

(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 1

C07C 45/69	(2006.01)	C07C 45/69
C07B 53/00	(2006.01)	C07B 53/00
C07C 45/68	(2006.01)	C07C 45/68
C07C 47/228	(2006.01)	C07C 47/228
C07C 49/213	(2006.01)	C07C 49/213

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 慶夫

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

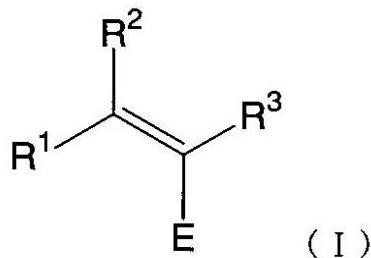
(54) 【発明の名称】パラジウム錯体触媒を利用した電子吸引性基置換化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)

【化1】

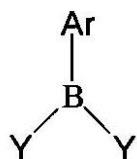


10

[式中、R¹、R²、R³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のアシリル基、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】

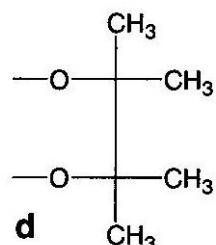
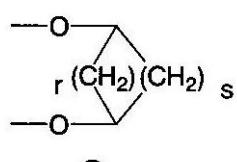
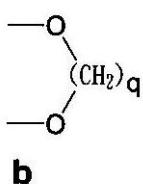
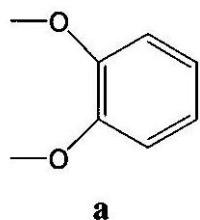


(III)

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、シクロヘキシリオキシ基であるか、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】



20

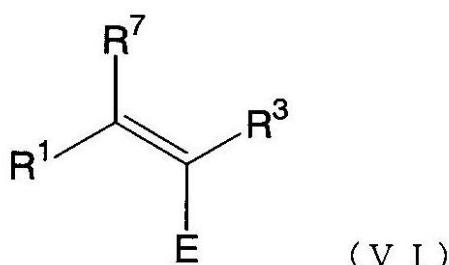
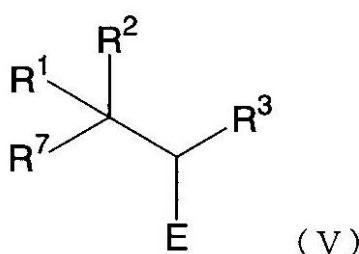
(各式中、qは1~4の整数を表し、そしてr及びsはそれぞれ独立に、0~5の整数を表す。)で示される基を形成し、Arは芳香環である。]

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】



40

[式中、R¹、R²、R³、Eはそれぞれ前記と同様の意味を有し、R⁷は下記式(VII)

【化5】



(V I I I)

10

(式中、A r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】

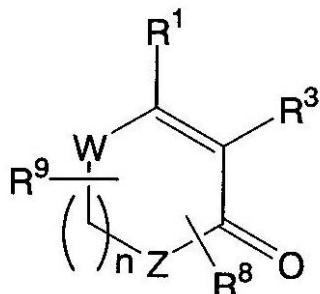
前記一般式(I)中のEが炭素数2~8のアシル基またはホルミル基である請求項1記載の方法。

【請求項3】

一般式(I X)

20

【化6】



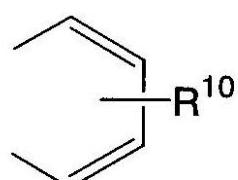
30

(I X)

[式中、R¹、R³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-CH₂-、=CH-、-O-、-S-、-NH-、または=N-を意味する。R⁸及びR⁹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R⁸及びR⁹は下記一般式(X)]

【化7】

40



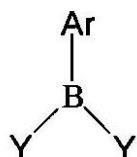
(X)

50

(式中、 $R^1 \sim R^8$ 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、アシリル基、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】

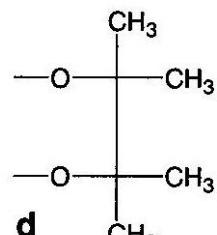
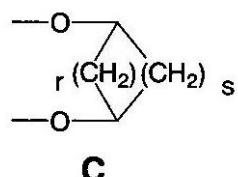
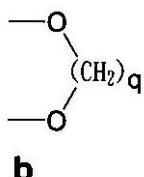
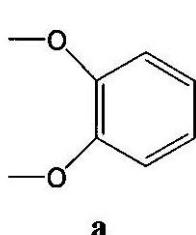


