

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4997463号  
(P4997463)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C O 7 D 213/89</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 213/89	C S P
<b>C O 7 B 53/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 B 53/00	B
<b>C O 7 C 67/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 67/08	
<b>C O 7 C 69/003</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 69/003	B
<b>C O 7 C 233/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 233/05	

請求項の数 3 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-503745 (P2007-503745)  
 (86) (22) 出願日 平成18年2月17日 (2006.2.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/302830  
 (87) 国際公開番号 W02006/088132  
 (87) 国際公開日 平成18年8月24日 (2006.8.24)  
 審査請求日 平成21年1月28日 (2009.1.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2005-42832 (P2005-42832)  
 (32) 優先日 平成17年2月18日 (2005.2.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 803000115  
 学校法人東京理科大学  
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 椎名 勇  
 日本国 162-8601 東京都新宿区  
 神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

最終頁に続く

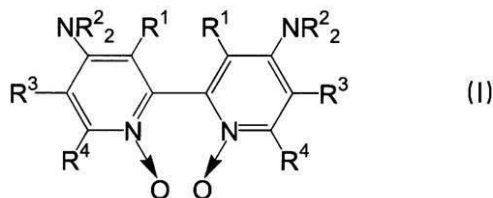
(54) 【発明の名称】 ピリジン酸化型化合物、並びに、これを用いたカルボン酸誘導体及びその光学活性体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式(I)で表される化合物、その光学活性体、その塩又はその水和物

【化1】

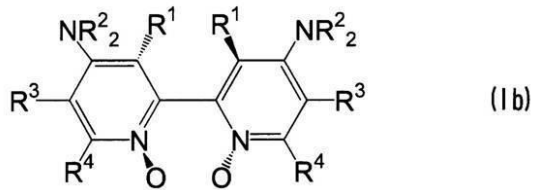
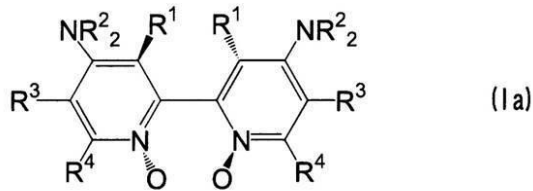


[一般式(I)中、R<sup>1</sup>は、同一又は異なっていてもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示し、R<sup>2</sup>は、同一又は異なっていてもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なっていてもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。]

【請求項2】

次の一般式(Ia)又は(Ib)で表される化合物、その塩又はその水和物

## 【化 2】



【式中、 $R^1$  は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示し、 $R^2$  は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示し、 $R^3$  及び  $R^4$  は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。】

## 【請求項 3】

1) カルボン酸等価体とアルコールあるいはアミンからエステルあるいはアミド化合物を製造する方法、2) 不斉エステル化反応、又は 3) 不斉アミド化反応において、触媒として請求項 1 又は 2 記載の化合物の存在下反応を行うことを特徴とするエステルあるいはアミド化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、触媒として有用な新規ピリジン酸化型化合物、及びこれをアシル化反応ならびに不斉アシル化反応の触媒として用いる化合物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

種々の有機化合物の合成を工業的に有利に実施するために、種々の触媒が開発され、実用化されている。

しかしながら、有機化合物、特に医薬、天然有機化合物は、光学活性を有するものが多く、これらを人工的に合成することは困難であった。

従って、このような有機化合物の合成に有用な新たな触媒を開発することは非常に重要なことである。

## 【0003】

触媒としては、金属化合物が既に開発されているが（非特許文献 1 参照）、毒性や環境負荷の問題があり、近年においては、使用に消極的な傾向がある。

これに変わるものとして、近年、アミン系の触媒が開発されているが（非特許文献 2 参照）、一部の合成しか使用できず、更に種々の合成に適用し得る種々の触媒の開発が望まれている。

【非特許文献 1】日本化学会編 第五版 実験化学講座 18 「有機化合物の合成 V I 金属を用いる有機合成」、丸善（株）、2004 年

【非特許文献 2】折山ら、「キラルな 1, 2 - ジアミンを用いるアルコール類の触媒的不斉アシル化の開発」、有機合成化学協会誌、第 57 巻、第 7 号、1999 年

