

(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2001-97986  
(P2001-97986A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 F 9/50		C 0 7 F 9/50	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/24		B 0 1 J 31/24	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50	4 H 0 3 9
		47/02	4 H 0 5 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 24 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-277543

(22) 出願日 平成11年9月29日 (1999.9.29)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月28日～3月31日 開催の「日本化学会第76春季年会 (1999)」において文書をもって発表

(71) 出願人 593116962  
学校法人日本大学  
東京都千代田区九段南4丁目8番24号

(72) 発明者 清水 正一  
千葉県習志野市泉町1-2-1 日本大学  
生産工学部工業化学科内

(73) 発明者 白川 誠司  
千葉県習志野市泉町1-2-1 日本大学  
生産工学部工業化学科内

(74) 代理人 100105681  
弁理士 武井 秀彦

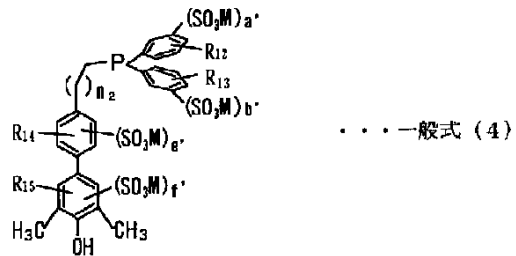
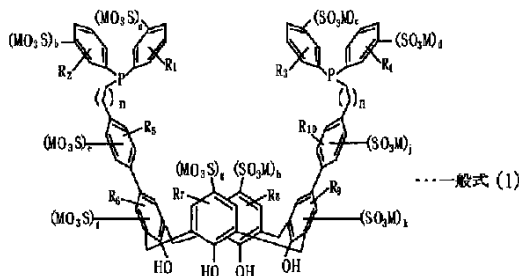
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規カリックスホスフィン及び新規ビフェニルアルキルホスフィンのスルホン化物、並びに該両新規ホスフィン化合物のスルホン化物を成分とする触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規カリックスホスフィン化合物、新規ビフェニルアルキルホスフィン化合物、その新規製造方法、新規中間体及び該両ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体触媒を用いたヒドロホルミル化方法を提供すること。

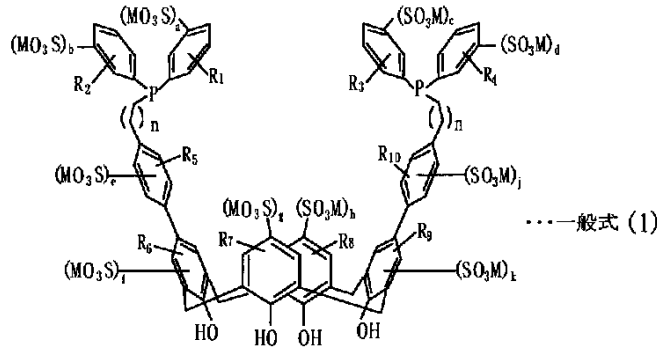
【解決手段】 次の一般式 (1)、(4)



で表わされる化合物 (式 (1) 中、n は 1 ~ 4 の整数を、R<sub>1</sub> 乃至 R<sub>10</sub> は低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を、a ~ f、j 及び k は 0 乃至 2 の整数を、g 及び h は 0 又は 1 を表わす。M はアルカリ金属原子または水素原子を表わす。)、(式 (4) 中、a' ~ f' は 0 乃至 2 の整数を、M はアルカリ金属原子または水素原子を、n<sub>2</sub> は 1 ~ 4 の整数を、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub> は低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)、及び、該両ホスフィン-ポリスルホン化物による VIII 族錯体触媒を用いる二相ヒドロホルミル化法。

【特許請求の範囲】

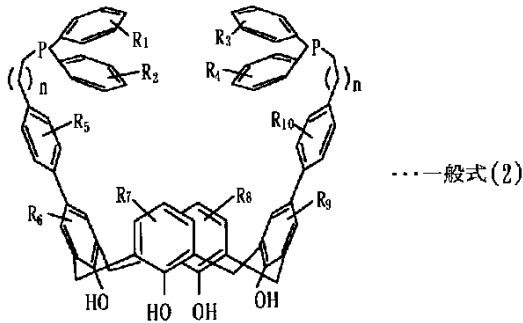
【請求項1】 次の一般式(1)



(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有する{ビス(ジフェニルホスフィノ)}-カリックス[4]アレーン。

【請求項2】 次の一般式(2)

【化2】

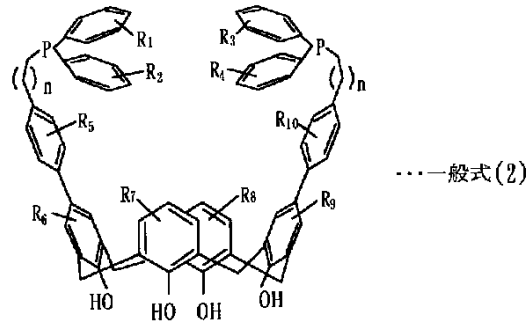


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素

※原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、nは1~4の整数を表わす。)で表わされる5, 17-ビス{4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニル}-2,5,2,6,2,7,2,8-テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン。

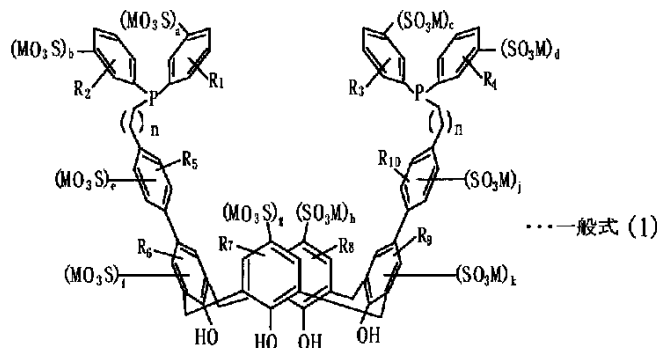
【請求項3】 次の一般式(2)

【化3】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、nは1~4の整数を表わす。)で表わされるカリックス[4]ホスフィン化合物を、ホウ酸存在下で直接スルホン化することを特徴とする次の一般式(1)

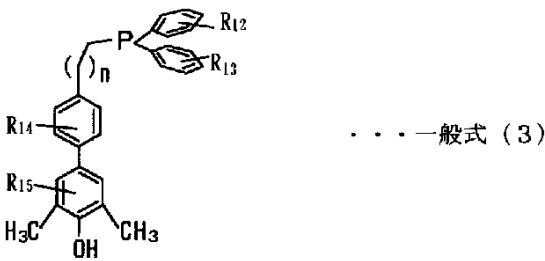
【化4】



(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立し

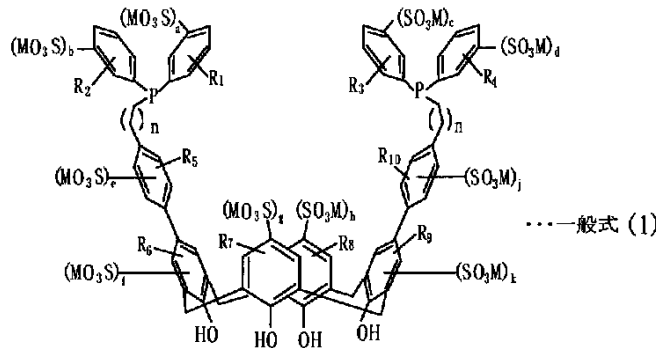
て0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有する{ビス(ジフェニルホスフィノ)}-カリックス[4]アレーンの製造方法。

【請求項4】 次の一般式(3)  
【化5】



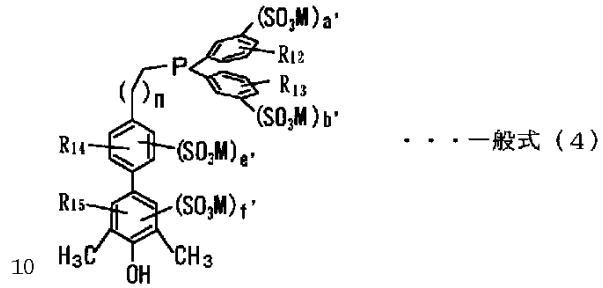
(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされる2,6-ジメチル-4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニルフェノール。

\*



(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有するカリックスホスフィン化合物のアルカリ金属塩、又は/及び次の一般式(4)

\*【請求項5】 次の一般式(4)  
【化6】

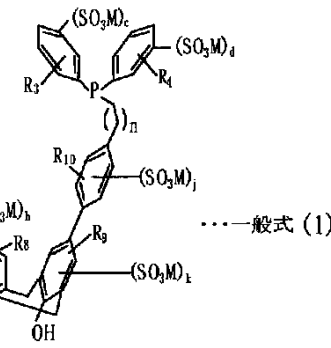


(式中、a'、b'、e'、f'はそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わす。但しa'、b'、e'及びf'の合計は4乃至8の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が1乃至2である。nは1~4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされるスルホン化された2,6-ジメチル-4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニルフェノール。

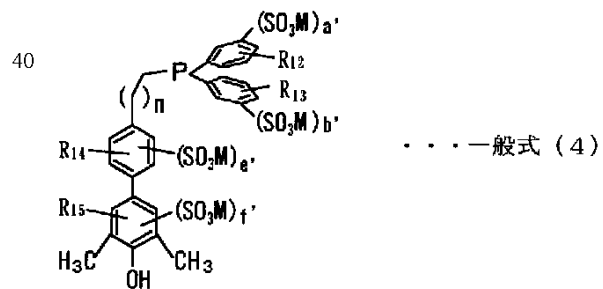
【請求項6】置換基を有していてもよいオレフィンに一酸化炭素と水素とを反応させて該オレフィンが含有する炭素原子数より1つ多い炭素原子数のアルデヒドを製造するヒドロホルミル化方法において、次の一般式(1)

\*

【化7】



【化8】



(式中、a'、b'、e'、f'はそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わす。但しa'、b'、e'及びf'の合計は4乃至8の整数を表わす。Mはそれぞれ独立し

てアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が1乃至2である。nは1～4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされる2,6-ジメチル-〔4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニル]フェノールのスルホン化物のアルカリ金属塩とVIII族の遷移金属の化合物とから生成する遷移金属錯体のヒドロホルミル化触媒の存在下に反応させることを特徴とするヒドロホルミル化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規カリックスホスフィン化合物、新規ビフェニルアルキルホスフィン化合物、それらのスルホン化合物、そのための新規中間体、及び該両ホスフィンのスルホン化物を成分とする触媒を用いるヒドロホルミル化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オキシ法或いはヒドロホルミル化は、オレフィン、多くの場合α-オレフィンが適当な触媒の存在下、高温高压で一酸化炭素と水素とを反応させ、例えば、R・CH:CH<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>=R・CH<sub>2</sub>・CH<sub>2</sub>・CHOによりアルデヒドを生成(Rは典型的には例えば水素原子やアルキル基)する方法として従来から知られている。触媒として初期にはコバルトカルボニル触媒が多く提唱されていたが、この触媒は、高い操作圧力を必要とし、アルデヒドと共に目的外のアアルコールを相当多量に生成しかつアセタールやエステル類等の副生物を伴うという問題に加えて、触媒に毒性及び揮発性があるので、脱コバルト生成物流を蒸留しアルデヒド生成物を回収する前に、コバルト触媒を破壊するため脱コバルト処理をしなければならないという問題がある。またα-オレフィンをヒドロホルミル化すると、目的とするn-アルデヒドの他にiso-アルデヒドが一定の割合で副生され、例えばWO88/00178号公報には、コバルト触媒を用いた場合に、プロピレン及び高級オレフィンから得られるn体-対iso体-アルデヒド生成物比はおよそ4:1である旨記載されている。

【0003】狭義の毒性ばかりでなく、広く、環境に優しい化学プロセス及びそのための触媒に対する要請が高まっており、例えばJ.Haqin,Chem.Enq.News 1994,72(16),pp22-25には、近い将来二酸化炭素の生成が大問題になると予想される中で、エネルギー消費及び廃棄性副生物の生成を最少化するための試みの成功例として、イソブチルベンゼンからイブプロフェンを製造するためのヘキスト法が紹介されており、E.M.Kirschener,Chem.Enq.News 1994,72(25),pp13-20には、ハロゲン化炭化水素溶剤を含む有機溶剤の使用抑制傾向及び使用量減少傾向に伴う少毒性溶剤への切換傾向及び水性液組成物への変換傾向が紹介されており、D.L.Illman,Chem.Enq.News 199

