

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4303978号
(P4303978)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 17/093 (2006.01) C O 7 C 17/093
C O 7 C 25/18 (2006.01) C O 7 C 25/18
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-51876 (P2003-51876)
 (22) 出願日 平成15年2月27日(2003.2.27)
 (65) 公開番号 特開2004-256500 (P2004-256500A)
 (43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)
 審査請求日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (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 李 艶忠
 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
 審査官 富永 保

最終頁に続く

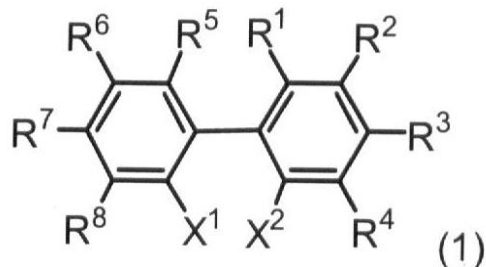
(54) 【発明の名称】 ジハロゲン化ビフェニル誘導体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示される非対称ジハロゲン化ビフェニル誘導体。

【化1】



〔式中、R¹、R²、R³及びR⁴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炭化水素基であり、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、水素原子であり、

ただし、R¹及びR²、R²及びR³、並びに、R³及びR⁴は、互いに架橋してC₄~C₂₀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く、

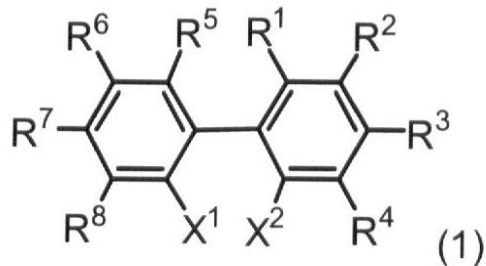
X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子である。]

【請求項2】

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、塩素、臭素またはヨウ素である、請求項1に記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体。

【請求項3】

下記式(1)で示されるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法であって、
【化2】



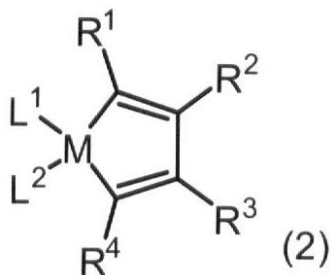
10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^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 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、水素原子であり、

ただし、 R^1 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、並びに、 R^3 及び R^4 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_{20}$ 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く、 X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子である。]

20

遷移金属化合物存在下、下記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンと、
【化3】



30

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

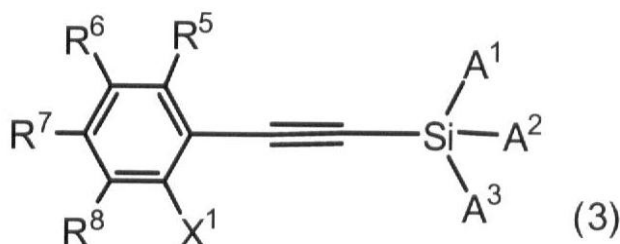
M は、遷移金属を示し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]

下記式(3)で示されるアセチレンと

40

【化4】



50

[式中、 X^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。

A^1 、 A^2 及び A^3 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ピリジニル基；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、又は水酸基である。]

を反応させ反応混合物を得る工程と、前記反応混合物をハロゲン化剤で処理する工程とを含むことを特徴とするジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

【請求項 4】

前記遷移金属化合物が、パラジウム錯体又はニッケル錯体である、請求項 3 に記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

10

【請求項 5】

M が周期表第 4 族から第 6 族の遷移金属である、請求項 3 又は 4 に記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

【請求項 6】

M がチタン、ジルコニウム、ハフニウムである、請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

【請求項 7】

前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵-配位系配位子であって、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基である、請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

20

【請求項 8】

A^1 、 A^2 及び A^3 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 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基である、請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

【請求項 9】

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、塩素、臭素またはヨウ素である、請求項 3 ~ 8 のいずれかに記載のジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジハロゲン化ビフェニル誘導体に関し、より詳しくは 2, 2'-ジハロゲン化ビフェニル誘導体およびそ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】

ジハロゲン化ビフェニル誘導体は、触媒の配位子合成の中間体として利用されるほか、機能性材料の合成中間体として利用価値が高い。ジハロゲン化ビフェニル誘導体を製造する方法としては、例えば、ジヨードベンゼンやジブロモベンゼンにブチルリチウムを加えてカップリング反応をさせる方法が知られている。しかしながら、出発物質であるジハロゲンベンゼンが置換基を有する場合、ビフェニレンが優先的に生成されるといった欠点があった。また、上記カップリング反応による手法では、得られる生成物が対称的であり、非対称な 2, 2'-ジハロゲン化ビフェニルを得ることが特に難しいという問題があった。

