

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 327549

(P 2 0 0 3 - 3 2 7 5 4 9 A)

(43)公開日 平成15年11月19日(2003.11.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁸ (参考)
C07C 2/86		C07C 2/86	4C065
15/27		15/27	4H006
15/60		15/60	4H039
67/343		67/343	
69/76		69/76	A

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2003 - 51714(P 2003 - 51714)

(22)出願日 平成15年 2月27日(2003.2.27)

(31)優先権主張番号 特願2002 - 62243(P2002 - 62243)

(32)優先日 平成14年 3月 7日(2002.3.7)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 高橋 保
札幌市中央区南13条西21丁目 1 - 3 - 404

(72)発明者 劉 元紅
札幌市北区北 6 条西 8 丁目 8 - 19第一山崎
コーポラス102号

(74)代理人 100092783
弁理士 小林 浩 (外 3 名)

最終頁に続く

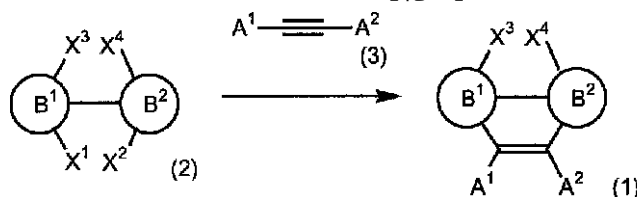
(54)【発明の名称】 共役性多環式化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 幅広い置換基を有する 結合で結合した 2 つの芳香環を簡便かつ効率的に縮合環に変換する手法の提供。

【解決手段】 アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、2環式化合物(2)と、アルキン(3)とを反応させ、3環式化合物(1)を製造する。

【化1】



[式中、A¹ 及び A² は、それぞれ、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基等を表す。B¹ 環及び B² 環は 5 ~

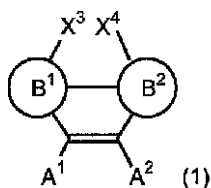
10 員芳香環、X¹、X²、X³ 及び X⁴ は脱離基を示す。]

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物の製造方法であって、

【化 1】

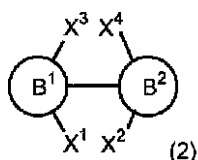


[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい 5 ~ 10 員複素環基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；シアノ基 ($-CN$)；カルバモイル基 ($-C(=O)NH_2$)；ハロホルミル基 ($-C(=O)-X$ 、式中、 X はハロゲン原子を示す。)；ホルミル基 ($-C(=O)-H$)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、 A^1 及び A^2 は、互いに架橋して、 $C_4 \sim C_{10}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基 (式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、 X^3 および X^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示し、

B^1 環及び B^2 環は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい 5 ~ 10 員芳香環を示す。]

アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式 (2) で示される 2 環式化合物と、

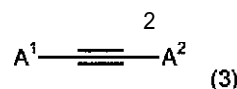
【化 2】



[式中、 X^3 、 X^4 、 B^1 環及び B^2 環は、上記の意味を有する。 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。]

下記式 (3) で示されるアルキンと

【化 3】



[式中、 A^1 及び A^2 は、上記の意味を有する。] を反応させることを特徴とする共役性 3 環式化合物の製造方法。

【請求項 2】 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、トシラート基 ($O-S(=O)_2-C_6H_4-CH_3$)、トリフラート基 ($-O-S(=O)_2-CF_3$) 又は $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基である、請求項 1 に記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

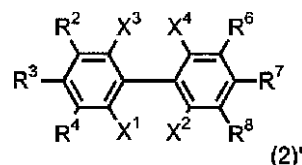
【請求項 3】 X^1 及び X^2 が同一の基である、及び / 又は、 X^3 及び X^4 が同一の基である、請求項 1 又は 2 に記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

【請求項 4】 X^1 及び X^2 の少なくとも一方が水素原子、及び / 又は、 X^3 及び X^4 の少なくとも一方が水素原子である、請求項 1 又は 2 に記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

【請求項 5】 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい 5 ~ 7 員複素環基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

【請求項 6】 前記式 (2) で示される 2 環式化合物が、下記式 (2)' で示されるピフェニル誘導体であり、

【化 4】



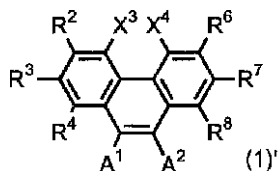
[式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、上記の意味を有する。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、 X^3 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、 X^4 及び R^6 、 R^6 及び R^7 、並びに、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲ

3

ルマニウム原子又は式 - N (B) - で示される基 (式中、B は水素原子又は C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

前記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物が、下記式 (1)'

【化 5】



[式中、A¹、A²、X³、R²、R³、R⁴、X⁴、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、上記の意味を有する。] で示されるフェナントレン誘導体である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

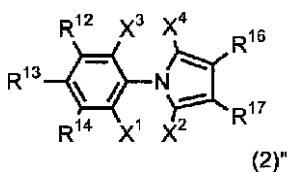
【請求項 7】 X³、R²、R³、R⁴、X⁴、R⁶、R⁷ 及び R⁸ が水素原子である、請求項 6 に記載の共役性 3 環式化合物の製造方法。

【請求項 8】 B¹ 環及び B² 環が同一の環である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の共役性 3 環式化合物の製造方法。

【請求項 9】 B¹ 環及び B² 環の少なくともいずれか一方が、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む芳香環である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記式 (2) で示される 2 環式化合物が、下記式 (2)'' で示される 1 - フェニルピロール誘導体であり、

【化 6】



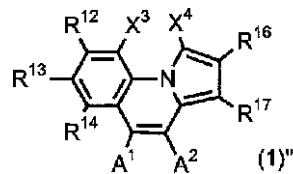
[式中、X¹、X²、X³ および X⁴ は、上記の意味を有する。R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、X³ 及び R¹²、R¹² 及び R¹³、R¹³ 及び R¹⁴、X⁴ 及び R¹⁶、並びに、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、それぞれ、互いに架橋して C₄ ~ C₂₀ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 - N (B) - で示される基 (式中、B は水素原子又は C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基である。) で中断

4

されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

前記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物が、下記式 (1)''

【化 7】



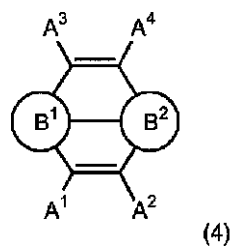
[式中、A¹、A²、X³、R¹²、R¹³、R¹⁴、X⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、上記の意味を有する。] で示される化合物である、請求項 9 に記載の共役性 3 環式化合物体の製造方法。

【請求項 1 1】 X³、R¹²、R¹³、R¹⁴、X⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ が水素原子である、請求項 1 0 に記載の共役性 3 環式化合物の製造方法。

【請求項 1 2】 前記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物が、9 - n - プチルフェナントレン、9 - エトキシカルボニル - 1 0 - メチルフェナントレン、9 - エチル - 1 0 - (3 - プチニル) フェナントレン、9 - フェニルフェナントレン、9 - メチルフェナントレン、9 - メチル - 1 0 - フェニルフェナントレン、ピロール [1 , 2 - a] - 3 , 4 - ジエチルキノリン、又は、ピロール [1 , 2 - a] - 3 , 4 - ジフェニルキノリンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の共役性 3 環式化合物の製造方法。

