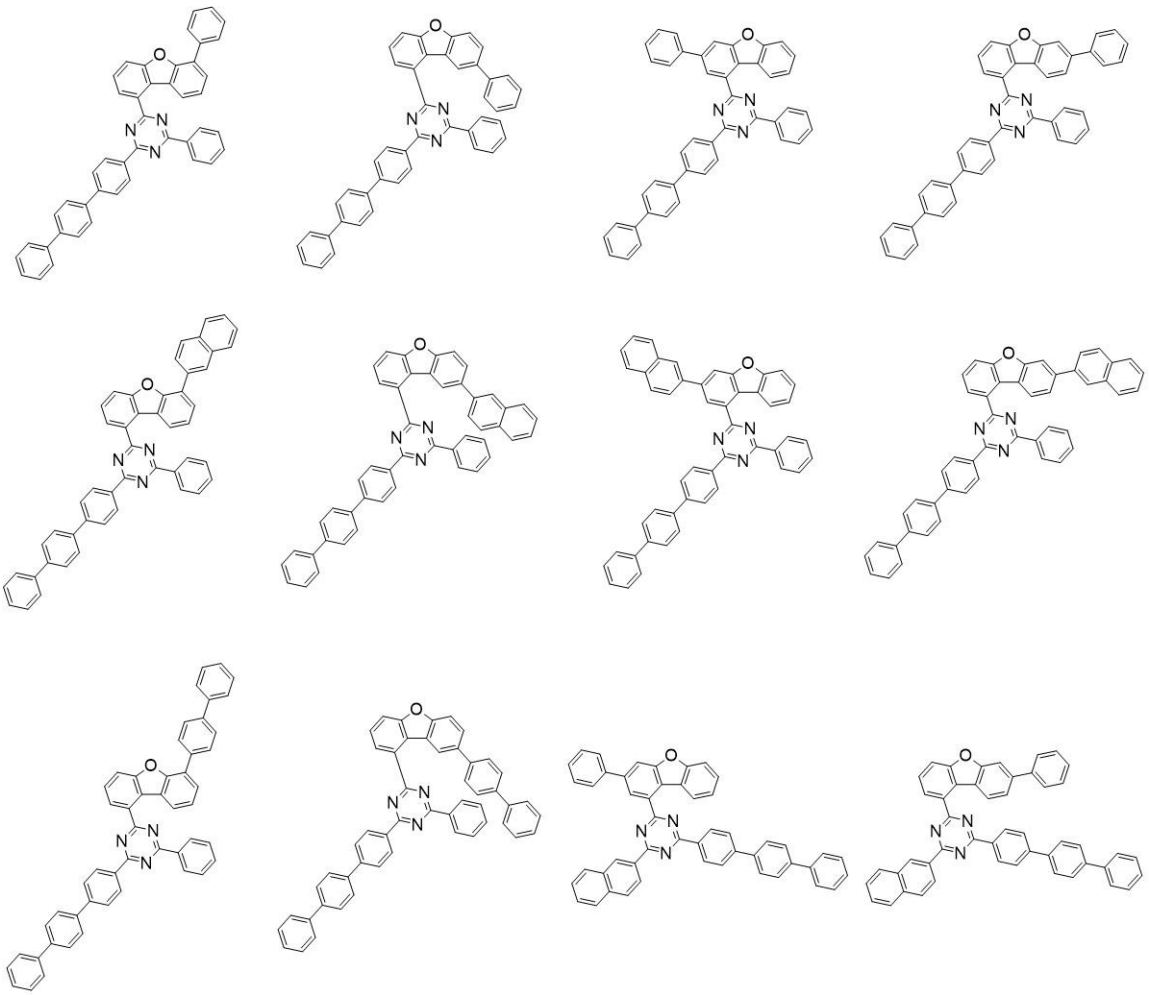
【化１４１】



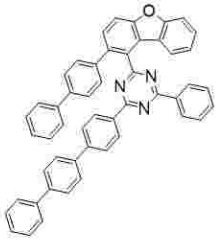
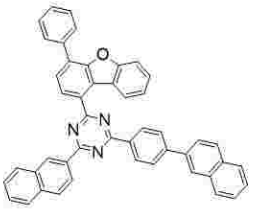
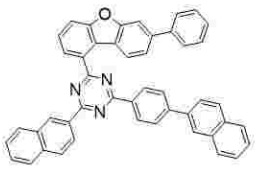
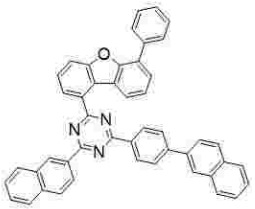
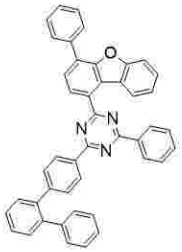
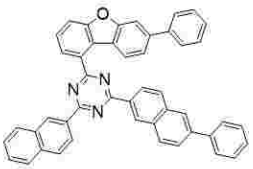
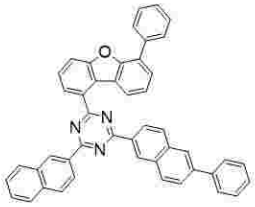
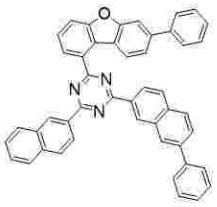
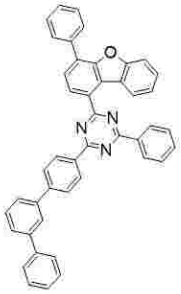
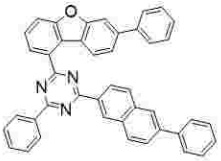
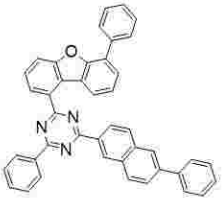
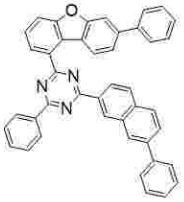
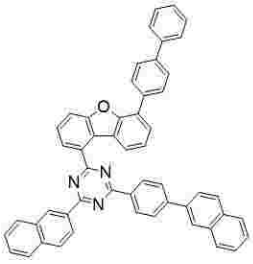
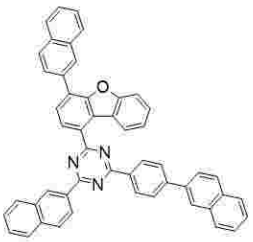
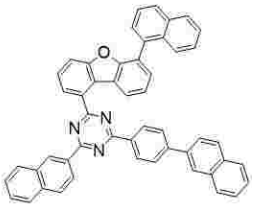
【化１４２】



【化１４３】



【化１４４】

10

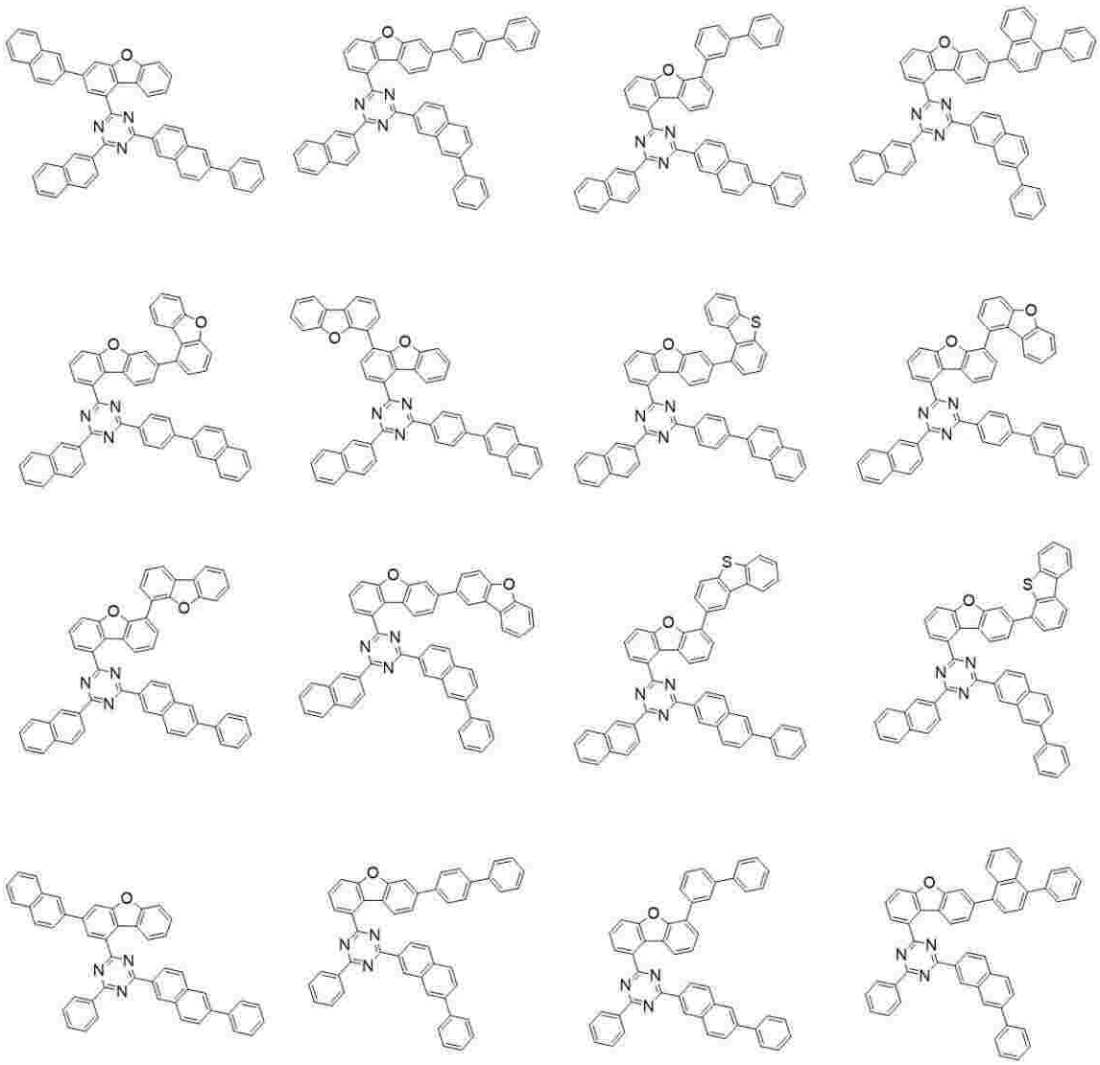
20

30

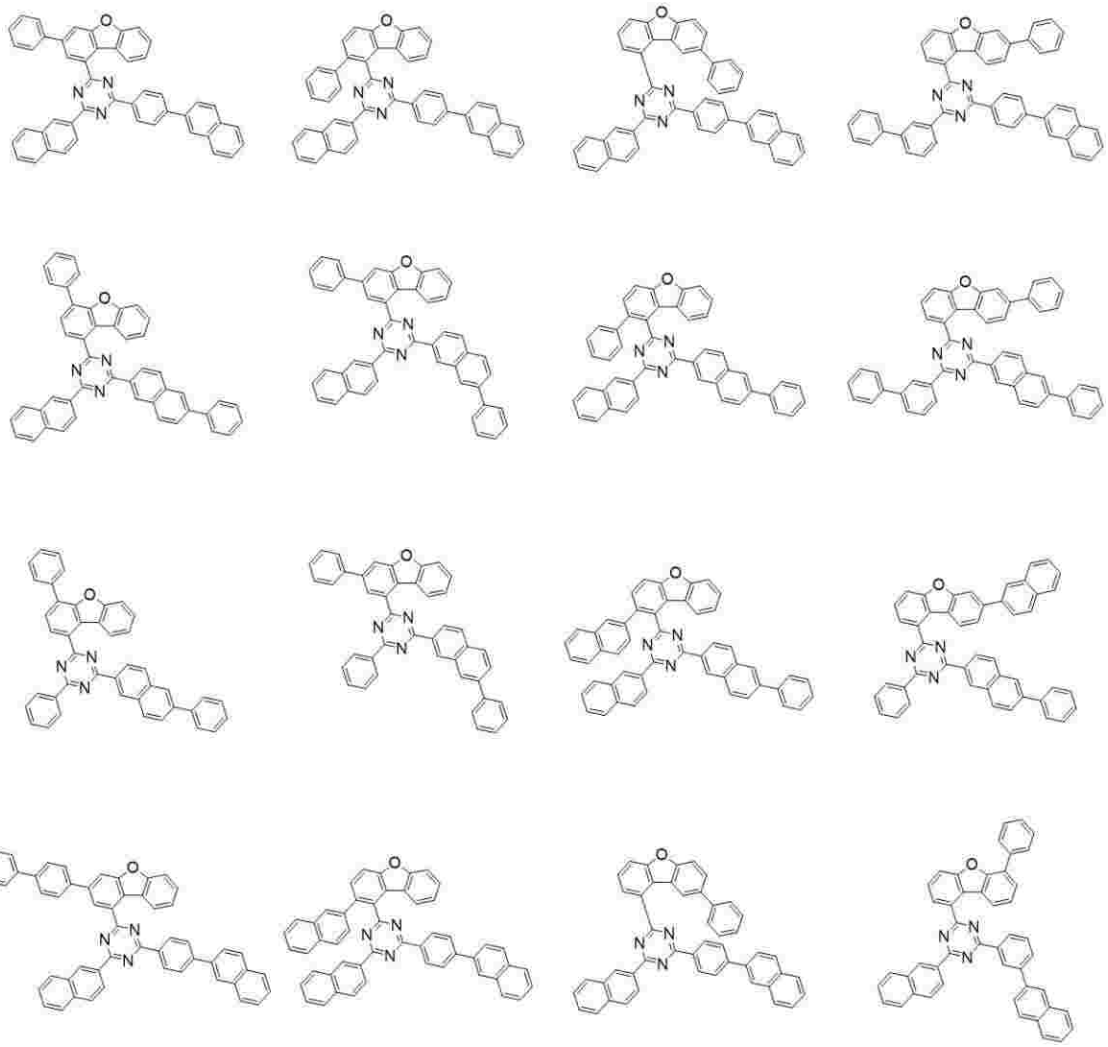
40

50

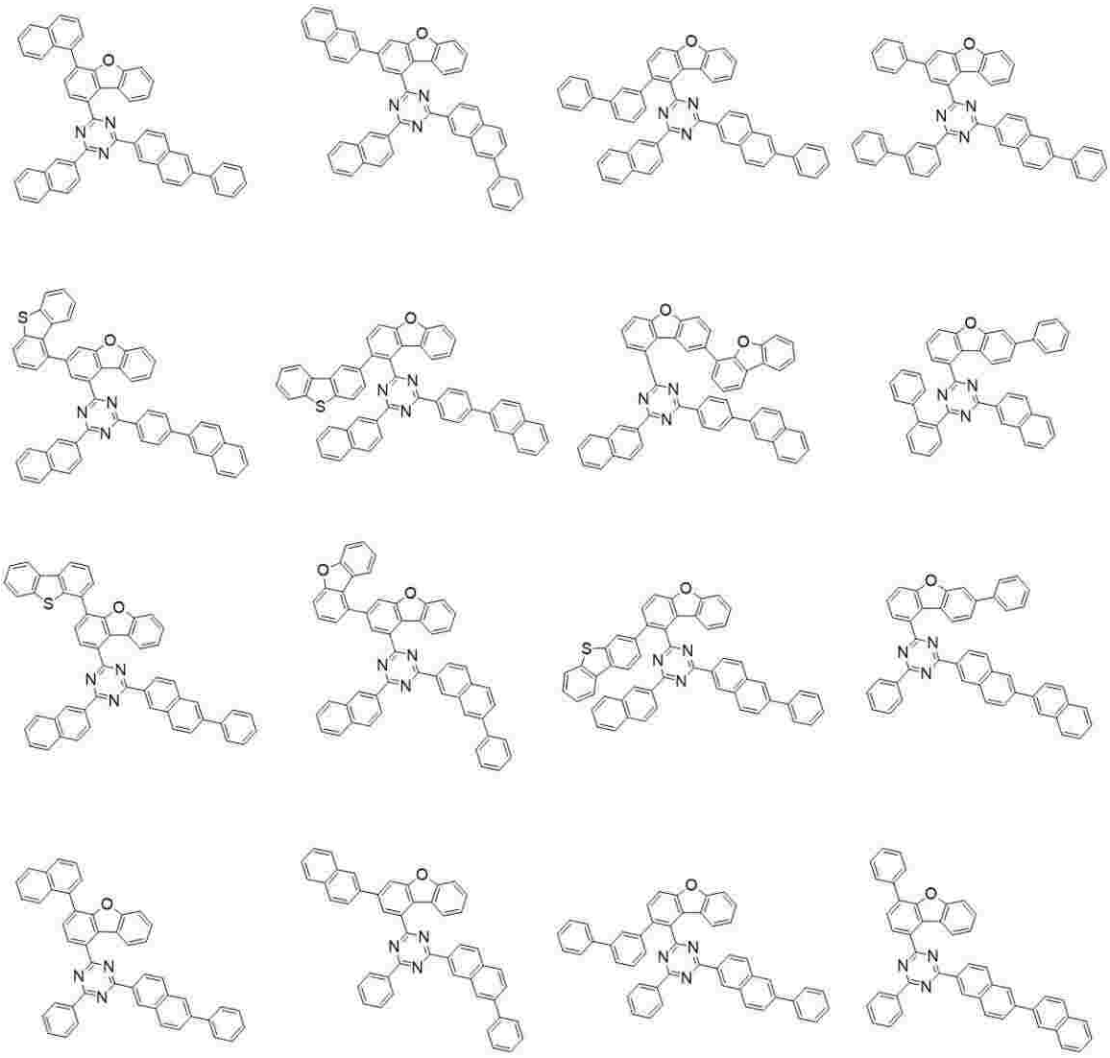
【化１４５】



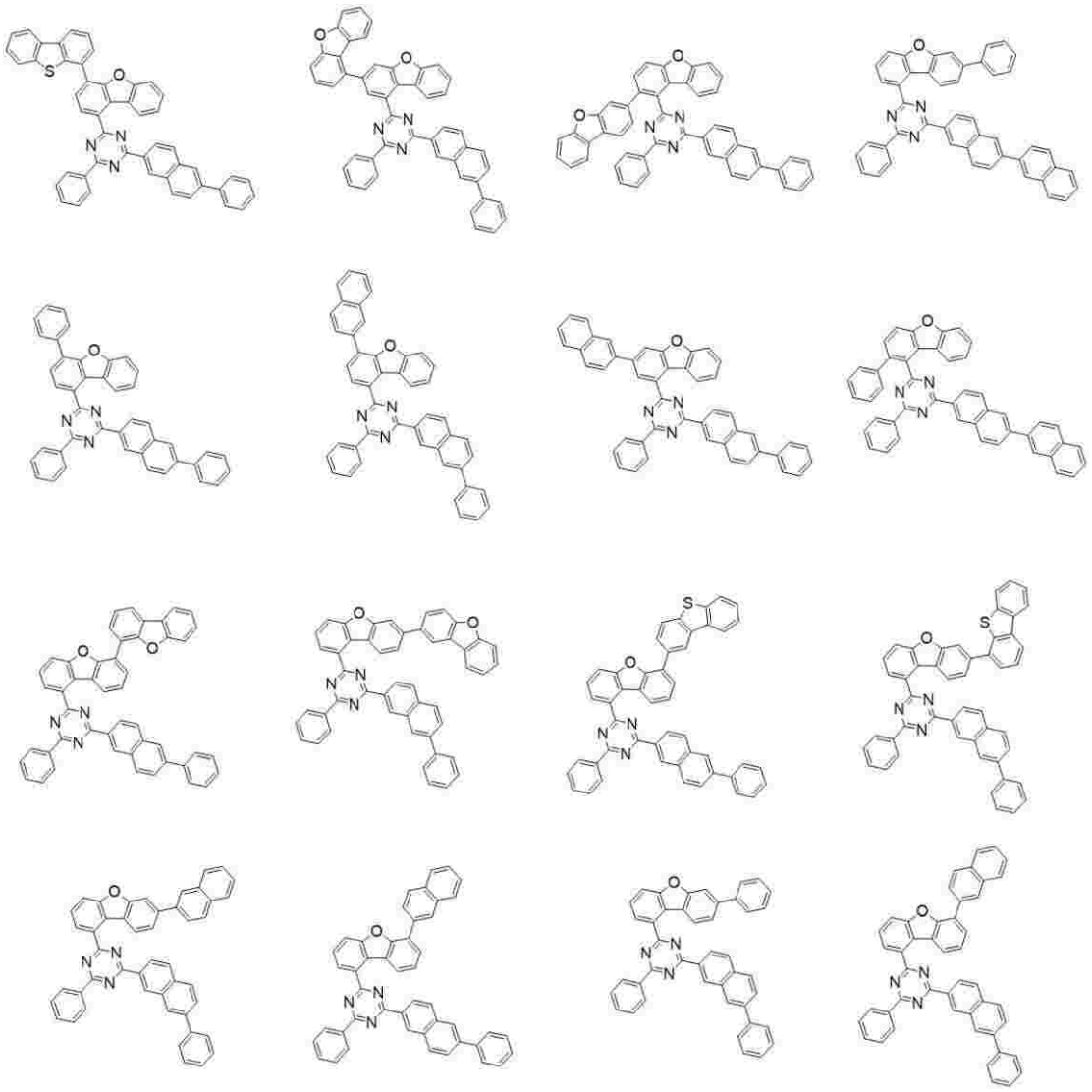
【化１４６】



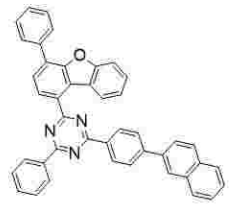
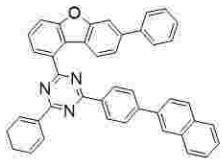
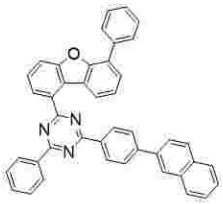
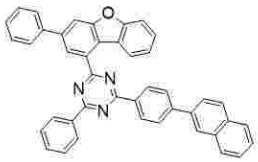
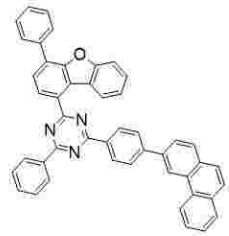
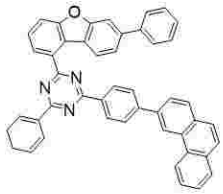
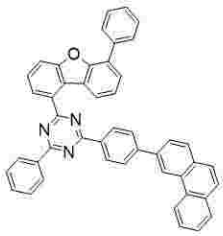
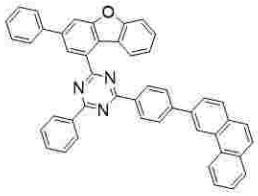
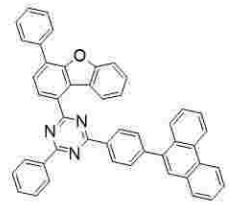
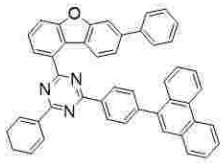
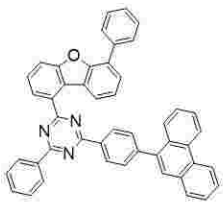
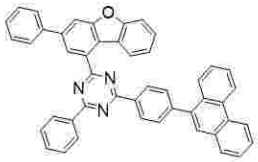
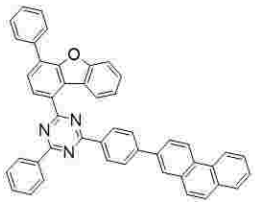
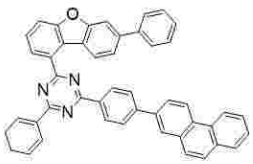
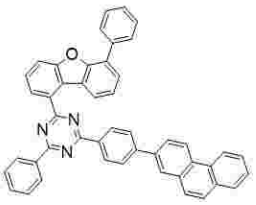
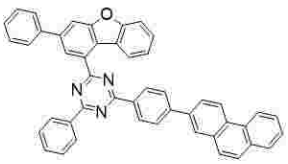
【化１４７】



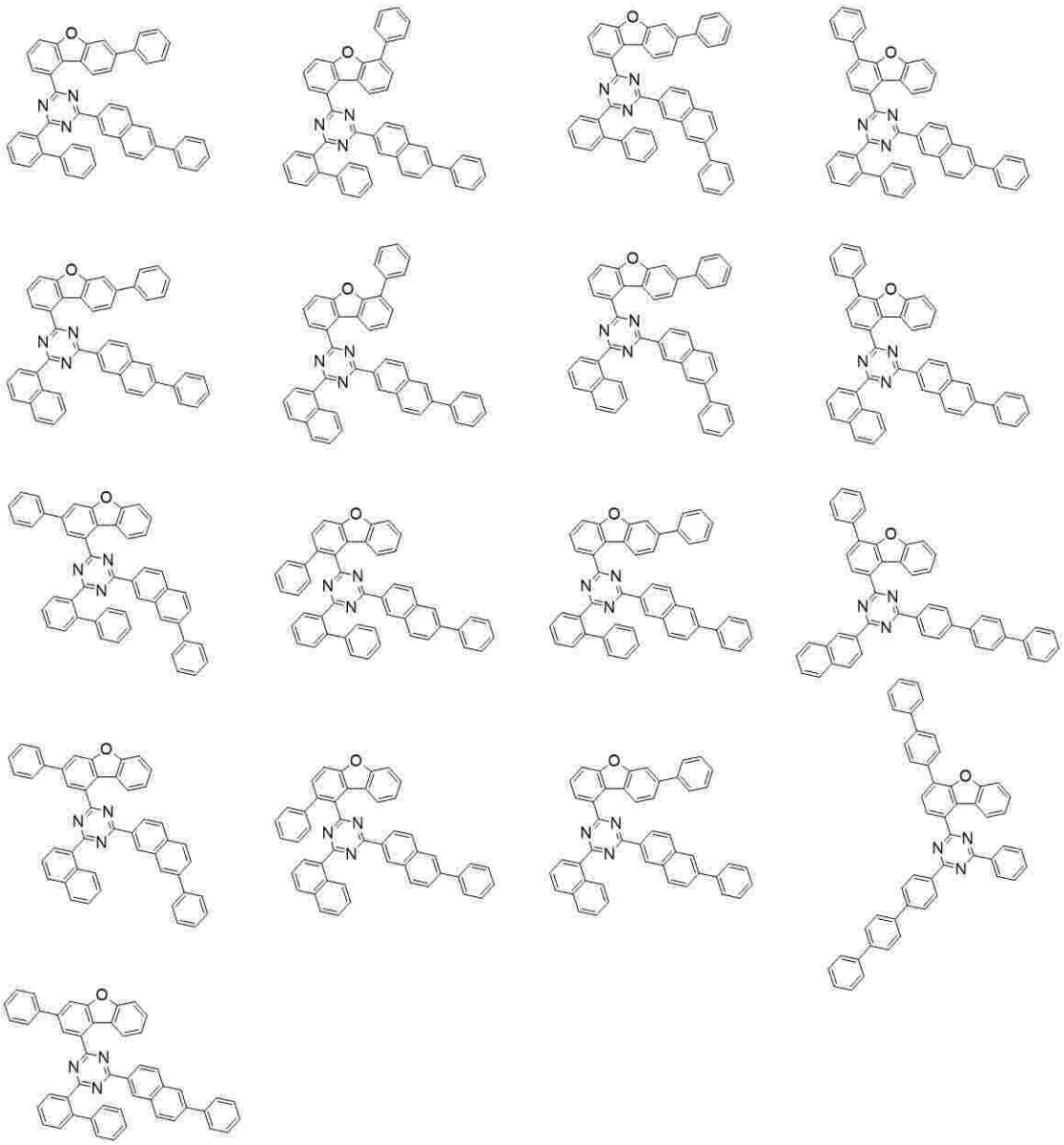
【化１４８】



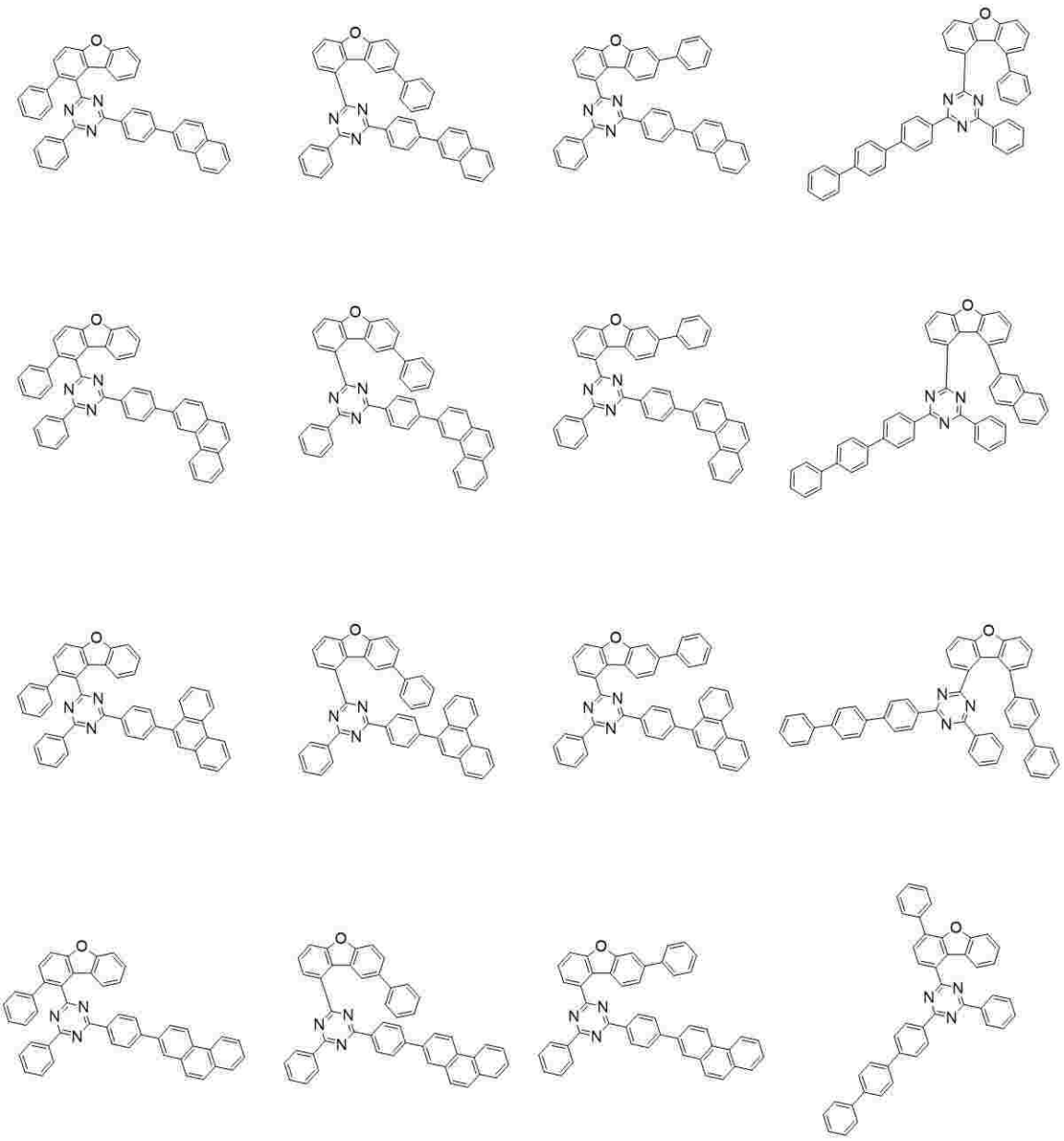
【化１４９】

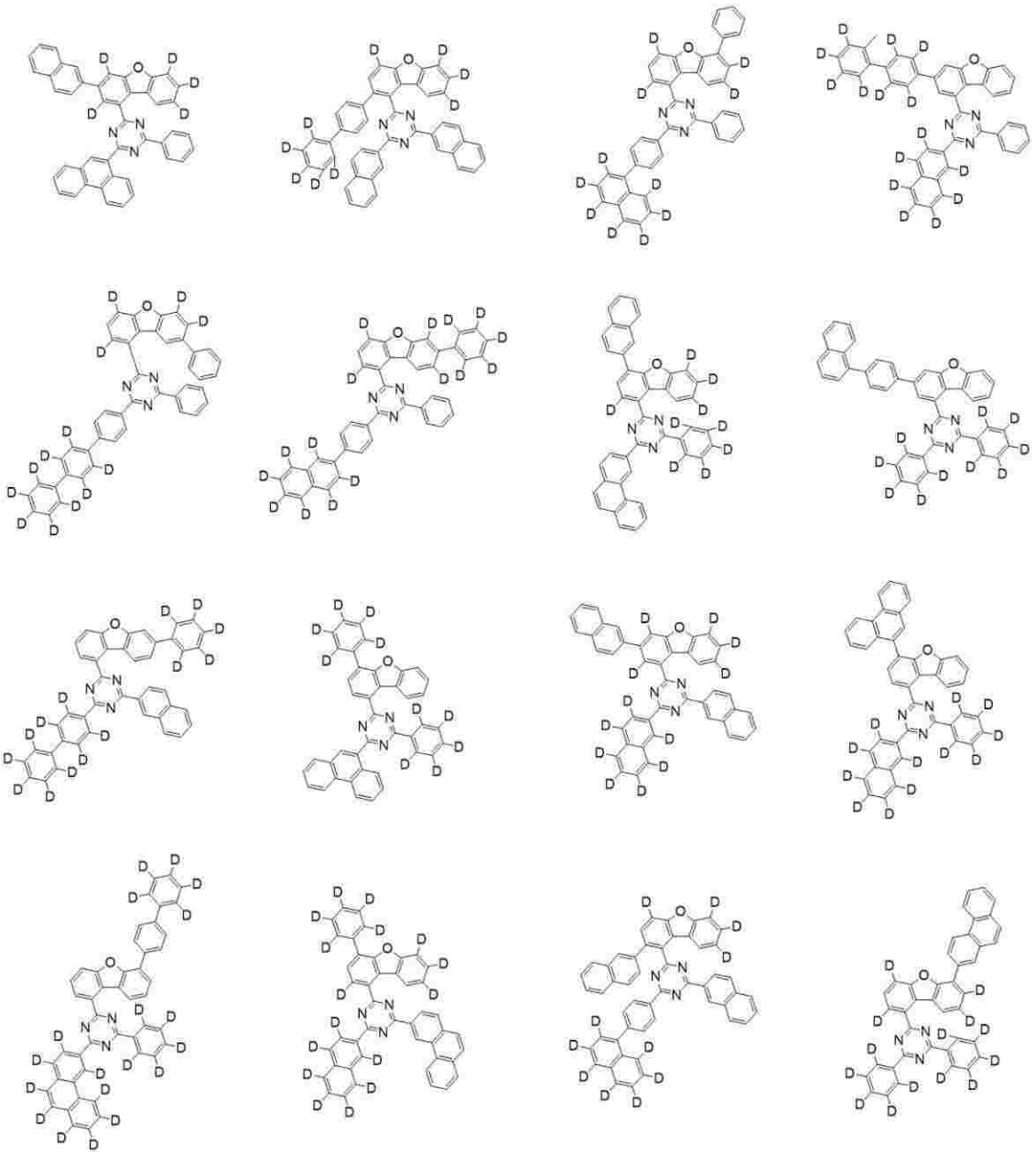
【化１５０】



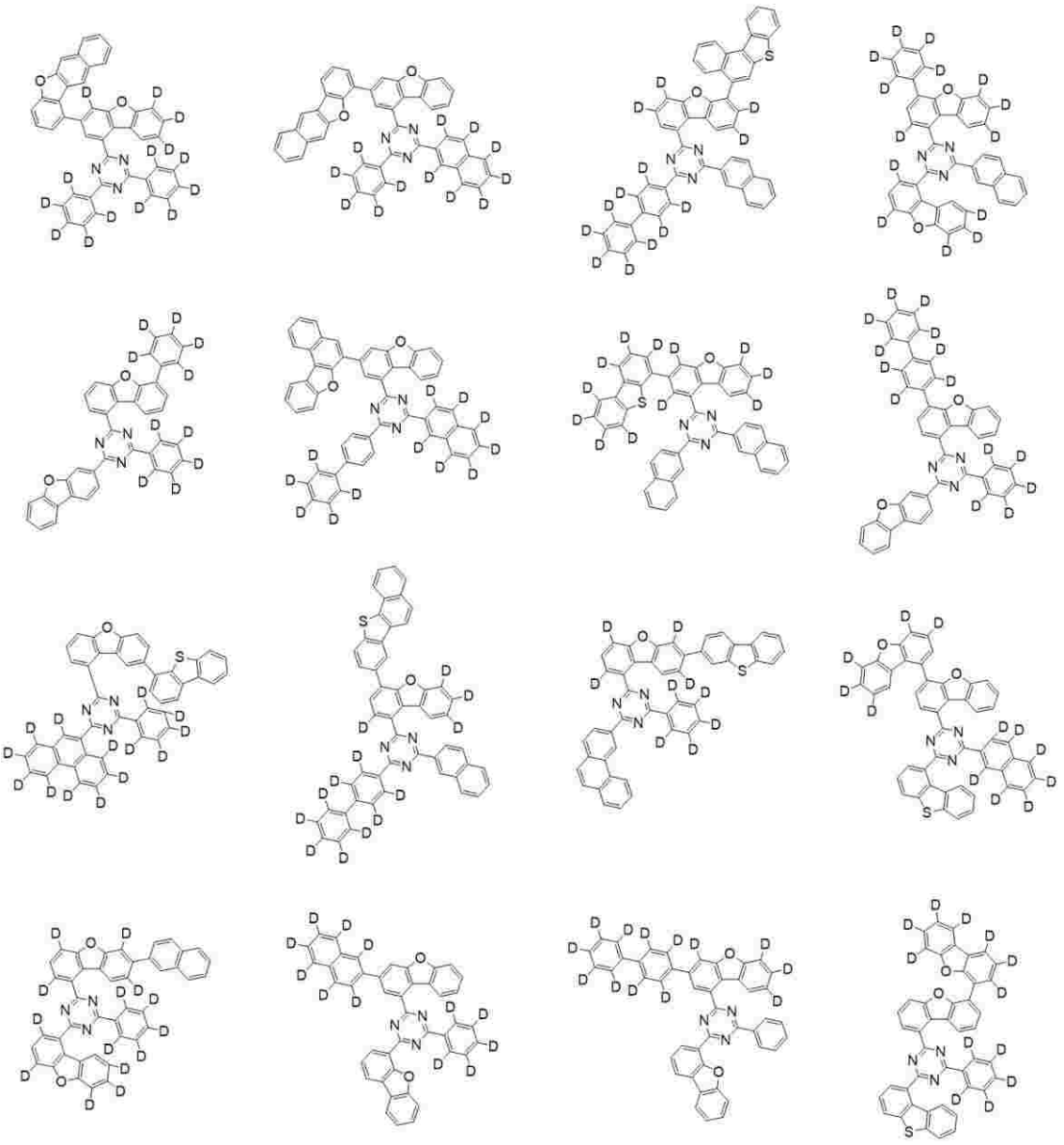
【化１５１】



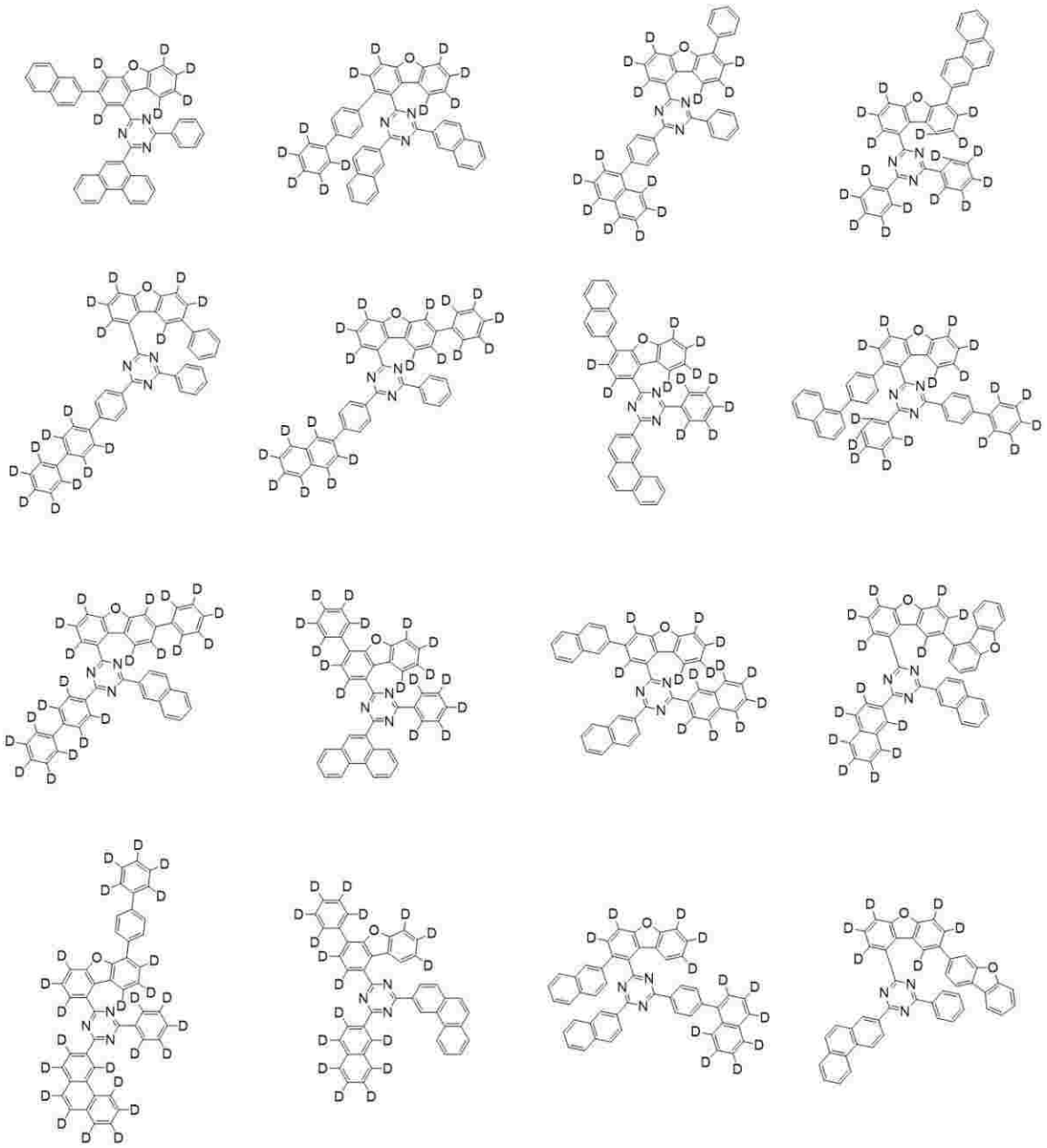
【化１５２】



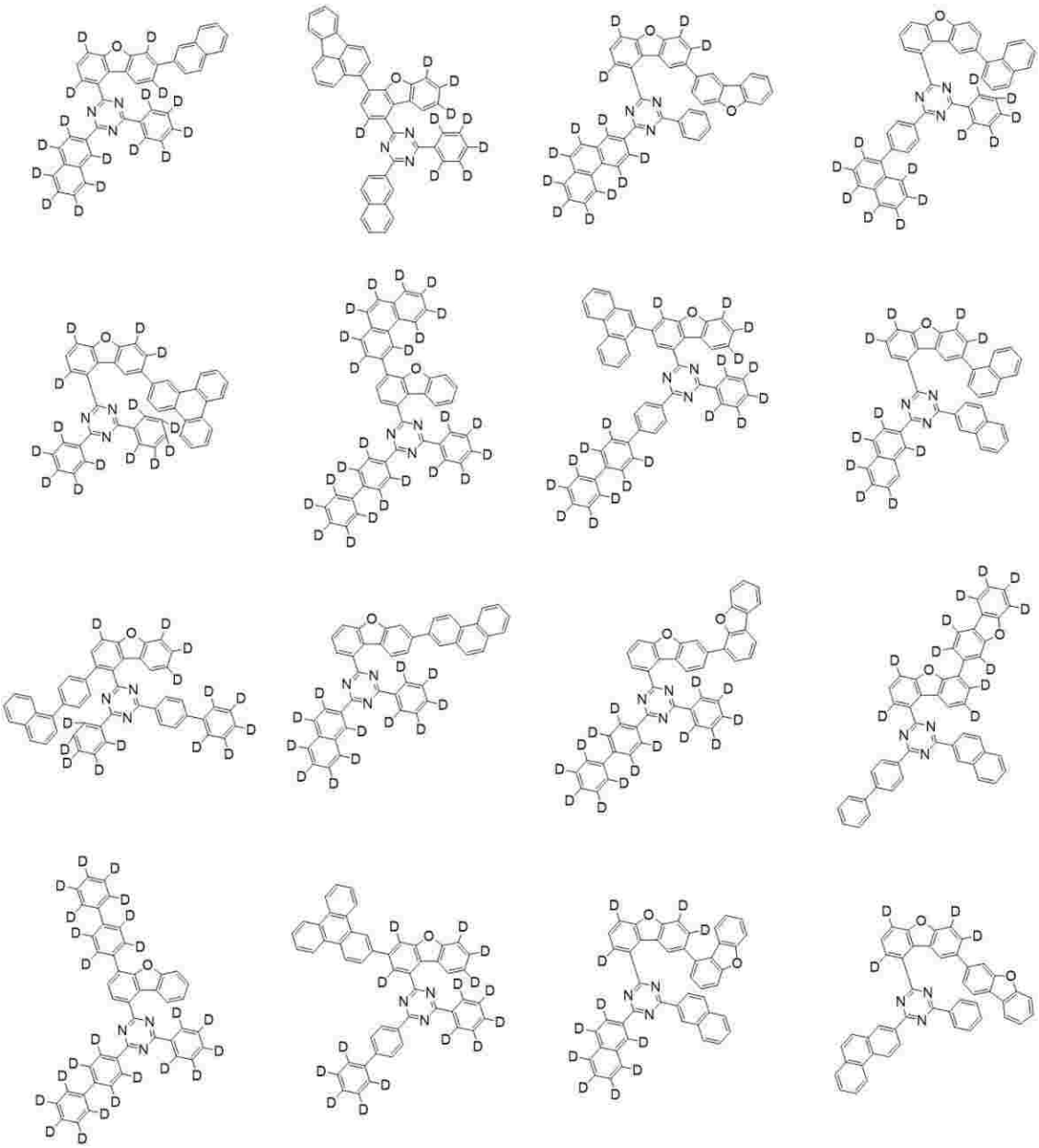
【化１５３】



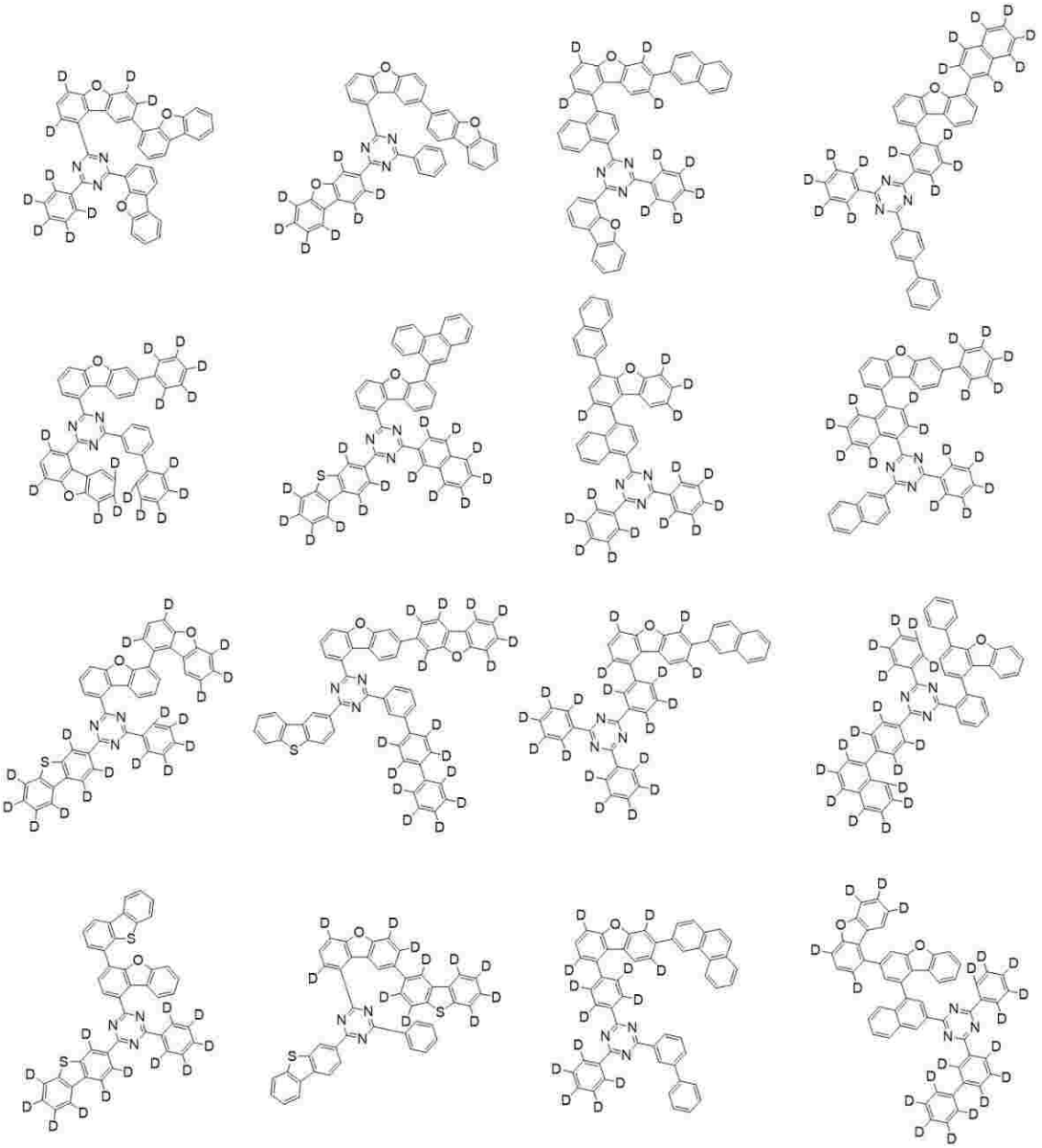
【化１５４】



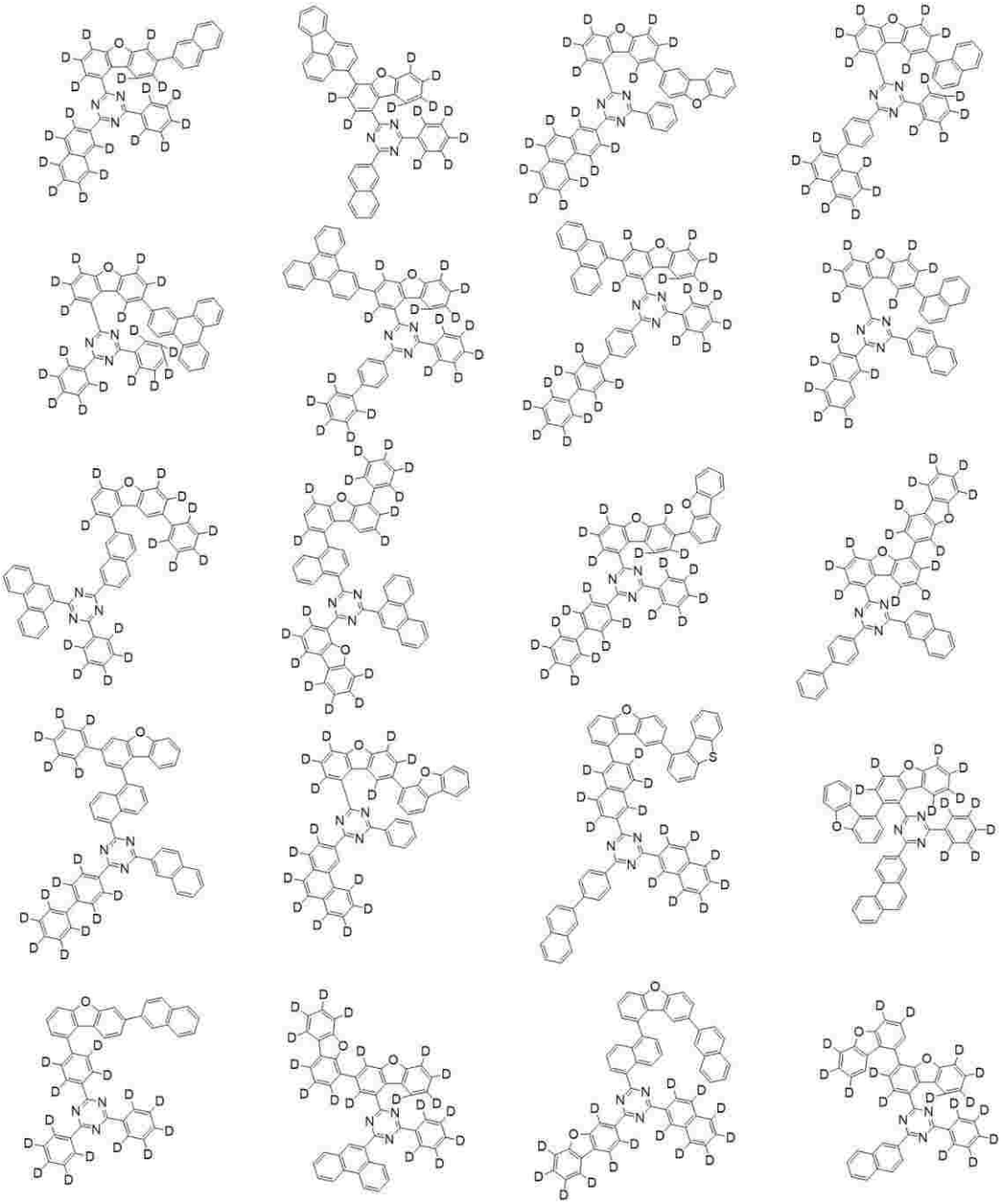
【化１５５】



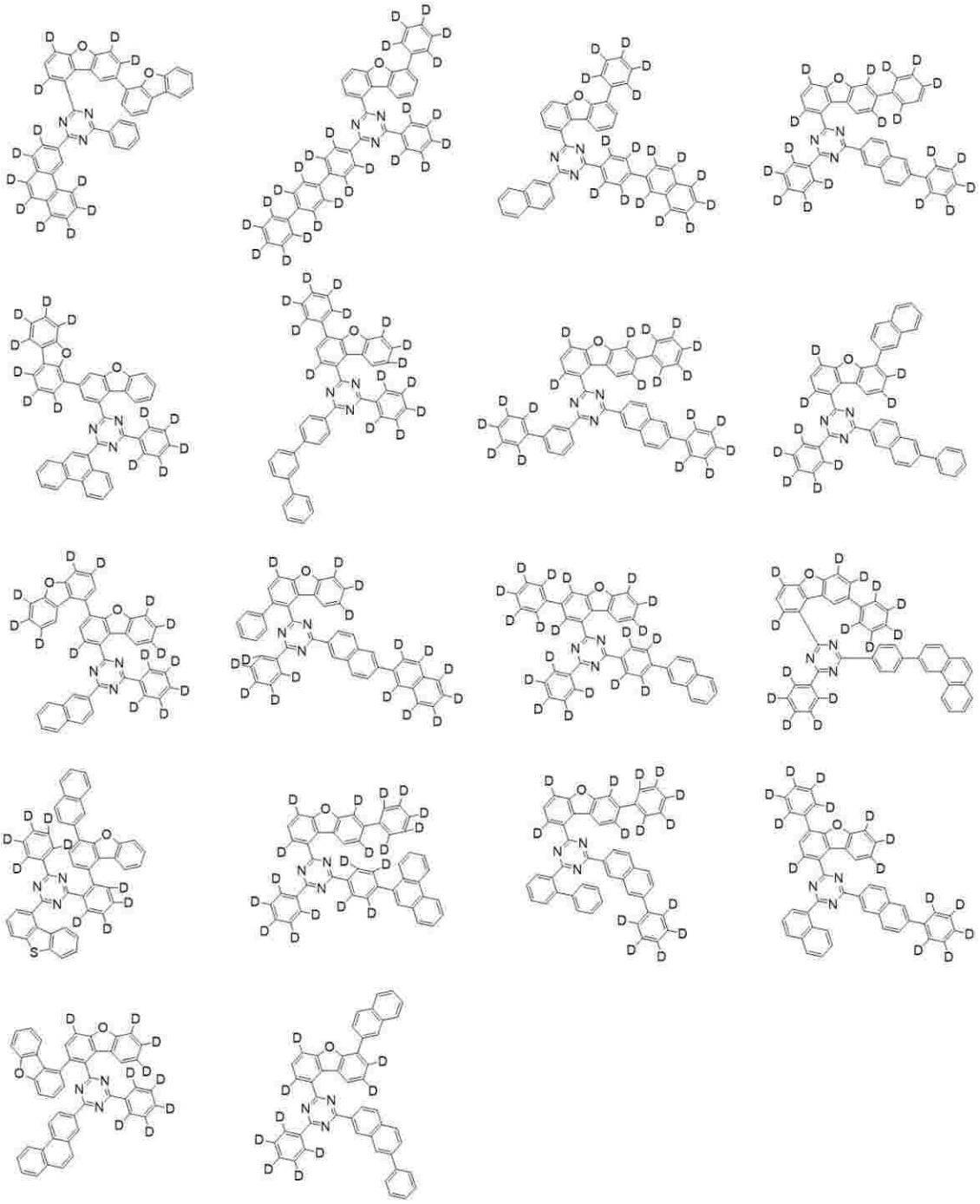
【化１５６】



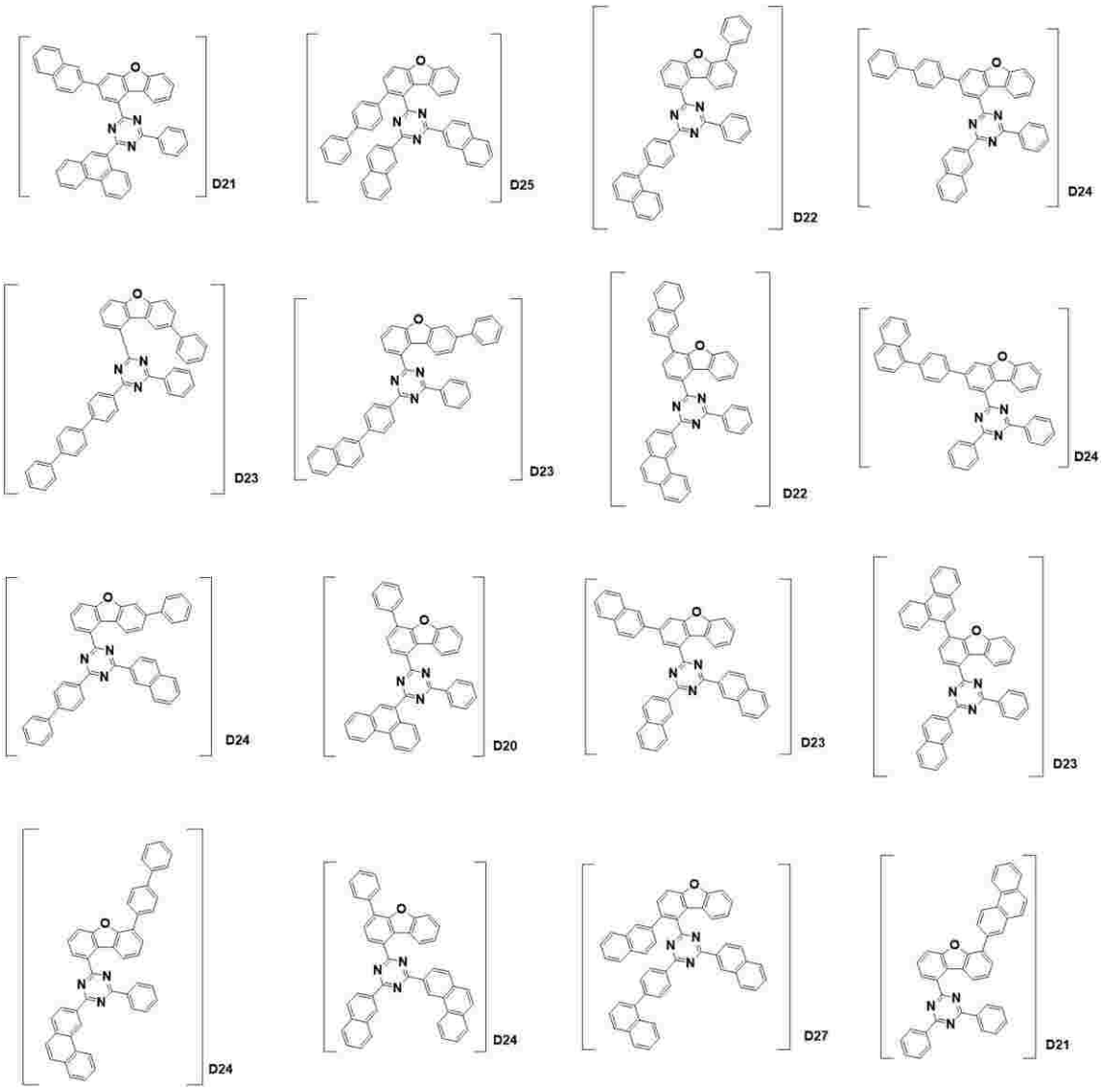
【化１５７】



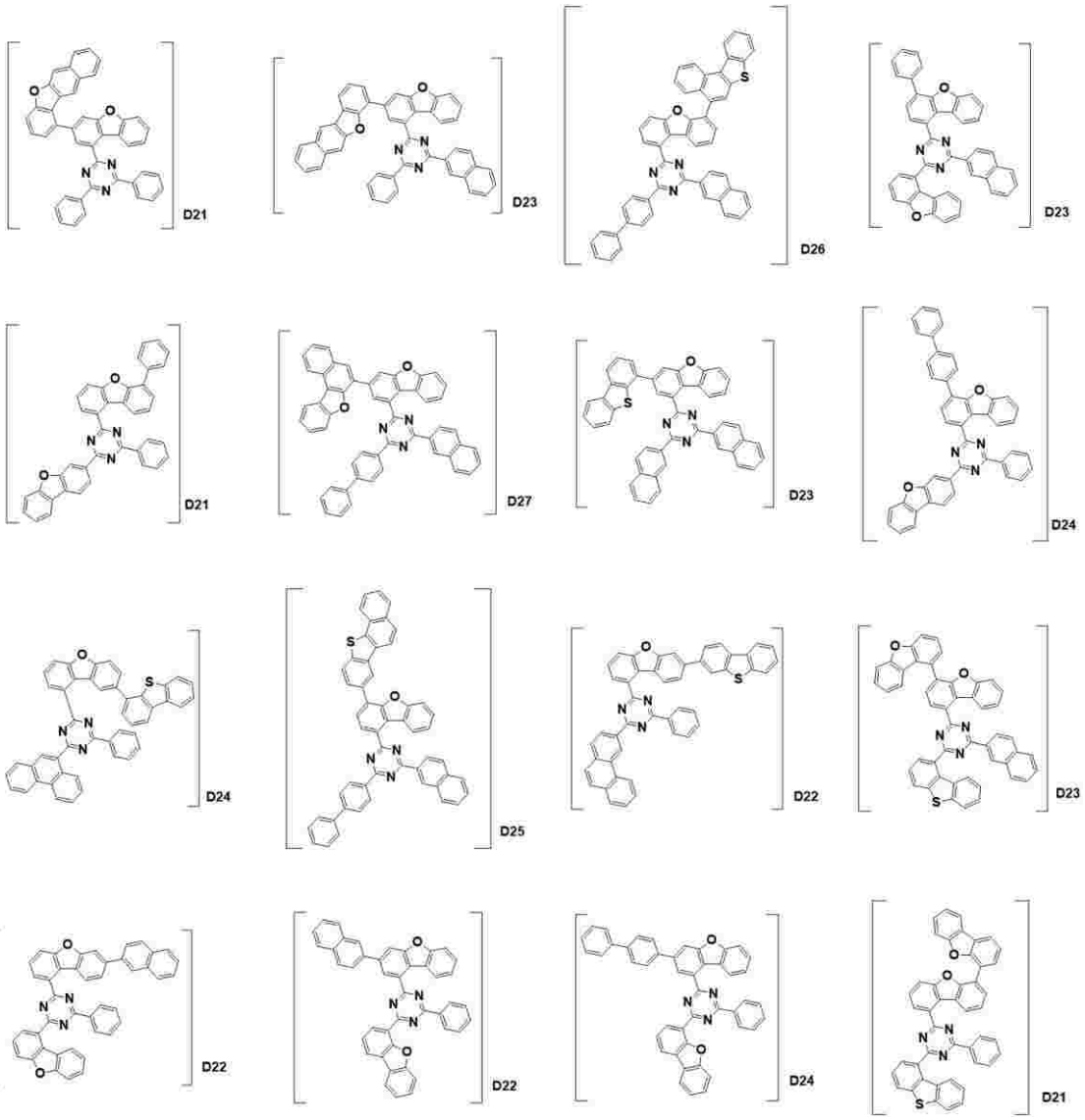
【化１５８】



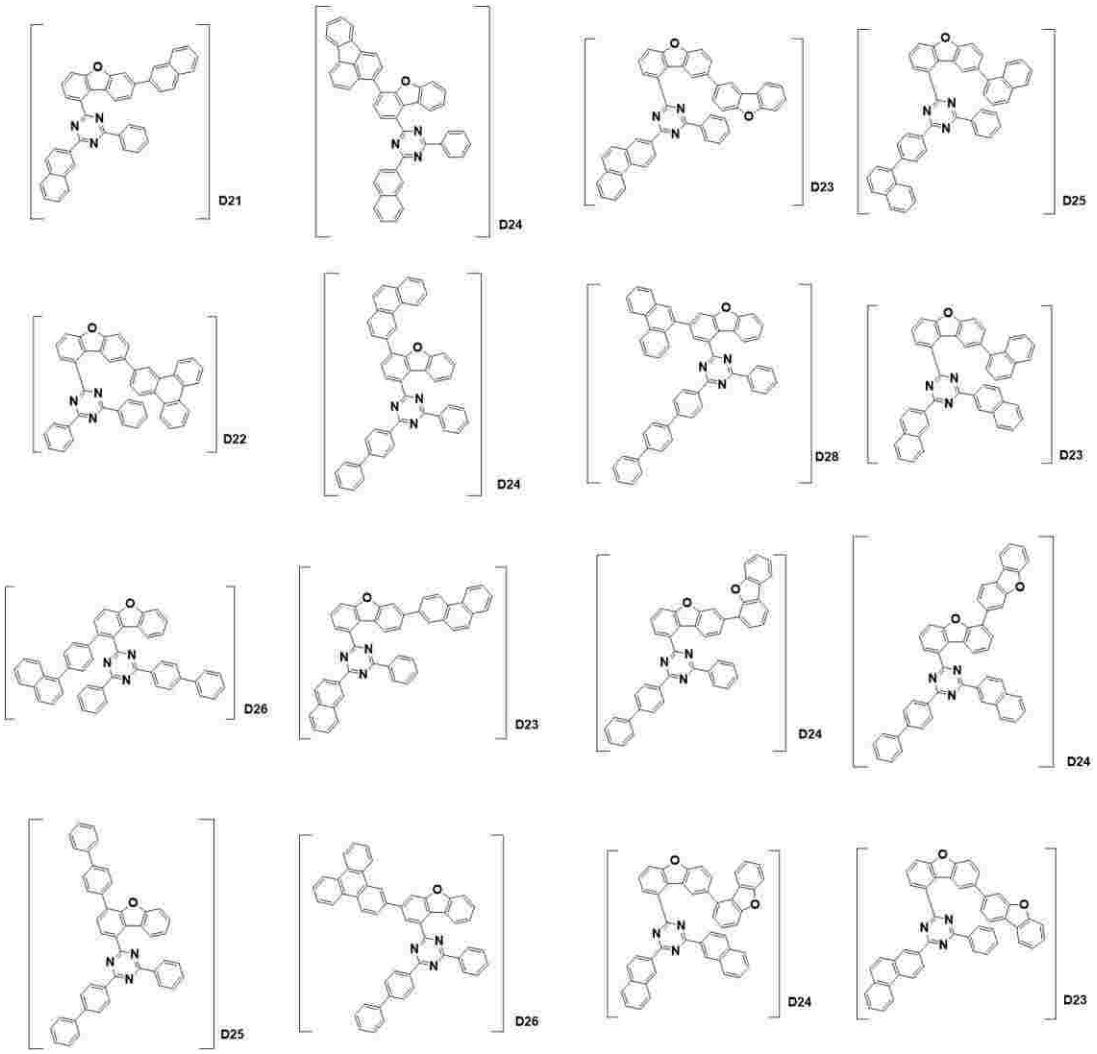
【化１５９】



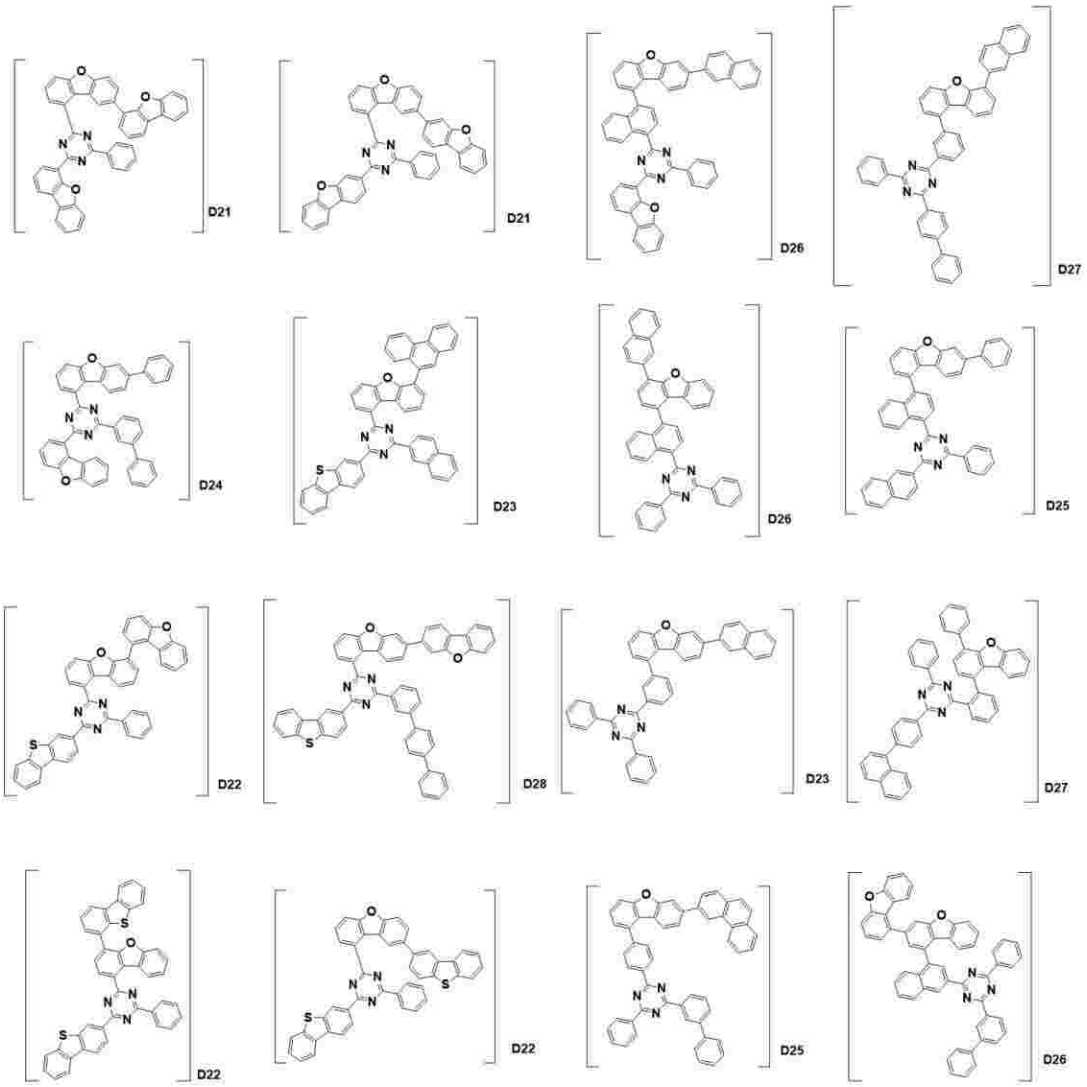
【化１６０】



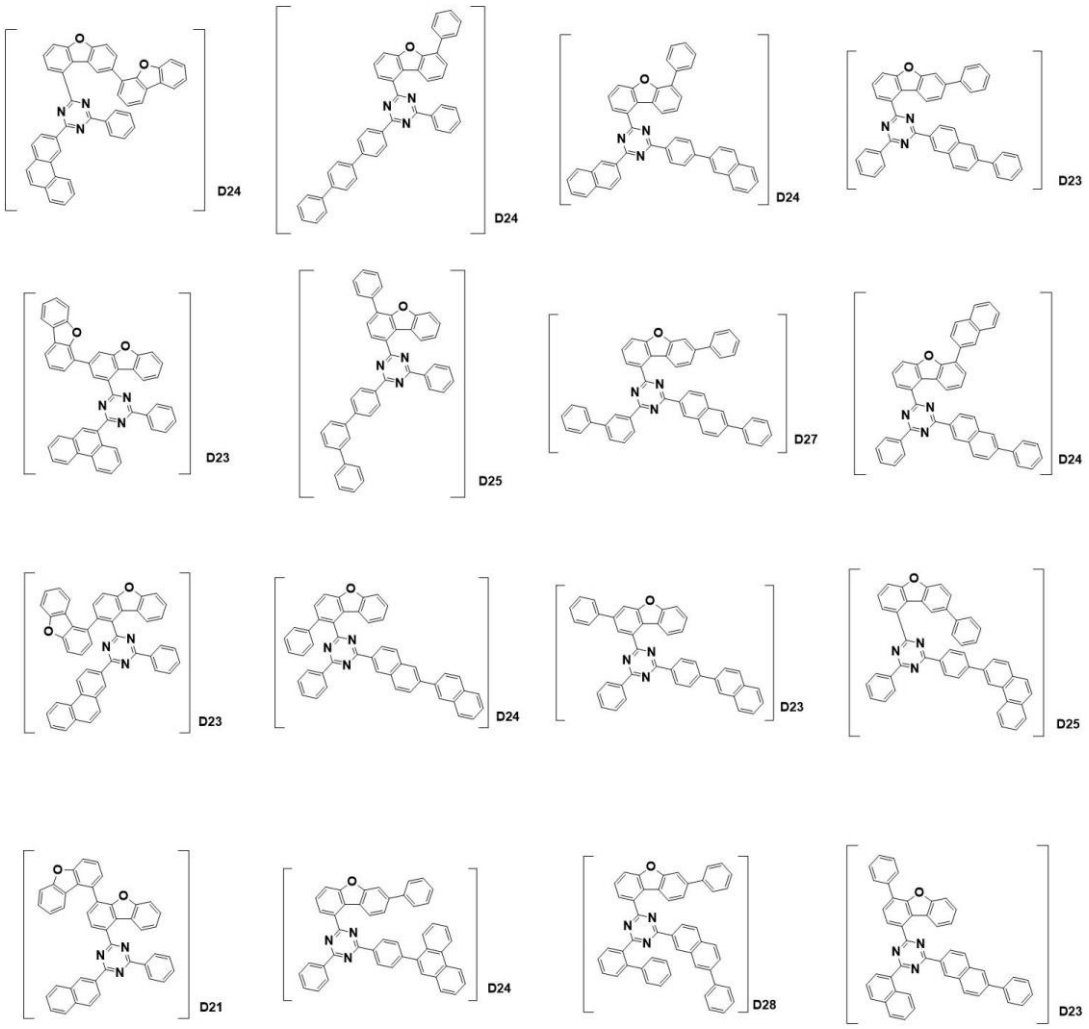
【化１６１】



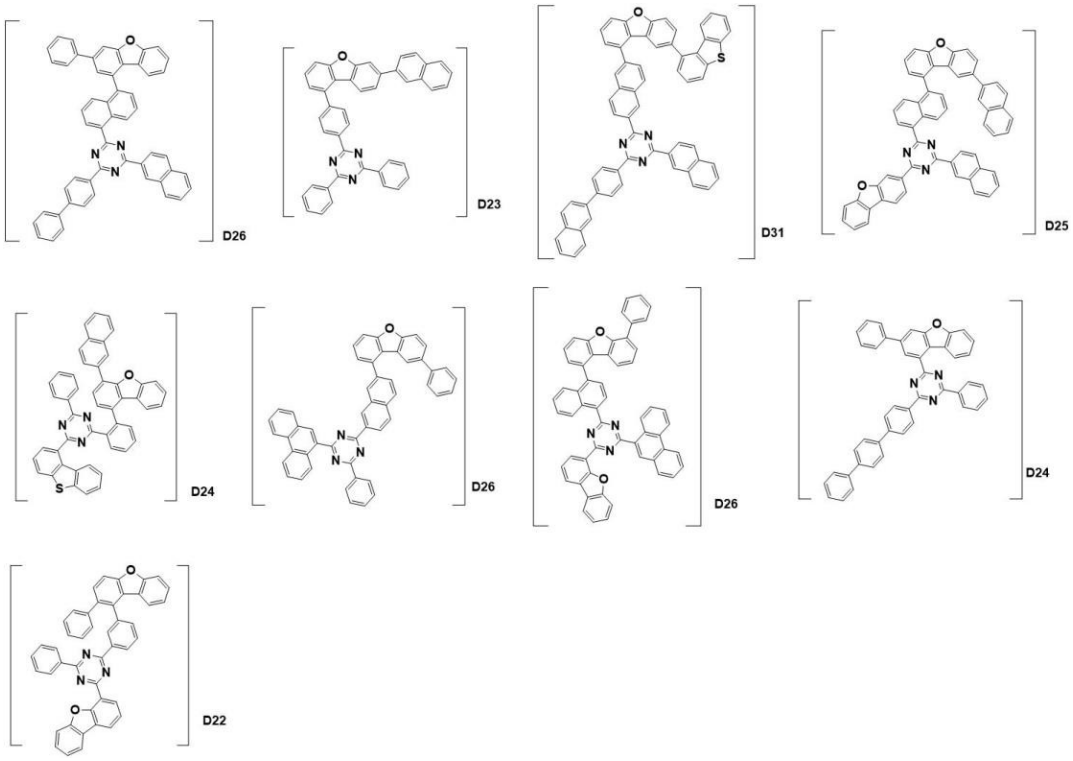
【化１６２】



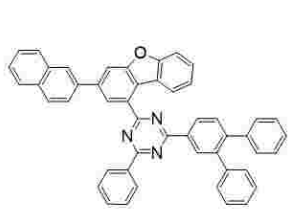
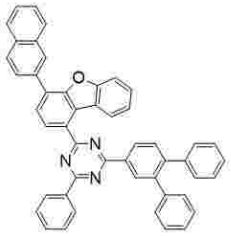
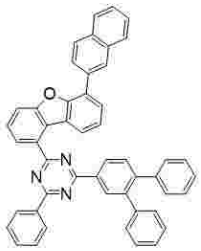
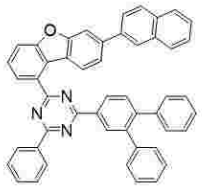
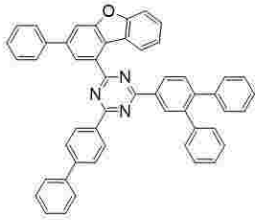
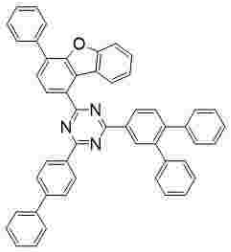
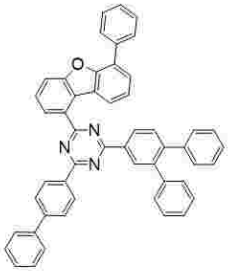
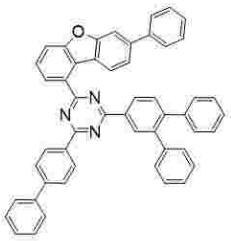
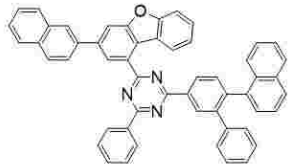
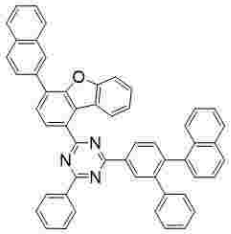
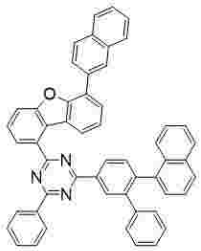
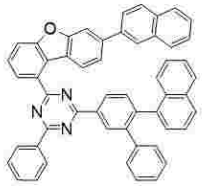
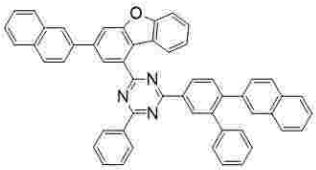
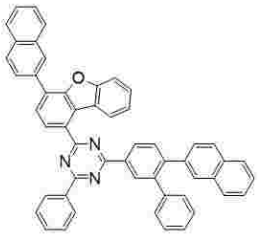
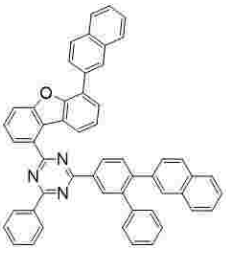
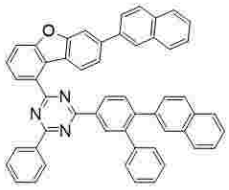
【化１６３】