4,72(36),pp22-27には、廃棄性副生物の生成を最少化する有機合成法の必要性及び具体的事例が紹介されている。

【0004】水溶性金属錯体を触媒とする水相-有機相の二相系での反応は、金属触媒の回収再利用が容易であり、さらには溶媒として水だけを用いることが可能であるなど、多くの長所を有しており、ヘキスト社における水性ロジウム錯体によるローヌプラン法(Ruhrchemie/Rhone-Poulenc Process、フランス特許第2314910号明細書参照)を用いたブタナール製造等ヒドロホルミル化プロセスが工業的な成功例として挙げられ、米国特許第3527809号明細書にはロジウム錯体ヒドロホルミル化触媒として1つの典型的な含リン触媒の好ましい使用例が開示されている。Wolfqang,A.Herrmann及びChristian,W.Kohlpaintner Angew.Chem,Int.Ed.Enq. 1993,32,pp1524-1544やFerenco Joo,Eva Papp & Agnes Katho Topics in catalysis 1998,5,pp113-124に解説されるように、今後、水溶性金属錯体を触媒とする水相-有機相二相系での反応が、触媒循環における貴金属触媒の系外流失回避、触媒回収プロセスにおける分解や変性等の失活の回避によるプロセス高効率化のためにも、より検討されるようになるはずである。例えばEmile G.Kuntz CHEMTECH,1987,17,pp570-575には、プロピレンのヒドロホルミル化(ブタナール製造)においてトリフェニルホスフィンに比較しトリ(m-スルホフェニル)ホスフィンの三ナトリウム塩の方が収率、熱回収、触媒回収のいずれの点でも優れていることが記載されている。実際、ヒドロホルミル化の進歩はロジウム錯体配位子触媒に因るところが大きい。このロジウム触媒のおかげで、特に比揮発性触媒、低圧力、アルコール及び他の副生物の減少、イソ体生成割合の減少などが達成された。現在典型的には、配位子としてジフェニルホスフィノベンゼン-m-スルホン酸ナトリウム塩即ち、m-SO<sub>3</sub>Na-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>・P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(以下「TPPMS」ということもある)、フェニルホスフィノベンゼンジ(-m-スルホン酸ナトリウム塩)即ち、(m-SO<sub>3</sub>Na-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・P・C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(以下「TPPDS」ということもある)、トリ(フェニル-m-スルホン酸)ホスフィンの三アルカリ金属塩即ち、P(m-SO<sub>3</sub>Na-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(以下「TPPTS」ということもある)等が知られており、例えば特開平7-267890号公報にはTPPMSを配位子とするロジウム触媒を親水性溶剤であるポリアルキレングリコールと共にオキシ法に用いることが記載され、PCTWO99/15488号公報にはTPPTSに構造が類似のトリアリールスルホン酸ホスフィン二量体を配位子とするロジウム触媒を好ましくは親水性環状エーテル存在下に高級オレフィン基質のためのヒドロホルミル化に用いることが記載されている。例外的に、生成目的物がイソアルデヒドの場合、例えばヨーロッパ特許第0096988号明細書におけるように、ロジウム錯体ヒドロホルミル化触媒とホスフィンに代わるトリフェニ

ルホスファイトなどのホスファイト配位子の使用が推奨されることもある。

【0005】しかしながら、通常のロジウム錯体ヒドロホルミル化触媒を用いる水相-有機相二相系反応では長鎖オレフィンのような水への溶解度が極く低い基質については反応が殆ど進行しないという欠点がある。この問題を解決するため、例えばFanny Monteil, Rene Queau & Philippe Kalck *J. Organometallic Chemistry* 1994, 480, pp177-184には $\alpha$ -オクテンのヒドロホルミル化において $Rh_2(\mu-StBu)_2(CO)_2(TPPTS)_2$ の共溶媒としてエタノールWt.22%を用いた場合には、使用しない場合に比し反応収率が增大するがイソアルデヒドの割合も増大することが記載され、P. Purwanto, H. Delmas, *Catalysis Today* 1995, 24, pp135-140には、 $[RhCl(1,5-COD)]_2$ 錯体触媒(ここで1,5-CODはCycloocta-1,5-dieneを表す)を用いた $\alpha$ -オクテンのヒドロホルミル化において共溶媒としてのエタノール添加はオクテンの水相中への溶解性を増大することが記載され、R.V. Chaudhari, B.M. Bhanage & R.M. Deshpande *Nature* 1995, 373, pp501-503には非水溶性配位子例えば $PPPh_3$ を、 $[RhCl(1,5-COD)]_2/TPPTS$ 触媒系の相界面プロモータ配位子として用いることが記載され、Eric Monflier, Georges Fremy, Yves Castanet & Andre Mortreux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, pp2269-2271およびEric Monflier, Sebastien Tilloy, Georges Fremy, Yves Castanet & Andre Mortreux, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, pp9481-9484には長鎖オレフィンおよび生成アルデヒドを相間移動させる触媒としてメチル基変性 $\beta$ -シクロデキストリンを用いることが記載され、B. Fell & G. Papadogiannakis, *J. Molecular Catalysis* 1991, 66, pp143-154には $Rh_4(CO)_{12}$ とトリス(2-ピリジル)ホスフィンのスルホベタイン誘導体から得られ界面活性を有する水溶性触媒を用いることが記載され、Tamas Bartik, Hao Ding, Berit Bartik & Brian E. Hanson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 98, pp117-122には界面活性を有する水溶性触媒、ジソジウムビス(8-p-スルホネートフェニル)オクチル(Menth)ホスフィン(ここでMenthは1R, 3R, 4S(-)メンチルを表す)をスチレンのヒドロホルミル化に用いることが記載され、Hao Ding, Jianxing Kang, Brian E. Hanson, Christian W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 124, pp21-28には水溶性触媒として2, 2'-ビス{ジ[p-(3-p-スルホナトフェニルプロピル)フェニル]ホスフィノメチル}-1, 1'-ビフェニル(BISBI型ホスフィン)又は2, 2'-ビス{ジ[p-(3-p-スルホナトフェニルプロピル)フェニル]ホスフィノ}-1, 1'-ビナフタレン(BINAP型ホスフィン)をオクテン-1のヒドロホルミル化に用いることが記載され、B.E. Hanson, H. Ding & C.W. Kohlpaintner, *Catalysis Today* 1998, 42, pp421-429にはトリス[p-(10-p-スルホナトフェニル-デシル)フェニル]ホスフィンおよび2, 2'-ビス[ジ(p-(10-p-スルホナトフェニル-デシル)-フェニル]ホスフィノメチル]-1, 1'-ビフェニルの2種の界

10

20

30

40

50

面活性を有する水溶性触媒を用いることが記載され、Zi Lin Jin, Xianolai Zheng & Bernard Fell, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, 116, pp55-58には高温で有機相に移り低温で水相に戻る温度依存性の相間移動触媒としてのポリエーテル置換されたトリフェニルホスフィンを高級オレフィンの2相ヒドロホルミル化に用いることが記載され、Manfred T. Reetz & Siegfried R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, pp865-867には $\beta$ -シクロデキストリンで変性されたジホスフィン超分子触媒からなり基質選択性が卓越したヒドロホルミル化触媒を用いることが記載されている。しかしながら、これら何れの方法も生成物の分離や触媒の回収、再利用を難しくすることになり、真に実用的な方法は未だ開発されていない。例えば、温度依存性の相間移動触媒を用いる反応系では、相間移動触媒の分布を有利にするためトルエンなどの有機溶媒を使用する必要があり、また $\beta$ -シクロデキストリンに結合したジホスフィンを用いる場合には、再利用する際の触媒活性に問題がある。

【0006】一方、本発明者らは、カリックスアレーンをプラットフォームとするホスフィン配位子を用いて、この問題に取り組んできた。この種のホスフィン配位子は、ホスファカリックス又はカリックスホスフィンと呼ばれ、例えばリン含有のカリックスアレーンは親イオン性を有しランタン属元素及びアクチニウム属元素の分離抽出において興味ある挙動を示すことが知られ(Catherine Weiser-Jeunesse, Dominique Matt, Mohommad Reza Yaffian, Michel Burgard & Jack M. Harrowfield, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences. Serie II, Fascicule C, Chimie*, 1998, pp479-502)ている。このような点に鑑み本発明者らは、先に、トリメチルアンモニオメチル基を有する水溶性カリックス[n]アレーン(n=4, 6及び8)が水中でアルキルハライド及びアリアルキルハライドの求核置換反応を促進することを報告(S. Shimizu, K. Kito, Y. Sasaki, C. Hirai, *Chem. Commun.*, 1997, pp1629-1630)し、有機基質を水相に移送することによって非混合性反応基質相互間の反応を実現する効果的な逆相間移動触媒の最初の例として発表する機会を得た。

【0007】このホスファカリックスアレーンについて見れば、現在知られているホスファカリックスアレーンはほとんどが下部リムにホスフィンが結合したもの(例えば(1)C. Wiesser, C.B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* 1997, 165, pp93-161、(2)J.K. Moran, D.M. Roundhill, *Inorg. Chem.* 1992, 31, pp4213-4215、(3)D. Matt, C. Loeber, J. Vicens, Z. Asfari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, pp604-606、(4)C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fisher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, pp3097-3099、(5)M. Stolmar, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* 1997, 36, pp1694-1701、(6)C.B. Dieleman, D. Matt, P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.* 1997, 545-546, pp461-473、(7)C.B. Dieleman, D. Matt, I. Neda, R. Schmutzler, H.

Theonnessen, P.G. Jones, A.Harriman, J.Chem.Soc., Dalton Trans.1998, pp2115-2121. (8)P.Faidherbe, C.Wieser, D.Matt, A.Harriman, A.De Cian, J.Fisher, Eur.J.Inorg.Chem.1998, pp451-457. (9)C.Wieser, D.Matt, J.Fischer, A.Harriman, J.Chem.Soc., Dalton Trans.1997, pp2391-2402. (10)Z.Csok, G.Szalontai, G.Czira, L.Kollar, J.Organomet.Chem.1998, 570, pp23-29等々を参照)がほとんどで、アッパーリムにホスフィンが結合したものは数例報告されているにすぎず、かつその内容も、直立する4個のフェニル基が環状に配置することにより形成される環状のπ電子系構造に基く弱い結合能力による金属イオンの捕獲性に関するもの(C.Wieser-Jeunesse, D.Matt, A.De Cian, Angew.Chem.1998, 110, pp3027-3030; Angew.Chem.Int.Ed.Engl.1998, 37, pp2861-2864. F.Hamada, T.Fuqaki, K.Murai, G.William ORR, J.L.Atwood, J, Incl.Phenom.1991, 10, pp57-61)、芳香族ホスフォネート-ホスフィンオキシドをフェニルシランにより還元して芳香族ホスフォネート-ホスフィンを合成する合成法に関するもの(J.Gloede, S.Ozegowski, A.Kockritz, I.Keitel, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1997, 131, pp141-145)、ロウワーリムにホスフィンが結合したものと比較して金属イオンの捕獲性及び捕獲機構が異なることに関するもの(I.A.Baqatin, D.Matt, H.Thonnessen, P.Jones, Inorg.Chem.1999, 38, pp1585-1591)があるにすぎない。そして、このアッパーリムにホスフィンが導入され特異な構造を有するホスファカリックス[4]アレーンは、水系又は均質系相中で優れたイオン捕獲能を示す反面、その合成に要する\*

\* 反応ステップが多いという難点の他に、イオン捕獲の結果捕獲能を喪失した形成錯体の化学的挙動、特に高級オレフィンのような水溶解度が極く低い基質を含む二相反応系における包接能力は充分なものではなかった。

【0008】

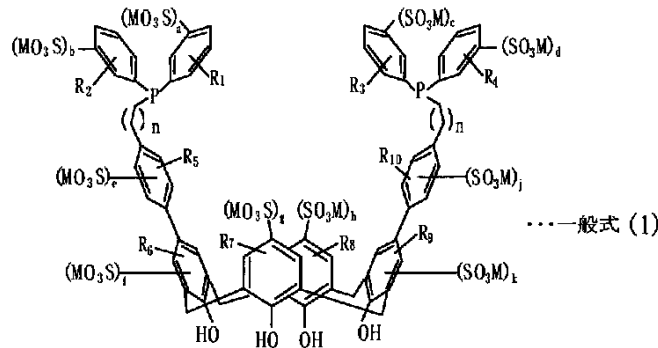
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記現状に鑑み、高い触媒活性を有する新規カリックスホスフィン化合物、新規ビフェニルアルキルホスフィン化合物、その合成に要する反応工程が従来の場合とほぼ同等以下の新規製造方法、そのための新規中間体及び該両ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体触媒を用いた収率、n-アルデヒド対iso-アルデヒドの生成物比共に優れたヒドロホルミル化方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】今般、本発明者等は、アッパーリムにホスフィンが導入された水溶性ホスファカリックス[4]アレーンのスルホン化アルカリ金属塩は、水相中で遷移金属と錯体を形成することにより、均一系金属触媒としてだけでなく、二相系ヒドロホルミル化において逆相間移動触媒としても作用し、優れた触媒活性を示し、さらには金属触媒の回収・再利用が活性の低下を伴わず実現できることを見出した。而して、上記目的は、本発明の(1)「次の一般式(1)

【0010】

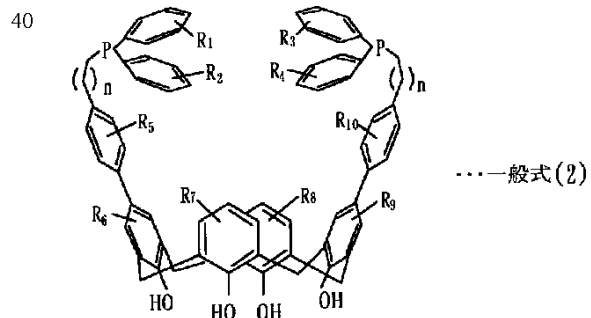
【化9】



(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有する「ビス(ジフェニルホスフィノ)」-カリックス[4]アレーン」、(2)「次の一般式(2)