40

【0003】

従って、任意の置換基を有する非対称 2, 2'-ジハロゲン化ビフェニル誘導体を簡便かつ高収率で得ることができるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法が望まれていた。

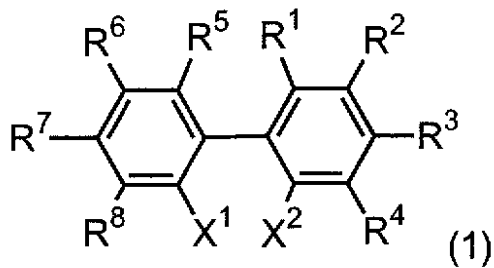
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 態様では、下記式 (1) で示される非対称ジハロゲン化ビフェニル誘導体が提供される。

【化 5】

50



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 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、又は水酸基であり、ただし、 R^1 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、 R^5 及び R^6 、 R^6 及び R^7 、並びに R^7 及び R^8 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く、 X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子であり、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、 R^4 と R^8 、及び、 X^1 と X^2 の組合せのうち、少なくとも1組が同一の基ではない。]

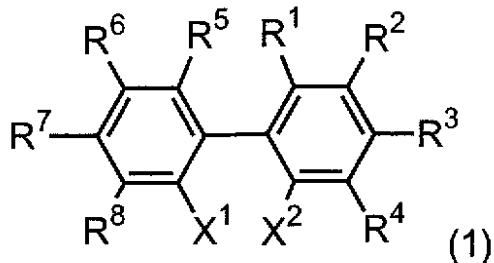
10

【0005】

20

また、本発明の第2態様では、下記式(1)で示されるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法であって、

【化6】

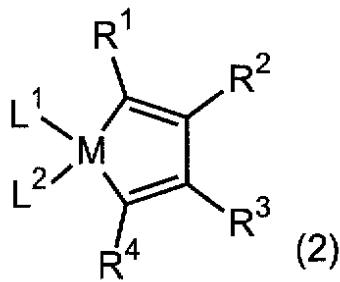


30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 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、又は水酸基であり、ただし、 R^1 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、 R^5 及び R^6 、 R^6 及び R^7 、並びに R^7 及び R^8 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く、 X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子である。] 遷移金属化合物存在下、下記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンと、

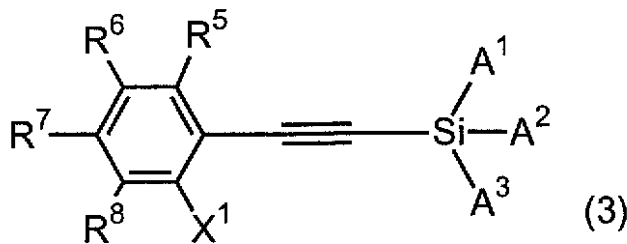
40

【化7】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上記の意味を有する。Mは、遷移金属を示し、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。但し、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。]下記式(3)で示されるアセチレンと
【化8】

10



20

[式中、 X^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。 A^1 、 A^2 及び A^3 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ピリジニル基；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、又は水酸基である。]を反応させ反応混合物を得る工程と、前記反応混合物をハロゲン化剤で処理する工程とを含むことを特徴とするジハロゲン化ピフェニル誘導体の製造方法が提供される。

【0006】

また、本発明の第1態様および第2態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 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、水素原子又は置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましい。

30

【0007】

また、本発明の第1態様および第2態様において、 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、塩素、臭素またはヨウ素であることが好ましい。

【0008】

本発明の第2態様において、前記遷移金属化合物が、パラジウム錯体又はニッケル錯体であることが好ましい。

【0009】

また、本発明の第2態様において、Mが周期表第4族から第6族の遷移金属であることが好ましく、Mがチタン、ジルコニウム、ハフニウムであることがさらに好ましい。

40

【0010】

また、本発明の第2態様において、前記アニオン性配位子が、非局在化環状⁵-配位系配位子であって、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基であることが好ましい。

【0011】

また、本発明の第2態様において、 A^1 、 A^2 及び A^3 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 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基であることが好ましい。

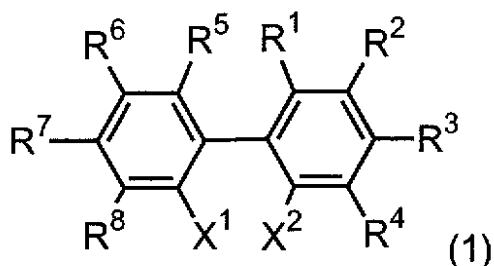
【0012】

50

【発明の実施の形態】

本発明の第1態様では、下記式(1)で示される非対称ジハロゲン化ビフェニル誘導体が提供される。

【化9】



10

【0013】

上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 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；又は水酸基である。

