(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 5 月 12 日(12.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/072365 A1

(51) 国際特許分類:
*C07D 307/42* (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080804

(22) 国際出願日: 2015 年 10 月 30 日(30.10.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-224510 2014 年 11 月 4 日(04.11.2014) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤 裕一(GOTO, Yuichi); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５番地 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 遠藤 雅久(ENDO, Masahisa); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５番地 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 孫 軍(SON, Gun); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５番地 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

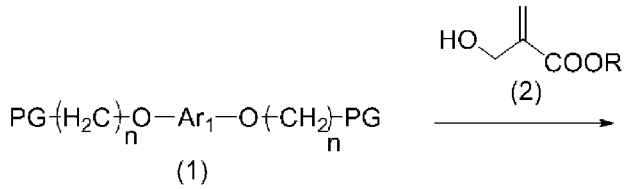
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

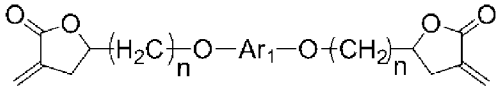
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

[続葉有]

(54) **Title**: BUTYROLACTONE-COMPOUND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : ブチロラクトン化合物の製造方法




(57) **Abstract**: Provided is a novel method for inexpensively producing, in high yield, a polymerizable compound useful for liquid crystal display elements. In this method for producing a compound represented by formula (3) (wherein n represents an integer in the range of 1-10), a compound represented by formula (1) (wherein: n is as described above; PG represents a C1-2 dialkyl acetal group, a 1, 3-dioxane group, or a 1, 3-dioxolane group; and $Ar_1$ represents a biphenylene group or the like) is reacted with a compound represented by formula (2) (wherein R represents a C1-6 alkyl group), under acidic conditions, in the presence of a palladium catalyst and metallic tin or a tin-containing compound.

(57) 要約: 液晶表示素子に有用な重合性化合物を安価に収率よく製造する新規な方法を提供する。式（１）（ｎは１～１０の整数であり、ＰＧは炭素原子数が１～２のジアルキルアセタール基、１，３－ジオキサン基又は１，３－ジオキソラン基であり、Ａｒ１はビフェニレン基等である）で表される化合物と、式（２）（Ｒは炭素原子数１～６のアルキル基である）で表される化合物とを、金属錫又は錫含有化合物及びパラジウム触媒の存在下に酸性条件で反応させる式（３）（ｎは上記の意味を表す）で表される化合物の製造方法。

WO 2016/072365 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： ブチロラクトン化合物の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、ブチロラクトン環を有する化合物の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 基板に対して垂直に配向している液晶分子を、電界によって応答させる方式（垂直配向（ＶＡ）方式ともいう）の液晶表示素子の中には、その製造過程において、液晶分子に電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を含むものがある。

このような垂直配向方式の液晶表示素子では、あらかじめ液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、ポリイミド等の垂直配向膜と共に用いて、液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することで、液晶の応答速度を速くする技術（ＰＳＡ（Polymer sustained Alignment）型液晶ディスプレイ）が知られている。（特許文献１及び非特許文献１参照）

[0003] 通常、電界に応答した液晶分子の傾く方向は、基板上に設けられた突起や表示用電極に設けられたスリットなどによって制御されているが、液晶組成物中に光重合性化合物を添加し、液晶セルに電圧を印加しながら紫外線を照射することにより、液晶分子の傾いていた方向が記憶されたポリマー構造物が液晶配向膜上に形成されるので、突起やスリットのみで液晶分子の傾き方向を制御する方法と比べて、液晶表示素子の応答速度が速くなるといわれている。

[0004] また、光重合性化合物を液晶組成物中ではなく、液晶配向膜中に添加することによっても、液晶表示素子の応答速度が速くなることが報告されている（ＳＣ－ＰＶＡ型液晶ディスプレイ）（非特許文献２参照）。

上記の添加光重合性化合物の例としては、ある種の重合性モノマーが知られている（特許文献２～６参照）。また、重合性モノマー中のラクトン環の構築方法として、パラジウム触媒を用いる方法が知られているが、これらの

例は収率等に改善の余地を残している（非特許文献３参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：日本特開２００３－３０７７２０号公報

特許文献2：日本特開２００８－２３９８７３号公報

特許文献3：日本特開２０１１－８４４７７号公報

特許文献4：日本特開２０１２－２４０９４５号公報

特許文献5：日本特表２０１３－５０９４５７号公報

特許文献6：英国特許出願公開ＧＢ２２９７５４９Ａ号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：K.Hanaoka,SID 04 DIGEST、P.1200-1202

非特許文献2：K.H Y.-J.Lee,SID 09 DIGEST、P.666-668

非特許文献3：Tetrahedron Letters, Vol.32, No.2, pp225-228, 1991

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 光重合性化合物は、従来、高価な化合物を原料として製造されてきた。そのため、コスト削減が要求される電子機器の原料としては、その供給性に課題があった。そこで、光重合性化合物を安価に製造しうる、新規な製造方法が求められている。

[0008] 本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決することにある。

具体的には、本発明の目的は、液晶表示素子に用いられる光重合性化合物を、安価に、収率よく製造するための新規な製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

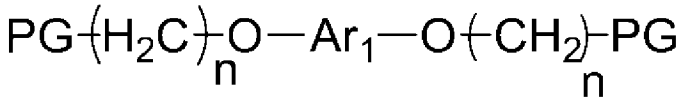
[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、ヒドロキシメタクリル酸エステルと、アセタール又はケタール化合物とを錫含有化合物の存在下で反応させる際に、パラジウム触媒をさらに共存させることにより、

光重合性化合物を収率よく製造しうることを見出した。

[0010] 本発明はかかる知見に基づくもので、以下の要旨を有する。

１．下記式（１）で表される化合物と、下記式（２）で表される化合物とを金属錫又は錫含有化合物及びパラジウム触媒の存在下に酸性条件で反応させることを特徴とする式（３）で表される化合物の製造方法。

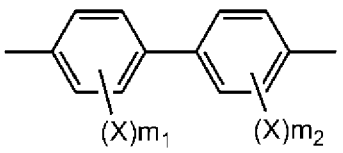
[化1]