D24
D24
D24
D23
D23
D25
D27
D24
D23
D24
D23
D25
D21
D24
D28
D23

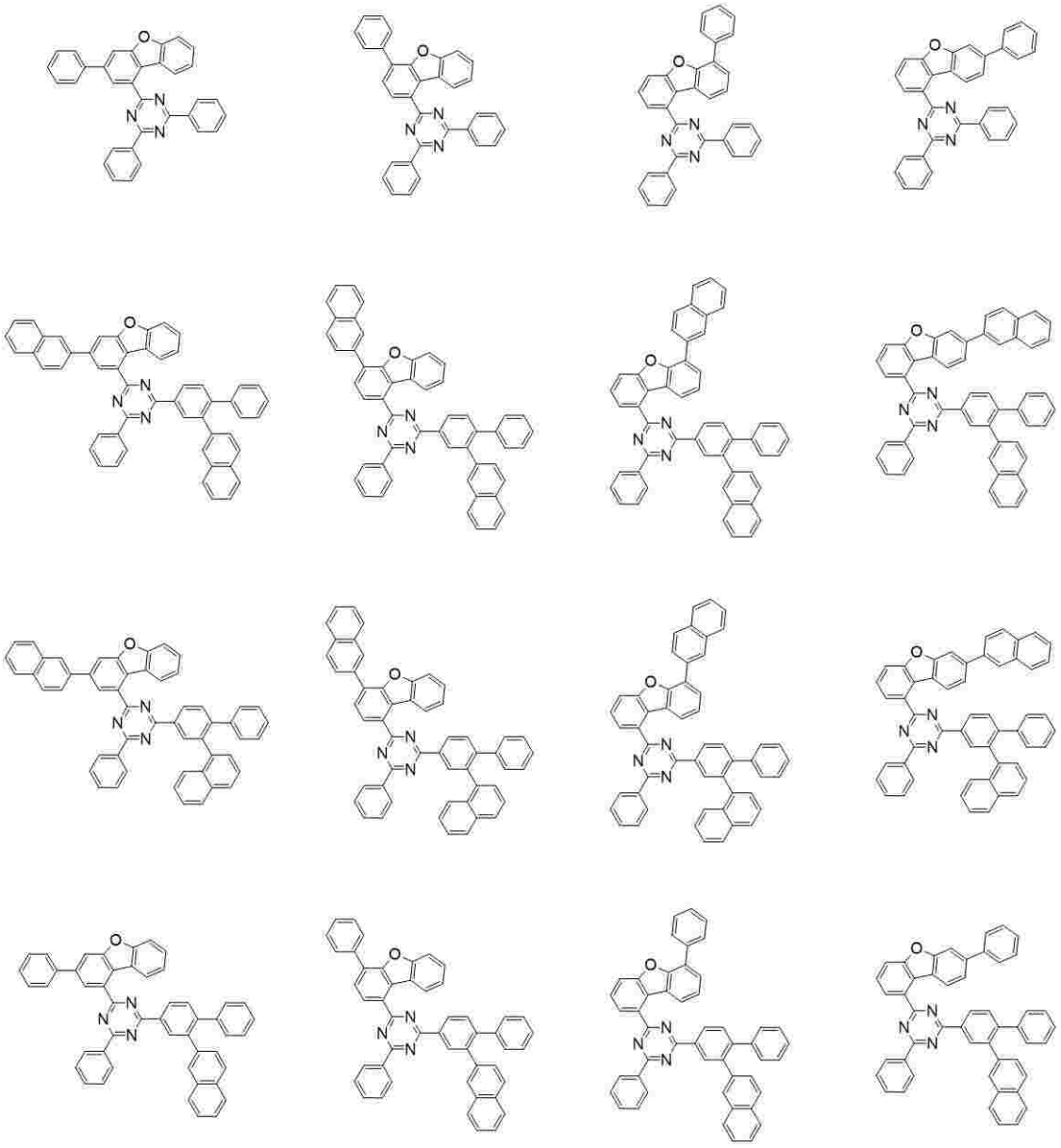
【化１６４】


D26
D23
D31
D25
D24
D26
D26
D24
D22

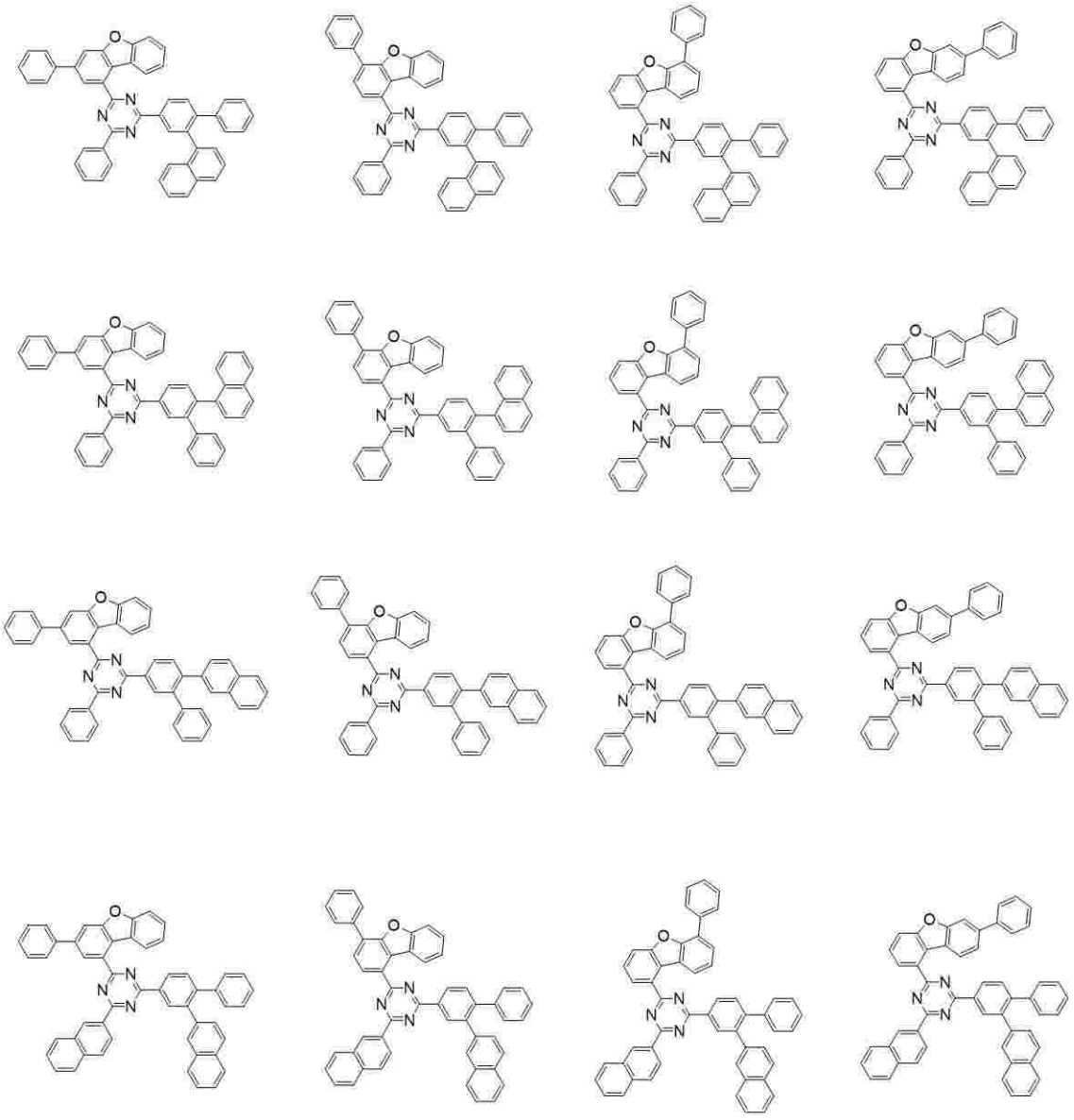
【化１６５】

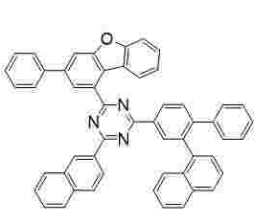
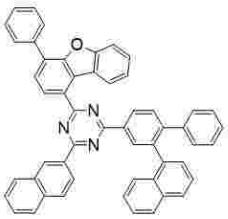
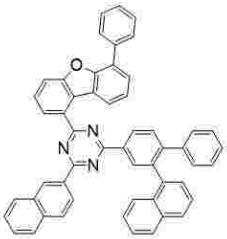
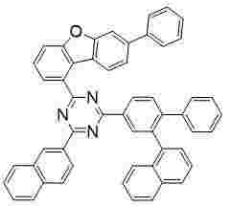
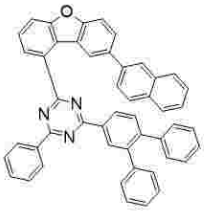
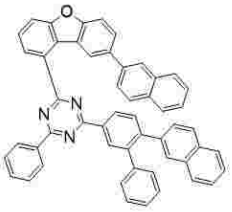
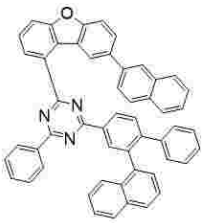
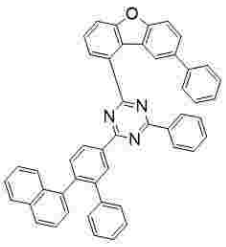
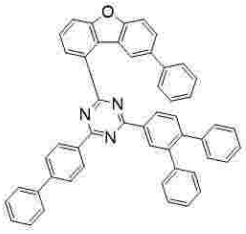
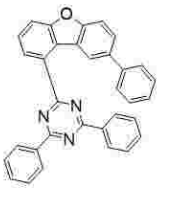
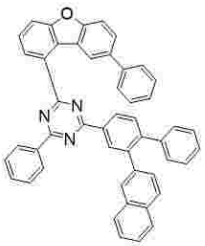
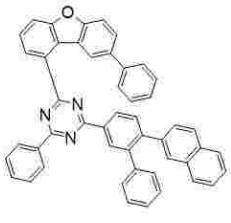
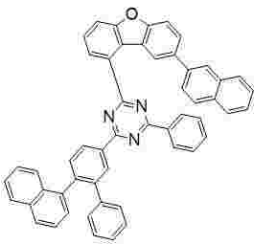
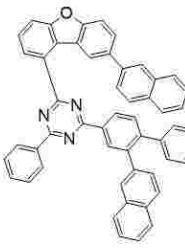
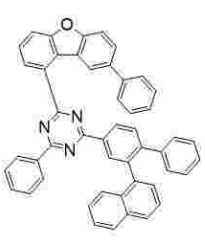
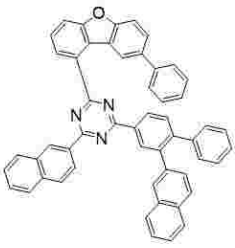
【化１６６】



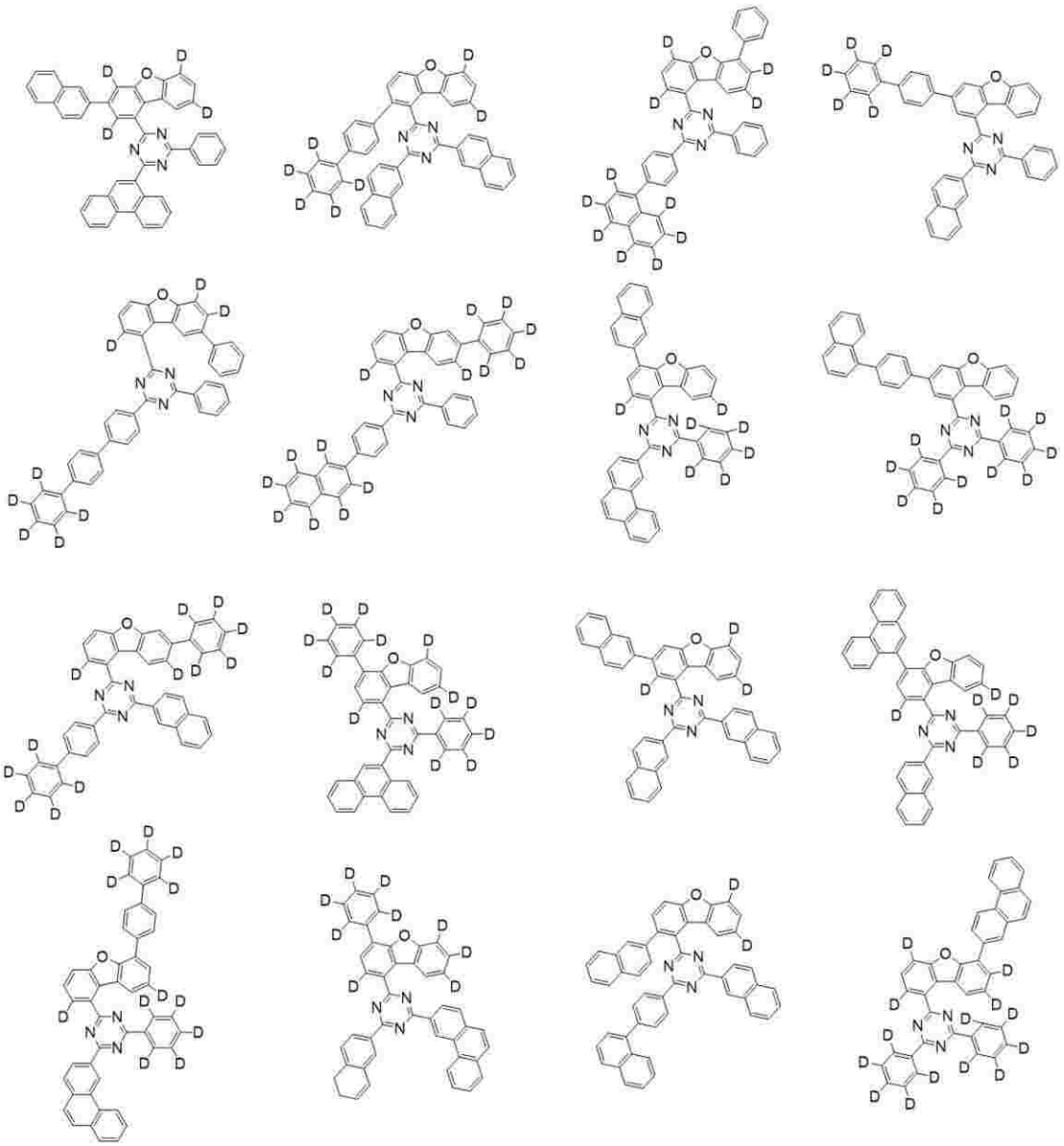
【化１６７】



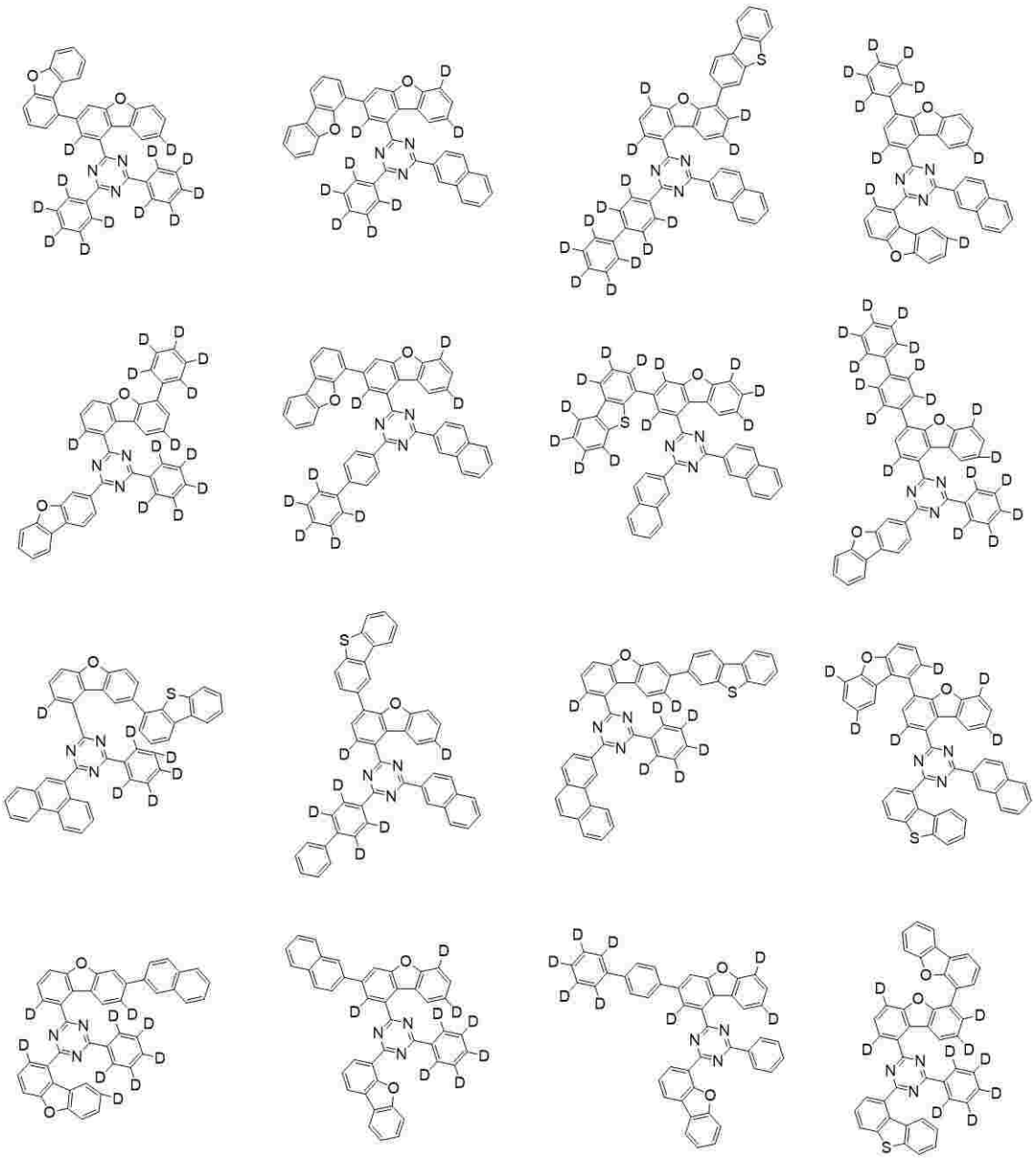
【化１６８】

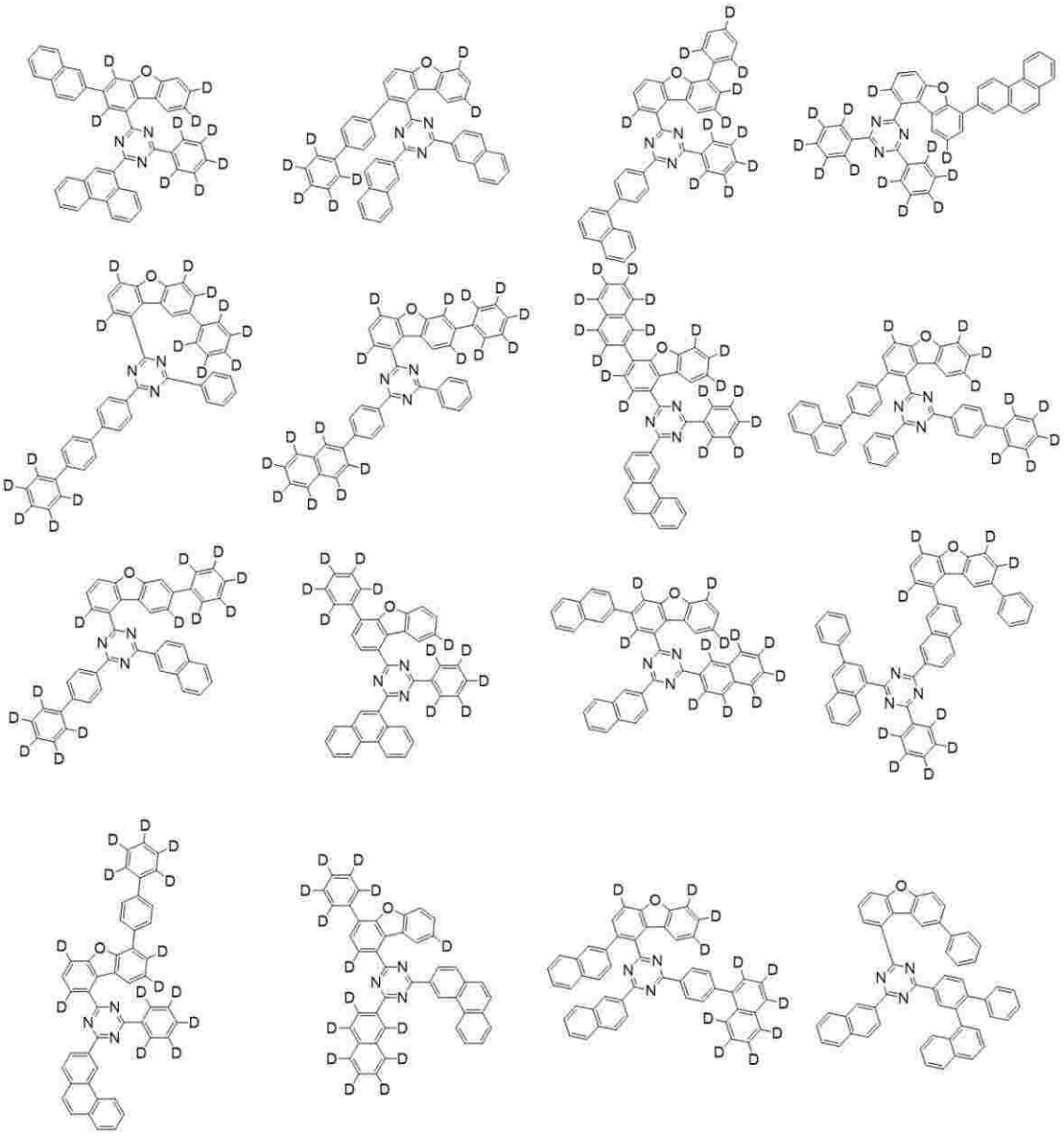
【化１６９】



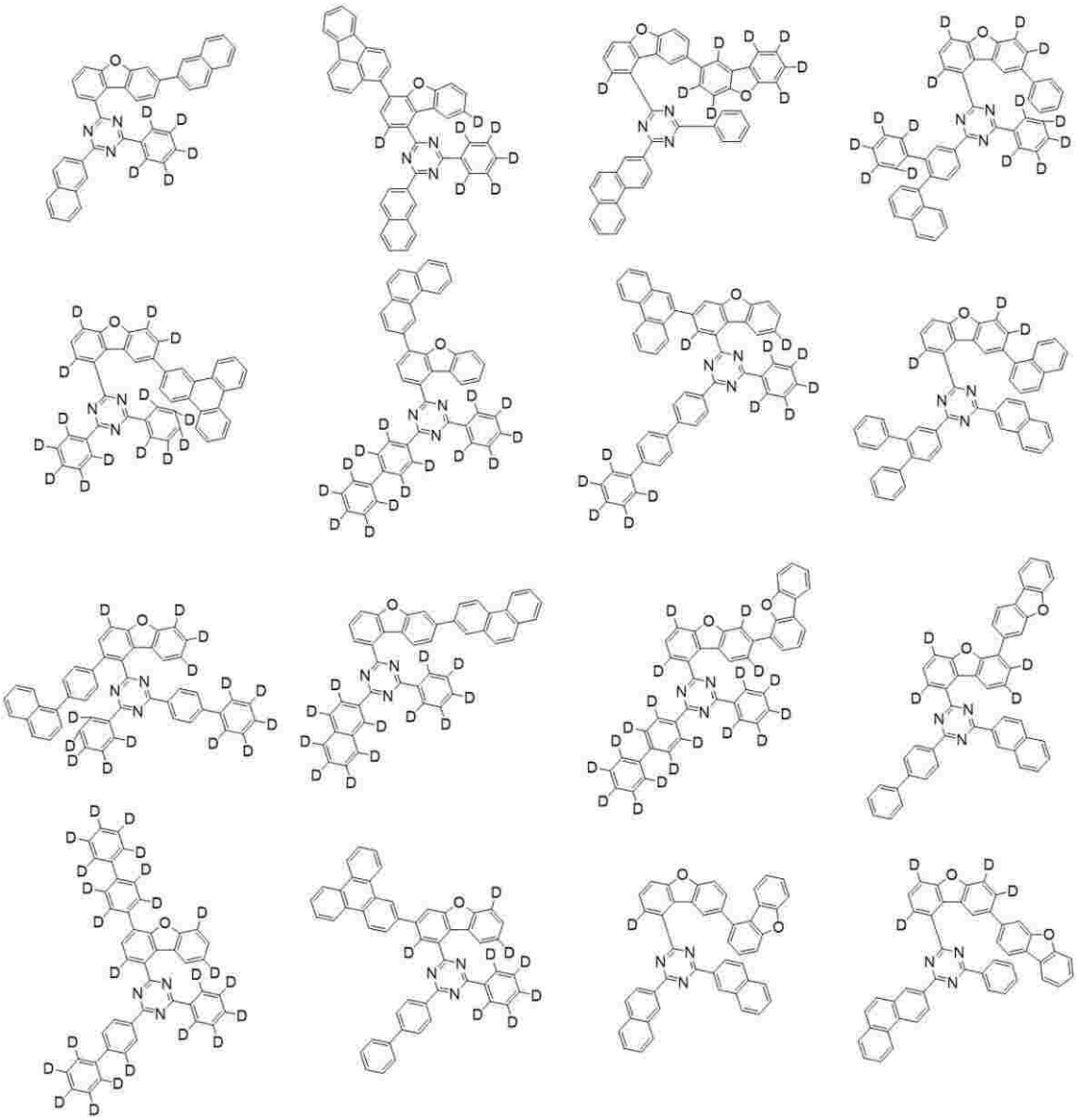
【化１７０】



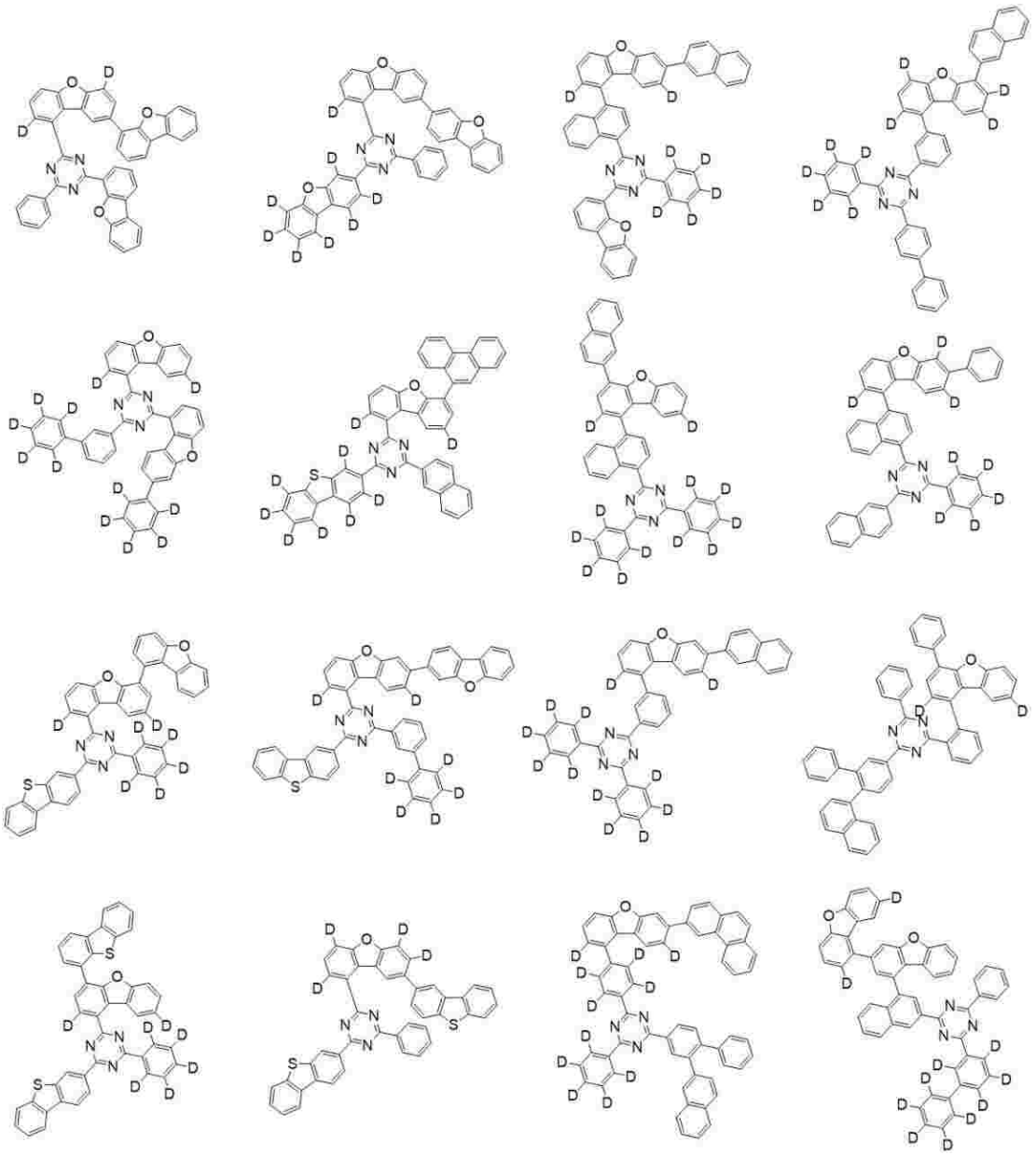
【化１７１】



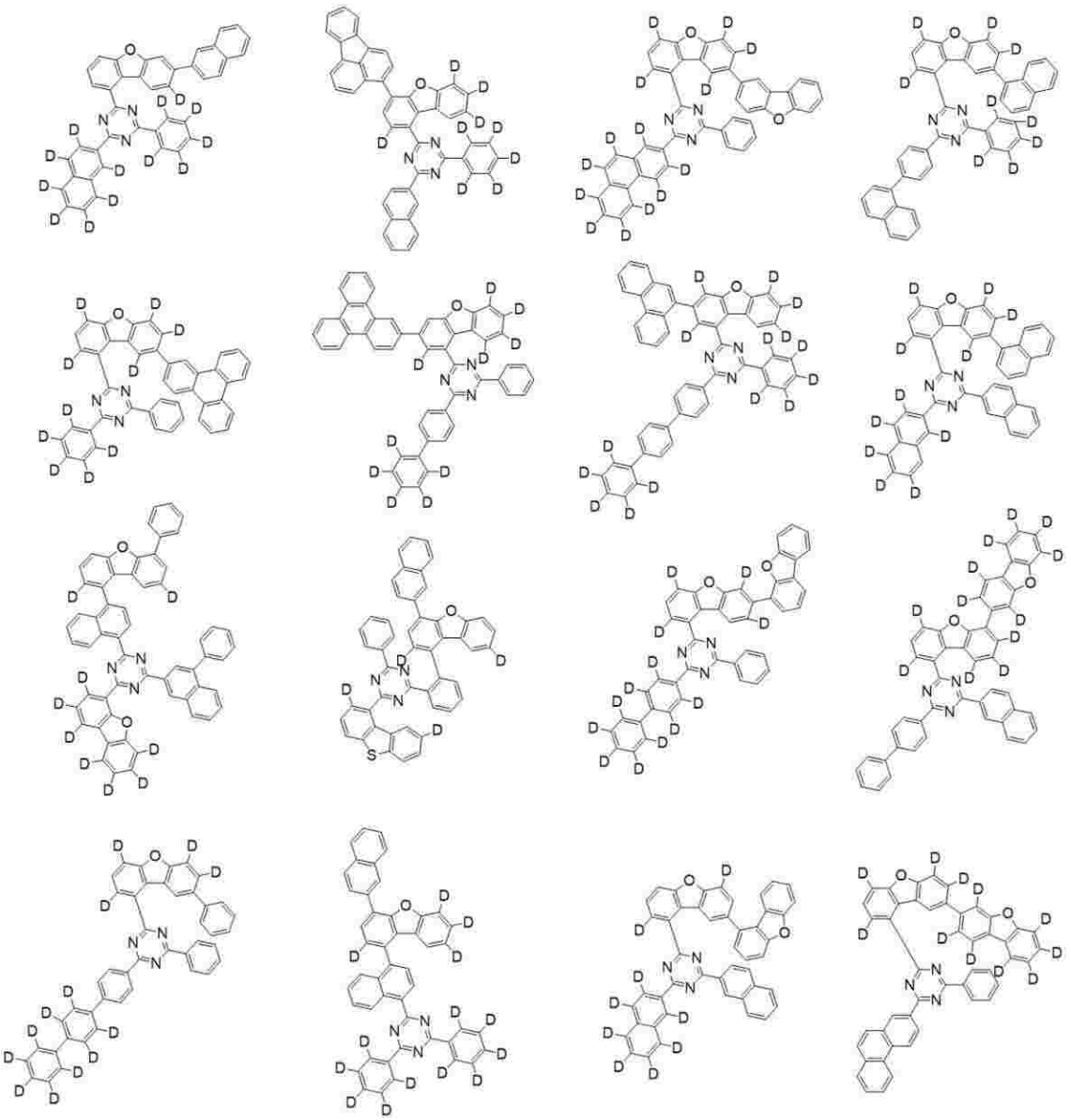
【化１７２】



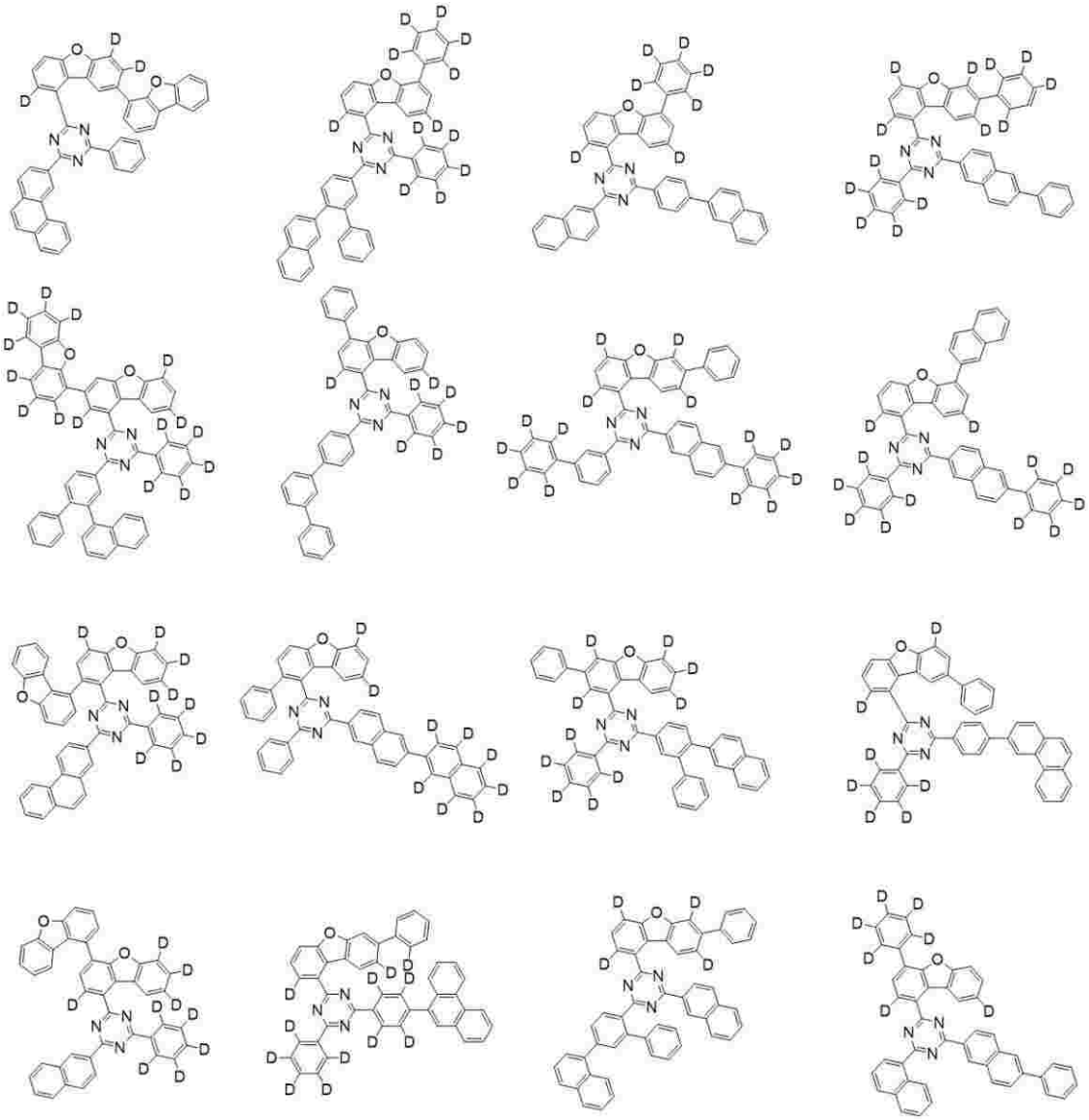
【化１７３】



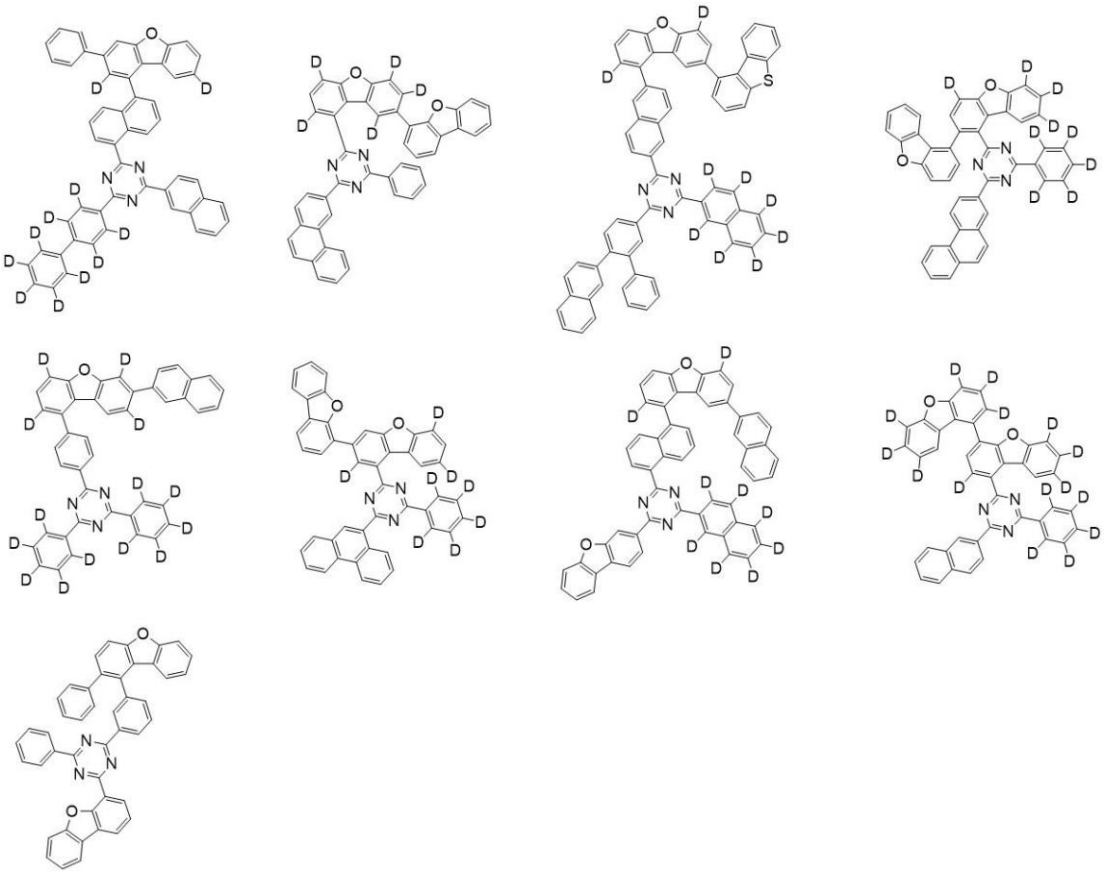
【化１７４】



【化１７５】



【化１７６】

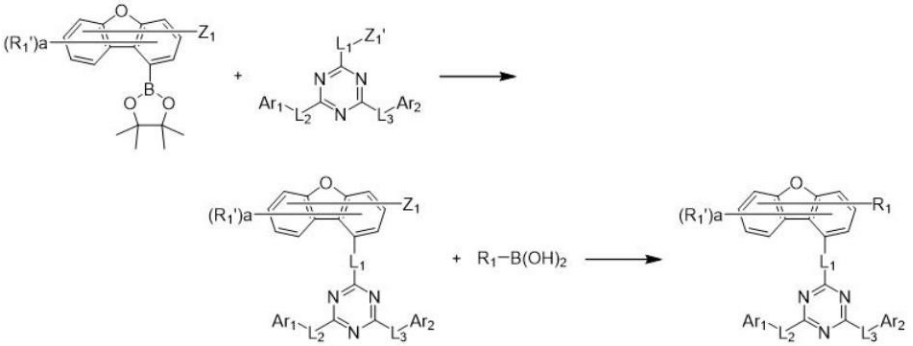


【００５０】

前記化学式１で表される化合物は、例えば下記の反応式１のような製造方法で製造することができ、それ以外の残りの化合物も似たような方法で製造することができる。

［反応式１］

【化１７７】



前記反応式１中、Ar_1およびAr_2、L_1～L_3、R_1、R_1'およびａは前記化学式２で定義した通りであり、Z_1およびZ_1'はそれぞれ独立してハロゲンで、好ましくはZ_1およびZ_1'はそれぞれ独立してクロロまたはブロモである。

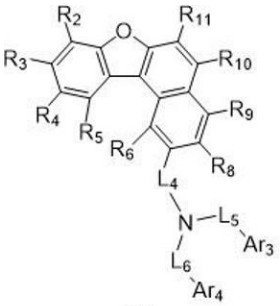
【００５１】

前記反応式１は鈴木カップリング反応であって、パラジウム触媒と塩基存在下で行うことが好ましく、鈴木カップリング反応のための反応基は当業界で公知のものに従って変更可能である。前記製造方法は、後述する製造例でより具体化される。

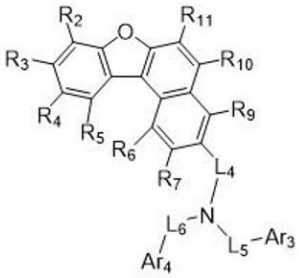
【００５２】

好ましくは、前記化学式２で表される化合物は下記化学式２－１および化学式２－２のいずれか１つで表示されることができる：

【化１７８】



2-1



2-2

前記化学式２－１および化学式２－２中、

Ｒ$_2$～Ｒ$_{11}$、Ａｒ$_3$、Ａｒ$_4$およびＬ$_4$～Ｌ$_6$は前記化学式２で定義した通りである。

【００５３】

好ましくは、Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$はそれぞれ独立して、置換または非置換の炭素数６～２０のアリール；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～２０のヘテロアリールであってもよい。

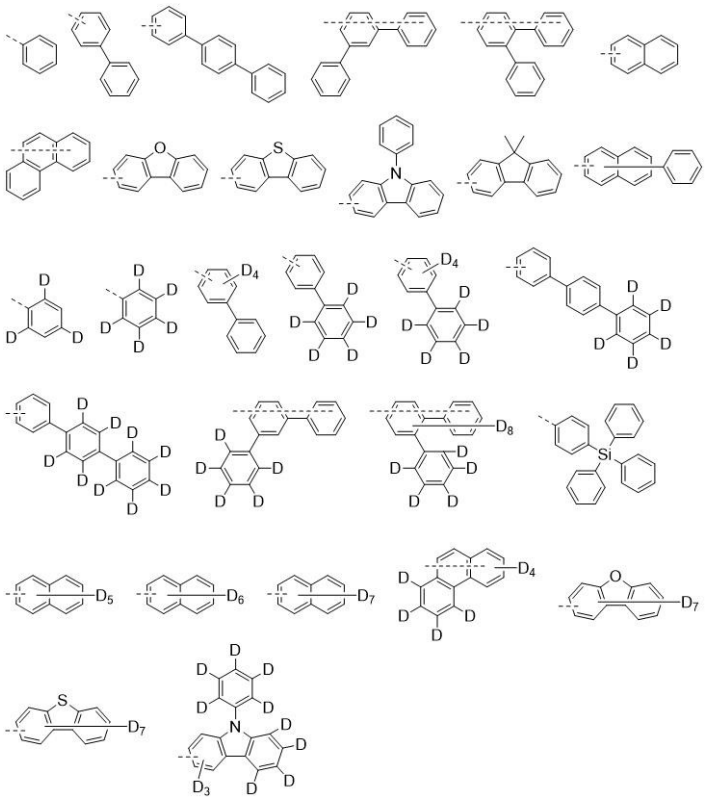
【００５４】

より好ましくは、Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$はそれぞれ独立して、フェニル、トリフェニルシリルフェニル、ビフェニリル、ターフェニリル、ナフチル、フェニルナフチル、フェナントレニル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、フェニルカルバゾリル、またはジメチルプルルオレニリルであってもよく、前記Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。

【００５５】

好ましくは、Ａｒ$_3$およびＡｒ$_4$はそれぞれ独立して、下記で構成される群より選択されるいずれか１つであり得る：

【化１７９】



【００５６】

好ましくは、L_4はフェニレン、ビフェニルジイル、またはナフタレンジイルであり、前記フェニレン、ビフェニルジイルおよびナフタレンジイルはそれぞれ非置換であるか、重水素または炭素数６～６０のアリールで置換されてもよい。

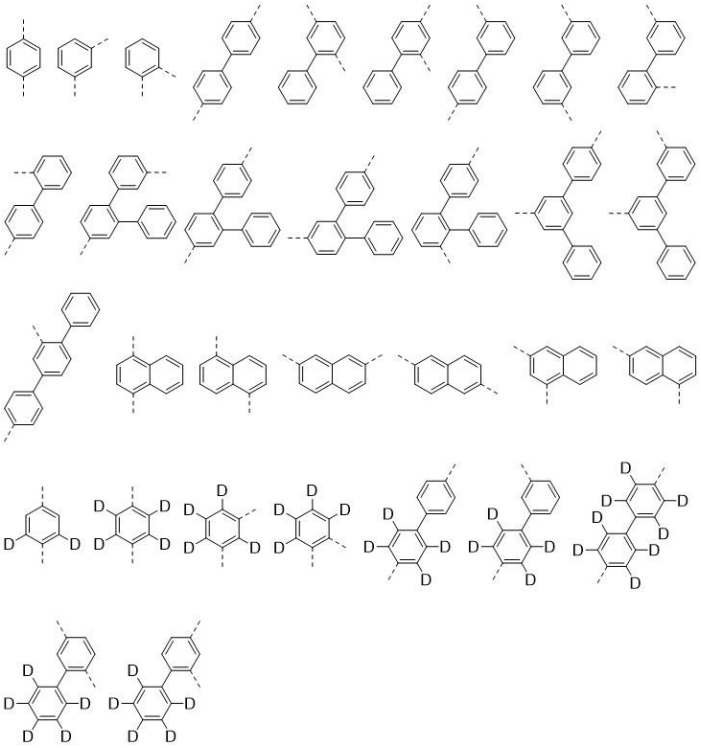
【００５７】

より好ましくは、L_4は、フェニレン、ビフェニルジイル、フェニルで置換されたビフェニルジイル、またはナフタレンジイルであってもよく、前記L_4の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。

【００５８】

好ましくは、L_4は下記で構成される群より選択されるいずれか１つであり得る：

【化１８０】



【００５９】

好ましくは、L_5およびL_6はそれぞれ独立して、単結合；置換または非置換の炭素数６～２０のアリーレン；または、置換または非置換のＮ、ＯおよびＳで構成される群より選択されるいずれか１つ以上を含む炭素数２～２０のヘテロアリーレンであってもよい。

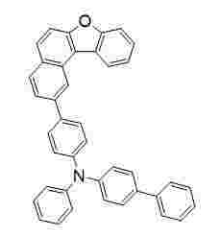
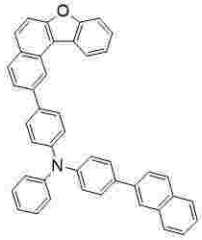
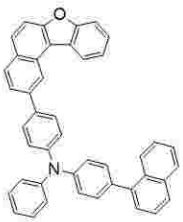
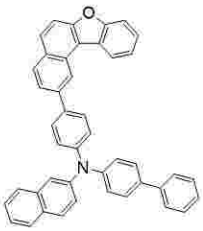
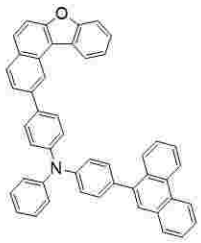
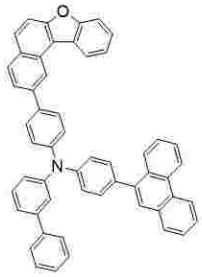
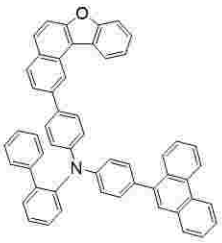
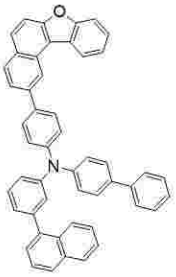
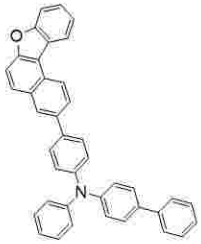
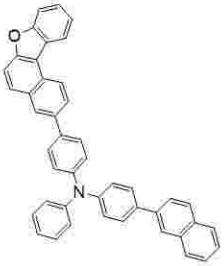
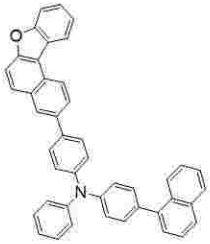
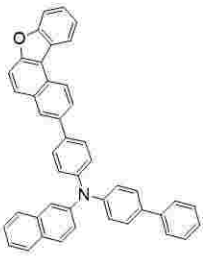
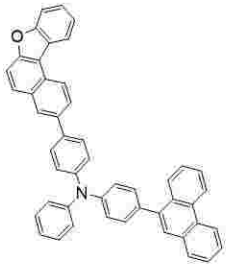
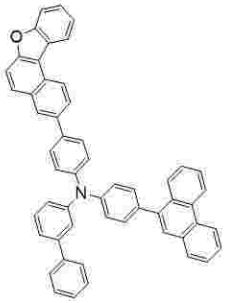
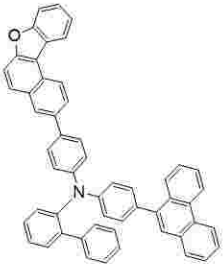
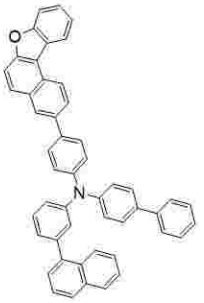
【００６０】

より好ましくは、L_5およびL_6はそれぞれ独立して、単結合、フェニレン、ビフェニルジイル、ナフタレンジイル、またはカルバゾールジイルであってもよく、前記L_5およびL_6の水素はそれぞれ独立して、非置換であるか、重水素で置換されてもよい。

