

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/108696

発行日 平成25年6月27日(2013.6.27)

(43) 国際公開日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/00 (2006.01)	C07C 67/00 CSP	4C023
C07C 69/78 (2006.01)	C07C 69/78	4C055
C07C 69/63 (2006.01)	C07C 69/63	4C062
C07C 69/24 (2006.01)	C07C 69/24	4H006
C07C 69/653 (2006.01)	C07C 69/653	4H039
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 37 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2012-503280 (P2012-503280)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(21) 国際出願番号	PCT/JP2011/055043	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 国際出願日	平成23年3月4日(2011.3.4)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2010-49003 (P2010-49003)	(72) 発明者	石原 一彰 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
(32) 優先日	平成22年3月5日(2010.3.5)	(72) 発明者	ウヤヌク ムハメット 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	Fターム(参考)	4C023 DA02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -アシロキシカルボニル化合物の製法及び新規な α -アシロキシカルボニル化合物

(57) 【要約】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法は、酸化剤であるヒドロペルオキシドと触媒前駆体であるヨージド塩とを用いて、カルボン酸と 位に水素原子を持つケトン、アルデヒド及びエステルからなる群より選ばれたカルボニル化合物との分子間反応を行うことにより、前記カルボニル化合物の 位に前記カルボン酸由来のアシロキシ基を導入するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化剤であるヒドロペルオキシドと触媒前駆体であるヨージド塩とを用いて、カルボン酸と 位に水素原子を持つケトン、アルデヒド及びエステルからなる群より選ばれたカルボニル化合物との分子間反応を行うことにより、前記カルボニル化合物の 位に前記カルボン酸由来のアシロキシ基を導入する、

- アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 2】

前記ヒドロペルオキシドは、有機ヒドロペルオキシドである、

請求項 1 に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

10

【請求項 3】

前記ヒドロペルオキシドは、前記カルボン酸及び前記カルボニル化合物のうちモル数の少ないものに対して 1 ~ 5 当量使用する、

請求項 1 又は 2 に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 4】

前記ヨージド塩は、アンモニウムヨージド、ホスホニウムヨージド及びアルカリ金属ヨージドからなる群より選ばれた 1 種以上である、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 5】

前記ヨージド塩は、前記カルボン酸及び前記カルボニル化合物のうちモル数の少ないものに対して 1 ~ 5 0 m o l % 使用する、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

20

【請求項 6】

反応溶媒として、エーテル系溶媒、エステル系溶媒及びニトリル系溶媒からなる群より選ばれる 1 種以上を用いる、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 7】

2 5 以上で反応を行う、

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 8】

前記カルボニル化合物は、部分構造に $-C(=O)-CH_2-$ を有する、

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

30

【請求項 9】

アミンの存在下で反応を行う、

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 10】

前記カルボン酸は、不飽和脂肪族カルボン酸である、

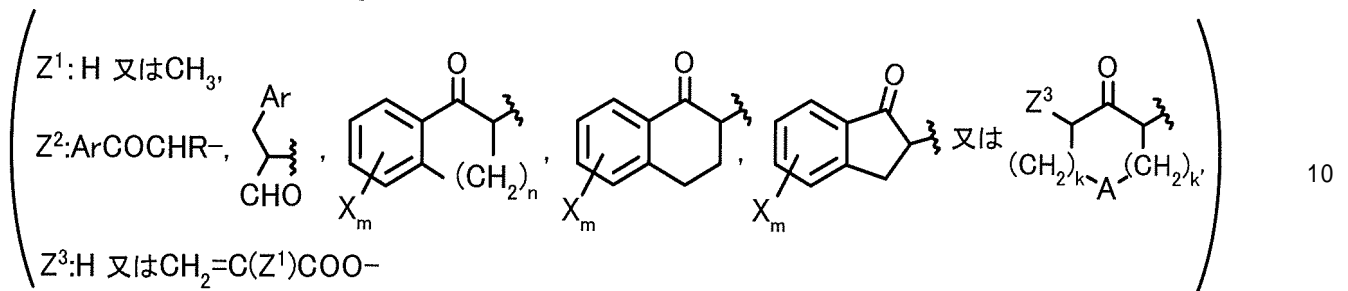
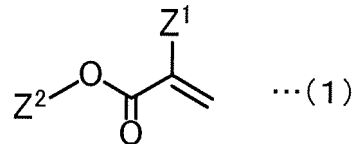
請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の - アシロキシカルボニル化合物の製法。

【請求項 11】

下記式 (1) で表される新規な - アシロキシカルボニル化合物。

40

【化 1】



式(1)中、

Arはフェニル基、1以上のアルキル基を有するフェニル基又は1以上のハロゲン原子を有するフェニル基であり、

Rはアルキル基であり、

Xはアルキル基又はハロゲン原子であり、

mは0~4の整数であり、

nは1~4の整数であり、

k, k'はそれぞれ0~4の整数で且つk+k'が1~4の整数であり、

AはO, S, NH, NR又はCHR(Rはアルキル基)である。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 α -アシロキシカルボニル化合物の製法及び新規な α -アシロキシカルボニル化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

α -オキシカルボニル化合物は数多くの天然物や医薬品の有用な骨格である。 α -アシロキシカルボニル化合物の従来合成法では、猛毒な重金属酸化剤(Pb, Mn, Tl)を化学量論量用いられた。最近、超原子価ヨウ素化合物を重金属酸化剤の代わりに用いる合成法も報告されている。最近の例として、落合らのケトンと酢酸の分子間カップリング反応がある(非特許文献1)。具体的には、酢酸溶媒中、化学量論量のルイス酸存在下、触媒量のヨードベンゼンとメタクロロ過安息香酸(mCPBA)から*in situ*で調製される超原子価ヨウ素化合物を用いて、ケトンの α 位がアシロキシ化された化合物を得ている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.), 2005年, 127巻, 12244頁

40

【発明の開示】

【0004】

しかしながら、上述した方法では、反応基質に対して3当量以上のルイス酸(BF₃·Et₂O)が不可欠である。また、反応基質である酢酸は溶媒量つまり大過剰使用されている。更に、反応基質の適応範囲はそれほど広いものではない。

【0005】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、 α -アシロキシカルボニル化合物の製法であって、ルイス酸を使用したり反応基質であるカルボン酸を大過剰に

50

使用したりする必要がなく、反応基質の適応範囲が広い方法を提供することを主目的とする。

【0006】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、ヨージド塩とヒドロペルオキシドとを用いて、カルボン酸と 位に水素原子を持つケトン、アルデヒド及びエステルからなる群より選ばれたカルボニル化合物との分子間 - アシロキシ化反応を試みたところ、目的とする - アシロキシカルボニル化合物が高収率で得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

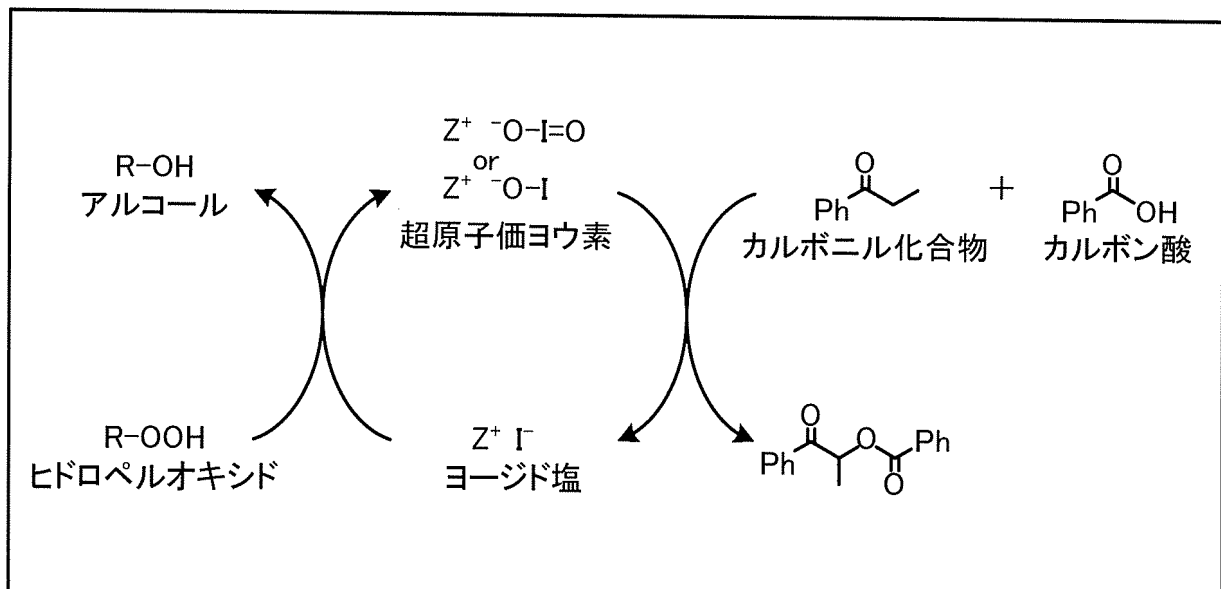
即ち、本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法は、酸化剤であるヒドロペルオキシドと触媒前駆体であるヨージド塩とを用いて、カルボン酸と 位に水素原子を持つケトン、アルデヒド及びエステルからなる群より選ばれたカルボニル化合物との分子間反応を行うことにより、前記カルボニル化合物の 位に前記カルボン酸由来のアシロキシ基を導入するものである。

【0008】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法によれば、ルイス酸を使用したり反応基質であるカルボン酸を大過剰に使用したりする必要がなく、 - アシロキシカルボニル化合物を得ることができる。また、カルボン酸由来のアシロキシ基が導入されるカルボニル化合物として、ケトン、アルデヒド、エステルを用いることができ、反応基質の適応範囲が広い。こうした - アシロキシカルボニル化合物の製法は、下記式にしたがって反応が進行するものと考えている。なお、下記式では、便宜上、カルボニル化合物としてプロピオフェノンを例示し、カルボン酸として安息香酸を例示した。まず、ヨージド塩 ($Z^+ I^-$; 但し、 Z^+ はカウンターカチオン) とヒドロペルオキシド ($ROOH$; R は水素又はアルキル) とが反応して、超原子価ヨウ素化合物とヒドロペルオキシドの還元体 (ROH) とが生成する。次に、生成した超原子価ヨウ素化合物が触媒として機能してカルボニル化合物とカルボン酸との分子間反応が進行し、 - アシロキシカルボニル化合物が生成する。このとき、超原子価ヨウ素化合物は再びヨージド塩 (触媒前駆体) に戻る。

【0009】

【化1】



【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法は、酸化剤であるヒドロペルオキシドと触媒前駆体であるヨージド塩とを用いて、カルボン酸と 位に水素原子を持つケトン、アルデヒド及びエステルからなる群より選ばれたカルボニル化合物との分子間反応を行う

ことにより、前記カルボニル化合物の 位に前記カルボン酸由来のアシロキシ基を導入するものである。

【0011】

本発明の -アシロキシカルボニル化合物の製法において、ヒドロペルオキシドとしては、過酸化水素水や有機ヒドロペルオキシドが挙げられるが、有機ヒドロペルオキシドが好ましい。また、有機ヒドロペルオキシドとしては、*t*-ブチルヒドロペルオキシドやクメンヒドロペルオキシドが挙げられるが、*t*-ブチルヒドロペルオキシドが好ましい。なお、過酸化水素水は、安価であるため、-アシロキシカルボニル化合物の収率が有機ヒドロペルオキシドに比べて低くても、経済的観点から有利になることがある。また、ヒドロペルオキシドは、カルボン酸及びカルボニル化合物のうちモル数の少ないものに対して 1 ~ 5 当量使用することが好ましく、1 . 1 ~ 2 . 5 当量使用することがより好ましい。使用量が少なすぎると、反応機構から考えて反応が終了しないことがあるため好ましくなく、使用量が多すぎると、それによって収率が大きく向上することがないため経済的見地から好ましくない。ヒドロペルオキシドの使用形態としては、溶媒で希釈された形態のものが好ましく、その場合、溶媒として有機溶媒（例えばデカンなどの炭化水素系溶媒）を用いてもよいし水を用いてもよい。

