

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4550413号
(P4550413)

(45) 発行日 平成22年9月22日 (2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日 (2010.7.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 19/00 (2006.01)

C O 7 F 19/00

B O 1 J 31/22 (2006.01)

B O 1 J 31/22

Z

C O 7 C 41/30 (2006.01)

C O 7 C 41/30

C O 7 C 43/215 (2006.01)

C O 7 C 43/215

C O 7 F 9/50 (2006.01)

C O 7 F 9/50

請求項の数 4 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-517066 (P2003-517066)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月18日 (2002.7.18)
 (65) 公表番号 特表2004-536153 (P2004-536153A)
 (43) 公表日 平成16年12月2日 (2004.12.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/008009
 (87) 国際公開番号 W02003/011875
 (87) 国際公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)
 審査請求日 平成17年5月16日 (2005.5.16)
 (31) 優先権主張番号 101 37 051.2
 (32) 優先日 平成13年7月31日 (2001.7.31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504419760
 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 ング
 Lanxess Deutschland
 GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし)
 D-51369 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

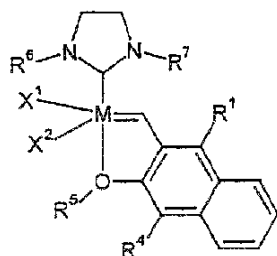
(54) 【発明の名称】 新規遷移金属錯体及び遷移金属-触媒反応におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

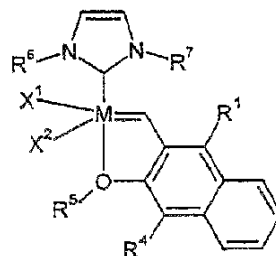
【請求項 1】

式 (I) 又は (II)

【化 1】



(I)



(II)

[式中、

M は、ルテニウムを表し、

X¹ 及び X² は、同じであり、かつハロゲンを表し、R¹ は、水素を表し、R⁴ は、ナフチルを表し、前記ナフチル基中の少なくとも 1 つの水素は、C₁ ~ C₄ - ア

ルコキシにより置換されており、

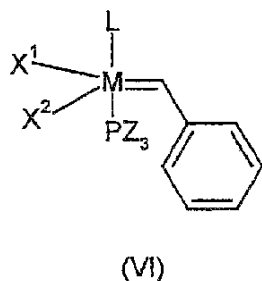
R^5 は、炭素原子 3 ～ 8 個を有する分枝鎖状のアルキル基を表し、

R^6 及び R^7 は、炭素原子 6 個を有する同じアリール基を表し、前記アリール基中の少なくとも 1 つの水素原子は、アルキル基により置換されている] で示される化合物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の式 (I) 又は (II) の化合物を製造する方法において、式 (VI)

【化 2】

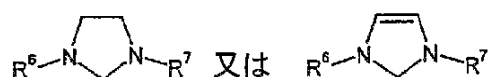


10

[式中、

L は、

【化 3】



20

を表し、かつ

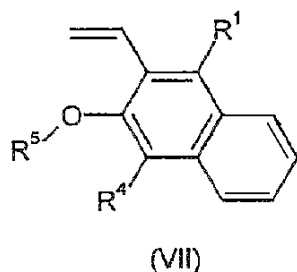
R^6 及び R^7 は、請求項 1 記載の意味を表し、かつ

M、 X^1 及び X^2 は、請求項 1 記載の意味を表し、

PZ₃ は、トリシクロヘキシルホスファンである] で示される化合物中のホスファン配位子 PZ₃ を、

式 (VII)

【化 4】



30

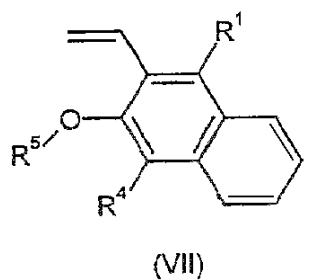
40

[式中、 R^1 、 R^4 及び R^5 は、請求項 1 記載の意味を表す] で示される配位子により交換することを特徴とする、請求項 1 記載の式 (I) 又は (II) の化合物を製造する方法。

【請求項 3】

式 (VII)

【化 5】



10

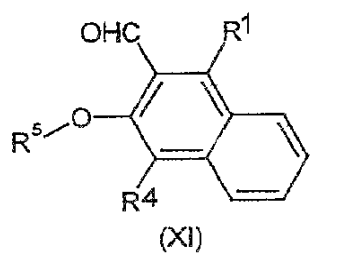
〔式中、

R¹ は、水素を表し、R⁴ は、ナフチルを表し、前記ナフチル基中の少なくとも 1 つの水素は、C₁ ~ C₄ - アルコキシにより置換されており、R⁵ は、炭素原子 3 ~ 8 個を有する分枝鎖状のアルキル基を表す〕で示される化合物。

【請求項 4】

ウィットティヒ反応において、式 (XI)

【化 6】



20

〔式中、R¹、R⁴ 及び R⁵ は、請求項 3 に記載の意味を表す〕で示される化合物を反応させることにより、請求項 3 記載の式 (VII) の化合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、式 (I) 及び (II) の新規遷移金属錯体、前記遷移金属錯体の製造方法、その製造のための中間生成物並びに有機反応における、特にメタセシス反応における触媒としての前記遷移金属錯体の使用に関する。

【0002】

オレフィンメタセシスは C - C 結合を結びつけるための重要な合成方法である、それとも、この反応を用いて副生物なしにオレフィンが合成されることができからである。この利点は、有機合成化学（開環メタセシス (RCM)、エテノリシス (Ethenolyse)、非環状オレフィンのメタセシス、交差メタセシス (Kreuzmetathese; CM)）の分野に、並びにポリマー化学（開環メタセシス重合 (ROMP)、アルキン重合、非環状ジエン - メタセシス重合 (ADMET)）の分野に利用される。