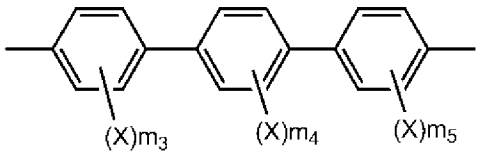
(1)

（式中、ｎは１～１０の整数であり、ＰＧは炭素原子数が１～２のジアルキルアセタール基、１，３－ジオキサン基又は１，３－ジオキソラン基であり、$Ａｒ_1$は下記式（４）、（５）又は（６）で表される２価の基である。）

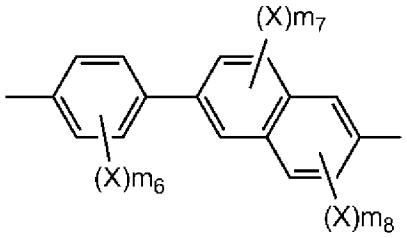
[化2]



(4)



(5)

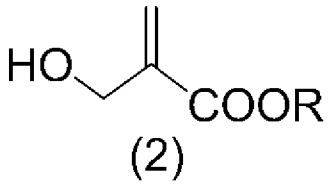


(6)

（式（４）、（５）及び（６）中、Ｘは、各々独立に、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数１～６のハロアルキル基、炭素原子数１～６のハロアルコキシ基及びシアノ基から選ばれる置換基を表し、$ｍ_1$～$ｍ_6$は、各々独立に、０～４の整数であり、$m_7$及び$ｍ_8$は、各々独立に、０

～３の整数であり、Ｘの数が２以上となる場合は、Ｘ同士は同一でも異なっていてもよい。）

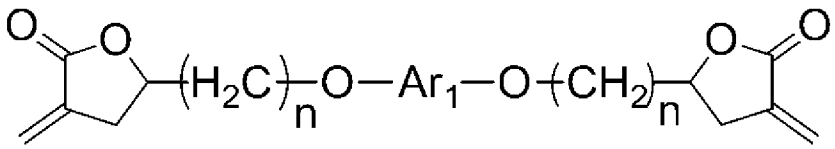
[化3]



(2)

（式中、Ｒは炭素原子数１～６のアルキル基である。）

[化4]



(3)

（式中、Ａｒ$_1$、及びｎは上記の意味を表す。）

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、液晶表示素子に使用される重合性化合物などとして有用である式（３）で表されるα－メチレン－γ－ブチロラクトン基を有する化合物を収率よく、安価に製造することができる。

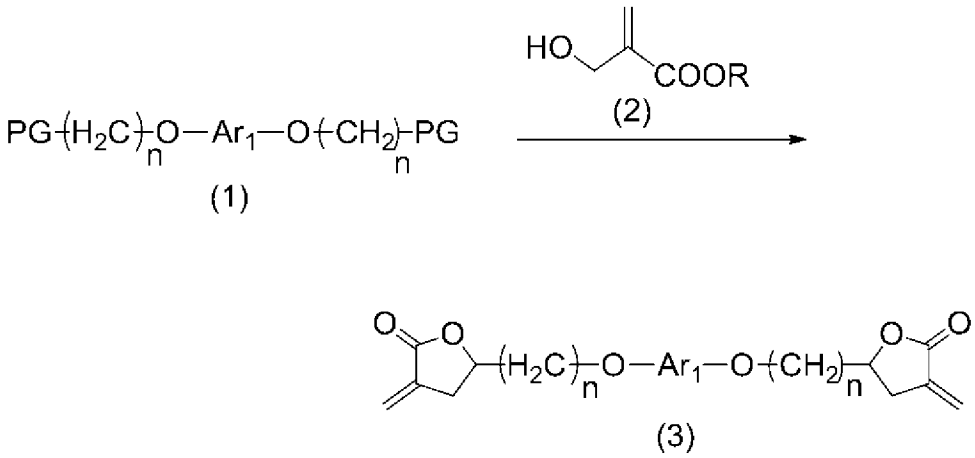
## 発明を実施するための形態

[0012] ＜式（３）で表される化合物＞

式（１）で表される化合物であるアセタール又はケタール化合物と、式（２）で表される化合物であるヒドロキシメタクリル酸エステルとを、金属錫又は錫含有化合物及びパラジウム触媒の存在下に反応させることにより、式（３）で表される化合物であるα－メチレン－γ－ブチロラクトン化合物）を製造することができる。

[0013]

[化5]




[0014] 上記式中、ｎは１～１０の整数であり、Ｒは炭素原子数１～６のアルキル基であり、ＰＧは炭素原子数が１～２のジアルキルアセタール基、１，３－ジオキサン－２－イル基又は１，３－ジオキソラン－２－イル基であり、Ａｒ$_1$は下記式（４）、（５）又は（６）で表される２価の基である。

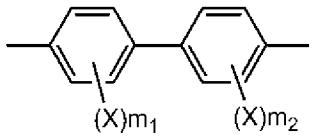
[0015] ｎとしては、１～４が好ましく、３～４がより好ましい。ｎは、左右で、同一でも、異なっていてもよいが、合成上の観点から、左右同一が好ましい。

ＰＧとしては、ジメチルアセタール基、又は１，３－ジオキソラン－２－イル基が好ましく、左右で同一でも、異なっていてもよいが、合成上の観点から、左右同一が好ましい。

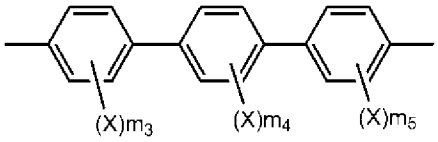
Ｒは、炭素原子数が１～５のアルキル基が好ましく、直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状が好ましい。特に、メチル基又はエチル基が好ましく、

[0016]

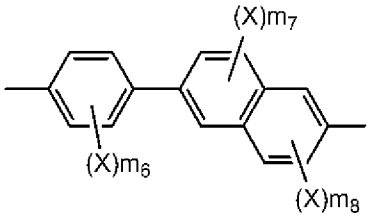
[化6]




(4)




(5)




(6)

[0017] 式（４）、（５）及び（６）中、Ｘは、各々独立に、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数１～６のハロアルキル基、炭素原子数１～６のハロアルコキシ基及びシアノ基から選ばれる置換基を表し、$m_1$～$m_6$は、各々独立に、０～４の整数であり、$m_7$及び$m_8$は、各々独立に、０～３の整数であり、Ｘの数が２以上となる場合は、Ｘ同士は同一でも異なっていてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

