

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4338426号  
(P4338426)

(45) 発行日 平成21年10月7日 (2009. 10. 7)

(24) 登録日 平成21年7月10日 (2009. 7. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 45/69 (2006. 01)

C O 7 B 53/00 (2006. 01)

C O 7 C 45/68 (2006. 01)

C O 7 C 47/228 (2006. 01)

C O 7 C 49/213 (2006. 01)

C O 7 C 45/69

C O 7 B 53/00

C O 7 C 45/68

C O 7 C 47/228

C O 7 C 49/213

B

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-113215 (P2003-113215)  
 (22) 出願日 平成15年4月17日 (2003. 4. 17)  
 (65) 公開番号 特開2004-315457 (P2004-315457A)  
 (43) 公開日 平成16年11月11日 (2004. 11. 11)  
 審査請求日 平成18年4月17日 (2006. 4. 17)

(73) 特許権者 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番41号  
 (72) 発明者 宮浦 憲夫  
 北海道札幌市北区北一三条西八丁目  
 審査官 富永 保  
 (56) 参考文献 特開2000-256379 (JP, A)  
 )  
 国際公開第01/068657 (WO,  
 A1)  
 特開平10-130286 (JP, A)

最終頁に続く

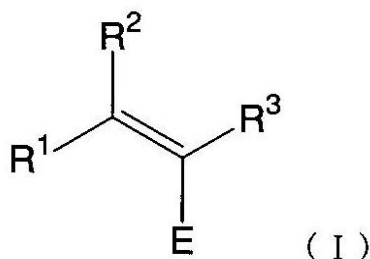
(54) 【発明の名称】 パラジウム錯体触媒を利用した電子吸引性基置換化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I)

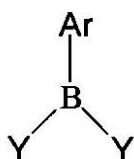
【化1】



[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいアミノ基を表し、E は炭素数 2 ~ 8 のアシル基、ホルミル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基である。 ]

で表される電子吸引性基置換オレフィン誘導体と、一般式 (III)

## 【化 2】

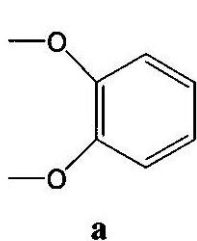
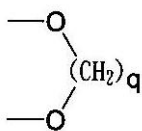
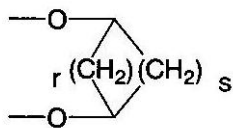
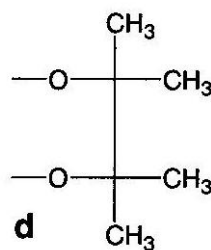


(III)

10

〔式中、2つの - Y はそれぞれ同一で、水酸基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基であるか、あるいは 2つの - Y が一体となって下記式 a、b、c または d

## 【化 3】

**a****b****c****d**

20

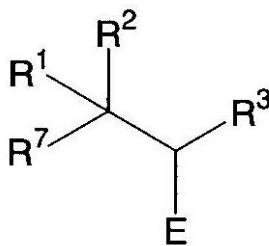
(各式中、q は 1 ~ 4 の整数を表し、そして r 及び s はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。) で示される基を形成し、Ar は芳香環である。]

30

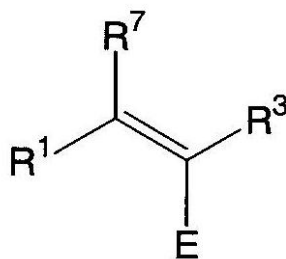
で表されるアリールホウ素酸類またはその誘導体を、

溶媒中、パラジウム錯体触媒の存在下で反応させる、一般式 (V) 及び / または一般式 (VI)

## 【化 4】



(V)



(VI)

40

〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、E はそれぞれ前記と同様の意味を有し、R<sup>7</sup> は下記式 (VII) 〕

【化 5】



(V I I I)

10

[ 式中、Ar は前記と同様の意味を有する。 ) を表す。 ]  
 で表される電子吸引性基置換化合物の製造方法。

【請求項 2】

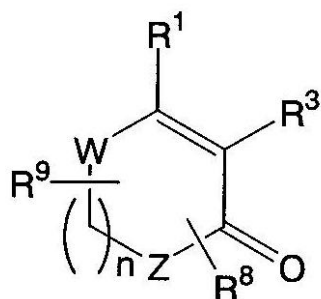
前記一般式 ( I ) 中の E が炭素数 2 ~ 8 のアシル基またはホルミル基である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

一般式 ( I X )

20

【化 6】



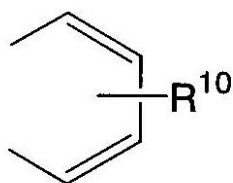
( I X )

30

[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup> は前記と同様の意味を有する。 n は 0 または 1 の整数を意味する。 W 及び Z はそれぞれ独立に - C H<sub>2</sub> - 、 = C H - 、 - O - 、 - S - 、 - N H - 、または = N - を意味する。 R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有しても良いアミノ基であるか、あるいは、隣接する R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は下記一般式 ( X )

【化 7】

40



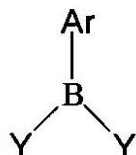
( X )

50

(式中、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 8 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアミノ基である。) を形成する。]

で表される電子吸引性基置換オレフィン誘導体と、一般式 (III)

【化 8】



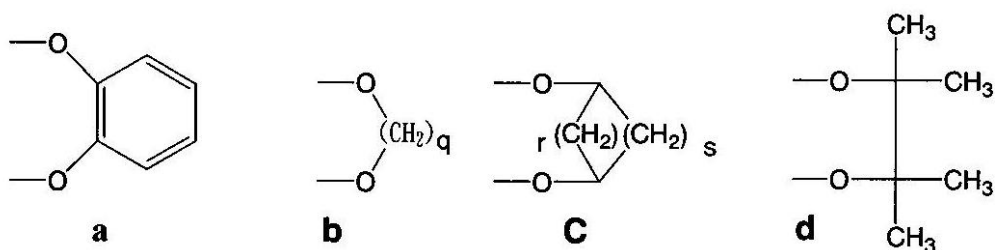
(III)

10

[ 式中、2つの - Y はそれぞれ同一で、水酸基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基であるか、あるいは 2つの - Y が一体となって下記式 a、b、c または d

20

【化 9】



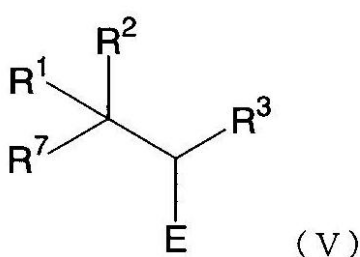
30

(各式中、q は 1 ~ 4 の整数を表し、そして r 及び s はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。) で示される基を形成し、Ar は芳香環である。]

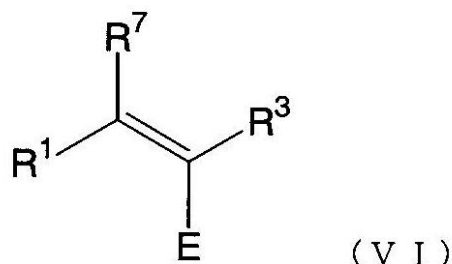
で表されるアリールホウ素酸類またはその誘導体を、

溶媒中、パラジウム錯体触媒の存在下で反応させる、一般式 (V) 及び / または一般式 (VI)

【化 10】



(V)



(VI)

40

50

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、E はそれぞれ前記と同様の意味を有し、 $R^7$  は下記式 (V I I I) ]

【化 1 1 1】



10

(V I I I)

( 式中、Ar は前記と同様の意味を有する。 ) を表す。 ]

で表される電子吸引性基置換化合物の製造方法。

【請求項 4】

パラジウム錯体触媒がホスフィン化合物とパラジウム化合物から調製されるものである請求項 1 乃至 3 記載の方法。

20

【請求項 5】

パラジウム化合物がパラジウムベンジリデンアセトン類、パラジウムアセチルアセトネート類、( ニトリル ) パラジウムハライド類、( オレフィン ) パラジウムハライド類、パラジウムハライド類、パラジウムカルボキシレート類、パラジウム ( 0 ) 類からなる群から選ばれた少なくとも 1 つのパラジウム化合物である請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

反応系内に塩基を添加する請求項 1 乃至 5 記載の方法。

【請求項 7】

反応系内に水を添加する請求項 1 乃至 6 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬、食品添加物等の中間体として有用である電子吸引性基置換化合物の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ボロン酸誘導体と、電子吸引性基を有する不飽和化合物との反応としては 1 ) ボロン酸誘導体と、 $\alpha$ -不飽和ケトン化合物をロジウム錯体と光学活性ホスフィン化合物との存在下反応させることにより、光学活性ケトン化合物を取得する方法 ( 非特許文献 1 )、2 ) ボロン酸とアルコキシカルボニル基、シアノ基またはジアルキルホスホリル基を有する、 $\alpha$ -不飽和化合物をロジウム錯体 ( VIII 族遷移金属錯体 ) と光学活性ホスフィン化合物との存在下反応させることにより、光学活性化合物を取得する方法 ( 特許文献 1 )、3 ) ボロン酸とアルコキシカルボニル基またはカルバモイル基を有する、 $\alpha$ -不飽和化合物をロジウム錯体と光学活性ホスフィン化合物の存在下、含水溶媒中反応させることにより、光学活性化合物を取得する方法 ( 特許文献 2 ) が知られている。

40

【特許文献 1】

特開2000-256379公報

【特許文献 2】

特開2001-131125公報

【非特許文献 1】

50

J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 5579.