10

【0012】

本発明の -アシロキシカルボニル化合物の製法において、ヨージド塩としては、アンモニウムヨージドやホスホニウムヨージド、アルカリ金属ヨージドなどが挙げられる。アンモニウムヨージドとしては、テトラアルキルアンモニウムヨージド（テトラアルキルの 4 つのアルキルは、すべて同じであってもよいし、2 つ又は 3 つが同じであってもよいし、すべて異なってもよい）、テトラアリアルアンモニウムヨージド（テトラアリアル 4 つのアリアルは、すべて同じであってもよいし、2 つ又は 3 つが同じであってもよいし、すべて異なってもよい）、テトラアリアルアルキルアンモニウムヨージド（テトラアリアルアルキルの 4 つのアリアルアルキルは、すべて同じであってもよいし、2 つ又は 3 つが同じであってもよいし、すべて異なってもよい）などのほか、アルキルとアリアルとが混在したりアルキルとアリアルアルキルとが混在したりアリアルとアリアルアルキルとが混在したアンモニウムヨージドなどが挙げられる。こうしたアンモニウムヨージドとしては、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラプロピルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラペンチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージド、テトラヘプチルアンモニウムヨージド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヨージド、テトラオクタデシルアンモニウムヨージド、エチルトリメチルアンモニウムヨージド、エチルトリプロピルアンモニウムヨージド、トリメチルフェニルアンモニウムヨージド、トリエチルフェニルアンモニウムヨージド、（1, 2-ジフェニルプロピル）トリメチルアンモニウムヨージド、トリメチル-（1-フェニルエチル）アンモニウムヨージド、ベンジルトリエチルアンモニウムヨージドなどが挙げられるが、このうち炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を 4 つ有するアンモニウムヨージドが好ましい。ホスホニウムヨージドについても、アンモニウムヨージドと同様である。ホスホニウムヨージドとしては、テトラフェニルホスホニウムヨージド、メチルトリフェニルホスホニウムヨージド、トリブチルメチルホスホニウムヨージドなどが挙げられるが、このうちテトラフェニルホスホニウムヨージドやメチルトリフェニルホスホニウムヨージドが好ましい。アルカリ金属ヨージドとしては、ヨウ化カリウムやヨウ化ナトリウムなどが挙げられる。こうしたアルカリ金属ヨージドを有機溶媒中で用いる場合には、溶解度を高めるために、アルカリ金属イオンを取り込むことが可能なクラウンエーテルなどの環状エーテルを併用することが好ましい。例えば、ヨウ化カリウムと 18-クラウン-6 とを組み合わせて用いることが好ましい。また、ヨージド塩は、カルボン酸及びカルボニル化合物のうちモル数の少ないものに対して 1 ~ 50 mol % 使用することが好ましく、5 ~ 20 mol % 使用することがより好ましい。使用量が少なすぎると、反応速度が遅くなり、反応終了までに長期間を要するため好ましくなく、使用量が多すぎると、それによって収率が大きく向上することがないため経済的見地から好ましくな

20

30

40

50

い。

【0013】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、反応溶媒として、エーテル系溶媒、エステル系溶媒及びニトリル系溶媒からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。反応基質に用いるカルボン酸やカルボニル化合物を反応溶媒として兼用してもよいが、高価な反応基質を用いる場合には好ましくない。このため、通常知られている反応溶媒を用いることになるが、その場合にはエーテル系溶媒、エステル系溶媒及びニトリル系溶媒からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましく、エステル系溶媒を用いることがより好ましい。エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどが挙げられる。エステル系溶媒としては、酢酸メチルや酢酸エチルなどが挙げられる。ニトリル系溶媒としては、アセトニトリルやプロピオニトリル、ブチロニトリルなどが挙げられる。なお、酸化剤が水分を含んでいるものであっても反応が進行することから、反応系内から積極的に水分を除去する必要はない。

10

【0014】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、反応温度は、反応基質に応じて適宜設定すればよいが、25以上が好ましく、50以上がより好ましい。25未満では、反応速度が遅くなり反応が終了するまでに長期間を要するため好ましくない。反応温度の上限は、反応基質が分解せず副反応が支配的にならないように適宜設定すればよいが、例えば100以下としてもよい。また、反応時間も、反応基質に応じて適宜設定すればよい。

20

【0015】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、カルボニル化合物は、カルボニル炭素にメチレン(-CH₂-)が結合していること、つまり部分構造に-C(=O)-CH₂-を有することが好ましい。この場合、位の水素原子はこのメチレンの水素原子である。カルボニル炭素にメチルやメチンが結合している場合よりもメチレンが結合している場合の方が、カルボニル化合物の - アシロキシ化反応が進行しやすいため好ましくない。

【0016】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、反応基質であるカルボニル化合物とカルボン酸の適応範囲はかなり広い。カルボニル化合物としては、ケトン、アルデヒド、エステルのいずれかを使用することができる。この中には、1,3-ジケトン、1,3-ジアルデヒド、1,3-ジエステル、1,3-ケトアルデヒド、1,3-ケトエステルも含まれる。こうしたカルボニル化合物としては、R^a-C(=O)-CH₂-R^b又はR^a-C(=O)-CH₂-C(=O)-R^cで表されるものが挙げられる。R^aとしては、例えば、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリロキシなどが挙げられ、水素原子以外のものは置換基を有していてもよい。R^bとしては、例えば、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリロキシなどが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。R^cとしては、例えば、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリロキシなどが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。また、R^aとR^bは、互いに結合して炭化水素鎖を形成していてもよく、炭化水素鎖の少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されていてもよい。R^aとR^cも、互いに結合して炭化水素鎖を形成していてもよく、その炭化水素鎖の少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されていてもよい。なお、炭化水素鎖の1つの炭素原子がヘテロ原子(O, S, NH, NR; 但しRはアルキル)に置換されていてもよい。そのようなカルボニル化合物としては、テトラヒドロピラノン、インダノン、テトラロン及びそれらの誘導体などが挙げられる。

30

40

【0017】

アルキルとしては、特に限定されないが、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブ

50

ロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルなどが挙げられる。シクロアルキルとしては、特に限定されないが、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。アルケニルとしては、特に限定されないが、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニルなどが挙げられる。シクロアルケニルとしては、特に限定されないが、例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどが挙げられる。アルキニルとしては、特に限定されないが、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニルなどが挙げられる。アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル及びアルキニルが置換基を有する場合、その置換基としてはハロゲン原子、ニトロ、ニトリル、アリール、ヘテロ環、アルコキシカルボニル、アルコキシ、シリルオキシなどが挙げられる。なお、アリールやヘテロ環の具体例は後述する。

10

【0018】

アリールとしては、特に限定されないが、例えば、フェニル、ナフチル及びそれらの少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されたものなどが挙げられる。ヘテロ環としては、特に限定されないが、例えば、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリルなどのほか、それらとベンゼン、ナフタレン又はシクロアルカンとの縮環化合物などが挙げられ、更に、少なくとも1つの水素原子が置換基で置換されたものなどが挙げられる。これらの場合の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ、ニトリル、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールなどが挙げられる。アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール及びアルキニルの具体例は、上述した通りである。また、アルコキシ及びシクロアルコキシの具体例は、後述する。

20

【0019】

アルコキシとしては、特に限定されないが、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ベンジルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメチルオキシなどが挙げられる。シクロアルコキシとしては、特に限定されないが、例えば、シクロプロポキシ、シクロペントキシ、シクロヘキソキシなどが挙げられる。アリロキシとしては、特に限定されないが、例えば、フェノキシ、ナフトキシ及びそれらの少なくとも1つの水素原子が置換されたものなどが挙げられる。この場合の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ、ニトリル、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アルコキシ、シクロアルコキシなどが挙げられ、それらの具体例は上述した通りである。

30

【0020】

反応基質の具体例としては、例えば、上述した $R^a - C(=O) - CH_2 - R^b$ 又は $R^a - C(=O) - CH_2 - C(=O) - R^c$ で表されるカルボニル化合物において、 R^a 、 R^b 、及び R^c が以下に示される置換基から選ばれるものが挙げられる。即ち、 R^a が水素原子、メチル、*t*-ブトキシ、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ハロゲン化フェニル、メトキシフェニル、ピフェニル、メチルイミダゾリル、フェニルイミダゾリル、メトキシ、ピリジル、ベンジル、又はチエニルを示し、 R^b が水素原子、ベンジル、フェニル、又は $C_1 \sim C_{16}$ アルキル基（但し、フェニル基又はアルキル基はハロゲン（特にクロロ又はプロモ）、フェニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、又はメトキシメチルオキシで置換されていてもよく、二重結合をその一部に有するものであってもよい）を示し、及び、 R^c が水素原子、メチル、*t*-ブトキシ、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、ハロゲン化フェニル、メトキシフェニル、ピフェニル、メチルイミダゾリル、フェニルイミダゾリル、メトキシ、ピリジル、ベンジル、又はチエニルを示す化合物から選ばれるカルボニル化合物を用いることができる。また、 R^a と R^b と $C(=O)CH_2$ とが互いに結合して、シクロアルカン、例えば、シクロヘキサン、又はシクロペンタンを形成したカルボニル化合物であってもよい。更には当該シクロアルカンと芳香環、例えば、フェニルとの縮合環化合物であってもよい。シク

40

50

ロアルカン及び芳香環は、置換基、例えば、アルキル基（特に、*t*-ブチル基）、又は、ハロゲン（特に、プロモ）を有していてもよい。或いは、 R^a と R^b と $C(=O)CH_2$ とが互いに結合して、環状エーテル、例えばテトラヒドロピランを形成していてもよい。

【0021】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、 - アシロキシ化反応を促進したり副生成物の生成を抑制したりするために添加剤を用いてもよい。こうした添加剤としては、アミンが好ましく、1級又は2級アミンがより好ましい。具体的には、ピロリジン、ペペリジン、2,2,6,6-テトラアルキルペペリジン、モルフォリン、4-フェニルブチルアミンなどが挙げられる。こうした添加剤は、特に反応基質がアルデヒドの場合に有効である。

10

【0022】

なお、その他にも、例えば天然物の合成中間体や医薬、農薬の合成中間体、重合体のモノマーなどが部分構造としてケトン、アルデヒド及びエステルいずれかのカルボニル骨格を有している場合、その合成中間体やモノマーを反応基質として使用することもできる。

【0023】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、もう一方の反応基質であるカルボン酸の適応範囲もかなり広い。カルボン酸としては、 R^dCO_2H で表されるものが好ましい。 R^d としては、例えば、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロ環などが挙げられ、水素原子以外のものは置換基を有していてもよい。これらの具体例は上述したとおりである。こうしたカルボン酸の代表例としては、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸などの飽和脂肪族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸、安息香酸などの芳香族カルボン酸等が挙げられる。このうち、不飽和脂肪族カルボン酸は、本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法が酸化反応であるにもかかわらず、不飽和結合が酸化されたり重合反応が進行したりすることなく、分子間酸化的カップリング反応が選択的に効率よく進行した。