【００６１】

前記化学式２で表される化合物の代表的な例は下記の通りである：

【化１８１】

10

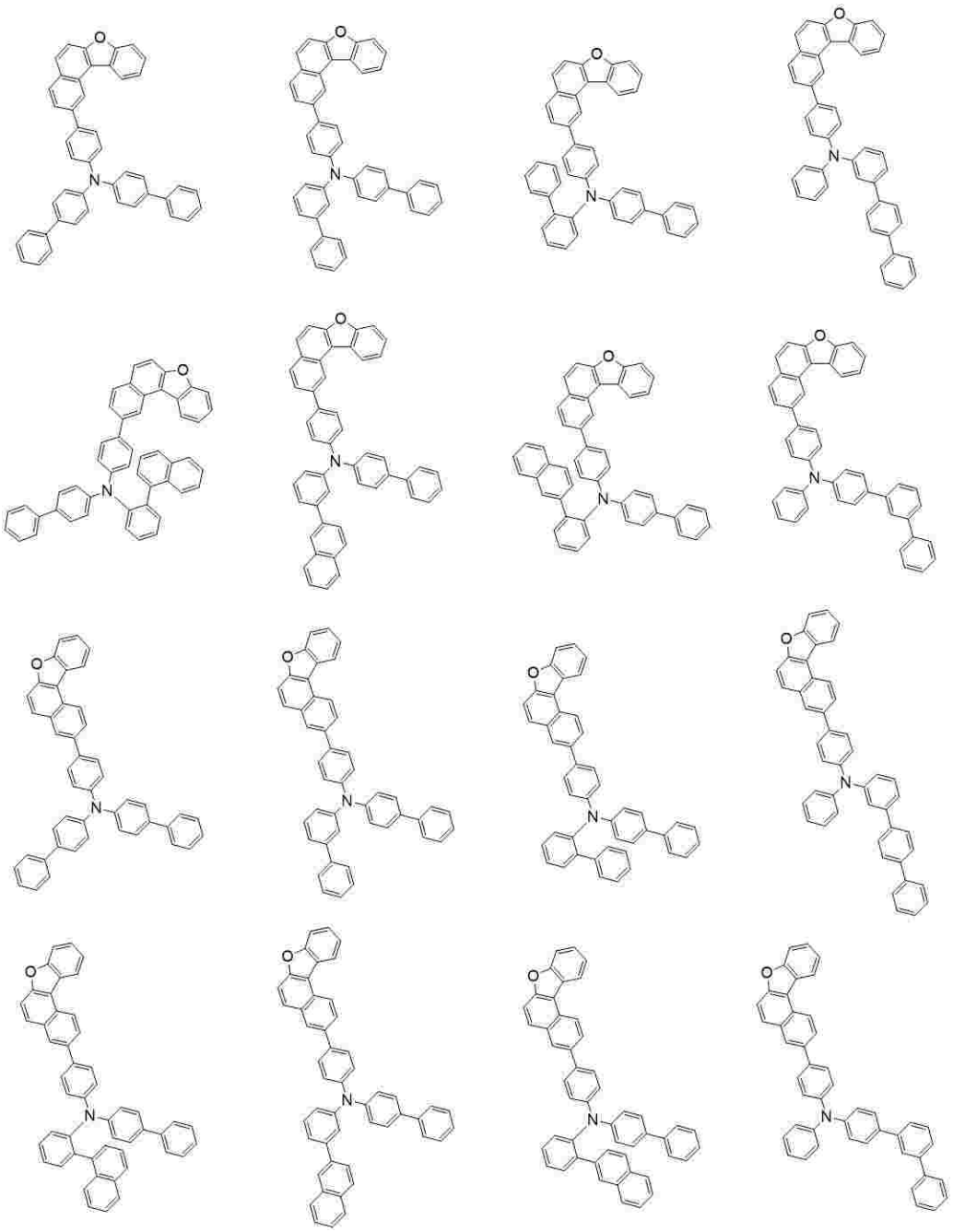
20

30

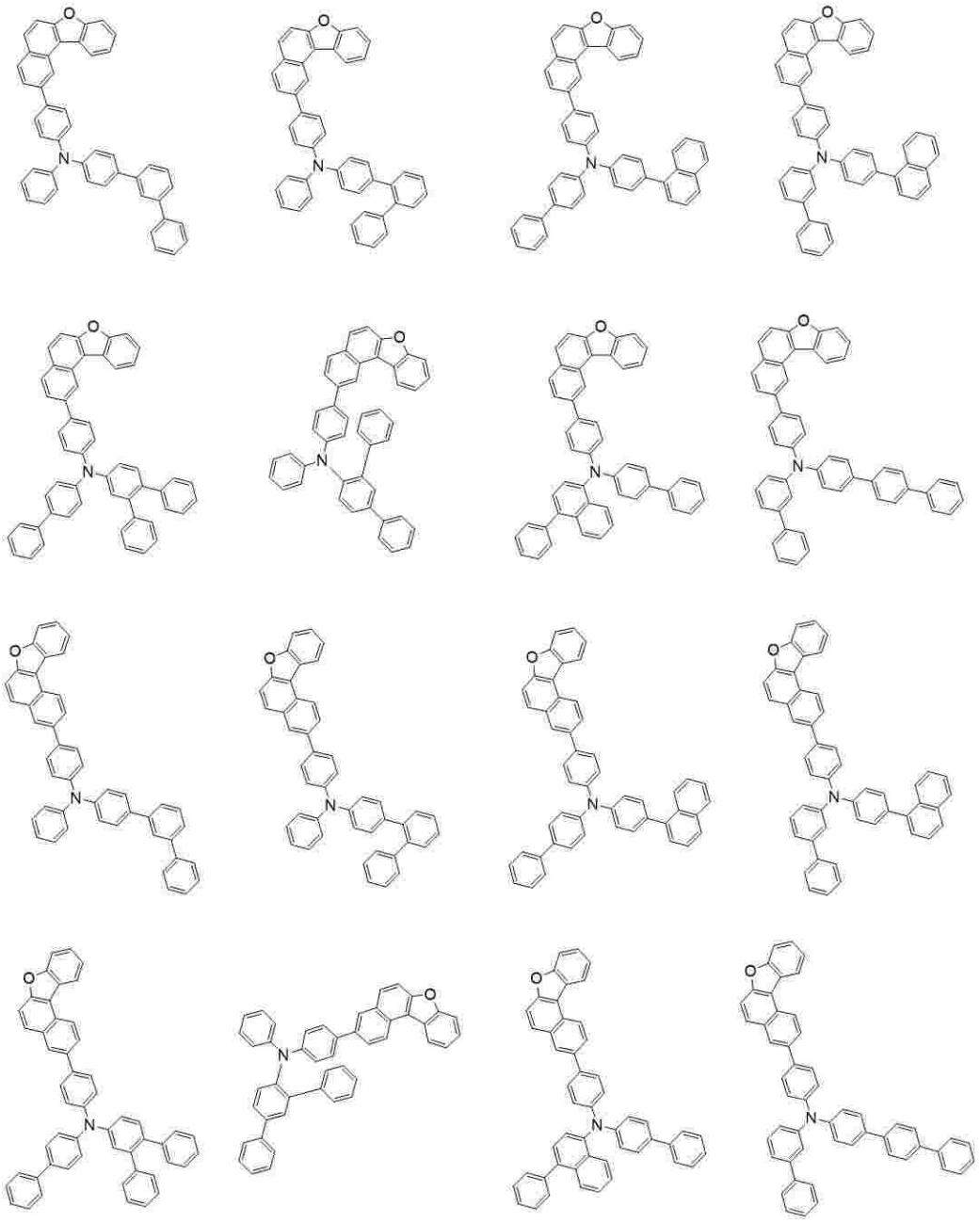
40

50

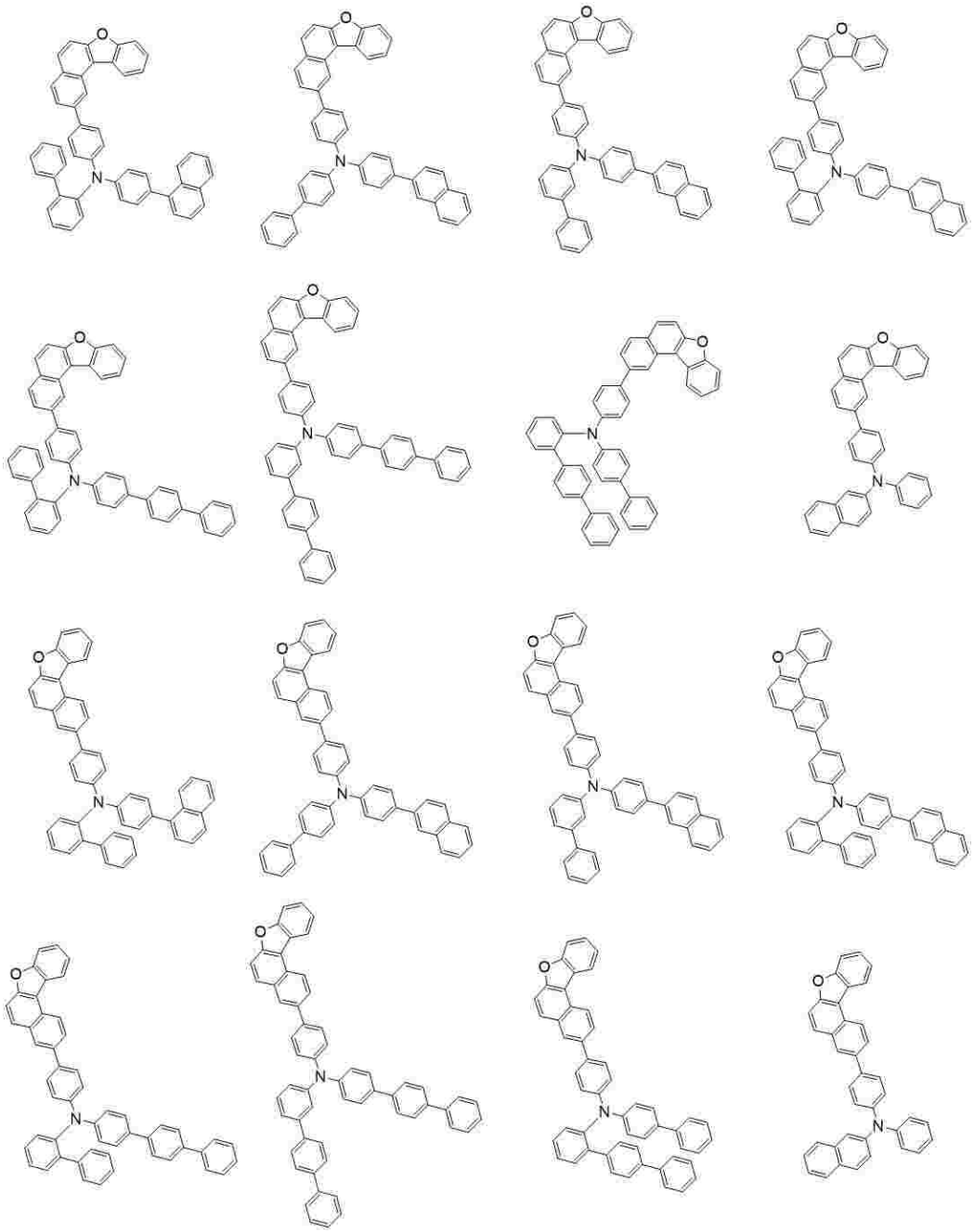
【化１８２】



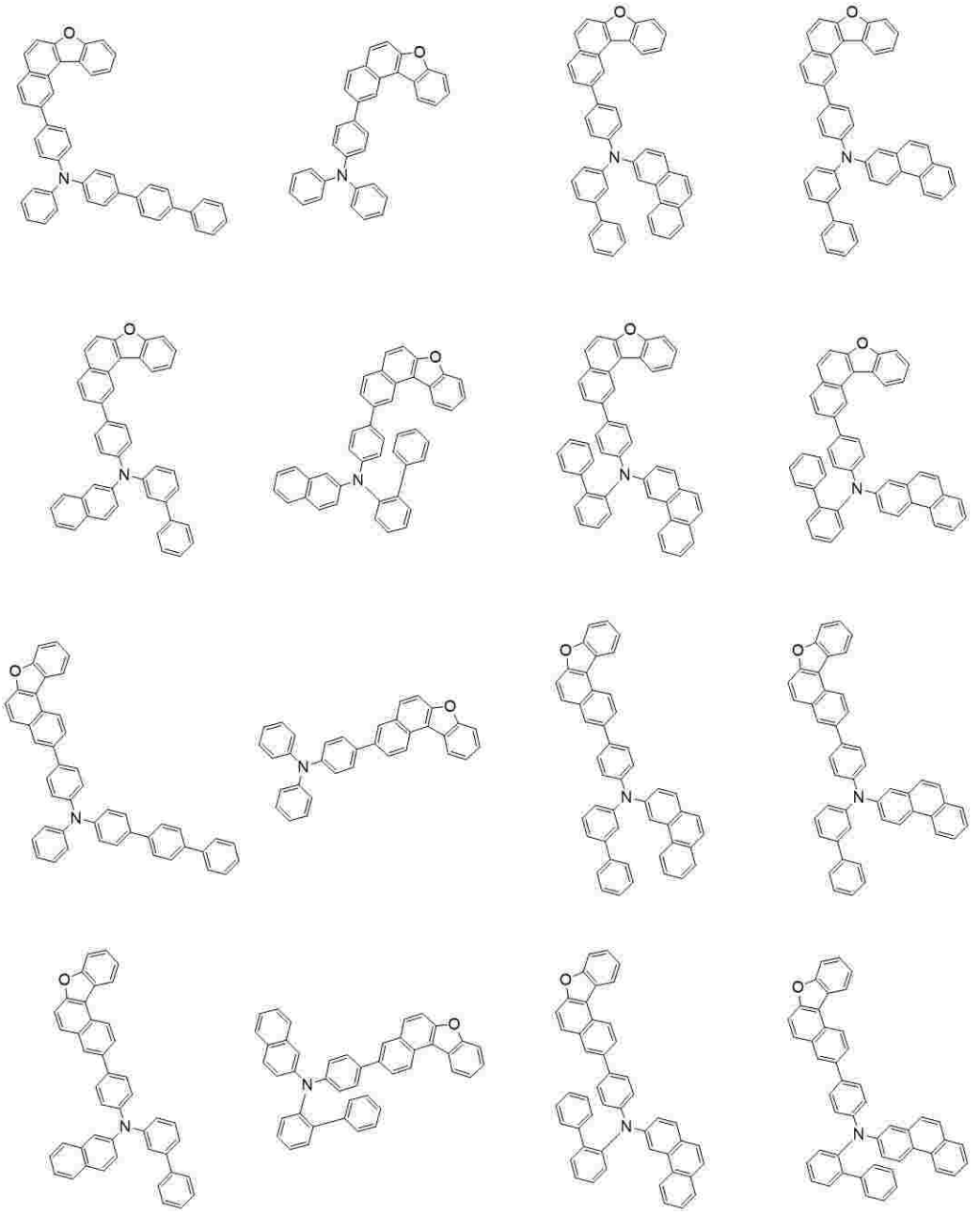
【化１８３】



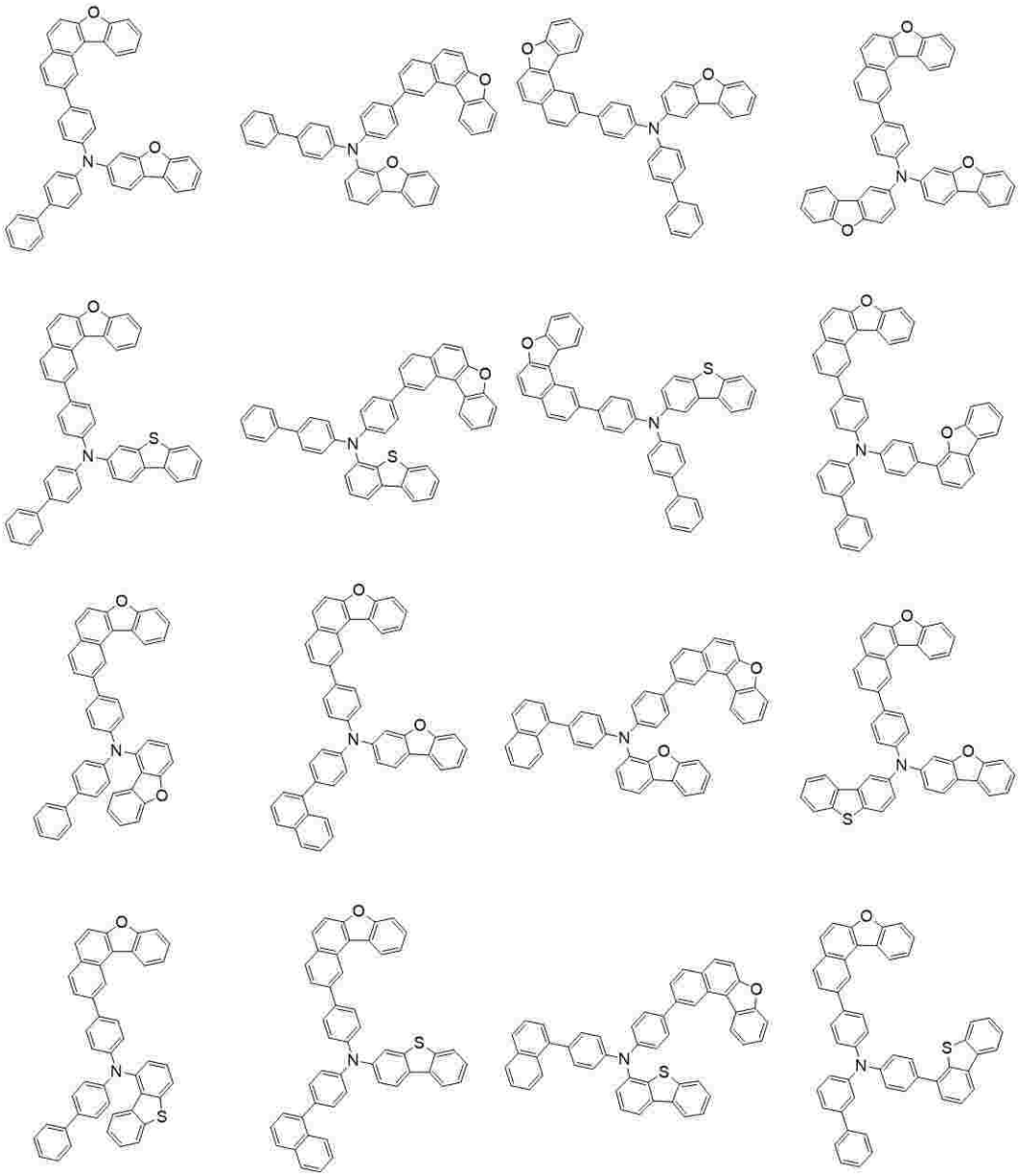
【化１８４】



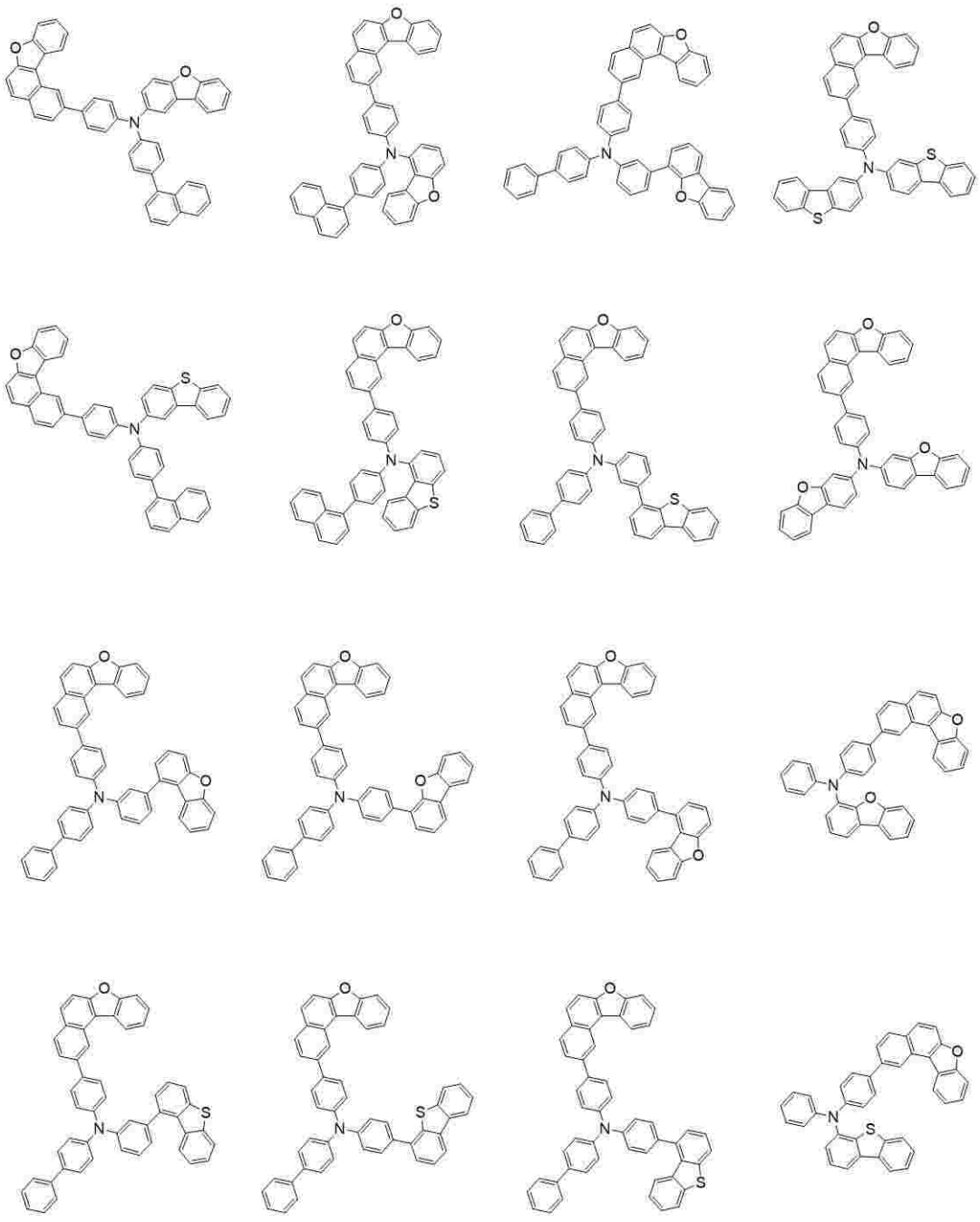
【化１８５】



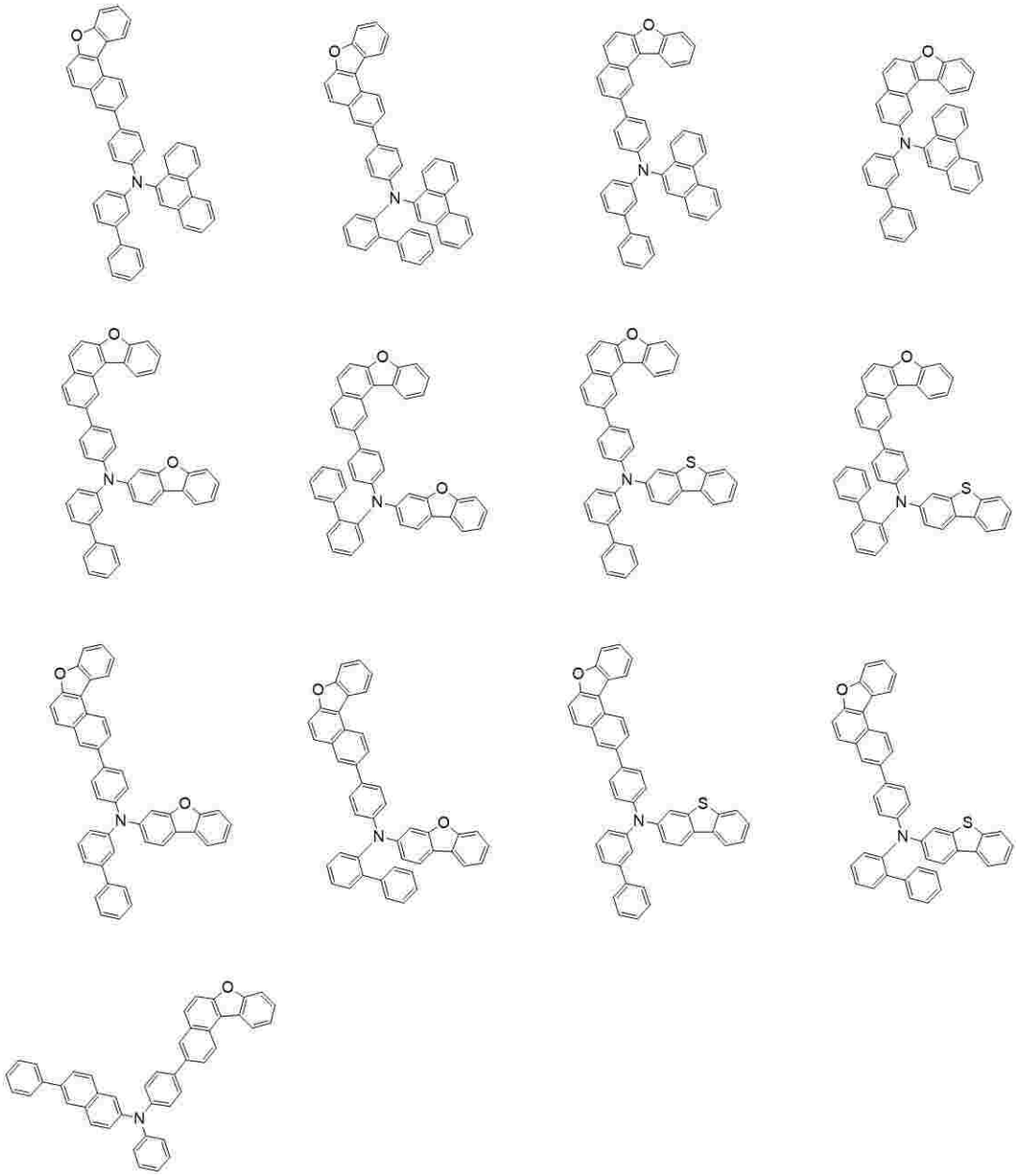
【化１８６】



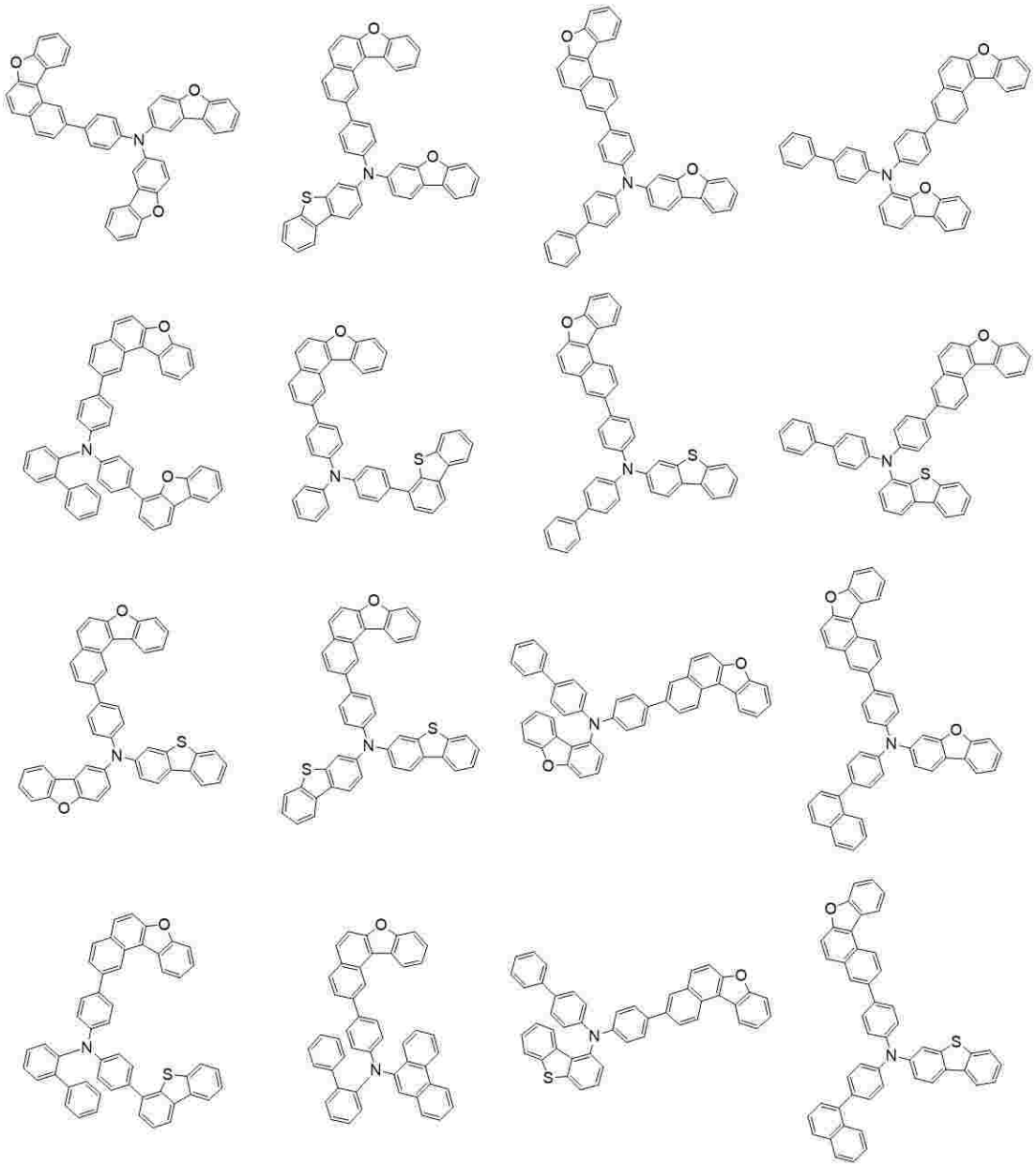
【化１８７】



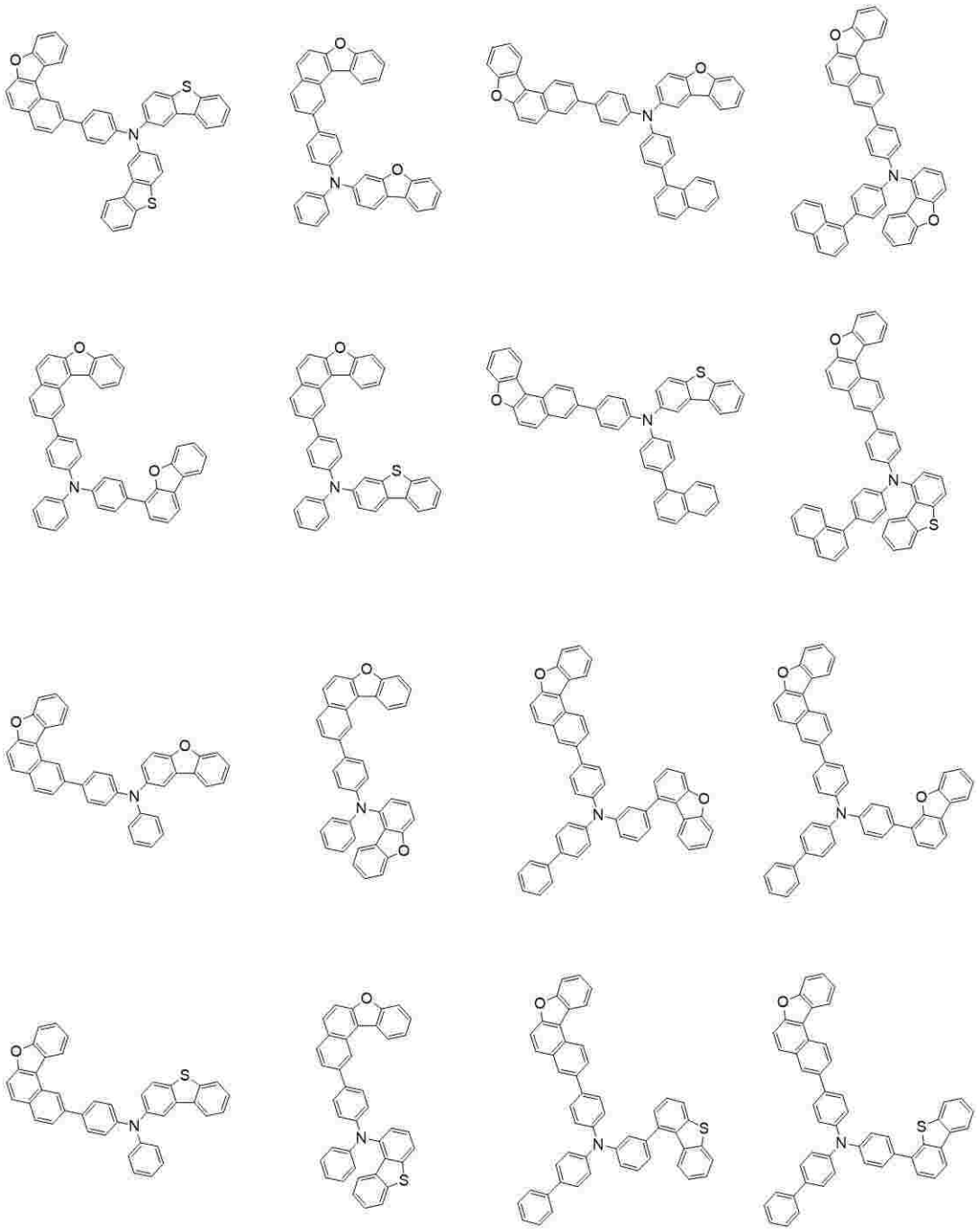
【化１８８】



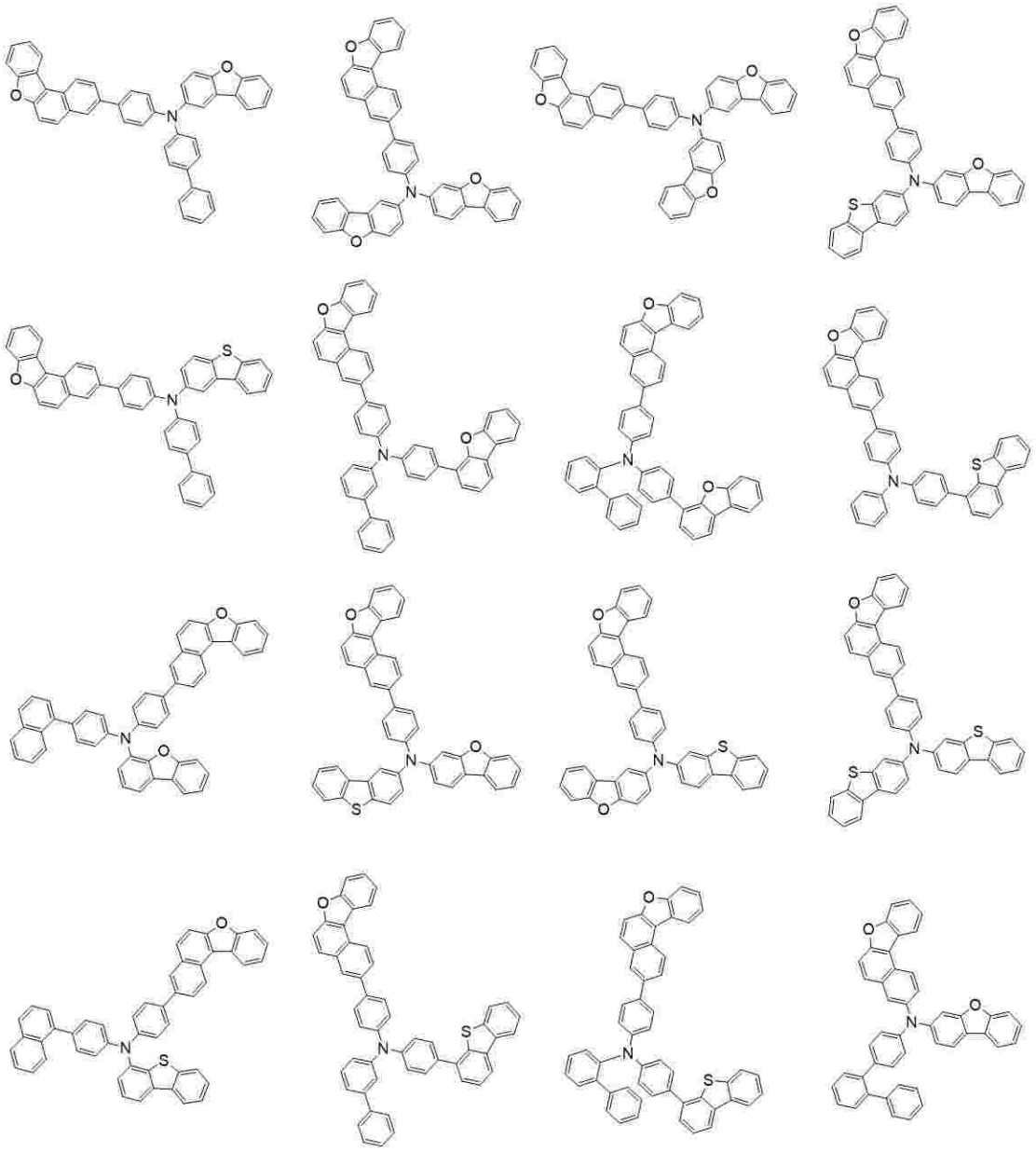
【化１８９】



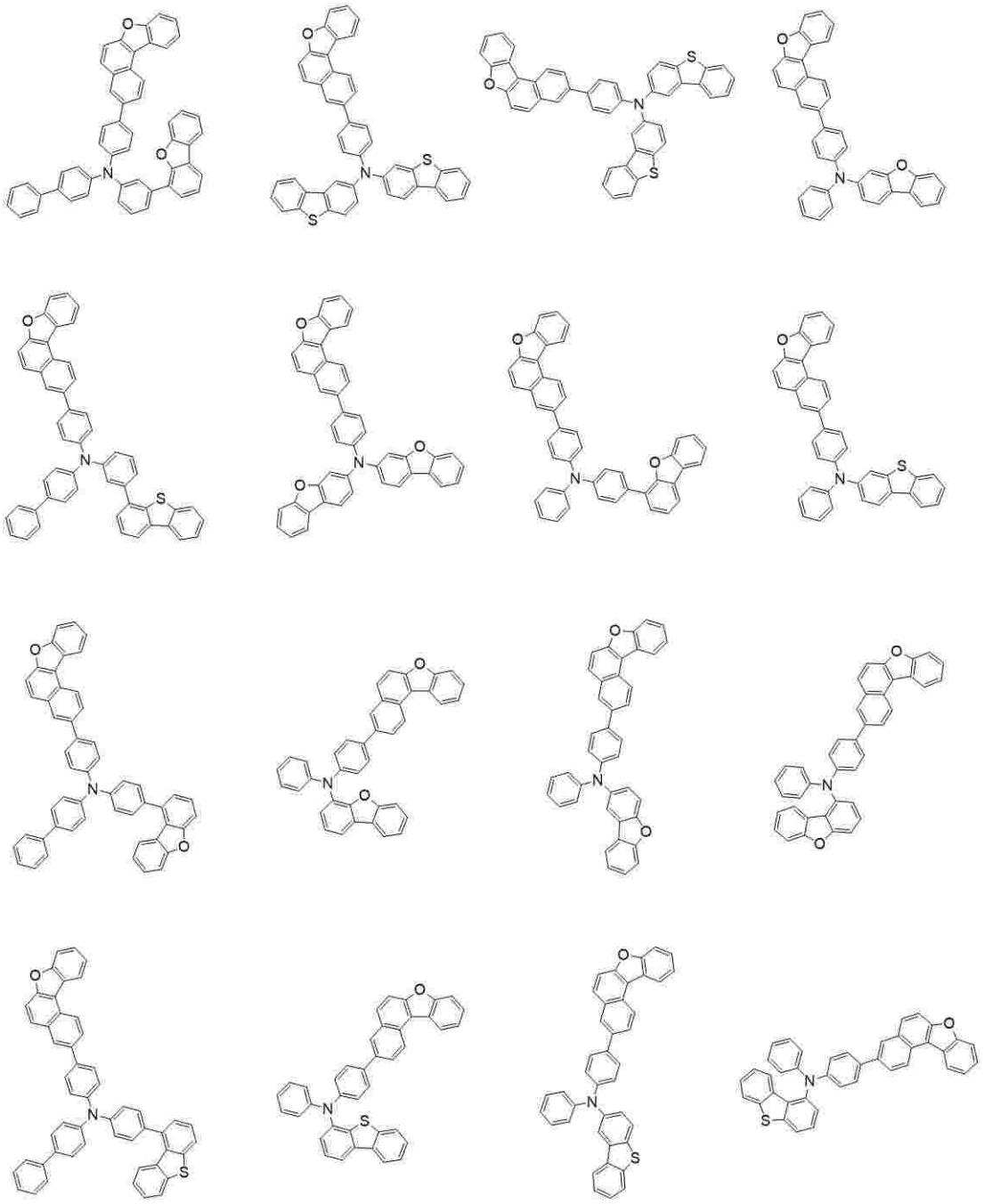
【化１９０】



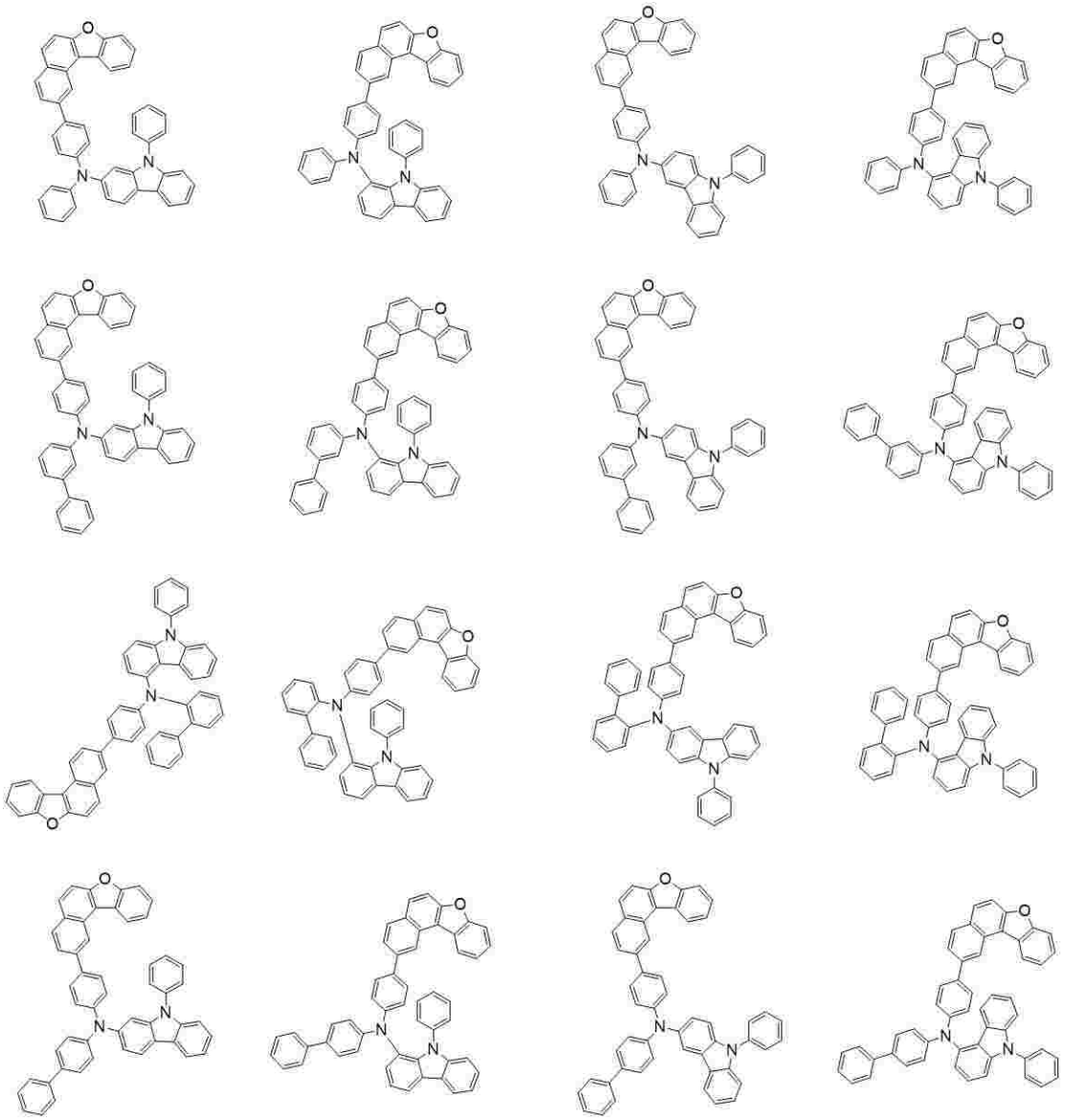
【化１９１】



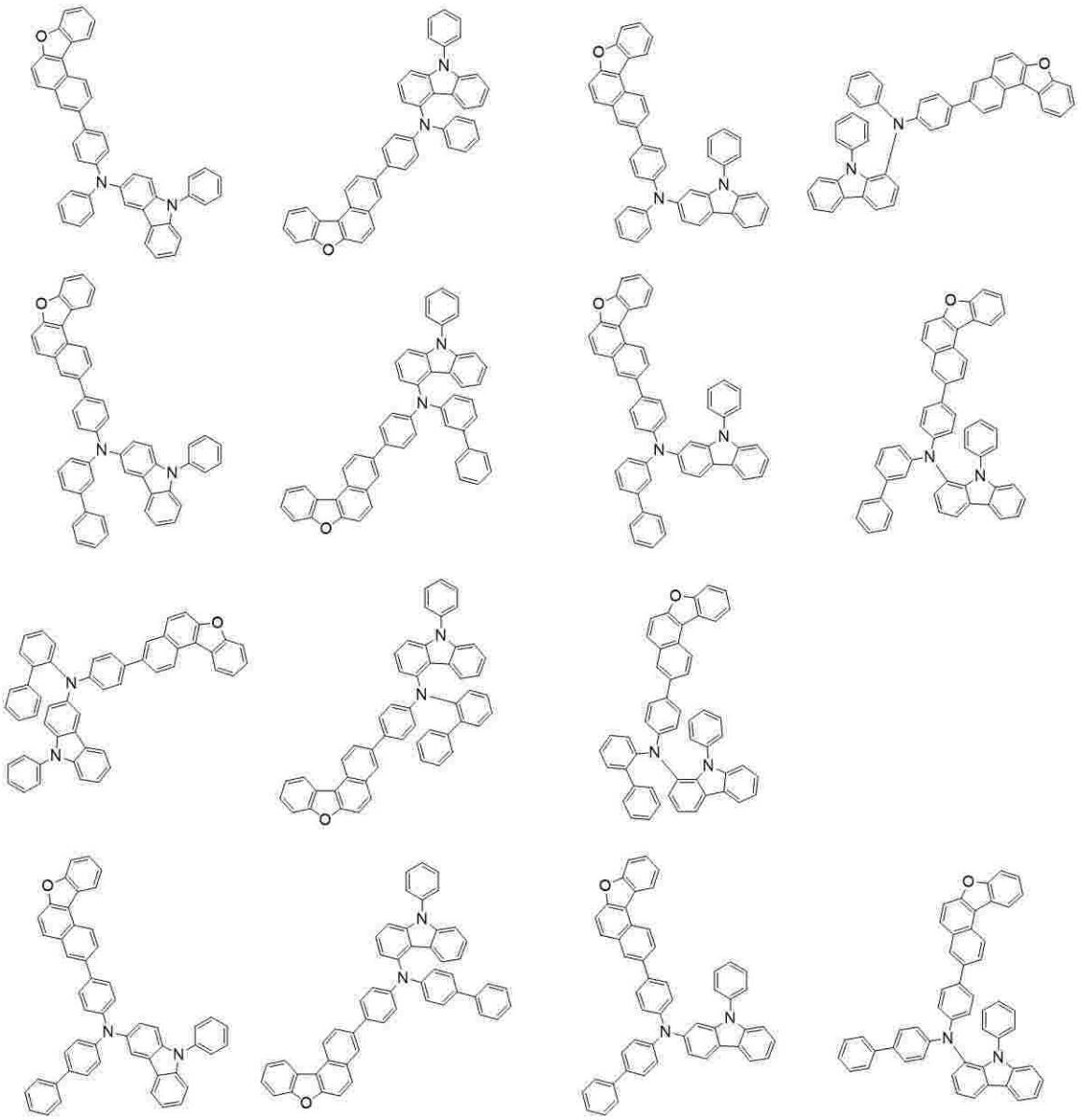
【化１９２】



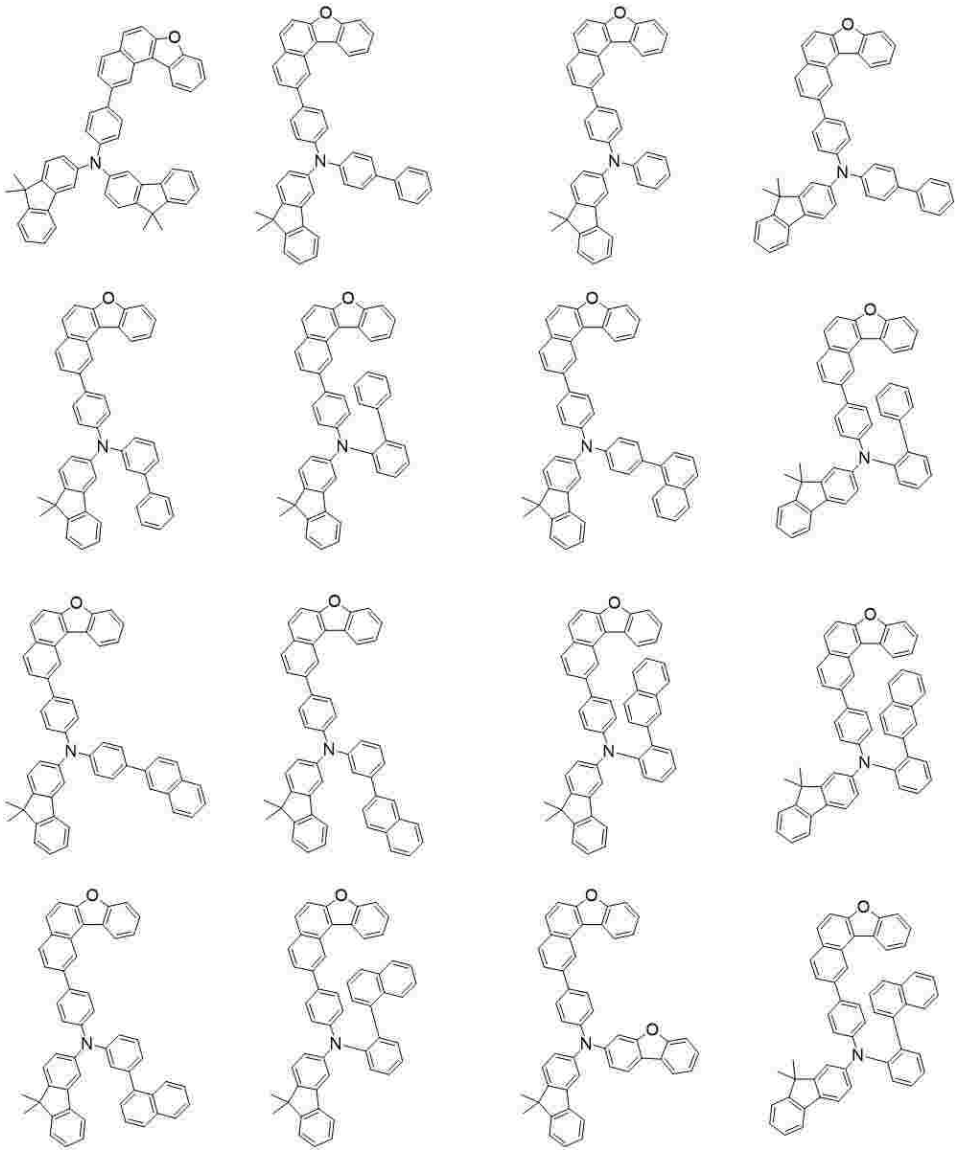
【化１９３】



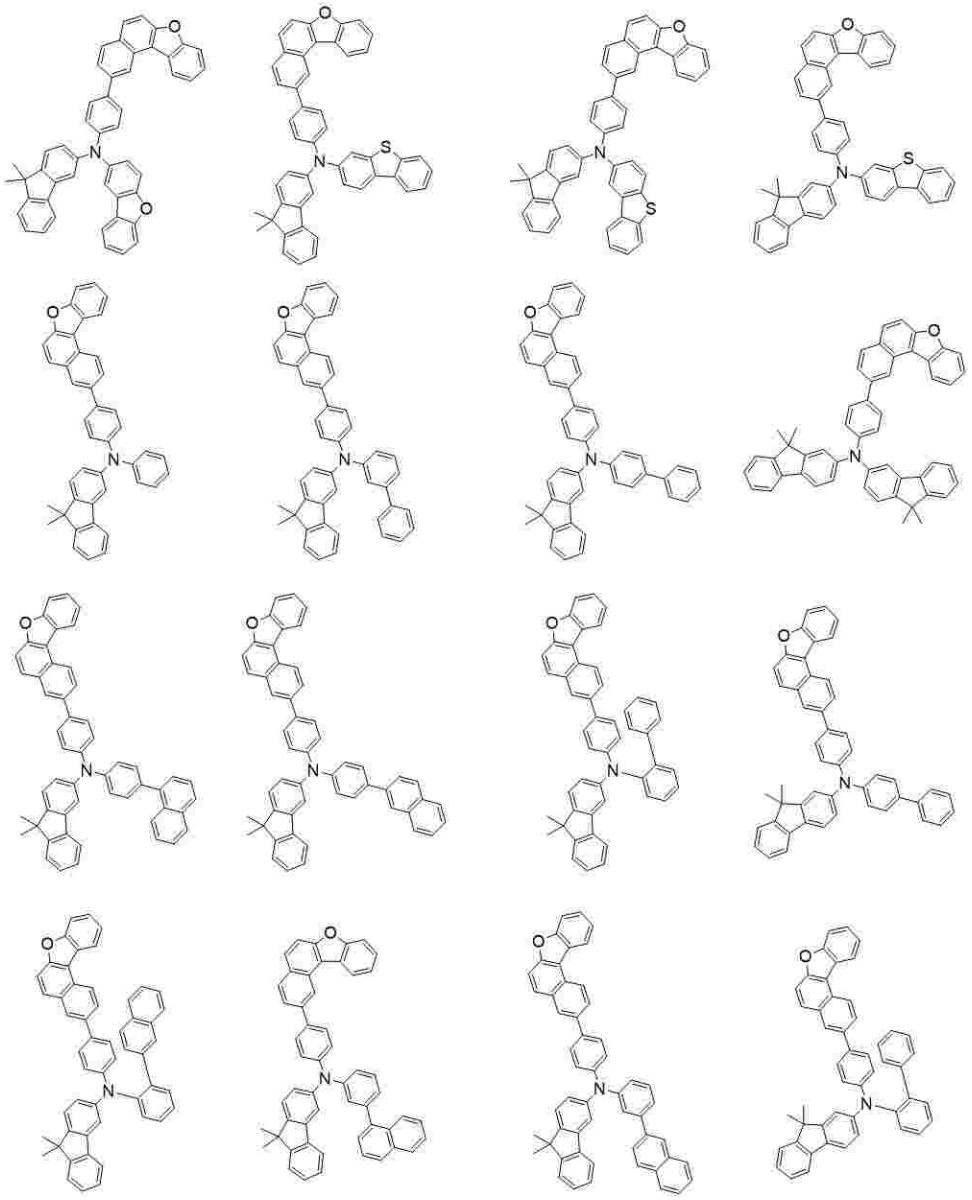
【化１９４】



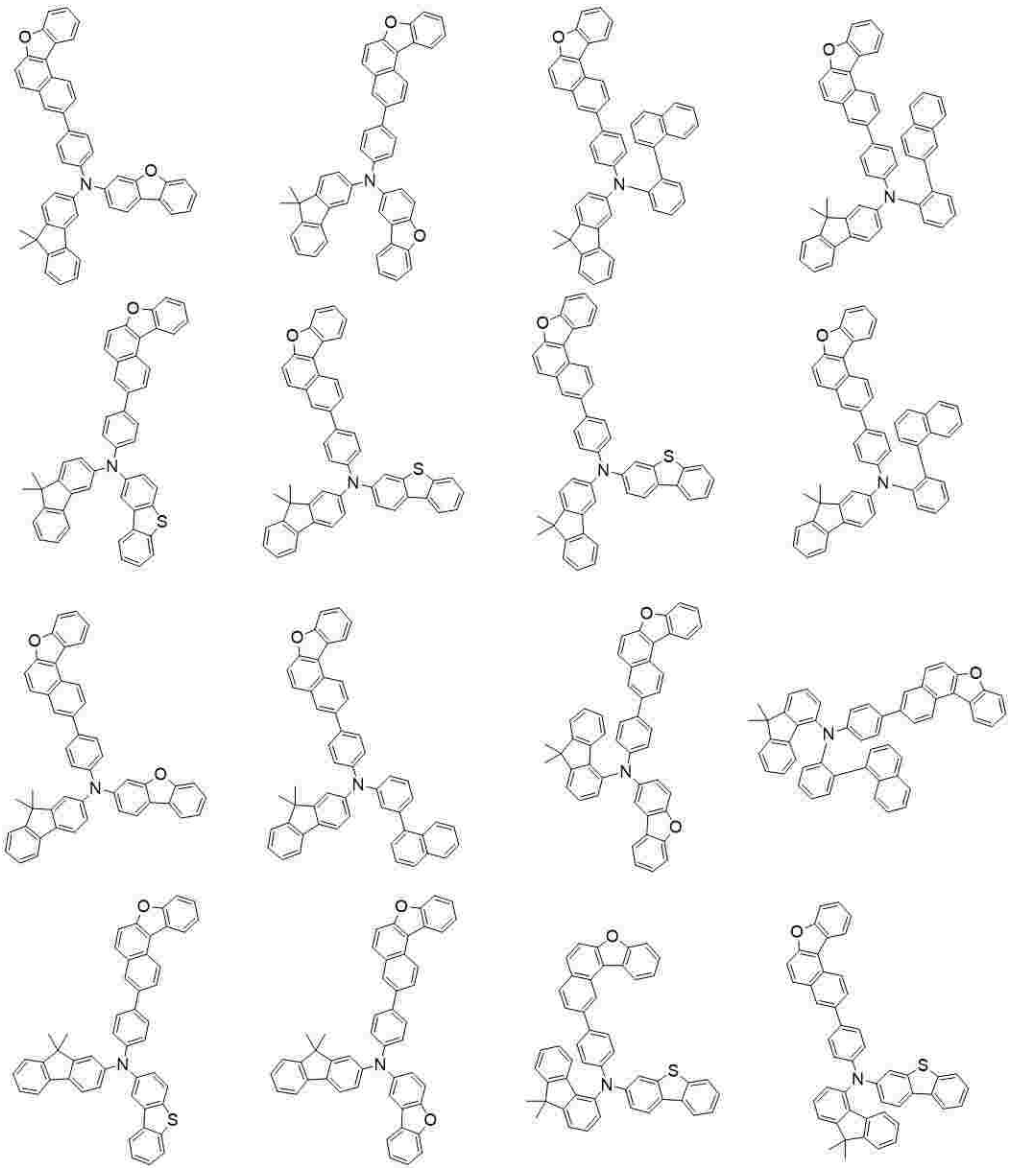
【化１９５】



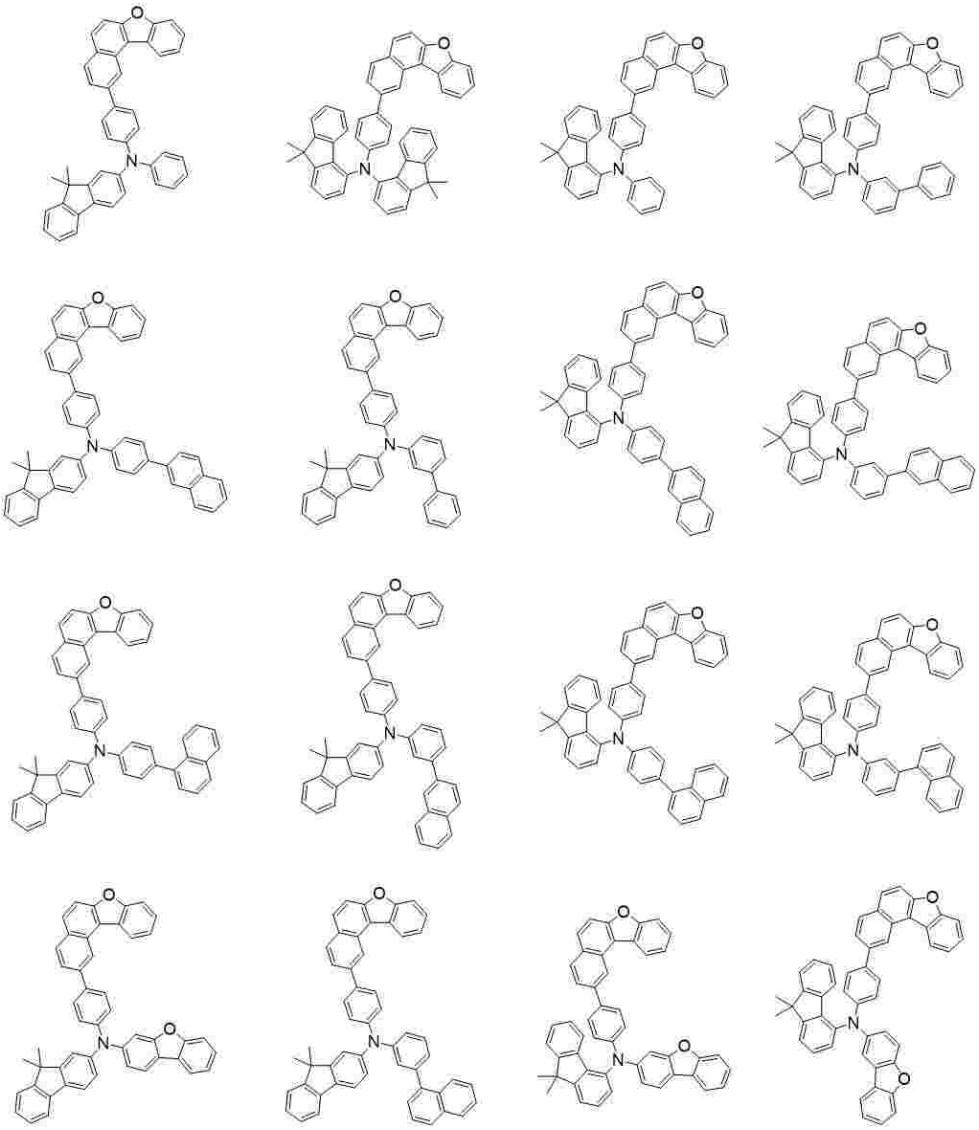
【化１９６】



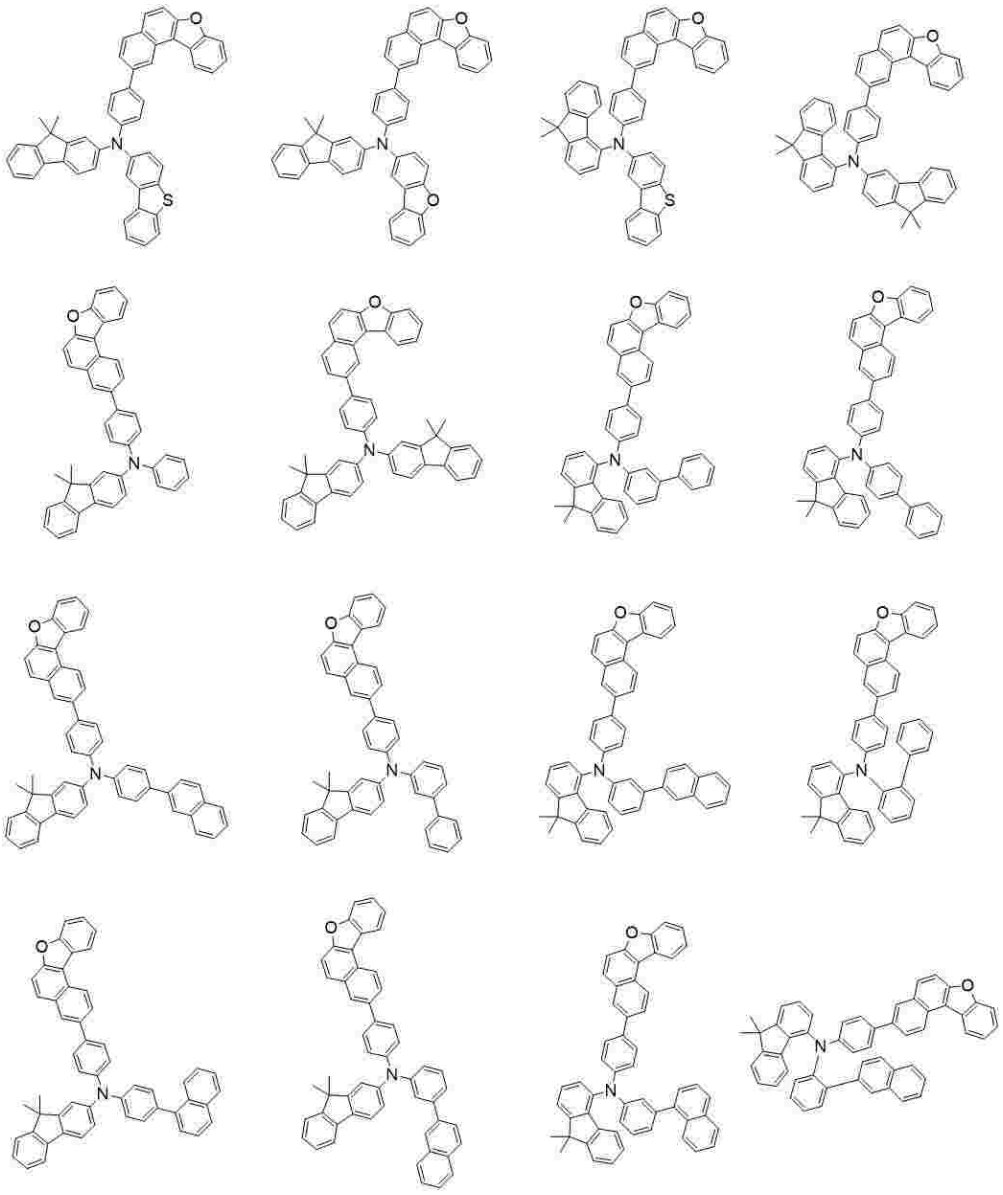
【化１９７】



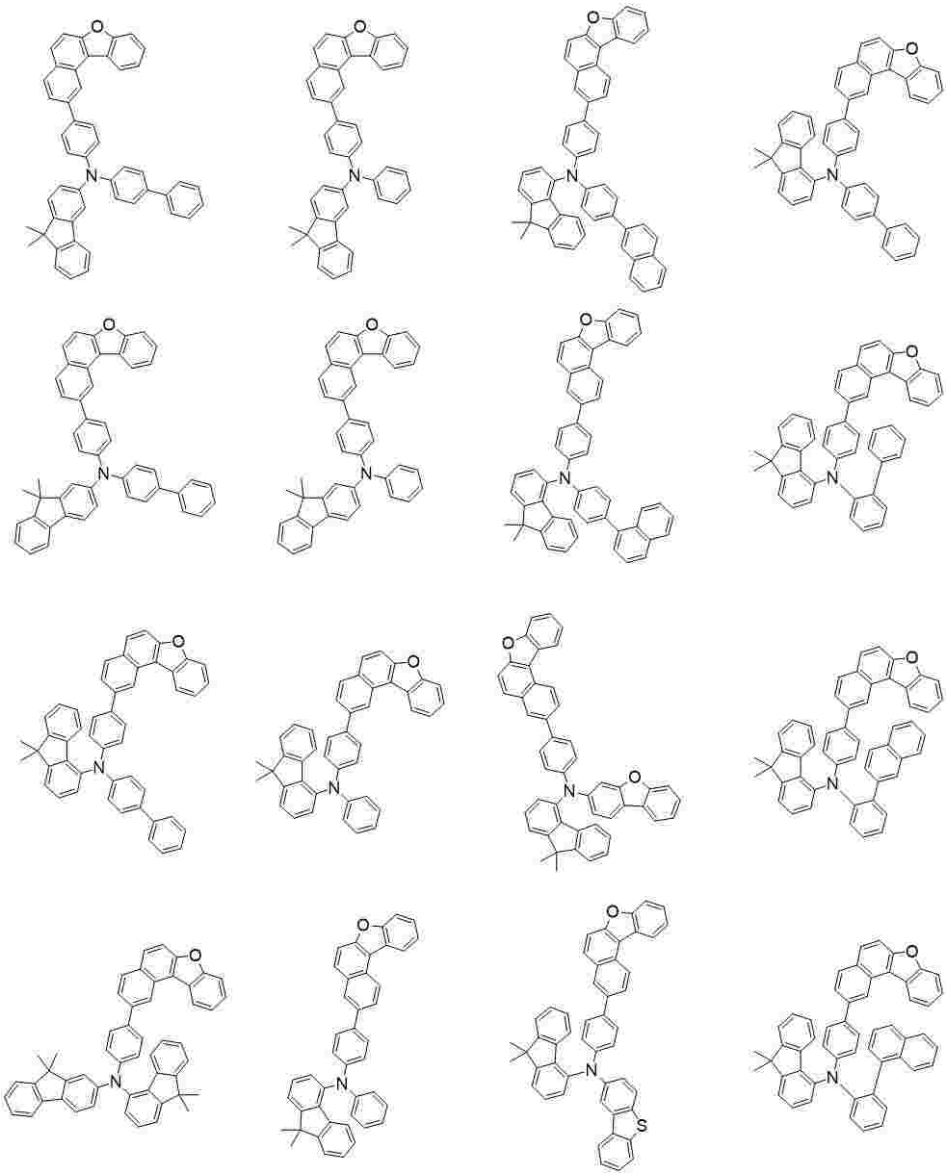
【化１９８】



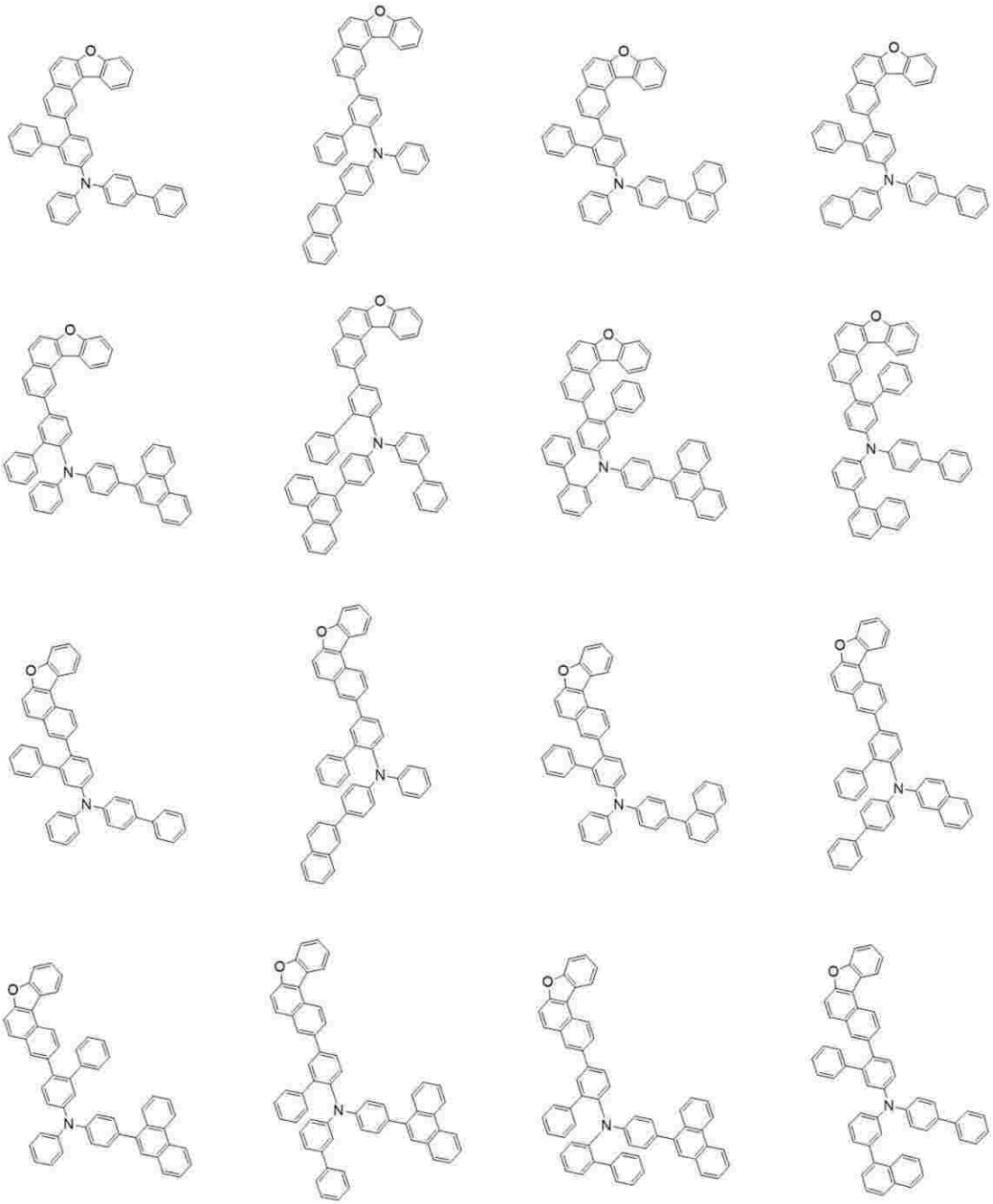
【化１９９】



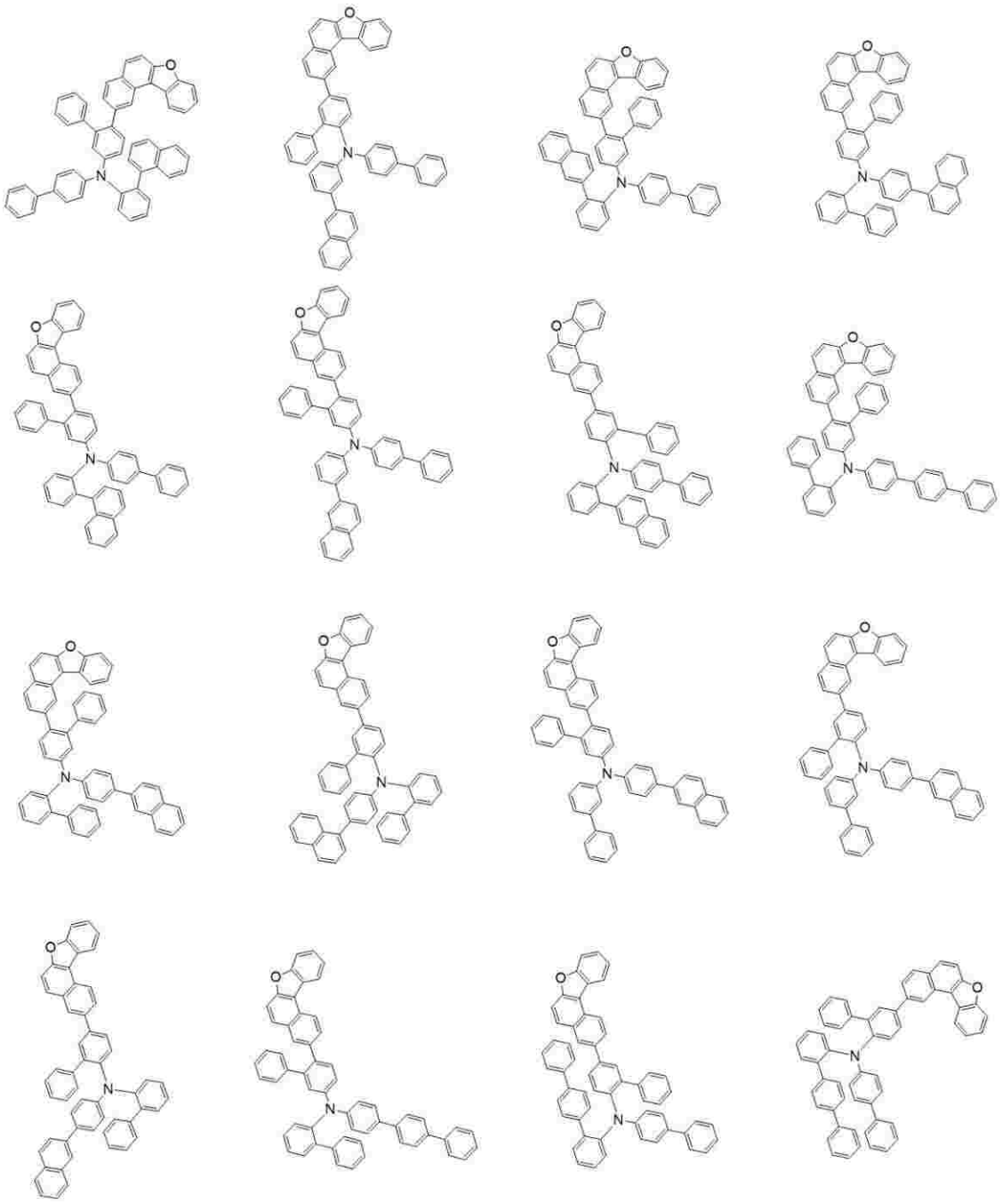
【化２００】



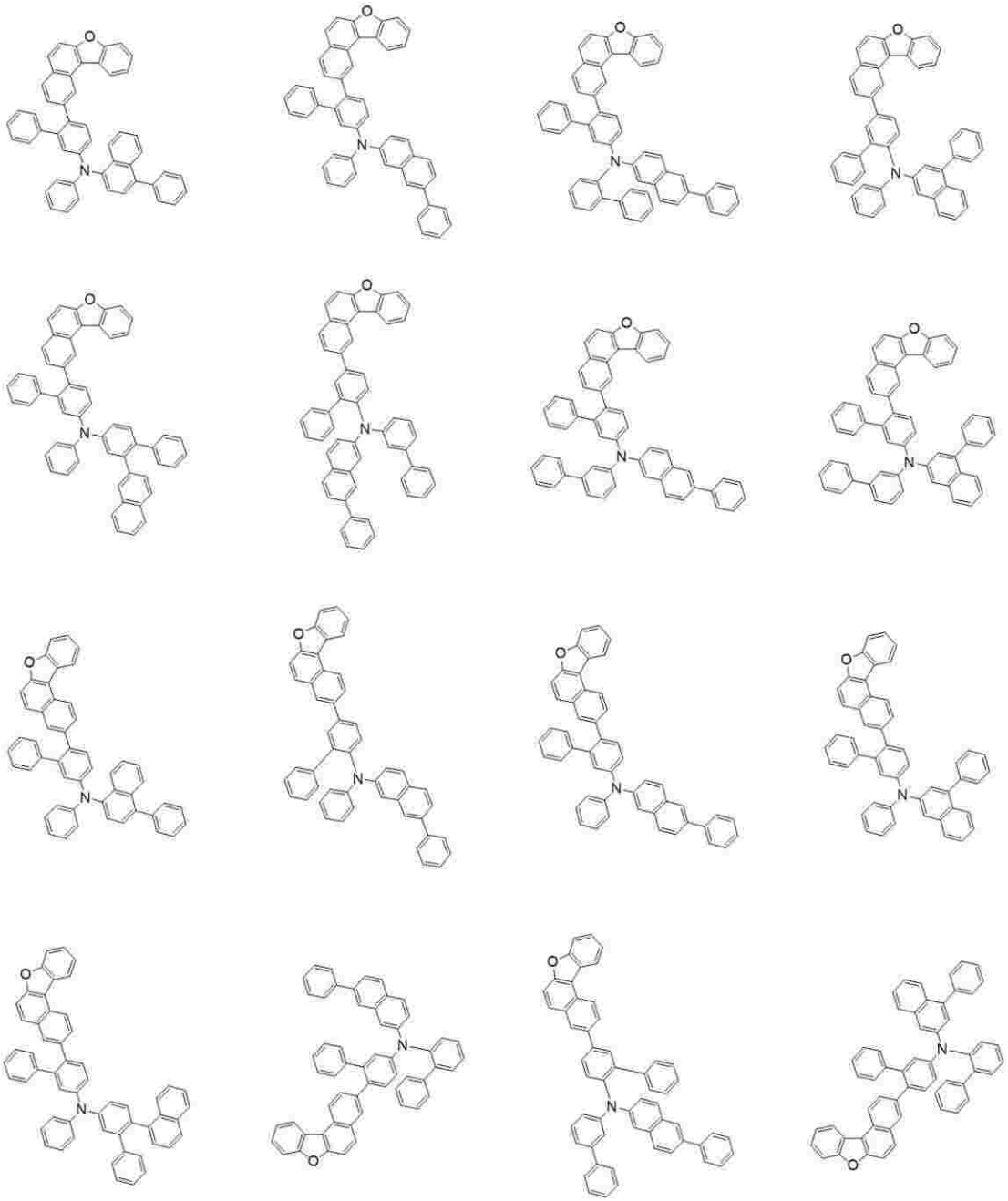
【化２０１】



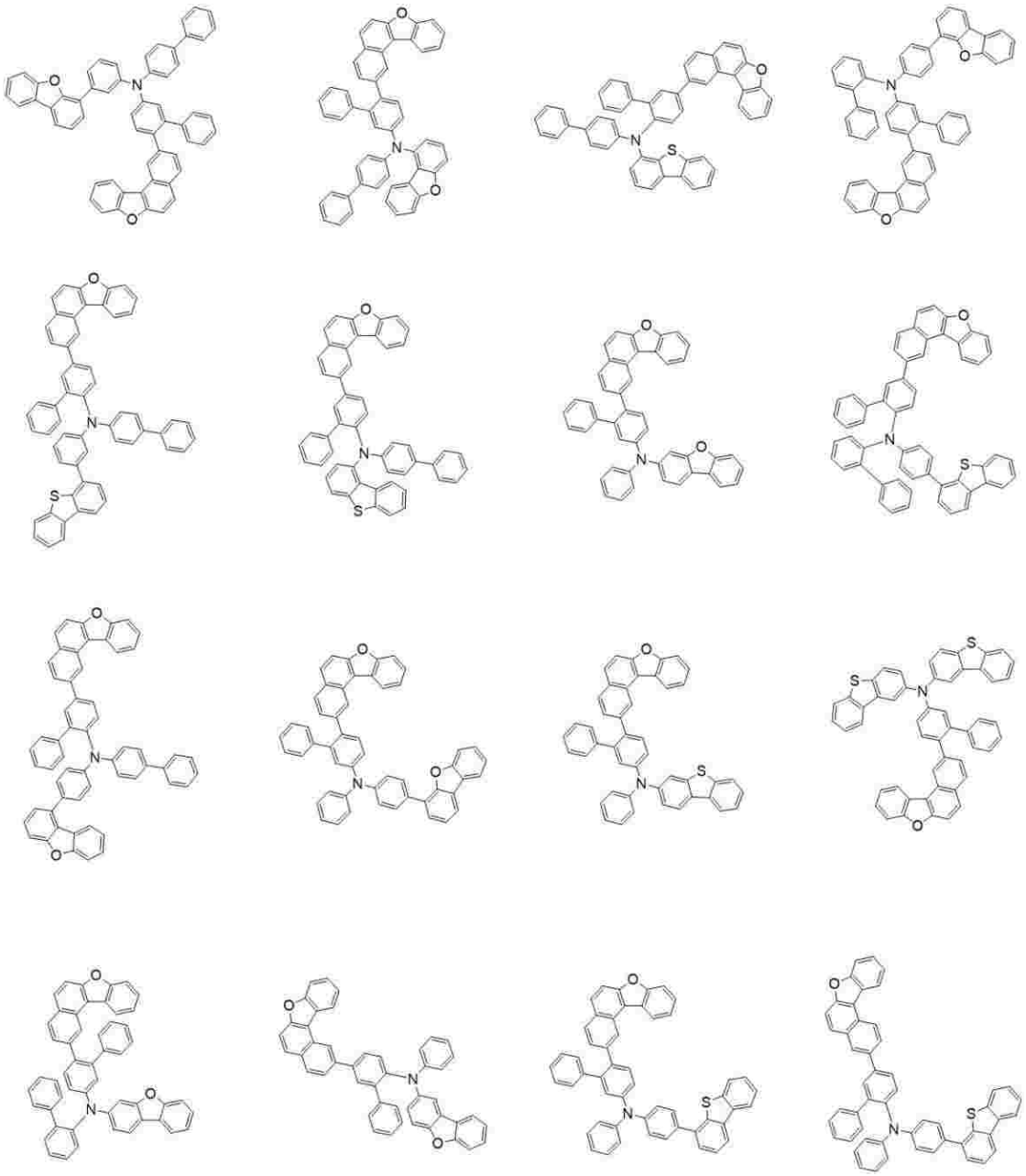
【化２０２】



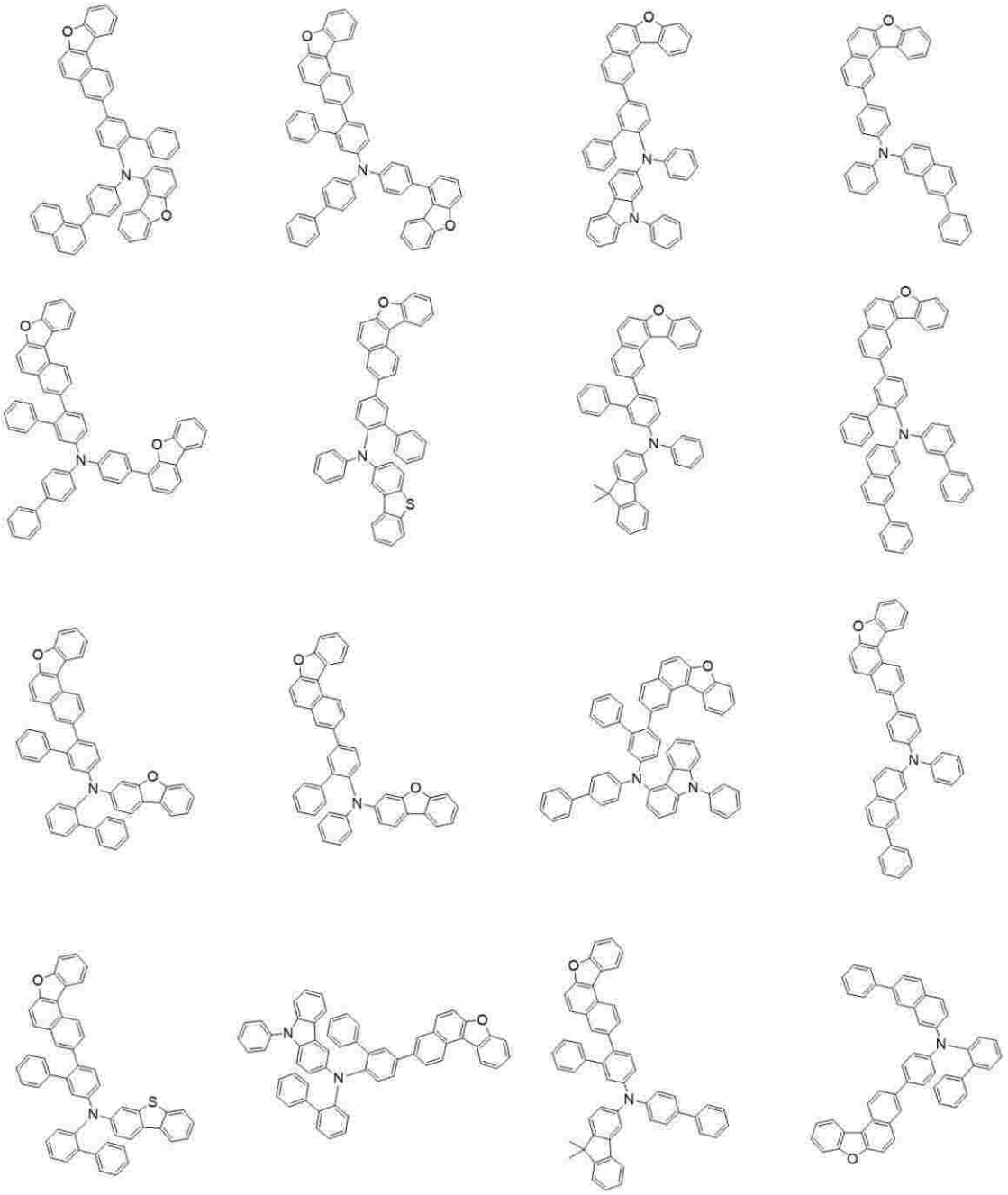
【化２０３】



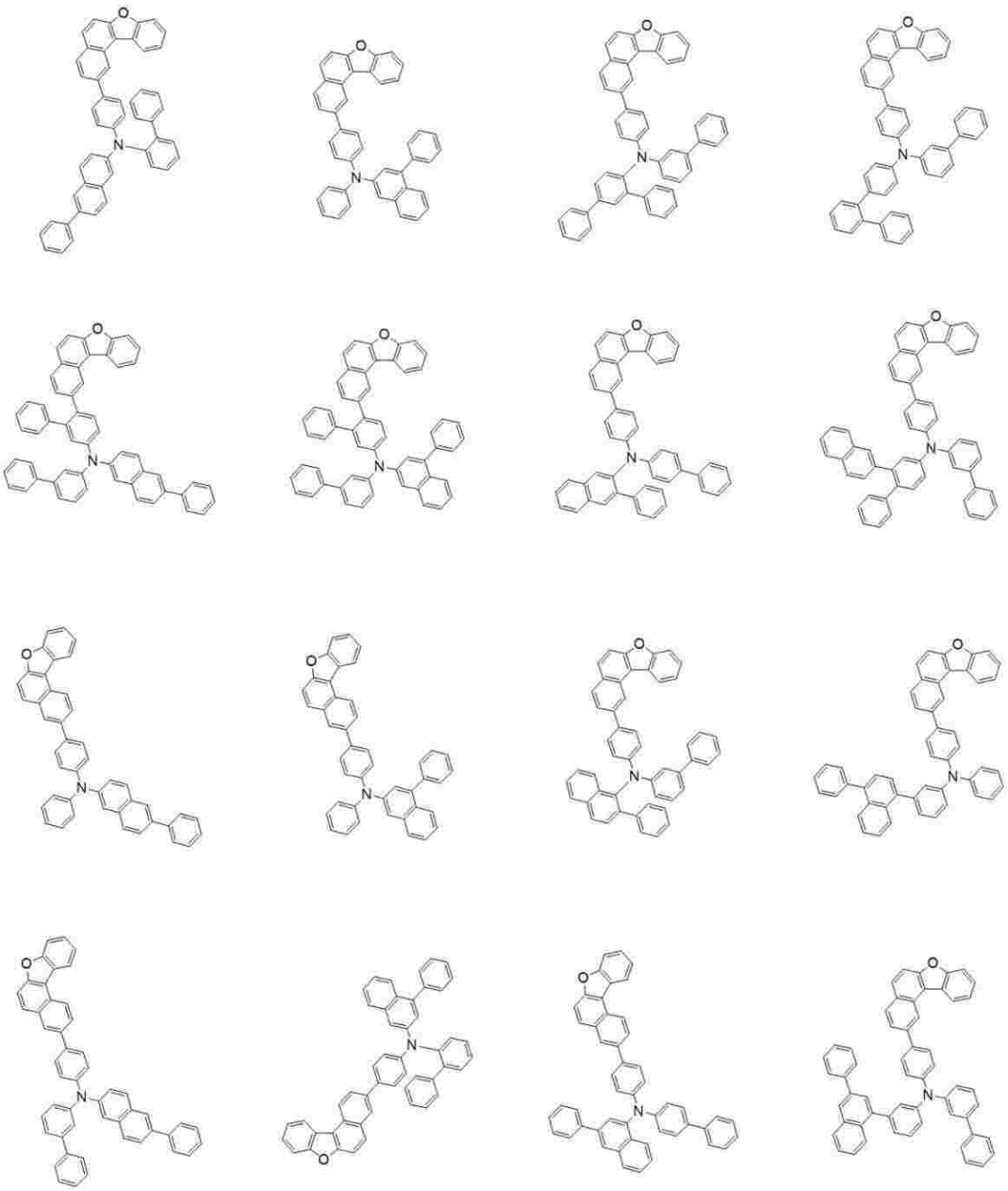
【化２０４】



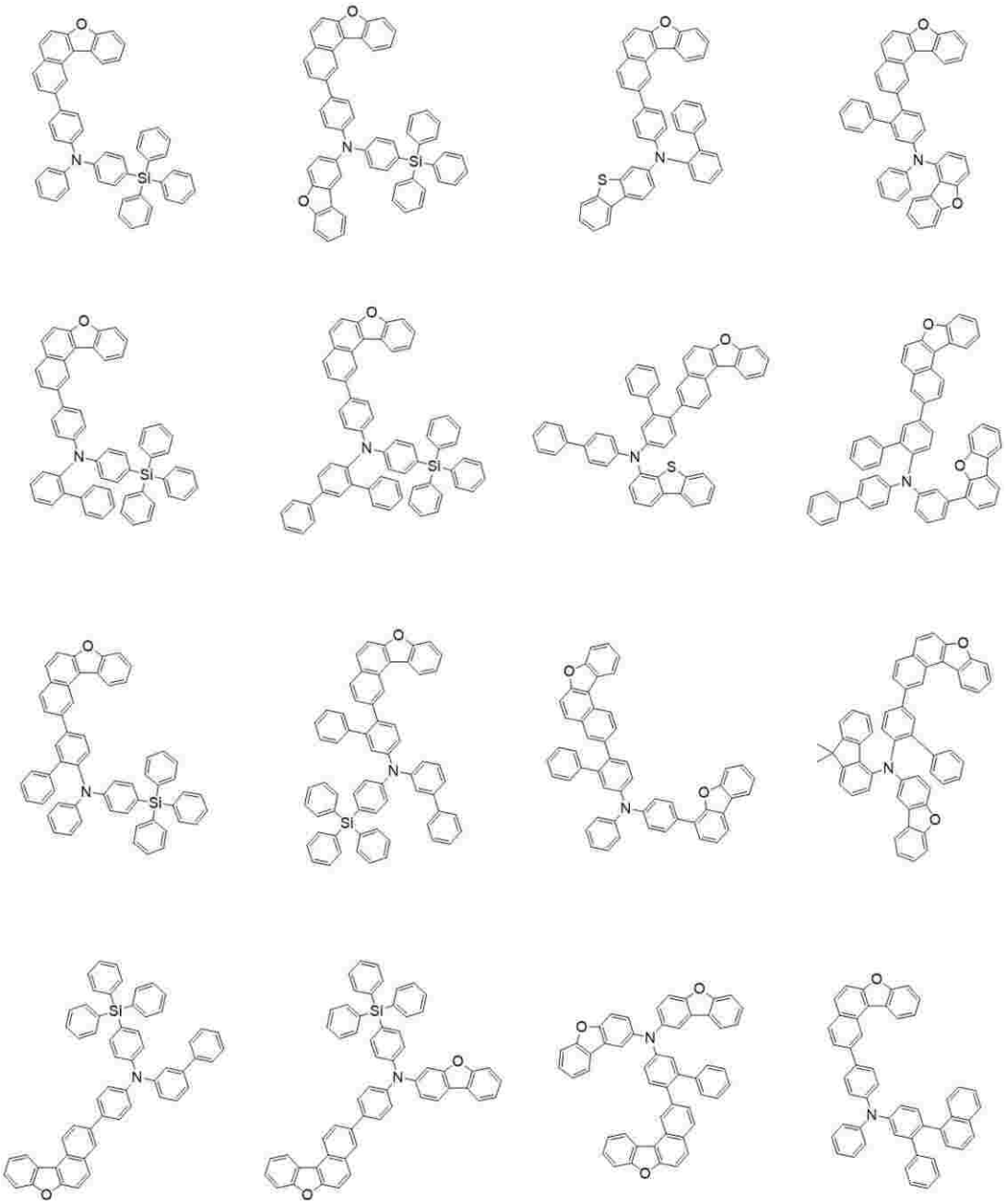
【化２０５】



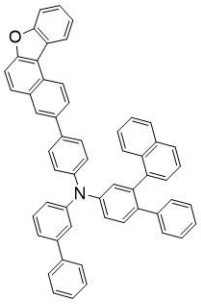
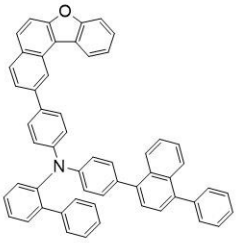
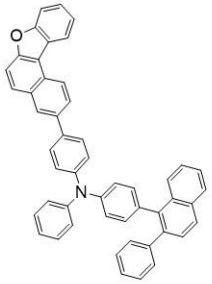
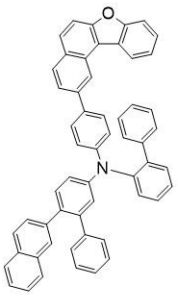
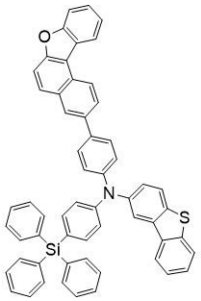
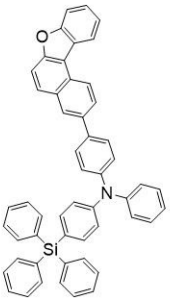
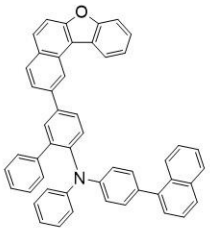
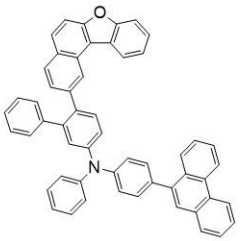
【化２０６】



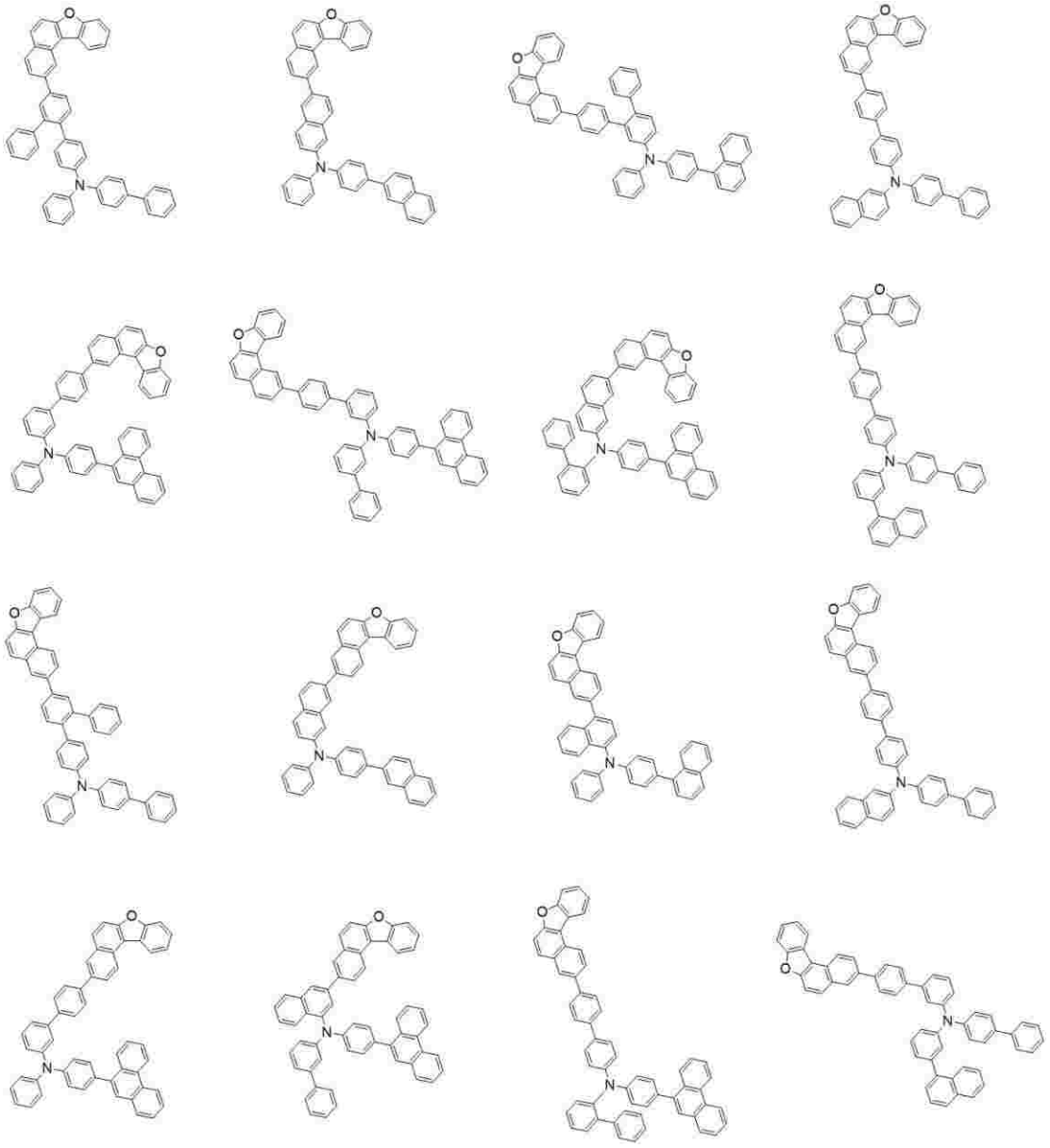
【化２０７】



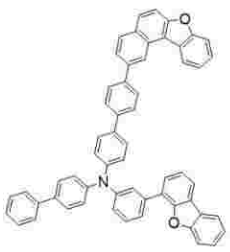
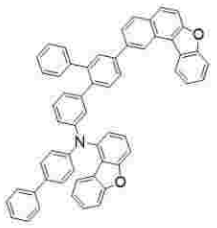
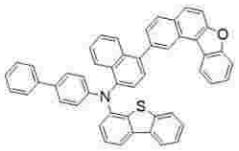
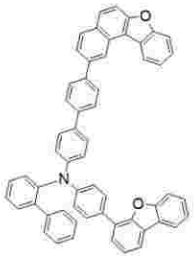
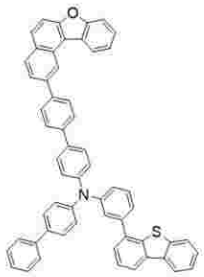
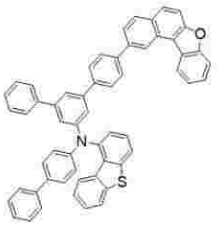
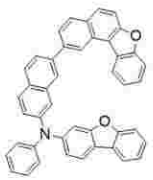
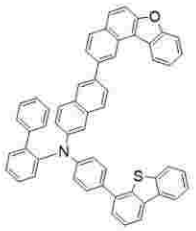
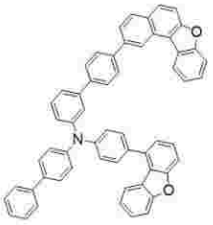
