

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-209016

(P2010-209016A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 37/14 (2006.01)</b>	C07C 37/14	4H006
<b>C07C 41/30 (2006.01)</b>	C07C 41/30	4H039
<b>C07C 43/23 (2006.01)</b>	C07C 43/23	B
<b>C07C 39/06 (2006.01)</b>	C07C 39/06	
<b>C07C 39/08 (2006.01)</b>	C07C 39/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-58224 (P2009-58224)  
 (22) 出願日 平成21年3月11日 (2009.3.11)

(71) 出願人 504147243  
 国立大学法人 岡山大学  
 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100113181  
 弁理士 中務 茂樹  
 (72) 発明者 國信 洋一郎  
 岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 岡山  
 大学大学院自然科学研究科内  
 (72) 発明者 松木 崇  
 岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 岡山  
 大学大学院自然科学研究科内  
 (72) 発明者 高井 和彦  
 岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 岡山  
 大学大学院自然科学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキルフェノールの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】触媒量の金属化合物の存在する中性条件下においてフェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール化合物を高位置選択的にモノアルキル化することのできるアルキルフェノールの製造方法を提供する。

【解決手段】0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入する。レニウムデカカルボニルなどの0価のレニウム錯体が、触媒として好適に用いられる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

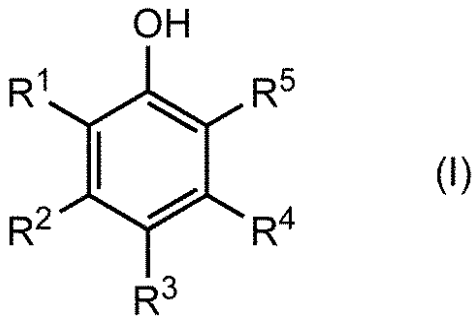
## 【請求項 1】

0 価又は 1 価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に 1 つのアルキル基を導入することを特徴とするアルキルフェノールの製造方法。

## 【請求項 2】

0 価又は 1 価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式 (I)

## 【化 1】



10

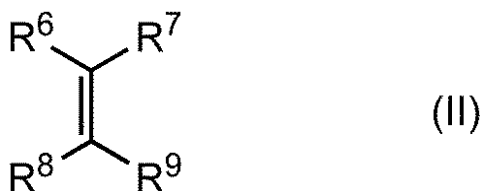
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^1$ 、 $R^3$  及び  $R^5$  の少なくとも 1 つは水素原子である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、相互に結合して環を形成してもよい。]

20

30

で表されるフェノール化合物と、下記式 (II)

## 【化 2】



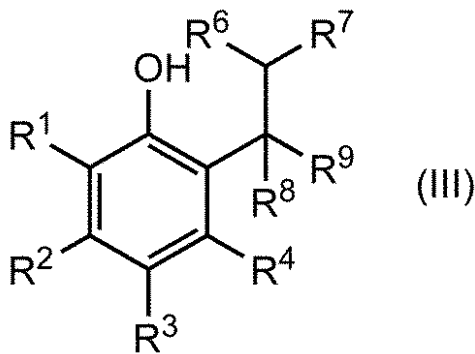
40

[ 式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリー

50

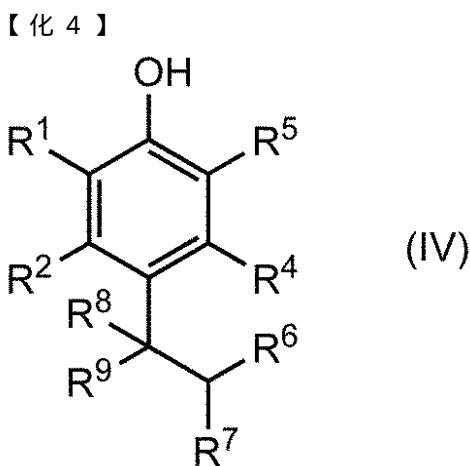
ルアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入する、下記式(III)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、上記式(I)及び(II)と同じ。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

又は下記式(IV)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、上記式(I)及び(II)と同じ。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールの製造方法。

【請求項3】

0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(Ia)

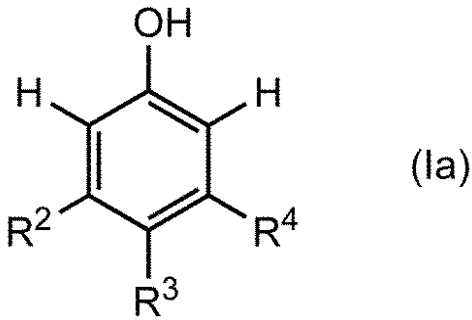
10

20

30

40

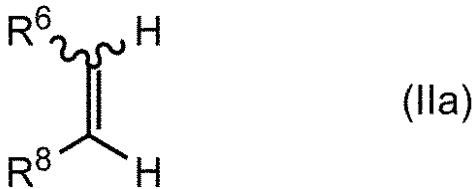
【化5】



10

[式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、前記式(I)と同じ。]  
で表されるフェノール化合物と、下記式(IIa)

【化6】



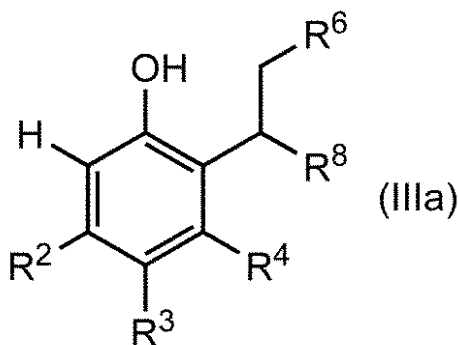
20

[式中、 $R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィニル基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^6$ 及び $R^8$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

30

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位に1つのアルキル基を導入して下記式(IIIa)

【化7】



40

[式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 及び $R^8$ は、前記式(I)及び(IIa)と同じ。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 及び $R^8$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールを得る請求項2記載のアルキルフェノールの製造方法。

50

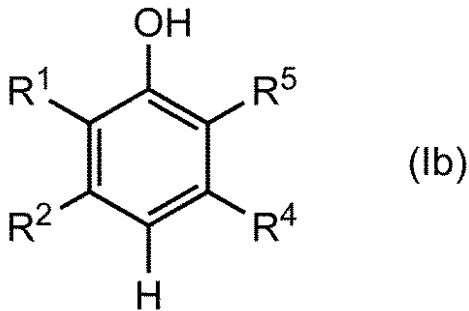
## 【請求項 4】

R<sup>6</sup> が水素原子である請求項 3 記載のアルキルフェノールの製造方法。

## 【請求項 5】

0 価又は 1 価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式 (I b)

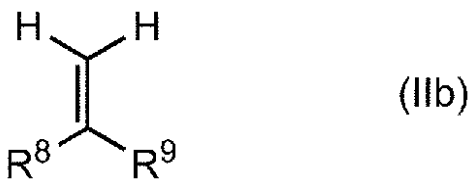
## 【化 8】



10

[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、前記式 (I) と同じ。]  
で表されるフェノール化合物と、下記式 (II b)

## 【化 9】



20

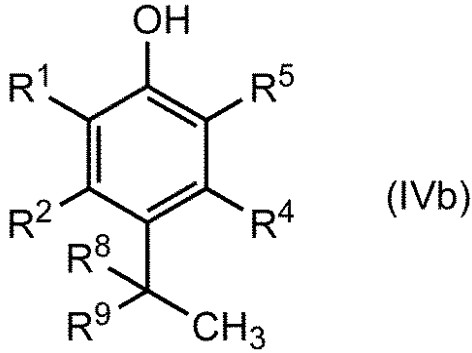
[式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立してハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

30

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のパラ位に 1 つのアルキル基を導入して下記式 (IV b)

40

【化10】



10

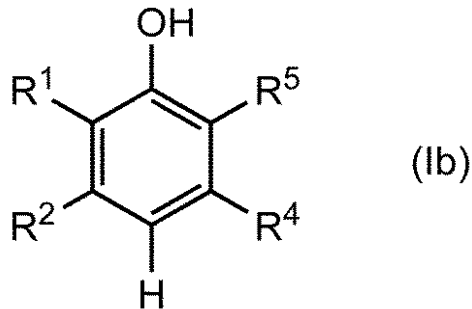
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、前記式(I)及び(IIb)と同じ。  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールを得る請求項2記載のアルキルフェノールの製造方法。