20

【0024】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物の製法において、カルボニル化合物及びカルボン酸の使用量は、反応性を考慮して適宜設定すればよい。カルボン酸とカルボニル化合物との混合比は、好ましくは0.5 : 2 ~ 2 : 0.5、より好ましくは1 : 2 ~ 2 : 1である。経済的な見地からすると、カルボニル化合物に対してカルボン酸を1当量用いるのが好ましいが、カルボニル化合物に比べてカルボン酸の価格が高い場合とかカルボニル化合物が過剰量存在した方が反応性に優れる場合には、カルボニル化合物に対してカルボン酸の使用量を1当量より少なくしてもよい。逆に、カルボン酸に比べてカルボニル化合物の価格が高い場合とかカルボン酸が過剰量存在した方が反応性に優れる場合には、カルボニル化合物に対してカルボン酸の使用量を1当量より多くしてもよい。

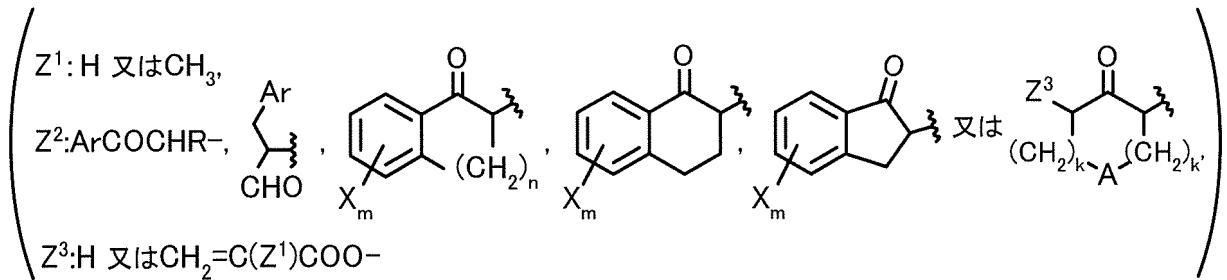
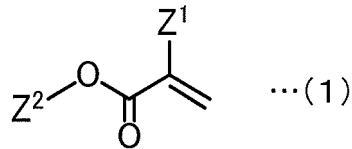
30

【0025】

本発明の - アシロキシカルボニル化合物は、下記式(1)で表されるものである。

40

【化 2】



10

ここで、Ar はフェニル基、1 以上のアルキル基を有するフェニル基又は 1 以上のハロゲン原子を有するフェニル基であり、R はアルキル基であり、X はアルキル基又はハロゲン原子であり、m は 0 ~ 4 の整数であり、n は 1 ~ 4 の整数であり、k, k' はそれぞれ 0 ~ 4 の整数で且つ k + k' が 1 ~ 4 の整数であり、A は O, S, NH, NR 又は CHR (R はアルキル基) である。

【0026】

アルキル基としては、例えば、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、s-ブチル基、t-ブチル基などの炭素数 1 ~ 8 の分岐を有していてもよいアルキル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。上述した本発明の製法は、このような式(1)の -アシロキシカルボニル化合物を製造するのに適している。また、式(1)の -アシロキシカルボニル化合物は、アクリル酸骨格又はメタクリル酸骨格を有するため、ポリマーを合成するためのモノマーとして有用である。こうしたモノマーを重合して得られるポリマーは、高い耐熱性あるいは高い屈折率を有することが期待されたり、硬化収縮を抑制することが期待されたりする。

20

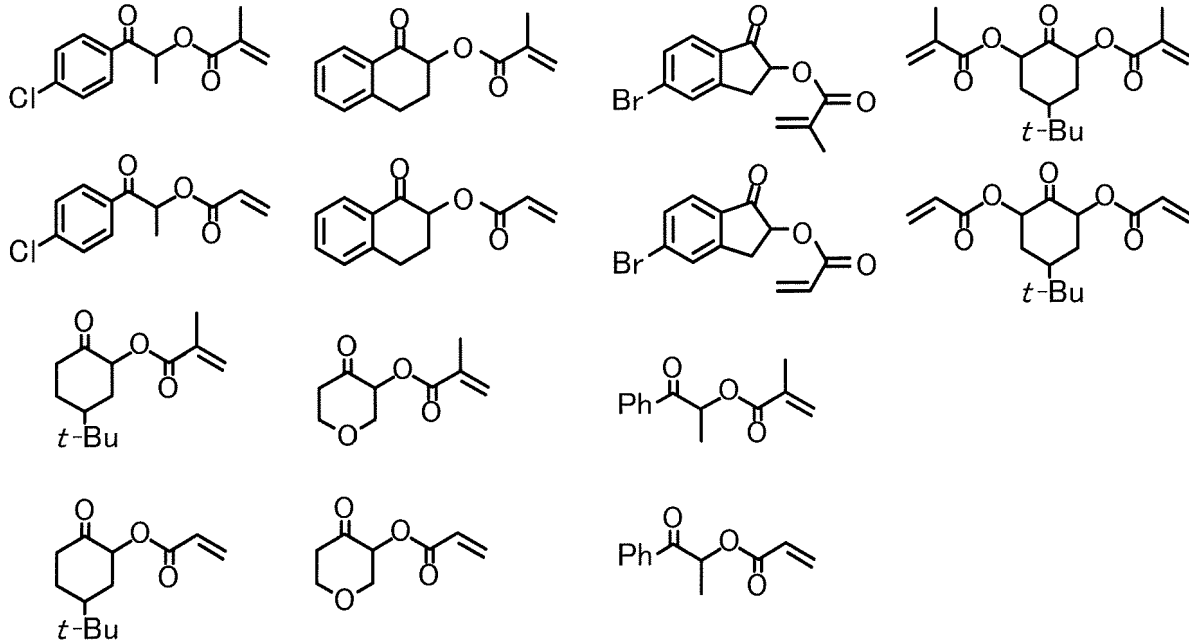
【0027】

式(1)の -アシロキシカルボニル化合物としては、例えば、下記式に示すものが挙げられる。

30

【0028】

【化3】



10

【0029】

20

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【0030】

[実施例1]

プロピオフェノン(134mg, 1.0mmol)と、安息香酸(61.1mg, 0.5mmol)と、 Bu_4NI (18.5mg, 0.05mmol, 安息香酸に対して10mol%)を酢酸エチル(5mL)に溶かし、TBHP(5.5M デカン溶液(Aldrich製); 0.18mL, 1.0mmol, 安息香酸に対して2当量)を室温で入れた。反応混合液を75のオイルバスに入れて24時間加熱しながら撹拌した。反応終了後、反応液を室温に冷やして、 $Na_2S_2O_3$ 水溶液と $NaHCO_3$ 水溶液で洗った。水層を酢酸エチルで抽出して、有機層を食塩水と水で洗った。得られた有機層を無水 Na_2SO_4 で乾燥させた。溶媒をエバポレーターで除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒はHexane:EtOAc=20:1(v/v))によって目的とする生成物である2-ベンゾイロキシ-1-フェニル-1-プロパノン単離した(126mg, 0.495mmol, 収率99%)。

30

【0031】

得られた生成物のスペクトルデータは以下の通り。 1H NMR($CDCl_3$, 400MHz) 1.68(d, $J=6.9$ Hz, 3H), 6.21(q, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.43-7.51(m, 4H), 7.56-7.62(m, 2H), 8.01(d, $J=6.9$ Hz, 2H), 8.09(d, $J=7.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz) 17.1, 71.8, 128.3(2C), 128.4(2C), 128.7(2C), 129.4, 129.7(2C), 133.2, 133.5, 134.3, 165.8, 196.6.

40

【0032】

[実施例2]

実施例1において、安息香酸を1.0mmol、 Bu_4NI を0.1mmol(安息香酸に対して10mol%)、TBHPを2.0mmol(安息香酸に対して2当量)使用し、50時間加熱した以外は、実施例1と同様にして生成物を得た。収率は80%であった。

【0033】

[実施例3]

50

実施例 1 において、安息香酸を 2.0 mmol、Bu₄NI を 0.1 mmol (プロピオフェノンに対して 10 mol%)、TBHP を 2.0 mmol (プロピオフェノンに対して 2 当量) 使用し、68 時間加熱した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 80% であった。

【0034】

[実施例 4]

実施例 1 において、安息香酸を 1 mmol、Bu₄NI を 0.1 mmol (安息香酸に対して 10 mol%)、TBHP を 1.1 mmol (安息香酸に対して 1.1 当量) 使用し、29 時間加熱した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 76% であった。

10

【0035】

[実施例 5]

実施例 4 において、TBHP (5.5 M デカン溶液) の代わりに TBHP (70% 水溶液) を 1.1 mmol (安息香酸に対して 1.1 当量) 使用した以外は、実施例 4 と同様にして生成物を得た。収率は 72% であった。

【0036】

[実施例 6]

実施例 1 において、安息香酸を 1.0 mmol、Bu₄NI の代わりに (C₁₈H₃₇)₄NI を 0.1 mmol (安息香酸に対して 10 mol%)、TBHP を 2.0 mmol (安息香酸に対して 2 当量) 使用し、47 時間加熱した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 92% であった。なお、(C₁₈H₃₇)₄NI は、(C₁₈H₃₇)₄NBr から常法により調製した。

20

【0037】

[実施例 7]

実施例 1 において、安息香酸を 1.0 mmol、Bu₄NI の代わりに Ph₄PI を 0.1 mmol (安息香酸に対して 10 mol%)、TBHP を 2.0 mmol (安息香酸に対して 2 当量) 使用し、52 時間加熱した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 76% であった。

【0038】

[実施例 8]

実施例 1 において、安息香酸を 1.0 mmol、Bu₄NI の代わりに Ph₃MePI を 0.1 mmol (安息香酸に対して 10 mol%)、TBHP を 2.0 mmol (安息香酸に対して 2 当量) 使用した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 76% であった。

30

【0039】

[実施例 9]

実施例 1 において、Bu₄NI の代わりに KI を 0.05 mmol (安息香酸に対して 10 mol%)、18-クラウン-6 を 0.05 mmol (安息香酸に対して 10 mol%) 使用した以外は、実施例 1 と同様にして生成物を得た。収率は 84% であった。なお、18-クラウン-6 を用いなかった場合には、ヨウ化カリウムが溶媒に溶解しないため、活性が低かった。

40

【0040】

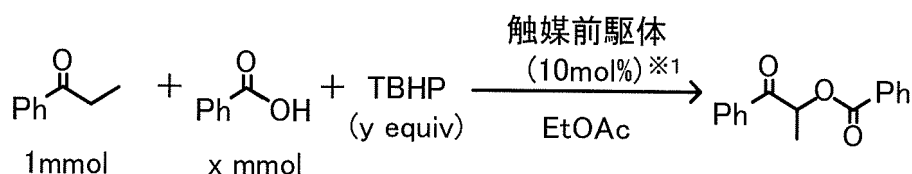
実施例 1 ~ 9 の結果を表 1 に示す。酸化剤の当量や収率は、ケトン及びカルボン酸のうちモル数の少ない方を基準として計算した。表 1 から明らかなように、触媒前駆体としてアンモニウムヨードを用いた場合、ケトンとカルボン酸の混合比が 2 : 1 (実施例 1) の場合には定量的に反応が進行し、混合比が 1 : 1 (実施例 2) や 1 : 2 (実施例 3) の場合でも効率よく反応が進行した。また、触媒前駆体として、テトラブチルアンモニウムヨード (実施例 1 ~ 5) やテトラオクタドデシルアンモニウムヨード (実施例 6) を用いた場合のほか、テトラフェニルホスホニウムヨード (実施例 7) やメチルトリフェニルホスホニウムヨード (実施例 8) を用いた場合でも、アルカリ金属のヨードを用

