

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/145716

発行日 平成30年12月13日(2018.12.13)

(43) 国際公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C07C 303/26 (2006.01)</b>	C07C 303/26 C S P	4H006
<b>C07C 309/66 (2006.01)</b>	C07C 309/66	
<b>C07C 46/02 (2006.01)</b>	C07C 46/02	
<b>C07C 309/65 (2006.01)</b>	C07C 309/65	
<b>C07C 50/32 (2006.01)</b>	C07C 50/32	

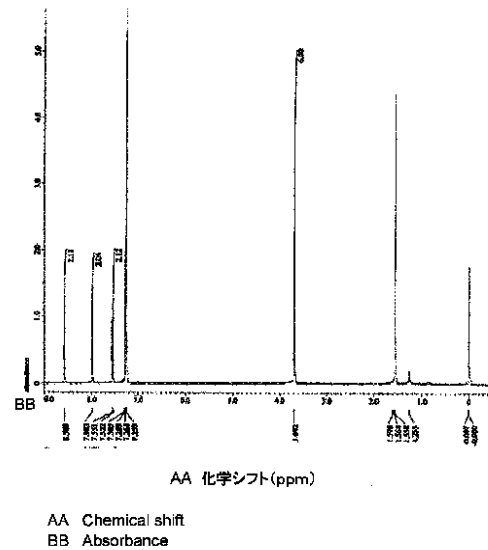
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 72 頁)

出願番号 特願2018-501114 (P2018-501114)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/004117	(74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(22) 国際出願日 平成29年2月3日(2017.2.3)	(72) 発明者 嶋田 豊司 京都府木津川市加茂町駅東2丁目2-1-301
(31) 優先権主張番号 特願2016-31194 (P2016-31194)	(72) 発明者 中西 和樹 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
(32) 優先日 平成28年2月22日(2016.2.22)	Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB82 AC44 AC62 BA51
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法および 1, 1' - ビナフチル誘導体

## (57) 【要約】

本開示の製造方法では、1, 1' - ビナフチル骨格の2位および2'位に、当該骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する1, 1' - ビナフチル前駆誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤とを混合する。本開示の製造方法によれば、1, 1' - ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基が導入された1, 1' - ビナフチル誘導体を得られる。本開示の製造方法により得られる1, 1' - ビナフチル誘導体は、1, 1' - ビナフチル骨格の4位、4'位、5位、5'位、6位および6'位から選ばれる少なくとも1つの位置にさらに置換基の導入がなされた化合物でありうる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

1, 1' - ビナフチル骨格の 2 位および 2' 位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する 1, 1' - ビナフチル前駆誘導体と、

有機酸と、

ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して、

前記骨格の 8 位および / または 8' 位に置換基が導入された 1, 1' - ビナフチル誘導体を得る、1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 2】**

前記前駆誘導体と前記有機酸と前記ヨウ素化剤とを混合する、請求項 1 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。 10

**【請求項 3】**

前記電子供与性基が - OR 基であり、

前記 R は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である請求項 1 または 2 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 4】**

前記 R が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である請求項 3 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 5】**

前記ヨウ素化剤が、1, 3 - ジヨード - 5, 5 - ジメチルヒダントインおよび N - ヨードスクシンイミドから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。 20

**【請求項 6】**

前記有機酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 7】**

前記置換基が、有機酸基、水酸基およびヨウ素基または臭素基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。 30

**【請求項 8】**

前記骨格の 4 位、4' 位、5 位、5' 位、6 位および 6' 位から選ばれる少なくとも 1 つの位置にさらに前記置換基が導入された前記ビナフチル誘導体を得る、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 9】**

ナフタレン骨格の 2 位に置換基を有するナフタレン誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して前記誘導体のカップリング反応を進行させて、1, 1' - ビナフチル骨格の 2 位および 2' 位に置換基をそれぞれ有する 1, 1' - ビナフチル誘導体を得る、1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 10】**

前記置換基が、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与基である請求項 9 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。 40

**【請求項 11】**

前記置換基が - OR 基であり、前記 R は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である請求項 9 または 10 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 12】**

前記 R が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である請求項 11 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

**【請求項 13】**

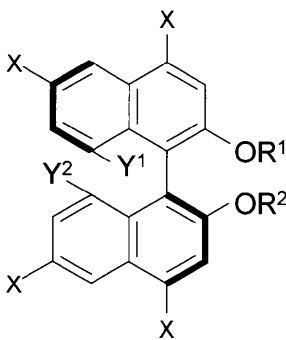
前記ピナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位にさらに置換基が導入された前記ピナフチル誘導体を得る、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法。

【請求項 14】

以下の式 (1) に示す 1, 1' - ピナフチル誘導体に対して、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $-OR^1$ 、 $-OR^2$  および少なくとも 1 つの X から選ばれる少なくとも 1 つの基が関与する反応を進行させて、当該反応を反映した、前記式 (1) に示す誘導体とは異なる 1, 1' - ピナフチル誘導体を得る、1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法。

式 (1) において、X はヨウ素基または臭素基、 $R^1$  および  $R^2$  は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基であり、 $Y^1$  および  $Y^2$  は、互いに独立して、前記誘導体のピナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む有機酸基、または水酸基である。

【化 1】



(1)

【請求項 15】

前記 X がヨウ素基であり、前記  $R^1$  および  $R^2$  が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基であり、 $Y^1$  および  $Y^2$  が互いに独立して、前記有機酸基または水酸基である請求項 14 に記載の 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法。

【請求項 16】

前記反応が、置換反応および加水分解反応から選ばれる少なくとも 1 つの反応である請求項 14 または 15 に記載の 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法。

【請求項 17】

ピナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位に置換基を有する 1, 1' - ピナフチル誘導体。

【請求項 18】

前記置換基が、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基、炭素数 1 ~ 50 の脂肪族基、または炭素数 6 ~ 30 のアリール基である請求項 17 に記載の 1, 1' - ピナフチル誘導体。

【請求項 19】

前記置換基が、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基  $P^1$  であり、

前記骨格における 3 以上の他の位置に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基  $P^2$  を有する請求項 17 に記載の 1, 1' - ピナフチル誘導体。 $P^1$  および  $P^2$  は、同一であっても異なってもよい。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法、具体的な例として、ピナフチル骨格の特定の位置に置換基が導入された 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法、ナフタレン誘導体からの 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法、および上記特定の位置に置換基が導入された誘導体からのさらなる 1, 1' - ピナフチル誘導体の製造方法に関する。本

10

20

30

40

50

発明は、また、これらの製造方法により実現する新規な 1, 1' - ビナフチル誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

2つのナフタレン骨格の1位同士が結合した分子構造を有する1, 1' - ビナフチルは、その骨格(ビナフチル骨格)の2位および2'位に置換基を有することにより、軸不斉化合物である1, 1' - ビナフチル誘導体となる。このような1, 1' - ビナフチル誘導体として、ジフェニルホスフィノ基(-PPh<sub>2</sub>)を2位および2'位に有する2, 2' - ビス(ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル(BINAP)、およびヒドロキシ基(水酸基; -OH)を2位および2'位に有する1, 1' - ビ - 2 - ナフトール(BINOL)が知られている。BINAPおよびBINOLは、例えば、その軸不斉を利用して、遷移金属および典型金属の優れた不斉配位子として、触媒的不斉合成反応または不斉分子識別場の構築などに利用されている。

10

【0003】

2位および2'位にメトキシ基のようなアルコキシ基または水酸基を有する1, 1' - ビナフチル誘導体に対して、ビナフチル骨格の他の位置に置換基を導入することが試みられている。必要に応じて2位および2'位のアルコキシ基を加水分解により水酸基に変換できることもあって、このような他の位置への置換基の導入により、BINOL骨格またはBINOL類似の骨格を有するビナフチル誘導体の、より幅広い用途への応用が期待される。

20

【0004】

非特許文献1には、2位および2'位に水酸基を有するBINOLに対して、ビナフチル骨格の3位、3'位、6位および6'位にヨウ素基(-I)またはペンタフルオロエチル基(-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基)を導入する方法が開示されている。この方法では、ヒドロキシ基をメトキシメチル(MOM)基により保護する保護反応および保護基であるMOM基を脱離させる脱離反応を含む多段的な反応が必須であり、直接的な置換基の導入は実現していない。非特許文献2には、2位および2'位にメトキシ基を有する1, 1' - ビナフチル誘導体に対して、Sc(OTf)<sub>3</sub>触媒の存在下、その骨格の6位および6'位にヨウ素基(-I)を導入する方法が開示されている。

30

【0005】

特許文献1には、2位および2'位にメトキシ基を有する1, 1' - ビナフチル誘導体に対して、ルイス酸の存在下、その骨格の3位および3'位、または3位、3'位、6位および6'位にヨウ素基(-I)を導入する方法が開示されている。特許文献1には、ルイス酸に代えて、ブレンステッド酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を使用した場合、置換基導入の反応が進行しないことが、併せて記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2011/099232号

【非特許文献】

40

【0007】

【非特許文献1】Y. Yamashita et al., "Highly anti-Selective Asymmetric Aldol Reactions Using Chiral Zirconium Catalysts. Improvement of Activities, Structure of the Novel Zirconium Complexes, and Effect of a Small Amount of Water for the Preparation of the Catalysts", Journal of American Chemical Societies, (2002), vol. 124, pp. 3292-3302

【非特許文献2】T. Kamei et al., "Scandium triflate-catalyzed 6,6'-diiodination of 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphtyl with 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin", Tetrahedron Letters vol. 53, (2012), pp. 3894-3896

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

BINOLをはじめとする1,1'-ビナフチル誘導体の8位および/または8'位に置換基を導入する方法はこれまで全く知られていない。本発明の目的の一つは、ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基が導入された1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法の提供である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本開示の1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法(第1の製造方法)は、1,1'-ビナフチル骨格の2位および2'位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する1,1'-ビナフチル前駆誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して、前記骨格の8位および/または8'位に置換基が導入された1,1'-ビナフチル誘導体を得る方法である。

10

## 【0010】

別の側面から見た本開示の1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法(第2の製造方法)は、ナフタレン骨格の2位に置換基を有するナフタレン誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して前記誘導体のカップリング反応を進行させて、1,1'-ビナフチル骨格の2位および2'位に置換基をそれぞれ有する1,1'-ビナフチル誘導体を得る方法である。

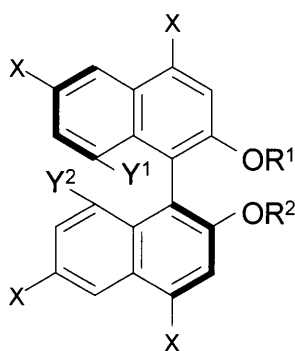
## 【0011】

また別の側面から見た本開示の1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法(第3の製造方法)は、以下の式(1)に示す1,1'-ビナフチル誘導体に対して、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $-OR^1$ 、 $-OR^2$ および少なくとも1つのXから選ばれる少なくとも1つの基が関与する反応を進行させて、当該反応を反映した、前記式(1)に示す誘導体とは異なる1,1'-ビナフチル誘導体を得る方法である。式(1)において、Xはヨウ素基または臭素基、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基であり、 $Y^1$ および $Y^2$ は、互いに独立して、前記誘導体のビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む有機酸基、または水酸基である。

20

## 【0012】

## 【化1】



(1)

30

## 【0013】

本開示の1,1'-ビナフチル誘導体は、ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基を有する。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基が導入された1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法が達成される。また、本発明によれば、ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基が導入された新規な1,1'-ビナフチル誘導体を得られる。

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体の例を示す図である。

【図2】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体の別の例を示す図である。

【図3】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体のまた別の例を示す図である。

【図4】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体のさらにまた別の例を示す図である。

【図5A】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体からのさらなる誘導体の例を示す図である。

【図5B】本発明の製造方法により形成できる1, 1'-ピナフチル誘導体からのさらなる誘導体の別の例を示す図である。

【図6】実施例1で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-核磁気共鳴(NMR)プロファイルを示す図である。

【図7】実施例1で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>13</sup>C-NMRプロファイルを示す図である。

【図8】実施例1で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>19</sup>F-NMRプロファイルを示す図である。

【図9】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRプロファイルを示す図である。

【図10】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRプロファイルを示す図である。

【図11】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>19</sup>F-NMRプロファイルを示す図である。

【図12】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRプロファイルを示す図である。

【図13】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>13</sup>C-NMRプロファイルを示す図である。

【図14】実施例2で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>19</sup>F-NMRプロファイルを示す図である。

【図15】実施例2において作製した(S)-4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチルのHMQC評価結果を示す図である。

【図16】実施例2において作製した(S)-4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチルのHMBc評価結果を示す図である。

【図17】実施例6で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRプロファイルを示す図である。

【図18】実施例6で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>19</sup>F-NMRプロファイルを示す図である。

【図19】実施例7で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRプロファイルを示す図である。

【図20】実施例7で作製した1, 1'-ピナフチル誘導体の<sup>19</sup>F-NMRプロファイルを示す図である。

【図21】応用例1で作製した(S)-4, 4', 6, 6'-テトラヒドロキシ-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフト-para-キノンのUV-Vis吸収スペクトルを示す図である。

【図22】応用例1で作製した(S)-4, 4', 6, 6'-テトラヒドロキシ-2, 2

10

20

30

40

50

' - ジメトキシ - 1 , 1 ' - ビナフト - p a r a - キノンの<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 3】実施例 9 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 4】実施例 9 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 5】実施例 1 0 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 6】実施例 1 0 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 7】実施例 1 0 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 8】実施例 1 1 で作製したペリレン誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 2 9】実施例 1 1 で作製したペリレン誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 0】実施例 1 1 で作製したペリレン誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 1】実施例 1 2 で作製したペリレン誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 2】実施例 1 2 で作製したペリレン誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 3】実施例 1 2 で作製したペリレン誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 4】実験例 1 で作製したナフタレン誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 5】実験例 1 で作製したナフタレン誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 6】実施例 1 3 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 7】実施例 1 3 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 8】実施例 1 3 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【図 3 9】実施例 1 4 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 4 0】実施例 1 4 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 4 1】実施例 1 4 で作製した 1 , 1 - ビナフチル誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【図 4 2】実施例 1 5 で作製したペリレン誘導体の<sup>1</sup>H - N M R プロファイルを示す図である。

【図 4 3】実施例 1 5 で作製したペリレン誘導体の<sup>13</sup>C - N M R プロファイルを示す図である。

【図 4 4】実施例 1 5 で作製したペリレン誘導体の<sup>19</sup>F - N M R プロファイルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

[ 1 , 1 ' - ビナフチル誘導体の製造方法 ]

( 第 1 の製造方法 )

10

20

30

40

50

第1の製造方法では、1, 1'-ピナフチル前駆誘導体(A)と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤とを混合して、ピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基Z<sup>1</sup>が導入された1, 1'-ピナフチル誘導体(B)を得る。前駆誘導体(A)は、2位および2'位に電子供与性基Z<sup>2</sup>を有する1, 1'-ピナフチル骨格(以下、「1, 1'-ピナフチル骨格」を単に「ピナフチル骨格」ともいう)を有する。電子供与性基Z<sup>2</sup>は、ピナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む。

【0017】

第1の製造方法では、前駆誘導体(A)、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤を含む反応系により、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位への置換基の導入反応が進行する。この導入反応は、ピナフチル骨格への直接的な置換基の導入反応でありうる。これまでピナフチル骨格の3位、3'位、6位、6'位への置換基の導入反応が知られている一方で(非特許文献1, 2および特許文献1を参照)、このような、ピナフチル骨格の8位、8'位への置換基の導入は困難であった。これは、1位および1'位においてナフタレン骨格が互いに結合したピナフチル骨格の電子的および立体的な要因により、ピナフチル骨格の8位および8'位への置換基の導入が困難であったことに基づく。また、ピナフチル骨格の2位および2'位に結合した置換基、例えば水酸基あるいはメトキシ基、自体の反応性の高さから、ピナフチル骨格への置換基の導入を試みる際に、当該2位および2'位の置換基の保護基による保護およびその後の保護基の脱離が要求されていたこと(非特許文献1を参照)も、その困難性が増す要因であった。一方、第1の製造方法は、このような従来技術常識では予想できない、ピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基を導入する方法である。また、第1の製造方法では、前駆誘導体(A)の2位および2'位の電子供与性基Z<sup>2</sup>の保護基による保護およびその後の保護基の脱離も省略することができ、このことは、ピナフチル骨格の8位および/または8'位への直接的な置換基の導入を達成できることを意味している。

【0018】

前駆誘導体(A)がピナフチル骨格の2位および2'位に有する電子供与性基Z<sup>2</sup>は、ピナフチル骨格への電子供与性を有するとともに、ピナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む限り限定されない。電子供与性基Z<sup>2</sup>は、例えば-OR基であって、Rは、例えば水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または、水酸基の保護基である。具体的なRの例は、メチル基、(メタ)アリル基、エチル基、エチニル基、ビニル基、n-プロピル基、プロパルギル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ミリスチル基、n-パルミチル基、n-ステアリル基、メトキシメチル基(MOM)、メチルチオメチル基(MTM)、2-メトキシエトキシメチル基(MEM)、テトラヒドロピラニル基(THP)、ベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ホルミル基、アセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ピバロイル基、ベンゾエート基、メタンスホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、ホスホナイト基、ホスフィナイト基、ホスファイト基、ホスホネート基、ホスホラミダイト基、ホスホロジアミダイト基、カルバミル基である。Rは、エステル基、シリル基、エーテル基を有していてもよく、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基でありうる。ピナフチル骨格の2位に結合した置換基Z<sup>2</sup>と、2'位に結合した置換基Z<sup>2</sup>とは同一であっても互いに異なってもよい。すなわち、前駆誘導体(A)がピナフチル骨格の2位に有する電子供与性基が-OR<sup>1</sup>基であり、2'位に有する電子供与性基が-OR<sup>2</sup>基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が、互いに独立して、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または、水酸基の保護基でありうる。Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、トリフルオロメタンスルホニル基が好ましく、水素原子、メチル基、トリフルオロメタンスルホニル基がより好ましい。同様に、R<sup>1</sup>およ

10

20

30

40

50



び  $R^2$  は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、トリフルオロメタン  
スルホニル基が好ましく、水素原子、メチル基、トリフルオロメタンスルホニル基がよ  
り好ましい。

【0019】

より具体的な水酸基の保護基は、例えば、(メタ)アリル基、メトキシメチル基、シリル  
基である。

【0020】

$R$ 、 $R^1$  および  $R^2$  が、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、また  
はシリル基である -OR 基、-OR<sup>1</sup> 基および -OR<sup>2</sup> 基は、それぞれ、アリルオキシ基、  
ベンジルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、シリルオキシ基である。

10

【0021】

前駆誘導体 (A) は、ピナフチル骨格の 2 位および 2' 位以外の他の位置に置換基  $Z^3$   
を有していてもよく、置換基  $Z^3$  は電子供与性基  $Z^2$  であってもなくてもよい。ただし、前  
駆誘導体 (A) は、ピナフチル骨格の 8 位および 8' 位から選ばれる少なくとも 1 つの位  
置に置換基を有しておらず、典型的には、8 位および 8' 位の双方の位置に置換基を有し  
ていない。前者の場合、第 1 の製造方法によって、ピナフチル骨格の 8 位および 8' 位  
のうち前駆誘導体 (A) が置換基を有していない位置に置換基  $Z^1$  が導入された 1, 1' -  
ピナフチル誘導体 (B) が得られることになる。第 1 の製造方法では、ピナフチル骨格の  
8 位および 8' 位の双方の位置に置換基  $Z^1$  が導入された 1, 1' - ピナフチル誘導体 (B)  
を形成できる。このとき、8 位に導入された置換基  $Z^1$  と 8' 位に導入された置換基  
 $Z^1$  とは、同一であっても互いに異なっていてもよい。

20

【0022】

第 1 の製造方法によって前駆誘導体 (A) のピナフチル骨格の 8 位および / または 8'  
位に導入される置換基  $Z^1$  (ピナフチル誘導体 (B) がピナフチル骨格の 8 位および / ま  
たは 8' 位に有する置換基  $Z^1$ ) は、前駆誘導体 (A) と有機酸とヨウ素化剤または臭素  
化剤との混合による反応を経た段階 (ピナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位に導入  
された段階) では、典型的には、有機酸基、水酸基、およびヨウ素基 (ヨウ素化剤を使用  
した場合) または臭素基 (臭素化剤を使用した場合) から選ばれる少なくとも 1 種である  
。上記反応後にさらなる反応を進行させることにより、当該少なくとも 1 種の基から誘導  
された他の置換基  $Z^1$  が、ピナフチル誘導体 (B) の 8 位および / または 8' 位に配置さ  
れうる。他の置換基  $Z^1$  へ誘導する反応には、公知の反応を適用しうる。第 1 の製造方法  
は、前駆誘導体 (A) と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合する工程を含  
み、上記さらなる反応を進行させる工程をさらに含む。

30

【0023】

ピナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位に導入された段階の置換基  $Z^1$  が、有機酸  
基であるか、水酸基であるか、ヨウ素基または臭素基であるかは、反応条件の制御、例え  
ば有機酸の種類および使用量 (例えば、前駆誘導体 (A) 1 当量あたりの当量)、ヨウ素  
化剤または臭素化剤の種類および使用量、反応温度、反応時間などにより制御できる。有  
機酸の使用量、および / またはヨウ素化剤もしくは臭素化剤の使用量という、定量的な反  
応条件の制御も可能である。通常、反応条件をより強くするに従い、ヨウ素基または臭素  
基の導入から有機酸基の導入へと反応が変化する。そして有機酸基は、加水分解反応によ  
り、比較的容易に水酸基へと変化させることができる。

40

【0024】

置換基  $Z^1$  が有機酸基または水酸基である場合、第 1 の製造方法では、ピナフチル骨格  
の 8 位および / または 8' 位の水素原子が酸化反応により直接的に酸素原子に置換される  
反応が進行していることになる。この反応は、第 1 の製造方法に特徴的であり、ピナフチ  
ル骨格に対するこのような反応はこれまで知られていない。また、これを、第 1 の製造方  
法において前駆誘導体 (A) と混合する有機酸およびヨウ素化剤または臭素化剤の見地か  
ら見ると、ヨウ素化剤または臭素化剤を混合しているにもかかわらず、ピナフチル骨格の  
8 位および / または 8' 位に有機酸基が直接結合する反応が進行していることになる。こ

50

これらの反応は、ラジカル捕捉剤（例えばガルビノキシルフリーラジカル）を反応系に添加すると当該反応が停止することから、ラジカル反応であることが推定される。

【0025】

有機酸は特に限定されず、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である。副反応物の生成が抑制されるとともに、ピナフチル骨格の8位および/または8'位への置換基Z<sup>1</sup>の導入が効率的に進行することから、有機酸はトリフルオロメタンスルホン酸（TfOH）が好ましい。

【0026】

有機酸基は、有機酸に由来する基であり、より具体的な例は、有機酸から水素原子が1つ外れて形成された基である。

10

【0027】

有機酸としてTfOHを使用した場合、置換基Z<sup>1</sup>である有機酸基はトリフルオロメタンスルホン酸基（TfO基）である。同様に、有機酸基としてメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸を使用した場合、置換基Z<sup>1</sup>である有機酸基は、それぞれ、メタンスルホン酸基（MsO基）、トリフルオロ酢酸基、パラトルエンスルホン酸基である。

【0028】

ヨウ素化剤は特に限定されず、例えば、1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントイン（DIH）およびN-ヨードスクシンイミド（NIS）から選ばれる少なくとも1種である。副反応物の生成が抑制されるとともに、ピナフチル骨格の8位および/または8'位への置換基Z<sup>1</sup>の導入が効率的に進行することから、ヨウ素化剤はDIHが好ましい。

20

【0029】

臭素化剤は特に限定されず、例えば、1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン（DBH）およびN-ブromosクシンイミドから選ばれる少なくとも1種である。

【0030】

ピナフチル骨格の8位および/または8'位への置換基Z<sup>1</sup>の導入が効率的に進行すること、臭素基である置換基Z<sup>1</sup>に比べてヨウ素基である置換基Z<sup>1</sup>の方が、上記さらなる反応、例えばクロスカップリング反応、への反応性に優れることから、反応系にはヨウ素化剤を使用することが好ましい。すなわち、第1の製造方法において、前駆誘導体（A）と有機酸とヨウ素化剤とを混合することが好ましい。