(III)

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、シクロヘキシリオキシ基であるか、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 9】



20

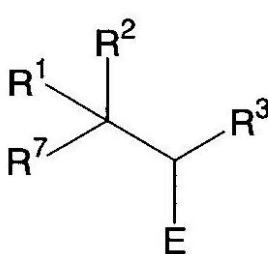
30

(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。】

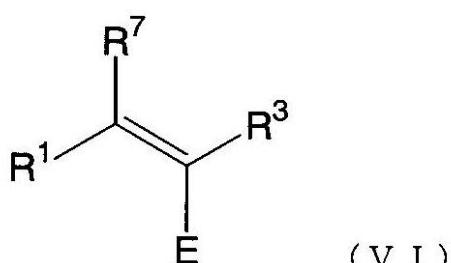
で表されるアリールホウ素酸類またはその誘導体を、

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、R¹、R²、R³、Eはそれぞれ前記と同様の意味を有し、R⁷は下記式(V
I I I)】
【化11】



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**【0001】****【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。

【0002】**【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、-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、-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、-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。

【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】

20

30

40

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】

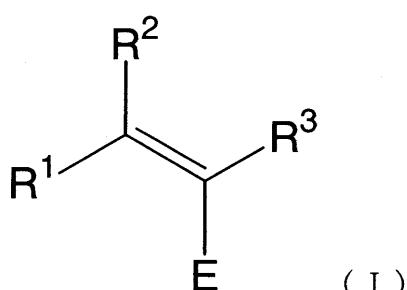
本発明者らは上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、アルコキシカルボニル基、シアノ基、置換基を有するカルバモイル基、アシリル基、ホルミル基、ニトロ等の電子吸引性置換基有する α,β -不飽和化合物と、ボロン酸誘導体とを、パラジウム錯体触媒の存在下で反応させることにより、収率よく(不斎)マイケル付加物が得られることを見出した。また上記反応に塩基を添加させることにより(不斎)マイケル付加物のみならず、ボロン酸誘導体のホウ素が α,β -不飽和化合物に置換したヘック反応成績体も取得でき、塩基量によってマイケル付加物/ヘック反応成績体の生成比及び反応性が容易に調節できることを見出し本発明に至った。

【0005】

すなわち本発明は、一般式(I)

【化8】

10

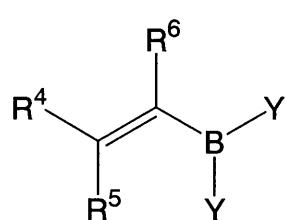


20

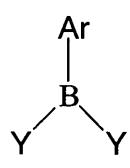
30

[式中、R¹、R²、R³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のアシリル基、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)で表されるビニルホウ素酸類、一般式(III)で表されるアリールホ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ホウ素酸無水物を

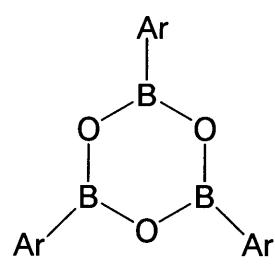
【化9】



(II)



(III)



(IV)

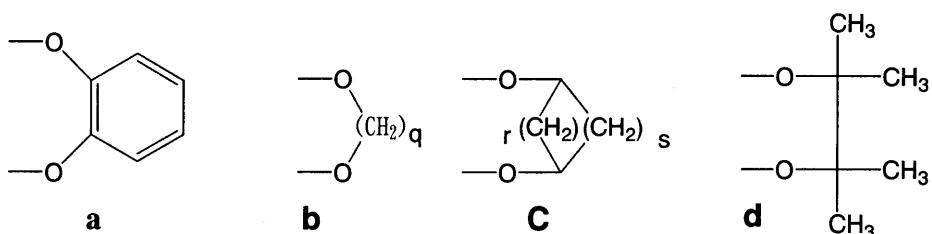
40

50

[式中、R⁴、R⁵、R⁶、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]

10

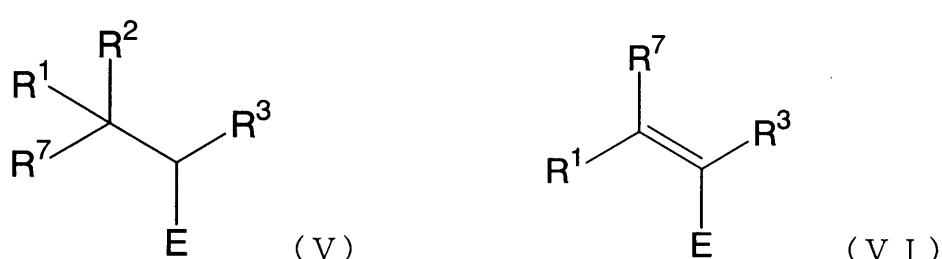
【化10】



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(VI)