【請求項6】

0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(Ib)

【化11】

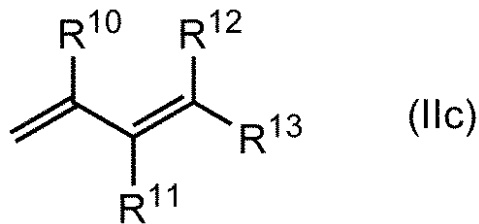


20

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、前記式(I)と同じ。]

で表されるフェノール化合物と、下記式(IIc)

【化12】



30

[式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩

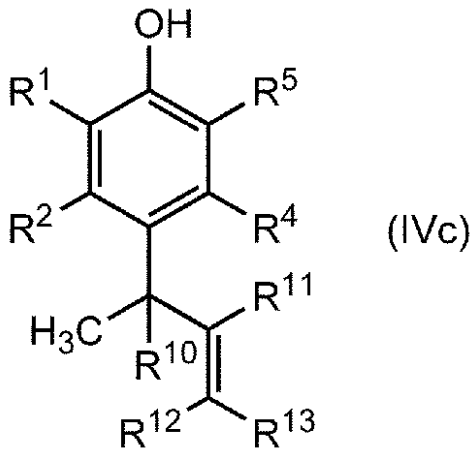
40

50

、保護されていてもよい垂リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。  
 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を導入して下記式 (IVc)

【化13】



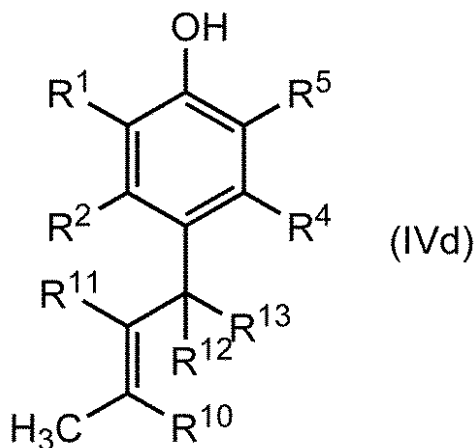
10

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、前記式 (I) 及び (IIc) と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は相互に結合して環を形成してもよい。]

20

又は下記式 (IVd)

【化14】



30

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、前記式 (I) 及び (IIc) と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールを得る請求項2記載のアルキルフェノールの製造方法。

【請求項7】

前記触媒が、0価のレニウム化合物からなる請求項1～6のいずれか記載のアルキルフェノールの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキルフェノールの製造方法に関する。特に、レニウム化合物からなる触媒の存在下に、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入するアルキルフェノールの製造方法に関する。

【背景技術】

50

## 【0002】

アルキルフェノールは、樹脂原料、医薬品、除草剤、殺虫剤、染料、香料、界面活性剤などとして重要である。フェノール化合物をアルキル化する方法としては、フェノール化合物と有機ハロゲン化物を用いた Friedel-Crafts 反応が最も一般的である。しかしながら、当該反応においては、塩化鉄や塩化アルミニウムのようなルイス酸を量論量用いる必要がある上に、ハロゲン化水素が副生するという問題点を有していた。したがって、酸に敏感な置換基を有する原料を用いる場合には適用することができなかった。

## 【0003】

非特許文献1には、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位に高選択的にアルキル基を導入する、アルキルフェノールの合成反応が記載されている。しかしながらこの合成反応は、湿気に不安定な塩化アルミニウムを化学量論量必要とする上に、収率が低い。また、ハロゲン系溶媒を使用する上に、抽出および乾燥といった後処理も必要である。

10

## 【0004】

また、固体酸触媒を用いてフェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール化合物をアルキル化する方法も知られている。例えば、非特許文献2にはタンゲステンとジルコニウムからなる固体酸触媒を用いた例が、非特許文献3及び4にはゼオライト触媒を用いた例が、それぞれ記載されている。しかしながら、これらの方法においては、位置選択的にモノアルキル化体を合成することは必ずしも容易ではなかった。

20

## 【0005】

さらに、遷移金属錯体触媒を用いてフェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール化合物をアルキル化する方法も知られている。例えば、非特許文献5及び6にはヘテロポリ酸触媒を用いた例が、非特許文献7にはルテニウム触媒を用いた例が、非特許文献8にはロジウム触媒を用いた例が、非特許文献9にはイリジウム触媒を用いた例が、それぞれ記載されている。しかしながら、これらの方法においても、さまざまなオレフィンを用いて位置選択的にフェノール化合物のモノアルキル化体を合成することは必ずしも容易ではなかった。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献1】G. Sartori 外、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1、1997年、p. 257 - 260

【非特許文献2】S. Sarish 外、J. Mol. Catal. A: Chem. 240、2005年、p. 123 - 131

【非特許文献3】S. Waghlikar 外、Appl. Catal. A: Gen. 309、2006年、p. 106 - 114

【非特許文献4】C. B. Campbell 外、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990年、vol. 63、p. 3665 - 3669

【非特許文献5】C. Hu 外、Appl. Catal. A: Gen. 177、1999年、p. 237 - 244

【非特許文献6】R. Hekmatshoar 外、Catal. Commun. 9、2008年、p. 837 - 841

【非特許文献7】L. N. Lewis 外、J. Am. Chem. Soc. 1986年、vol. 108、p. 2728 - 2735

【非特許文献8】M. C. Carrion 外、Chem. Commun. 2006年、p. 4527 - 4529

【非特許文献9】R. Dorta 外、Chem. Commun. 2003年、p. 760 - 761

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50



## 【 0 0 0 7 】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、触媒量の金属化合物の存在する中性条件下においてフェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール化合物を高位置選択的にモノアルキル化することのできるアルキルフェノールの製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

上記課題は、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入することを特徴とするアルキルフェノールの製造方法を提供することによって解決される。

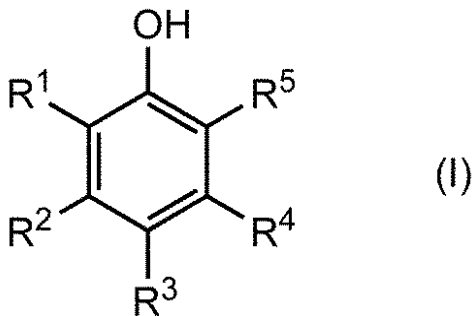
10

## 【 0 0 0 9 】

より具体的には、上記課題は、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(I)

## 【 0 0 1 0 】

## 【化1】



20

## 【 0 0 1 1 】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィニル基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^1$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ の少なくとも1つは水素原子である。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、相互に結合して環を形成してもよい。]

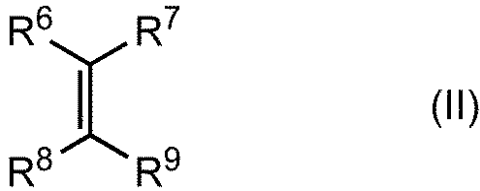
30

40

で表されるフェノール化合物と、下記式(II)

## 【 0 0 1 2 】

【化2】



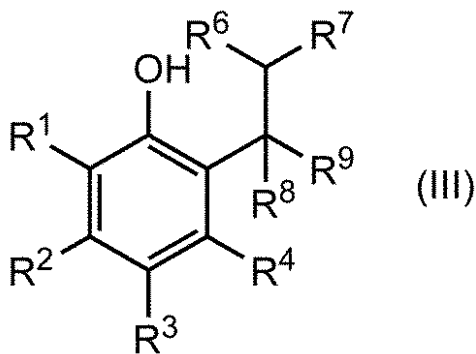
【0013】

[式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入する、下記式(III)

【0014】

【化3】



【0015】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、上記式(I)及び(II)と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

又は下記式(IV)