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの従来方法はそれぞれ反応に適用できる基質に制限があり汎用性に欠けるうえ、さらに得られる生成物は通常のマイケル付加型の化合物を与えるのみである。

【0004】

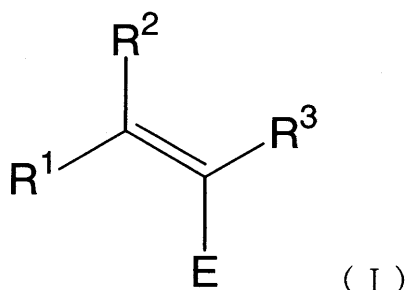
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、アルコキシカルボニル基、シアノ基、置換基を有するカルバモイル基、アシル基、ホルミル基、ニトロ等の電子吸引性置換基を有する、 $\alpha$ -不飽和化合物と、ボロン酸誘導体とを、パラジウム錯体触媒の存在下で反応させることにより、収率よく（不斉）マイケル付加物が得られることを見出した。また上記反応に塩基を添加させることにより（不斉）マイケル付加物のみならず、ボロン酸誘導体のハウ素が、 $\alpha$ -不飽和化合物に置換したヘック反応成績体も取得でき、塩基量によってマイケル付加物/ヘック反応成績体の生成比及び反応性が容易に調節できることを見出し本発明に至った。

【0005】

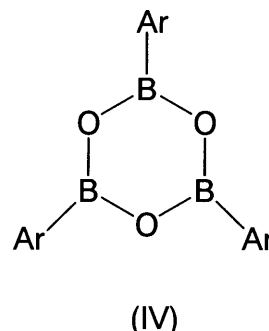
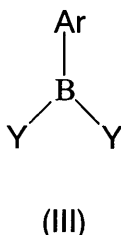
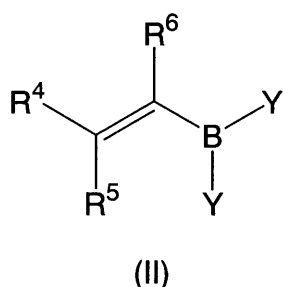
すなわち本発明は、一般式（I）

【化8】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ基を表し、Eは炭素数2～8のアシル基、ホルミル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基を表す。]で表される電子吸引性基置換オレフィン誘導体と一般式（II）で表されるビニルハウ素酸類、一般式（III）で表されるアリールハウ素酸類またはその誘導体或いは一般式（IV）で表されるアリールハウ素酸無水物を

【化9】



10

20

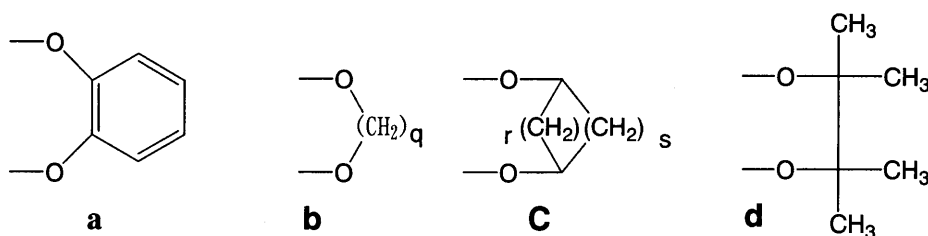
30

40

50

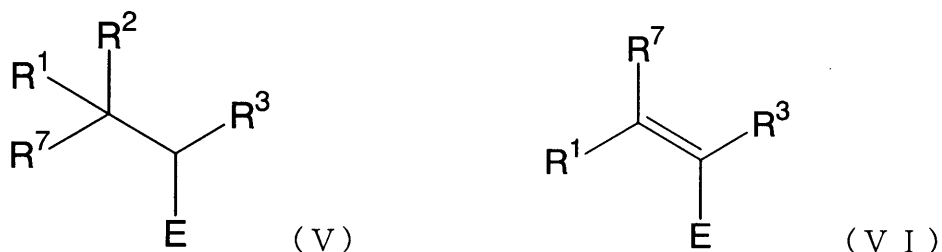
[ 式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 8 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基、フッ素、或いは炭素数 1 ~ 8 のフルオロアルキル基を示し、 $Y$  は水酸基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基、あるいは下記式 a、b、c または d

【化 1 0】



( 各式中、 $q$  は 1 ~ 4 の整数を表し、そして  $r$  及び  $s$  はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。 ) で示される基を表し、 $Ar$  は芳香環を示す。 ] で示されるボロン酸誘導体を、溶媒中、パラジウム錯体触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式 ( V ) 及び / または一般式 ( V I )

【化 1 1】



[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $E$  はそれぞれ前記と同様の意味を有し、 $R^7$  は下記式 ( V I I ) または ( V I I I )

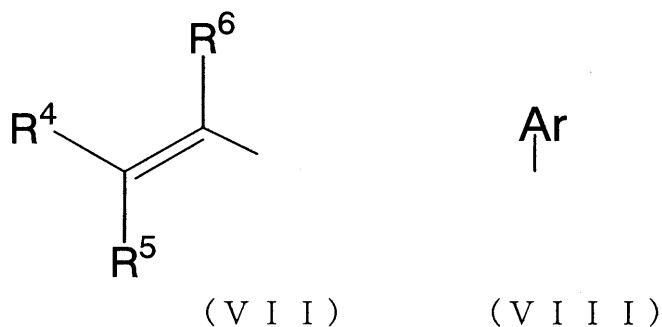
【化 1 2】

10

20

30

40



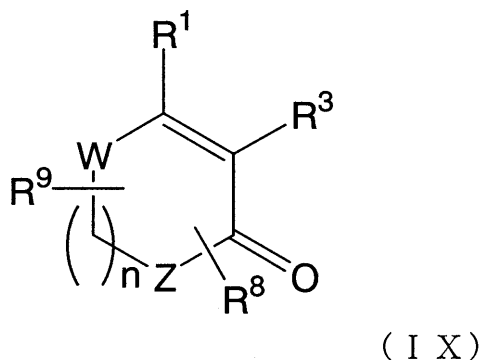
10

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び Ar は前記と同様の意味を有する。) を表す。] で表される電子吸引性基置換化合物の製造方法に関する。

【0006】

前記一般式 (I) 中の E が炭素数 2 ~ 8 のアシル基またはホルミル基である場合、或いは、電子吸引性基置換オレフィン誘導体が下記一般式 (IX)

【化13】

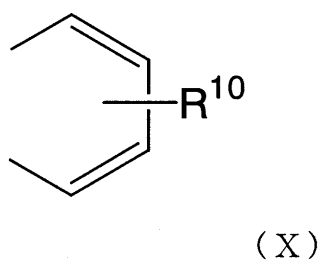


20

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は前記と同様の意味を有する。  $n$  は 0 または 1 の整数を意味する。 $W$  及び  $Z$  はそれぞれ独立に  $-CH_2-$ 、 $=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または  $=N-$  を意味する。 $R^8$  及び  $R^9$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有しても良いアミノ基あるいは、隣接する  $R^8$  及び  $R^9$  は下記一般式 (X)

30

【化14】



40

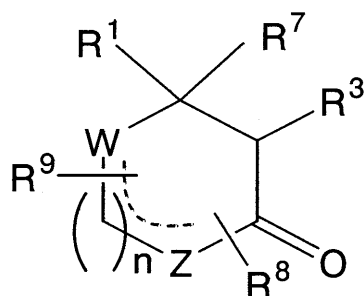
( 式中、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 8 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基を表す。) を表す。] であり、生成物が下記一般式 (XI)

50

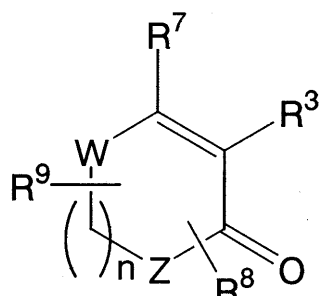


または (X I I)

【化 1 5】



(X I)



(X I I)

10

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $n$ 、 $W$ 、 $Z$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は前記と同様の意味を有する。 ] である場合に特に好ましい結果を与える。

【 0 0 0 7 】

また、パラジウム錯体触媒はホスフィン化合物とパラジウム化合物から調製されるものが好ましく、好ましいパラジウム化合物としてはパラジウムベンジリデンアセトン類、パラジウムアセチルアセトネート類、(ニトリル)パラジウムハライド類、(オレフィン)パラジウムハライド類、パラジウムハライド類、パラジウムカルボキシレート類、パラジウム(0)類などが挙げられ、好ましいホスフィン化合物としてはdppeなどの2座配位子または光学活性体が挙げられる。更に、反応系内に塩基及び/または水を添加することにより反応がより促進される。

20

【 0 0 0 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下本発明について、詳細に説明する。一般式 (I) で示される化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいアミノ基を表す。ここで、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、 $n$ -プロポキシ、 $iso$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ、 $iso$ -ブトキシ、 $sec$ -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、 $n$ -ペンチルオキシ、 $iso$ -ペンチルオキシ、 $sec$ -ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、1-メチルブトキシ、1, 2-ジメチルプロポキシ、 $n$ -ヘキシルオキシ、1-メチルペンチルオキシ、及び2-エチルブトキシ等が挙げられ、好ましくはメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、 $n$ -プロポキシである。

30

【 0 0 0 9 】

炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基としてはメチルチオ、エチルチオ、 $n$ -プロピルチオ、 $iso$ -プロピルチオ、 $n$ -ブチルチオ、 $iso$ -ブチルチオ、 $sec$ -ブチルチオ、 $tert$ -ブチルチオ、 $n$ -ペンチルチオ、 $iso$ -ペンチルチオ、 $sec$ -ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、1-メチルブチルチオ、1, 2-ジメチルプロピルチオ、 $n$ -ヘキシルチオ、1-メチルペンチルチオ、及び2-エチルブチルチオ等が挙げられ、好ましくはメチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、 $n$ -プロピルチオである。炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいアミノ基としてはアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、 $n$ -プロピルアミノ、 $iso$ - $n$ -プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、 $n$ -ブチルアミノ、 $iso$ - $n$ -ブチルアミノ、 $s$ -ブチルアミノ、 $sec$ - $s$ -ブチルアミノ、 $t$ -ブチルアミノ、 $sec$ - $t$ -ブチルアミノ、 $n$ -ペンチルアミノ、 $iso$ - $n$ -ペンチルアミノ、 $n$ -ヘキシルアミノ、 $iso$ - $n$ -ヘキシルアミノ、シクロヘキシルア