【0014】

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、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 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。

20

【0015】

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。

30

【0016】

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、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

【0017】

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、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

40

【0018】

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。

【0019】

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、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

50

【0020】

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。

【0021】

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。

10

【0022】

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。

【0023】

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、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

20

【0024】

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。

【0025】

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、ピフェニルオキシ等を挙げることができる。

30

【0026】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 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。

40

【0027】

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。

【0028】

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

50

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。

【0029】

本発明において、 R^1 及び R^2 、 R^2 及び R^3 、 R^3 及び R^4 、 R^5 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。

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

本発明において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 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 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であることが好ましく、水素原子； $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが更に好ましく、水素原子、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、フェニルであることがより好ましい。

【0034】

本発明において、上記式(1)中、 X^1 及び X^2 は、ハロゲン原子である。 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、塩素、臭素またはヨウ素であることが好ましい。

【0035】

本発明の第1態様において、上記式(1)で示されるジハロゲン化ビフェニル誘導体は非対称であり、式中、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、 R^4 と R^8 、及び、 X^1 と X^2 の組合せのうち、少なくとも1組が同一の基ではない。

【0036】

本発明の第1態様において、上記式(1)で示されるジハロゲン化ビフェニル誘導体が、1-ヨード-1'-プロモ-2,3,4,5-テトラエチルビフェニルであることが好ましい。

【0037】

本発明の第2態様では、本発明の第1態様にかかる非対称ジハロゲン化ビフェニル誘導体を含むジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法の一例が提供され、具体的には、遷移金属化合物存在下、下記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンと、下記式(3)で示されるアセチレンとを反応させ反応混合物を得る工程(第1工程)と、前記反応混合物をハロゲン化剤で処理する工程(第2工程)とを含むことを特徴とする下記式(1)で示

10

20

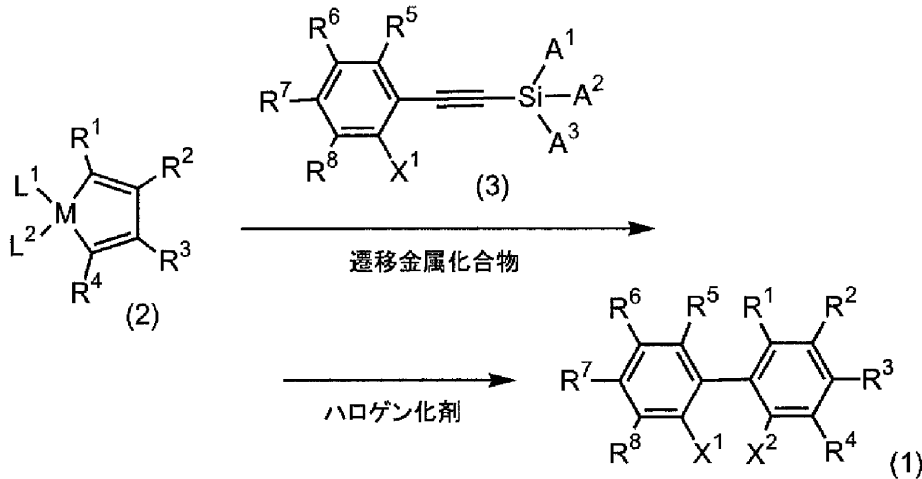
30

40

50

されるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法が提供される。

【化10】



10

【0038】

本発明の第2態様において、製造される上記式(1)で示されるジハロゲン化ビフェニル誘導体は非対称である必要がなく、対称であってもよい。具体的には、式中、 R^1 と R^5 、 R^2 と R^6 、 R^3 と R^7 、 R^4 と R^8 、及び、 X^1 と X^2 の組合せすべてが同一の基であってもよいし、異なってもよい。

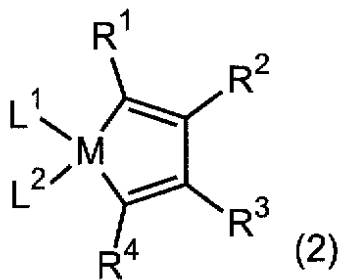
20

【0039】

本発明の第2態様において、第1工程では、下記式(2)でメタラシクロペンタジエンが用いられる。

【0040】

【化11】



30

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

【0041】

Mは、遷移金属を示す。Mとしては、周期表第4族～第6族の遷移金属であることが好ましく、周期表第4族の金属、即ち、チタン、ジルコニウム及びハフニウムであることが更に好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。

40

【0042】

L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、アニオン性配位子を示す。ただし、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよい。前記アニオン性配位子は、非局在化環状⁵-配位系配位子、 C_1 ～ C_{20} アルコキシ基、 C_6 ～ C_{20} アリールオキシ基又はジアルキルアミド基であることが好ましく、非局在化環状⁵-配位系配位子であることが更に好ましい。非局在化環状⁵-配位系配位子としては、置換されていてもよいシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基又はアズレニル基を挙げることができ、無置換のシクロペンタジエニル基、及び置換されたシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