【0016】

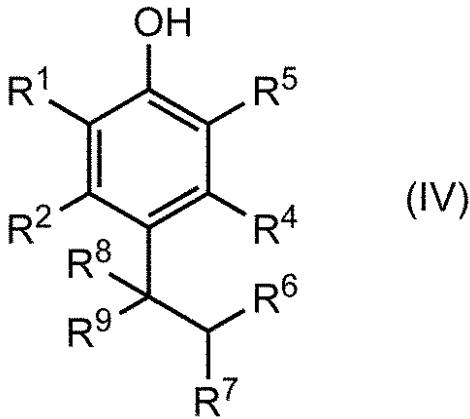
10

20

30

40

【化4】



10

【0017】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、上記式(I)及び(II)と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールの製造方法を提供することによって解決される。

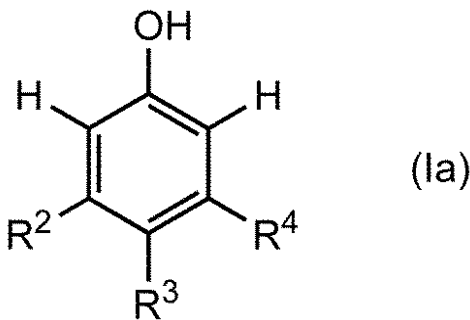
【0018】

上記製造方法において、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(Ia)

20

【0019】

【化5】



30

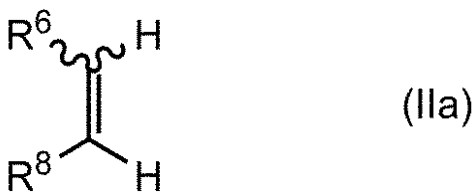
【0020】

[式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、前記式(I)と同じ。]

で表されるフェノール化合物と、下記式(IIa)

【0021】

【化6】



40

【0022】

[式中、 $R^6$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキ

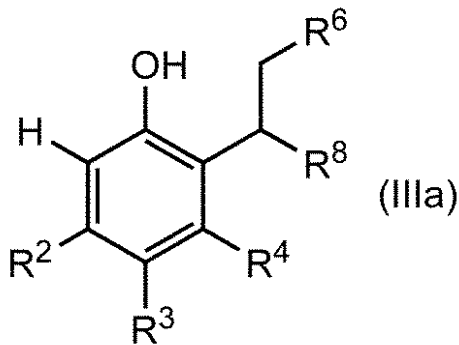
50

ロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位に1つのアルキル基を導入して下記式(IIIa)

【0023】

【化7】



【0024】

[式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は、前記式(I)及び(IIa)と同じ。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。]

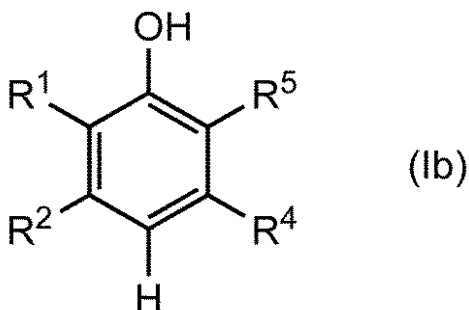
で表されるアルキルフェノールを得ることが好適である。このとき、R<sup>6</sup>が水素原子であることが好適な実施態様である。

【0025】

上記製造方法において、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(Ib)

【0026】

【化8】



【0027】

[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、前記式(I)と同じ。]

で表されるフェノール化合物と、下記式(IIb)

【0028】

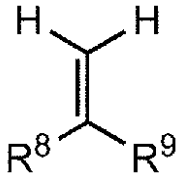
10

20

30

40

【化9】



(IIb)

【0029】

[式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立してハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^8$  及び  $R^9$  は相互に結合して環を形成してもよい。]

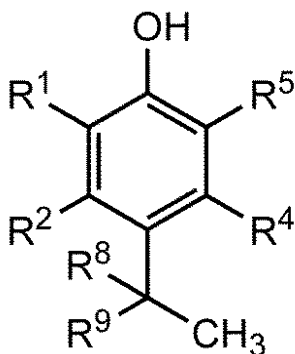
10

20

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を導入して下記式(IVb)

【0030】

【化10】



(IVb)

30

【0031】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、前記式(I)及び(IIb)と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は相互に結合して環を形成してもよい。]

40

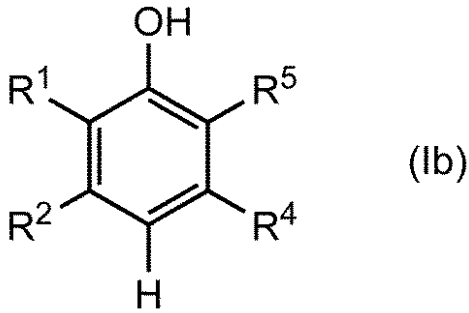
で表されるアルキルフェノールを得ることも好適である。

【0032】

上記製造方法において、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、下記式(Ib)

【0033】

【化 1 1】



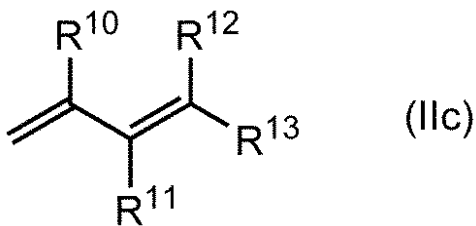
10

【 0 0 3 4】

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、前記式 (I) と同じ。 ]  
 で表されるフェノール化合物と、下記式 (IIc)

【 0 0 3 5】

【化 1 2】



20

【 0 0 3 6】

[ 式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。  $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は相互に結合して環を形成してもよい。 ]

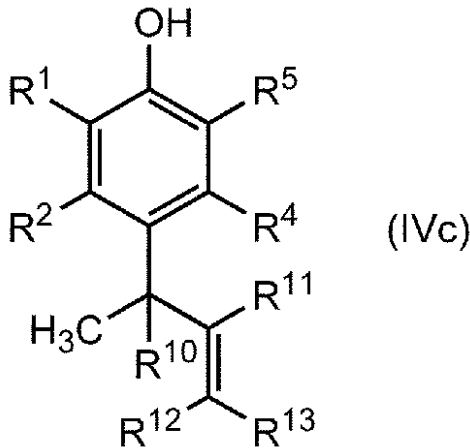
30

で表されるオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のパラ位に 1 つのアルキル基を導入して下記式 (IVc)

40

【 0 0 3 7】

【化13】



10

【0038】

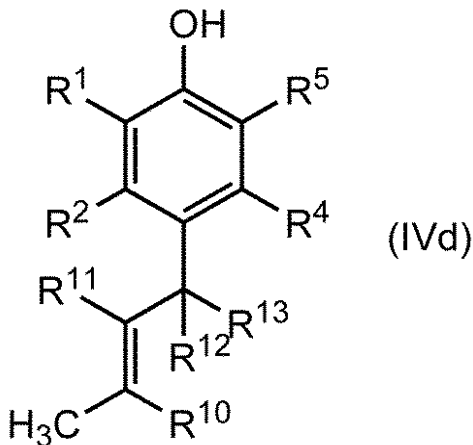
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、前記式(I)及び(IIc)と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

又は下記式(IVd)

【0039】

【化14】

20



30

【0040】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、前記式(I)及び(IIc)と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は相互に結合して環を形成してもよい。]

で表されるアルキルフェノールを得ることも好適である。

【0041】

上記製造方法において、前記触媒が、0価のレニウム化合物からなることも好適である。

40

【発明の効果】

【0042】

本発明の製造方法によれば、触媒量の金属化合物の存在する中性条件下においてフェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール化合物を高位置選択的にモノアルキル化して、アルキルフェノールを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明のアルキルフェノールの製造方法は、0価又は1価のレニウム化合物からなる触媒の存在下に、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入するものである。