40

【0003】

オレフィンメタセシスのために、多数の触媒系が提供されている。例えば、WO 99/5134 A1、WO 00/15339 A1 及び WO 00/71554 A2 には、好ましくは、イミダゾル - 2 - イリデン、イミダゾリン - 2 - イリデン及びホスファンの系列からの配位子を有している遷移金属錯体が記載されている。挙げられた遷移金属錯体は、オレフィンメタセシスにおける触媒として使用される。前記の文献に記載された触媒の場合に不利なのは、特に工業的用途にとって大きく不利である極めて短い触媒運転時間の形で現れる、それらの僅かな安定性である。高い初期活性の後に、触媒活性は迅速に低下する。そのうえ、これらの触媒の触媒

50

活性は、基質に強く依存している。

【 0 0 0 4 】

Gessler他、Tetrahedron Lett. 41, 2000, 9973-9976及びGarber他、J. Am. Chem. Soc. 122, 2000, 8168-8179には、ジヒドロイミダゾル - 2 - イリデン配位子に加えて、イソプロポキシベンジリデン配位子を有しているルテニウム錯体が記載されている。挙げられたルテニウム錯体は、メタセシス反応における触媒として使用され、これらは反応混合物から分離されることができ、かつ別のメタセシス反応において新たに使用可能である。これらの再使用可能な触媒系にとって、このときまで公知の系と比較して単にさほど大きくない活性は不利である。

【 0 0 0 5 】

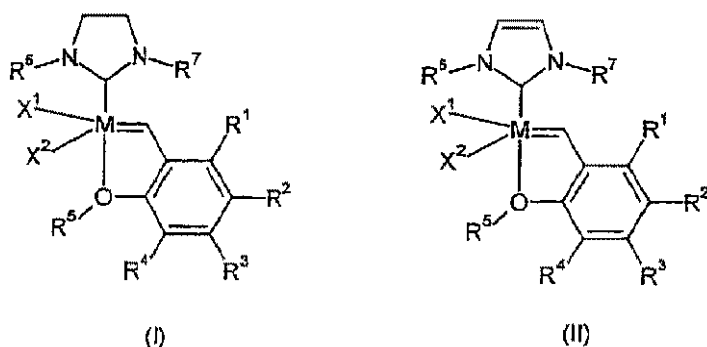
故に、安定でありかつ空気安定であり(luftstabil)、かつそのうえ高い活性を示す、オレフィンメタセシス用の新規触媒系の需要が存在していた。

【 0 0 0 6 】

ところで、意外なことに、式 (I) 及び (I I)

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



[式中、

Mは、周期表の第 8 亜族の遷移金属を表し、

X¹ 及び X² は、同じか又は異なり、かつアニオン配位子を表し、

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、同じか又は異なり、かつ水素を表す、但し、少なくとも 1 つの基 R¹ ~ R⁴ は水素とは異なるか、又は炭素原子 1 ~ 50 個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表すか又は炭素原子 6 ~ 30 個を有するアリール基を表し、その際、挙げられた基中で、場合により少なくとも 1 つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されており、かつ R¹ 及び / 又は R⁴ は、さらにハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルコキシカルボニル、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の C₁ ~ C₁₀ - アシルオキシを表し、及び / 又は

R¹ 及び R² 又は R² 及び R³ 又は R³ 及び R⁴ 又は R⁴ 及び R⁵ は、炭素原子 3 ~ 20 個 [その際、式 (I) 及び (I I) 中の炭素原子を含めない] を有する炭素骨格からなる環系の一部であり、その際、場合により少なくとも 1 つの水素原子はアルキル基又は官能基により置換されており、及び / 又は場合により環の少なくとも 1 つの炭素原子は S、P、O 及び N の系列からのヘテロ原子により置換されており、かつ

R⁵ は、水素を表すか、又は炭素原子 1 ~ 20 個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表すか、又は炭素原子 6 ~ 20 個を有するアリール基を表し、その際、挙げられた基中で場合により少なくとも 1 つの水素原子はアルキル基又は官能基により置換されており、かつ

R⁶ 及び R⁷ は、同じか又は異なり、かつ炭素原子 1 ~ 30 個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表すか、又は炭素原子 6 ~ 20 個を有するアリール基を表し、その際、場合により少なくとも 1 つの水素原子はアルキル基又は官能基により置換されている] で示される化合物が見出された。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

好ましくは、前記の官能基は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アリーロキシ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ -アリーロキシカルボニル及び脂肪族もしくは芳香族の $C_1 \sim C_6$ -アシルオキシの系列からの基である。

【 0 0 0 9 】

前記の式中に存在している基の好ましい範囲は、以下に定義される：

Mは、好ましくはルテニウム又はオスミウムを表す。

【 0 0 1 0 】

X^1 及び X^2 は、同じか又は異なり、かつ好ましくはハロゲン化物、プソイドハロゲン化物(Pseudohalogenide)、水酸化物、アルコキシド、カルボキシレート、スルホネートの系列からのアニオン配位子を表し、その際、プソイドハロゲン化物は、好ましくはシアニド、ロダン化物、シアナート、イソシアナート、チオシアナート及びイソチオシアナートであると理解される。

10

【 0 0 1 1 】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同じか又は異なり、かつ好ましくは水素を表す、但し、少なくとも1つの基 $R^1 \sim R^4$ は水素とは異なるか、又は炭素原子1～20個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表すか、又は炭素原子6～20個を有するアリール基を表し、その際、挙げられたアルキル基又はアリール基中で、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されているか、又は R^1 及び / 又は R^4 は好ましくはハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシカルボニルを表すか又は脂肪族もしくは芳香族の $C_1 \sim C_{10}$ -アシルオキシを表す。

20

【 0 0 1 2 】

R^1 、 R^2 及び R^3 は、好ましくは水素を表し、かつ R^4 は、好ましくは炭素原子1～20個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基又は炭素原子6～20個を有するアリール基を表し、その際、挙げられた基中で、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されているか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシカルボニルを表すか又は脂肪族もしくは芳香族の $C_1 \sim C_{10}$ -アシルオキシを表す。

