

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-514794

(P2017-514794A)

(43) 公表日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 45/51 (2006.01)</b>	C07C 45/51	4G169
<b>C07C 49/557 (2006.01)</b>	C07C 49/557	4H006
<b>B01J 31/24 (2006.01)</b>	B01J 31/24 Z	4H039
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559583 (P2016-559583)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月7日 (2016. 11. 7)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/056595	(74) 代理人	100107456
(87) 国際公開番号	W02015/144832		弁理士 池田 成人
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	14162237.3		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014. 3. 28)	(74) 代理人	100162352
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1 - (5, 5-ジメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル) エタノンおよび1 - (5, 5-ジメチルシクロヘキサ-6-エン-1-イル) エタノンの生成のプロセス

## (57) 【要約】

本発明は、1 - (5, 5 - ジメチルシクロヘキサ - 1 - エン - 1 - イル) エタノンおよび1 - (5, 5 - ジメチルシクロヘキサ - 6 - エン - 1 - イル) エタノンの生成のための改善された方法に関する。

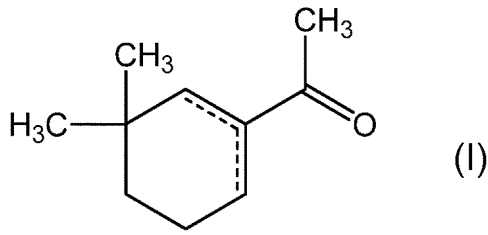
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 ( I ) の化合物

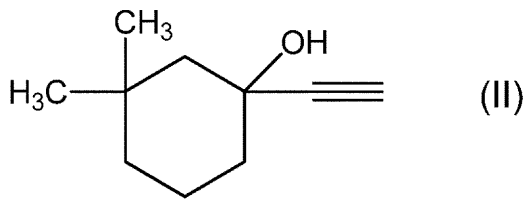
【化 1】



10

を、式 ( I I ) の化合物

【化 2】



20

の転位反応によって生成するプロセスであって、

前記転位反応は、少なくとも 1 種の Au ( I ) 錯体によって触媒される、プロセス。

【請求項 2】

下記の式 ( I I I ) の化合物の少なくとも 1 種の Au ( I ) 錯体

【化 3】

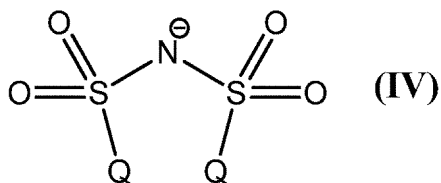


30

[ 式中、

Z は、 $[BX_4]^-$ 、 $[PX_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、スルホン酸塩、テトラ ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ホウ酸 (  $BAr_F^-$  )、テトラフェニルホウ酸、および式 ( I V ) のアニオンからなる群から選択されるアニオンであり、

【化 4】



40

式中、Q は、好ましくは F、Cl、 $NO_2$  からなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されている、フェニルまたは  $C_{1-8}$ -アルキルを表し、

X は、ハロゲン原子、特に、F および Cl であり、

Y は、有機リガンドである ]

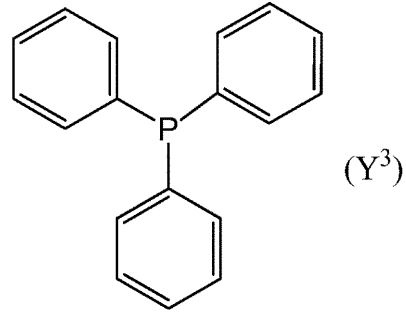
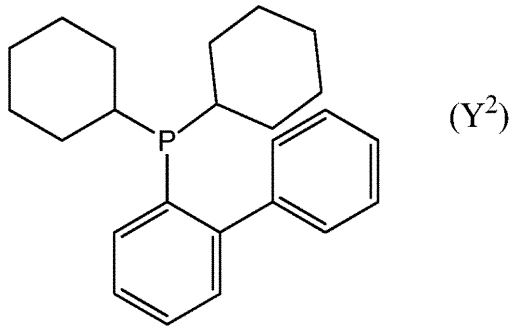
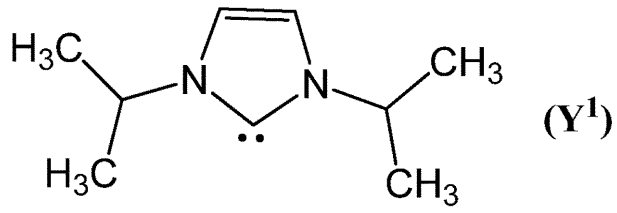
が使用される、請求項 1 に記載のプロセス。

50

## 【請求項 3】

式 ( I I I ) の Au ( I ) 錯体の前記有機リガンド Y が、

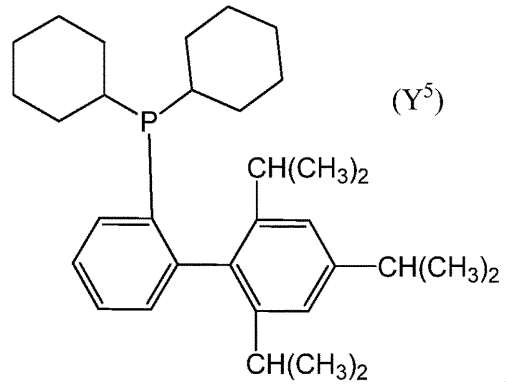
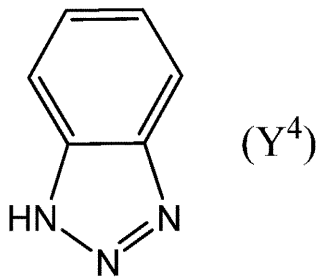
## 【化 5】



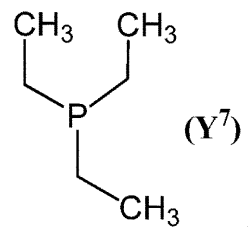
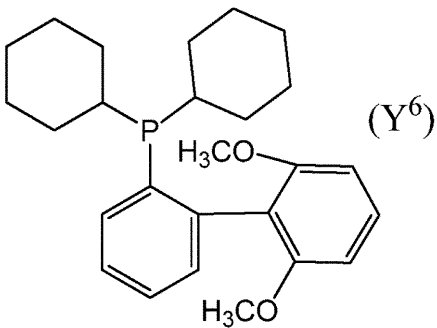
10