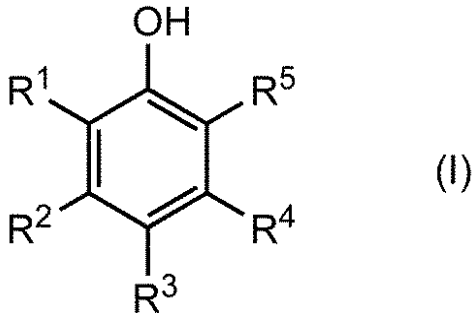
50

## 【 0 0 4 4 】

本発明で用いられるフェノール化合物は特に限定されるものではなく、芳香環にフェノール性水酸基を有するものであればよい。具体的には、下記式 ( I ) で表されるフェノール化合物を用いることができる。

## 【 0 0 4 5 】

## 【 化 1 5 】



10

## 【 0 0 4 6 】

上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシ基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。

20

30

## 【 0 0 4 7 】

ここで、 $R^1$ 、 $R^3$  及び  $R^5$  の少なくとも 1 つは水素原子であり、これらの水素原子と置き換わる形で、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に対してオレフィンが反応し、アルキル化が進行する。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、相互に結合して環を形成してもよい。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  が、反応すべきオレフィンと結合していても構わず、この場合には、オレフィンと反応することによって環状のアルキルフェノールを得ることができる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の各置換基の炭素数は特に限定されず、高分子鎖であっても構わないが、通常 50 以下であり、好適には 20 以下である。

40

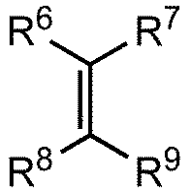
## 【 0 0 4 8 】

本発明で用いられるオレフィンは特に限定されるものではなく、炭素 - 炭素二重結合を有するものであればよい。具体的には、下記式 ( II ) で表されるオレフィンを用いることができる。

## 【 0 0 4 9 】



【化 1 6】



(II)

【 0 0 5 0】

上記式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。

10

20

【 0 0 5 1】

ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は相互に結合して環を形成してもよい。また、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  が、フェノール化合物と結合していても構わず、この場合には、フェノール化合物と反応することによって環状のアルキルフェノールを得ることができる。 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  の各置換基の炭素数は特に限定されず、高分子鎖であっても構わないが、通常 50 以下であり、好適には 20 以下である。

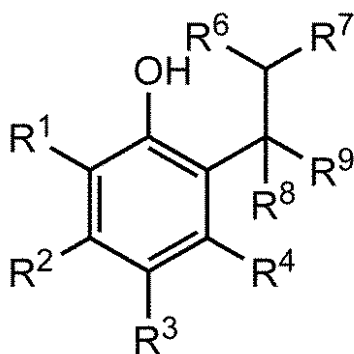
30

【 0 0 5 2】

本発明で得られるアルキルフェノールは特に限定されるものではなく、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に 1 つのアルキル基が導入されたアルキルフェノールであればよい。具体的には、下記式 (III) 又は下記式 (IV) で表されるアルキルフェノールを得ることができる。

【 0 0 5 3】

【化 1 7】

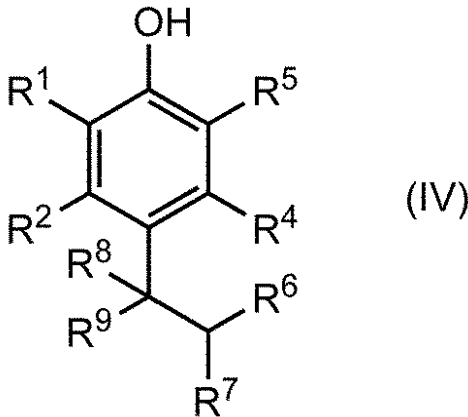


(III)

40

【 0 0 5 4】

【化18】



10

【0055】

上記各式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は、上記式(I)及び(II)と同じである。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は相互に結合して環を形成してもよい。

【0056】

本発明の製造方法において用いられる触媒は、0価又は1価のレニウム化合物である。0価のレニウム化合物としては、0価のレニウム錯体が好適に用いられる。当該錯体における配位子は特に限定されないが、一酸化炭素が好適である。1価のレニウム化合物としては、1価のレニウム塩が好適に用いられる。当該塩におけるアニオン種は特に限定されないが、ハロゲン化物イオンが好適である。また、当該1価のレニウム塩は配位子が配位していてもよく、配位子としては一酸化炭素などが例示される。触媒性能の面からは1価のレニウム化合物よりも0価のレニウム化合物の方が優れており、0価のレニウム錯体が好適に用いられる。0価のレニウム錯体の好適な配位子は一酸化炭素であり、 $Re_2(CO)_{10}$ が特に好適な触媒である。

20

【0057】

触媒としてのレニウム化合物の使用量は、式(I)又は式(II)で表される化合物のうちの少ない方のモル数に対して、金属元素換算で、好適には0.001倍以上であり、より好適には0.005倍以上であり、さらに好適には0.01倍以上である。一方、製造コストや廃棄物の削減の観点からは、レニウム化合物の使用量は、式(I)又は式(II)で示される化合物のうちの少ない方のモル数に対してより好適には0.2倍以下であり、さらに好適には0.1倍以下である。本発明の製造方法においては、Friedel-Crafts反応のように酸を使用しないので、中性条件下で反応が進行する。したがって、 $R^1 \sim R^9$ で示される置換基中において、酸性条件において不安定な官能基を有する場合などに、本発明の製造方法は特に有効である。

30

【0058】

本発明の製造方法において、式(I)で示される化合物に対する、式(II)で示される化合物の配合比は特に限定されない。原料のコストや目的生成物を考慮して配合比が決定されるが、例えば、質量比で1/10~10/1の割合で配合される。使用される溶媒は、原料を溶解できるものであれば特に限定されないが、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランなど、非プロトン性の有機溶媒が好適である。

40

【0059】

反応温度は特に限定されないが、加熱することが好ましい。好適には50 以上に加熱される。目的化合物を高収率で得るためには、反応温度を100 以上とすることがより好ましい。一方、反応温度が高すぎると、副反応や熱分解が生じるおそれがある上に、エネルギー的にも不利になる。したがって、通常反応温度は300 以下であり、好適には200 以下である。

【0060】

50

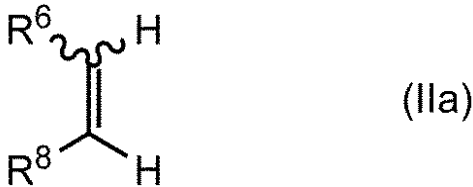
本発明の製造方法によれば、フェノール化合物を高位置選択的にモノアルキル化することのできるアルキルフェノールの製造方法が提供される。具体的には、フェノール化合物とオレフィンとを反応させて、フェノール性水酸基のオルト位又はパラ位に1つのアルキル基を導入することができる。オルト位に選択的に導入されるか、パラ位に選択的に導入されるかは、オレフィンの種類によって異なる。以下、3種類のオレフィンについて、順次説明する。

【0061】

第1に、下記式(IIa)で表されるオレフィンの場合、フェノール性水酸基のオルト位に1つのアルキル基を選択的に導入することができる。

【0062】

【化19】



【0063】

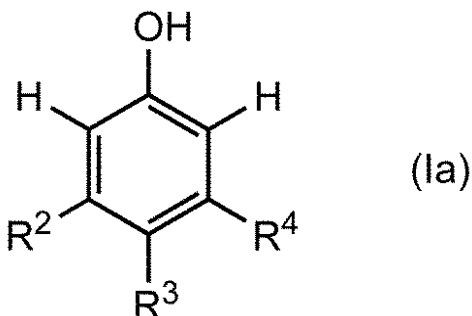
上記式中、 $R^6$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。 $R^6$  及び  $R^8$  は相互に結合して環を形成してもよい。ここで、二置換オレフィンである場合の立体構造は、シス体であってもよいし、トランス体であってもよい。

【0064】

すなわち、上記式(IIa)で表されるオレフィンと、下記式(Ia)で表されるフェノール化合物とを反応させることによって、下記式(IIIa)で表されるアルキルフェノールが得られる。