Ｘとしては、メトキシ基、トリフルオロメチル基、トリフロオロメトキシ基等が好ましい。特に好ましくはメトキシ基である。

$m_1$～$m_6$は、各々独立に、０～１の整数が好ましい。

$m_7$及び$m_8$は、各々独立に、０～１の整数が好ましい。

[0018] 金属錫又は錫含有化合物の例としては、錫粉末、無水塩化錫、塩化錫二水和物、塩化錫五水和物などの錫系化合物が使用できる。なかでも、好ましくは無水塩化錫又は塩化錫二水和物である。

[0019] 金属錫又は錫含有化合物の使用量としては、式（１）で表される化合物の１当量に対し、２～４当量が好ましく、目的物の収率をより向上させたい場合は、３～４当量が好ましい。

[0020] 反応は酸性条件にて行われるが、酸性条件は、ｐＨが１～３が好ましく、１～２であるのがより好ましい。酸性条件にするために使用される酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、塩化アンモニウムなどの無機酸水溶液、Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ １５などの酸性樹脂、ｐ-トルエンスルホン酸、酢酸、蟻酸などの有機酸が使用できる。なかでも、塩酸、硫酸又は酢酸が好ましい。

[0021] パラジウム触媒としては、パラジウム（０）の個体触媒、担持触媒若しくは錯体触媒や、反応液中でパラジウム（０）触媒に変化する化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、ラネーパラジウム、シリカ担持パラジウム触媒、アルミナ担持パラジウム触媒、炭素担持パラジウム触媒、硫酸バリウム担持パラジウム触媒、ゼオライト担持パラジウム触媒、シリカ・アルミナ担持パラジウム触媒又はの固体若しくは担持触媒；ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリメチルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリブチルホスフィン）パラジウム、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリエチルホスファイト）パラジウム、ビス（シクロオクター１、５－ジエン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、カルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム、ジクロロ（１、５－シクロオクタジエン）パラジウム等の錯体触媒；塩化パラジウム、酢酸パラジウム、酸化パラジウム等の均一若しくは不均一触媒；などが挙げられる。

[0022] パラジウム触媒は単独でも、二種以上を組み合せても使用することができる。

パラジウム触媒の使用量は、式（１）で表される化合物に対して、通常、０．０００１～２０モル％であり、好ましくは０．００１～１０モル％である。

[0023] 上記パラジウム触媒には、必要に応じ、配位子を添加することもできる。配位子としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、

トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（パラトリル）ホスフィン、トリス（２，６－ジメチルフェニル）ホスフィン、ジフェニルホスフィノベンゼン－３－スルホン酸ナトリウム、ビス（３－スルホナートフェニル）ホスフィノベンゼンナトリウム塩、１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、１，４－ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、トリス（３－スルホナートフェニル）ホスフィンナトリウム塩等の単座若しくは多座の３級ホスフィン類；トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（２，６－ジメチルフェニル）ホスファイト等の亜リン酸エステル類；トリフェニルメチルホスホニウムヨージド、トリフェニルメチルホスホニウムブロミド、トリフェニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルアリルホスホニウムヨージド、トリフェニルアリルホスホニウムブロミド、トリフェニルアリルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムヨージド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリアリル等のリン酸エステル類；ベンゾニトリル、アセトニトリル等のニトリル類；アセチルアセトン等のケトン類；シクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、１，５－シクロオクタジエン等のジエン類；ピリジン、２－ピコリン、３－ピコリン、４－ピコリン、２，２－ビピリジル、ターピリジン、１，１０－フェナントロリン、８－ヒドロキシキノリン、ビスオキサゾリニルピリジン（Ｐｙｂｏｘ）、１，４－ジメチルピラゾール、１，３，５－トリメチルピラゾール、ピリミジン、ピラジン等の含窒素複素環系配位子；反応雰囲気ガスの一酸化炭素；等が挙げられる。

[0024] 上記配位子の使用量は、パラジウム触媒に対して、通常、０．１～１００００モル％であり、好ましくは１～５０００モル％である。

[0025] 式（２）で表される化合物であるヒドロキシメタクリル酸エステル化合物としては、具体的には、ヒドロキシメタクリル酸メチルエステル、ヒドロキ

シメタクリル酸エチルエステル、ヒドロキシメタクリル酸イソプロピルエステル、ヒドロキシメタクリル酸ターシャーリーブチルエステルなどが挙げられる。好ましくは、ヒドロキシメタクリル酸メチルエステル又はヒドロキシメタクリル酸エチルエステルである。

式（２）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、式（１）で表される化合物（１）の１当量に対して、２．０～２．５当量使用することが好ましく、２．２～２．５当量がより好ましい。

[0026] 上記反応においては、溶媒の使用が好ましく、安定で、不活性な、反応を妨げない溶媒が用いられる。例えば、水、エーテル類（$Et_2O$，i－$Pr_2O$，ＴＢＭＥ（メチルtert-ブチルエーテル），ＣＰＭＥ（シクロペンチルメチルエーテル），テトラヒドロフラン，ジオキサンなど）等が使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、１種単独でも、２種以上混合しても用いることができる。好ましくは、テトラヒドロフラン又は水である。

[0027] 反応温度は、特に限定されないが、通常、０～１００℃、好ましくは２０～７０℃である。

反応時間は、通常、１～１００時間、好ましくは１～１２時間である。

[0028] 上記のようにして得られた、式（３）で表される化合物は、反応後に、反応液に塩基を加えて過剰の酸を除去した後、水洗し、再結晶などして精製することにより、高純度化することができる。

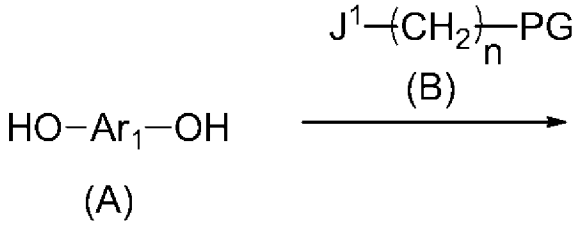
[0029] 再結晶に用いる溶媒としては、式（３）で表される化合物が加熱時に溶解し、冷却時に析出すれば特に限定されない。例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素類；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類；これらの混合物；などが挙げられる。好ましくは、テトラヒドロフラン、トルエン、メタノール、エタノール