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

10

20

30

40

50

従って、本発明の目的は、触媒として有効な新規なピリジン酸化型化合物及び該化合物を用いてカルボン酸誘導体ならびに光学活性有機化合物を製造する方法を開発することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、このような観点から、検討を行った結果、下記一般式(I)で表される新規ピリジン酸化型化合物が触媒として有用であることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は次のものを提供するものである。

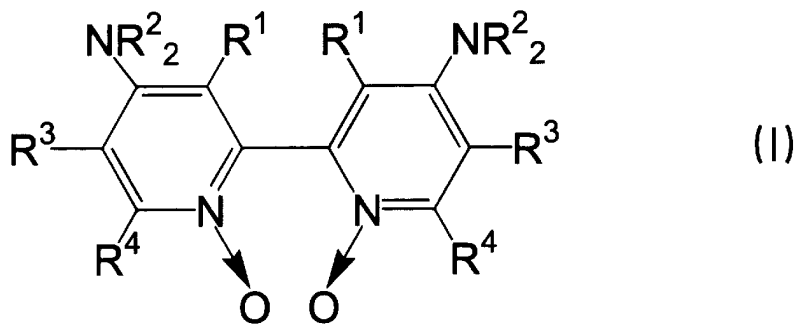
【0006】

< 1 > 次の一般式(I)で表される化合物、その光学活性体、その塩又はその水和物

10

【0007】

【化1】



20

【0008】

[一般式(I)中、R<sup>1</sup>は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示し、R<sup>2</sup>は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。]

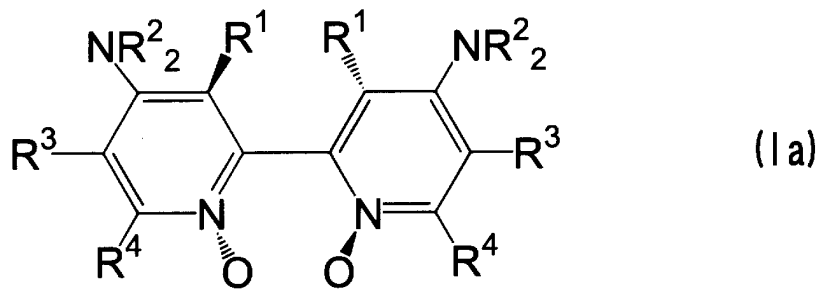
30

【0009】

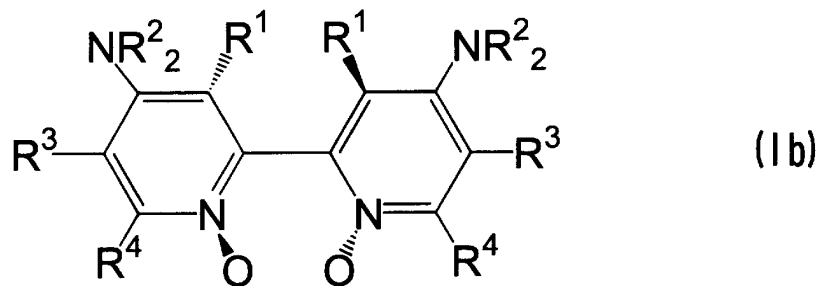
< 2 > 次の一般式(Ia)又は(Ib)で表される化合物、その塩又はその水和物

【0010】

## 【化2】



10



20

## 【0011】

[式中、 $R^1$ は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示し、 $R^2$ は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示し、 $R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。]

30

## 【0012】

<3> カルボン酸等価体とアルコールあるいはアミンからエステルあるいはアミド化合物を製造する方法において、触媒として<1>又は<2>記載の化合物の存在下反応を行うことを特徴とするエステルあるいはアミド化合物の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の化合物を触媒として用いれば、エステルあるいはアミド化合物等が工業的に有利に製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明化合物のX線結晶解析の結果を示す図である。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

## [化合物(I)]

本発明は、上記一般式(I)で表される化合物である。

一般式(I)中、 $R^1$ は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボキシル基、エステル基、シアノ基、又はハロゲン原子を示す。この内、アルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキ

50

シル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が好ましい。

【0016】

$R^2$  は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボシキル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。

