

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-336096
(P2000-336096A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 F 9/40		C 0 7 F 9/40	B 4 H 0 3 9 C 4 H 0 5 0 E
B 0 1 J 31/24		B 0 1 J 31/24	X
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-146135

(22) 出願日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 韓 立彪

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74) 指定代理人 220000390

工業技術院物質工学工業技術研究所長

Fターム(参考) 4H039 CA61 CA90 CF20

4H050 AA01 AA02 AB84 AC60 BA17

WA18 WA26

(54) 【発明の名称】 チオアルケニルホスホン酸エステルおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 チオリン酸エステルのアセチレンへの付加反応によるチオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 パラジウム触媒存在下にチオリン酸エステルとアセチレン化合物を反応させる、一般式3のチオアルケニルホスホン酸エステルの製造方法。

$R^1 C(SR^3) = CHP(O)(OR^2)_2$ (3)

(R¹は水素、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基又はシリル基、R²およびR³はアリール基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる 1 個の基を示す) で表されるアセチレン化合物に、下記一般式

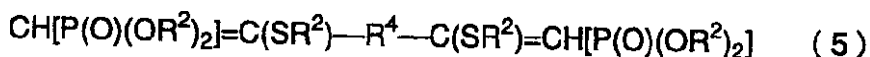
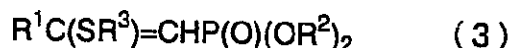
(2)

【化 2】



(式中、 R^2 および R^3 はアリール基を示す) で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、下記一般式 (3)

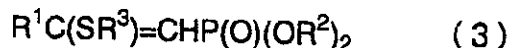
【化 3】



(式中、 R^2 及び R^4 は前記と同じ意味を有する) で表されるビス (チオアルケニルホスホン酸エステル) 化合物の製造方法。

【請求項 3】 下記一般式 (3)

【化 7】



(式中、 R^2 はアリール基を示し、 R^4 はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す) で表されるビス (チオアルケニルホスホン酸エステル) 化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パラジウム錯体触媒存在下にチオリン酸エステルとアセチレン類を反応させることを特徴とする、チオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法およびチオアルケニルホスホン酸エステルに関するものである。

【0002】チオアルケニルホスホン酸エステルは、求核剤とのマイケル付加反応で容易に生成するカルバニオン種がカルボニル化合物に付加して、効率よく Horner-Emmons 型反応が達成されると同時に、遷移金属触媒によるビニルハライド、アリールハライドまたはグリニャール試薬等との位置および立体選択的カップリング反応による炭素-炭素結合生成反応も容易に生じることから、精密化学品の合成上、有用な一群の化合物である。

(R^1 、 R^2 および R^3 は、前記と同じ意味を有する) で表されるチオアルケニルホスホン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式 (4)

【化 4】



(式中、 R^4 はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す) で表されるジアセチレン化合物に、下記一般式

(2)

【化 5】



(式中、 R^2 および R^3 はアリール基を示す) で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、下記一般式 (5)

【化 6】

(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる 1 個の基を示し、 R^2 および R^3 はアリール基を示す) で表されるチオアルケニルホスホン酸エステル。

【請求項 4】 下記一般式 (5)

【化 8】

【0003】

【従来の技術】シリルチオアルケン化合物を炭化水素から一段の反応で合成する一般的な方法は知られていない。従って、その合成には、塩基性条件下にチオアルケニルハロゲン化合物を第 2 級ホスファイトと反応させる方法や、チオアルケンへの第 2 級ホスファイトの付加反応などが考えられるが、これらのチオ含有反応剤そのものの合成自身が迂遠であり、工業的に有利な方法とは考えられない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、極めて容易に入手できるチオリン酸エステルを出発原料に用いる炭素-リン、炭素-イオウ結合生成反応によって、チオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法およびそれから得られる新規なチオアルケニルホスホン酸エステルを提供することをその課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく、チオリン酸エステル化合物と遷移金属錯

体の反応性について鋭意研究の結果、チオリン酸エステル化合物が低原子価錯体と反応し、リン素 - イオウ結合が開裂する可能性を見だし、さらに、こうして生成する錯体がアセチレンに対して反応性を示すことも見だし、これらの事実に基づいて本発明を完成するに至った。