【0043】

50

この置換シクロペンタジエニル基は、例えば、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*t*-ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、ジエチルシクロペンタジエニル、ジイソプロピルシクロペンタジエニル、ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基、オクタヒドロフルオレニル基及びアズレニル基である。

【0044】

非局在化環状⁵-配位系配位子は、非局在化環状系の1個以上の原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。水素の他に、周期表第14族の元素及び/又は周期表第15、16及び17族の元素のような1個以上のヘテロ原子を含むことができる。

【0045】

非局在化環状⁵-配位系配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、中心金属と、環状であってもよい、一つの又は複数の架橋配位子により架橋されていてもよい。架橋配位子としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、*o*- C_6H_4 又は2、2'- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ が挙げられる。

【0046】

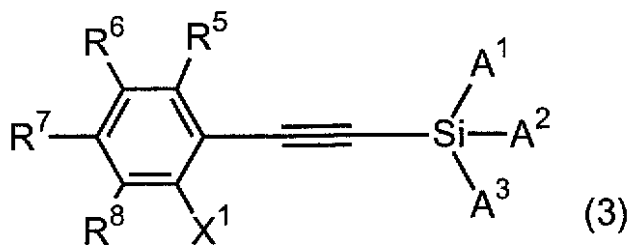
上記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンは、二つ以上のメタロセン部分(moiety)を有する化合物も含む。このような化合物は多核メタロセンとして知られている。前記多核メタロセンは、いかなる置換様式及びいかなる架橋形態を有していてもよい。前記多核メタロセンの独立したメタロセン部分は、各々が同一種でも、異種でもよい。前記多核メタロセンの例は、例えばEP-A-632063、特開平4-80214号、特開平4-85310、EP-A-654476に記載されている。

【0047】

本発明の第2態様において、第1工程では、下記式(3)で示されるアセチレンが用いられる。

【0048】

【化12】



[式中、 X^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、上記の意味を有する。]

【0049】

A^1 、 A^2 及び A^3 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ピリジニル基；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、又は水酸基である。

【0050】

A^1 、 A^2 及び A^3 で示される「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「ピリジニル基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ 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(

10

20

30

40

50

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。

【0051】

本発明において、 A^1 、 A^2 及び A^3 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 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基； $C_6 \sim C_{10}$ アリー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、フェニルであることがより好ましい。

10

【0052】

上記式(3)で示されるアセチレンの量は、メタラシクロペンタジエン(2)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~2モルである。

【0053】

本発明の第2態様において、第1工程は遷移金属化合物存在下で行う。

20

【0054】

本明細書において、遷移金属化合物は、金属塩でもよいし、金属錯体でもよい。金属塩の場合には、例えば、ニッケル、パラジウム、銅、ルテニウム又はロジウムと、塩酸、硫酸等の無機酸又はカルボン酸のような有機酸の塩であってもよい。例えば、ハロゲン化ニッケル(II)、ハロゲン化パラジウム(II)、ハロゲン化銅(I)、ハロゲン化ルテニウム(III)、ハロゲン化ロジウム(III)のような金属塩であってもよく、特に、ハロゲン化ニッケル(II)等が好ましく、用いられる。

【0055】

遷移金属化合物が金属錯体の場合には、4配位又は6配位であることが好ましい。配位子としては、ホスフィン、ホスファイト、アミン、ニトリル、又は、ハロゲン原子等が好ましい。配位子は、1座(unidentate)であってもよいし、2座(bidentate)、3座(tridentate)、又は、4座(tetradentate)であってもよい。

30

【0056】

ホスフィン、ジフェニルホスフィンのようなジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィンのようなトリアルキルホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような、-ビス(ジアリールホスフィノ)アルカン、P, P, P', P', P'', P''-ヘキサフェニル-トリスエチレンテトラホスフィンのようなP, P, P', P', P'', P''-六置換-トリスアルキレンテトラホスフィン等であってもよい。ホスファイトは、ホスフィンと同様である。

40

【0057】

アミンは、配位子としては、ピリジン、ピピリジン、キノリン等の芳香族アミンであってもよいし、エチレンジアミンのようなアルキレンジアミン、N, N, N', N'-テトラアルキルエチレンジアミンのようなN, N, N', N'-四置換アルキレンジアミン、トリスエチレンジアミンのようなトリスアルキレンジアミン等の脂肪族アミンであってもよい。

