

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/121350

発行日 平成26年7月17日(2014.7.17)

(43) 国際公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C07C 67/14 (2006.01)</b>	C07C 67/14	4H006
<b>C07C 67/08 (2006.01)</b>	C07C 67/08	
<b>C07C 69/157 (2006.01)</b>	C07C 69/157	
<b>C07C 69/24 (2006.01)</b>	C07C 69/24	
<b>C07C 69/618 (2006.01)</b>	C07C 69/618	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2013-503615 (P2013-503615)	(71) 出願人 304020292 国立大学法人徳島大学 徳島県徳島市新蔵町2丁目24番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/056015	(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(22) 国際出願日 平成24年3月8日(2012.3.8)	(72) 発明者 三好 徳和 徳島県徳島市南常三島町1丁目1番地 国立大学法人徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部内
(31) 優先権主張番号 特願2011-52693 (P2011-52693)	(72) 発明者 菊池 淳 徳島県徳島市南常三島町2丁目1番地 国立大学法人徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部内
(32) 優先日 平成23年3月10日(2011.3.10)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

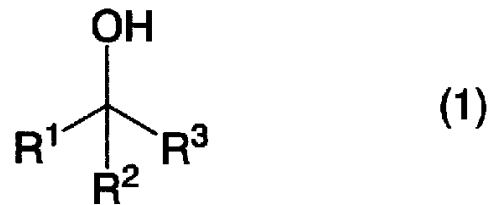
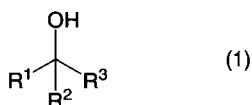
(54) 【発明の名称】 嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルの製造方法

## (57) 【要約】

本発明の課題は、上記(1)~(3)の欠点のない、嵩高い第三級アルコール由来のエステルの工業的に有利な製造方法を提供することである。本発明の他の課題は、嵩高い第三級アルコール由来のエステルを高収率で製造する方法を提供することである。

一般式(1)

【化1】



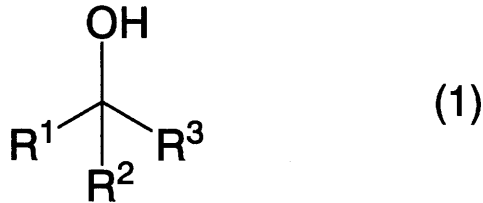
[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、C<sub>1-20</sub>の飽和又は不飽和炭化水素基等を示す。]で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに、金属ストロンチウム及びハロゲン化アルキルを反応させ、次いで生成する化合物に酸ハライド及び/又は酸無水物を反応させることにより、嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノール由来のエステルを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



10

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、下記 (i) ~ (iv) のいずれかを示す。

(i)  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一又は異なって、 $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^3$  のうち、少なくとも一つは、炭素数 4 以上の炭化水素基である。

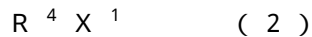
(ii)  $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して、これらが隣接する炭素原子と共に、 $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素環を形成する。 $R^3$  は  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。

(iii)  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はこれらが隣接する炭素原子と一緒に、 $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素環を形成する。

20

(iv)  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はこれらが隣接する炭素原子と一緒にフェニル基を形成し、該フェニル基の 2 つのオルト位にはそれぞれ  $C_{3-9}$  の分枝鎖状炭化水素基を有している。]

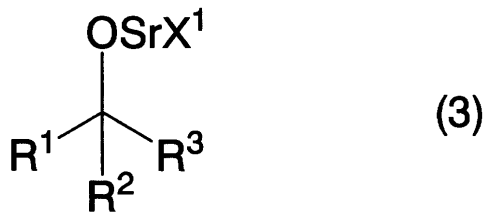
で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに、金属ストロンチウム及び一般式 (2)



[式中、 $R^4$  は  $C_{1-9}$  の直鎖又は分枝鎖状アルキル基を示す。 $X^1$  はハロゲン原子を示す。]

で表されるハロゲン化アルキルを反応させ、次いで生成する一般式 (3)

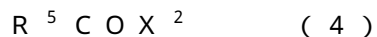
【化 2】



30

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $X^1$  は前記に同じ。]

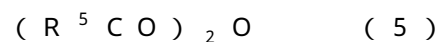
で表される化合物に一般式 (4)



40

[式中、 $R^5$  は  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。 $X^2$  はハロゲン原子を示す。]

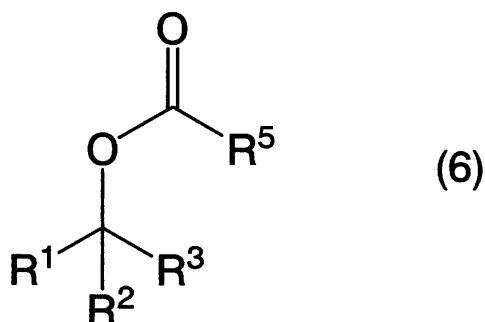
で表される酸ハライド及び / 又は一般式 (5)



[式中、 $R^5$  は前記に同じ。]

で表される酸無水物を反応させることにより、一般式 (6)

【化 3】



10

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^5$  は前記に同じ。 ]

で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノール由来のエステルを製造する方法。

【請求項 2】

前記一般式 (1) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が前記 (i) を示す、請求項 1 に記載のエステルを製造する方法。

【請求項 3】

前記 (i) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基が、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基である、請求項 2 に記載のエステルを製造する方法。

20

【請求項 4】

前記一般式 (1) における  $R^2$  及び  $R^3$  がそれぞれ  $C_{3-9}$  の分枝鎖状アルキル基である、請求項 2 又は 3 に記載のエステルを製造する方法。

【請求項 5】

前記一般式 (1) における  $R^1$  が置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基である、請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

30

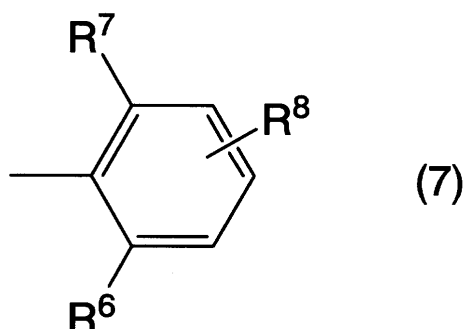
【請求項 6】

前記一般式 (1) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が前記 (iv) を示す、請求項 1 に記載のエステルを製造する方法。

【請求項 7】

前記 (iv) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で形成されるフェニル基が一般式 (7)