50

いた場合（実施例 9）でも効率よく反応が進行した。また、酸化剤に水分が含まれている場合（実施例 5）でも、水分が含まれていない場合（実施例 4）と遜色ない程度に反応が進行した。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】



	触媒前駆体	x (mmol)	y ^{※1} (equiv)	TBHPの形態	反応条件	収率(%)
実施例1	Bu ₄ NI	0.5	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 24h	99
実施例2	Bu ₄ NI	1	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 50h	80
実施例3	Bu ₄ NI	2	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 68h	80
実施例4	Bu ₄ NI	1	1.1	5.5Mデカン溶液	75°C, 29h	76
実施例5	Bu ₄ NI	1	1.1	70%水溶液	75°C, 29h	72
実施例6	(CH ₁₈ H ₃₇) ₄ NI	1	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 47h	92
実施例7	Ph ₄ PI	1	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 52h	76
実施例8	Ph ₃ MePI	1	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 24h	76
実施例9	KI+18-Crown-6	0.5	2	5.5Mデカン溶液	75°C, 24h	84

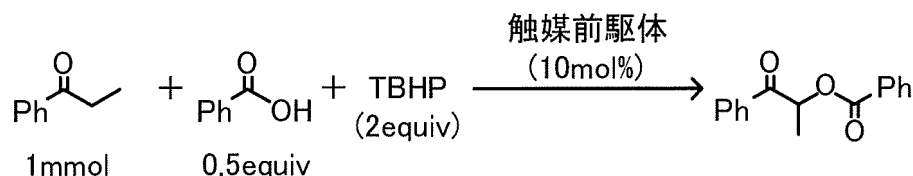
※1 触媒前駆体とTBHPの量は、カルボニル化合物とカルボン酸のうち少量の方を基にして計算した。

【 0 0 4 2 】

なお、表 1 には示さなかったが、TBHPの代わりに30%過酸化水素水（「%」は質量%である）を用いた場合、TBHPを用いた場合に比べて収率は低かったものの、目的とする生成物を得ることができた。また、反応溶媒として、THFや1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトニトリルを用いた場合も、酢酸エチルを用いた場合と同等か若干低い収率で目的とする生成物を得ることができた。反応溶媒として、ジクロロエタンやトルエンを用いた場合には、目的とする生成物は得られたが、酢酸エチルを用いた場合に比べて収率が低かった。表 2 に、各種溶媒を用いて、実施例 1 に準じて反応を行ったときの結果を示す。但し、反応温度は75℃ではなく、50℃とした。実施例 10 は、実施例 3 と比べて反応温度が75℃から50℃に低くなっているため、その分収率が低くなっている。この実施例 10 は溶媒が酢酸エチルであるが、溶媒をTHF（実施例 11）、アセトニトリル（実施例 12）、ジエチルエーテル（実施例 13）に変更した場合でも、同等か若干低い収率で目的とする生成物が得られた。このことから、実施例 11～13の溶媒は、酢酸エチルと同様、今回の反応に適していることがわかる。

【 0 0 4 3 】

【表 2】



	触媒前駆体	反応条件	収率(%)
実施例10	Bu ₄ NI	EtOAc, 50°C, 24h	39
実施例11	Bu ₄ NI	THF, 50°C, 24h	38
実施例12	Bu ₄ NI	CH ₃ CN, 50°C, 24h	29
実施例13	Bu ₄ NI	Et ₂ O, 50°C, 24h	34

10

【0044】

[実施例14～42]

カルボニル化合物とカルボン酸との分子間酸化的カップリング反応を種々検討した。ここでは、表3及び表4に示す生成物が得られるようなカルボニル化合物 R¹C(=O)C H₂R²とカルボン酸 R³COOHとを用いて、表3及び表4に示すカルボン酸のモル数、反応条件で実施例1に準じて反応を行った。その結果を表3及び表4に示す。酸化剤の当量や収率は、ケトン及びカルボン酸のうちモル数の少ない方を基準として計算した。

20

【0045】

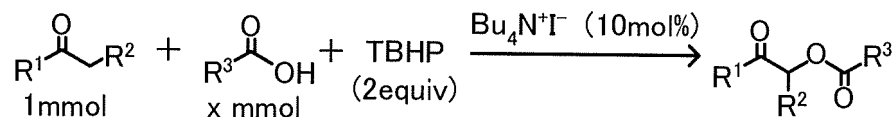
実施例14～24のように、プロピオフェノンのベンゼン環の置換基(R)を電子供与基や電子吸引基のいずれにした場合でも、効率よく反応が進行した。特に、実施例16や実施例18では、50%でもほぼ定量的に反応が進行した。また、実施例25, 26のように、安息香酸のベンゼン環の置換基(R)を電子供与基や電子吸引基のいずれにした場合でも、効率よく反応が進行した。また、実施例27, 28のように、脱保護が容易なイミダゾリ-2-イル基をカルボニル炭素の隣接基として導入した基質においても、効率よく反応が進行した。また、実施例29～35のように、芳香族カルボン酸に限らず、飽和脂肪族カルボン酸や不飽和脂肪族カルボン酸でも生成物が高収率で得られた。特に、アクリル酸(実施例32, 33)やメタクリル酸(実施例34, 35)は重合しやすい不飽和脂肪族カルボン酸であるが、いずれも重合反応ではなく分子間酸化的カップリング反応が選択的に効率よく進行した。更に、プロピオフェノンの代わりに、実施例36～38のようにブチルフェニルケトン、クロロプロピルフェニルケトンを用いた場合や実施例39のように環状の脂肪族ケトンを用いた場合のほか、実施例40, 41のように1,3-ジケトンや1,3-ジエステルを用いた場合でも、比較的効率よく反応が進行した。興味深いことに、実施例42のようにアルデヒドを用いた場合でも、反応が速やかに進行し、高収率で目的とする生成物が得られた。表3, 4には示さなかったが、プロピオフェノンの代わりにアセトフェンを用いた場合には、目的とする生成物は得られたものの、収率は低かった。

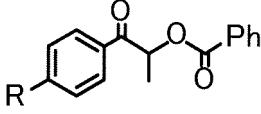
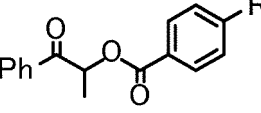
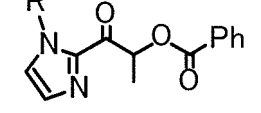
30

40

【0046】

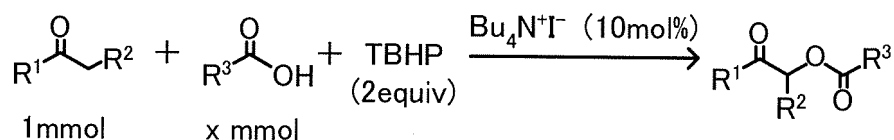
【表 3】

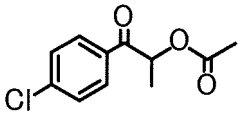
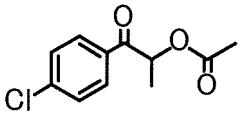
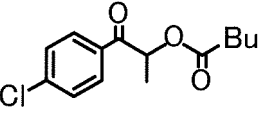
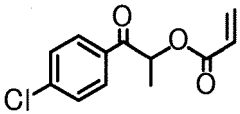
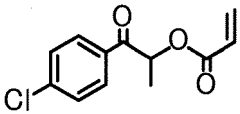
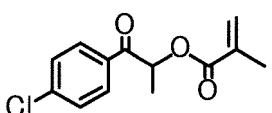
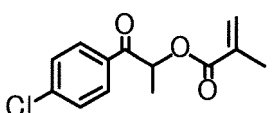
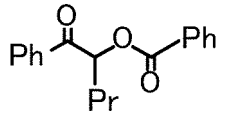
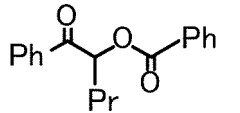
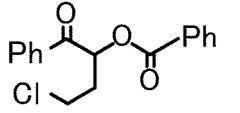
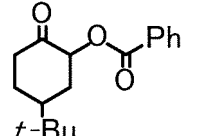
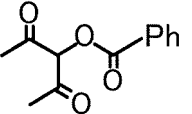
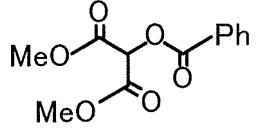
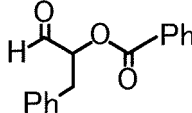


	生成物	R	x (mmol)	反応条件	収率(%)	
実施例14		F	0.5	EtOAc, 75°C, 24h	99	
実施例15		F	1	EtOAc, 75°C, 26h	90	
実施例16		Cl	0.5	EtOAc, 50°C, 24h	99	
実施例17		Cl	1	EtOAc, 75°C, 23h	93	
実施例18		Br	0.5	EtOAc, 50°C, 24h	99	
実施例19		Br	1	EtOAc, 75°C, 24h	74	
実施例20		Ph	0.5	EtOAc, 75°C, 24h	99	
実施例21		Ph	1	EtOAc, 75°C, 22h	92	
実施例22		Me	0.5	EtOAc, 75°C, 24h	81	
実施例23		OMe	0.5	EtOAc, 75°C, 32h	82	
実施例24		OMe	1	EtOAc, 75°C, 5d	58	
実施例25			Me	0.5	EtOAc, 75°C, 23h	91
実施例26			NO ₂	0.5	EtOAc, 75°C, 53h	85
実施例27			Me	0.5	EtOAc, 75°C, 24h	88 ^{※1}
実施例28	Ph		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	99 ^{※1}	

※1 この収率は、反応終了後、混合物のNMR解析によって算出した。

【表 4】



	生成物	x (mmol)	反応条件	収率(%)
実施例29		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	78
実施例30		1	EtOAc, 75°C, 24h	70
実施例31		0.5	EtOAc, 75°C, 16h	99
実施例32		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	88
実施例33		1	EtOAc, 75°C, 24h	67
実施例34		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	73
実施例35		1	EtOAc, 75°C, 9h	67
実施例36		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	99
実施例37		1	EtOAc, 75°C, 30h	78
実施例38		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	71
実施例39		0.5	EtOAc, 75°C, 27h	61
実施例40		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	76
実施例41		0.5	EtOAc, 75°C, 24h	51
実施例42		1	EtOAc, 75°C, 20h	67

【0048】

実施例14～42で得られた生成物のスペクトルデータは以下のとおり。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

実施例 1 4 , 1 5 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.67 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H), 6.15 (q, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 7.16 (t, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.45 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.58 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 8.00-8.09 (m, 4H).

【 0 0 5 0 】

実施例 1 6 , 1 7 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) 1.66 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 6.13 (q, $J=6.9$, 1H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.59 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.95 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 8.08 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 5 1 】

実施例 1 8 , 1 9 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.66 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 6.12 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.45 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.59 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.63 (t, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 8.08 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H).

10

【 0 0 5 2 】

実施例 2 0 , 2 1 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.71 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H), 6.24 (q, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 7.39-7.50 (m, 5H), 7.56-7.64 (m, 3H), 7.71 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 8.07-8.12 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) 17.2, 71.9, 127.3 (2C), 127.4 (2C), 128.3, 128.4 (2C), 128.9 (2C), 129.1 (2C), 129.5, 129.9 (2C), 133.1, 133.3, 139.7, 146.2, 166.0, 196.2.

【 0 0 5 3 】

実施例 2 2 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.66 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 2.42 (s, 3H), 6.20 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.29 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.47 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.58 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.91 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 8.10 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H).