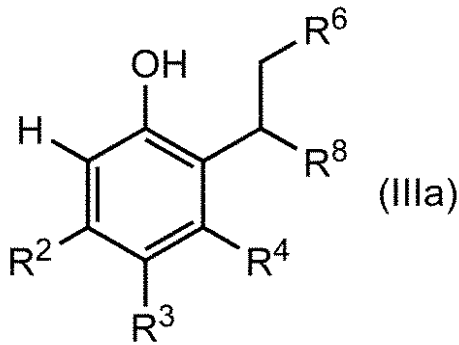
【0065】

【化20】



【0066】

## 【化 2 1】



10

## 【0067】

上記各式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は、前記式(I)及び(IIa)と同じである。また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。

## 【0068】

このとき、上記式(Ia)で表されるフェノール化合物は、オルト位に2つの水素原子を有するが、その一方だけを選択的にアルキル化することができる。また、反応性の面からは、上記式(IIa)で表されるオレフィンにおいて、R<sup>6</sup>が水素原子であることが好ましい。すなわち、一置換オレフィン(末端オレフィン)である方が、1,2-二置換オレフィン(内部オレフィン)よりも反応性が高い。R<sup>6</sup>が水素原子であるときのR<sup>8</sup>としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアルアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基が好適である。

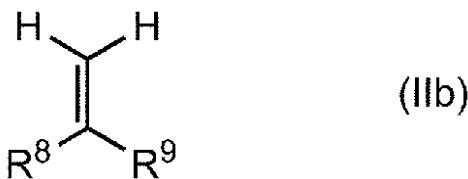
20

## 【0069】

第2に、下記式(IIb)で表されるオレフィン、すなわち、ジェミナル二置換オレフィンの場合、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を選択的に導入することができる。

## 【0070】

## 【化 2 2】



30

## 【0071】

上記式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立してハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアリアルアルキル基、置換基を有してもよいアリアルアルケニル基、置換基を有してもよいアリアルアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリアルカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリアルアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルアゾ基、アリアルアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。

40

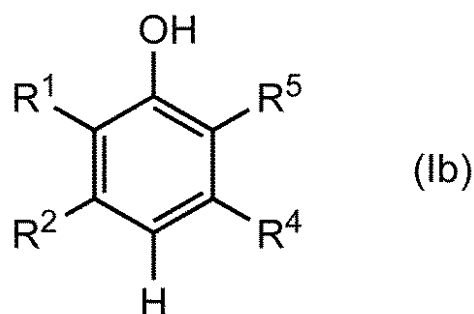
50

【 0 0 7 2 】

すなわち、上記式 (IIb) で表されるオレフィンと、下記式 (Ib) で表されるフェノール化合物とを反応させることによって、下記式 (IVb) で表されるアルキルフェノールが得られる。

【 0 0 7 3 】

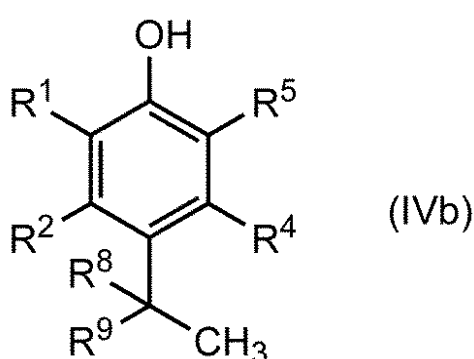
【 化 2 3 】



10

【 0 0 7 4 】

【 化 2 4 】



20

【 0 0 7 5 】

上記各式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、前記式 (I) 及び (IIb) と同じ。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は相互に結合して環を形成してもよい。

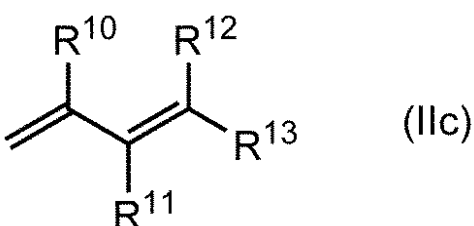
30

【 0 0 7 6 】

第3に、下記式 (IIc) で表されるオレフィン、すなわち、共役ジエンである場合、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を選択的に導入することができる。これは、前記式 (II) で表されるオレフィンにおいて、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  のいずれかが、置換基を有してもよいアルケニル基、又は置換基を有してもよいアリールアルケニル基である場合である。

【 0 0 7 7 】

【 化 2 5 】



40

【 0 0 7 8 】

上記式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールアルキル基、置換基を有してもよいアリールアルケニル基、置換基を有してもよ

50

いアリールアルキニル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよい複素環基、保護されていてもよい水酸基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルデヒド基、保護されていてもよいカルボキシル基又はその塩、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニロキシ基、アリールカルボニロキシ基、保護されていてもよいアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、アリールアンモニウム基、保護されていてもよいチオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、保護されていてもよいスルフィン酸基又はその塩、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、保護されていてもよいスルホン酸基又はその塩、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルアゾ基、アリールアゾ基、保護されていてもよいリン酸基又はその塩、保護されていてもよい亜リン酸基又はその塩、シアノ基、ニトロ基又はアジド基である。R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は相互に結合して環を形成してもよい。

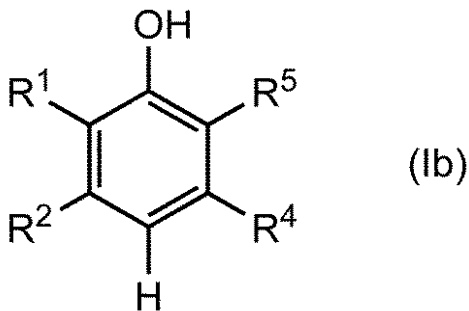
10

【0079】

すなわち、上記式(IIc)で表されるオレフィンと、下記式(Ib)で表されるフェノール化合物とを反応させることによって、下記式(IVc)又は下記式(IVd)で表されるアルキルフェノールが得られる。

【0080】

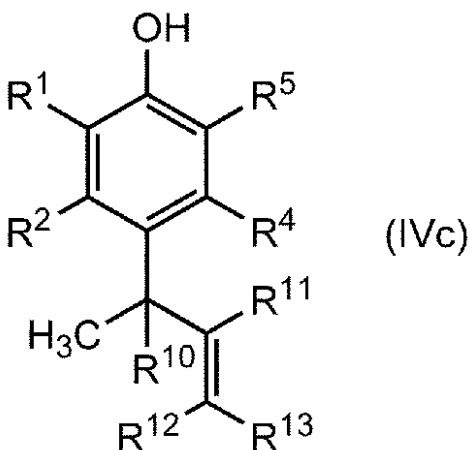
【化26】



20

【0081】

【化27】



30

40

【0082】



## 実施例 2 (触媒の検討)

実施例 1 において、下記表 1 に示す触媒を用いて、温度を 135 とした以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、得られた反応混合物から、単離することなく  $^1\text{H-NMR}$  を用いて収率を求めた。表 1 中、A は原料の 4-メトキシフェノール、B は生成物のモノアルキル化体、C はポリアルキル化体を示す。A の回収率及び B、C の収率を表 1 にまとめて示す。但し、実施例 2-1 では触媒を用いなかった。また、触媒の添加量は金属元素換算で 5 モル% にした。

【0088】

【表 1】

実施例	触媒	回収率(%)			実施例	触媒	回収率(%)		
		A	B	C			A	B	C
2-1	なし	99	0	0	2-9	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	99	0	0
2-2	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	0	99	0	2-10	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	97	0	0
2-3	$\text{ReBr}(\text{CO})_5$	72	23	trace	2-11	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	40	15	35
2-4	$\text{ReCl}_3$	0	-	-	2-12	$\text{W}(\text{CO})_6$	99	0	0
2-5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	98	0	0	2-13	$\text{FeCl}_3$	97	0	0
2-6	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	97	0	0	2-14	$\text{AlCl}_3$	0	44	45
2-7	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	98	0	0	2-15	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	80	11	4
2-8	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	99	0	0					