【化11】

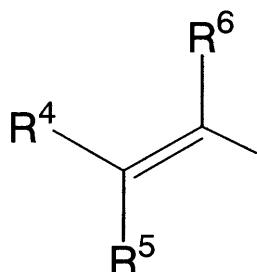


30

[式中、R¹、R²、R³、Eはそれぞれ前記と同様の意味を有し、R⁷は下記式(VII)または(VIII)]

40

【化12】



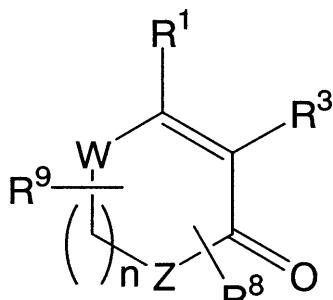
10

(式中、R⁴、R⁵、R⁶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】

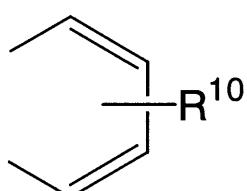


(IX)

20

[式中、R¹、R³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-CH₂-、=CH-、-O-、-S-、-NH-、または=N-を意味する。R⁸及びR⁹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よいアミノ基あるいは、隣接するR⁸及びR⁹は下記一般式(X)]

【化14】



(X)

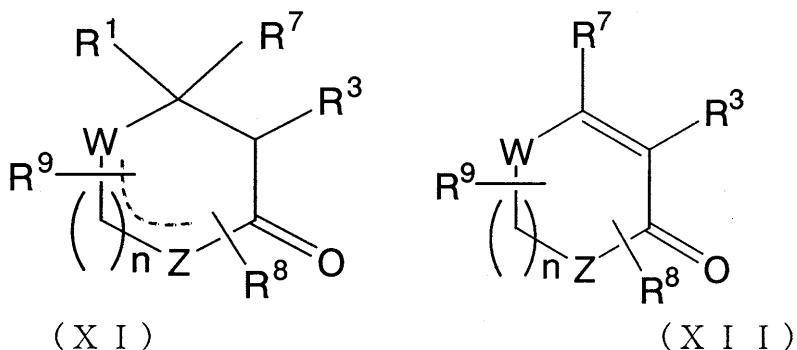
30

(式中、R¹⁰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を表す。)を表す。]であり、生成物が下記一般式(XI)

50

または(XII)

【化15】



10

[式中、R¹、R³ n、W、Z、R⁷、R⁸、R⁹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。

【0007】

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(O)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

【0008】

【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、R¹、R²、R³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-ヘキシリル、シクロヘキシリル等が挙げられ、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-ヘキシリルオキシ、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

【0009】

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-ジメチルブロピルチオ、n-ヘキシリルチオ、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、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-ヘキシリルアミノ、ジ-n-ヘキシリルアミノ、シクロヘキシリルアミノ。

40

50

ミノ、ジシクロヘキシリアミノ等が挙げられる。

【0010】

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-ヘキシリカルボニル、シクロヘキシリカルボニル、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-ヘキシリカルバモイル、N,N-ジ-n-ヘキシリカルバモイル、N-シクロヘキシリカルバモイル、N,N-ジシクロヘキシリカルバモイル等が挙げられる。
10

【0011】

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、イソプロビルエステル、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、クロトノニトリル、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-ブロペニルニトリル、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。
20
30