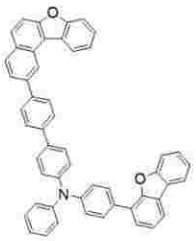
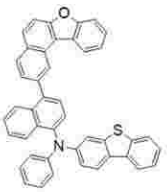
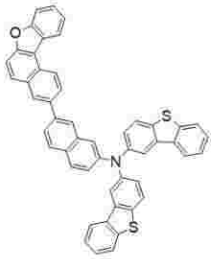
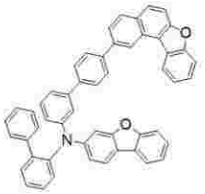
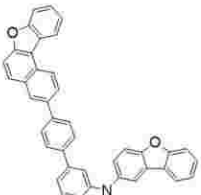
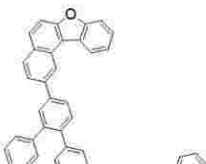
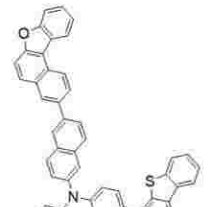
【化２０８】

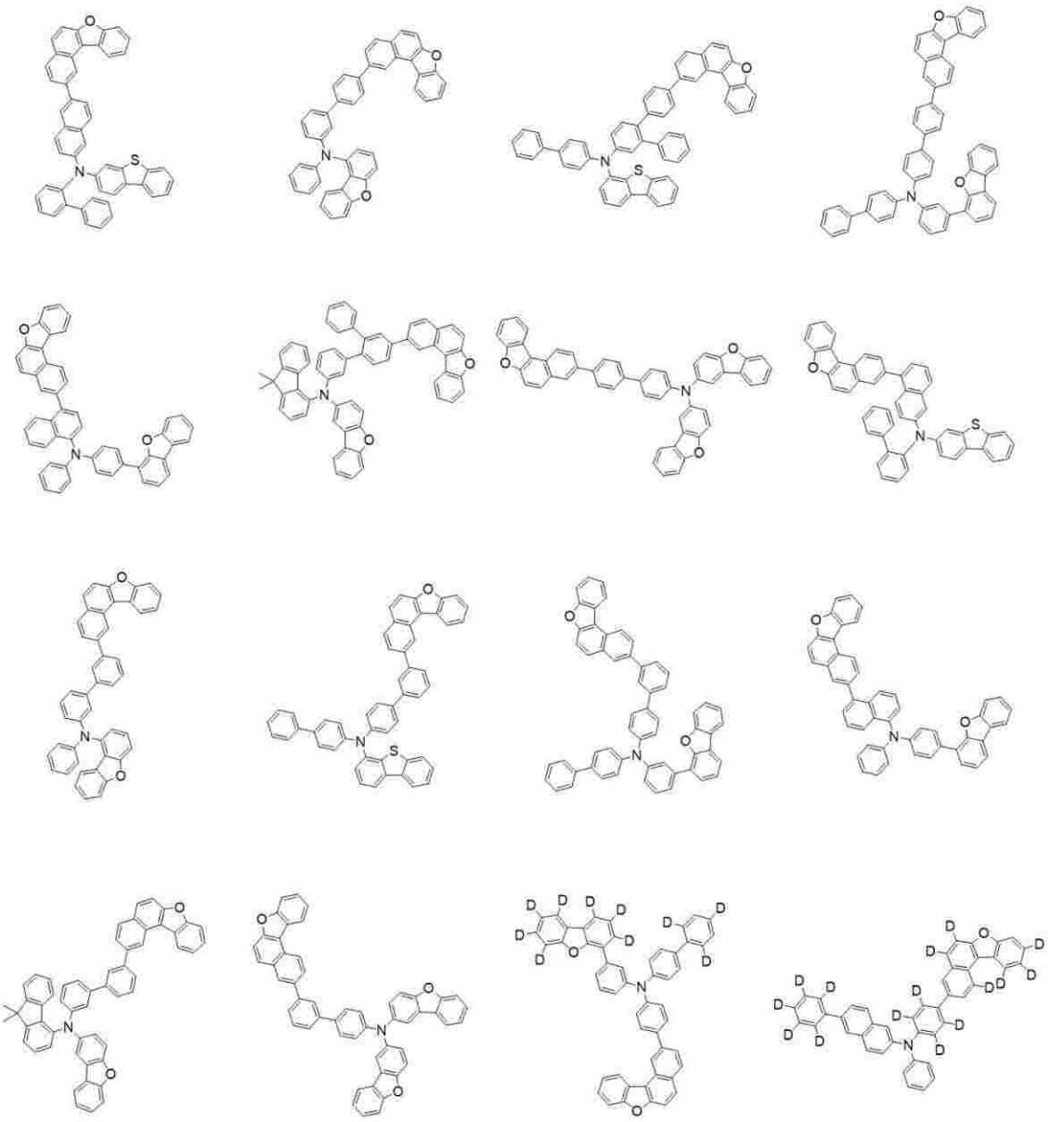
【化２０９】



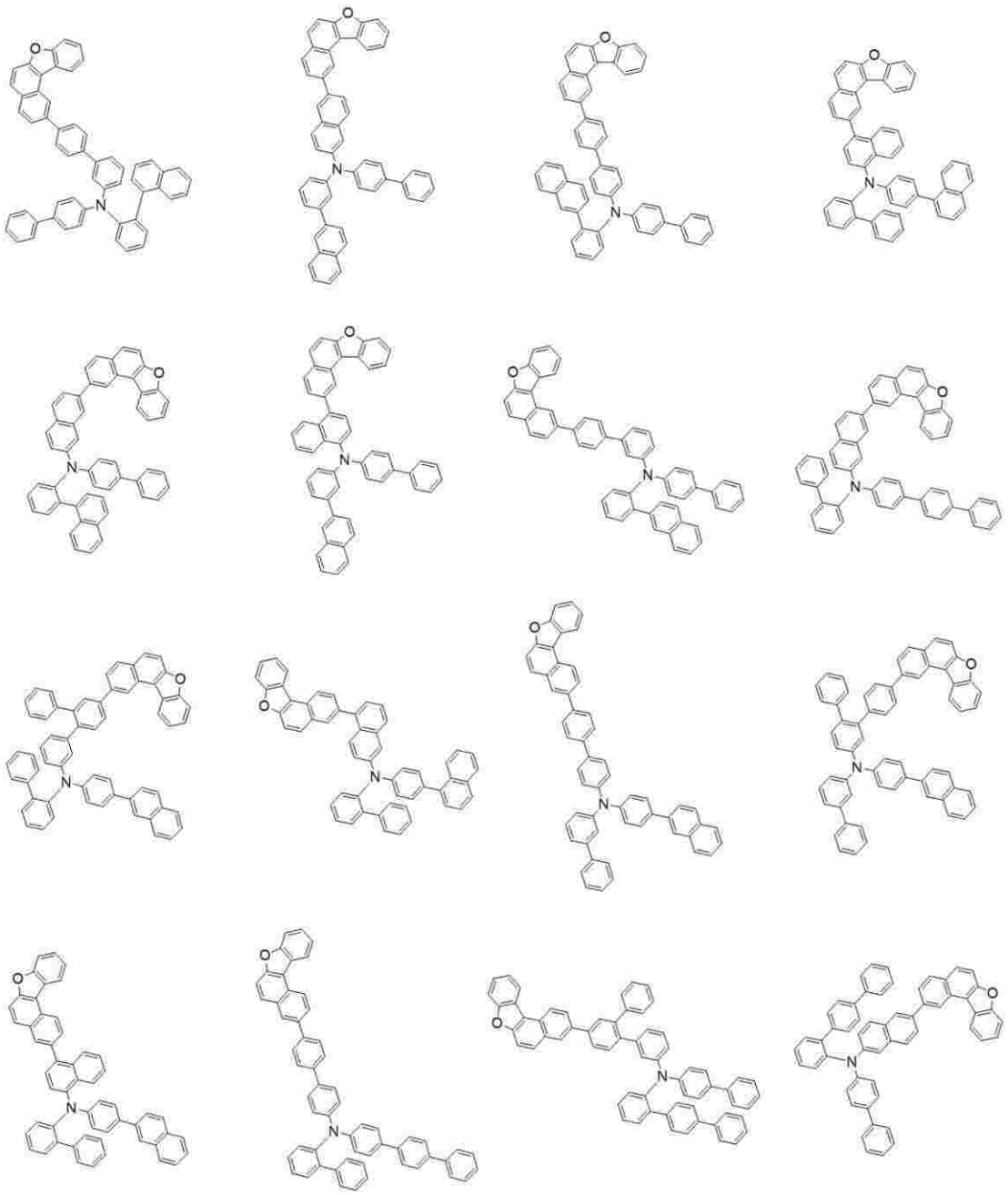
【化２１０】

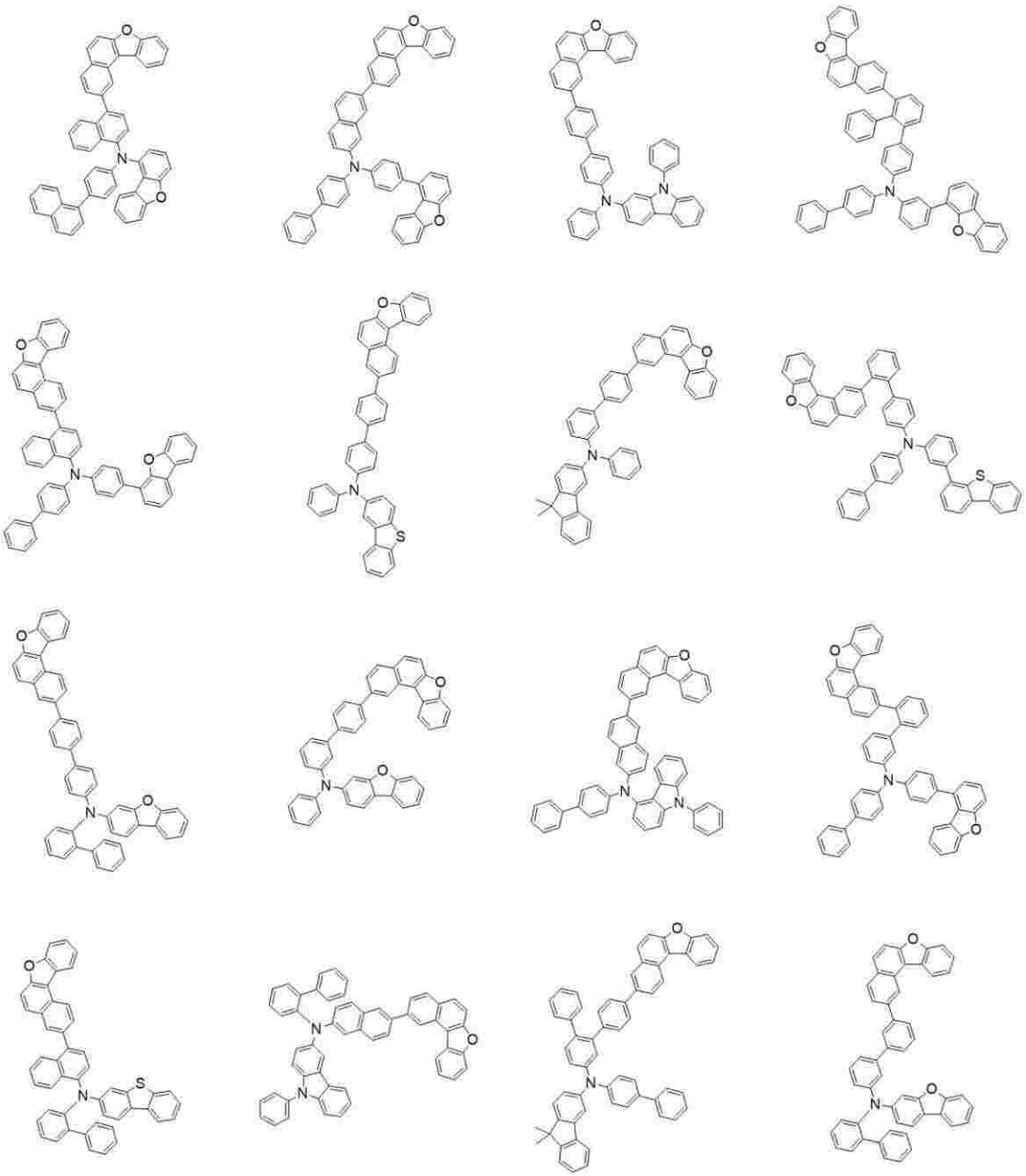
【化２１１】



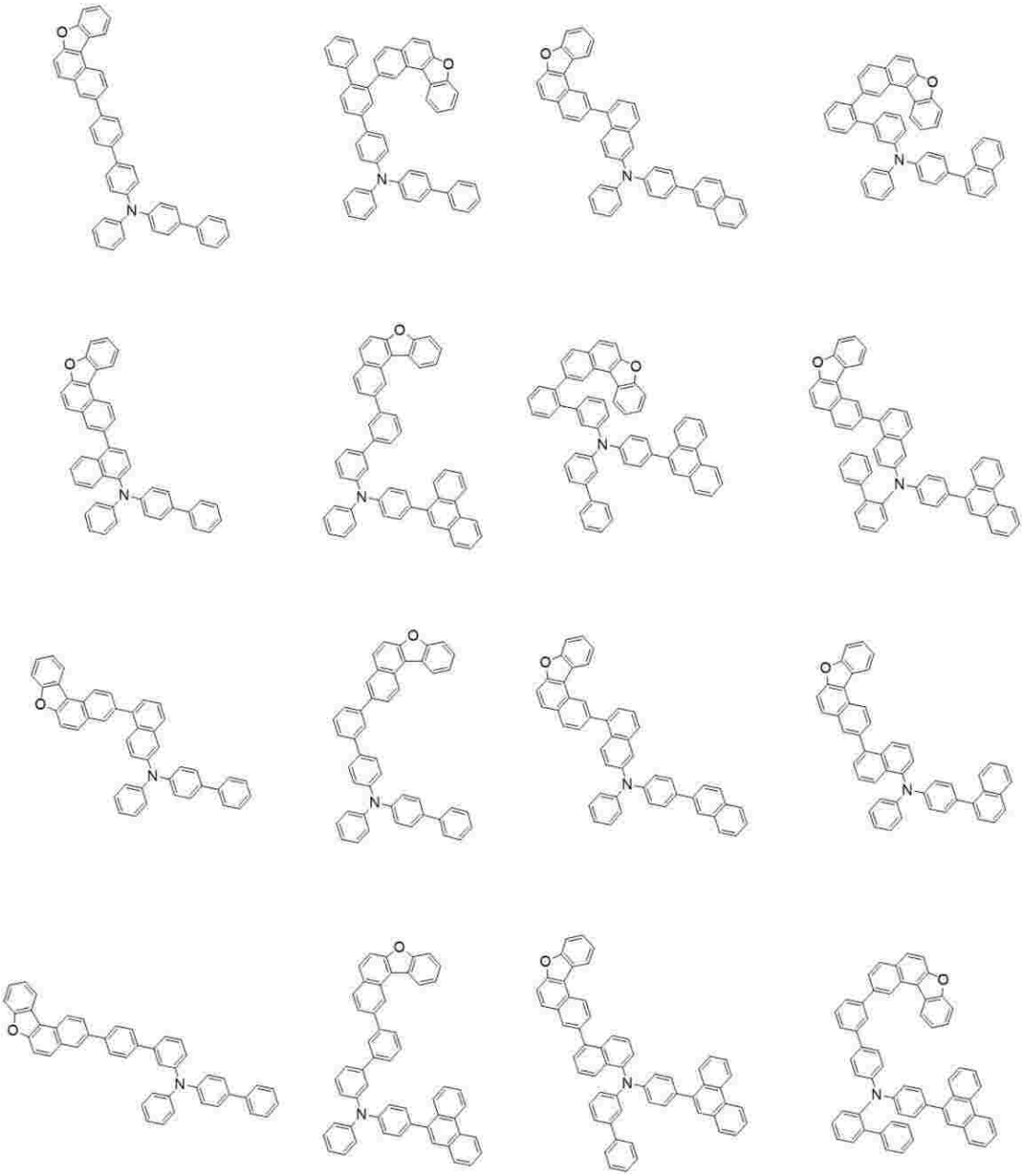
【化２１２】



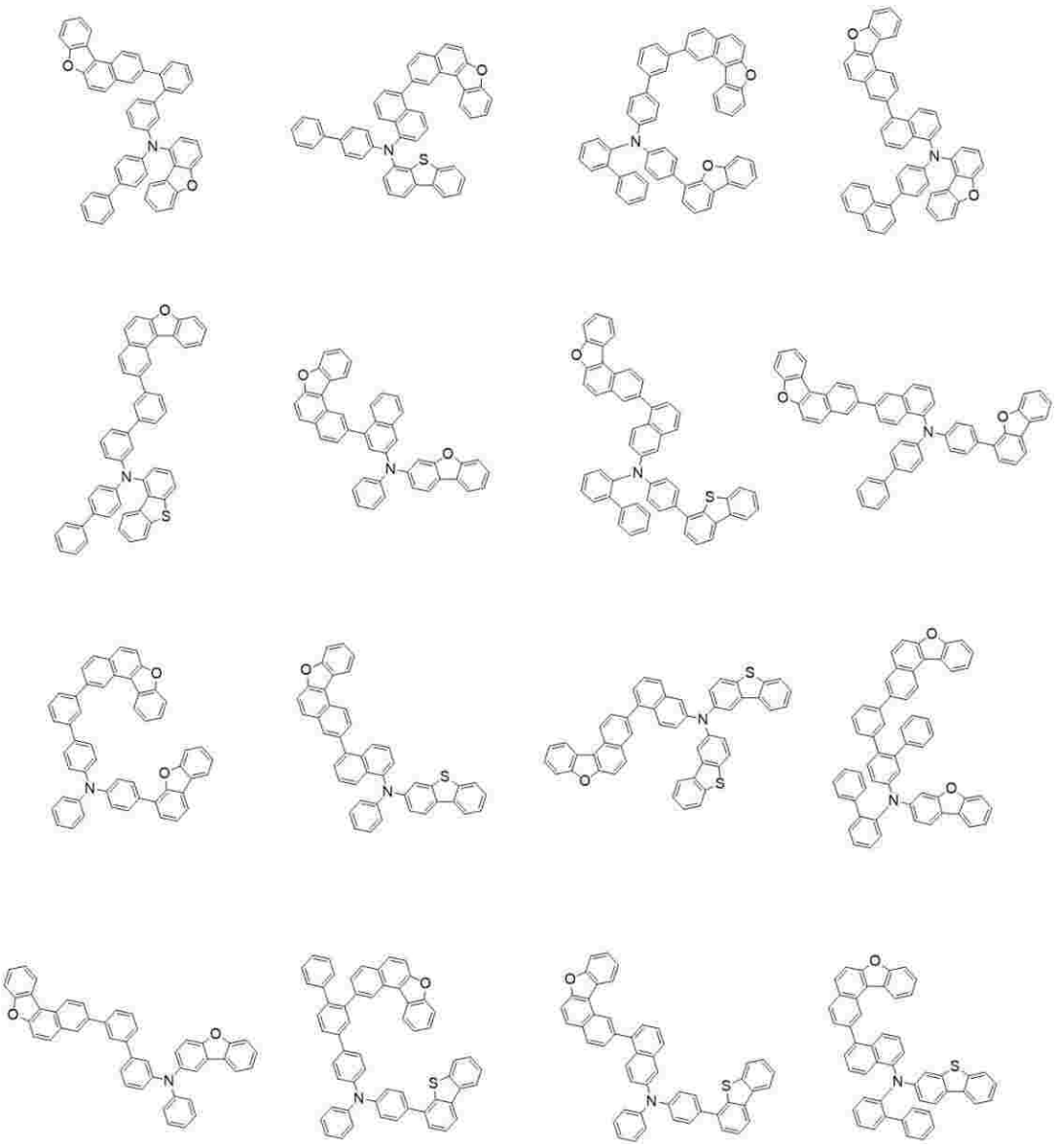
【化２１３】



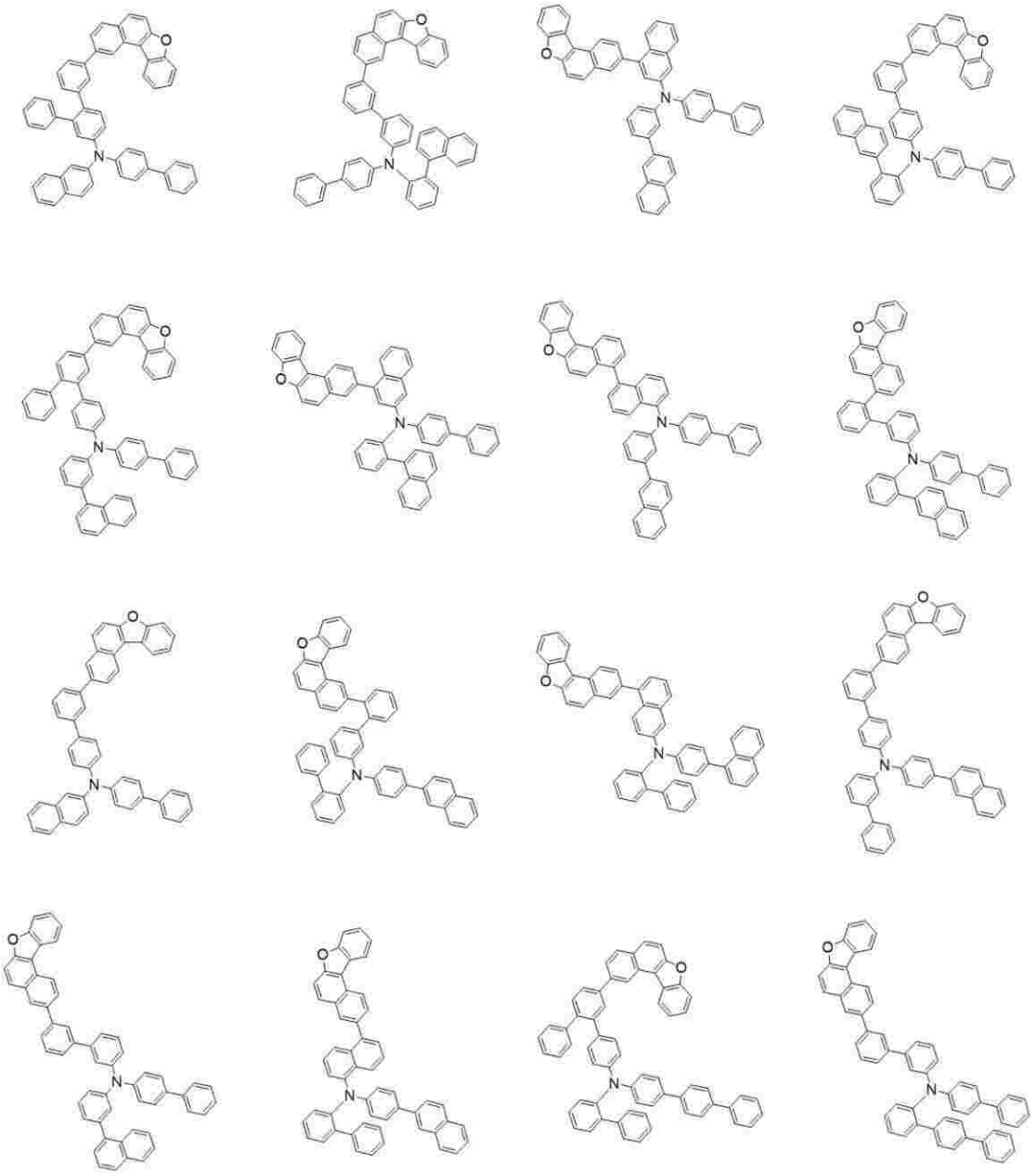
【化２１４】



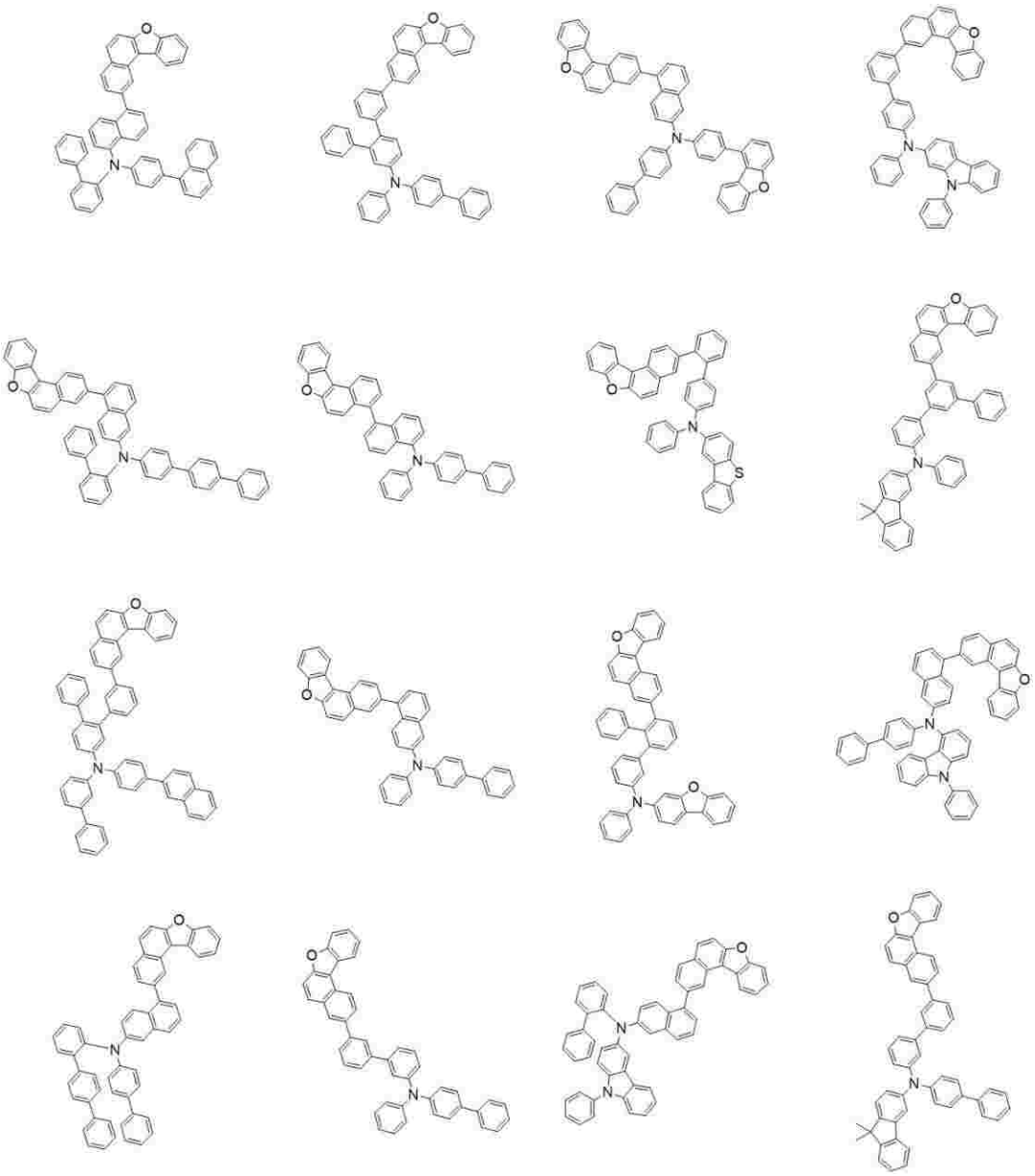
【化２１５】



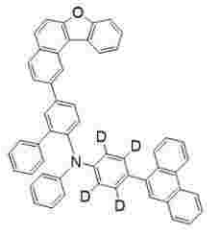
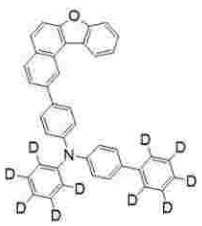
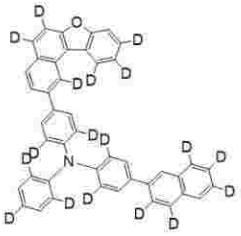
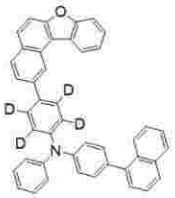
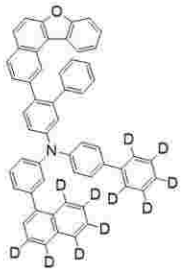
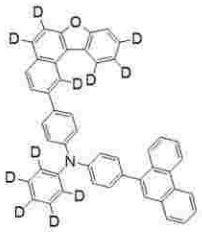
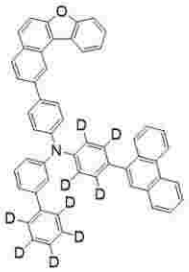
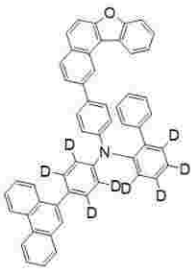
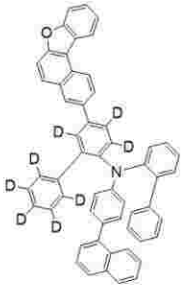
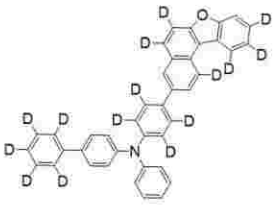
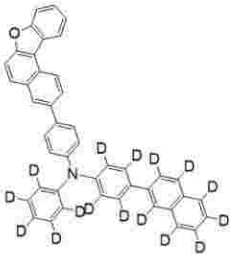
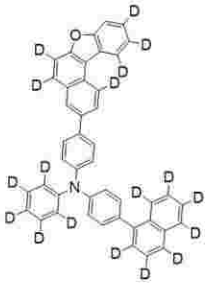
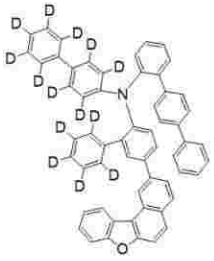
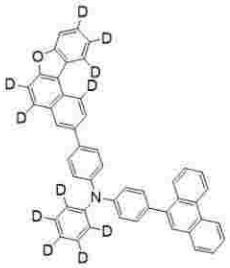
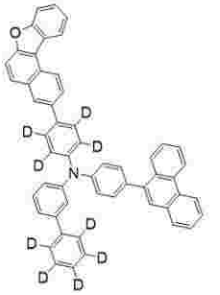
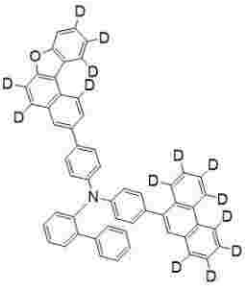
【化２１６】



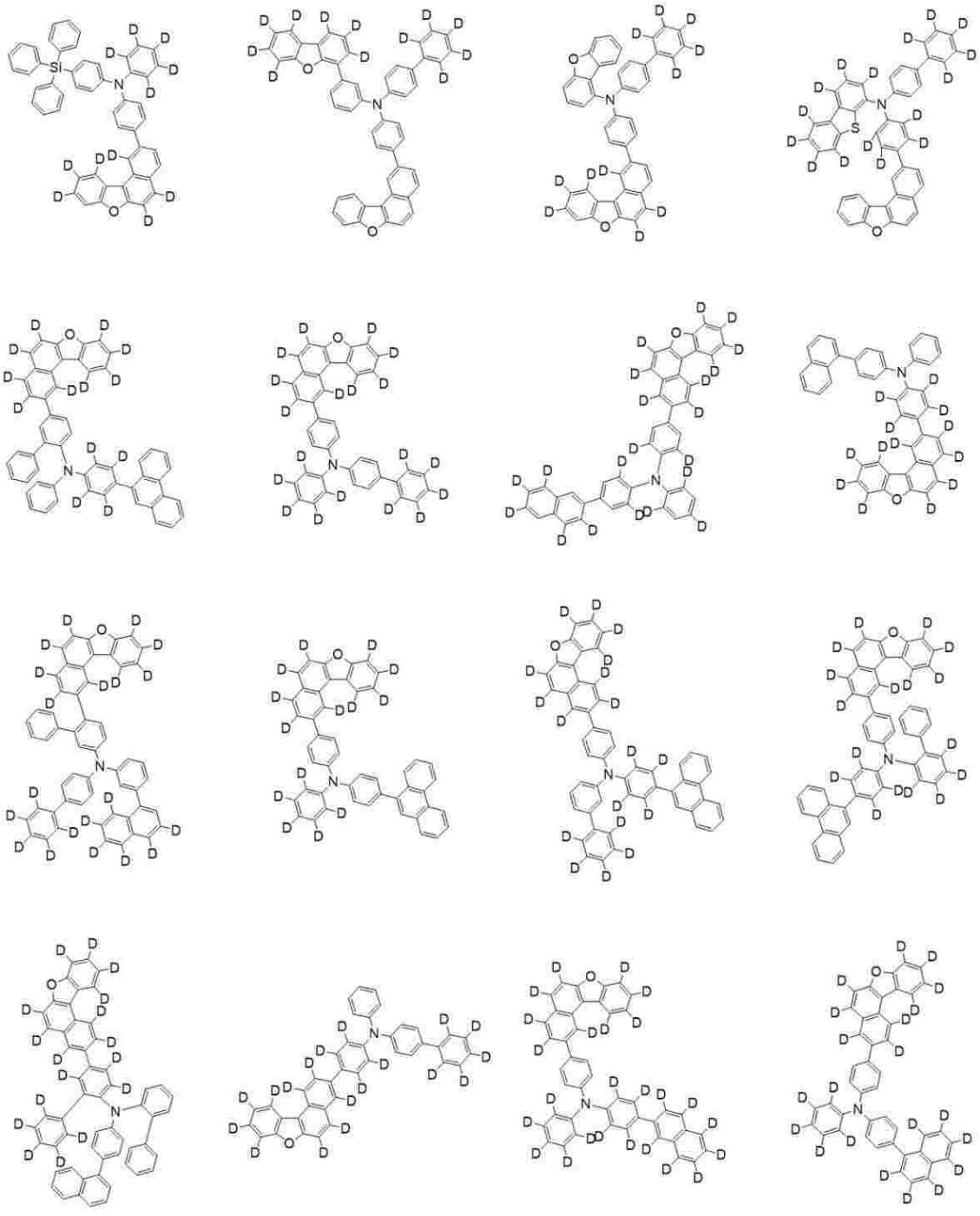
【化２１７】



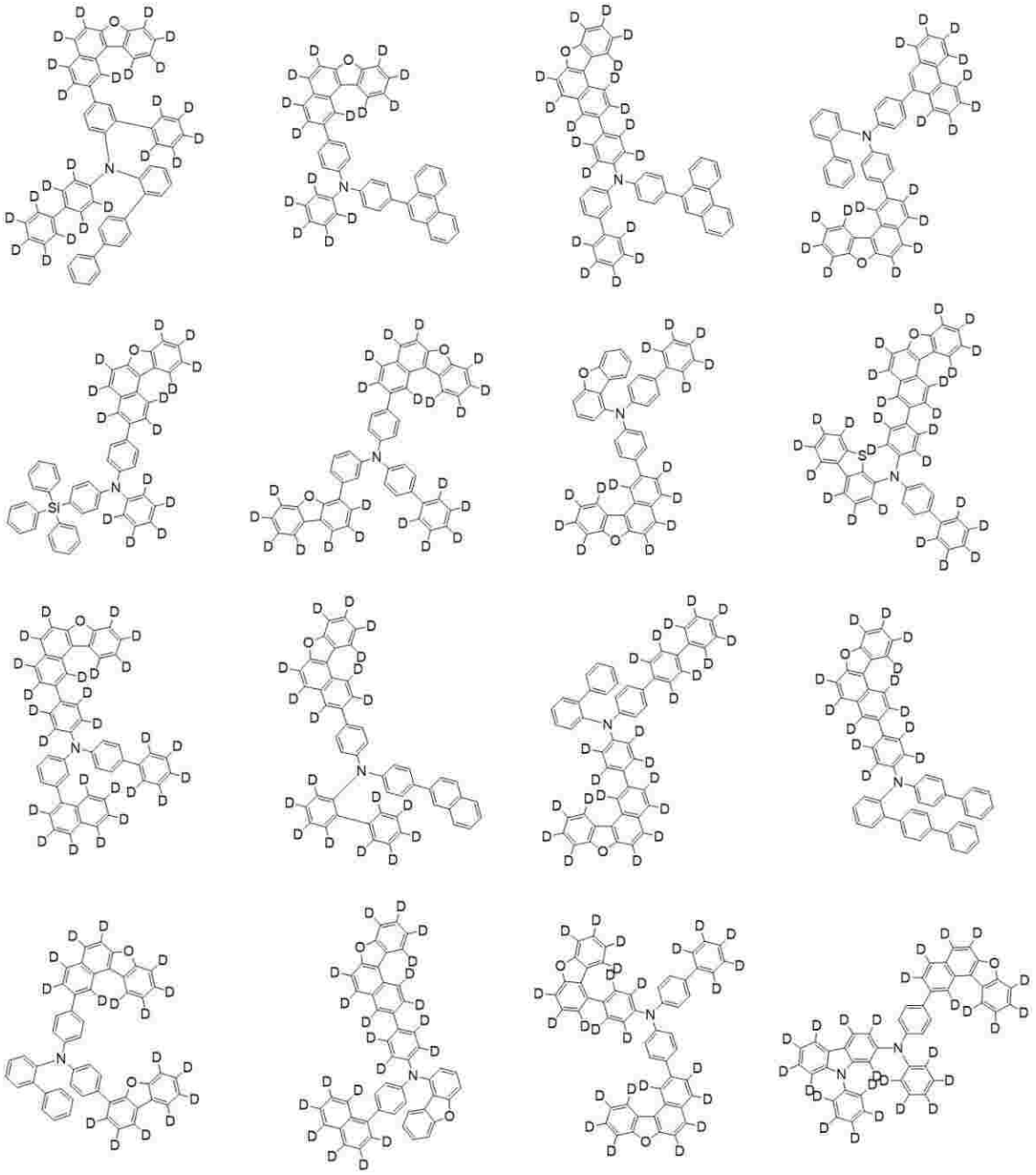
【化２１８】

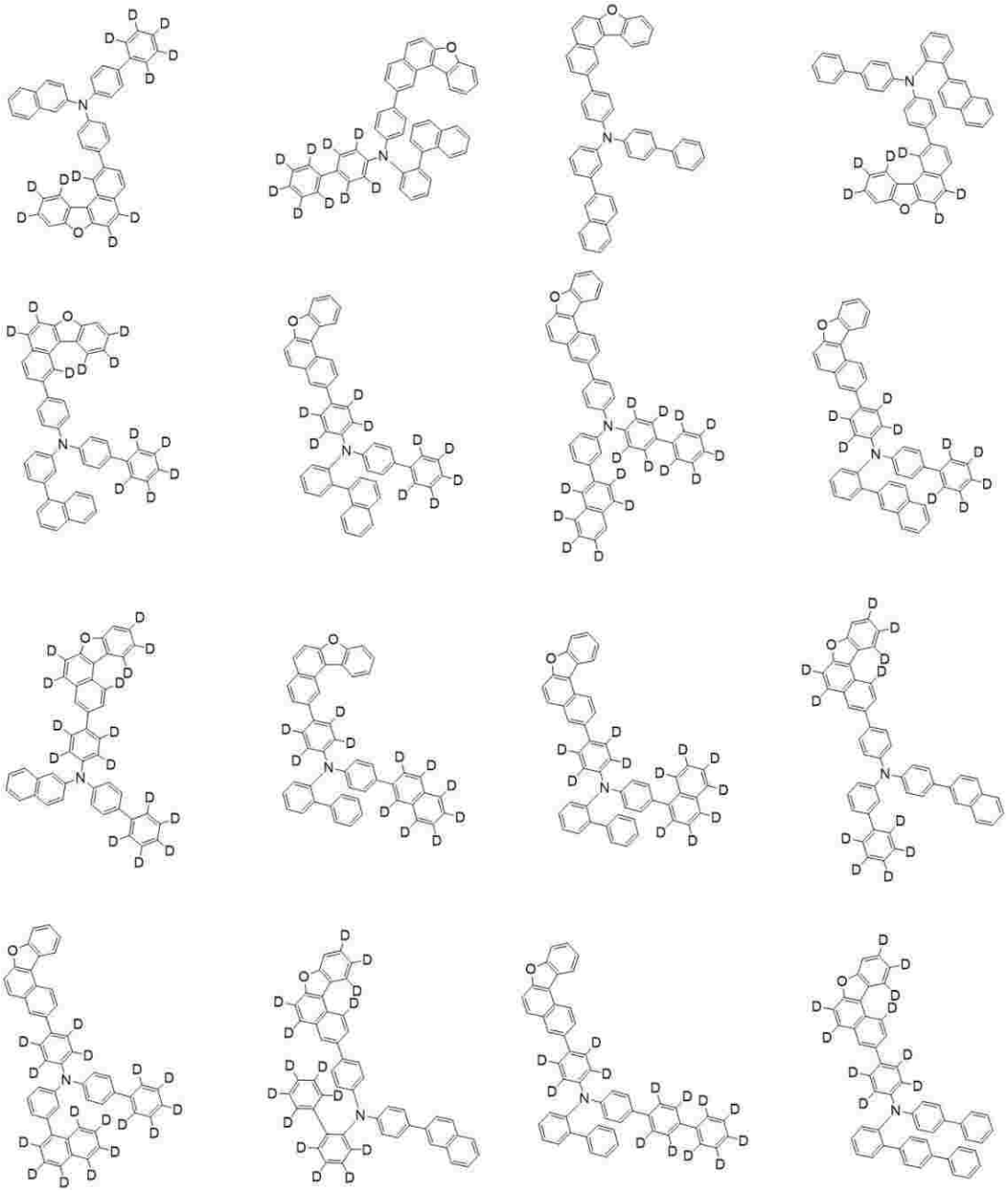
【化２１９】



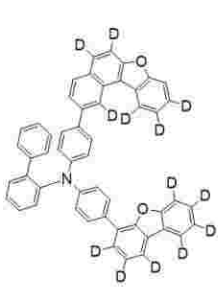
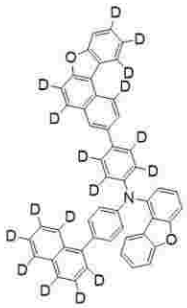
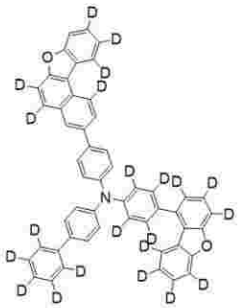
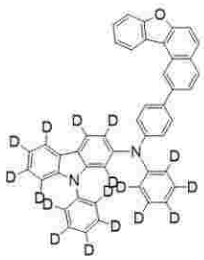
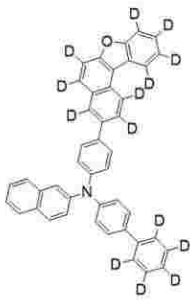
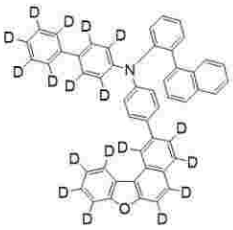
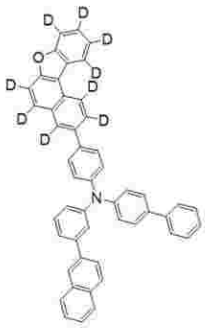
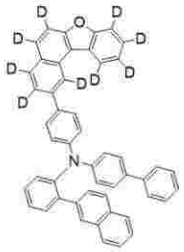
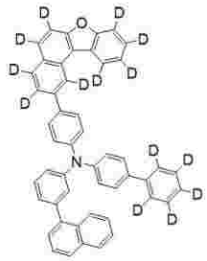
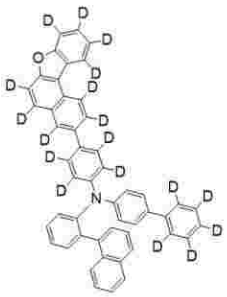
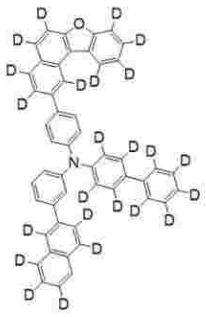
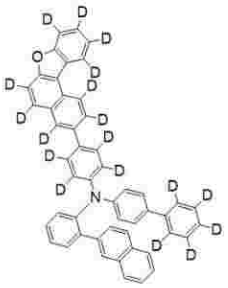
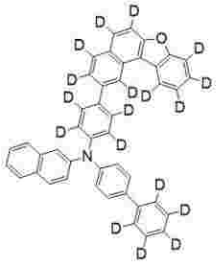
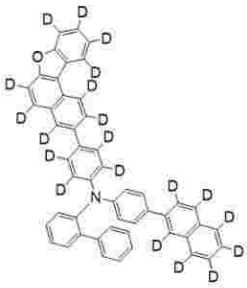
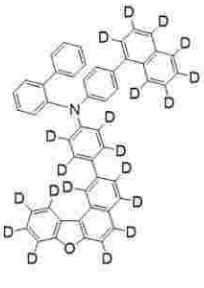
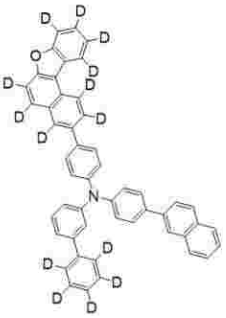
【化２２０】