【請求項 1 3】 下記式 (4) で示される共役性 4 環式化合物の製造方法であって、

【化 8】

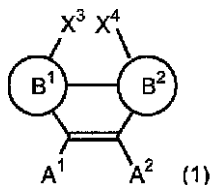


[式中、A¹、A²、A³ 及び A⁴ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい 5 ~ 1 0 員複素環基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよい C₇ ~ C₂₀ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい C₂ ~ C₂₀ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい C₇ ~ C₂₀ アリールオキシカルボニル基；シアノ基 (- C N) ；カルバモイル基 (- C (= O) N H₂) ；ハロホルミル基 (-

C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。) ; ホルミル基(-C(=O)-H) ; イソシアノ基 ; イソシアナト基 ; チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、A¹及びA²、並びに、A³及びA⁴は、互いに架橋して、C₄~C₁₀飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子又はC₁~C₁₀炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、B¹環及びB²環は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい5~10員芳香環を示す。]

アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式(1)で示される共役性3環式化合物と、

【化9】



[式中、A¹、A²、B¹環及びB²環は、上記の意味を有する。X³及びX⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。]

下記式(5)で示されるアルキンと

【化10】



[式中、A³及びA⁴は、上記の意味を有する。]を反応させることを特徴とする共役性4環式化合物の製造方法。

【請求項14】 X³およびX⁴が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、トシラート基(O-S(=O)₂-C₆H₄-CH₃)、トリフラート基(-O-S(=O)₂-CF₃)又はC₁~C₂₀アルコキシ基である、請求項13に記載の共役性4環式化合物体の製造方法。

【請求項15】 X³及びX⁴が同一の基である、請求項13又は14に記載の共役性4環式化合物体の製造方法。

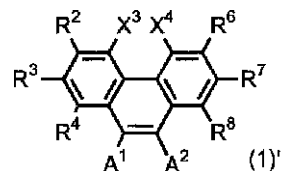
【請求項16】 X³及びX⁴の少なくとも一方が水素原子である、請求項13又は14に記載の共役性4環式化合物体の製造方法。

【請求項17】 A¹、A²、A³及びA⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基 ; 置換基を有していてもよい5~7員複素環基 ; 置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシ基 ; 置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリールオキシ基 ; 置換基を有していてもよいC₇~C₂₀アルキルアリールオキシ基 ; 置換基を有していて

もよいC₂~C₂₀アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよいC₇~C₂₀アリールオキシカルボニル基である、請求項11~14のいずれかに記載の共役性4環式化合物体の製造方法。

【請求項18】 前記式(1)で示される共役性3環式化合物が、下記式(1)'で示されるフェナントレン誘導体であり、

【化11】

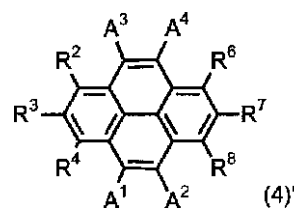


[式中、A¹、A²、X³およびX⁴は、上記の意味を有する。R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子 ; 置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基 ; 置換基を有していてもよいC₁~C₂₀アルコキシ基 ; 置換基を有していてもよいC₆~C₂₀アリールオキシ基 ; 置換基を有していてもよいアミノ基 ; 置換基を有していてもよいシリル基 ; 水酸基又はハロゲン原子であり、

ただし、R²及びR³、R³及びR⁴、R⁶及びR⁷、並びに、R⁷及びR⁸は、それぞれ、互いに架橋してC₄~C₂₀飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子又はC₁~C₂₀炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

前記式(4)で示される共役性4環式化合物が、下記式(4)'

【化12】



[式中、A¹、A²、A³、A⁴、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷及びR⁸は、上記の意味を有する。]で示されるペレン誘導体である、請求項13~17のいずれかに記載の共役性4環式化合物体の製造方法。

【請求項19】 R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷及びR⁸が水素原子である、請求項18に記載の共役性4環式化合物の製造方法。

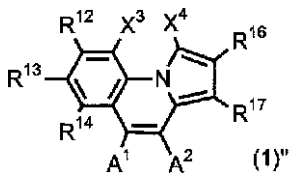
【請求項20】 B¹環及びB²環が同一の環である、請求項13~19のいずれかに記載の共役性4環式化合物の製造方法。

【請求項21】 B¹環及びB²環の少なくとも一方が、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む芳香環

である請求項 13 ~ 17 のいずれかに記載の共役性 4 環式化合物体の製造方法。

【請求項 22】 前記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物が、下記式 (1) " で示される化合物であり、

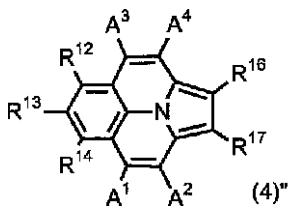
【化 13】



[式中、A¹、A²、X³ および X⁴ は、上記の意味を有する。R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、R¹² 及び R¹³、R¹³ 及び R¹⁴、並びに、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、それぞれ、互いに架橋して C₄ ~ C₂₀ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 -N(B)- で示される基 (式中、B は水素原子又は C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]

前記式 (4) で示される共役性 4 環式化合物が、下記式 (4) "

【化 14】



[式中、A¹、A²、A³、A⁴、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、上記の意味を有する。] で示される化合物である、請求項 21 に記載の共役性 4 環式化合物体の製造方法。

【請求項 23】 R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶ 及び R¹⁷ が水素原子である、請求項 22 に記載の共役性 4 環式化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、共役性多環式化合物の製造方法に関し、より詳しくは幅広い置換基を導入することができる共役性多環式化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 結合

で結合した 2 つの芳香環を縮合環に変換する手法は、有機材料開発にとって重要である。

【0003】 従来、ピフェニレンにニッケルを用いてアセチレンを導入する方法や、2-ヨードピフェニルにパラジウムを用いてアセチレンを導入する方法が知られていた。しかしながら、これらの方法では、アセチレンの置換基制限があり、幅広い置換基を用いることができなかった。

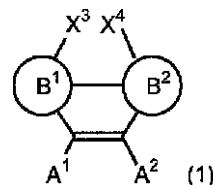
【0004】 従って、幅広い置換基を用いて、結合で結合した 2 つの芳香環を簡便かつ効率的に縮合環に変換する手法が所望された。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の発明者らは、アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下で、結合で結合した 2 つの芳香環と、様々な置換基を有するアセチレンを反応させたところ、置換基制限なく 3 環式縮合環を得ることができることを見出し、しかも、当該手法を繰り返すことで、縮合環の数を増やしていくことができることを見だし、本発明を完成させた。

【0006】 即ち、本発明の第 1 態様では、下記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物の製造方法であって、

【化 15】

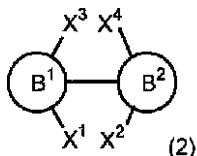


【式中、A¹ 及び A² は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基；置換基を有していてもよい 5 ~ 10 員複素環基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₂₀ アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよい C₇ ~ C₂₀ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい C₂ ~ C₂₀ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい C₇ ~ C₂₀ アリールオキシカルボニル基；シアノ基 (-CN)；カルバモイル基 (-C(=O)NH₂)；ハロホルミル基 (-C(=O)-X、式中、X はハロゲン原子を示す。)；ホルミル基 (-C(=O)-H)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、A¹ 及び A² は、互いに架橋して、C₄ ~ C₁₀ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 -N(B)- で示される基 (式中、B は水素原子又は C₁ ~ C₁₀ 炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、X³ および

9

X^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示し、 B^1 環及び B^2 環は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい 5 ~ 10 員芳香環を示す。] アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式 (2) で示される 2 環式化合物と、

【化 16】



[式中、 X^3 、 X^4 、 B^1 環及び B^2 環は、上記の意味を有する。 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。] 下記式 (3) で示されるアルキンと