30

【0031】

前駆誘導体（A）、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤の混合によってピナフチル骨格の8位および/または8'位への置換基Z<sup>1</sup>の導入反応が進行する限り、具体的な反応系は限定されないが、典型的には溶液系である。溶液系の溶媒は、前駆誘導体（A）、有機酸、ヨウ素化剤または臭素化剤、および生成したピナフチル誘導体（B）を溶解する溶媒であることが好ましい。溶液系の具体的な溶媒は、例えばジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンであり、比誘電率および反応中間体の安定性の観点から、ジクロロメタン、ジクロロエタンが好ましい。

40

【0032】

反応系は、必要に応じて、前駆誘導体（A）、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤以外の物質を含んでもよい。当該物質は、例えば、硫酸などの無機酸である。反応系が無機酸を含む場合、有機酸の種類によっては（例えば、トリフルオロメタンスルホン酸）、有機酸の使用量を低減できる可能性がある。当該物質の別の例は、反応速度を制御するための触媒（助触媒を含む）、ラジカル捕捉剤である。

【0033】

第1の製造方法では、反応条件の制御により、前駆誘導体（A）のピナフチル骨格の8位および/または8'位以外の位置に、さらに置換基Z<sup>4</sup>を導入できる。このような特徴も、従来の技術に比べて非常に有利な特徴となる。置換基Z<sup>4</sup>は、置換基Z<sup>1</sup>と同様であり

50

うる。得られたピナフチル誘導体 ( B ) において、置換基  $Z^1$  と  $Z^4$  とは同一であっても互いに異なってもよい。また、複数の位置に置換基  $Z^4$  が導入された場合、置換基  $Z^4$  の具体的な種類は、全て同一であっても、任意の位置の組み合わせで互いに異なってもよい。反応条件の制御は、例えば、有機酸の種類および使用量、ヨウ素化剤または臭素化剤の種類および使用量、反応温度、反応時間である。有機酸の使用量、および / またはヨウ素化剤もしくは臭素化剤の使用量という、定量的な反応条件の制御も可能である。反応条件の制御により、置換基  $Z^4$  が導入されるピナフチル骨格上の位置も制御できる。通常、反応条件をより強くするに従い、8 位および 8' 位への置換基  $Z^1$  の導入に加えて、6 位および / または 6' 位、さらには 5 位および / または 5' 位、4 位および / または 4' 位の順に、置換基  $Z^4$  の導入がさらに進行する。第 1 の製造方法では、ピナフチル骨格の 4 位、4' 位、5 位、5' 位、6 位および 6' 位から選ばれる少なくとも 1 つの位置に置換基  $Z^4$  が導入されたピナフチル誘導体 ( B ) を得てもよい。

10

**【 0 0 3 4 】**

なお、ピナフチル誘導体 ( B ) におけるピナフチル骨格の 2 位および 2' 位の置換基は、前駆誘導体 ( A ) におけるピナフチル骨格の 2 位および 2' 位の置換基  $Z^2$  でありうるし、置換基  $Z^2$  がさらなる反応により変化した置換基でありうる。反応は、例えば、アルコキシ基である  $Z^2$  の水酸基への変化である。また、ピナフチル誘導体 ( B ) におけるピナフチル骨格の 2 位および 2' 位の置換基は、置換基  $Z^1$  または  $Z^4$  と同様でありうる。

**【 0 0 3 5 】**

これに加えて第 1 の製造方法では、置換基  $Z^1$  と同様に、上述した反応条件の制御によって置換基  $Z^4$  の種類も制御できる。なお、このことは、例えば、前駆誘導体 ( A ) が 2 位および 2' 位以外の場所に置換基を有する場合 ( 前駆誘導体 ( A ) が置換基  $Z^3$  を有する場合 ) であって、当該置換基  $Z^3$  がヨウ素基または臭素基である場合に、反応条件の制御によって、これらヨウ素基または臭素基を有機酸基または水酸基に置換 ( イブソ置換 ) できることを意味している。また、イブソ置換は、反応条件が強くなるに従ってピナフチル骨格に導入される置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  がヨウ素基または臭素基から有機酸基に変化する際にも、一度骨格に導入されたヨウ素基または臭素基が有機酸基に置換される反応機構として進行していると推定される。

20

**【 0 0 3 6 】**

これらの説明からわかるように、第 1 の製造方法では、例えば、複数の有機酸基、より具体的な例として T f O 基、がピナフチル骨格に置換基  $Z^1$ 、 $Z^4$  として導入されたピナフチル誘導体 ( B ) を形成しうる。また、複数の水酸基がピナフチル骨格に置換基  $Z^1$ 、 $Z^4$  として導入されたピナフチル誘導体 ( B ) を形成しうる。その一例は、ピナフチル骨格の全ての位置 ( ピナフチル骨格とするために必要な 1 位および 1' 位を除く ) に T f O 基のような有機酸基および / または水酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) である。当該全ての位置に有機酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) でも、当該全ての位置に水酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) でもありうる。別の一例は、ピナフチル骨格の 3 位および 3' 位以外の全ての位置 ( ピナフチル骨格とするために必要な 1 位および 1' 位を除く ) に T f O 基のような有機酸基および / または水酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) である。当該全ての位置に有機酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) でも、当該全ての位置に水酸基を有するピナフチル誘導体 ( B ) でもありうる。

30

40

**【 0 0 3 7 】**

第 1 の製造方法により形成できるピナフチル誘導体 ( B ) の例を図 1 ~ 4 に示す。

**【 0 0 3 8 】**

これまでの説明からわかるように第 1 の製造方法では、図 1 ~ 4 に示す例に限られず、ピナフチル骨格の 1 位および 1' 位を除く各位置に任意の組み合わせの置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  を有するピナフチル誘導体 ( B ) を形成しうる。もちろん、ピナフチル誘導体 ( B ) のピナフチル骨格が、置換基を有さない位置を有していてもよい。例えば、図 1 ~ 4 に示すピナフチル誘導体 ( B ) の少なくとも 1 つの T f O 基が他の有機酸基、例えば M s O 基であるピナフチル誘導体 ( B ) を形成しうる。例えば、図 1 ~ 4 に示すピナフチル誘導体

50

(B)のビナフチル骨格の2位および/または2'位に結合した置換基がメトキシ基ではなくTfO基であるビナフチル誘導体(B)、あるいは本明細書に具体的に例示された各ビナフチル誘導体(B)の2位および/または2'位に結合した置換基がメトキシ基ではなくTfO基であるビナフチル誘導体(B)を形成しうる。第1の製造方法により形成できるビナフチル誘導体(B)の例は、実施例にも示されている。

【0039】

なお、図1~4には、S体のみを示しているが、第1の製造方法では、R体であるビナフチル誘導体(B)も得ることができる。本明細書に示されたS体である他の誘導体の例においても同様である。S体とR体との混合体(ラセミ体)であるビナフチル誘導体(B)は、光学分割する工程(ラセミ体であるビナフチル誘導体からS体またはR体を選択的に得る工程)によって、S体およびR体に分離できる。第1の製造方法では、前駆誘導体(A)における軸不斉をそのまま保持してビナフチル誘導体(B)を形成できる可能性がある。この特徴は、従来技術に比べて非常に有利である。S体およびR体のいずれかの光学異性体であるビナフチル誘導体(B)を得る際に、光学分割する工程を省略することが可能となるためである。

10

【0040】

光学分割手法は、例えば、包接錯体法、優先富化、光学異性体分離カラムクロマトグラフィ法、酵素法である。

【0041】

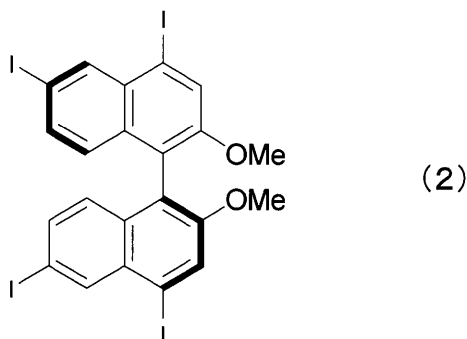
反応条件の例は次のとおりである。以下の式(2)、(3)に示す2種類の前駆誘導体(A)を用いた場合、いずれの前駆誘導体(A)を用いた場合においても、8つのTfO基を置換基Z<sup>1</sup>およびZ<sup>4</sup>として有する、例えば以下の式(4)に示すビナフチル誘導体(B)を得るための最適な条件の例は、前駆誘導体(A)1当量に対して、ヨウ素化剤としてDIHが25当量、有機酸としてTfOHが50当量、溶媒がジクロロメタン、反応温度は室温、反応時間は12時間である。DIHを30当量、TfOHを60当量とした場合、溶媒および反応温度を同一として、反応時間を1時間とすることができる。式(2)に示す前駆誘導体(A)は、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルであり、式(3)に示す前駆誘導体(A)は、(S)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルであり、式(4)に示すビナフチル誘導体(B)は、(S)-4,4',5,5',6,6',8,8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルである。

20

30

【0042】

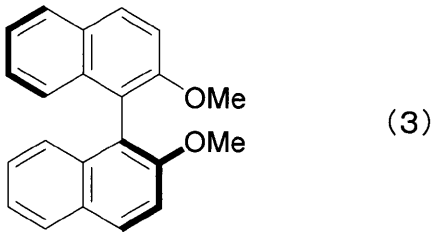
【化2】



40

【0043】

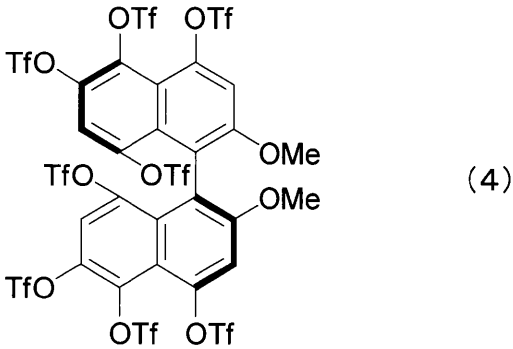
## 【化3】



## 【0044】

## 【化4】

10



20

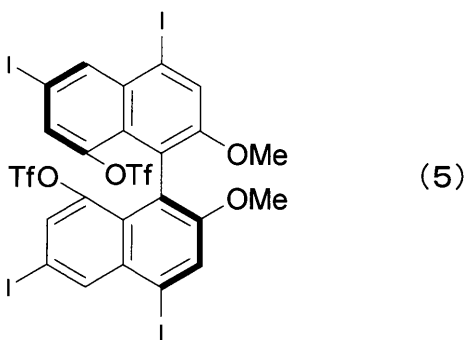
## 【0045】

また、上記式(2)、(3)に示す2種類の前駆誘導体(A)を用いた場合、いずれの前駆誘導体(A)を用いた場合においても、2つのTfO基を置換基Z<sup>1</sup>およびZ<sup>4</sup>として有する、例えば以下の式(5)に示すビナフチル誘導体(B)を得るための最適な条件の例は、前駆誘導体(A)1当量に対して、ヨウ素化剤としてDIHが3当量、有機酸としてTfOHが5当量、溶媒がジクロロメタン、反応温度は室温、反応時間は1時間である。式(5)に示すビナフチル誘導体(B)は、(S)-8,8'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルである。

## 【0046】

30

## 【化5】



40

## 【0047】

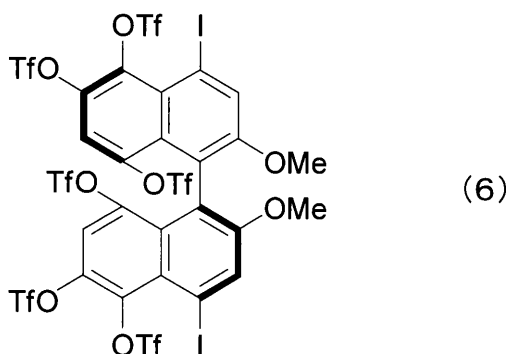
また、上記式(2)、(3)に示す2種類の前駆誘導体(A)を用いた場合、いずれの前駆誘導体(A)を用いた場合においても、6つのTfO基を置換基Z<sup>1</sup>およびZ<sup>4</sup>として有する、例えば以下の式(6)に示すビナフチル誘導体(B)、および/または7つのTfO基を置換基Z<sup>1</sup>およびZ<sup>4</sup>として有する、例えば以下の式(7)に示すビナフチル誘導体(B)を得るための最適な条件の例は、前駆誘導体(A)1当量に対して、ヨウ素化剤としてDIHが10当量、有機酸としてTfOHが20当量、溶媒がジクロロメタン、反応温度は室温、反応時間は1時間である。式(6)に示すビナフチル誘導体(B)は、(S)-5,5',6,6',8,8'-ヘキサキス(トリフルオロメタンスルホニルオキ

50

シ) - 4, 4' - ジヨード - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフチルであり、式 (7) に示すビナフチル誘導体 (B) は、(S) - 4, 5, 5', 6, 6', 8, 8' - ヘプタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 4' - ヨード - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフチルである。

【0048】

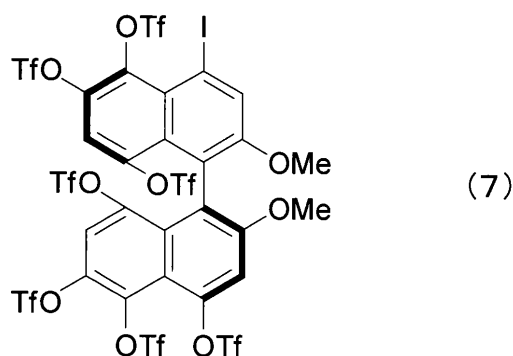
【化6】



10

【0049】

【化7】



20

【0050】

第1の製造方法において、反応系に加えるヨウ素化剤または臭素化剤の量は、得たいビナフチル誘導体 (B) の分子構造 (置換基 Z<sup>1</sup> および Z<sup>4</sup> の種類と、これら置換基が導入されるビナフチル骨格の位置)、ヨウ素化剤または臭素化剤の種類、ならびに反応温度および反応条件により異なるが、ヨウ素化剤が DIH の場合、前駆誘導体 (A) 1 当量に対して、例えば 2 当量以上 60 当量以下とすることができ、2 当量以上 50 当量以下、3 当量以上 30 当量以下、あるいは 5 当量を超え 50 当量以下とすることもできる。ヨウ素化剤が NIS である場合、およそ 2 ~ 8 倍の当量で DIH と同様の結果を得ることができる。

30

【0051】

第1の製造方法において、反応系に加える有機酸の量は、得たいビナフチル誘導体 (B) の分子構造、有機酸の種類、ならびに反応温度および反応条件により異なるが、前駆誘導体 (A) 1 当量に対して、例えば 2 当量以上 120 当量以下とすることができ、5 当量以上 60 当量以下、あるいは 10 当量を超え 100 当量以下とすることもできる。

40

【0052】

第1の製造方法における反応温度は、例えば、-30 ~ 80 であり、0 ~ 60、あるいは 20 ~ 30 とすることもできる。

【0053】

第1の製造方法における反応時間は、例えば、0.5 ~ 24 時間であり、1 ~ 15 時間、あるいは 1 ~ 3 時間とすることができ。

【0054】

ビナフチル誘導体 (B) における、置換基 Z<sup>1</sup> および Z<sup>4</sup> が導入された位置によってもたらされる効果の例は、次のとおりである。ビナフチル骨格の 8 位、8' 位の置換基 Z<sup>1</sup>

50

によって、例えば、ピナフチル誘導体 (B) の二面角の制御が可能となる。ピナフチル骨格の 2 位および 2' 位の置換基 (例えば、電子供与基  $Z^2$  ; 前駆誘導体 (A) の電子供与基  $Z^2$  はそのまま残すことも、上記さらなる反応によって他の置換基とすることも、取り除くこともできる) によって、例えば、ピナフチル骨格の軸不斉の利用が可能となる。ピナフチル骨格の 3 位および 3' 位の置換基によって、例えば、ピナフチル誘導体 (B) の不斉環境が向上する。ピナフチル骨格の 6 位および 6' 位の置換基によって、例えば、ピナフチル誘導体 (B) のさらなる誘導化の自由度が高くなる。ピナフチル骨格の 4 位、4' 位にトリメチルシリル基や *t*-ブチル基などの大きな置換基を導入することによっても、3 位および 3' 位への置換基の導入と同様に、ピナフチル誘導体 (B) の不斉環境が向上する。また、ピナフチル骨格の 4 位、4' 位に直線型のアルキニル基 (たとえばプロパルギル基) を導入してシリカゲルなどに固定化担持した場合、不斉軸の延長線であるため、2 位および 2' 位における金属との配位が固定化に影響されず、安定した錯体形成が、不均一系においても可能となる。

10

## 【0055】

ピナフチル誘導体 (B) における置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  の種類によってもたらされる効果の例は、次のとおりである。

## 【0056】

置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  は、その種類によって、ピナフチル誘導体 (B) におけるさらなる反応の活性点となりうる。このことは、置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  により、ピナフチル誘導体 (B) にさらなる誘導化の可能性がもたらされることを意味する。例えば、有機酸基 (とりわけ TfO 基)、ヨウ素基または臭素基である置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  は、クロスカップリング反応において高い反応性を示す。これは、このような置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  を有するピナフチル誘導体 (B) から、クロスカップリング反応により、生理活性物質および医薬有効成分などを含む多種多様の化合物および当該化合物の前駆体が合成可能であることを意味している。置換基  $Z^4$  がピナフチル骨格に導入される位置を制御可能であることも、さらなる誘導化によって実現しうる化合物の範囲の広さに寄与する。クロスカップリング反応は、例えば、鈴木-宮浦カップリング、玉尾カップリング、根岸カップリング、小杉-右田-ステイレカップリング、菌頭カップリング、檜山カップリング、溝呂木-ヘック反応、デンマークカップリングである。もちろん、他のクロスカップリング反応にも適用できる。なお、クロスカップリング反応に対する反応性は、ヨウ素基、TfO 基、および臭素基の順に高い。

20

30

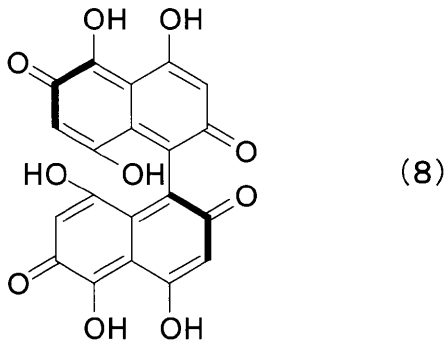
## 【0057】

また、有機酸基である置換基  $Z^1$  および  $Z^4$  は、加水分解によって比較的容易に水酸基とすることができる。これは、ピナフチル骨格を有するポリフェノールが得られることを意味する。ポリフェノールからは、例えば、ケトン構造、キノン構造、エーテル構造を誘導できる。キノン構造を有するさらなる誘導体の例を以下の式 (8)、(9) に、エーテル構造を有するさらなる誘導体の例を以下の式 (10) に、それぞれ示す。なお、式 (8) ~ (10) に示す化合物は、ピナフチル誘導体 (B) のさらなる誘導体のあくまでも一例である。

40

## 【0058】

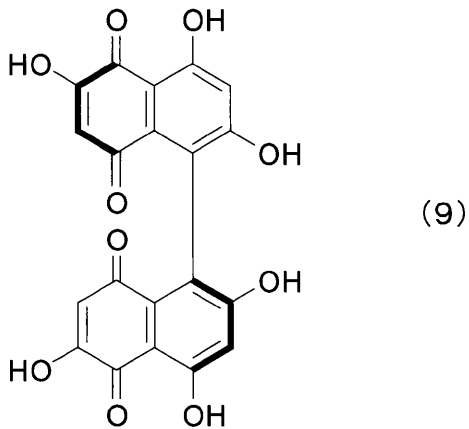
【化 8】



10

【 0 0 5 9】

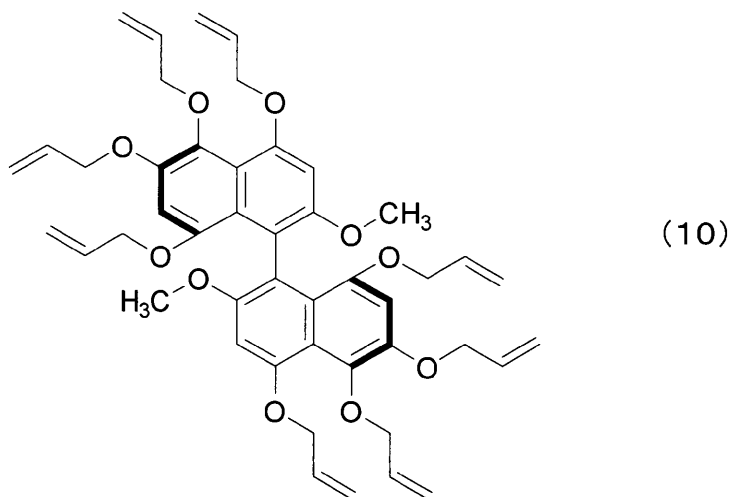
【化 9】



20

【 0 0 6 0】

【化 1 0】



30

40

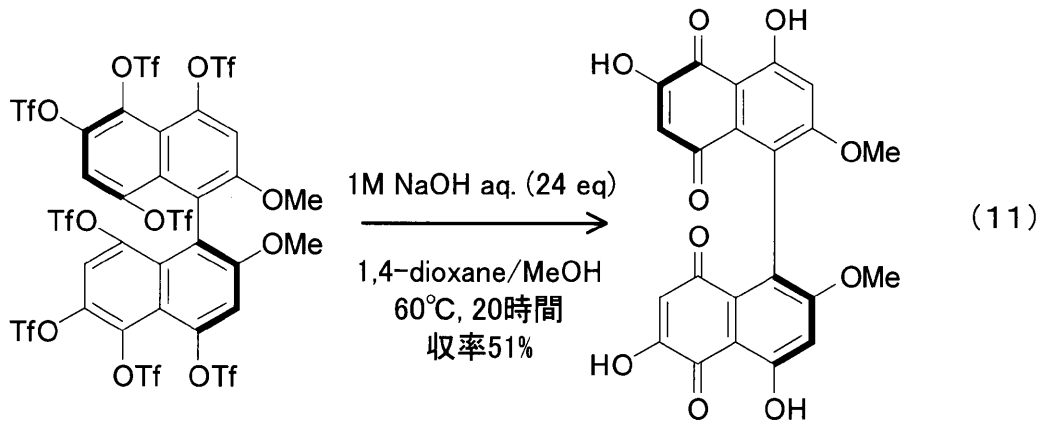
【 0 0 6 1】

有機酸基である置換基 Z<sup>1</sup>および Z<sup>4</sup>を有するピナフチル誘導体 (B) から、キノン構造を有するさらなる誘導体を形成する反応の一例を以下の式 (11) に示す。

【 0 0 6 2】



## 【化 1 1】



10

## 【0063】

式(11)の化合物におけるビナフチル骨格の2位および2'位のメトキシ基は、比較的容易に水酸基に変化させることができ、すなわち、式(11)に示す化合物からさらに式(9)に示す化合物を誘導できる。なお、式(9)および式(11)に示す化合物は、電子受容体(キノン構造に基づく)としても電子供与体(ポリフェノールのヒドロキシ基による)としても機能する。また、これら化合物はキラル(光学活性)であり、キラルな電子受容体または電子供与体としても機能しうる。

