

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6351713号
(P6351713)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl.		F I			
C O 7 F	5/02	(2006.01)	C O 7 F	5/02	C
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 14 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2016-519376 (P2016-519376)	(73) 特許権者	591091515
(86) (22) 出願日	平成26年9月30日 (2014. 9. 30)		シュトゥディエンゲゼルシャフト・コーレ
(65) 公表番号	特表2016-536280 (P2016-536280A)		・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成28年11月24日 (2016. 11. 24)		Studiengesellschaft
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/070993		Kohle mbH
(87) 国際公開番号	W02015/049257		ドイツ連邦共和国 デー-45470ミュ
(87) 国際公開日	平成27年4月9日 (2015. 4. 9)		ールハイム・アン・デア・ルール、カイザ
審査請求日	平成29年5月15日 (2017. 5. 15)		ービルヘルム-プラッツ1番
(31) 優先権主張番号	13186892.9		Kaiser-Wilhelm-Plat
(32) 優先日	平成25年10月1日 (2013. 10. 1)	(74) 代理人	z 1, D-45470 Muelhe
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		im an der Ruhr, Ger
			many
			(74) 代理人 100069556
			弁理士 江崎 光史
			最終頁に続く

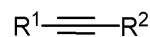
(54) 【発明の名称】 内部アルキンの trans-選択ヒドロホウ素化の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高度に立体選択的な内部アルキンの trans-ヒドロホウ素化の方法であって、
式 (I) で表わされるアルキンを

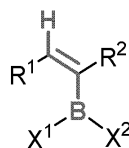
【化1】



(I)

ルテニウム触媒の存在下に、式 X¹ X² B H で表わされるボランと反応させて、
一般式 (II) で表わされるアルケンを生じる工程を含み：

【化2】



(II)

上記式 (I) 及び (II) 中、

R¹ および R² は、同一でも異なってもよく、各々以下から選択できる：

a. 直鎖状または分枝鎖状、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であるか、ま

たは、3 ~ 20 個の炭素原子を有する、環式脂肪族炭化水素であり、上記脂肪族炭化水素は鎖中に、任意に、ヘテロ原子および/または芳香族炭化水素および/またはヘテロ芳香族炭化水素を含み、および/または $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、またはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を有するか、または

b. 5 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族炭化水素であるか、または、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヘテロ芳香族炭化水素であり、上記芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素は、各々、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を任意に有するか、あるいは

R^1 および R^2 は一緒にあって、4 ~ 30 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖を形成し、その鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を任意に有し、上記脂肪族炭化水素鎖は、ヘテロ置換基、直鎖状、分枝鎖状、環状脂肪族 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、またはヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基によって任意に置換される；

そして、

式 $X^1 X^2 B H$ で表わされるボランは、ジアルキルボランまたはジ(アルコキシ)ボランの群から選択され、

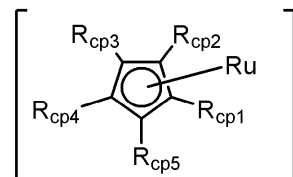
X^1 および X^2 は、同一でも異なってもよく、かつ、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状脂肪族炭化水素から各々選択されることができるか、

あるいは、

X^1 および X^2 は一緒にあって、鎖中に 2 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖を形成し、上記脂肪族炭化水素基または鎖は、-O-ブリッジを介して任意にホウ素と結合し、かつ鎖中に任意にヘテロ原子を含有し、および/または、同一または異なる 2 ~ 12 個の炭素原子またはヘテロ原子を有する $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を任意に有する；

そして、当該方法において使用される触媒は、以下のサブ構造を含むシクロペンタジエニル-配位ルテニウム錯体：

【化 3】



(式中、 $R_{cp1} - R_{cp5}$ は、同一でも異なってもよく、かつ、水素、または、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または $C_1 - C_{20}$ -アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基により任意に置換される、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状脂肪族炭化

水素から各々選択され、かつ、
さらなるリガンドLが中心原子ルテニウムに配位される。) 10
である、上記方法。

【請求項2】

X^1 および X^2 が、同一でも異なってもよく、かつ、1 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状脂肪族炭化水素から各々選択されることができ、請求項1に記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項3】

X^1 および X^2 が一緒になって、鎖中に2 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖を形成する、請求項1に記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項4】

前記式 (I) および (II) 中、

R^1 および R^2 が、同一でも異なってもよく、かつ、鎖中にヘテロ原子および/または芳香族炭化水素を任意に含む1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の脂肪族炭化水素、または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、またはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を任意に有する5 ~ 20 個の炭素原子を有する芳香族炭化水素であるか、 20

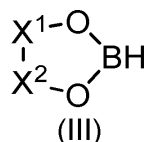
または

R^1 および R^2 が一緒になって、8 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖構造を形成し、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を任意に有し、上記鎖構造は、ヘテロ置換基、直鎖状、分枝鎖状、環状脂肪族 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、またはヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルから選択される一つまたは複数の置換基によって任意に置換される、請求項1 ~ 3のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法 30

【請求項5】

一般式 (III)

【化4】



で表わされる式 $X^1 X^2 BH$ において、 40

X^1 および X^2 が、互いにホウ素分子に - O - ブリッジを介して結合し、2 ~ 12 個の炭素原子を有する炭化水素環を形成し、上記炭化水素環は、ヘテロ置換基、 $C_1 - C_6$ 直鎖状、分枝鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択される一つまたは複数の置換基により任意に置換されている。) 40

請求項1 ~ 4のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項6】

式 $X^1 X^2 BH$ において、

X^1 および X^2 が、互いにホウ素分子に - O - ブリッジを介して結合し、2 ~ 12 個の炭素原子を有する炭化水素環を形成し、上記炭化水素環は、水素、メチル、エチル、プロピ 50

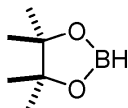
ル、ブチルまたはその異性体から選択される一つまたは複数の置換基により任意に置換される、

請求項5に記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項7】

式 $X^1 X^2 B H$ のボランとして、ピナコールボラン (pin-H、4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン) を使用する：

【化5】



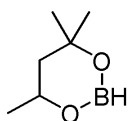
10

請求項1~6のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項8】

式 $X^1 X^2 B H$ のボランとして、4,4,6-トリメチル-1,3,2-ジオキサボリナンを使用する：

【化6】



20

請求項1~6のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項9】

前記触媒が、 $[Cp^* Ru L_3] X$ であり、式中、 $Cp^* = ^5-C_5R_5cp$ であり、各 R_{cp} は H または低級アルキルであり、L は同一または異なっているリガンド/置換基であり、電子供与性のリガンド/置換基から選択され、かつ、X がアニオン性対イオンである、

請求項1~8のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

30

【請求項10】

前記 $Cp^* = ^5-C_5R_5cp$ において、各 R_{cp} が CH_3 である、請求項9に記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

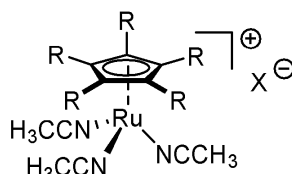
【請求項11】

前記 L が水素、ハロゲン、 CH_3CN 、または8~12個の炭素原子を有するシクロアルキルジエンから選択される、請求項9に記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項12】

触媒として以下の錯体：

【化7】



40

(式中、R は R = H、Me から選択でき、X はアニオン性対イオンである。)

を使用する、請求項1~8のいずれか1つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項13】

アニオン性対イオンが、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 F_3CCOO^-

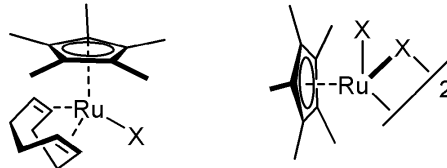
50

、 Tf_2N^- 、(Tf = トリフルオロメタンスルホニル)、 TfO^- 、トシル、 $[\text{B}[\text{3}, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ または $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4^-$ から選択される、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【請求項 14】