20

## 【化 6】

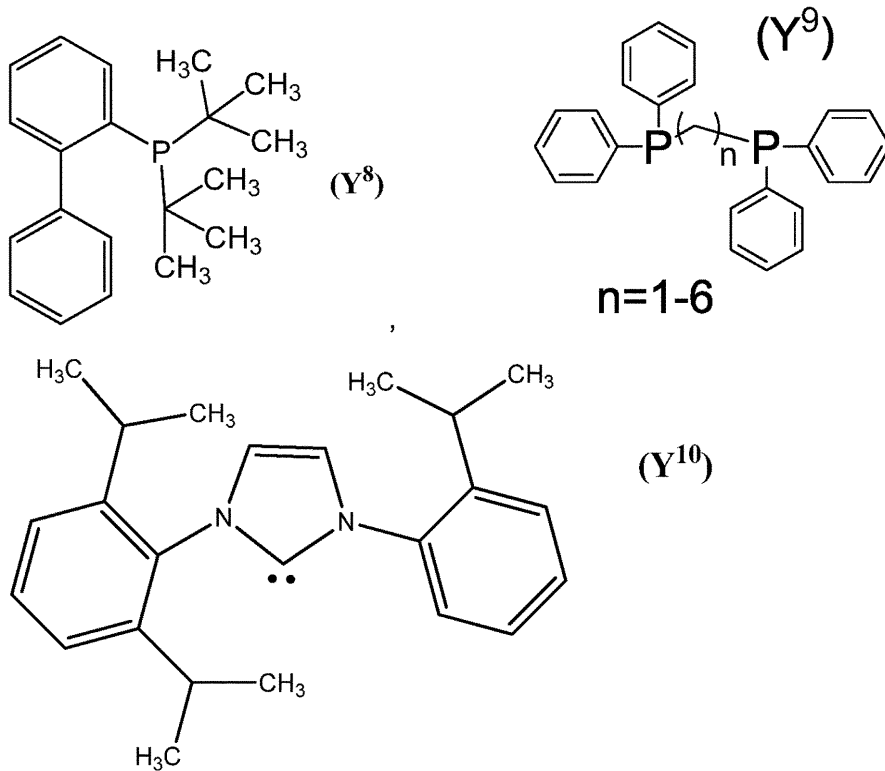


30



40

## 【化 7】



10

20

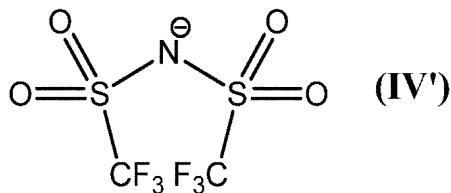
からなる群から選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

式 ( I I I ) の Au ( I ) 錯体の前記アニオン Z が、下記のアニオン [ B F <sub>4</sub> ]<sup>-</sup>、[ P F <sub>6</sub> ]<sup>-</sup>、[ S b F <sub>6</sub> ]<sup>-</sup>、[ C l O <sub>4</sub> ]<sup>-</sup>、C F <sub>3</sub> C O O<sup>-</sup>、スルホン酸塩 (例えば、トリフレート C F <sub>3</sub> S O <sub>3</sub><sup>-</sup>)、テトラ ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ホウ酸 ( B A r F<sup>-</sup>)、テトラフェニルホウ酸、および式 ( I V ' ) のアニオン

30

## 【化 8】



からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

40

## 【請求項 5】

溶媒または溶媒の混合物中で行われる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

前記溶媒が、メタノール、エタノール、2 - ブタノールおよび tert - ブタノールからなる群から選択される、請求項 5 に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

高温にて行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 8】

30 ~ 120 の温度にて行われる、請求項 7 に記載のプロセス。

50

## 【請求項 9】

前記基質（式（I I）の化合物）と触媒の比が、2：1～10000：1、好ましくは、10：1～3000：1である、請求項1～8のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

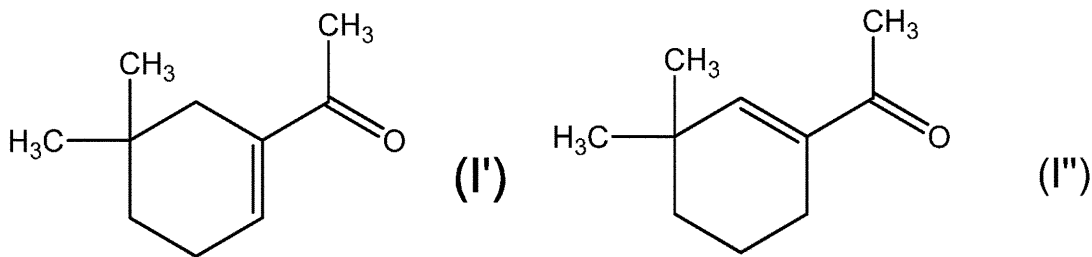
本発明は、1-（5，5-ジメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル）エタノンおよび1-（5，5-ジメチルシクロヘキサ-6-エン-1-イル）エタノンを生成する改善された方法に関する。

10

## 【0002】

1-（5，5-ジメチルシクロヘキサ-1-エン-1-イル）エタノン（式（I'）の化合物）および1-（5，5-ジメチルシクロヘキサ-6-エン-1-イル）エタノン（式（I''）の化合物）は、