C: ポリアルキル化体

C: ポリアルキル化体

【0089】

表 1 からわかるように、無触媒では反応が進行しなかった(実施例 2-1)。レニウムデカルボニルを用いた場合には、ほぼ定量的に反応が進行した(実施例 2-2)。1 価のレニウム錯体を用いた場合には、収率は低下したものの選択的にモノアルキル化が進行した。(実施例 2-3)。一方、3 価のレニウム塩を用いた場合にも反応は進行したが、系中が複雑になり、ポリアルキル化体が多数生成した(実施例 2-4)。マンガ、鉄、ルテニウム、イリジウム、クロム、タングステンのカルボニル錯体および塩化鉄を用いた場合、反応は進行しなかった(実施例 2-5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13)。モリブデンヘキサカルボニルのとき、反応が進行したが、ポリアルキル化体が多くできた(実施例 2-11)。塩化アルミニウムを用いた場合、反応が進行したが、ポリアルキル化体がかなり生成した(実施例 2-14)。トリフルオロボランエーテル錯体を用いた場合、わずかに反応が進行したが、ポリアルキル化体も少し生成した(実施例 2-15)。

【0090】

## 実施例 3 (フェノール化合物の検討)

実施例 1 において、オレフィンを実施例 1 と同じ 1-オクテンに固定し、フェノール化合物を表 2 に示す化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離精製し、単離収率を求めた。それに加え、単離することなく  $^1\text{H-NMR}$  を用いての収率も求めた。結果を表 2 にまとめて示す。ここで、実施例 3-6、3-7 及び 3-8 は溶媒量を 0.0625 mL にして反応させた。実施例 3-10 では、オレフィンを 4.5 当量加えた。

【0091】

10

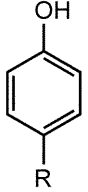
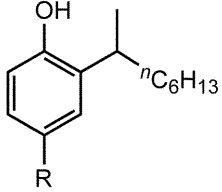
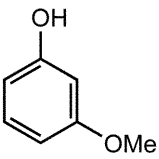
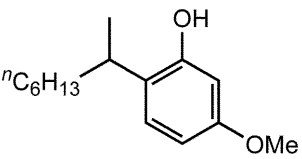
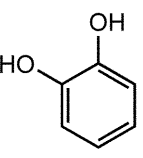
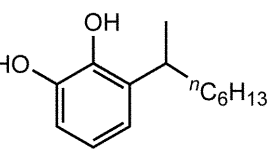
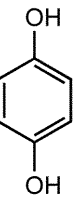
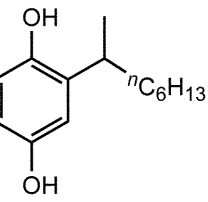
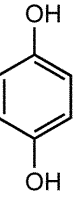
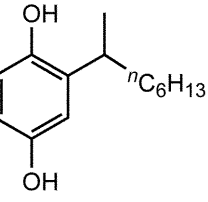
20

30

40



【表 2】

実施例	フェノール類	生成物	回収率(%)*1)	収率(%)*1)
3-1	 R = <i>p</i> -OMe		(0)	94 (96)
3-2	R = Me		(16)	82 (83)
3-3	H		(15)	76 (80)
3-4	F		(0)	96 (99)
3-5	Cl		(13)	84 (86)
3-6	Br		(35)	61 (62)
3-7			(20)	73 (78) [74 / 26]
3-8			(50)	44 (46) [77 / 23]
3-9			(5)	86 (95) [42 / 58]
3-10			(5)	84 (85) [<1 / >99]

\*1) 単離収率(NMR収率)[2つの生成物の割合]

【0092】

パラ位に電子供与性メトキシ基を有するフェノールでは、ほぼ定量的に反応が進行した(実施例3-1)。パラ位にメチル基を有するフェノールでも、良好な収率で生成物が得られた(実施例3-2)。フェノールでは反応性が少し低下し、ジアルキル化体が4%ほどできた(実施例3-3)。電子求引性フルオロ基を有する場合でも、定量的に反応が進行した(実施例3-4)。クロロ(実施例3-5)やブロモ基(実施例3-6)を有する場合でも、良好な収率で生成物を与えた。メタ位にメトキシ基を有するフェノールでは、立体障害の小さい方のオルト位が選択的にアルキル化された(実施例3-7)。また、ジアルキル化体が10%ほどできた。カテコールを用いた場合、収率が大幅に低下した(実

10

20

30

40

50

施例 3 - 8 )。カテコールを除いて、水酸基のオルト位に置換基がある場合 (例えば *o*-クレゾールなど)、まったく反応しなくなる。よって、収率の低下は立体障害が影響していると考えられる。ヒドロキノンを用いた場合、オレフィン 1.5 当量ではモノアルキル化体とジアルキル化体の混合物を与えるが (実施例 3 - 9)、オレフィンを 4.5 当量に増やすとジアルキル化体のみが得られる (実施例 3 - 10)。

【 0 0 9 3 】

実施例 3 - 1 で得られた 4 - メトキシ - 2 - ( 1 - メチルヘプチル ) フェノール (4-Methoxy-2-(1-methylheptyl)phenol) の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.86 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.22 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.24-1.35 (m, 8H), 1.47-1.70 (m, 2H), 3.01 (tq,  $J = 7.2$  and 6.9 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 4.46 (s, 3H), 6.60 (dd,  $J = 8.7$  and 3.0 Hz, 1H), 6.65 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.73 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 14.0 (1C), 20.9 (1C), 22.6 (1C), 27.6 (1C), 29.4 (1C), 31.8 (1C), 32.5 (1C), 37.1 (1C), 55.7 (1C), 110.8 (1C), 113.2 (1C), 115.8 (1C), 134.9 (1C), 146.9 (1C), 153.8 (1C).

10

【 0 0 9 4 】

実施例 3 - 2 で得られた 4 - メチル - 2 - ( 1 - メチルヘプチル ) フェノール (4-Methyl-2-(1-methylheptyl)phenol) の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.24 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.25-1.36 (m, 8H), 1.48-1.70 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 3.01 (tq,  $J = 7.2$  and 6.9 Hz, 1H), 4.59 (s, 1H), 6.65 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.87 (dd,  $J = 8.1$  and 2.1 Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 14.1 (1C), 20.7 (1C), 20.9 (1C), 22.6 (1C), 27.7 (1C), 29.4 (1C), 31.8 (1C), 32.2 (1C), 37.2 (1C), 115.1 (1C), 126.9 (1C), 127.6 (1C), 130.0 (1C), 133.3 (1C), 150.6 (1C).

20

【 0 0 9 5 】

実施例 3 - 5 で得られた 4 - クロロ - 2 - ( 1 - メチルヘプチル ) フェノール (4-Chloro-2-(1-methylheptyl)phenol) の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.21 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.23-1.35 (m, 8H), 1.47-1.62 (m, 2H), 3.00 (tq,  $J = 7.2$  and 6.9 Hz, 1H), 4.78 (s, 1H), 6.67 (dd,  $J = 8.4$  and 1.8 Hz, 1H), 7.01 (dd,  $J = 8.4$  and 2.4 Hz, 1H), 7.11 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 14.1 (1C), 20.7 (1C), 22.6 (1C), 27.5 (1C), 29.4 (1C), 31.8 (1C), 32.3 (1C), 37.0 (1C), 116.5 (1C), 125.8 (1C), 126.3 (1C), 127.2 (1C), 135.5 (1C), 151.4 (1C).

30

【 0 0 9 6 】

実施例 3 - 6 で得られた 4 - ブロモ - 2 - ( 1 - メチルヘプチル ) フェノール (4-Bromo-2-(1-methylheptyl)phenol) の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.22 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.23-1.37 (m, 8H), 1.48-1.68 (m, 2H), 3.01 (tq,  $J = 7.2$  and 6.9 Hz, 1H), 4.92 (s, 1H), 6.64 (dd,  $J = 8.7$  and 1.8 Hz, 1H), 7.15 (dd,  $J = 8.7$  and 2.4 Hz, 1H), 7.26 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 14.1 (1C), 20.7 (1C), 22.6 (1C), 27.5 (1C), 29.3 (1C), 31.8 (1C), 32.3 (1C), 37.0 (1C), 113.2 (1C), 117.0 (1C), 129.2 (1C), 130.0 (1C), 136.1 (1C), 152.0 (1C).