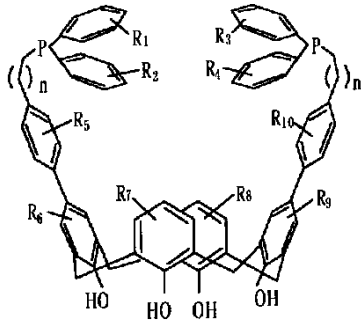
【0011】

【化10】



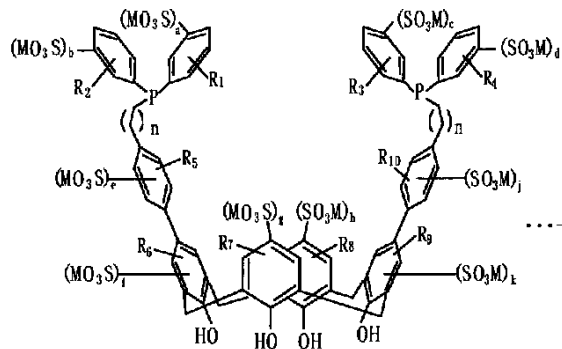
50 (式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R

9、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、nは1~4の整数を表わす。)で表わされる5-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニル}-2,5,2,6,2,7,2,8-テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン」、(3)「次の一般式(2)【0012】【化11】



...一般式(2)

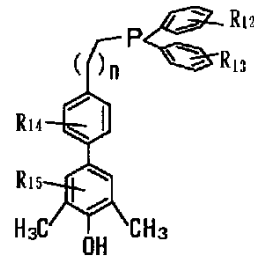
\* (式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、nは1~4の整数を表わす。)で表わされるカリックス[4]アレーンホスフィン化合物を、ホウ酸存在下で直接スルホン化することを特徴とする次の一般式(1)【0013】【化12】



...一般式(1)

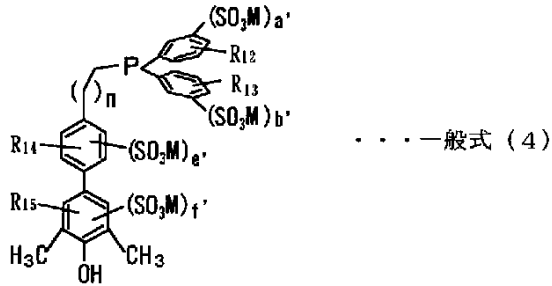
\*

(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有する{ビス(ジフェニルホスフィノ)}-カリックス[4]アレーンの製造方法」、(4)「次の一般式(3)【0014】【化13】



...一般式(3)

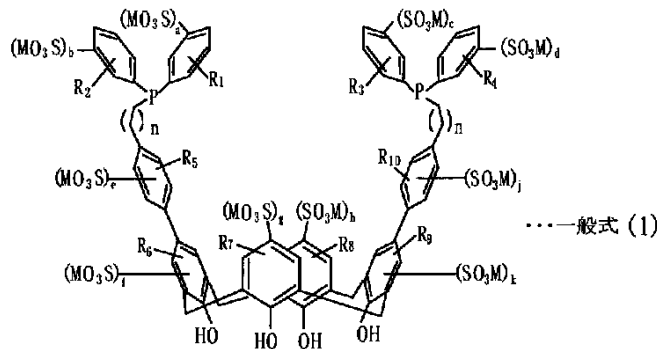
(式中、nは1~4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされる2,6-ジメチル-4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニルフェノール」、(5)「次の一般式(4)【0015】【化14】



(式中、a'、b'、e'、f' はそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わす。但しa'、b'、e'及びf'の合計は4乃至8の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水\*

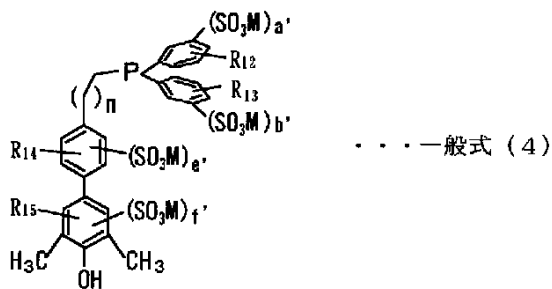
\*素原子のときはその合計数が1乃至2である。nは1～4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされる2,6-ジメチル-〔4-〔末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル〕フェニル〕フェノール、(6)「置換基を有していてもよいオレフィンに一酸化炭素と水素とを反応させて該オレフィンが含有する炭素原子数より1つ多い炭素原子数のアルデヒドを製造するヒドロホルミル化方法において、次の一般式(1)

【0016】  
【化15】



(式中、nは1～4の整数を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、a、b、c、d、e、f、j及びkはそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わし、g及びhはそれぞれ独立して0又は1を表わす。但しa、b、c、d、e、f、g、h、j及びkの合計は4乃至10の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が0又は1である。)で表わされるスルホン基を有するカリックスホスフィン化合物のアルカリ金属塩、又は/及び次の一般式(4)

【0017】  
【化16】



(式中、a'、b'、e'、f' はそれぞれ独立して0乃至2の整数を表わす。但しa'、b'、e'及びf'の合計は4乃至8の整数を表わす。Mはそれぞれ独立してアルカリ金属原子または水素原子を表わすが、但し水素原子のときはその合計数が1乃至2である。nは1～4の整数を表わし、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>は独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わす。)で表わされる2,6-ジメチル-〔4-〔末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル〕フェニル〕フェノールのスルホン化物のアルカリ金属塩とVIII族の遷移金属の化合物とから生成する遷移金属錯体のヒドロホルミル化触媒の存在下に反応させることを特徴とするヒドロホルミル化方法」により達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

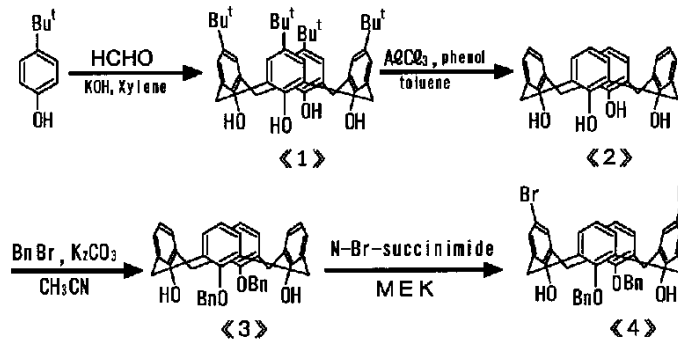
40 本発明の前記一般式(1)で表わされスルホンアルカリ金属塩を含有する新規カリックスホスフィン化合物は、4-tert-ブチルフェノールを出発原料として、次の反応式(1)、反応式(2)で示される工程を経て合成することができる。

【0019】  
【化17】



15

[反応式(1)]



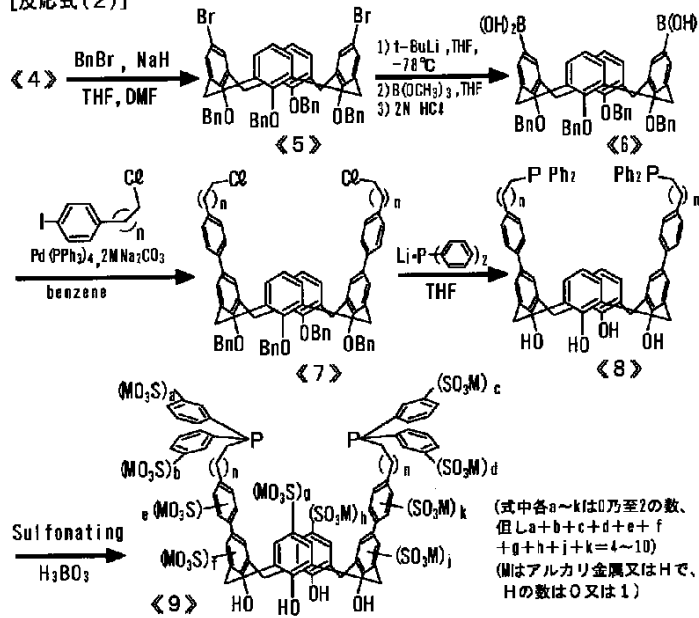
16

[反応式(1)]中では、簡略図示のため、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>を省略している。

[0020]

\*\*\*【化18】

[反応式(2)]



[反応式(2)]中では、簡略図示のため、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>を省略している。

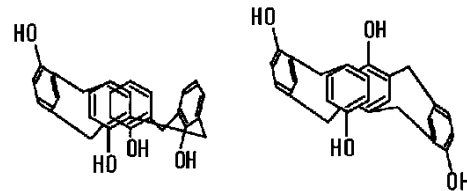
【0021】反応式(1)、反応式(2)においては説明を簡単にするためR<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>の記載を省略しているが、一般式(1)の{ビス(ジフェニルホスフィノ)}-カリックス[4]アレーン及び一般式(2)で示されるそのスルホン化物中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、特に0個の前記基であることが好ましく、又は1個の低級アルキル基、低級アルコキシ基、なかんづく炭素原子数2以下の低級アルキル基又は塩素原子であることが好ましい。

【0022】反応式(1)、反応式(2)で示される各工程において、最初の工程で、フェノールを使用せず4-tert-ブチルフェノールを使用し、《2》のテトラtert-ブチル-テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン

を経て《3》のテトラヒドロキシカリックス[4]アレーンを製造するのは、ホルミル化、換言すればカリックス[4]アレーン化の際のフェノールのオルト、パラ配向性による例えば次の構造式(3)で示されるような変形体の副成を回避するためである。

[0023]

【化19】



【0024】また、次工程で、《2》のカリックスアレーン下部(ロウワー部)のテトラヒドロキシ基を予めジベンジルオキシ化することによって、プロモ基を、ベン

ジロキシ化されたフェニル環のバラ位部分には導入せず、ベンジルオキシ化されていない即ちヒドロキシ基を有したままのフェニル環のバラ位のみプロモ基を導入できるように、《3》のジベンジルオキシジヒドロキシカリックス〔4〕アレートを合成し、次に、この《3》のジベンジルオキシ化されたカリックスアレートをジプロモ化して、《4》のジプロモジベンジルオキシジヒドロキシカリックス〔4〕アレートを合成し、その後、《4》のジプロモ化されたカリックスアレートの2つの下部残余ヒドロキシ基をもベンジルオキシ化して、

《5》のジプロモテトラベンジルオキシカリックス〔4〕アレートを合成する。  
【0025】そして、《5》のジプロモカリックスアレートのロウワー部の4つのヒドロキシ基が全てベンジルオキシ基の形になって保護されている間、下部バラ位のベンジルオキシ基の塩基性ベンゼン環の塩基性の影響で電子供与性が増した状態になっているアッパー部のジプロモ基は、塩基性（電子供与性）試薬例えばt-ブチルリチウムに速やかに攻撃されリチオ化し、トリメチルボロン酸と反応してボロン酸基に置換されて《6》の

カリックスアレーンジボロン酸が製造される。  
【0026】つぎに、《6》のジボロニックアシッドカリックスアレーンのボロン酸基の部分に、p-ヨードフェニルアルキル-末端-クロリドを反応させて、フェニルアルキル-末端-クロリド部分を延設し、1対の上腕部を有する《7》のビス〔4-（末端-クロロアルキル）フェニル〕-テトラベンジルオキシカリックス〔4〕アレートを合成する。

【0027】そしてつぎに、《7》のビス〔4-（末端-クロロアルキル）フェニル〕-テトラベンジルオキシカリックスアレーンに、リチウムジフェニルホスファイドを反応させて、《7》の該カリックスアレーンのアシル末端のジクロルを、ジフェニルホスフィノ化すると共にロウワー部のテトラベンジルオキシ基を加水分解し、《8》のビス〔4-（末端-ジフェニルホスフィノアルキル）フェニル〕-テトラヒドロキシカリックス〔4〕アレートを製造する。

【0028】《9》のカリックスアレーンのスルホン化物を得るための《8》のビス〔4-（末端-ジフェニルホスフィノアルキル）フェニル〕-テトラヒドロキシカリックスアレーンのスルホン化は、W.A.Herrmannら（Wolfgang A.Herrmann, G.P.Albanese, Rainer B.Manetsberger, Peter Lappe, Helmut Bahrmann, Angew.Chem.Int. Ed.Engl.1995, 34, pp811-813）のホスファンのスルホン化の方法に準じて、ホウ酸存在下に発煙硫酸（15～25%のSO<sub>3</sub>含有）により直接スルホン化することができる。

【0029】反応温度は20～60℃、好ましくは25～50℃、より好ましくは30～40℃であり、反応時間は反応温度にもよるが、一般的には10～40時間、

好ましくは20～30時間、より好ましくは22～28時間である。本発明においてはこのような条件下で、芳香族化合物の求電子置換反応における配向性から予期したように、選択的にスルホン基を導入でき、また予期したような個数のスルホン基例えば実施例に示されるように、正確に10個のスルホン基を導入することができる。