この内、アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が好ましい。

【0017】

$R^2$  中、芳香族環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

ヘテロ環基としては、ピリジル、ピロール、フリル、チオフェニル等が挙げられる。

【0018】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。

【0019】

$R^3$  及び  $R^4$  は、同一又は異なってもよく、アルキル基、芳香族環基、ヘテロ環基、カルボシキル基、エステル基、シアノ基、水素原子、又はハロゲン原子を示す。

【0020】

この内、アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*neo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が好ましい。

【0021】

$R^3$  及び  $R^4$  中、芳香族環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。

ヘテロ環基としては、ピリジル、ピロール、フリル、チオフェニル等が挙げられる。

【0022】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。

【0023】

一般式(I)で表される化合物の具体例をしては、次のものが挙げられる。

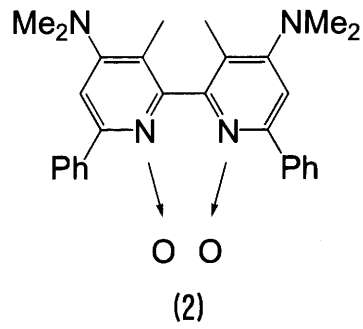
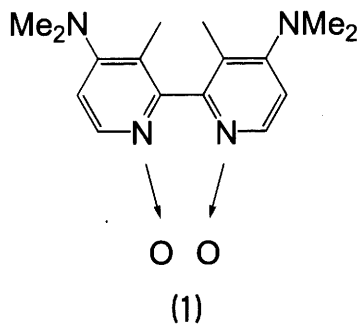
【0024】

10

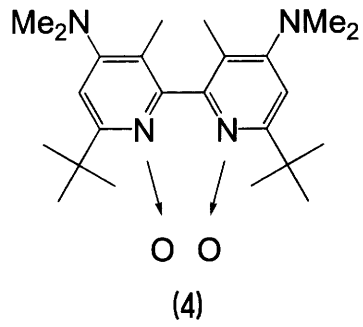
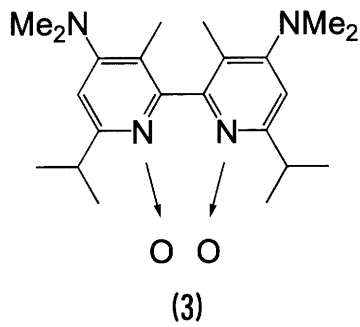
20

30

## 【化3】



10



20

## 【0025】

このうち、触媒としては(2)~(3)の化合物が好ましい。

## 【0026】

上記一般式(I)で表される化合物は、光学活性体を包含する。光学活性体としては、上記一般式(Ia)又は(Ib)で表される化合物が挙げられる。ここで、 $R^1 \sim R^4$ の置換基は、一般式(I)で表される化合物と同じである。

## 【0027】

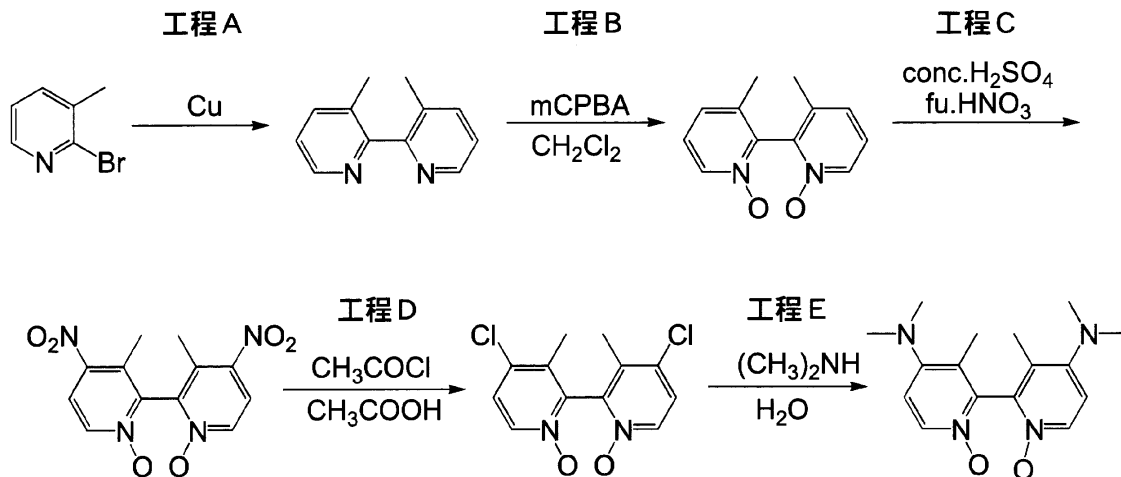
## [製造方法]