## 【化1】



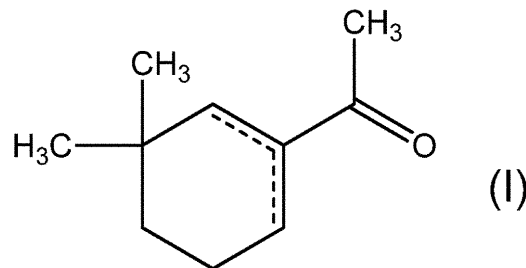
20

様々な公知の芳香化合物の合成のための多用途で重要な中間体である。

## 【0003】

本特許出願の状況において、式（I'）の化合物および式（I''）の化合物を、下記の式（I）によって要約する。

## 【化2】



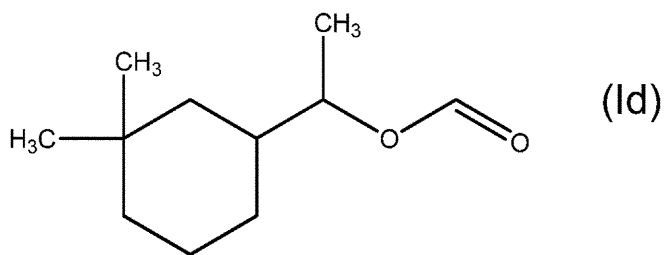
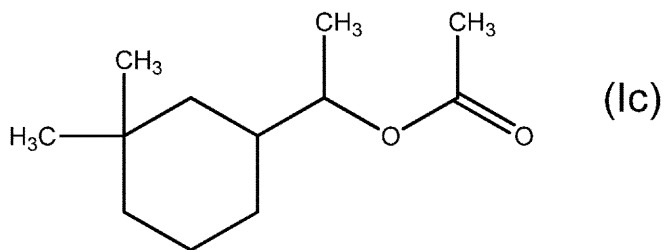
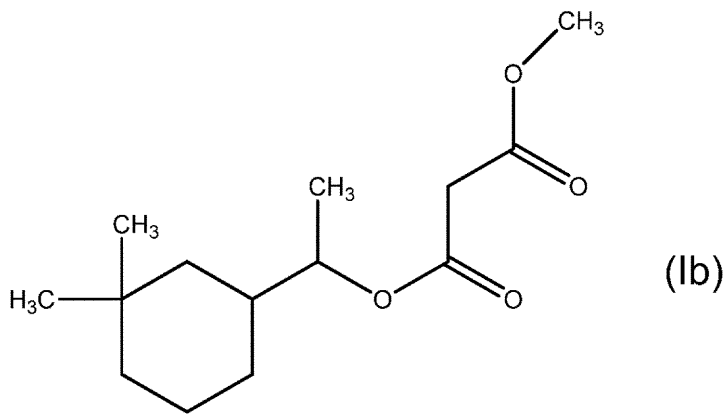
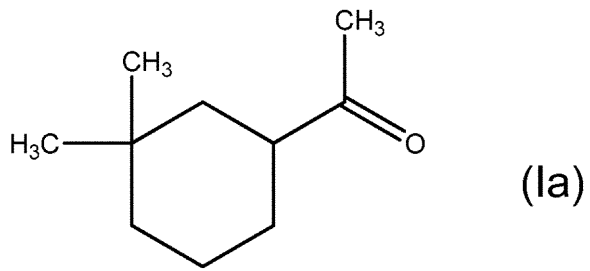
30

## 【0004】

式（I）の化合物（これは、式（I'）の化合物または式（I''）の化合物それら自体、およびこれらの2種の化合物の任意の混合物を意味する）を使用して、例えば、式（I a）～（I g）の下記の化合物を生成することができる。

40

## 【化 3】

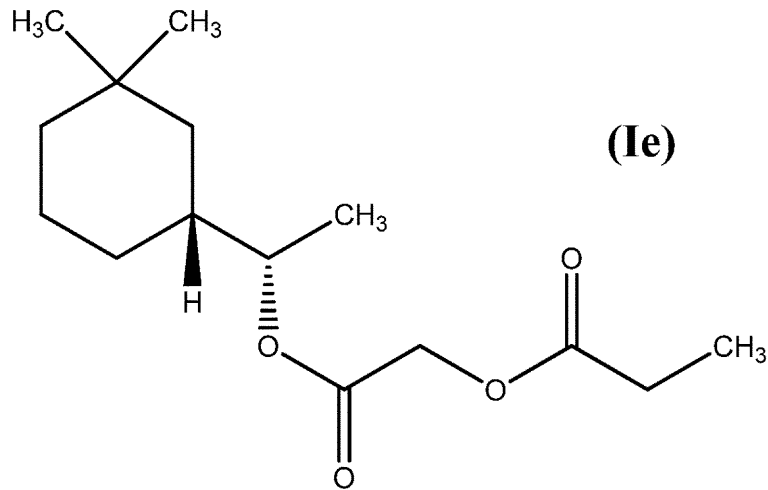


10

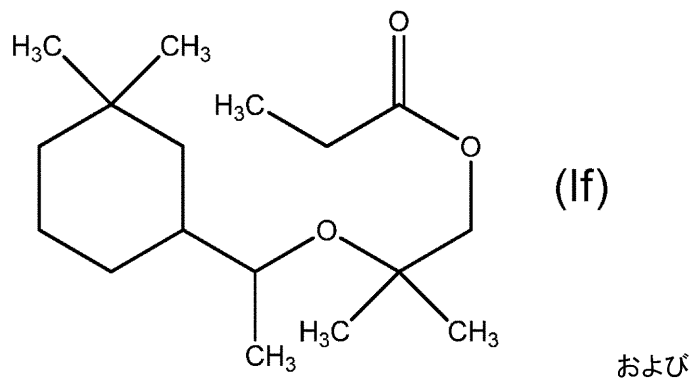
20

30

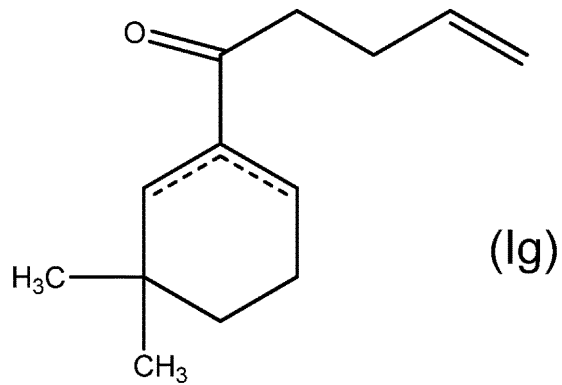
【化4】



10



20



30

【0005】

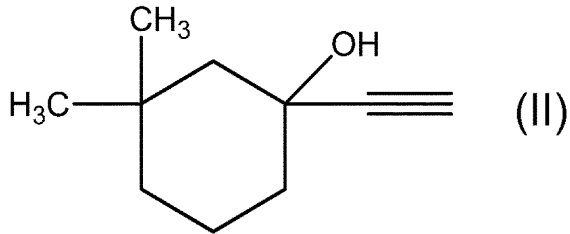
式(I)の化合物から式(Ia)~(Ig)の化合物を得るこれらの反応の全ては、従来技術から周知である。