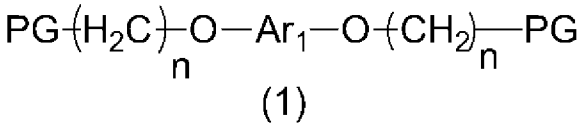
、２－プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、又はこれらの混合物である。

[0030] ＜式（１）で表される化合物＞

化合物（１）は、下記に示すように、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物（Ａ）と、式（Ｂ）で表されるハロゲン置換アセタール又はケタール化合物とを、塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

[0031] [化7]




上記式中、ｎ、ＰＧ及びＡｒ$_1$は前記の意味を表し、Ｊ$^1$はハロゲン原子である。Ｊ$^1$としては、Ｃｌ、Ｂｒ又はＩが好ましい。

[0032] 上記反応に用いる塩基としては、水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基などが使用できる。好ましくは、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムである。

[0033] 反応速度を促進する目的で、さらに添加剤を使用することができる。添加剤としては、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、第４級アンモニウム塩、クラウンエーテルなどが使用できる。

[0034] 上記反応においては、溶媒の使用が好ましく、安定で、不活性な、反応を妨げない溶媒が用いられる。例えば、水、アルコール類、アミン類、アセトン又はメチルエチルケトンなどのケトン類；非プロトン性極性有機溶媒（ＤＭＦ，ＤＭＳＯ，ＤＭＡｃ，ＮＭＰなど）；芳香族炭化水素類（ベンゼン、

トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど）；ハロゲン系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）；ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）；などが使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して、適宜選択することができるが、１種単独でも、２種以上混合しても用いることができる。好ましくは、非プロトン性極性有機溶媒（ＤＭＦ，ＤＭＳＯ，ＤＭＡｃ，ＮＭＰなど）である。

[0035] 反応温度は、特に限定されないが、通常、４０～２００℃、好ましくは４０～１５０℃である。反応時間は、通常、２０～１００時間、好ましくは２０～６０時間である。

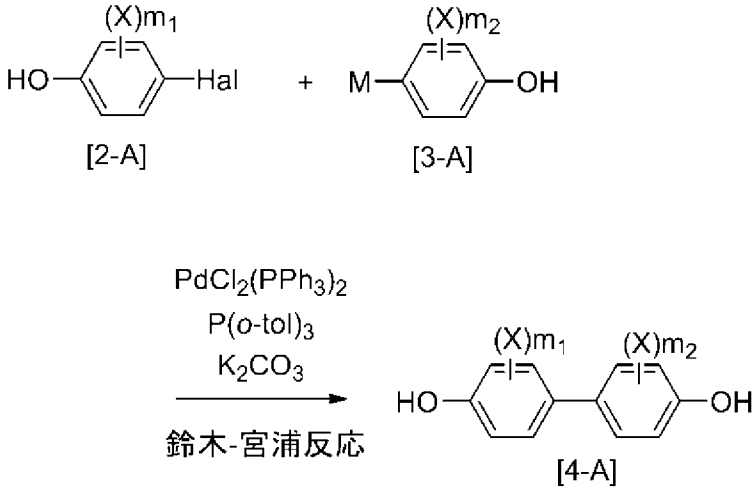
[0036] 上記のようにして得られた、式（１）で表される化合物は、反応後に、水洗し、再結晶などして精製することにより、高純度化することができる。

[0037] 再結晶に用いる溶媒としては、式（１）で表される化合物が加熱時に溶解し、冷却時に析出すれば特に限定されない。例えば、ヘキサン、ヘプタン又はトルエンなどの炭化水素類；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類；これらの混合物；などが挙げられる。好ましくは、トルエン、メタノール、エタノール、２－プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、又はこれらの混合物である。

[0038] ＜式（Ａ）で表される化合物＞

式（Ａ）で表される化合物は、市販品の入手も可能であるが、下記に示すように、ハロゲン化アリール［２－Ａ］と有機金属試薬［３－Ａ］とを、塩基の存在下に、金属触媒を用いるクロスカップリング反応（鈴木-宮浦反応）させることにより得ることができる。

[0039] [化8]




[0040] 上記式中、X、$m_1$及び$m_2$は前記の意味を表し、ＨａｌはＢｒ、Ｉ又はＯＴｆ（Ｔｆはパラトルエンスルホニル基）を表し、ＭはＢ（ＯＨ）$_2$又は４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イルを表す。

[0041] 上記クロスカップリング反応に用いるハロゲン化アリール［２－Ａ］とボロン酸誘導体［３－Ａ］の使用割合（当量比）は特に限定されないが、ハロゲン化アリール［２－Ａ］１当量に対して、ボロン酸誘導体［３－Ａ］を１．０～１．５当量使用することが好ましい。また、ボロン酸誘導体［３－Ａ］１当量に対して、ハロゲン化アリール［２－Ａ］を１．０～１．５当量使用してもよい。

[0042] 上記カップリング反応で用いられる金属触媒としては、金属錯体と配位子とを使用することが好ましいが、配位子なしでも反応が進行する場合は、配位子を用いなくてもよい。金属錯体としては、種々の構造のものを用いることができるが、パラジウム錯体やニッケル錯体が好ましく使用される。金属錯体としては、低原子価のパラジウム錯体又はニッケル錯体を用いることが好ましく、特に３級ホスフィンや３級ホスファイトを配位子とするゼロ価錯体が好ましい。また、反応系中で容易にゼロ価錯体に変換される適当な前駆体を用いることもできる。

[0043] さらに、反応系中で、３級ホスフィンや３級ホスファイトを配位子として

含まない錯体と、３級ホスフィンや３級ホスファイトとを混合し、３級ホスフィンや３級ホスファイトを配位子とする低原子価錯体を発生させることもできる。３級ホスフィン又は３級ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1,1’-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられる。これらの２種以上を混合して配位子として含む錯体も好適に用いられる。