一般式(I)の化合物は、例えば次の式に従って、製造することができる。

## 【0028】

30

## 【化4】



10

## 【0029】

以下、この式に沿って説明する。

20

## 【0030】

## 工程A

原料の2-ブロモ-3-メチルピリジンは、市販されており、例えば、東京化学工業(株) B1894を使用することができる。

## 【0031】

この工程に用いる触媒としては、銅、銅塩、パラジウム、パラジウム塩、ニッケル、ニッケル塩等が挙げられる。

触媒量は、2-ブロモ-3-メチルピリジンに対して10モル%~10倍モル量程度が好ましい。また、銅触媒は、希硝酸等で洗浄してから用いることが好ましい。

反応は、原料の2-ブロモ-3-メチルピリジンに該触媒を加え、反応温度0~300

30

で、0.5~50時間程度行うことが好ましい。反応後、必要により、濾過、抽出等を行って精製してもよい。具体的な方法としては、イオン交換クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、再結晶等が挙げられる。

## 【0032】

## 工程B

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジルに対して、1倍モル~20倍モル量のメタクロロ過安息香酸を使用する。溶媒としては、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等が好ましい。反応温度は、-78~40が好ましく、反応時間は0.5~50時間が好ましい。反応後、必要により、常法により精製してもよい。

## 【0033】

40

## 工程C

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシドをニトロ化する工程である。ニトロ化は、常法により、濃硫酸と発煙硝酸を加え行うことが好ましい。反応温度は、0~120が好ましく、反応時間は0.5~50時間が好ましい。反応後、反応混合物を液体窒素等により冷却し、反応混合物が低温のうちに吸引ろ過し、目的物をろ別することが好ましい。得られた固形物を冷水で洗浄した後、減圧乾燥することにより目的とする4,4'-ジニトロ-3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシドが得られる。