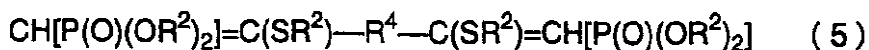
【0006】即ち、本発明によれば、パラジウム錯体触媒存在下に、チオリン酸エステル類とアセチレン化合物を反応させることを特徴とする、チオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法が提供され、また、本新規合成法により、新規なチオアルケニルホスホン酸エステルが提供される。即ち、本発明によれば、パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式(1)

【化9】



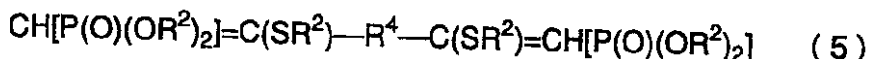
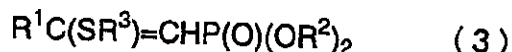
(式中、R¹は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる1個の基を示す)で表されるアセチレン化合物に、下記一般式(2)

【化10】



(式中、R²及びR⁴は前記と同じ意味を有する)で表されるビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、下記一般式(3)

【化15】



(式中、R²はアリール基を示し、R⁴はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表されるビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物が提供される。

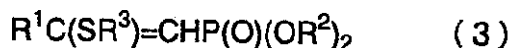
【0007】

【発明の実施の形態】本発明において反応原料として用いるチオリン酸エステルは、前記一般式(2)で表される。前記一般式(2)中、R²およびR³はアリール基を示すが、このアリール基に含まれる炭素数は6~14、好ましくは6~12である。その具体例としては、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。

【0008】本発明において反応原料として用いるアセチレン化合物は、前記一般式(1)又は(4)で表される。前記一般式(1)中、R¹は水素原子、アルキル

(式中、R²およびR³はアリール基を示す)で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、下記一般式(3)

【化11】



(R¹、R²およびR³は、前記と同じ意味を有する)で表されるチオアルケニルホスホン酸エステルの製造方法が提供される。また、本発明によれば、パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式(4)

【化12】



(式中、R⁴はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表されるジアセチレン化合物に、下記一般式(2)

【化13】



(式中、R²およびR³はアリール基を示す)で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、下記一般式(5)

【化14】

(式中、R¹は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる1個の基を示し、R²およびR³はアリール基を示す)で表されるチオアルケニルホスホン酸エステルが提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(5)

【化16】

基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる1個の基を示す。前記一般式(4)中、R⁴はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す。

【0009】前記アルキル基の炭素数は1~18、好ましくは1~10である。その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル等が挙げられる。前記シクロアルキル基の炭素数は5~18、好ましくは5~10である。その具体例としては、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル等が挙げられる。

【0010】前記シクロアルケニル基の炭素数は5~18、好ましくは5~10である。その具体例としては、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロドデセニ

ル等が挙げられる。

【0011】前記アリアル基の炭素数は6～14、好ましくは6～10である。その具体例としては、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。前記アラルキル基の炭素数は7～13、好ましくは7～9である。その具体例としては、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等が挙げられる。

【0012】前記アルケニル基の炭素数は2～18、好ましくは2～10である。その具体例としては、ビニル、プロペニル、3-ブテニル等が挙げられる。前記シリル基には、置換および未置換のシリル基が含まれる。置換シリル基には、1～3個の炭化水素基を有するシリル基が含まれる。この場合の炭化水素基の炭素数は、1～18、好ましくは1～8である。その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル等のアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル等のアリアル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基等が挙げられる。

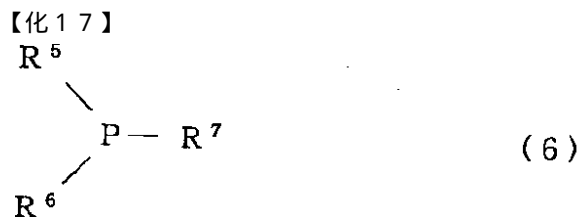
【0013】前記アルキレン基の炭素数は1～20、好ましくは1～10である。その具体例としては、メチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。前記シクロアルキレン基の炭素数は5～18、好ましくは5～10である。その具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0014】本発明で好ましく用いられるアセチレン化合物としては、無置換アセチレン、ブチン、オクチン、フェニルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、1,8-ノナジン、ジエチルベンゼン、ヘキシノトリル、シクロヘキセニルアセチレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】本発明の反応の生起には、パラジウム触媒の使用は必須であり、触媒が存在しない場合には、チオアルケニルホスホン酸エステルは全く生成しない。パラジウム触媒としては種々の構造のものをを用いることができるが、好適なものは、いわゆる低原子価のパラジウム錯体であり、特に3級ホスフィンや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パラジウム錯体に変換される適当な前駆錯体を用いることもできる、さらに、3級ホスフィンやホスファイトを含まない適当なパラジウム化合物と3級ホスフィンや3級ホスファイトを反応系中で混合し、3級ホスフィンまたは3級ホスファイトを配位子とする低原子価パラジウム錯体を発生させてそのまま触媒として用いる方法も好ましい態様である。これらのいずれかの方法でも有利な性能を発揮する配位子としては、種々の3級ホスフィンやホスファイトを挙げることができるが、いわゆる電子供与性が極度に強いものは反応速度面で必ずしも有利ではない。