40

【0006】

式(I)の化合物は通常、ギ酸(HCOOH)を、式(II)を有する化合物の転位における触媒として使用することによって生成される。

【化5】



【0007】

この反応は、例えば、米国特許第4147672号明細書に記載されている。

10

【0008】

腐食性反応条件下で強いブレンステッド酸を使用することによるこの生成方法は、いくつかの問題をもたらす。

【0009】

例えば、生成のために高価な耐酸性設備を使用することが必要である。さらに、腐食性化合物の取扱いは、生産チームにとって容易ではない。

【0010】

式(I)の化合物の重要性のために、式(I)の化合物を生成する改善された方法を見出すことが常に必要とされている。

【0011】

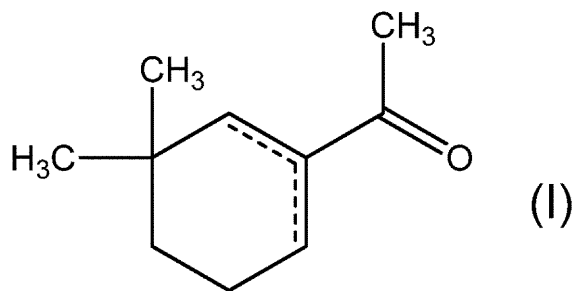
驚いたことに、金触媒ルーペ-カンブリ(Rupe-Kambli)転位によって式(I)の化合物を生成することが可能であることが見出された。

20

【0012】

したがって、本発明は、式(I)の化合物

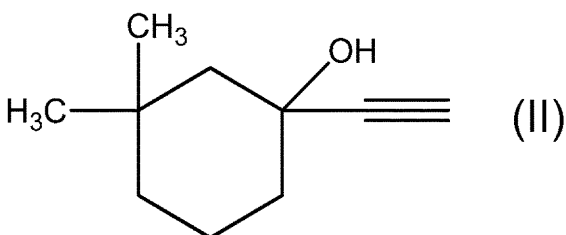
【化6】



30

を、式(II)の化合物

【化7】



40

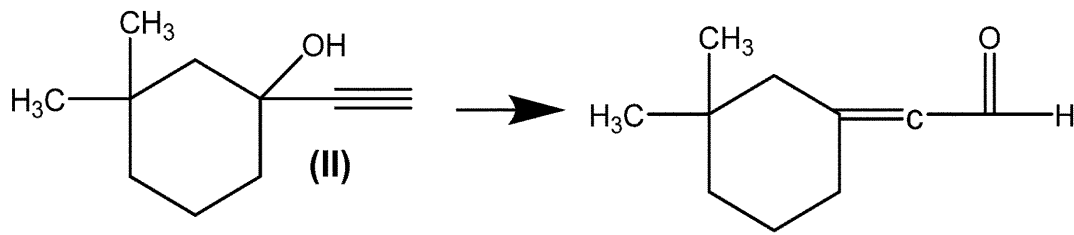
の転位反応により生成するプロセス(A)に関し、  
転位反応は、少なくとも1種のAu(I)錯体の存在下で触媒される。

【0013】

式(I)の化合物を合成するときに起こるさらなる問題は、マイヤー・シュスター(Meyer-Schuster)転位などの競争反応が起こることである。



【化 8】



【0014】

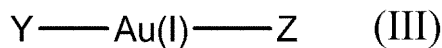
10

金触媒を使用することによって、上記の副反応（式（I）の化合物をもたらさない）は（ある程度）抑制され、これは本発明による新規なプロセスの収率および変換が優れていることを意味する。

【0015】

特に、下記の Au (I) 錯体は、本発明によるプロセスのための触媒として使用され、

【化 9】

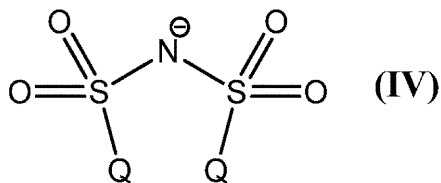


20

式中、

Z は、 $[BX_4]^-$ 、 $[PX_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、スルホン酸塩、テトラ（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸（ $BAr_F^-$ ）、テトラフェニルホウ酸、および式（IV）のアニオン

【化 10】



30

からなる群から選択されるアニオンであり、

式中、Q は、好ましくは、F、Cl、 $NO_2$  からなる群から選択される少なくとも 1 個の置換基で置換されている、フェニルまたは  $C_{1-8}$  - アルキルを表し、

X は、ハロゲン原子、特に、F および Cl であり、

Y は、有機リガンドである。

【0016】

したがって、本発明はまた、プロセス（A）であるプロセス（B）に関し、下記の式（III）の化合物の少なくとも 1 種の Au (I) 錯体

40

【化 11】



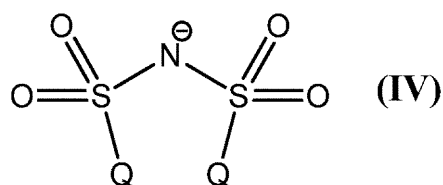
[ 式中、

Z は、 $[BX_4]^-$ 、 $[PX_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、スルホン酸塩、テトラ（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸（ $BAr$

50

( $r_F^-$ )、テトラフェニルホウ酸、および式(IV)のアニオン

【化12】



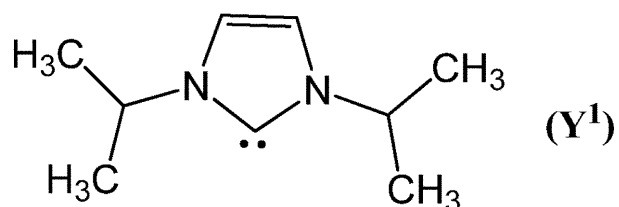
からなる群から選択されるアニオンであり、  
 式中、Qは、好ましくは少なくとも1個のハロゲン原子で置換されている、フェニルまたはC<sub>1</sub>-<sub>8</sub>-アルキル基を表し、  
 Xは、ハロゲン原子、特に、FおよびClであり、  
 Yは、有機リガンドである]  
 が使用される。

10

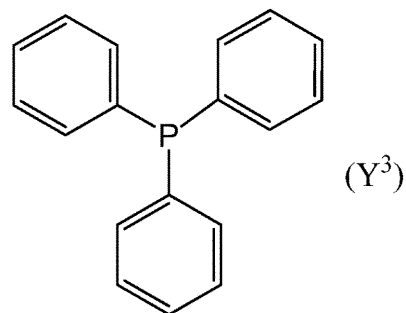
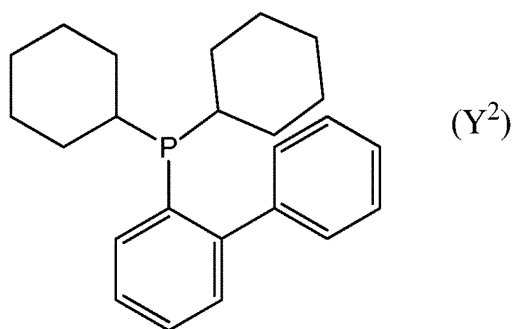
【0017】