【化 4】



40

[ 式中、 $R^6$  及び  $R^7$  は同一又は異なって  $C_{3-9}$  の分枝鎖状炭化水素基を示す。  $R^8$  は  $C_{1-9}$  アルキル基を示す。 ]

で表される嵩高いフェニル基である、請求項 6 に記載のエステルを製造する方法。

50

## 【請求項 8】

前記一般式(4)および(5)における $R^5$ が置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール $C_{1-9}$ アルキル基、置換基を有することのあるアリール $C_{2-9}$ アルケニル基、置換基を有することのあるアリール $C_{2-9}$ アルキニル基、 $C_{1-20}$ の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は $C_{3-20}$ の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基である、請求項1~7のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

## 【請求項 9】

前記 $R^5$ が $C_{1-9}$ アルキル基、アリール $C_{1-9}$ アルキル基、置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリール $C_{2-9}$ アルケニル基である、請求項8に記載のエステルを製造する方法。

10

## 【請求項 10】

前記金属ストロンチウムの使用量が、前記一般式(1)で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに対して、1~2当量である、請求項1~9のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルの製造方法に関する。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

嵩高い水酸基含有化合物、例えば、嵩高い第三級アルコール由来のエステルは、電子材料等の機能性材料の合成に有用な化合物である。より具体的には、アダマンチル類のエステルは、種々の電子基板のレジスト剤として有用である(特許文献1)。

## 【0003】

このような嵩高い第三級アルコール由来のエステルの合成は極めて難しく、そのため大量合成に適した製造方法は未だに見出されていない。

## 【0004】

今日まで知られている第三級アルコール由来のエステルの合成方法としては、例えば、向山等による、縮合剤としてジ-2-ピリジルチオノカルバネートを用いる方法(非特許文献1)、リン化合物と酸化剤とを組み合わせた方法(非特許文献2)、石原等によるランタニウムイソプロポキシドを触媒とする方法(非特許文献3)等が知られている。しかしながら、これらの方法で用いられる原料アルコールは、いずれも比較的立体障害の少ないアルコールであり、汎用性に乏しく、工業的な製造方法であるとは言えない。

30

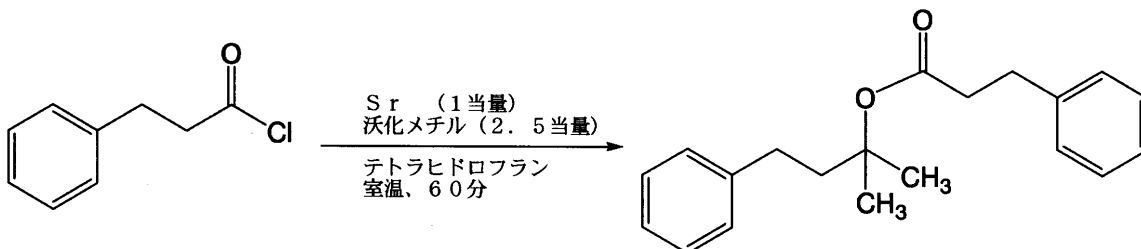
## 【0005】

また、下記反応式-1に示す方法により、嵩高い第三級アルコール由来のエステルを製造する方法が検討されている。

## 【0006】

## 【化1】

40



## 【0007】

しかしながら、上記反応式-1に示す方法では、目的とする嵩高い第三級アルコール由来のエステルが低収率で得られるに過ぎない。

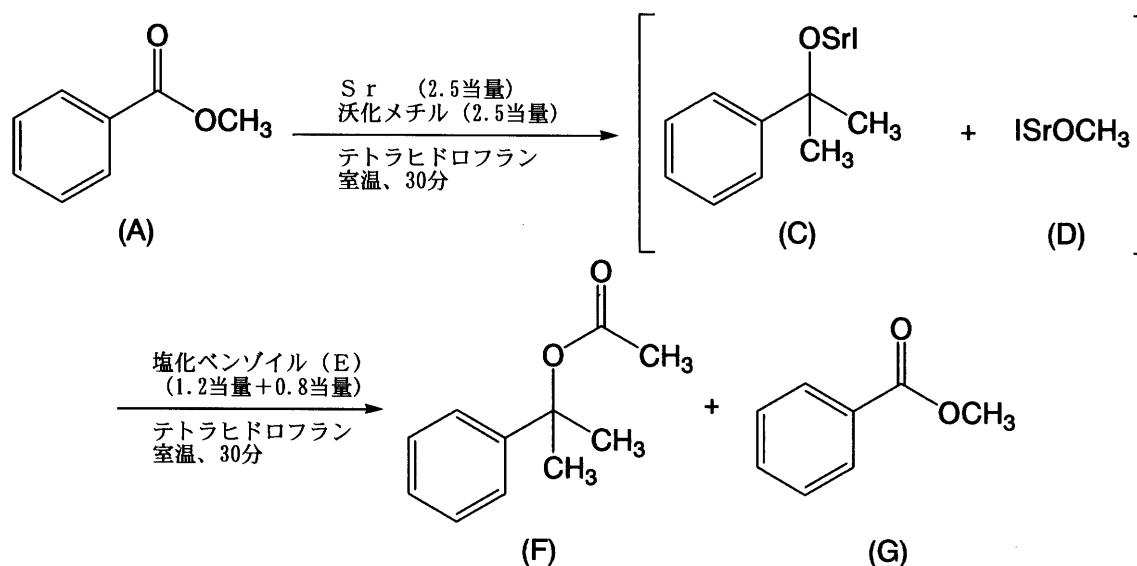
## 【0008】

50

本発明者らは、嵩高い第三級アルコール由来のエステルを収率よく製造できる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、下記反応式 - 2 に示す方法により、嵩高い第三級アルコール由来のエステルを収率よく製造できることを見出した（非特許文献 4）。

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 0 】

反応式 - 2 に示す方法は、出発原料として用いられるエステル（A）をジアルキル化し、次いで生成するストロンチウムアルコキシド（C）に対して2当量以上の塩化ベンゾイル（E）を数回に分けて反応させる方法である。この方法に従えば、嵩高い第三級アルコール由来のエステル（F）を82%程度の収率で製造することができる。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、反応式 - 2 に示す方法には、種々の欠点があり、嵩高い第三級アルコール由来のエステルの工業的に有利な製造方法であるとは言い難い。即ち、反応式 - 2 に示す方法には、下記に示す種々の欠点がある。