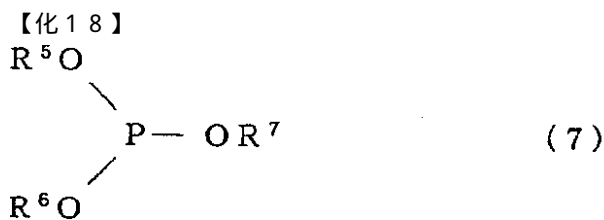
【0016】本発明においては、下記一般式(6)で表

される3級ホスフィンを好ましい配位子として用いることができる。



前記式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。前記3級ホスフィンの具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリス(4-クロロフェニル)ホスフィン、トリス(4-フルオロフェニル)ホスフィン、トリトリルホスフィン、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、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、フェニルジシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。

【0017】本発明においては、下記一般式(7)で表されるホスファイトを好ましい配位子として用いることができる。



前記式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示す。前記ホスファイトの具体例としては、トリメチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられる。前記一般式(6)及び(7)において、そのアルキル基の炭素数は1～18、好ましくは1～12である。その具体例としては、メチル、エチル、ヘキシル、ドデシル等が挙げられる。そのシクロアルキル基の炭素数は4～6、好ましくは5～6である。その具体例としては、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。そのアリアル基の炭素数は6～14、好ましくは6～10である。その具体例としては、フェニル、トリル、ナフチル、メチルナフチル等が挙げられる。前記アラルキル基の炭素数は7～13、好ましくは7～9である。その具体例としては、ベンジル、フェネチル、フェニルベンジル、ナフチルメチル等が挙げられる。

【0018】本発明で用いるパラジウム錯体触媒としては、前記した3級ホスフィンやホスファイトを配位子として含むものが好ましいが、必ずしもそれらのものに限定されるものではなく、それらの配位子以外の配位子を含むものであってもよい。このようなパラジウム錯体としては、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、酢酸パラジウム等が挙げられるが、これらに限定される

ものではない。これらの錯体は前記3級ホスフィンやホスファイトを配位子とする錯体と組合せて用いるのが好ましい。また、好適に用いられるホスフィンまたはホスファイト錯体としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等が挙げられる。

【0019】これらのパラジウム錯体の使用量はいわゆる触媒量でよく、一般的にアセチレン化合物に対して20モル%以下で十分である。アセチレンとチオリン酸エステルの使用率は一般的にモル比で1:1が好ましいが、これより大きくても小さくても、反応の生起を阻害するものではない。反応は特に溶媒を用いなくてもよいが、必要に応じて溶媒中で実施することもできる。溶媒としては、炭化水素系もしくはエーテル系の溶媒が一般的に用いられる。反応温度は、あまりに低温では反応が有利な速度で進行せず、あまりに高温では触媒が分解するので、一般的には、室温ないし300の範囲から選ばれ、好ましくは50ないし150の範囲で実施される。本反応の中間体は、酸素に敏感であり、反応の実施は、窒素やアルゴン、メタン等の不活性ガス雰囲気で行うのが好ましい。反応混合物からの生成物の分離は、クロマトグラフィー、蒸留または再結晶によって容易に達成される。

【0020】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】実施例1

トルエン2ミリリットルに、PhSP(O)(OPh)₂2ミリモル、1-オクチン2ミリモル、触媒としてPd(PPh₃)₄(2モル%)を加え、窒素雰囲気下、100で5時間反応させた。反応液を濃縮し、液体ク

ロマトグラフィーにより単離生成すると、(Z)-2-フェニルチオ-1-オクテニルホスホン酸ジフェニルが92%の収率で得られた。この化合物は文献未記載の新規物質であり、そのスペクトルデータおよび元素分析値は以下の通りである。

【0022】¹H-NMR(CDCl₃): 7.15-7.41(m, 15H), 5.81(d, 1H, J_{H-P}=17.3Hz), 2.12(t, 2H, J=7.6Hz), 1.32-1.60(m, 2H), 1.12-1.24(m, 2H), 1.04-1.09(m, 4H), 0.80(t, 3H, J=7.0Hz).