【0030】したがって、通常のスルホン化でしばしば存在させる促進剤、例えば硝酸の少量を使用する必要はない。本発明において硝酸の存在は、望ましくない含窒素カリックスアレーンの副生をもたらす、また、末端フェニル基に結合するホスフィン基の酸化を伴う。W.A.Herrmannらが前記Angew.Chem.Int.Ed.Engl.1995, 34, pp811-813中でホスフィンのスルホン化の場合について指摘すると同様、《8》のカリックスアレーンのスルホン化においても発煙硫酸はその酸化能によりホスフィン基の酸化を若干伴う。これを回避するため、トリメチルシランの使用は、W.A.Herrmannらの推奨するホスフィン基の酸化抑制の場合と同様に有効であるが、本発明においてはホウ酸をより有利に用いることができる。

【0031】斯して、10個未満のスルホン基の導入、即ち例えば4個のスルホン基の導入は、より緩和されたスルホン化の条件により容易に達成できる。むしろ、4個未満のスルホン基の導入も容易に行うことができるが、得られるスルホン酸誘導体の水溶性が満足すべきものでないので本発明では対象外のものとしている。

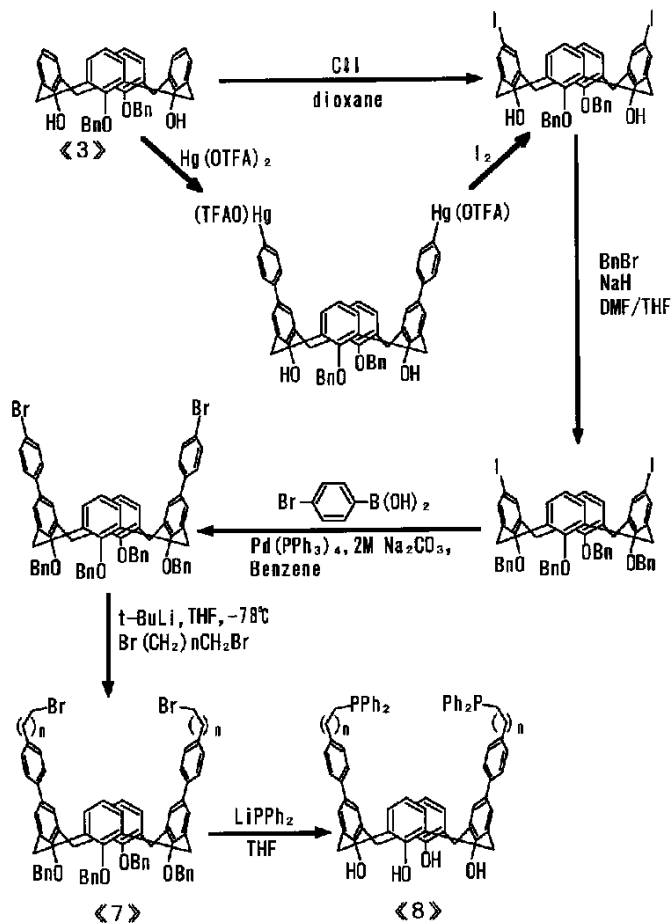
【0032】不所望な反応副生物（例えば典型的にはオキシホスフィン化合物）は慣用の精製操作例えばクロマトグラフィ（具体的には例えば以下の実施例で見られる）、フラッシュクロマトグラフィやGPCが挙げられる）、分別蒸留等により分離することができる。或いは再結晶により分離することができる。またこれら精製操作は、極く少量の他の不純物を除去するのにも無論役立つことになる。しかしながら、本発明におけるVIII族の遷移金属の化合物とから生成する遷移金属錯体触媒のための水溶性カリックスアレーン配位子として用いる場合には、前記極くスルホン基の導入位置が異なる分子が存在すること、及びスルホン酸の個数が異なる分子の混合物であることは決定的な欠陥になる訳ではないので、当該目的に対しては、通常このような精製は不可欠なものではない。

【0033】本発明におけるVIII族の遷移金属としては鉄属（Fe、Co、Ni）、パラジウム属（Ru、Rh、Pd）及び白金属（Os、Ir、Pt）が挙げられるが、好ましくはCo、Rh、Ir、より好ましくはRhが使用される。

【0034】さらに、前記反応式（1）、反応式（2）の合成ルートに代えて次に示されるような反応式（3）の合成ルート、反応式（4）の合成ルートにより本発明の5、17-ビス〔4-〔末端-（ジフェニルホスフィ

ノ) アルキル] フェニル} - 25, 26, 27, 28 - \* [0035]  
 テトラヒドロキシカリックス [4] アレーン及びそのス \* [化20]  
 ルホン化物を合成することができる。 \*

[反応式(3)] - 代替ルート1 -

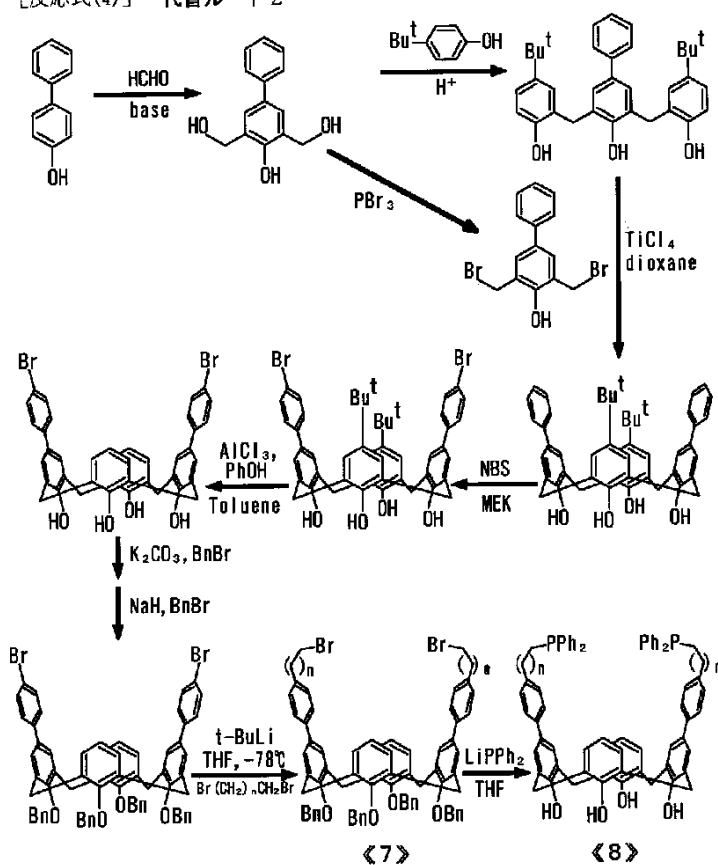


[0036]

[化21]

21  
[反応式(4)] 一代替ルート2-

22

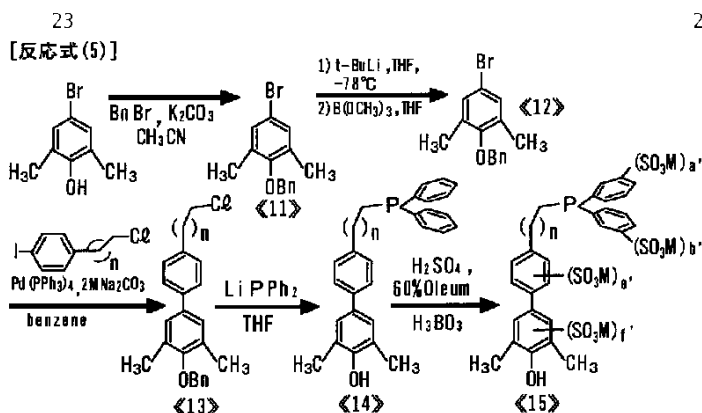


【0037】[一般式(3)、一般式(4)の化合物]更に別に、本発明においては、前記一般式(1)で表わされる{ビス(ジフェニルホスフィノ)ーカリックス[4]アレーンが、後程ヒドロホルミル化反応例にて示されるように、高い触媒活性を有するロジウム錯体触媒のための配位子として有用であることが見出されたので、これら結果を踏まえ、本発明者は、ロジウム錯体触媒を形成する際に該一般式(1)で表わされる{ビス(ジフェニルホスフィノ)ーカリックス[4]アレーンと類似する構造を自己組織化し得ると想定されるものは、二相系ヒドロホルミル化において同様の優れた効果を奏する可能性が大であるとの前提の下、そのような類似する構造

を自己組織化し得ると予想されるものとして、つぎの反応式(5)にて示される工程により式中《15》で示される2,6-ジメチル-{4-[2-(ジフェニルホスフィノ)エチル]フェニル}フェノールのスルホン化物(以下「《化合物15a》」と称することがある)、及び、2,6-ジメチル-{4-[3-(ジフェニルホスフィノ)プロピル]フェニル}フェノールのスルホン化物(以下「《化合物15b》」と称することがある)を製造し、同様に二相ヒドロホルミル化に供して、同様の好結果を得ることができた。

【0038】

【化22】



【反応式(5)】中では、図示を簡単にするため $R_{12} \sim R_{15}$ を省略している。

【0039】反応式(5)においては説明を簡単にするため $R_{12} \sim R_{15}$ の記載を省略しているが、一般式(3)の[2,6-ジメチル-4-[末端-(ジフェニルホスフィノ)アルキル]フェニル]フェノール及び一般式(4)で示されるそのスルホン化物中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ はそれぞれ独立して0個、1個又は2個の炭素原子数4以下の低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表わし、特に0個の前記基であることが好ましく、又は1個の低級アルキル基、低級アルコキシ基、なかんずく炭素原子数2以下の低級アルキル基又は塩素原子であることが好ましい。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【一般式(1)、一般式(2)の化合物の合成】

【実施例1(合成例1)】

【試薬の調整】

【乾燥テトラヒドロフラン】乾燥テトラヒドロフランは、テトラヒドロフランにベンゾフェノンとナトリウムを加え、アルゴン雰囲気下で還流した後、蒸留することにより準備した。

【0041】[p-ヨウ素化誘導体 1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン] (2-クロロエチル)ベンゼン69.2g(0.492mol)、ヨウ素50.0g(0.197mol)、オルト過ヨウ素酸二水和物22.4g(98.3mol)、硫酸2ml、酢酸500mlを混合し、70°Cで24時間攪拌した。反応終了後、水200mlを加え、クロロホルム200mlで1回、100mlで3回抽出した。この有機相を水100mlで3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した。さらに分別蒸留により3mmHgで120-121°Cの留分を回収し、o-、m-およびp-ヨウ素化誘導体(o-/m-/p-23:7:70 GC ratio)の混合物97.0g(0.364mmol)を収率74%で得た。これをさらに、分留管を用いて分別蒸留を繰り返すことにより、純度95%以上のp-ヨウ素化誘導体 1-

(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン24.9g(93.5mmol)を収率19%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (CDC1<sub>3</sub>, 89.5MHz)  $\delta$  7.62 (d, 2H, J=8.0Hz), 6.95 (d, 2H, J=8.4Hz), 3.66 (t, 2H, J=7.0Hz) 2.97 (t, 2H, J=7.2Hz);  $^{13}\text{C NMR}$  (CDC1<sub>3</sub>, 22.4MHz)  $\delta$  137.6, 130.8, 92.2, 44.5, 38.5; MS (EI) m/z 268 (M<sup>+</sup>+2, 18), 266 (M<sup>+</sup>, 49), 217 (100), 103 (10), 90 (27), 77 (14).

【0042】[1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン] 1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼンの合成方法と同様な方法で、(3-クロロプロピル)ベンゼン76.1g(0.492mol)を用いて合成し、分別蒸留により3mmHgで123-124°Cの留分を回収し、o-、m-およびp-ヨウ素化誘導体(o-/m-/p-24:2:72 GC ratio)の混合物114g(0.408mmol)を収率83%で得た。これをさらに、分留管を用いて分別蒸留を繰り返すことにより、純度95%以上のp-ヨウ素化誘導体 1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン24.8g(88.5mmol)を収率18%で得た。

$^1\text{H NMR}$  (CDC1<sub>3</sub>, 89.5MHz)  $\delta$  7.60 (d, 2H, J=8.3Hz), 6.94 (d, 2H, J=7.9Hz), 3.49 (t, 2H, J=6.4Hz), 2.71 (t, 2H, J=7.3Hz), 2.18-1.87 (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (CDC1<sub>3</sub>, 22.4MHz)  $\delta$  137.5, 130.6, 91.2, 43.9, 33.7, 32.2; MS (EI) m/z 282 (M<sup>+</sup>+2, 8), 280 (M<sup>+</sup>, 24), 217 (79), 115 (19), 90 (100), 77 (24).

【0043】[ジフェニルホスフィン] アルゴン気流下、トリフェニルホスフィン50.0g(0.191mol)、リチウム3.18g(0.458mol)、

乾燥テトラヒドロフラン300mlを混合し、50°Cで2時間攪拌した。放冷後、メタノールを加えてリチウムを分解した後、減圧濃縮により溶媒を留去した。これに氷で冷却した1N塩酸水溶液150mlを加え、クロロホルム100mlで3回抽出し、合わせた有機相を水100mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した。さらに分別蒸留により、3mmHgで130-132°Cの留分を回収し、ジフェニルホスフィン20.7g(0.111mmol)を収率58%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 89.5MHz)  $\delta$  8.08 (d, 1H), 7.91-7.24 (m, 10H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 22.4MHz)  $\delta$  134.3, 133.5, 132.6, 132.5, 131.0, 130.5, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5.