40

【 0 0 9 7 】

実施例 3 - 10 で得られた 4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジ ( 1 - メチルヘプチル ) フェノール (4-Hydroxy-2,5-di(1-methylheptyl)phenol) の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.87 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.18 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H), 1.21-1.38 (m, 16H), 1.42-1.65 (m, 4H), 2.95 (tq,  $J = 6.9$  Hz and 6.6 Hz, 2H), 4.64 (s, 2H), 6.56 (s, 2H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 14.0 (2C), 20.9 (2C), 22.6 (2C), 27.6 (2C), 29.4 (2C), 31.8 (2C), 32.0 (2C), 37.3 (2C), 113.9 (2C), 131.7 (2C), 146.7 (2C).

【 0 0 9 8 】

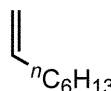
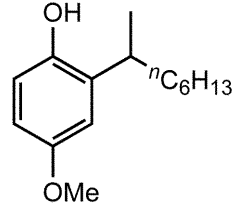
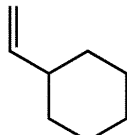
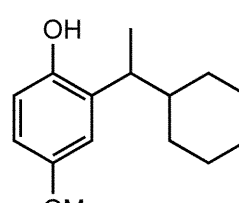
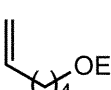
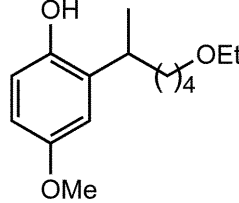
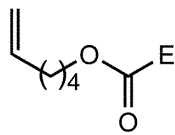
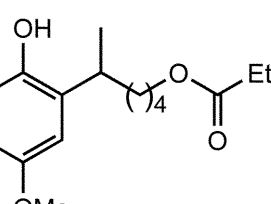

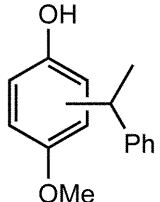
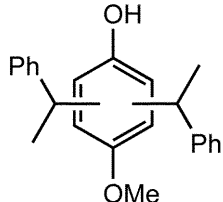
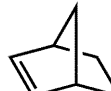
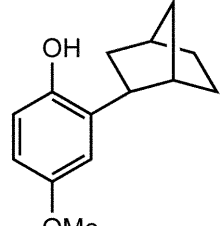
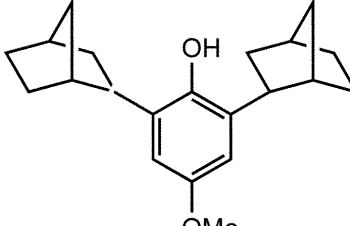
50

## 実施例 4 (オレフィンの検討 - 1)

実施例 1 において、フェノール類を実施例 1 と同じ 4 - メトキシフェノールに固定し、オレフィンを表 3 に示す化合物に変更し、実施例 1 と同様にして反応を行い、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離精製し、単離収率を求めた。それに加え、単離することなく  $^1\text{H}$ -NMR を用いての収率も求めた。結果を表 3 にまとめて示す。

【 0 0 9 9 】

【表 3】

実施例	オレフィン	生成物	回収率(%)*1)	収率(%)*1)	
4-1			(0)	94 (97)	10
4-2			(0)	97 (99)	
4-3			(5)	87 (94)	20
4-4			(14)	83 (85)	
4-5		 	(0)	99 (99) [48 / 52]	30
4-6		 	(0)	91 (93) [82 / 18]	40

\*1) 単離収率(NMR収率)[2つの生成物の比]

【 0 1 0 0 】

一級または二級アルキル基を有するオレフィンでは、ともにほぼ定量的に生成物が得られた(実施例4-1、4-2)。エーテル部位やエステル部位を有するオレフィンを用いても、良好な収率で生成物を与えた(実施例4-3、4-4)。スチレンを用いた場合、モノアルキル化体とジアルキル化体を得られたが、異性体の混合物であった(実施例4-5)。内部オレフィンとして、歪んだノルボルネンが利用でき、モノアルキル化体が選択

的に得られ、ジアルキル化体の異性体が6%ほどできた(実施例4-6)。

【0101】

実施例4-2で得られた4-メトキシ-2-(1-シクロヘキシルエチル)フェノール(4-Methoxy-2-(1-cyclohexylethyl)phenol)の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.84-1.03 (m, 2H), 1.07-1.18 (m, 2H), 1.20 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.25-1.37 (m, 1H), 1.40-1.55 (m, 2H), 1.55-1.69 (m, 2H), 1.71-1.81 (m, 1H), 1.85-1.95 (m, 1H), 2.81 (dt,  $J = 7.5$  and 7.2 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 4.64 (s, 1H), 6.61 (dd,  $J = 8.4$  and 2.7 Hz, 1H), 6.65-6.73 (m, 2H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 17.8 (1C), 26.5 (2C), 30.4 (2C), 31.4 (1C), 38.2 (1C), 43.3 (1C), 55.6 (1C), 110.8 (1C), 114.1 (1C), 115.8 (1C), 134.4 (1C), 147.2 (1C), 153.6 (1C).

10

【0102】

実施例4-3で得られた4-メトキシ-2-(5-エトキシ-1-メチルペンチル)フェノール(4-Methoxy-2-(5-ethoxy-1-methylpentyl)phenol)の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.15-1.24 (m, 6H), 1.24-1.41 (m, 2H), 1.44-1.69 (m, 4H), 3.09 (tq,  $J = 7.2$  and 6.9 Hz, 1H), 3.35-3.53 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 5.64 (s, 1H), 6.58 (dd,  $J = 8.4$  and 2.7 Hz, 1H), 6.67 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.71 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 15.0 (1C), 20.7 (1C), 24.0 (1C), 29.4 (1C), 31.9 (1C), 36.9 (1C), 55.6 (1C), 66.1 (1C), 70.7 (1C), 110.8 (1C), 113.0 (1C), 116.1 (1C), 135.2 (1C), 147.3 (1C), 153.6 (1C).

20

【0103】

実施例4-6で得られた2-(2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル)-4-メトキシフェノール(2-(2-Bicyclo[2.2.1]heptyl)-4-methoxyphenol)の構造データは以下のとおりである。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.23 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 1.26-1.35 (m, 1H), 1.35-1.47 (m, 1H), 1.47-1.72 (m, 4H), 1.83 (dt,  $J = 9.9$  and 1.8 Hz, 1H), 2.30-2.46 (m, 2H), 2.85 (dt,  $J = 5.7$  and 3.0 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 4.73 (s, 1H), 6.60 (d,  $J = 8.4$  and 3.0 Hz, 1H), 6.71 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.80 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H).;  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 29.0 (1C), 30.2 (1C), 36.2 (1C), 36.8 (1C), 38.2 (1C), 40.7 (1C), 41.0 (1C), 55.7 (1C), 110.3 (1C), 112.9 (1C), 115.5 (1C), 134.6 (1C), 147.4 (1C), 153.4 (1C).