¹³C-NMR(CDCl₃) 165.3, 150.6(J_{C-P}=8.3Hz), 134.7, 130.9, 129.6, 129.2, 129.1, 124.9, 120.7(J_{C-P}=4.1Hz), 110.6(J_{C-P}=197.6Hz), 38.2(J_{C-P}=19.7Hz), 31.3, 28.5, 28.2, 22.4, 14.0.

³¹P-NMR(CDCl₃) 8.3.

IR(液膜): 2932, 2860, 1593, 1491, 1272, 1216, 1193, 1164, 1071, 1025, 930, 754 cm⁻¹.

元素分析値: C₂₆H₂₉O₃PSとしての計算値 C, 69.00; H, 6.46.

実測値: C, 69.06; H, 6.72.

HRMS(EI, 70 eV): 計算値: 452.1575. 実測値: 452.1577.

【0023】実施例2~15

実施例1と同様の手法により、種々のアセチレン化合物を用いて反応した結果を表1にまとめて示した。

【0024】

【表1】

実施例	アセチレン	生成物	% 収率
2	$t\text{-Bu}\text{-}\equiv$		65
3	$\equiv\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}\equiv$		90
	$p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-}\equiv$		
4		R = H, 87 (96/4)	
5		R = Cl, 71 (93/7)	
6		R = F, 69 (91/9)	
7		R = Me, 89 (98/2)	
8	$\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\equiv$		84
9	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\equiv$		89
10	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\equiv$		85
11	$t\text{-BuCO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\equiv$		68
12			91
13	$\text{R-}\equiv$		
14		R = OMe, 88 R = <i>n</i> -Bu ₂ N, 94	
15	$\text{Me}_3\text{Si-}\equiv$		60

【0025】これらの化合物は文献未収載の新規物質であり、そのスペクトルデータおよび/または元素分析値は以下の通りである。

【0026】実施例2の生成物については、以下の通り。

¹H-NMR (CDCl₃): 7.09 - 7.42 (m, 15H), 6.57 (d, 1H, J_{H-P} = 17.6 Hz), 1.14 (s, 9H).

³¹P-NMR (CDCl₃) 6.8.

IR (液膜): 2972, 1591, 1491, 1276, 1214, 1191, 1164, 1027, 926, 748 cm⁻¹.

元素分析値: C₂₄H₂₅O₃PSとしての計算値 C, 67.91; H, 5.94.

実測値: C, 68.21; H, 6.14.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 424.1262. 実測値: 424.1172.

【0027】実施例3の生成物については、以下の通

り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 7.14 - 7.36 (m, 30H), 5.74 (d, 2H, $J_{\text{H-P}} = 17.4\text{ Hz}$), 2.00 (t, 4H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 1.13 - 1.19 (m, 4H), 0.79 - 0.83 (m, 2H)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 8.1。

IR (液膜): 2938, 1591, 1491, 1270, 1191, 1164, 1025, 928, 754 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ としての計算値 C, 67.15; H, 5.26。

実測値: C, 67.39; H, 5.41。

FAB-MASS (EI, 70 eV): 804 (M+)。

【0028】実施例4の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.97 - 7.41 (m, 20H), 6.12 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 17.6\text{ Hz}$)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 7.3。

IR (液膜): 3062, 2928, 1593, 1555, 1491, 1441, 1274, 1191, 1027, 926, 758, 690 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 70.26; H, 4.76。

実測値: C, 70.29; H, 4.94。

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 444.0949。実測値: 444.0902。

【0029】実施例5の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 7.08 - 7.33 (m, 19H), 6.19 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 17.0\text{ Hz}$)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 6.8。

IR (液膜): 3064, 1593, 1489, 1272, 1212, 1191, 1164, 1093, 1025, 938, 768 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClO}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 65.20; H, 4.21。

実測値 = C, 64.90; H, 4.27。

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 478.0559。実測値: 478.0489。

【0030】実施例6の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.83 - 7.34 (m, 19H), 6.16 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 17.0\text{ Hz}$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 7.1。