【化 17】



[式中、 A^1 及び A^2 は、上記の意味を有する。] を反応させることを特徴とする共役性 3 環式化合物の製造方法が提供される。

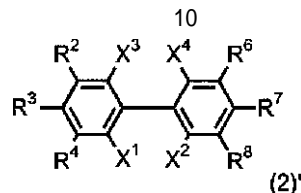
【0007】本発明の第 1 態様において、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、トシラート基 ($O-S(=O)_2-C_6H_4-CH_3$)、トリフラート基 ($O-S(=O)_2-CF_3$) 又は $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基であることが好ましい。

【0008】また、本発明の第 1 態様において、 X^1 及び X^2 が同一の基である、及び / 又は、 X^3 及び X^4 が同一の基であってもよく、また、 X^1 及び X^2 の少なくとも一方が水素原子、及び / 又は、 X^3 及び X^4 の少なくとも一方が水素原子であってもよい。

【0009】また、本発明の第 1 態様において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。

【0010】また、本発明の第 1 態様において、前記式 (2) で示される 2 環式化合物が、下記式 (2)' で示されるビフェニル誘導体であり、

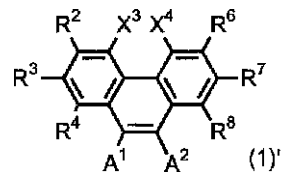
【化 18】



[式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、上記の意味を有する。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、 X^3 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、 X^4 及び R^6 、 R^6 及び R^7 、並びに、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 $-N(B)-$ で示される基 (式中、 B は水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)

20 で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。] 前記式 (1) で示される共役性 3 環式化合物が、下記式 (1)'

【化 19】



30 [式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。] で示されるフェナントレン誘導体であってもよい。

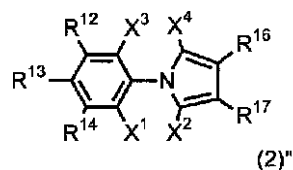
【0011】この場合、 X^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が水素原子であることが好ましい。

【0012】また、本発明の第 1 態様において、 B^1 環及び B^2 環が同一の環であってもよい。

【0013】また、本発明の第 1 態様において、 B^1 環及び B^2 環の少なくともいずれか一方が、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む芳香環であってもよい。

40 【0014】この場合、前記式 (2) で示される 2 環式化合物が、下記式 (2)'' で示される 1-フェニルピロール誘導体であり、

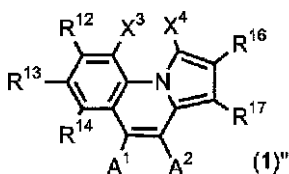
【化 20】



50 [式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、上記の意味を有する。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ、互

いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC₁ ~ C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁ ~ C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆ ~ C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、X³及びR¹²、R¹²及びR¹³、R¹³及びR¹⁴、X⁴及びR¹⁶、並びに、R¹⁶及びR¹⁷は、それぞれ、互いに架橋してC₄ ~ C₂₀飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 - N (B) - で示される基 (式中、B は水素原子又はC₁ ~ C₂₀炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。] 前記式 (1) で示される共役性3環式化合物が、下記式 (1) "

【化21】



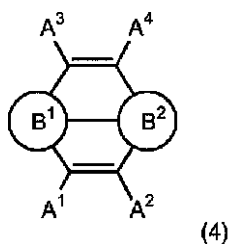
[式中、A¹、A²、X³、R¹²、R¹³、R¹⁴、X⁴、R¹⁶及びR¹⁷は、上記の意味を有する。] で示される化合物であることが好ましい。

【0015】この場合、X³、R¹²、R¹³、R¹⁴、X⁴、R¹⁶及びR¹⁷が水素原子であることが更に好ましい。

【0016】また、本発明の第1態様において、前記式 (1) で示される共役性3環式化合物が、9 - n - ブチルフェナントレン、9 - エトキシカルボニル - 10 - メチルフェナントレン、9 - エチル - 10 - (3 - ブチニル) フェナントレン、9 - フェニルフェナントレン、9 - メチルフェナントレン、9 - メチル - 10 - フェニルフェナントレン、ピロール [1, 2 - a] - 3, 4 - ジエチルキノリン、又は、ピロール [1, 2 - a] - 3, 4 - ジフェニルキノリンであることが好ましい。

【0017】本発明の第2態様では、第1態様で得られた共役性3環式化合物をさらに縮合する共役性4環式化合物の製造方法が提供され、すなわち、下記式 (4) で示される共役性4環式化合物の製造方法であって、

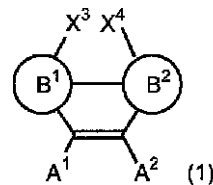
【化22】



[式中、A¹、A²、A³及びA⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有して

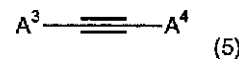
いてもよいC₁ ~ C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよい5 ~ 10員複素環基；置換基を有していてもよいC₁ ~ C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆ ~ C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよいC₇ ~ C₂₀アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよいC₂ ~ C₂₀アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよいC₇ ~ C₂₀アリールオキシカルボニル基；シアノ基 (- CN) ；カルバモイル基 (- C (= O) NH₂) ；ハロホルミル基 (- C (= O) - X、式中、Xはハロゲン原子を示す。) ；ホルミル基 (- C (= O) - H) ；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、A¹及びA²、並びに、A³及びA⁴は、互いに架橋して、C₄ ~ C₁₀飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式 - N (B) - で示される基 (式中、B は水素原子又はC₁ ~ C₁₀炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく、B¹環及びB²環は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい5 ~ 10員芳香環を示す。] アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式 (1) で示される共役性3環式化合物と、

【化23】



[式中、A¹、A²、B¹環及びB²環は、上記の意味を有する。X³及びX⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。] 下記式 (5) で示されるアルキンと

【化24】



[式中、A³及びA⁴は、上記の意味を有する。] を反応させることを特徴とする共役性4環式化合物の製造方法が提供される。

【0018】本発明の第2態様において、X³およびX⁴が、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、トシラート基 (O - S (= O)₂ - C₆H₄ - CH₃)、トリフラート基 (- O - S (= O)₂ - CF₃) 又はC₁ ~ C₂₀アルコキシ基であることが好ましい。

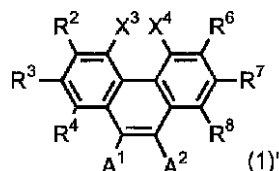
【0019】また、本発明の第2態様において、X³及びX⁴が同一の基であってもよく、また、X³及びX⁴の少なくとも一方が水素原子であってもよい。

13

【0020】また、本発明の第2態様において、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい5～7員複素環基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。

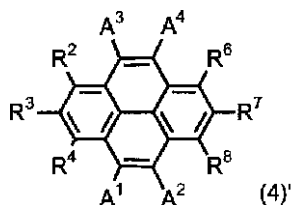
【0021】また、本発明の第2態様において、前記式(1)で示される共役性3環式化合物が、下記式(1)'で示されるフェナントレン誘導体であり、

【化25】



[式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 および X^4 は、上記の意味を有する。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、 R^2 及び R^3 、 R^4 及び R^6 及び R^7 、並びに、 R^7 及び R^8 は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]前記式(4)で示される共役性4環式化合物が、下記式(4)'