【0044】[5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-25, 26, 27, 28, -テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン《1》の合成]窒素ガス導入管、メカニカルスターラを備えた三口フラスコに、4-tert-ブチルフェノール100g(0.666mol)、水酸化ナトリウム1.20g(30.0mmol)、3.7%ホルムアルデヒド水溶液62mlを秤り取り、黄色アメ状になるまで120°Cで約2時間メカニカルスターラーで攪拌した。これを室温まで冷却した後、冷却管を備えたディーンスターク型トラップを連結した。これをジフェニルエーテル600mlを加え、窒素ガスを液面に吹き付けながら120°Cで1時間攪拌後、さらに2時間還流した。放冷後、酢酸エチル800mlを加え、得られた沈殿物を吸引ろ過により回収し、白色固体として反応式(1)中の《1》で示されるテトラ-tert-ブチル-テトラヒドロキシ-カリックスアレーン68.1g(0.105mol)を収率63%で得た。

$R_f=0.46$  ( $\text{CHCl}_3/\text{hexane } 3:4 \text{ v/v}$ );  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 89.5MHz)  $\delta$  10.38 (br s, 4H), 7.11 (s, 8H), 4.17 (br s, 4H), 3.57 (br s, 4H), 1.21 (s, 36H); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3130 (OH).

【0045】[25, 26, 27, 28, -テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン《2》の合成]窒素気流下、塩化アルミニウム52.6g(0.394mol)、フェノール34.8g(0.370mol)、《1》50.0g(77.1mmol)、トルエン400mlを混合し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、水500mlを加え30分間攪拌した後、有機相を分離し、これを無水硫酸マグネシウムを脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、クロロホルム-メタノールから再結晶し、白色固体として《2》の脱tert-ブチル化され

たカリックスアレーン24.2g(57.1mol)を収率74%で得た。

mp 313-314°C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 89.5MHz)  $\delta$  10.18 (s, 4H), 7.10-6.63 (m, 12H), 4.43-3.55 (br d, 8H); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3159 (OH).

【0046】[25, 27-ジベンジルオキシ-26, 28-ジヒドロキシカリックス[4]アレーン《3》の合成]《2》の12.0g(28.3mmol)、炭酸カリウム4.50g(32.6mmol)、アセトニトリル350mlを混合し、これにベンジルプロミド9.68g(56.6mmol)を加え12時間還流した。反応終了後、減圧濃縮により溶媒を留去し、クロロホルム250mlを加えこれを水100mlで2回洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、クロロホルム-メタノールから再結晶し、白色固体として《3》のジベンジルオキシ化されたカリックス[4]アレーン14.2g(23.5mmol)を収率83%で得た。

$R_f=0.40$  ( $\text{CHCl}_3/\text{hexane } 2:1 \text{ v/v}$ ); mp 240-242°C (lit. 220-223°C);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  7.80 (s, 2H), 7.66-7.63 (m, 4H), 7.38-7.36 (m, 6H), 7.05 (d, 4H,  $J=7.5\text{ Hz}$ ), 6.89 (d, 2H,  $J=7.5\text{ Hz}$ ), 6.75 (t, 2H,  $J=7.5\text{ Hz}$ ), 6.65 (t, 4H,  $J=7.5\text{ Hz}$ ), 5.06 (s, 4H), 4.31 (d, 4H,  $J=13\text{ Hz}$ ), 3.34 (d, 4H,  $J=13\text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 22.4MHz)  $\delta$  153.3, 151.9, 136.7, 133.1, 129.0, 128.7, 128.5, 128.0, 127.4, 125.4, 118.9, 78.3, 31.4; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3428 (OH). Anal. Calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_4$ : C, 83.42; H, 6.00. Found: C, 83.11; H, 6.20.

【0047】[5, 17-ジブromo-25, 27-ジベンジルオキシ-26, 28-ジヒドロキシカリックス[4]アレーン《4》の合成]《3》の14.0g(23.2mmol)、N-ブromosuccinimide 8.26g(46.4mmol)を2-ブタンオン600mlに溶解し、室温で40時間攪拌した。反応終了後、減圧濃縮により溶媒を留去し、白色固体として《4》のジブromo化されたカリックス[4]アレーンの17.5g(22.9mmol)を収率99%で得た。分析用の試料には、クロロホルム-メタノールから再結晶したものを用いた。

$R_f=0.54$  ( $\text{CHCl}_3/\text{hexane } 2:1 \text{ v/v}$ ); mp 300-305°C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$

1<sub>s</sub>, 270MHz) δ7.87 (s, 2H), 7.61-7.58 (m, 4H), 7.39-7.36 (m, 6H), 7.16 (s, 4H), 6.90 (d, 4H, J=7.0Hz), 6.80 (t, 2H, J=7.6Hz), 5.03 (s, 4H), 4.23 (d, 4H, J=13Hz), 3.27 (d, 4H, J=13Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDC1<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ152.5, 151.9, 136.4, 132.5, 130.8, 129.9, 129.4, 128.8, 128.3, 127.6, 125.6, 110.5, 31.2; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3314 (OH). Anal. Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 66.16; H, 4.49. Found: C, 65.98; H, 4.67.

【0048】 [5, 17-ジプロモ-25, 26, 27, 28-テトラベンジルオキシカリックス [4] アレーン《5》の合成] 《4》の10.0g (13.1mmol) をテトラヒドロフラン400mlとN, N-ジメチルホルムアミド40mlの混合溶液に溶解し、これに60%水素化ナトリウム-パラフィン3.40g (85.0mmol) を加え、室温で15分間攪拌した後、ベンジルプロミド7.50g (43.8mmol) を加え、室温で12時間攪拌した。反応終了後、メタノールで水素化ナトリウムを分解し、減圧濃縮により溶媒を留去した。これをクロロホルム200mlに溶解し、次に水100mlで2回洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、クロロホルム-メタノールから再結晶し、白色固体として《5》のテトラベンジルオキシ化されたカリックス [4] アレーン11.5g (12.2mmol) を収率93%で得た。

R<sub>f</sub>=0.66 (CHCl<sub>3</sub>/hexane 2:1 v/v); mp 190-192°C; <sup>1</sup>H NMR (CDC1<sub>3</sub>, 270MHz) δ7.32-7.18 (m, 20H), 6.74 (s, 4H), 6.61-6.49 (m, 6H), 4.91 (s, 4H), 4.89 (s, 4H), 4.10 (d, 4H, J=14Hz), 2.84 (d, 4H, J=14Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDC1<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ155.0, 154.5, 137.7, 137.4, 137.1, 134.4, 130.9, 129.8, 129.6, 128.4, 128.1, 128.0, 122.8, 115.1, 76.5, 31.2. Anal. Calcd for C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 71.34; H, 4.92. Found: C, 71.39; H, 5.06.

【0049】 [25, 26, 27, 28-テトラベンジルオキシカリックス [4] アレーン-5, 17-ジボロニックアシッド《6》の合成] アルゴン気流下、《5》の8.00g (8.49mmol) を乾燥テトラヒドロフラン150mlに溶解し、-78°Cに冷却した。これ

に1.7M tert-ブチルリチウム-ペンタン溶液15.0ml (25.5mmol) を加え、-78°Cで30分間攪拌した。これにトリメトキシボラン3.53g (34.0mmol) を加え、-78°Cで1時間、室温で2時間攪拌した後、水で冷却した2N塩酸水溶液150mlを加えた。これをクロロホルム200mlで2回抽出し、合わせた有機相を水100mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去し、粗生成物として黄色固体の《6》のカリックス [4] アレーン-ジボロニックアシッド7.33g (8.40mmol) を収率99%で得た。分析用の精製物を少量得た点を別にして、次の反応にはこの粗生成物《6》のジボロニックアシッドをそのまま用いた。

【0050】 [5, 17-ビス [4-(2-クロロエチル)フェニル]-25, 26, 27, 28-テトラベンジルオキシカリックス [4] アレーン《7a》の合成] アルゴン雰囲気下、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.119g (0.103mmol), 1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン3.66g (13.7mmol) をベンゼン30mlに溶解し、これに2M炭酸ナトリウム水溶液30mlを加えた。さらに、ベンゼン45mlに溶解した《6》の3.00g (3.44mmol) を加え、20時間還流した。反応終了後、クロロホルム50mlで2回抽出し、有機相を水50mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、フラッシュクロマトグラフィー (クロロホルム/ヘキサン 1:1 v/v) により精製し、白色固体として《7a》の(2-クロロエチル)フェニル化されたカリックス [4] アレーン 2.19g (2.06mmol) を収率60%で得た。

R<sub>f</sub>=0.61 (CHCl<sub>3</sub>/hexane 2:1 v/v); mp 150-154°C; <sup>1</sup>H NMR (CDC1<sub>3</sub>, 500MHz) δ7.47-7.08 (m, 32H), 6.37 (t, 2H, J=7.5Hz), 6.31 (d, 4H, J=7.5Hz), 5.10 (s, 4H), 4.83 (s, 4H), 4.25 (d, 4H, J=13Hz), 3.72 (t, 4H, J=7.3Hz), 3.07 (t, 4H, J=7.5Hz), 2.99 (d, 4H, J=13Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDC1<sub>3</sub>, 125MHz) δ155.5, 154.9, 139.6, 137.73, 137.68, 136.7, 136.2, 134.3, 133.9, 130.1, 129.2, 128.9, 128.3, 127.9, 127.84, 127.77, 127.1, 126.8, 76.9, 76.0, 45.0, 38.8, 31.5. Anal. Calcd for C<sub>72</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.42; H, 5.88. Found: C, 81.30; H, 6.05.

【0051】 [5, 17-ビス {4-[2-(ジフェニルホスフィノ)エチル]フェニル}-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシカリックス [4]アレーン《8a》の合成] アルゴン気流下、ジフェニルホスフィン3.15g (16.9mmol)を無水テトラヒドロフラン10mlに溶解し、0℃に冷却した。これに1.53Mn-ブチルリチウム-ヘキサン溶液11.0ml (16.8mmol)を加え、0℃で15分間攪拌した。このようにして得られた濃赤色のリチウムジフェニルホスファイド溶液を、無水テトラヒドロフラン10mlに溶解した《7a》の3.00g (2.82mmol)の溶液に、ニードル管を通して移し、アルゴン雰囲気下室温で1時間攪拌した後、2時間加熱還流した。さらに2時間ごとに2回、先のリチウムジフェニルホスファイド (8.5mmol) 溶液を加え、その後12時間還流した。放冷後、水で冷却した1N塩酸水溶液100mlを加えた。これをクロロホルム100mlで2回抽出し、合わせた有機相を水100mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、フラッシュクロマトグラフィー (クロロホルム/ヘキサン 2:1v/v) により精製し、白色固体として《8a》の (ジフェニルホスフィノ)エチルフェニル化されたカリックス [4]アレーン 1.92g (1.92mmol) を収率68%で得た。R<sub>f</sub>=0.45 (CHCl<sub>3</sub>/hexane 4:1v/v); m.p 134-140℃; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ 10.26 (s, 4H), 7.46-7.08 (m, 36H), 6.73 (t, 2H, J=7.6Hz), 4.31 (br d, 4H, J=9.6Hz), 3.59 (br d, 4H, J=11Hz), 2.74-2.68 (m, 4H), 2.38-2.34 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 148.8, 148.3, 141.5, 140.9, 138.8, 138.6, 138.2, 135.3, 133.2, 132.3, 129.1, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.7, 126.9, 122.3, 32.2, 31.9, 31.4, 30.5, 29.9; <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162MHz) δ -14.5 (s); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3167 (OH); Anal. Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>: C, 81.58; H, 5.84. Found: C, 81.12; H, 5.99.