40

50

ミノ、ジシクロヘキシルアミノ等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

E は炭素数 2 ~ 8 のアシル基、ホルミル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基を示し、炭素数 2 ~ 8 のアシル基とはメチルカルボニル、エチルカルボニル、n - プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、n - ブチルカルボニル、s - ブチルカルボニル、t - ブチルカルボニル、n - ペンチルカルボニル、n - ヘキシルカルボニル、シクロヘキシルカルボニル、フェニルカルボニル、ベンジルカルボニルが挙げられる。また E の炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基において、アルコキシとはアルキルオキシ、フェニルオキシ、ベンジルオキシを意味し、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、s - ブトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、n - ペントキシカルボニル、n - ヘキシロキシカルボニル、シクロヘキシロキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル等が挙げられる。E の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいカルバモイル基としては N - メチルカルバモイル、N, N - ジメチルカルバモイル、N - エチルカルバモイル、N, N - ジエチルカルバモイル、N - n - プロピルカルバモイル、N, N - ジ - n - プロピルカルバモイル、N - イソプロピルカルバモイル、N, N - ジイソプロピルカルバモイル、N - n - ブチルカルバモイル、N, N - ジ - n - ブチルカルバモイル、N - s - ブチルカルバモイル、N, N - ジ - s - ブチルカルバモイル、N - t - ブチルカルバモイル、N, N - ジ - t - ブチルカルバモイル、N - n - ペンチルカルバモイル、N, N - ジ - n - ペンチルカルバモイル、N - n - ヘキシルカルバモイル、N, N - ジ - n - ヘキシルカルバモイル、N - シクロヘキシルカルバモイル、N, N - ジシクロヘキシルカルバモイル等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

一般式 ( I ) で示される電子吸引基置換オレフィン誘導体の具体例としては例えば、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、ビニル メチル ケトン、プロペニル メチル ケトン、イソプロペニル メチル ケトン、1 - ヘプテニル メチル ケトン、( E ) - スチリル メチル ケトン、アクロレイン、2 - ブテナール、メタクロレイン、( E ) - 2 - ペンテナール、( E ) - 2 - ヘキセナール、アクリルアミド、クロトンアミド、メタクリルアミド、アクリル酸 メチル、クロトン酸 メチル、メタクリル酸 メチル、( E ) - メチル 2 - ブテノエート、( Z ) - メチル 2 - ブテノエート、( E ) - メチル 2 - メチル - 2 - ブテノエート、( Z ) - メチル 2 - メチル - 2 - ブテノエート、( E ) - メチル 2 - メチル - 2 - ペンテノエート、( Z ) - メチル 2 - メチル - 2 - ペンテノエート、およびこれらのメチルエステル部分がエチルエステル、n - プロピルエステル、イソプロピルエステル、n - ブチルエステル、イソブチルエステル、t - ブチルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステルに変わったもの、アクリロニトリル、クロトンニトリル、メタクリロニトリル、( E ) - 1 - プロペニルニトリル、( Z ) - 1 - プロペニルニトリル、( E ) - 1 - ブテニルニトリル、( Z ) - 1 - ブテニルニトリル、( E ) - 1 - メチル - 1 - プロペニルニトリル、( Z ) - 1 - メチル - 1 - プロペニルニトリル、ニトロエチレン、1 - ニトロプロピレン、2 - ニトロプロピレン等が挙げられる。

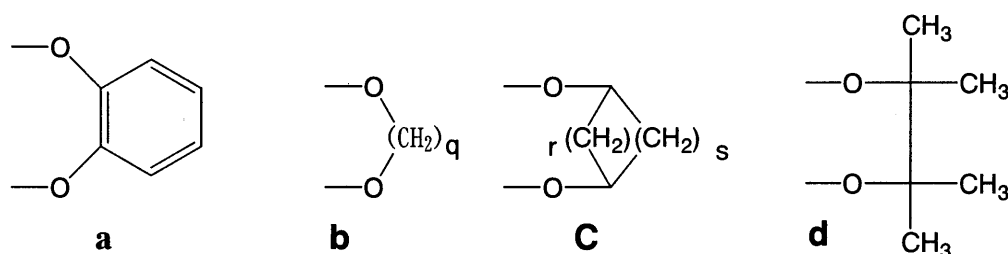
【 0 0 1 2 】

また、一般式 ( I X ) で示される環状の電子吸引性置換オレフィン誘導体としては 2 - シクロヘキセノン、2 - シクロヘプテノン、2 - シクロペンテノン、2 - シクロペンテン - 1 - オン、2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - オン、2 H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、2 H - 5, 6 - ジヒドロチオピラン - 2 - オン、5, 6 - ジヒドロ - 2 - ピリドン、2 H - ピラン - 2 - オン、2 H - チオピラン - 2 - オン、2 - ピリドン、2, 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン、4 H - ピラン - 4 - オン、2 H, 4 H - 1, 3 - オキサチン - 4 - オン、2, 3 - ジヒドロ - 1, 3 - オキサジン - 4 - オン、2, 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン、4 H - チオピラン - 4 - オン、4 H - 1, 3 - チアジン - 4 - オン、4 ( 1 H ) - ピリミドン、2, 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、4 - ピリド

ン、2H-3,4-ジヒドロチアジン-4-オン、1,2-ジヒドロ-4-ピリミドン、2-シクロペンテノン、2,4-シクロペンタジエン-1-オン、2,5-ジヒドロ-2-フラノン、2,5-ジヒドロ-チオフェン-2-オン、3-ピロリン-2-オン、2H-ピロール-2-オン、2,3-ジヒドロフラン-3-オン、4-イソキサゾリン-3-オン、2,3-ジヒドロチオフェン-3-オン、4-イソチアゾリン-3-オン、2-ピロリン-4-オン、3-イソキサゾリン-5-オン、3-イソチアゾリン-5-オン、3H-ピロール-3-オン、3-ピラゾリン-5-オン、3H-ピラゾール-3-オン、1,2-ジヒドロナフタレン-2-オン、1,4-ジヒドロナフタレン-1-オン、クマリリン、クロモン、キノロン、1,2-ジヒドロピリド[1,2-e]1,2,5,6-テトラヒドロピリジン-2-オン、4H-ベンゾチオピラン-4-オン、2H-ベンゾチオピラン-2-オン等の環状カルボニル化合物が挙げられ、好ましくは2-シクロヘキセノン、2-シクロヘプテノン、2-シクロペンテン-1-オン、2H-5,6-ジヒドロピラン-2-オン、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン-4-オン、2,3-ジヒドロ-4H-チオピラン-4-オン、2,3-ジヒドロ-4-ピリドン、2-シクロペンテノン、2,5-ジヒドロ-2-フラノン、2,5-ジヒドロ-チオフェン-2-オン、3-ピロリン-2-オン、2,3-ジヒドロチオフェン-3-オン、4-イソチアゾリン-3-オン、2-ピロリン-4-オン、3-イソキサゾリン-5-オン等である。

# 【0013】

一般式(II)で示されるビニルホウ素酸類、(III)および(IV)で示されるアリールホウ素酸類またはその無水物において、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2~8のアシル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2~7のアルコキシカルボニル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基、或いは炭素数1~8のフルオロアルキル基を示し、Yは水酸基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基、あるいは下記式a、b、cまたはd【化16】



(各式中、qは1~4の整数を表し、そしてr及びsはそれぞれ独立に、0~5の整数を表す。)で示される基を表し、Arは芳香環を示す。

# 【0014】

ここで、炭素数1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-エチルブチル及びシクロヘキシル等が挙げられる。これらの中でもメチル、エチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、iso-プロピル、sec-ブチルが好ましい。炭素数1から8の置換基を有してもよいフェニル基としては例えば、

フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基などが挙げられる。炭素数2から8のアルケニル基としては例えば、ビニル基、(E)-1-ブルベニル基、(Z)-1-ブルベニル基、(E)-1-メチル-1-プロベニル基、(Z)-1-メチル-1-プロベニル基、(E)-1-ブテニル基、(Z)-1-ブテニル基、(E)-1-メチル-1-ブテニル基、(Z)-1-メチル-1-ブテニル基、(E)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニル基、(Z)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニル基などが挙げられる。炭素数1~8のアルキニル基としてはエチニル基、1-プロピン-3-イル基、2-ブチン-1-イル基、1-ブチン-1-イル基などが挙げられる。

【0015】

炭素数1~8のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、iso-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、iso-ペンチルオキシ、sec-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、1-メチルブトキシ、1,2-ジメチルプロポキシ、n-ヘキシルオキシ、1-メチルペンチルオキシ、及び2-エチルブトキシ等が挙げられ、好ましくはメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-プロポキシである。炭素数1~8のアルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、iso-プロピルチオ、n-ブチルチオ、iso-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、iso-ペンチルチオ、sec-ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、1-メチルブチルチオ、1,2-ジメチルプロピルチオ、n-ヘキシルチオ、1-メチルペンチルチオ、2-エチルブチルチオ及びシクロヘキシルチオ等が挙げられる。これらの中でもメチルチオ、エチルチオ、tert-ブチルチオ、シクロヘキシルチオ、iso-プロピルチオ、sec-ブチルチオが好ましい。

【0016】

炭素数2~8のアシル基とはアセチル、プロパノイル、n-ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル、ベンジルカルボニルが挙げられる。炭素数1~8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基とはメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-エチルブチルまたはシクロヘキシル等のアルキル基が置換したベンゾイル基である。

【0017】

炭素数2~8のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、s-ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-ペントキシカルボニル、n-ヘキシロキシカルボニル、シクロヘキシロキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル等が挙げられる。炭素数1~8のアルキル基を有してもよいアミノ基とはアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、n-プロピルアミノ、ジ-n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、n-ブチルアミノ、ジ-n-ブチルアミノ、s-ブチルアミノ、ジ-s-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ、ジ-t-ブチルアミノ、n-ペンチルアミノ、ジ-n-ペンチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、ジ-n-ヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等が挙げられる。炭素数1~8のカルバモイル基としてはメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、n-プロピルカルバモイル、ジ-n-プロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、ジイソプロピルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、ジ-n-ブチルカルバモイル、s-ブチルカルバモイル、ジ-s-ブチルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、ジ-t-ブチルカルバモイル、n-ペンチルカルバモイル、ジ-n-ペンチルカルバモイル、n-ヘキシルカルバモイル、ジ-n-ヘキシルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、ジシクロヘキシルカルバモイル等が挙げられる。炭素数1~8のフルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル等が挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