20

【 0 0 5 4 】

実施例 2 3 , 2 4 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.67 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 3.88 (s, 3H), 6.18 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 6.96 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.45 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.57 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 8.00 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 8.10 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 5 5 】

実施例 2 5 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.68 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 2.41 (s, 3H), 6.19 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.23-7.26 (m, 2H), 7.48 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.59 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.95-8.01 (m, 4H).

30

【 0 0 5 6 】

実施例 2 6 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.71 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 6.25 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.52 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.63 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 8.00 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H), 8.26-8.31 (m, 4H).

【 0 0 5 7 】

実施例 2 7 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.76 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 4.01 (s, 3H), 6.40 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.45 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.58 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 8.12 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 5 8 】

実施例 2 8 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.78 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 6.41 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.14-7.50 (m, 10H), 8.06 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H).

40

【 0 0 5 9 】

実施例 2 9 , 3 0 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.52 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 2.14 (s, 3H), 5.89 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.45 (dt, $J=2.3, 8.7\text{Hz}$, 2H), 7.88 (dt, $J=2.3, 8.7\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 6 0 】

実施例 3 1 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1.51 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1.62-1.72 (m, 2H), 2.38 (dt, $J=2.3, 7.3\text{Hz}$, 2H), 5.90 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.45 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.88 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 6 1 】

50

実施例 3 2 , 3 3 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.56 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 5.92 (dd, $J=1.4, 10.5\text{Hz}$, 1H), 5.98 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 6.20 (dd, $J=10.5, 17.4\text{Hz}$, 1H), 6.46 (dd, $J=1.4, 17.4\text{Hz}$, 1H), 7.45 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.90 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) 16.8, 71.2, 127.4, 129.0 (2C), 129.7 (2C), 131.8, 132.5, 139.8, 165.2, 195.4.

【 0 0 6 2 】

実施例 3 4 , 3 5 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.56 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 1.96 (s, 3H), 5.65 (s, 1H), 5.94 (q, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 6.21 (s, 1H), 7.45 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.90 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) 16.8, 18.0, 71.4, 126.5, 128.9 (2C), 129.7 (2C), 132.6, 135.3, 139.8, 166.5, 195.6.

10

【 0 0 6 3 】

実施例 3 6 , 3 7 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 1.00 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H), 1.53-1.63 (m, 2H), 1.96-2.02 (m, 2H), 6.12 (dd, $J=5.0, 7.8\text{Hz}$, 1H), 7.44-7.51 (m, 4H), 7.56-7.62 (m, 2H), 8.05 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 8.10 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 6 4 】

実施例 3 8 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 2.43-2.48 (m, 2H), 3.74-3.86 (m, 2H), 6.38 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 1H), 7.44-7.54 (m, 4H), 7.58-7.64 (m, 2H), 8.04 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 8.09 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) 34.1, 40.6, 72.3, 128.3 (2C), 128.4 (2C), 128.8 (2C), 129.0, 129.7 (2C), 133.4, 133.8, 134.0, 165.7, 195.2.

20

【 0 0 6 5 】

実施例 3 9 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 0.97 (s, 9H), 1.4-1.50 (m, 1H), 1.69-1.82 (m, 2H), 2.13-2.18 (m, 1H), 2.42-2.58 (m, 3H), 5.45 (dd, $J=6.4, 11.9\text{Hz}$, 1H), 7.48 (t, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.57 (t, $J=8.2\text{Hz}$, 1H), 8.09 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H).

【 0 0 6 6 】

実施例 4 0 の生成物 (ケトエノール互変異性体との混合物) : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 2.07 (s, 3H, enol), 2.41 (s, 3H, ketone), 5.73 (s, 1H, ketone), 7.48-7.54 (m, 2H), 7.62-7.68 (m, 1H), 8.12 (dd, $J=0.9, 8.3\text{Hz}$, ketone), 8.19 (dd, $J=0.9, 8.3\text{Hz}$, enol).

【 0 0 6 7 】

実施例 4 1 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 3.88 (s, 6H), 5.81 (s, 1H), 7.48 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H), 7.62 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 8.15 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H).

30

【 0 0 6 8 】

実施例 4 2 の生成物 : ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) 3.20 (dd, $J=8.2, 14.7\text{Hz}$, 1H), 3.30 (dd, $J=4.6, 14.7\text{Hz}$, 1H), 5.43 (dd, $J=4.6, 8.2\text{Hz}$, 1H), 7.23-7.34 (m, 5H), 7.45 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.60 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 8.03 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 9.67 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) 35.1, 79.0, 127.0, 128.4 (2C), 128.5 (2C), 128.9, 129.3 (2C), 129.6 (2C), 133.4, 135.3, 165.8, 198.0.

【 0 0 6 9 】

[実施例 4 3 ~ 5 0]

カルボニル化合物とカルボン酸との分子間酸化的カップリング反応を種々検討した。ここでは、表 5 に示す生成物が得られるようなカルボニル化合物 $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{R}^2$ とカルボン酸 $\text{R}^3\text{CO}_2\text{H}$ とを用いて、表 5 に示す反応条件で実施例 1 に準じて反応を行った。その結果を表 5 に示す。酸化剤の当量や収率は、ケトン及びカルボン酸のうちモル数の少ない方を基準として計算した。

40

【 0 0 7 0 】

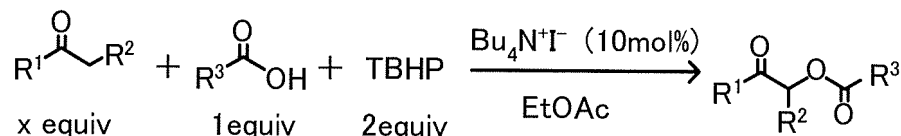
実施例 4 3 , 4 4 のように、カルボニル化合物としてヘテロ環を持つケトン、カルボン酸として安息香酸を用いた場合でも、効率よく反応が進行した。また、実施例 4 5 , 4 6 のように、カルボニル化合物として 1 , 3 - ジケトンや 1 , 3 - ケトエステル、カルボン酸として安息香酸を用いた場合でも、効率よく反応が進行した。また、実施例 4 7 ~ 5 0

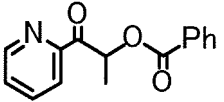
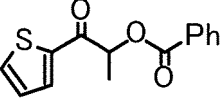
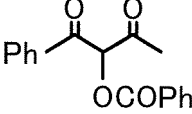
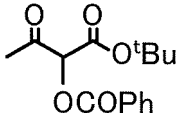
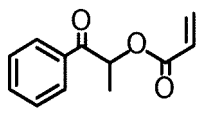
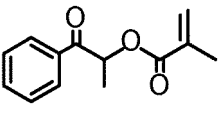
50

のように、カルボニル化合物としてプロピオフェノン、カルボン酸としてアクリル酸又はメタクリル酸を用いた場合でも、実施例 32 ~ 35 と同様、アクリル酸又はメタクリル酸の不飽和結合が酸化されたり、アクリル酸又はメタクリル酸の重合反応が進行したりすることなく、分子間酸化的カップリング反応が選択的に効率よく進行した。

【 0 0 7 1 】

【 表 5 】



	生成物	x (equiv)	反応条件	収率(%)
実施例43		1.2	75°C, 48h	64
実施例44		1.0	75°C, 24h	79
実施例45		1.0	50°C, 4h	78
実施例46		1.0	rt, 17h	83
実施例47		1.0	75°C, 24h	57
実施例48		2.0	75°C, 24h	72
実施例49		1.0	75°C, 24h	61
実施例50		2.0	75°C, 11h	72

【 0 0 7 2 】

実施例 43 ~ 50 で得られた生成物のスペクトルデータは以下のとおり。

【 0 0 7 3 】

実施例 43 の生成物 : TLC, $R_f = 0.25$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 3060, 1710, 1451, 1272, 1117, 976 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.75 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 6.65 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.43-7.49 (m, 2H), 7.52 (ddd, $J = 1.4, 4.6, 7.8$ Hz, 1H), 7.55-7.61 (m, 1H), 7.87 (dt, $J = 1.8, 7.8$ Hz, 1H), 8.08-8.14 (m, 3H), 8.71-8.74 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 16.9, 72.1, 122.7, 127.6, 128.3, 129.6, 129.8, 133.1, 137.0, 148.9, 151.3, 166.0, 197.2; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_3$ (M+H) 256.0974, found 256.0977.

【 0 0 7 4 】

実施例 44 の生成物 : TLC, $R_f = 0.29$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (CHCl_3) 3020, 1719, 1674, 1415, 1271, 1115 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.72 (d, $J = 7.0$ Hz, 3

10

20

30

40

50

H), 5.97 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 4.0, 5.0$ Hz, 1H), 7.44-7.49 (m, 2H), 7.56-7.62 (m, 1H), 7.70 (dd, $J = 1.4, 5.0$ Hz, 1H), 7.88 (dd, $J = 1.4, 4.0$ Hz, 1H), 8.09-8.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 17.5, 72.7, 128.1, 128.2, 129.1, 129.6, 132.6, 133.2, 134.4, 140.2, 165.6, 189.4; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}$ (M+H) 261.0585, found 261.0582.

【 0 0 7 5 】

実施例 4 5 の生成物 : TLC, $R_f = 0.34$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 3060, 1727, 1691, 1450, 1275, 1115 cm^{-1} ; ^1H NMR (keto and enol tautomers, CDCl_3 , 400 MHz)

2.20 (s, 3H, enol), 2.41 (s, 3H, keto), 6.49 (s, 1H, keto), 7.30-7.35 (m, 2H, enol), 7.37-7.42 (m, 1H, enol), 7.45-7.55 (m, 4H, keto; 2H, enol), 7.60-7.67 (m, 2H, keto and enol), 7.77-7.81 (m, 2H, enol), 8.07-8.13 (m, 4H, keto, 2H, enol), 15.24 (s, 1H, enol); ^{13}C NMR (keto and enol tautomers, CDCl_3 , 100 MHz) 22.3, 26.9, 82.3, 127.3, 128.0, 128.2, 128.4, 128.5, 128.7, 129.4, 129.9, 130.0, 131.4, 133.0, 133.8, 133.9, 134.1, 134.2, 164.8, 165.0, 175.0, 190.8, 191.7, 199.5; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4$ (M+H) 283.0970, found 283.0966.

10

【 0 0 7 6 】

実施例 4 6 の生成物 : TLC, $R_f = 0.37$ (hexane-EtOAc = 4:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.52 (s, 9H), 2.43 (s, 3H), 5.63 (s, 1H), 7.45-7.51 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.11-8.16 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 27.3, 27.7, 78.5, 83.9, 128.4, 128.5, 129.9, 133.7, 163.2, 165.0, 197.8.

20

【 0 0 7 7 】

実施例 4 7 , 4 8 の生成物 : TLC, $R_f = 0.37$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2990, 1726, 1698, 1408, 1196, 971 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.58 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 5.90 (dd, $J = 1.4, 10.4$ Hz, 1H), 6.06 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J = 10.4, 17.4$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J = 1.4, 17.4$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.57-7.63 (m, 1H), 7.94-7.98 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 17.0, 71.4, 127.6, 128.4, 128.7, 131.8, 133.5, 134.2, 165.3, 196.6; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$ (M+H) 205.0865, found 205.0864.