好ましくは、Yは、下記のリガンド(Y<sup>1</sup>)~(Y<sup>10</sup>)からなる群から選択される有機リガンドである。

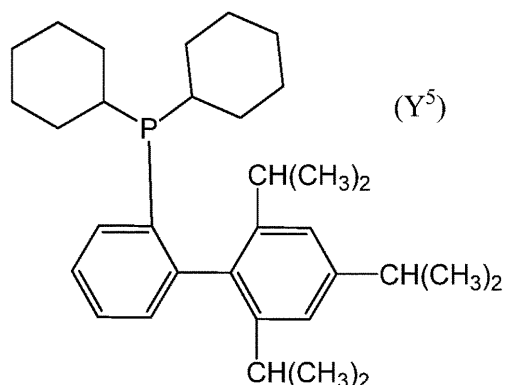
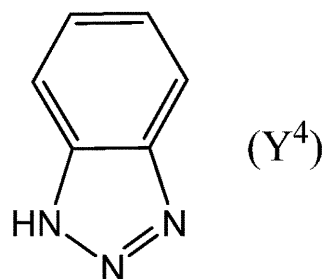
【化13】



20

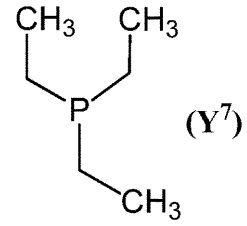
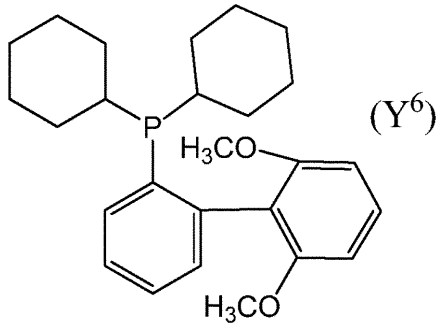


30

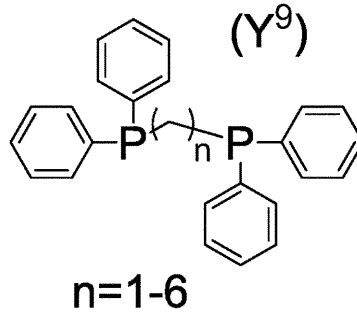
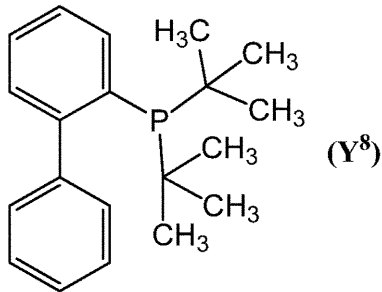


40

## 【化 1 4】

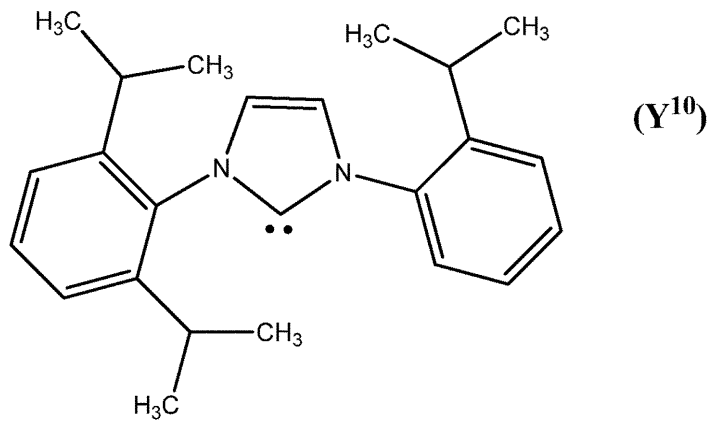


10



および

20

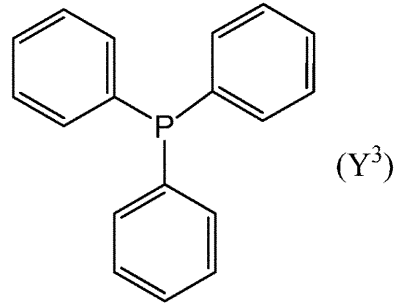
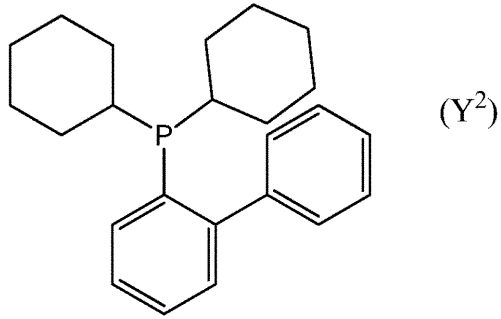
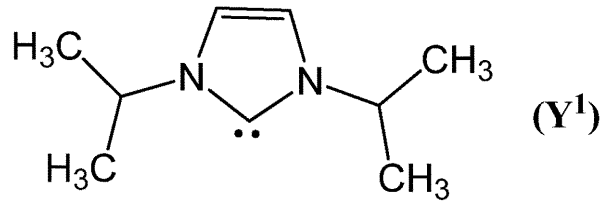


30

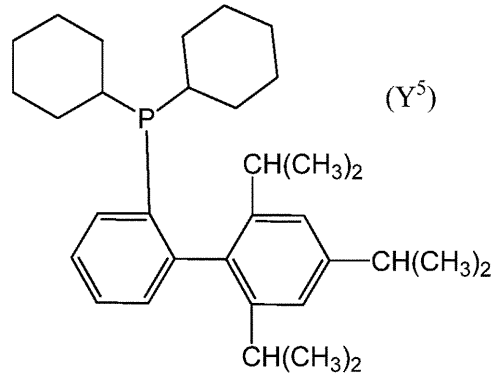
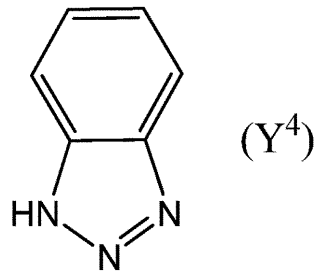
## 【 0 0 1 8 】

したがって、本発明はまた、プロセス(A)または(B)であるプロセス(C)に関し、式(III)のAu(I)錯体の有機リガンドYは、下記のリガンド(Y<sup>1</sup>)~(Y<sup>10</sup>)からなる群から選択される。