## 【0034】

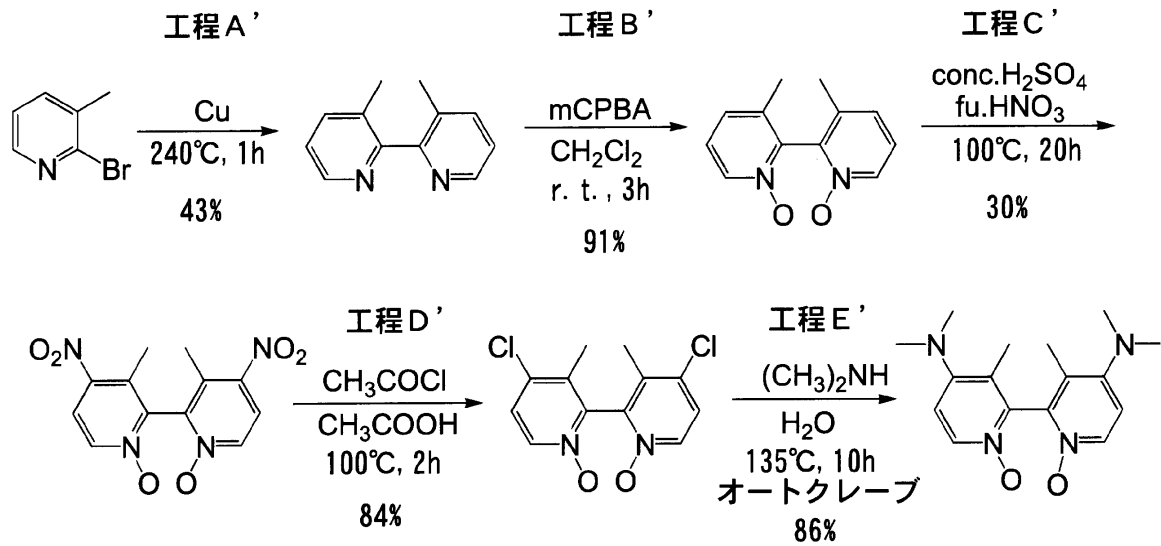
## 工程D

50





## 【化5】



10

## 【0040】

## 工程A'

銅粉末 8.1665 g を希硝酸水溶液で洗浄し、粗く乾燥した状態で反応容器に移した。減圧下、ヒートガン(300)で銅粉末を加熱乾燥させ、室温になるまで放置した。反応容器に 2-ブロモ-3-メチルピリジン 3.4 mL を加え、外温を 220 とした。外温を 1 時間かけて 240 まで昇温した後、室温まで冷却した。濃硝酸を加え金属粉末を溶解し、次いで 6 N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて弱アルカリ性とした。エーテルを溶離液として反応混合物をセライト濾過し、ろ液をエーテルで 3 回抽出した。抽出物を減圧濃縮した後にカラムクロマトグラフィー(メルクシリカゲル 60、展開溶媒; クロロホルム/メタノール = 30/1)で精製し、3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル(1.1862 g, 42.5%)を得た。

20

## 【0041】

## 工程B'

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 1.1546 g の塩化メチレン 28.9 mL 溶液に、室温でメタクロロ過安息香酸 2.9001 g を加えた。室温で 3 時間攪拌した後、メタノールを溶離液として反応混合物をイオン交換樹脂(強塩基性陰イオン交換型、ダイヤイオン SA11A)で濾過した。ろ液を濃縮した後にカラムクロマトグラフィー(メルクシリカゲル 60、展開溶媒; クロロホルム/メタノール = 10/1)で精製し、3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド(1.2267 g, 90.5%)を得た。

30

## 【0042】

## 工程C'

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド 935.5 mg に濃硫酸 4.8 mL および発煙硝酸 1.7 mL を 0 で加えた。100 で 20 時間攪拌した後、室温まで冷却した。外温を 0 に冷却した容器中に予め破碎した氷(27 g)を加え、この中に反応混合物を注ぎ、さらにこの容器内に液体窒素を加えて冷却した。反応混合物が低温のうちに吸引ろ過し、ろ別した固形物を冷水で洗浄した後、減圧乾燥することにより 4,4'-ジニトロ-3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド(399.6 mg, 30.2%)を得た。

40

## 【0043】

## 工程D'

4,4'-ジニトロ-3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキ

50

シド 100 mg に酢酸 1.43 mL および酢酸クロリド 0.96 mL を室温で加えた。100 で 2 時間攪拌した後、0 まで冷却した。反応混合物を 3 g の破碎した氷の上に注ぎ、室温になるまで放置した。反応混合物に 6 N 水酸化ナトリウム水溶液を加えて弱アルカリ性とした。反応混合物をクロロホルムで 3 回抽出し、薄層クロマトグラフィー（ワコーゲル 60、展開溶媒；クロロホルム/メタノール = 10/1）で精製し、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド（78.1 mg, 84.2%）を得た。

【0044】

工程 E'

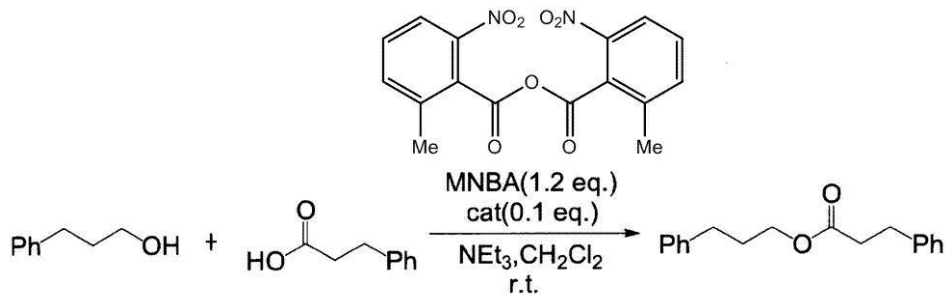
オートクレーブ中、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド 127.3 mg に水 0.48 mL および 50% ジメチルアミン水溶液 7 mL を加えた。135 で 10 時間攪拌した後、室温まで冷却した。メタノールを溶離液として反応混合物をイオン交換樹脂（強塩基性陰イオン交換型、ダイヤイオン SA 11A）で濾過した。ろ液を濃縮した後に薄層クロマトグラフィー（ワコーゲル 60、展開溶媒；クロロホルム/メタノール = 5/1）で精製し、3,3'-ジメチル-4,4'-ジメチルアミノ-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド（DM-DMAPO）（116.7 mg, 86.1%）を得た。