【化26】



[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。]で示されるピレン誘導体であってもよい。

【0022】この場合、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が水素原子であることが好ましい。

【0023】また、本発明の第2態様において、 B^1 環

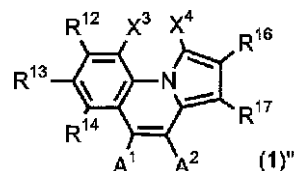
14

及び B^2 環が同一の環であってもよい。

【0024】また、本発明の第2態様において、 B^1 環及び B^2 環の少なくともいずれか一方が、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む芳香環であってもよい。

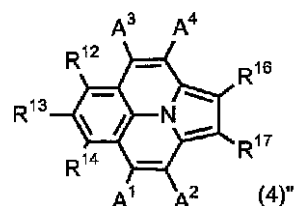
【0025】この場合、前記式(1)で示される共役性3環式化合物が、下記式(1)''で示される化合物であり、

【化27】



[式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 および X^4 は、上記の意味を有する。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基又はハロゲン原子であり、ただし、 R^{12} 及び R^{13} 、 R^{14} 及び R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよく、前記環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子又は式-N(B)-で示される基(式中、Bは水素原子又は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよい。]前記式(4)で示される共役性4環式化合物が、下記式(4)''

【化28】



[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記の意味を有する。]で示される化合物であることが好ましい。

【0026】また、この場合、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子であることが更に好ましい。

【0027】

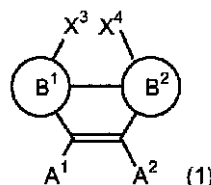
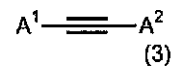
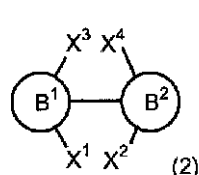
【発明の実施の形態】本発明では、アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式(2)で示される2環式化合物と、下記式(3)で示されるアルキンとを反応させることを特徴とする下記式(1)で示される共役性3環式化合物の製造方法が提供される。

【0028】

【化29】

50

15



16

[式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 環、 B^2 環、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、上記の意味を有する。]

【0029】上記式(1)中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい5～10員複素環基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；シアノ基(-CN)；カルバモイル基(-C(=O)NH₂)；ハロホルミル基(-C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。)；ホルミル基(-C(=O)-H)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基である。

【0030】本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かたでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、($C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

【0031】本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【0032】本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロベニル、イソプロベニル、2-メチル-1-プロベニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【0033】本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル等を挙げることができる。

【0034】本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

【0035】本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0036】本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

【0037】本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

【0038】本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0039】本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロベニル、シクロブテニル、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキ

セン - 1 - イル、3 - シクロヘキセン - 1 - イル等を挙げることができる。

【0040】本明細書において、「5～10員複素環基」は、5員～10員の複素環から任意の1個の水素原子を除いて形成される1価基を挙げることができる。本明細書において、「5員～10員の複素環」としては、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む芳香環等を挙げることができる。フラン、チオフェン、ピロール、ピラン、ビリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、チオピラン、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、キノリン、イソキノリン、インドール、インドリジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、1,3,5 - トリアジン等を挙げることができる。

【0041】本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

【0042】本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

【0043】本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリールオキシ基であることが好ましい。アルキルアリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、メチルフェニルオキシ、エチルフェニルオキシ、プロピルフェニルオキシ、ブチルフェニルオキシ、ジメチルフェニルオキシ、ジエチルフェニルオキシ、ジプロピルフェニルオキシ、ジブチルフェニルオキシ、メチルエチルフェニルオキシ、メチルプロピルフェニルオキシ、エチルプロピルフェニルオキシ等を挙げることができる。

【0044】本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2 - メトキシエトキシカルボニル、*t* - ブトキシカルボニル等を挙げることができる。

【0045】本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。アリールオキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル、フェニルフェノキシカルボニル等を挙げることができる。

【0046】なお、カルバモイル基(-C(=O)NH₂)、ハロホルミル基(-C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。)、ホルミル基(-C(=O)-

H)などは、シアノ基、アルコキシカルボニル基と互いに変換することができる。

【0047】A¹及びR²で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「5～10員複素環基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基」、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基」、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0048】本明細書において、「置換基を有していてもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

【0049】本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

【0050】本発明において、A¹及びA²は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。

【0051】前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式N(B)で示される基(式中、Bは水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

【0052】Bは、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または $C_1 \sim C_7$ 炭化

水素基であることが更に好ましく、Bは水素原子、C₁ ~ C₃アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更になお好ましい。

【0053】この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、C₁ ~ C₁₀炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、C₁ ~ C₁₀アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、C₆ ~ C₁₀アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0054】本発明において、A¹及びA²は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよいC₁ ~ C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよい5 ~ 7員複素環基；置換基を有していてもよいC₁ ~ C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆ ~ C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいC₇ ~ C₂₀アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよいC₂ ~ C₂₀アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよいC₇ ~ C₂₀アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。

【0055】A¹及びA²は、C₁ ~ C₁₀アルキル基；C₁ ~ C₁₀アルケニル基；C₁ ~ C₁₀アルキニル基；C₆ ~ C₁₀アリール基；2 - 又は3 - チエニル基；C₁ ~ C₁₀アルコキシ基；C₆ ~ C₁₂アリールオキシ基；C₇ ~ C₁₂アルキルアリールオキシ基；C₂ ~ C₁₀アルコキシカルボニル基；C₇ ~ C₁₂アリールオキシカルボニル基又は置換基を有していてもよいシリル基であることが更に好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ビニル、アリル、プロベニル、イソプロベニル、エチニル、1 - プロピニル、2 - プロピニル、1 - ブチニル、2 - ブチニル、3 - ブチニル、フェニル、2 - チエニル、3 - チエニル、フェニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル又はトリエチルシリルであることがより好ましい。

【0056】上記式(1)中、X³およびX⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。脱離基としては、例えば、水素原子、F、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子、トシラート基(O - S(=O)₂ - C₆H₄ - CH₃)、トリフラート基(- O - S(=O)₂ - CF₃)又はC₁ ~ C₂₀アルコキシ基等が挙げられる。本発明において、X³およびX⁴は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、トシラート基であることが好ましく、水素原子、Cl、Br、I、トシラート基であることが更に好ましい。また、本発明において、X³およびX⁴が同一の基であることが好ましい。あるいは、X³及びX⁴の少なくとも一方が水素

原子であることが好ましい。

【0057】本発明において、B¹環及びB²環は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい5 ~ 10員芳香環を示す。

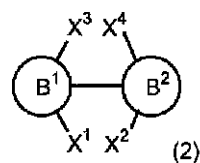
【0058】本明細書において、「5 ~ 10員芳香環」としては、ベンゼン環、5員 ~ 10員の複素環を挙げるることができる。

【0059】本発明において、B¹環及びB²環の少なくともいずれか一方が窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含む複素芳香環であってもよく、このような複素芳香環としては、ピロール、フラン、チオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、キノリン、イソキノリン、インドール、インドリジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン等を好ましく挙げるることができる。

【0060】B¹環及びB²環で示される「芳香環」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、C₁ ~ C₁₀炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、C₁ ~ C₁₀アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、C₆ ~ C₁₀アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げるができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個 ~ 4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0061】本発明の第1態様において、下記式(2)で示される2環式化合物が用いられる。