【0052】 [5, 17-ビス {4-[2-(ジフェニルホスフィノ)エチル]フェニル}-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシカリックス [4]アレーンのスルホン化物の九ナトリウム塩、即ち5, 17-ビス {4-[2-(ジ(3-スルホノト)ホスフィノ)エチル]-2-または-3-スルホナトフェニル}-4, 11, 16, 23-テトラスルホナト-25, 26, 2

7, 28-テトラヒドロキシカリックス [4]アレーンの九ナトリウム塩: 《9a》の合成] ホウ酸0.927g (15.0mmol)を濃硫酸18.00mlに溶解し、これを0℃に冷却した。アルゴン気流下、これに《8a》の1.0g (1.0mmol)を加えた後室温に戻し、溶解するまで約1時間攪拌した。この溶液を再び0℃に冷却した後、アルゴンをバブリングさせながら、60%発煙硫酸10mlを約1時間かけてゆっくり滴下した。これを徐々に室温に戻した後、30℃で24時間攪拌した。放冷後、脱気した氷冷水80mlの入った三口フラスコにアルゴン気流下で滴下ロートを通して反応溶液を約1時間かけてゆっくり滴下した。これに、トリイソオクチルアミン15mlを含むトルエン溶液70mlをアルゴンでバブルさせた後加え、アルゴン気流下、室温で約3時間激しく攪拌し、生成物をトルエン相に抽出した。3時間後シリンジで水相を抜き取り、これに脱気した水50mlを加えアルゴン気流下で約10分間攪拌し、この水相をシリンジで抜き取るによりトルエン相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、脱気した水80mlを加え、さらにアルゴンでバブリングした7.5M水酸化ナトリウム水溶液5mlを加えた。これをアルゴン気流下、室温で約30時間攪拌し、生成物を完全に水相に抽出した。30分後、シリンジでトルエン相を抜き取り、残った水相にアルゴンでバブリングしたクロロホルム30mlを加え約5分間攪拌した後、クロロホルム相をシリンジで抜き取るにより水相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した。次に、この水相をアルゴンでバブリングした3M硫酸水溶液で中和した後、減圧濃縮によりできるだけ素早く水を留去した。得られた固体にアルゴンでバブリングしたメタノール200mlを加え、アルゴン気流下で約30分間激しく攪拌し、生成物をメタノールに溶解した。ろ過により硫酸ナトリウムを除き、濃縮して黄白色固体の水溶性カリックスホスフィンを得た。ここで得られた黄色固体の水溶性カリックスホスフィンには極微量の酸化副生成物のホスフィンオキシドも含まれていた。このようにして、含3CH<sub>3</sub>OH·6H<sub>2</sub>Oの固体として《9a》のデカスルホニックアアシドを1.77g得た。収率=(3CH<sub>3</sub>OH·6H<sub>2</sub>O結晶として)83%。<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>OD, 162MHz) δ -14.1 (s, 72%), -14.8 (s, 28%), 35.3 (vw s, P=0); Anal, Calcd for C<sub>68</sub>H<sub>49</sub>Na<sub>9</sub>O<sub>34</sub>P<sub>2</sub>S<sub>10</sub>·3CH<sub>3</sub>OH·6H<sub>2</sub>O (C<sub>71</sub>H<sub>73</sub>Na<sub>9</sub>O<sub>43</sub>P<sub>2</sub>S<sub>10</sub>): C, 38.70; H, 3.34; Na, 9.39; P, 2.81; S, 14.55. Found: C, 38.26; H, 3.43; Na, 9.44; P, 2.89; S, 14.82.

【0053】 [実施例2 (合成例2)] [5, 17-ビス [4-(3-クロロプロピル)フェニル]-25, 26, 27, 28-テトラベンジルオキシカリックス [4]アレーン《7b》の合成] 《6》の25, 26,



27, 28-テトラベンジルオキシカリックス[4]アレーン-5, 17-ジボロニックアシッドを用い、《7a》の合成方法と同様な方法で、《6》と1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン3.84g(13.7mmol)の反応から、白色固体として《7b》の(3-クロロプロピル)フェニル化されたカリックス[4]アレーン1.69g(1.57mmol)を収率45%で得た。

$R_f = 0.57$  ( $\text{CHCl}_3/\text{hexane } 2:1 \text{ v/v}$ ); mp 163-166°C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  7.51-7.07 (m, 32H), 6.36 (t, 2H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ ), 6.30 (d, 4H,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ), 5.11 (s, 4H), 4.82 (s, 4H), 4.25 (d, 4H,  $J = 14 \text{ Hz}$ ), 3.54 (t, 4H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ), 2.99 (d, 4H,  $J = 14 \text{ Hz}$ ), 2.78 (t, 4H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ ), 2.13-2.06 (m, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9MHz)  $\delta$  155.5, 154.9, 138.9, 138.8, 137.8, 136.7, 134., 4, 133.9, 130.1, 129.1, 128.7, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.0, 126.8, 122.5, 75.9, 44.2, 34.1, 32.4, 31.5. Anal. Calcd for  $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{O}_4$ : C, 81.52; H, 6.10. Found: C, 81.26; H, 6.23.

【0054】[5, 17-ビス{4-[3-(ジフェニルホスフィノ)プロピル]フェニル}-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシカリックス[4]アレーン《8b》の合成)《8a》の合成方法と同様な方法で、《7b》の3.07g(2.82mmol)を用いて、白色固体として《8b》の(ジフェニルホスフィノ)プロピルフェニル化されたカリックスアレーン2.38g(2.31mmol)を収率82%で得た。

$R_f = 0.36$  ( $\text{CHCl}_3/\text{hexane } 4:1 \text{ v/v}$ ); mp 126-130°C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  10.27 (s, 4H), 7.40-7.09 (m, 36H), 6.73 (t, 2H,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ), 4.32 (br d, 4H,  $J = 10 \text{ Hz}$ ), 3.60 (br d, 4H,  $J = 10 \text{ Hz}$ ), 2.73 (t, 4H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ ), 2.09-2.05 (m, 4H), 1.79-1.74 (m, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9MHz)  $\delta$  148.8, 148.2, 140.3, 138.7, 138.6, 138.4, 135.3, 132.8, 132.5, 129.1, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.7, 126.8, 122.3, 36.7, 36.6, 31.9, 27.6, 27.5, 27.4, 27.3;  $^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162MHz)  $\delta$  -15.1 (s);

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3175 (OH); Anal. Calcd for  $\text{C}_{70}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{P}_2$ : C, 81.69; H, 6.07. Found: C, 81.34; H, 6.19.

【0055】[5, 17-ビス{4-[3-(ジフェニルホスフィノ)プロピル]フェニル}-25, 26, 27, 28-テトラヒドロキシカリックス[4]アレーンのスルホン化物の完全アルカリ金属塩《9b》の合成]ホウ酸0.927g(15.0mmol)を濃硫酸18.00mlに溶解し、これを0°Cに冷却した。アルゴン気流下、これに《8b》の1.0g(1.0mmol)を加えた後室温に戻し、溶解するまで約1時間攪拌した。この溶液を再び0°Cに冷却した後、アルゴンをバブリングさせながら、60%発煙硫酸10mlを約1時間かけてゆっくり滴下した。これを徐々に室温に戻した後、30°Cで24時間攪拌した。放冷後、脱気した氷冷水80mlの入った三口フラスコにアルゴン気流下で滴下ロートを通して反応溶液を約1時間かけてゆっくり滴下した。これに、トリイソオクチルアミン15mlを含むトルエン溶液70mlをアルゴンでバブルさせた後加え、アルゴン気流下、室温で約3時間激しく攪拌し、生成物をトルエン相に抽出した。3時間後シリンジで水相を抜き取り、これに脱気した水50mlを加えアルゴン気流下で約10分間攪拌し、この水相をシリンジで抜き取ることによりトルエン相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、脱気した水80mlを加え、さらにアルゴンでバブリングした7.5M水酸化ナトリウム水溶液5mlを加えた。これをアルゴン気流下、室温で約30時間攪拌し、生成物を完全に水相に抽出した。30分後、シリンジでトルエン相を抜き取り、残った水相にアルゴンでバブリングしたクロロホルム30mlを加え約5分間攪拌した後、クロロホルム相をシリンジで抜き取ることにより水相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した。次に、この水相をアルゴンでバブリングした3M硫酸水溶液で中和した後、減圧濃縮によりできるだけ素早く水を留去した。得られた固体にアルゴンでバブリングしたメタノール200mlを加え、アルゴン気流下で約30分間激しく攪拌し、生成物をメタノールに溶解した。ろ過により硫酸ナトリウムを除き、濃縮して黄白色固体の水溶性カリックスホスフィンを得た。ここで得られた黄色固体の水溶性カリックスホスフィンには極微量の酸化副生成物のホスフィンオキサイドも含まれていた。このようにして、含 $3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の固体として《9b》のデカスルホニックアシッドを1.86g得た。収率=( $3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶として)88%。

$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 162MHz)  $\delta$  -14.3 (s, 41%), -15.0 (s, 59%), 36.4および37.2 (vw s, P=0) (図1参照); Anal, Calcd for  $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{Na}_{10}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_{10} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

OH · 6 H<sub>2</sub>O (C<sub>73</sub>H<sub>76</sub>Na<sub>10</sub>O<sub>43</sub>P<sub>2</sub>S<sub>10</sub>) : C, 38.90; H, 3.40; Na, 10.20; P, 2.75; S, 14.22.

Found: C, 39.23; H, 3.41; Na, 10.50; P, 2.74; S, 14.30.

【0056】[一般式(3)、一般式(4)の化合物の合成]

[実施例3(合成例3)]

[試薬の調整]

[テトラヒドロフラン] 乾燥テトラヒドロフランは、テトラヒドロフランにベンゾフェノンとナトリウムを加え、アルゴン雰囲気下で還流した後、蒸留することにより準備した。

【0057】[1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン] (2-クロロエチル)ベンゼン69.2g (0.492mol)、ヨウ素50.0g (0.197mol)、オルト過ヨウ素酸二水和物22.4g (98.3mol)、硫酸2ml、酢酸500mlを混合し、70℃で24時間攪拌した。反応終了後、水200mlを加え、クロロホルム200mlで1回、100mlで3回抽出した。この有機相を水100mlで3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにより脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した。さらに分別蒸留により3mmHgで120-121℃の留分を回収し、o-、m-およびp-ヨウ素化誘導体(o-/m-/p-23:7:70 GC ratio)の混合物97.0g (0.364mol)を収率74%で得た。これをさらに、分留管を用いて分別蒸留を繰り返すことにより、純度95%以上のp-ヨウ素化誘導体1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン24.9g (93.5mmol)を収率19%で得た。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 89.5MHz) δ 7.62 (d, 2H, J=8.0Hz), 6.95 (d, 2H, J=8.4Hz), 3.66 (t, 2H, J=7.0Hz) 2.97 (t, 2H, J=7.2Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 137.6, 130.8, 92.2, 44.5, 38.5; MS (E1) m/z 268 (M<sup>+</sup>+2, 18), 266 (M<sup>+</sup>, 49), 217 (100), 103 (10), 90 (27), 77 (14).

【0058】[1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン] 1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼンの合成方法と同様な方法で、(3-クロロプロピル)ベンゼン76.1g (0.492mol)を用いて合成し、分別蒸留により3mmHgで123-124℃の留分を回収し、o-、m-およびp-ヨウ素化誘導体(o-/m-/p-24:2:72 GC ratio)の混合物114g (0.408mol)を収率83%で得た。これをさらに分留管を用いて分別蒸留を繰り返すことにより、純度95%以上のp-ヨウ素化誘導体1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン2

4.8g (88.5mmol)を収率18%で得た。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 89.5MHz) δ 7.60 (d, 2H, J=8.3Hz), 6.94 (d, 2H, J=7.9Hz), 3.49 (t, 2H, J=6.4Hz), 2.71 (t, 2H, J=7.3Hz), 2.18-1.87 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 137.5, 130.6, 91.2, 43.9, 33.7, 32.2; MS (E1) m/z 282 (M<sup>+</sup>+2, 8) 280 (M<sup>+</sup>, 24), 17 (79), 115 (19), 90 (100), 77 (24).

【0059】[ジフェニルホスフィン] アルゴン気流下、トリフェニルホスフィン50.0g (0.191mol)、リチウム3.18g (0.458mol)、乾燥テトラヒドロフラン300mlを混合し、50℃で2時間攪拌した。放冷後、メタノールを加えてリチウムを分解した後、減圧濃縮により溶媒を留去した。これに水で冷却した1N塩酸水溶液150mlを加え、クロロホルム100mlで3回抽出し、合わせた有機相を水100mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した。さらに分別蒸留により、3mmHgで130-132℃の留分を回収し、ジフェニルホスフィン20.7g (0.111mol)を収率58%で得た。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 89.5MHz) δ 8.08 (d, 1H), 7.91-7.24 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 134.3, 133.5, 132.6, 132.5, 131.0, 130.5, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5.

【0060】[1-ブロモ-4-ベンジルオキシ-3,5-ジメチルベンゼン《11》の合成] 4-ブロモ-2,6-ジメチルフェノール5.00g (24.9mmol)、炭酸カリウム2.07g (15.0mmol)、アセトニトリル100mlを混合し、これにベンジルブロミド4.28g (25.0mmol)を加え12時間還流した。反応終了後、減圧濃縮により溶媒を留去し、クロロホルム80mlを加えこれを水50mlで2回洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去し、白色固体として反応式(3)中《11》で示されるベンジルオキシ化されたものを7.19g (24.7mmol)を収率99%で得た。分析用の試料にはGPCにて単離精製したものを使用した。

R<sub>f</sub>=0.53 (CHCl<sub>3</sub>/hexane 1:2 v/v); mp 44-45℃; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 89.5MHz) δ 7.41-7.34 (m, 5H), 7.15 (s, 2H), 4.77 (s, 2H), 2.24 (s, 6H), <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 154.9, 137.3, 133.4, 13

1. 5, 128. 5, 128. 1, 127. 8, 116. 5, 74. 2, 16. 3; Anal. Calcd for  $C_{15}H_{15}BrO$ : C, 61. 87; H, 5. 17. Found: C, 61. 67; H, 5. 08

【0061】[4-ベンジルオキシ-3, 5-ジメチルフェニルボロニックアシッド《12》の合成] アルゴン気流下、《11》の5. 00g (17. 2mmol) を乾燥テトラヒドロフラン60mlに溶解し、 $-78^{\circ}C$ に冷却した。これに1. 54M tert-ブチルリチウム-ベンタン溶液16. 7ml (25. 7mmol) を加え、 $-78^{\circ}C$ で30分間攪拌した。これにトリメトキシボラン3. 57g (34. 4mmol) を加え、 $-78^{\circ}C$ で1時間、室温で2時間攪拌した後、氷で冷却した1N塩酸水溶液60mlを加えた。これをクロロホルム50mlで2回抽出し、合わせた有機相を水50mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去し、粗生成物として白色固体の《12》の3. 90g (15. 2mmol) を収率88%で得た。次の反応にはこの粗生成物《12》をそのまま用いた。分析用の試料にはGPCにて単離精製したものを使用した。分析の結果、《12》は酸無水物となって単離されていることが判かった。

$R_f=0. 53$  (EtOAc/hexane 3:2 v/v); mp 221-222 $^{\circ}C$ ;  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 89. 5MHz)  $\delta$  7. 89 (s, 2H), 7. 49-7. 38 (m, 5H), 4. 88 (s, 2H), 2. 40 (s, 6H),  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22. 4MHz)  $\delta$  159. 8, 137. 6, 136. 7, 130. 7, 128. 6, 128. 1, 127. 9, 74. 0, 16. 5; Anal. Calcd for 3 ( $C_{15}H_{15}BO_3$ ) - 2H<sub>2</sub>O: C, 73. 81; H, 6. 47. Found: C, 73. 66; H, 6. 38.