【化２２１】



【化２２２】

10

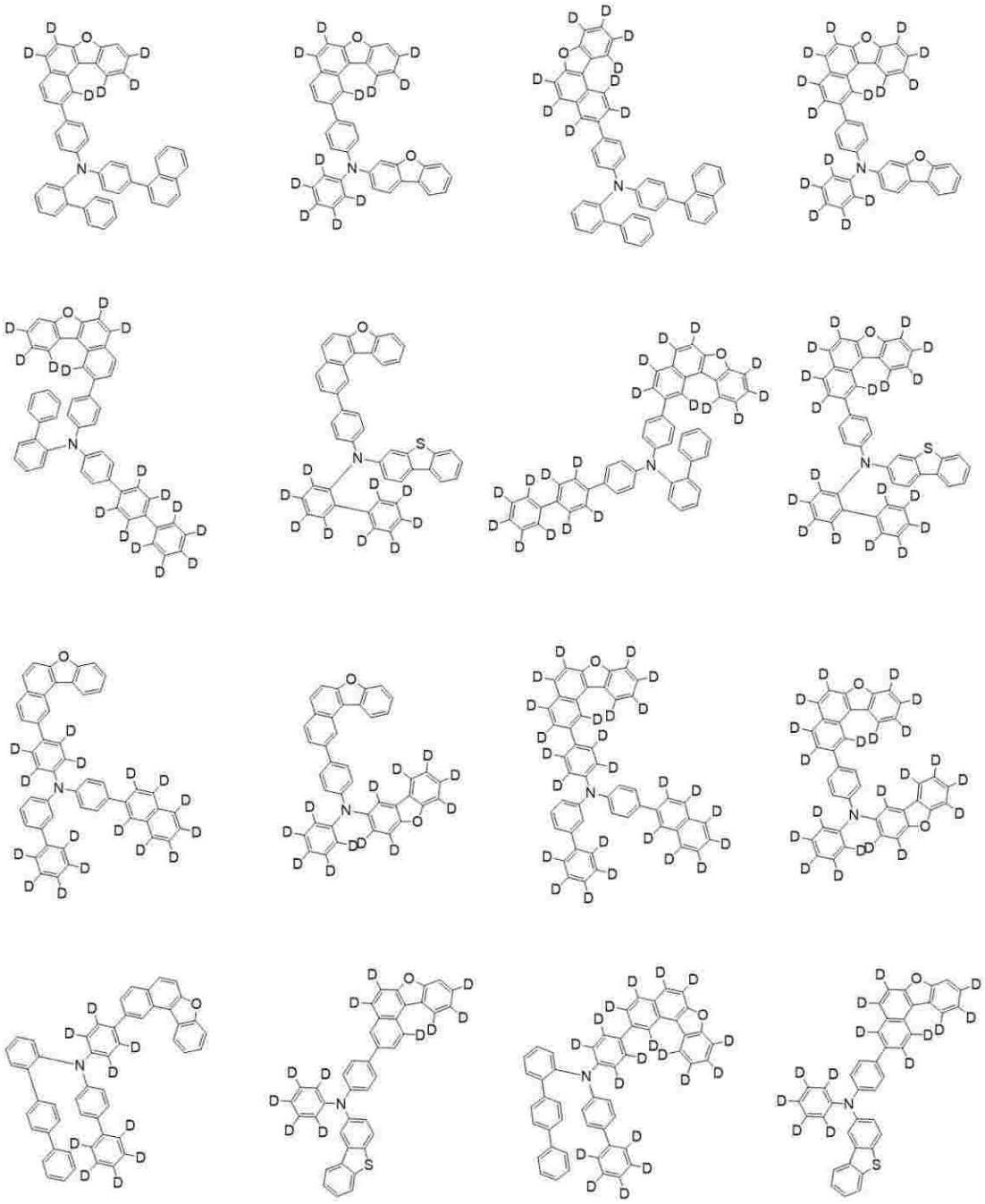
20

30

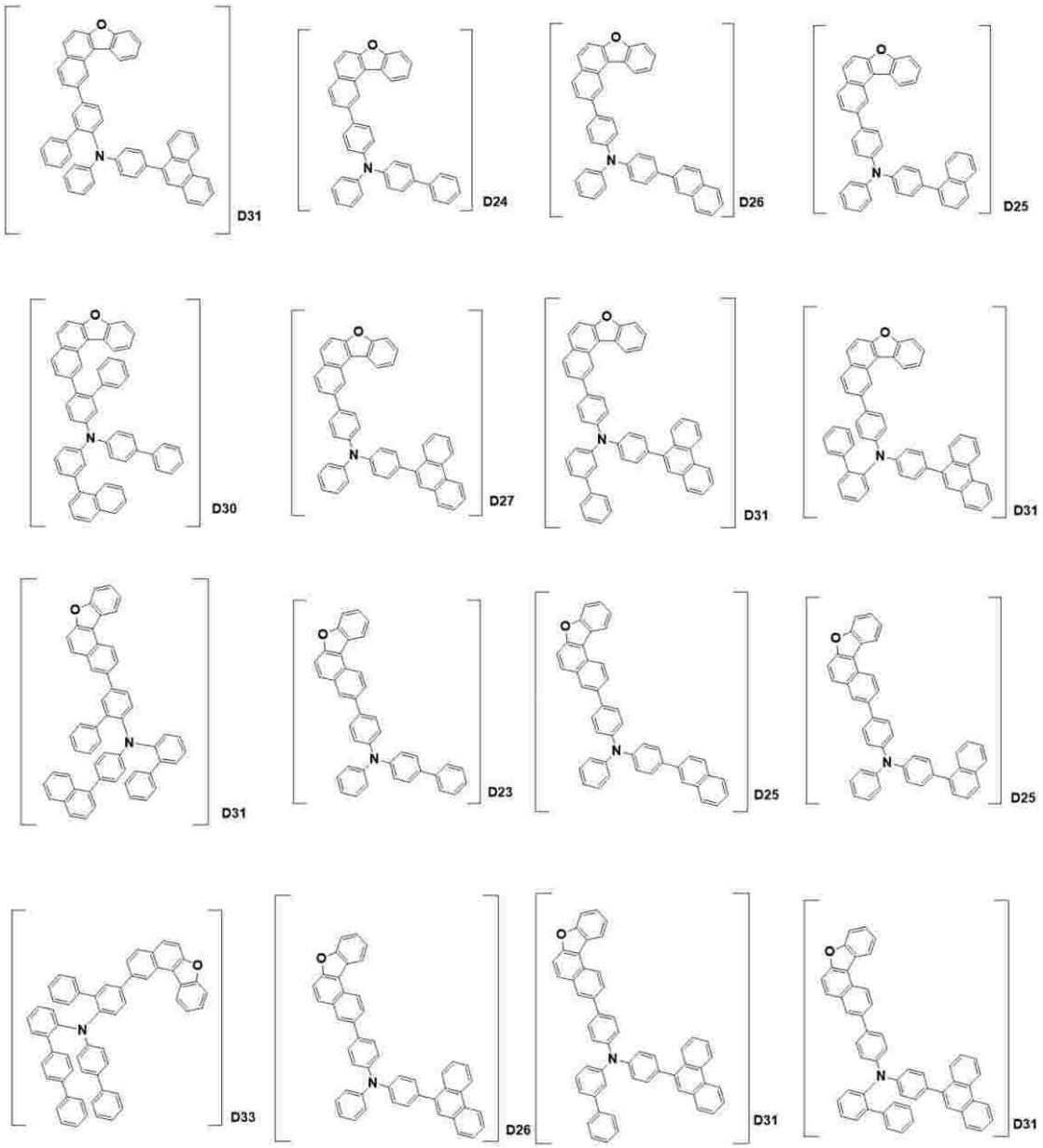
40

50

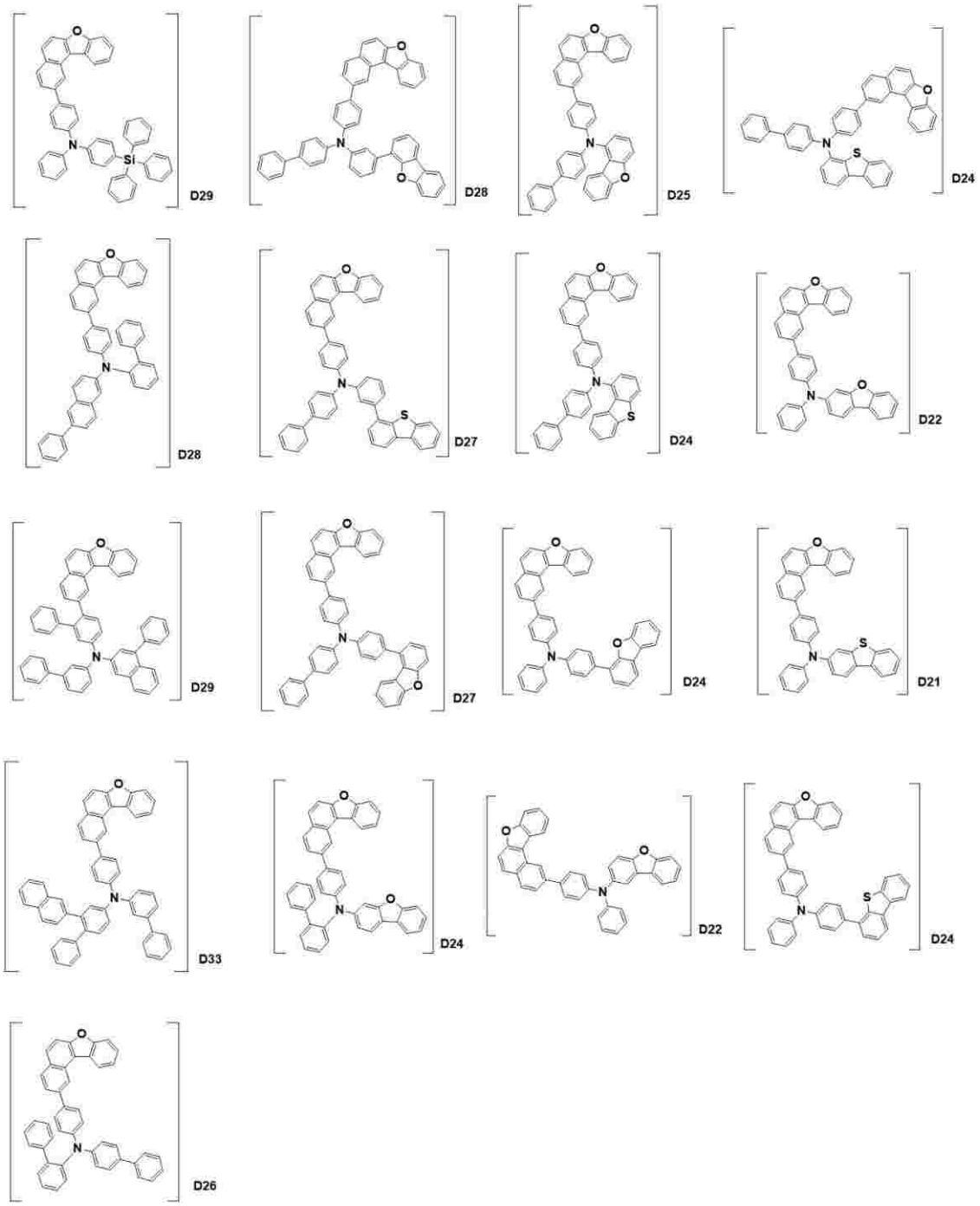
【化２２３】



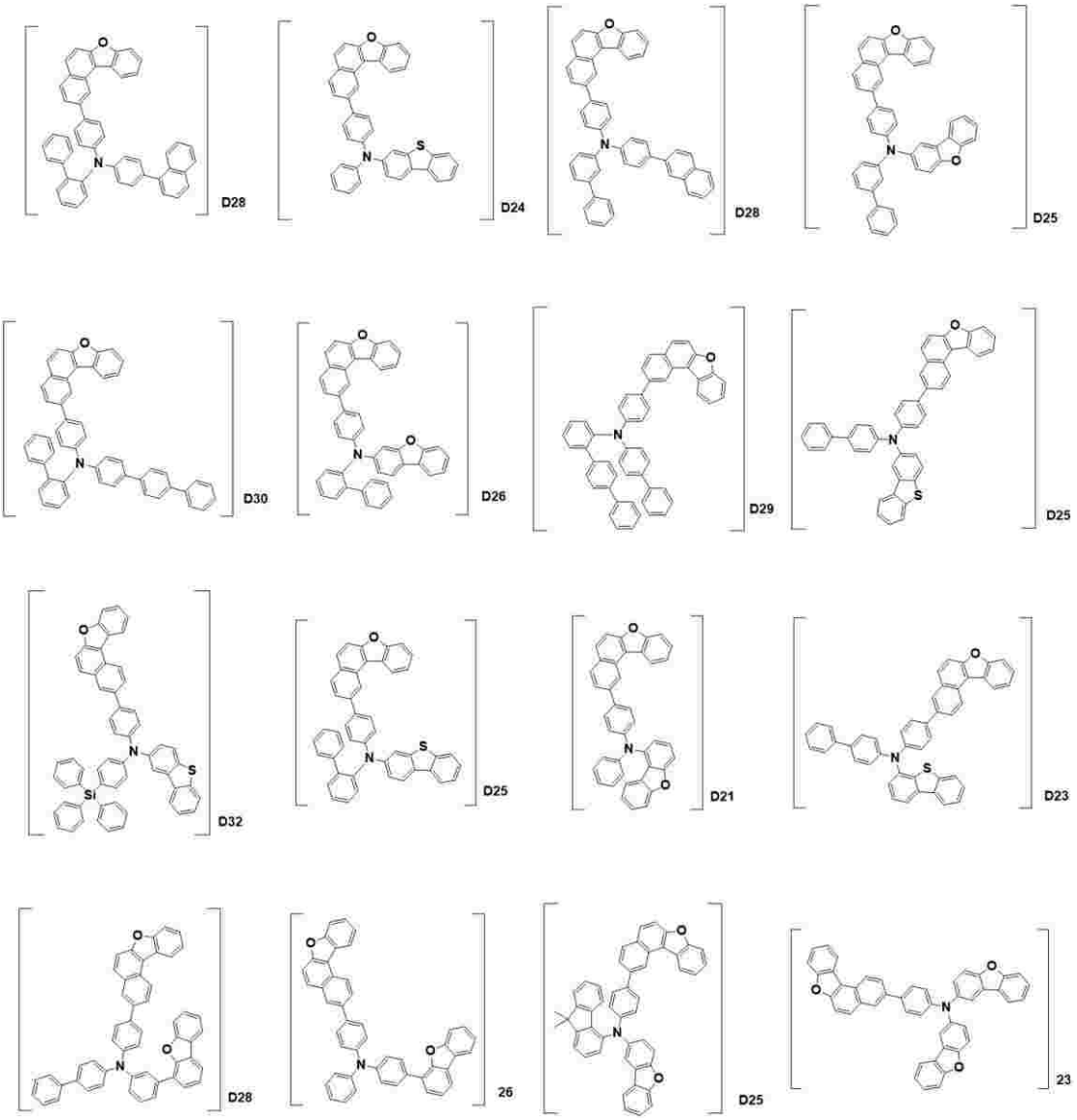
【化２２４】



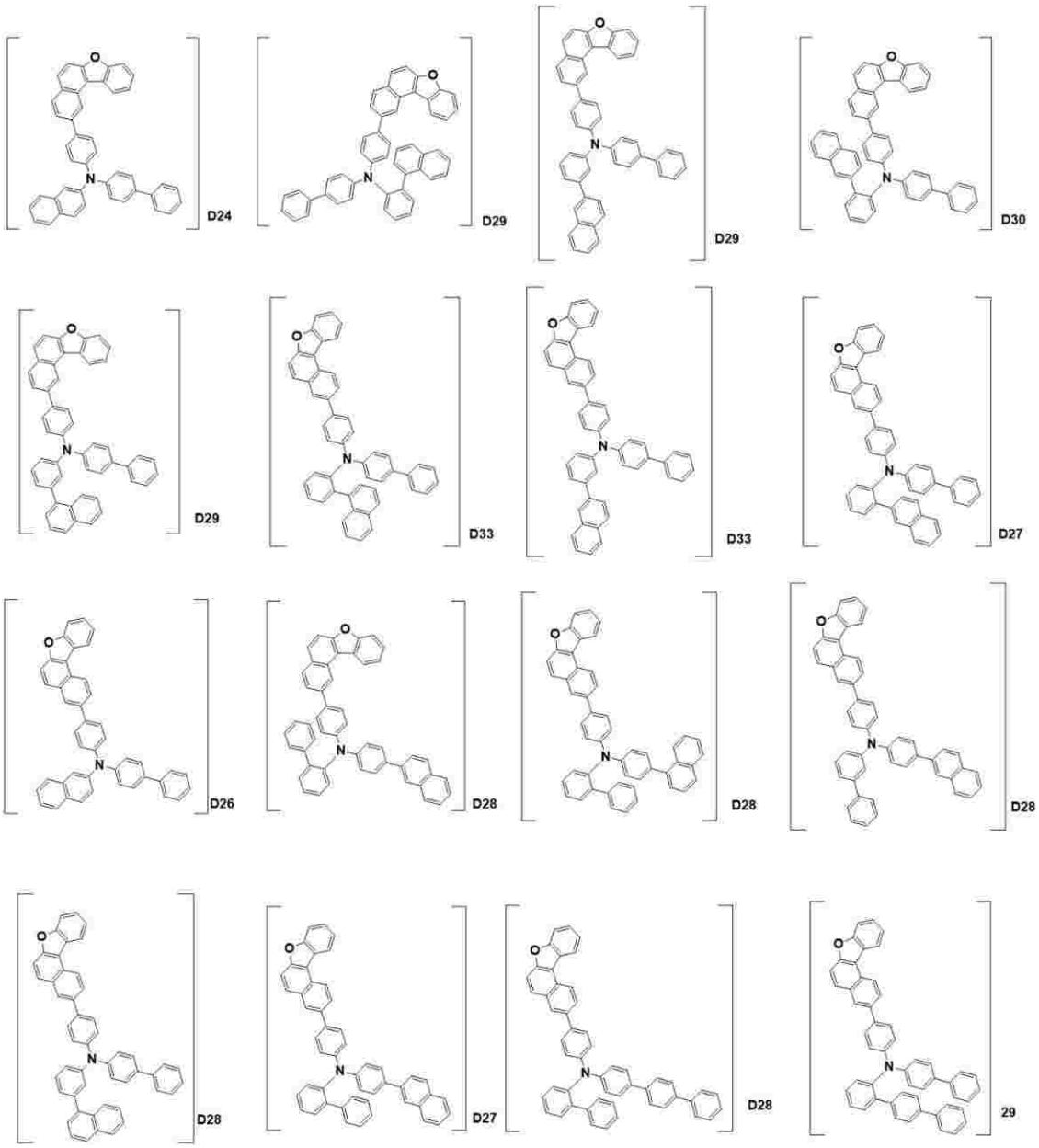
【化２２５】


D29
D28
D25
D24
D28
D27
D24
D22
D29
D27
D24
D21
D33
D24
D22
D24
D26

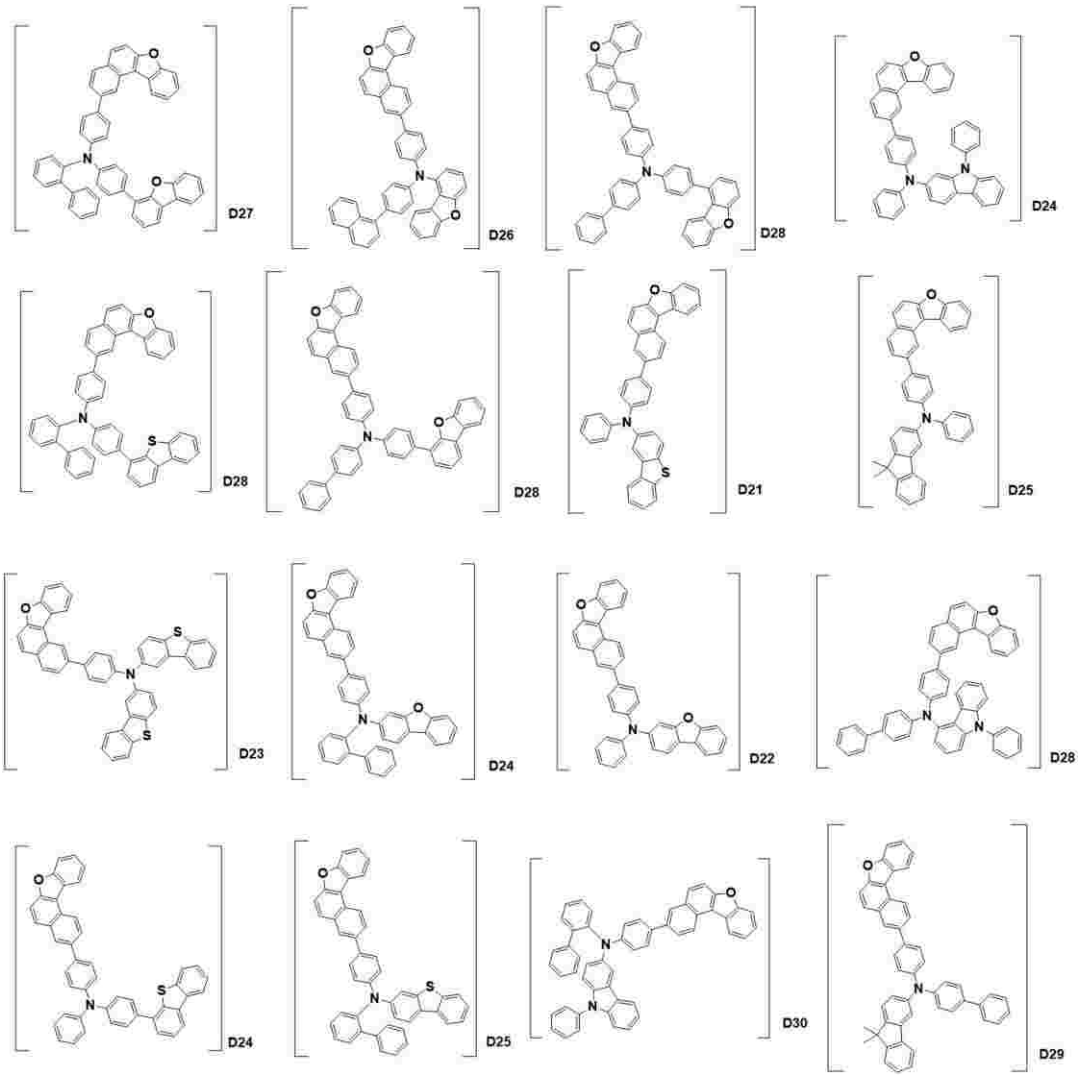
【化２２６】



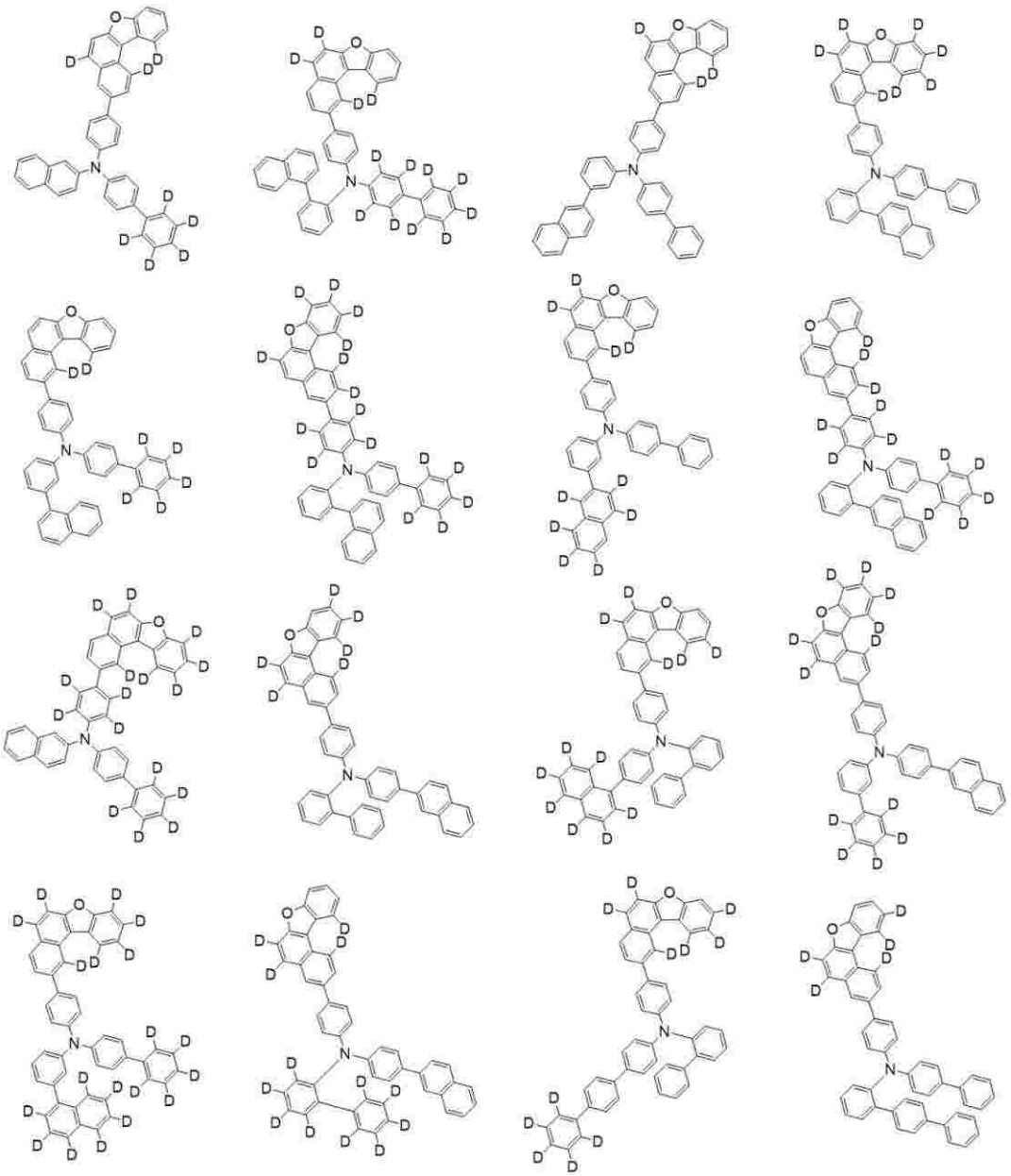
【化２２７】



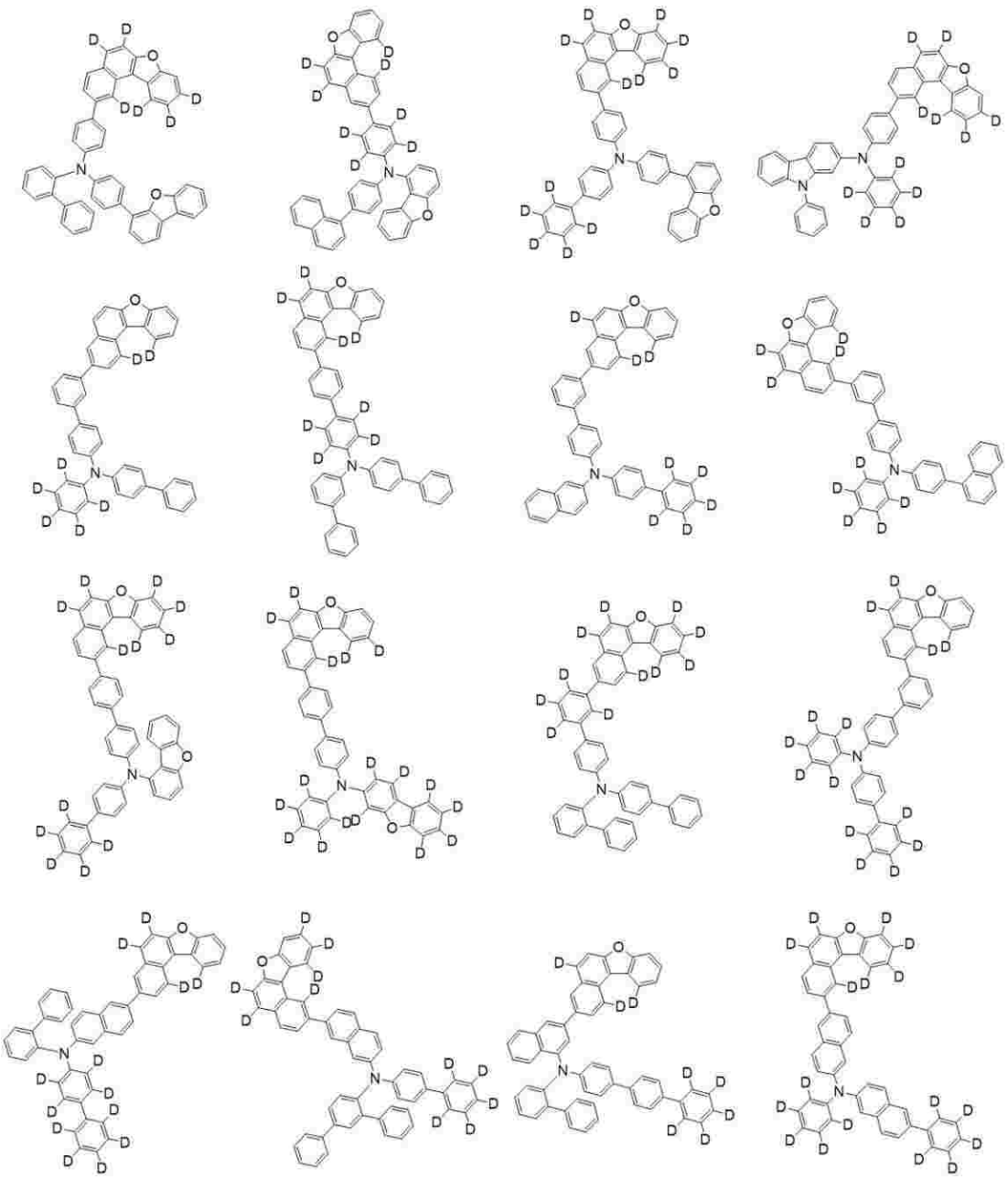
【化２２８】



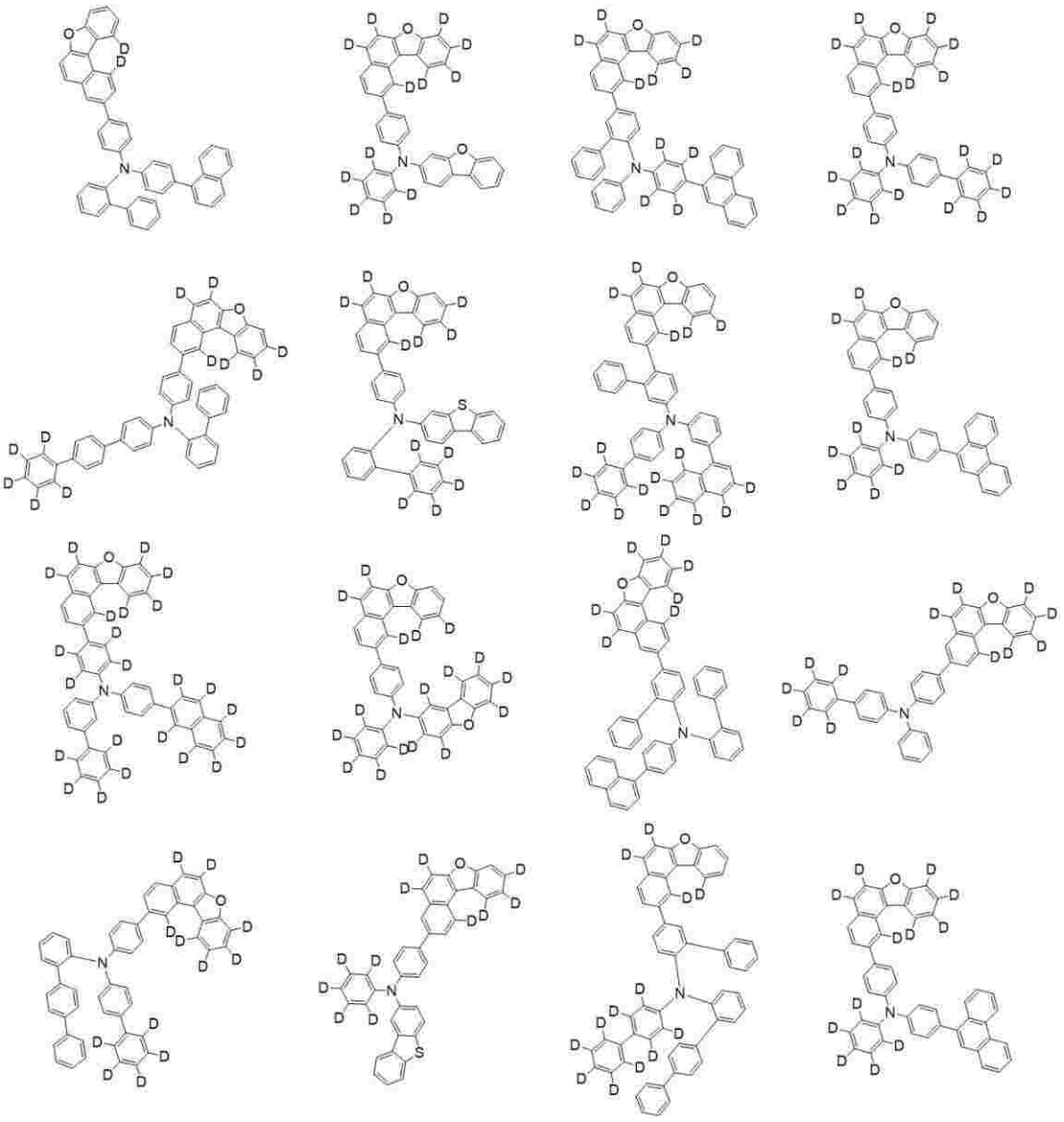
【化２２９】



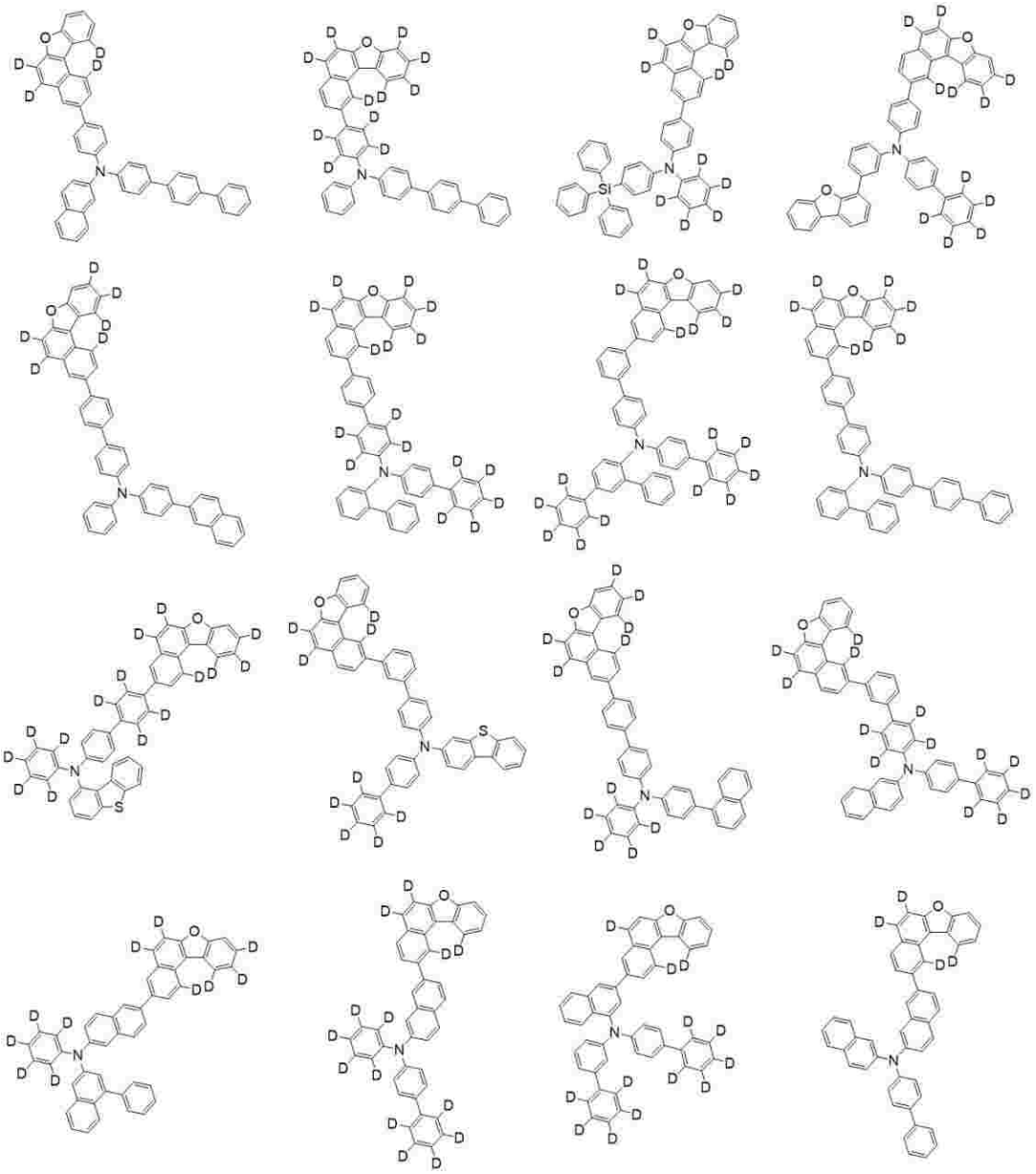
【化２３０】



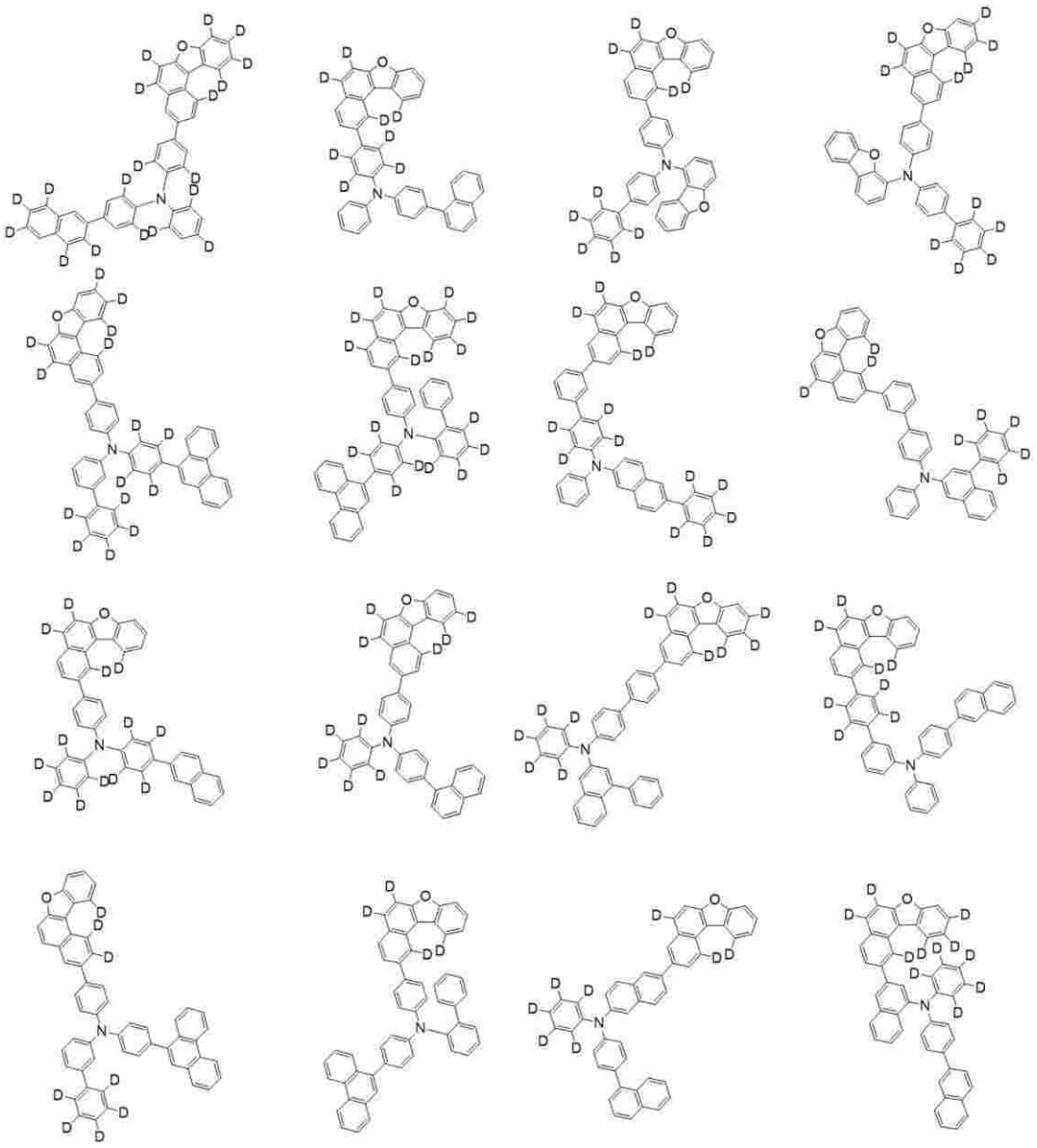
【化２３１】



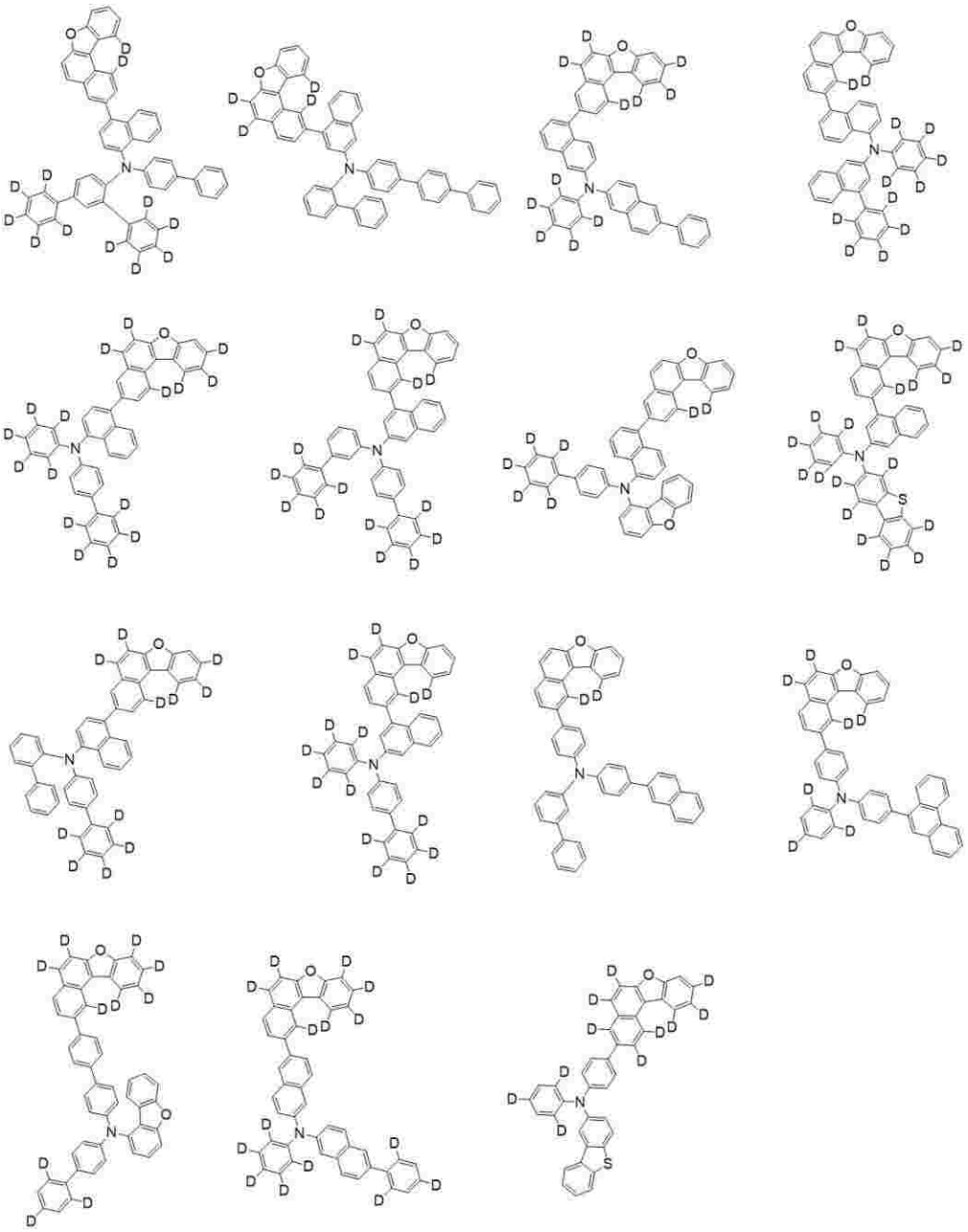
【化２３２】



【化２３３】



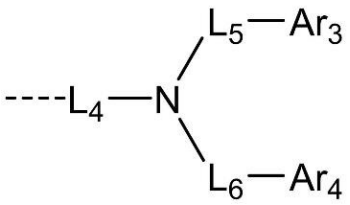
【化２３４】



【００６２】

前記化学式２で表される化合物は、例えばＲ$_7$が

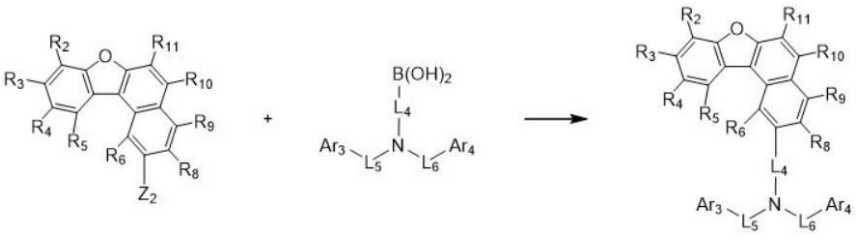
【化２３５】



である場合、下記の反応式２のような製造方法で製造することができ、それ以外の残りの化合物も似たような方法で製造することができる。

［反応式２］

【化２３６】



前記反応式２中、Ｒ$_2$～Ｒ$_{11}$、Ａｒ$_3$、Ａｒ$_4$およびＬ$_4$～Ｌ$_6$は前記化学式２で定義した通りであり、Ｚ$_2$はハロゲンで、好ましくはＺ$_2$はクロロまたはブロモである。

【００６３】

前記反応式２は、鈴木カップリング反応であって、パラジウム触媒と塩基存在下で行うことが好ましく、鈴木カップリング反応のための反応基は当業界で公知のものに従って変更可能である。前記製造方法は、後述する製造例でより具体化される。

【００６４】

好ましくは、前記発光層において、前記化学式１で表される化合物および前記化学式２で表される化合物の重量比は、１０：９０～９０：１０で、より好ましくは２０：８０～８０：２０、３０：７０～７０：３０または４０：６０～６０：４０である。

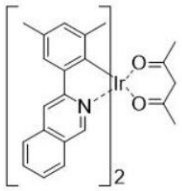
【００６５】

一方、前記発光層はホスト以外にドーパントをさらに含んでもよい。前記ドーパント材料としては、有機発光素子に用いられる物質なら特に制限されない。例えば、芳香族アミン誘導体、スチリルアミン化合物、ホウ素錯体、フルオランテン化合物、金属錯体などがある。具体的には、芳香族アミン誘導体としては、置換または非置換のアリールアミノ基を有する縮合芳香族環誘導体であって、アリールアミノ基を有するピレン、アントラセン、クリセン、ペリフランテンなどがあり、スチリルアミン化合物としては、置換または非置換のアリールアミンに少なくとも１個のアリールビニル基が置換されている化合物で、アリール基、シリル基、アルキル基、シクロアルキル基およびアリールアミノ基からなる群より１または２以上選択される置換基が置換または非置換される。具体的には、スチリルアミン、スチリルジアミン、スチリルトリアミン、スチリルテトラアミンなどがあるが、これらに限定されるものではない。また、金属錯体としては、イリジウム錯体、白金錯体などがあるが、これらに限定されるものではない。

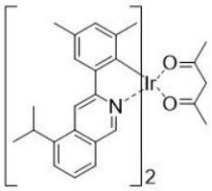
【００６６】

例えば、前記ドーパント材料は下記で構成される群より選択されるいずれか１つ以上であってもよいが、これに限るものではない：

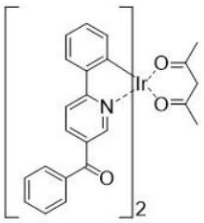
【化２３７】



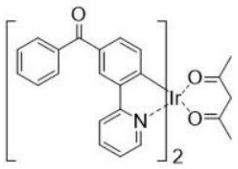
Dp-1



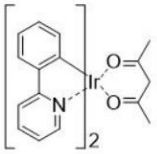
Dp-2



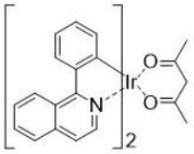
Dp-3



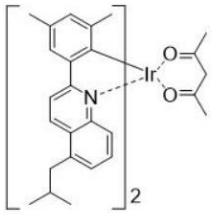
Dp-4



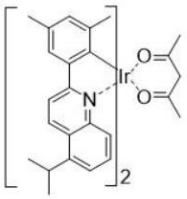
Dp-5



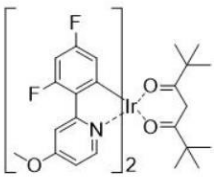
Dp-6



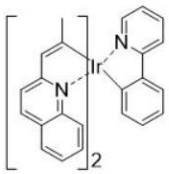
Dp-7



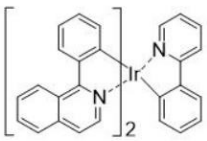
Dp-8



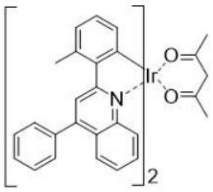
Dp-9



Dp-10

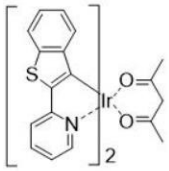


Dp-11

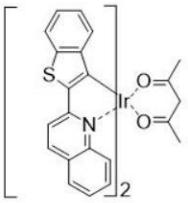


Dp-12

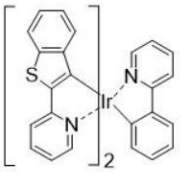
【化２３８】



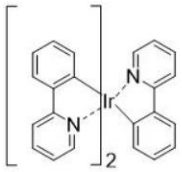
Dp-13



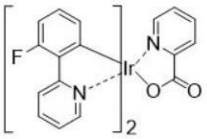
Dp-14



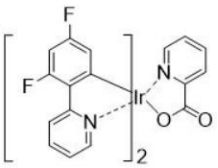
Dp-15



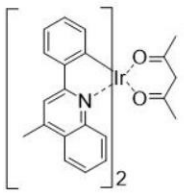
Dp-16



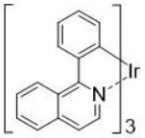
Dp-17



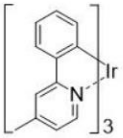
Dp-18



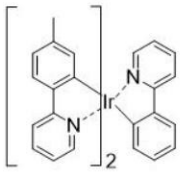
Dp-19



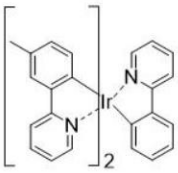
Dp-20



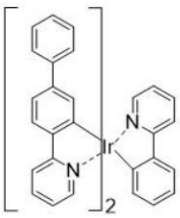
Dp-21



Dp-22

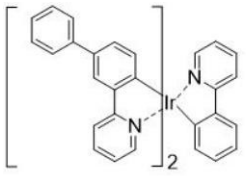


Dp-23

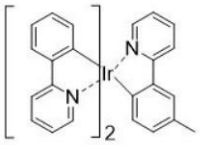


Dp-24

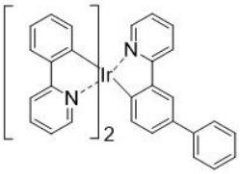
【化２３９】



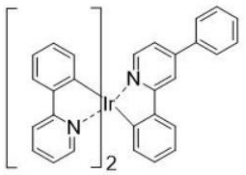
Dp-25



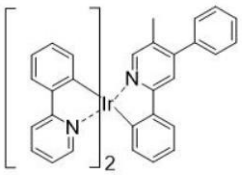
Dp-26



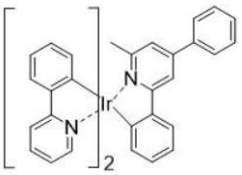
Dp-27



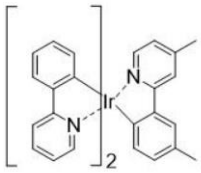
Dp-28



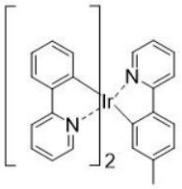
Dp-29



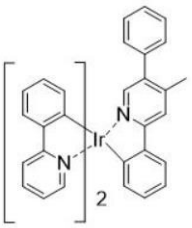
Dp-30



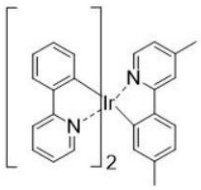
Dp-31



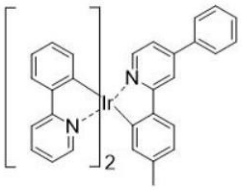
Dp-32



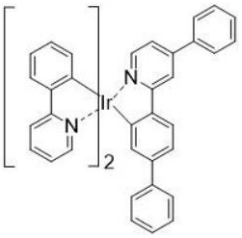
Dp-33



Dp-34

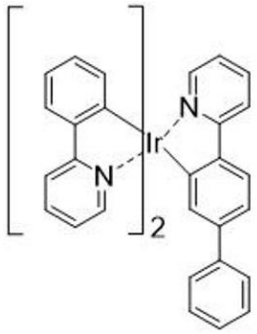


Dp-35

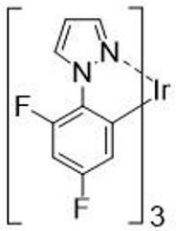


Dp-36

【化２４０】



Dp-37



Dp-38

【００６７】

正孔阻止層

前記正孔阻止層は、正極から注入された正孔が発光層で再結合されずに電子輸送層へ渡るのを防止するために電子輸送層と発光層との問に置く層で、正孔抑制層とも呼ばれる。正孔阻止層にはイオン化エネルギーが大きい物質が好ましい。

【００６８】

電子輸送層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記発光層上に電子輸送層を含むことができる。

【００６９】

前記電子輸送層は、負極または負極上に形成された電子注入層から電子を受け取って発光層まで電子を輸送し、また、発光層から正孔が伝達されるのを抑制する層であり、電子輸送物質としては、負極から電子の注入を良好に受けて発光層に移すことができる物質であって、電子に対する移動性が大きい物質が好適である。

【００７０】

前記電子輸送物質の具体的な例としては、８－ヒドロキシキノリンのＡｌ錯体；Alq_3を含む錯体；有機ラジカル化合物；ヒドロキシフラボン－金属錯体などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。電子輸送層は従来技術に従って用いられた通り任意の所望のカソード物質と共に使用することができる。特に、適切なカソード物質の例としては、低い仕事関数を有し、アルミニウム層またはシルバー層がそれに続く通常の物質である。具体的には、セシウム、バリウム、カルシウム、イッテルビウムおよびサマリウムで、各々の場合、アルミニウム層またはシルバー層がそれに続く。

【００７１】

電子注入層

本発明に係る有機発光素子は、必要に応じて前記発光層上に（または電子輸送層が存在する場合、電子輸送層上に）電子注入層をさらに含んでもよい。

【００７２】

前記電子注入層は、電極から電子を注入する層で、電子を輸送する能力を有し、負極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成された励起子の正孔注入層への移動を防止し、また、薄膜形成能力に優れた化合物を使用することが好ましい。

【００７３】

前記電子注入層で用いられる物質の具体的な例としては、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、プレオレニリデンメタン、アントロンなどとそれらの誘導体、金属錯体化合物および含窒素５員環誘導体などがあるが、これらに限定されるものではない。

【００７４】

前記金属錯体化合物としては、８－ヒドロキシキノリナトリチウム、ビス（８－ヒドロキシキノリナト）亜鉛、ビス（８－ヒドロキシキノリナト）銅、ビス（８－ヒドロキシキノリナト）マンガン、トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム、トリス（８－ヒドロキシキノリナト）ガリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナト）ベリリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナト）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリナト）クロロガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナト）（ｏ－クレゾラト）ガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナト）（１－ナフトラト）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－キノリナト）（２－ナフトラト）ガリウムなどがあるが、これらに限定されるものではない。

【００７５】

一方、本発明において、「電子注入および輸送層」は、前記電子注入層と前記電子輸送層の役割を共に行う層で、前記各層の役割をする物質を単独で、あるいは混合して使用することができるが、これに限定されない。

【００７６】

有機発光素子

本発明に係る有機発光素子の構造を図１および図２に示した。図１は、基板１、正極２、発光層３、および負極４からなる有機発光素子の例を示した図である。図２は、基板１

、正極２、正孔注入層５、正孔輸送層６、電子遮断層７、発光層３、正孔阻止層８、電子注入および輸送層９、および負極４からなる有機発光素子の例を示した図である。

【００７７】

本発明に係る有機発光素子は、上述した構成を順次積層させて製造することができる。この時、スパッタリング法（ｓｐｕｔｔｅｒｉｎｇ）や電子ビーム蒸発法（ｅ－ｂｅａｍ ｅｖａｐｏｒａｔｉｏｎ）などのＰＶＤ（ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）方法を利用して、基板上に金属または導電性を有する金属酸化物、またはこれらの合金を蒸着させて正極を形成し、その上に上述した各層を形成した後、さらにその上に負極として用いられる物質を蒸着させて製造することができる。このような方法以外にも、基板上に負極物質から上述した構成の逆順で正極物質まで順に蒸着させて有機発光素子を作ることができる（ＷＯ２００３／０１２８９０）。また、発光層は、ホストおよびドーパントを真空蒸着法だけでなく溶液塗布法によって形成されることができる。ここで、溶液塗布法とは、スピンコーティング、ディップコーティング、ドクターブレーディング、インクジエットプリンティング、スクリーンプリンティング、スプレー法、ロールコーティングなどを意味するが、これらにのみ限定されるものではない。

【００７８】

一方、本発明に係る有機発光素子は、背面発光（ｂｏｔｔｏｍ ｅｍｉｓｓｉｏｎ）素子、全面発光（ｔｏｐ ｅｍｉｓｓｉｏｎ）素子、または、両面発光素子であってもよく、特に相対的に高い発光効率が求められる背面発光素子であってもよい。

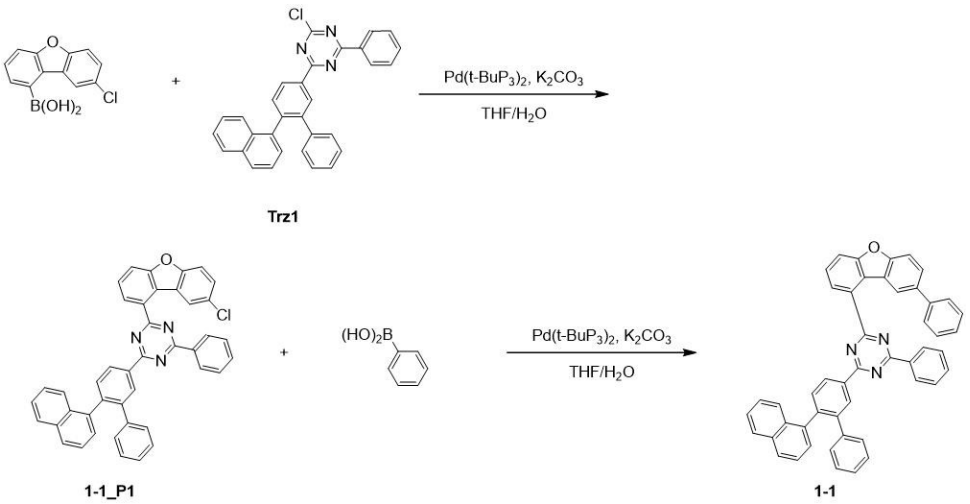
【００７９】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより理解し易くするために提供されるだけであり、これによって本発明の内容が限定されるのではない。

【００８０】

合成例１－１

【化２４１】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１（３０ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１_Ｐ１を２５．９ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３

６）

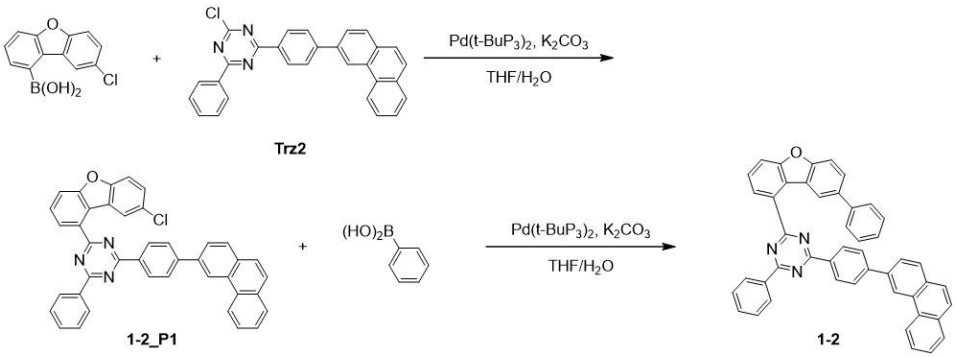
【００８１】

化合物１－１_Ｐ１（１５ｇ、２３．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．０ｇ、２４．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．８ｇ、７０．７ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１を１１．５ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７８）

【００８２】

合成例１－２

【化２４２】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２（２８．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２_Ｐ１を２４．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１０）

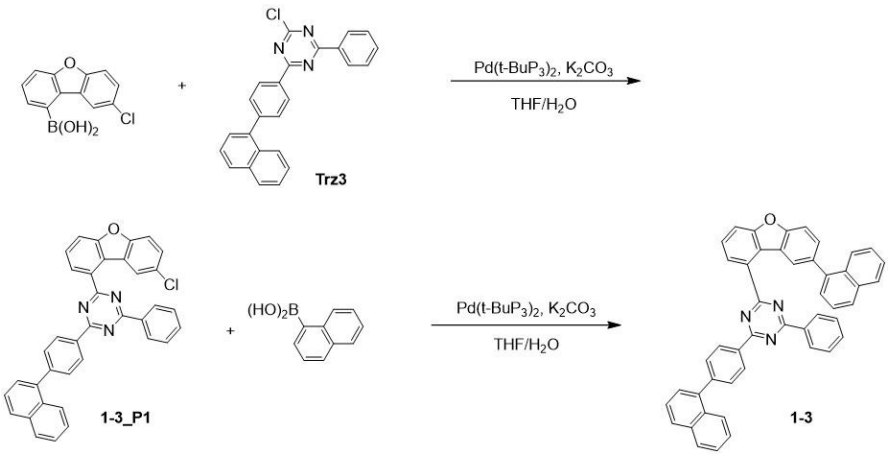
【００８３】

化合物１－２_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２を１１．７ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【００８４】

合成例１－３

【化２４３】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３_Ｐ１を２３．５ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

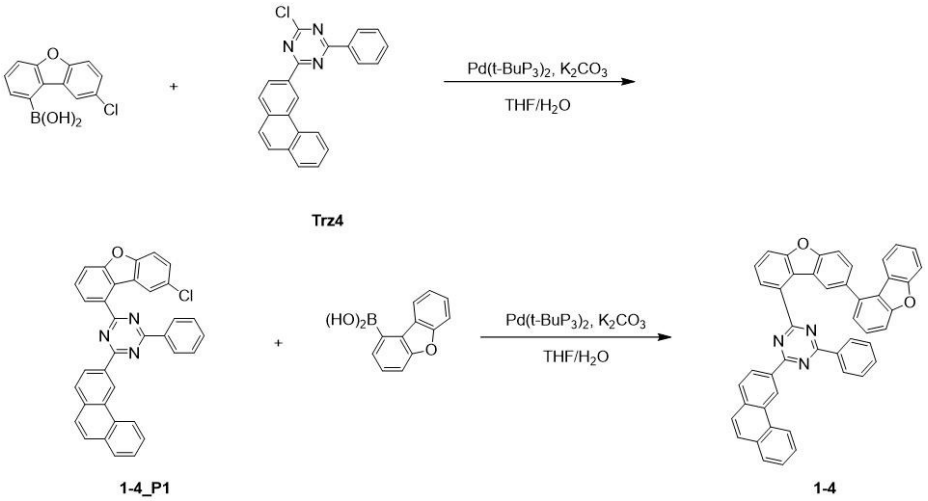
【００８５】

化合物１－３_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．８ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３を１２．７ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【００８６】

合成例１－４

【化２４４】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４（２３．５ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４_Ｐ１を２４ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３４）

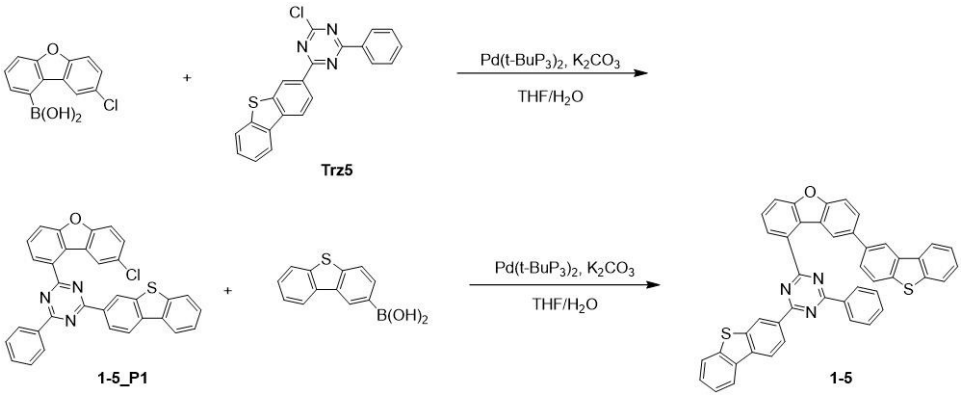
【００８７】

化合物１－４_Ｐ１（１５ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．３ｇ、２９．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．７ｇ、８４．４ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４を１２．４ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６６）

【００８８】

合成例１－５

【化２４５】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５（２３．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５_Ｐ１を２３．６ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５４０）

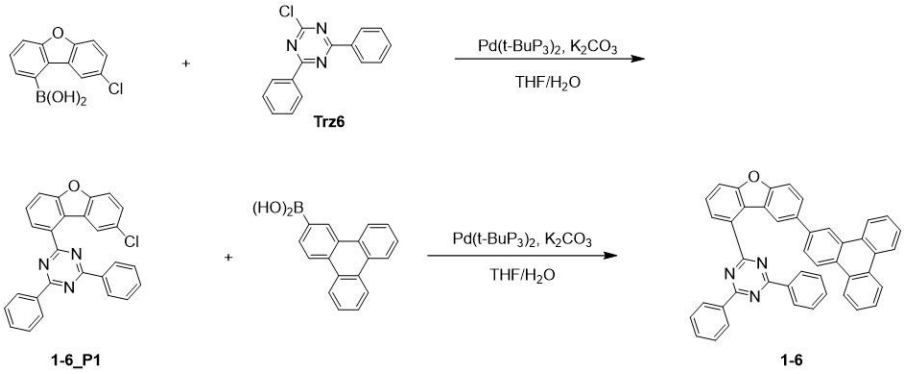
【００８９】

化合物１－５_Ｐ１（１５ｇ、２７．８ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｔｈｉｏｐｈｅｎ－２－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．７ｇ、２９．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．５ｇ、８３．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５を１２．４ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８８）

【００９０】

合成例１－６

【化２４６】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ６（１７．１ｇ、６３．９ｍｍｏｌ

）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６_Ｐ１を１７．９ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４３４）

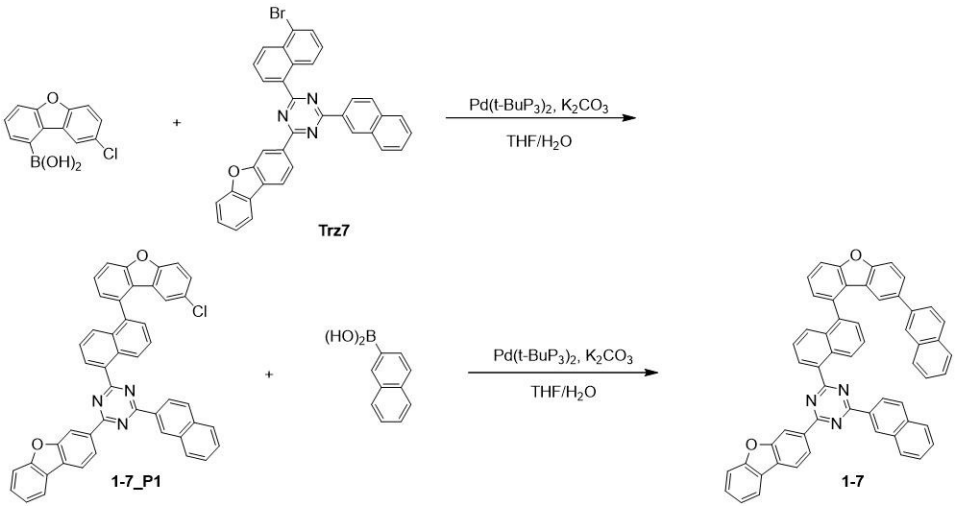
【００９１】

化合物１－６_Ｐ１（１５ｇ、３４．６ｍｍｏｌ）とｔｒｉｐｈｅｎｙｌｅｎ－２－ｙｌ　ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（９．９ｇ、３６．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１４．３ｇ、１０３．７ｍｍｏｌ）を水４３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６を１４．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６２６）

【００９２】

合成例１－７

【化２４７】



（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ７（３７ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７_Ｐ１を３０．６ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７００）

【００９３】

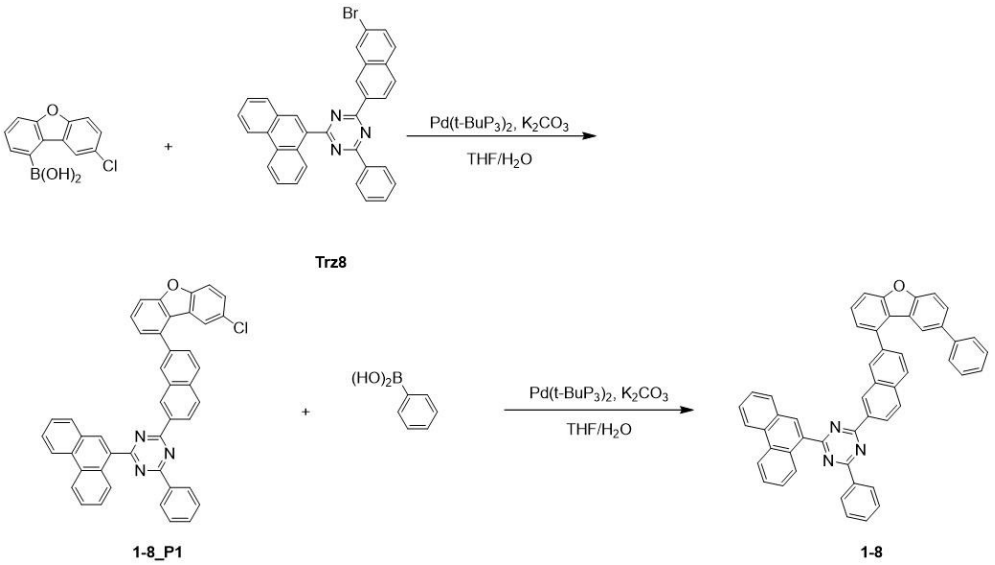
化合物１－７_Ｐ１（１５ｇ、２１．４ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌｂ

ｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．９ｇ、２２．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（８．９ｇ、６４．３ｍｍｏｌ）を水２７ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７を１１．４ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７９２）

【００９４】

合成例１－８

【化２４８】

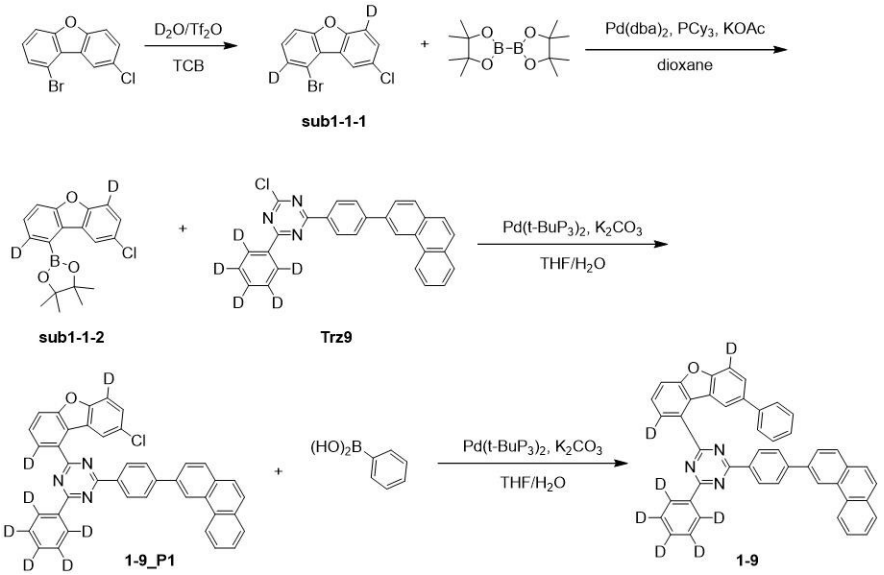


（８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ８（３４．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－８＿Ｐ１を３０．１ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６０）

【００９５】

化合物１－８＿Ｐ１（１５ｇ、２２．７ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（２．９ｇ、２３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．４ｇ、６８．２ｍｍｏｌ）を水２８ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－８を１０．７ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７０２）

【００９６】
合成例１－９
【化２４９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３０．１ｇ、１０６．６ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１０．７ｇ、５３２．８ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ１－１－１を６．５ｇ製造した。（収率４３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８３）

【００９７】
化合物ｓｕｂ１－１－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ１－１－２を１１．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝３３１）

【００９８】
化合物ｓｕｂ１－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ９（２１．４ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐ

ｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－９_Ｐ１を１８．２ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１７）

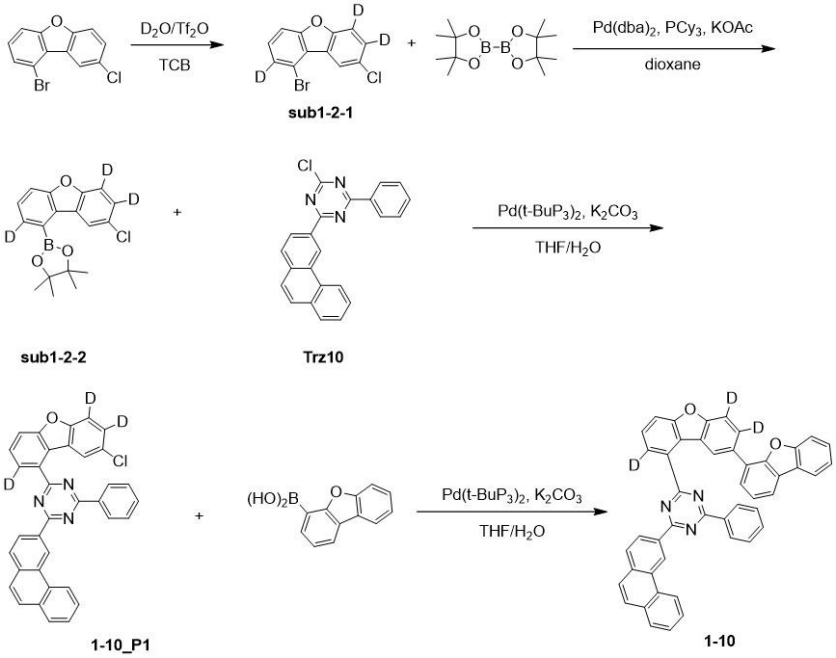
【００９９】

化合物１－９_Ｐ１（１５ｇ、２４．３ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．１ｇ、７２．９ｍｍｏｌ）を水３０ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－９を１１ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５９）

【０１００】

合成例１－１０

【化２５０】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（４５．１ｇ、１５９．８ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１６ｇ、７９９．２ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。７時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラ

フィーで精製して化合物ｓｕｂ１－２－１を５．６ｇ製造した。（収率３７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８４）

【０１０１】

化合物ｓｕｂ１－２－１（１５ｇ、５２．７ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．１ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ１－２－２を１０．１ｇ製造した。（収率５８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３２）

【０１０２】

化合物ｓｕｂ１－２－２（１５ｇ、４５．２ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１０（１７．５ｇ、４７．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３５．７ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１０_Ｐ１を１７ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３７）

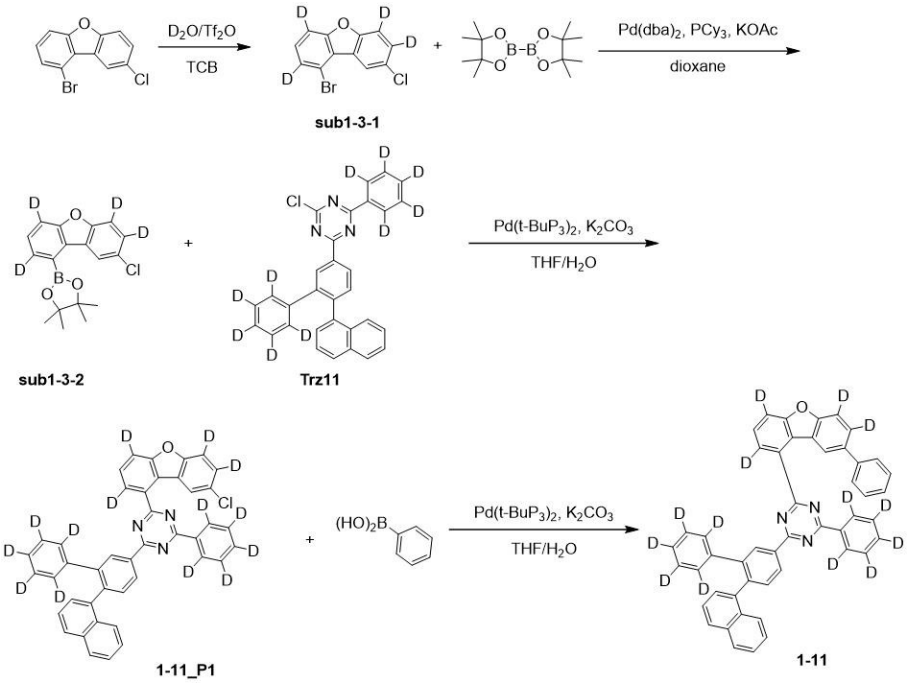
【０１０３】

化合物１－９_Ｐ１（１５ｇ、２４．３ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．１ｇ、７２．９ｍｍｏｌ）を水３０ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１０を１１ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５９）

【０１０４】

合成例１－１１

【化２５１】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－８－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ１－３－１を６．４ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８５）

【０１０５】

化合物ｓｕｂ１－３－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ１－３－２を１２ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝３３３）

【０１０６】

化合物ｓｕｂ１－３－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１１（２２．７ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌ

に溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１１_Ｐ１を２０．２ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５０）

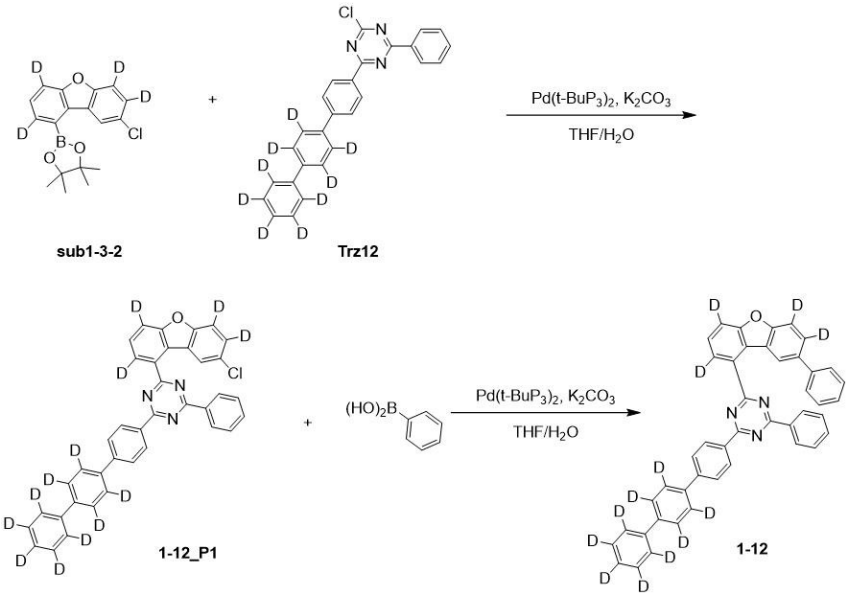
【０１０７】

化合物１－１１_Ｐ１（１５ｇ、２３．１ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（２．９ｇ、２４．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．６ｇ、６９．２ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１１を１０．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９２）

【０１０８】

合成例１－１２

【化２５２】



化合物ｓｕｂ１－３－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１２（２０．３ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１２_Ｐ１を２０．２ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５９９）

【０１０９】

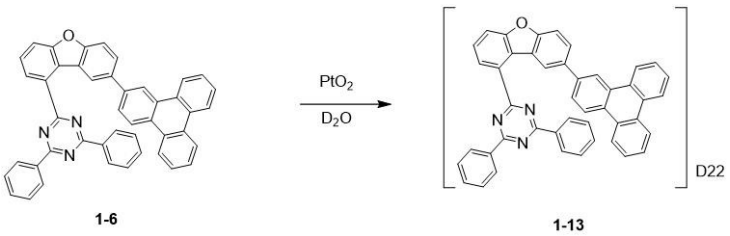
化合物１－１２_Ｐ１（１５ｇ、２５ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．２ｇ、２６．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。

その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．４ｇ、７５．１ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１２を１１．９ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６４１）

【０１１０】

合成例１－１３

【化２５３】



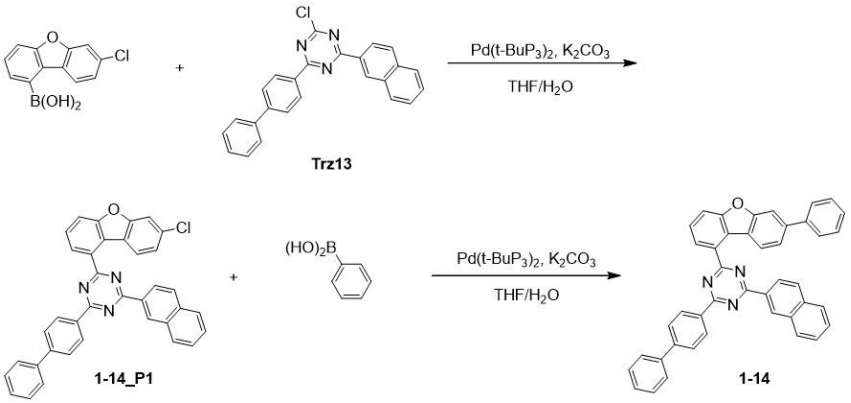
【０１１１】

シェーカーチューブに化合物１－６（１０ｇ、１６ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．８ｍｍｏｌ）、D_2O ８０ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１３を３．９ｇ製造した。（収率３８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６４９）