30

【 0 0 1 3 】

R^1 及び R^4 は、同じか又は異なり、かつ好ましくは水素を表すか、又は炭素原子6～20個を有するアリール基を表し、その際、アリール基中で、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されているか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリーロキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の $C_1 \sim C_{10}$ -アシルオキシを表し、かつ R^2 及び R^3 は、炭素原子4～14個〔その際、式(I)及び(II)中の炭素原子を含めない〕を有する環状芳香族系の一部であり、その際、場合により少なくとも1つの水素原子はアルキル基又は官能基により置換されている。

40

【 0 0 1 4 】

R^5 は、好ましくは炭素原子1～20個を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表す。

【 0 0 1 5 】

R^6 及び R^7 は、同じか又は異なり、かつ好ましくは炭素原子6～14個を有するアリール基を表し、その際、場合により少なくとも1つの水素原子はアルキル基又は官能基により置換されている。

【 0 0 1 6 】

Mは、特に好ましくはルテニウムを表す。

50

【 0 0 1 7 】

X¹ 及び X² は、特に好ましくは同じであり、かつハロゲン化物及びプソイドハロゲン化物の系列からのアニオン配位子を表し、その際、プソイドハロゲン化物は、好ましくはシアニド、ロダン化物、シアナート及びイソシアナートであると理解される。

【 0 0 1 8 】

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、同じか又は異なり、かつ特に好ましくは水素を表す、但し、少なくとも1つの基 R¹ ~ R⁴ は、水素とは異なるか、又は炭素原子 1 ~ 10 個を有する環状、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を表すか、又は炭素原子 6 ~ 14 個を有するアリール基を表し、その際、挙げられたアルキル基又はアリール基中で、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されているか、又は R¹ 及び / 又は R⁴ は、特に好ましくはハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルコキシカルボニル、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の C₁ ~ C₁₀ - アシルオキシを表す。

10

【 0 0 1 9 】

R¹、R² 及び R³ は、特に好ましくは水素を表し、かつ R⁴ は特に好ましくは炭素原子 6 ~ 14 個を有するアリール基を表し、その際、場合によりアリール基中の少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されているか、又はハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルコキシカルボニル、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の C₁ ~ C₁₀ - アシルオキシを表す。

20

【 0 0 2 0 】

R¹ は特に好ましくは水素を表すか、又はハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルコキシカルボニル、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の C₁ ~ C₁₀ - アシルオキシを表し、かつ R⁴ は特に好ましくは水素を表すか、又は炭素原子 6 ~ 14 個を有するアリール基を表し、その際、場合によりアリール基中の少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により、好ましくは C₁ ~ C₄ - アルキル又は C₁ ~ C₄ - アルコキシにより置換されているか、又はハロゲン、C₁ ~ C₄ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、シアノ、C₁ ~ C₄ - アルコキシカルボニル、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシカルボニルを表すか、又は脂肪族もしくは芳香族の C₁ ~ C₁₀ - アシルオキシを表し、かつ R² 及び R³ は、炭素原子 4 ~ 8 個 [その際、式 (I) 及び (I I) 中の炭素原子を含めない] を有する環状芳香族系の一部であり、その際、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されている。

30

【 0 0 2 1 】

R⁵ は、特に好ましくは炭素原子 3 ~ 8 個を有する分枝鎖状アルキル基を表す。

【 0 0 2 2 】

R⁶ 及び R⁷ は、特に好ましくは炭素原子 6 ~ 10 個を有する同じアリール基を表し、その際、好ましくは少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により置換されている。

40

【 0 0 2 3 】

M は、極めて特に好ましくはルテニウムを表す。

【 0 0 2 4 】

X¹ 及び X² は、極めて特に好ましくは同じであり、かつハロゲン化物、好ましくは塩化物を表す。

【 0 0 2 5 】

R² 及び R³ は、極めて特に好ましくは同じであり、かつ水素を表し、かつ R¹ は水素を表すか、又は Cl、Br、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t - ブトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ及びピバロイルオキシの系列からの基を表し、かつ R⁴

50

は、フェニル又はナフチルを表し、その際、場合により少なくとも1つの水素は、アルキル基又は官能基により、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシにより置換されているか、又はCl、Br、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ及びピバロイルオキシの系列からの基を表す。

【0026】

R^1 、 R^2 及び R^3 は、極めて特に好ましくは水素を表し、かつ R^4 は、極めて特に好ましくはフェニル基又はナフチル基を表し、その際、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシにより置換されているか、又はCl、Br、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ及びピバロイルオキシの系列からの基を表す。

10

【0027】

R^1 は、極めて特に好ましくは水素を表すか、又はCl、Br、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ及びピバロイルオキシの系列からの基を表し、かつ R^4 は、極めて特に好ましくは水素又はフェニル又はナフチルを表し、その際、場合により少なくとも1つの水素は、アルキル基又は官能基により、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシにより置換されているか、又はCl、Br、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、アセトキシ、プロピオニルオキシ及びピバロイルオキシの系列からの基を表し、かつ R^2 及び R^3 は、極めて特に好ましくは炭素原子4～8個〔その際、式(I)及び(II)中の炭素原子を含めない〕を有する環状芳香族系の一部であり、その際、場合により少なくとも1つの水素原子は、アルキル基又は官能基により、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $C_1 \sim C_4$ -アルコキシにより置換されている。

20

【0028】

R^5 は、極めて特に好ましくはイソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、分枝鎖状ペンチル、分枝鎖状ヘキシルの系列からの分枝鎖状アルキル基を表す。