Arとしては、ピロリル、チエニル、フリル、フェニル、ナフチル、インドーリル、ベンゾフラニル、ピリジル等の芳香環が挙げられる。これらの芳香環Arは、塩素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2～8のアシル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基、或いは炭素数1～8のフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキルを有してもよいフェノキシ、シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい。Yは水酸基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、或いは下記a、b、cまたはdで示される基を表す。

10

## 【 0 0 1 9 】

一般式(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)及び(ⅠⅣ)で示されるボロン酸誘導体類の具体例として例えば、ビニルボロン酸、(E)-プロペニルホウ素酸、(Z)-プロペニルホウ素酸、(E)-1-メチル-1-プロペニルホウ素酸、(Z)-1-メチル-1-プロペニルホウ素酸、(E)-1-ブテニルホウ素酸、(Z)-1-ブテニルホウ素酸、(E)-1-メチル-1-ブテニルホウ素酸、(Z)-1-メチル-1-ブテニルホウ素酸、(E)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニルホウ素酸、(Z)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニルホウ素酸、3-ブテン-1-イン-4-イルホウ素酸などのアルキン置換ビニルホウ素酸類；1,3-ブタジエン-1-イルホウ素酸などのアルケン置換ビニルホウ素酸類；2-メトキシビニルホウ素酸などのアルコキシ置換ビニルホウ素酸類；2-メチルチオビニルホウ素酸などのアルキルチオ置換ビニルホウ素酸類；2-シアノビニルホウ素酸などのシアノ置換ビニルホウ素酸類；2-ホルミルビニルホウ素酸等のホルミル置換ビニルホウ素酸類；2-アセチルビニルホウ素酸等のアシル置換ビニルホウ素酸類；2-ベンゾイルビニルホウ素酸等のベンゾイル置換ビニルホウ素酸類；2-エトキシカルボニルビニルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ビニルホウ素酸類；2-ジメチルアミノビニルホウ素酸等のジアルキルアミノ置換ビニルホウ素酸類；2-エトキシカルボニルビニルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ビニルホウ素酸類；2-カルバモイルビニルホウ素酸等のカルバモイル置換ビニルホウ素酸類；2-ニトロビニルホウ素酸類；フェニルホウ素酸、p-メチルフェニルホウ素酸、m-イソプロピルフェニルホウ素酸等のアルキル置換フェニルホウ素酸類；p-イソプロペニルフェニルホウ素酸等のアルケニル置換フェニルホウ素酸類；p-エチニルフェニルホウ素酸等のアルキニル置換フェニルホウ素酸類；p-ビフェニルホウ素酸等のアリール置換フェニルホウ素酸類；m-メトキシフェニルホウ素酸、p-ブトキシフェニルホウ素酸等のアルコキシ置換フェニルホウ素酸類；p-メチルチオフェニルホウ素酸等のアルキルチオ置換フェニルホウ素酸類；シアノ置換フェニルホウ素酸類；ホルミル置換フェニルホウ素酸類；ニトロ置換フェニルホウ素酸類；p-アセチルフェニルホウ素酸類等のアシル置換フェニルホウ素酸類；p-ベンゾイルフェニルホウ素酸等のアロイル置換フェニルホウ素酸類；p-メトキシカルボニルフェニルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換フェニルホウ素酸類；p-メチルフェノキシカルボニルフェニルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換フェニルホウ素酸類；p-アミノフェニルホウ素酸、p-ジメチルアミノフェニルホウ素酸等のアミノ置換フェニルホウ素酸類；p-カルバモイルフェニルホウ素酸、p-モノメチルカルバモイルフェニルホウ素酸等のアミド置換フェニルホウ素酸類；p-メチルスルホニルフェニルホウ素酸、p-トリルスルホニルフェニルホウ素酸等のスルホニル置換フェニルホウ素酸類；フロロフェニルホウ素酸類；トリフロロメチルフェニルホウ素酸等のフロロアルキル置換フェニルホウ素酸類；ピリジン-2-イルホウ素酸、4-メチルピリジン-2-イルホウ素酸、3-イソプロピルピリジン-2-イルホウ素酸等のアルキル置換ピリジルホウ素酸類；4-イソプロペニルピリジン-3-イルホウ素酸等のアルケニル置換ピリジルホウ素酸類；4-エチ

20

30

40

50

ニルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアルキニル置換ピリジルハウ素酸類； 4 - ビピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアリール置換ピリジルハウ素酸類； 3 - メトキシピリジン - 2 - イルハウ素酸、 4 - ブトキシピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシ置換ピリジルハウ素酸類； 4 - メチルチオピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルハウ素酸類； シアノ置換ピリジン - 2 - イルハウ素酸類； ホルミル置換ピリジルハウ素酸類； ニトロ置換ピリジルハウ素酸類； 4 - アセチルピリジン - 2 - イルハウ素酸類等のアシル置換ピリジルハウ素酸類； 4 - ベンゾイルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアロイル置換ピリジルハウ素酸類； 4 - メトキシカルボニルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ピリジルハウ素酸類； 4 - メチルフェノキシカルボニルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のフェノキシカルボニル置換ピリジルハウ素酸類； 4 - アミノピリジン - 2 - イルハウ素酸、 4 - ジメチルアミノピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアミノ置換ピリジルハウ素酸類； 4 - カルバモイルピリジン - 2 - イルハウ素酸、 4 - モノメチルカルバモイルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のアミド置換ピリジルハウ素酸類； 4 - メチルスルホニルピリジン - 2 - イルハウ素酸、 4 - トリルスルホニルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のスルホニル置換ピリジルハウ素酸類； フロロピリジン - 2 - イルハウ素酸類； トリフロロメチルピリジン - 2 - イルハウ素酸等のフロロアルキル置換ピリジルハウ素酸類； ピロール - 2 - イルハウ素酸、 4 - メチルピロール - 2 - イルハウ素酸、 3 - イソプロピルピロール - 2 - イルハウ素酸等のアルキル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - イソプロペニルピロール - 3 - イルハウ素酸等のアルケニル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - エチニルピロール - 2 - イルハウ素酸等のアルキニル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - ビピロール - 2 - イルハウ素酸等のアリール置換ピロリルハウ素酸類； 3 - メトキシピロール - 2 - イルハウ素酸、 4 - ブトキシピロール - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシ置換ピロリルハウ素酸類； 4 - メチルチオピロール - 2 - イルハウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルハウ素酸類； シアノ置換ピロール - 2 - イルハウ素酸類； ホルミル置換ピロリルハウ素酸類； ニトロ置換ピロリルハウ素酸類； 4 - アセチルピロール - 2 - イルハウ素酸類等のアシル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - ベンゾイルピロール - 2 - イルハウ素酸等のアロイル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - メトキシカルボニルピロール - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - メチルフェノキシカルボニルピロール - 2 - イルハウ素酸等のフェノキシカルボニル置換ピロリルハウ素酸類； 4 - アミノピロール - 2 - イルハウ素酸、 4 - ジメチルアミノピロール - 2 - イルハウ素酸等のアミノ置換ピロリルハウ素酸類； 4 - カルバモイルピロール - 2 - イルハウ素酸、 4 - モノメチルカルバモイルピロール - 2 - イルハウ素酸等のアミド置換ピロリルハウ素酸類； 4 - メチルスルホニルピロール - 2 - イルハウ素酸、 4 - トリルスルホニルピロール - 2 - イルハウ素酸等のスルホニル置換ピロリルハウ素酸類； フロロピロール - 2 - イルハウ素酸類； トリフロロメチルピロール - 2 - イルハウ素酸等のフロロアルキル置換ピロリルハウ素酸類； フラン - 2 - イルハウ素酸、 4 - メチルフラン - 2 - イルハウ素酸、 3 - イソプロピルフラン - 2 - イルハウ素酸等のアルキル置換フリルハウ素酸類； 4 - イソプロペニルフラン - 3 - イルハウ素酸等のアルケニル置換フリルハウ素酸類； 4 - エチニルフラン - 2 - イルハウ素酸等のアルキニル置換フリルハウ素酸類； 4 - ビフラン - 2 - イルハウ素酸等のアリール置換フリルハウ素酸類； 3 - メトキシフラン - 2 - イルハウ素酸、 4 - ブトキシフラン - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシ置換フリルハウ素酸類； 4 - メチルチオフラン - 2 - イルハウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルハウ素酸類； シアノ置換フラン - 2 - イルハウ素酸類； ホルミル置換フリルハウ素酸類； ニトロ置換フリルハウ素酸類； 4 - アセチルフラン - 2 - イルハウ素酸類等のアシル置換フリルハウ素酸類； 4 - ベンゾイルフラン - 2 - イルハウ素酸等のアロイル置換フリルハウ素酸類； 4 - メトキシカルボニルフラン - 2 - イルハウ素酸等のアルコキシカルボニル置換フリルハウ素酸類； 4 - メチルフェノキシカルボニルフラン - 2 - イルハウ素酸等のフェノキシカルボニル置換フリルハウ素酸類； 4 - アミノフラン - 2 - イルハウ素酸、 4 - ジメチルアミノフラン - 2 - イルハウ素酸等のアミノ置換フリルハウ素酸類； 4 - カルバモイルフラン - 2 - イルハウ素酸、 4 - モノメチルカルバモイルフラン - 2 - イルハウ素酸等のアミド置換フリルハウ素酸類；