【化30】



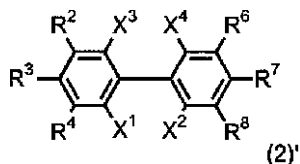
[式中、X³、X⁴、B¹環及びB²環は、上記の意味を有する。

【0062】本発明において、X¹およびX²は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。脱離基としては、例えば、水素原子、F、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子、トシラート基(O - S(=O)₂ - C₆H₄ - CH₃)、トリフラート基(- O - S(=O)₂ - CF₃)又はC₁ ~ C₂₀アルコキシ基等が挙げられる。本発明において、X¹及びX²は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、トシラート基であることが好ましく、Cl、Br、I、トシラート基であることが更に好ましい。また、本発明において、X¹およびX²が同一の基であることが好ましい。あるいは、X¹及びX²の少なくとも一方が水素原子である

ことが好ましい。

【0063】本発明の第1態様において、上記式(2)は、下記式(2)'で示されるビフェニル誘導体であってもよい。

【化31】



[式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、上記の意味を有する。]

【0064】R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；又はハロゲン原子である。

【0065】R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷およびR⁸で示される「C₁～C₂₀炭化水素基」、「C₁～C₂₀アルコキシ基」、「C₆～C₂₀アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、C₁～C₁₀炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、C₁～C₁₀アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、C₆～C₁₀アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0066】本発明において、X³及びR²、R²及びR³、R³及びR⁴、X⁴及びR⁶、R⁶及びR⁷、並びに、R⁷及びR⁸は、それぞれ、互いに架橋してC₄～C₁₀飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式 N(B)

で示される基(式中、Bは水素原子またはC₁～C₂₀炭化水素基である。)で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。

かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

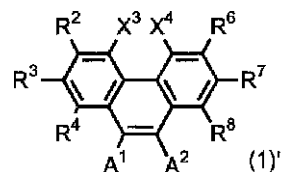
【0067】Bは、水素原子またはC₁～C₁₀炭化水素基であることが好ましく、水素原子またはC₁～C₇炭化水素基であることが更に好ましく、Bは水素原子、C₁～C₃アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更に好ましい。

【0068】この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、C₁～C₁₀炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等)、C₁～C₁₀アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、C₆～C₁₀アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0069】本発明において、上記式(2)'中、X³、R²、R³、R⁴、X⁴、R⁶、R⁷及びR⁸が水素原子であることが好ましい。

【0070】本発明において、上記式(2)が、上記式(2)'で示されるビフェニル誘導体である場合には、本発明の製造方法によって得られる化合物は、下記式(1)'で示されるフェナントレン誘導体となる。

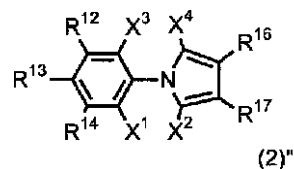
【化32】



[式中、A¹、A²、X³、R²、R³、R⁴、X⁴、R⁶、R⁷及びR⁸は、上記の意味を有する。]

【0071】本発明の第1態様において、上記式(2)は、下記式(2)''で示される1-フェニルピロール誘導体であってもよい。

【化33】



[式中、X¹、X²、X³およびX⁴は、上記の意味を有する。

【0072】R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶及びR¹⁷は、それぞれ互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀炭化水素基；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルコキシ基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；水酸基；又はハロゲン原子である。

【0073】 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

【0074】本発明において、 X^3 及び R^{12} 、 R^{12} 及び R^{13} 、 R^{13} 及び R^{14} 、 X^4 及び R^{16} 、並びに、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ、互いに架橋して $C_4 \sim C_{10}$ 飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環～16員環であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式 $N(B)$ で示される基（式中、 B は水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。）で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

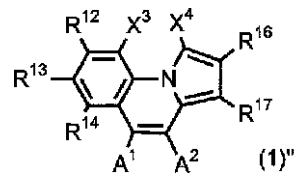
【0075】 B は、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または $C_1 \sim C_7$ 炭化水素基であることが更に好ましく、 B は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更に好ましい。

【0076】この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0077】本発明において、上記式(2)中、 X^3 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X^4 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子であることが好ましい。

【0078】本発明において、上記式(2)が、上記式(2)で示される1-フェニルピロール誘導体である場合には、本発明の製造方法によって得られる化合物は、下記式(1)で示される化合物となる。

【化34】



[式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X^4 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記の意味を有する。]

【0079】本発明において、上記式(1)で示される3環式化合物が、9-n-ブチルフェナントレン、9-エトキシカルボニル-10-メチルフェナントレン、9-エチル-10-(3-ブチル)フェナントレン、9-フェニルフェナントレン、9-メチルフェナントレン、9-メチル-10-フェニルフェナントレン、ピロール[1,2-a]-3,4-ジエチルキノリン、又は、ピロール[1,2-a]-3,4-ジフェニルキノリンであることが好ましい。

【0080】本発明の第1態様にかかる3環式化合物の製造方法では、下記式(3)で示されるアルキンが用いられる。

【化35】



[式中、 A^1 及び A^2 は、上記の意味を有する。]

【0081】本発明において、上記式(3)で示されるアルキンの量は、上記式(2)で示される2環式化合物1モルに対し、0.1モル～100モルであり、好ましくは0.5モル～3モルであり、更に好ましくは0.8モル～1.5モルである。

【0082】本発明の第1態様にかかる3環式化合物の製造方法において、前記反応はアルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下で行う。

【0083】本発明の第1態様において、アルキルリチウムとしては、 $C_1 \sim C_6$ アルキルリチウムを挙げることができ、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等を好ましく挙げることができる。

【0084】本発明の第1態様において、アルキルリチウムの量は、上記式(2)で示される2環式化合物1モルに対し、0.1モル～100モルであり、好ましくは0.5モル～5モルであり、更に好ましくは、0.8モル～3モルである。本発明の3環式化合物の製造方法において、アルキルリチウムの通常の活性化剤を反応系に添加してもよい。このような活性化剤としては、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を挙げることができる。活性化剤の量は、1モル～5モルが好ましい。

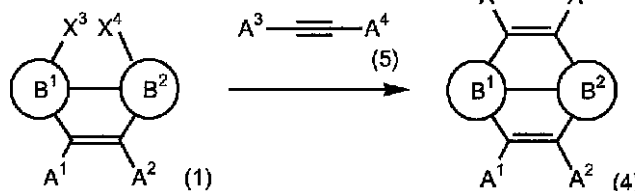
【0085】本発明の第1態様において、ハロゲン化クロムとしては、 CrX_3 (XはF、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子)を挙げることができ、 $CrCl_3$ を好ましく挙げることができる。

【0086】本発明の第1態様において、ハロゲン化クロムの量は、上記式(2)で示される2環式化合物1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは0.5モル~5モルであり、更に好ましくは、0.8モル~3モルである。

【0087】本発明の第1態様において、3環式化合物は、典型的には、上記式(2)で示される2環式化合物の溶液に、アルキルリチウム、ハロゲン化クロム、アルキン(3)を添加し、攪拌して製造する。添加の順番はアルキルリチウム、ハロゲン化クロム、アルキン(3)の順番であることが好ましい。

【0088】本発明の第1態様において、アルキルリチウムと2環式化合物(2)とが反応することにより、まず、2環式化合物(2)中の軸近傍の脱離基がリチウムと交換する。続いて、ハロゲン化クロムにより、リチウムからクロムへと金属交換反応が生じ、これにアルキン(3)が反応して、3環式化合物(1)が生成されると考えられる。

【0089】なお、上記反応機構は仮説に過ぎず、本発明はこれらの反応機構に限定されるものではない。



[式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 環、 B^2 環、 X^3 及び X^4 は、上記の意味を有する。]