30

【0029】

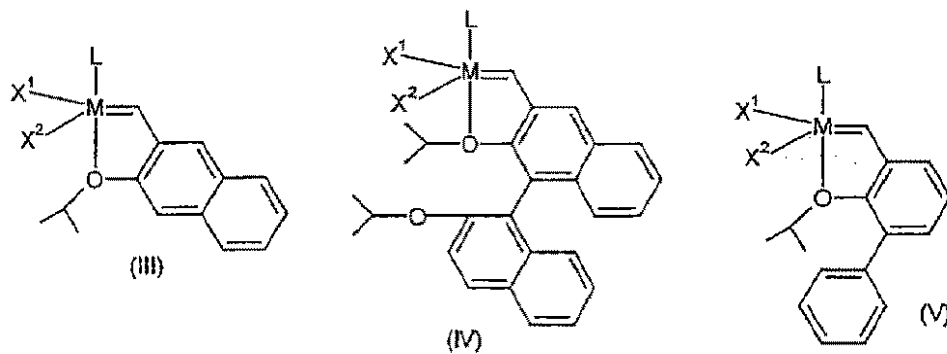
R^6 及び R^7 は、極めて特に好ましくは炭素原子6～10個を有する同じアリール基を表し、その際、好ましくは少なくとも1つの水素原子は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル及びt-ブチルの系列からのアルキル基により置換されている。

【0030】

極めて特に好ましくは、さらに式(III)～(V)

【0031】

【化2】



10

[式中、

Lは

【0032】

【化3】



20

を表し、

R⁶及びR⁷はメシチルを表し、X¹及びX²は塩化物を表し、

かつMはルテニウムを表す]で示される化合物である。

【0033】

前記の一般的な又は好ましい範囲内で記載された基の定義もしくは説明は、すなわちそれぞれの範囲と好ましい範囲との間でも互いに任意に組み合わせられてよい。これらは、最終生成物並びに相応して前駆体及び中間生成物に当てはまる。

【0034】

本発明による式(I)及び(II)の化合物は、官能基に対する空気安定性及び許容(Toleranz)に加えて、これまで公知の系、例えばTetrahedron Lett. 41, 2000, 9973-9976及びJ. Am. Chem. Soc. 122, 2000, 8168-8179に記載された系と比較して、メタセシス反応において明らかに高い活性を示し、このことは、本明細書において例に基づいて証明される。本発明による式(I)及び(II)の化合物は、同様に、閉環メタセシス、開環メタセシス、交差メタセシス及び開環メタセシス重合に適している。

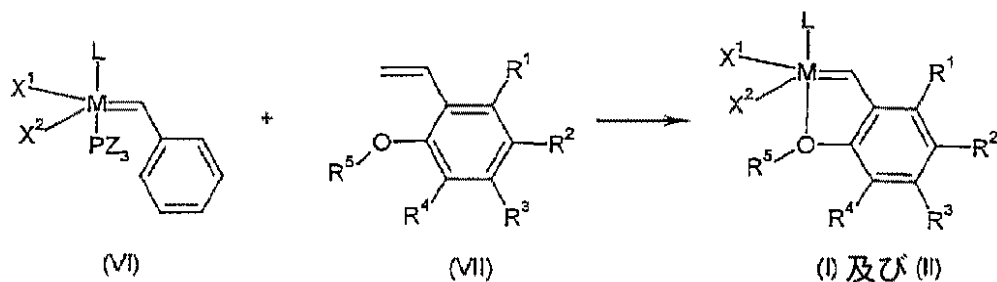
30

【0035】

本発明による式(I)及び(II)の化合物は、好ましくは式(VII)の配位子による式(VI)の化合物中のホスファン配位子PZ₃の交換反応により製造される：

【0036】

【化4】



40

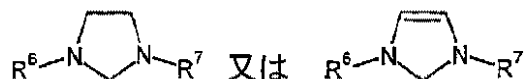
[式中、

50

L は

【 0 0 3 7 】

【 化 5 】



を表し、かつ R^6 及び R^7 は前記の意味の 1 つを表し、かつ

M 、 $R^1 \sim R^5$ 、 X^1 及び X^2 は前記の意味の 1 つを表し、かつ

PZ_3 はホスファン配位子、好ましくはトリシクロヘキシルホスファンを表す]。

【 0 0 3 8 】

式 (V I) の化合物からの本発明による式 (I) 及び (I I) の化合物の製造は、好ましくは溶剤中、特に好ましくはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン又はジクロロメタン、極めて特に好ましくはジクロロメタン中で行われる。反応は、好ましくはホスファンを捕捉することができる化合物の存在で、特に好ましくは $CuCl_2$ 及び $CuCl$ の存在で、極めて特に好ましくは $CuCl$ の存在で行われる。その際、式 (V I) の化合物に対して、好ましくは等モル量もしくは過剰量のホスファンスカベンジャーの存在で操作される。ホスファンスカベンジャーとして $CuCl$ が使用される場合には、特に好ましくは 1 ~ 1.5 当量が使用される。式 (V I) の化合物に対して、好ましくは 0.9 ~ 3 当量、特に好ましくは 1 ~ 2 当量の式 (V I I) の化合物が使用される。反応は好ましくは 20 ~ 80 の温度で、特に好ましくは 30 ~ 50 の温度で行われる。反応は好ましくは不活性ガス、例えば窒素又はアルゴン下で実施される。後処理は、好ましくはクロマトグラフィーにより、特に好ましくはシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより行われる。

【 0 0 3 9 】

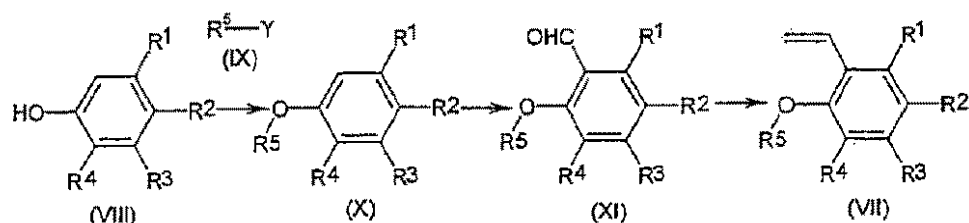
さらに本発明によれば、中間生成物として本発明による式 (I) 及び (I I) の化合物の製造に使用されることができる式 (V I I) の化合物であり、その際、基 $R^1 \sim R^5$ は前記の意味を表す。