【0062】[1-ベンジルオキシ-2, 6-ジメチル-4-(2-クロロエチル)フェニル]ベンゼン《13a》の合成] アルゴン雰囲気下、《12》の1. 50g (5. 86mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0. 135g (0. 117mmol)、1-(2-クロロエチル)-4-ヨードベンゼン3. 12g (11. 7mmol) をベンゼン80mlに溶解し、これに2M炭酸ナトリウム水溶液30mlを加え、20時間還流した。反応終了後、クロロホルム50mlで2回抽出し、有機相を水50mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、フラッシュクロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン 4:3 v/v)により精製し、白色固体として《13a》1. 67g (4. 76mmol) を収率81%で得た。

$R_f=0. 43$  (CHCl<sub>3</sub>/hexane 1:1 v/v); mp 83-85 $^{\circ}C$ ;  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>,

89. 5MHz)  $\delta$  7. 56-7. 24 (m, 11H), 4. 85 (s, 2H), 3. 74 (t, 2H, J=7. 2Hz) 3. 08 (t, 2H, J=7. 5Hz), 2. 36 (s, 6H),  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22. 4MHz)  $\delta$  155. 4, 139. 6, 137. 7, 136. 7, 136. 5, 131. 4, 129. 1, 128. 5, 128. 0, 127. 8, 127. 5, 127. 1, 74. 1, 44. 9, 38. 9, 16. 6. Anal. Calcd for ( $C_{23}H_{23}BrO$ ): C, 78. 73; H, 6. 61. Found: C, 78. 27; H, 6. 61.

【0063】[2, 6-ジメチル-4-[2-(ジフェニルホスフィン)エチル]フェニル]フェノール《14a》の合成] アルゴン気流下、ジフェニルホスフィン1. 06g (5. 70mmol) を乾燥テトラヒドロフラン5mlに溶解し、 $0^{\circ}C$ に冷却した。これに1. 53M n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液3. 73ml (5. 70mmol) を加え、 $0^{\circ}C$ で15分間攪拌した。このようにして得られた濃赤色のリチウムジフェニルホスファイド溶液を、乾燥テトラヒドロフラン3mlに溶解した《13a》1. 00g (2. 85mmol) の溶液に、ニードル管を通して移し、アルゴン雰囲気下室温で1時間攪拌した後、2時間加熱還流した。さらに2時間ごとに2回、先のリチウムジフェニルホスファイド(2. 85mmol)溶液を加え、その後12時間還流した。放冷後、氷で冷却した1N塩酸水溶液20mlを加えた。これをクロロホルム30mlで2回抽出し、合わせた有機相を水30mlで洗浄した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮により溶媒を留去した後、フラッシュクロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン 4:1 v/v)により精製し、無色透明油状物として《14a》0. 848g (2. 07mmol) を収率73%で得た。

$R_f=0. 47$  (CHCl<sub>3</sub>);  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)  $\delta$  7. 48-7. 18 (m, 16H), 4. 61 (s, 1H), 2. 78-2. 71 (m, 2H), 2. 43-2. 37 (m, 2H), 2. 30 (s, 6H),  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22. 4MHz)  $\delta$  151. 7, 141. 1, 140. 5, 138. 9, 138. 8, 138. 2, 133. 2, 132. 2, 128. 6, 128. 4, 128. 3, 127. 2, 126. 8, 123. 3, 32. 2, 31. 4, 30. 5, 29. 9, 16. 0;  $^{31}P$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162MHz)  $\delta$  -14. 4 (s); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3575 and 3475 (OH); Anal. Calcd for  $C_{28}H_{27}OP$ : C, 81. 93; H, 6. 63. Found: C, 81. 44; H, 6. 69.

【0064】[《14a》のスルホン化=《15a》の合成] ホウ酸0. 464g (7. 5mmol) を濃硫

酸9.00mlに溶解し、これを0°Cに冷却した。アルゴン気流下、これに《14a》0.41g(1.0mmol)を加えた後室温に戻し、溶解するまで約1時間攪拌した。この溶液を再び0°Cに冷却した後、アルゴンをバブリングさせながら、60%発煙硫酸5mlを約1時間かけてゆっくり滴下した。これを徐々に室温に戻した後、30°Cで24時間攪拌した。放冷後、脱気した氷冷水の入った三口フラスコにアルゴン気流下で滴下ロートを通して反応溶液を約1時間かけてゆっくり滴下した。これに、トリイソオクチルアミン7.5mlを含むトルエン溶液35mlをアルゴンでバブルさせた後加え、アルゴン気流下、室温で約3時間激しく攪拌し、生成物をトルエン相に抽出した。3時間後シリンジで水相を抜き取り、これに脱気した水30mlを加えアルゴン気流下で約10分間攪拌し、この水相をシリンジで抜き取るによりトルエン相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、脱気した水40mlを加え、さらにアルゴンでバブリングした7.5M水酸化ナトリウム水溶液3.0mlを加えた。これをアルゴン気流下、室温で約30分間攪拌し、生成物を完全に水相に抽出した。30分後、シリンジでトルエン相を抜き取り、残った水相にアルゴンでバブリングしたクロロホルム20mlを加え約5分間攪拌した後、クロロホルム相をシリンジで抜き取るにより水相を洗浄した。この操作さらに2回繰り返した。次にこの水相をアルゴンでバブリングした3M硫酸水溶液で中和した後、減圧濃縮によりできるだけ素早く水を留去した。得られた固体にアルゴンでバブリングしたメタノール100mlを加えアルゴン気流下で約30分間激しく攪拌し、生成物をメタノールに溶解した。ろ過により硫酸ナトリウムを除き、濃縮して含2CH<sub>3</sub>OH・2H<sub>2</sub>Oの黄色固体として《15a》を得た。分析の結果、式《15》中、a'+b'+e'+f'のスルホン基数は5.28であり、この5.28個のスルホン基中-SO<sub>3</sub>Naの数は3.74、-SO<sub>3</sub>Hの数は1.54であった。

Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>32.26</sub>(=27·5.28+1.54)Na<sub>3.74</sub>O<sub>16.84</sub>PS<sub>5.28</sub>·2CH<sub>3</sub>OH+2H<sub>2</sub>O [C<sub>30</sub>H<sub>35.26</sub>Na<sub>3.74</sub>O<sub>20.84</sub>PS<sub>5.28</sub>]: C, 36.59; H, 3.99; Na, 8.73; P, 3.15; S, 17.20. Found. C, 36.98; H, 3.46; Na, 8.58; P, 3.09; S, 16.87.

【0065】[実施例4(合成例4)]

[1-ベンジルオキシ-2,6-ジメチル-[4-(3-クロロプロピル)フェニル]ベンゼン《13b》の合成]《13a》の合成方法と同様な方法で、《12》と1-(3-クロロプロピル)-4-ヨードベンゼン3.28g(11.7mmol)の反応から、白色固体として《13b》1.84g(5.04mmol)を収率86%で得た。

R<sub>f</sub>=0.46(CHCl<sub>3</sub>/hexane1:1v/v); mp 81-83°C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 89.5MHz) δ 7.54-7.19(m, 11H),

4.85(s, 2H), 3.55(t, 2H, J=6.6Hz), 2.81(t, 2H, J=7.2Hz), 2.30-2.03(m, 2H), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 22.4MHz) δ 155.3, 139.4, 138.9, 137.7, 136.7, 131.3, 128.8, 128.5, 128.0, 127.8, 127.5, 127.0, 74.1, 44.2, 34.0, 32.4, 16.6, Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>ClO: C, 79.00; H, 6.91. Found: C, 78.16; H, 6.87.

【0066】[2,6-ジメチル-[4-[3-(ジフェニルホスフィノ)プロピル]フェニル]フェノール《14b》の合成]《14a》の合成方法と同様な方法で、《13b》1.04g(2.85mmol)を用いて、白色固体として《14b》0.876g(2.06mmol)を収率75%で得た。

R<sub>f</sub>=0.50(CHCl<sub>3</sub>); mp 76-77°C; <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ 7.43-7.15(m, 16H), 4.61(br s, 1H), 2.75(t, 2H, J=8.0Hz), 2.30(s, 6H), 2.10-2.06(m, 2H), 1.84-1.75(m, 2H) <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 67.9MHz) δ 151.7, 140.0, 138.8, 133.3, 133.2, 132.3, 128.8, 128.6, 128.3, 127.2, 126.7, 123.3, 37.0, 36.4, 27.9, 27.7, 27.2, 16.1; <sup>31</sup>P NMR(CDCl<sub>3</sub>, 162MHz) δ -15.0(s); IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) 3572(OH); Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>OP: C, 82.05; H, 6.89. Found: C, 81.66; H, 6.93.

【0067】[《14b》のスルホン化=《15b》の合成]ホウ酸0.464gを(7.5mmol)を濃硫酸9.00mlに溶解し、これを0°Cに冷却した。アルゴン気流下、これに《14b》0.42g(1.0mmol)を加えた後室温に戻し、溶解するまで約1時間攪拌した。この溶液を再び0°Cに冷却した後、アルゴンをバブリングさせながら、60%発煙硫酸5mlを約1時間かけてゆっくり滴下した。これを徐々に室温に戻した後、30°Cで24時間攪拌した。放冷後、脱気した氷冷水の入った三口フラスコにアルゴン気流下で滴下ロートを通して反応溶液を約1時間かけてゆっくり滴下した。これに、トリイソオクチルアミン7.5mlを含むトルエン溶液35mlをアルゴンでバブルさせた後加え、アルゴン気流下、室温で約3時間激しく攪拌し、生成物をトルエン相に抽出した。3時間後シリンジで水相を抜き取り、これに脱気した水30mlを加えアルゴン気流下で約10分間攪拌し、この水相をシリンジで抜き取るによりトルエン相を洗浄した。この操作をさらに2回繰り返した後、脱気した水40mlを加え、さら

にアルゴンでバブリングした7.5M水酸化ナトリウム水溶液3.0mlを加えた。これをアルゴン気流下、室温で約30分間攪拌し、生成物を完全に水相に抽出した。30分後、シリンジでトルエン相を抜き取り、残った水相にアルゴンでバブリングしたクロロホルム20mlを加え約5分間攪拌した後、クロロホルム相をシリンジで抜き取るにより水相を洗浄した。この操作さらに2回繰り返した。次にこの水相をアルゴンでバブリングした3M硫酸水溶液で中和した後、減圧濃縮によりできるだけ素早く水を留去した。得られた固体にアルゴン

でバブリングしたメタノール100mlを加えアルゴン気流下で約30分間激しく攪拌し、生成物をメタノールに溶解した。ろ過により硫酸ナトリウムを除き、濃縮して含 $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の黄色固体として《15b》を得た。分析の結果、式《15》中、 $a' + b' + e' + f'$ のスルホン基数は4.21であり、この4.21個のスルホン基中 $-\text{SO}_3\text{Na}$ の数は3.47、 $-\text{SO}_3\text{H}$ の数は0.74であった。

Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{66.27} (=29\cdot 3.47+0.74)\text{Na}_{4.21}\text{O}_{13.63}\text{PS}_{4.21}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O} [\text{C}_{31}\text{H}_{88.27}\text{Na}_{4.21}\text{O}_{17.63}\text{PS}_{4.21}]$ : C, 41.05; H, 4.56; Na, 8.80; P, 3.41; S, 14.88. Found. C, 41.58; H, 3.80; Na, 8.56; P, 3.32; S, 14.54.