20

## 【0064】

キノン構造等を有するさらなる誘導体の例を図5A, 5Bに示す。

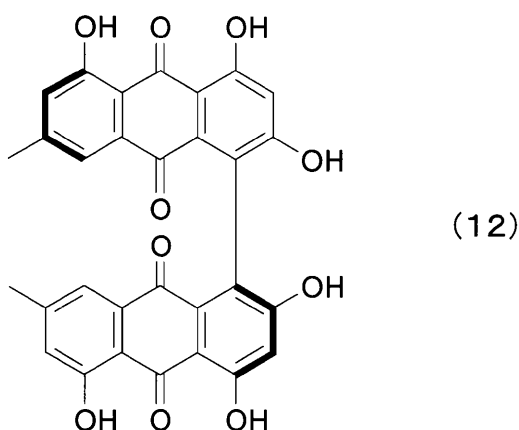
## 【0065】

これらさらなる誘導体から、さらに反応を進行させて別の誘導体を形成してもよい。例えば、式(9)および式(11)に示す化合物は、ユビキノンあるいはビタミンKといった補酵素の基本骨格を有している。このため、式(9)および式(11)に示す化合物は、これら物質への展開が可能である。ユビキノンの一種に、コエンザイムQ10がある。また、例えば、キノン構造を有する誘導体である式(9)および式(11)に示す化合物に対して、ディールスアルダー反応により、さらなる誘導化を行ってもよい。ディールスアルダー反応によるさらなる誘導化の例は、skyrinの合成である。skyrinは、例えば、抗糖尿病薬あるいは膵臓癌の抑制薬剤として機能する。skyrinの分子構造を以下の式(12)に、skyrinへの誘導化の過程でとりうる中間体の分子構造を以下の式(13)に示す。また、式(9)および式(11)に示す化合物は、ビスアントラキノン構造を有する化合物(天然物にもこのような化合物が多く存在する)の化学合成中間体になりうる。

30

## 【0066】

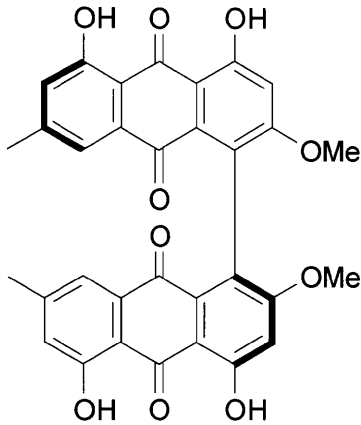
## 【化 1 2】



40

## 【0067】

## 【化 1 3】



(13)

10

## 【0068】

このようにビナフチル誘導体 (B) は、さらなる反応を経ることにより、非常に多種多用の化合物に変化する。変化する化合物は、1, 1'-ビナフチル誘導体に限らず、式 (12) および式 (13) に示す 1, 1'-ピアントラセニル誘導体のような、ビナフチル骨格以外の他の骨格を有する化合物でありうる。このようなビナフチル誘導体 (B) を形成できる点で、第 1 の製造方法は非常に有利かつ有用である。また、置換基 Z<sup>1</sup>, Z<sup>4</sup> を導入する反応の前後において R 体および S 体という光学活性を保持できる場合、第 1 の製造方法の有利な点を促進させる。

20

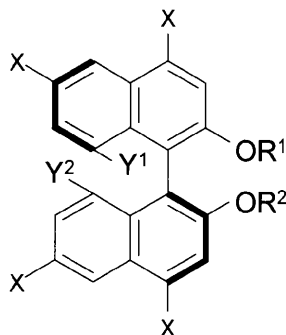
## 【0069】

ビナフチル誘導体 (B) からさらなる 1, 1'-ビナフチル誘導体を形成する誘導化の一例を、本開示の第 3 の製造方法として以下に示す。第 3 の製造方法は、以下の式 (1) に示す 1, 1'-ビナフチル誘導体に対して、Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, -OR<sup>1</sup>, -OR<sup>2</sup> および少なくとも 1 つの X から選ばれる少なくとも 1 つの基が関与する反応、例えば、当該基を反応点とする反応、を進行させて、当該反応を反映した、式 (1) に示す誘導体とは異なる 1, 1'-ビナフチル誘導体を得る方法である。式 (1) において、X はヨウ素基または臭素基、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基であり、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は、互いに独立して、当該誘導体のビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む有機酸基、または水酸基である。

30

## 【0070】

## 【化 1 4】



(1)

40

## 【0071】

第 3 の製造方法における反応の例は、第 1 の製造方法で形成したビナフチル誘導体 (B) に対するさらなる反応 (さらなる誘導化) として説明した反応である。より具体的な例は、置換反応および加水分解反応から選ばれる少なくとも 1 つの反応である。置換反応には、クロスカップリング反応が含まれる。

## 【0072】

式 (1) に示す 1, 1'-ビナフチル誘導体の例は、X がヨウ素基であり、R<sup>1</sup> および

50

$R^2$ が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンシルホニル基であり、 $Y^1$ および $Y^2$ が互いに独立して、上記有機酸基または水酸基である化合物である。もちろん、これまでの説明から明らかであるように、 $X$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Y^1$ および $Y^2$ はこれらの基に限定されない。とりうる基は、置換基 $Z^1$ 、 $Z^4$ と同様である。

【0073】

第3の製造方法は、ピナフチル誘導体(B)からさらなる1, 1'-ピナフチル誘導体を形成する誘導化のあくまでも一例であり、上述した他のピナフチル誘導体(B)からも同様の誘導化を実施することができる。

【0074】

第1の製造方法では、上述した各効果から選ばれる少なくとも1つの効果(第3の製造方法を実行できることを含む)を示すピナフチル誘導体(B)を形成できることになる。

10

【0075】

第1の製造方法において出発物質となる前駆誘導体(A)は、上述した条件を満たす限り限定されない。前駆誘導体(A)は、置換基 $Z^3$ を有していてもいなくてもよい。置換基 $Z^3$ は限定されないが、例えば、ヨウ素基および臭素基から選ばれる少なくとも1種である。前駆誘導体(A)がヨウ素基および/または臭素基である置換基 $Z^3$ を有していてもよいことは、第1の製造方法がハロゲン化ピナフチルから開始できることを意味する。

【0076】

また、ピナフチル誘導体(B)におけるピナフチル骨格の8位または8'位に置換基が存在しない限り、ピナフチル誘導体(B)を前駆誘導体(A)として第1の製造方法を実施できる。置換基 $Z^3$ は、置換基 $Z^4$ と同様でありうる。

20

【0077】

ピナフチル誘導体(B)の形成は、それ自身がピナフチル骨格を有する化合物である前駆誘導体(A)からに限られない。ナフタレン誘導体から、前駆誘導体(A)および/またはピナフチル誘導体(B)を形成することも可能である。これは、ナフタレン誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤とを混合することによってナフタレン誘導体のカップリング反応(ホモカップリング反応)が進行して、1, 1'-ピナフチル誘導体が形成されることに基づく。このようなナフタレン誘導体のカップリング反応も、本発明者らが初めて見出した。そして、形成された1, 1'-ピナフチル誘導体に対して、カップリング反応時に存在する有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤が第1の製造方法と同様にそのまま作用して、ピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基を導入しうる。

30

【0078】

すなわち、本開示の第2の製造方法は、ナフタレン骨格の2位に置換基 $Z^5$ を有するナフタレン誘導体(C)と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して誘導体(C)のカップリング反応を進行させて、1, 1'-ピナフチル骨格の2位および2'位に置換基 $Z^6$ をそれぞれ有する1, 1'-ピナフチル誘導体(D)を得る方法である。第2の製造方法で形成されるピナフチル誘導体(D)は、これまで説明してきた前駆誘導体(A)でもピナフチル誘導体(B)でもありうる。置換基 $Z^5$ は、置換基 $Z^2$ でありうる。置換基 $Z^5$ は、例えば、ナフタレン骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与基である。より具体的に、置換基 $Z^5$ は、例えば-OR基である。ここで、Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンシルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基であってもよく、水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンシルホニル基でありうる。置換基 $Z^6$ は、置換基 $Z^5$ でありうるし、置換基 $Z^5$ が変化した基(例えば、上述した、置換基 $Z^2$ が変化した基)でありうる。

40

【0079】

第2の製造方法で形成されるピナフチル誘導体(D)がピナフチル誘導体(B)でありうることを考慮すると、第2の製造方法において、ピナフチル骨格の8位および/または8'位にさらに置換基が導入されたピナフチル誘導体(D)を得てもよい。

【0080】

50

第2の製造方法によってどのようなビナフチル誘導体(D)が形成されるか、例えば、ビナフチル骨格のどの位置にどのような置換基が導入できるかは、第1の製造方法と同様の反応条件の制御によって制御可能である。

【0081】

第2の製造方法により形成されるビナフチル誘導体(D)は、通常、ラセミ体であるが、このラセミ体を光学分割してR体またはS体を単独で取り出すことができる。光学分割の方法は限定されず、公知の方法を使用できる。

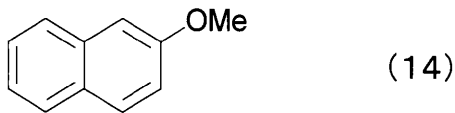
【0082】

反応条件の例は次のとおりである。以下の式(14)に示すナフタレン誘導体(C)を用いた場合において、例えば以下の式(15)に示すビナフチル誘導体(D)を得るための最適な条件の例は、ナフタレン誘導体(C)1当量に対して、ヨウ素化剤としてDIHが2.5当量、有機酸としてTfOHが5.0当量、溶媒がジクロロメタン、反応温度は室温、反応時間は12時間である。

10

【0083】

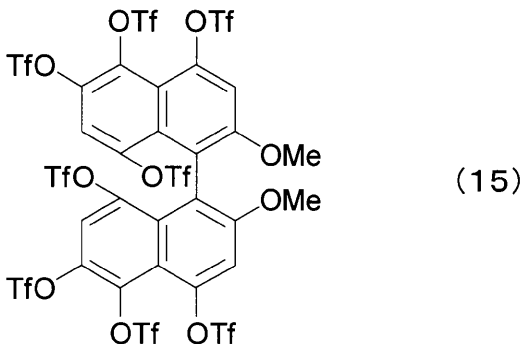
【化15】



【0084】

20

【化16】



30

【0085】

本開示の製造方法の説明に関し、具体的に示す化合物は基本的に全てS体であったが、R体に対しても同じ説明が成立する。本開示の製造方法では、ナフタレン誘導体からのカップリング反応を経る方法(第2の製造方法)を除き、出発物質の軸不斉を保持できる可能性がある。一方、ナフタレン誘導体からカップリング反応を経て得たビナフチル誘導体はS体とR体とが混ざり合ったラセミ体であるが、光学分割によりS体またはR体を単独で得ることが可能である。

【0086】

本開示の製造方法により得たビナフチル誘導体(B)およびビナフチル誘導体(D)の用途は限定されず、その具体的な分子構造に応じた様々な用途が考えられる。上述したものを含め、用途の例を以下に示す。

40

【0087】

- ・種々の化学反応に供する前駆体としての使用

ビナフチル誘導体(B)、(D)は、種々の化学反応に供する前駆化合物として使用できる。反応は、例えば、加水分解反応、置換反応、付加反応であり、より具体的には、クロスカップリング反応、ディールスアルダー反応、酸化反応、還元反応、環化反応でありうる。

【0088】

- ・種々の化合物の前駆体としての使用

50

ビナフチル誘導体 (B), (D) は、種々の化合物の前駆化合物として使用できる。化合物は、例えば、補酵素 (ビタミン、ユビキノン)、あるいはskyrinなどの医薬有効成分である。

【0089】

・光学活性体としての使用

ビナフチル誘導体 (B), (D) をその軸不斉に基づいて光学活性体として使用することができ、これにより、例えば、触媒的不斉合成反応への使用の他、基材表面への不斉認識場を構築できる。基材は限定されず、例えば、シリカゲルあるいは有機-無機ハイブリッドゲルにより構成されるカラムでありうる。カラム表面の修飾にビナフチル誘導体 (B), (D) を使用することにより、例えば、従来にない光学異性体分離カラムが得られる。

10

【0090】

また、軸不斉化合物は高効率な円偏光発光を示すことから、ビナフチル誘導体 (B), (D) を光学活性体として使用し、各種の基材表面に担持させることにより、例えば、有機円偏光発光フィルムのような光学部材が得られる。基材は、例えば、ガラス、PETなどのポリエステル、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン (環状オレフィンポリマーを含む)、ポリカーボネート、トリアセチルセルロースなどのセルロース (セルロースナノファイバーを含む) である。

【0091】

さらに、不斉触媒、あるいは体内不斉環境を有するレセプターへの選択的結合を利用したバイオ試薬としての使用も考えられる。

20

【0092】

・ポリフェノールとしての使用 (ビナフチル骨格に2以上の水酸基が置換基として結合している場合)

ポリフェノールであるビナフチル誘導体 (B), (D) は、例えば、活性酸素の除去に使用できる。また、ポリメチルヒドロシロキサン (PMHS) との反応によりPMHS複合体を形成でき、当該複合体中のヒドロシリル基を用いた各種の基材表面の修飾が可能となる。基材は限定されず、例えば、上述の各材料の他、金属、金属酸化物でありうる。基材の形状は限定されず、例えば、シート、フィルム、繊維 (ナノファイバーを含む)、粉末でありうる。これは、表面処理剤としての使用でもある。

30

【0093】

[ビナフチル誘導体]

本開示の製造方法により、例えば、以下に示す新規なビナフチル誘導体 (B), (D) を形成できる。その具体的な形成には、上述したビナフチル誘導体の製造方法を適用し、または応用すればよい。上述したビナフチル誘導体の製造方法をどのように適用し、また応用するかは、当業者であれば認識できる。

【0094】

・ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基 $Z^7$ を有する1,1'-ビナフチル誘導体。置換基 $Z^7$ は、ビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む基、炭素数1~50の脂肪族基、または炭素数6~30のアリール基でありうる。置換基 $Z^7$ が脂肪族基である場合、当該基の炭素数が多い、例えば炭素数が2以上、のときに、本発明の効果がより顕著となる。また、これとは別に、置換基 $Z^7$ は、ビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む基 $P^1$ であり、当該骨格における3以上の他の位置に、当該骨格に直接結合した酸素原子を含む基 $P^2$ を有しうる ( $P^1$ および $P^2$ は、同一であっても異なってもよい)。

40

【0095】

置換基 $Z^7$ は、例えば、有機酸基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基、メチル基、エチル基のようなアルキル基、フェニル基、フェニル誘導体基、ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラールキル基、メチルチオ基のようなチオアルコキシ基、トリメチルシリル基、アリルシリル基のようなシリル基、トリフェニルホスフ

50

イノ基、トリフェニルホスフィニル基などのリン原子が直結した基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基、臭素基、塩素基である。基 $P^1$ および $P^2$ は、例えば、互いに独立して、有機酸基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基、アミノ基、シリル基、ホスフィニル基、ホスホニル基である。基 $P^1$ 、 $P^2$ が脂肪族基である場合、当該基の炭素数が多い、例えば炭素数が2以上、のときに、本発明の効果がより顕著となる。

#### 【0096】

##### [ペリレンおよびペリレン誘導体の製造方法]

本発明者らは、第1の製造方法における反応条件を制御することによって、より具体的に、第1の製造方法と同様に、前駆誘導体(A)と有機酸とヨウ素化剤または臭素化剤とを混合し、当該混合により構築される反応系の反応条件を制御することによって、ペリレン誘導体を得られることをさらに見出した。

10

#### 【0097】

すなわち、本開示のさらなる製造方法(第4の製造方法)では、1,1'-ピナフチル骨格の2位および2'位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基 $Z^2$ をそれぞれ有する1,1'-ピナフチル前駆誘導体(A)と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合してペリレン誘導体を得る、ペリレン誘導体の製造方法である。得られたペリレン誘導体のペリレン骨格に結合した置換基を全て除去することによってペリレンを得ることも可能である。

20

#### 【0098】

第4の製造方法では、前駆誘導体(A)、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤を含む反応系により、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位と8'位とを結ぶ結合(単結合)が導入される反応が進行する。この導入反応により、ピナフチル骨格はペリレン骨格となる。

#### 【0099】

第1の製造方法と第4の製造方法とは、前駆誘導体(A)と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤とを混合して、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位に新たな結合を導入する点で共通する。新たな結合は、水素原子以外との結合である。それぞれの製造方法によって得られるピナフチル誘導体(B)およびペリレン誘導体は、前駆誘導体(A)に由来する(より具体的に、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格に由来する)多環芳香族構造を有する多環芳香族化合物である点で共通する。本開示は、前駆誘導体(A)と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤とを混合して、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位に水素原子以外の原子との結合を導入する工程を含む、前駆誘導体(A)に由来する多環芳香族構造を有する多環芳香族化合物の製造方法(第5の製造方法)を含む。

30

#### 【0100】

第5の製造方法において、水素原子以外の原子は、例えば、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および8'位において互いに独立して、炭素原子または酸素原子である。

#### 【0101】

第5の製造方法において、上記結合として、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基 $Z^1$ を導入しうる。より具体的に、第5の製造方法において、上記結合として、ピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基 $Z^1$ を導入して、ピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基 $Z^1$ が導入されたピナフチル誘導体(B)を、多環芳香族化合物として得うる。これは、第1の製造方法に対応する。置換基 $Z^1$ は、第1の製造方法の説明において上述したとおりである。

40

#### 【0102】

第5の製造方法において、上記結合として、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および8'位を結ぶ結合(単結合)を導入しうる。より具体的に、第5の製造方法において、上記結合として、ピナフチル骨格の8位および8'位を結ぶ結合(単結合)を導入して、ペリレン誘導体(または当該ペリレン誘導体のペリレン骨格に結合した置換基をさら

50

に全て除去することによって得たペリレン)を、多環芳香族化合物として得うる。これは、第4の製造方法に対応する。

【0103】

第5の製造方法では、多環芳香族化合物として、例えば、1, 1'-ピナフチル誘導体(B)、ペリレン、またはペリレン誘導体を得ることができる。

【0104】

第4および第5の製造方法において、前駆誘導体(A)、有機酸、ヨウ素化剤、および臭素化剤は、第1の製造方法の説明において上述したとおりである。

【0105】

第4の製造方法において、前駆誘導体(A)、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤の混合によってピナフチル骨格の8位と8'位とを結ぶ単結合の導入反応が進行する限り、具体的な反応系は限定されない。第5の製造方法において、前駆誘導体(A)、有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤の混合によってピナフチル骨格の8位および/または8'位に水素原子以外の原子との結合の導入反応が進行する限り、具体的な反応系は限定されない。第4および第5の製造方法の反応系は、第1の製造方法の反応系と同様でありうる。

10

【0106】

第5の製造方法において、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基Z<sup>1</sup>が導入されるか(第1の製造方法となるか)、あるいは前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位と8'位とを結ぶ単結合が導入されるか(第4の製造方法となるか)は、反応条件により制御できる。ここでの反応条件は、例えば有機酸の種類および使用量(例えば、前駆誘導体(A)1当量あたりの当量)、ヨウ素化剤または臭素化剤の種類および使用量、反応温度、反応時間、ならびに前駆誘導体(A)の分子構造(例えば、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の2位および2'位に結合した電子供与性基Z<sup>2</sup>の種類)である。

20

【0107】

第4の製造方法では、前駆誘導体(A)の電子供与性基Z<sup>2</sup>は、例えば有機酸基であり、トリフルオロメタンスルホニル基でありうる。

【0108】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、反応系に加えるヨウ素化剤または臭素化剤の量は、前駆誘導体(A)の分子構造、得たいペリレン誘導体の分子構造(例えば、ペリレン骨格に結合した置換基Z<sup>4</sup>の種類と、これら置換基が導入されるペリレン骨格の位置)、ヨウ素化剤または臭素化剤の種類、ならびに反応温度および反応条件により異なるが、ヨウ素化剤がDIHの場合、前駆誘導体(A)1当量に対して、例えば2当量以上60当量以下とすることができ、3当量以上30当量以下、あるいは10当量以上20当量以下とすることもできる。ヨウ素化剤がNISである場合、およそ2~20倍の当量でDIHと同様の結果を得ることができる。

30

【0109】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、反応系に加える有機酸の量は、前駆誘導体(A)の分子構造、得たいペリレン誘導体の分子構造、有機酸の種類、ならびに反応温度および反応条件により異なるが、前駆誘導体(A)1当量に対して、例えば3当量以上120当量以下とすることができ、5当量以上60当量以下、あるいは10当量以上40当量以下とすることもできる。

40

【0110】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法における反応温度は、例えば、-78~100 であり、-30~60、あるいは-10~30 とすることもできる。

【0111】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法における反応時間は、例えば、数秒~48時間であり、10秒~24時間、あるいは10秒~18時間とすること

50

ができる。系によっては、後述の実施例に示すように、秒単位という非常に短時間で前駆誘導体(A)からペリレン誘導体を形成できる。

【0112】

ピナフチル誘導体(B)を得る第5の製造方法における反応条件は、第1の製造方法の説明において上述したとおりである。

【0113】

第4の製造方法および第5の製造方法では、反応条件の制御により、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の8位および/または8'位以外の位置に、さらに置換基Z<sup>4</sup>を導入できる。置換基Z<sup>4</sup>は、第1の製造方法の説明において上述したとおりである。

【0114】

第5の製造方法においてピナフチル誘導体(B)を得る場合については、第1の製造方法の説明において上述したとおりである。すなわち、ピナフチル骨格の4位、4'位、5位、5'位、6位および6'位から選ばれる少なくとも1つの位置に置換基Z<sup>4</sup>が導入されたピナフチル誘導体(B)を多環芳香族化合物として得てもよい。

10

【0115】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、反応条件の制御により、置換基Z<sup>4</sup>が導入されるペリレン骨格上の位置も制御できる。通常、反応条件をより強くするに従い、前駆誘導体(A)のピナフチル骨格の6位および/または6'位、さらには5位および/または5'位、4位および/または4'位の順に、置換基Z<sup>4</sup>の導入がさらに進行する。これは、通常、反応条件をより強くするに従い、ペリレン骨格の5位および/または8位、さらには4位および/または9位、2位および/または10位に置換基Z<sup>4</sup>が導入されたペリレン誘導体を得られることを意味する。すなわち、第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、ペリレン骨格の3位、4位、5位、8位、9位および10位から選ばれる少なくとも1つの位置に置換基Z<sup>4</sup>が導入されたペリレン誘導体を(多環芳香族化合物として)得てもよい。

20

【0116】

第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、第1の製造方法と同様に、上述した反応条件の制御によって置換基Z<sup>4</sup>の種類およびペリレン骨格上の位置も制御できる。なお、このことは、例えば、前駆誘導体(A)が2位および2'位以外の場所に置換基を有する場合(前駆誘導体(A)が置換基Z<sup>3</sup>を有する場合)であって、当該置換基Z<sup>3</sup>がヨウ素基または臭素基である場合に、反応条件の制御によって、これらヨウ素基または臭素基を有機酸基または水酸基に置換(イプソ置換)できることを意味している。また、イプソ置換は、反応条件が強くなるに従って前駆誘導体(A)のピナフチル骨格に導入される置換基Z<sup>4</sup>がヨウ素基または臭素基から有機酸基に変化する際にも、一度骨格に導入されたヨウ素基または臭素基が有機酸基に置換される反応機構として進行していると推定される。

30

【0117】

これらの説明からわかるように、第4の製造方法、およびペリレン誘導体を得る第5の製造方法において、例えば、複数の有機酸基、より具体的な例としてTfO基、がペリレン骨格に置換基Z<sup>4</sup>として導入されたペリレン誘導体を形成しうる。また、複数の水酸基がペリレン骨格に置換基Z<sup>4</sup>として導入されたペリレン誘導体を形成しうる。その一例は、ペリレン骨格の全ての位置にTfO基のような有機酸基および/または水酸基を有するペリレン誘導体である。当該全ての位置に有機酸基を有するペリレン誘導体でも、当該全ての位置に水酸基を有するペリレン誘導体でもありうる。

40

【0118】

置換基Z<sup>4</sup>は、その種類によって、ペリレン誘導体におけるさらなる反応の活性点となりうる。このことは、置換基Z<sup>4</sup>により、ペリレン誘導体にさらなる誘導化の可能性がもたらされることを意味する。例えば、有機酸基(とりわけTfO基)、ヨウ素基または臭素基である置換基Z<sup>4</sup>は、クロスカップリング反応において高い反応性を示す。これは、このような置換基Z<sup>4</sup>を有するペリレン誘導体から、クロスカップリング反応により、生

50



理活性物質および医薬有効成分などを含む多種多様の化合物および当該化合物の前駆体が合成可能であることを意味している。置換基 Z<sup>4</sup> がペリレン骨格に導入される位置を制御可能であることも、さらなる誘導化によって実現しうる化合物の範囲の広さに寄与する。具体的なクロスカップリング反応の例は、第 1 の製造方法の説明において上述したとおりである。クロスカップリング反応に対する反応性は、ヨウ素基、TfO 基、および臭素基の順に高い。