【 0 0 4 0 】

本発明による化合物 (V I I) の製造は、好ましくは、例えば Maryanoff 他, Chem. Rev. 89, 1989, 863-927 に記載されているようなウィッティヒ反応における式 (X I) の化合物の反応により行われる。式 (X I) の化合物に到達するために、複数の経路が考えられることができ、かつ文献中に挙げられている。好ましくは、式 (V I I I) のフェノール類から出発して、これは式 (I X) のアルキル化試薬 [式中、 R^5 は前記の意味を表し、かつ Y は脱離基を表し、好ましくはハロゲン、 p -トルエンスルホニル及びトリフルオロメタンスルホニルの系列からの基を表す] を用いて式 (X) の化合物に変換される (スキーム参照)。これらは、引き続いて文献から公知である方法により、例えば J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, 1211-1218 に記載されており、相応する式 (X I) の化合物に変換されることができる。

【 0 0 4 1 】

【 化 6 】



【 0 0 4 2 】

式 (X I) の化合物に到達するための同様に好ましい変法は、相応する o -アルデヒド

への式 (V I I I) のフェノール類の反応及び式 (X I) の化合物へのこれらの化合物のアルキル化である。

【0043】

本発明による式 (V I I) の化合物は、配位子として、遷移金属錯体の製造に、好ましくは式 (I) 及び (I I) の遷移金属錯体の製造に使用されることができる。

【0044】

本発明による式 (I) 及び (I I) の化合物は、化学反応における触媒として使用されてよく、好ましくは、これらはメタセシス反応における触媒として使用される。これらは、例えば閉環メタセシスにおいて使用されてよい。それらの極めて高い活性は、異なる基質の多数の例に基づいて及びまたこれまで公知の系と比較して示される。閉環メタセシスは、数分間に既に定量変換を示す。本発明による式 (I) 及び (I I) の化合物は、閉環メタセシス触媒としての使用の際に既に低い温度 (好ましくは $-10 \sim +20$) で数時間後に事実上、定量変換をもたらす、それに反して文献から公知である触媒は比較可能な反応条件下で、明らかにより長い反応時間で変換率 25% を示すに過ぎない。

【0045】

本発明による化合物 (I) 及び (I I) が、交差メタセシスにおいて触媒として使用される場合には、これらは、比較可能な反応条件下で、同様に文献から公知である触媒系よりも明らかにより高い活性を示す。同じことは、閉環メタセシス重合、引き続き交差メタセシスにおいて観察されており、このことは、例により証明される。

【実施例】

【0046】

例 1: (R) - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 3 - ビニル - 1, 1 - ビナフチルの合成

a) (R) - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチルの合成

(R) - 1, 1 - ビナフチル - 2, 2 - ジオール 2.0 g (6.98 mmol) を、ジメチルホルムアミド 35 mL 中の水素化ナトリウム 838 mg (20.95 mmol) の懸濁液 (60% 濃度) に 0 で添加した。室温で 1 h 攪拌後、臭化イソプロピル 2.6 mL (27.94 mmol) を添加した。この溶液を、室温でさらに 86 h 攪拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル (ヘキサン/メチル - t - ブチルエーテル 40:1) 上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。(R) - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチルが、収率 80% で得られた。

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.01 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H), 1.09 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H), 4.44 (qq, $J = 6.1, 6.1$ Hz, 2H), 7.19 - 7.21 (m, 4H), 7.33 - 7.36 (m, 2H), 7.44 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.94 (d, 9.0 Hz, 2H)。

b) (R) - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチル - 3 - カルバルデヒドの合成

テトラヒドロフラン 6 mL 中のテトラメチルエチレンジアミン 1 mL (7.45 mmol) の溶液に、n - ブチルリチウム 4.7 mL (7.45 mmol) (ヘキサン中 1.6 M 溶液) を -78 で滴加した。10 min 後、テトラヒドロフラン 6 mL 中の (R) - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチル 920 mg (2.48 mmol) を添加した。この反応混合物を、0 で 1 h 後攪拌した。-78 に新たに冷却した後、ジメチルホルムアミド 1 mL (12.42 mmol) をゆっくりと添加し、その後、室温に温め、この温度で 1 h 後攪拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和塩化アンモニウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除

去した。残留物を、シリカゲル（ヘキサン／メチル - t - ブチルエーテル（80：1 - 40：1）上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチル - 3 - カルバルデヒドが、収率28%で得られた。使用された出発物質は、49%再取得された。

^1H -NMR（500 MHz, CDCl_3 ） 0.75（d, $J = 6.2\text{ Hz}$, 3H）, 0.93（d, $J = 6.1\text{ Hz}$, 3H）, 1.01（d, $J = 6.0\text{ Hz}$, 3H）, 1.14（d, $J = 6.0\text{ Hz}$, 3H）, 3.89（qq, $J = 6.1, 6.2\text{ Hz}$, 1H）, 4.59（qq, $J = 6.0, 6.0\text{ Hz}$, 1H）, 7.17（d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H）, 7.23（d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 1H）, 7.25 - 7.28（m, 1H）, 7.30 - 7.35（m, 2H）, 7.40 - 7.43（m, 2H）, 7.89（d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H）, 7.98 - 8.01（m, 2H）, 8.54（s, 1H）, 10.67（s, 1H）。