[0044] 金属触媒としては、３級ホスフィンや３級ホスファイトを含まないパラジウム錯体やニッケル錯体、及び３級ホスフィンや３級ホスファイトを含む錯体と、前記した配位子とを、組み合わせて用いることも好ましい態様である。組み合わせて用いられる、上記３級ホスフィンや３級ホスファイトを含まないパラジウム錯体やニッケル錯体としては、ビス（ベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化パラジウム-アセトニトリル錯体、パラジウム－活性炭、塩化ニッケル、ヨウ化ニッケル等が挙げられる。また、上記３級ホスフィンや３級ホスファイトを含む錯体としては、ジメチルビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジメチルビス（ジフェニルメチルホスフィン）パラジウム、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル(ＩＩ)ジクロリド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(ＩＩ)ジクロリド等が挙げられる。これらは、上記したものに限定されるものではない。

これらパラジウム錯体及びニッケル錯体の使用量は、いわゆる触媒量で良

く、一般的には、基質に対して20モル%以下で十分であり、通常１０モル％以下である。

[0045] 塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、コリジンなどのアミン類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム；なども使用できる。

[0046] 上記反応においては、溶媒の使用が好ましく、安定で、不活性な、反応を妨げない溶媒が用いられる。例えば、水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒（ＤＭＦ，ＤＭＳＯ，ＤＭＡｃ，ＮＭＰなど）、エーテル類（$Et_2O$，ｉ－$Pr_2O$，ＴＢＭＥ，ＣＰＭＥ，テトラヒドロフラン，ジオキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど）、ハロゲン系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、低級脂肪酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）などが使用できる。これらの溶媒は、反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができるが、１種単独でも２種以上混合しても用いることができる。

[0047] 反応温度は、特に限定されないが、通常、－９０～２００℃、好ましくは－５０～１５０℃、より好ましくは４０～１２０℃である。

反応時間は、通常、０．０５～１００時間、好ましくは０．５～４０時間

、より好ましくは０．５～２４時間である。

[0048] 上記のようにして得られたビフェニル化合物［４－Ａ］は、反応後に、スラリー洗浄、再結晶、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどで精製することにより、高純度化することができる。

[0049] スラリー洗浄に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素類；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、２－プロパノールなどのアルコール類；これらの混合物；などが挙げられる。

[0050] 再結晶に用いる溶媒としては、ビフェニル化合物［４－Ａ］が加熱時に溶解し、冷却時に析出すれば特に限定されない。例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素類；クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類；これらの混合物；などが挙げられる。好ましくは、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン又はヘキサンである。

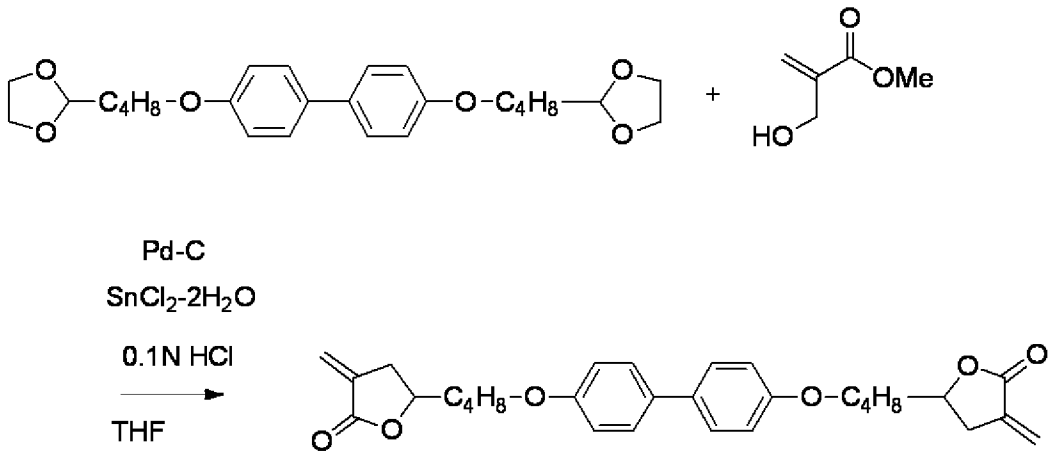
[0051] このような方法により、各種の化合物（Ａ）を製造することができる。

## 実施例

[0052] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例によって本発明の解釈が限定されるものではない。

[0053] 実施例1;

[化9]




[0054] ＴＨＦ(テトラヒドロフラン)（１００．０ｇ）、４，４‘－ビス（４－（１、３－ジオキソラン－２－イル）ブトキシ）１，１’－ビフェニル（１０．０ｇ、２３ｍｍｏｌ）、ヒドロキシメタクリル酸メチルエステル（５．８ｇ、５０ｍｍｏｌ）及び５％Ｐｄ－Ｃ（５０％ｗｅｔ；エボニック社製）（２．０ｇ）の混合溶液に、塩化第一スズ二水和物（１５．３ｇ、６８ｍｍｏｌ）を溶解した後、０．１Ｎ塩酸水溶液（３５．７ｇ）を、６４℃で３０分かけて滴下した。その後、２４時間撹拌し、４，４‘－ビス（４－（３－メチレンテトラヒドロフラン－２（３Ｈ）－オン－５－イル）ブトキシ）ビフェニルを含む反応混合物を得た。

次に、５０℃にてろ過を行い、Ｐｄ－Ｃを除去した後、トルエン（６０．０ｇ）を反応混合物に加え、５０℃にて攪拌後、塩酸層を廃棄した。続いて、得られた有機層を、１５．５ｗｔ％水酸化カリウム水溶液（７５．０ｇ）中へ、５０℃で３０分かけて滴下した。その後、さらにトルエン（５０．０ｇ）を加え、５０℃にて１０分間撹拌した後、水層を廃棄した。続いて、水（５２５．０ｇ）を加え、５０℃にて撹拌後、水層を廃棄する操作を４回繰り返し、有機層を得た。

[0055] さらに、得られた反応混合物中に活性炭（１ｇ）（特製白鷺；日本エンバイロケミカル社製）を加え、５０℃にて３０分間撹拌した。その後、活性炭をろ過で除き、ろ液を５℃まで冷却して、結晶を析出させた。次いで、結晶をろ過し、乾燥することで、４，４‘－ビス（４－（３－メチレンテトラヒ