IR (液膜): 3066, 1597, 1491, 127

4, 1212, 1191, 1162, 1025, 934, 797, 766 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{FO}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 67.52; H, 4.36。

実測値: C, 67.51; H, 4.40。

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 462.0855。実測値: 462.0799。

【0031】実施例7の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.97 - 7.33 (m, 19H), 6.20 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 17.9\text{ Hz}$), 2.22 (s, 3H)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 7.6。

IR (液膜): 3062, 1593, 1551, 1491, 1274, 1212, 1191, 1164, 1025, 932, 766 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 70.73; H, 5.06。

実測値: C, 70.65; H, 5.07。

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 458.1106。実測値: 458.1096。

【0032】実施例8の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.06 - 7.50 (m, 15H), 5.88 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 16.4\text{ Hz}$), 2.30 (t, 2H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 2.04 (t, 2H, $J = 7.3\text{ Hz}$), 1.63 - 1.69 (m, 2H)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 6.9。

IR (液膜): 2928, 1591, 1491, 1270, 1191, 1164, 1025, 928, 754 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 66.19; H, 5.09; N, 3.22。

実測値: C, 66.32; H, 5.16; N, 3.14。

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 435.1058。実測値: 435.1035。

【0033】実施例9の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.15 - 7.46 (m, 15H), 5.94 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 17.4\text{ Hz}$), 3.55 - 3.68 (m, 2H), 2.39 (t, 2H, $J = 6.5\text{ Hz}$), 1.82 (bs, 1H)。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 7.4。

IR (液膜): 3416, 3062, 2932, 1591, 1491, 1249, 1212, 1191, 936, 754 cm^{-1} 。

元素分析値: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PS}$ としての計算値 C,

64.07; H, 5.13.

実測値: C, 63.96; H, 5.16.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 412.0898. 実測値: 412.0902.

【0034】実施例10の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.17 - 7.39 (m, 15H), 5.90 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 6.7\text{ Hz}$), 3.26 (t, 2H, $J = 6.7\text{ Hz}$), 2.33 (t, 2H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 1.77 - 1.79 (m, 2H) $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 7.6.

IR (液膜): 2962, 1591, 1491, 1270, 1214, 1191, 1025, 930, 752 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClO}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 62.09; H, 4.98.

実測値: C, 62.44; H, 5.06.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 444.0716. 実測値: 444.0698.

【0035】実施例11の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.08 - 7.34 (m, 15H), 5.85 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 6.7\text{ Hz}$), 3.97 (t, 2H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 2.41 (t, 2H, $J = 7.0\text{ Hz}$), 1.04 (s, 9H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 6.9.

IR (液膜): 2976, 1729, 1591, 1491, 1280, 1214, 1191, 1162, 932, 768 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{PS}$ としての計算値 C, 65.31; H, 5.89.

実測値: C, 65.66; H, 6.14.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 496.1473. 実測値: 496.1425.

【0036】実施例12の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.10 - 7.41 (m, 15H), 6.09 (bs, 1H), 6.04 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 16.6\text{ Hz}$), 1.92 - 1.97 (m, 4H), 1.31 - 1.34 (m, 4H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 8.6.

IR (液膜): 3062, 2934, 1593, 1551, 1491, 1274, 1214, 1164, 1027, 928, 766 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 69.62; H, 5.62.

実測値: C, 69.58; H, 5.80.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 448.1262. 実測値: 448.1213.

【0037】実施例13の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.07 - 7.36 (m, 15H), 6.16 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 7.7\text{ Hz}$), 3.67 (s, 2H), 3.11 (s, 3H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 8.6.

IR (液膜): 3046, 2934, 1591, 1491, 1274, 1214, 1191, 1120, 930, 756 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PS}$ としての計算値 C, 64.07; H, 5.13.

実測値: C, 64.35; H, 5.23.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 412.0898. 実測値: 412.0839.

【0038】実施例14の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.15 - 7.38 (m, 15H), 6.54 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 20.1\text{ Hz}$), 2.88 (s, 2H), 2.19 (t, 4H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.14 - 1.15 (m, 8H), 0.82 (t, 6H, $J = 6.7\text{ Hz}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 10.0.

IR (液膜): 3064, 2960, 2866, 1593, 1491, 1274, 1216, 1193, 1164, 930, 768 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{PS}$ としての計算値 C, 68.34; H, 7.12; N, 2.75.

実測値: C, 68.90; H, 7.39; N, 2.67.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 509.2154. 実測値: 509.2124.