10

c）（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 3 - ビニル - 1, 1 - ビナフチルの合成
ジエチルエーテル9 mL中の $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ 974 mg（2.73 mmol）の懸濁液に、カリウム - t - ブチラート306 mg（2.73 mmol）を0 で添加した。懸濁液を、室温で30 min後撹拌した。この混合物に、その都度ジエチルエーテル3 mLの3つに分けて溶解させた（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 1, 1 - ビナフチル - 3 - カルバルデヒド724 mg（1.82 mmol）を、0 で添加した。生じた混合物を、この温度で10 min後撹拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和塩化アンモニウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル（ヘキサン／メチル - t - ブチルエーテル（40：1）上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 3 - ビニル - 1, 1 - ビナフチルが、収率96%で得られた。

20

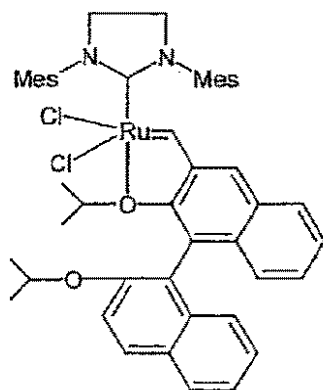
^1H -NMR（500 MHz, CDCl_3 ） 0.80（d, $J = 6.1\text{ Hz}$, 3H）, 0.94（d, $J = 6.1\text{ Hz}$, 3H）, 1.07（d, $J = 6.0\text{ Hz}$, 3H）, 1.20（d, $J = 6.0\text{ Hz}$, 3H）, 3.94（qq, $J = 6.1, 6.1\text{ Hz}$, 1H）, 4.59（qq, $J = 6.0, 6.0\text{ Hz}$, 1H）, 5.44（dd, $J = 1.0, 11.1\text{ Hz}$, 1H）, 6.02（dd, $J = 1.0, 17.7\text{ Hz}$, 1H）, 7.21 - 7.29（m, 4H）, 7.33 - 7.42（m, 3H）, 7.45（d, $J = 9.3\text{ Hz}$, 1H）, 7.89（d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 1H）, 7.92（d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 1H）, 7.99（d, $J = 9.0\text{ Hz}$, 1H）, 8.19（s, 1H）。

30

例2：配位子として（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 3 - ビニル - 1, 1 - ビナフチルを有するルテニウム化合物の合成

【0047】

【化7】



40

【0048】

ジクロロメタン8 mL中の（R） - 2, 2 - ジイソプロポキシ - 3 - ビニル - 1, 1

50

- ビナフチル 83 mg (0.21 mmol) の溶液に、まず最初に塩化銅 (I) 11 mg (0.11 mmol)、ついでトリシクロヘキシルホスファン [1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン] [ベンジリデン] ルテニウム (IV) ジクロリド 88 mg (0.10 mmol) をジクロロメタン 2 mL 中に溶解させて添加した。40 °C で 1 h 攪拌後、反応溶液を真空中で濃縮した。残留物を、極めて僅かにジクロロメタン中に取り、かつガラスウールを有するパストゥールピペットを通してろ過した。ろ液を、再び真空中で濃縮し、かつ残留物を、シリカゲル (ヘキサン / メチル - t - ブチルエーテル 4 : 1) 上でクロマトグラフィーにかけた。所望の化合物を、収率 76 % で単離した。

HR - MS m/z C₄₈H₅₂O₂N₂Cl₂ ¹⁰²Ru (M⁺) 860.2443 10
 場合により 860.2451。

例 3 : 2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニルの合成

a) 2 - イソプロポキシ - ビフェニル

ビフェニル - 2 - オール 2 g (11.75 mmol) を、ジメチルホルムアミド 20 mL 中の水素化ナトリウム 564 mg (14.1 mmol) の懸濁液 (60 % 濃度) に 0 °C で添加した。室温で 1 h 攪拌後、臭化イソプロピル 1.7 mL (17.63 mmol) を添加した。この溶液を、50 °C で 53 h 攪拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、5 % 濃度水酸化ナトリウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて、Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル (ヘキサン / メチル - t - ブチルエーテル 20 : 1) 上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニルが、収率 76 % で得られた。

¹H - NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.26 (d, J = 6.0 Hz, 3H), 1.26 (d, J = 6.0 Hz, 3H), 4.45 (qq, J = 6.0, 6.0 Hz, 1H), 7.00 - 7.05 (m, 2H), 7.28 - 7.36 (m, 3H), 7.41 (dd, J = 7.0, 7.3 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 7.8 Hz, 2H)。

b) 2 - イソプロポキシ - ビフェニル - 3 - カルバルデヒド

製造変法 A

テトラヒドロフラン 19 mL 中のテトラメチルエチレンジアミン 3.9 mL (26.28 mmol) の溶液に、n - ブチルリチウム 16 mL (26.28 mmol) (ヘキサン中 1.6 M 溶液) を -78 °C で滴加した。10 min 後、テトラヒドロフラン 10 mL 中の 2 - イソプロポキシ - ビフェニル 1.86 mg (8.76 mmol) を添加した。この反応混合物を、0 °C で 1 h 後攪拌した。 -78 °C に新たに冷却した後、ジメチルホルムアミド 3.4 mL (43.81 mmol) をゆっくりと添加し、その後、室温に温め、かつこの温度で 1.5 h 後攪拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和塩化アンモニウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル (最初にヘキサン、ついでヘキサン / メチル - t - ブチルエーテル (40 : 1) 上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。2 - イソプロポキシ - ビフェニル - 3 - カルバルデヒドが、収率 16 % で得られた。使用した出発物質を 76 % 再取得した。

製造変法 B

ジメチルホルムアミド 3 mL 中の 2 - ヒドロキシビフェニル - 3 - カルバルデヒド 141.7 mg (0.71 mmol) を、ジメチルホルムアミド 4 mL 中の水素化ナトリウム (60 % 濃度) の懸濁液 34 mg (0.86 mmol) に 0 °C で滴加した。室温で攪拌 30 min 後、臭化イソプロピル 0.13 mL (1.43 mmol) を添加した。この溶液を、50 °C で 40 h 攪拌した。水の添加後、水相をメチル - t - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和塩化アンモニウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて、Na₂SO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル (ヘキサン / 酢酸エチル (40 : 1) 上でのカラムクロマトグラフィーにより精