【0119】

有機酸基である置換基 Z<sup>4</sup> は、加水分解によって比較的容易に水酸基とすることができる。これは、ペリレン骨格を有するポリフェノールが得られることを意味する。ポリフェノールからは、例えば、ケトン構造、キノン構造、エーテル構造を誘導できる。

10

【0120】

これらさらなる誘導体から、さらに反応を進行させて別の誘導体を形成してもよい。

【0121】

このようにペリレン誘導体は、さらなる反応を経ることにより、非常に多種多用の化合物に変化しうる。変化しうる化合物は、ペリレン骨格以外の他の骨格を有する化合物でありうる。

【0122】

これまでの説明から明らかであるように、ビナフチル誘導体 (B)、例えば第 1 の製造方法により得たビナフチル誘導体 (B) から、第 4 の製造方法、またはペリレン誘導体を得る第 5 の製造方法によって、ペリレン誘導体を形成できる。また、ビナフチル誘導体 (B)、例えば第 1 の製造方法により得たビナフチル誘導体 (B) から、ビナフチル誘導体を得る第 5 の製造方法によって、さらなる誘導化がなされた 1, 1' - ビナフチル誘導体を形成できる。

20

【0123】

ナフタレン誘導体から前駆誘導体 (A) および / またはビナフチル誘導体 (B) を形成可能であることは上述のとおりである (第 2 の製造方法)。そして、ナフタレン誘導体のカップリング反応により形成された 1, 1' - ビナフチル誘導体に対して、カップリング反応時に存在する有機酸、およびヨウ素化剤または臭素化剤が第 4 の製造方法および第 5 の製造方法と同様にそのまま作用して、ペリレン誘導体を形成しうる。本開示は、ナフタレン骨格の 2 位に置換基 Z<sup>5</sup> を有するナフタレン誘導体 (C) と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して誘導体 (C) のカップリング反応を進行させて、1, 1' - ビナフチル骨格の 2 位および 2' 位に置換基 Z<sup>6</sup> をそれぞれ有する 1, 1' - ビナフチル誘導体 (D) を形成する工程を含む、当該 1, 1' - ビナフチル骨格に由来する多環芳香族構造を有する多環芳香族化合物の製造方法 (第 6 の製造方法) を含む。多環芳香族化合物は、例えば、1, 1' - ビナフチル誘導体、ペリレン、またはペリレン誘導体である。

30

【0124】

第 6 の製造方法における上記工程は、第 2 の製造方法の説明において上述したとおりである。

【0125】

第 6 の製造方法は、置換基 Z<sup>6</sup> がビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基であり、ナフタレン誘導体 (C) のカップリング反応により得られた 1, 1' - ビナフチル誘導体 (D) のビナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位に水素原子以外の原子との結合を導入する工程をさらに含んでもよい。結合は、例えば、ビナフチル骨格の 8 位および 8' 位を結ぶ結合 (単結合) であり、これにより、ペリレン誘導体 (またはペリレン) を (多環芳香族化合物として) 得ることができる。第 6 の製造方法におけるこのさらなる工程、およびペリレン誘導体は、第 4 の製造方法および第 5 の製造方法の説明において上述したとおりである。

40

【0126】

本開示の製造方法により得たペリレン誘導体の用途は限定されず、その具体的な分子構

50

造に応じた様々な用途が考えられる。用途の例を以下に示す。

【0127】

・種々の化学反応に供する前駆体としての使用

ペリレン誘導体は、種々の化学反応に供する前駆化合物として使用できる。反応は、例えば、加水分解反応、置換反応、付加反応であり、より具体的には、クロスカップリング反応、ディールスアルダー反応、酸化反応、還元反応、環化反応でありうる。

【0128】

・種々の化合物の前駆体としての使用

ペリレン誘導体は、種々の化合物の前駆化合物として使用できる。

【0129】

・ポリフェノールとしての使用（ペリレン骨格に2以上の水酸基が置換基として結合している場合）

ポリフェノールであるペリレン誘導体は、例えば、活性酸素の除去に使用できる。また、ポリメチルヒドロシロキサン（PMHS）との反応によりPMHS複合体を形成でき、当該複合体中のヒドロシル基を用いた各種の基材表面の修飾が可能となる。基材は限定されず、例えば、上述の各材料の他、金属、金属酸化物でありうる。基材の形状は限定されず、例えば、シート、フィルム、繊維（ナノファイバーを含む）、粉末でありうる。これは、表面処理剤としての使用でもある。

【0130】

・光学材料および電子材料としての使用

ペリレン骨格が有する発光能および/または電子移動能に基づき、ペリレン誘導体の光学材料、電子材料としての使用が考えられる。

【0131】

[ナフタレン誘導体の製造方法]

本開示の第7の製造方法では、1, 1'-ビナフチル骨格の2位および/または2'位に、当該骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基 $Z^2$ をそれぞれ有する1, 1'-ビナフチル誘導体と、有機酸と、を混合して当該誘導体のデカップリング（解裂）反応を進行させて、置換基を有するナフタレン骨格を有するナフタレン誘導体を得る。ビナフチル誘導体は、上述したビナフチル前駆誘導体（A）およびビナフチル誘導体（B）でありうる。ナフタレン誘導体は、上述したナフタレン誘導体（C）でありうる。

【0132】

第7の製造方法により形成したナフタレン誘導体は、出発物質であるビナフチル誘導体が有する置換基をそのまま有しうるし、その一部のみを有しうる。例えば、得られたナフタレン誘導体は、そのナフタレン骨格の2位に上記電子供与性基 $Z^2$ を有しうる。第7の製造方法により形成したナフタレン誘導体に対してさらなる反応を進行させて、さらなる誘導体を得てもよい。このさらなる反応は、デカップリング反応に続いて連続して進行させてもよい。

【0133】

この反応系は、ヨウ素化剤および臭素化剤を含まない反応系でありうる。有機酸は、第1の製造方法において上述した有機酸でありうる。

【0134】

ビナフチル誘導体および有機酸の混合によってデカップリング反応が進行する限り、具体的な反応系は限定されないが、典型的には溶液系である。溶液系の溶媒は、ビナフチル誘導体、有機酸、および生成したナフタレン誘導体を溶解する溶媒であることが好ましい。溶液系の具体的な溶媒は、例えばジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサンであり、比誘電率および反応中間体の安定性の観点から、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンが好ましい。

【0135】

反応系は、必要に応じて、ビナフチル誘導体および有機酸以外の物質を含んでいてもよ

10

20

30

40

50

い。当該物質は、例えば、硫酸などの無機酸である。反応系が無機酸を含む場合、有機酸の種類によっては（例えば、トリフルオロメタンスルホン酸）、有機酸の使用量を低減できる可能性がある。当該物質の別の例は、反応速度を制御するための触媒（助触媒を含む）、ラジカル捕捉剤である。

【0136】

第7の製造方法において、反応系に加える有機酸の量は、有機酸の種類、ならびに反応温度および反応条件により異なるが、ピナフチル誘導体1当量に対して、例えば3当量以上120当量以下とすることができ、5当量以上60当量以下、あるいは10当量以上50当量以下とすることもできる。

【0137】

第7の製造方法における反応温度は、例えば、-78～120 であり、-30～80、あるいは-10～30 とすることもできる。

【実施例】

【0138】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

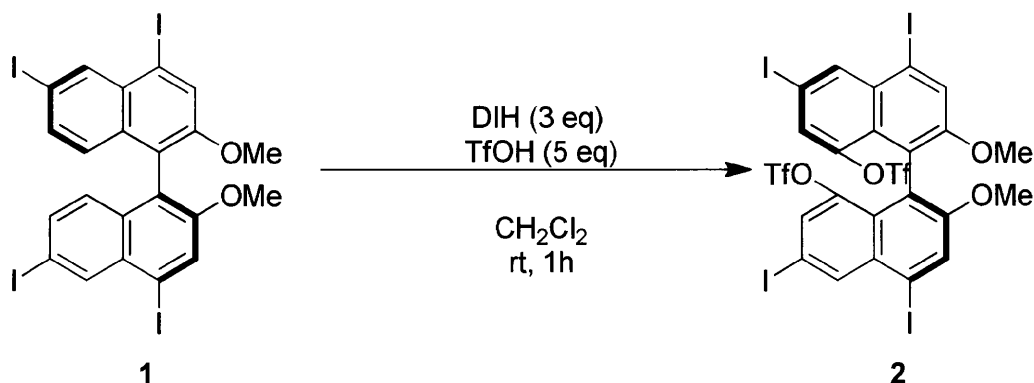
【0139】

（実施例1）

実施例1では、以下の反応式に示すように、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチルから、8位および8'位にトリフルオロメタンスルホン酸基(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>基; TfO基)が導入された8,8'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチルを合成した。

【0140】

【化17】



【0141】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチル(81.8mg, 0.1mmol)およびDIH(日宝化学社製、114mg, 0.3mmol)を塩化メチレン(5mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH; 44μL, 0.5mmol)を滴下して、全体を室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗生成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過して、8,8'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチル(66mg, 収率59%)を得た。得られた化合物はS体とR体との混合体(ラセミ体)であり、公知の光学分割手法によって、上記反応式に示すS体とR体とに分離できた。

10

20

30

40

50

## 【0142】

得られた化合物は、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定および大気圧固体試料プローブ(ASAP)を用いた質量分析(ASAP-MS)により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比( $m/z$ )は次のとおりである。なお、 $^1\text{H}$ -NMR測定および $^{19}\text{F}$ -NMR測定の重溶媒には $\text{CDCl}_3$ を使用した。特に記載がない限り、以降の実施例においても同じである。同定された値は、次のとおりである。

## 【0143】

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 8.47 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.57 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 7.44 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H), 6.72 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 3.75 (s, 6H)

$^{19}\text{F}$ -NMR: (ppm) = -73.28

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{I}_4\text{O}_8\text{S}_2$ :  $m/z = 1113, 6056$ , Found  $m/z = 1113.6072$

## 【0144】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図6に、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを図7に、 $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを図8に、それぞれ示す。

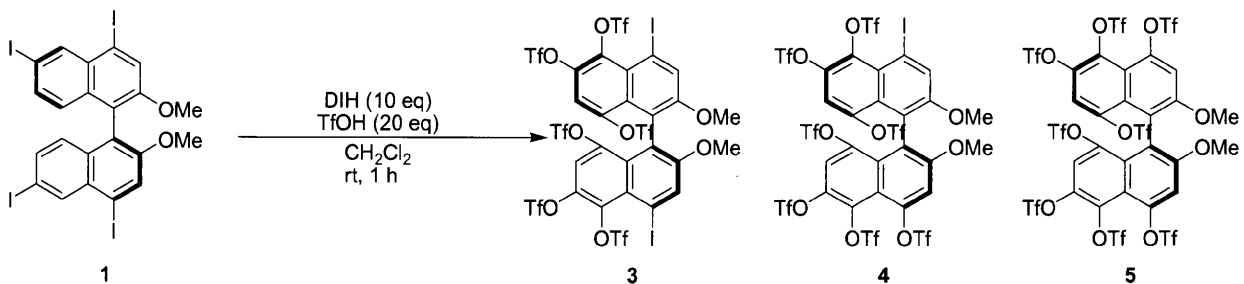
## 【0145】

(実施例2)

実施例2では、以下の反応式に示すように、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルから、8位および8'位にトリフルオロメタンスルホン酸基が導入された、5,5',6,6',8,8'-ヘキサキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4'-ジヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル、4,5,5',6,6',8,8'-ヘプタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4'-ヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル、および4,4',5,5',6,6',8,8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルを合成した。

## 【0146】

## 【化18】



## 【0147】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(81.8 mg, 0.1 mmol)およびDIH(379.3 mg, 1.0 mmol)を塩化メチレン(5 mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(0.17 mL, 2.0 mmol)を滴下して、全体を室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エボレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過して、5,5',6,6',8,8'-ヘキサキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4'-ジヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(17.1 mg, 収率12%)、4,5,5',6,6',8,8'-ヘプタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4'-ヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(42.5 mg, 収率29%)、および4,4',5

, 5', 6, 6', 8, 8' - オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1 - ビナフチル(31.2 mg, 収率 21%)を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、上記反応式に示すS体とR体とに分離できた。

【0148】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H - NMR測定、<sup>13</sup>C - NMR測定、<sup>19</sup>F - NMR測定およびASAP - MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

【0149】

・ 5, 5', 6, 6', 8, 8' - ヘキサキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 4, 4' - ジヨード - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1 - ビナフチルについて

<sup>1</sup>H - NMR: (ppm) = 7.70 (s, 2H), 7.41 (s, 2H), 3.70 (s, 6H)

MS (ASAP): Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>10</sub>F<sub>18</sub>I<sub>2</sub>O<sub>20</sub>S<sub>6</sub>: m/z = 1453.59, Found m/z = 1454.4027

【0150】

<sup>1</sup>H - NMRスペクトルを図9に示す。

【0151】

・ 4, 5, 5', 6, 6', 8, 8' - ヘプタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 4' - ヨード - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1 - ビナフチルについて

<sup>1</sup>H - NMR; (ppm) = 7.76 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 3.79 (s, 6H)

MS (ASAP): Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>10</sub>F<sub>21</sub>I O<sub>23</sub>S<sub>7</sub>: m/z = 1475.64, Found m/z = 1476.4651

【0152】

<sup>1</sup>H - NMRスペクトルを図10に、<sup>19</sup>F - NMRスペクトルを図11に、それぞれ示す。

【0153】

・ 4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8' - オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1 - ビナフチルについて

<sup>1</sup>H - NMR: (ppm) = 7.62 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 3.82 (s, 6H)

<sup>13</sup>C - NMR: (ppm) = 156.869, 145.351, 144.131, 137.133, 133.662, 127.417, 227.301, 116.128, 114.469, 112.123, 57.347

<sup>19</sup>F - NMR: (ppm) = -72.00, -72.12, -72.21, -73.81

MS (ASAP): Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>10</sub>F<sub>24</sub>I<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: m/z = 1497.68, Found m/z = 1498.5033

【0154】

<sup>1</sup>H - NMRスペクトルを図12に、<sup>13</sup>C - NMRスペクトルを図13に、<sup>19</sup>F - NMRスペクトルを図14に、それぞれ示す。

【0155】

4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8' - オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフチルの同定にあたっては、<sup>1</sup>H - NMR測定および<sup>13</sup>C - NMR測定を利用したHMQC (Hetero-nuclear Multiple Quantum Coherence) およびHMB C (Hetero-nuclear Multiple-Bond Connectivity) による評価を併用した。図15にHMQCの結果を、図16にHMB Cの結果を、それぞれ示す。まず、メトキシ基のプロトンと = 7.62 ppmのHaに20%のNoeが観測されたことから、 = 7.62 ppmのHaはビナフチル骨格の3位および3'位に位置する

10

20

30

40

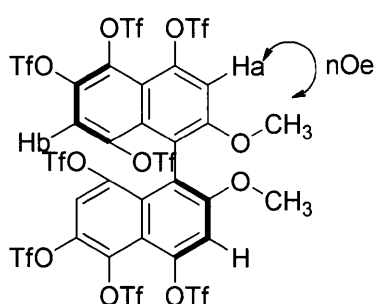
50

水素原子であることが確認された（以下の化学式を参照）。さらに、HMQCの結果より、 $\delta = 7.62$  ppmのHaは112.123 ppmの $^{13}\text{C}$ ピークと、また、 $\delta = 7.57$  ppmのHbは、114.47 ppmの $^{13}\text{C}$ ピークと、に相関が見られた。一方、HMBCの結果より、 $\delta = 7.62$  ppmのHaは、116.13, 117.30, 145.35, 156.87 ppmの $^{13}\text{C}$ ピークとに相関が見られ、 $\delta = 7.57$  ppmのHbは、127.42, 133.66, 137.13, 144.13 ppmの $^{13}\text{C}$ ピークとに相関が見られ、HaおよびHbの両方とのクロスピークが現れた炭素原子は存在しなかった。このことから、Hbはピナフチル骨格の7, 7'位に位置する水素原子であることが確認された。すなわち、作製した誘導体ではピナフチル骨格の3, 3', 7, 7'位に置換基が存在しておらず、4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチルが合成されていることをより確実に同定できた。

10

【0156】

【化19】



20

【0157】

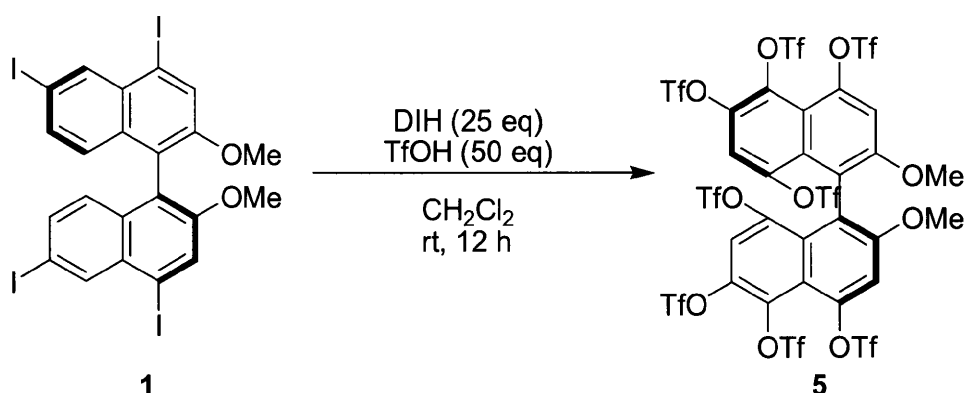
(実施例3)

実施例3では、以下の反応式に示すように、(S)-4, 4', 6, 6'-テトラヨード-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチルから、8位および8'位にトリフルオロメタンスルホン酸基が導入された4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチルを選択的に合成した。

30

【0158】

【化20】



40

【0159】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-4, 4', 6, 6'-テトラヨード-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ピナフチル(81.8 mg, 0.1 mmol)およびDIH(945 mg, 2.5 mmol)を塩化メチレン(5 mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(0.44 mL, 5.0 mmol)を滴下して、全体を室温で12時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に

50

、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ $\text{CHCl}_3$ ）により濾過して、4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチル（62.8 mg, 収率42%）を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、上記反応式に示すS体とR体とに分離できた。

【0160】

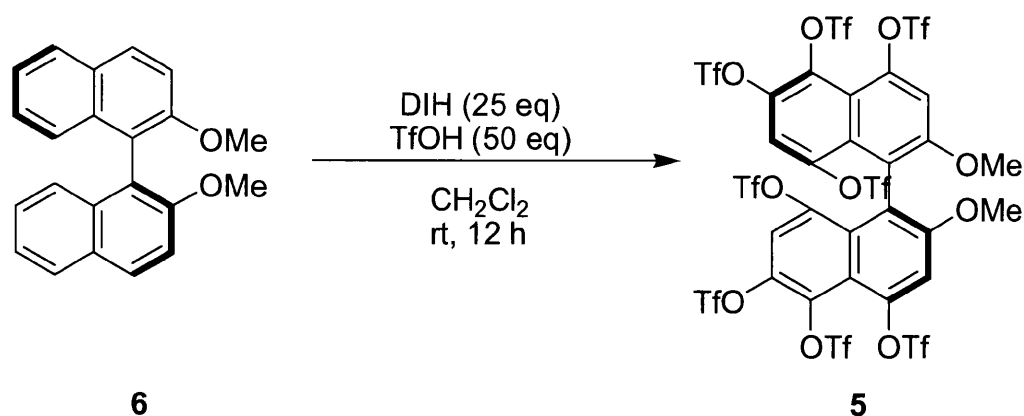
（実施例4）

実施例4では、以下の反応式に示すように、(S)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチルから、8位および8'位にトリフルオロメタンスルホン酸基が導入された4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチルを合成した。

10

【0161】

【化21】



20

【0162】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチル（31.3 mg, 0.1 mmol）およびDIH（945 mg, 2.5 mmol）を塩化メチレン（5 mL）に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸（0.44 mL, 5.0 mmol）を滴下して、全体を室温で12時間撹拌した。撹拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗組成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ $\text{CHCl}_3$ ）により濾過して、4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチル（49.4 mg, 収率32%）を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、上記反応式に示すS体とR体とに分離できた。

30

【0163】

用いたDIHの量を3.0 mmol、トリフルオロメタンスルホン酸の量を6.0 mmolに変更した場合、室温で20分間の反応により収率27%で4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチルが得られた。

40

【0164】

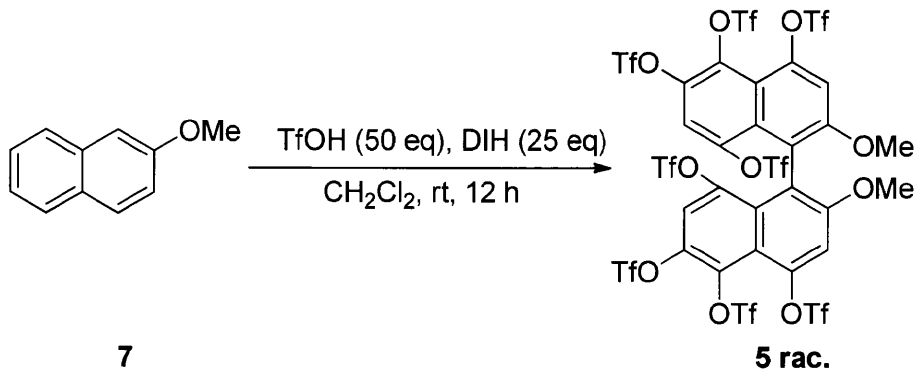
（実施例5）

実施例5では、以下の反応式に示すように、2-メトキシナフタレンから、8位および8'位にトリフルオロメタンスルホン酸基が導入されたrac-4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8'-オクタキス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフチルを合成した。

50

【 0 1 6 5 】

【 化 2 2 】



10

【 0 1 6 6 】

最初に、空気雰囲気下において、2-メトキシナフタレン(15.8 mg, 0.1 mmol)およびDIH(945 mg, 2.5 mmol)を塩化メチレン(5 mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(0.44 mL, 5.0 mmol)を滴下して、全体を室温で12時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エボレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CHCl<sub>3</sub>)により濾過して、rac-4,4',5,5',6,6',8,8'-オクタキス(トリフルオロメタンスルホン酸ニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(27.1 mg, 収率36%)を得た。

20

【 0 1 6 7 】

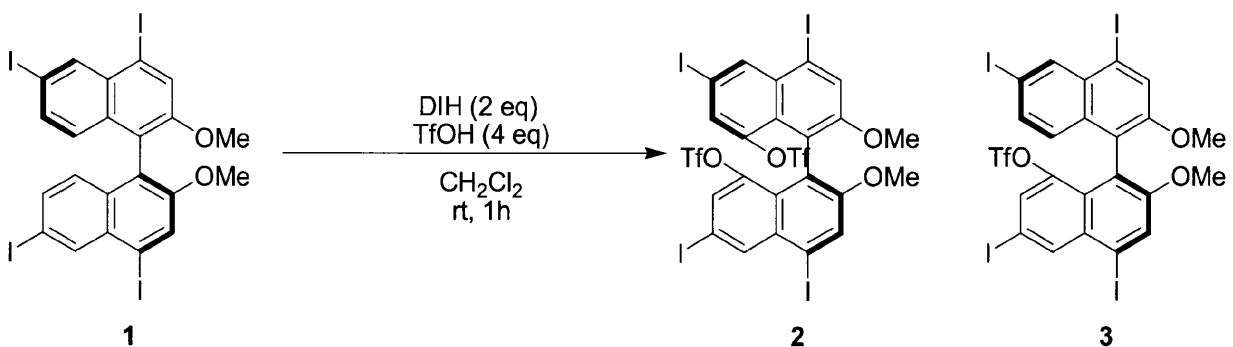
(実施例6)

実施例6では、DIHの使用量を76 mg(0.2 mmol)とし、トリフルオロメタンスルホン酸の使用量を0.035 mL(0.4 mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(81.8 mg, 0.1 mmol)から、以下の反応式に示すように、モノトリフルオロメタンスルホン酸ニルオキシ体である8-トリフルオロメタンスルホン酸ニルオキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(14 mg, 収率15%)、およびビス(トリフルオロメタンスルホン酸ニルオキシ)体である8,8'-ビス(トリフルオロメタンスルホン酸ニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(23 mg, 収率21%)を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、以下の反応式に示すS体とR体とに分離できた。