10

20

30

40

50

4 - メチルスルホニルフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - トリルスルホニルフラン - 2 - イルホウ素酸等のスルホニル置換フリルホウ素酸類；フロロフラン - 2 - イルホウ素酸類；トリフロロメチルフラン - 2 - イルホウ素酸等のフロロアルキル置換フリルホウ素酸類；インドール - 2 - イルホウ素酸、4 - メチルインドール - 2 - イルホウ素酸、3 - イソプロピルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルキル置換インドールホウ素酸類；4 - イソプロペニルインドール - 3 - イルホウ素酸等のアルケニル置換インドールホウ素酸類；4 - エチニルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルキニル置換インドールホウ素酸類；4 - ビインドール - 2 - イルホウ素酸等のアリール置換インドールホウ素酸類；3 - メトキシインドール - 2 - イルホウ素酸、4 - ブトキシインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルコキシ置換インドールホウ素酸類；4 - メチルチオインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルホウ素酸類；シアノ置換インドール - 2 - イルホウ素酸類；ホルミル置換インドールホウ素酸類；ニトロ置換インドールホウ素酸類；4 - アセチルインドール - 2 - イルホウ素酸類等のアシル置換インドールホウ素酸類；4 - ベンゾイルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアロイル置換インドールホウ素酸類；4 - メトキシカルボニルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換インドールホウ素酸類；4 - メチルフェノキシカルボニルインドール - 2 - イルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換インドールホウ素酸類；4 - アミノインドール - 2 - イルホウ素酸、4 - ジメチルアミノインドール - 2 - イルホウ素酸等のアミノ置換インドールホウ素酸類；4 - カルバモイルインドール - 2 - イルホウ素酸、4 - モノメチルカルバモイルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアミド置換インドールホウ素酸類；4 - メチルスルホニルインドール - 2 - イルホウ素酸、4 - トリルスルホニルインドール - 2 - イルホウ素酸等のスルホニル置換インドールホウ素酸類；フロロインドール - 2 - イルホウ素酸類；トリフロロメチルインドール - 2 - イルホウ素酸等のフロロアルキル置換インドールホウ素酸類；ベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - メチルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、3 - イソプロピルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアルキル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - イソプロペニルベンゾフラン - 3 - イルホウ素酸等のアルケニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - エチニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアルキニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - ビベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアリール置換ベンゾフラニルホウ素酸類；3 - メトキシベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - ブトキシベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアルコキシ置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - メチルチオベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルホウ素酸類；シアノ置換ベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸類；ホルミル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；ニトロ置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - アセチルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸類等のアシル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - ベンゾイルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアロイル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - メトキシカルボニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - メチルフェノキシカルボニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - アミノベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - ジメチルアミノベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアミノ置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - カルバモイルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - モノメチルカルバモイルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアミド置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - メチルスルホニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - トリルスルホニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のスルホニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；フロロベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸類；トリフロロメチルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のフロロアルキル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；ナフタレン 2 - イルホウ素酸、4 - メチルナフタレン 2 - イルホウ素酸、3 - イソプロピルナフタレン 2 - イルホウ素酸等のアルキル置換ナフチルホウ素酸類；4 - イソプロペニルナフタレン 3 - イルホウ素酸等のアルケニル置換ナフチルホウ素酸類；4 - エチニルナフタレン 2 - イルホウ素酸等のアルキニル置換ナフチルホウ素酸類；4 - ピナフタレン 2 - イルホウ素酸等のアリール置換ナフチルホウ素酸類；3 - メトキシナフタレン 2 - イルホウ素酸、4 - ブトキシナフタレン 2 - イルホウ素

10

20

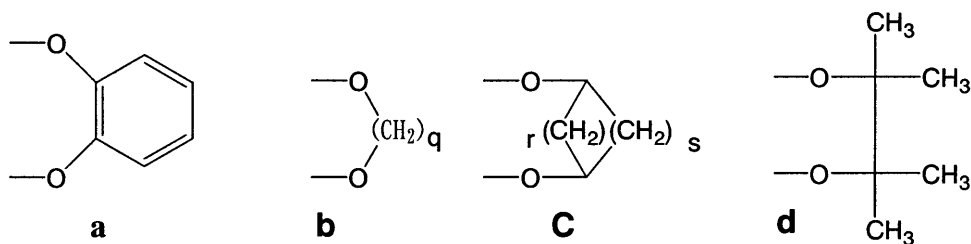
30

40

50

酸等のアルコキシ置換ナフチルハウ素酸類；4 - メチルチオナフタレン 2 - イルハウ素酸等のアルキルチオ置換ピリジルハウ素酸類；シアノ置換ナフタレン 2 - イルハウ素酸類；ホルミル置換ナフチルハウ素酸類；ニトロ置換ナフチルハウ素酸類；4 - アセチルナフタレン 2 - イルハウ素酸類等のアシル置換ナフチルハウ素酸類；4 - ベンゾイルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のアロイル置換ナフチルハウ素酸類；4 - メトキシカルボニルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ナフチルハウ素酸類；4 - メチルフェノキシカルボニルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のフェノキシカルボニル置換ナフチルハウ素酸類；4 - アミノナフタレン 2 - イルハウ素酸、4 - ジメチルアミノナフタレン 2 - イルハウ素酸等のアミノ置換ナフチルハウ素酸類；4 - カルバモイルナフタレン 2 - イルハウ素酸、4 - モノメチルカルバモイルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のアミド置換ナフチルハウ素酸類；4 - メチルスルホニルナフタレン 2 - イルハウ素酸、4 - トリルスルホニルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のスルホニル置換ナフチルハウ素酸類；フロロナフタレン 2 - イルハウ素酸類；トリフロロメチルナフタレン 2 - イルハウ素酸等のフロロアルキル置換ナフチルハウ素酸類；3 - チエニルハウ素酸、4 - メチルチオフエン - 3 - イルハウ素酸、3 - イソプロピルチオフエン - 3 - イルハウ素酸等のアルキル置換チエニルハウ素酸類；4 - イソプロペニルチオフエン - 3 - イルハウ素酸等のアルケニル置換チエニルハウ素酸類；4 - エチニルチオフエン - 3 - イルハウ素酸等のアルキニル置換チエニルハウ素酸類；4 - ビチエニルハウ素酸等のアリール置換チエニルハウ素酸類；3 - メトキシチオフエン - 3 - イルハウ素酸、4 - ブトキシチオフエン - 3 - ハウ素酸等のアルコキシ置換チエニルハウ素酸類；4 - メチルチオチオフエン - 3 - イルハウ素酸等のアルキルチオ置換チエニルハウ素酸類；シアノ置換チオフエンハウ素酸類；ホルミル置換チエニルハウ素酸類；ニトロ置換チエニルハウ素酸類；4 - アセチルチオフエンハウ素酸類等のアシル置換チエニルハウ素酸類；4 - ベンゾイルチオフエン - 3 - ハウ素酸等のアロイル置換チエニルハウ素酸類；4 - メトキシカルボニルチオフエン - 3 - イルハウ素酸等のアルコキシカルボニル置換チエニルハウ素酸類；4 - メチルフェノキシカルボニルチオフエン - 2 - イルハウ素酸等のフェノキシカルボニル置換チエニルハウ素酸類；4 - アミノチオフエン - 2 - イルハウ素酸、4 - ジメチルアミノチオフエン - 2 - イルハウ素酸等のアミノ置換チエニルハウ素酸類；4 - カルバモイルチオフエン - 2 - イルハウ素酸、4 - モノメチルカルバモイルチオフエン - 3 - ハウ素酸等のアミド置換ピリジルハウ素酸類；4 - メチルスルホニルチオフエン - 2 - イルハウ素酸、4 - トリルスルホニルチオフエン - 2 - イルハウ素酸等のスルホニル置換チエニルハウ素酸類；フロロチエニルハウ素酸類；トリフロロメチルチエニルハウ素酸等のフロロアルキル置換チエニルハウ素酸類などが挙げられ、また、上記ハウ素酸類の炭素数 1 ~ 8 のアルキルエステル、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェニルエステル、シクロヘキシルエステル、あるいは下記式 a、b、c または d で表される部分構造とのエステル類など

【化 17】



(各式中、q は 1 ~ 4 の整数を表し、そして r 及び s はそれぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表す。) および上記ハウ素酸類の酸無水物が挙げられる。これらハウ素酸類およびハウ素酸類の酸無水物は 2 種類以上を混合して用いても何ら差し支えない。



## 【 0 0 2 0 】

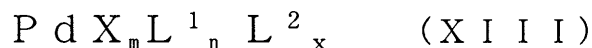
上記のホウ素酸誘導体の使用量は、電子吸引性基置換オレフィン化合物 ( I ) または ( I X ) に対するモル比で、 0 . 1 ~ 5 0 倍量程度用いることができ、好ましくは 0 . 3 ~ 2 0 倍量程度の範囲である。

## 【 0 0 2 1 】

本発明で用いる P d 錯体触媒としては、一般式 ( X I I I )

## 【 化 1 8 】

10



( 式中、X は C l O<sub>4</sub>、O T f、B F<sub>4</sub>、S b F<sub>6</sub>、ハロゲン原子、アシルオキシ、アルコキシ、ヒドロキシ等のアニオンが挙げられ、好ましくは C l O<sub>4</sub>、O T f、B F<sub>4</sub>、S b F<sub>6</sub> が挙げられる。L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> は配位子を示し、m、n および x はそれぞれ 0 ~ 6 の整数を示す。 ) で示される錯体が挙げられる。上記で配位子 L<sup>1</sup> は、CO、NO、NH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> などの他に、ニトリル類配位子、オレフィン類配位子、アセチレン類配位子、芳香族化合物配位子、有機含酸素化合物配位子、有機含硫黄化合物配位子、有機含窒素化合物配位子などが挙げられ、好ましくはニトリル類配位子である。L<sup>2</sup> はホスフィン配位子が挙げられる。該 P d 錯体触媒は事前に調製したものを使用するか、反応系内で生成させてもよい。

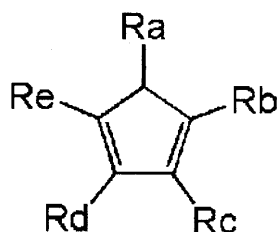
20

## 【 0 0 2 2 】

上記 L<sup>1</sup> の配位子であるニトリル類配位子としてはベンゾニトリル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等が挙げられ、好ましくはベンゾニトリルである。オレフィン類配位子としては、例えば、エチレン、アリル、ブタジエン、シクロヘキセン、1, 3 - シクロヘキサジエン、1, 5 - シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、ノルボルナジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、下記一般式 ( X I V ) で示される 5 員環化合物などが挙げられる。

30

## 【 化 1 9 】



40

( X I V )