10

20

30

40

50

製した。2 - イソプロポキシ - ビフェニル - 3 - カルバルデヒドが、収率 82 % で得られた。

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.03 (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H), 3.81 (qq, $J = 6.1, 6.1$ Hz, 1 H), 7.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.38 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.45 (dd, $J = 7.3, 7.7$ Hz, 2 H), 7.56 - 7.58 (m, 3 H), 7.85 (dd, $J = 1.7, 7.6$ Hz, 1 H), 10.52 (s, 1 H)。

c) 2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニル

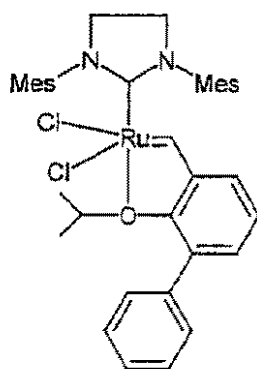
ジエチルエーテル 6.5 mL 中の $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ 812 mg (2.27 mmol) の懸濁液に、カリウム - *t* - ブチラート 255 mg (2.27 mmol) を 0 で添加した。懸濁液を、室温で 10 min 後撹拌した。この混合物に、その都度ジエチルエーテル 1.5 mL の 3 つに分けて溶解させた 2 - イソプロポキシ - ビフェニル - 3 - カルバルデヒド 273 mg (1.14 mmol) を 0 で添加した。生じた混合物を、この温度で 5 min 後撹拌した。飽和塩化アンモニウム溶液の添加後、水相をメチル - *t* - ブチルエーテルで抽出した。一つにまとめた有機相を、飽和塩化アンモニウム溶液及び飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、引き続いて Na_2SO_4 上で乾燥させ、ろ過し、かつ溶剤を真空中で除去した。残留物を、シリカゲル (ヘキサン / メチル - *t* - ブチルエーテル (80 : 1) 上でのカラムクロマトグラフィーにより精製した。2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニルが、収率 89 % で得られた。

^1H - NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.97 (d, $J = 6.1$ Hz, 6 H), 3.75 (qq, $J = 6.1, 6.1$ Hz, 1 H), 5.30 (dd, $J = 0.9, 11.1$ Hz, 1 H), 5.75 (dd, $J = 0.9, 17.8$ Hz, 1 H), 7.14 (dd, $J = 7.4, 7.7$ Hz, 1 H), 7.17 (dd, $J = 11.1, 17.8$ Hz, 1 H), 7.26 (dd, $J = 1.4, 7.4$ Hz, 1 H), 7.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.54 (dd, $J = 1.4, 7.7$ Hz, 1 H), 7.57 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H)。

例 4 : 配位子として 2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニルを有するルテニウム化合物の合成

【0049】

【化 8】



【0050】

ジクロロメタン 16 mL 中の 2 - イソプロポキシ - 3 - ビニル - ビフェニル 94 mg (0.39 mmol) の溶液に、最初に塩化銅 (I) 21 mg (0.22 mmol)、ついでトリシクロヘキシルホスファン [1, 3 - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 4, 5 - ジヒドロ - イミダゾル - 2 - イリデン] [ベンジリデン]ルテニウム (IV) ジクロリド 168 mg (0.20 mmol) をジクロロメタン 4 mL 中に溶解させて添加した。40 で 1 h 撹拌後、反応溶液を真空中で濃縮した。残留物を、極めて僅かにジクロロメタンに取り、かつガラスウールを有するパスツールピペットを通してろ過した。ろ液を、再び真空中で濃縮し、かつ残留物をシリカゲル (ヘキサン / メチル - *t* - ブチルエーテル 4

: 1) 上でクロマトグラフィーにかけた。所望の化合物は、収率 71% で単離された。
 HR-MS m/z $C_{37}H_{42}ON_2Cl_2$ $^{102}Ru(M^+)$ 702.1711
 場合により 702.1719

例 5: RCM、その際、触媒として例 2 からの化合物を使用した

ジクロロメタン中の基質 (第 1 表参照) 0.01 M 溶液を、室温で例 2 からの化合物 1 mol% と混合した。記載された反応時間後に、メタセシス生成物を、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより分離し、かつ収率を決定した。

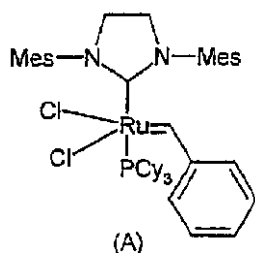
【0051】

それと比較して、式 (A) (Weskamp 他, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38, 1999, 2416-2419 及び Scholl 他, Org. Lett. 6, 1999, 953-956)

10

【0052】

【化 9】



20

[式中、Mes はメシチレンを表し、かつ PCy₃ はトリシクロヘキシルホスファン基を表す] による触媒を使用した際の変換率は、 1H -NMR により決定した。完全な変換が行われた後、メタセシス生成物を、シリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより分離し、かつ収率を決定した (第 1 表)。

【0053】

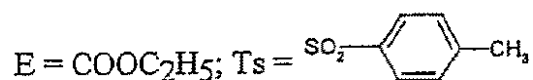
【表 1】

第1表

例	基質	生成物	時間(min)	収率(%)	
				例2a)からの化合物	(A) ^{b)}
1			30	定量	70 (1 h, 定量)
2			30	98	51 (1,5 h, 定量)
3			90	定量	69 (4 h, 定量)
4			20	定量	40 (1,5 h, 定量)
5			10	定量	18 (1 h, 定量)
6			20	定量	4 (4 h, 93 %)