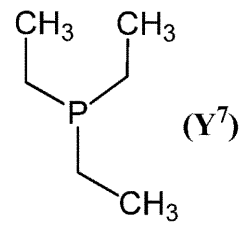
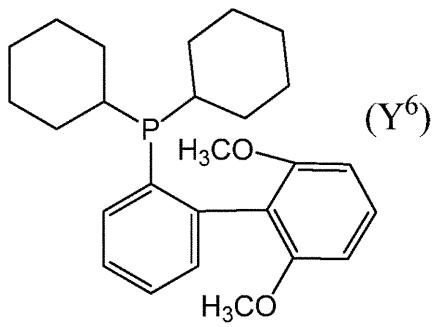
【化 1 5】



10

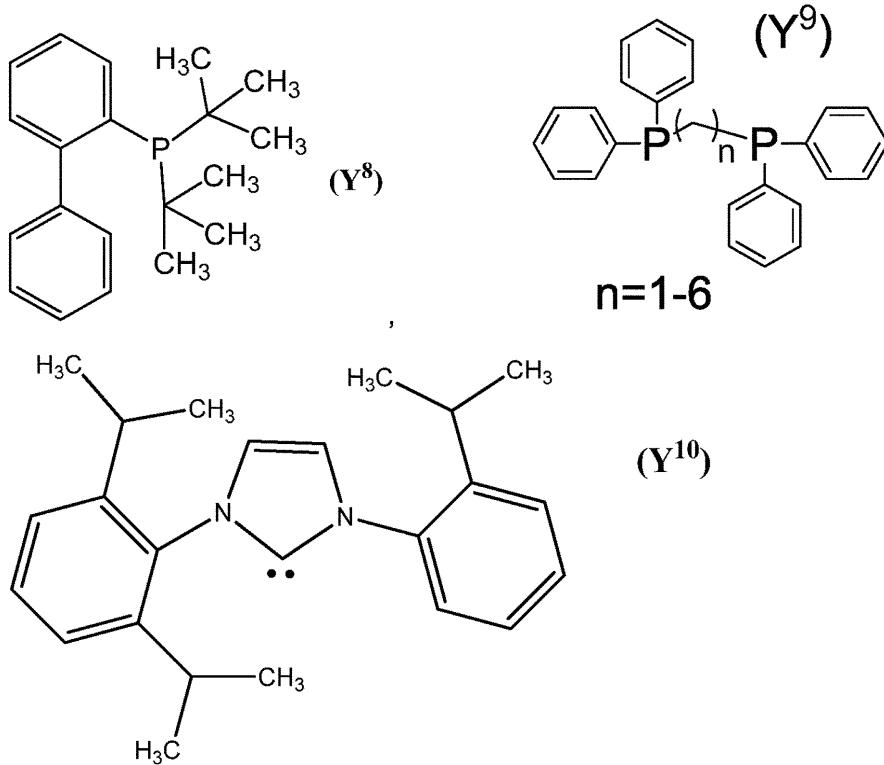


20



30

## 【化16】



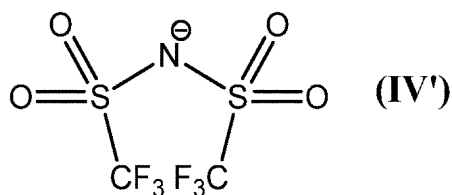
10

20

## 【0019】

好ましくは、Zは、下記のアニオン $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、スルホン酸塩（例えば、トリフレート $CF_3SO_3^-$ ）、テトラ（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸（ $BAr_F^-$ ）、テトラフェニルホウ酸、および式（IV'）のアニオン

## 【化17】



30

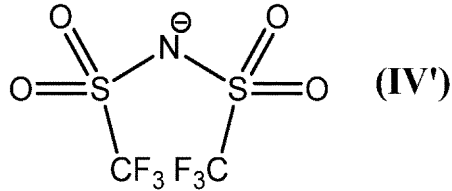
からなる群から選択されるアニオンである。

## 【0020】

したがって、本発明はまた、プロセス（A）、（B）または（C）であるプロセス（D）に関し、アニオンZは、下記のアニオン $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、スルホン酸塩（例えば、トリフレート $CF_3SO_3^-$ ）、テトラ（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸（ $BAr_F^-$ ）、テトラフェニルホウ酸、および式（IV'）のアニオン

40

【化 1 8】



からなる群から選択される。

10

【0021】

触媒 (Au(I) 錯体) を、式 (I) によって定義される形態で反応混合物に加えることができるが、(出発材料が加えられる前、または出発材料が加えられた後に) Au(I) 錯体が反応混合物中で *in situ* で形成されることもまた可能である。

【0022】

例えば、塩 (例えば、塩化物塩: Y - Au(I)Cl) の形態で有機リガンドを加え、金属塩 (例えば、銀塩 Ag(I)Z) の形態でアニオンを加えることが可能である。次いで、Au(I) 錯体が *in situ* で形成され、このように得られた金属塩 (例えば、AgCl) は悪影響を及ぼすように干渉しない。

【0023】

20

したがって、本発明は、プロセス (A)、(B)、(C) または (D) であるプロセス (E) に関し、Au(I) 錯体は、反応混合物にそれ自体で加えられる。

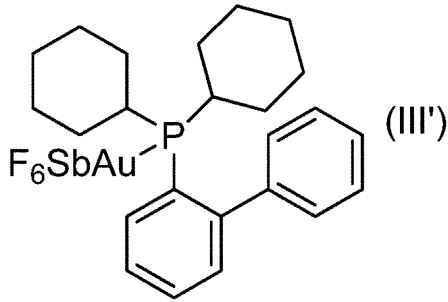
【0024】

さらに、本発明は、プロセス (A)、(B)、(C)、(D) または (E) であるプロセス (F) に関し、Au(I) 錯体は、反応混合物中で *in situ* で形成される。