【 0 0 1 2 】

（1）ストロンチウムアルコキシド（C）の他に、反応によりストロンチウムアルコキシド（D）が（C）と同当量副生するため、ストロンチウムアルコキシド（C）に対して塩化ベンゾイル（E）が2当量以上必要となり、それ故、反応材料の調達コスト及び未反応物の後処理の観点から、工業的に不利である。

30

【 0 0 1 3 】

（2）反応式 - 2 に示す方法により生成する嵩高い第三級アルコール由来のエステル（F）と副生するエステル（G）とが、ほぼ同量含まれること、及び（F）と（G）とが同じエステルであるため物理的性質が非常に似ており、そのために再結晶やクロマトグラフ等の手法では、両者を単離するのが極めて困難であり、それ故、第三級アルコール由来のエステル（F）を高純度で製造できない。

40

【 0 0 1 4 】

（3）反応式 - 2 に示す方法は、エステル（A）のジアルキル化を利用して嵩高い第三級アルコール由来のエステルを製造する方法であるため、生成物（F）のアルコール部位に制限があり、汎用性に乏しい。

【 0 0 1 5 】

また、第三級アルコール由来のエステルの製造方法として、特許文献 2 に示す方法が提案されている。この方法は、一般式（H）

【 0 0 1 6 】



【非特許文献3】Organic Letters, Vol.13, p.426, 2011年

【非特許文献4】有機合成化学協会誌、Vol.67, p.1274, 2009年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明の課題は、上記(1)～(3)の欠点のない、嵩高い第三級アルコール由来のエステルの工業的に有利な製造方法を提供することである。

【0024】

本発明の他の課題は、嵩高い第三級アルコール由来のエステルを高収率で製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明者は、上記課題を解決した嵩高い第三級アルコール由来のエステルの工業的に有利な製造方法を開発すべく鋭意研究を続けた結果、出発原料として嵩高い第三級アルコールを使用し、該第三級アルコールに金属ストロンチウム及びハロゲン化アルキルを反応させ、次いで得られる反応物に酸ハライド及び/又は酸無水物を反応させることにより、所望の嵩高い第三級アルコール由来のエステルを工業的に有利に製造できることを見出した。また、本発明者等は、嵩高い第三級アルコールの代わりに、嵩高いフェノールを出発原料として用い、上記と同様の反応を行うことにより、嵩高いフェノール由来のエステルを工業的に製造できることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0026】

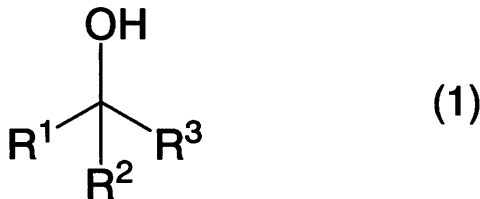
本発明は、下記項1～項14に係る嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノール由来のエステルの製造方法が提供される。

【0027】

項1. 一般式(1)

【0028】

【化5】



【0029】

[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、下記(i)～(iv)のいずれかを示す。

(i)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、同一又は異なって、 $\text{C}_{1-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち、少なくとも一つは、炭素数4以上の炭化水素基である。

(ii)  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに結合して、これらが隣接する炭素原子と共に、 $\text{C}_{3-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素環を形成する。 $\text{R}^3$ は $\text{C}_{1-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。

(iii)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はこれらが隣接する炭素原子と一緒に、 $\text{C}_{3-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素環を形成する。

(iv)  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はこれらが隣接する炭素原子と一緒にフェニル基を形成し、該フェニル基の2つのオルト位にはそれぞれ $\text{C}_{3-9}$ の分枝鎖状炭化水素基を有している。]

で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに、金属ストロンチウム及び一般式(2)



10

20

30

40

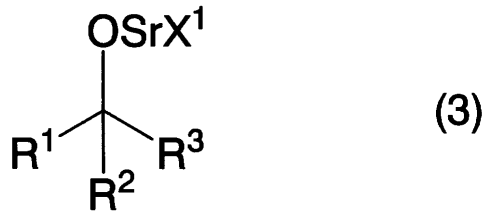
50

[式中、 $R^4$ は $C_{1-9}$ の直鎖又は分枝鎖状アルキル基を示す。 $X^1$ はハロゲン原子を示す。]

で表されるハロゲン化アルキルを反応させ、次いで生成する一般式(3)

【0030】

【化6】

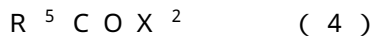


10

【0031】

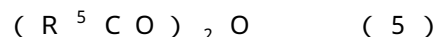
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $X^1$ は前記に同じ。]

で表される化合物に一般式(4)



[式中、 $R^5$ は $C_{1-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基を示す。 $X^2$ はハロゲン原子を示す。]

で表される酸ハライド及びノ又は一般式(5)



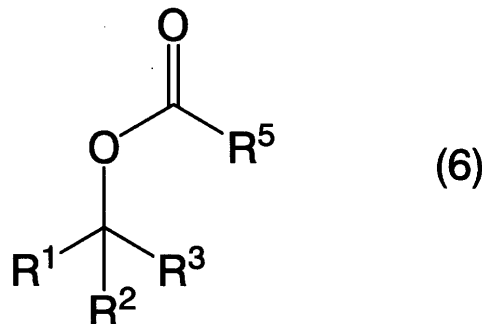
[式中、 $R^5$ は前記に同じ。]

20

で表される酸無水物を反応させることにより、一般式(6)

【0032】

【化7】



30

【0033】

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^5$ は前記に同じ。]

で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノール由来のエステルを製造する方法。

【0034】

項2.前記一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が前記(i)を示す、前記項1に記載のエステルを製造する方法。

【0035】

40

項3.前記(i)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ で示される $C_{1-20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基が、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール $C_{1-9}$ アルキル基、置換基を有することのあるアリール $C_{2-9}$ アルケニル基、置換基を有することのあるアリール $C_{2-9}$ アルキニル基、 $C_{1-20}$ の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は $C_{3-20}$ の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基である、前記項2に記載のエステルを製造する方法。

【0036】

項4.前記一般式(1)における $R^2$ 及び $R^3$ がそれぞれ $C_{3-9}$ の分枝鎖状アルキル基である、前記項2又は3に記載のエステルを製造する方法。

【0037】

50



項 5 . 前記一般式 ( 1 ) における  $R^1$  が置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基である、前記項 2 ~ 4 のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 3 8 】

項 6 . 前記一般式 ( 1 ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が前記 ( i i ) を示す、前記項 1 に記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 3 9 】