【 0 0 5 4 】

【 化 1 0 】



a) シリカゲル上でのクロマトグラフィーを用いた単離による収率

b) 括弧中 ¹H - NMR による変換率。: シリカゲル上でのクロマトグラフィーを用いた単離による完全な変換及び収率。

例 6 : RCM、その際、触媒として例 2 及び 4 からの化合物を使用した

ジクロロメタン中の N, N - ビスアリルトシルアミド 0.01 M 溶液を、0 で例 4 からの化合物 1 mol % もしくは例 2 からの化合物 1 mol % と混合した。反応を、HPLC を用いて追跡した (出発物質 / 生成物 - 比)。記載された反応時間後、メタセシス生成物をシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより分離し、かつ収率を決定した。

【 0 0 5 5 】

それに類似して、変換率及び収率を式 (A) による触媒 1 mol % の使用の際に決定した。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

第2表

時間 (min)	変換率(%)		
	触媒(A)	例 2 からの 化合物	例 4 からの 化合物
10	6,6	12,2	53,4
20	7,0	16,2	67,7
30	8,7	18,7	76,1
45	-	-	85,1
60	9,9	35,1	89,6
90	10,5	42,6	95,6
120	11,2	-	-
180	14,4	-	-
240	15,5	62,3	-
300	21,6	73,6	-
360	22,0	67,8	-

4 日間後の触媒 A を用いた収率：81%

23 h 後の例 2 からの化合物を用いた収率：89%、1.5 h 後の例 4 からの化合物を用いた収率：97%

例 7：CM、その際、触媒として例 2 からの化合物を使用した

O - ベンジル - 4 - ペンテン - 1 - オール及びアクリル酸メチルエステル 2 当量を、ジクロロメタン中の 0.05 M 溶液として装入し、かつ室温で例 2 からの化合物 1 mol% と混合した。20 min 後、所望の交差メタセシス生成物を収率 95% で単離した。同じ反応条件下で 2 - オキソ - 3 - ブテンでの反応は、同様に 20 min 後、所望の交差メタセシス生成物は収率 98% で得られる。

例 8：CM、その際、触媒として例 4 からの化合物を使用した

O - ベンジル - 4 - ペンテン - 1 - オール及びアクリル酸メチルエステル 2 当量を、CH₂Cl₂ 中の 0.05 M 溶液として装入し、かつ室温で例 2 からの化合物 1 mol% と混合した。15 min 後、所望の交差メタセシス生成物が収率 93% で単離された。

例 9：ROMP、その際、触媒として例 4 からの化合物を使用した

CD₂Cl₂ 中の 1,5 - シクロオクタジエンの 0.15 モル濃度の溶液を、20 で例 4 からの化合物 0.3 mol% と混合した。反応を、¹H - NMR により追跡した（出発物質 / 生成物 - 比）。

【0057】

これに類似して、式 (A) による触媒の使用の際の変換率を決定した。

【0058】

【表 3】

第3表

時間(min)	変換率(%)	
	触媒(A)	例 4 からの化合物
2	1,0	93,0
5	-	97,5
6	2,2	-
8	-	98,4
11	5,3	-
15	10,5	-
20	20,1	-
26	35,7	-
33	51,9	-

【 0 0 5 9 】

【表 4】

時間(min)	変換率(%)	
	触媒(A)	例 4 からの化合物
40	66,3	-
46	75,6	-
52	82,7	-
58	86,7	-
63	91,3	-
70	93,9	-
76	95,8	-
82	97,5	-
90	98,5	-

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 F 15/00	(2006.01)	C 0 7 F 15/00	A
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 F 15/00	D
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司

(72)発明者 ジークフリート プレツヒェルト
ドイツ連邦共和国 ベルリン ツェムピナー シュタイク 9

(72)発明者 若松 秀章
宮城県仙台市泉区南光台4 - 1 7 - 3 3 - 1 0 1

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2 0 0 0 - 0 0 7 6 5 8 (J P , A)
特表2 0 0 4 - 5 0 6 7 5 5 (J P , A)
Gessler, Simon; Randl, Stefan; Blechert, Siegfried, Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex, Tetrahedron Letters, 2 0 0 0 年, 41(51), 9973-9976
Garber, Steven B.; Kingsbury, Jason S.; Gray, Brian L.; Hoveyda, Amir H., Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, Journal of the American Chemical Society, 2 0 0 0 年, 122(34), 8168-8179
Kingsbury, Jason S. 他, A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, Journal of the American Chemical Society, 1 9 9 9 年, 121(4), 791-799
Philippo, C. 他, Asymmetric synthesis of both enantiomers of 2-(dimethylamino)-1-[3-methoxy-2-(1-methylethoxy)phenyl]ethanol, European Journal of Medicinal Chemistry, 1 9 9 7 年, 32(11), 881-888
Benzo[rsst]pentaphene, and Dibenzo[b,def]chryseneZhang, Fang-Jie; Cortez, Cecilia; Harvey, Ronald G., New Synthetic Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Carcinogenic Oxidized Metabolites: Derivatives of, Journal of Organic Chemistry, 2 0 0 0 年, 65(13), 3952-3960
Yamashita, A.; Toy, A.; Scahill, T. A., Synthesis of khellin and its analogs via chromium carbene complexes, Journal of Organic Chemistry, 1 9 8 9 年, 54(15), 3625-34
Yamaguchi, Masahiko 他, Ortho-Vinylation Reaction of Phenols with Ethyne, Journal of Organic Chemistry, 1 9 9 8 年, 63(21), 7298-7305
Bondinell, William E. 他, Synthesis of 2-methyl-3-vinyl-1,4-naphthoquinones, Journal of Organic Chemistry, 1 9 6 8 年, 33(12), 4351-62

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07F 19/00
B01J 31/22
C07C 41/30
C07C 43/215
C07F 9/50

C07F 15/00
C07B 61/00
CA/REGISTRY(STN)