( 式中、Ra ~ Re は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい

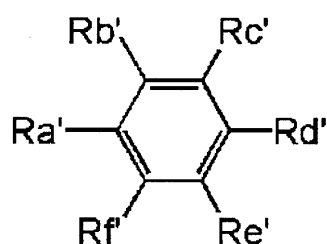
50

アリール基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基またはアルキルオキシカルボニル基をそれぞれ示す。) 具体的には、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが、アルキル基としては、たとえばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、メンチル、2, 3, 4-トリメチル-3-ペンチル、2, 4-ジメチル-3-ペンチルなどが、アルキル基としてはベンジル、2-フェニルエチル、2-ナフチルエチル、ジフェニルメチルなどが、アリール基としてはフェニル、ナフチル、ピフェニル、フリル、チオフェニルなどが、アルケニル基としては2-メチル-1-プロペニル、2-ブテニル、トランス-スチリル、3-フェニル-1-プロペニル、1-シクロヘキセニルなどが、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*t*-ブトキシなどが、アリールオキシ基としてはフェノキシなどが、アルキルオキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブチルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニルなどがそれぞれ例示される。これらの基がさらに置換基で置換されている場合の置換基としては、前記したと同様のハロゲン原子、前記したと同様のアルコキシ基、前記したと同様のアリールオキシ基、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ヘキシルなどの低級アルキル基、*n*-プロピルチオ、*t*-ブチルチオなどの低級アルキルチオ基、フェニルチオなどのアリールチオ基、ニトロ基、水酸基などが例示される。置換基はその数は1~5の任意の数であり、置換位置は任意の位置を選ぶことができる。

#### 【0023】

アセチレン類配位子としては、アセチレン、1, 2-ジメチルアセチレン、1, 4-ペンタジーン、1, 2-ジフェニルアセチレンなどが例示される。芳香族化合物配位子としては、ベンゼン、*p*-シメン、メシチレン、ヘキサメチルベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどが例示されるが、一般に配位子としてよく用いられる芳香族化合物としては、下記一般式(XV)で示される環式芳香族化合物が挙げられる。

#### 【化20】



(XV)

(式中、 $Ra' \sim Rf'$ は、同一または相異なり、水素原子、飽和または不飽和炭化水素基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等を示す。) 例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル等のアルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、ベンジル、ビニル、アリル、フェニル、ナフチルなどの不飽和炭化水素等の基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等を示すことができる。置換基の数は1~6の任意の数であり、置換位置は任意である。) 有機含酸素化合物配位子としては、例えば、アセテート、ベンゾエート、アセチルアセトナートなどが例示される。有機含硫黄化合物配位子としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフィド、チオフェン、二硫化炭素、硫化炭素、チオフェノールなどが例示される。有機含窒素化合物配位子としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、*t*-ブチルイソシ

アニド、ピロール - 、 1 , 1 0 - フェナントロリン、 2 , 2 ' - ビピリジルなどが例示される。

#### 【 0 0 2 4 】

ホスフィン化合物としては、遷移金属を用いる合成などに用いられる公知のホスフィン化合物が使用でき、不斉合成の際には光学活性ホスフィン化合物を使用する。具体的には、単座ホスフィン配位子の例としては、たとえば、(t-Bu)<sub>2</sub>POH、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、(S)-MonoPhos、(R)-MonoPhosなどの三級ホスフィンが好適なものとして例示される。さらにR<sup>1</sup> R<sup>2</sup> R<sup>3</sup> が三種とも異なる置換基からなる光学活性ホスフィン配位子、もしくは少なくとも一つの基が光学活性基である光学活性ホスフィン配位子を用いてもよい。

10

#### 【 0 0 2 5 】

2座ホスフィン配位子の例としては、ビスジフェニルホスフィノメタン、dppe：ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノプロパン、ビスジフェニルホスフィノブタン、ビスジメチルホスフィノエタン、ビスジメチルホスフィノプロパンなどの2座配位の3級ホスフィン化合物等が好適なものとして例示される。さらに、光学活性2座ホスフィン配位子の例としては、例えば、BINAP：2, 2'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、およびBINAPのナフチル環にアルキル基やアリール基等の置換基をもつBINAP誘導体、たとえばH<sub>8</sub>BINAP、BINAPのリン原子上の1個のベンゼン環にアルキル基置換基を1~5個有するBINAP誘導体、たとえばTol-BINAP：2, 2'-ビス-(ジ-p-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、キシリル-BINAP：2, 2'-ビス〔ビス(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィノ〕-1, 1'-ビナフチルさらにフッ素置換基をもつBINAP誘導体、BICHEP：2, 2'-ビス-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、BPPFA：1-[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルジアミン、CHIRAPHOS：2, 3-ビス-(ジフェニルホスフィノ)ブタン、CYCPHOS：1-シクロヘキシル-1, 2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン、DEGPHOS：1-置換-3, 4-ビス-(ジフェニルホスフィノ)ピロリジン、DIOP：2, 3-O-イソプロピリデン-2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ビス-(ジフェニルホスフィノ)ブタン、DIPAMP：1, 2-ビス〔(O-メトキシフェニル)フェニルホスフィノ〕エタン、DuPHOS：(置換-1, 2-ビス(ホスホラノ)ベンゼン)、NORPHOS：5, 6-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-2-ノルボルネン、PNNP：N, N'-ビス-(ジフェニルホスフィノ)-N, N'-ビス〔1-フェニルエチル〕エチレンジアミン、PROPHOS：1, 2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)プロパン、SKEWPHOS：2, 4-ビス-(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、(R)-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジイルオキシ-N, N'-ジエチルアミノホスフィン、(R)-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジイルオキシ-N, N'-ジイソプロピルアミノホスフィン、(R)-1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジイルオキシ-N, N'-ジベンジルアミノホスフィン、トリメチルベンゼン-1-イルオキシジメチルホスフィン、などが挙げられ、好ましくはdppe、CHIRAPHOSである。もちろんこの発明に用いることのできるホスフィン配位子はこれらに何ら限定されるものではない。

20

30

40

#### 【 0 0 2 6 】

反応系内でホスフィン化合物をPd化合物に配位させる場合、上記の(光学活性)ホスフィン化合物の使用量は反応条件によって異なるが反応系内に共存するPd化合物に対するモル比で、0.1~50倍量程度用いることができ、好ましくは0.9~5倍量程度の範囲である。

#### 【 0 0 2 7 】

上記の一般式(XIII)で示されるPd錯体触媒の使用量は反応条件によって異なるが

50

反応基質であるオレフィン化合物に対するモル比で、 $1/2 \sim 1/10$ ， $0.00$ 倍量程度用いることができ、好ましくは $1/20 \sim 1/1$ ， $0.00$ 倍量程度の範囲である。また、該Pd錯体触媒はあらかじめ調製したものを使用しても、反応系内で生成させてもよい。

【0028】

本発明のパラジウム錯体触媒を利用した電子吸引性基置換化合物の製造に用いられる溶媒としては、反応に悪影響を与えなければ特に限定はなく、例えば、反応原料、触媒系を溶解するものが好ましく用いられる。具体例としては例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶媒、シクロヘキサン、ヘプタン、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレンなどのハロゲン含有炭化水素系溶媒、エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒、アセトニトリル、DMF、N-メチルピロリドン、DMSOなどヘテロ原子を含む有機溶媒、および水を用いることができ、好ましくはシクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、DMEなどのエーテル系溶媒、キシレン、トルエン等の芳香族溶媒である。これら溶媒は単独で用いることも、混合溶媒として用いることもできる。溶媒の使用量は反応基質の溶解度などにより適宜決めることができる。

【0029】

反応温度は、通常、 $-40 \sim 200$  程度の範囲で行うことができるが、好ましくは、 $50 \sim 120$  程度で反応を実施することができる。また、反応中に酸素による触媒の失活を防ぐ為に、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどである。また、反応圧力は特に制限されないが、通常大気圧で行われる。

【0030】

本発明で用いられる水の使用量は、使用するボロン酸誘導体 $100$ 重量部に対して $0 \sim 15000$ 重量部、好ましくは $0 \sim 1500$ 重量部程度である。

【0031】

本発明では特に(VI)または(XII)のヘック反応成績体の生成比を増加させることを目的とした場合は塩基の使用が望ましく、例えばアミン類、アルカリ金属の水酸化物またはその弱酸との塩、アルカリ土類金属の水酸化物またはその弱酸との塩及び四級アンモニウム水酸化物またはその弱酸との塩などが用いられる。好ましくは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、リン酸三カリウム及びリン酸三カリウム2水和物、水酸化リチウムなどである。その使用量は、ホウ素酸誘導体 $1$ モルに対して $0.001 \sim 5$ モルであり、好ましくは $0.001 \sim 3$ モルである。

【0032】

反応時間は反応基質濃度、温度、等の反応条件によって異なるが通常、数分から $30$ 時間程度で反応は完結する。

【0033】

本発明における反応は反応形式がバッチ式においても連続式においても実施することができる。

【0034】

かくして、得られる一般式(VI)，(XII)で示されるヘック反応成績体である電子吸引性基置換化合物の具体例として例えば(2E, 4E)-ペンタジエン酸、(2Z)-ペンタジエン酸、(2E, 4E)-ヘキサジエン酸、(2E, 4Z)-2, 4-ヘキサジエン酸、(2Z, 4Z)-2, 4-ヘキサジエン酸、(2E, 4E)-3-メチル-2, 4-ペンタジエン酸、(2E, 4E)-2-メチル-2, 4-ペンタジエン酸、(2E, 4E)-ペンタジエン酸メチル、(Z)-ペンタジエン酸メチル、(2E, 4E)-ヘキサジエン酸メチル、(2E, 4Z)-2, 4-ヘキサジエン酸メチル、(2Z, 4Z)-2, 4-ヘキサジエン酸メチル、(2E, 4E)-3-メチル-2, 4-ペンタジエン酸メチル、(2E, 4E)-2-メチル-2, 4-ペンタジエン酸メチル、(2E, 4E)-ペンタジエニルメチルケトン、(Z)-ペンタジエニルメチルケ