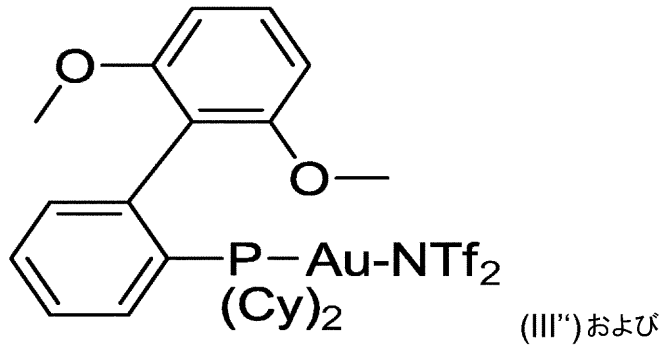
【0025】

好ましい式 (III) の Au(I) 錯体は、下記のものであり、

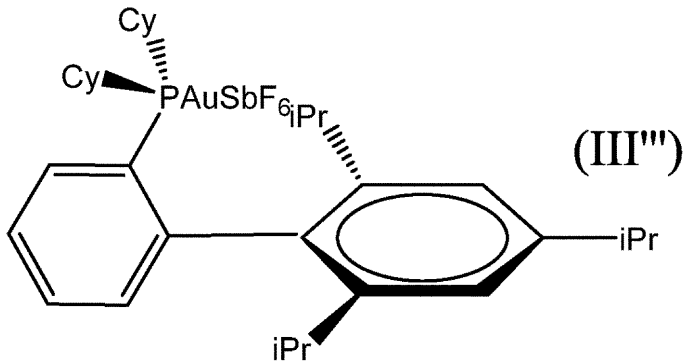
## 【化 19】



10



20



30

式中、Cyは、シクロヘキシルであり、iPrは、イソプロピルであり、Tfは、トリフレートである。

## 【0026】

したがって、好ましいプロセスは、上記のようなプロセスに関し、式(III')、(III'')および/または(III''')の少なくとも1種の錯体を使用する。

## 【0027】

本発明によるプロセスは通常、溶媒（または溶媒の混合物）中で行われる。適切な溶媒は、脂肪族炭化水素、アルコールである。好ましい溶媒は、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、2-ブタノールおよびtert-ブタノールである。

## 【0028】

したがって、本発明はまた、プロセス(A)、(B)、(C)、(D)、(E)または(F)であるプロセス(G)に関し、プロセスは、溶媒または溶媒の混合物中で行われる。

40

## 【0029】

さらに、本発明は、プロセス(G)であるプロセス(G')に関し、溶媒は、メタノール、エタノール、2-ブタノールおよびtert-ブタノールからなる群から選択される。

## 【0030】

本発明によるプロセスは通常、高温、通常30 ~ 120にて行われる。好ましい反応温度は、40 ~ 110、より好ましくは、50 ~ 100である。

50

## 【 0 0 3 1 】

したがって、本発明はまた、プロセス ( A )、( B )、( C )、( D )、( E )、( F )、( G ) または ( G ' ) であるプロセス ( H ) に関し、プロセスは、高温にて行われる。

## 【 0 0 3 2 】

したがって、本発明はまた、プロセス ( H ) であるプロセス ( H ' ) に関し、プロセスは、30 ~ 120 の温度にて行われる。

## 【 0 0 3 3 】

したがって、本発明はまた、プロセス ( H ) であるプロセス ( H ' ' ) に関し、プロセスは、40 ~ 110 の温度にて行われる。

10

## 【 0 0 3 4 】

したがって、本発明はまた、プロセス ( H ) であるプロセス ( H ' ' ' ) に関し、プロセスは、50 ~ 100 の温度にて行われる。

## 【 0 0 3 5 】

通常、Au ( I ) 錯体は、ある量で存在し、基質 ( 式 ( I I ) の化合物 ) と触媒の比は、2 : 1 ~ 10000 : 1 であり、好ましくは、10 : 1 ~ 3000 : 1 である。

## 【 0 0 3 6 】

したがって、本発明はまた、プロセス ( A )、( B )、( C )、( D )、( E )、( F )、( G )、( G ' )、( H )、( ' )、( H ' ' ) または ( ' ' ' ) であるプロセス ( I ) に関し、基質 ( 式 ( I I ) の化合物 ) と触媒の比は、2 : 1 ~ 10000 : 1、好ましくは、10 : 1 ~ 3000 : 1 である。

20

## 【 0 0 3 7 】

本発明による ( 妥当な量で所望の生成物を得るための ) プロセスの反応時間は通常、60 分 ~ 300 分である。

## 【 0 0 3 8 】

上述のように、式 ( I ) の化合物は、他の有機化合物 ( 特に、式 ( I a ) ~ ( I g ) のもの ) の合成への出発材料として使用することができる。

## 【 0 0 3 9 】

下記の実施例は、本発明を例示する役割を果たす。別途指定のない場合、温度は摂氏温度で示し、全ての部は、重量に関する。

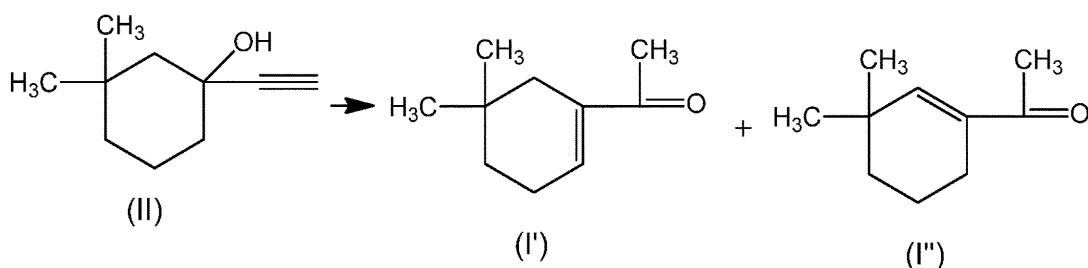
30

## 【 0 0 4 0 】

## [ 実施例 ]

[ 実施例 1 : 1 - エチニル - 3 , 3 - ジメチルシクロヘキサノールの転位 ]

## 【 化 2 0 】



40

118.8 mg ( 0.2 mmol、0.1 当量 ) のジシクロヘキシルホスフィンピフェニル金 ( I ) クロリドおよび 56.88 mg ( 0.2 mmol、0.1 当量 ) の銀トリフレート、セプタムボトルにおいてアルゴン下で 23 にて 5.0 ml の tert - ブタノールに溶解した。362.6 μ l ( 90%、2 mmol、1 当量 ) の 1 - エチニル - 3 , 3 - ジメチルシクロヘキサノール ( 90%、2 mmol、1 当量 ) を加えた。反応混合物を 80 にて 105 分間攪拌した。その後、反応混合物を 23 に冷却した。試料を取

50



り出し、GCおよびNMRによって分析した。

【0041】

この反応の変換は、98.9%であった。式(I'およびI'')の生成物は、89.6重量%の収率で得られた。

【0042】

必要に応じて、2種の異性体を分離することが可能である。

【0043】

[実施例2~6]

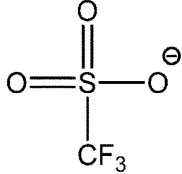
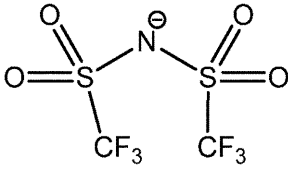
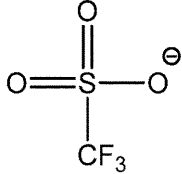
下記の実施例は、実施例1におけるものと同じ反応条件下で行った。