【0012】

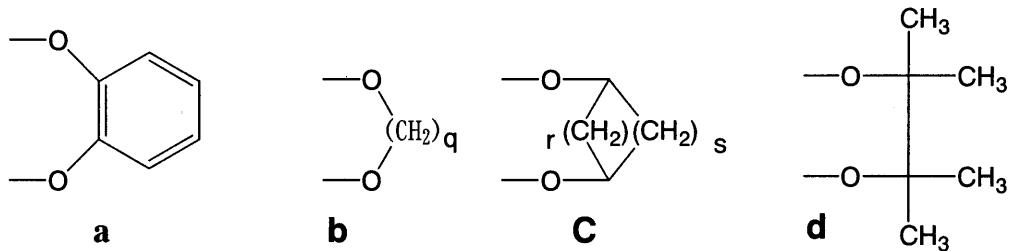
また、一般式(I X)で示される環状の電子吸引性置換オレフィン誘導体としては2-シクロヘキセン、2-シクロヘプテン、2-シクロペンタノン、2-シクロペンテン-1-オン、2,4-シクロペンタジエン-1-オン、2H-5,6-ジヒドロピラン-2-オン、2H-5,6-ジヒドロチオピラン-2-オン、5,6-ジヒドロ-2-ピリドン、2H-ピラン-2-オン、2H-チオピラン-2-オン、2-ピリドン、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン-4-オン、4H-ピラン-4-オン、2H,4H-1,3-オキサチイン-4-オン、2,3-ジヒドロ-1,3-オキサジン-4-オン、2,3-ジヒドロ-4H-チオピラン-4-オン、4H-チオピラン-4-オン、4H-1,3-チアジン-4-オン、4(1H)-ピリミドン、2,3-ジヒドロ-4-ピリドン、4-ピリド
40
50

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(I I)で示されるビニルホウ素酸類、(I I I)および(I V)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、R⁴、R⁵、R⁶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、シクロヘキシリオキシ基、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、A_r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-ヘキシリル、1-メチルペンチル、2-エチルブチル及びシクロヘキシリル等が挙げられる。これらの中でもメチル、エチル、tert-ブチル、シクロヘキシリル、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、

10

20

30

40

50

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-プルペニル基、(Z)-1-プルペニル基、(E)-1-メチル-1-プロペニル基、(Z)-1-メチル-1-プロペニル基、(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】

10

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 - ジメチルプロボキシ、n - ヘキシリオキシ、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 - ヘキシリチオ、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リ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、シクロヘキシリチオ、iso - プロピルチオ、sec - ブチルチオが好ましい。

【0016】

20

炭素数2～8のアシリル基とはアセチル、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、シクロヘキシリカルボニル、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 - ヘキシリル、1 - メチルペンチル、2 - エチルブチルまたはシクロヘキシリル等のアルキル基が置換したベンゾイル基である。

【0017】

30

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 - ヘキシリオキシカルボニル、シクロヘキシリオキシカルボニル、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 - ヘキシリルアミノ、ジ - n - ヘキシリルアミノ、シクロヘキシリルアミノ、ジシクロヘキシリ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 - ヘキシリカルバモイル、ジ - n - ヘキシリカルバモイル、シクロヘキシリカルバモイル、ジシクロヘキシリ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。

40

50

【0018】

A_r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A_r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のアシリ基、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。

【0019】

一般式(I I)、(I I I)及び(I V)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-ブテニルホウ素酸類；1,3-ブタジエン-1-イルホウ素酸などのアルキ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リ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リ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-イソブロペニルピリジン-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

10

20

30

40

50

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

10

20

30

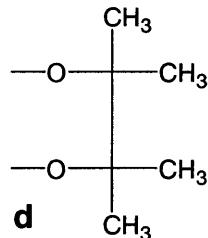
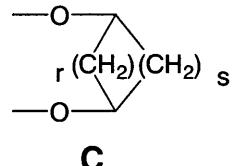
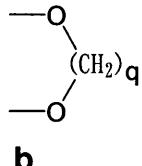
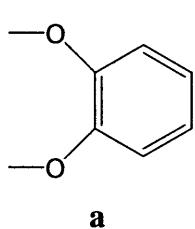
40