【0093】 A^3 及び A^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい C_1 ~ C_{20} 炭化水素基；置換基を有していてもよい5~10員複素芳香環基；置換基を有していてもよい C_1 ~ C_{20} アルコキシ基；置換基を有していてもよい C_6 ~ C_{20} アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；置換基を有していてもよいシリル基；置換基を有していてもよい C_7 ~ C_{20} アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい C_2 ~ C_{20} アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい C_7 ~ C_{20} アリールオキシカルボニル基；シアノ基(-CN)；カルバモイル基(-C(=O)NH₂)；ハロホルミル基(-C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。)；ホルミル基(-C(=O)-H)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基である。

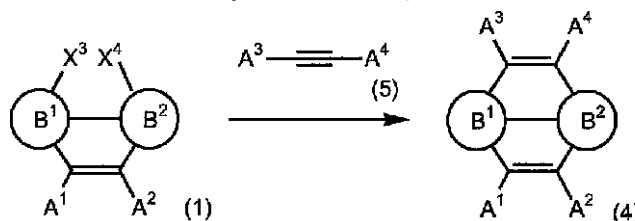
【0094】 A^3 及び A^4 で示される「 C_1 ~ C_{20} 炭化水素基」、 5 ~ 10 員複素環基」、「 C_1 ~ C_{20} アルコ

【0090】本発明の第1態様において、反応は、好ましくは-100~300の温度範囲で行われ、特に好ましくは-80~200の温度範囲、更に好ましくは-80~60の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1バー~2500バーの範囲内で、好ましくは0.5バー~10バーの範囲内である。

【0091】本発明の第1態様において、溶媒としては、上記式(2)で示される2環式化合物を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0092】本発明の第2態様では、第1態様で得られた共役性3環式化合物をさらに縮合する共役性4環式化合物の製造方法が提供され、アルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下、下記式(1)で示される共役性3環式化合物と、下記式(5)で示されるアルキンとを反応させることを特徴とする下記式(4)で示される共役性4環式化合物の製造方法が提供される。

【化36】



キシ基」、「 C_6 ~ C_{20} アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「 C_7 ~ C_{20} アルキルアリールオキシ基」、「 C_2 ~ C_{20} アルコキシカルボニル基」、「 C_7 ~ C_{20} アリールオキシカルボニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、 C_1 ~ C_{10} 炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、 C_1 ~ C_{10} アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、 C_6 ~ C_{10} アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個~4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【0095】本発明において、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して C_4 ~ C_{20} 飽和環又は不飽和環を形成してもよい。これらの置換基が形成する環は、4員環~16員環

であることが好ましく、4員環～12員環であることが更に好ましい。この環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。また、これらの置換基が形成する環に、更に単数又は複数の環が形成されていてもよい。

【0096】前記飽和環または不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、珪素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子または式 $N(B)$ で示される基(式中、 B は水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基である。)で中断されていてもよい。即ち、前記飽和環または不飽和環はヘテロ環であってもよい。かつ、置換基を有していてもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。

【0097】 B は、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子または $C_1 \sim C_7$ 炭化水素基であることが更に好ましく、 B は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、フェニル基またはベンジル基であることが更になお好ましい。

【0098】この飽和環又は不飽和環は、置換基を有していてもよく、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

【0099】本発明において、 A^3 及び A^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい5～7員複素環基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基又は置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基であることが好ましい。

【0100】 A^3 及び A^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基； $C_1 \sim C_{10}$ アルケニル基； $C_1 \sim C_{10}$ アルキニル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリール基；2-又は3-チエニル基； $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基； $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基； $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリールオキシ基； $C_2 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル基； $C_7 \sim C_{12}$ アリールオキシカルボニル基又は置換基を有していてもよいシリル基であることが更に好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、フェニル、2-チエニル、3-チエニル、フェニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ジメチルシリ

10

20

30

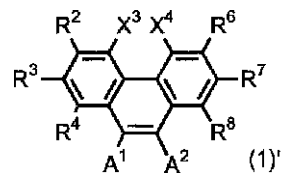
40

50

ル、ジエチルシリル、トリメチルシリル又はトリエチルシリルであることがより好ましい。

【0101】本発明の第2態様で用いられる上記式(1)は、下記式(1)'で示されるフェナントレン誘導体であってもよい。

【化37】

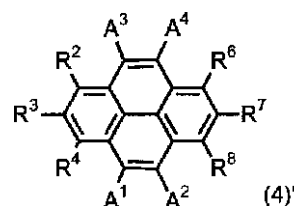


[式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。]

【0102】上記式(1)'中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が水素原子であることが好ましい。

【0103】本発明において、上記式(1)が、上記式(1)'で示されるフェナントレン誘導体である場合には、本発明の製造方法によって得られる生成物は、下記式(4)'で示されるピレン誘導体となる。

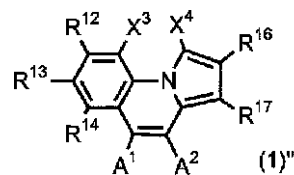
【化38】



[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。]

【0104】本発明の第2態様で用いられる下記式(1)は、下記式(1)''で示される化合物であってもよい。

【化39】

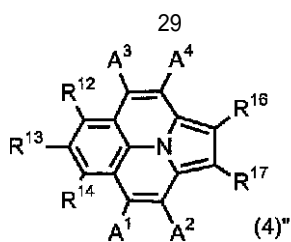


[式中、 A^1 、 A^2 、 X^3 、 X^4 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記の意味を有する。]

【0105】上記式(1)''中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子であることが好ましい。

【0106】本発明において、上記式(1)が、上記式(1)''で示される化合物である場合には、本発明の製造方法によって得られる生成物は、下記式(4)''で示される化合物となる。

【化40】



[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記の意味を有する。]

【0107】本発明の第2態様にかかる4環式化合物の製造方法では、下記式(5)で示されるアルキンが用いられる。

【化41】



[式中、 A^3 及び A^4 は、上記の意味を有する。]

【0108】本発明において、上記式(5)で示されるアルキンの量は、上記式(1)で示される3環式化合物1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは0.5モル~3モルであり、更に好ましくは0.8モル~1.5モルである。

【0109】本発明の第2態様にかかる4環式化合物の製造方法において、前記反応はアルキルリチウム及びハロゲン化クロム存在下で行う。

【0110】本発明の第2態様において、アルキルリチウムとしては、 $C_1 \sim C_6$ アルキルリチウムを挙げることができ、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等を好ましく挙げることができる。

【0111】本発明の第2態様において、アルキルリチウムの量は、上記式(1)で示される3環式化合物1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは0.5モル~5モルであり、更に好ましくは、0.8モル~3モルである。本発明の4環式化合物の製造方法において、アルキルリチウムの通常の活性化剤を反応系に添加してもよい。このような活性化剤としては、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を挙げることができる。活性化剤の量は、1モル~5モルが好ましい。

【0112】本発明の第2態様において、ハロゲン化クロムとしては、 CrX_3 (X はF、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子)を挙げることができ、 $CrCl_3$ を好ましく挙げることができる。

【0113】本発明の第2態様において、ハロゲン化クロムの量は、上記式(1)で示される3環式化合物1モルに対し、0.1モル~100モルであり、好ましくは0.5モル~5モルであり、更に好ましくは、0.8モル~3モルである。

【0114】本発明の第2態様において、4環式化合物は、典型的には、上記式(1)で示される3環式化合物の溶液に、アルキルリチウム、ハロゲン化クロム、アルキン(5)を添加し、攪拌して製造する。添加の順番はアルキルリチウム、ハロゲン化クロム、アルキン(5)