30

【 0 1 6 8 】

【 化 2 3 】



40

【 0 1 6 9 】

50



得られた化合物は、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 ( $m/z$ ) は次のとおりである。

## 【0170】

・8-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルについて

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 8.61 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.44 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 1H), 6.72 (d,  $J = 9.2\text{ Hz}$ , 3H), 3.76 (s, 3H), 3.69 (s, 3H)

$^{19}\text{F}$ -NMR: (ppm) = -73.14

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{I}_4\text{O}_5\text{S}$ :  $m/z = 965.66$ , Found  $m/z = 965.6702$

## 【0171】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図17に、 $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを図18に、それぞれ示す。

## 【0172】

・8,8'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルについて

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 8.47 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.57 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 7.44 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H), 6.72 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 2H), 3.75 (s, 6H)

$^{19}\text{F}$ -NMR: (ppm) = -73.28

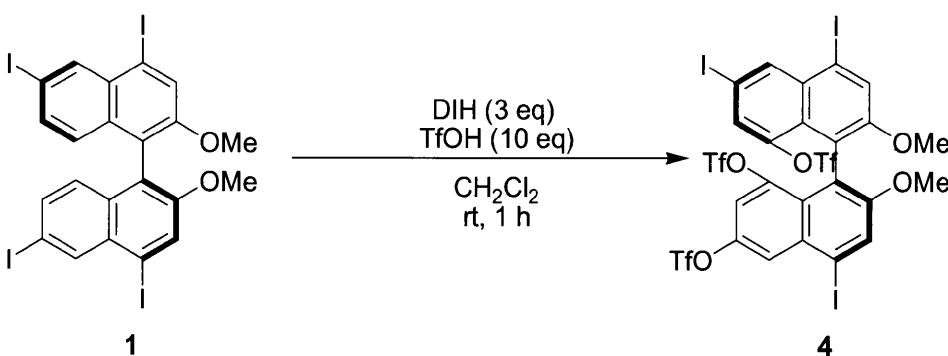
MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{I}_4\text{O}_8\text{S}_2$ :  $m/z = 1113.6056$ , Found  $m/z = 1113.6072$

(実施例7)

実施例7では、DIHの使用量を114 mg (0.3 mmol)とし、トリフルオロメタンスルホン酸の使用量を0.088 mL (1.0 mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (81.8 mg, 0.1 mmol) から、以下の反応式に示すように、6,8,8'-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4',6'-トリヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (53 mg, 収率47%) を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、以下の反応式に示すS体とR体とに分離できた。

## 【0173】

## 【化24】



## 【0174】

得られた化合物は、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 ( $m/z$ ) は次のとおりである。

。

10

20

30

40

50

## 【0175】

$^1\text{H-NMR}$ : (ppm) = 8.59 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H)

$^{19}\text{F-NMR}$ : (ppm) = -72.68, -73.17, -73.58

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{I}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$ :  $m/z = 1135.65$ , Found  $m/z = 1136.5051$

## 【0176】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図19に、 $^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルを図20に、それぞれ示す。

10

## 【0177】

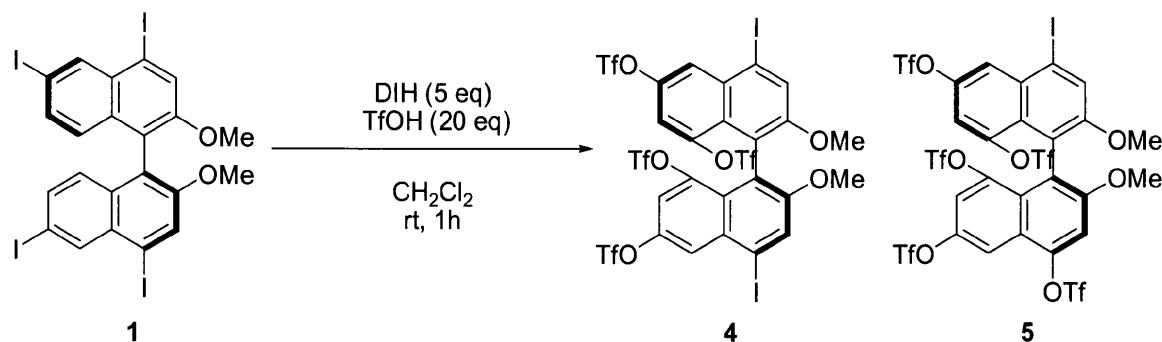
(実施例8)

実施例8では、DIHの使用量を189mg (0.5mmol)とし、トリフルオロメタンスルホン酸の使用量を0.170mL (2.0mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(81.8mg, 0.1mmol)から、以下の反応式に示すように、6,6',8,8'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4'-ジヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル、および4,6,6',8,8'-ペンタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4'-ヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルを得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、以下の反応式に示すS体とR体とに分離できた。

20

## 【0178】

## 【化25】



30

## 【0179】

得られた化合物は、分子量測定およびASAP-MSにより同定した。同定された質量電荷数比( $m/z$ )は次のとおりである。

## 【0180】

・6,6',8,8'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4,4'-ジヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルについて

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{I}_2\text{O}_{14}\text{S}_4$ :  $m/z = 1157.701$ , Found  $m/z = 1157.5494$

40

## 【0181】

・4,6,6',8,8'-ペンタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4'-ヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルについて

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{F}_{13}\text{IO}_{17}\text{S}_5$ :  $m/z = 1179.6013$ , Found  $m/z = 1179.6013$

## 【0182】

(応用例1)

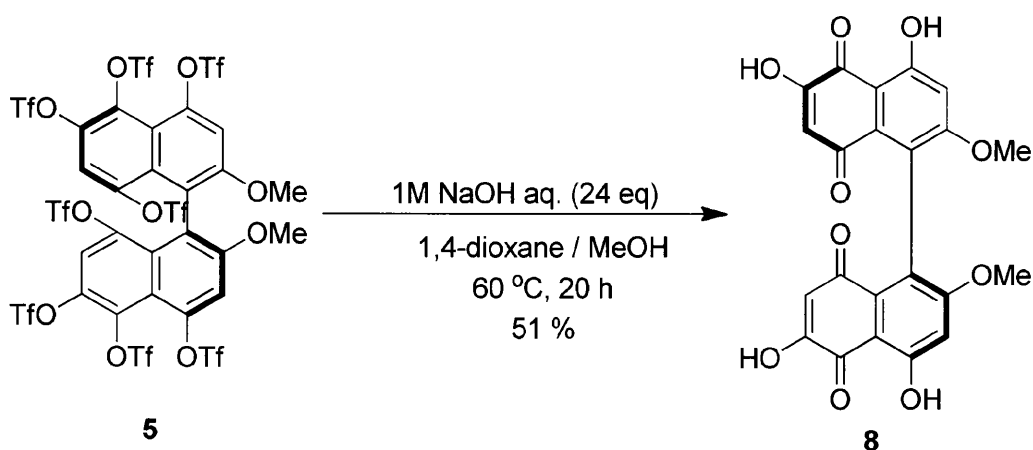
応用例1では、以下の反応式に示すように、実施例2,3で作製した(S)-4,4',5,5',6,6',8,8'-オクタキシ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルの加水分解を経て、キノン化合物である

50

(S) - 4, 4', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフト - para - キノンを合成した。

【0183】

【化26】



10

20

30

40

50

【0184】

最初に、空気雰囲気下において、(S) - 4, 4', 5, 5', 6, 6', 8, 8' - オクタキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフトル(149 mg, 0.1 mmol)を、1, 4 - ジオキサン(10 mL)およびメタノール(5 mL)の混合溶液に溶解させた後、溶解物に濃度1 Mの水酸化ナトリウム水溶液(2.4 mL, 2.4 mmol)を加え、全体を60 °Cで20時間撹拌した。撹拌終了後、反応混合物に濃度10重量%の塩酸を加えて中和を行い、ジエチルエーテルで有機層を抽出した後、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗生成物をクロロホルムにより再結晶させて、橙色固体の(S) - 4, 4', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフト - para - キノン(21.5 mg, 収率51%)を得た。

【0185】

水酸化ナトリウムの代わりに水素化ナトリウム2.0 mmolを使用した場合、室温および20時間の反応により、収率98%超(quant)で(S) - 4, 4', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフト - para - キノンが得られた。

【0186】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H - NMR測定およびASAP - MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。なお、<sup>1</sup>H - NMR測定の重溶媒には、(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COを使用した。

【0187】

<sup>1</sup>H - NMR : (ppm) = 12.48 (br), 9.79 (br), 6.79 (s, 2H), 5.91 (s, 2H), 3.76 (s, 6H)

MS (ASAP) : Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> : m/z = 438.06, Found m/z = 439.1201

【0188】

図21に、(S) - 4, 4', 6, 6' - テトラヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフト - para - キノンのUV - Vis (紫外 - 可視光)吸収スペクトルを示す。なお、試料濃度は1 × 10<sup>-5</sup> M、セル長は1 cm、λ<sub>max</sub>は308 nmとした。

【0189】

<sup>1</sup>H - NMRスペクトルを図22に示す。

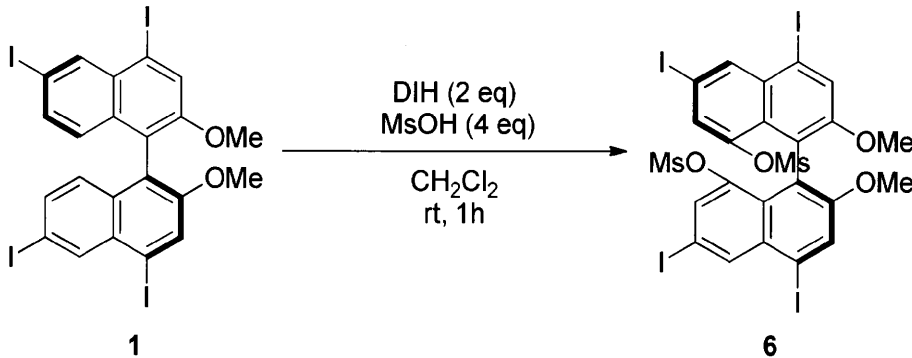
【0190】

(実施例9)

実施例 9 では、DIH の使用量を 76 mg (0.2 mmol) とし、トリフルオロメタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸 (0.026 mL, 0.4 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様にして、(S)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (81.8 mg, 0.1 mmol) から、以下の反応式に示すように、8,8'-ビス(メタンスルホニルオキシ)-4,4',6,6'-テトラヨード-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (18.1 mg, 収率 18%) を得た。得られた化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、以下の反応式に示す S 体と R 体とに分離できた。

【0191】

【化27】



10

20

【0192】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H-NMR 測定、および ASAP-MS により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 (m/z) は次のとおりである。

【0193】

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 8.46 (s, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 3.68 (s, 6H), 2.02 (s, 6H)

MS (ASAP): Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>I<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: m/z = 1005.662, Found m/z = 1005.6544

【0194】

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 23 に、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルを図 24 に、それぞれ示す。

30

【0195】

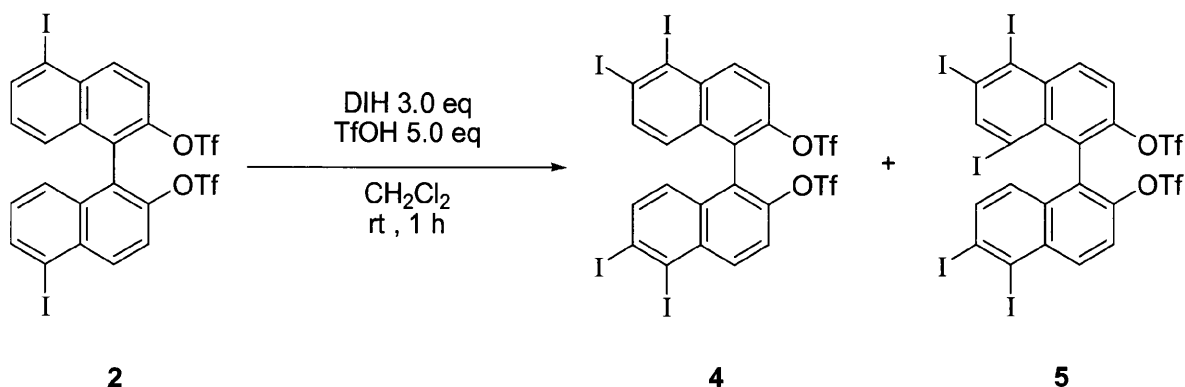
(実施例 10)

実施例 10 では、以下の反応式に示すように、5,5'-ジヨード-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルから、8 位にヨウ素基が導入されるとともに、6 位および 6' 位にもヨウ素基が導入された、5,5',6,6',8-ペンタヨード-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルを合成した。このとき、5,5',6,6'-テトラヨード-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルが併せて得られた。

40

【0196】

## 【化 2 8】



10

## 【0197】

最初に、空気雰囲気下において、5, 5'-ジヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ)-1, 1'-ビナフチル(40.1 mg, 0.05 mmol) および DIH (57.0 mg, 0.15 mmol) を塩化メチレン(5 mL) に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(0.022 mL, 0.25 mmol) を滴下して、全体を室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、組成生物を得た。その後、得られた粗組成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過して、5, 5', 6, 6', 8-ペンタヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ)-1, 1'-ビナフチルを得た。得られた5, 5', 6, 6', 8-ペンタヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ)-1, 1'-ビナフチルはラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、R体とS体とに分離できた。

20

## 【0198】

得られた5, 5', 6, 6', 8-ペンタヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホンイルオキシ)-1, 1'-ビナフチルは、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

30

## 【0199】

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 8.691 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.581 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.824 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.788 (s, 1H), 7.616 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.577 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 6.846 (d, J = 9.2 Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$ -NMR: (ppm) = 107.823, 112.066, 114.412, 114.650, 116.395, 119.865, 122.173, 122.297, 122.678, 122.802, 126.473, 127.779, 131.698, 133.214, 134.673, 135.836, 137.304, 138.401, 140.946, 142.176, 146.124, 146.200

40

$^{19}\text{F}$ -NMR: (ppm) = -73.936, -74.028

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_7\text{F}_6\text{I}_5\text{O}_6\text{S}_2$ : m/z = 1179.48, Found m/z = 1179.2793

## 【0200】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図25に、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを図26に、 $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを図27に、それぞれ示す。

## 【0201】

(実施例11)

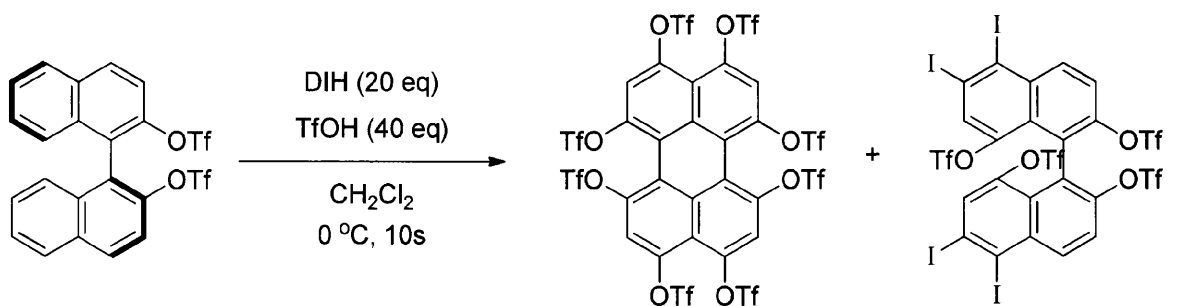
50

実施例 11 では、以下の反応式に示すように、(S)-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルから、ペリレン誘導体である 1,3,4,6,7,9,10,12-オクタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレン、および 1,3,4,6,7,9,12-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンまたは 1,3,4,6,7,9,10-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンを合成した。このとき、5,5',6,6'-テトラヨード-2,2',8,8'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルが併せて得られた。

【0202】

【化29】

10

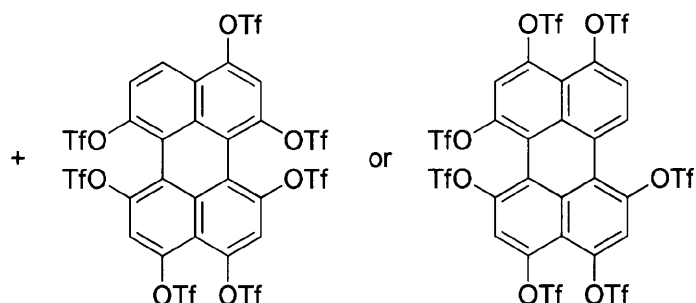


1

6

7

20



8

30

【0203】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチル (55.0 mg, 0.1 mmol) および DIH (759.8 mg, 2.0 mmol) を塩化メチレン (10 mL) に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸 (0.354 mL, 4.0 mmol) を滴下して、全体を 0 で 10 秒間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、組成物を得た。その後、得られた粗組成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (AcOEt : Hexane = 1 : 5) により単離して、ペリレン誘導体である 1,3,4,6,7,9,10,12-オクタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレン、および 1,3,4,6,7,9,12-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンまたは 1,3,4,6,7,9,10-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンを得た。1,3,4,6,7,9,10,12-オクタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンと、1,3,4,6,7,9,12-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンまたは 1,3,4,6,7,9,10-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンとの比は、NMR 比で 0.5 : 1 であった。

40

50

## 【0204】

得られた1, 3, 4, 6, 7, 9, 12-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンまたは1, 3, 4, 6, 7, 9, 10-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンは、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定、 $^{19}\text{F}$ -NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比( $m/z$ )は次のとおりである。

## 【0205】

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 8.804 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 1H), 7.914 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 1H), 7.840 (s, 1H), 7.767 (s, 1H), 7.764 (s, 1H)

10

$^{13}\text{C}$ -NMR: (ppm) = 113.849, 114.192, 117.196, 118.016, 118.435, 118.569, 119.217, 119.408, 119.694, 120.399, 122.535, 123.336, 124.985, 131.212, 132.079, 132.737, 142.977, 143.931, 144.169, 144.398, 144.808, 145.485

$^{19}\text{F}$ -NMR: (ppm) = -71.631, -71.724, -71.785, -71.939, -72.707, -72.768, -72.861

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_5\text{F}_{21}\text{O}_{21}\text{S}_7$ :  $m/z = 1287.7$ , Found  $m/z = 1287.6708$

20

## 【0206】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図28に、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを図29に、 $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルを図30に、それぞれ示す。

## 【0207】

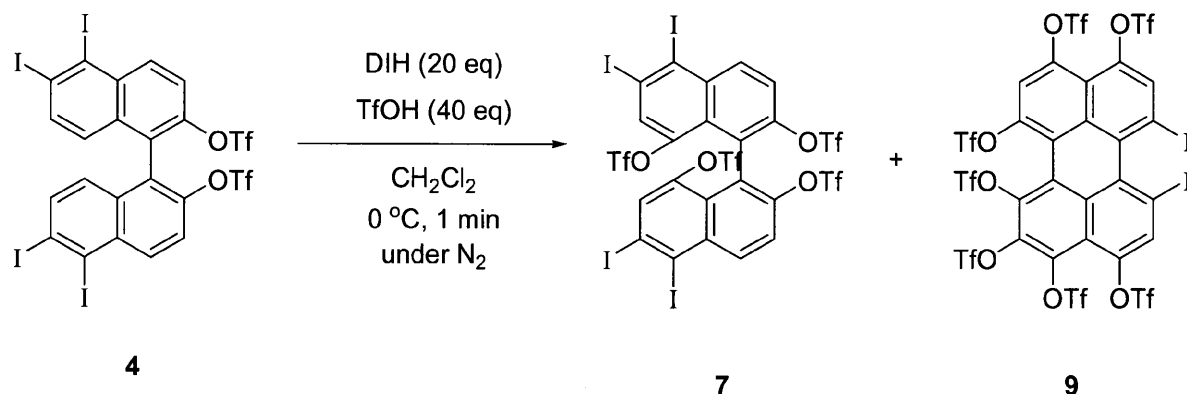
(実施例12)

実施例12では、以下の反応式に示すように、(S)-5, 5', 6, 6'-テトラヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1, 1'-ビナフチルから、ペリレン誘導体である1, 12-ジヨード-3, 4, 5, 6, 7, 9, 10-ヘプタ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ペリレンを合成した。このとき、5, 5', 6, 6'-テトラヨード-2, 2', 8, 8'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1, 1'-ビナフチルが併せて得られた。

30

## 【0208】

## 【化30】



40

## 【0209】

最初に、窒素雰囲気下において、5, 5', 6, 6'-テトラヨード-2, 2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1, 1'-ビナフチル(105.3 mg, 0.1 mmol)およびDIH(759.8 mg, 2.0 mmol)を塩化メチレン(10 mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸(0.354 mL, 4.0 mmol)を滴下して、全体を0 で1分間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和

50

炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、組成生物を得た。その後、得られた粗組成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過して、ペリレン誘導体である 1, 12 - ジヨード - 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10 - ヘプタ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ペリレン (10.1 mg, 収率 6.6%) を得た。

## 【0210】

得られた 1, 12 - ジヨード - 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10 - ヘプタ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ペリレンは、 $^1\text{H}$  - NMR 測定、 $^{13}\text{C}$  - NMR 測定、 $^{19}\text{F}$  - NMR 測定および ASAP - MS により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 ( $m/z$ ) は次のとおりである。

## 【0211】

$^1\text{H}$  - NMR : (ppm) = 8.976 (s, 1H), 7.717 (s, 1H), 7.707 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  - NMR : (ppm) = 118.836, 119.637

$^{19}\text{F}$  - NMR : (ppm) = -71.216, -71.508, -71.662 (s, 2F), -72.277, -72.707, -72.768

MS (ASAP) : Calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_3\text{F}_{21}\text{I}_2\text{O}_{21}\text{S}_7$  :  $m/z = 1539.5$ , Found  $m/z = 1539.3623$

## 【0212】

$^1\text{H}$  - NMR スペクトルを図 31 に、 $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルを図 32 に、 $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトルを図 33 に、それぞれ示す。

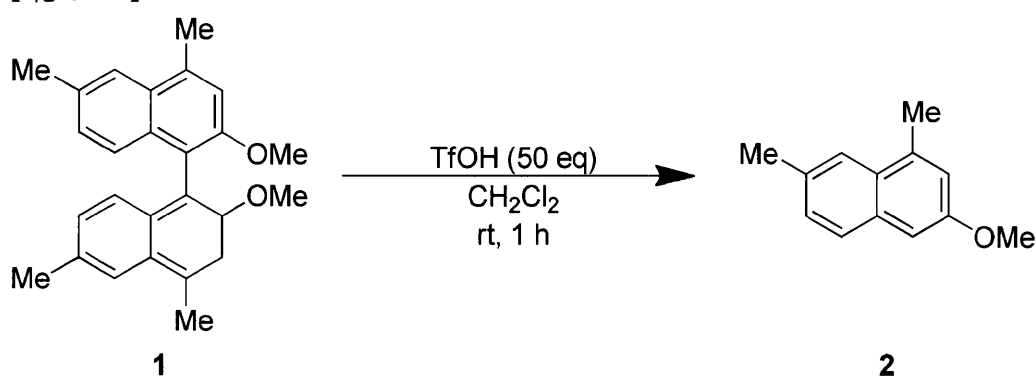
## 【0213】

(実験例 1)

実験例 1 では、以下の反応式に示すように、4, 4', 6, 6' - テトラメチル - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフチルをデカップリング (解裂) して、2 - メトキシ - 4, 6 - ジメチルナフタレンを得た。

## 【0214】

## 【化 31】



## 【0215】

最初に、空気雰囲気下において、4, 4', 6, 6' - テトラメチル - 2, 2' - ジメトキシ - 1, 1' - ビナフチル (74 mg, 0.2 mmol) を塩化メチレン (10 mL) に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸 (0.885 mL, 10 mmol) を滴下して、室温で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に過剰量の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和亜硫酸ナトリウム水溶液とを加えた。次に、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、これを濾過および濃縮して粗生成物を得た。次に、得られた粗組成物をヘキサンを用いて濾過した後、濃縮し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (AcOEt : Hexane = 1 : 5) により単離して、2 - メトキシ - 4, 6 - ジメチルナフタレン (35 mg, 収率 47%) を得た。