【0045】

上記の工程 A' ~ E' を経て得られた化合物を X 線結晶解析した結果を図 1 に示す。

【0046】

【表 1】



エントリー	触媒	収率 / %	原料回収率 / %
1	DMAP (a)	81	13
2	DMAPO (b)	71	-
3	Py-N-オキシド (c)	1	35
4	Dual-DMAPO (d)	60	16
5	2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド (e)	2	75
6	4,4'-ジニトロ-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド (f)	2	71
7	4,4'-ジクロロ-2,2'-ビピリジル-N,N'-ジオキシド (g)	-	75
8	DM-DMAPO (h) (本発明品)	84	4

【0047】

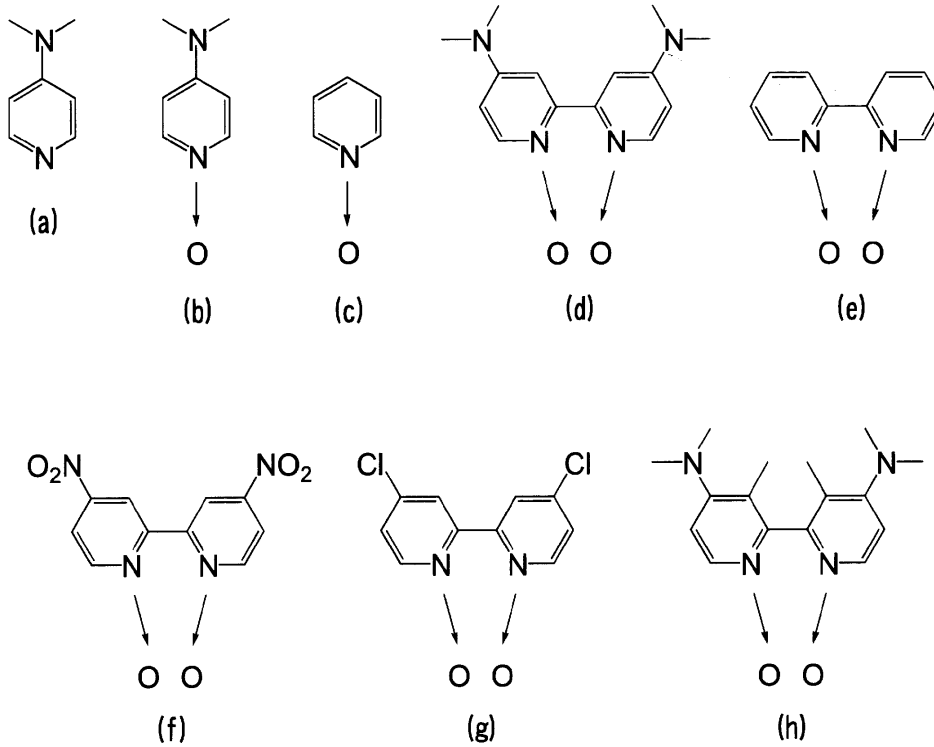
10

20

30

40

## 【化6】



10

20

## 【0048】

表1に示す通り、本発明化合物は、エステル化反応の触媒として有用であることが判る。

## 【0049】

## 実施例2

下記エステル化反応を[化6]に示す種々の触媒を用い、実施した。

予め減圧加熱乾燥したモレキュラーシーブス4A250mgに対し、DM-DMAPO 6.0mgの塩化メチレン1.5mL溶液を加えた。さらに、トリエチルアミン44.5mgの塩化メチレン1mL溶液、2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物82.9mgと3-フェニルプロピオン酸37.1mgの塩化メチレン3mL溶液を室温に加えた。室温で10分間攪拌し、3-フェニルプロパノール27.9mgの塩化メチレン1.5mL溶液を室温に加えた。室温で24時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止し、反応混合物を塩化メチレンで3回抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を減圧濃縮した後に薄層クロマトグラフィー(ワコーゲル60、展開溶媒；ヘキサン/酢酸エチル=3/1)で精製し、3-フェニルプロピオン酸3-フェニルプロピル(46.3mg, 84%)を得た。