30

の順番であることが好ましい。

【0115】本発明の第2態様において、アルキルリチウムと3環式化合物(1)とが反応することにより、まず、3環式化合物(1)中の脱離基 X^3 及び/又は X^4 がリチウムと交換する。続いて、ハロゲン化クロムにより、リチウムからクロムへと金属交換反応が生じ、これにアルキン(5)が反応して、4環式化合物(4)が生成されると考えられる。

【0116】なお、上記反応機構は仮説に過ぎず、本発明はこれらの反応機構に限定されるものではない。

【0117】本発明の第2態様において、反応は、好ましくは-100~300の温度範囲で行われ、特に好ましくは-80~200の温度範囲、更に好ましくは-80~60の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0.1バール~2500バールの範囲内で、好ましくは0.5バール~10バールの範囲内である。

【0118】本発明の第2態様において、溶媒としては、上記式(1)で示される3環式化合物を溶解することができる溶媒が好ましい。溶媒は、脂肪族又は芳香族の有機溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素； o -ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素； N,N -ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が用いられる。

【0119】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

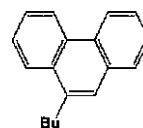
【0120】すべての反応は、特に言及しない限り、乾燥した窒素雰囲気下のもとで行われた。溶媒として用いたテトラヒドロフラン(THF)は窒素気流下、ナトリウム金属、ベンゾフェノンで蒸留して無水とした。その他の試薬は、市販品を購入し、そのまま用いた。

【0121】 1H 及び ^{13}C NMRスペクトルは、25のCDCI₃(1% TMS含有)溶液を用いて、Bruker ARX-400又はJEOL JNM-AL 300 NMRスペクトロメーター上で測定した。シリカガラスキャピラリカラムSHIMADZU CBP1-M25-025及びSHIMADZU C-R6A-Chromatopac integratorを備えたSHIMADZU GC-14A ガスクロマトグラフで測定した。

【0122】実施例1

9- n -ブチルフェナントレン

【化42】



2, 2'-ジブromoビフェニル(312mg, 1.0mmol)を溶解したTHF(10ml)を-78に冷却し、そこに n -BuLi(2.0eq.)

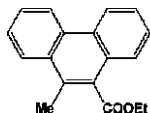
を滴下した。1 時間後、 CrCl_3 (317mg, 2.0mmol) を加え室温で1時間攪拌した後、1 - ヘキシシン(2eq.)を加え、50 で12時間攪拌した後、3N HCl水溶液で加水分解した。その後、抽出して硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去し、カラムクロマトグラフィーにより単離し、標記化合物を得た。GC 収率: 75 %、単離収率: 58 %

【0123】 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 0.95 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.43 (qt, 2H), 1.74 (tt, 2H), 3.03 (t, 2H), 7.50-7.56 (m, 5H), 7.74 (d, 1H), 8.04 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J=4.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 14.04, 22.91, 32.36, 33.13, 122.41, 123.18, 124.45, 125.79, 125.91, 126.02, 126.39, 126.50, 127.98, 129.62, 130.72, 131.36, 131.98, 136.90. 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ 234.1385, 実測値 234.1409.

【0124】実施例 2

9-エトキシカルボニル-10-メチルフェナントレン

【化43】



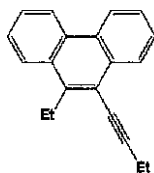
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、 $n\text{-BuLi}$ とともに 2 当量の TME DA を加えた。また、1 - ヘキシシンを加え、50 で12時間攪拌する代わりに、1 - エトキシカルボニル - 1 - プロピンを加え、50 で24時間攪拌した。GC 収率: 46%、単離収率: 31%

【0125】 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 1.40 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 2.62 (s, 3H), 4.47 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.48-7.69 (m, 5H), 8.02-8.05 (dd, 1H), 8.58-8.61 (d, 1H), 8.63 (d, $J=2.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 14.36, 17.06, 61.47, 122.70, 122.94, 125.08, 125.17, 126.39, 127.00, 127.12, 127.23, 128.13, 129.40, 129.56, 130.37, 130.39, 130.95, 170.35. 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 264.1132, 実測値 264.1150.

【0126】実施例 3

9-エチル-10-(3-ブチニル)フェナントレン

【化44】



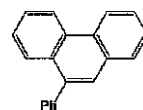
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、1 - ヘキシシンを加え、50 で12時間攪拌する代わりに、オクタ - 3, 5 - ジーンを加え、50 で24時間攪拌した。GC 収率: 67%、単離収率: 47%。

【0127】 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 1.41 (tt, 6H), 2.66 (q, $J=7.46$, 2H), 4.43 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.58-7.67 (m, 4H), 8.10-8.14 (dd, 1H), 8.48-8.51 (dd, 1H), 8.63-8.72 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 13.65, 14.27, 14.39, 24.88, 77.17, 100.59, 118.55, 122.36, 123.09, 124.88, 126.11, 126.48, 126.73, 126.83, 127.01, 129.12, 130.11, 130.33, 131.52, 142.18. 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ 258.1421, 実測値 258.1409.

10 【0128】実施例 4

9-フェニルフェナントレン

【化45】



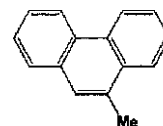
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、1 - ヘキシシンを加え、50 で12時間攪拌する代わりに、フェニルアセチレンを加え、50 で24時間攪拌した。GC 収率: 63%、単離収率: 45%。

【0129】 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 7.28-7.55 (m, 10H), 7.73-7.82 (dd, 2H), 8.55 (dd, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.61 (d, $J=8.26$, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 122.50, 122.87, 126.41, 126.47, 126.54, 126.80, 126.89, 127.32, 127.49, 128.27, 128.63, 129.93, 130.04, 130.60, 131.10, 131.53, 138.74, 140.77. 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ 254.1098, 実測値 254.1096.

【0130】実施例 5

30 9-メチルフェナントレン

【化46】



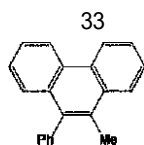
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、1 - ヘキシシンを加え、50 で12時間攪拌する代わりに、1 - プロピンを加え、50 で24時間攪拌した。単離収率: 58 %。

【0131】 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 2.78 (s, 3H), 7.63-7.74 (m, 10H), 7.85-7.86 (dd, 1H), 8.09-8.12 (dd, 1H), 8.68-8.71 (d, 1H), 8.75-8.78 (d, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , Me_4Si): 19.96, 122.41, 122.96, 124.60, 125.75, 126.15, 126.46, 126.52, 126.69, 127.79, 129.64, 130.33, 131.98, 132.03, 132.41.