【0058】

本発明において、遷移金属化合物はパラジウム錯体又はニッケル錯体であることが好ましく、ニッケル錯体であることがより好ましい。

【0059】

50

ニッケル錯体は、4配位であることが好ましい。ニッケル錯体は、たとえば、 $NiX_2P^1P^2$ (式中、Xは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を示し、 P^1 及び P^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ホスフィン、ホスファイト又はアミンを示し、好ましくは、ホスフィン又はアミンを示し、更に好ましくはホスフィンを示す。ただし、 P^1 及び P^2 は、互いに架橋していてもよい。)であってよい。ホスフィン、ホスファイト又はアミンについては、上述の通りである。

【0060】

ニッケル錯体としては、たとえば、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロニッケル、ジクロロ(2,2'-ピピリジン)ニッケルが挙げられる。 $NiX_2P^1P^2$ で示されるニッケル錯体は、 NiX_2 で示されるニッケル塩と比べて、有機溶媒中での溶解度が向上するので、用途によっては、好ましい。たとえば、 NiX_2 で示されるニッケル塩を反応系が含まれている溶媒に添加し、所望により、更にホスフィンを溶媒に添加して *in situ*で、ニッケルホスフィン錯体を形成してもよい。

10

【0061】

パラジウム錯体は、 $Pd(Q^1)(Q^2)(Q^3)(Q^4)$ (式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ホスフィン、ホスファイト、アミン、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アリアルカルボニルオキシ基、ニトリル、又は、ハロゲン原子を示し、好ましくは、ホスフィン、アミン、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アリアルカルボニルオキシ基、又は、ハロゲン原子を示し、ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及び Q^4 の任意の2つ、3つ及び4つが、互いに架橋していてもよい。)であってよい。ホスフィン、ホスファイト又はアミンについては、上述の通りである。パラジウム錯体としては、たとえば、 $Pd(O-C(=O)R)_4$ (式中、Rはアルキル基又はアリアル基であり、互いに架橋していてもよい。)、 $[PdX_4]^{2-}$ (Xはハロゲン原子である。)、テトラキス(トリアリアルホスフィン)、 $PdCl_2(2,2'$ -ピピリジン)等が挙げられる。

20

【0062】

本発明の第2態様において、遷移金属化合物は、量論反応として、または触媒反応として第1工程の反応に関わる。

30

本発明の第2態様において、遷移金属化合物の量は、メタラシクロペンタジエン(2)1モルに対して、0.0001モル~5.0モルであることが好ましく、0.001モル~3.0モルであることが更に好ましく、0.01モル~2.0モルであることがより好ましい。

【0063】

本発明の第2態様において、第1工程の反応は酸化剤存在下で行うことが好ましい。本明細書において、酸化剤とは、還元された遷移金属を酸化することができる化合物を特に制限なく挙げることができる。本発明において、酸化剤としては、有機ハロゲン化物であることが好ましく、ジハロゲノアルカン又はアリアルハライドであることが更に好ましい。

40

【0064】

本明細書において、「ジハロゲノアルカン」としては、ジハロゲノ- $C_1 \sim C_{20}$ アルカンを挙げることができ、ジハロゲノ- $C_1 \sim C_{10}$ アルカンであることが好ましく、ジハロゲノ- $C_1 \sim C_6$ アルカンであることが更に好ましい。ジハロゲノアルカンの例としては、制限するわけではないが、ジクロロメタン、ジブromoメタン、ジヨードメタン、クロロブromoメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン、ジヨードエタン、ジクロロプロパン、ジブromoプロパン、ジヨードプロパン等を挙げることができる。

【0065】

本明細書において、「アリアルハライド」としては、アリアルクロライド、アリアルブromaid等を挙げることができる。

50

【 0 0 6 6 】

本発明の第 2 態様において、酸化剤を使用する場合は、クロロプロモメタン、ジプロモメタン、アリルクロライドを用いることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

本発明の第 2 態様において、酸化剤を使用する場合の酸化剤の量は、メタラシクロペンタジエン (2) 1 モルに対し、0 . 1 モル ~ 1 0 0 モルであり、好ましくは 0 . 5 モル ~ 1 0 モルであり、更に好ましくは、1 . 0 モル ~ 3 . 0 モルである。

【 0 0 6 8 】

本発明の第 2 態様の第 1 工程では、典型的には、上記式 (2) で示されるメタラシクロペンタジエンの溶液に、アセチレン (3) と遷移金属化合物と任意に酸化剤を添加し、攪拌して反応混合物を得る。メタラシクロペンタジエン (2) は単離されたものを用いる必要はなく、溶液中で調製されたメタラシクロペンタジエンをそのまま用いても良い。