【0044】

リガンドは上のように定義され、リガンドは塩化物形態で加え、アニオンはAg(I)塩の形態で加える。

【0045】

【表1】

実施例	リガンド	アニオン	変換 [%]	収率 [%]
2	Y <sup>2</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	98.6	78.3
3	Y <sup>2</sup>		95.4	88.9
4	Y <sup>2</sup>		98.7	89.1
5	Y <sup>3</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	78.5	40.8
6	Y <sup>3</sup>		75.6	41.9

【0046】

[比較例(実施例7~11)]

実施例1に記載したものと同じ反応を繰り返したが、特許請求の範囲に入らないAu触媒を使用した。

【0047】

実施例7および8は、いずれの有機リガンドも伴わずに行う。AuClを、銀塩と組み合わせて使用した。

【0048】

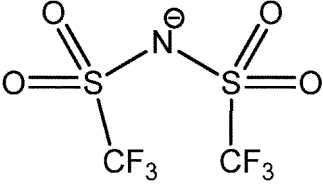
10

20

30

40

【表 2】

実施例	リガンド	アニオン	変換 [%]	収率 [%]
7	-	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	16.8	0
8	-		5.3	3.1

10

【0049】

実施例 9、10 および 11 および 8 は、触媒と共に行い、Au(0) は、担体上に吸着される。

【0050】

【表 3】

実施例	触媒	変換 [%]	収率 [%]
9	Au/ TiO <sub>2</sub>	2.9	0
10	Au/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	0
11	Au/ C	4.6	0

20

30

【0051】

したがって、適切な（特許請求した）触媒の選択が必須であることを理解することができる。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/056595

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C45/51 C07C49/543 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/050602 A1 (GIVAUDAN SA [CH]; KRAFT PHILIP [CH]) 17 June 2004 (2004-06-17) page 8; example 3	1-9
A	----- PHILIP KRAFT ET AL: "SYNTHESIS AND ODOR OF ALIPHATIC MUSKS: DISCOVERY OF A NEW CLASS OF ODORANTS", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 2004, no. 2, January 2004 (2004-01), pages 354-365, XP002624902, ISSN: 1434-193X, DOI: 10.1002/EJOC.200300578 [retrieved on 2004-01-09] * scheme 3 *; page 356 page 359, right-hand column, last paragraph ----- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 May 2015		05/06/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Dunet, Guillaume

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/056595

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2010/043522 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; BONRATH WERNER [DE]; LETINOIS ULLA [FR]; SCHUET) 22 April 2010 (2010-04-22) page 2, lines 15-20 page 4, line 32 - page 5, line 12 -----</p>	1-9
A	<p>US 4 147 672 A (SCHULTE-ELTE KARL-HEINRICH ET AL) 3 April 1979 (1979-04-03) cited in the application * reaction scheme *; column 7 -----</p>	1-9
A	<p>VICTORIO CADIerno ET AL: "Isomerization of Propargylic Alcohols into [alpha],[beta]-Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by the Sixteen-Electron Allyl-Ruthenium(II) Complex [Ru([eta]3-2-C3H4Me)(CO)(dppf)][SbF6]", ADVANCED SYNTHESIS &amp; CATALYSIS, vol. 348, no. 1-2, January 2006 (2006-01), pages 101-110, XP055118995, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/adsc.200505294 abstract * scheme 1 *; page 101 page 105; table 2 -----</p>	1-9
A	<p>YONG-JUAN CHANG ET AL: "Additive-assisted Rupe rearrangement of 1-ethynylcyclohexan-1-ol in near-critical water", CHEMICAL PAPERS, SP VERSITA, HEIDELBERG, vol. 66, no. 1, 7 October 2011 (2011-10-07), pages 33-38, XP019977656, ISSN: 1336-9075, DOI: 10.2478/S11696-011-0093-3 abstract page 36; figures 4, 5 page 37; figure 1 -----</p>	1-9
A	<p>DOUGLAS A. ENGEL ET AL: "The Meyer-Schuster rearrangement for the synthesis of [alpha],[beta]-unsaturated carbonyl compounds", ORGANIC &amp; BIOMOLECULAR CHEMISTRY, vol. 7, no. 20, January 2009 (2009-01), page 4149, XP055118827, ISSN: 1477-0520, DOI: 10.1039/b912099h abstract page 4150; figure 3 page 4151, right-hand column - page 4152, left-hand column page 4157; table 3 -----</p>	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/056595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 2004050602 A1	17-06-2004	AT 343560 T	15-11-2006		
		AU 2003280274 A1	23-06-2004		
		CN 1705631 A	07-12-2005		
		DE 60309348 T2	30-08-2007		
		EP 1565426 A1	24-08-2005		
		ES 2274281 T3	16-05-2007		
		JP 4352002 B2	28-10-2009		
		JP 2006508153 A	09-03-2006		
		MX PA05005488 A	25-07-2005		
		US 2006046955 A1	02-03-2006		
		WO 2004050602 A1	17-06-2004		
		WO 2010043522 A1	22-04-2010	US 2012283476 A1	08-11-2012
				WO 2010043522 A1	22-04-2010
US 4147672 A	03-04-1979	CH 586551 A5	15-04-1977		
		DE 2502767 A1	31-07-1975		
		FR 2259091 A1	22-08-1975		
		GB 1435887 A	19-05-1976		
		JP S5443061 B2	18-12-1979		
		JP S50105841 A	20-08-1975		
		NL 7500838 A	31-07-1975		
		US 4147672 A	03-04-1979		
		US 4264467 A	28-04-1981		
		US 4289659 A	15-09-1981		

## フロントページの続き

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

(72)発明者 ボンラス, ワーナー  
スイス, シーエイチ 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェーク 576  
パテント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

(72)発明者 ビューマー, ラファエル  
スイス, シーエイチ 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェーク 576  
パテント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

(72)発明者 レチノア, ウラー  
スイス, シーエイチ 4303 カイザーアウークシュト, ヴルミスヴェーク 576  
パテント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

Fターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B BC33A BC33B BE01A BE01B BE07A  
BE08A BE13A BE13B BE15A BE16A BE22A BE22B BE26A BE27A BE27B  
BE34A BE34B BE35A BE36A BE36B BE37A BE41A BE41B CB41 CB63  
CB72 DA02 FA01  
4H006 AA02 AC10 AC44 BA05 BA39 BA45 BA46 BA55 BB14  
4H039 CA62 CJ90