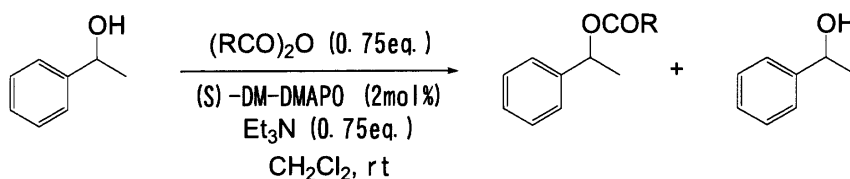
30

## 【0050】

40

【表 2】

## 不斉エステル化



entry	R	ester		alcohol	
		yield(%)	ee(%)	yield(%)	ee(%)
1	<sup>i</sup> Pr	17	14	54	4
2 <sup>a</sup>	<sup>t</sup> Bu	27	19	55	9

a: Reaction Conditions: (S)-DM-DMAPO (10mol%), Piv<sub>2</sub>O (3.0eq.).

10

## 【0051】

上記表から明らかなように、不斉エステル化反応において、本願発明の化合物を触媒として用い、ピバル酸無水物をアシル化剤として用いた場合、得られるエステルのエナンチオマー過剰率が19%と高いことを示している。

## 【0052】

## 実施例3

塩化メチレン2mL中に溶解した1-フェネチルアルコール62.2mgに対し、トリエチルアミン37.9mg、(S)-DM-DMAPO15.2mgとピバル酸無水物279.4mgを室温で加えた。室温で1週間撹拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止し、反応混合物を塩化メチレンで3回抽出した。有機層を飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を減圧濃縮した後に薄層クロマトグラフィー（ワコーゲル60、展開溶媒；ヘキサン/酢酸エチル=3/1）で精製し、ピバル酸1-フェネチル（28.6mg、27%、19% ee）を得た。

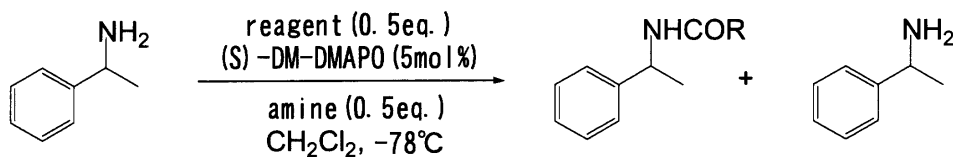
20

30

## 【0053】

【表 3】

## 不斉アミド化反応



entry	reagent	amine	time(h)	yield(%)	ee(%ee)
1	PivCl	Et <sub>3</sub> N	1	33	3
2	TCBC	-	2	44	18

10

## 【0054】

上記表から明らかなように、不斉アミド化反応において、本願発明の化合物を触媒として用い、2, 4, 6-トリクロロ安息香酸塩化物 (TCBC) をアシル化剤として用いた場合、得られるアミドのエナンチオマー過剰率が18%と高いことを示している。

20

## 【0055】

## 実施例 4

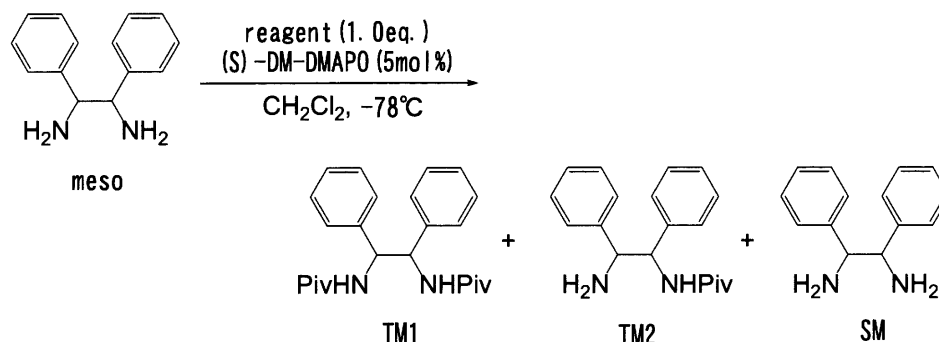
塩化メチレン 1 mL 中に溶解した 1-フェネチルアミン 24.5 mg に対し、(S)-DM-DMAPO 2.7 mg と 2, 4, 6-トリクロロ安息香酸塩化物 25.3 mg の塩化メチレン 1 mL 溶液を -78 で加えた。-78 で 2 時間攪拌した後、飽和重曹水を加えて反応を停止し、反応混合物を塩化メチレンで 3 回抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を減圧濃縮した後に薄層クロマトグラフィー (ワコーゲル 60、展開溶媒; ヘキサン / 酢酸エチル = 2 / 1) で精製し、2, 4, 6-トリクロロ安息香酸 1-フェネチルアミド (29.4 mg、44%、18% ee) を得た。