触媒が以下の錯体：

【化 8】



10

(式中、置換基 X は、Cl、Br、I から選択される。)

から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の高度に立体選択的な内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部アルキンの *trans* (トランス) - 選択ヒドロホウ素化の方法およびそれにより得られる生成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

オレフィンおよびアルキンのヒドロホウ素化の探索は、工業的な方法のための深い探索を含む合成化学の新しい時代を迎えている (Brown, H. C. Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962; Pelter, A., Smith, K. & Brown, H. C. Borane Reagents. Academic Press, London 1988)。得られる有機ホウ素誘導体は、むしろ安定であり、多くの従来の有機金属試薬よりも非常に扱いやすい；しかし、これらは圧倒的な数の合成に有用な変化と直ちに関連することになり、応用有機合成と材料科学による多くの構造と機能の多様性と関連することになる (Matteson, D. S. Stereodirected synthesis with organoboranes. Springer, Berlin, 1995)。ヒドロホウ素化において影響する立体化学の理論的枠組みは、水素およびホウ素の与えられる出発材料の同一の面へのスプラ (同面) 輸送である (*cis*-付加モード)。

30

【0003】

アルキンのヒドロホウ素化は、アルキルホウ素の合成にとって必須の手段であり、調合化学において広く使用され、C-C結合形成反応を触媒する遷移金属の様々なタイプのうちの求核試薬として、もっとも顕著であることがわかった (Hall, D. G. (Ed.), Boronic acids. Preparation, applications in organic synthesis and medicine. Wiley-VCH, 2005)。スズキクロスカップリングは、恐らくは、一般に、特にアルキルホウ素試薬における有機ホウ素試薬のもっとも重要な活用である (Suzuki, A., Angew. Chem. Int. Ed. 50, 6723-6737 (2011))。ヒドロホウ素化は、図 1 の上側に示すように、基質の同じ面 - 面に水素およびホウ素残基を移動させる 4 つの中心遷移状態 A を介して協調して進む。この立体化学の進行は、厳密なフロンティア軌道制御下にあり、ホウ素試薬の選択とは独立して、高い再現性で、内部アルキンを Z 形アルケニルホウ素誘導体に変換する (Brown, H. C. Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962)。

40

【0004】

50

このようなヒドロホウ素化反応の触媒に遷移金属が使用される場合、厳密に *syn*-付加モードとなる (Beletskaya, I. et al., Tetrahedron 53, 4957-5026 (1997))。実際、この規則を形式的に乱すようなものは、僅かな例外しか出版されていない。したがって、触媒としていずれかのロジウム、イリジウム、またはルテニウム錯体が存在しカテコールボラン (cat-H) またはピナコールボラン (pin-H) と反応する場合、末端アルキンは純粋に *anti*-付加に導かれることが示されている (図1下) (Ohmura, T. et al., J. Am. Chem. Soc. 122, 4990-4991 (2000); Gunanathan, C. et al., J. Am. Chem. Soc. 134, 14349-14352 (2012))。しかしながら、実質的には、この通常とは異なる結果は、反応中間体としての金属ビニリデン錯体 B の形成を伴う初期の転位の結果からである。結果として、標識による研究が明白に示すところでは、アルキンプロトンそれ自体は -ホウ素試薬からの水素よりもむしろ -化合物中においてホウ素に対して *anti* となる。まさにこのような理由により、*trans* ヒドロホウ素化が残ることが知られておらず、この方法は内部アルキンに作用しない。わずかに記録された例外としては、ジボロン試薬 (pin) B-B (pin) (pin = 4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2]ジオキサボロラニルを MeOH 中の NaOtBu, CuCl およびホスフィンリガンドと組み合わせて使用した間接的な (indirect) 方法である (Kim, H. R. et al., Chem. Commun. 47, 2943-2945 (2011))。タイプ ArC-CtBu (Ar = アリール) の嵩の大きいアルキンに適用した場合、対応する E 型ホウ素化アルケニルが形成され；サイズが最も減少し、しかしながら、この系は通常の *syn*-付加経路を緩和させ元に戻す。しかしながら、この化学をヒドロホウ素化にまで広げる最初の試みは大部分失敗している。

【0005】

当該技術水準において、昨年、特許出願の対象として、いくつかの非常に特定のヒドロホウ素化工程が作成されている。例えば、米国特許第 4731463 号によれば、任意に加えられた有機溶媒中におけるカテコールボラン (1, 3, 2-ベンゾジオキサボロラン (borolane)) によるアルケンまたはアルキンのヒドロホウ素化の方法が開示されており、反応は下記式の一つを有する錯体化合物により触媒され：(I) $RhCl(CO)_x[E(C_6H_5)_3]_3-x'$ 、ここで、「E」はヒ素またはリンであり、「x」は 0 または 1 であり、(II) $[RhCl(アルケン)_2]_2'$ (III) $[(C_6H_5)_3P]_3-3Ru(CO)ClH$ または (IV) $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$ 、特に安定な触媒としては、例えば、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロライドおよびビス(シクロオクタジエン)ロジウム(I)クロライドである。

【0006】

さらに米国特許出願第 2006142503 号によれば、ボラン源とボランのモルあたり 250 未満の分子量を有する 0.5 ~ 1.8 当量のアルケンとの反応生成物を処理することで、または、アルケンの存在中でイソブテンポリマーとボラン源を処理することで、末端オレフィン性不飽和を有するイソブテンポリマーの官能化方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】米国特許第 4731463 号

【特許文献 2】米国特許出願第 2006142503 号

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Brown, H. C. Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962; Pelter, A., Smith, K. & Brown, H. C. Borane Reagents. Academic Press, London 1988

10

20

30

40

50

【非特許文献2】Matteson, D. S. Stereodirected synthesis with organoboranes. Springer, Berlin, 1995

【非特許文献3】(Hall, D. G. (Ed.), Boronic acid synthesis. Preparation, applications in organic synthesis and medicine. Wiley-VCH, 2005

【非特許文献4】Suzuki, A., Angew. Chem. Int. Ed. 50, 6723-6737 (2011)

【非特許文献5】Brown, H. C. Hydroboration. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962

【非特許文献6】Beletskaya, I. et al., Tetrahedron 53, 4957-5026 (1997)

【非特許文献7】Ohmura, T. et al. J. Am. Chem. Soc. 122, 4990-4991 (2000); Gunanathan, C. et al. J. Am. Chem. Soc. 134, 14349-14352 (2012)

【非特許文献8】Kim, H. R. et al., Chem. Commun. 47, 2943-2945 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の発明者らは、初めての広く適用可能で、官能基に適用可能で、かつ高度に立体選択的な内部アルキンの trans - ヒドロホウ素化を見出した。

【課題を解決するための手段】

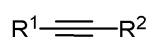
【0010】

したがって、本発明は高度に立体選択的な内部アルキンの trans - ヒドロホウ素化の方法に関し、

式 I のアルキンを

【0011】

【化1】



(I)

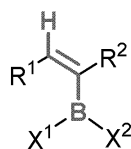
【0012】

ルテニウム触媒の存在下で式 X¹X²BH のボランと反応させ、

一般式 (II) のアルケンを生じ：

【0013】

【化2】



(II)

【0014】

一般式 (I) のアルキン中および一般式 (II) のアルケンにおいては、各々、

R¹ および R² は、同一でも異なってもよく、各々以下から選択できる：

a. 直鎖または分岐鎖の脂肪族炭化水素であり、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有し、または、環式脂肪族炭化水素であり、好ましくは 3 ~ 20 個の炭素原子を有し、前記脂肪族炭化水素は鎖中に任意にヘテロ原子および/または芳香族炭化水素および/またはヘテロ芳香族炭化水素を含み、および/または C₁ - C₂₀ - アルキル、C₅ - C₈ - ヘテロシクロアルキルまたは C₆ - C₂₀ 芳香族炭化水素、C₅ - C₂₀ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール - (C₁ - C₆) - アルキル、ヘテロアリール - (C₁ - C₆) - アル