## 【0216】

得られた2-メトキシ-4,6-ジメチルナフタレンは、 $^1\text{H}$ -NMR測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比( $m/z$ )は次のとおりである。

## 【0217】

$^1\text{H}$ -NMR: (ppm) = 7.712 (s, H), 7.682 (d, 1H), 7.329 (d, 1H), 7.021 (s, 1H), 7.007 (s, 1H), 3.922 (s, 3H), 2.667 (s, 3H), 2.555 (s, 3H)

$^{13}\text{C}$ -NMR: (ppm) = 156.578, 135.526, 132.904, 128.527, 128.318, 127.298, 123.303, 119.374, 103.842, 55.159, 21.864, 19.376

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ :  $m/z = 186.1045$ , Found  $m/z = 186.1567$

## 【0218】

$^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図34に、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを図35に、それぞれ示す。

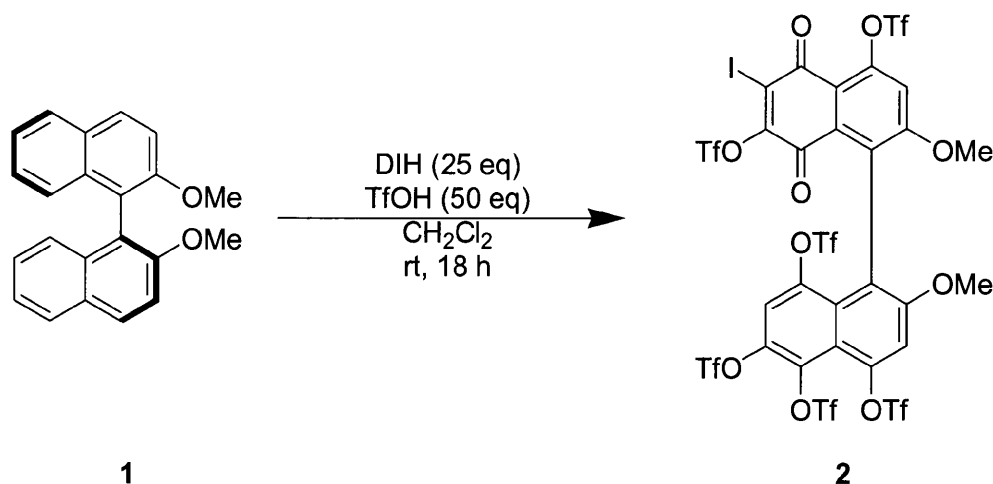
## 【0219】

(実施例13)

実施例13では、以下の反応式に示すように、(S)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチルから、キノン構造を有するピナフチル誘導体である1-(2-メトキシ-4,5,6,8-テトラキス(トリフルオロメタンシルホニルオキシ)-2-メトキシ-6-ヨード-5,8-ジオキソ-4,7-ビス(トリフルオロメタンシルホニルオキシ)-ナフトキノンを合成した。

## 【0220】

## 【化32】



## 【0221】

最初に、空気雰囲気下において、(S)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ピナフチル(62.8 mg, 0.2 mmol)およびDIH(1900 mg, 5 mmol)を塩化メチレン(30 mL)に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンシルホン酸(0.885 mL, 10 mmol)を滴下して、全体を室温で18時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に過剰量の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和亜硫酸ナトリウム水溶液とを加えた。次に、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、これを濾過および濃縮して粗生成物を得た。その後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(AcOEt:Hexane=1:5)により精製して、1-(2-メトキシ-4,5,6,8-テトラキス(トリフルオロメタンシルホニルオキシ)-2-メトキシ-6-ヨード-5,8-ジオキソ-4,7-ビス(トリフルオロメタンシルホニルオキシ)-ナフトキノンを(52 mg, 収率20%)を得た。得られた

化合物はラセミ体であり、公知の光学分割手法によって、R体とS体とに分離できた。

【0222】

得られた1-(2-メトキシ-4,5,6,8-テトラキス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ))-2-メトキシ-6-ヨード-5,8-ジオキソ-4,7-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-ナフトキノンは、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定、<sup>19</sup>F-NMR測定およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

【0223】

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 7.601 (s, 2H), 7.535 (s, 2H), 7.136 (s, 2H), 3.866 (s, 3H), 3.818 (s, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR: (ppm) = 175.113 (s, 1C), 173.931 (s, 1C), 162.919 (s, 1C), 156.206 (s, 1C), 155.930 (s, 1C), 150.171 (s, 1C), 144.984 (s, 1C), 143.754 (s, 1C), 137.023 (s, 1C), 133.600 (s, 1C), 130.978 (s, 1C), 126.954 (s, 1C), 126.611 (s, 1C), 118.845 (q, 1C), 118.764 (q, 1C), 118.672 (q, 1C), 118.602 (q, 1C), 118.235 (q, 1C), 117.908 (q, 1C), 117.248 (s, 1C), 116.009 (s, 1C), 115.961 (s, 1C), 115.789 (s, 1C), 114.34 (s, 1C), 111.871 (s, 1C), 110.917 (s, 1C), 57.276 (s, 1C), 57.228 (s, 1C)

<sup>19</sup>F-NMR: (ppm) = -71.785, -72.031, -72.277, -72.400, -72.768, -72.598

MS (ASAP): Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>9</sub>F<sub>18</sub>IO<sub>22</sub>S<sub>6</sub>: m/z = 1357.6667, Found m/z = 1358.7473

【0224】

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図36に、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを図37に、<sup>19</sup>F-NMRスペクトルを図38に、それぞれ示す。

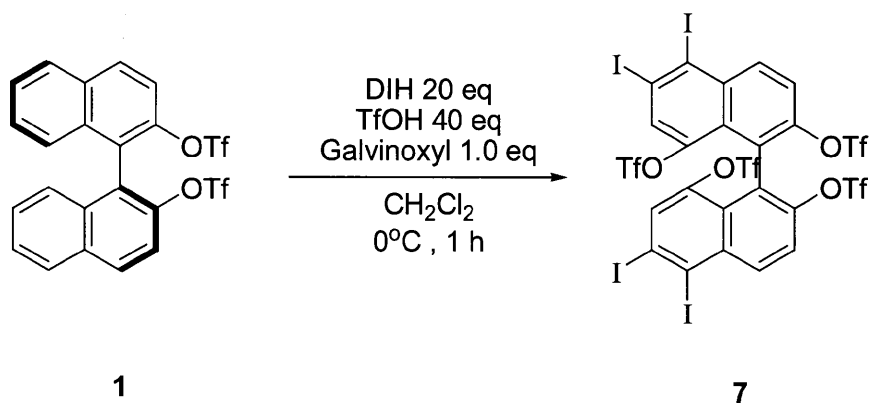
【0225】

(実施例14)

実施例14では、以下の反応式に示すように、(S)-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルから、5,5',6,6'-テトラヨード-2,2',8,8'-テトラ(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチルを合成した。

【0226】

【化33】



【0227】

最初に、窒素雰囲気下において、(S)-2,2'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,1'-ビナフチル(55.0 mg, 0.1 mmol)、DIH(75



ニルオキシ) - 1, 1' - ビナフチル (55.0 mg, 0.1 mmol) および DIH (759.8 mg, 2.0 mmol) を塩化メチレン (10 mL) に溶解させた後、溶解物にトリフルオロメタンスルホン酸 (0.354 mL, 4.0 mmol) を滴下して、全体を 0 で 18 時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくりと滴下して中和を行った。次に、中和物に亜硫酸ナトリウムを加えた後、塩化メチレンにより有機層を抽出し、抽出した有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、組成生物を得た。その後、得られた粗組成物をゲル濾過クロマトグラフィーにより濾過して、ペリレン誘導体である 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12 - オクタ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ペリレン (68.9 mg, 収率 48%) を得た。本実施例では、実施例 11 の反応時間を増加させている。なお、5, 5', 6, 6' - テトラヨード - 2, 2', 8, 8' - テトラ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 1, 1' - ビナフチルの生成量は痕跡量であった。

10

## 【0234】

得られた 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12 - オクタ (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ペリレンは、 $^1\text{H}$  - NMR 測定、 $^{13}\text{C}$  - NMR 測定、 $^{19}\text{F}$  - NMR 測定および ASAP - MS により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 ( $m/z$ ) は次のとおりである。

## 【0235】

$^1\text{H}$  - NMR: (ppm) = 7.83 (s, 4H)

$^{13}\text{C}$  - NMR: (ppm) = 116.90, 116.99, 117.98, 131.44, 143.70, 144.70

20

$^{19}\text{F}$  - NMR: (ppm) = -73.23, -72.23

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_4\text{F}_{24}\text{O}_{24}\text{S}_8$ :  $m/z$  = 1435.65, Found  $m/z$  = 1435.6671

## 【0236】

$^1\text{H}$  - NMR スペクトルを図 42 に、 $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルを図 43 に、 $^{19}\text{F}$  - NMR スペクトルを図 44 に、それぞれ示す。

## 【0237】

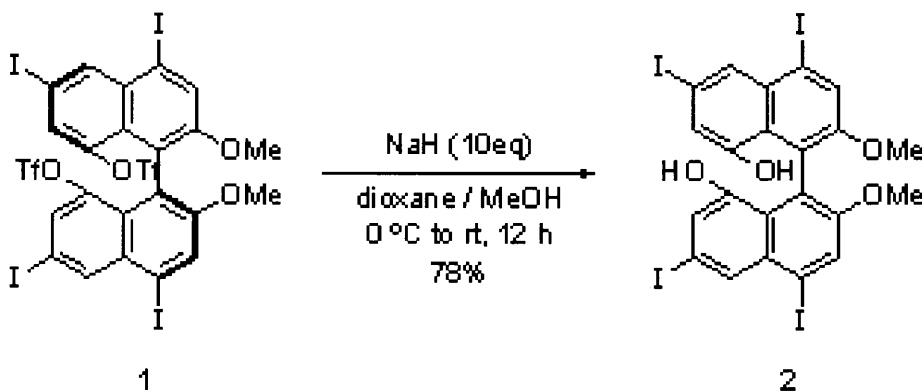
(応用例 2)

応用例 2 では、以下の反応式に示すように、実施例 1 で作製した (S) - 8, 8' - ビス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチルから、加水分解により、8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチル (ラセミ体) を合成した。

30

## 【0238】

## 【化 35】



40

## 【0239】

乾燥した内容積 50 mL のシュレンクチューブに、(S) - 8, 8' - ビス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨ

50

ード - 1, 1' - ビナフチルを基準として 10 当量の水素化ナトリウム (24.0 mg, 1.0 mmol) を収容した。次に、窒素雰囲気下において、溶媒として 1, 4 - ジオキサン 2 mL を加え、0 °C まで冷却した。次に、チューブ内の溶液に、1, 4 - ジオキサン 2 mL とメタノール 2 mL との混合溶液に溶解させた (S) - 8, 8' - ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチル (111.4 mg, 0.10 mmol) を滴下し、撹拌した。撹拌開始から 12 時間経過後、チューブ内の反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて中和した後、有機層を酢酸エチルにより抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 10 : 1) により精製して、8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチル (66.3 mg, 0.078 mmol) (Rf = 0.25) を単離収率 78% で得た。

#### 【0240】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H - NMR 測定、<sup>13</sup>C - NMR 測定、および ASAP - MS により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 (m/z) は次のとおりである。

#### 【0241】

<sup>1</sup>H - NMR: (ppm) = 8.12 (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 5.57 (s, 2H), 3.70 (s, 6H)

<sup>13</sup>C - NMR: (ppm) = 155.348 (s), 154.013 (s), 132.932 (s), 132.341 (s), 126.706 (s), 124.628 (s), 124.189 (s), 117.915 (s), 95.852 (s), 88.854 (s), 56.580 (s)

MS (ASAP): Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>I<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: m/z = 849.71, Found m/z = 849.7335

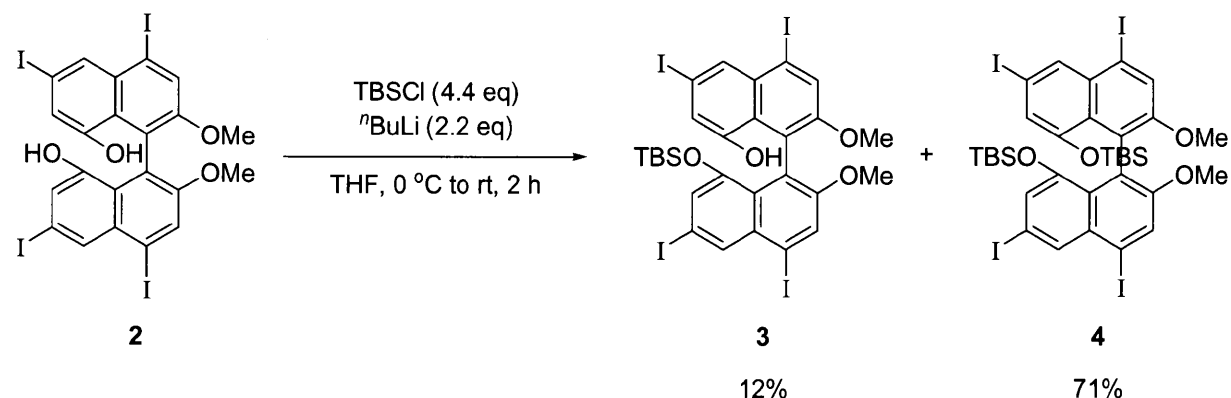
#### 【0242】

(応用例 3)

応用例 3 では、以下の反応式に示すように、応用例 2 で作製した 8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチルから、8, 8' - ビス(t - ブチルジメチルシリルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチルを合成した。

#### 【0243】

#### 【化 36】



#### 【0244】

乾燥した内容積 50 mL のシュレンクチューブに、8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラヨード - 1, 1' - ビナフチル (170.0 mg, 0.2 mmol) および当該ビナフチル誘導体を基準として 4.4 当量の t - ブチルジメチルクロロシラン (132.6 mg, 0.88 mmol) を収容した。次に、窒素

雰囲気下において、溶媒としてテトラヒドロフラン10 mLを加え、0℃まで冷却した。次に、チューブ内の溶液に、2.2当量のn-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液(濃度1.64 M, 0.27 mL, 0.44 mmol)を滴下して攪拌した。攪拌開始から2時間経過後、チューブ内の反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて中和した後、有機層をジエチルエーテルにより抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=10:1)により精製して、8-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-8'-ヒドロキシ-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-1,1'-ビナフチル(23.1 mg, 0.024 mmol)(Rf=0.4)を単離収率12%で、また、8,8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-1,1'-ビナフチル(153.1 mg, 0.14 mmol)(Rf=0.5)を単離収率71%で得た。

10

## 【0245】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H-NMR測定、<sup>13</sup>C-NMR測定、およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

## 【0246】

・8-(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-8'-ヒドロキシ-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-1,1'-ビナフチルについて

20

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 8.13 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 0.66 (s, 9H), -0.35 (s, 3H), -0.55 (s, 1H)

## 【0247】

・8,8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-1,1'-ビナフチルについて

30

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 8.07 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 3.54 (s, 6H), 0.68 (s, 18H), -0.25 (s, 6H), -0.71 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR: (ppm) = 153.337 (s), 153.222 (s), 134.124 (s), 133.295 (s), 126.735 (s), 126.506 (s), 123.827 (s), 122.101 (s), 96.577 (s), 88.683 (s), 56.808 (s), 19.395 (s), -4.289 (s), -4.728 (s)

MS (ASAP): Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>I<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>: m/z = 1077.88, Found m/z = 1078.9579

## 【0248】

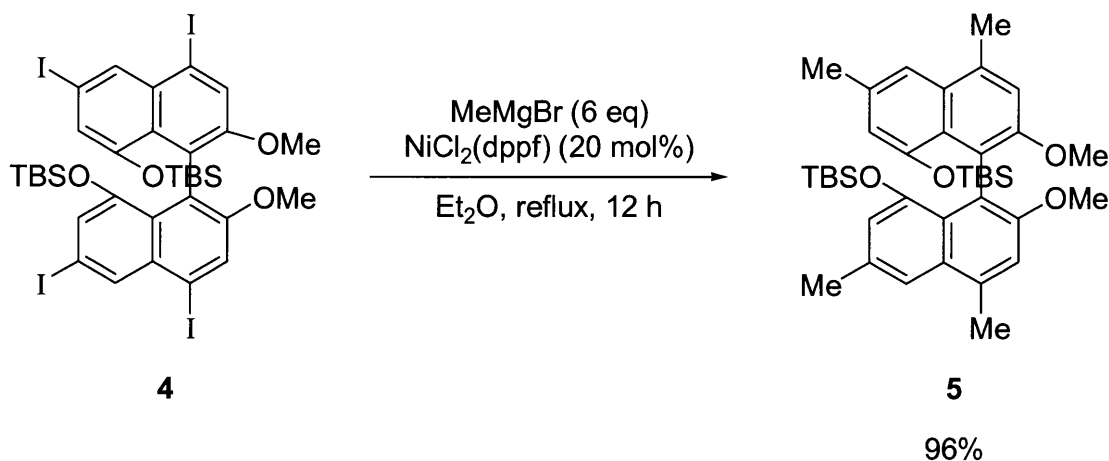
(応用例4)

40

応用例4では、以下の反応式に示すように、応用例3で作製した8,8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラヨード-1,1'-ビナフチルから、8,8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチルを合成した。

## 【0249】

## 【化37】



10

## 【0250】

乾燥した内容積50 mLの二口ナスフラスコに、8, 8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-4, 4', 6, 6'-テトラヨード-1, 1'-ピナフチル(111.4 mg, 0.10 mmol)および20 mol%の[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ニッケル(II)ジクロリド(13.68 mg, 0.02 mmol)を収容した。次に、窒素雰囲気下において、溶媒としてジエチルエーテル10 mLを加え、50℃まで加熱した後、ピナフチル誘導体を基準に6当量の3.00 Mメチルマグネシウムブロミド/テトラヒドロフラン溶液(0.20 mL, 0.60 mmol)を滴下して撹拌した。撹拌開始から12時間経過後、フラスコ内の反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて中和した後、有機層をジエチルエーテルにより抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=10:1)により精製して、8, 8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-4, 4', 6, 6'-テトラメチル-1, 1'-ピナフチル(60.5 mg, 0.096 mmol) (Rf=0.4)を単離収率96%で得た。

20

30

## 【0251】

得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定、およびASAP-MSにより同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

## 【0252】

$^1\text{H-NMR}$ : (ppm) = 7.28 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 6.51 (s, 2H), 3.45 (s, 6H), 2.68 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 0.65 (s, 18H), -0.34 (s, 6H), -0.71 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (ppm) = 153.365 (s), 152.259 (s), 132.608 (s), 131.798 (s), 131.197 (s), 126.897 (s), 122.311 (s), 116.743 (s), 116.028 (s), 115.065 (s), 57.266 (s), 21.931 (s), 20.815 (s), 19.318 (s), -4.118 (s), -4.642 (s)

40

MS (ASAP): Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Si}_2$ : m/z = 630.36, Found m/z = 631.4206

## 【0253】

(応用例5)

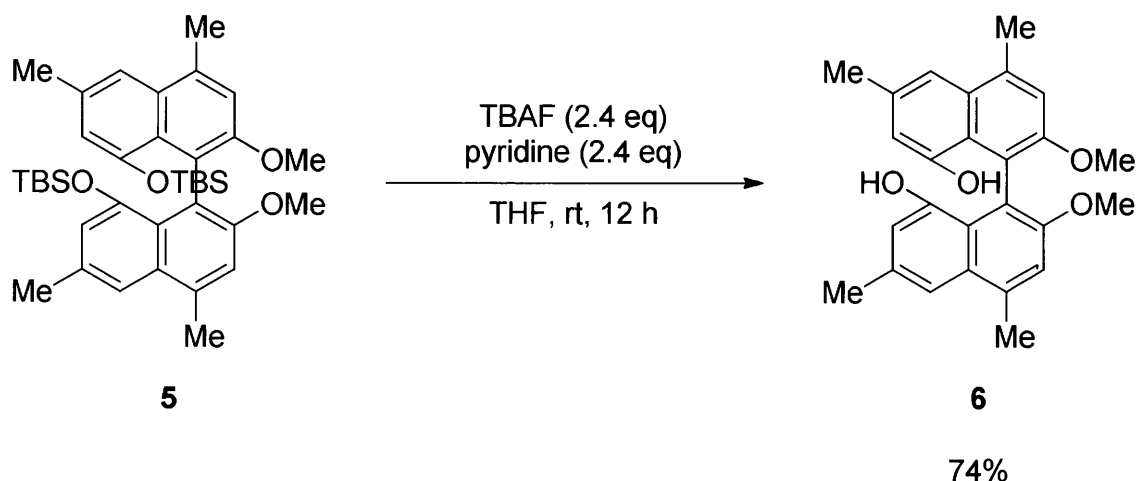
応用例5では、以下の反応式に示すように、応用例4で作製した8, 8'-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)-2, 2'-ジメトキシ-4, 4', 6, 6'-テトラメチル-1, 1'-ピナフチルから、8, 8'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメトキシ-4

50

, 4', 6, 6' - テトラメチル - 1, 1' - ビナフチルを合成した。

【0254】

【化38】



10

【0255】

乾燥した内容積 20 mL のシュレンクチューブに、8, 8' - ビス (t - ブチルジメチルシリルオキシ) - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラメチル - 1, 1' - ビナフチル (111.4 mg, 0.1 mmol) およびビナフチル誘導体を基準に 2.4 当量のフッ化テトラ - n - ブチルアンモニウム (13.68 mg, 0.02 mmol) を収容した。次に、窒素雰囲気下において、溶媒としてテトラヒドロフラン 10 mL を加え、さらに 2.4 当量のピリジン (0.20 mL, 0.60 mmol) を滴下して、室温で撹拌した。撹拌開始から 12 時間経過後、チューブ内の反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて中和した後、有機層をジエチルエーテルにより抽出し、抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1) により精製して、8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラメチル - 1, 1' - ビナフチル (29.8 mg, 0.074 mmol) ( $R_f = 0.2$ ) を単離収率 74% で得た。

20

30

【0256】

得られた化合物は、 $^1\text{H}$  - NMR 測定、 $^{13}\text{C}$  - NMR 測定、および ASAP - MS により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比 ( $m/z$ ) は次のとおりである。

【0257】

$^1\text{H}$  - NMR : (ppm) = 7.35 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 6.69 (s, 2H), 6.10 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 2.75 (s, 6H), 2.43 (s, 6H)

$^{13}\text{C}$  - NMR : (ppm) = 154.042 (s), 153.479 (s), 138.290 (s), 134.916 (s), 130.682 (s), 121.405 (s), 116.457 (s), 115.179 (s), 114.483 (s), 112.261 (s), 57.066 (s), 21.797 (s), 21.178 (s)

40

MS (ASAP) : Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$  :  $m/z = 402.18$ , Found  $m/z = 403.1710$

【0258】

(応用例 6)

応用例 6 では、以下の反応式に示すように、応用例 5 で作製した 8, 8' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジメトキシ - 4, 4', 6, 6' - テトラメチル - 1, 1' - ビナフチルから、8, 8' - ビス { (1S, 4R) - [3 - オキソ - 4, 7, 7 - トリメチル - 2 -