項 7 . 前記 ( i i ) における  $R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合して、これらが隣接する炭素原子と共に形成される炭化水素環が  $C_{5-10}$  シクロアルカン環、 $C_{5-10}$  シクロアルケン環又はアダマンタン環である、前記項 6 に記載のエステルを製造する方法。

10

【 0 0 4 0 】

項 8 . 前記一般式 ( 1 ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が前記 ( i i i ) を示す、前記項 1 に記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 4 1 】

項 9 . 前記 ( i i i ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が隣接する炭素原子と一緒に形成される環がピシクロ [ 2 , 2 , 1 ] ヘプタン環、ピシクロ [ 2 , 2 , 2 ] オクタン環又はアダマンタン環である前記項 8 に記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 4 2 】

項 1 0 . 前記一般式 ( 1 ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が前記 ( i v ) を示す、前記項 1 に記載のエステルを製造する方法。

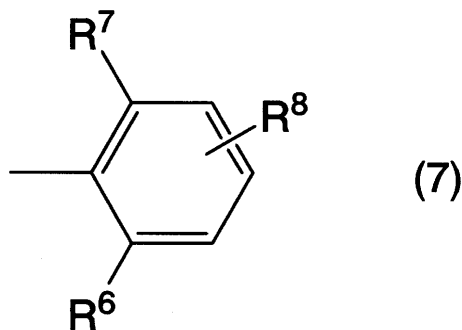
20

【 0 0 4 3 】

項 1 1 . 前記 ( i v ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で形成されるフェニル基が一般式 ( 7 )

【 0 0 4 4 】

【 化 8 】



30

【 0 0 4 5 】

[ 式中、 $R^6$  及び  $R^7$  は同一又は異なって  $C_{3-9}$  の分枝鎖状炭化水素基を示す。 $R^8$  は  $C_{1-9}$  アルキル基を示す。 ]

で表される嵩高いフェニル基である、前記項 1 0 に記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 4 6 】

項 1 2 . 前記一般式 ( 4 ) および ( 5 ) における  $R^5$  が置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基である、前記項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

40

【 0 0 4 7 】

項 1 3 . 前記  $R^5$  が  $C_{1-9}$  アルキル基、アリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基である、前記項 1 2 に記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 4 8 】

50

項 14 . 前記金属ストロンチウムの使用量が、前記一般式 ( 1 ) で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに対して、1 ~ 2 当量である、前記項 1 ~ 13 のいずれかに記載のエステルを製造する方法。

【 0 0 4 9 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基としては、例えば、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、 $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和脂環式炭化水素基等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される置換基を有することのあるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基の他、該アリール基上の任意の位置に  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{1-6}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、 $C_{1-6}$  アルカノイル基等の置換基が 1 ~ 3 個置換したものを挙げるができる。

【 0 0 5 1 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基としては、2 - フェニルエチル基等のアリール  $C_{1-9}$  アルキル基の他、該アリール基上の任意の位置に  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{1-6}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、 $C_{1-6}$  アルカノイル基等の置換基が 1 ~ 3 個置換したものを挙げるができる。

【 0 0 5 2 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基としては、例えば、2 - フェニルエテニル基、2 - ナフチルエテニル基等のアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基の他、該アリール基上の任意の位置に  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{1-6}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、 $C_{1-6}$  アルカノイル基等の置換基が 1 ~ 3 個置換したものを挙げるができる。前記アリール  $C_{2-9}$  アルケニル基におけるアルケニル基は、例えば、二重結合を 1 ~ 3 個有するものである。

【 0 0 5 3 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基としては、例えば、2 - フェニルエチニル基、2 - ナフチルエチニル基等のアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基の他、該アリール基上の任意の位置に  $C_{1-6}$  アルキル基、 $C_{1-6}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、 $C_{1-6}$  アルカノイル基等の置換基が 1 ~ 3 個置換したものを挙げるができる。前記アリール  $C_{2-9}$  アルキニル基におけるアルキニル基は、例えば、三重結合を 1 ~ 3 個有するものである。

【 0 0 5 4 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、 $C_{1-20}$  のアルキル基、 $C_{2-20}$  のアルケニル基、 $C_{2-20}$  のアルキニル基等が挙げられる。より具体的には、 $C_{1-20}$  のアルキル基としては、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、*tert* - ブチル基、*n* - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n* - ヘキシル基、イソヘキシル基、*n* - ノニル基等の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。 $C_{2-20}$  のアルケニル基としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ノネニル基等が挙げられる。アルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ノニニル基等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される  $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ビスシクロ [ 2 , 2 , 1 ] ヘプチル基、ビスシクロ [ 2 , 2 , 2 ] オクチル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

上記 ( i ) における  $R^1$  としては、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基であることが好ましく、置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

上記 ( i ) における  $R^2$  としては、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基であることが好ましく、 $C_{1-9}$  のアルキル基であることがより好ましく、 $C_{3-9}$  の分枝鎖状アルキル基であることが特に好ましい。 $C_{3-9}$  の分枝鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

10

## 【 0 0 5 8 】

上記 ( i ) における  $R^3$  としては、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基であることが好ましく、 $C_{1-9}$  のアルキル基であることがより好ましく、 $C_{3-9}$  の分枝鎖状アルキル基であることが特に好ましい。 $C_{3-9}$  の分枝鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

20

## 【 0 0 5 9 】

上記 ( i i ) における  $R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合して、これらが隣接する炭素原子と共に形成される  $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和環としては、例えば、 $C_{3-20}$  のシクロアルカン環、 $C_{3-20}$  のシクロアルケン環等が挙げられ、好ましくは  $C_{5-10}$  のシクロアルカン環、 $C_{5-10}$  のシクロアルケン環等が挙げられる。ここで、シクロアルカン環、シクロアルケン環とは、架橋部を有することで2以上の環を形成していてもよい。具体的には、シクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン環、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン環、ビシクロ[2, 2, 2]オクテン環等が挙げられる。

30

## 【 0 0 6 0 】

上記 ( i i i ) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、これらが隣接する炭素原子と一緒に形成される  $C_{3-20}$  の飽和又は不飽和環としては、例えば、 $C_{3-20}$  のビシクロアルカン環、 $C_{3-20}$  ビシクロアルケン環等が挙げられる。ここで、ビシクロアルカン環、ビシクロアルケン環とは、さらに架橋部を有することでさらなる環を形成していてもよい。この場合、第三級アルコールの水酸基は橋頭部の炭素原子に結合している。具体的には、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン環、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン環、アダマンタン環、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン環、ビシクロ[2, 2, 2]オクテン環等が挙げられる。