【 0 0 7 8 】

実施例 4 9 , 5 0 の生成物 : TLC, $R_f = 0.29$ (hexane-EtOAc = 8:1); IR (neat) 2988, 1719, 1698, 1450, 1166, 971 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.58 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.97 (s, 3H), 5.64 (s, 1H), 6.01 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H), 6.22 (s, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.57-7.62 (m, 1H), 7.94-7.98 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 17.0, 18.1, 71.5, 126.4, 128.3, 128.6, 133.4, 134.3, 135.5, 166.6, 196.8; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (M+H) 219.1021, found 219.1018

30

【 0 0 7 9 】

[実施例 5 1 ~ 6 1]

アルデヒドとカルボン酸との分子間酸化的カップリング反応を、表 6 に示す反応式及び反応条件で、反応温度を 5 0 にし、実施例 1 に準じて行った。その結果を表 6 に示す。なお、表 6 の反応式の「EtOAc (0.2 M)」は、酢酸エチルの体積あたりのアルデヒドのモル数を表す。また、主たる副生物はセルフアルドール縮合生成物と酸化的脱水素化生成物 (3 - フェニル - 2 - ペンテナール) であった。

40

【 0 0 8 0 】

カルボン酸として酢酸を用いた場合、実施例 5 1 のように、アミンを添加しなかった例では、3 0 時間反応後の目的物の収率と副生物の収率はそれぞれ 6 0 %、約 2 0 %であった。これに対して、ピロリジン (実施例 5 2 ~ 5 4) やピペリジン (実施例 5 5 ~ 5 7) を添加したところ、目的物の収率が向上し、副生物の生成が抑制される傾向が見られた。副生物の生成を抑制する効果は、添加量がアルデヒドに対して 2 ~ 5 当量、特に 2 当量のときに顕著に現れた。添加物として 2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン (実施例 5 8) やモルフォリン (実施例 5 9) をアルデヒドに対して 2 当量添加した場合にも、副

50

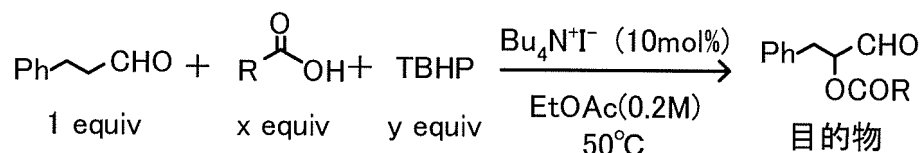
生物の生成を抑制する効果が見られた。なお、実施例 5 8 では目的物の収率が落ちているように見えるが、副生物が少ないことから、反応時間を長くすれば目的物の収率が向上すると予測される。実施例 5 2 ~ 5 9 では 2 級アミンを添加物として用いたが、実施例 6 0 では 1 級アミンを添加物として用いた。この場合にも、2 級アミンと同様の傾向が見られたが、効果は 2 級アミンの方が高かった。





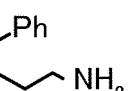

【 0 0 8 1 】

カルボン酸として安息香酸を用いた場合、前出の実施例 4 2 のように、アミンを添加しなかった例では、2 0 時間反応後の収率は 6 7 % であり、副生物は多数存在していた。これに対して、ピペリジンを添加したところ（実施例 6 1 ）、目的物の収率が 9 4 % と劇的に向上し、副生物の生成も大きく抑制された。また、単離収率も 8 9 % と高かった。

【 0 0 8 2 】

【表 6】



	カルボン酸		y	添加物		反応時間	収率(%) ^{※1}	
	R	x		構造式	mol%		目的物	副生物
実施例51	Me	1	2	—	—	30h	60	ca.20
実施例52	Me	1	1.1		10	20h	68	ca.30
実施例53	Me	1	1.1		5	17h	77	ca.15
実施例54	Me	1	1.1		2	17h	75	ca.10
実施例55	Me	1	1.1		10	5h	78[74] ^{※2}	ca.15
実施例56	Me	1	1.1		5	5h	80[72] ^{※2}	≤5
実施例57	Me	1	1.1		2	5h	73	<5
実施例58	Me	2	1.3		2	10h	46	<5
実施例59	Me	2	1.1		2	19h	78	ca.10
実施例60	Me	1	1.1		2	9h	53	ca.15
実施例42	Ph	1	2	—	—	20h ^{※3}	67	多数
実施例61	Ph	1	1.1		2	5h	94[89] ^{※2}	<5

※1 収率は、反応終了後、混合物のNMR解析によって算出した。

※2 []内は、目的物を単離した後の収率である。

※3 反応温度は75℃とした。

【 0 0 8 3 】

実施例 5 1 ~ 6 0 で得られた目的物のスペクトルデータは以下の通り。

【 0 0 8 4 】

実施例 5 1 ~ 6 0 の目的物 : TLC, $R_f = 0.46$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 3020, 1739, 1373, 1216 1033 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 2.13 (s, 3H), 3.02 (dd, $J = 8.7, 14.6$ Hz, 1H), 3.18 (dd, $J = 4.8, 14.6$ Hz, 1H), 5.23 (dd, $J = 4.8, 8.7$ Hz, 1H), 7.18-7.35 (m, 5H), 9.56 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 20.6, 35.0, 78.6, 127.1, 128.6, 129.3, 135.4, 170.4, 198.0; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$ (M+H) 193.0865, found 193.0868.

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

[実施例 62 ~ 72]

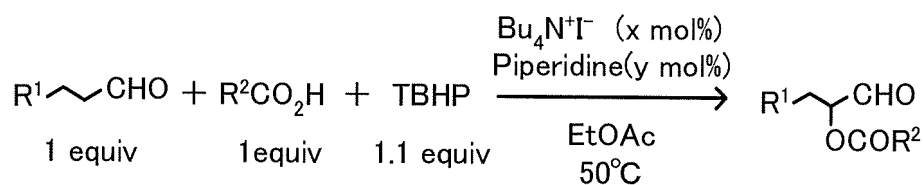
アルデヒドとカルボン酸との分子間酸化的カップリング反応を、添加物としてピペリジンを用いて行った。すなわち、表 7 に示す生成物が得られるようなアルデヒド $R^1CH_2CH_2CHO$ とカルボン酸 R^2CO_2H とを用いて、ピペリジン存在下、表 7 に示す反応条件で、実施例 1 に準じて反応を行った。その結果を表 7 に示す。

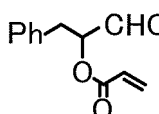
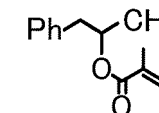
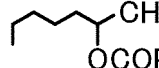
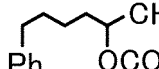
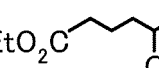
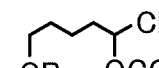
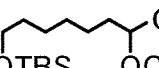
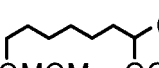
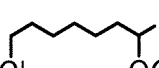
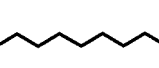
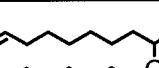
【 0086 】

実施例 62 ~ 72 のように、カルボニル化合物として種々のアルデヒドを用いた場合でも、効率よく反応が進行した。このうち、実施例 62, 63 のように、カルボン酸としてアクリル酸又はメタクリル酸を用いた場合でも、実施例 32 ~ 35, 47 ~ 50 と同様、アクリル酸又はメタクリル酸の不飽和結合が酸化されたり、アクリル酸又はメタクリル酸の重合反応が進行したりすることなく、分子間酸化的カップリング反応が選択的に効率よく進行した。

【 0087 】

【表 7】



	x(mol%)	y(mol%)	生成物	反応時間	収率(%)
実施例62	20	5		4h	62%
実施例63	10	5		5h	70%
実施例64	10	5		5h	75%
実施例65	10	5		4h	87%
実施例66	10	5		4h	73%
実施例67	10	5		5h	70%
実施例68	10	5		4h	81%
実施例69	10	5		4h	77%
実施例70	10	5		4h	75%
実施例71	10	5		4h	78%
実施例72	10	5		4h	77%

【0088】

実施例62～72で得られた生成物のスペクトルデータは以下のとおり。

【0089】

実施例62の生成物：TLC, $R_f = 0.47$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 3032, 2925, 1726, 1408, 1269, 1187, 1073 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 3.09 (dd, $J = 8.4, 14.7$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 4.5, 14.7$ Hz, 1H), 5.29 (dd, $J = 4.5, 8.4$ Hz, 1H), 5.92 (dd, $J = 0.9, 10.4$ Hz, 1H), 6.18 (dd, $J = 10.4, 17.4$ Hz, 1H), 6.46 (dd, J

10

20

30

40

50

= 1.4, 17.4 Hz, 1H), 7.20-7.34 (m, 5H), 9.58 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 35.1, 78.7, 127.1, 127.2, 128.6, 129.3, 132.4, 135.3, 165.4, 198.0; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$ (M+H) 205.0865, found 205.0865.

【 0 0 9 0 】

実施例 6 3 の生成物 : TLC, $R_f = 0.50$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 2927, 1740, 1719, 1455, 1295, 1163 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.95 (s, 3H), 3.09 (dd, $J = 8.6, 14.7$ Hz, 1H), 3.21 (dd, $J = 4.8, 14.7$ Hz, 1H), 5.23 (ddd, $J = 0.9, 4.8, 8.6$ Hz, 1H), 5.65 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.18 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.20-7.34 (m, 5H), 9.58 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 18.1, 35.2, 78.9, 127.1, 128.6, 129.4, 135.2, 135.4, 166.7, 198.3; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3$ (M+H) 219.1021, found 219.1020.

10

【 0 0 9 1 】

実施例 6 4 の生成物 : TLC, $R_f = 0.37$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2960, 2930, 2861, 1722, 1452, 1273, 1112 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.26-1.42 (m, 4H), 1.46-1.57 (m, 2H), 1.78-2.01 (m, 2H), 5.22 (dd, $J = 5.1, 8.2$ Hz, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.08-8.12 (m, 2H), 9.64 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 13.9, 22.3, 24.6, 28.7, 31.3, 78.7, 128.4, 129.1, 129.7, 133.4, 166.1, 198.5; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3$ (M+H) 235.1334, found 235.1333.

【 0 0 9 2 】

20

実施例 6 5 の生成物 : TLC, $R_f = 0.34$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2935, 2860, 1740, 1720, 1452, 1272, 1114 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.51-1.60 (m, 2H), 1.66-1.76 (m, 2H), 1.87-2.04 (m, 2H), 2.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 5.21 (dd, $J = 5.0, 8.2$ Hz, 1H), 7.15-7.20 (m, 3H), 7.24-7.30 (m, 2H), 7.45-7.51 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.06-8.10 (m, 2H), 9.63 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 24.4, 28.6, 30.9, 35.4, 78.5, 125.7, 128.2, 128.3, 128.4, 129.0, 129.7, 133.4, 141.9, 166.0, 198.4; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3$ (M+H) 297.1491, found 297.1496.

【 0 0 9 3 】

実施例 6 6 の生成物 : TLC, $R_f = 0.47$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 2979, 1726, 1452, 1273, 1176, 1115 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.26 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.82-2.08 (m, 4H), 2.40 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.14 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 5.24 (dd, $J = 4.6, 8.7$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.09-8.14 (m, 2H), 9.65 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 14.1, 20.4, 28.2, 33.6, 60.4, 78.3, 128.5, 129.0, 129.8, 133.6, 166.0, 172.8, 198.1; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5$ (M+H) 279.1232, found 279.1232.

30

【 0 0 9 4 】

実施例 6 7 の生成物 : TLC, $R_f = 0.32$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 2934, 2863, 1720, 1453, 1272, 1113, 1027 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 1.57-1.75 (m, 4H), 1.86-2.04 (m, 2H), 3.49 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.49 (s, 2H), 5.22 (dd, $J = 4.4, 8.2$ Hz, 1H), 7.23-7.36 (m, 5H), 7.44-7.50 (m, 2H), 7.58-7.63 (m, 1H), 8.08-8.12 (m, 2H), 9.62 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 21.8, 28.6, 29.3, 69.6, 72.8, 78.6, 127.4, 127.5, 128.3, 128.4, 129.0, 129.8, 133.5, 138.3, 166.0, 198.3; HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4$ (M+H) 327.1596, found 327.1597.