10

20

30

40

50

トン、(2E, 4E) - ヘキサジエニル メチル ケトン、(2E, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエニル メチル ケトン、(2Z, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエニル メチル ケトン、(2E, 4E) - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタジエニル メチル ケトン、(2E, 4E) - 2 - メチル - 2, 4 - ペンタジエニル メチル ケトン、(2E, 4E) - ペンタジエナール、(Z) - ペンタジエナール、(2E, 4E) - ヘキサジエナール、(2E, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエナール、(2Z, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエナール、(2E, 4E) - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタジエナール、(2E, 4E) - 2 - メチル - 2, 4 - ペンタジエナール、(2E, 4E) - ペンタジエンアミド、(Z) - ペンタジエンアミド、(2E, 4E) - ヘキサジエンアミド、(2E, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエンアミド、(2Z, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエンアミド、(2E, 4E) - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタジエンアミド、(2E, 4E) - 2 - メチル - 2, 4 - ペンタジエンアミド、(2E, 4E) - ペンタジエノニトリル、(Z) - ペンタジエノニトリル、(2E, 4E) - ヘキサジエノニトリル、(2E, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエノニトリル、(2Z, 4Z) - 2, 4 - ヘキサジエノニトリル、(2E, 4E) - 3 - メチル - 2, 4 - ペンタジエノニトリル、(2E, 4E) - 2 - メチル - 2, 4 - ペンタジエノニトリル、3 - ビニル - 2 - シクロヘキセノン、3 - (1 - プロペニル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (ピロール - 2 - イル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (2 - チエニル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (2 - フリル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - フェニル - 2 - シクロヘキセノン、3 - (2 - ナフチル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (インドール - 3 - イル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2 - シクロヘキセノン、3 - ビニル - 2 - シクロペンテノン、3 - (1 - プロペニル) - 2 - シクロペンテノン、3 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2 - シクロペンテノン、3 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロペンテノン、3 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロペンテノン、3 - ピロール - 2 - イル - 2 - シクロペンテノン、3 - (2 - チエニル) - 2 - シクロペンテノン、3 - (2 - フリル) - 2 - シクロペンテノン、3 - フェニル - 2 - シクロペンテノン、3 - ナフチル - 2 - シクロペンテノン、3 - (インドール - 3 - イル) - 2 - シクロペンテノン、3 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2 - シクロペンテノン、3 - ビニル - 2 - シクロヘブテノン、3 - (1 - プロペニル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - ピロール - 2 - イル - 2 - シクロヘブテノン、3 - (2 - チエニル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - (2 - フリル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - フェニル - 2 - シクロヘブテノン、3 - ナフチル - 2 - シクロヘブテノン、3 - (インドール - 3 - イル) - 2 - シクロヘブテノン、3 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2 - シクロヘブテノン、4 - ビニル (2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン)、4 - (1 - プロペニル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - ピロール - 2 - イル - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (2 - チエニル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (2 - フリル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - フェニル - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - ナフチル - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (インドール - 3 - イル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、4 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2H - 5, 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、6 - ビニル - 2, 3 - ジヒドロ - 4H - ピラン - 4 - オン、6 - (1 - プロペニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 4H - ピラン - 4 - オン、6 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 4H - ピラン - 4 - オン、6 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 4H - ピラン - 4 - オン、6 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2, 3 - ジ

10

20

30

40

50

ヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H -  
 ピラン - 4 - オン、6 - ( 2 - チエニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン  
 、 6 - ( 2 - フリル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン、6 - フェニル - 2  
 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン、6 - ナフチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピ  
 ラン - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4  
 - オン、6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン  
 、 6 - ビニル - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ( 1 - プロペニル ) - 4 H  
 - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 4 H - 1 , 3 -  
 オキサチイン - 4 - オン、6 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチ  
 イン - 4 - オン、6 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチ  
 イン - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 -  
 ( 2 - チエニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ( 2 - フリル ) - 4 H  
 - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - フェニル - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 -  
 オン、6 - ナフチル - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 -  
 イル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 4  
 H - 1 , 3 - オキサチイン - 4 - オン、6 - ビニル - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン -  
 4 - オン、6 - ( 1 - プロペニル ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 -  
 ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( 3 -  
 メチル - 1 - ブテニル ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 , 3 -  
 ジメチル - 1 - ブテニル ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ピロール  
 - 2 - イル - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 - チエニル ) - 2 H  
 , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 - フリル ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オ  
 キサジン - 4 - オン、6 - フェニル - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6  
 - ナフチル - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 - イル )  
 ) - 2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 2  
 H , 4 H - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、6 - ビニル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオ  
 ピラン - 4 - オン、6 - ( 1 - プロペニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4  
 - オン、6 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 -  
 オン、6 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 -  
 オン、6 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン  
 - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン  
 、 6 - ( 2 - チエニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン、6 - ( 2 -  
 フリル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン、6 - フェニル - 2 , 3 - ジ  
 ヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン、6 - ナフチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピ  
 ラン - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン  
 - 4 - オン、6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン -  
 4 - オン、6 - ビニル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ( 1 - プロペニル ) - 2  
 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ -  
 4 - ピリドン、6 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、  
 6 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ピロ  
 ール - 2 - イル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ( 2 - チエニル ) - 2 , 3 - ジ  
 ヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ( 2 - フリル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - フ  
 ェニル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ナフチル - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリ  
 ドン、6 - ( インドール - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、6 - ( ベンゾ  
 フラン - 3 - イル ) - 2 , 3 - ジヒドロ - 4 - ピリドン、3 - ビニル - 2 - シクロペンテ  
 ン - 1 - オン、3 - ( 1 - プロペニル ) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - ( 1 , 3  
 - ブタンジエニル ) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル )  
 ) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - 2 - シ  
 クロペンテン - 1 - オン、3 - ピロール - 2 - イル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3  
 - ( 2 - チエニル ) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - ( 2 - フリル ) - 2 - シクロ

10

20

30

40

50

ペンテン - 1 - オン、3 - フェニル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - ナフチル - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - (インドール - 3 - イル) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、3 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン、4 - ビニル - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (1 - プロペニル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - ピロール - 2 - イル - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (2 - チエニル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (2 - フリル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - フェニル - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - ナフチル - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (インドール - 3 - イル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、4 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2, 5 - ジヒドロ - 2 - フラノン、5 - ビニル - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (1 - プロペニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - ピロール - 2 - イル - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (2 - チエニル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (2 - フリル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - フェニル - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - ナフチル - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (インドール - 3 - イル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、5 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 2, 3 - ジヒドロ - 3 - フラノン、4 - ビニル - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (1 - プロペニル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (1, 3 - ブタンジエニル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - ピロール - 2 - イル - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (2 - チエニル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (2 - フリル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - フェニル - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - ナフチル - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (インドール - 3 - イル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オン、4 - (ベンゾフラン - 3 - イル) - 1, 2 - ジヒドロナフタレン - 2 - オンなどが挙げられる。

# 【0035】

一般式(V)、(XI)で示されるマイケル付加物である電子吸引性基置換化合物の具体例として例えば、4 - ペンテン酸、3 - メチル - 4 - ペンテン酸、4 - ヘキセン酸、3 - メチル - 2, 4 - ヘキセン酸、2 - メチル - 4 - ペンテン酸、3 - メトキシ - 4 - ペンテン酸、3 - メチルチオ - 4 - ペンテン酸、2, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン酸、2, 3 - ジメチル - 4 - ヘキセン酸、4 - フェニル - 4 - ペンテン酸、5 - シアノ - 3 - メチル - 4 - ペンテン酸、5 - シアノ - 4 - ヘキセン酸、5 - ホルミル - 4 - ヘキセン酸、2 - メチル - 4 - ペンテン酸、3 - メトキシ - 4 - ペンテン酸、3 - メチルチオ - 4 - ペンテン酸、2, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン酸、2, 3 - ジメチル - 4 - ヘキセン酸、4 - ペンテン酸メチル、3 - メチル - 4 - ペンテン酸メチル、4 - ヘキセン酸メチル、3 - メチル - 2, 4 - ヘキセン酸メチル、2 - メチル - 4 - ペンテン酸メチル、3 - メトキシ - 4 - ペンテン酸メチル、3 - メチルチオ - 4 - ペンテン酸メチル、2, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン酸メチル、2, 3 - ジメチル - 4 - ヘキセン酸メチル、4 - フェニル - 4 - ペンテン酸メチル、5 - シアノ - 3 - メチル - 4 - ペンテン酸メチル、5 - シアノ - 4 - ヘキセン酸メチル、5 - ホルミル - 4 - ヘキセン酸メチル、2 - メチル - 4 - ペンテン酸メチル、3 - メトキシ - 4 - ペンテン酸メチル、3 - メチルチオ - 4 - ペンテン酸メチル、2, 3 - ジメチル - 4 - ペンテン酸メチル、2, 3 - ジメチル - 4 - ヘキセン酸メチル、1 - ブテン - 4 - イルメチルケトン、3 - メチル - 1 - ブテン - 4 - イルメチルケトン、2 - ペンテン - 5 - イルメチルケトン、2 - メチルペンテン - 5 - イルメチルケトン、3 - メチル - 1 - ブテン - 4 - イルエ