40

## 【 0 0 6 1 】

$R^5$  で示される  $C_{1-20}$  の飽和又は不飽和炭化水素基としては、例えば、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリール  $C_{1-9}$  アルキル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルケニル基、置換基を有することのあるアリール  $C_{2-9}$  アルキニル基、 $C_{1-20}$  の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又は  $C_{3-20}$  の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基が挙げられる。

50

## 【0062】

R<sup>5</sup>で示される置換基を有することのあるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基の他、該アリール基上の任意の位置にC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、C<sub>1-6</sub>アルカノイル基等の置換基が1~3個置換したものを挙げるができる。

## 【0063】

R<sup>5</sup>で示される置換基を有することのあるアリールC<sub>1-9</sub>アルキル基としては、例えば、2-フェニルエチル基等のアリールC<sub>1-9</sub>アルキル基の他、該アリール基上の任意の位置にC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、C<sub>1-6</sub>アルカノイル基等の置換基が1~3個置換したものを挙げるができる。

10

## 【0064】

R<sup>5</sup>で示される置換基を有することのあるアリールC<sub>2-9</sub>アルケニル基としては、例えば、2-フェニルエテニル基、2-ナフチルエテニル基等のアリールC<sub>2-9</sub>アルケニル基の他、該アリール基上の任意の位置にC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、C<sub>1-6</sub>アルカノイル基等の置換基が1~3個置換したものを挙げるができる。前記アリールC<sub>2-9</sub>アルケニル基におけるアルケニル基は、例えば、二重結合を1~3個有するものである。

## 【0065】

R<sup>5</sup>で示される置換基を有することのある置換基を有することのあるアリールC<sub>2-9</sub>アルキニル基としては、例えば、2-フェニルエチニル基、2-ナフチルエチニル基等のアリールC<sub>2-9</sub>アルキニル基の他、該アリール基上の任意の位置にC<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシル基、C<sub>1-6</sub>アルカノイル基等の置換基が1~3個置換したものを挙げるができる。前記アリールC<sub>2-9</sub>アルキニル基におけるアルキニル基は、例えば、三重結合を1~3個有するものである。

20

## 【0066】

R<sup>5</sup>で示されるC<sub>1-20</sub>の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、C<sub>1-20</sub>のアルキル基、C<sub>2-20</sub>のアルケニル基、C<sub>2-20</sub>のアルキニル基等が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-ノニル基等の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。アルケニル基としては、二重結合を1~10個有するものが挙げられ、より具体的には、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ノネニル基等が挙げられる。アルキニル基としては、三重結合を1~10個有するものが挙げられ、より具体的には、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ノニニル基等が挙げられる。

30

## 【0067】

R<sup>5</sup>で示されるC<sub>3-20</sub>の飽和又は不飽和脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプチル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクチル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

40

## 【0068】

R<sup>5</sup>としては、置換基を有することのあるアリール基、置換基を有することのあるアリールC<sub>1-9</sub>アルキル基、置換基を有することのあるアリールC<sub>2-9</sub>アルケニル基、置換基を有することのあるアリールC<sub>2-9</sub>アルキニル基、C<sub>1-20</sub>の飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素基、又はC<sub>3-20</sub>の飽和若しくは不飽和脂環式炭化水素基であることが好ましく、C<sub>1-9</sub>アルキル基、アリールC<sub>1-9</sub>アルキル基、置換基を有することのあるアリール基又は置換基を有することのあるアリールC<sub>2-9</sub>アルケニル基であることがより好ましい。

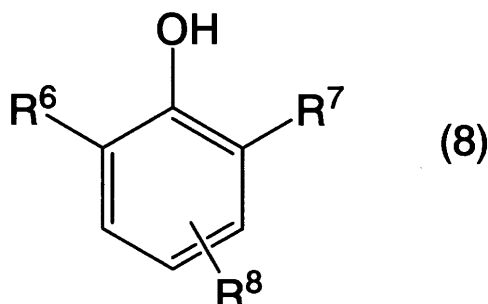
50

## 【0069】

上記(i v)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はこれらが隣接する炭素原子と一緒になってフェニル基を形成し、該フェニル基の2つのオルト位にはそれぞれ $C_{3-9}$ の分枝鎖状炭化水素基を有している場合の上記一般式(1)で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールとは、一般式(8)

## 【0070】

## 【化9】



10

## 【0071】

で表される嵩高いフェノールを含む。

## 【0072】

$R^6$ 及び $R^7$ における $C_{3-9}$ の分枝鎖状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基等が挙げられる。

20

## 【0073】

$R^8$ における $C_{1-9}$ アルキル基としては、 $C_{1-6}$ のアルキル基であることが好ましい。

## 【0074】

$X^1$ 及び $X^2$ で示されるハロゲン原子としては、例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等が挙げられる。

## 【0075】

$R^4$ としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数1~3のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

30

## 【0076】

一般式(1)で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに、金属ストロンチウム及び一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルを作用させる反応(この反応を、以下「A反応」という)は、適当な溶媒中で行われる。

## 【0077】

ここで溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を広く使用でき、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。これらの中では、テトラヒドロフランが好ましい。

## 【0078】

金属ストロンチウムの使用量は、一般式(1)の嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに対して、通常1~2当量、好ましくは1.2~1.7当量であり、一般式(2)のハロゲン化アルキルの使用量は、一般式(1)の嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノールに対して、通常1~2当量、好ましくは1.2~1.7当量である。

40

## 【0079】

A反応は、通常0~35 程度、好ましくは室温付近にて行われ、一般に20分~1時間程度で反応は終了する。

## 【0080】

A反応により生成する一般式(3)の化合物に一般式(4)の酸ハライド及び/又は一般式(5)の酸無水物を作用させる反応(この反応を、以下「B反応」という)は、適当な溶媒中で行われる。B反応で使用される溶媒は、A反応で使用される溶媒と同じでよい

50

。従って、反応の効率性の観点から、A反応終了後に、反応液に一般式(4)の酸ハライド及び/又は一般式(5)の酸無水物を加え、引き続きB反応を続けるのが好ましい。

【0081】

一般式(4)の酸ハライド及び一般式(5)の酸無水物は、どちらか一方を使用してもよいし、両方を併用してもよい。

【0082】

一般式(4)の酸ハライド又は一般式(5)の酸無水物の使用量は、一般式(3)の化合物に対して、通常1~2当量、好ましくは1.2~1.7当量である。

【0083】

B反応は、通常0~35程度、好ましくは室温付近にて行われ、一般に40分~2時間程度で反応は終了する。斯くして所望する一般式(6)で表される嵩高い第三級アルコール若しくは嵩高いフェノール由来のエステルが高収率で製造される。