ドロフラン－２（３Ｈ）－オン－５－イル）ブトキシ）ビフェニルを得た（白色固体、収量：７．７ｇ、収率：７０％）。MW/ICP-OES法で確認したところ、Ｓｎ及びＰｄの含量は１ｐｐｍ未満であった。

[0056] なお、実施例１で得られた化合物の分析装置及び分析条件は、下記のとおりである。

ＨＰＬＣ分析

装置：ＬＣ－２０１０システム（島津製作所社製）

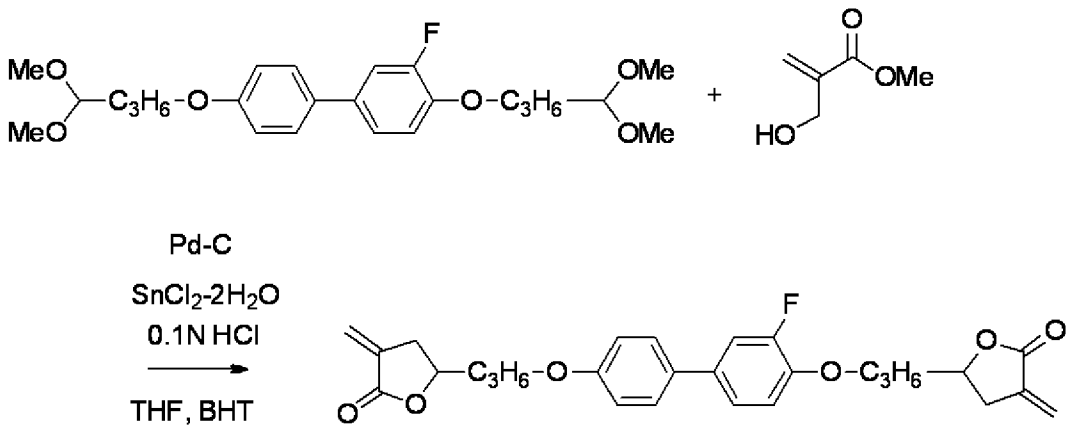
カラム：Ｉｎｅｒｔｓｉｌ　ＯＤＳ－３（４．６ｍｍΦ×２５０ｍｍ、ジーエルサイエンス社製）

検出器：ＵＶ検出（波長２６５ｎｍ）

溶離液：アセトニトリル／０．２ｗｔ％酢酸アンモニウム水溶液（７０／３０（０－５ｍｉｎ）→８５／１５（１０－３０ｍｉｎ））［ｖ／ｖ］

[0057] 実施例２；

[化10]




[0058] ＴＨＦ（１００．０ｇ）、４，４‘－ビス（４，４－ジメトキシブトキシ）－３－フルオロ－１，１’－ビフェニル（２０．０ｇ、４６ｍｍｏｌ）、ヒドロキシメタクリル酸メチルエステル（１１．７ｇ、１０１ｍｍｏｌ）、５％Ｐｄ－Ｃ（５０％ｗｅｔ；エボニック社製）（４．０ｇ）及びジブチルヒドロキシトルエン（０．０５ｇ、０．２３ｍｍｏｌ）の混合溶液に、塩化第一スズ二水和物（２８．９ｇ、１２８ｍｍｏｌ）を溶解した後、０．１Ｎ塩酸水溶液（３５．０ｇ）を、６４℃で３０分かけて滴下した。その後、２４

時間撹拌し、４，４‘－ビス（３－（３－メチレンテトラヒドロフラン－２（３Ｈ）－オン－５－イル）プロパノキシ）－３－フルオロビフェニルを含む反応混合物を得た。

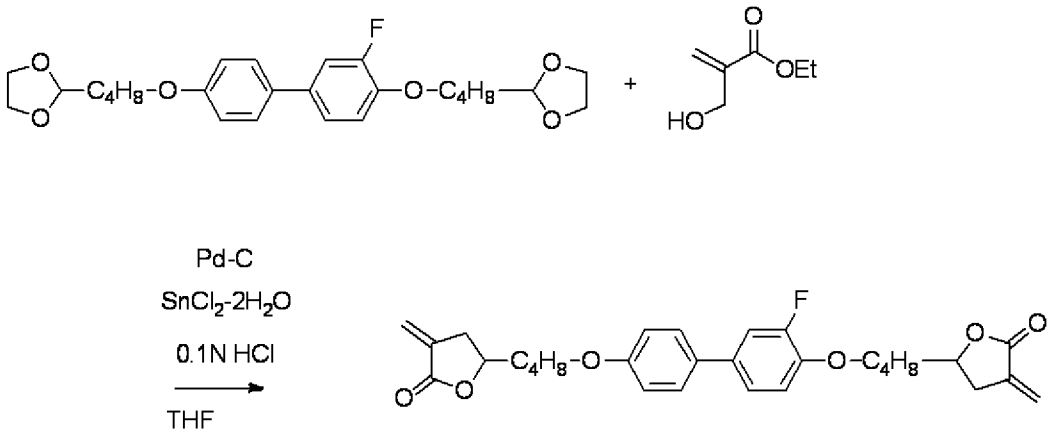
[0059] 次に、トルエン（８０．０ｇ）及びＴＨＦ（２０．０ｇ）を反応混合物に加え、５０℃にてろ過を行い、Ｐｄ－Ｃを除去した。その後、５０℃にて撹拌した後、塩酸層を廃棄した。次いで、得られた有機層を１５．５ｗｔ％水酸化カリウム水溶液（１５０．０ｇ）中へ、５０℃で３０分かけて滴下した。その後、５０℃にて１０分間撹拌し、水層を廃棄した。次いで、水（７５０．０ｇ）を加え、５０℃にて撹拌した後、水層を廃棄する操作を４回繰り返し、有機層を得た。

[0060] さらに、得られた反応混合中に活性炭（２ｇ）（特製白鷺；日本エンバイロケミカル社製）を加え、５０℃にて３０分間撹拌した。その後、活性炭をろ過で除き、５℃まで冷却して、結晶を析出させた。次いで、結晶をろ過し、乾燥することで、４，４‘－ビス（３－（３－メチレンテトラヒドロフラン－２（３Ｈ）－オン－５－イル）プロパノキシ）－３－フルオロビフェニルを得た（白色固体、収量：１４．１ｇ、収率：６５％）。MW/ICP-OES法で確認したところ、Ｓｎ及びＰｄの含量は１ｐｐｍ未満であった。