【0068】〔二相系ヒドロホルミル化〕以下、本発明の前記水溶性カリックスホスフィン《9a》、《9b》を配位子とするロジウム触媒を二相系ヒドロホルミル化に用いた場合の例について、他の配位子触媒を用いた場合と比較して、詳細に説明するが、これら例は、本発明の理解を容易にするためのものであって、本発明を限定するためのものではない。また各例において、単離収率を求めた場合は反応時に内部標準物質は加えず、反応終了後同様の操作で有機相を分離した後、有機相を5mlに調製し、そのうち2mlを用いて分取薄層クロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン 1:1 v/v)により生成物を単離し、その重量から単離収率を求めた。

【0069】〔実施例5(二相系ヒドロホルミル化反応例1)〕ロジウム源としてのRh(acac)(CO)<sub>2</sub>即ちアセチルアセトナトジカルボニルロジウム(0.016mmol)、前記《9a》で示される本発明の水溶性カリックスホスフィン(約70mg、0.032mmol相当)に脱気した水3.0mlを加え、アルゴン気流下室温で1時間攪拌した。1時間後Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>が水溶性カリックスホスフィンに配位し、きれいに水に溶解していることを確認した。このようにして調製した水相をメンブレンフィルター(0.45μm)を通して、基質として1-オクテンを(4.0mmol)、内部標準物質のウンデカン(0.40mmol)を秤取ったオートクレーブ用ガラスライナーへ移した。これをオートクレーブ内に挿入し、CO/H<sub>2</sub>(1/1)40atm、100℃、攪拌速度800rpmの条件で12時間反応を行なった。反応終了後放冷

し、クロロホルム5mlで3回抽出した。合わせた有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、内部標準法によるガスクロマトグラフ分析により収率を求めた。

【0070】〔実施例6(二相系ヒドロホルミル化反応例2)〕オートクレーブでの反応時間を、実施例5における12時間に代えて、24時間とした以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、ガスクロマトグラフ分析による収率の算出を行った。

【0071】〔実施例7(二相系ヒドロホルミル化反応例3)〕基質として実施例5で用いた1-オクテンに代えて、1-デセンを用いた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、ガスクロマトグラフ分析による収率の算出を行った。

【0072】〔実施例8(二相系ヒドロホルミル化反応例4)〕基質として実施例5で用いた1-オクテンに代えて、1-ドデセンを用いた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、分取薄層クロマトグラフィーによる単離収率の算出を行った。

【0073】〔実施例9(二相系ヒドロホルミル化反応例5)〕実施例8のヒドロホルミル化反応後のクロロホルム抽出後の水相を、実施例8で用いた触媒水溶液に代えて用いた以外、即ち実施例8のリサイクル触媒水溶液を用いた以外は、実施例8と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0074】〔実施例10(二相系ヒドロホルミル化反応例6)〕基質として実施例5で用いた1-オクテンに代えて、1-テトラデセンを用いた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、分取薄層クロマトグラフィーによる単離収率の算出を行った。

【0075】〔実施例11(二相系ヒドロホルミル化反応例7)〕基質として実施例5で用いた1-オクテンに代えて、1-ヘキサデセンを用いた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、分取薄層クロマトグラフィーによる単離収率の算出を行った。

【0076】〔実施例12(二相系ヒドロホルミル化反応例8)〕実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記《9b》で示される本発明の水溶性カリックスホスフィンに代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0077】〔実施例13(二相系ヒドロホルミル化反応例9)〕実施例12のヒドロホルミル化反応後のクロロホルム抽出後の水相を、実施例12で用いた触媒水溶液に代えて用いた即ちリサイクル触媒水溶液を用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0078】[実施例14(二相系ヒドロホルミル化反応例10)] 実施例13のヒドロホルミル化反応後のクロロホルム抽出後の水相を、実施例13で用いた触媒水溶液に代えて用いた以外、即ち2度目のリサイクル触媒水溶液を用いた以外は、実施例13と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0079】[実施例15(二相系ヒドロホルミル化反応例11)] 実施例12で用いた前記《9b》で示される水溶性カリックスホスフィンを半分、即ち0.016mmol相当用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0080】[実施例16(二相系ヒドロホルミル化反応例12)] 実施例12で用いた前記《9b》で示される水溶性カリックスホスフィンを2倍、即ち0.064mmol相当用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0081】[実施例17(二相系ヒドロホルミル化反応例13)] 基質として実施例12で用いた1-オクテンに代えて、1-デセンを用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、ガスクロマトグラフ分析による収率の算出を行った。

【0082】[実施例18(二相系ヒドロホルミル化反応例14)] 実施例17のヒドロホルミル化反応後のクロロホルム抽出後の水相を、実施例17で用いた触媒水溶液に代えて用いた即ちリサイクル触媒水溶液を用いた以外は、実施例17と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0083】[実施例19(二相系ヒドロホルミル化反応例15)] 実施例18のヒドロホルミル化反応後のクロロホルム抽出後の水相を、実施例18で用いた触媒水溶液に代えて用いた以外、即ち2度目のリサイクル触媒水溶液を用いた以外は、実施例18と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0084】[実施例20(二相系ヒドロホルミル化反応例16)] 基質として実施例12で用いた1-オクテンに代えて、1-ドデセンを用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、分取薄層クロマトグラフィーによる単離収率の算出を行った。

【0085】[実施例21(二相系ヒドロホルミル化反応例17)] 基質として実施例12で用いた1-オクテンに代えて、1-テトラデセンを用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行い、同様に、クロロホルム抽出、有機相の脱水、分取薄層クロマトグラフィーによる単離収率の算出を行った。

【0086】[実施例22(二相系ヒドロホルミル化反応例18)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、実施例3(合成例3)の結果得られた《化合物15a》(0.064mmol)に代

た以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0087】[実施例23(二相系ヒドロホルミル化反応例19)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、実施例4(合成例4)の結果得られた《化合物15b》(0.064mmol)に代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0088】[実施例24(二相系ヒドロホルミル化反応例20)] 実施例3の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記実施例3(合成例3)の結果得られた《化合物15a》(0.064mmol)に代え、かつ、実施例5の基質1-オクテンを1-デセンに代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0089】[実施例25(二相系ヒドロホルミル化反応例21)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記実施例4(合成例4)の結果得られた《化合物15b》(0.064mmol)に代え、かつ、実施例5の基質1-オクテンを1-デセンに代えた以外は、実施例3と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0090】[実施例26(二相系ヒドロホルミル化反応例22)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記実施例3(合成例3)の結果得られた《化合物15a》(0.064mmol)に代え、かつ、実施例5の基質1-オクテンを1-ドデセンに代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。収率は分取薄層クロマトグラフィーにより単離して算出した。

【0091】[実施例27(二相系ヒドロホルミル化反応例23)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記実施例4(合成例4)の結果得られた《化合物15b》(0.064mmol)に代え、かつ、実施例5の基質1-オクテンを1-ドデセンに代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。収率は分取薄層クロマトグラフィーにより単離して算出した。

【0092】[実施例28(二相系ヒドロホルミル化反応例24)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、前記実施例4(合成例4)の結果得られた《化合物15b》(0.064mmol)に代え、かつ、実施例5の基質1-オクテンを1-テトラデセンに代えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。収率は分取薄層クロマトグラフィーにより単離して算出した。

【0093】[比較ヒドロホルミル化反応例1(二相系ヒドロホルミル化反応例25)] 実施例5の前記《9a》で示される水溶性カリックスホスフィン、従来の代表的配位子、TPPTS(0.064mmol)に代

えた以外は、実施例5と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0094】[比較ヒドロホルミル化反応例2(二相系ヒドロホルミル化反応例26)]実施例12の前記《9b》で示される水溶性カリックスホスフィン0.032mmolに加え、TPPTSの0.016mmolを用いた以外は、実施例12と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。

【0095】[比較ヒドロホルミル化反応例3(二相系\*

二相ヒドロホルミル化反応例	基質	配位子	交換率 (%)	GC 収率 (%)	単離後の生成アルデヒド比 (%)		
					n	iso	その他
1 (実5)	1-オクテン	《9a》	55	40	75	25	0
2 (実6)	1-オクテン	《9a》	96	75	72	28	0
3 (実7)	1-デセン	《9a》	90	60	72	28	0
4 (実8)	1-ドデセン	《9a》	45	18	73	27	0
5 (実9)	1-ドデセン	《9a》	38	15	72	28	0
6 (実10)	1-テトラデセン	《9a》	87	59	51	37	12
7 (実11)	1-ヘキサデセン	《9a》	23	7	75	25	0
8 (実12)	1-オクテン	《9b》	95	73	63	32	5
9 (実13)	1-オクテン	《9b》	97	84	63	33	4
10 (実14)	1-オクテン	《9b》	98	86	65	32	3
11 (実15)	1-オクテン	《9b》	59	49	71	29	0
12 (実16)	1-オクテン	《9b》	96	76	67	30	3
13 (実17)	1-デセン	《9b》	85	52	73	27	0
14 (実18)	1-デセン	《9b》	99	98	48	34	18
15 (実19)	1-デセン	《9b》	95	90	41	35	24
16 (実20)	1-ドデセン	《9b》	36	13	70	30	0
17 (実21)	1-テトラデセン	《9b》	79	38	70	30	0
18 (実22)	1-オクテン	《15a》	93	70	61	35	6
19 (実23)	1-オクテン	《15b》	82	65	76	24	0
20 (実24)	1-デセン	《15a》	92	81	48	34	18
21 (実25)	1-デセン	《15b》	97	85	43	34	23
22 (実26)	1-ドデセン	《15a》	69	26	73	27	0
23 (実27)	1-ドデセン	《15b》	97	88	41	35	24
24 (実28)	1-テトラデセン	《15b》	100	88	34	32	34
25 (比1)	1-オクテン	TPPTS	痕跡	痕跡	—	—	—
26 (比2)	1-オクテン	《9b》+ TPPTS	66	51	78	22	0
27 (比3)	1-オクテン	TPPTS + DMCD	26	21	71	29	0

【0097】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、一般式(1)で示されるスルホン化された新規ジホスフィノ-カリックス[4]アレーンが提供され、この新規水溶性カリックス[4]アレーンを配位子とするロジウム錯体触媒を、ヒドロホルミル化に用いることにより、これまで二相系ヒドロホルミル化の最大の課題であった長鎖オレフィンの反応において優れた触媒活性を示し、収率、及びn-アルデヒド対i

\*ヒドロホルミル化反応例27) ]前記比較ヒドロホルミル化反応例1で用いたTPPTSに、2,6-ジメチル-β-シクロデキストリン(DMCD)を0.032mmolに加えた以外は、比較ヒドロホルミル化反応例1と同様にして二相系ヒドロホルミル化反応を行った。これらヒドロホルミル化反応の結果は、次の表に示される。

【0096】

【表1】

so-アルデヒドの生成物比に優れたプロセスが提供され、また、この新規水溶性カリックス[4]アレーンの製造方法が提供され、さらに、該新規水溶性カリックス[4]アレーンの製造に有用なカリックスホスフィン化合物が提供され、また別に、ロジウム錯体触媒形成の際に、一般式(1)で表わされる{ビス(ジフェニルホスフィノ)-カリックス[4]アレーンと類似する構造を自己組織化し得るものとして、前記一般式(4)で示される[2,6-ジメチル-4-[末端-(ジフェニル

ホスフィノ)アルキル}フェニル}フェノールのスルホン化物が提供されるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例2における《9b》とアセチルア\*

\*セトナトカルボニルロジウムとから製造されたロジウム錯体 (a) の<sup>31</sup>PのNMRスペクトラム (CD<sub>3</sub>O D)、該《9b》単独の<sup>31</sup>PのNMRスペクトラム (CD<sub>3</sub>OD) (b) を示す。

【図1】

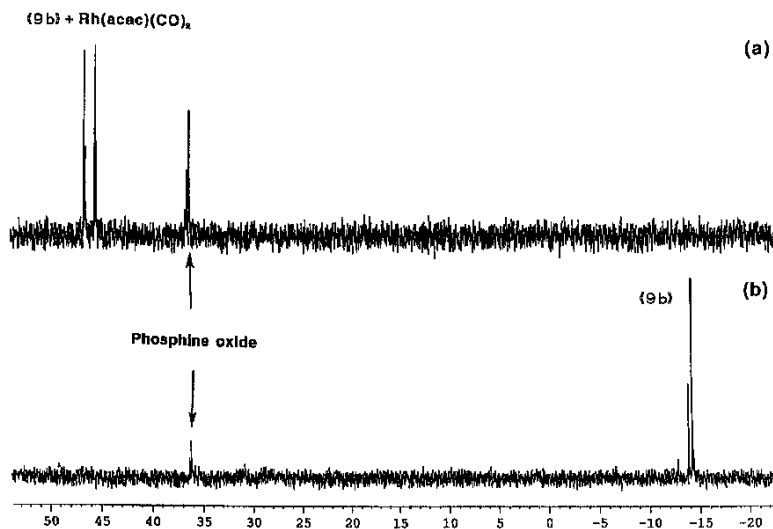


Figure <sup>31</sup>P NMR spectra of 《9b》(b) and 《9b》+ Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> (a).

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 保之  
千葉県習志野市泉町1-2-1 日本大学  
生産工学部工業化学科内

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA09 BA21C BA27A  
BA27B BA27C BC01A BC01B  
BC29A BC69A BC71B BE11B  
BE11C BE22A BE22B BE22C  
BE27A BE27B BE27C BE42A  
BE42B BE42C CB51 CB52  
CB72 FA01 FC02  
4H006 AA02 AC45 BA24 BA48 BE20  
BE40  
4H039 CA62 CF10 CL45  
4H050 AA01 AA02 AB40 AB84 AC60  
BA31 BE03