10

【0084】

上記で得られる反応混合物から、一般式(6)のエステルを単離及び精製するに当たっては、公知の単離手段及び精製手段を採用できる。例えば、反応混合物から未反応の一般式(4)の酸ハライド及び/又は一般式(5)の酸無水物を除去するために、反応混合物をアンモニア水で洗浄した後、ジエチルエーテルで抽出し、次いでジエチルエーテル抽出物を乾燥し、濃縮した後、アルミカラムを用いて精製することにより、一般式(6)のエステルを高純度で得ることができる。

【発明の効果】

20

【0085】

本発明の方法によれば、所望する一般式(6)で表される嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルを高収率且つ高純度で製造できる。

【0086】

本発明の方法は、上記(1)~(3)に示すような問題点がなく、一般式(6)で表される嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルの工業的製造方法としてきわめて有利である。

【発明を実施するための形態】

【0087】

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

30

【0088】

実施例1

十分乾燥した2径の反応容器に、金属ストロンチウム132mg(1.51mmol)、一般式(1)で表される嵩高い水酸基含有化合物として1-フェニル-1-(2-メチルエチル)-3-メチル-1-プロパノール224mg(1.02mmol)、及び溶媒としてテトラヒドロフラン5mlを入れた。室温にて攪拌下、一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルとして沃化メチル214mg(1.51mmol)を加え、30分攪拌し、一般式(3)で表されるストロンチウムアルコキシドを生成させた。その後一般式(4)で表される酸塩化物として塩化ベンゾイル210mg(1.49mmol)を加え、60分反応させた。反応を、14規定の濃アンモニア水2mlを加えて、反応を停止させた。ジエチルエーテル150mlを3回に分け、水層より有機物を抽出した。有機層を集め、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥を行った。溶媒を減圧下除去、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒; n-ヘキサン:酢酸エチル=4:1)により精製して、一般式(6)で表される嵩高いエステルである目的化合物(1-ベンジルオキシ-1-フェニル-1-(2-メチルエチル)-3-メチルプロパン)276mgを収率84%で得た。

40

【0089】

実施例2~16

適当な出発原料を用い、実施例1と同様にして、下記表1~表6に示す嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルを製造した。酸無水物を用いる場合は、実施例1の塩化ベンゾイ

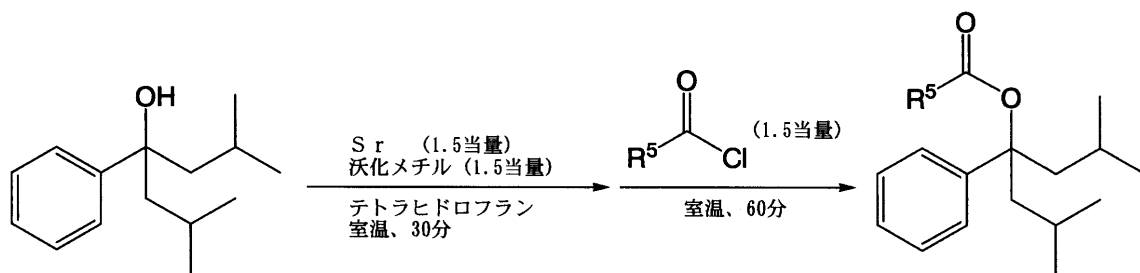
50

ルに代えて酸無水物を用いた。なお、各表中、Phはフェニル基、t-Buはtert-ブチル基を意味する。

【0090】

【表1】

R<sup>1</sup> ; フェニル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> ; イソブチル基



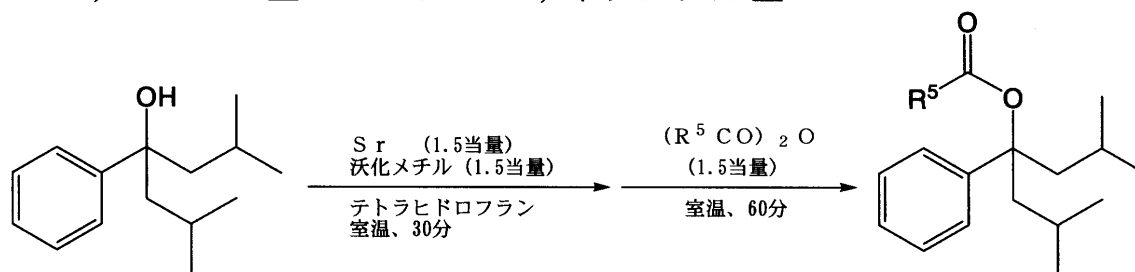
実施例	R <sup>5</sup> COCl	収率 (%)
2	PhCH=CHCOCl	85
3	t-BuCOCl	84

20

【0091】

【表2】

R<sup>1</sup> ; フェニル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> ; イソブチル基

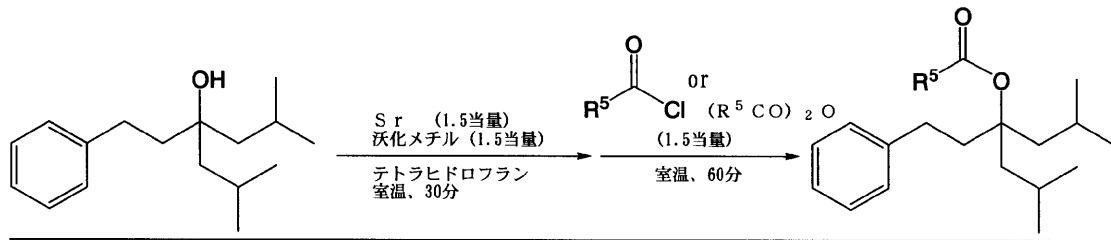


実施例	(R <sup>5</sup> CO) <sub>2</sub> O	収率 (%)
4	(PhCO) <sub>2</sub> O	83
5	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	81