【0039】実施例15の生成物については、以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.14 - 7.36 (m, 15H), 6.43 (d, 1H, $J_{\text{H-P}} = 22.9\text{ Hz}$), -0.08 (s, 9H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 5.6.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) 4.4 ($J_{\text{P-Si}} = 26.2\text{ Hz}$).

IR (液膜): 3064, 2960, 1593, 1491, 1272, 1251, 1212, 1191, 1164, 930, 841, 793, 754 cm^{-1} .

元素分析値: $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PSSi}$ としての計算値 C, 62.70; H, 5.72.

実測値: C, 63.26; H, 5.60.

HRMS (EI, 70 eV): 計算値: 440.1031. 実測値: 440.1035.

【0040】

【発明の効果】本発明により、医薬、農薬ファインケミカルズの合成に有用な新規なチオアルケニルホスホン酸エステルが、アセチレン類にチオリン酸エステルを反応

させるのみで、簡便、安全、かつ効率的に合成され、その分離精製も容易である。従って、本発明は工業的に多大の効果をもたらす。

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月25日(2000.1.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

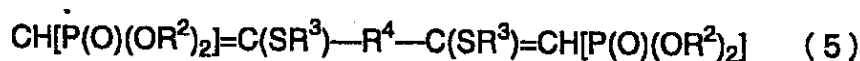
【補正方法】変更



(式中、 R^4 はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表されるジアセチレン化合物に、下記一般式

(2)

【化5】

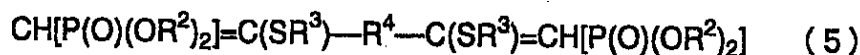


(式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ意味を有する)で表されるビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4



(式中、 R^2 および R^3 はアリール基を示し、 R^4 はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表されるビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】即ち、本発明によれば、パラジウム錯体触媒存在下に、チオリン酸エステル類とアセチレン化合物を反応させることを特徴とする、チオアルケニルホスホン酸エステルの新規な製造方法が提供され、また、本新規合成法により、新規なチオアルケニルホスホン酸エステルが提供される。即ち、本発明によれば、パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式(1)

【化9】

【補正内容】

【請求項2】パラジウム錯体触媒存在下に、下記一般式(4)

【化4】

(式中、 R^2 および R^3 はアリール基を示す)で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、

下記一般式(5)

【化6】

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】下記一般式(5)

【化8】



(式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる1個の基を示す)で表されるアセチレン化合物に、下記一般式(2)

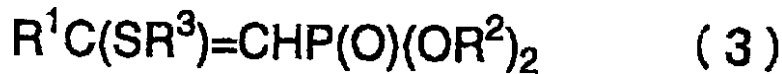
【化10】



(式中、 R^2 および R^3 はアリール基を示す)で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、

下記一般式(3)

【化11】



(R¹、R²およびR³は、前記と同じ意味を有する)で表されるチオアルケニルホスホン酸エステルの製造方法が提供される。また、本発明によれば、パラジウム錯

体触媒存在下に、下記一般式(4)

【化12】

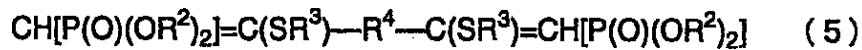


(式中、R⁴はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表されるジアセチレン化合物に、下記一般式(2)

【化13】

(式中、R²およびR³はアリール基を示す)で表されるチオリン酸エステルを反応させることを特徴とする、下記一般式(5)

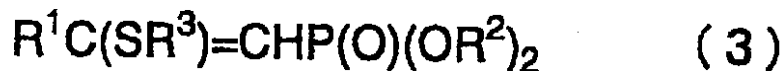
【化14】



(式中、R²、R³及びR⁴は前記と同じ意味を有する)で表されるビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物の製造方法が提供される。さらに、本発明に

よれば、下記一般式(3)

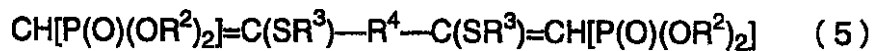
【化15】



(式中、R¹は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基およびシリル基の中から選ばれる1個の基を示し、R²およびR³はアリール基を示す)で表され

るチオアルケニルホスホン酸エステルが提供される。さらにまた、本発明によれば、下記一般式(5)

【化16】



(式中、R²およびR³はアリール基を示し、R⁴はアルキレン基またはシクロアルキレン基を示す)で表され

るビス(チオアルケニルホスホン酸エステル)化合物が提供される。