10

20

30

40

50

キル、またはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を有し、または
 b. 芳香族炭化水素であり、好ましくは5～20個の炭素原子を有し、または、ヘテロ芳香族炭化水素であり、好ましくは1～20個の炭素原子を有し、前記芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素は、各々、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を任意に有し、または

R^1 および R^2 は、4～30個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖をともに形成し、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を任意に有し、前記脂肪族炭化水素鎖は、ヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環式脂肪族 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、またはヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基によって任意に置換される。

10

【0015】

好ましくは、 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、かつ、鎖中にヘテロ原子および/または芳香族炭化水素を任意に含む1～20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の脂肪族炭化水素、または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、またはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を任意に有する5～20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素であり、

20

または

R^1 および R^2 は、8～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖構造をともに形成し、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を任意に有し、前記鎖構造は、ヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環式脂肪族 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、またはヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキルから選択される一つまたは複数の置換基によって任意に置換される。

30

【0016】

好ましくは、その反応サイトへのブロックを避けるために、 R^1 および R^2 は、ルテニウム錯体のRu中心に対してアルキニル部分よりも低い親和性を有するべきである。

【0017】

式 $X^1 X^2 B H$ のボランは、ジアルキルボランまたはジ(アルコキシ)ボランの群から選択され、ここで X^1 および X^2 は、同一でも異なってもよく、かつ、好ましくは1～20個、好ましくは1～16個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環式脂肪族炭化水素から各々選択されることができ、または、 X^1 および X^2 は、鎖中に2～20個の炭素原子、好ましくは2～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素を共に形成し、前記脂肪族炭化水素基または鎖は、-O-ブリッジを介して任意にホウ素と結合し、かつ鎖中に任意にヘテロ原子を含有し、および/または、同一または異なる2～12個の炭素原子またはヘテロ原子を有する $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_5 - C_8$ -ヘテロシクロアルキルまたは $C_6 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_1 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキル、ヘテロアリール- $(C_1 - C_6)$ -アルキルから選択される一つまたは複数の置換基を有する。

40

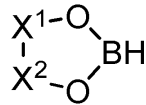
【0018】

50

好ましくは X^1 および X^2 は、互いにホウ素分子に $-O-$ ブリッジを介して結合し、そして、 $-O-$ ブリッジにより、2~12個の炭素原子を有する炭化水素環を共に形成するとよく、前記炭化水素環は、ヘテロ置換基、 $C_1 - C_6$ 直鎖、分岐鎖もしくは環式脂肪族炭化水素から選択される一つまたは複数の置換基により任意に置換され、2~12個の炭素原子を有する前記炭化水素ヘテロ環式環構造は以下の式で示される：

【0019】

【化3】



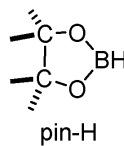
10

【0020】

より好ましくは、式 $X^1 X^2 B H$ のボランは前記式で示され、ここで X^1 および X^2 は、 $-O-$ ブリッジを介してホウ素原子と結合する $C_1 - C_6$ -炭化水素鎖を形成し、かつ、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはその異性体により置換される。簡便な例としては、以下の式で表されるpin-Hであり：

【0021】

【化4】



20

【0022】

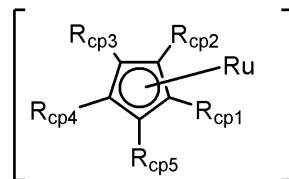
または、鎖中に3または4個の炭素原子を有する類似体であり、水素または低級アルキルにより置換される。

【0023】

本発明の方法において使用される触媒は、以下の構造を含むシクロペンタジエニル-配位ルテニウム錯体であり：

【0024】

【化5】



30

【0025】

ここで、 $R_{cp1} - R_{cp5}$ は、同一でも異なってもよく、かつ、水素、または、好ましくは1~20個の炭素原子を有し、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または $C_1 - C_{20}$ -アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基により任意に置換される、直鎖、分岐鎖または環式脂肪族炭化水素でから選択され、かつ、

40

ここで、さらなるリガンド(配位子)が中心原子ルテニウムに配位される。前記リガンドLは一般に周知のものであり、Ru軌道の電子を共有してRu錯体を安定化させることに寄与する。したがって、リガンドは電子供与性のリガンド/置換基から選択されることができ、例えば、水素、ハロゲン、 CH_3CN 、8~12個の炭素原子を有するシクロアルキルジエンである。

【0026】

好ましい触媒としては、 $[Cp^*RuL_3]X$ であり、ここで $Cp^* = C_5R_5$ であり、各 R_{cp} はHまたは好ましくは CH_3 であり、Lは同一または異なっている

50

リガンド/置換基であり、電子供与性のリガンド/置換基から選択され、例えば、水素、ハロゲン、 CH_3CN 、8~12個の炭素原子を有するシクロアルキルジエンであり、または、ダイマーである式 $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ であり、 $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{R}_5$ であり、各RはHまたは CH_3 である。当該Ru-錯体は好ましくはカチオン性錯体であり、弱い配位性を有するアニオン性対イオンXを伴い、例えば、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 F_3CCOO^- 、 Tf_2N^- 、(Tf=トリフルオロメタンスルホニル)、 TfO^- 、トシル、 $[\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4^-$ である。

【0027】

本発明の方法において使用される溶媒は、低供与性溶剤とすべきであり、脂肪族、シクロ脂肪族 溶媒、エステル、エーテル、ケトンまたはそれらの混合物であり、これらは一つまたは複数のヘテロ原子で置換されてもよく、例えば、ヘキサン、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_3CN 、酢酸エチル、アセトン、THF、ジエチルエーテルまたはメチルtert-ブチルエーテルであり、触媒する反応を妨害しなければよい。

10

【0028】

本発明の方法は、-20 ~ 100 の温度範囲、好ましくは0 ~ 30 の環境温度において行うことができ、通常の圧力で進む。必要がある場合は、保護雰囲気下、例えばアルゴン、において反応を実行できる。

【0029】

本発明で定義されるヘテロ置換基は、-O-、=O、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、モノハロゲノメチル基、ジハロゲノメチル基、トリハロゲノメチル基、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 SF_5 、N原子を介して結合するアミン、-O-アルキル(アルコキシ)、-O-アリール、-O-SiR^S₃、S-R^S、S(O)-R^S、S(O)₂-R^S、CO₂-R^S、CまたはN原子を介して結合するアミド、ホルミル基、C(O)-R^Sから選択することができる。R^S₃は、互いに独立して同一でも異なってもよく、かつ、各々、脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族基とすることができ、各々がさらに、一つまたは複数の、ヘテロ置換基、脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族基により任意にさらに置換される。好ましくは、当該ヘテロ置換基は、=O、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、モノハロゲノメチル基、ジハロゲノメチル基、トリハロゲノメチル基、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 SF_5 、N原子を介して結合するアミン、-O-アルキル(アルコキシ)、-O-アリールから選択される。

20

30

【0030】

より詳細には、C₁-C₂₀-アルキルは直鎖または分岐鎖とすることができ、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20個の炭素原子を有する。アルキルは、低級アルキル、例えば、C₁-C₆-アルキル、特に、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチル、同じく、ペンチル、1-、2-もしくは3-メチルプロピル、1,1-、1,2-もしくは2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、ヘキシル、1-、2,3-もしくは4-メチルペンチル、1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-もしくは3,3-ジメチルブチル、1-もしくは2-エチルブチル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、1,1,2-もしくは1,2,2-トリメチルプロピルとできる。置換されたアルキル基は、リフルオロメチル、ペンタフルオロエチルおよび1,1,1-トリフルオロエチルである。