【０１１２】

合成例１－１４

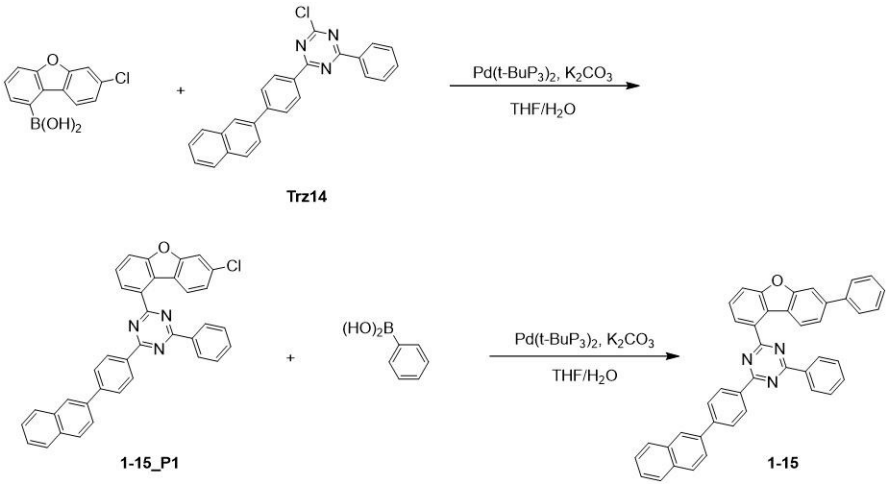
【化２５４】



【０１１３】

（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１３（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１４＿Ｐ１を２２．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］

$^{+}$＝５６０）
【０１１４】
化合物１－１４_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．４ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１４を１０．６ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６０２）
【０１１５】
合成例１－１５
【化２５５】



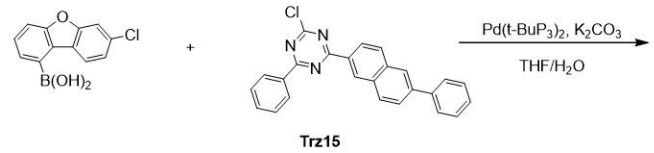
【０１１６】
（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１４（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１５_Ｐ１を２５．２ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）
【０１１７】
化合物１－１５_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．４ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシ

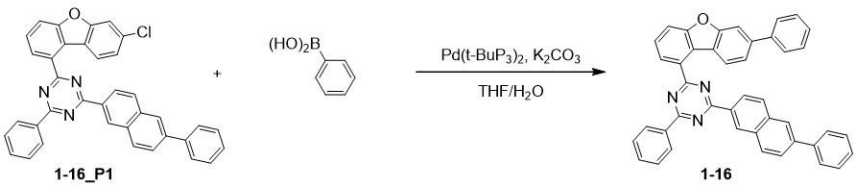
リカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１５を１１．６ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６０２）

【０１１８】

合成例１－１６

【化２５６】





【０１１９】

（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１５（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１６_Ｐ１を２５．２ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５６０）

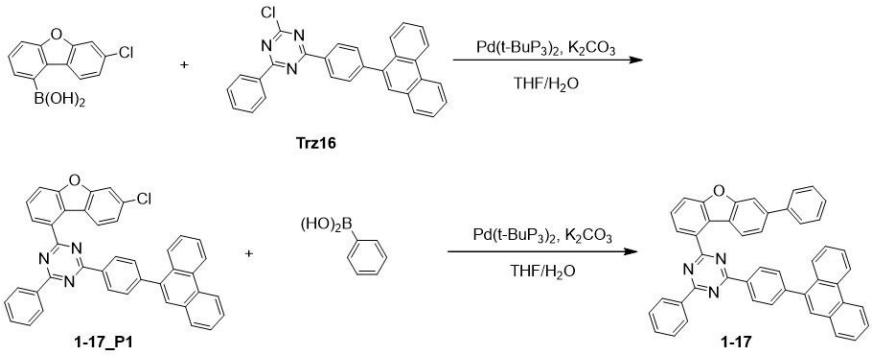
【０１２０】

化合物１－１６_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．４ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１６を１２．１ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６０２）

【０１２１】

合成例１－１７

【化２５７】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１６（２８．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１７_Ｐ１を２５．２ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６１０）

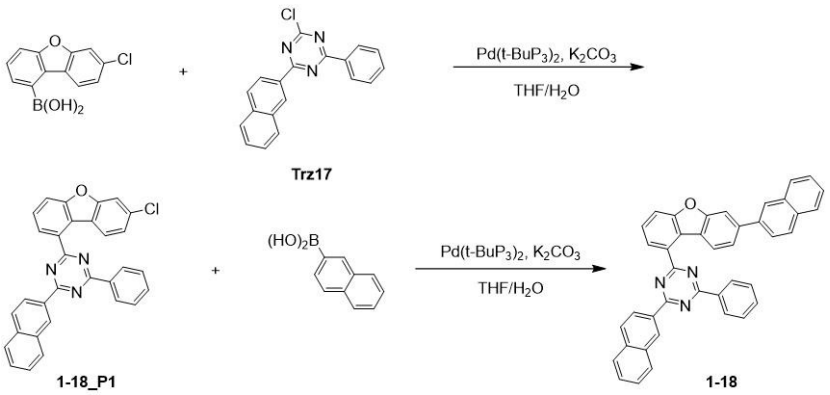
【０１２２】

化合物１－１７_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１７を１１．８ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６５２）

【０１２３】

合成例１－１８

【化２５８】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１７（２０．３ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃ

ａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１８_Ｐ１を２１．８ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝４８４）

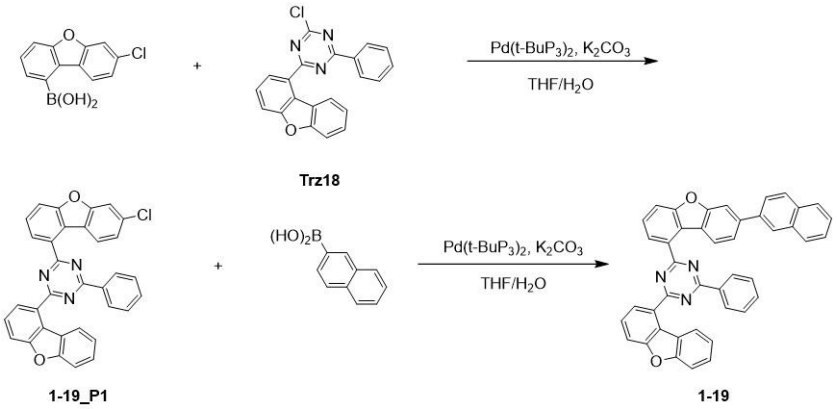
【０１２４】

化合物１－１８_Ｐ１（１５ｇ、３１ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．６ｇ、３２．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．９ｇ、９３ｍｍｏｌ）を水３９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１８を１２．３ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５７６）

【０１２５】

合成例１－１９

【化２５９】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１８（２２．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１９_Ｐ１を２１ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５２４）

【０１２６】

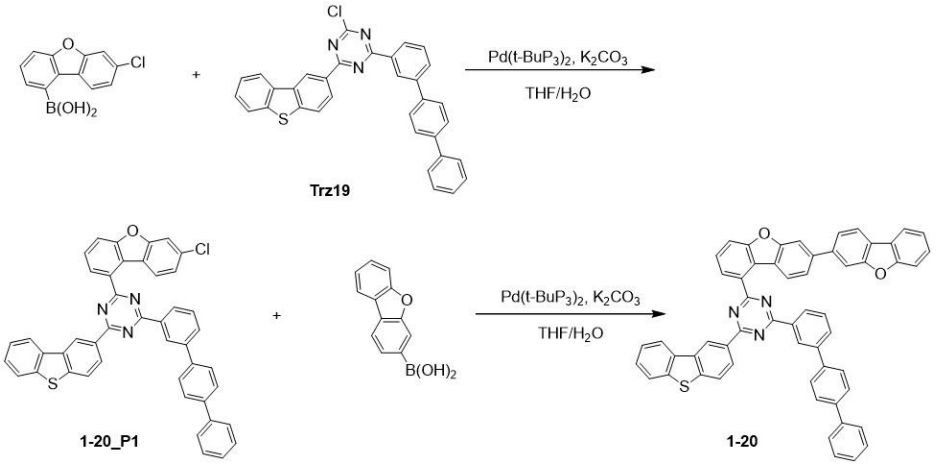
化合物１－１９_Ｐ１（１５ｇ、２８．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．２ｇ、３０．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．９ｇ、８５．９ｍｍｏｌ）を水３６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ

－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－１９を１１．４ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０１２７】

合成例１－２０

【化２６０】



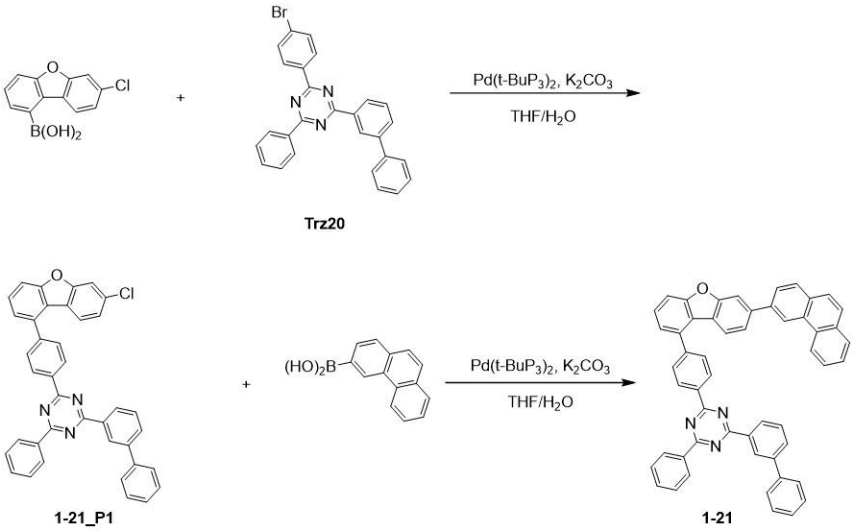
（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１９（３３．６ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２０_Ｐ１を３０．３ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９２）

化合物１－２０_Ｐ１（１５ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－３－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．８ｇ、２２．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９ｇ、６５ｍｍｏｌ）を水２７ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２０を１２ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝８２４）

【０１２８】

合成例１－２１

【化２６１】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２０（２９．７ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２１_Ｐ１を２３．９ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５８６）

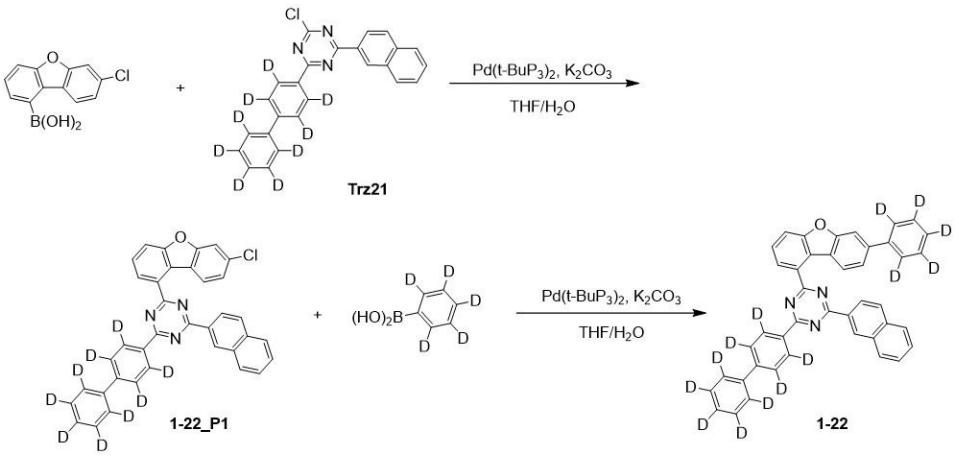
【０１２９】

化合物１－２１_Ｐ１（１５ｇ、２５．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎａｎｔｈｒｅｎ－３－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６ｇ、２６．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．６ｇ、７６．８ｍｍｏｌ）を水３２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２１を１２．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７２８）

【０１３０】

合成例１－２２

【化２６２】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２１（２５．８ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２２_Ｐ１を２４．６ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６９）

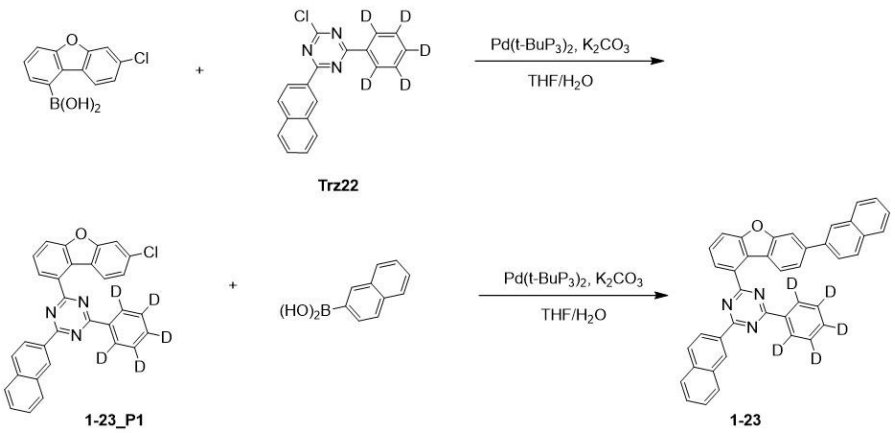
【０１３１】

化合物１－２２_Ｐ１（１５ｇ、２６．４ｍｍｏｌ）と（ｐｈｅｎｙｌ－ｄ５）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．５ｇ、２７．７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．９ｇ、７９．１ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２２を１１．７ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０１３２】

合成例１－２３

【化２６３】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２２（２０．６ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２３_Ｐ１を２０．２ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝４８９）

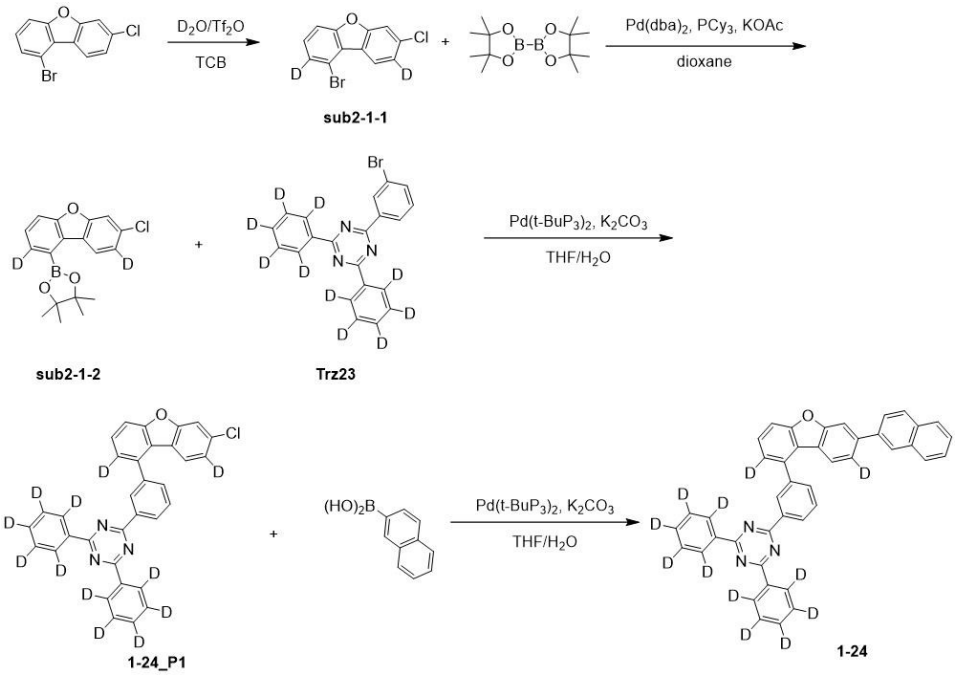
【０１３３】

化合物１－２３_Ｐ１（１５ｇ、３０．７ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．５ｇ、３２．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．７ｇ、９２ｍｍｏｌ）を水３８ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２３を１２．６ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５８１）

【０１３４】

合成例１－２４

【化２６４】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３０．１ｇ、１０６．６ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１０．７ｇ、５３２．８ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ２－１－１を６ｇ製造した。（収率４０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８３）

【０１３５】

化合物ｓｕｂ２－１－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ２－１－２を１１．４ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３１）

【０１３６】

化合物ｓｕｂ２－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２３（１９ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈ

ｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２４_Ｐ１を１７．３ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５２２）

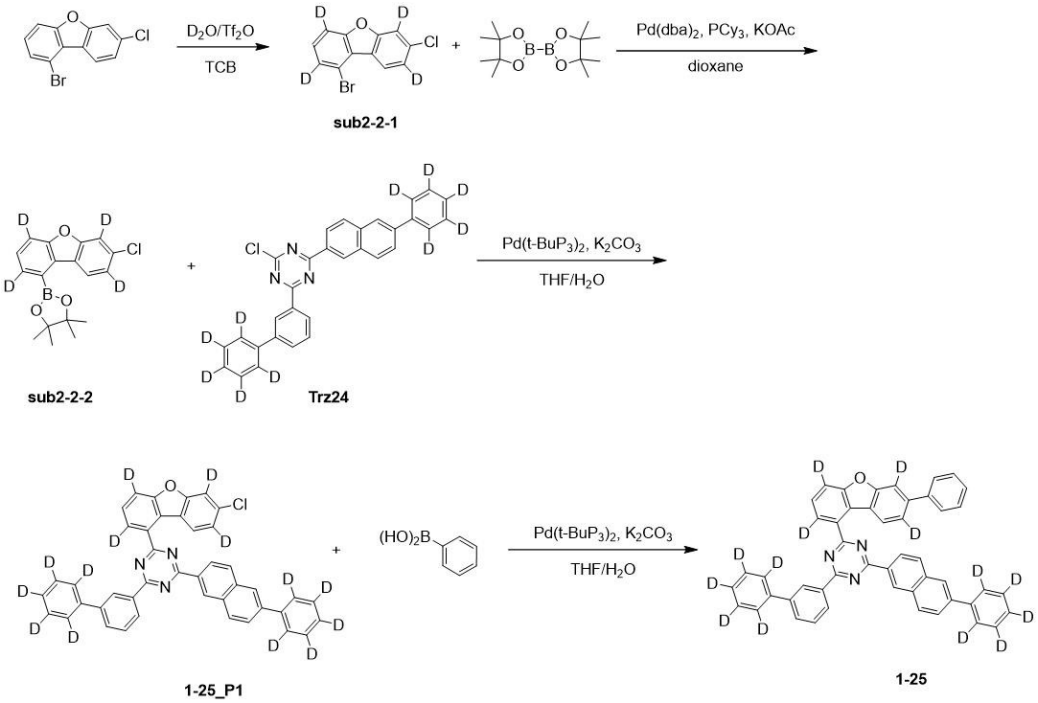
【０１３７】

化合物１－２４_Ｐ１（１５ｇ、２８．７ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．２ｇ、３０．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．９ｇ、８６．２ｍｍｏｌ）を水３６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２４を１２．５ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１４）

【０１３８】

合成例１－２５

【化２６５】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入

れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ２－２－１を６．７ｇ製造した。（収率４４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８５）

【０１３９】

化合物ｓｕｂ２－２－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ２－２－２を１１．７ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝３３３）

【０１４０】

化合物ｓｕｂ２－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２４（２２．７ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２５_Ｐ１を１９．９ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６５０）

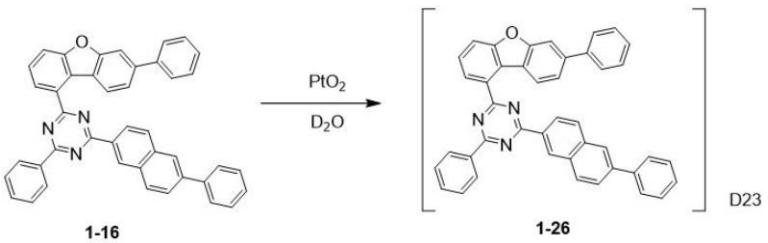
【０１４１】

化合物１－２５_Ｐ１（１５ｇ、２３．１ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３ｇ、２４．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．６ｇ、６９．２ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２５を１１．６ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６９２）

【０１４２】

合成例１－２６

【化２６６】



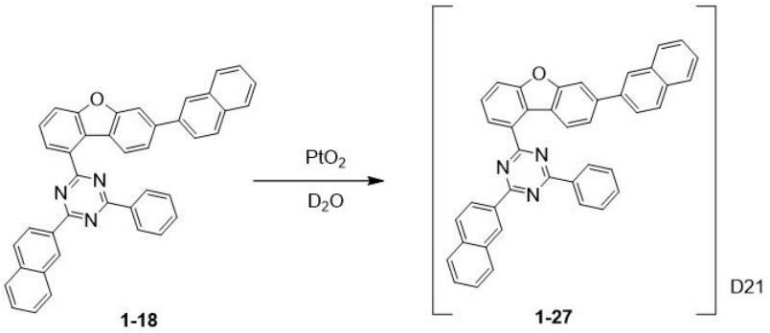
シェーカーチューブに化合物１－１６（１０ｇ、１６．６ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、５ｍｍｏｌ）、D_2O ８３ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏

斗に移して抽出した。抽出液をＭｇＳＯ４で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２６を３．１ｇ製造した。（収率３０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６２６）

【０１４３】

合成例１－２７

【化２６７】

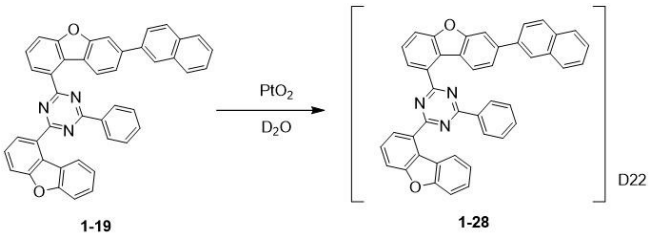


シェーカーチューブに化合物１－１８（１０ｇ、１７．４ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．２ｇ、５．２ｍｍｏｌ）、D_2O　８７ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液をＭｇＳＯ４で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２７を３．９ｇ製造した。（収率３８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５９８）

【０１４４】

合成例１－２８

【化２６８】

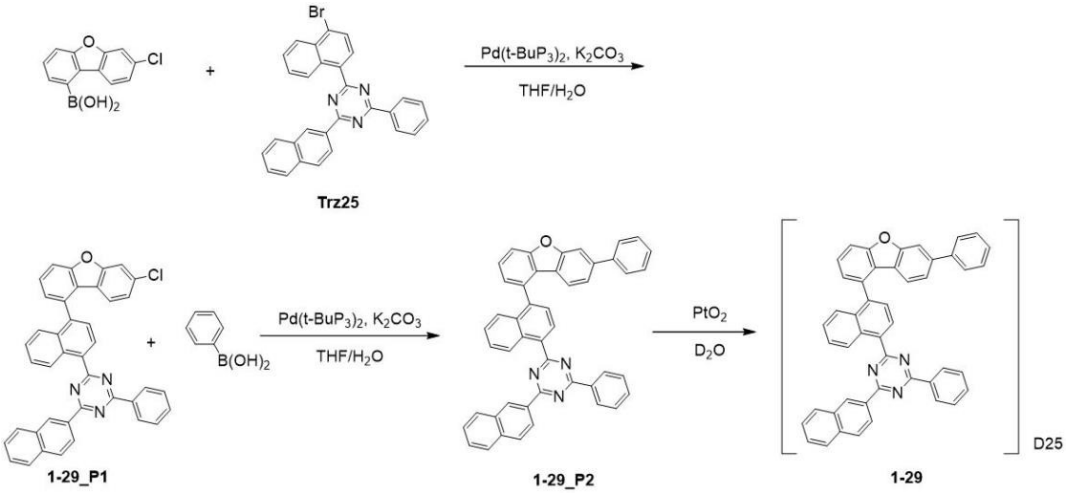


シェーカーチューブに化合物１－１９（１０ｇ、１６．２ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．９ｍｍｏｌ）、D_2O　８１ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液をＭｇＳＯ４で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２８を４．７ｇ製造した。（収率４５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６３９）

【０１４５】

合成例１－２９

【化２６９】



（７－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２５（３１．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２９_Ｐ１を２４．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１０）

【０１４６】

化合物１－２９_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２９_Ｐ２を１０．６ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

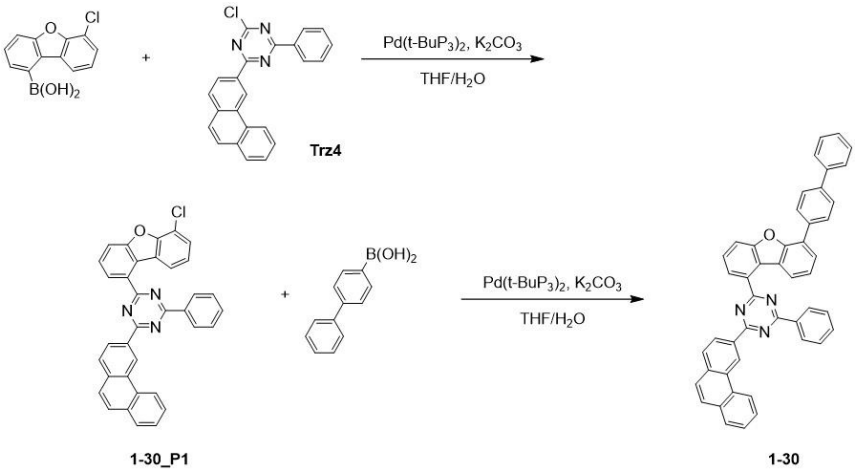
【０１４７】

シェーカーチューブに化合物１－２９_Ｐ２（１０ｇ、１５．３ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ、４．６ｍｍｏｌ）、D_2O ７７ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－２９を４．６ｇ製造した。（収率４４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７８）

【０１４８】

合成例１－３０

【化２７０】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４（２３．５ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３０_Ｐ１を２３．４ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３４）

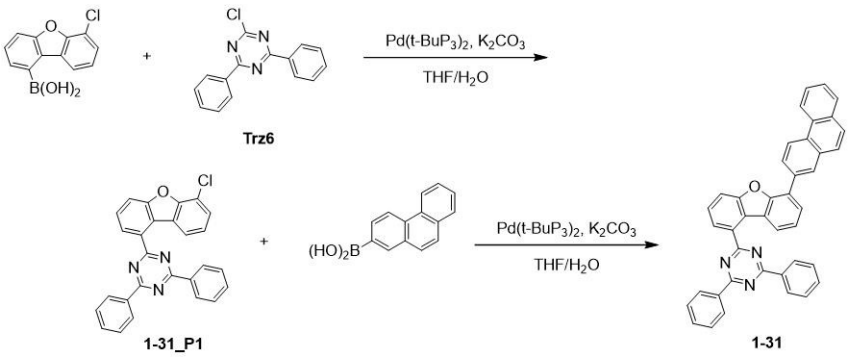
【０１４９】

化合物１－３０_Ｐ１（１５ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）と［１、１'－ｂｉｐｈｅｎｙｌ］－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．８ｇ、２９．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．６ｇ、８４．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３０を１３．４ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【０１５０】

合成例１－３１

【化２７１】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ

ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ６（１７．１ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３１_Ｐ１を１７．４ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４３４）

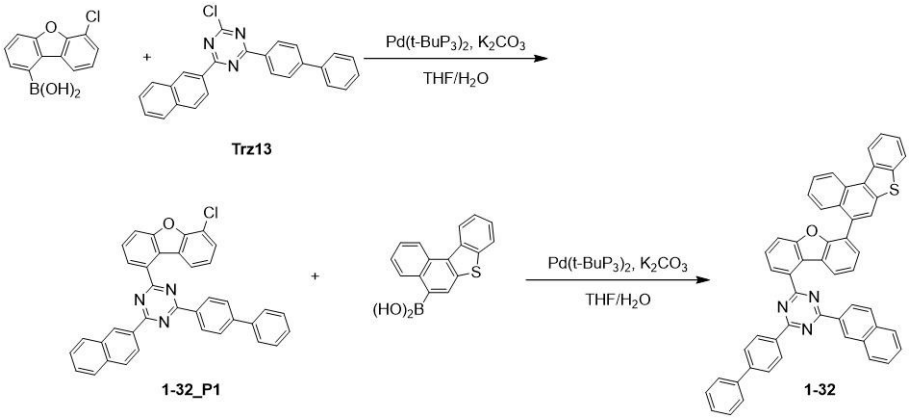
【０１５１】

化合物１－３１_Ｐ１（１５ｇ、３４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎａｎｔｈｒｅｎ－２－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（８．１ｇ、３６．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１４．３ｇ、１０３．７ｍｍｏｌ）を水４３ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３１を１３．３ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５７６）

【０１５２】

合成例１－３２

【化２７２】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１３（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３２_Ｐ１を２４．８ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

【０１５３】

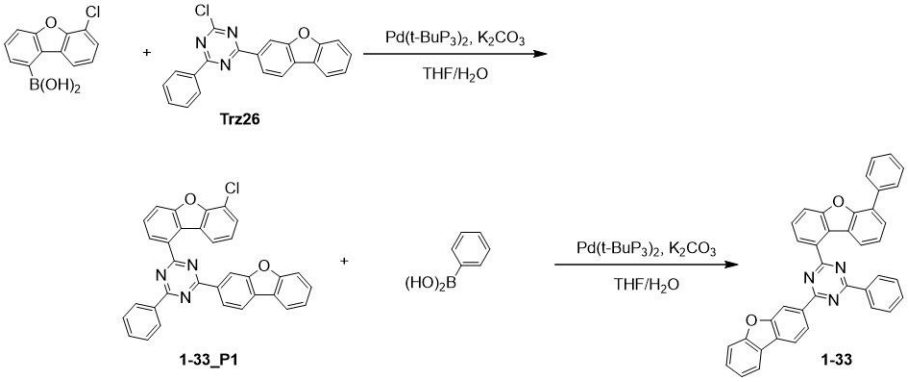
化合物１－３２_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｂｅｎｚｏ［ｂ］ｎａｐｈｔｈｏ［１，２－ｄ］ｔｈｉｏｐｈｅｎ－５－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（７．８ｇ、２８

．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３２を１４．４ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７５８）

【０１５４】

合成例１－３３

【化２７３】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２６（２２．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３３＿Ｐ１を２１．７ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５２４）

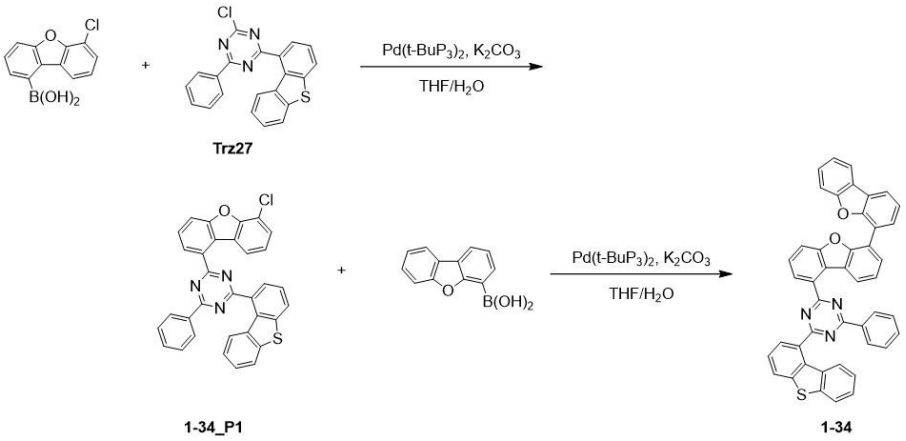
【０１５５】

化合物１－３３＿Ｐ１（１５ｇ、２８．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（３．７ｇ、３０．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．９ｇ、８５．９ｍｍｏｌ）を水３６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３３を１１．８ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６６）

【０１５６】

合成例１－３４

【化２７４】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２７（２３．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３４_Ｐ１を２４ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５４０）

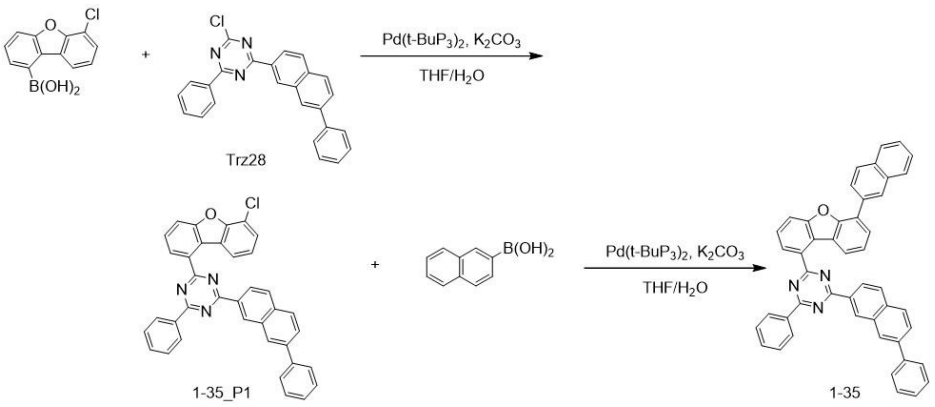
【０１５７】

化合物１－３４_Ｐ１（１５ｇ、２７．８ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．２ｇ、２９．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．５ｇ、８３．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３４を１２．９ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７２）

【０１５８】

合成例１－３５

【化２７５】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ

ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２８（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３５_Ｐ１を２３．８ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

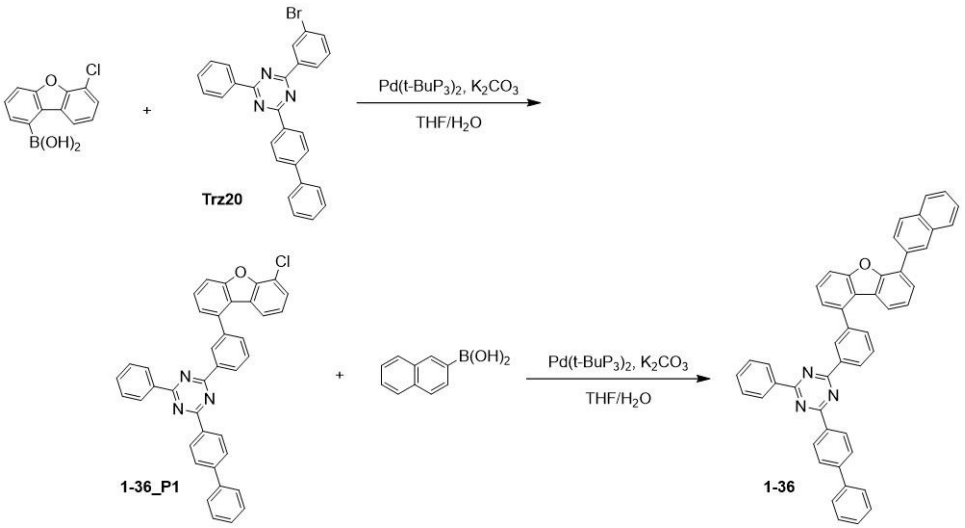
【０１５９】

化合物１－３５_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ　ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（４．８ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３５を１２．９ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【０１６０】

合成例１－３６

【化２７６】

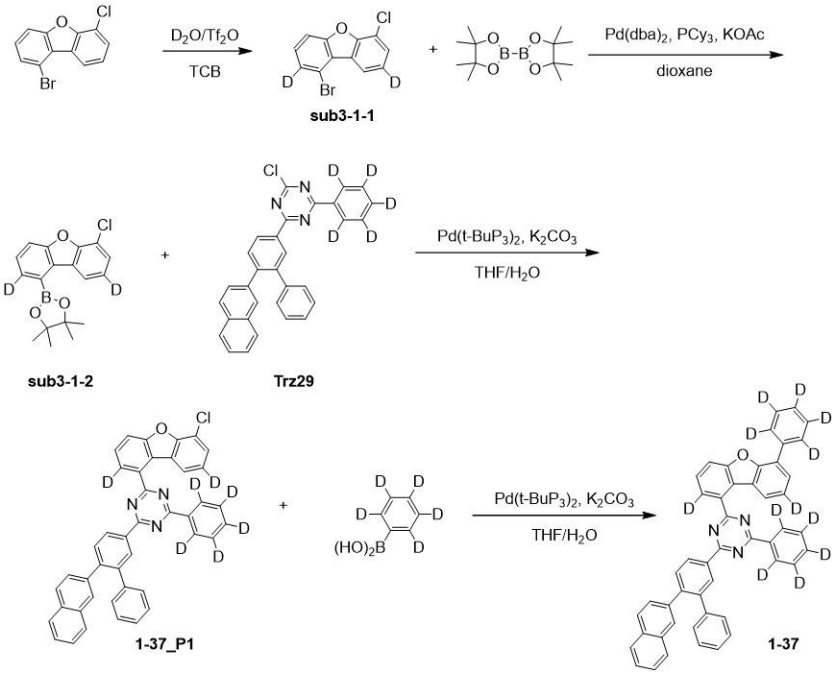


（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２０（２９．７ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３６_Ｐ１を２３．９ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５８６）

【０１６１】
化合物１－３６_Ｐ１（１５ｇ、２５．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．６ｇ、２６．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．６ｇ、７６．８ｍｍｏｌ）を水３２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３６を１２．８ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６７８）

【０１６２】
合成例１－３７

【化２７７】



【０１６３】
０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３０．１ｇ、１０６．６ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１０．７ｇ、５３２．８ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－１－１を６．８ｇ製造した。（収率４５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８３）

【０１６４】
化合物ｓｕｂ３－１－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３０

０ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－１－２を１３．１ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３１）

【０１６５】

化合物ｓｕｂ３－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ２９（２２．６ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３７_Ｐ１を２０．４ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６４３）

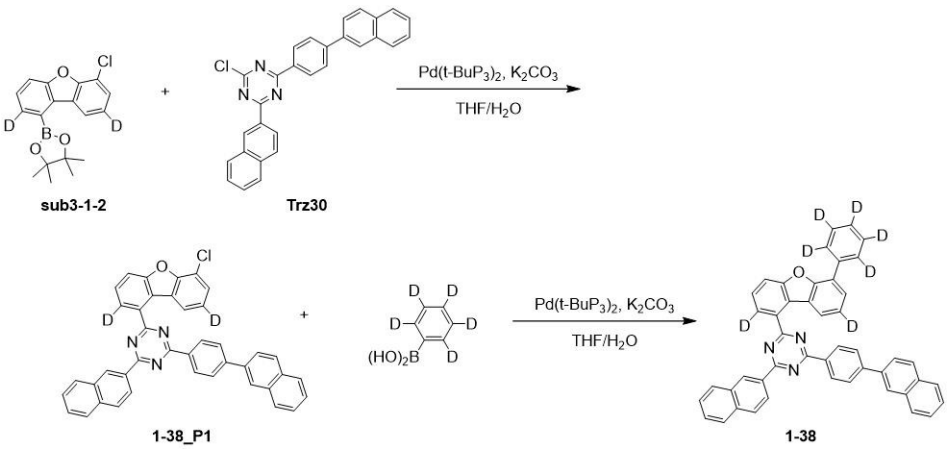
【０１６６】

化合物１－３７_Ｐ１（１５ｇ、２３．３ｍｍｏｌ）と（ｐｈｅｎｙｌ－ｄ５）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２４．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．７ｇ、７０ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３７を１１．７ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９０）

【０１６７】

合成例１－３８

【化２７８】



化合物ｓｕｂ３－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３０（２１．１ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌ

に溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３８_Ｐ１を１８ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１２）

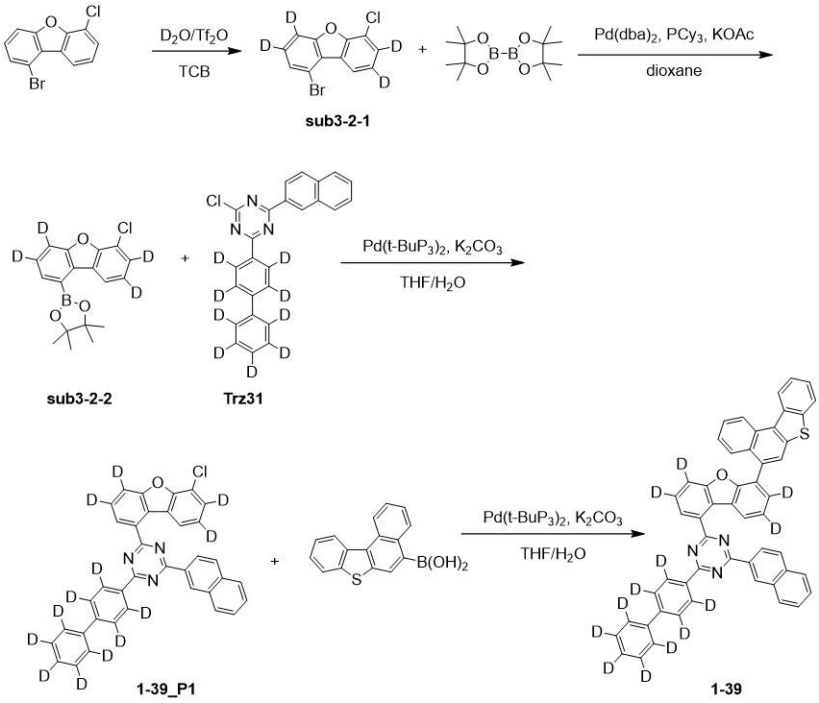
【０１６８】

化合物１－３８_Ｐ１（１５ｇ、２４．５ｍｍｏｌ）と（ｐｈｅｎｙｌ－ｄ５）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．３ｇ、２５．７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．５ｍｍｏｌ）を水３０ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３８を１１．１ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５９）

【０１６９】

合成例１－３９

【化２７９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有

機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－２－１を６．５ｇ製造した。（収率４３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８５）

【０１７０】

化合物ｓｕｂ３－２－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ　３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－２－２を１３．１ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３３）

【０１７１】

化合物ｓｕｂ３－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３１（１９．１ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３９_Ｐ１を１９．１ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５７３）

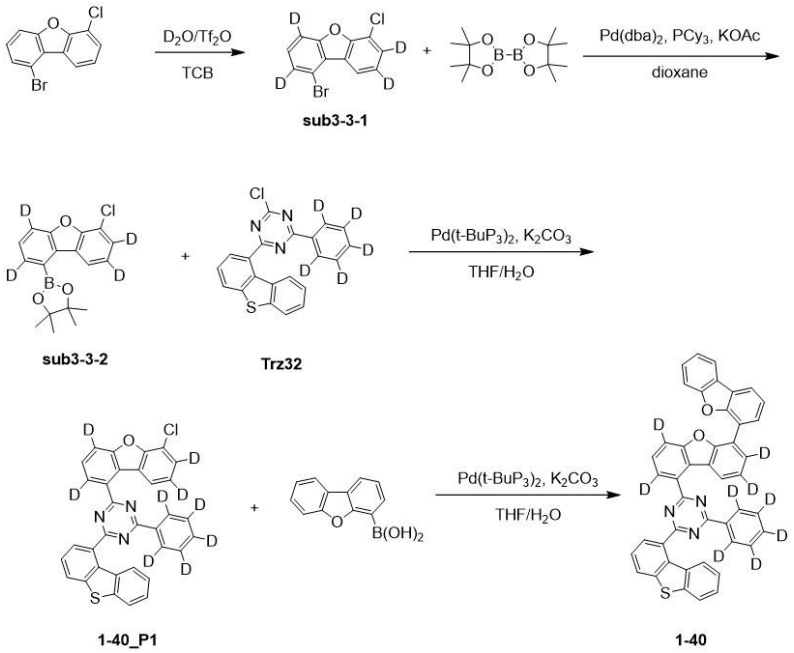
【０１７２】

化合物１－３９_Ｐ１（１５ｇ、２６．２ｍｍｏｌ）とｂｅｎｚｏ［ｂ］ｎａｐｈｔｈｏ［１，２－ｄ］ｔｈｉｏｐｈｅｎ－５－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（７．６ｇ、２７．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．９ｇ、７８．５ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－３９を１３．７ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７７１）

【０１７３】

合成例１－４０

【化２８０】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間攪拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－３－１を６．４ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８５）

【０１７４】

化合物ｓｕｂ３－３－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ３－３－２を１０．８ｇ製造した。（収率６２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝３３３）

【０１７５】

化合物ｓｕｂ３－３－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３２（１７．９ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓ

ｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４０_Ｐ１を１８ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５４９）

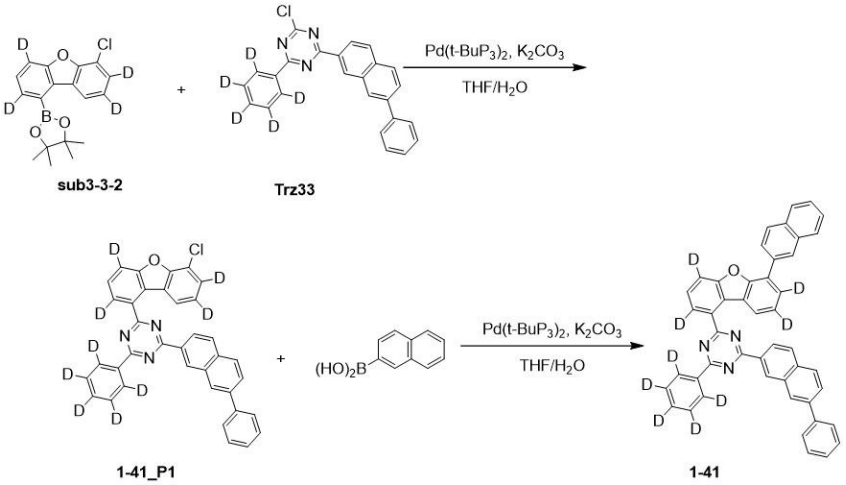
【０１７６】

化合物１－４０_Ｐ１（１５ｇ、２７．４ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．１ｇ、２８．７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．３ｇ、８２．１ｍｍｏｌ）を水３４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４０を１２．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８１）

【０１７７】

合成例１－４１

【化２８１】



【０１７８】

化合物ｓｕｂ３－３－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３３（１８．９ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４１_Ｐ１を１９ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６９）

【０１７９】

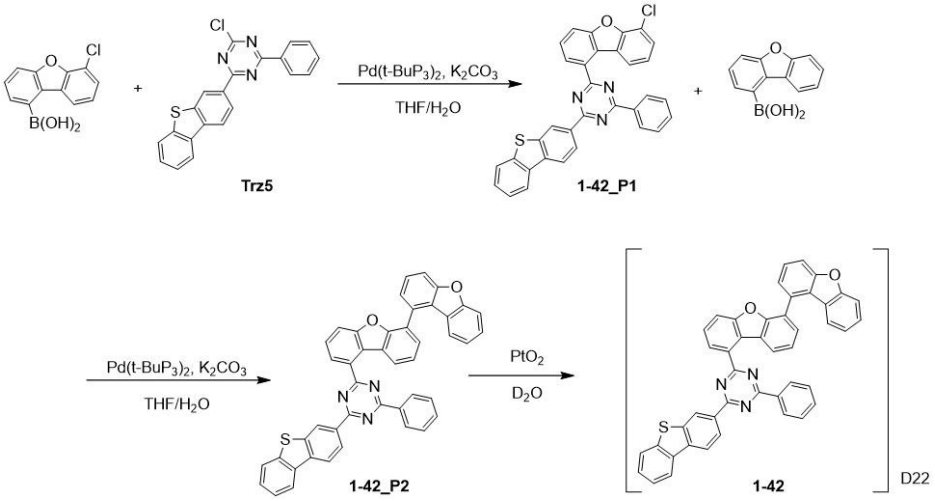
化合物１－４１_Ｐ１（１５ｇ、２６．４ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．８ｇ、２７．７ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．９ｇ、７９．１ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ

－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４１を１２．５ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６１）

【０１８０】

合成例１－４２

【化２８２】



（６－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５（２３．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４２_Ｐ１を２３．３ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５４０）

【０１８１】

化合物１－４２_Ｐ１（１５ｇ、２３．３ｍｍｏｌ）と（ｐｈｅｎｙｌ－ｄ５）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２４．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．７ｇ、７０ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４２_Ｐ２を１１．３ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９０）

【０１８２】

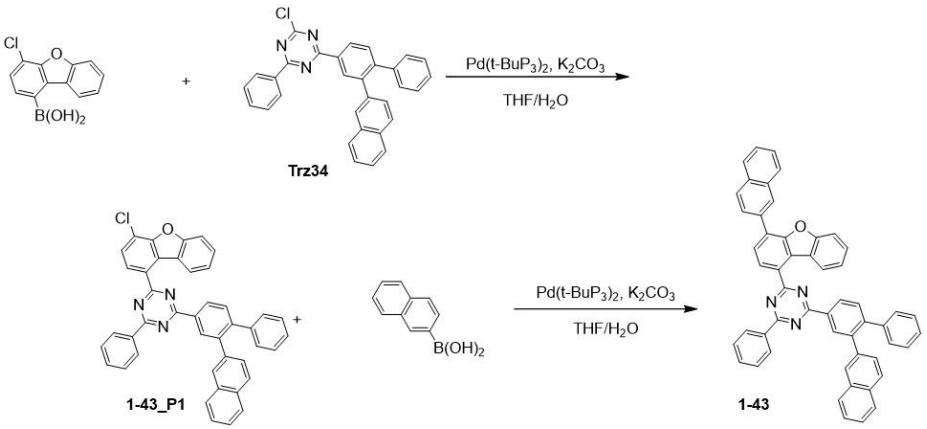
シェーカーチューブに化合物１－４２_Ｐ２（１０ｇ、１４．９ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ、４．５ｍｍｏｌ）、D_2O ７４ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラム

クロマトグラフィーで精製して化合物１－４２を３．８ｇ製造した。（収率３７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６９５）

【０１８３】

合成例１－４３

【化２８３】



（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３４（３０ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４３_Ｐ１を２６．７ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６３６）

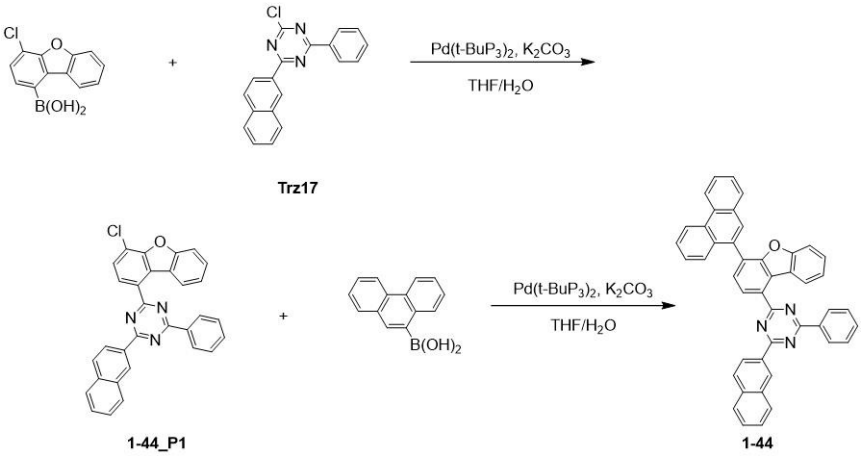
【０１８４】

化合物１－４３_Ｐ１（１５ｇ、２３．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．３ｇ、２４．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．８ｇ、７０．７ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４３を１２．７ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝７２８）

【０１８５】

合成例１－４４

【化２８４】



（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１７（２０．３ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４４_Ｐ１を１９．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝４８４）

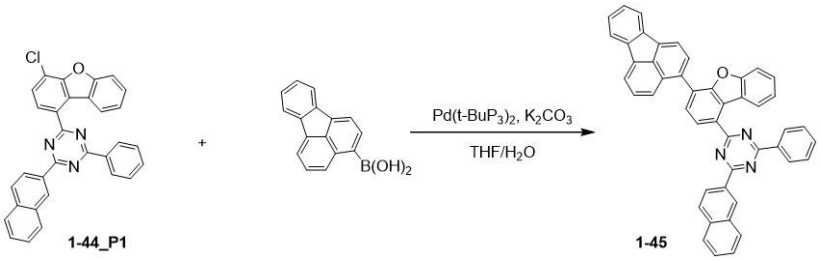
【０１８６】

化合物１－４４_Ｐ１（１５ｇ、３１ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎａｎｔｈｒｅｎ－９－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（７．２ｇ、３２．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．９ｇ、９３．１ｍｍｏｌ）を水３９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４４を１４．２ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６２６）

【０１８７】

合成例１－４５

【化２８５】



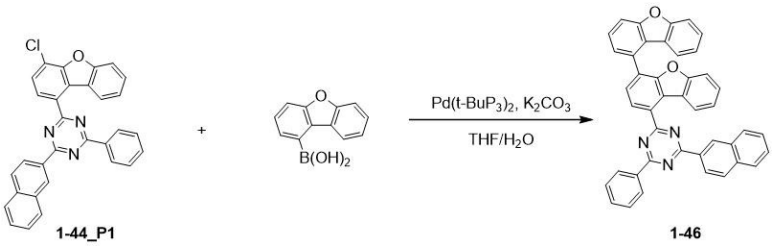
化合物１－４４_Ｐ１（１５ｇ、３１ｍｍｏｌ）とｆｌｕｏｒａｎｔｈｅｎ－３－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（８ｇ、３２．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．９ｇ、９３．

１ｍｍｏｌ）を水３９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４５を１３．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５０）

【０１８８】

合成例１－４６

【化２８６】

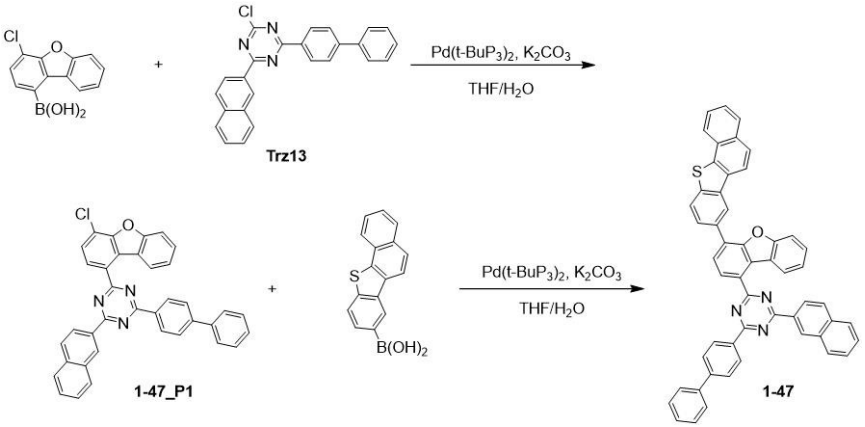


化合物１－４４_Ｐ１（１５ｇ、３１ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．９ｇ、３２．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．９ｇ、９３．１ｍｍｏｌ）を水３９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４６を１３．８ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０１８９】

合成例１－４７

【化２８７】



（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１３（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後

、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４７_Ｐ１を２５．５ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５６０）

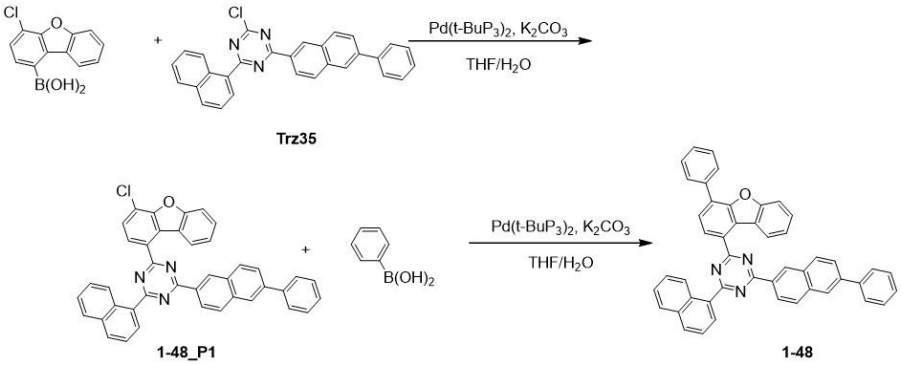
【０１９０】

化合物１－４７_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｂｅｎｚｏ［ｂ］ｎａｐｈｔｈｏ［２，１－ｄ］ｔｈｉｏｐｈｅｎ－８－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（７．８ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４７を１３．４ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝７５８）

【０１９１】

合成例１－４８

【化２８８】

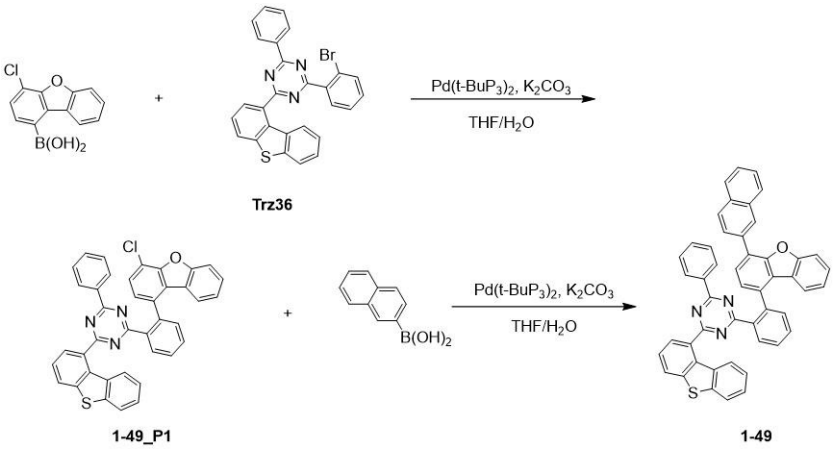


（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３５（２８．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４８_Ｐ１を２７．４ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６１０）

【０１９２】

化合物１－４８_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４８を１０．６ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６５２）

【０１９３】
合成例１－４９
【化２８９】

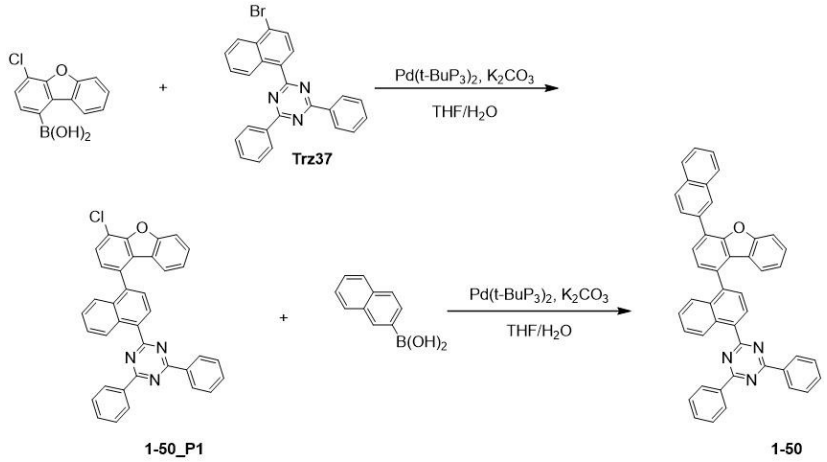


（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３６（３１．６ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４９_Ｐ１を２７．７ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０１９４】
化合物１－４９_Ｐ１（１５ｇ、２４．３ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．４ｇ、２５．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．１ｇ、７３ｍｍｏｌ）を水３０ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－４９を１２．４ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７０８）

【０１９５】
合成例１－５０

【化２９０】



（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３７（２８ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５０_Ｐ１を２４．２ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

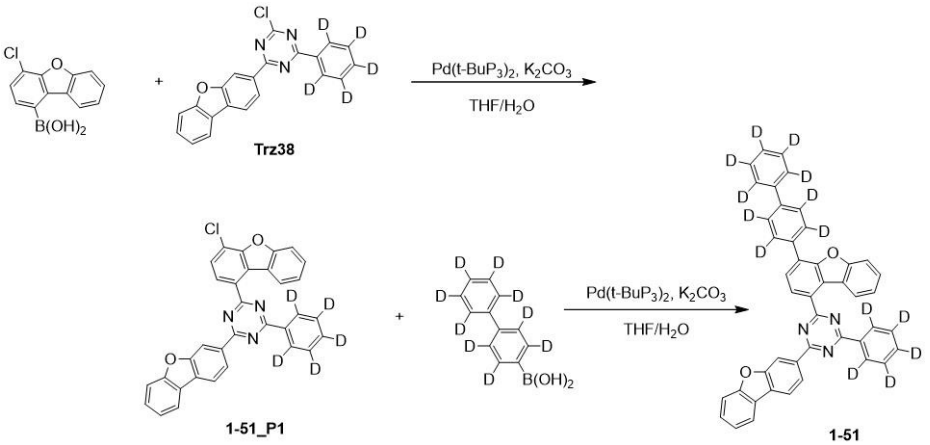
【０１９６】

化合物１－５０_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．８ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５０を１１．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【０１９７】

合成例１－５１

【化２９１】



（４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ３８（２３．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５１_Ｐ１を２１．５ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５２９）

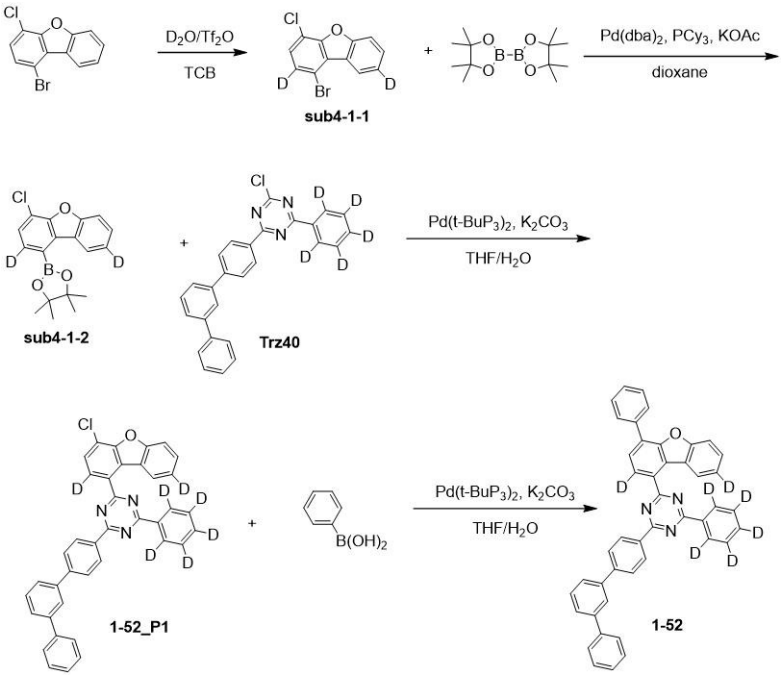
【０１９８】

化合物１－５１_Ｐ１（１５ｇ、２８．４ｍｍｏｌ）と（［１，１'－ｂｉｐｈｅｎｙｌ］－４－ｙｌ－ｄ９）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．２ｇ、２９．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．８ｇ、８５．１ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５１を１２．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６５６）

【０１９９】

合成例１－５２

【化２９２】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３０．１ｇ、１０６．６ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１０．７ｇ、５３２．８ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－１－１を６．５ｇ製造した。（収率４３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８３）

【０２００】

化合物ｓｕｂ４－１－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－１－２を１０．８ｇ製造した。（収率６２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３１）

【０２０１】

化合物ｓｕｂ４－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４０（２０．２ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓ

ｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５２_Ｐ１を１９．９ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５９４）

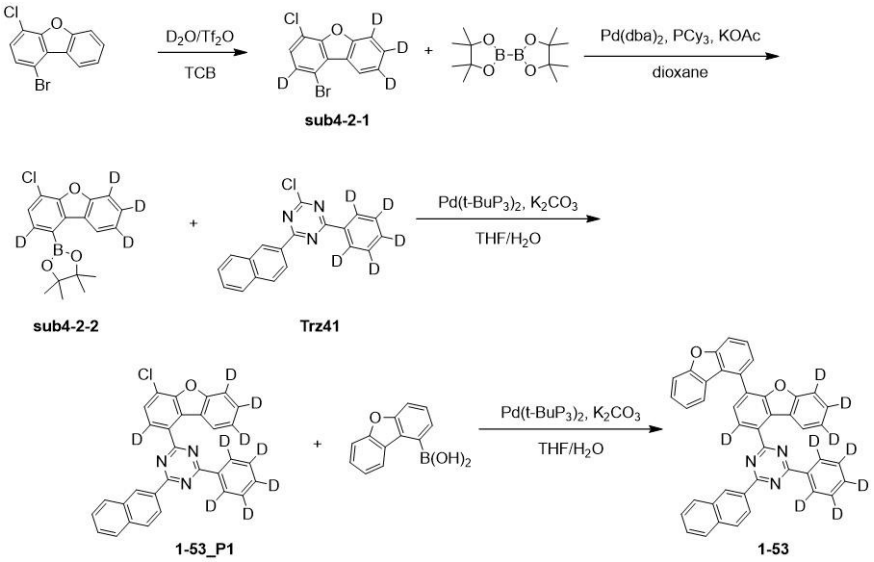
【０２０２】

化合物１－５２_Ｐ１（１５ｇ、２５．３ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．２ｇ、２６．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．５ｇ、７５．９ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５２を１１．７ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３５）

【０２０３】

合成例１－５３

【化２９３】

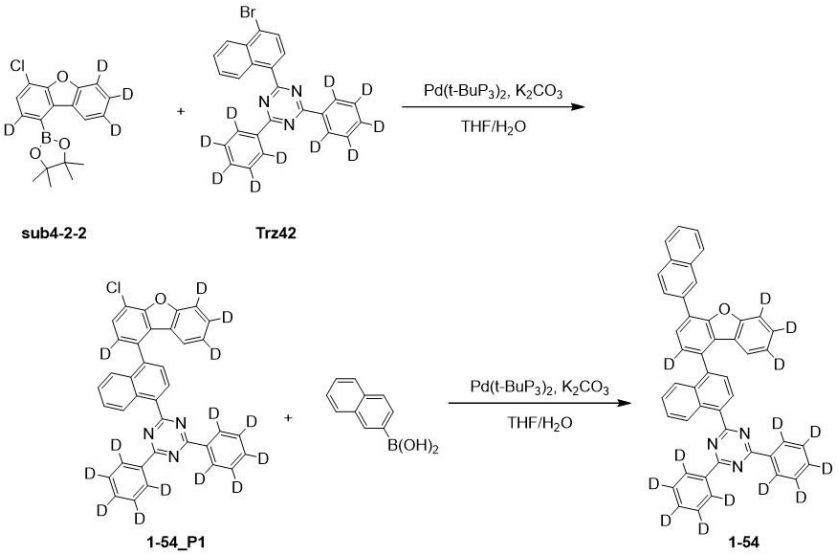


【０２０４】

０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－２－１を５．３ｇ製造した。（収率３５％、

ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８５）
【０２０５】
化合物ｓｕｂ４－２－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－２－２を１１ｇ製造した。（収率６３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３３）
【０２０６】
化合物ｓｕｂ４－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４２（２１．２ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５４＿Ｐ１を１８．１ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５７４）
【０２０７】
化合物ｓｕｂ４－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４１（１５．８ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５３＿Ｐ１を１６．６ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４９３）
【０２０８】
化合物１－５３＿Ｐ１（１５ｇ、３０．４ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．８ｇ、３１．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．６ｇ、９１．３ｍｍｏｌ）を水３８ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５３を１３．１ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６２５）
【０２０９】
合成例１－５４

【化２９４】



化合物ｓｕｂ４－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４２（２１．２ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５４_Ｐ１を１８．４ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５７４）

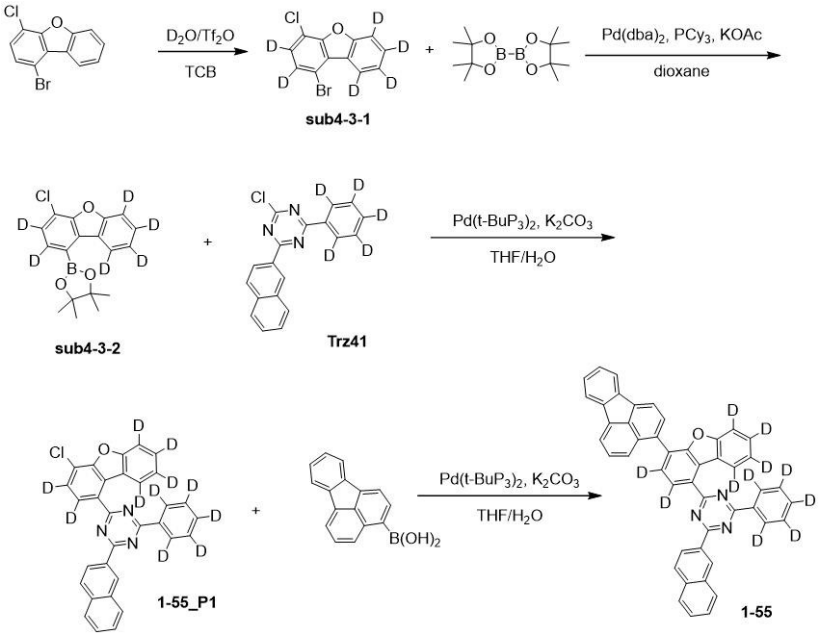
【０２１０】

化合物１－５４_Ｐ１（１５ｇ、２６．１ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（４．７ｇ、２７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．８ｇ、７８．４ｍｍｏｌ）を水３２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５４を１１．６ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６６）

【０２１１】

合成例１－５５

【化２９５】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（９０．２ｇ、３１９．７ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（３２ｇ、１５９８．４ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－４－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１８時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－３－１を５．８ｇ製造した。（収率３８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８７）

【０２１２】

合計物ｓｕｂ４－３－１（１５ｇ、５２．２ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．６ｇ、５７．４ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．２ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．１ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ４－３－２を１２．９ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３５）

【０２１３】

化合物ｓｕｂ４－３－２（１５ｇ、４４．８ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４１（１５．７ｇ、４７．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．６ｇ、１３４．５ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．４ｍｍｏｌ）を投入した。４時

間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５５_Ｐ１を１６．２ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４９５）

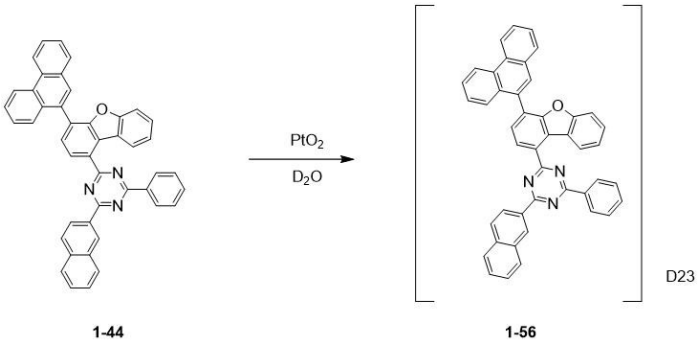
【０２１４】

化合物１－５５_Ｐ１（１５ｇ、３０．３ｍｍｏｌ）とｆｌｕｏｒａｎｔｈｅｎ－３－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（７．８ｇ、３１．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．６ｇ、９０．９ｍｍｏｌ）を水３８ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５５を１５ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６１）

【０２１５】

合成例１－５６

【化２９６】



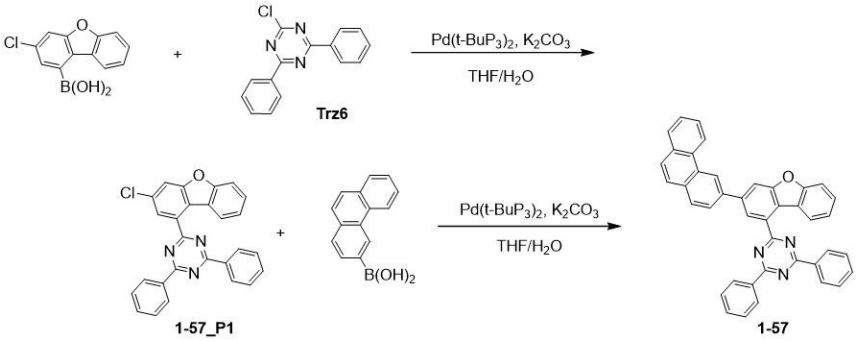
【０２１６】

シェーカーチューブに化合物１－４４（１０ｇ、１６ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．８ｍｍｏｌ）、D_2O ８０ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５６を３．９ｇ製造した。（収率３８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５０）

【０２１７】

合成例１－５７

【化２９７】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ

ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ6（１７．１ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５７_Ｐ１を１９ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４３４）

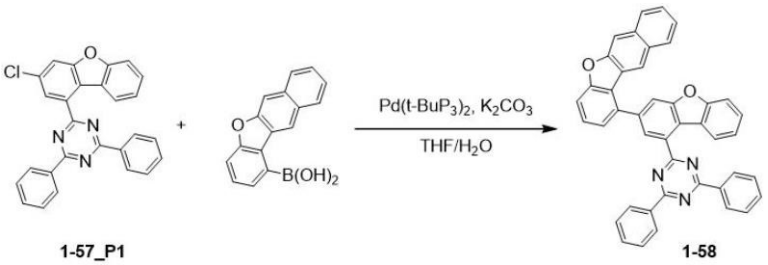
【０２１８】

化合物１－５７_Ｐ１（１５ｇ、３４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎａｎｔｈｒｅｎ－３－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（８．１ｇ、３６．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１４．３ｇ、１０３．７ｍｍｏｌ）を水４３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５７を１４．１ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５７６）