【0132】実施例 6

9-メチル-10-フェニルフェナントレン

【化47】



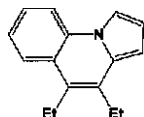
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、1 - ヘキシンを加え、50 で 12 時間攪拌する代わりに、1 - フェニル - 1 - プロピンを加え、50 で 24 時間攪拌した。GC 収率: 75%、単離収率: 58%。

【0133】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 2.40 (s, 3H), 7.18-7.66 (m, 10H), 8.08-8.12 (dd, 1H), 8.66-8.74 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 17.31, 122.31, 122.85, 125.07, 125.60, 126.19, 126.33, 126.80, 127.02, 127.42, 128.39, 129.33, 129.936, 130.35, 131.88, 132.30, 137.06, 140.70。

【0134】実施例 7

ピロール[1,2-a]-3,4-ジエチル-キノリン

【化 48】



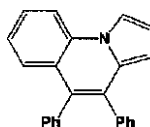
実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、2, 2' - ジプロモビフェニルの代わりに、2, 2' - ジプロモ - 1 - フェニルピロールを用いた。また、1 - ヘキシンを加え、50 で 12 時間攪拌する代わりに、3 - ヘキシンを加え、50 で 24 時間攪拌した。GC 収率: 73%、単離収率: 68%。

【0135】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 1.01-1.26 (m, 6H), 2.75-2.90 (m, 4H), 6.42 (dd, J=2.75 1 H), 7.16-7.39 (m, 2H), 7.73 (d, J=8.44, 1H), 7.79 (d, J=8.26, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 14.23, 14.92, 20.35, 22.52, 100.46, 111.47, 112.31, 114.37, 123.32, 123.76, 125.04, 126.22, 126.50, 129.88, 131.79, 132.83。

【0136】実施例 8

ピロール[1,2-a]-3,4-ジフェニルキノリン

【化 49】



実施例 1 と同様の手順で行った。ただし、2, 2' - ジプロモビフェニルの代わりに、2, 2' - ジプロモ - 1 - フェニルピロールを用いた。また、1 - ヘキシンを加え、50 で 12 時間攪拌する代わりに、1, 2 - ジフェニルアセチレンを加え、50 で 24 時間攪拌した。GC 収率: 100%、単離収率: 83%。

【0137】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 6.24-6.25 (dd, 1H), 6.77-6.80 (d, 1H), 7.15-7.29 (m, 11

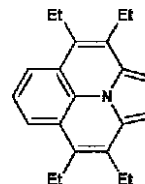
34

H), 7.41-7.44 (m, 1H), 7.49-7.55 (m, 1H), 7.96 (d, J=8.07, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 104.27, 112.26, 112.91, 114.04, 123.38, 124.74, 126.71, 126.93, 127.56, 127.69(2C), 127.76(2C), 128.11, 128.41, 130.20(2C), 130.83, 131.47(2C), 131.99, 132.71, 137.60, 137.72。

【0138】実施例 9

3,4,8,9-テトラエチル-9b-アザ-シクロペンタ[cd]フェナレン

10 【化 50】



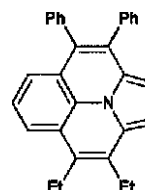
実施例 7 で得られたピロール[1,2-a]-3,4-ジエチル-キノリン (190mg, 0.5mmol) を溶解したヘキサン(5ml) を 0 に冷却し、そこに n-BuLi (2.0eq.) を滴下した。1 時間後、CrCl₃ (79mg, 0.5mmol) と THF (5ml) を加え室温で 1 時間攪拌した後、3 - ヘキシン (2eq.) を加え、50 で 3-24 時間攪拌した後、3N HCl 水溶液で加水分解した。その後、抽出して硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去し、カラムクロマトグラフィーにより単離し、表題化合物を得た。単離収率: 29%

【0139】¹H NMR (300 MHz, ベンゼン-d₆): 1.18 (t, 3H), 1.26 (t, 3H), 2.75-2.82 (q, 8H), 6.98 (m, 2H), 7.47 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, ベンゼン-d₆): 13.34, 14.93, 21.03, 22.68, 103.46, 116.10, 123.48, 125.57, 127.17, 127.43, 128.29, 130.17。

【0140】実施例 10

3,4-ジエチル-8,9-ジフェニル-9b-アザ-シクロペンタ[cd]フェナレン

【化 51】

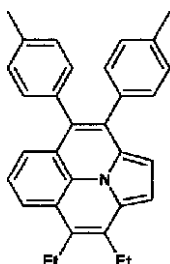


【0141】実施例 9 と同様の手順で行った。ただし、3 - ヘキシンの代わりに 1, 2 - ジフェニルアセチレンを用いた。単離収率: 40 %。

【0142】¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 1.25 (t, 3H), 1.31 (t, 3H), 2.90-2.99 (q, 8H), 6.66 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 7.13-7.35 (m, 11H), 7.50 (d, 1H). ; ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, Me₄Si): 13.34, 14.93, 21.03, 22.68, 103.46, 116.10, 123.48, 125.57, 127.17, 127.43, 128.29, 130.17. ; 高分解能質量分析: 計算値 C₃₀H₂₅N 399.1964、実測値 399.1987。

35

【 0 1 4 3 】 実施例 1 1
 3,4-ジエチル-8,9-ジ-p-トリル-9b-アザ-シクロペンタ
 [cd]フェナレン
 【化 5 2】



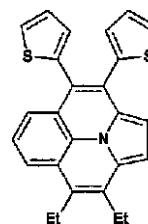
【 0 1 4 4 】 実施例 9 と同様の手順で行った。ただし、
 3 - ヘキシンの代わりに、1 , 2 - ジ - p - トリル - ア
 セチレンを用いた。単離収率：49%。

【 0 1 4 5 】 ¹H NMR (300 MHz, ベンゼン-d₆): 1.21
 (t, 3H), 1.28 (t, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.05 (s, 3H),
 2.74-2.85 (q, 8H), 6.93-6.99 (dd, 2H), 7.17-7.98
 (m, 3H), 7.32 (d, 4H), 7.17 (d, 4H), 7.42-7.47 (m,
 3H). ; ¹³C NMR (75 MHz, ベンゼン-d₆): 13.24, 14.
 88, 21.07, 21.13, 21.17, 22.68, 104.08, 106.62, 11
 6.73, 118.89, 123.47, 125.32, 127.20, 128.29, 128.
 98, 129.39, 129.53, 130.42, 130.62, 131.25, 131.3
 1, 132.48, 135.53, 135.80, 136.36, 136.66。

【 0 1 4 6 】 実施例 1 2
 3,4-ジエチル-8,9-ジ-チオフェン-2-イル-9b-アザ-シク

36

ロペンタ[cd]フェナレン
 【化 5 3】



【 0 1 4 7 】 実施例 9 と同様の手順で行った。ただし、
 10 3 - ヘキシンの代わりに、1 , 2 - ジ - チオフェン - 2
 - イル - アセチレンを用いた。単離収率：38 %。

【 0 1 4 8 】 ¹H NMR (300 MHz, ベンゼン-d₆): 0.87
 (t, 3H), 0.94 (t, 3H), 2.37-2.49(q, 4H), 6.43-6.46
 (m, 1H), 6.52-6.55 (m, 1H), 6.61 (d, 1H), 6.68
 (d, 1H), 6.82-6.84 (m, 2H), 6.96 (t, 1H), 7.05 (d,
 1H), 7.16 (d, 1H). ; ¹³C NMR (75 MHz, ベンゼン-
 d₆): 13.18, 14.82, 21.01, 22.60, 104.40, 107.68,
 117.15, 119.07, 122.53, 123.62, 125.02, 126.17, 12
 6.62, 127.08, 127.28, 128.29, 128.67, 128.73, 129.
 20, 130.28, 132.14, 138.73, 139.32。

【 0 1 4 9 】

【発明の効果】本発明の方法により、結合で結合した
 2つの芳香環を簡便かつ効率的に縮合環に変換するこ
 とができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド [*] (参考)
C 0 7 D 471/04	1 0 4	C 0 7 D 471/04	1 0 4 Z
471/16		471/16	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 4C065 AA03 AA07 BB04 BB09 CC01
 CC03 DD01 EE02 EE03 HH02
 JJ01 KK01 LL01 PP03 PP06
 QQ01
 4H006 AA02 AC28 BA02 BA14 BA44
 BB12 BB15 BB20 BB22 BC10
 BC11 BC34 BJ50 KC30
 4H039 CA41 CH10