【0092】

【表 3】

$R^1$  ; 3-フェニルエチル基、 $R^2$ 、 $R^3$  ; イソブチル基



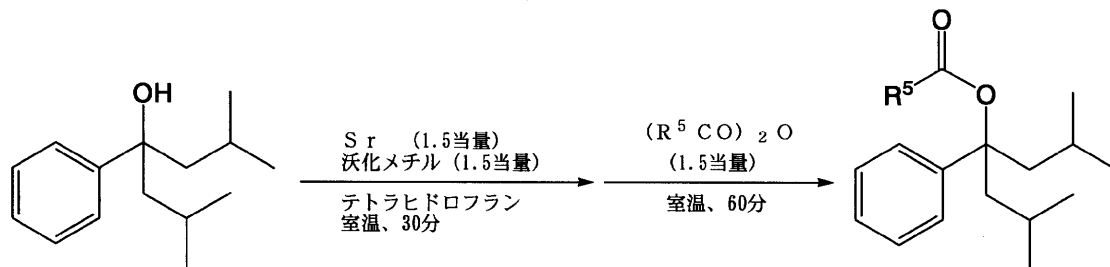
実施例	$R^5$ COCl 又は $(R^5 CO)_2 O$	収率 (%)
6	PhCOCl	91
7	$(PhCO)_2 O$	80
8	$(CH_3 CO)_2 O$	57

10

【0093】

【表 4】

$R^1$  ; フェニル基、 $R^2$ 、 $R^3$  ; イソブチル基



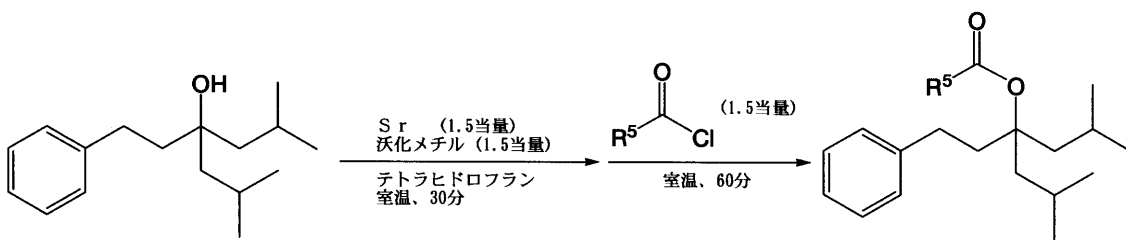
実施例	$(R^5 CO)_2 O$	収率 (%)
9	$(t-BuCO)_2 O$	90
10	$(PhCH_2 CH_2 CO)_2 O$	77

20

30

【0094】

【表 5】



実施例	$R^5$ COCl	収率 (%)
11	PhCH=CHCOCl	75
12	t-BuCOCl	64

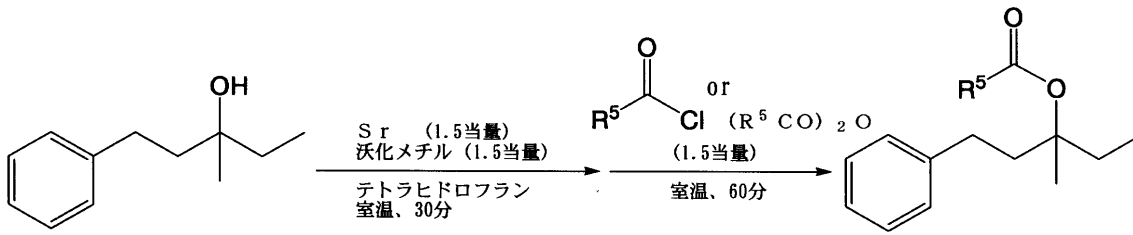
40

50



【0095】

【表6】



実施例	R <sup>5</sup> COCl 又は (R <sup>5</sup> CO) <sub>2</sub> O	収率 (%)
13	PhCOCl	94
14	PhCH=CHCOCl	93
15	t-BuCOCl	85
16	(PhCO) <sub>2</sub> O	84

10

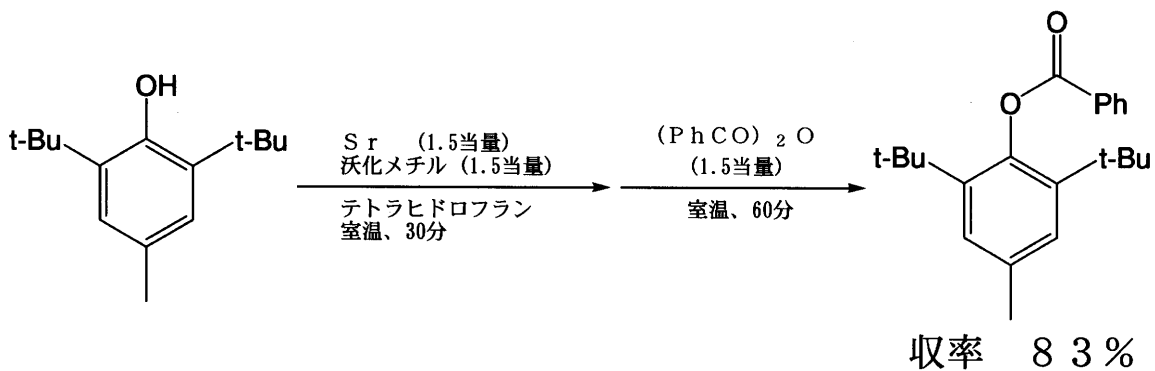
【0096】

実施例17

用いる嵩高い水酸基含有化合物を嵩高いフェノールである2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールに代えた以外は実施例1と同様にして、嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルを製造した。

【0097】

【化10】



30

【0098】

実施例18

十分乾燥した2径の反応容器に、金属ストロンチウム137mg(1.56mmol)、一般式(1)で表される嵩高い水酸基含有化合物として1-(2-フェニルエチル)-1-(2-メチルプロピル)-3-メチル-1-ブタノール236mg(0.95mmol)、及び溶媒としてテトラヒドロフラン5mlを入れた。室温にて攪拌下、一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルとして沃化メチル269mg(1.89mmol)を加え、30分攪拌し、一般式(3)で表されるストロンチウムアルコキッドを生成させた。その後一般式(5)で表される酸無水物として無水酢酸166mg(1.46mmol)を加え、60分反応させた。反応を、14規定の濃アンモニア水2mlを加えて、反応を停止させた。ジエチルエーテル150mlを3回に分け、水層より有機物を抽出した。有機層を集め、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥を行った。溶媒を減圧下除き、残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィー(展開溶媒; n-ヘキサン: 酢酸エチル = 10:1)により精製して、一般式(6)で表

40

50

される嵩高いエステルである目的化合物 180 mg を収率 65% で得た。また、一般式 (1) で表される嵩高い第三級アルコールである原料 84 mg (収率 35%) を回収した。