【０２１９】

合成例１－５８

【化２９８】



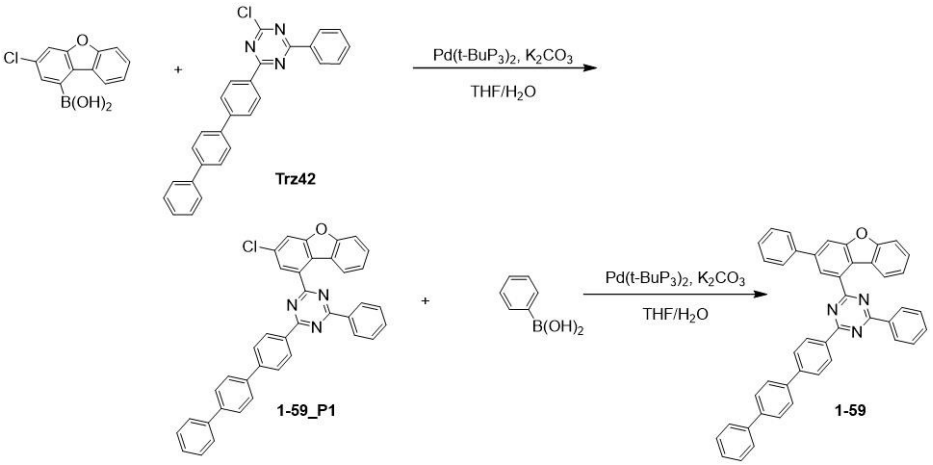
【０２２０】

化合物１－５７_Ｐ１（１５ｇ、３４．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈｏ［２，３－ｂ］ｂｅｎｚｏｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（９．５ｇ、３６．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１４．３ｇ、１０３．７ｍｍｏｌ）を水４３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５８を１６ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０２２１】

合成例１－５９

【化２９９】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４２（２６．８ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５９_Ｐ１を２６．４ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５８６）

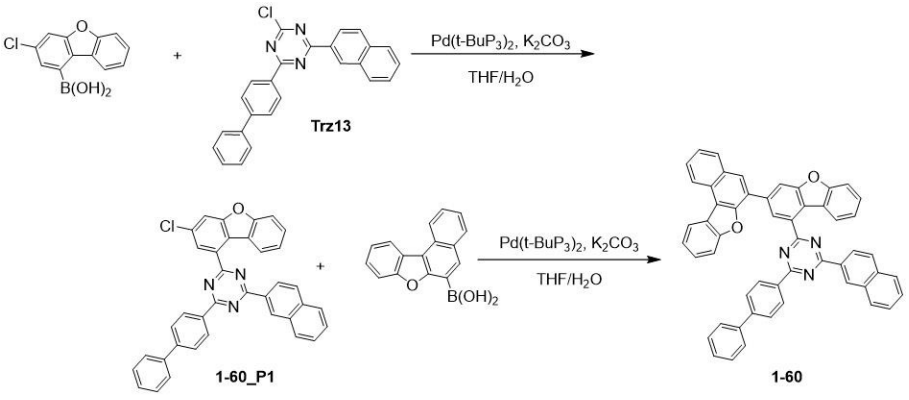
【０２２２】

化合物１－５９_Ｐ１（１５ｇ、２５．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．３ｇ、２６．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．６ｇ、７６．８ｍｍｏｌ）を水３２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－５９を１０．６ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６２８）

【０２２３】

合成例１－６０

【化３００】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１３（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６０_Ｐ１を２５．２ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

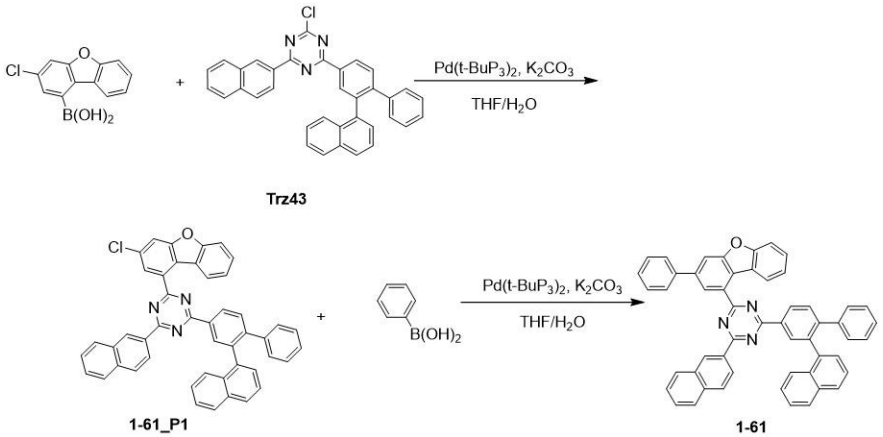
【０２２４】

化合物１－６０_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈｏ［２，１－ｂ］ｂｅｎｚｏｆｕｒａｎ－６－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（７．４ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６０を１４．５ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７４２）

【０２２５】

合成例１－６１

【化３０１】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４３（３３．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６１_Ｐ１を２９．６ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８６）

【０２２６】

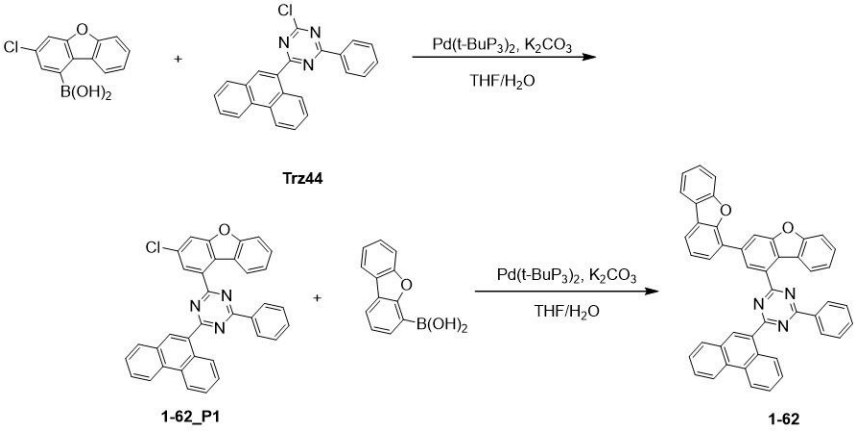
化合物１－６１_Ｐ１（１５ｇ、２１．９ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａ

ｃｉｄ（２．８ｇ、２３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．１ｇ、６５．６ｍｍｏｌ）を水２７ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６１を１１．３ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７５８）

【０２２７】

合成例１－６２

【化３０２】



【０２２８】

（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４４（２３．５ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６２_Ｐ１を２２．７ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３４）

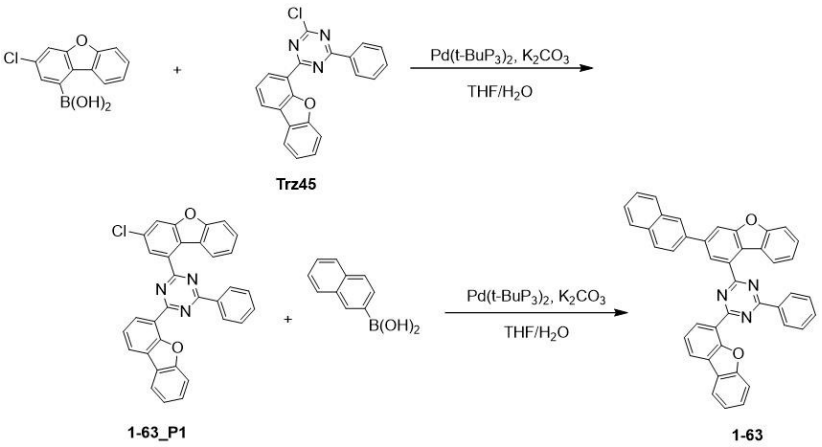
【０２２９】

化合物１－６２_Ｐ１（１５ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（６．３ｇ、２９．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．６ｇ、８４．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６２を１２．９ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６６）

【０２３０】

合成例１－６３

【化３０３】



【０２３１】

（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４５（２２．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６３_Ｐ１を２１．３ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５２４）

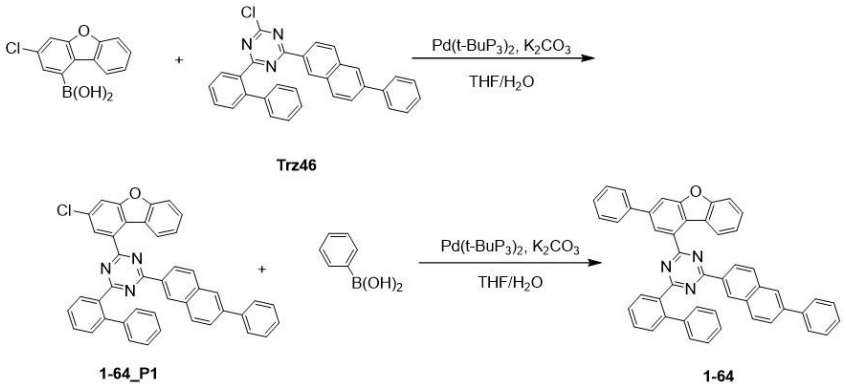
【０２３２】

化合物１－６３_Ｐ１（１５ｇ、２８．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．２ｇ、３０．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．９ｇ、８５．９ｍｍｏｌ）を水３６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６３を１２．７ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１６）

【０２３３】

合成例１－６４

【化３０４】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４６（３０ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６４_Ｐ１を２５．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３６）

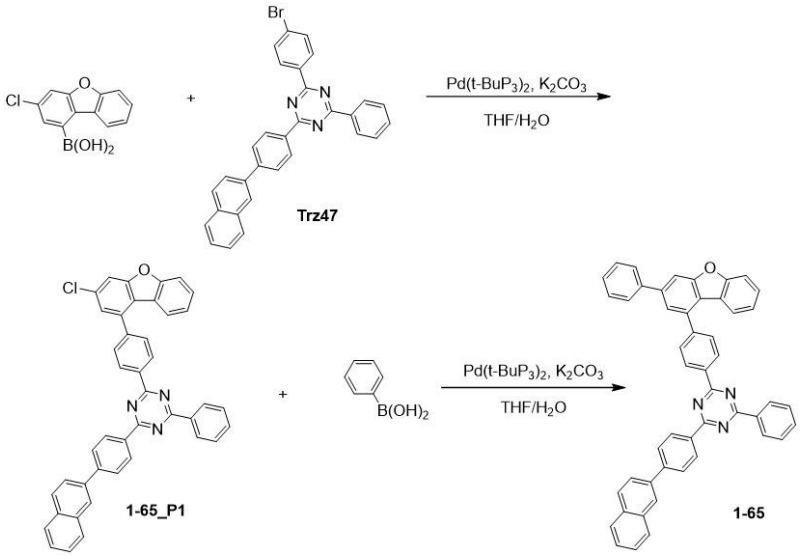
【０２３４】

化合物１－６４_Ｐ１（１５ｇ、２３．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３ｇ、２４．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．８ｇ、７０．７ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６４を１０．７ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７８）

【０２３５】

合成例１－６５

【化３０５】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４７（３２．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６５_Ｐ１を２６．３ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３６）

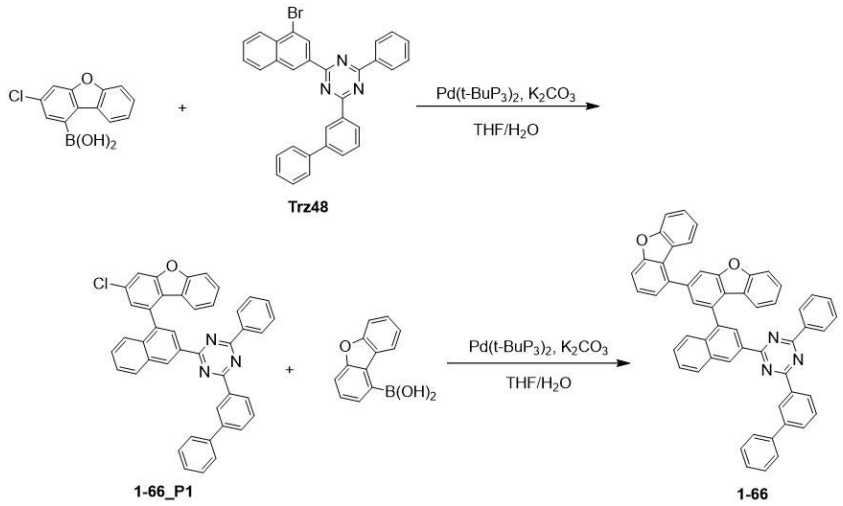
【０２３６】

化合物１－６５_Ｐ１（１５ｇ、２３．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３ｇ、２４．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．８ｇ、７０．７ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６５を１０．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７８）

【０２３７】

合成例１－６６

【化３０６】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４８（３２．９ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６６_Ｐ１を２５．９ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３６）

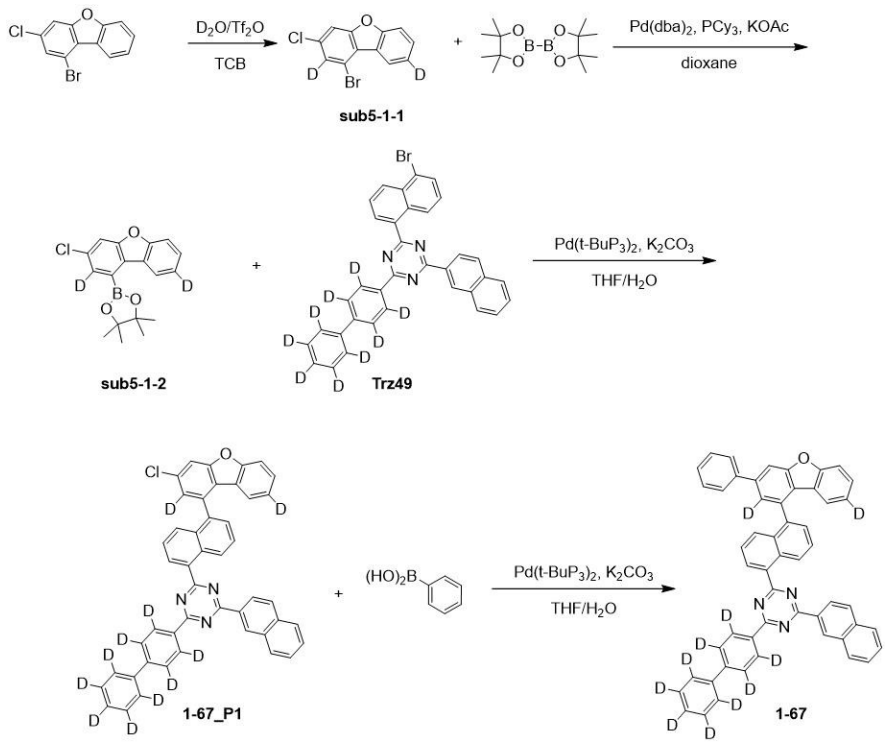
【０２３８】

化合物１－６６_Ｐ１（１５ｇ、２３．６ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５．２ｇ、２４．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（９．８ｇ、７０．７ｍｍｏｌ）を水２９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６６を１２．１ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７６８）

【０２３９】

合成例１－６７

【化３０７】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３０．１ｇ、１０６．６ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１０．７ｇ、５３２．８ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間攪拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ５－１－１を６ｇ製造した。（収率４０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２８３）

【０２４０】

化合物ｓｕｂ５－１－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら攪拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ５－１－２を９．８ｇ製造した。（収率５６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝３３１）

化合物ｓｕｂ５－１－２（１５ｇ、４５．４ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４９（２７．３ｇ、４７．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．８ｇ、１３６．１ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌ

に溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６７_Ｐ１を２１．８ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９８）

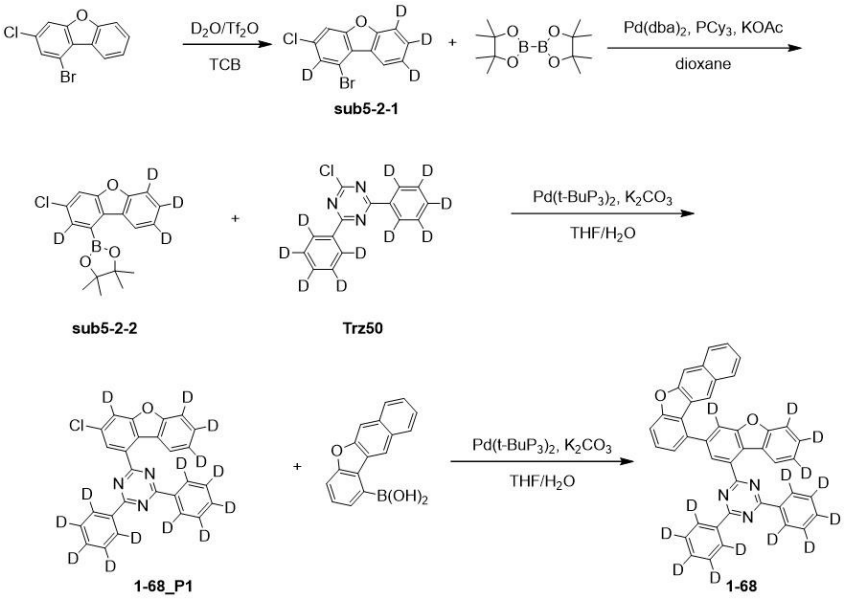
【０２４１】

化合物１－６７_Ｐ１（１５ｇ、２１．５ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（２．８ｇ、２２．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（８．９ｇ、６４．５ｍｍｏｌ）を水２７ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６７を１１．６ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７３９）

【０２４２】

合成例１－６８

【化３０８】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ５－２－１を６．２ｇ製造した。（収率４１％、

ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８５）

【０２４３】

化合物ｓｕｂ５－２－１（１５ｇ、５２．９ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．８ｇ、５８．２ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．８ｇ、７９．４ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ５－２－２を１０．８ｇ製造した。（収率６２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３１）

【０２４４】

合計物ｓｕｂ５－２－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５０（１３．２ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６８＿Ｐ１を１３．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４４８）

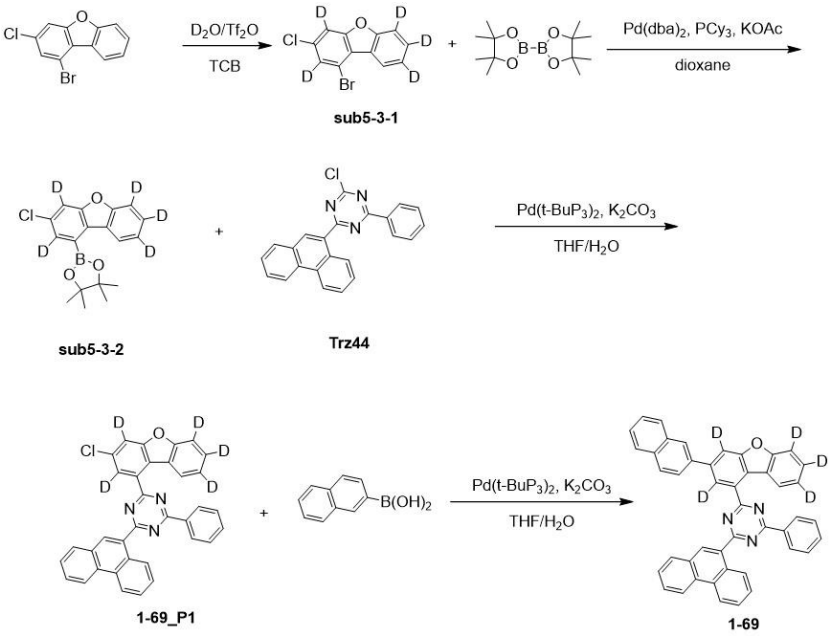
【０２４５】

化合物１－６８＿Ｐ１（１５ｇ、３３．５ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈｏ［２，３－ｂ］ｂｅｎｚｏｆｕｒａｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（９．２ｇ、３５．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１３．９ｇ、１００．５ｍｍｏｌ）を水４２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６８を１５．６ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３０）

【０２４６】

合成例１－６９

【化３０９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（７５．２ｇ、２６６．４ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２６．７ｇ、１３３２ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１２時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製してｓｕｂ５－３－１を５．６ｇ製造した。（収率３７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８６）

【０２４７】

化合物ｓｕｂ５－３－１（１５ｇ、５２．３ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．６ｇ、５７．６ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら撹拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．５ｍｍｏｌ）を投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．１ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ５－３－２を１２ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３４）

【０２４８】

化合物ｓｕｂ５－３－２（１５ｇ、４５ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ４４（１７．４ｇ、４７．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．６ｇ、１３４．９ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．４ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反

応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６９_Ｐ１を１７．２ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３９）

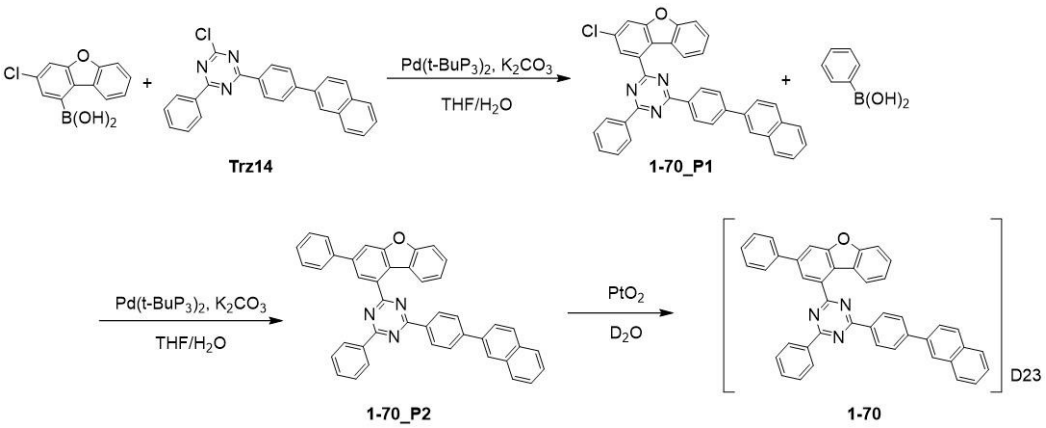
【０２４９】

化合物１－６９_Ｐ１（１５ｇ、２７．８ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（５ｇ、２９．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．５ｇ、８３．５ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－６９を１２．３ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６３１）

【０２５０】

合成例１－７０

【化３１０】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１４（２５．２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７０_Ｐ１を２２．８ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６０）

【０２５１】

化合物１－７０_Ｐ１（１５ｇ、２６．８ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．４ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．１ｇ、８０．３ｍｍｏｌ）を水３３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫

酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７０_Ｐ２を１０．９ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６０２）

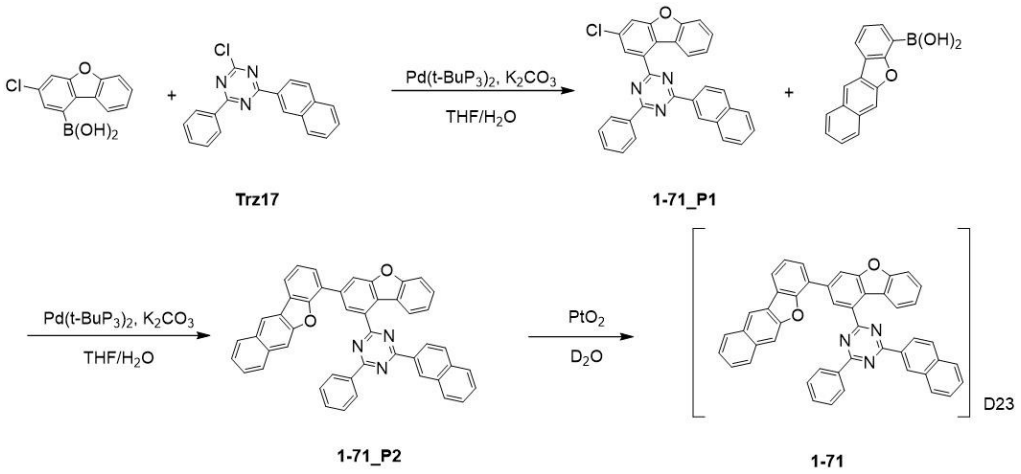
【０２５２】

シェーカーチューブに化合物１－７０_Ｐ２（１０ｇ、１６．６ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、５ｍｍｏｌ）、D_2O　８３ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７０を４ｇ製造した。（収率３９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６２６）

【０２５３】

合成例１－７１

【化３１１】



（３－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ１７（２０．３ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７１_Ｐ１を２１．２ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝４８４）

【０２５４】

化合物１－７１_Ｐ１（１５ｇ、３１ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈｏ［２，３－ｂ］ｂｅｎｚｏｆｕｒａｎ－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（８．５ｇ、３２．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．９ｇ、９３ｍｍｏｌ）を水３９ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７１_Ｐ２を１４．２ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６６）

【０２５５】

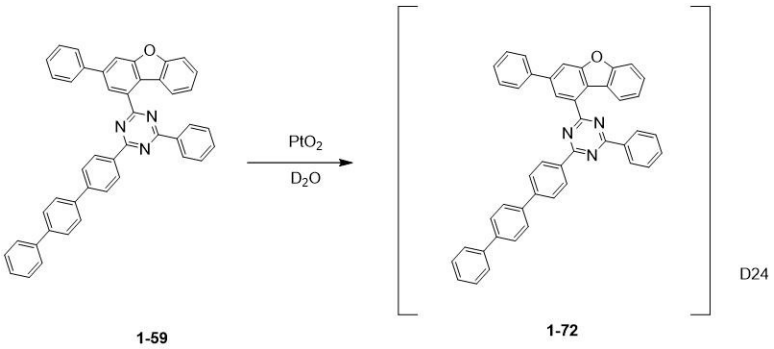
シェーカーチューブに化合物１－７１_Ｐ２（１０ｇ、１５ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ

、４．５ｍｍｏｌ）、D_2O　７５ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７１を３．８ｇ製造した。（収率３７％、ＭＳ：[Ｍ＋Ｈ]$^+$＝６９０）

【０２５６】

合成例１－７２

【化３１２】

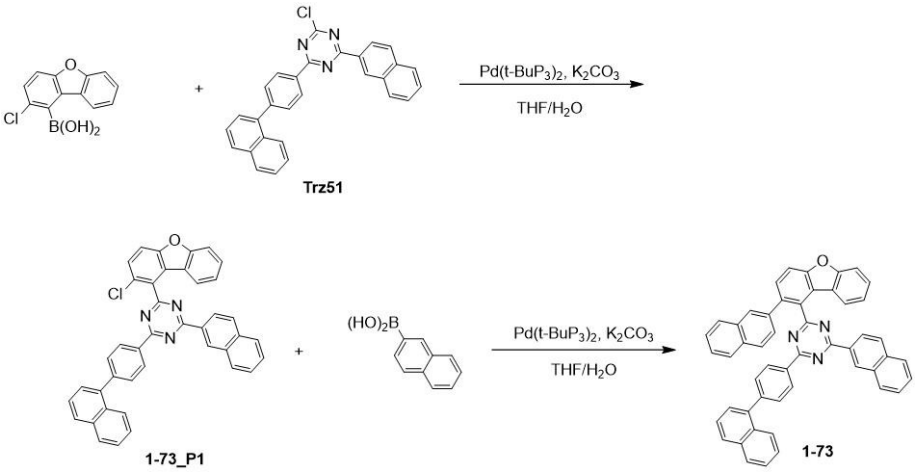


シェーカーチューブに化合物１－５９（１０ｇ、１５．９ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．８ｍｍｏｌ）、D_2O　８０ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７２を４ｇ製造した。（収率３９％、ＭＳ：[Ｍ＋Ｈ]$^+$＝６５３）

【０２５７】

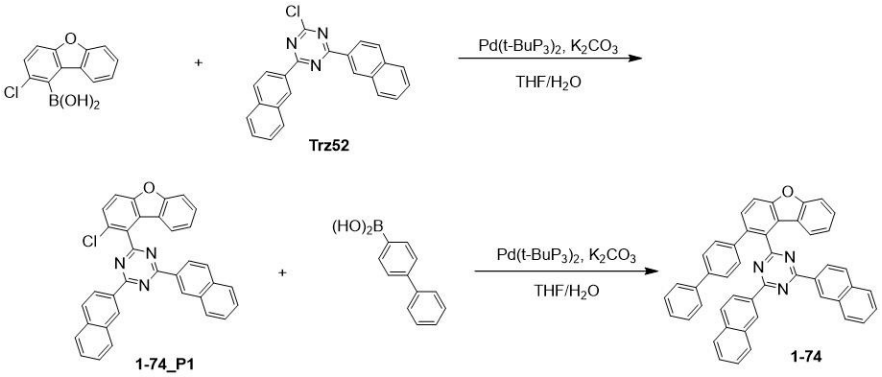
合成例１－７３

【化３１３】



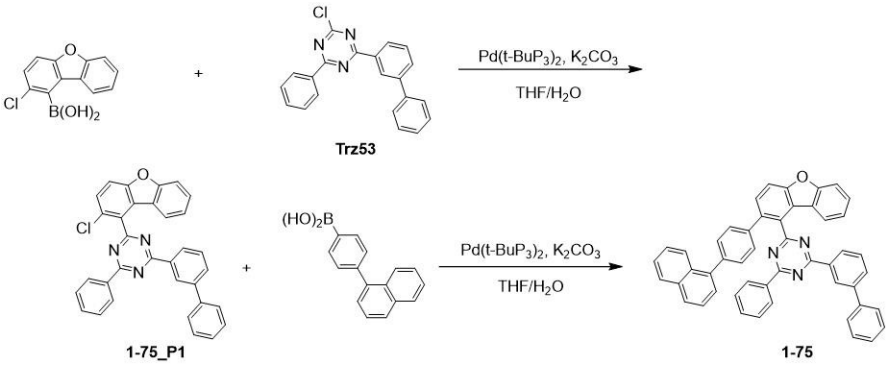
（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ[ｂ，ｄ]ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５１（２８．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７３_Ｐ１を２４．８ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：[Ｍ＋Ｈ]

$^{+}$＝６１０）
【０２５８】
化合物１－７３_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｙｌ　ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（４．４ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７３を１２．１ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７０２）
【０２５９】
合成例１－７４
【化３１４】



（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５２（２３．５ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７４_Ｐ１を２３．４ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３４）
【０２６０】
化合物１－７４_Ｐ１（１５ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）と［１，１'－ｂｉｐｈｅｎｙｌ］－４－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（５．８ｇ、２９．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．６ｇ、８４．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７４を１２．１ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）
【０２６１】
合成例１－７５

【化３１５】



（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５３（２２ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７５_Ｐ１を２０．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５１０）

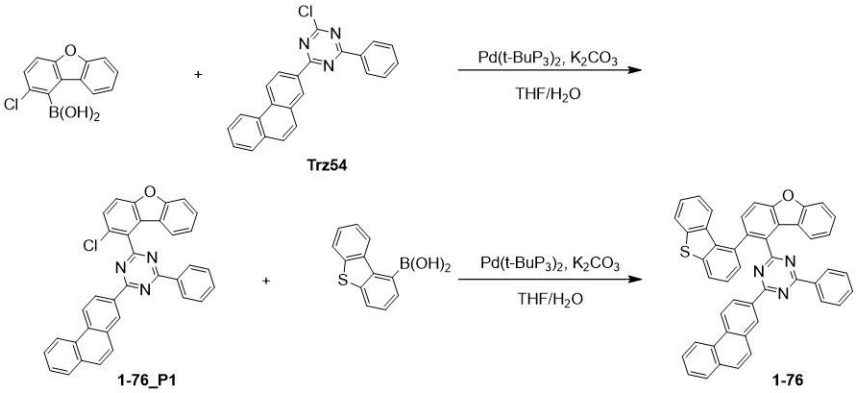
【０２６２】

化合物１－７５_Ｐ１（１５ｇ、２９．４ｍｍｏｌ）と（４－（ｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－１－ｙｌ）ｐｈｅｎｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（７．７ｇ、３０．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１２．２ｇ、８８．２ｍｍｏｌ）を水３７ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７５を１２．９ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７８）

【０２６３】

合成例１－７６

【化３１６】



（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５４（２３．５ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃ

ａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７６_Ｐ１を２３ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５３４）

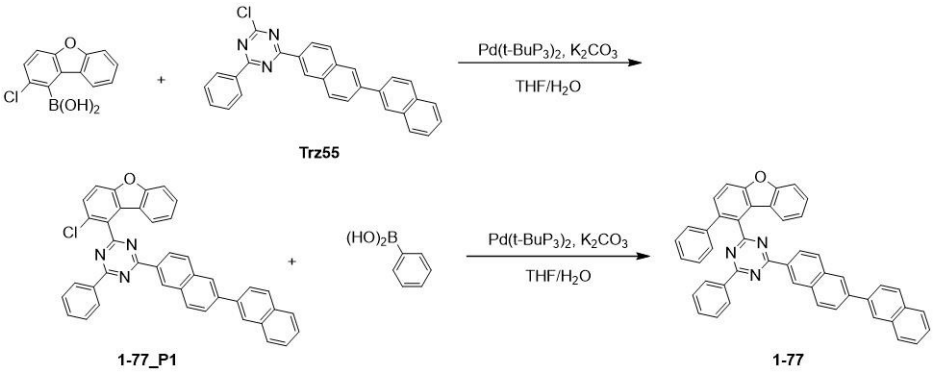
【０２６４】

化合物１－７６_Ｐ１（１５ｇ、２８．１ｍｍｏｌ）とｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｔｈｉｏｐｈｅｎ－１－ｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（６．７ｇ、２９．５ｍｍｏｌ）をＴＨＦ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１１．６ｇ、８４．３ｍｍｏｌ）を水３５ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．３ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７６を１３．４ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８２）

【０２６５】

合成例１－７７

【化３１７】



（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５５（２８．４ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７７_Ｐ１を２６．７ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１０）

【０２６６】

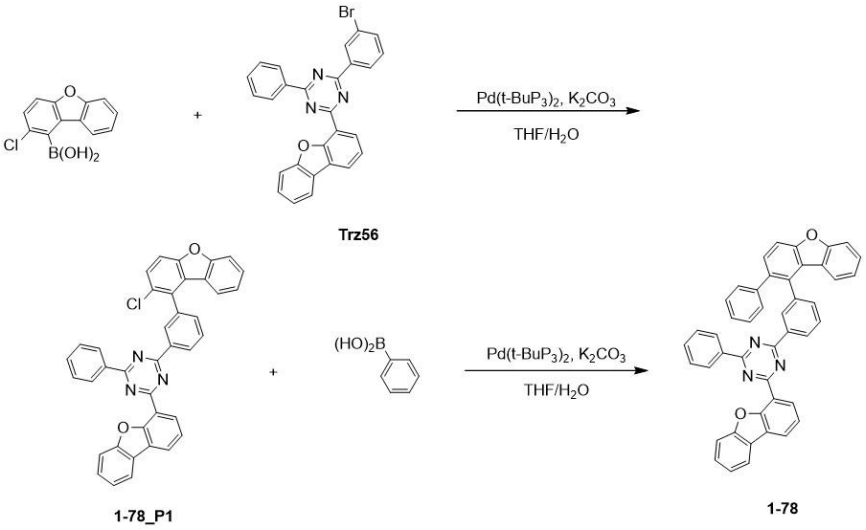
化合物１－７７_Ｐ１（１５ｇ、２４．６ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．２ｇ、７３．８ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を

投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７７を１１．８ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５２）

【０２６７】

合成例１－７８

【化３１８】



（２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ－１－ｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（１５ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５６（３０．６ｇ、６３．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２５．２ｇ、１８２．６ｍｍｏｌ）を水７６ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７８_Ｐ１を２７ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６００）

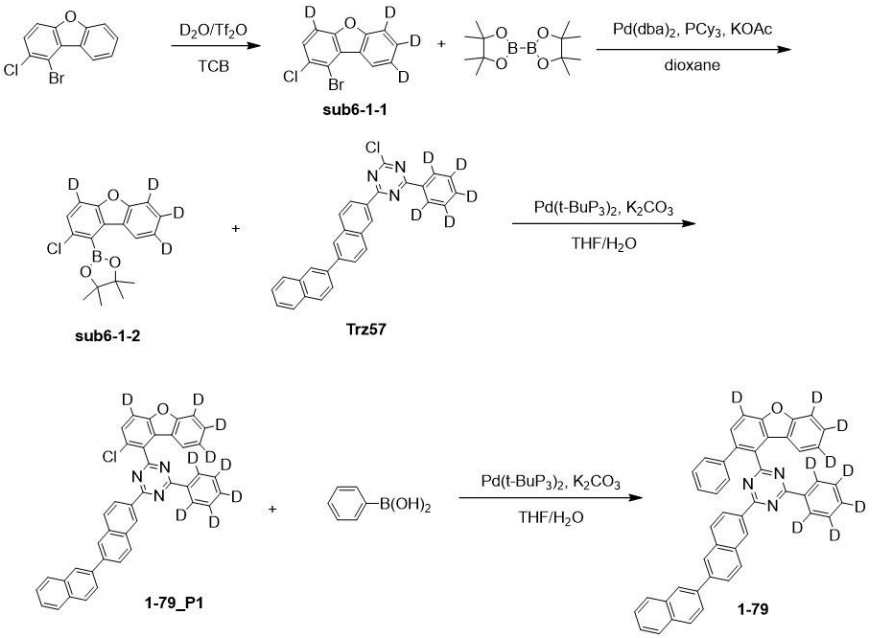
【０２６８】

化合物１－７８_Ｐ１（１５ｇ、２５ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．２ｇ、２６．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０．４ｇ、７５ｍｍｏｌ）を水３１ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７８を１１．５ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６４２）

【０２６９】

合成例１－７９

【化３１９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６０．１ｇ、２１３．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２１．４ｇ、１０６５．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間攪拌して溶液を作った。１－ｂｒｏｍｏ－２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎ（１５ｇ、５３．３ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を１－ｂｒｏｍｏ－２－ｃｈｌｏｒｏｄｉｂｅｎｚｏ［ｂ，ｄ］ｆｕｒａｎと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ６－１－１を６．１ｇ製造した。（収率４０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２８５）

【０２７０】

化合物ｓｕｂ６－１－１（１５ｇ、５２．５ｍｍｏｌ）とｂｉｓ（ｐｉｎａｃｏｌａｔｏ）ｄｉｂｏｒｏｎ（１４．７ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）を１，４－ｄｉｏｘａｎｅ ３００ｍｌに還流させながら攪拌した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ａｃｅｔａｔｅ（７．７ｇ、７８．８ｍｍｏｌ）を投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｄｉｂｅｎｚｙｌｉｄｅｎｅａｃｅｔｏｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．９ｇ、１．６ｍｍｏｌ）およびｔｒｉｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ（０．９ｇ、３．２ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応して常温で冷やしてクロロホルムと水を利用して有機層を分離後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂ６－１－２を１０．５ｇ製造した。（収率６０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝３３３）

【０２７１】

化合物ｓｕｂ６－１－２（１５ｇ、４５．１ｍｍｏｌ）と化合物Ｔｒｚ５７（２１．３ｇ、４７．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１８．７ｇ、１３５．３ｍｍｏｌ）を水５６ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．２ｇ、０．５ｍｍｏｌ）を投入した。４時

間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７９_Ｐ１を１８．１ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１９）

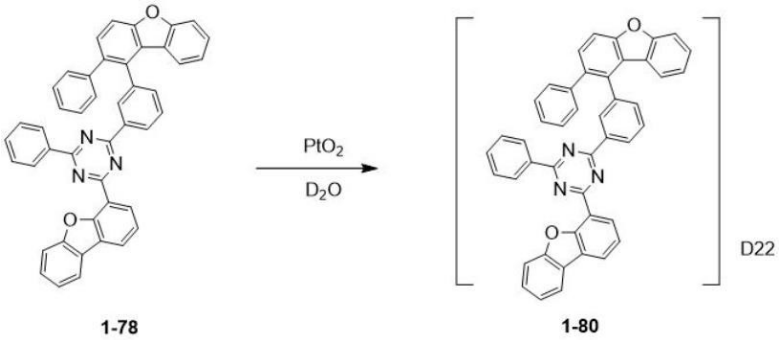
【０２７２】

化合物１－７９_Ｐ１（１５ｇ、２４．２ｍｍｏｌ）とｐｈｅｎｙｌｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（３．１ｇ、２５．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（１０ｇ、７２．７ｍｍｏｌ）を水３０ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．１ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－７９を１１ｇ製造した。（収率６９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６１）

【０２７３】

合成例１－８０

【化３２０】



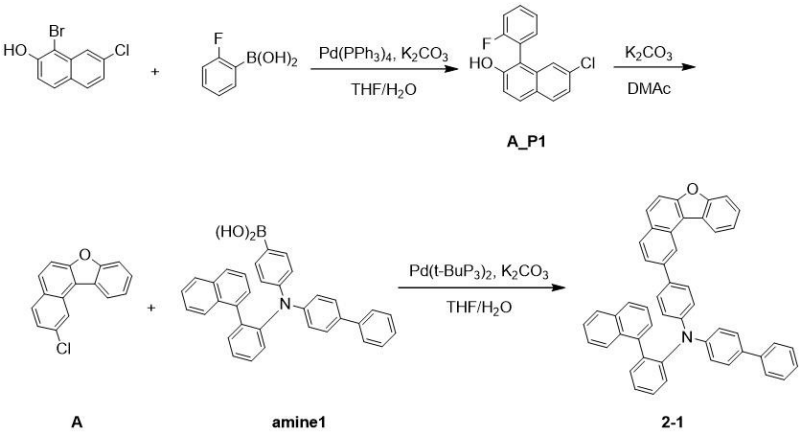
【０２７４】

シェーカーチューブに化合物１－７８（１０ｇ、１５．６ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．７ｍｍｏｌ）、D_2O ７８ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物１－８０を４．３ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６５）

【０２７５】

合成例２－１

【化３２１】



１－ｂｒｏｍｏ－７－ｃｈｌｏｒｏｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｏｌ（１５ｇ、５８．３ｍｍｏｌ）と（２－ｆｌｕｏｒｏｐｈｅｎｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ ａｃｉｄ（８．６ｇ、６１．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．２ｇ、１７４．８ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、Ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．７ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物Ａ_Ｐ１を１２．４ｇ製造した。（収率７８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２７３）

【０２７６】

化合物Ａ_Ｐ１（１５ｇ、５５ｍｍｏｌ）とｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２２．８ｇ、１６５ｍｍｏｌ）をＤＭＡｃ １５０ｍｌに入れて撹拌および還流した。５時間反応後、常温で冷やして水３００ｍｌに注いで固体化してろ過して固体を収得した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物Ａを８．５ｇ製造した。（収率６１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２５３）

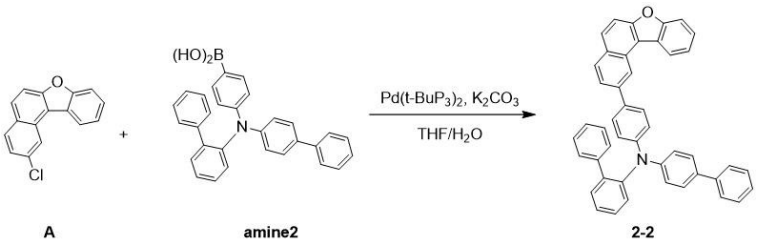
【０２７７】

化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１（３０．６ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１を２７．６ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６６４）

【０２７８】

合成例２－２

【化３２２】

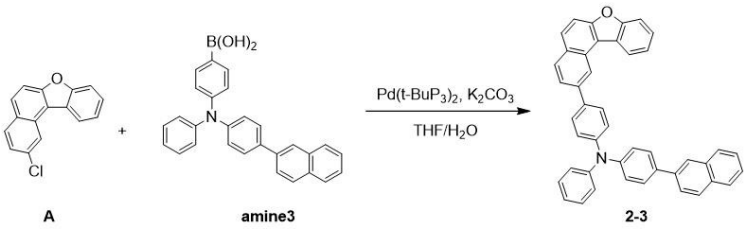


化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２（２７．５ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２を２６．２ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６１４）

【０２７９】

合成例２－３

【化３２３】

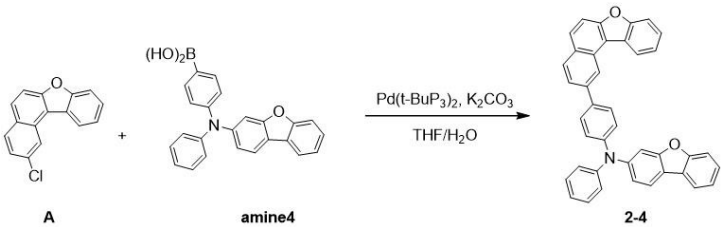


化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３（２５．９ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３を２３．４ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５８８）

【０２８０】

合成例２－４

【化３２４】



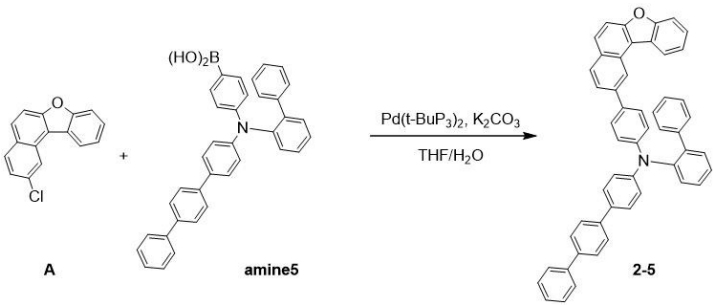
化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ４（２３．６ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉ

ｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４を２４．２ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５５２）

【０２８１】

合成例２－５

【化３２５】

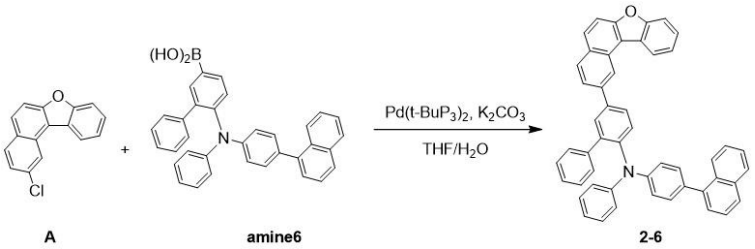


化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ５（３２．３ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－５を２６．６ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６９０）

【０２８２】

合成例２－６

【化３２６】



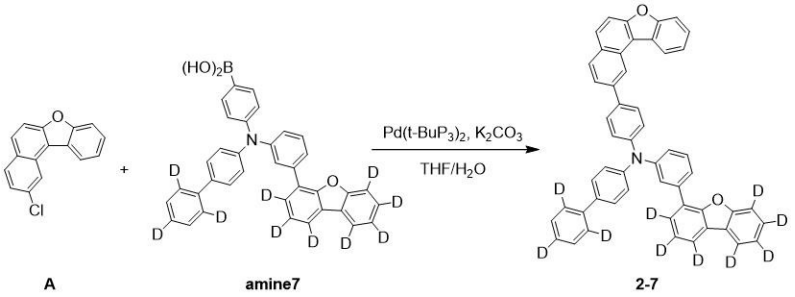
化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ６（３０．６ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－６を２９．１ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ

]$^+$＝６６４）

【０２８３】

合成例２－７

【化３２７】

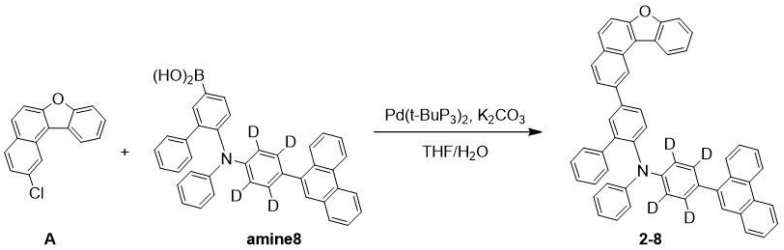


化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ７（３３．７ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－７を２７．９ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝７１４）

【０２８４】

合成例２－８

【化３２８】

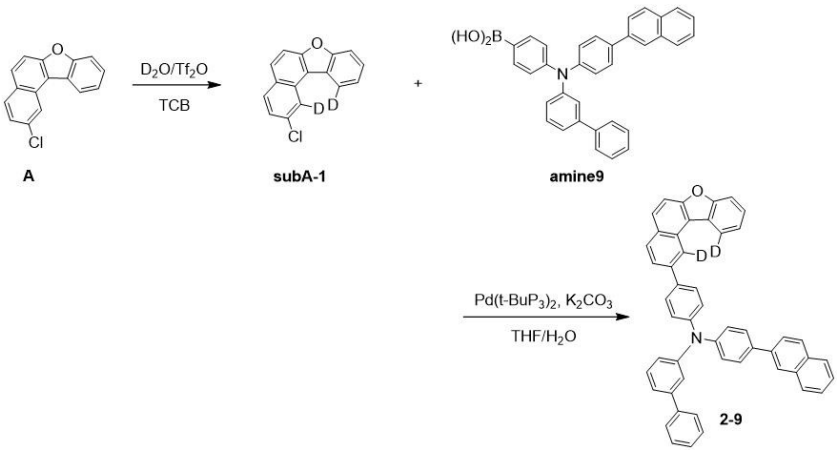


化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ８（３４ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－８を３０．７ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝７１８）

【０２８５】

合成例２－９

【化３２９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３３．５ｇ、１１８．７ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１１．９ｇ、５９３．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＡ－１を５．４ｇ製造した。（収率３６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５５）

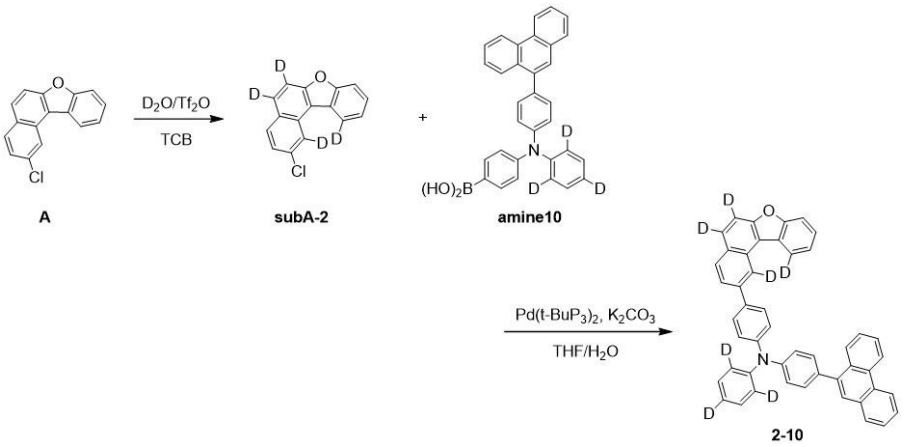
【０２８６】

化合物ｓｕｂＡ－１（１５ｇ、５９．６ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ９（３０．７ｇ、６２．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．７ｇ、１７８．８ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－９を２８．９ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６６）

【０２８７】

合成例２－１０

【化３３０】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６７ｇ、２３７．４ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２３．８ｇ、１１８７．２ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＡ－２を６．２ｇ製造した。（収率４１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５８）

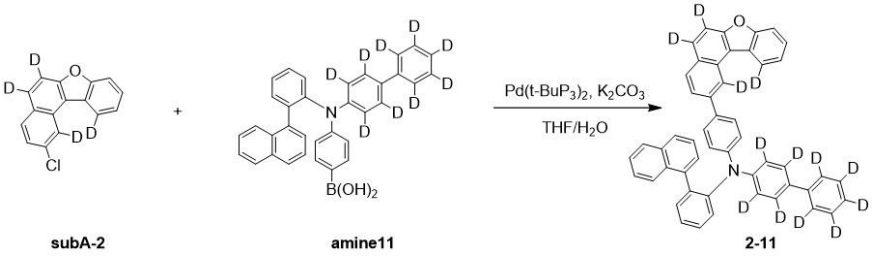
【０２８８】

化合物ｓｕｂＡ－２（１５ｇ、５８．９ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１０（２９ｇ、６１．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．４ｇ、１７６．７ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１０を２５．４ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６４５）

【０２８９】

合成例２－１１

【化３３１】



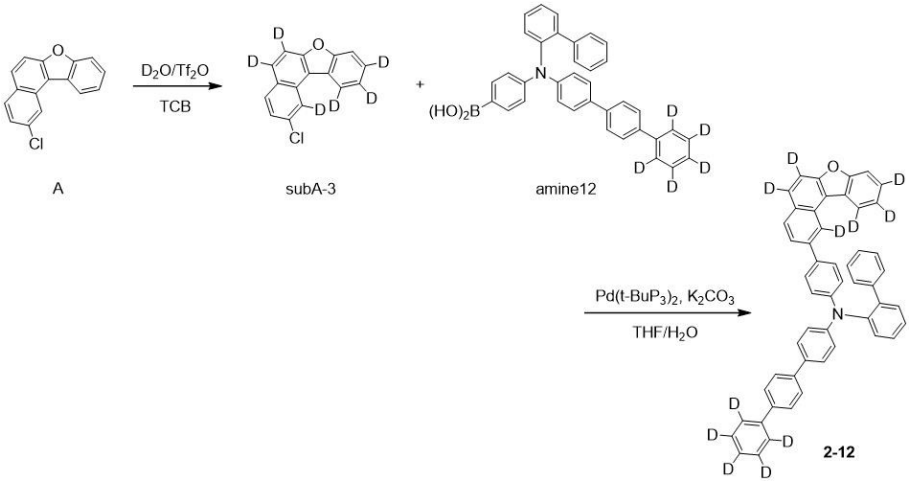
化合物ｓｕｂＡ－２（１５ｇ、５８．９ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１１（３０．９ｇ、６１．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐ

ｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．４ｇ、１７６．７ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１１を２６．３ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７７）

【０２９０】

合成例２－１２

【化３３２】



【０２９１】

０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（８３．７ｇ、２９６．８ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２９．７ｇ、１４８４ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間撹拌して溶液を作った。化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。１４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＡ－３を６．９ｇ製造した。（収率４５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５９）

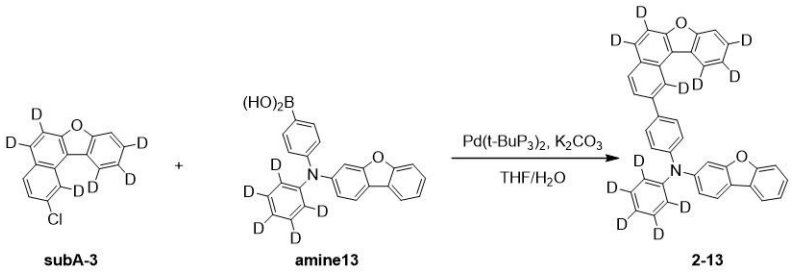
【０２９２】

化合物ｓｕｂＡ－３（１５ｇ、５８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１２（３１．８ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４ｇ、１７３．９ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１２を２６．４ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７０１）

【０２９３】

合成例２－１３

【化３３３】



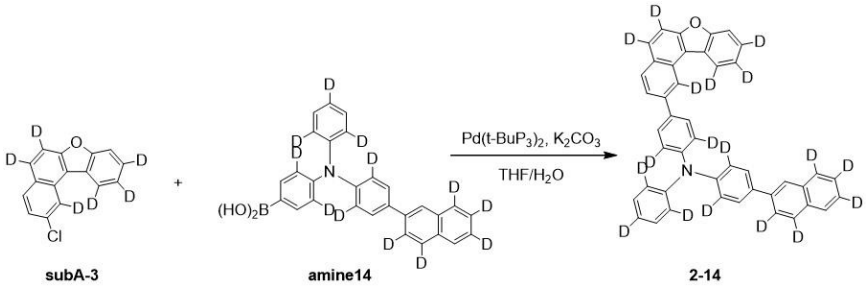
【０２９４】

化合物ｓｕｂＡ－３（１５ｇ、５８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１３（２３．４ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４ｇ、１７３．９ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１３を２１．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：[Ｍ＋Ｈ]$^{+}$＝５６３）

【０２９５】

合成例２－１４

【化３３４】

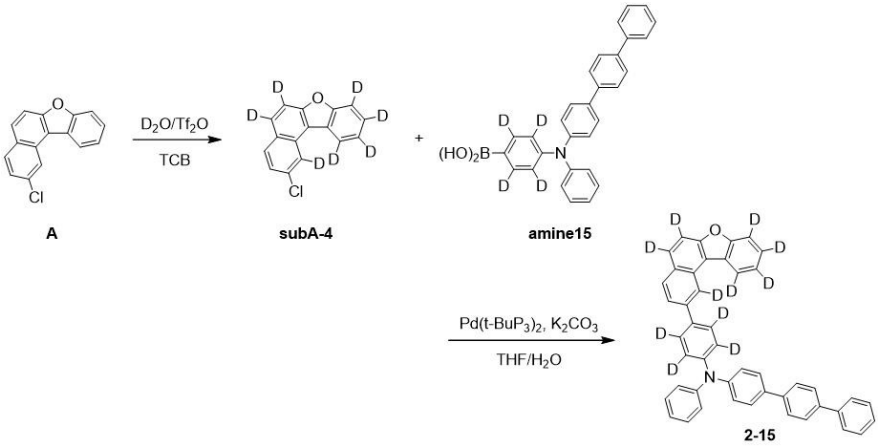


化合物ｓｕｂＡ－３（１５ｇ、５８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１４（２６ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４ｇ、１７３．９ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１４を２５．３ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：[Ｍ＋Ｈ]$^{+}$＝６０６）

【０２９６】

合成例２－１５

【化３３５】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（１１７．２ｇ、４１５．５ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（４１．６ｇ、２０７７．６ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。２０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＡ－４を５．８ｇ製造した。（収率３８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２６０）

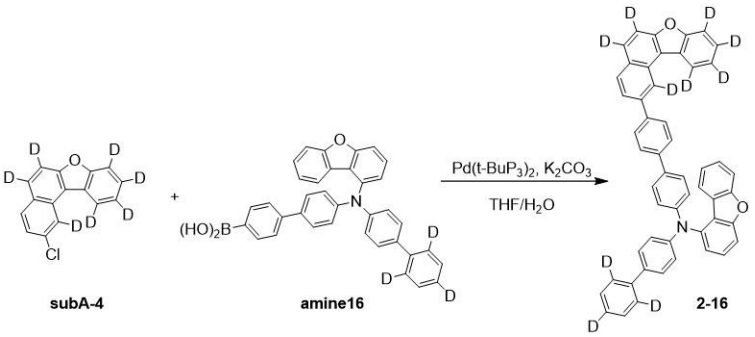
【０２９７】

化合物ｓｕｂＡ－４（１５ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１５（２７ｇ、６０．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７３．３ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１５を２３．８ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６２５）

【０２９８】

合成例２－１６

【化３３６】

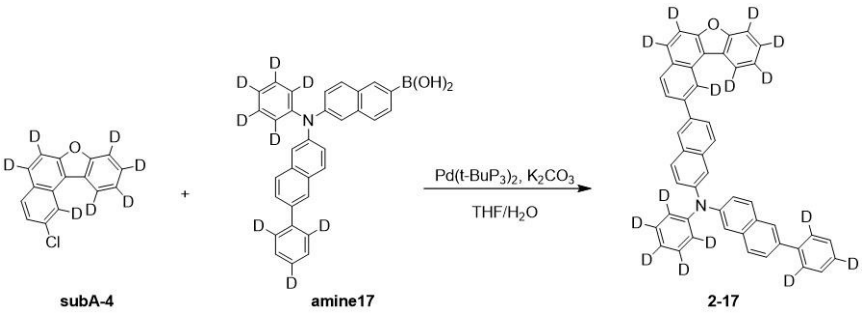


化合物ｓｕｂＡ－４（１５ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１６（３２．４ｇ、６０．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７３．３ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１６を２６．８ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７１４）

【０２９９】

合成例２－１７

【化３３７】

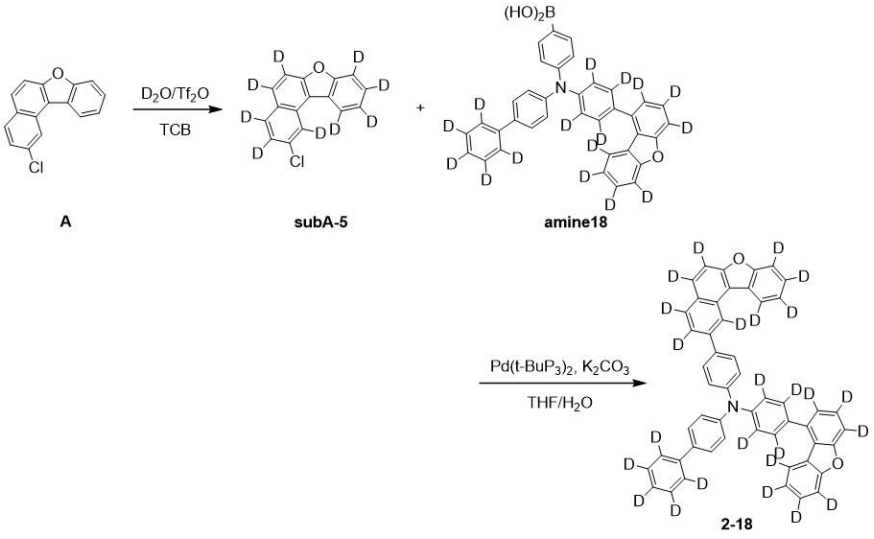


化合物ｓｕｂＡ－４（１５ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１７（２８．７ｇ、６０．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７３．３ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１７を２４．９ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５３）

【０３００】

合成例２－１８

【化３３８】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（１５０．７ｇ、５３４．２ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（５３．５ｇ、２６７１．２ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。２８時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＡ－５を６．５ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２６２）

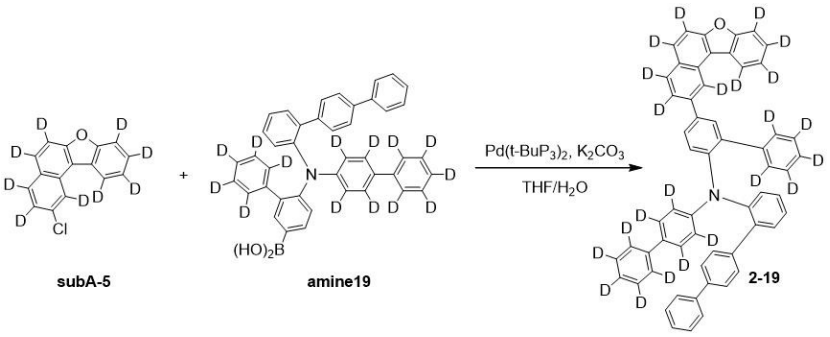
【０３０１】

化合物ｓｕｂＡ－５（１５ｇ、５７．３ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１８（３２．９ｇ、６０．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．８ｇ、１７１．９ｍｍｏｌ）を水７１ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１８を３１．３ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７２９）

【０３０２】

合成例２－１９

【化３３９】

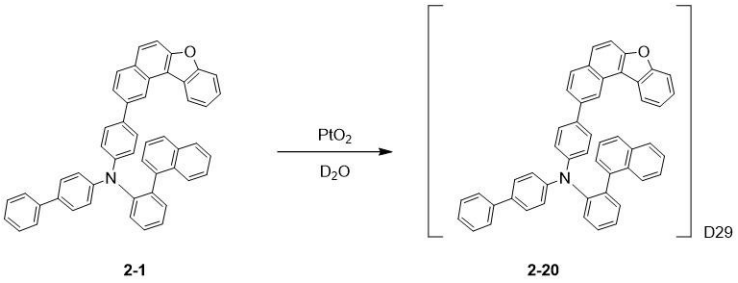


化合物ｓｕｂＡ－５（１５ｇ、５７．３ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ１９（３６．６ｇ、６０．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．８ｇ、１７１．９ｍｍｏｌ）を水７１ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－１９を３０．３ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７８９）

【０３０３】

合成例２－２０

【化３４０】

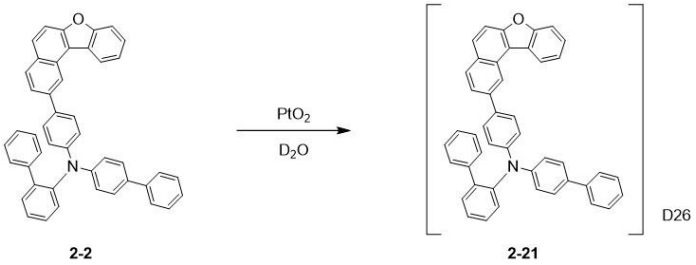


シェーカーチューブに化合物２－１（１０ｇ、１５．１ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ、４．５ｍｍｏｌ）、D_2O　７５ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにして化合物２－２０を３．２ｇ製造した。（収率３１％、ＭＳ：$[M+H]^+$＝６９４）

【０３０４】

合成例２－２１

【化３４１】

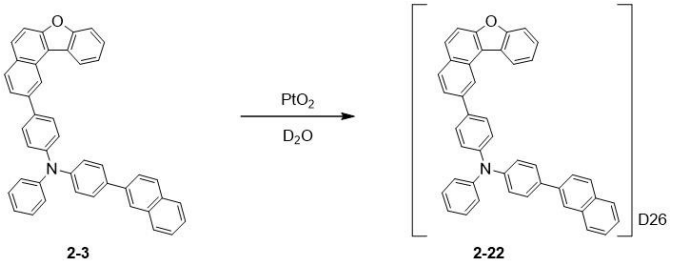


シェーカーチューブに化合物２－２（１０ｇ、１６．３ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．９ｍｍｏｌ）、D_2O　８１ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２１を４．７ｇ製造した。（収率４５％、ＭＳ：$[M+H]^+$＝６４１）

【０３０５】

合成例２－２２

【化３４２】

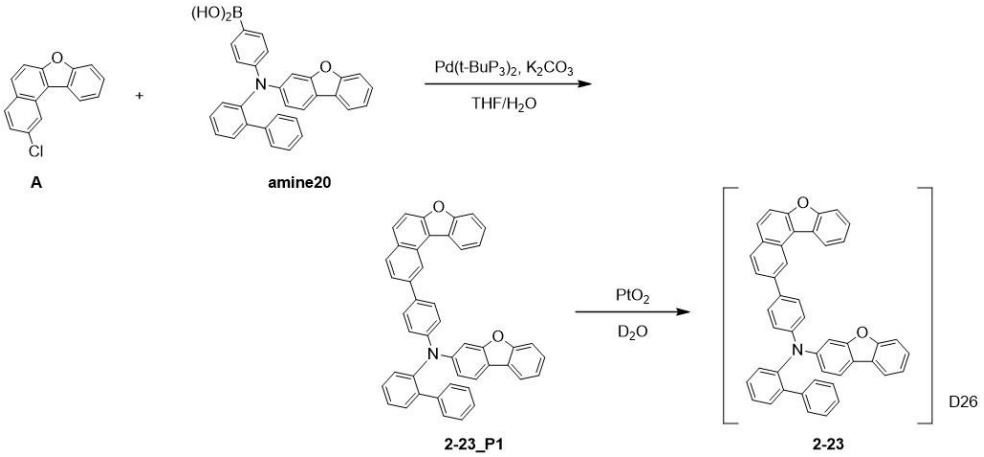


シェーカーチューブに化合物２－３（１０ｇ、１７ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．２ｇ、５．１ｍｍｏｌ）、D_2O　８５ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２２を４．４ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：$[M+H]^+$＝６１５）

【０３０６】

合成例２－２３

【化３４３】



化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２０（２８．４ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２３_Ｐ１を２４．６ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６２８）

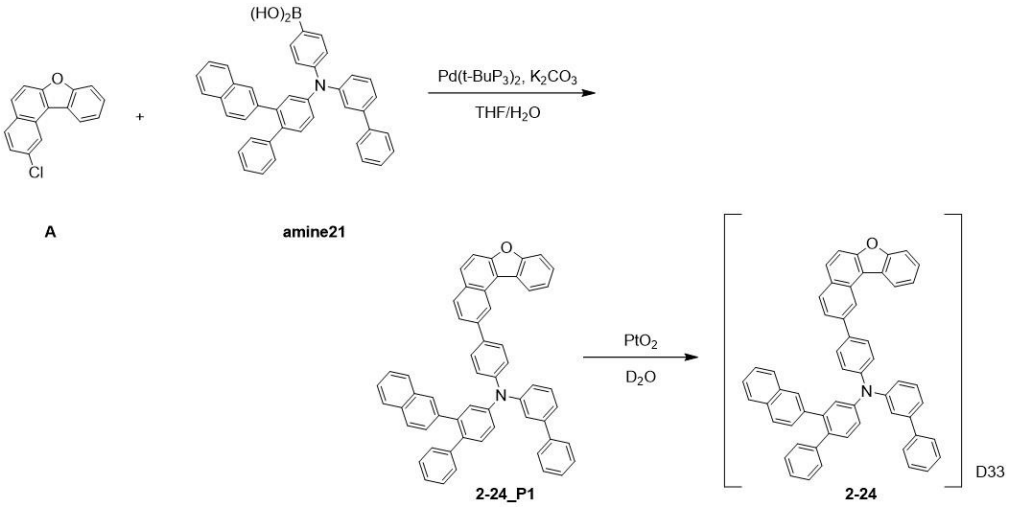
【０３０７】

シェーカーチューブに化合物２－２３_Ｐ１（１０ｇ、１５．９ｍｍｏｌ）、PtO_2（１．１ｇ、４．８ｍｍｏｌ）、D_2O　８０ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２３を４．４ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５５）

【０３０８】

合成例２－２４

【化３４４】



【０３０９】

化合物Ａ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２１（３５．４ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２４_Ｐ１を２８．５ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７４０）

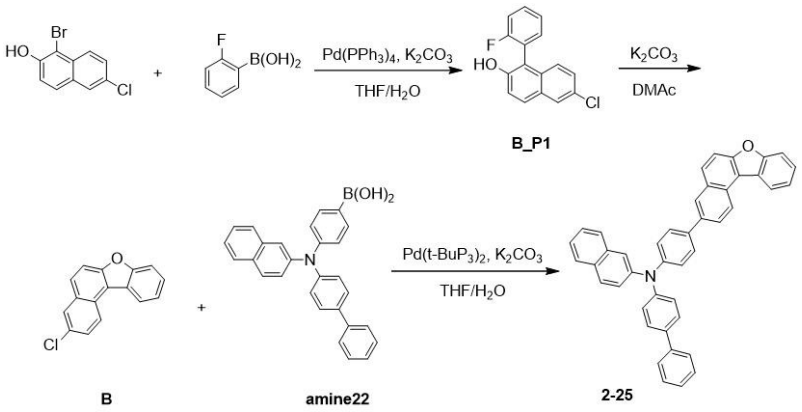
【０３１０】

シェーカーチューブに化合物２－２４_Ｐ１（１０ｇ、１３．５ｍｍｏｌ）、PtO_2（０．９ｇ、４．１ｍｍｏｌ）、D_2O　６８ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２４を４．４ｇ製造した。（収率４２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７７４）

【０３１１】

合成例２－２５

【化３４５】



【０３１２】

１－ｂｒｏｍｏ－６－ｃｈｌｏｒｏｎａｐｈｔｈａｌｅｎ－２－ｏｌ（１５ｇ、５８．３ｍｍｏｌ）と（２－ｆｌｕｏｒｏｐｈｅｎｙｌ）ｂｏｒｏｎｉｃ　ａｃｉｄ（８．６ｇ、６１．２ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．２ｇ、１７４．８ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、Ｔｅｔｒａｋｉｓ（ｔｒｉｐｈｅｎｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．７ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。６時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物Ｂ_Ｐ１を１０．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２７３）

【０３１３】

化合物Ｂ_Ｐ１（１５ｇ、５５ｍｍｏｌ）とｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２２．８ｇ、１６５ｍｍｏｌ）をＤＭＡｃ　１５０ｍｌに入れて撹拌および還流した。５時間反応後、常温で冷やして水３００ｍｌに注いで固体化してろ過して固体を収得した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリ

カゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物Ｂを８．５ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５３）

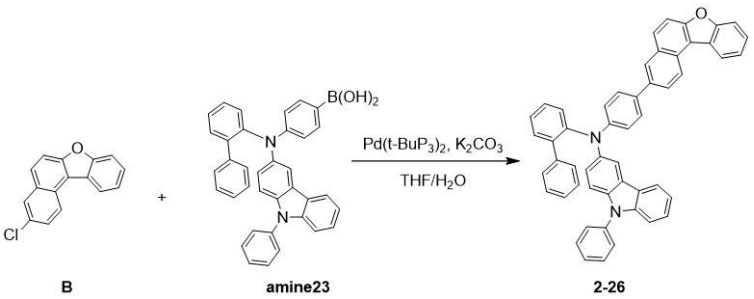
【０３１４】

化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２２（２５．９ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２５を２３．７ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５８８）

【０３１５】

合成例２－２６

【化３４６】

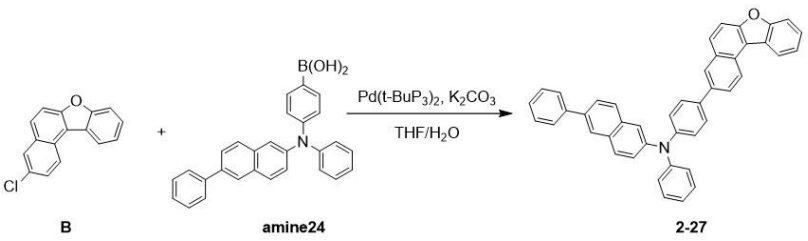


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２３（３３．１ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２６を２７．９ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７０３）