10

【 0 0 6 9 】

本発明の第 2 態様の第 1 工程において、反応は、好ましくは - 1 0 0 ~ 3 0 0 の温度範囲で行われ、特に好ましくは - 8 0 ~ 2 0 0 の温度範囲、更に好ましくは - 8 0 ~ 6 0 の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0 . 1 パール ~ 2 5 0 0 パールの範囲内で、好ましくは 0 . 5 パール ~ 1 0 パールの範囲内である。

【 0 0 7 0 】

本発明の第 2 態様の第 1 工程において、溶媒としては、上記式 (2) で示されるメタラシクロペンタジエン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。

20

【 0 0 7 1 】

本発明の第 2 態様にかかるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法において、第 2 工程では、第 1 工程で得られた反応混合物をハロゲン化剤で処理し、ジハロゲン化ビフェニル誘導体を得る。

【 0 0 7 2 】

本発明の第 2 工程では、ハロゲン化剤を用いる。ハロゲン化剤としては、Cl₂、Br₂、I₂、ICl、N - クロロコハク酸イミド、N - プロモスクシンイミド、N - ヨードコハク酸イミド等を挙げることができ、特に、ICl を用いて反応混合物をヨード化することが好ましい。

30

【 0 0 7 3 】

本発明の第 2 工程において使用されるハロゲン化剤の量は、第 1 工程で得られる反応混合物 1 モルに対し、0 . 1 モル ~ 1 0 0 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 ~ 2 モルである。

【 0 0 7 4 】

本発明の第 2 態様の第 2 工程では、典型的には、第 1 工程で得られた反応混合物の溶液に、ハロゲン化剤を添加し、ジハロゲン化ビフェニル誘導体を得る。反応混合物は単離されたものを用いる必要はなく、第 1 工程で調製された溶液中の反応混合物をそのまま用いても良い。

40

【 0 0 7 5 】

本発明の第 2 態様の第 2 工程において、反応は、好ましくは - 1 0 0 ~ 3 0 0 の温度範囲で行われ、特に好ましくは - 8 0 ~ 2 0 0 の温度範囲、更に好ましくは - 8 0 ~ 6 0 の温度範囲で行われる。圧力は、例えば、0 . 1 パール ~ 2 5 0 0 パールの範囲内で、好ましくは 0 . 5 パール ~ 1 0 パールの範囲内である。

【 0 0 7 6 】

本発明の第 2 態様の第 2 工程において、溶媒としては、第 1 工程で得られた反応混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

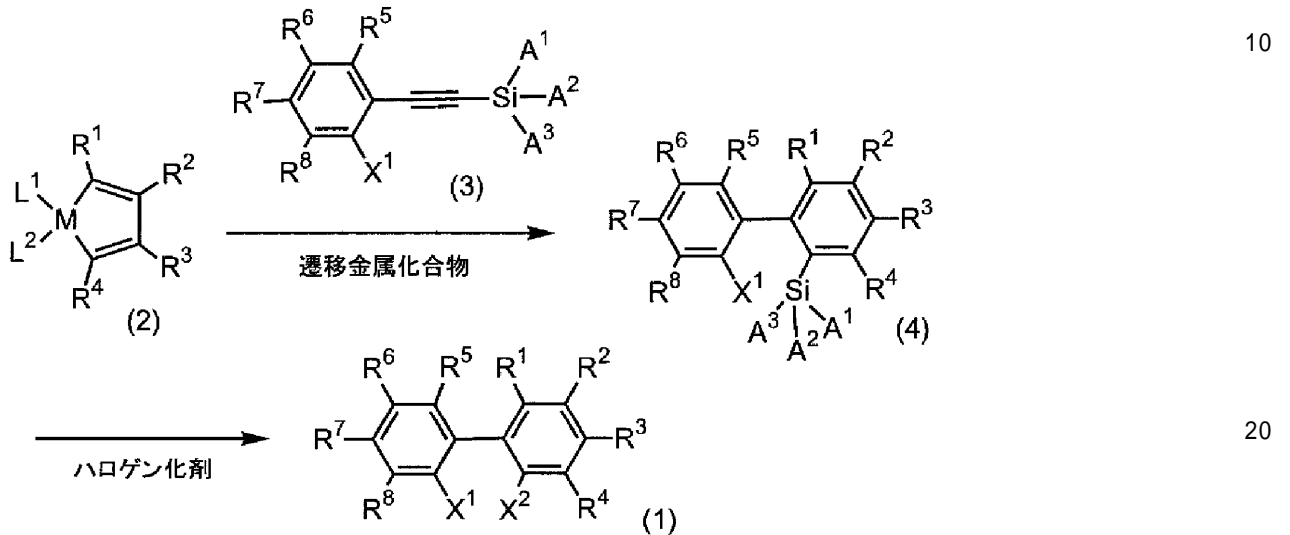
50

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。

【0077】

本発明の第2態様にかかるジハロゲン化ビフェニル誘導体の製造方法は、下記の間体(4)を経て、反応が進行するものと考えられる。

【化13】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 X^1 、 X^2 、 M 、 L^1 、 L^2 、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、上記の意味を有する。]