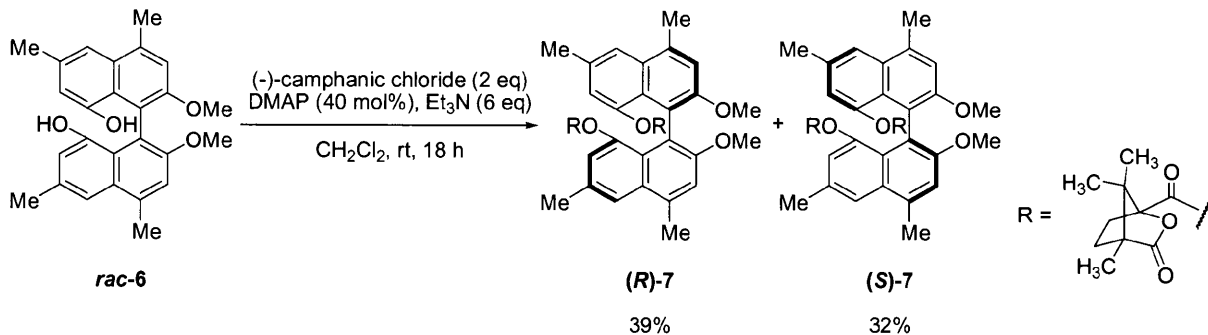
50



オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン]-1-カルボニル}オキシ-(aR)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチル、および8,8'-ビス{(1S,4R)-[3-オキソ-4,7,7-トリメチル-2-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン]-1-カルボニル}オキシ-(aS)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチルを合成した。

【0259】

【化39】



10

【0260】

乾燥した内容積20 mLのシュレンクチューブに、8,8'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチル(40.2 mg, 0.10 mmol)、ビナフチル誘導体を基準に2当量の( )カンファン酸クロリド(43.33 mg, 0.20 mmol)および40 mol%のN,N-ジメチル4-アミノピリジン(9.77 mg, 0.080 mmol)を収容した。次に、窒素雰囲気下において、溶媒として塩化メチレン5 mLおよび6当量のトリエチルアミン(0.084 mL, 0.60 mmol)を加えて室温で撹拌した。撹拌開始から18時間経過後、チューブ内の反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて中和した後、有機層をジエチルエーテルにより抽出し、抽出した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、粗生成物を得た。その後、得られた粗組成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(ヘキサン:塩化メチレン:トルエン:ジエチルエーテル=3:2:2:1)により精製して、8,8'-ビス{(1S,4R)-[3-オキソ-4,7,7-トリメチル-2-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン]-1-カルボニル}オキシ-(aR)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチル(29.7 mg, 0.039 mmol)(Rf=0.3)を単離収率39%で、8,8'-ビス{(1S,4R)-[3-オキソ-4,7,7-トリメチル-2-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン]-1-カルボニル}オキシ-(aS)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチル(25.9 mg, 0.032 mmol)(Rf=0.2)を単離収率32%で、それぞれ得た。

20

30

【0261】

得られた化合物は、<sup>1</sup>H-NMR測定および<sup>13</sup>C-NMR測定により同定した。同定されたケミカルシフトおよび質量電荷数比(m/z)は次のとおりである。

【0262】

・8,8'-ビス{(1S,4R)-[3-オキソ-4,7,7-トリメチル-2-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン]-1-カルボニル}オキシ-(aR)-2,2'-ジメトキシ-4,4',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビナフチルについて

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 7.64 (s, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.76 (s, 2H), 3.54 (s, 6H), 2.72 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 1.59 (t, 2H), 1.45 (t, 2H), 1.33 (t, 2H), 1.01 (t, 2H), 0.94 (s, 6H), 0.84 (s, 6H), 0.70 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR: (ppm) = 177.859 (s), 166.628 (s), 153.775 (s), 147.196 (s), 134.792 (s), 132.599 (s), 130.997 (s), 126.087 (s), 122.330 (s), 1

40

50

22.158 (s), 117.019 (s), 116.047 (s), 90.113 (s), 56.961 (s), 54.520 (s), 54.244 (s), 29.463 (s), 28.691 (s), 21.597 (s), 20.815 (s), 16.630 (s), 16.515 (s), 9.688 (s)

【0263】

・8, 8'-ビス{(1S, 4R) - [3-オキシ-4, 7, 7-トリメチル-2-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン] - 1-カルボニル}オキシ-(aS) - 2, 2'-ジメトキシ-4, 4', 6, 6'-テトラメチル-1, 1'-ビナフチルについて

<sup>1</sup>H-NMR: (ppm) = 7.66 (s, 2H), 7.25 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 3.62 (s, 6H), 2.72 (s, 6H), 2.48 (s, 6H), 1.49 (t, 2H), 1.27 (t, 2H), 1.18 (t, 2H), 1.14 (t, 2H), 0.97 (s, 6H), 0.95 (s, 6H), 0.81 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR: (ppm) = 178.260 (s), 166.246 (s, 6H), 154.481 (s), 146.729 (s), 135.068 (s), 131.674 (s), 130.720 (s), 125.391 (s), 122.387 (s), 121.405 (s), 116.714 (s), 115.999 (s), 90.418 (s), 56.599 (s), 54.787 (s), 54.654 (s), 28.910 (s), 28.062 (s), 21.588 (s), 20.777 (s), 17.078 (s), 16.591 (s), 9.727 (s)

-----  
【0264】

本開示には、以下の各項目に記載の事項が含まれている。

1. 1, 1'-ビナフチル骨格の2位および2'位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する1, 1'-ビナフチル前駆誘導体と；有機酸と；ヨウ素化剤または臭素化剤と；を混合して、前記骨格の8位および/または8'位に水素原子以外の原子との結合を導入する工程を含む、前記1, 1'-ビナフチル前駆誘導体由来する多環芳香族構造を有する多環芳香族化合物の製造方法。

2. 前記水素原子以外の原子が、前記骨格の8位および8'位において互いに独立して、炭素原子または酸素原子である、項目1に記載の製造方法。

3. 前記結合として前記骨格の8位および/または8'位に置換基(置換基Z<sup>1</sup>)を導入する、項目1または2に記載の製造方法。

4. 前記結合として前記骨格の8位および/または8'位に置換基(置換基Z<sup>1</sup>)を導入して、前記骨格の8位および/または8'位に前記置換基が導入された1, 1'-ビナフチル誘導体を、前記多環芳香族化合物として得る、項目1~3のいずれかに記載の製造方法。

5. 前記置換基(置換基Z<sup>1</sup>)が、有機酸基、水酸基、ヨウ素基、および臭素基から選ばれる少なくとも1種である、項目3または4に記載の製造方法。

6. 前記結合として前記骨格の8位および8'位を結ぶ結合を導入する、項目1または2に記載の製造方法。

7. 前記結合として前記骨格の8位および8'位を結ぶ結合を導入して、ペリレンまたはペリレン誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目1, 2および6のいずれかに記載の製造方法。

8. 前記多環芳香族化合物が1, 1'-ビナフチル誘導体、ペリレン、またはペリレン誘導体である、項目1~7のいずれかに記載の製造方法。

9. 前記前駆誘導体と前記有機酸と前記ヨウ素化剤とを混合する、項目1~8のいずれかに記載の製造方法。

10. 前記電子供与性基が-O R基であり、

前記Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である、項目1~9のいずれかに記載の製造方法。

10

20

30

40

50

11．前記Rが水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である、項目10に記載の製造方法。

12．前記ヨウ素化剤が、1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントインおよびN-ヨードスクシンイミドから選ばれる少なくとも1種である、項目1~11のいずれかに記載の製造方法。

13．前記有機酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である、項目1~12のいずれかに記載の製造方法。

14．前記骨格の4位、4'位、5位、5'位、6位および6'位から選ばれる少なくとも1つの位置にさらに前記置換基(置換基Z<sup>4</sup>)が導入された前記1,1'-ビナフチル誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目1~5および8~13のいずれかに記載の製造方法。

10

15．ペリレン誘導体であって、当該誘導体の骨格(ペリレン骨格)の3位、4位、5位、8位、9位および10位から選ばれる少なくとも1つの位置に前記置換基(置換基Z<sup>4</sup>)が導入された前記ペリレン誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目1,2および6~13のいずれかに記載の製造方法。

#### 【0265】

16.1,1'-ビナフチル骨格の2位および2'位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する1,1'-ビナフチル前駆誘導体と；有機酸と；ヨウ素化剤または臭素化剤と；を混合して、前記骨格の8位および/または8'位に置換基(置換基Z<sup>1</sup>)が導入された1,1'-ビナフチル誘導体を得る、1,1'-ビナフチル誘導体の製造方法。

20

17．前記前駆誘導体と前記有機酸と前記ヨウ素化剤とを混合する、項目16に記載の製造方法。

18．前記電子供与性基が-OR基であり、前記Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である、項目16または17に記載の製造方法。

19．前記Rが水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である、項目18に記載の製造方法。

20．前記ヨウ素化剤が、1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントインおよびN-ヨードスクシンイミドから選ばれる少なくとも1種である、項目16~19のいずれかに記載の製造方法。

30

21．前記有機酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である、項目16~20のいずれかに記載の製造方法。

22．前記置換基(置換基Z<sup>1</sup>)が、有機酸基、水酸基およびヨウ素基または臭素基から選ばれる少なくとも1種である、項目16~21のいずれかに記載の製造方法。

23．前記骨格の4位、4'位、5位、5'位、6位および6'位から選ばれる少なくとも1つの位置にさらに前記置換基(置換基Z<sup>4</sup>)が導入された前記ビナフチル誘導体を得る、項目16~22のいずれかに記載の製造方法。

40

#### 【0266】

24.1,1'-ビナフチル骨格の2位および2'位に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基をそれぞれ有する1,1'-ビナフチル前駆誘導体と；有機酸と；ヨウ素化剤または臭素化剤と；を混合してペリレン誘導体を得る、ペリレン誘導体の製造方法。

25．前記前駆誘導体と前記有機酸と前記ヨウ素化剤とを混合する、項目24に記載の製造方法。

26．前記電子供与性基が-OR基であり、前記Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である、項目24または25に記載の製造方法。

50

27. 前記 R が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である、項目 26 に記載の製造方法。

28. 前記ヨウ素化剤が、1, 3 - ジヨード - 5, 5 - ジメチルヒダントインおよび N - ヨードスクシンイミドから選ばれる少なくとも 1 種である、項目 24 ~ 27 のいずれかに記載の製造方法。

29. 前記有機酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも 1 種である、項目 24 ~ 28 のいずれかに記載の製造方法。

30. ペリレン骨格の 3 位、4 位、5 位、8 位、9 位および 10 位から選ばれる少なくとも 1 つの位置にさらに置換基 (置換基 Z<sup>4</sup>) が導入された前記ペリレン誘導体を得る、項目 24 ~ 29 のいずれかに記載の製造方法。

#### 【0267】

31. ナフタレン骨格の 2 位に置換基 (置換基 Z<sup>5</sup>) を有するナフタレン誘導体と、有機酸と、ヨウ素化剤または臭素化剤と、を混合して前記誘導体のカップリング反応を進行させて、2 位および 2' 位に置換基 (置換基 Z<sup>2</sup>、Z<sup>5</sup>または Z<sup>6</sup>) を有する 1, 1' - ビナフチル骨格を形成する工程を含む、前記 1, 1' - ビナフチル骨格に由来する多環芳香族構造を有する多環芳香族化合物の製造方法。

32. 前記ビナフチル骨格の 2 位および 2' 位に前記置換基 (置換基 Z<sup>2</sup>、Z<sup>5</sup>または Z<sup>6</sup>) をそれぞれ有する 1, 1' - ビナフチル誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目 31 に記載の製造方法。

33. 前記置換基 (置換基 Z<sup>2</sup>、Z<sup>5</sup>または Z<sup>6</sup>) が、前記ビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与性基であり、

前記 1, 1' - ビナフチル骨格の 8 位および / または 8' 位に水素原子以外の原子との結合を導入する工程をさらに含む、項目 31 または 32 に記載の製造方法。

34. 前記結合として前記ビナフチル骨格の 8 位および 8' 位を結ぶ結合を導入する、項目 31 ~ 33 のいずれかに記載の製造方法。

35. 前記結合として前記ビナフチル骨格の 8 位および 8' 位を結ぶ結合を導入して、ペリレンまたはペリレン誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目 31 ~ 34 のいずれかに記載の製造方法。

36. 前記多環芳香族化合物が 1, 1' - ビナフチル誘導体、ペリレン、またはペリレン誘導体である、項目 31 ~ 35 のいずれかに記載の製造方法。

37. 前記ナフタレン誘導体と前記有機酸と前記ヨウ素化剤とを混合する、項目 31 ~ 36 のいずれかに記載の製造方法。

38. 前記ヨウ素化剤が、1, 3 - ジヨード - 5, 5 - ジメチルヒダントインおよび N - ヨードスクシンイミドから選ばれる少なくとも 1 種である、項目 31 ~ 37 のいずれかに記載の製造方法。

39. 前記有機酸が、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも 1 種である、項目 31 ~ 38 のいずれかに記載の製造方法。

40. 前記置換基 (置換基 Z<sup>2</sup>、Z<sup>5</sup>または Z<sup>6</sup>) が - OR 基であり、前記 R は、水素原子、炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である、項目 31 ~ 39 のいずれかに記載の製造方法。

41. 前記 R が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である、項目 40 に記載の製造方法。

42. ペリレン骨格の 3 位、4 位、5 位、8 位、9 位および 10 位から選ばれる少なくとも 1 つの位置に前記置換基 (置換基 Z<sup>4</sup>) が導入されたペリレン誘導体を前記多環芳香族化合物として得る、項目 31 ~ 41 のいずれかに記載の製造方法。

#### 【0268】

43. ナフタレン骨格の 2 位に置換基を有するナフタレン誘導体と、有機酸と、ヨウ素化

10

20

30

40

50

剤または臭素化剤と、を混合して前記誘導体のカップリング反応を進行させて、1, 1' - ビナフチル骨格の2位および2'位に置換基(置換基 $Z^2$ 、 $Z^5$ または $Z^6$ )をそれぞれ有する1, 1' - ビナフチル誘導体を得る、1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

44. 前記置換基(置換基 $Z^2$ 、 $Z^5$ または $Z^6$ )が、前記ビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む電子供与基である、項目43に記載の製造方法。

45. 前記置換基(置換基 $Z^2$ 、 $Z^5$ または $Z^6$ )が -OR基であり、前記Rは、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基である、項目43または44に記載の製造方法。

46. 前記Rが水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基である、項目45に記載の製造方法。

47. 前記ビナフチル骨格の8位および/または8'位にさらに置換基(置換基 $Z^1$ )が導入された前記ビナフチル誘導体を得る、項目43~46のいずれかに記載の製造方法。

【0269】

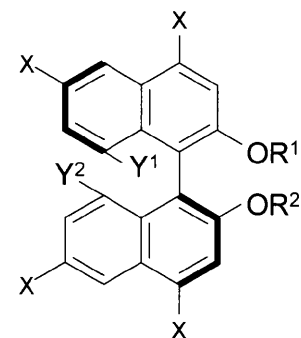
48. 以下の式(1)に示す1, 1' - ビナフチル誘導体に対して、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $-OR^1$ 、 $-OR^2$ および少なくとも1つのXから選ばれる少なくとも1つの基が関与する反応を進行させて、当該反応を反映した、前記式(1)に示す誘導体とは異なる1, 1' - ビナフチル誘導体を得る、1, 1' - ビナフチル誘導体の製造方法。

【0270】

式(1)において、Xはヨウ素基または臭素基、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~50のアルキル基、アリル基、ベンジル基、トリフルオロメタンスルホニル基、シリル基、または水酸基の保護基であり、 $Y^1$ および $Y^2$ は、互いに独立して、前記誘導体のビナフチル骨格に直接結合した酸素原子を含む有機酸基、または水酸基である。

【0271】

【化40】



(1)

【0272】

49. 前記Xがヨウ素基であり、前記 $R^1$ および $R^2$ が水素原子、メチル基、またはトリフルオロメタンスルホニル基であり、 $Y^1$ および $Y^2$ が互いに独立して、前記有機酸基または水酸基である、項目48に記載の製造方法。

50. 前記反応が、置換反応および加水分解反応から選ばれる少なくとも1つの反応である、項目48または49に記載の製造方法。

【0273】

51. 1, 1' - ビナフチル骨格の2位および/または2'位に置換基(置換基 $Z^2$ 、 $Z^5$ または $Z^6$ )をそれぞれ有する1, 1' - ビナフチル誘導体と、有機酸と、を混合して前記誘導体のデカップリング(解裂)反応を進行させて、置換基(置換基 $Z^2$ 、 $Z^5$ または $Z^6$ )を有するナフタレン骨格を有するナフタレン誘導体を得る、ナフタレン誘導体の製造方法。

【0274】

52. ビナフチル骨格の8位および/または8'位に置換基(置換基 $Z^1$ )を有する1, 1' - ビナフチル誘導体。

53. 前記置換基(置換基 $Z^1$ )が、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基、炭素数

10

20

30

40

50

1 ~ 50 の脂肪族基、または炭素数 6 ~ 30 のアリール基である、項目 52 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体。

54. 前記置換基 (置換基 Z<sup>1</sup>) が、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基 P<sup>1</sup> であり、

前記骨格における 3 以上の他の位置に、前記骨格に直接結合した酸素原子を含む基 P<sup>2</sup> を有する、項目 52 に記載の 1, 1' - ビナフチル誘導体。P<sup>1</sup> および P<sup>2</sup> は、同一であっても異なってもよい。

-----  
【0275】

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用する。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

10

【産業上の利用可能性】

【0276】

本開示の製造方法により得られた 1, 1' - ビナフチル誘導体および本開示の 1, 1' - ビナフチル誘導体は、当該誘導体自身が種々の用途に利用可能であるとともに、さらなる誘導化を経て形成された化合物についても、種々の用途に利用することができる。

【0277】

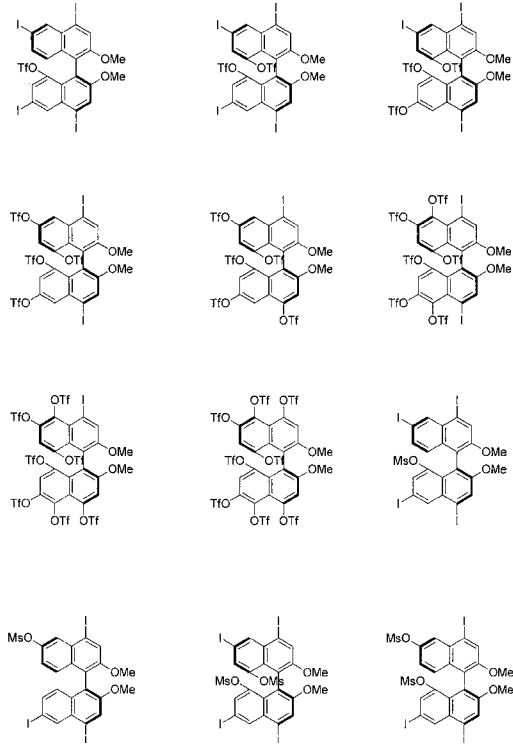
本開示の製造方法により得られたペリレン誘導体およびペリレン、ならびに本開示のペリレン誘導体は、当該誘導体自身が種々の用途に利用可能であるとともに、さらなる誘導化を経て形成された化合物についても、種々の用途に利用することができる。

20

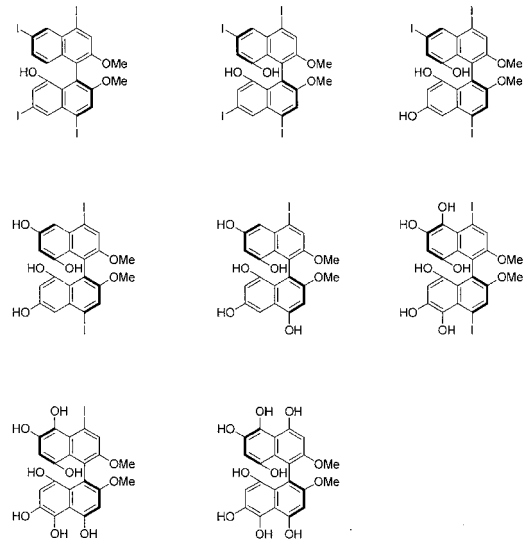
【0278】

本開示の製造方法により得られたナフタレン誘導体、および本開示のナフタレン誘導体は、当該誘導体自身が種々の用途に利用可能であるとともに、さらなる誘導化を経て形成された化合物についても、種々の用途に利用することができる。

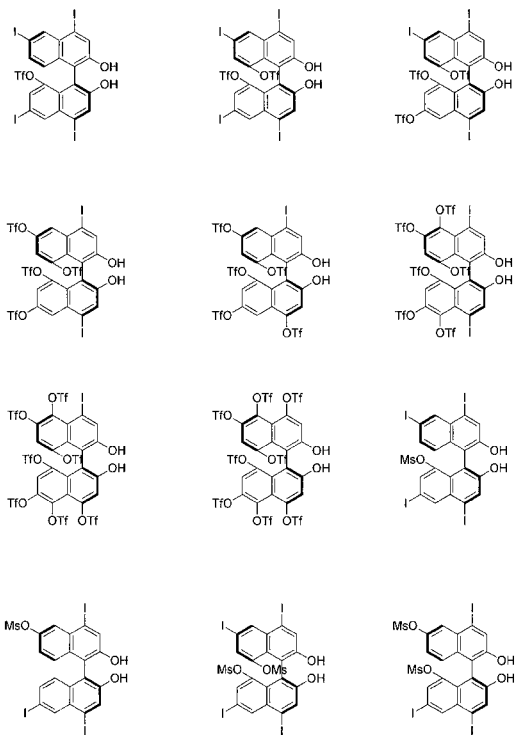
【 図 1 】



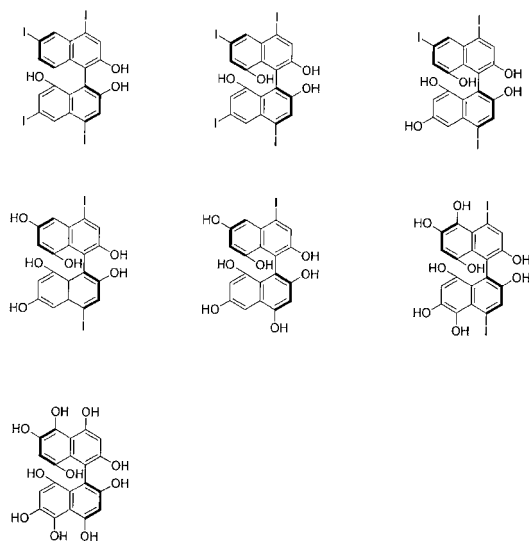
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