40

【0031】

シクロアルキルは、好ましくは、C₃-C₁₀-アルキルであり、そして、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシまたはシクロヘプチルとすることができる。

【0032】

アルケニルは、C₂-C₂₀アルケニルでよい。アルキニルは、C₂-C₂₀アルキニルでよい。

50

【0033】

ハロゲンは、F、Cl、Br、またはIである。

【0034】

アルコキシは、好ましくは $C_2 - C_{10}$ アルコキシであり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシなどである。

【0035】

N、OおよびSから選択される一つまたは複数のヘテロ原子を有するヘテロシクロアルキルは、好ましくは、2,3-ジヒドロ-2-, -3-, -4-または-5-フリル、2,5-ジヒドロ-2-, -3-, -4-または-5-フリル、テトラヒドロ-2-また-3-フリル、1,3-ジオキサラン-4-イル、テトラヒドロ-2-または-3-チエニル、2,3-ジヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-または-5-ピロリル、2,5-ジヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-または-5-ピロリル、1-, 2-または3-ピロリジニル、テトラヒドロ-1-, -2-または-4-イミダゾリル、2,3-ジヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-または-5-ピラゾリル、テトラヒドロ-1-, -3-または-4-ピラゾリル、1,4-ジヒドロ-1-, -2-, -3-または-4-ピリジル、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-, -5-または-6-ピリジル、1-, 2-, 3-または4-ペペリジニル、2-, 3-または4-モルホリニル、テトラヒドロ-2-, -3-または-4-ピラニル、1,4-ジオキサニル、1,3-ジオキサニル-2-, -4-または-5-イル、ヘキサヒドロ-1-, -3-または-4-ピリダジニル、ヘキサヒドロ-1-, -2-, -4-または-5-ピリミジニル、1-, 2-または3-ピペラジニル、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-または-8-キノリル、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-または-8-イソキノリル、2-, 3-, 5-, 6-, 7-または8-3,4-ジヒドロ-2H-ベンゾ-1,4-オキサジニルである。

10

20

【0036】

任意に置換されたとは、炭化水素における各々の水素が非置換またはモノ置換、ジ置換、トリ置換、テトラ置換、ペンタ置換、またはさらに置換されることを意味する。

【0037】

アリールは、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラセニルおよび他のポリ縮合芳香族系であってよい。

30

【0038】

アリール-($C_1 - C_6$)-アルキルは、ベンジルまたは置換されたベンジルであることができる。

【0039】

N、OおよびSから選択される一つまたは複数のヘテロ原子を有するヘテロアリールは、好ましくは2-または3-フリル、2-または3-チエニル、1-, 2-または3-ピロリル、1-, 2-, 4-または5-イミダゾリル、1-, 3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-オキサゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-, 5-または6-ピリミジニル、または、好ましくは1,2,3-トリアゾル-1-, -4-または-5-イル、1,2,4-トリアゾル-1-, -3-または-5-イル、1-または5-テトラゾリル、1,2,3-オキサジアゾリル-4-または-5-イル、1,2,4-オキサジアゾリル-3-または-5-イル、1,3,4-チアジアゾール-2-または-5-イル、1,2,4-チアジアゾール-3-または-5-イル、1,2,3-チアジアゾール-4-または-5-イル、3-または4-ピリダジニル、ピラジニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-または7-インドリル、4-または5-イソインドリル、1-, 2-, 4-または5-ベンズイミダゾリル、1-, 3-, 4-, 5-, 6-または7-ベンゾピラゾリル、2-, 4-, 5-, 6-または7-ベンゾオキサゾリル、3-, 4-, 5-, 6-または7-ベンズイソオキサゾリル、

40

50

2 - , 4 - , 5 - , 6 - または 7 - ベンゾチアゾリル、2 - , 4 - , 5 - , 6 - または 7 - ベンズイソチアゾリル、4 - , 5 - , 6 - または 7 - ベンズ - 2 , 1 , 3 - オキサジアゾリルニル、2 - , 3 - , 4 - , 5 - , 6 - , 7 - または 8 - キノリル、1 - , 3 - , 4 - , 5 - , 6 - , 7 - または 8 - イソキノリル、3 - , 4 - , 5 - , 6 - , 7 - または 8 - シノリニル、2 - , 4 - , 5 - , 6 - , 7 - または 8 - キナゾリニル、5 - または 6 - キノオキサニリル、2 - , 3 - , 5 - , 6 - , 7 - または 8 - 2 H - ベンゾ - 1 , 4 - オキサジニル、または、好ましくは 1 , 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イル、1 , 4 - ベンゾジオキサン - 6 - イル、2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール - 4 - または - 5 - イルまたは 2 , 1 , 3 - ベンゾオキサジアゾール - 5 - イルである。

【図面の簡単な説明】

10

【0040】

【図1】図1は、フロンティア軌道制御下における4つの中心遷移状態Aを介して生じる従来のアルキンのヒドロホウ素化(上図)、カチオン性ルテニウム錯体により生じるtrans-付加モード(中央)、および文献で既知のtrans-ヒドロホウ素化(下図)を示す。

【図2】図2は、ルテニウム触媒によるtrans-ヒドロホウ素化の基質範囲、官能基の範囲、および立体選択性を示す。

【図3】図3は、trans-ヒドロホウ素化の進行およびメカニズムを示す。

【図4】図4は、E-2の誘導体化によるジ-およびトリ置換されたE-シクロアルケンの生成を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0041】

本発明をさらに添付の図により説明する：ここで

図1は、フロンティア軌道制御下における4つの中心遷移状態Aを介して生じる従来のアルキンのヒドロホウ素化を示す(上図)。本質的に、空のホウ素中心軌道にアルキンのHOMOにより電子密度が供与され、一方では、同時にB-H結合の軌道からアルキンのLUMOに電子密度が逆供与される。この集中工程の結果、水素とホウ素が三重結合にcis-形態で添加される。ここで示される(中央)タイプCのカチオン性ルテニウム錯体により生じるtrans-付加モードは、この確立された立体化学パターンとは好対照をなすものである。文献で既知の他の広く受けいれられている僅かなtrans-ヒドロホウ素化(下図)は、末端アルキンに限定される。しかしながら、これは標準的な1,2付加工程でなく、金属ピリデン中間体(B)の形成を介した初期異性化を介して進行する。その結果、試薬のH原子ではなくむしろアルキン自身のH原子がホウ素の空白のtransとなる；

30

【0042】

ここで図2は、ルテニウム触媒によるtrans-ヒドロホウ素化の基質範囲、官能基の範囲、および立体選択性を示すものである。その他に明記しない限り、触媒として5mol%の[Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆を使用してアルゴン雰囲気下でCH₂Cl₂(1M)中において環境温度で全ての反応を行い：例外としてチオフェン誘導体が全て変換されるまで72時間掛かったのを除き、基質によって反応時間を30分~20時間と変化させた。パネルA：対称アルキン由来の生成物；パネルB：非対称アルキン由来の生成物；異性体一つのみを示した(括弧中のデータは太字で示した異性体の粗材料中の異性体比(GC)を示す)；パネルC：本発明の方法において反応性がなかった生成物；