【0099】

比較例 1

十分乾燥した 2 径の反応容器に、一般式 (1) で表される嵩高い水酸基含有化合物として 1 - (2 - フェニルエチル) - 1 - (2 - メチルプロピル) - 3 - メチル - 1 - ブタノール 231 mg (0.93 mmol)、及び溶媒としてテトラヒドロフラン 5 ml を入れた。これに 1.66 mol/L の n - ブチルリチウム / ヘキサン溶液 0.72 ml (n - ブチルリチウム換算で 1.20 mmol) を滴下し、これを 30 分攪拌した。その後一般式 (5) で表される酸無水物として無水酢酸 162 mg (1.59 mmol) を加え、60 分反応させた。

10

【0100】

上記実施例と同様に嵩高い第三級アルコール由来のエステルの収率及び原料である嵩高い第三級アルコールの回収率を求めた。

【0101】

比較例 2

上記比較例 1 における n - ブチルリチウムに代えて、n - ブチルマグネシウムクロライドを用いた以外は、比較例 1 と同様にして嵩高い第三級アルコール由来のエステルの収率及び原料である嵩高い第三級アルコールの回収率を求めた。

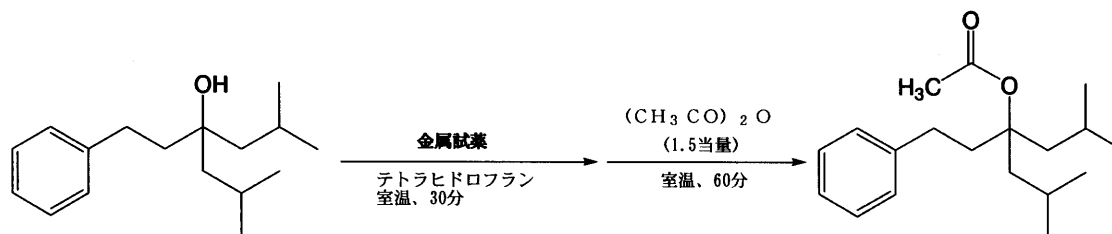
20

【0102】

実施例 18、比較例 1 及び 2 の結果を表 7 に示す。

【0103】

【表 7】



30

	金属試薬	収率 (%)	原料回収率 (%)
実施例 18	Sr (1.5 当量) 沃化メチル (1.5 当量)	65	35
比較例 1	n-BuLi (1.2 当量)	17	61
比較例 2	n-BuMgCl (1.2 当量)	18	55

【0104】

上記表 7 から明らかなように、特許文献 2 に記載される手法では嵩高い第三級アルコール由来のエステルを収率よく製造し得ない。なお、比較例 1 及び比較例 2 では金属試薬の使用量が実施例 18 の金属試薬の使用量より少ないが、これは金属試薬の使用量を実施例 18 の使用量と同じにすれば、好ましくない副反応が一段と起こり、目的化合物の収率がさらに低下するためである。

40

【0105】

さらに、精製工程前の残渣における  $^1\text{H-NMR}$  のデータを観測したところ、比較例 1 において n - ブチルリチウムを用いた場合、比較例 2 において n - ブチルマグネシウムクロライドを用いた場合、双方とも、多くの不純物が含まれており、いくつかの副反応が進行していることが明らかになった。これは、余剰の n - ブチルリチウム及び n - ブチルマグネシウムクロライドと無水酸との副反応によるものであると考えられる。比較例 1 及び 2 にお

50

ける、目的物の収率と原料の回収率から求めた副反応による原料の消費割合は *n*-ブチルリチウムでは 22% であり、*n*-ブチルマグネシウムクロライドでは 27% であった。

【0106】

一方、実施例 18 において、金属ストロンチウムを用いた場合には、精製工程前の残渣における  $H^1$ -NMR のデータを観測したところ、不純物を含んでおらず、目的物と原料のみのスペクトルが観測された。実施例 18 における、目的物の収率と原料の回収率の総和は 100% であり、金属ストロンチウムを用いた本発明の方法では選択的に嵩高い水酸基含有化合物由来のエステルを製造できることが明白である。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/056015
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07C67/14(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/157(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/618(2006.01)i, C07C69/78(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C67/14, C07C67/08, C07C69/157, C07C69/24, C07C69/618, C07C69/78  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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamI)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Norikazu MIYOSHI et al., "The Development of the New Synthetic Methods Using Metallic Strontium", Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan, 2009, vol.67, no.12, pages 1274 to 1281	1-10
A	JP 2002-173466 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2003-192626 A (Tokuyama Corp.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-10
<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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May, 2012 (25.05.12)		Date of mailing of the international search report 05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056015

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-247745 A (Takasago International Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; paragraph [0020]; examples & KR 10-2006-0043217 A	1-10
P,X	Takahiro TAJIMA et al., "Kasadakai Dai 3 Kyu Alcohol Yurai no Ester no Kanben Goseiho to sono Oyo", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 11 March 2011 (11.03.2011), vol.91st, no.4, page 1627(3 PA-162)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2012/056015									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C67/14(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/157(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/618(2006.01)i, C07C69/78(2006.01)i											
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. C07C67/14, C07C67/08, C07C69/157, C07C69/24, C07C69/618, C07C69/78											
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>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012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	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)											
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	三好徳和 外3名, 金属ストロンチウムを用いる新しい合成手法の開発, 有機合成化学協会誌, 2009, Vol. 67, No. 12, p. 1274-1281	1-10									
A	JP 2002-173466 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002.06.21, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-10									
A	JP 2003-192626 A (株式会社トクヤマ) 2003.07.09, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-10									
<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 25.05.2012		国際調査報告の発送日 05.06.2012									
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/JP2012/056015
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	JP 2005-247745 A (高砂香料工業株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲、【0020】、実施例等 & KR 10-2006-0043217 A	1-10
P, X	田嶋孝裕 外4名, 嵩高い第3級アルコール由来のエステルの簡便合成法とその応用, 日本化学会講演予稿集, 2011.03.11, Vol.91st, No.4, p.1627 (3 PA-162)	1-10

## 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 69/78 (2006.01) C 0 7 C 69/78

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), 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, R O, RS, 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, H U, ID, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72) 発明者 田嶋 孝裕

徳島県徳島市南常三島町1丁目1番地 国立大学法人徳島大学総合科学教育部地域科学専攻内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BB15 BJ50 KA03 KA14

(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184条の10第1項(実用新案法第48条の13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。