30

## 【0056】

【表 4】

## 不斉アミド化反応 (非対称化反応)



entry	reagent	TM1	TM2		SM
		yield(%)	yield(%)	ee(%ee)	yield(%)
1	Piv <sub>2</sub> O	11	31	6	7
2	PivCl	23	45	25	11
3	TCBC	2	57	35	14

## 【0057】

上記表から明らかなように、不斉アミド化反応において、本願発明の化合物を触媒として用い、2, 4, 6-トリクロロ安息香酸塩化物 (TCBC) を用いた場合、得られるモノアミド体 (TM2) のエナンチオマー過剰率が35%と高いことを示している。

## 【0058】

## 実施例 5

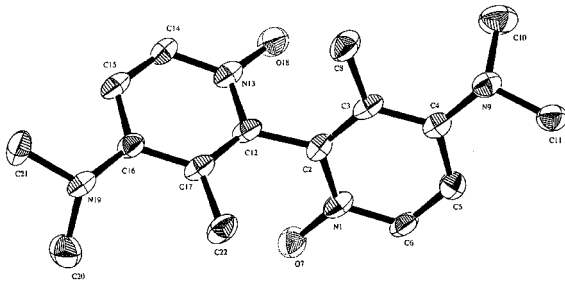
塩化メチレン 1 mL 中に溶解したメソ体の 1, 2-ジフェネチルエチレンジアミン 42.6 mg に対し、(S)-DM-DMAPO 2.7 mg と 2, 4, 6-トリクロロ安息香酸塩化物 48.2 mg の塩化メチレン 1 mL 溶液を -78 で加えた。-78 で 1 時間

## 【産業上の利用可能性】

## 【0059】

本発明の化合物を触媒として用いれば、エステル化合物の製造方法、不斉エステル反応、不斉アミド化反応において、収率よく工業的に有利に製造できる。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 233/65	(2006.01)	C 0 7 C 233/65	
C 0 7 C 233/77	(2006.01)	C 0 7 C 233/77	
C 0 7 C 231/02	(2006.01)	C 0 7 C 231/02	
C 0 7 C 231/18	(2006.01)	C 0 7 C 231/18	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査官 谷尾 忍

(56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 3 5 7 3 1 ( J P , A )

特開平 0 7 - 1 3 3 2 8 3 ( J P , A )

Isamu SHIINA et al , A New Condensation Reaction for the Synthesis of Carboxylic Esters from Nearly Equimolar Amounts of Carboxylic Acids and Alcohols Using 2-Methyl-6-nitro benzoic Anhydride , CHEMISTRY LETTERS , 2 0 0 2 年 3 月 5 日 , no.3 , p.286-287

NAKAJIMA, Makoto et al , Enantioselective Michael additions of  $\alpha$ -keto esters to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds catalyzed by a chiral biquinoline N,N'-dioxide-scandium trifluoromethanesulfonate complex , Tetrahedron , 2 0 0 3 年 9 月 8 日 , vol.59, no.37 , p.7307-7313

REGNOUF de Vains, J. B. et al , New symmetric and unsymmetric polyfunctionalized 2,2'-bipyridines , Journal of Heterocyclic Chemistry , 1 9 9 4 年 , vol.31, no.4 , p.1069-77 , 化合物 1 2 参照

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 213/89

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)