【0078】

もっともこのような反応経路は推論に過ぎず、本発明はこのような反応経路に限定されるものではない。

【0079】

本発明の第2態様の第1工程において使用される上記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンは、ビスシクロペンタジエニル金属ジアルキルのようなメタロセン1モルに、約2モルのアルキン又は約1モルのジインを作用させることにより得ることができる。本発明において、上記式(2)で示されるメタラシクロペンタジエンとして、例えば、下記のメタロセンを用いて合成することができる。

【0080】

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(ジ-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム。

【0081】

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；

10

20

30

40

50

ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジブチルチタン。

【0082】

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジブチルハフニウム。

10

20

【0083】

なお、以下のジクロロ体については、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属のような強塩基で還元するか、又は、ジアルキル体に変換してから、メタラシクロペンタジエンを生成させる。

【0084】

ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム。

30

【0085】

ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン；
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロチタン。

40

【0086】

ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム；

50

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(ジイソプロピルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム;
 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジクロロハフニウム。

10

【0087】

【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。

【0088】

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。試薬は、市販品を購入し、そのまま用いた。

【0089】

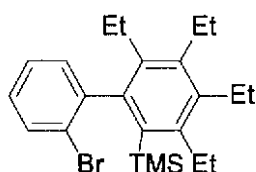
^1H 及び ^{13}C NMRスペクトルは、室温の CDCl_3 又は C_6D_6 (1% TMS含有)溶液を用いて、JEOL NMRスペクトロメーター上で測定した。ガスクロマトグラフ分析は、シリカガラスキャピラリカラムSHIMADZU CBP1-M25-025 及び SHIMADZU C-R6A-Chromatopac integrator を備えたSHIMADZU GC-14A ガスクロマトグラフで測定した。

20

【0090】

参考例 1

【化14】



30

THF (5 mL)中で、 Cp_2ZrCl_2 (292mg, 1mmol)、n-BuLi (2 mmol)及び3-ヘキシン(2 mmol)を用いて合成した対応するジルコナシクロペンタジエンに、(2-ブロモ-フェニルエチニル)-トリメチル-シラン(1.5 mmol)、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10 mol%)、 CHBrCl (2 mmol)を加え、反応混合物を50 に3時間かけて昇温させた。反応混合物に20%の NaHCO_3 を加えて反応を終了させ、ヘキサンで抽出した。有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した後、残渣について、シリカゲル(ヘキサン)のカラムクロマトグラフィを行い、標題化合物を得た。黄色液体。GC収率64%、単離収率55%。

【0091】

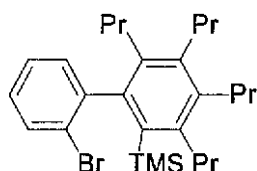
40

^1H NMR (CDCl_3) 0.01(s, 9H), 0.90(t, J = 7.4Hz, 3H), 1.20-1.35 (m, 9H), 2.10-2.30(m, 1H), 2.40-2.60(m, 1H), 2.70-3.00(m, 6H), 7.00-7.50(m, 3H), 7.64(d, J = 8.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR(CDCl_3) 3.33, 15.02, 15.86, 16.34, 17.66, 21.85, 22.35, 23.09, 26.48, 126.34, 126.59, 128.39, 132.18, 132.80, 134.17, 137.19, 140.06, 141.68, 144.84, 145.01, 146.23。

【0092】

参考例 2

【化15】



【 0 0 9 3 】

参考例 1 と同様の操作を行った。ただし、3 - ヘキシンの代わりに、4 - オクチンを用いた。黄色液体。GC収率80%、単離収率63%。

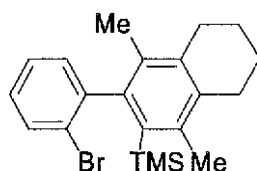
【 0 0 9 4 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), 0.00(s, 9H), 0.72(t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.10(t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.13(t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.15(t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.51-1.65(m, 8H), 1.98-2.08(m, 1H), 2.29-2.39(m, 1H), 2.54-2.85(m, 6H), 7.19-7.36(m, 3H), 7.63(d, $J = 8.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), 3.19, 14.59, 14.90, 15.00, 15.17, 24.02, 24.95, 25.47, 26.36, 31.72, 32.22, 32.87, 36.35, 126.29, 126.57, 128.31, 132.11, 132.73, 134.00, 136.18, 138.91, 140.54, 144.86, 144.89, 144.98。