40

【 0 0 9 5 】

実施例 6 8 の生成物 : TLC, $R_f = 0.40$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2930, 2857, 1740, 1723, 1269, 1098 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.04 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 1.33-1.45 (m, 4H), 1.48-1.56 (m, 4H), 1.85-2.00 (m, 2H), 3.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 5.22 (dd, $J = 4.6, 8.2$ Hz, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.08-8.12 (m, 2H), 9.64 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) -5.36, 18.3, 24.9, 25

50

.5, 25.9, 28.7, 29.0, 32.6, 63.0, 78.7, 128.4, 129.1, 129.7, 133.4, 166.0, 198.4; HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{21}H_{35}O_4Si$ (M+H) 379.2305, found 379.2311.

【 0 0 9 6 】

実施例 6 9 の生成物 : TLC, $R_f = 0.45$ (hexane-EtOAc = 1:1); IR (neat) 2934, 1721, 1452, 1271, 1112, 1044 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 1.30-1.45 (m, 4H), 1.45-1.70 (m, 4H), 1.86-2.02 (m, 2H), 3.35 (s, 3H), 3.52 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.61 (s, 2H), 5.22 (dd, $J = 5.0, 8.2$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.09-8.12 (m, 2H), 9.64 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 24.9, 25.9, 28.7, 29.0, 29.5, 55.0, 67.5, 78.6, 96.3, 128.4, 129.0, 129.7, 133.5, 166.0, 198.4; HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{17}H_{25}O_5$ (M+H) 309.1702, found 309.1711.

10

【 0 0 9 7 】

実施例 7 0 の生成物 : TLC, $R_f = 0.56$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2936, 1740, 1720, 1452, 1272, 1114 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 1.35-1.58 (m, 6H), 1.74-1.82 (m, 2H), 1.86-2.02 (m, 2H), 3.53 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 5.23 (dd, $J = 4.2, 8.2$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.65 (m, 1H), 8.09-8.12 (m, 2H), 9.65 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 24.8, 26.5, 28.5, 28.7, 32.3, 44.9, 78.6, 128.5, 129.0, 129.8, 133.5, 166.1, 198.5; HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{15}H_{20}ClO_3$ (M+H) 283.1101, found 283.1100.

【 0 0 9 8 】

実施例 7 1 の生成物 : TLC, $R_f = 0.40$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2927, 2855, 1740, 1722, 1452, 1271, 1113 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 1.25-1.41 (m, 8H), 1.47-1.55 (m, 2H), 1.85-1.98 (m, 2H), 2.00-2.07 (m, 2H), 4.89-5.02 (m, 2H), 5.22 (dd, $J = 4.6, 8.2$ Hz, 1H), 5.80 (tdd, $J = 6.4, 10.1, 17.0$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.09-8.13 (m, 2H), 9.64 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 24.9, 28.7, 28.8, 28.9, 29.1, 29.2, 33.7, 78.7, 114.2, 128.5, 129.1, 129.8, 133.5, 139.0, 166.1, 198.6; HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{18}H_{25}O_3$ (M+H) 289.1804, found 289.1801.

20

【 0 0 9 9 】

実施例 7 2 の生成物 : TLC, $R_f = 0.43$ (hexane-EtOAc = 4:1); IR (neat) 2925, 2854, 1740, 1724, 1453, 1270, 1112 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.18-1.43 (m, 18H), 1.46-1.56 (m, 2H), 1.85-2.07 (m, 6H), 5.22 (dd, $J = 5.0, 8.2$ Hz, 1H), 5.29-5.39 (m, 2H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 1H), 8.09-8.12 (m, 2H), 9.64 (s, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 14.1, 22.6, 24.9, 27.0, 27.1, 28.8, 28.9, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.8, 78.7, 128.4, 129.1, 129.5, 129.8, 130.0, 133.4, 166.0, 198.4; HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{25}H_{39}O_3$ (M+H) 387.2899, found 387.2900.

30

【 0 1 0 0 】

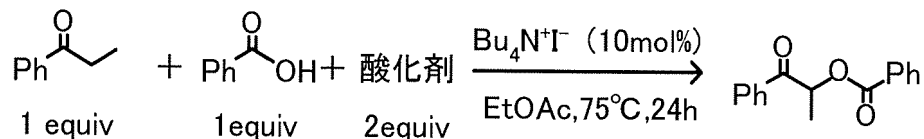
[実施例 7 3 ~ 7 7]

プロピオフェノンと安息香酸との分子間酸化的カップリング反応を、酸化剤としてTBHP (デカン溶液)、溶媒として酢酸エチルを用いて行ったときの基質濃度について検討した。実験手順は実施例 1 に準じて行った。表 8 にその結果を示す。なお、基質濃度は、酢酸エチルの体積あたりのプロピオフェノンのモル数を表す。表 8 から明らかのように、基質濃度にかかわらず、反応は効率よく進行した (実施例 7 3 ~ 7 6)。また、酢酸エチルを用いなかった場合でも、反応は効率よく進行した (実施例 7 7)。

40

【 0 1 0 1 】

【表 8】



	酸化剤	基質濃度	収率(%)
実施例73	5.5M TBHPデカン溶液	0.1M	59
実施例74	5.5M TBHPデカン溶液	0.2M	77
実施例75	5.5M TBHPデカン溶液	0.4M	80
実施例76	5.5M TBHPデカン溶液	0.6M	76
実施例77	5.5M TBHPデカン溶液	—	64

10

【 0 1 0 2 】

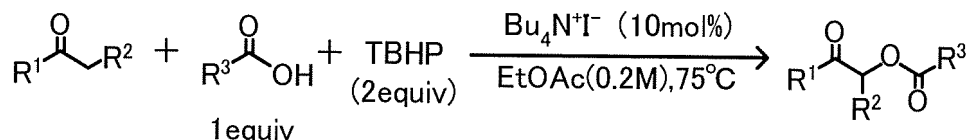
20

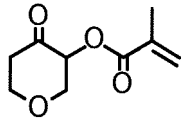
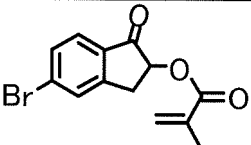
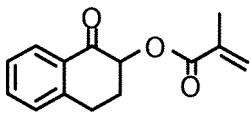
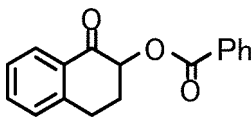
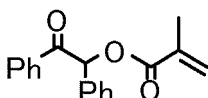
[実施例 7 8 ~ 8 2]

カルボニル化合物とカルボン酸との分子間酸化的カップリング反応を種々検討した。すなわち、表 9 に示す生成物が得られるようなケトン $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{R}^2$ とカルボン酸（メタクリル酸又は安息香酸）とを用いて、表 9 に示す反応条件で、実施例 1 に準じて反応を行った。その結果を表 9 に示す。

【 0 1 0 3 】

【表 9】



	生成物	Bu ₄ NI (mol%)	ヒペリジン (mol%)	反応条件	収率(%)
実施例78		10	10	75°C, 24h	13
実施例79		10	—	75°C, 6h	13
実施例80		10	—	75°C, 24h	22
実施例81		10	—	75°C, 32h	22
実施例82		5	—	50°C, 6h	69

【0104】

表9の生成物のスペクトルデータは以下のとおり。

【0105】

実施例78の生成物：¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 1.98 (s, 3H), 2.53-2.59 (m, 1H), 2.75-2.83 (m, 1H), 3.60-3.73 (m, 2H), 4.26-4.32 (m, 1H), 4.33-4.40 (m, 1H), 5.28 (dd, J = 7.1, 10.6 Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 6.20 (s, 1H).

【0106】

実施例79の生成物：TLC, R_f = 0.33 (hexane-EtOAc = 4:1); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 1.99 (s, 3H), 3.10 (dd, J = 4.8, 17.4 Hz, 1H), 3.67 (dd, J = 7.0, 17.4 Hz, 1H), 5.43 (dd, J = 4.8, 8.0 Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 7.55-7.60 (m, 1H), 7.64-7.70 (m, 2H).

【0107】

実施例80の生成物：R_f = 0.30 (hexane-EtOAc = 4:1); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 2.03 (s, 3H), 2.29-2.41 (m, 1H), 2.41-2.49 (m, 1H), 3.07-3.15 (m, 1H), 3.19-3.30 (m, 1H), 5.62 (dd, J = 5.0, 13.2 Hz, 1H), 5.67 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 7.25-7.31 (m, 1H), 7.31-7.37 (m, 1H), 7.49-7.55 (m, 1H), 8.01-8.06 (m, 1H).

【0108】

実施例81の生成物：R_f = 0.32 (hexane-EtOAc = 4:1); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 2.38-2.51 (m, 1H), 2.51-2.59 (m, 1H), 3.11-3.20 (m, 1H), 3.26-3.35 (m, 1H), 5.81 (dd, J = 5.0, 13.3 Hz, 1H), 7.28-7.33 (m, 1H), 7.33-7.39 (m, 1H), 7.44-7.50 (m, 2H), 7.50-7.57 (m, 1H), 7.57-7.62 (m, 1H), 8.06 (dd, J = 0.9, 7.8 Hz, 1H), 8.13-8.18 (m, 2H).

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

実施例 8 2 の生成物 : TLC, $R_f = 0.45$ (hexane-EtOAc = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 2.00 (s, 3H), 5.67 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.33-7.45 (m, 5H), 7.46-7.56 (m, 3H), 7.93-7.99 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) 18.2, 77.6, 126.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.0, 129.2, 133.4, 133.6, 134.6, 135.4, 166.7, 193.8.

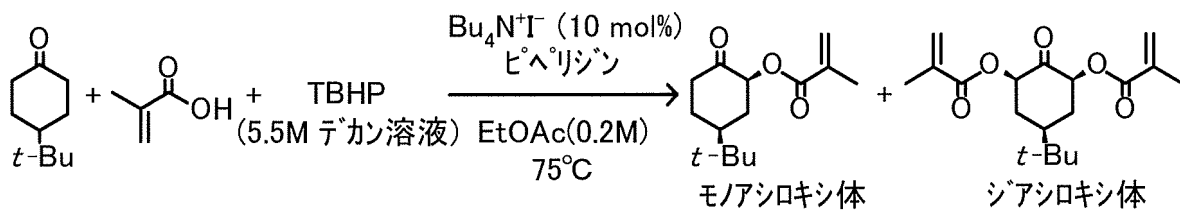
【 0 1 1 0 】

[実施例 8 3 ~ 8 7]

4 - *ter* - ブチルシクロヘキサノンとメタクリル酸との分子間酸化的カップリング反応を種々検討した。すなわち、表 1 0 に示す反応条件で、実施例 1 に準じて反応を行った。その結果を表 1 0 に示す。この反応では、モノアシロキシ体とジアシロキシ体のほか、未同定の副生物が得られた。モノアシロキシ体とジアシロキシ体は、両方とも単一なジアステレオマー（全ての置換基がエクアトリアル）であった。

【 0 1 1 1 】

【 表 1 0 】



	添加剤	反応時間	収率 ^{※1}	モノ:ジ
実施例83	—	24h	ca.35%	ca.25:10
実施例84	ヒペリジン5mol%	19h	ca.40%	ca.30:10
実施例85	ヒペリジン10mol%	24h	ca.45%	ca.35:10
実施例86	モルフォリン10mol%	19h	ca.40%	ca.30:10
実施例87	n-ヘキシルアミン10mol%	24h	ca.40%	ca.35:5

※1 収率は、反応終了後、未同定化合物を除いてNMR解析で算出した。

【 0 1 1 2 】

実施例 8 3 ~ 8 7 で得られた生成物のスペクトルデータは以下のとおり。

【 0 1 1 3 】

モノアシロキシ体 : $R_f = 0.26$ (hexane-EtOAc = 8:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) 0.95 (s, 9H), 1.39-1.52 (m, 1H), 1.58-1.78 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 2.08-2.17 (m, 1H), 2.32-2.39 (m, 1H), 2.44 (ddd, $J = 0.9, 6.0, 14.0$ Hz, 1H), 2.52 (ddd, $J = 2.7, 4.6, 14.0$ Hz, 1H), 5.28 (dd, $J = 6.4, 12.4$ Hz, 1H), 5.63 (s, 1H), 6.21 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) d 18.3, 27.6, 28.0, 32.4, 34.1, 39.5, 45.8, 76.2, 126.2, 135.7, 166.3, 204.8.