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 - イソブロピルインドール - 2 - イルホウ素酸等のアルキル置換インドーリルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；ニトロ置換インドーリルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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リルホウ素酸類；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ホウ素酸類；4-メチルチオナフタレン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；シアノ置換ナフタレン2-イルホウ素酸類；ホルミル置換ナフチルホウ素酸類；ニトロ置換ナフチルホウ素酸類；4-アセチルナフタレン2-イルホウ素酸類等のアシリル置換ナフチルホウ素酸類；4-ベンゾイルナフタレン2-イルホウ素酸等のアロイル置換ナフチルホウ素酸類；4-メトキシカルボニルナフタレン2-イルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換ナフチルホウ素酸類；4-メチルフェノキシカルボニルナフタレン2-イルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換ナフチルホウ素酸類；4-アミノナフタレン2-イルホウ素酸、4-ジメチルアミノナフタレン2-イルホウ素酸等のアミノ置換ナフチルホウ素酸類；4-カルバモイルナフタレン2-イルホウ素酸、4-モノメチルカルバモイルナフタレン2-イルホウ素酸等のアミド置換ナフチルホウ素酸類；4-メチルスルホニルナフタレン2-イルホウ素酸、4-トリルスルホニルナフタレン2-イルホウ素酸等のスルホニル置換ナフチルホウ素酸類；フロロナフタレン2-イルホウ素酸類；トリフロロメチルナフタレン2-イルホウ素酸等のフロロアルキル置換ナフチルホウ素酸類；3-チエニルホウ素酸、4-メチルチオフェン-3-イルホウ素酸、3-イソプロピルチオフェン-3-イルホウ素酸等のアルキル置換チエニルホウ素酸類；4-イソプロペニルチオフェン-3-イルホウ素酸等のアルケニル置換チエニルホウ素酸類；4-ビチエニルホウ素酸等のアリール置換チエニルホウ素酸類；3-メトキシチオフェン-3-イルホウ素酸、4-ブトキシチオフェン-3-ホウ素酸等のアルコキシ置換チエニルホウ素酸類；4-メチルチオチオフェン-3-イルホウ素酸等のアルキルチオ置換チエニルホウ素酸類；シアノ置換チオフェンホウ素酸類；ホルミル置換チエニルホウ素酸類；ニトロ置換チエニルホウ素酸類；4-アセチルチオフェンホウ素酸類等のアシリル置換チエニルホウ素酸類；4-ベンゾイルチオフェン-3-ホウ素酸等のアロイル置換チエニルホウ素酸類；4-メトキシカルボニルチオフェン-3-イルホウ素酸等のアルコキシカルボニル置換チエニルホウ素酸類；4-メチルフェノキシカルボニルチオフェン-2-イルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換チエニルホウ素酸類；4-アミノチオフェン-2-イルホウ素酸、4-ジメチルアミノチオフェン-2-イルホウ素酸等のアミノ置換チエニルホウ素酸類；4-カルバモイルチオフェン-2-イルホウ素酸、4-モノメチルカルバモイルチオフェン-3-ホウ素酸等のアミド置換ピリジルホウ素酸類；4-メチルスルホニルチオフェン-2-イルホウ素酸、4-トリルスルホニルチオフェン-2-イルホウ素酸等のスルホニル置換チエニルホウ素酸類；フロロチエニルホウ素酸類；トリフロロメチルチエニルホウ素酸等のフロロアルキル置換チエニルホウ素酸類などが挙げられ、また、上記ホウ素酸類の炭素数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、シクロヘキシリエステル、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。)および上記ホウ素酸類の酸無水物が挙げられる。これらホウ素酸類およびホ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。

10

20

30

40

50

【0020】

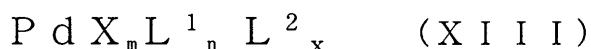
上記のホウ素酸誘導体の使用量は、電子吸引性基置換オレフィン化合物(Ⅰ)または(ⅠX)に対するモル比で、0.1～50倍量程度用いることができ、好ましくは0.3～20倍量程度の範囲である。

【0021】

本発明で用いるPd錯体触媒としては、一般式(Ⅲ)

【化18】

10



(式中、XはClO₄、OTf、BF₄、SbF₆、ハロゲン原子、アシリルオキシ、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ClO₄、OTf、BF₄、SbF₆が挙げられる。L¹およびL²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L¹は、CO、NO、NH₂、NH₃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。L²はホスフィン配位子が挙げられる。該Pd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よい。

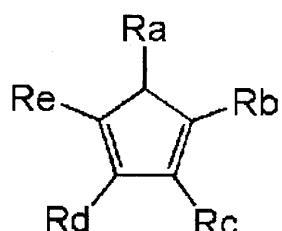
20

【0022】

上記L¹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、ブロピオニトリル、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(IV)で示される5員環化合物などが挙げられる。

30

【化19】



(IV)

40

(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ル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、アラ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、ビフェニル、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-1-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、アルコキシル基としてはメトキシ、エトキシ、n-ブロポキシ、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ル基、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-ブロピルチオ、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。

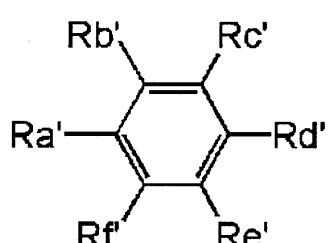
10

20

【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-ペンタジイン、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)