40

【0043】

図3は、trans-ヒドロホウ素化の進行を説明し、かつ、現在利用可能なメカニズムの情報を示す発明者が示す可能な筋書きを示し：そして、

【0044】

図4は、以後に説明するE-2の誘導体化によるジ-およびトリ置換されたE-シクロアルケンの生成を示す。

【0045】

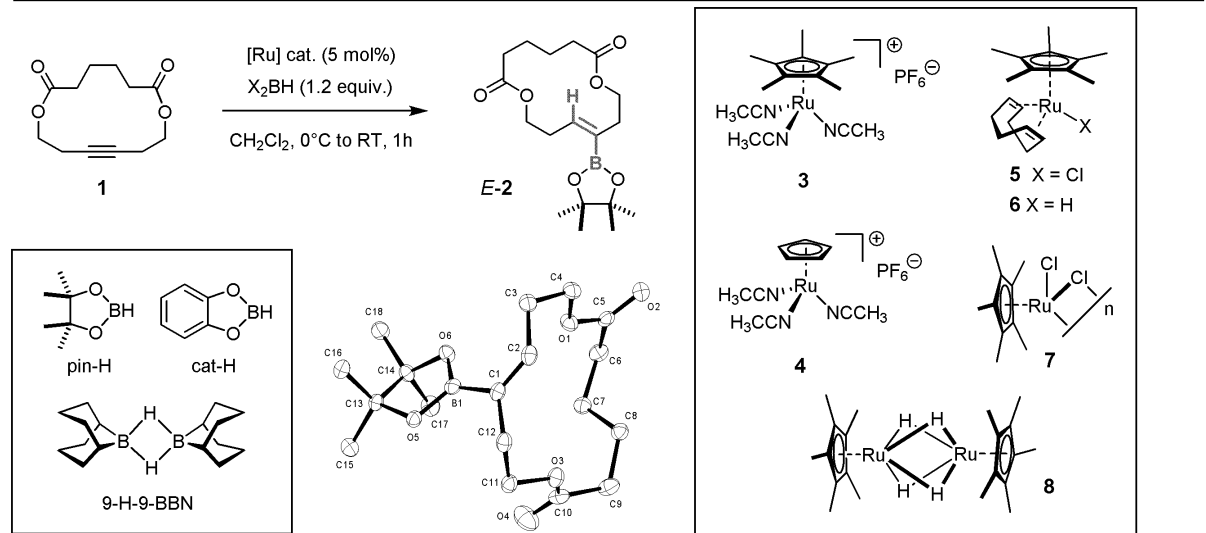
50

発明者らは、内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化のための触媒およびボランの初期スクリーニングを行った。その結果を以下の表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

表 1. 内部アルキンの *trans*-ヒドロホウ素化のための触媒およびボランの初期スクリーニング



エントリー	ボラン	[Ru]	<i>E</i> : <i>Z</i>	収率 (%)
1	9-H-BBN	3	---	--- [a]
2	cat-H	3	1.2 : 1	< 20 (GC) [b]
3	pin-H	4	75 : 25	84
4	pin-H	3	≥ 98 : 2	95
5	pin-H	3	≥ 98 : 2	88 [c]
6	pin-D [d]	3	≥ 98 : 2	88 [d]
7	pin-H	5 + AgOTf [e]	≥ 98 : 2	71
	pin-H	5	≥ 98 : 2	44 (GC) [b]
9	pin-H	7	≥ 98 : 2	67
10	pin-H	6	95 : 5	15 (GC) [b]
11	pin-H	8	98 : 2	24 (GC) [b]

[a] 混合物； [b] 単離収率よりむしろ変換収率； [c] 暗中で反応を行った； [d] 試薬中の重水素含有率 \approx 95%、生成物中 \approx 93% (NMR)； [e] ボランと基質の添加の前に、AgOTf (5 mol%) を添加して錯体 5 をイオン化した。

【 0 0 4 7 】

表 1 に示された反応は、アルゴン下で CH_2Cl_2 中、濃度 1 M で行われた。*E* : *Z* は GC により測定され、完成前の粗生成物を参照した。その他に明記しない限り、収率は分析的に純粋に単離された材料を参照した。

【 0 0 4 8 】

したがって、プレ触媒としての $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (3) (5 mol%) の存在下でのシクロアルキン 1 と 9-H-BBN ダイマーの反応は生成物の混合物を与える (エントリー 1)。カテコールボラン (cat-H) の使用によって、金属触媒によりヒドロホウ素化においてこの試薬が優れた利用記録があるにも関わらず、低変換 (< 20%、GC)、かつ異性体比 (*E* : *Z* = 1.2 : 1) の結果が得られた (エントリー 2)。

【 0 0 4 9 】

カテコールボランおよびピナコールボランが触媒のないヒドロホウ素化反応において同程度の反応性を示すにも関わらず、発明者らはこれらが $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (3) の存在下においては著しく相違する挙動を示すことを見出した。したがって、この錯体 5 mol% を CH_2Cl_2 中の 1 および pin-H の溶液に添加により、非常に早く (< 10 分)、クリーンであり、かつ見事な *trans*-選択性ヒドロホウ素化 (*E*

10

20

30

40

50

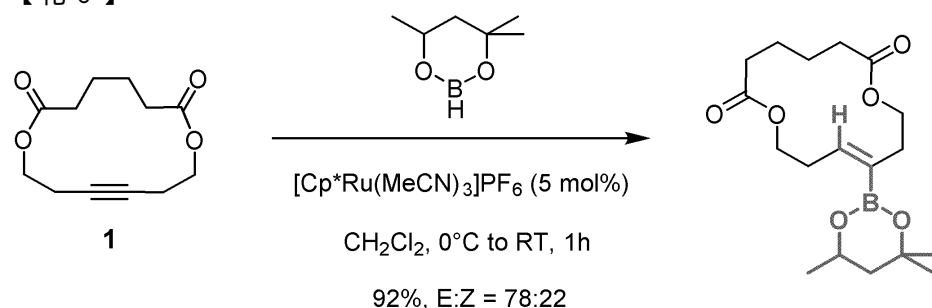
: Z 98 : 2, GC) となった (エントリー 4)。5 mmol スケールにおいて、僅か 3 mol % のルテニウム触媒を使用することにより、生成物 E - 2 は、91 % の収率で単離した。さらにローディングを 1 mol % まで減少させた場合、反応はなおスムーズに進行し、3 時間以内に環境温度で、95 % の変換に達した。重要なこととしては、GC のモニターが、反応の全工程を通じて、E / Z - 比が一貫して高かったことが示された。第 2 の光化学作用 Z E 異性体化によって形成される trans - アルケニルボラン生成物を除外するものである、ヒドロホウ素化が暗中で行われた場合、同様に優れた E - 選択性を記録した (エントリー 5)。CH₂Cl₂ 中触媒量の錯体 3 を露出した場合、同様に真正の Z - 2 が未変化のまま残っていた。追加的な対照実験として、重水素化したピナコールボラン (pin - D, 95 % D) を使用し、選択されたボラン試薬 (93 % 重水素結合, NMR) よりも他の水素源由来の、生成物中におけるホウ素単位に trans となるで存在する水素原子を除外した (エントリー 6)。これらのデータが総合的に示すところは、観測された trans - 付加は新たな方法の固有の特徴であり、反応は異性体化プロセスではなくむしろ真正のヒドロホウ素化である、ということである。

【0050】

ピナコールボランと同様に、他のヘテロ環式ボラン試薬も当該 trans - 付加反応に使用できる。代表的な例として、以下の反応式により 4, 4, 6 - トリメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボリナンの使用を示す。

【0051】

【化 6】



【0052】

内部アルキンの他の全ての金属触媒ヒドロホウ素化が周知の syn - 付加モードに従うので、真意の手順の例外的な立体化学の結果は最大限の注意を払って確認する必要がある。生成物 E - 2 の trans - 形態は分光データが証拠となり、1 の従来のヒドロホウ素化により作成された真正のサンプル Z - 2 と比較して (GC, NMR) 確認された。さらに X 線回析解析に適した単結晶を成長させた (表 1 に挿入) ; 固体状態の E - 2 の構造により、明白に、その生成物の構成と形態を確認された。