実施例２で得られた化合物の分析装置及び分析条件は、溶離液をセトニトリル／０．２ｗｔ％酢酸アンモニウム水溶液（７０／３０）［ｖ／ｖ］に変更した以外は、実施例１と同様である。

[0061] 実施例３；

[化11]

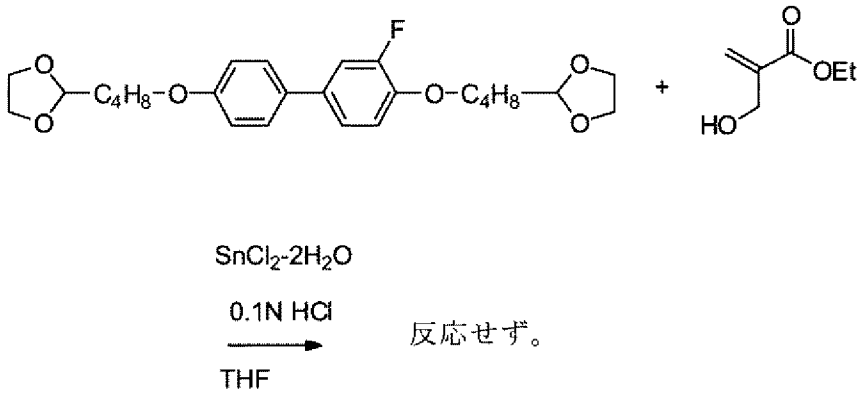



[0062] ＴＨＦ（１００．０ｇ）、４，４‘－ビス（４－（１、３－ジオキソラン－２－イル）ブトキシ）－３－フルオロ－１，１’－ビフェニル（１０．０ｇ、２２ｍｍｏｌ）、ヒドロキシメタクリル酸エチルエステル（６．２ｇ、４８ｍｍｏｌ）、及び５％Ｐｄ－Ｃ（５０％ｗｅｔ；エボニック社製）（２．０ｇ）の混合溶液に、塩化第一スズ二水和物（１５．７ｇ、６９ｍｍｏｌ）を溶解した後、０．１Ｎ塩酸水溶液（３５．７ｇ）を、６４℃で３０分かけて滴下した。その後、２４時間撹拌し、４，４‘－ビス（４－（３－メチレンテトラヒドロフラン－２（３Ｈ）－オン－５－イル）ブトキシ）－３－フルオロ－ビフェニルを含む反応混合物を得た。ＨＰＬＣ分析による反応転化率は９９．３％であった。

[0063] 実施例３で得られた化合物の分析装置及び分析条件は、溶離液をアセトニトリル／０．２ｗｔ％酢酸アンモニウム水溶液（７０／３０（０－５ｍｉｎ）→８５／１５（１０－３０ｍｉｎ））［ｖ／ｖ］に変更した以外は、実施例１と同様である。

[0064] 比較例１；

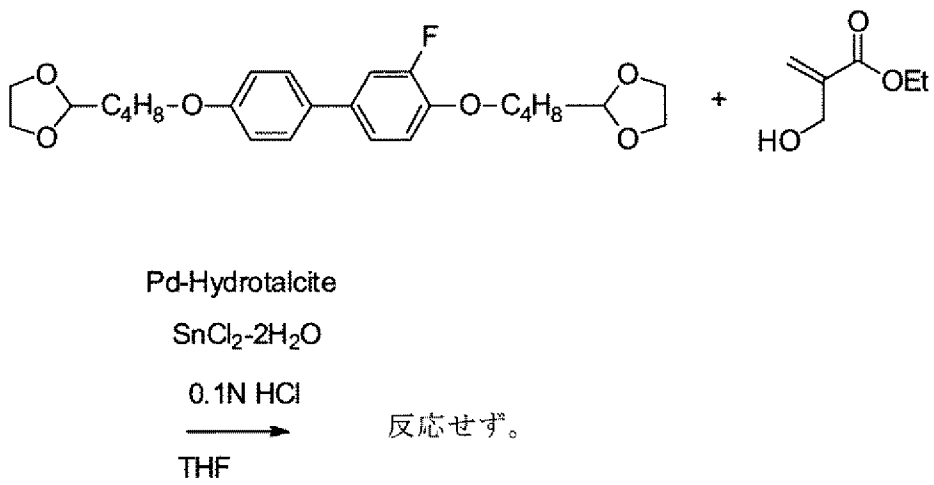
[化12]




触媒としての５％Ｐｄ－Ｃ（５０％ｗｅｔ；エボニック社製）の非存在下で実施した以外は、各成分は実施例３と同様の比率にして反応を行ったが、未反応で、目的物は得られなかった。

[0065] 比較例２；

[化13]




[0066] 触媒である５％Ｐｄ－Ｃ（５０％ｗｅｔ；エボニック社製）の代わりに、Ｐｄ（ｌｌ）－Ｈｙｄｒｏｔａｌｃｉｔｅ（和光純薬社製）を用いた以外は、各成分は実施例３と同様の比率にして反応を行ったが、未反応で、目的物は得られなかった。

## 産業上の利用可能性

[0067] 本発明の製造方法により得られる、式（３）で表されるα－メチレン－γ

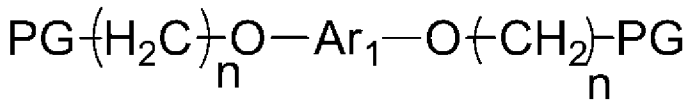
－ブチロラクトン基を有する化合物は、液晶表示素子に用いられる光重合性化合物などして広範な分野に使用される。

[0068] なお、２０１４年１１月４日に出願された日本特許出願２０１４－２２４５１０号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

# 請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と、下記式（２）で表される化合物とを金属錫又は錫含有化合物及びパラジウム触媒の存在下に酸性条件で反応させることを特徴とする式（３）で表される化合物の製造方法。

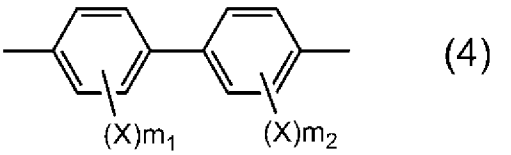
[化1]