【０３１６】

合成例２－２７

【化３４７】



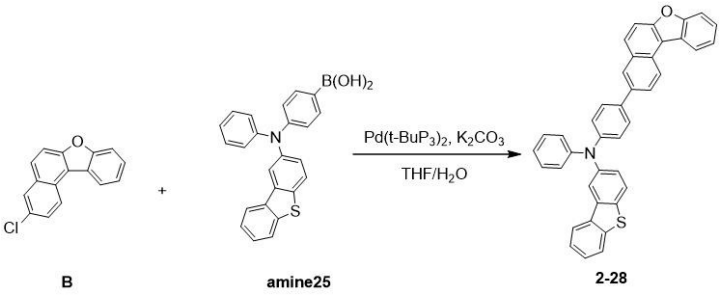
化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２４（２５．９ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後

、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２７を２５．４ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５８８）

【０３１７】

合成例２－２８

【化３４８】

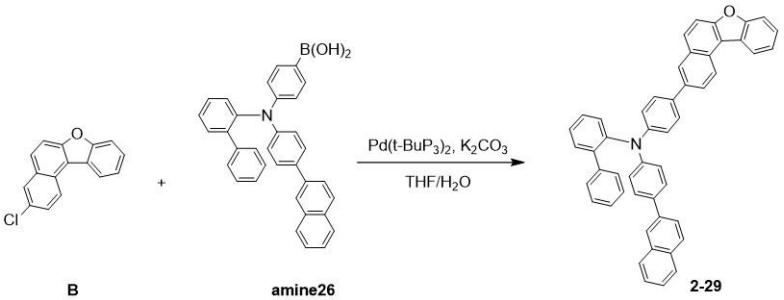


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２５（２４．６ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２８を２２．９ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５６８）

【０３１８】

合成例２－２９

【化３４９】

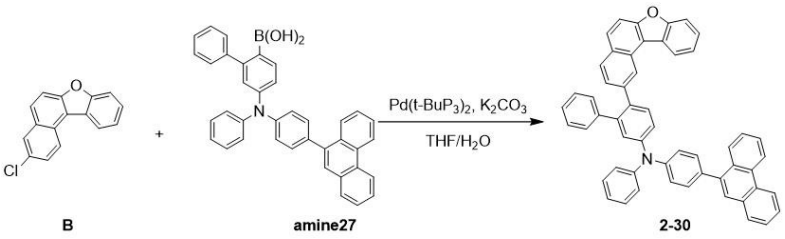


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２６（３０．６ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－２９を２６．４ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６６４）

【０３１９】

合成例２－３０

【化３５０】

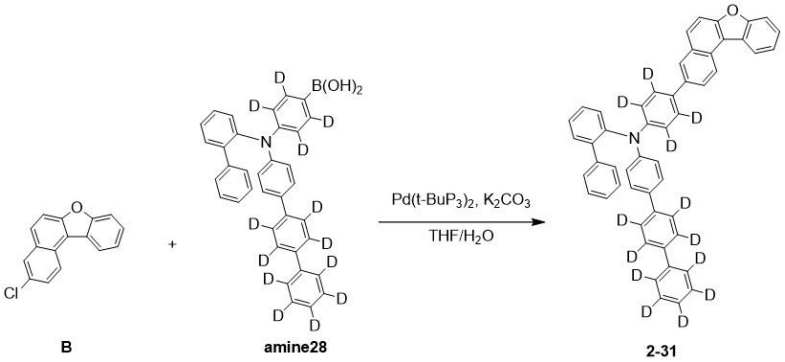


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２７（３３．７ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３０を２９．６ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝７１４）

【０３２０】

合成例２－３１

【化３５１】

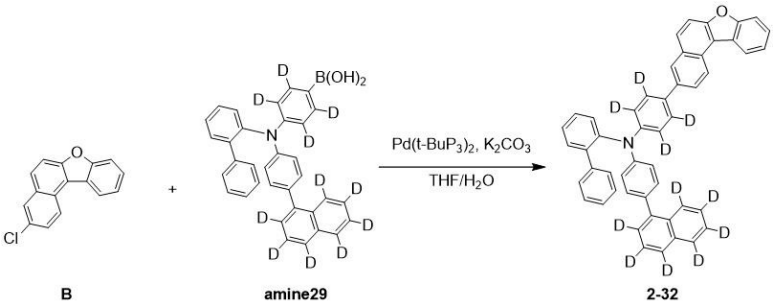


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２８（３３．１ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３１を２７．５ｇ製造した。（収率６６％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝７０３）

【０３２１】

合成例２－３２

【化３５２】

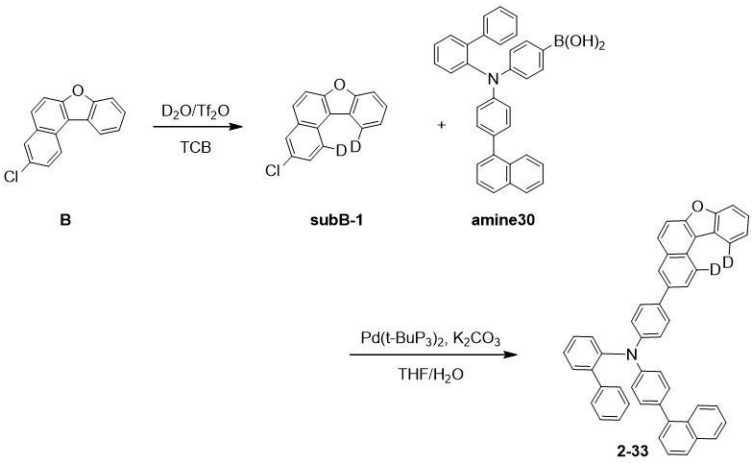


化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ２９（３１．３ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３２を２６ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６７５）

【０３２２】

合成例２－３３

【化３５３】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ　ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（３３．５ｇ、１１８．７ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ　ｏｘｉｄｅ（１１．９ｇ、５９３．６ｍｍｏｌ）に入れて５時間の間撹拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ　１２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ　ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ　ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－１を６．５ｇ製造した。（収率４３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５５）

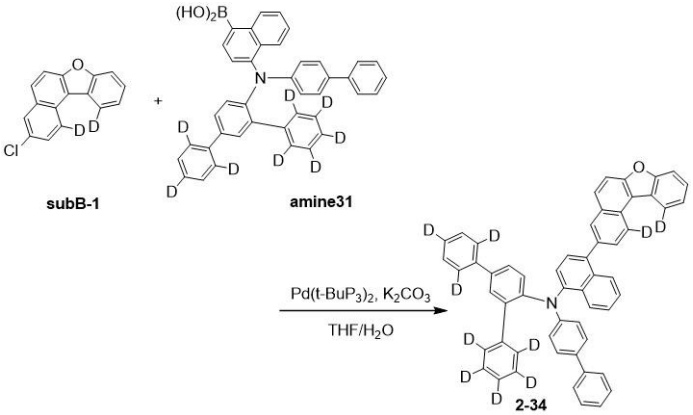
化合物ｓｕｂＢ－１（１５ｇ、５８．９ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３０（３０．４ｇ、６１．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐ

ｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．４ｇ、１７６．７ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３３を２７．８ｇ製造した。（収率７１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝６６６）

【０３２３】

合成例２－３４

【化３５４】

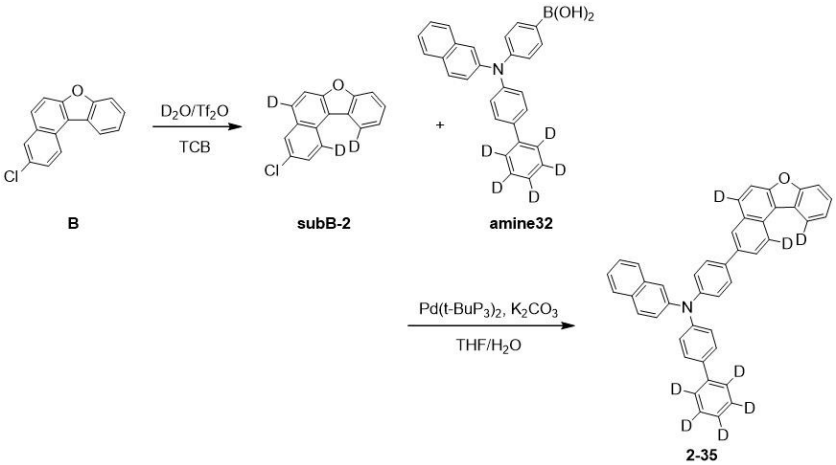


化合物ｓｕｂＢ－１（１５ｇ、５８．９ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３１（３５．６ｇ、６１．８ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．４ｇ、１７６．７ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３４を３３．１ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝７５０）

【０３２４】

合成例２－３５

【化３５５】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（

５０．２ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（１７．８ｇ、８９０．４ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ａと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。７時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－２を６．７ｇ製造した。（収率４４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝２５６）

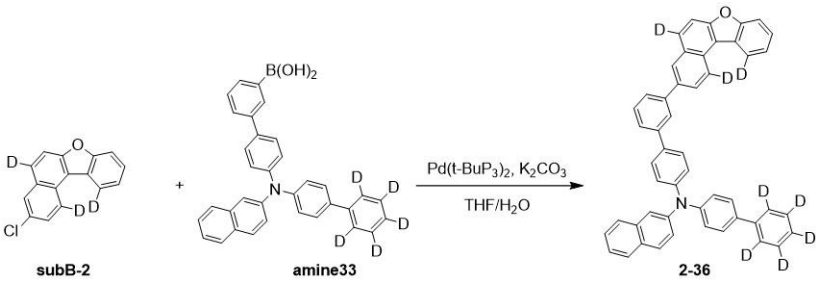
【０３２５】

化合物ｓｕｂＢ－２（１５ｇ、５８．７ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３２（２５．９ｇ、６１．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．３ｇ、１７６ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３５を２６．２ｇ製造した。（収率７５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝５９６）

【０３２６】

合成例２－３６

【化３５６】



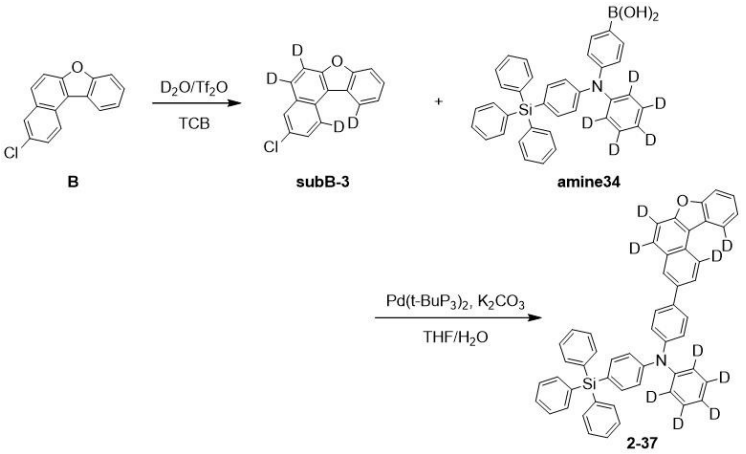
【０３２７】

化合物ｓｕｂＢ－２（１５ｇ、５８．７ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３３（３０．６ｇ、６１．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．３ｇ、１７６ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３６を２７．６ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝６７２）

【０３２８】

合成例２－３７

【化３５７】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（６７ｇ、２３７．４ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（２３．８ｇ、１１８７．２ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ｂと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。１０時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－３を５．９ｇ製造した。（収率３９％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５８）

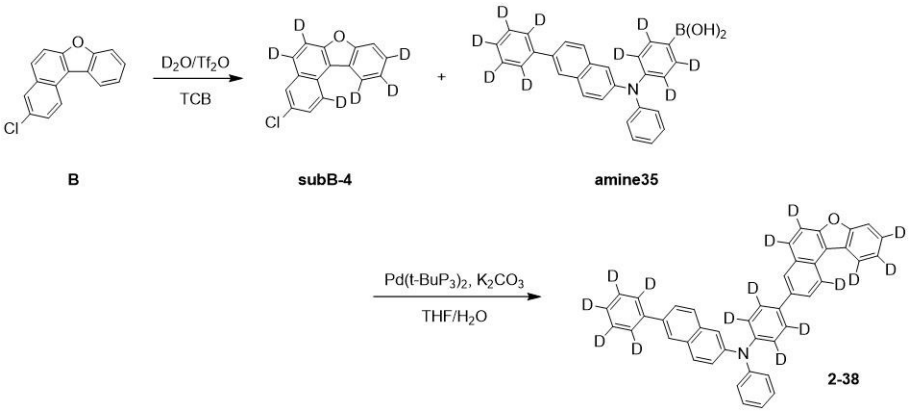
【０３２９】

化合物ｓｕｂＢ－３（１５ｇ、５８．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３４（３３．９ｇ、６１．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．２ｇ、１７５．３ｍｍｏｌ）を水７３ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３７を３０．６ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７２９）

【０３３０】

合成例２－３８

【化３５８】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（１００．５ｇ、３５６．２ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（３５．７ｇ、１７８０．８ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間攪拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて攪拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ｂと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら攪拌した。１７時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－４を５．４ｇ製造した。（収率３５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２５９）

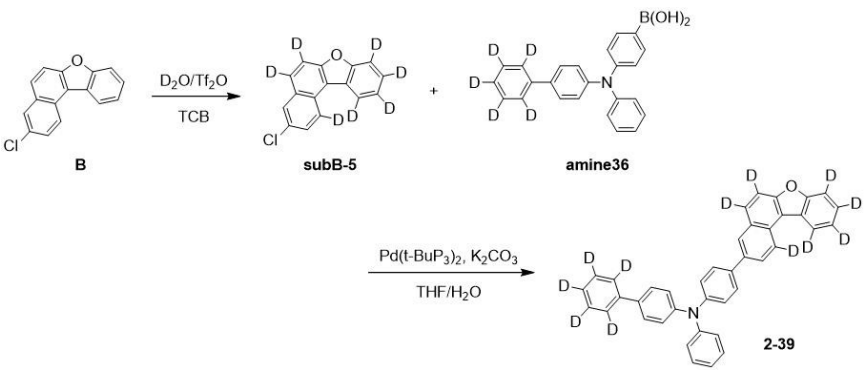
【０３３１】

化合物ｓｕｂＢ－４（１５ｇ、５８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３５（２５．８ｇ、６０．９ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて攪拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４ｇ、１７３．９ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて攪拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３８を２２．７ｇ製造した。（収率６５％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６０３）

【０３３２】

合成例２－３９

【化３５９】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（

１１７．２ｇ、４１５．５ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（４１．６ｇ、２０７７．６ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間撹拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ｂと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。２１時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－５を５．７ｇ製造した。（収率３７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝２６０）

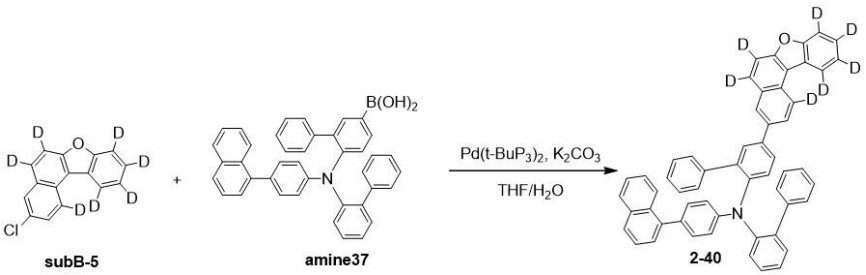
【０３３３】

化合物ｓｕｂＢ－５（１５ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３６（２２．５ｇ、６０．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７３．３ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－３９を２２．２ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝５５０）

【０３３４】

合成例２－４０

【化３６０】

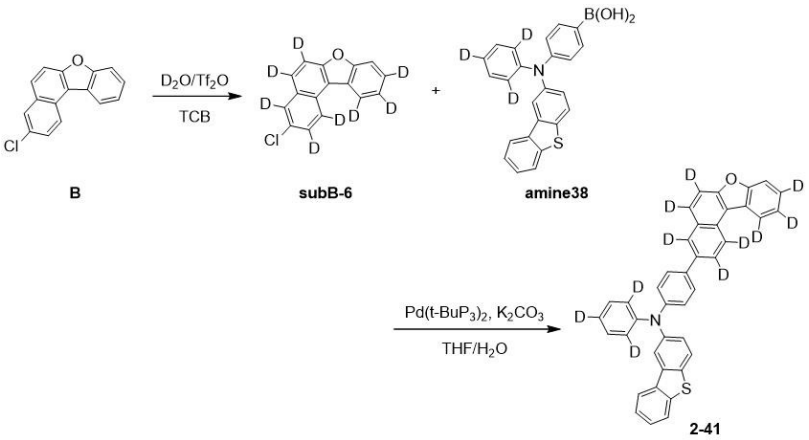


化合物ｓｕｂＢ－５（１５ｇ、５７．８ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３７（３４．４ｇ、６０．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７３．３ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４０を３０．２ｇ製造した。（収率７０％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７４７）

【０３３５】

合成例２－４１

【化３６１】



０℃条件でＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ（１３４ｇ、４７４．９ｍｍｏｌ）とＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅ（４７．６ｇ、２３７４．４ｍｍｏｌ）に入れて６時間の間撹拌して溶液を作った。化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）を１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅ １２０ｍｌに入れて撹拌した。その後、作っておいたＴｒｉｆｌｕｏｒｏｍｅｔｈａｎｅｓｕｌｆｏｎｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅとＤｅｕｔｅｒｉｕｍ ｏｘｉｄｅの混合溶液を化合物Ｂと１，２，４－ｔｒｉｃｈｌｏｒｏｂｅｎｚｅｎｅの混合溶液にゆっくり滴加し１４０℃まで昇温後維持しながら撹拌した。２５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した。その後、ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ水溶液で有機層を中性化した。水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物ｓｕｂＢ－６を６．６ｇ製造した。（収率４３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝２６１）

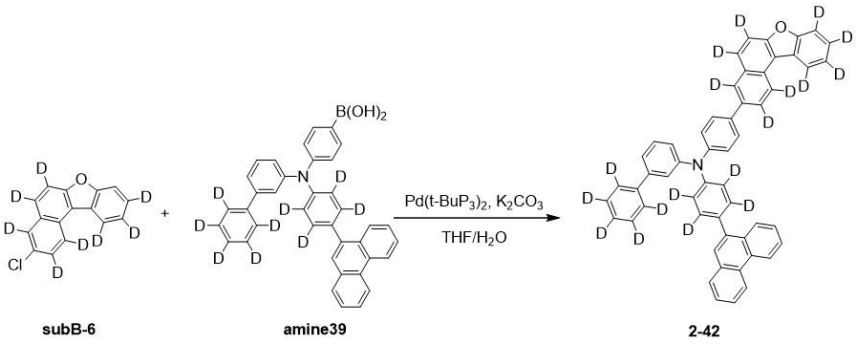
【０３３６】

化合物ｓｕｂＢ－６（１５ｇ、５７．５ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３８（２４．１ｇ、６０．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ ３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７２．６ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４１を２２．３ｇ製造した。（収率６７％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］＋＝５７９）

【０３３７】

合成例２－４２

【化３６２】



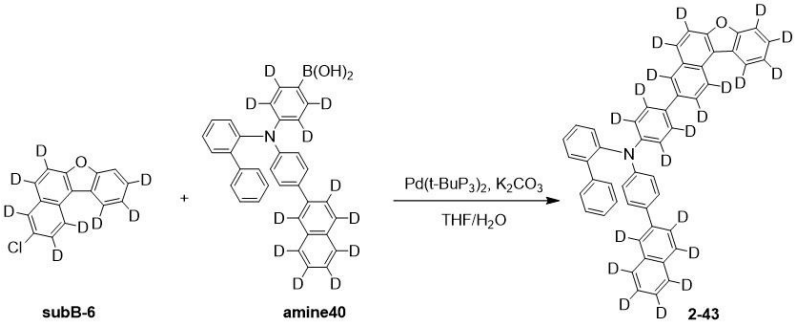
化合物ｓｕｂＢ－６（１５ｇ、５７．５ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ３９（３３．３

ｇ、６０．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７２．６ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。３時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４２を３０．３ｇ製造した。（収率７２％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７３２）

【０３３８】

合成例２－４３

【化３６３】

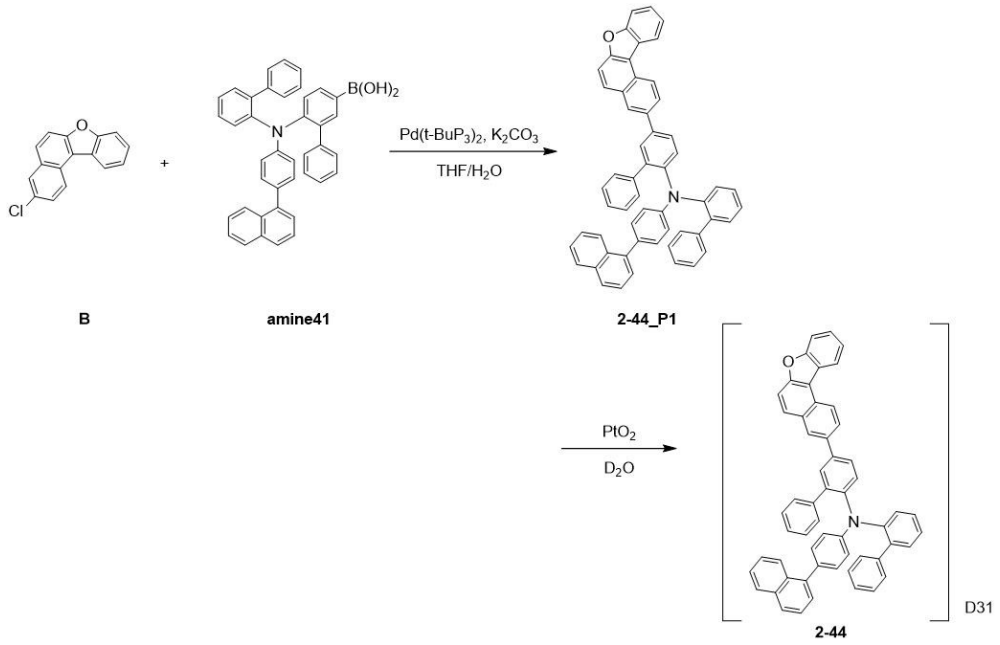


化合物ｓｕｂＢ－６（１５ｇ、５７．５ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ４０（３０．３ｇ、６０．４ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２３．９ｇ、１７２．６ｍｍｏｌ）を水７２ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４３を２６．７ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８４）

【０３３９】

合成例２－４４

【化３６４】



B amine41 2-44_P1 2-44

化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ４１（３５．４ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に攪拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４４_Ｐ１を３２．５ｇ製造した。（収率７４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７４０）

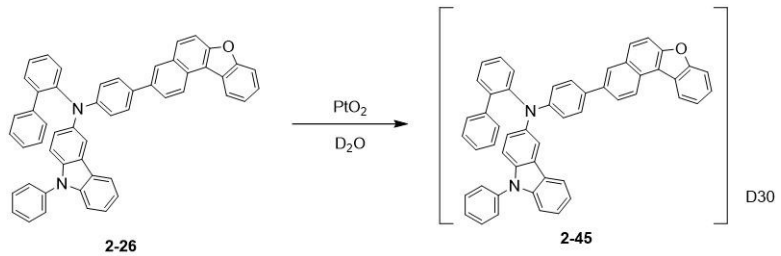
【０３４０】

シェーカーチューブに化合物２－４４_Ｐ１（１０ｇ、１３．５ｍｍｏｌ）、PtO_2（０．９ｇ、４．１ｍｍｏｌ）、D_2O　６８ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４４を４．６ｇ製造した。（収率４４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝７７２）

【０３４１】

合成例２－４５

【化３６５】



2-26 2-45

【０３４２】

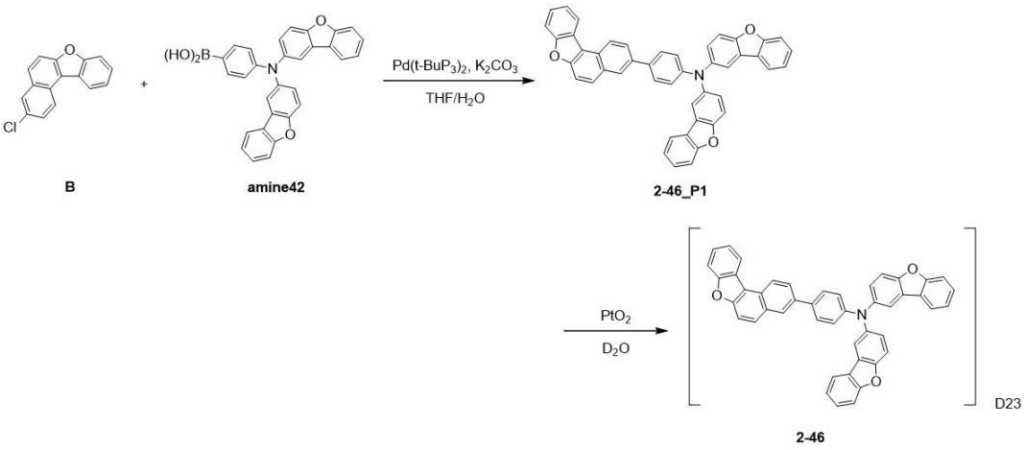
シェーカーチューブに化合物２－２６（１０ｇ、１４．２ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ、４．３ｍｍｏｌ）、D_2O　７１ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６０

０ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液をＭｇＳＯ$_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４５を３．４ｇ製造した。（収率３３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝７３４）

【０３４３】

合成例２－４６

【化３６６】



化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ４２（２９．３ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ　ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。４時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４６_Ｐ１を２７．８ｇ製造した。（収率７３％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝６４２）

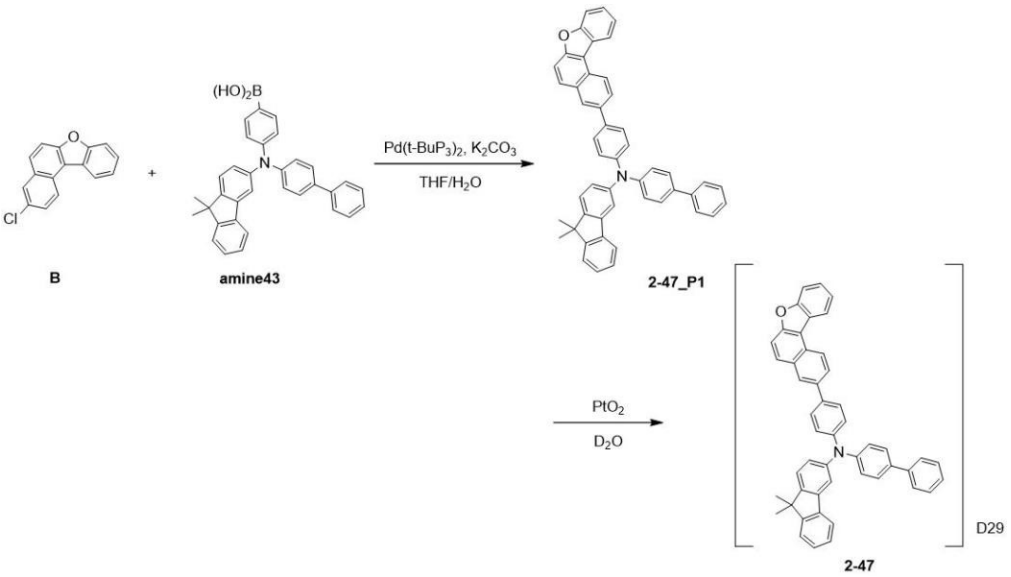
【０３４４】

シェーカーチューブに化合物２－４６_Ｐ１（１０ｇ、１５．６ｍｍｏｌ）、ＰｔＯ$_2$（１．１ｇ、４．７ｍｍｏｌ）、Ｄ$_2$Ｏ　７８ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液をＭｇＳＯ$_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４６を３．２ｇ製造した。（収率３１％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^+$＝６６６）

【０３４５】

合成例２－４７

【化３６７】



化合物Ｂ（１５ｇ、５９．４ｍｍｏｌ）と化合物ａｍｉｎｅ４３（３０ｇ、６２．３ｍｍｏｌ）をＴＨＦ　３００ｍｌに入れて撹拌および還流した。その後、Ｐｏｔａｓｓｉｕｍ ｃａｒｂｏｎａｔｅ（２４．６ｇ、１７８．１ｍｍｏｌ）を水７４ｍｌに溶かして投入して十分に撹拌した後、ｂｉｓ（ｔｒｉ－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｈｏｓｐｈｉｎｅ）ｐａｌｌａｄｉｕｍ（０）（０．３ｇ、０．６ｍｍｏｌ）を投入した。５時間反応後、常温で冷やして有機層と水層を分離した後、有機層を蒸留した。これをさらにクロロホルムに溶かし、水で２回洗浄した後、有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムを入れて撹拌した後、ろ過して濾液を減圧蒸留した。濃縮した化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４７_Ｐ１を２６．４ｇ製造した。（収率６８％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６５４）

【０３４６】

シェーカーチューブに化合物２－４７_Ｐ１（１０ｇ、１５．３ｍｍｏｌ）、PtO_2（１ｇ、４．６ｍｍｏｌ）、D_2O　７６ｍｌを入れた後、チューブを密封して２５０℃、６００ｐｓｉで１２時間加熱した。反応が終了すると、クロロホルムを入れて反応液を分液漏斗に移して抽出した。抽出液を$MgSO_4$で乾燥、濃縮して試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物２－４７を４．６ｇ製造した。（収率４４％、ＭＳ：［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$＝６８４）

【０３４７】

実施例１

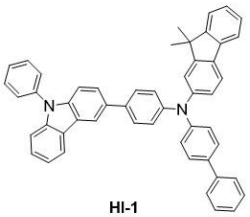
ＩＴＯ（ｉｎｄｉｕｍ　ｔｉｎ　ｏｘｉｄｅ）が１０００Åの厚さで薄膜コーティングされたガラス基板を洗剤を溶かした蒸溜水に入れて超音波で洗浄した。この時、洗剤としてはフィッシャー社（Ｆｉｓｃｈｅｒ　Ｃｏ．）製品を使用し、蒸溜水としてはミリポア社（Ｍｉｌｌｉｐｏｒｅ　Ｃｏ．）製品のフィルター（Ｆｉｌｔｅｒ）で２次ろ過した蒸留水を使用した。ＩＴＯを３０分間洗浄した後、蒸溜水で２回繰り返し超音波洗浄を１０分間進行した。蒸溜水洗浄が終わった後、イソプロピルアルコール、アセトン、メタノールの溶剤で超音波洗浄を行い、乾燥させた後、プラズマ洗浄装置に輸送させた。また、酸素プラズマを利用して前記基板を５分間洗浄した後、真空蒸着装置に基板を輸送させた。

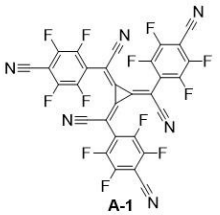
【０３４８】

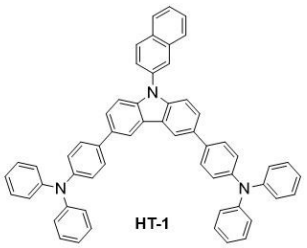
このように用意されたＩＴＯ透明電極上に正孔注入層で下記化合物ＨＩ－１を１１５０Åの厚さで形成し、下記化合物Ａ－１を１．５重量％濃度でｐ－ｄｏｐｉｎｇした。前記正孔注入層上に下記化合物ＨＴ－１を真空蒸着して膜厚さ８００Åの正孔輸送層を形成した。続いて、前記正孔輸送層上に膜厚さ１５０Åで下記化合物ＥＢ－１を真空蒸着して電子遮断層を形成した。続いて、前記ＥＢ－１蒸着膜上に前記製造した化合物１－１、化合

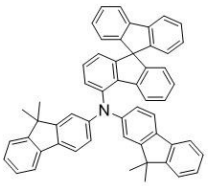
物２－１、化合物Ｄｐ－７を４９：４９：２の重量比で真空蒸着して、４００Åの厚さの赤色発光層を形成した。前記発光層上に膜厚さ３０Åで下記化合物ＨＢ－１を真空蒸着して正孔阻止層を形成した。続いて、前記正孔阻止層上に下記化合物ＥＴ－１と下記化合物ＬｉＱを２：１の重量比で真空蒸着して、３００Åの厚さで電子注入および輸送層を形成した。前記電子注入および輸送層上に順次１２Åの厚さでフッ化リチウム（ＬｉＦ）と１０００Åの厚さでアルミニウムを蒸着して負極を形成した。

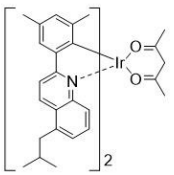
【化３６８】

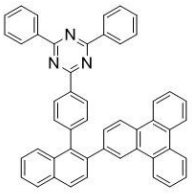


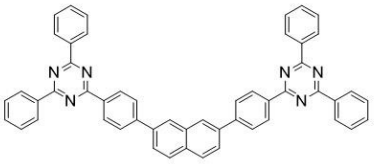












【０３４９】

前記の過程で、有機物の蒸着速度は０．４～０．７Å／ｓｅｃを維持し、負極のフッ化リチウムは０．３Å／ｓｅｃ、アルミニウムは２Å／ｓｅｃの蒸着速度を維持し、蒸着時真空度は2×10^{-7}～5×10^{-6}ｔｏｒｒを維持して、有機発光素子を製作した。

【０３５０】

実施例２～実施例２４５

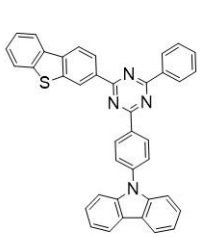
実施例１の有機発光素子で第１ホストおよび第２ホストとして化合物１－１および化合物２－２の代わりに下記表１～表６に記載された化学式１で表される化合物と化学式２で表される化合物を重量比１：１で共蒸着して使用することを除いては、前記実施例１と同様の方法で有機発光素子を製造した。

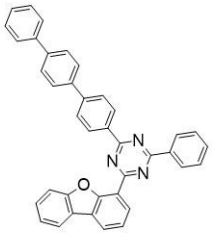
【０３５１】

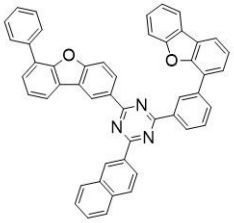
比較例１～比較例６０

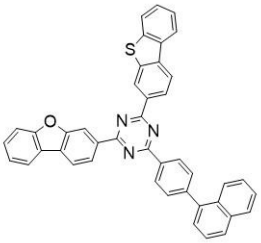
実施例１の有機発光素子で第１ホストとして化合物１－１の代わりに下記比較化合物Ａ－１～Ａ－１２を使用し、第２ホストとして化合物２－２の代わりに下記表７および表８に記載された化学式２で表される化合物を使用して、重量比１：１で共蒸着して使用することを除いては、前記実施例１と同様の方法で有機発光素子を製造した。前記化合物Ａ－１～Ａ－１２の具体的な構造は下記の通りである。

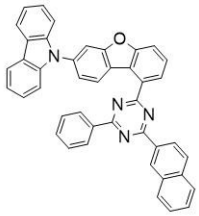
【化３６９】

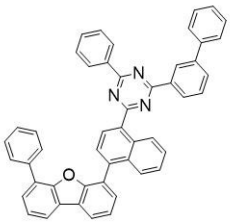

A-1

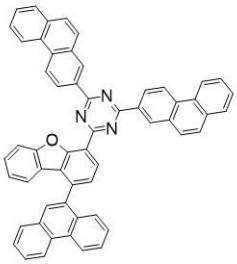

A-2

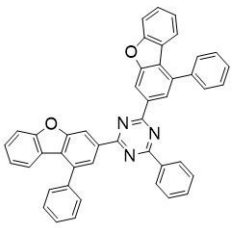

A-3

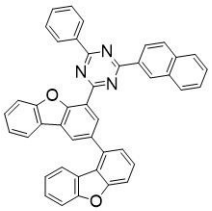

A-4

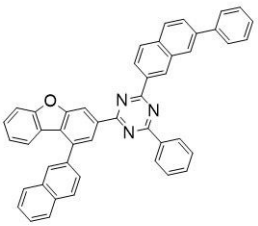

A-5

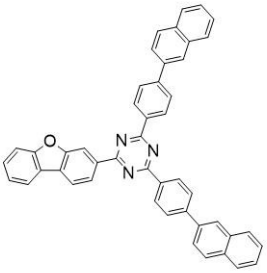

A-6

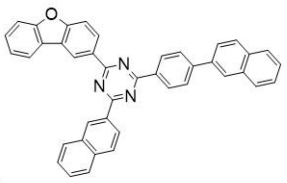

A-7


A-8


A-9


A-10


A-11

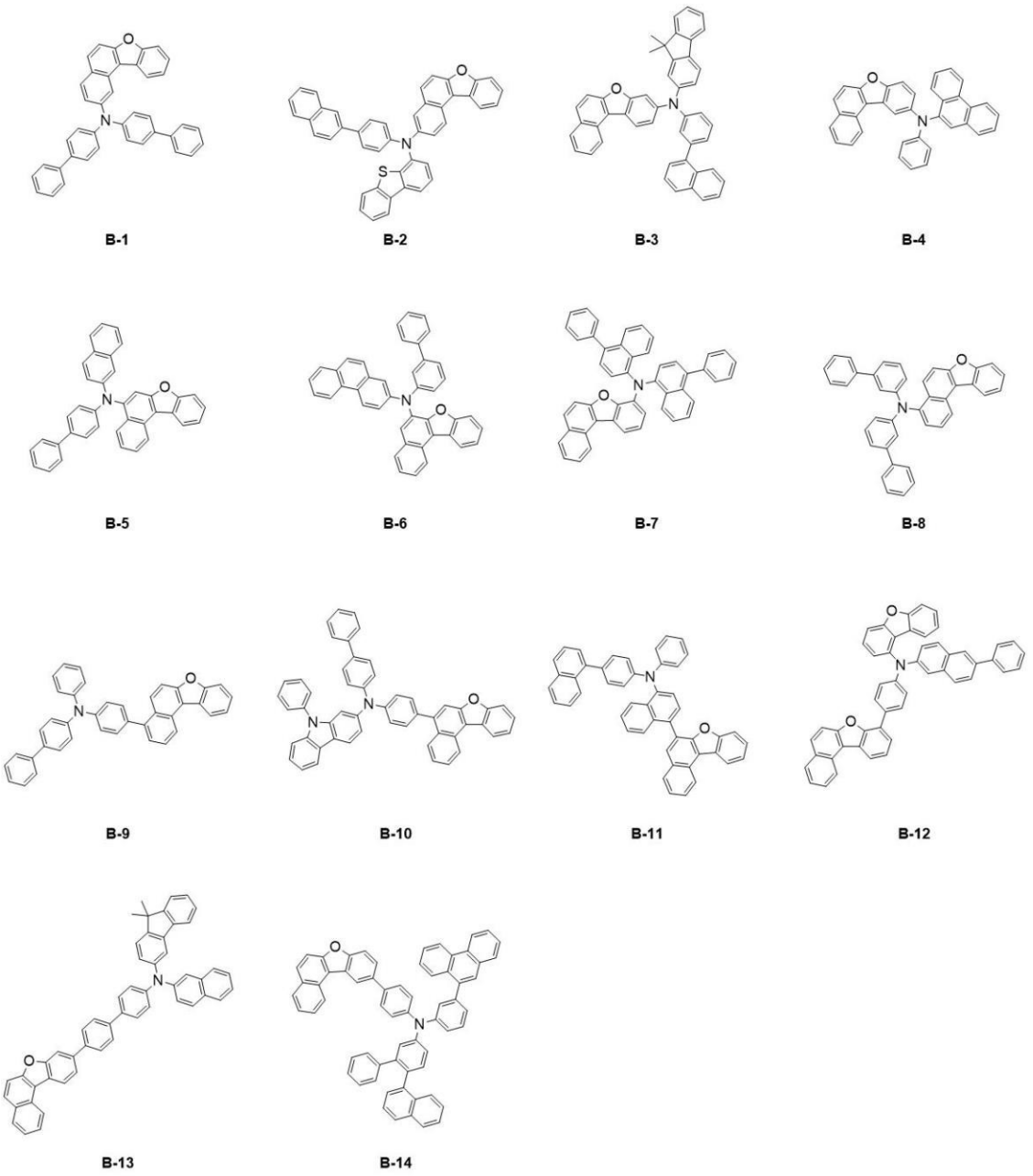

A-12

【０３５２】

比較例６１～比較例１７２

実施例１の有機発光素子で第１ホストとして化合物１－１の代わりに下記表９～表１１に記載された化学式１で表される化合物を使用し、第２ホストとして化合物２－２の代わりに下記比較化合物Ｂ－１～Ｂ－１４を使用して、重量比１：１で共蒸着して使用することを除いては、前記実施例１と同様の方法で有機発光素子を製造した。前記化合物Ｂ－１～Ｂ－１４の具体的な構造は下記の通りである。

【化３７０】



【０３５３】

実験例

前記実施例１～実施例２４５および比較例１～比較例１７２で製造した有機発光素子に電流を印加した時、電圧、効率を測定（１５ｍＡ／ｃｍ^{2}基準）して、その結果を下記の表１～表１１に示した。寿命Ｔ９５は７０００ｎｉｔ基準に測定され、Ｔ９５は初期寿命から９５％に減少するのに要する時間を意味する。

【０３５４】

【表１】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例1	化合物1-1	化合物2-1	3.42	24.03	317	赤色
実施例2		化合物2-13	3.38	23.49	313	赤色
実施例3		化合物2-24	3.41	23.92	320	赤色
実施例4		化合物2-30	3.47	23.57	323	赤色
実施例5		化合物2-39	3.43	23.96	324	赤色
実施例6	化合物1-3	化合物2-2	3.55	24.03	288	赤色
実施例7		化合物2-10	3.59	23.49	277	赤色
実施例8		化合物2-22	3.57	23.50	312	赤色
実施例9		化合物2-31	3.58	23.57	276	赤色
実施例10		化合物2-40	3.54	23.96	287	赤色
実施例11	化合物1-4	化合物2-3	3.60	23.13	284	赤色
実施例12		化合物2-15	3.52	23.15	305	赤色
実施例13		化合物2-21	3.60	22.80	289	赤色
実施例14		化合物2-34	3.57	22.88	284	赤色
実施例15		化合物2-41	3.53	23.61	283	赤色
実施例16	化合物1-7	化合物2-4	3.59	21.96	230	赤色
実施例17		化合物2-14	3.59	21.49	247	赤色
実施例18		化合物2-25	3.61	21.93	243	赤色
実施例19		化合物2-33	3.63	21.27	250	赤色
実施例20		化合物2-42	3.59	21.82	234	赤色
実施例21	化合物1-8	化合物2-5	3.60	21.94	255	赤色
実施例22		化合物2-13	3.63	21.49	223	赤色
実施例23		化合物2-26	3.61	21.21	244	赤色
実施例24		化合物2-34	3.59	21.42	235	赤色
実施例25		化合物2-43	3.62	21.64	255	赤色
実施例26	化合物1-9	化合物2-3	3.45	22.00	244	赤色
実施例27		化合物2-16	3.51	22.21	266	赤色
実施例28		化合物2-24	3.47	22.85	240	赤色
実施例29		化合物2-36	3.45	22.53	263	赤色
実施例30		化合物2-47	3.51	22.13	255	赤色
実施例31	化合物1-11	化合物2-6	3.40	24.60	318	赤色
実施例32		化合物2-14	3.41	23.53	302	赤色
実施例33		化合物2-27	3.37	24.55	336	赤色
実施例34		化合物2-34	3.47	24.01	299	赤色
実施例35		化合物2-45	3.44	23.55	299	赤色
実施例36	化合物1-13	化合物2-9	3.42	24.45	297	赤色
実施例37		化合物2-19	3.40	24.00	333	赤色
実施例38		化合物2-29	3.42	24.20	302	赤色
実施例39		化合物2-39	3.37	23.76	316	赤色
実施例40		化合物2-45	3.43	24.50	300	赤色
実施例41	化合物1-16	化合物2-10	3.59	21.96	230	赤色
実施例42		化合物2-20	3.59	21.49	247	赤色
実施例43		化合物2-30	3.61	21.93	243	赤色
実施例44		化合物2-40	3.63	21.27	250	赤色
実施例45		化合物2-47	3.59	21.82	234	赤色

【０３５５】

【表２】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例46	化合物1-17	化合物2-1	3.60	21.94	251	赤色
実施例47		化合物2-11	3.59	21.96	283	赤色
実施例48		化合物2-22	3.61	21.21	244	赤色
実施例49		化合物2-30	3.59	21.42	235	赤色
実施例50		化合物2-39	3.62	21.64	255	赤色
実施例51	化合物1-18	化合物2-2	3.58	22.00	230	赤色
実施例52		化合物2-12	3.54	22.21	247	赤色
実施例53		化合物2-22	3.61	22.85	243	赤色
実施例54		化合物2-31	3.58	22.53	250	赤色
実施例55		化合物2-40	3.55	22.13	234	赤色
実施例56	化合物1-19	化合物2-3	3.48	24.18	305	赤色
実施例57		化合物2-13	3.45	24.52	337	赤色
実施例58		化合物2-23	3.42	24.48	323	赤色
実施例59		化合物2-32	3.43	24.49	314	赤色
実施例60		化合物2-41	3.46	24.32	314	赤色
実施例61	化合物1-21	化合物2-4	3.57	24.10	290	赤色
実施例62		化合物2-14	3.61	23.90	287	赤色
実施例63		化合物2-24	3.58	22.86	302	赤色
実施例64		化合物2-33	3.53	23.02	304	赤色
実施例65		化合物2-42	3.59	23.26	290	赤色
実施例66	化合物1-23	化合物2-5	3.57	22.84	253	赤色
実施例67		化合物2-15	3.61	22.17	229	赤色
実施例68		化合物2-25	3.58	22.53	241	赤色
実施例69		化合物2-34	3.53	23.01	255	赤色
実施例70		化合物2-43	3.59	22.88	235	赤色
実施例71	化合物1-24	化合物2-6	3.60	22.64	255	赤色
実施例72		化合物2-16	3.53	22.93	227	赤色
実施例73		化合物2-26	3.59	22.42	238	赤色
実施例74		化合物2-36	3.56	22.92	249	赤色
実施例75		化合物2-44	3.61	22.47	243	赤色
実施例76	化合物1-25	化合物2-7	3.52	22.16	264	赤色
実施例77		化合物2-17	3.49	22.78	253	赤色
実施例78		化合物2-27	3.46	22.78	263	赤色
実施例79		化合物2-37	3.45	22.04	257	赤色
実施例80		化合物2-45	3.45	22.19	241	赤色
実施例81	化合物1-28	化合物2-3	3.46	24.15	341	赤色
実施例82		化合物2-18	3.38	24.11	324	赤色
実施例83		化合物2-28	3.46	24.44	322	赤色
実施例84		化合物2-38	3.45	24.35	318	赤色
実施例85		化合物2-42	3.39	24.50	318	赤色
実施例86	化合物1-29	化合物2-9	3.48	23.56	318	赤色
実施例87		化合物2-19	3.47	23.61	302	赤色
実施例88		化合物2-29	3.45	24.24	332	赤色
実施例89		化合物2-39	3.41	23.92	314	赤色
実施例90		化合物2-45	3.43	23.80	327	赤色

【０３５６】

【表３】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例91	化合物1-30	化合物2-10	3.52	23.90	271	赤色
実施例92		化合物2-22	3.53	23.92	308	赤色
実施例93		化合物2-30	3.58	23.82	297	赤色
実施例94		化合物2-40	3.58	23.75	297	赤色
実施例95		化合物2-47	3.58	24.02	276	赤色
実施例96	化合物1-32	化合物2-1	3.55	22.90	273	赤色
実施例97		化合物2-11	3.54	22.89	306	赤色
実施例98		化合物2-21	3.54	23.30	300	赤色
実施例99		化合物2-30	3.56	24.08	275	赤色
実施例100		化合物2-39	3.60	24.01	286	赤色
実施例101	化合物1-33	化合物2-2	3.52	22.85	285	赤色
実施例102		化合物2-14	3.52	22.87	279	赤色
実施例103		化合物2-22	3.53	22.90	282	赤色
実施例104		化合物2-31	3.54	22.96	263	赤色
実施例105		化合物2-40	3.45	22.71	235	赤色
実施例106	化合物1-36	化合物2-3	3.53	22.97	260	赤色
実施例107		化合物2-13	3.50	22.89	277	赤色
実施例108		化合物2-23	3.45	22.38	243	赤色
実施例109		化合物2-32	3.49	22.09	245	赤色
実施例110		化合物2-41	3.49	22.78	260	赤色
実施例111	化合物1-38	化合物2-4	3.56	22.05	225	赤色
実施例112		化合物2-14	3.53	22.62	223	赤色
実施例113		化合物2-24	3.56	22.11	240	赤色
実施例114		化合物2-33	3.54	22.68	222	赤色
実施例115		化合物2-42	3.53	22.99	251	赤色
実施例116	化合物1-40	化合物2-5	3.55	22.03	231	赤色
実施例117		化合物2-15	3.58	22.55	224	赤色
実施例118		化合物2-25	3.56	22.09	230	赤色
実施例119		化合物2-34	3.60	22.47	252	赤色
実施例120		化合物2-43	3.54	22.63	240	赤色
実施例121	化合物1-42	化合物2-6	3.61	20.59	297	赤色
実施例122		化合物2-16	3.45	20.43	295	赤色
実施例123		化合物2-26	3.62	20.18	285	赤色
実施例124		化合物2-36	3.48	20.64	286	赤色
実施例125		化合物2-44	3.55	20.38	275	赤色
実施例126	化合物1-44	化合物2-2	3.38	24.38	322	赤色
実施例127		化合物2-14	3.46	24.59	338	赤色
実施例128		化合物2-27	3.37	23.78	326	赤色
実施例129		化合物2-37	3.48	23.94	309	赤色
実施例130		化合物2-45	3.40	23.78	326	赤色
実施例131	化合物1-45	化合物2-8	3.38	23.56	332	赤色
実施例132		化合物2-18	3.46	23.96	308	赤色
実施例133		化合物2-28	3.37	23.52	326	赤色
実施例134		化合物2-38	3.48	23.12	309	赤色
実施例135		化合物2-42	3.40	23.72	326	赤色

【０３５７】

【表４】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例136	化合物1-47	化合物2-9	3.37	22.86	340	赤色
実施例137		化合物2-19	3.43	23.96	303	赤色
実施例138		化合物2-29	3.48	24.01	306	赤色
実施例139		化合物2-39	3.38	23.50	321	赤色
実施例140		化合物2-45	3.42	23.88	323	赤色
実施例141	化合物1-49	化合物2-10	3.51	22.73	243	赤色
実施例142		化合物2-20	3.47	22.32	276	赤色
実施例143		化合物2-30	3.47	22.78	251	赤色
実施例144		化合物2-40	3.53	22.09	246	赤色
実施例145		化合物2-47	3.46	22.20	251	赤色
実施例146	化合物1-51	化合物2-1	3.49	22.48	239	赤色
実施例147		化合物2-11	3.48	22.50	273	赤色
実施例148		化合物2-21	3.45	22.99	236	赤色
実施例149		化合物2-30	3.54	22.80	262	赤色
実施例150		化合物2-39	3.50	22.52	271	赤色
実施例151	化合物1-52	化合物2-2	3.60	22.73	240	赤色
実施例152		化合物2-12	3.56	22.32	232	赤色
実施例153		化合物2-22	3.59	22.78	251	赤色
実施例154		化合物2-31	3.60	22.09	232	赤色
実施例155		化合物2-40	3.53	22.20	235	赤色
実施例156	化合物1-52	化合物2-2	3.57	22.48	239	赤色
実施例157		化合物2-12	3.57	22.89	237	赤色
実施例158		化合物2-22	3.53	22.99	241	赤色
実施例159		化合物2-31	3.57	22.80	252	赤色
実施例160		化合物2-40	3.53	22.52	255	赤色
実施例161	化合物1-53	化合物2-3	3.61	21.53	256	赤色
実施例162		化合物2-13	3.63	21.36	232	赤色
実施例163		化合物2-23	3.63	21.99	231	赤色
実施例164		化合物2-32	3.62	21.68	232	赤色
実施例165		化合物2-41	3.59	21.81	235	赤色
実施例166	化合物1-56	化合物2-4	3.42	24.19	311	赤色
実施例167		化合物2-14	3.45	24.63	374	赤色
実施例168		化合物2-22	3.42	24.17	336	赤色
実施例169		化合物2-33	3.46	24.50	333	赤色
実施例170		化合物2-42	3.46	24.42	315	赤色
実施例171	化合物1-58	化合物2-4	3.47	24.16	323	赤色
実施例172		化合物2-15	3.46	24.20	331	赤色
実施例173		化合物2-25	3.42	24.02	313	赤色
実施例174		化合物2-34	3.42	24.23	326	赤色
実施例175		化合物2-43	3.41	24.08	323	赤色
実施例176	化合物1-59	化合物2-6	3.42	23.24	311	赤色
実施例177		化合物2-16	3.48	23.05	338	赤色
実施例178		化合物2-26	3.42	23.29	336	赤色
実施例179		化合物2-36	3.46	24.00	333	赤色
実施例180		化合物2-44	3.46	23.57	315	赤色

【０３５８】

【表５】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例181	化合物1-60	化合物2-7	3.47	23.20	323	赤色
実施例182		化合物2-17	3.46	23.82	331	赤色
実施例183		化合物2-23	3.42	23.39	313	赤色
実施例184		化合物2-37	3.42	23.49	326	赤色
実施例185		化合物2-45	3.41	23.13	323	赤色
実施例186	化合物1-62	化合物2-8	3.54	22.45	266	赤色
実施例187		化合物2-18	3.49	23.03	273	赤色
実施例188		化合物2-28	3.50	22.22	244	赤色
実施例189		化合物2-38	3.48	22.69	267	赤色
実施例190		化合物2-42	3.50	22.05	269	赤色
実施例191	化合物1-65	化合物2-9	3.59	21.38	231	赤色
実施例192		化合物2-19	3.62	21.29	223	赤色
実施例193		化合物2-29	3.60	21.12	230	赤色
実施例194		化合物2-39	3.61	21.61	228	赤色
実施例195		化合物2-45	3.63	21.88	254	赤色
実施例196	化合物1-66	化合物2-2	3.61	21.60	253	赤色
実施例197		化合物2-10	3.62	21.42	254	赤色
実施例198		化合物2-22	3.61	21.40	287	赤色
実施例199		化合物2-31	3.59	21.86	246	赤色
実施例200		化合物2-40	3.62	21.12	228	赤色
実施例201	化合物1-68	化合物2-3	3.48	24.16	337	赤色
実施例202		化合物2-13	3.37	24.12	306	赤色
実施例203		化合物2-23	3.48	23.75	332	赤色
実施例204		化合物2-32	3.39	24.03	329	赤色
実施例205		化合物2-41	3.44	24.19	311	赤色
実施例206	化合物1-69	化合物2-4	3.58	22.83	270	赤色
実施例207		化合物2-14	3.59	23.47	298	赤色
実施例208		化合物2-25	3.60	24.09	273	赤色
実施例210		化合物2-33	3.52	23.96	279	赤色
実施例210		化合物2-42	3.61	23.88	283	赤色
実施例211	化合物1-70	化合物2-5	3.58	23.68	279	赤色
実施例212		化合物2-13	3.52	22.89	313	赤色
実施例213		化合物2-25	3.60	23.13	291	赤色
実施例214		化合物2-34	3.59	22.96	304	赤色
実施例215		化合物2-43	3.56	22.88	292	赤色
実施例216	化合物1-72	化合物2-3	3.63	21.21	280	赤色
実施例217		化合物2-16	3.63	21.21	263	赤色
実施例218		化合物2-28	3.62	21.16	254	赤色
実施例219		化合物2-36	3.63	21.76	263	赤色
実施例220		化合物2-44	3.61	21.23	241	赤色
実施例221	化合物1-75	化合物2-9	3.62	21.58	252	赤色
実施例222		化合物2-19	3.61	22.03	236	赤色
実施例223		化合物2-29	3.61	21.94	235	赤色
実施例224		化合物2-39	3.63	21.40	228	赤色
実施例225		化合物2-45	3.62	22.05	245	赤色

【０３５９】

【表６】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
実施例226	化合物1-76	化合物2-10	3.52	22.41	249	赤色
実施例227		化合物2-20	3.45	22.55	266	赤色
実施例228		化合物2-30	3.54	23.06	276	赤色
実施例229		化合物2-40	3.54	22.35	255	赤色
実施例230		化合物2-47	3.48	22.79	277	赤色
実施例231	化合物1-77	化合物2-1	3.38	24.11	338	赤色
実施例232		化合物2-11	3.37	24.09	367	赤色
実施例233		化合物2-21	3.41	23.96	309	赤色
実施例234		化合物2-30	3.41	24.26	297	赤色
実施例235		化合物2-39	3.38	23.53	320	赤色
実施例236	化合物1-79	化合物2-2	3.41	23.69	324	赤色
実施例237		化合物2-12	3.45	24.07	325	赤色
実施例238		化合物2-22	3.40	24.23	295	赤色
実施例239		化合物2-31	3.39	24.55	335	赤色
実施例240		化合物2-40	3.39	23.83	301	赤色
実施例241	化合物1-80	化合物2-3	3.60	23.70	303	赤色
実施例242		化合物2-13	3.56	23.64	287	赤色
実施例243		化合物2-23	3.55	23.68	281	赤色
実施例244		化合物2-32	3.53	23.03	273	赤色
実施例245		化合物2-41	3.59	22.94	282	赤色

【０３６０】

【表７】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
比較例1	化合物A-1	化合物2-2	3.94	18.16	163	赤色
比較例2		化合物2-11	3.94	17.89	163	赤色
比較例3		化合物2-21	3.93	18.14	198	赤色
比較例4		化合物2-30	3.92	17.83	171	赤色
比較例5		化合物2-39	3.88	18.18	176	赤色
比較例6	化合物A-2	化合物2-2	3.89	17.39	154	赤色
比較例7		化合物2-10	3.93	17.73	182	赤色
比較例8		化合物2-22	3.89	18.20	176	赤色
比較例9		化合物2-31	3.92	17.66	177	赤色
比較例10		化合物2-40	3.93	17.93	179	赤色
比較例11	化合物A-3	化合物2-3	4.11	16.20	98	赤色
比較例12		化合物2-13	4.14	15.92	128	赤色
比較例13		化合物2-23	4.23	14.82	141	赤色
比較例14		化合物2-32	4.19	14.62	175	赤色
比較例15		化合物2-41	4.14	15.44	169	赤色
比較例16	化合物A-4	化合物2-4	4.14	14.57	133	赤色
比較例17		化合物2-14	4.07	15.79	179	赤色
比較例18		化合物2-25	4.07	16.34	130	赤色
比較例19		化合物2-33	4.11	15.45	187	赤色
比較例20		化合物2-42	4.15	15.86	174	赤色
比較例21	化合物A-5	化合物2-5	3.93	17.93	159	赤色
比較例22		化合物2-13	3.93	18.02	173	赤色
比較例23		化合物2-25	3.89	17.40	158	赤色
比較例24		化合物2-34	3.92	17.87	171	赤色
比較例25		化合物2-43	3.94	17.54	185	赤色
比較例26	化合物A-6	化合物2-3	3.92	17.80	134	赤色
比較例27		化合物2-16	3.95	17.84	182	赤色
比較例28		化合物2-28	3.90	18.03	143	赤色
比較例29		化合物2-36	3.90	18.16	171	赤色
比較例30		化合物2-44	3.89	17.86	189	赤色

【０３６１】

【表８】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧(V)	効率(cd/A)	寿命T95(hr)	発光色
比較例31	化合物A-7	化合物2-2	3.91	17.41	139	赤色
比較例32		化合物2-14	3.88	17.46	179	赤色
比較例33		化合物2-27	3.94	17.88	140	赤色
比較例34		化合物2-34	3.89	17.89	186	赤色
比較例35		化合物2-45	3.95	17.44	172	赤色
比較例36	化合物A-8	化合物2-4	3.91	17.20	141	赤色
比較例37		化合物2-16	3.89	16.54	179	赤色
比較例38		化合物2-22	3.93	16.63	186	赤色
比較例39		化合物2-35	3.88	17.43	172	赤色
比較例40		化合物2-42	3.89	17.45	187	赤色
比較例41	化合物A-9	化合物2-9	3.88	18.08	151	赤色
比較例42		化合物2-19	3.88	18.10	175	赤色
比較例43		化合物2-29	3.93	17.35	144	赤色
比較例44		化合物2-39	3.92	17.37	172	赤色
比較例45		化合物2-45	3.89	17.56	188	赤色
比較例46	化合物A-10	化合物2-10	3.91	17.49	179	赤色
比較例47		化合物2-20	3.94	17.51	173	赤色
比較例48		化合物2-30	3.92	17.75	147	赤色
比較例49		化合物2-40	3.91	17.61	182	赤色
比較例50		化合物2-47	3.89	18.01	177	赤色
比較例51	化合物A-11	化合物2-1	3.87	16.62	165	赤色
比較例52		化合物2-11	3.88	16.61	199	赤色
比較例53		化合物2-21	3.92	16.47	174	赤色
比較例54		化合物2-30	3.88	16.84	121	赤色
比較例55		化合物2-39	3.94	16.52	180	赤色
比較例56	化合物A-12	化合物2-2	4.15	16.06	86	赤色
比較例57		化合物2-12	4.19	14.82	147	赤色
比較例58		化合物2-22	4.21	14.56	125	赤色
比較例59		化合物2-31	4.12	16.26	146	赤色
比較例60		化合物2-40	4.22	14.94	155	赤色

【０３６２】

【表９】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧(V)	効率(cd/A)	寿命T95(hr)	発光色
比較例61	化合物1-1	化合物B-1	4.11	15.23	150	赤色
比較例62	化合物1-13		4.16	14.90	161	赤色
比較例63	化合物1-25		4.07	14.67	116	赤色
比較例64	化合物1-40		4.07	16.07	117	赤色
比較例65	化合物1-53		4.10	15.60	128	赤色
比較例66	化合物1-3		4.06	15.05	112	赤色
比較例67	化合物1-16		4.05	15.73	124	赤色
比較例68	化合物1-28		4.14	15.47	153	赤色
比較例69	化合物1-42	化合物B-2	4.13	15.23	85	赤色
比較例70	化合物1-56		4.14	14.90	143	赤色
比較例71	化合物1-4		4.09	14.67	85	赤色
比較例72	化合物1-17		4.10	16.07	91	赤色
比較例73	化合物1-29		4.15	15.60	121	赤色
比較例74	化合物1-44		4.17	15.05	130	赤色
比較例75	化合物1-69		4.16	15.73	94	赤色
比較例76	化合物1-7		4.14	15.47	112	赤色
比較例77	化合物1-18	化合物B-3	3.94	17.02	151	赤色
比較例78	化合物1-30		3.92	16.55	158	赤色
比較例79	化合物1-59		3.95	16.48	150	赤色
比較例80	化合物1-70		3.94	16.70	160	赤色
比較例81	化合物1-7		3.91	17.26	159	赤色
比較例82	化合物1-19		3.95	17.17	174	赤色
比較例83	化合物1-32		3.93	16.76	146	赤色
比較例84	化合物1-47		3.88	17.50	163	赤色
比較例85	化合物1-72	化合物B-4	4.12	16.01	135	赤色
比較例86	化合物1-9		4.05	14.92	126	赤色
比較例87	化合物1-21		4.07	14.63	116	赤色
比較例88	化合物1-49		4.12	15.67	110	赤色
比較例89	化合物1-62		4.09	15.72	118	赤色
比較例90	化合物1-75		4.12	14.55	129	赤色
比較例91	化合物1-11		4.09	14.69	163	赤色
比較例92	化合物1-36		4.07	16.33	126	赤色
比較例93	化合物1-51	化合物B-5	3.89	18.17	161	赤色
比較例94	化合物1-65		3.88	18.02	164	赤色
比較例95	化合物1-76		3.88	17.83	168	赤色
比較例96	化合物1-12		3.88	17.96	167	赤色
比較例97	化合物1-24		3.92	17.70	162	赤色
比較例98	化合物1-52		3.89	17.95	178	赤色
比較例99	化合物1-66		3.88	17.58	173	赤色
比較例100	化合物1-77		3.92	17.42	194	赤色

【０３６３】

【表１０】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
比較例101	化合物1-33	化合物B-6	3.91	17.66	174	赤色
比較例102	化合物1-45		3.90	17.85	179	赤色
比較例103	化合物1-58		3.89	18.11	188	赤色
比較例104	化合物1-60		3.90	18.09	164	赤色
比較例105	化合物1-80		3.92	17.58	170	赤色
比較例106	化合物1-1		3.88	17.49	197	赤色
比較例107	化合物1-13		3.92	17.34	164	赤色
比較例108	化合物1-25		3.88	17.41	164	赤色
比較例109	化合物1-40	化合物B-7	4.09	14.80	121	赤色
比較例110	化合物1-53		4.11	15.64	132	赤色
比較例111	化合物1-3		4.12	14.91	134	赤色
比較例112	化合物1-16		4.13	16.32	133	赤色
比較例113	化合物1-28		4.08	16.39	161	赤色
比較例114	化合物1-42		4.06	14.77	120	赤色
比較例115	化合物1-56		4.05	15.22	168	赤色
比較例116	化合物1-4		4.07	15.89	124	赤色
比較例117	化合物1-17	化合物B-8	3.92	16.63	154	赤色
比較例118	化合物1-29		3.95	17.29	180	赤色
比較例119	化合物1-44		3.92	17.13	187	赤色
比較例120	化合物1-69		3.94	16.68	148	赤色
比較例121	化合物1-7		3.88	17.07	160	赤色
比較例122	化合物1-18		3.91	16.62	153	赤色
比較例123	化合物1-30		3.92	16.32	163	赤色
比較例124	化合物1-59		3.91	17.22	143	赤色
比較例125	化合物1-70	化合物B-9	4.07	14.59	153	赤色
比較例126	化合物1-7		4.16	15.82	161	赤色
比較例127	化合物1-19		4.17	15.29	189	赤色
比較例128	化合物1-32		4.10	15.50	161	赤色
比較例129	化合物1-47		4.15	14.61	169	赤色
比較例130	化合物1-72		4.08	16.26	163	赤色
比較例131	化合物1-9		4.17	15.68	172	赤色
比較例132	化合物1-21		4.12	15.28	159	赤色
比較例133	化合物1-49	化合物B-10	3.91	18.04	170	赤色
比較例134	化合物1-62		3.95	17.43	166	赤色
比較例135	化合物1-75		3.91	18.06	165	赤色
比較例136	化合物1-11		3.89	18.19	193	赤色
比較例137	化合物1-36		3.93	17.67	178	赤色
比較例138	化合物1-51		3.94	17.47	164	赤色
比較例139	化合物1-65		3.89	18.05	173	赤色
比較例140	化合物1-76		3.95	17.51	167	赤色

【０３６４】

【表１１】

区分	第１ホスト	第２ホスト	駆動電圧 (V)	効率 (cd/A)	寿命 T95(hr)	発光色
比較例141	化合物1-12	化合物B-11	3.95	17.64	163	赤色
比較例142	化合物1-24		3.93	17.42	180	赤色
比較例143	化合物1-52		3.92	17.88	175	赤色
比較例144	化合物1-66		3.88	17.92	174	赤色
比較例145	化合物1-77		3.91	17.55	195	赤色
比較例146	化合物1-23		3.90	17.91	167	赤色
比較例147	化合物1-38		3.94	17.80	172	赤色
比較例148	化合物1-68		3.93	17.83	193	赤色
比較例149	化合物1-79	化合物B-12	3.94	17.89	201	赤色
比較例150	化合物1-1		3.90	17.59	193	赤色
比較例151	化合物1-13		3.88	17.99	189	赤色
比較例152	化合物1-25		3.92	17.34	172	赤色
比較例153	化合物1-40		3.90	18.19	169	赤色
比較例154	化合物1-53		3.89	18.12	161	赤色
比較例155	化合物1-3		3.92	17.55	167	赤色
比較例156	化合物1-16		3.92	17.63	167	赤色
比較例157	化合物1-28	化合物B-13	3.91	17.10	193	赤色
比較例158	化合物1-42		3.92	16.44	154	赤色
比較例159	化合物1-56		3.90	16.53	195	赤色
比較例160	化合物1-4		3.88	17.23	155	赤色
比較例161	化合物1-17		3.94	16.89	158	赤色
比較例162	化合物1-29		3.88	17.06	185	赤色
比較例163	化合物1-44		3.89	16.56	193	赤色
比較例164	化合物1-69		3.89	16.65	153	赤色
比較例165	化合物1-7	化合物B-14	4.05	15.97	154	赤色
比較例166	化合物1-18		4.06	15.04	163	赤色
比較例167	化合物1-30		4.11	16.25	161	赤色
比較例168	化合物1-59		4.12	14.53	172	赤色
比較例169	化合物1-70		4.14	15.98	163	赤色
比較例170	化合物1-7		4.12	16.29	170	赤色
比較例171	化合物1-19		4.14	16.19	188	赤色
比較例172	化合物1-32		4.05	15.59	151	赤色

【０３６５】

実施例１～２４５および比較例１～１７２によって製造された有機発光素子に電流を印加した時、前記表１～表１１の結果を得た。

【０３６６】

表７および表８のように、比較例化合物Ａ－１～Ａ－１２と本発明の化学式２で表される化合物を共蒸着して赤色発光層として使用した時、本発明の一実施例より大体駆動電圧は上昇して、効率と寿命が落ちる結果を示した。表９～表１１のように、Ｂ－１～Ｂ－１４と本発明の化学式１で表される化合物を共蒸着して赤色発光層として使用した時も駆動電圧は上昇して効率と寿命が落ちる結果を示した。

【０３６７】

このような結果で類推すると、駆動電圧が改善されて効率および寿命が上昇する理由は、本発明の第１ホストである化学式１の化合物と第２ホストである化学式２の化合物の組み合わせが赤色発光層内の赤色ドーパントへのエネルギー伝達を有利にしたためと類推することができる。

【０３６８】

従って、比較化合物との組み合わせより本発明の化学式１で表される化合物と化学式２

で表される化合物の組み合わせが発光層内により安定的に均衡を取るため、電子と正孔が結合してエキシトンを形成して効率と寿命が大幅に上昇するのを確認することができる。このことから本発明の化学式１で表される化合物と化学式２で表される化合物を共蒸着して赤色発光層のホストとして使用した時、時有機発光素子の駆動電圧、発光効率および寿命特性を改善する可能性があることを確認した。

【符号の説明】

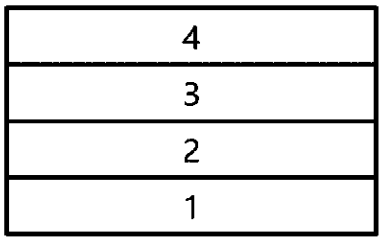
【０３６９】

１　基板
２　正極
３　発光層
４　負極
５　正孔注入層
６　正孔輸送層
７　電子遮断層
８　正孔阻止層
９　電子注入および輸送層

【図面】

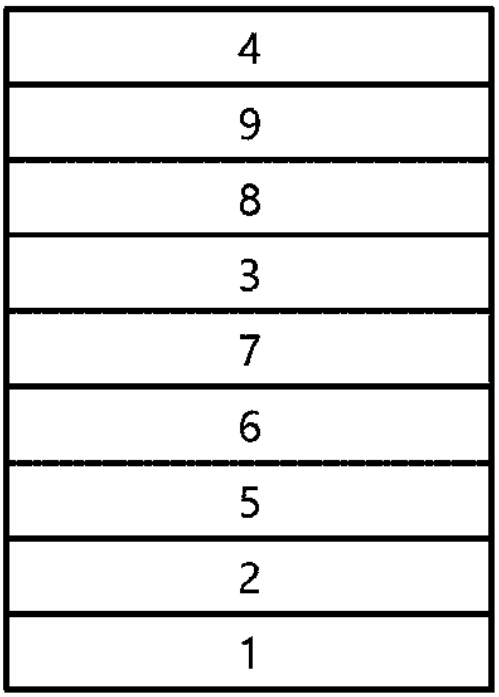
【図１】

[도1]



【図２】

[도2]



フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
大韓民国 ０７３３６ ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ １２８ エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 キム、ヤン ソク
大韓民国 ０７３３６ ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ １２８ エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 キム、ドンヒー
大韓民国 ０７３３６ ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ １２８ エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 オー、ジューンスク
大韓民国 ０７３３６ ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ １２８ エルジー・ケム・リミテッド内
(72)発明者 リー、ダ ジュン
大韓民国 ０７３３６ ソウル，ヨンドゥンポ－グ，ヨイ－デロ １２８ エルジー・ケム・リミテッド内
審査官 横川 美穂
(56)参考文献 韓国公開特許第１０－２０２０－０１３１６８１（ＫＲ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０１７－００９６７７０（ＫＲ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０１９－０００７７８９（ＫＲ，Ａ）
韓国公開特許第１０－２０２０－０１４５１９８（ＫＲ，Ａ）
国際公開第２０１９／２４５２６２（ＷＯ，Ａ１）
特表２０２１－５２８３７９（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ１０Ｋ ５０／００－１０２／２０
Ｃ０７Ｄ ３０７／００
Ｃ０９Ｋ １１／０６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）