【 0 0 9 5 】

参考例 3

【 化 1 6 】



【 0 0 9 6 】

参考例 1 と同様の操作を行った。ただし、3 - ヘキシン(2 mmol)の代わりに、デカ - 2 , 8 - ジン(1 mmol)を用いた。黄色液体。単離収率28%。

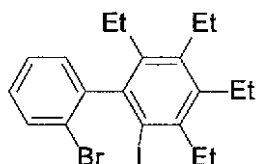
【 0 0 9 7 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), 0.00(s, 9H), 1.80-1.88(m, 7H), 2.43(s, 3H), 2.71(m, 4H), 7.15-7.35(m, 3H), 7.63(d, $J = 8.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3), 2.35, 15.94, 20.80, 22.83, 22.98, 28.02, 28.23, 125.94, 127.06, 128.43, 131.72, 132.05, 132.22, 133.37, 135.55, 136.81, 139.87, 144.12, 145.25。

【 0 0 9 8 】

実施例 1

【 化 1 7 】



参考例 1 で得られた化合物(1 mmol)のジクロロメタン溶液(5 mL)に、 ICl (1.5 mmol)を0 にて1時間かけて添加した。反応混合物を減圧下で濃縮した。シリカゲル(ヘキサン)のカラムクロマトグラフィーを行い、標題化合物を得た。白色固体。GC収率98%、単離収率80%。

【 0 0 9 9 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), 1.01(t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.28(t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.29(t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.32(t, $J = 7.8$ Hz, 3H), 2.25-2.37(m, 1H), 2.53-2.65(m, 1H), 2.76(q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.86(q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.03(q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.25-7.49(m

10

20

30

40

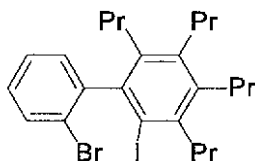
50

, 3H), 7.74(d, J = 7.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3), 14.37, 14.92, 15.70, 15.76, 22.00, 23.76, 25.10, 32.36, 106.69, 124.79, 127.07, 128.81, 131.85, 132.57, 139.36, 140.68, 140.82, 142.32, 143.86, 147.12。

【0100】

実施例2

【化18】



10

【0101】

実施例1と同様の操作を行った。ただし、参考例1で得られた化合物の代わりに参考例2で得られた化合物を用いた。単離収率70%。

【0102】

^1H NMR (CDCl_3), 0.70(t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.04(t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.07(t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.08(t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.51-1.62(m, 8H), 2.03-2.16(m, 1H), 2.34-2.44(m, 1H), 2.51-2.84(m, 6H), 7.14-7.38(m, 3H), 7.64(d, J = 7.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3), 14.53, 14.78, 14.97, 15.01, 23.45, 23.99, 24.83, 24.91, 31.80, 33.47, 34.69, 41.48, 106.975, 124.81, 126.99, 128.75, 131.80, 132.53, 138.34, 139.61, 139.71, 141.27, 143.82, 147.20。

20

【0103】

【発明の効果】

本発明により、任意の置換基を有する非対称2,2'-ジハロゲン化ビフェニル誘導体を簡便かつ高収率で得ることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 3 9 0 7 6 (J P , A)
特開昭 5 1 - 1 2 7 0 4 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 6 3 7 3 7 (J P , A)
Tetrahedron, (2001), 57(25), p.5321-6
Tetrahedron Lett., (2001), 42(17), p.3053-6
Chemical Abstracts, vol.131, abs.no.31974
Tetrahedron Lett., (1995), 36(48), p.8803-6
J.Org.Chem., (1965), p.5537-41
Torszell, Kurt, Optically active organic boron compounds. IV. Preparation of a quadrivalent borospiran, Acta Chem. Scand., 1962年, 16, 87-93, CA 57:16985
Hellwinkel, Dieter; Lindner, Wolfhard; Schmidt, Werner, The racemization of spirocyclic pentaaryl derivatives of Group 5A elements, I. Proton NMR investigations with overcrowded asymmetric phosphoranes, arboranes, and stiboranes, Chemische Berichte, 1979年, 112(1), 281-91
Yasuike, Shuji; Ohta, Hideo; Shiratori, Shinichi; Kurita, Jyoji; Tsuchiya, Takashi, Syntheses of the Group 15 1-benzoheteroepines, dibenzo[b,d]heteroepines and dibenzo[b,f]heteroepines involving the first isolated examples of arsepinines and bismepines, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1993年, (24), 1817-19
Miracle, Gary E.; Ball, Jared L.; Powell, Douglas R.; West, Robert, The first stable 1-silaallene, Journal of the American Chemical Society, 1993年, 115(24), 11598-9
Takahashi, Tamotsu 他, Carbon-carbon bond formation reaction of zirconacyclopentadiene with alkynes in the presence of Ni(II)-complexes, Journal of the American Chemical Society, 1999年, 121(48), 11093-11100

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)