【0053】

簡潔な調査が示すところでは、CH₂Cl₂ 中の [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆ (3) の使用は好ましい触媒である、ということである。共溶媒としての 1, 4 - ジオキササンが速度低下を引き起こし、トルエンが基本的に変換を阻止する (< 10 %、GC) 一方で、THF 中において全変換もできる。この結果は、アレーン (および他の共役した - システム) に対する [LRu(MeCN)₃]⁺ (L = Cp, Cp*) のアフィニティ (親和性) を反映していると考えられる。これらの試薬がその他の点ではアルキンに対して次第に異なる反応性を示す一方で、今回の trans - 付加においてその電子が豊富なアレーンを有するカテコールボランが、試薬としての純粋な脂肪族ピナコールボランよりもなぜ効果が低いのか、類似の相互作用によって説明できると本発明者らは仮定している。

【0054】

シクロオクタジエン (cod) 部分動力学的により硬く結合されることで、カチオン性 [Cp*Ru]⁺ テンプレート上で不安定な MeCN リガンドを正規に置換することによって、反応は依然進行し、しかし生産性が若干減少する。カチオン性種 [Cp*Ru(cod)]⁺

10

20

30

40

50

od)] O t f では有用な収率 71% を示し (表 1、エントリー 7)、他の中性の変形 [C p * R u (c o d) C l] (5) では 1 時後において 44% の変換にすぎない (G C) 。この場合において、ボラン試薬それ自身が、ルテニウムプレ触媒からのクロライドの遅い放出によって溶液中のカチオン性種を放出することを助けることができる。同様の工程によりクロライド架橋錯体 7 の活性化を説明できる (エントリー 9)。試験されたプレ触媒は効率において大きく異なる一方で、E / Z - 比は全てのケースで高く、(大部分の) 共通の活性種の形成を示す。さらに、事前形成 R u - H 結合を含む錯体 6 および 8 がむしろ良くない結果が得られていることから (エントリー 10、11)、事実上の触媒が通常のルテニウム水素化物であるとは考えられない。

【 0 0 5 5 】

発明者らの観測によるとその機構的意義は、重要な化合物として t r a n s - 付加生成物が依然形成される (エントリー 4 に対してエントリー 3) 一方で、[C p R u (M e C N) ₃] P F ₆ (4) 中に存在する親の非置換シクロペンタジエニル (C p) 環による C p * 単位のホルマール置換によって、優れた t r a n s - 置換が担保されていることである。この構造変化がルテニウム中心の電気特性にほとんど影響を与えないために、触媒サイクルの立体決定工程が大きな立体成分を有すると考えられる。考えられる理論的根拠を以下に概説する。

【 0 0 5 6 】

次に最適な反応条件を代表的なアルキン誘導体のセットに適用し、新規の手順の適用範囲と限界を探索した。図 2 の結果に示されるように、優れた t r a n s - 選択性が多くの基質で観察され、化学収率も良好であった (パネル A および B)。非触媒のヒドロホウ素化と非常に類似して (B r o w n , H . C . H y d r o b o r a t i o n . W . A . B e n j a m i n , I n c . , N e w Y o r k , 1 9 6 2 ; P e l t e r , A . , S m i t h , K . & B r o w n , H . C . B o r a n e R e a g e n t s . A c a d e m i c P r e s s , L o n d o n 1 9 8 8)、かさばる置換基から離れたボラン化基を置換しやすい一定の傾向を有し (パネル B) 非対称アルキンは位置異性体の形成を導き; 詳細な N M R 分析によって一方の位置異性体が E - オレフィンサブユニットを含むことが確認された。

【 0 0 5 7 】

より重要なことは、エーテル、エステル、カルバメート、アセタール、ニトリル、アリアルおよびアルキルハライド、および一次アルキトシレートを含む多くの官能基が、反応システム中で容認される。ケトン、ニトロ基、または、W e i n r e b アミドの N - O 結合などの還元されやすい部位もそのまま残る。同じく驚くべきことに、内部アセチレンが、末端オレフィンの存在下で選択的にヒドロホウ素化されることであり; 当該触媒の明らかかな「アルキンへの高い親和性」(a l k y n o p h i l i c i t y) も機構的な意義として有している。したがって、当業者は、アルキン、ルテニウム触媒およびボランの組合せ条件を容易にテストできる。

【 0 0 5 8 】

アレーンへの [C p * R u] の既知のアフィニティーにより、トラン (t o r a n e) が上記条件でほとんど反応しないことを説明でき (パネル C)、しかし、異なる R u 触媒およびボランを試験することを含めて反応条件を回線することにこのより、当業者が適切な条件を見出せる。発明者らは、芳香族環上における電子吸引置換基が一般タイプのサンドウィッチ錯体 [C p * R u (⁶ - アレーン)] ⁺ を不安定化させるかもしれないと、仮定した (G i l l , T . P . e t a l . , O r g a n o m e t a l l i c s 1 , 4 8 5 - 4 8 8 (1 9 8 2) ; S c h m i d , A . e t a l . , E u r . J . I n o r g . C h e m . 2 2 5 5 - 2 2 6 3 (2 0 0 3)) 。実際、全変換に達するには長いものの、芳香族環条における電子吸引基 (- C F ₃ , - C O O M e) を有するアリアルアルキンは良く反応する。これに関連して、硫黄含有基質の良好な t r a n s - ヒドロホウ素化が特に優れていた。電子が豊富であるにも関わらず、ルテニウムの硫黄親和性が - 錯体形成より重要であり、ルテニウムの硫黄親和性により三重結合への触媒に結び付けてい

10

20

30

40

50

と思われる。いずれの場合においても、柔らかい遷移金属種により触媒される反応への妨害のないチオエーテルまたはチオフェンの適合性は極めて優れている。

【0059】

許容官能基が十分な範囲であるにも関わらず、新しい *trans*-ヒドロホウ素化の2, 3の限界を見出した。14員環シクロアルキンは優れた E-選択性 (E : Z = 98 : 2) を示す一方で、その12員環類似物は異性体混合物を与え (E : Z = 75 : 25, パネルA参照)、そして、シクロオクチンは単に重合化した (パネルC)。この傾向は環形に依存し、環の大きさが小さくなるにつれて対応する Z-異性体となる E-形態のシクロアルケンを強く好まなくなる。他の限定としては末端アルキンであり、標準的な条件においては反応しない。

10

【0060】

完全な機構図を書くにはこの段階においては早すぎるが、*trans*-選択性ヒドロホウ素化は以下のように考えることができる。アルキン基質が不存在下での CH_2Cl_2 中におけるピナコールボランおよび $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (3) の混合物の NMR 試験においては、化学反応又はパートナーとな強い相互作用のサインは見られず；いずれにしても、明白な金属ポリルまたは金属水素化物錯体は観察されなかった。この結果は、現在の反応において行われたルテニウム水素化物錯体の低いパフォーマンスを示すスクリーニングデータと一致するものである。他方、アルキンは一般タイプ $[\text{LRu}]^+$ (L = Cp, Cp*) の錯体と関連しやすいことが知られており、これによりルテナ環式中間体を介して二つの基質がカップリングする (Troost, B. M. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44, 6630-6666 (2005))。この円滑な C-C 結合形成は、ここに示される *trans*-ヒドロホウ素化により、明らかに、さらに効率が良くなった。