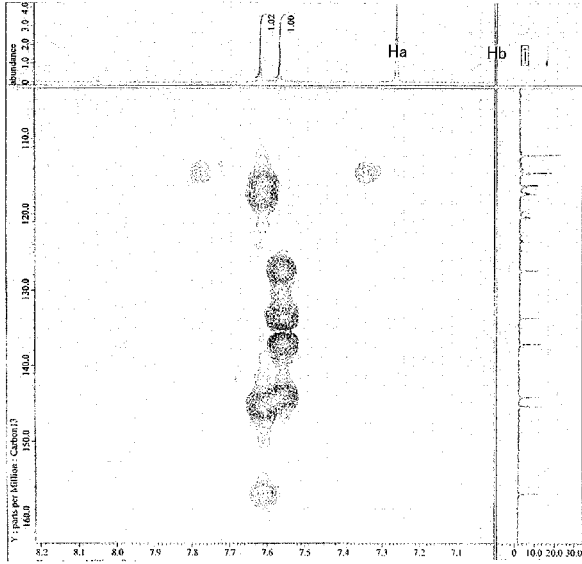




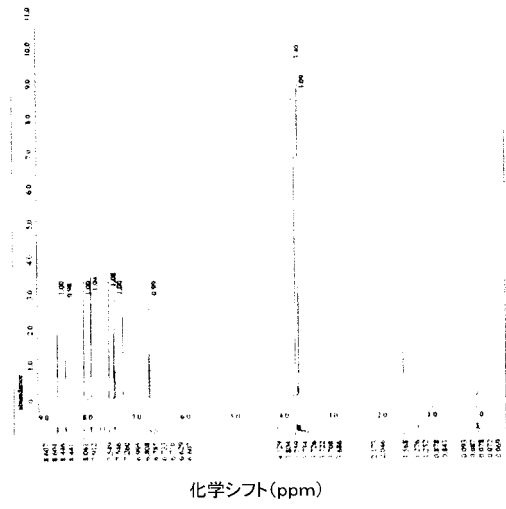




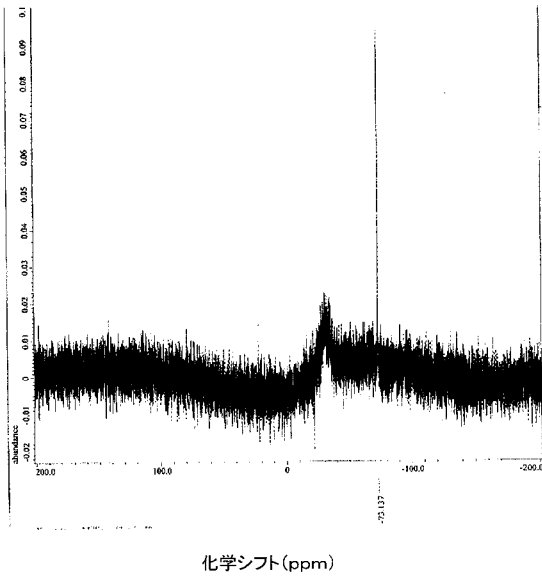
【 16 】



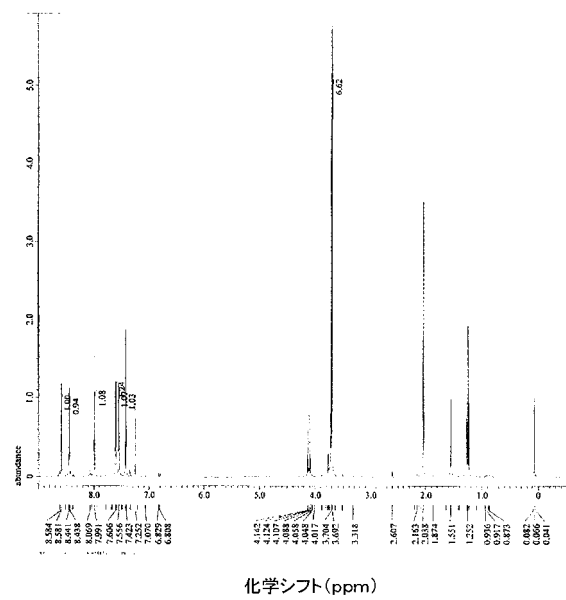
【 17 】



【 18 】

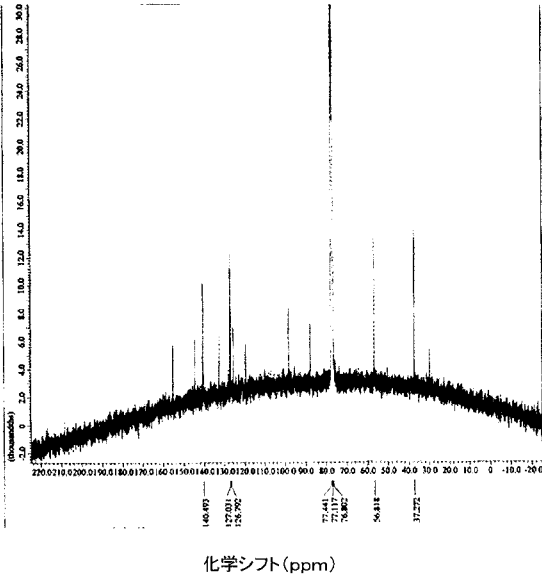


【 19 】

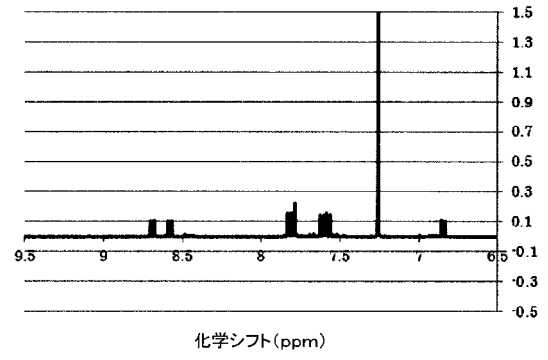




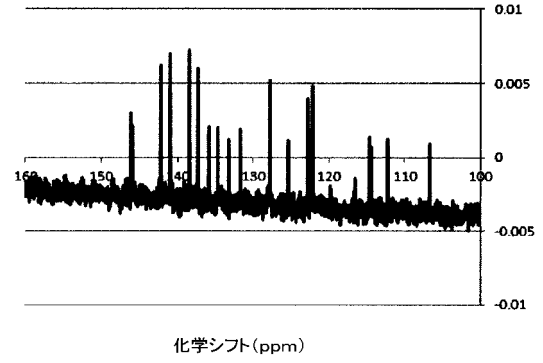
【 図 2 4 】



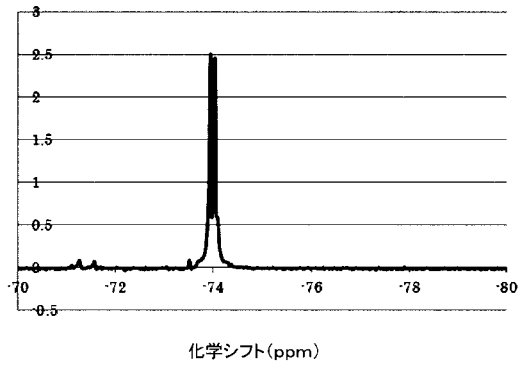
【 図 2 5 】



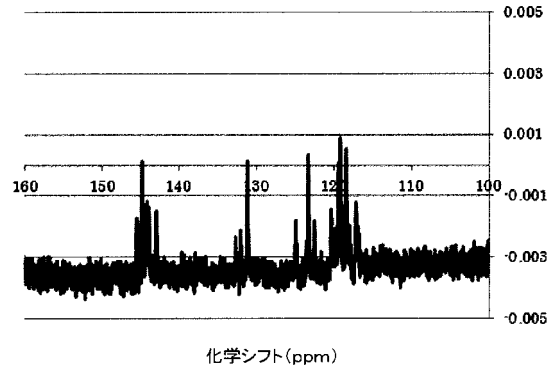
【 図 2 6 】



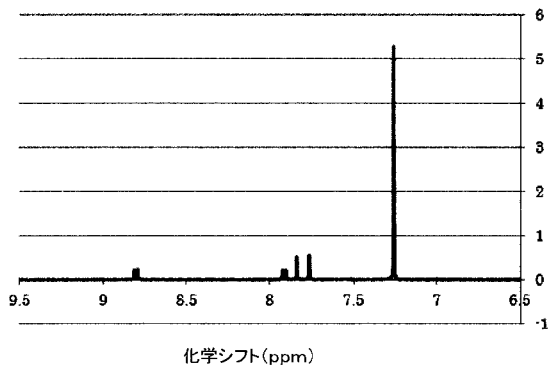
【 図 2 7 】



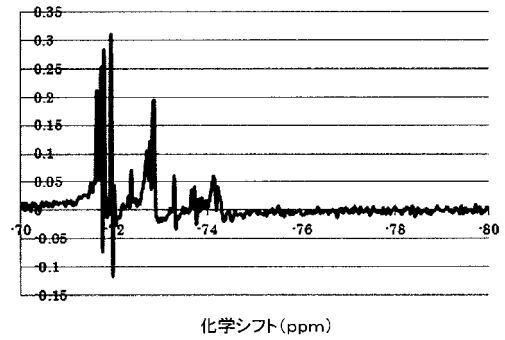
【 図 2 9 】



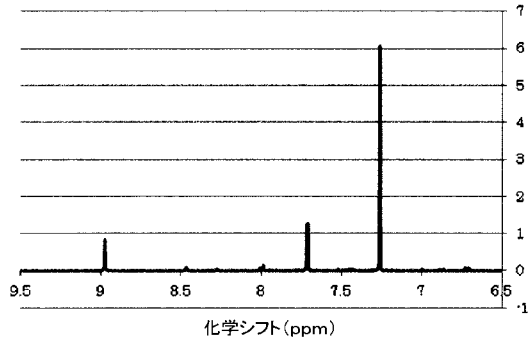
【 図 2 8 】



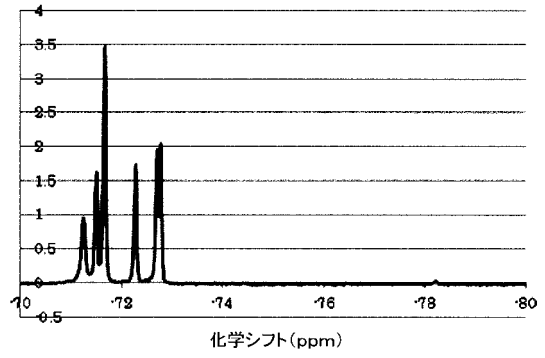
【 図 3 0 】



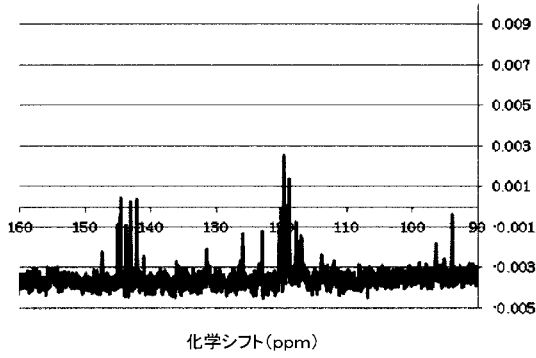
【 図 3 1 】



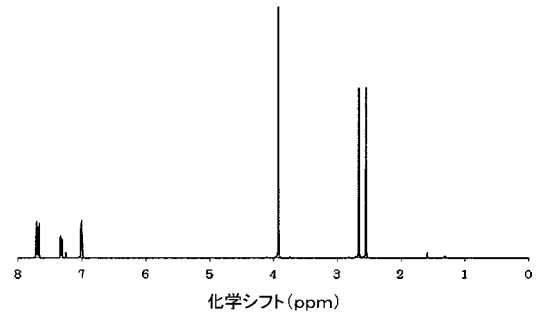
【 図 3 3 】



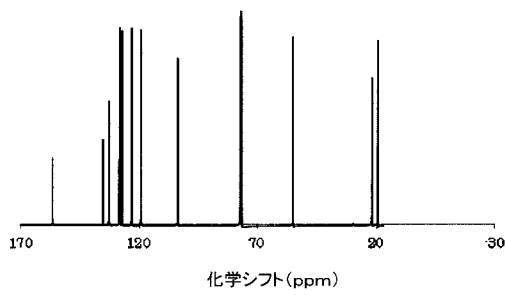
【 図 3 2 】



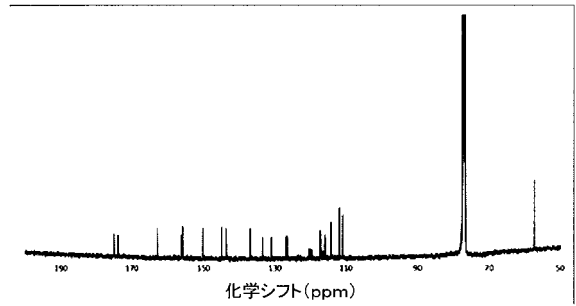
【 図 3 4 】



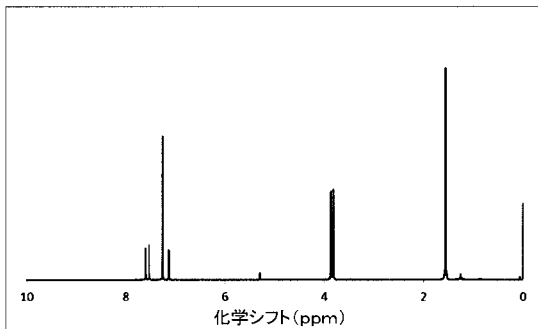
【 図 3 5 】



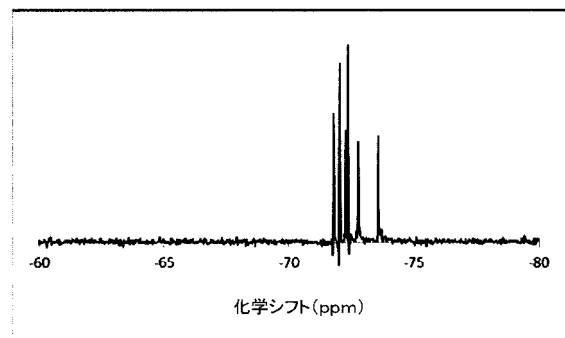
【 図 3 7 】



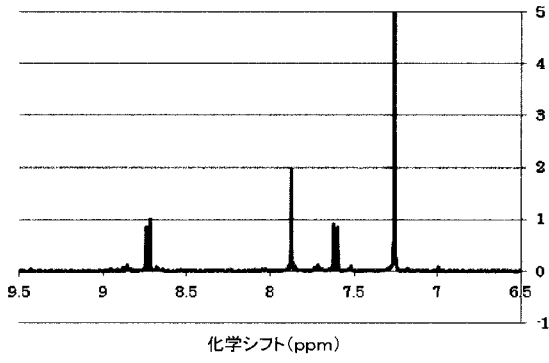
【 図 3 6 】



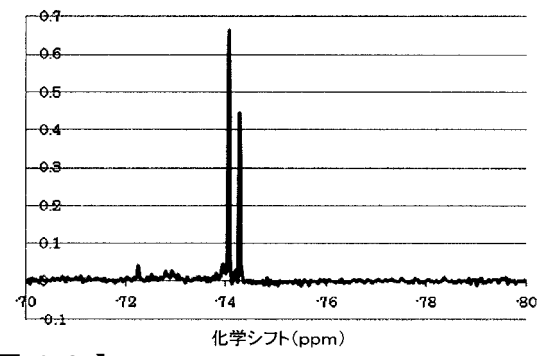
【 図 3 8 】



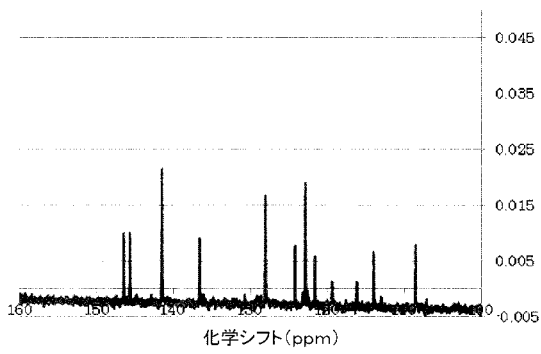
【 図 3 9 】



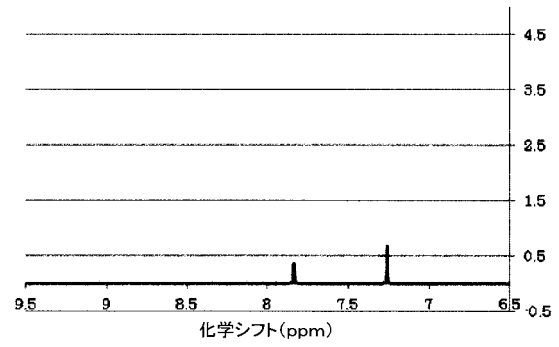
【 図 4 1 】



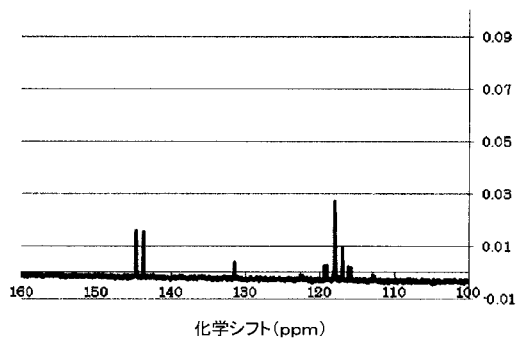
【 図 4 0 】



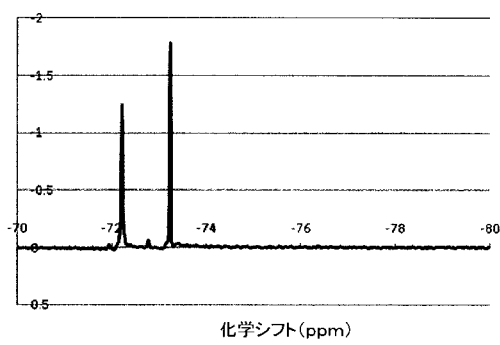
【 図 4 2 】



【 図 4 3 】



【 図 4 4 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004117

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07C303/26(2006.01)i, C07C46/02(2006.01)i, C07C50/32(2006.01)i, C07C309/65(2006.01)i, C07C309/66(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) C07C303/26, C07C46/02, C07C50/32, C07C309/65, C07C309/66  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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	TSUBAKI, K. et al, Synthesis of chiral 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl-8,8'-diamine and barriers of atropisomerization of the related binaphthyls, Tetrahedron: Asymmetry, 2007, Vol.18, No.8, p.1017-1021, Figure 1, compound 2a, 3a, 3b, Scheme1, compound 8, page 1019, 4.3	17-18 1-16, 19
<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 03 March 2017 (03.03.17)		Date of mailing of the international search report 21 March 2017 (21.03.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004117

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KOLOTUCHIN, S.V. et al, Synthesis of 8,8'-disubstituted 1,1'-binaphthyls stable to atropisomerization: 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthalene-8,8'-diol and 2,2'-dimethyl-8,8'-bis(4-tert-butyloxazolyl)-1,1'-binaphthyl, <i>Journal of Organic Chemistry</i> , 1999, Vol.64, No.21, p.7921-7928, page 7921, left column, compounds 2a, 3a, 2b, 2c, 3b, Scheme 1, compound 10, page 7922, left column, compound 12, page 7926, right column, 4th paragraph	17-18 1-16, 19
X A	YUDIN, A.K. et al, F8BINOL, an Electronically Perturbed Version of BINOL with Remarkable Configurational Stability, <i>Organic Letters</i> , 2000, Vol.2, No.1, p.41-44, Abstract, Scheme 1, compounds 6 to 8, Scheme 2, compound 10	17 1-16, 18-19
X A	CHEN, Y. et al, Regioselective Substitution of Fluorine in F8BINOL as a Versatile Route to New Ligands with Axial Chirality, <i>Organic Letters</i> , 2000, Vol.2, No.22, p.3433-3436, Abstract, Scheme 1, compounds 3a to e, 5	17 1-16, 18-19
X A	MARTYN, L.J. et al, Catalytic applications of F8BINOL: asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides, <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , 2000, Vol.603, No.1, p.98-104, Abstract, page 98, right column	17 1-16, 18-19
X A	YEKTA, S. et al, Preparation and catalytic applications of partially fluorinated binaphthol ligands, <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , 2004, Vol.125, No.4, p.517-525, Scheme 1-3, Scheme 5, Scheme 8-10, compounds 9, 11, 13, 14, 2, 23, 24, 25a, 25b, 27, 26	17 1-16, 18-19
X A	BILAND-THOMMEN, A.S. et al, Double benzyne-furan cycloaddition and the assembly of 1,1'-binaphthyl and 1,1'-dinaphthyl ether systems, <i>Tetrahedron Letters</i> , 2004, Vol.45, No.16, p.3181-3184, Figure 2, Scheme 1	17-19 1-16
X A	LAATSCH, H., Dimeric naphthoquinones. XVI. Synthesis of maritinone and other 8,8'-bijuglones, <i>Liebigs Annalen der Chemie</i> , 1985, No.12, p.2420-42, page 2424, compounds 23a to c, page 2438	17-19 1-16
A	KAMEI, T. et al, Scandium triflate-catalyzed 6,6'-diiodination of 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl with 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin, <i>Tetrahedron Letters</i> , 2012, Vol.53, No.30, p.3894-3896	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/004117

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/111762 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), examples 1 to 2 & JP 5899110 B2	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/004117

With respect to claims 17-18:

The above-mentioned claims include a very large number of compounds.

However, only compounds having substituents at the 2-position and the 2'-position are specifically produced in the description with the meaning of PCT article 5, and thus it cannot be considered that compounds other than 1, 1'-binaphthyl derivatives having substituents at the 2-position and the 2'-position and at the 8-position and the 8'-position are able to be produced similarly as the present invention. Consequently, the above-mentioned claims are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this international search has been carried out mainly on those disclosed and supported by the description, namely on a rational range that includes a part of the invention of claims 17 and 18 (which is related to 1, 1'-binaphthyl derivatives having substituents at the 8-position and/or the 8'-position and at the 2-position and/or the 2'-position).

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 0 4 1 1 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C303/26(2006.01)i, C07C46/02(2006.01)i, C07C50/32(2006.01)i, C07C309/65(2006.01)i, C07C309/66(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. C07C303/26, C07C46/02, C07C50/32, C07C309/65, C07C309/66			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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) CAplus/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	
X A	TSUBAKI, K. et al, Synthesis of chiral 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthyl-8,8'-diamine and barriers of atropisomerization of the related binaphthyls, Tetrahedron: Asymmetry, 2007, Vol.18, No.8, p.1017-1021, Figure 1 の化合物 2a、3a、3b、Scheme1 の化合物 8、1019 頁 4.3	17-18 1-16, 19	
<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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「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 03.03.2017		国際調査報告の発送日 21.03.2017	
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) 東 裕子	4H 6118 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 7 / 0 0 4 1 1 7
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
X A	KOLOTUCHIN, S. V. et al, Synthesis of 8,8'-disubstituted 1,1'-binaphthyls stable to atropisomerization: 2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthalene-8,8'-diol and 2,2'-dimethyl-8,8'-bis(4-tert-butyloxazolyl)-1,1'-binaphthyl, Journal of Organic Chemistry, 1999, Vol.64, No.21, p.7921-7928, 7921 頁左欄 化合物 2a, 3a、2b、2c、3b、Scheme1 の化合物 10、7922 頁左欄 化合物 12、7926 頁右欄 4 段落目	17-18 1-16, 19
X A	YUDIN, A. K. et al, F8BINOL, an Electronically Perturbed Version of BINOL with Remarkable Configurational Stability, Organic Letters, 2000, Vol.2, No.1, p.41-44, Abstract、Scheme 1、化合物 6~8、Scheme2 の化合物 10	17 1-16, 18-19
X A	CHEN, Y. et al, Regioselective Substitution of Fluorine in F8BINOL as a Versatile Route to New Ligands with Axial Chirality, Organic Letters, 2000, Vol.2, No.22, p.3433-3436, Abstract、Scheme 1、化合物 3a-e、5	17 1-16, 18-19
X A	MARTYN, L. J. et al, Catalytic applications of F8BINOL: asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides, Journal of Organometallic Chemistry, 2000, Vol.603, No.1, p.98-104, Abstract、98 頁右欄	17 1-16, 18-19
X A	YEKTA, S. et al, Preparation and catalytic applications of partially fluorinated binaphthol ligands, Journal of Fluorine Chemistry, 2004, Vol.125, No.4, p.517-525, Scheme1~3、Scheme 5、Scheme 8~10、化合物 9、11、13、14、2、23、24、25a、25b、27、26	17 1-16, 18-19
X A	BILAND-THOMMEN, A. S. et al, Double benzyne-furan cycloaddition and the assembly of 1,1'-binaphthyl and 1,1'-dinaphthyl ether systems, Tetrahedron Letters, 2004, Vol.45, No.16, p.3181-3184, Figure2、Scheme1	17-19 1-16
X A	LAATSCH, H., Dimeric naphthoquinones. XVI. Synthesis of maritinone and other 8,8'-bijuglones, Liebigs Annalen der Chemie, 1985, No.12, p.2420-42, 2424 頁 化合物 23a~c、2438 頁	17-19 1-16
A	KAMEI, T. et al, Scandium triflate-catalyzed 6,6'-diiodination of 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl with 1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin, Tetrahedron Letters, 2012, Vol.53, No.30, p.3894-3896	1-19

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/004117
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2011/111762 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2011.09.15, 実施例 1-2 & JP 5899110 B2	1-19

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2017/004117

## 請求項17-18について

上記請求の範囲は、非常に多数の化合物を包含するものである。しかしながら、PCT第5条の意味において、明細書中で具体的に製造されているのは、2および2'位に置換基を有する化合物のみであり、2および2'位、8および8'位に置換基を有する1,1'-ビナフチル誘導体以外の化合物についてまで本願と同様に製造できるとはいえず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分を中心に、合理的な範囲（請求項17-18に係る発明のうち、8または／および8'位、2または／および2'位に置換基を有する1,1'-ビナフチル誘導体に関する部分）について行った。

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(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。