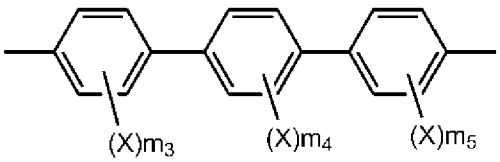
(1)

（式中、ｎは１～１０の整数であり、ＰＧは炭素原子数が１～２のジアルキルアセタール基、１，３－ジオキサン基又は１，３－ジオキソラン基であり、Ａｒ$_1$は下記式（４）、（５）又は（６）で表される２価の基である。）

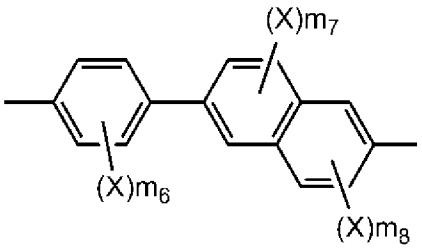
[化2]



(4)



(5)

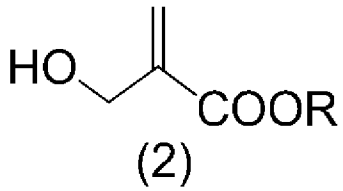


(6)

（式（４）、（５）及び（６）中、Ｘは、各々独立に、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数１～６のハロアルキ

ル基、炭素原子数１～６のハロアルコキシ基及びシアノ基から選ばれる置換基を表し、$m_1$～$m_6$は、各々独立に、０～４の整数であり、$m_7$及び$m_8$は、各々独立に、０～３の整数であり、Ｘの数が２以上の場合は、Ｘ同士は同一でも異なっていてもよい。）

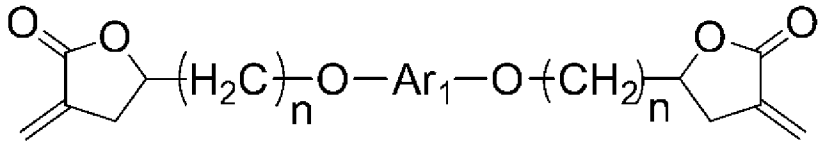
[化3]



(2)

（式中、Ｒは炭素原子数１～６のアルキル基である。）

[化4]



(3)

（式中、$Ar_1$、及び上記の意味を表す。）

[請求項2] パラジウム触媒が、ラネーパラジウム、シリカ担持パラジウム触媒、アルミナ担持パラジウム触媒、炭素担持パラジウム触媒、硫酸バリウム担持パラジウム触媒、ゼオライト担持パラジウム触媒、シリカ・アルミナ担持パラジウム触媒、パラジウム錯体触媒、塩化パラジウム、酢酸パラジウム又は酸化パラジウムである、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 反応条件が、ｐＨが１～２の酸性条件である、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 式(２)で表される化合物の使用量が、式(1)で表される化合物の１当量に対し、２．０～２．５当量である、請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 金属錫又は錫含有化合物の使用量が、式（１）で表される化合物の１当量に対して、２～４当量である、請求項１～４のいずれかに記載

の製造方法。

[請求項6] パラジウム触媒の使用量が、式（１）で表される化合物に対して、０．０００１～２０モル％である、請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/080804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07D307/42*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D307/42, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY/CASREACT(STN), Science Direct, Wiley Online Library, ACS PUBLICATIONS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2012/002513 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>05 January 2012 (05.01.2012),<br>paragraphs [0021] to [0032], [0179] to [0197]<br>& JP 5761532 B & JP 2015-148827 A<br>& JP 5776908 B & WO 2012/002511 A1<br>& WO 2012/133819 A1 & WO 2012/133820 A1<br>& WO 2012/002512 A1 & CN 103080153 A<br>& KR 10-2013-0135822 A & TW 201219379 A<br>& TW 201215640 A & TW 201302857 A<br>& CN 103080152 A & TW 201305247 A<br>& KR 10-2013-0122931 A & CN 103562782 A<br>& CN 103562785 A & KR 10-2014-0037830 A<br>& KR 10-2014-0037832 A & TW 201217352 A<br>& CN 103080823 A & KR 10-2013-0038339 A<br>& CN 104910106 A | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 13 January 2016 (13.01.16) | 26 January 2016 (26.01.16) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2015/080804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | MASUYAMA, Y. et al., Palladium-Catalyzed Carbonyl Allylation by 2-(Hydroxymethyl) acrylate Derivatives: Synthesis of α-Methylene-γ-butyrolactones, Tetrahedron Letters, 1991, Vol. 32, No. 2, pp. 225-228, page 225, lines 1 to 6, page 225, Scheme 1, page 226, Table 1, page 226, lines 9 to 12, page 227, Scheme 3 | 1-6 |
| A | JP 2012-240945 A (DIC Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), entire text (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８０８０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D307/42(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07D307/42, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６年 |

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

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN), Science Direct, Wiley Online Library, ACS PUBLICATIONS

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | WO 2012/002513 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.01.05, 段落[0021]-[0032]、[0179]-[0197] & JP 5761532 B & JP 2015-148827 A & JP 5776908 B & WO 2012/002511 A1 & WO 2012/133819 A1 & WO 2012/133820 A1 & WO 2012/002512 A1 & CN 103080153 A & KR 10-2013-0135822 A & TW 201219379 A & TW 201215640 A & TW 201302857 A & CN 103080152 A & TW 201305247 A & KR 10-2013-0122931 A & CN 103562782 A & CN 103562785 A & KR 10-2014-0037830 A & KR 10-2014-0037832 A & TW 201217352 A & CN 103080823 A & KR 10-2013-0038339 A & CN 104910106 A | 1-6 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

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

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

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

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

「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １３．０１．２０１６ | ２６．０１．２０１６ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　５８０９
井上　千弥子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Y | MASUYAMA, Y. et al., Palladium-Catalyzed Carbonyl Allylation by 2-(Hydroxymethyl)acrylate Derivatives: Synthesis of α-Methylene-γ-butyrolactones, Tetrahedron Letters, 1991, Vol. 32, No. 2, pp. 225-228, 第225頁第1-6行、同頁Scheme 1、第226頁Table 1、同頁第9-12行、第227頁Scheme 3 | 1-6 |
| A | JP 2012-240945 A（ＤＩＣ株式会社）2012.12.10, 全文（ファミリーなし） | 1-6 |