チル ケトン、3 - メトキシ - 1 - ブテン - 4 - イル メチル ケトン、3 - メチルチオ  
 - 1 - ブテン - 4 - イル ケトン、3 , 4 - ジメチル - 1 - ブテン - 4 - イル メチル  
 ケトン、1 - フェニル - 1 - ブテン - 4 - イル メチル ケトン、3 - シアノ - 1 - ブテ  
 ン - 4 - イル ケトン、3 - ホルミル - 1 - ブテン - 4 - イル ケトン、4 - ブテンアル  
 デヒド、( 4 - フェニル - 4 - ペンテンアルデヒド、5 - シアノ - 3 - メチル - 4 - ペン  
 テンアルデヒド、5 - シアノ - 4 - ヘキセンアルデヒド、5 - ホルミル - 4 - ヘキセンア  
 ルデヒド、2 - メチル - 4 - ペンテンアルデヒド、3 - メトキシ - 4 - ペンテンアルデヒ  
 ド、3 - メチルチオ - 4 - ペンテンアルデヒド、2 , 3 - ジメチル - 4 - ペンテンアルデ  
 ヒド、2 , 3 - ジメチル - 4 - ヘキセンアルデヒド、4 - ブテンアミド、( 4 - フェニル  
 - 4 - ペンテンアミド、5 - シアノ - 3 - メチル - 4 - ペンテンアミド、5 - シアノ - 4  
 - ヘキセンアミド、5 - ホルミル - 4 - ヘキセンアミド、2 - メチル - 4 - ペンテンアミ  
 ド、3 - メトキシ - 4 - ペンテンアミド、3 - メチルチオ - 4 - ペンテンアミド、2 , 3  
 - ジメチル - 4 - ペンテンアミド、2 , 3 - ジメチル - 4 - ヘキセンアミド、4 - ブテノ  
 ニトリル、( 4 - フェニル - 4 - ペンテノニトリル、5 - シアノ - 3 - メチル - 4 - ペン  
 テノニトリル、5 - シアノ - 4 - ヘキセノニトリル、5 - ホルミル - 4 - ヘキセノニトリ  
 ル、2 - メチル - 4 - ペンテノニトリル、3 - メトキシ - 4 - ペンテノニトリル、3 - メ  
 チルチオ - 4 - ペンテノニトリル、2 , 3 - ジメチル - 4 - ペンテノニトリル、2 , 3 -  
 ジメチル - 4 - ヘキセノニトリル、3 - ビニルシクロヘキサノン、3 - ( 1 - プロベニル )  
 シクロヘキサノン、3 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 2 - シクロヘキサノン、3 - ( 3  
 - メチル - 1 - ブテニル ) シクロヘキサノン、3 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル )  
 シクロヘキサノン、3 - ピロール - 2 - イルシクロヘキサノン、3 - ( 2 - チエニル )  
 シクロヘキサノン、3 - ( 2 - フリル ) シクロヘキサノン、3 - フェニルシクロヘキサノ  
 ン、3 - ナフチルシクロヘキサノン、3 - ( インドール - 3 - イル ) シクロヘキサノン、  
 3 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) シクロヘキサノン、4 - ビニルテトラヒドロピラン - 2  
 - オン、4 - ( 1 - プロベニル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ( 1 , 3 - ブタン  
 ジエニル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) テトラヒ  
 ドロピラン - 2 - オン、4 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - テトラヒドロピラン  
 - 2 - オン、4 - ピロール - 2 - イルテトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ( 2 - チエニ  
 ル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ( 2 - フリル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン  
 、4 - フェニルテトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ナフチルテトラヒドロピラン - 2 -  
 オン、4 - ( インドール - 3 - イル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン、4 - ( ベンゾフラ  
 ン - 3 - イル ) テトラヒドロピラン - 2 - オン、2 - ビニルテトラヒドロピラン - 4 - オ  
 ン、2 - ( 1 - プロベニル ) テトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ( 1 , 3 - ブタンジエ  
 ニル ) テトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロ  
 ピラン - 4 - オン、2 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロピラン 4 - オ  
 ン、2 - ピロール - 2 - イルテトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ( 2 - チエニル ) テト  
 ラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ( 2 - フリル ) テトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - フ  
 ェニルテトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ナフチルテトラヒドロピラン - 4 - オン、2  
 - ( インドール - 3 - イル ) テトラヒドロピラン - 4 - オン、2 - ( ベンゾフラン - 3 -  
 イル ) テトラヒドロピラン - 4 - オン、6 - ビニル - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 -  
 オン、6 - ( 1 - プロベニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ( 1 , 3  
 - ブタンジエニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ( 3 - メチル - 1 -  
 ブテニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブ  
 テニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 4 H - 1  
 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ( 2 - チエニル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン -  
 4 - オン、6 - ( 2 - フリル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - フェニル  
 - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ナフチル - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン  
 - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 - イル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、  
 6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 4 H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ビニル  
 - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 1 - プロベニル ) - 1 , 3 - ペルヒ

10

20

30

40

50



ドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 - チエニル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( 2 - フリル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - フェニル - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ナフチル - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( インドール - 3 - イル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、2 - ビニルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 1 - プロベニル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ピロール - 2 - イルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 2 - チエニル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( 2 - フリル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - フェニルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ナフチルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( インドール - 3 - イル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ビニルピペリジン - 4 - オン、2 - ( 1 - プロベニル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ピロール - 2 - イルピペリジン - 4 - オン、2 - ( 2 - チエニル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ( 2 - フリル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - フェニルピペリジン - 4 - オン、2 - ナフチルピペリジン - 4 - オン、2 - ( インドール - 3 - イル ) ピペリジン - 4 - オン、2 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) ピペリジン - 4 - オン、3 - ビニルシクロペンタノン、3 - ( 1 - プロベニル ) シクロペンタノン、3 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) シクロペンタノン、3 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) シクロペンタノン、3 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) シクロペンタノン、3 - ピロール - 2 - イルシクロペンタノン、3 - ( 2 - チエニル ) シクロペンタノン、3 - ( 2 - フリル ) シクロペンタノン、3 - フェニルシクロペンタノン、3 - ナフチルシクロペンタノン、3 - ( インドール - 3 - イル ) シクロペンタノン、3 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) シクロペンタノン、4 - ビニルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 1 - プロベニル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ピロール - 2 - イルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 2 - チエニル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( 2 - フリル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - フェニルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ナフチルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( インドール - 3 - イル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) テトラヒドロフラン - 2 - オン、5 - ビニルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 1 - プロベニル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ピロール - 2 - イルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 2 - チエニル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( 2 - フリル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - フェニルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ナフチルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( インドール - 3 - イル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) テトラヒドロフラン - 3 - オン、4 - ビニル - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 1 - プロベニル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 1 , 3 - ブタンジエニル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 3 - メチル - 1 - ブテニル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 2 , 3 - ジメチル - 1 - ブテニル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ピロール

10

20

30

40

50

- 2 - イル - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 2 - チエニル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( 2 - フリル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - フェニル - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ナフチル - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( インドール - 3 - イル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ( ベンゾフラン - 3 - イル ) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 6 】

本反応は R 体または S 体の光学活性体、ラセミ体或いは如何なる光学純度の目的物にも適用できる。

#### 【 0 0 3 7 】

10

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 8 】

( 実施例 1 ) 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

[ Pd ( d p p e ) ( PhCN )<sub>2</sub> ] ( SbF<sub>6</sub> )<sub>2</sub> 5.9 mg とフェニルボロン酸 183.4 mg を仕込み反応系内をアルゴン置換し、THF 6 ml、2 - シクロヘキセノン 96 mg そして水 0.6 g を追加した後、20 で 24 時間攪拌した。反応液に MTBE 30 ml を加え、有機層を飽和重曹水 3 ml で 2 回洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、3 - フェニルシクロヘキサノン ( 167.2 mg、収率：96% ) を得た。

20

#### 【 0 0 3 9 】

( 実施例 2 ) 3 - フェニル - 2 - シクロヘキセノンの合成

[ Pd ( d p p e ) ( PhCN )<sub>2</sub> ] ( SbF<sub>6</sub> )<sub>2</sub> 5.9 mg とフェニルボロン酸 183.4 mg を仕込み反応系内をアルゴン置換し、THF 6 ml、2 - シクロヘキセノン 96 mg、水 0.6 g および炭酸カリウム 166 mg を追加した後、20 で 24 時間攪拌した。MTBE 10 ml で 3 回抽出し、有機層を飽和重曹水 3 ml で 2 回洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、3 - フェニル - 2 - シクロヘキセノン ( 82.7 mg、収率：48% ) を得た。

#### 【 0 0 4 0 】

30

( 実施例 3 ) ( R ) - 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

[ Pd ( (R,R)-chiraphos ) ( PhCN )<sub>2</sub> ] ( SbF<sub>6</sub> )<sub>2</sub> 6.0 mg、フェニルボロン酸 183.4 mg を仕込み、反応系内をアルゴン置換し、THF 6 ml、2 - シクロヘキセノン 96 mg そして水 0.054 mg を追加した後、30 で 24 時間攪拌した。反応液に MTBE 30 ml を加え、有機層を飽和重曹水 3 ml で 2 回洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、( R ) - 3 - フェニルシクロヘキサノン ( 収率 90%、光学純度 95% e e ) を得た。

#### 【 0 0 4 1 】

( 実施例 4 ) 1 - ( 3 - フェニル ) ヘキサナールの合成

電子吸引性基置換オレフィン化合物として 1 - ヘキサナールを用いた以外は実施例 3 と同様に操作を行い、1 - ( 3 - フェニル ) ヘキサナール ( 収率 87%、光学純度 92% e e ) を得た。

40

#### 【 0 0 4 2 】

( 実施例 5 ) ( 2 - フェニルヘプタン - 1 - イル ) メチルケトンの合成

電子吸引性置換基置換オレフィン化合物として 1 - ヘプテニル メチル ケトンを用いた以外は実施例 3 と同様に操作を行い、( 2 - フェニルヘプタン - 1 - イル ) メチル ケトン ( 収率 87%、光学純度 92% e e ) を得た。

#### 【 0 0 4 3 】

( 実施例 6 ) ( R ) - 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

[ Pd ( ( R ) - 1 , 1 ' - ビナフチル - 2 , 2 ' - ジイルオキシ - N , N - ジエチルア

50

ミノホスフィン) (PhCN)<sub>2</sub>] (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (6.0 mg)、フェニルボロン酸 183.4 mg を仕込み反応系内をアルゴン置換し、THF 6 ml、2 - シクロヘキセノン 96 mg そして水 0.054 mg を追加した後、30 で4時間攪拌した。反応液にMTBE 30 ml を加えた後、飽和重曹水 3 ml で2回洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、(R) - 3 - フェニルシクロヘキサノン (収率 90%、光学純度 95% ee) を得た。

【0044】

【発明の効果】

本発明の製造法によれば、ヘック反応成績体、マイケル付加反応成績体、不斉マイケル付加反応成績体を反応条件等の調節によって自在に作り分けることができる。本発明で製造される多様な (光学活性) 電子吸引性基置換化合物は医農薬中間体等のファインケミカルスとして有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

**C 0 7 C 49/417 (2006.01)**  
**C 0 7 C 49/613 (2006.01)**  
C 0 7 B 61/00 (2006.01)

F I

C 0 7 C 49/417  
C 0 7 C 49/613  
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 45/00  
C07C 47/00  
C07C 49/00