20

【0061】

発明者らは、Cの求電子金属中心へのアルキンの結合が、電子基底の第二アルキンよりもボランの配位を好むと、予測している (図3)。得られるロードされた錯体 E において、アセチレン部分は4つの電子ドナーとして機能し、選択された条件下でなぜアルケンが反応しないかを説明するものである。同様に、この結合環境は、個々の Ru-H 種の前生成なしにメタラ環式プロパン (F(2)-ビニル錯体) の形成に伴う水素化物の内球求核輸送を助ける。このような錯体の炭素原子における置換は形状的に不安定であり、²ハプト数 (hapticity) 変化を介して位置を容易に交換できることが、よく知られている (Frohnappfel, D. S. et al., Coord. Chem. Rev. 206-207, 199-235 (2000))。これらはメタラ環式プロパンの平面に直角であり、Cp*環の全体の大きさが、立体化学の結末に大きく影響を与える。その結果、異性体 H は、R基よりもむしろ水素が嵩のあるフタに向かって位置し、Fをより好むであろう。Cp*環の側面メチル基が形成期的に除去され、そして $[\text{CpRu}]$ ベースの触媒が使用される場合、この決定的な立体因子が減ることになる。当該還元的脱離を促進する当該軌道は、ホウ素を完全に水素原子の anti の位置におき、すなわち、E-形態のアルケニルホウ素化生成物が形成されることにつながる。

30

【0062】

E-アルケニルホウ素化物の無数の可能な誘導体が、この有効な新しい手順により利用でき、本発明者らは、水性媒体における E-2 の AgF とのプロト脱ポリル化 (protodeborylation)、および、ヨウ化メチルとの Suzuki カップリングを探索した (図4)。両方の反応において、立体化学の完全性の検出可能な損失なしに、E-形態のシクロアルケンを形成した。

40

【0063】

したがって、本発明において、最も明白に商業的に利用できる錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (Cp* = ⁵-C₅Me₅) は、基質としての内部アルキンにおいて、与えられた出発物質の同じ面への水素およびホウ素の同面輸送の基本的かつ大きく変化しない規則 (cis-付加モード) を破壊した。アルキン、ルテニウム触媒およびボ

50

ランの適合候補ライブラリーの探索は、与えられる遷移Ru触媒による変換のためのベストなシステムを探索することを単に意味する。この手順は簡便であり、かつ標準的な実験技術によって、またはそれに代わって組合せ触媒において周知の近代的な装置によって、迅速に行うことができる。得られたtrans-選択性ヒドロホウ素化によって、これまでは間接的なルートでよってのみ作成されていたE-形態のアルケニルホウ素誘導体への実用的な新規の入口を開いたことになる。本発明者らは、この立体相補的な方法が有機ホウ素化学の独自に豊かな分野に新たな一面を加えられると期待している。本発明のアルケニルホウ素誘導体は、さらなる合成に使用することができ、例えば、薬剤化合物または薬剤候補、天然物、精製化学製品、農薬、ポリマー、液晶、香料、フレバー、化粧品成分、日焼け防止剤などである。さらに、これらは組合せ合成またはパラレル合成により生成物ライブラリーの製造に使用することができる。

10

【0064】

本発明を例1に示すようにtrans-ヒドロホウ素化の一般的方法を更に示すことで説明し、さらに、内部アルキンのtrans-ヒドロホウ素化のさらなる生成物を続く例2~26に例示する。

【実施例】

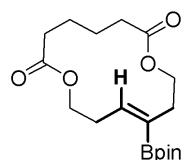
【0065】

例1-E)-11-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1,8-ジオキサシクロテトラデカ-11-エン-2,7-ジオン(E-2)

20

【0066】

【化7】



【0067】

Ar下で加熱乾燥させた10mLのSchlenk管に[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆(75.6mg, 0.15mmol)およびCH₂Cl₂(5mL)を挿入し、得られた溶液を氷浴で0℃に冷却した。引き続きピナコールボラン(872μL, 6mmol)およびアルキン1(1.12g, 5mmol)を添加し、氷浴を外し、溶液を環境温度で4時間攪拌した。精製のために、溶液を蒸発させ、シリカの短カラムを通過した残渣をEtOAc/ヘキサン(1/4)で溶出させ、ホウ素化アルケニルE-2を白色結晶固体として得た(1.61g, 91%, E/Z 98:2)。0.02mmolスケールで同じ反応を行い、生成物を96%の収率で単離した。融点(Mp)=66.7-70.4℃; ¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 6.06(1H, t, J=7.0Hz), 4.18(2H, t, J=5.5Hz), 4.12(2H, t, J=5.5Hz), 2.71(2H, dt, J=5.5, 7.1Hz), 2.41(2H, t, J=5.0Hz), 2.34-2.24(4H, m), 1.65-1.55(4H, m), 1.22(s, 12H); ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz): 173.2, 173.1, 145.8, 83.0, 64.2, 63.2, 36.1, 34.9, 34.8, 30.0, 24.7, 24.5, 24.5(ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ¹¹B NMR(CDCl₃, 128MHz): 30.6; IR(薄膜): 2965, 1720, 1644, 1265, 1134, 861, 708cm⁻¹; HRMS(ESI): C₁₈H₂₉BO₆Na[M⁺+Na]に対して計算されたm/z: 375.1947; 実測: 375.1949.

30

40

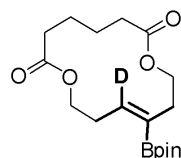
【0068】

例2-12-(H²)-(E)-11-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1,8-ジオキサシクロテトラデカ-11-エン-2,7-ジオン[D]-E-2

50

【0069】

【化8】



【0070】

白色固体 (62 mg, 88%) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 4.19 (2H, t, $J = 5.3$ Hz), 4.13 (2H, t, $J = 5.5$ Hz), 2.71 (2H, t, $J = 5.4$ Hz), 2.42 (2H, t, $J = 5.3$ Hz), 2.35 - 2.23 (4H, m), 1.66 - 1.54 (4H, m), 1.23 (12H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 173.0, 172.8, 145.2 (t, $J = 23.42$ Hz), 82.7, 64.0, 63.0, 35.8, 34.6, 34.5, 29.6, 24.4, 24.3, 24.2 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^2\text{H NMR}$ (CH_2Cl_2 , 92 MHz, 22) : 6.1 ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 30.6 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BO}_6\text{DNa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 376.2010 ; 実測 : 376.2012 .

10

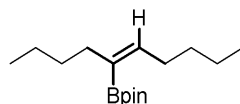
【0071】

例3 - (E) - 2 - (デカ - 5 - エン - 5 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

20

【0072】

【化9】



【0073】

無色油状 (237 mg, 89%) ; 反応時間 = 1 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 5.97 (1H, t, $J = 7.5$ Hz), 2.29 (2H, q, $J = 7.1, 14.2$ Hz), 2.07 (2H, t, $J = 6.9$ Hz), 1.40 - 1.28 (m, 8H), 1.25 (12H, s), 0.93 - 0.81 (6H, m) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) : 146.4, 83.0, 37.0, 33.0, 32.7, 31.2, 25.1, 22.7, 22.6, 14.4, 14.3 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz) : 30.6 ; HRMS (ESI) $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BO}_2\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 289.2322 ; 実測 : 289.2322 .

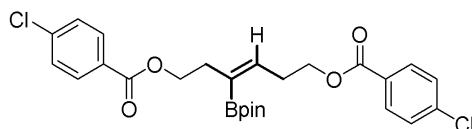
30

【0074】

例4 - (E) - 3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ヘキサ - 3 - エン - 1, 6 - ジイルビス (4 - クロロベンゾエート)

【0075】

【化10】



【0076】

白色固体 (73 mg, 94%) ; 反応時間 = 140 分 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 7.97 - 7.86 (4H, m), 7.40 - 7.29 (4H, m), 6.24 (1H, t, $J = 7.5$ Hz), 4.40 - 4.26 (4H, m), 2.83 (2H, q, $J = 6.4, 13.6$ Hz), 2.57 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 1.2

50

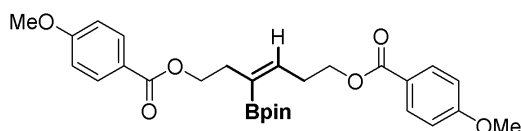
4 (12 H, s); ^{13}C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 165.60, 165.55, 144.9, 139.2, 139.1, 130.9, 130.8, 129.0, 128.9, 128.53, 128.52, 83.2, 65.0, 64.8, 36.1, 30.6, 24.7 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ^{11}B NMR (CDCl₃, 128 MHz): 30.7; HRMS (ESI): C₂₆H₂₉BCl₂O₆Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 541.1338; 測定: 541.1338.