【 0 1 1 4 】

ジアシロキシ体 : $R_f = 0.24$ (hexane-EtOAc = 8:1); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) 0.98 (s, 9H), 1.61-1.71 (m, 2H), 1.78-1.89 (m, 1H), 1.97 (s, 6H), 2.35-2.44 (m, 2H), 5.39 (dd, $J = 6.0, 12.8$ Hz, 2H), 5.63 (s, 2H), 6.22 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) d 18.2, 27.5, 32.4, 33.9, 41.5, 74.8, 166.0, 198.9.

【 0 1 1 5 】

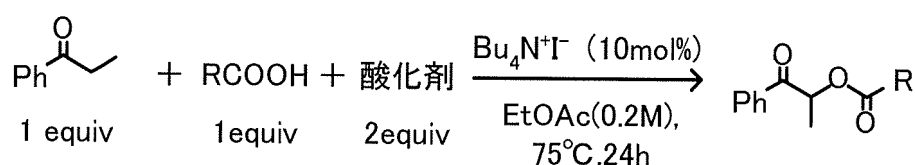
[実施例 8 8 ~ 9 0]

分子間酸化的カップリング反応に用いる酸化剤の種類について検討した。その結果を表 1 1 に示す。実施例 8 8 , 8 9 は、プロピオフェノンとメタクリル酸との反応を、それぞれ過酸化水素水、クメンヒドロペルオキシドを酸化剤として用いた例である。表 1 1 で酸化剤の「%」は質量%である。参考までに、同様の反応を TBHP を酸化剤として用いた実施例 4 9 の結果も併せて表 1 1 に示した。いずれの酸化剤でも、収率の高低は別として、目的物である - アシロキシカルボニル化合物が得られた。また、実施例 9 0 は、プロピオフェノンと安息香酸との反応をクメンヒドロペルオキシドを酸化剤として用いた例である。参考までに、同様の反応を TBHP を酸化剤として用いた実施例 7 4 の結果も併せて表 1 1 に示した。この場合も、いずれの酸化剤でも目的物である - アシロキシカルボニル化合物が得られた。

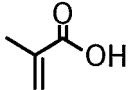
10

【 0 1 1 6 】

【 表 1 1 】



20

	RCOOH	酸化剤	収率(%)
実施例88		30%過酸化水素水	5
実施例89		80%クメンヒドロペルオキシド水溶液	46
実施例49		5.5M TBHPデカン溶液	61
実施例90	PhCOOH	80%クメンヒドロペルオキシド水溶液	65
実施例74		5.5M TBHPデカン溶液	77

30

【 0 1 1 7 】

本出願は、2010年3月5日に出願された日本国特許出願第2010-049003号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容全てが本明細書に含まれる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 8 】

本発明は、主に薬品化学産業に利用可能である。特に、実施例 2 5 ~ 2 8 で得られた - アクリロキシケトンや - メタクリロキシケトンを重合させた重合体は、防汚塗料組成物（例えば特開 2 0 0 9 - 1 4 4 0 7 1 参照）やポジ型レジスト材料（例えば特開 2 0 0 9 - 1 6 9 4 0 6 参照）として利用可能である。また、サルビノリン A (Salvinorin A) は、精神病やアルツハイマー病など中枢神経系の疾病治療のリード化合物として注目されているが、 - アセトキシケトン骨格を持つため、本発明の製法を適用すれば、従来より短いステップで最終物を得ることが可能である。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/00(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, C07C69/14(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07C69/78(2006.01)i, C07C205/61(2006.01)i, C07D213/50(2006.01)i, C07D233/64(2006.01)i, C07D309/30(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C67/00, B01J31/02, C07C69/14, C07C69/24, C07C69/54, C07C69/78, C07C205/61, C07D213/50, C07D233/64, C07D309/30, C07D333/22, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OCHIAI, Masahito et al., Iodobenzene-Catalyzed α -Acetoxylation of Ketones. In Situ Generation of Hypervalent (Diacyloxyiodo)benzenes Using m-Chloroperbenzoic Acid, Journal of the American Chemical Society, 127(35), 2005, 12244-12245	1-11
A	Dohi, T et al., Hypervalent iodine reagents as a new entrance to organocatalysts, Chem. Commun., 2009, 2073-2085	1-11
A	YU, Jun et al., Various α -Oxygen Functionalizations of β -Dicarbonyl Compounds Mediated by the Hypervalent Iodine(III) Reagent p-Iodotoluene Ddifluoride with Different Oxygen-Containing Nucleophiles, Advanced Synthesis & Catalysis, 352, 2010, 531-546	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 27 May, 2011 (27.05.11)	Date of mailing of the international search report 07 June, 2011 (07.06.11)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Takeshi YASUI et al., "Chiral Hypervalent Iodine-Catalyzed Oxidative Oxylactonization of Ketocarboxylic Acids with Hydrogen Peroxide", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.89th, no.2, 13 March 2009 (13.03.2009), 1170	1-11
P,X	Daisuke SUZUKI et al., "Cho Genshika Yoso Kagobutsu o Shokubai ni Mochiiru Carbonyl Kagobutsu to Carboxylic Acid no Sankateki Bunshikan Coupling Hanno", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.90th, no.4, 12 March 2010 (12.03.2010), 1307	1-8
X	JP 62-81345 A (Merck Patent GmbH), 14 April 1987 (14.04.1987), claims; examples & US 4922004 A & EP 217205 A2	11
X	JP 2007-304545 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims; examples (formulae (20), (33), (C-10)) & US 2007/0059639 A1 & EP 1764652 A2 & EP 2040122 A2	11
X	JP 2009-144071 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; examples (monomer (a1-8)) (Family: none)	11
X	JP 2005-99327 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims; paragraphs [0066] to [0069]; examples (Family: none)	11
X	LEE, Youngjoon et al., Investigation of cyclopolymerization for ArF positive photoresist, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 5039(Pt.2), 2003, 682-688(particularly, table 1, Monomer C)	11
E,X	KR 10-2011-0029576 A (RNS Co., Ltd.), 23 March 2011 (23.03.2011), claims; examples (Family: none)	11
A	DEMIR, Ayhan S. et al., Potassium permanganate/ carboxylic acid/organic solvent: a powerful reagent for enone oxidation and aryl coupling reactions, Tetrahedron, 64(27), 2008, 6196-6201	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAI, Chih-Ho et al., Studies on a Novel Safety-Catch Linker Cleaved by Pummerer Rearrangement, Organic Letters, 6(17), 2004, 2905-2908	11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055043

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07D333/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 5 5 0 4 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. C07C67/00(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, C07C69/14(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07C69/78(2006.01)i, C07C205/61(2006.01)i, C07D213/50(2006.01)i, C07D233/64(2006.01)i, C07D309/30(2006.01)i, C07D333/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野											
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. C07C67/00, B01J31/02, C07C69/14, C07C69/24, C07C69/54, C07C69/78, C07C205/61, C07D213/50, C07D233/64, C07D309/30, C07D333/22, C07B61/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの											
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
CA/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	OCHIAI, Masahito et al., Iodobenzene-Catalyzed α -Acetoxylation of Ketones. In Situ Generation of Hypervalent (Diacyloxyiodo)benzenes Using m-Chloroperbenzoic Acid, Journal of the American Chemical Society, 127(35), 2005, 12244-12245	1-11									
A	Dohi, T et al., Hypervalent iodine reagents as a new entrance to organocatalysts, Chem. Commun., 2009, 2073-2085	1-11									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 27.05.2011		国際調査報告の発送日 07.06.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 直子	4H 4507								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 5 5 0 4 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	YU, Jun et al., Various α -Oxygen Functionalizations of β -Dicarbonyl Compounds Mediated by the Hypervalent Iodine (III) Reagent p-Iodotoluene Difluoride with Different Oxygen-Containing Nucleophiles, <i>Advanced Synthesis & Catalysis</i> , 352, 2010, 531-546	1-11
A	安井猛、外2名、キラル超原子価ヨウ素化合物触媒と過酸化水素を用いるケトカルボン酸の不斉酸化的オキシラクトン化反応, 日本化学会講演予稿集, Vol. 89th, No. 2, 2009.03.13, 1170	1-11
P, X	鈴木大介、外2名、超原子価ヨウ素化合物を触媒に用いるカルボニル化合物とカルボン酸の酸化的分子間カップリング反応, 日本化学会講演予稿集, Vol. 90th, No. 4, 2010.03.12, 1307	1-8
X	JP 62-81345 A (メルク・パテント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 1987.04.14, 特許請求の範囲、実施例等 & US 4922004 A & EP 217205 A2	11
X	JP 2007-304545 A (富士写真フイルム株式会社) 2007.11.22, 特許請求の範囲、実施例 (式(20), (33), (C-10)) 等 & US 2007/0059639 A1 & EP 1764652 A2 & EP 2040122 A2	11
X	JP 2009-144071 A (日東化成株式会社) 2009.07.02, 特許請求の範囲、実施例 (単量体 (a1-8)) 等 (ファミリーなし)	11
X	JP 2005-99327 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.04.14, 特許請求の範囲、段落 0066-0069、実施例等 (ファミリーなし)	11
X	LEE, Youngjoon et al., Investigation of cyclopolymerization for ArF positive photoresist, <i>Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering</i> , 5039(Pt.2), 2003, 682-688 (特に Table 1 の Monomer C)	11
E, X	KR 10-2011-0029576 A (RNS Co., Ltd.) 2011.03.23, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	11
A	DEMIR, Ayhan S. et al., Potassium permanganate/carboxylic acid/organic solvent: a powerful reagent for enone oxidation and aryl coupling reactions, <i>Tetrahedron</i> , 64(27), 2008, 6196-6201	11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 5 5 0 4 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	TAI, Chih-Ho et al., Studies on a Novel Safety-Catch Linker Cleaved by Pummerer Rearrangement, Organic Letters, 6(17), 2004, 2905-2908	11

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 205/57	(2006.01)	C 0 7 C 205/57	
C 0 7 D 233/64	(2006.01)	C 0 7 D 233/64	1 0 3
C 0 7 D 213/50	(2006.01)	C 0 7 D 213/50	
C 0 7 D 333/22	(2006.01)	C 0 7 D 333/22	
C 0 7 D 309/30	(2006.01)	C 0 7 D 309/30	C
C 0 7 C 201/12	(2006.01)	C 0 7 C 201/12	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(出願人による申告) 平成 2 1 年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 / 有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発 / 高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発委託研究、産業技術力強化法第 1 9 条の適用を受ける特許出願

F ターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA06 BA18 BB02 BB08 CA01 DA01 FA11 FA34
FA37
4C062 BB47 BB50
4H006 AA01 AA02 AB84 AC48 BA51 BB15 BB17 BB21 BC10 BC31
BC34 BJ50 BM30 BM72 BR30
4H039 CA66 CC30 CL25

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項(実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。