30

【0104】

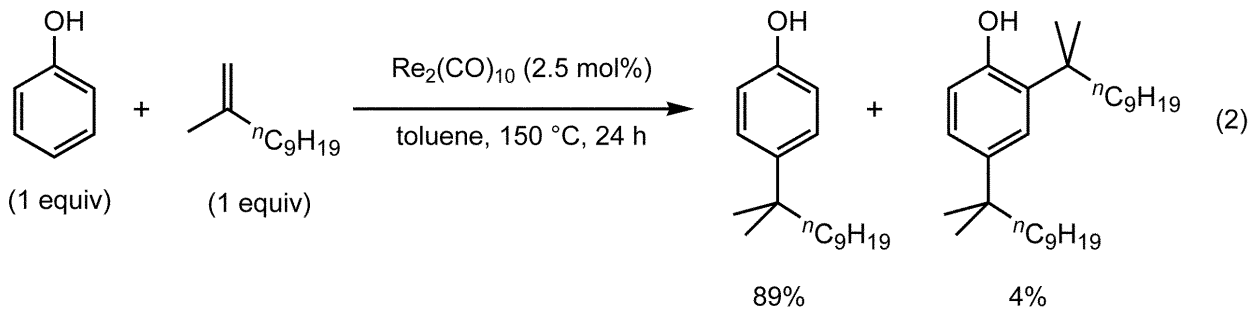
実施例5(オレフィンの検討-2)

加熱乾燥した試験管にレニウムデカカルボニル:  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ を4.1mg(0.00625mmol)加え、アルゴン置換した。薬さじでフェノール23.5mg(0.250mmol)、マイクロシリンジで2-メチル-1-ウンデセン42.1mg(0.250mmol)、シリンジで溶媒のトルエン0.125mLを加え、150で24時間、加熱を行なった。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ヘキサン:酢酸エチル=10:1)で単離精製したところ、4-(1,1-ジメチルデシル)フェノールが58.2mg(0.222mmol:89%)および2,4-ビス(1,1-ジメチルデシル)フェノールが4.6mg(0.011mmol:4%)得られた。反応式は下記式(2)の通りである。このように、ジェミナル二置換のオレフィンを用いた場合には、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を導入することができた。

40

【0105】

## 【化30】



10

## 【0106】

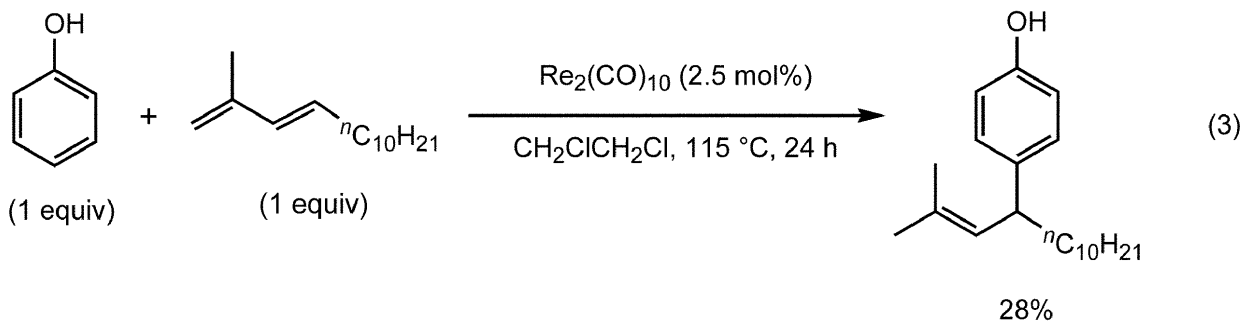
## 実施例6 (オレフィンの検討 - 3)

加熱乾燥した試験管にレニウムデカカルボニル： $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ を4.1mg (0.00625mmol) 加え、アルゴン置換した。薬さじでフェノール23.5mg (0.250mmol)、マイクロシリンジで(E)-2-メチル-1,3-テトラデカジエン52.1mg (0.250mmol)、シリンジで溶媒の1,2-ジクロロエタン0.125mLを加え、115 で24時間、加熱を行なった。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ヘキサン：酢酸エチル=10:1)で単離精製したところ、4-(1-デシル-3-メチル-2-ブテニル)フェノールが21.2mg (0.070mmol:28%) 得られた。この場合、原料のフェノールは67%回収された。反応式は下記式(3)の通りである。このようなジエンを用いた場合には、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を導入することができた。このとき、共役ジエンに対して1,4-付加反応が進行した。

20

## 【0107】

## 【化31】



30

## 【0108】

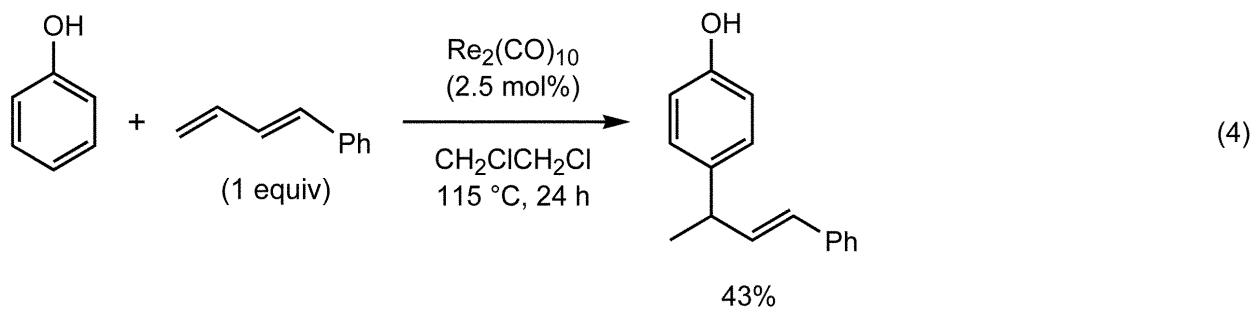
## 実施例7 (オレフィンの検討 - 4)

加熱乾燥した試験管にレニウムデカカルボニル： $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ を4.1mg (0.00625mmol) 加え、アルゴン置換した。薬さじでフェノール23.5mg (0.250mmol)、マイクロシリンジで(E)-4-フェニル-1,3-ブタジエン32.5mg (0.250mmol)、シリンジで溶媒の1,2-ジクロロエタン0.125mLを加え、115 で24時間、加熱を行なった。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ヘキサン：酢酸エチル=10:1)で単離精製したところ、(E)-4-(1-メチル-3-フェニル-2-プロペニル)フェノールが24.0mg (0.107mmol:43%) 得られた。この場合、原料のフェノールは55%回収された。反応式は下記式(4)の通りである。

40

## 【0109】

## 【化32】



10

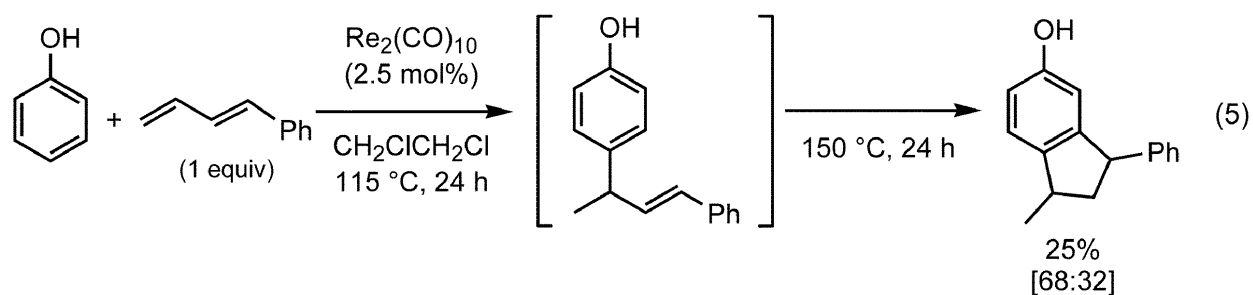
## 【0110】

上記と同様の実験操作を行ない115 で24時間加熱したのち、さらに150 で24時間加熱を行なった。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒、ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）で単離精製したところ、1-メチル-3-フェニル-5-インダノールが13.9mg（0.0625mmol：25%）得られた。この場合、原料のフェノールは55%回収された。得られた1-メチル-3-フェニル-5-インダノールは、2種のジアステレオマーの68：32の混合物であった。反応式は下記式（5）の通りである。

## 【0111】

## 【化33】

20



## 【0112】

このように、フェノール性水酸基のパラ位に1つのアルキル基を導入することができた。このとき、共役ジエンに対して1,2-付加反応が進行した。

30

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 7 C 39/28 (2006.01)</b>	C 0 7 C 39/28	
<b>C 0 7 C 67/347 (2006.01)</b>	C 0 7 C 67/347	
<b>C 0 7 C 69/025 (2006.01)</b>	C 0 7 C 69/025	A
<b>C 0 7 B 61/00 (2006.01)</b>	C 0 7 B 61/00	3 0 0

F ターム(参考) 4H006 AA02 AB84 AC21 BA16 BA37 BA40 BJ50 BN30 BP30 FC52  
FE13 FE73 FE74 FE75 FE76 GP03 GP12 KA30  
4H039 CA19 CF10