30

(式中、Ra'~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、ヒドロキシル基、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、ヒドロキシル基、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

40

50

アニド、ピロール-、1,10-フェナントロリン、2,2'-ビピリジルなどが例示される。

【0024】

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)₂POH、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、トリシクロヘキシリホスフィン、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R¹R²R³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

【0025】

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、dppp : 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H₈BINAP、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-(ジシクロヘキシリホスフィノ)-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-シクロヘキシリ-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dppp、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。203040

【0026】

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。

【0027】

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、 $1/2 \sim 1/10$, 000倍量程度用いることができ、好ましくは $1/20 \sim 1/1$, 000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 $0 \sim 1500$ 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の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 $0.0001 \sim 5$ 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)-ペントジエン酸、(2Z)-ペントジエン酸、(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)-2-メチル-2, 4-ペントジエン酸、(2E, 4E)-ペントジエン酸 メチル、(Z)-ペントジエン酸 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-ペントジエン酸 メチル、(2E, 4E)-2-メチル-2, 4-ペントジエン酸 メチル、(2E, 4E)-ペントジエニル メチル ケトン、(Z)-ペントジエニルメチル ケ

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 - (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
 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 - (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 - フェニル - 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 - (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 - (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 - プテン - 4 - イル メチル ケトン、3 - メチルチオ
- 1 - プテン - 4 - イル ケトン、3 , 4 - ジメチル - 1 - プテン - 4 - イル メチル
ケトン、1 - フェニル - 1 - プテン - 4 - イル メチル ケトン、3 - シアノ - 1 - プテ
ン - 4 - イル ケトン、3 - ホルミル - 1 - プテン - 4 - イル ケトン、4 - プテンアル
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 - プテンアミド、(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 - プテノ
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 - プロペニル
) 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 - (20
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 - プロペニル) 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 -
30 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 - プロペニル) 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
エ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 - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 -
40 オン、6 - (1 - プロペニル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - (1 , 3
- ブタンジエニル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - (3 - メチル - 1 -
ブテニル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - ブ
テニル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ピロール - 2 - イル - 4H - 1
, 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - (2 - チエニル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン -
4 - オン、6 - (2 - フリル) - 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - フェニル
- 4H - 1 , 3 - オキサチアン - 4 - オン、6 - ナフチル - 4H - 1 , 3 - オキサチアン
- 4 - オン、6 - (インドール - 3 - イル) - 4H - 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 - プロペニル) - 1 , 3 - ペルヒ
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 - プテニル) - 1 , 3 - ペルヒドロオキサジン - 4 - オン、6 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) - 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 - プロペニル) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (3 - メチル - 1 - プテニル) テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) 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 - ビニルペリジン - 4 - オン、2 - (1 - プロペニル) ペリジン - 4 - オン、2 - (1 , 3 - ブタンジエニル) ペリジン - 4 - オン、2 - (3 - メチル - 1 - プテニル) ペリジン - 4 - オン、2 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) ペリジン - 4 - オン、2 - ピロール - 2 - イルペリジン - 4 - オン、2 - (2 - チエニル) ペリジン - 4 - オン、2 - (2 - フリル) ペリジン - 4 - オン、2 - フェニルペリジン - 4 - オン、2 - ナフチルペリジン - 4 - オン、2 - (インドール - 3 - イル) ペリジン - 4 - オン、3 - ビニルシクロペンタノン、3 - (1 - プロペニル) 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 - プテニル) シクロペンタノン、3 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) 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 - プロペニル) 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 - プテニル) 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 - フェニ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 - プロペニル) 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 - プテニル) テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) 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 - ピロール - 2 - イ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 - (3 - チエニル) 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 - プロペニル) - 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 - (2 , 3 - ジメチル - 1 - プテニル) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ピロール 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

[P d (d p p e) (PhCN)₂] (SbF₆)₂ 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

[P d (d p p e) (PhCN)₂] (SbF₆)₂ 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。

30

【 0 0 4 0 】

(実施例 3) (R) - 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

[P d ((R,R)-chiraphos) (PhCN)₂] (SbF₆)₂ 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% ee) 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% ee) 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% ee) 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

[P d ((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)₂] (SbF₆)₂ (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-シクロヘキサン 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.	F I
C 0 7 C 49/417 (2006.01)	C 0 7 C 49/417
C 0 7 C 49/613 (2006.01)	C 0 7 C 49/613
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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