【0077】

例5 - (E) - 3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ヘキサ - 3 - エン - 1, 6 - ジイルビス (4 - メトキシベンゾエート)

【0078】

【化11】



【0079】

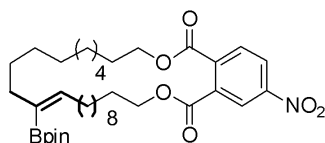
無色油状 (40 mg, 75%); 反応時間 = 1 時間; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.89 (2 H, d, J = 3.5 Hz), 7.87 (2 H, d, J = 3.5 Hz), 6.87 (2 H, d, J = 8.8 Hz), 6.84 (2 H, d, J = 8.8 Hz), 6.28 (1 H, t, J = 7.3 Hz), 4.36 - 4.25 (4 H, m), 3.84 (3 H, s), 3.82 (3 H, s), 2.83 (2 H, q, J = 6.8, 13.6 Hz), 2.56 (2 H, t, J = 6.6 Hz), 1.24 (12 H, s); ^{13}C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 166.30, 166.25, 163.2, 163.1, 145.1, 131.54, 131.45, 123.1, 123.0, 113.47, 113.45, 83.2, 64.5, 64.4, 55.32, 55.31, 36.2, 30.8, 24.8 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ^{11}B NMR (CDCl₃, 128 MHz): 29.7; HRMS (ESI): C₂₈H₃₅BO₈Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 533.2330; 実測: 533.2333.

【0080】

例6 - (E) - 29 - ニトロ - 13 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 - イコサヒドロベンゾ [c] [1, 6] ジオキサシクロオクタコシン - 1, 26 - ジオン

【0081】

【化12】



【0082】

白色固体 (48 mg, 77%); 反応時間 = 4 時間; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.60 (1 H, d, J = 2.27 Hz), 8.37 (1 H, 2 d, J = 2.2 Hz), 7.84 (1 H, d, J = 8.3 Hz), 5.93 (1 H, t, J = 7.4 Hz), 4.40 - 4.26 (4 H, m), 2.33 (2 H, q, J = 6.5, 13.3 Hz), 2.09 (2 H, t, J = 6.3 Hz), 1.82 - 1.67 (4 H, q, J = 7.0, 14.1 Hz), 1.46 - 1.13 (40 H, m); ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 MHz): 166.3, 165.2, 148.7, 147.1, 138.2, 133.2, 130.1, 125.8, 124.4, 82.6, 66.6, 36.2,

10

20

30

40

50

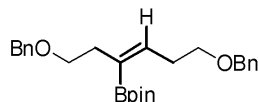
30.49, 30.47, 29.6, 29.5, 29.4, 29.32, 29.28, 29.2, 28.5, 28.43, 28.39, 28.37, 28.26, 28.21, 28.04, 27.96, 25.70, 25.65, 24.8 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかつた); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz): 31.0; HRMS (ESI): $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{BNO}_8\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 664.4007; 実測: 664.4009.

【0083】

例7 - (E) - 2 - (1, 6 - ビス (ベンジルオキシ) ヘキサ 3 - エン - 3 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0084】

【化13】



【0085】

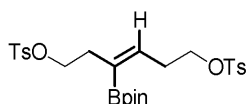
無色油状 (65 mg, 83%); 反応時間 = 2 h 30 min; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.34 - 7.12 (10 H, m), 6.09 (1 H, t, $J = 7.3\text{ Hz}$), 4.44 (2 H, s), 4.42 (2 H, s), 3.41 (4 H, q, $J = 7.0, 15.0\text{ Hz}$), 2.61 (2 H, q, $J = 7.10, 14.2\text{ Hz}$), 2.36 (2 H, t, $J = 7.1\text{ Hz}$), 1.14 (12 H, s); $^1\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 144.3, 143.3, 138.8, 138.6, 128.3, 128.2, 127.6, 127.4, 127.3, 82.9, 72.6 (2 C), 70.7, 70.2, 37.1, 31.6, 24.7 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかつた); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz): 30.9; HRMS (ESI): $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BO}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 445.2532; 実測: 445.2536.

【0086】

例8 - (E) - 3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ヘキサ - 3 - エン - 1, 6 - ジイルビス (4 - メチルベンゼン - スルホネート)

【0087】

【化14】



【0088】

無色油状 (40 mg, 73%); 反応時間 = 2 時間 30 分; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.82 - 7.72 (4 H, m), 7.38 - 7.28 (4 H, m), 5.92 (1 H, t, $J = 7.3\text{ Hz}$), 4.06 - 3.93 (4 H, m), 2.68 (2 H, q, $J = 6.8, 13.9\text{ Hz}$), 2.44 (3 H, s), 2.43 (3 H, s), 2.35 (2 H, t, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.16 (12 H, s); $^1\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 144.6, 144.5, 144.0, 133.4, 133.2, 129.8, 129.7, 127.9 (2 C), 83.3, 70.2, 70.0, 36.2, 30.5, 24.7, 21.56, 21.55 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかつた); HRMS (ESI): $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BO}_8\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 573.1770; 実測: 573.1773.

【0089】

例9 - (E) - 2 - (1, 6 - ビス ((テトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) オキシ) ヘキサ - 3 - エン - 3 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキ

10

20

30

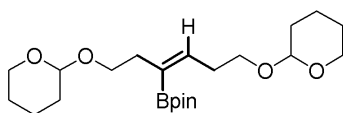
40

50

サボロラン

【0090】

【化15】



【0091】

無色油状 (42 mg, 61%) ; 反応時間 = 2 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 6.16 (1H, t, $J = 7.5$ Hz), 4.62 - 4.55 (2H, m), 3.92 - 3.80 (2H, m), 3.77 - 3.64 (2H, m), 3.52 - 3.35 (4H, m), 2.71 - 2.57 (2H, m), 2.39 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 1.91 - 1.75 (2H, m), 1.74 - 1.62 (2H, m), 1.62 - 1.42 (8H, m), 1.24 (12H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 144.8, 98.4 (2C), 82.9, 67.7, 67.3, 62.1, 62.0, 37.0, 31.6, 30.7 (2C), 25.5 (2C), 24.8, 19.5 (2C) (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 30.7 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{BO}_6\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 433.2734 ; 実測 : 433.2731 .

10

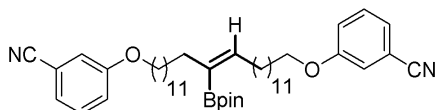
【0092】

例10 - (E) - 3, 3' - ((13 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ヘキサコス - 13 - エン - 1, 26 - ジイル) ビス (オキシ)) - ジベンゾニトリル

20

【0093】

【化16】



【0094】

白色固体 (53 mg, 87%) ; 反応時間 = 4 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.47 - 7.30 (3H, m), 7.24 - 7.18 (2H, m), 7.12 (3H, m), 5.97 (1H, t, $J = 7.3$ Hz), 3.95 (4H, t, $J = 6.5$ Hz), 2.28 (2H, q, $J = 6.8$ Hz), 2.13 (1H, t, $J = 6.0$ Hz), 2.06 (2H, t, $J = 6.9$ Hz), 1.85 - 1.73 (4H, m), 1.51 - 1.39 (6H, m), 1.39 - 1.20 (41H, m) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) : 159.1, 145.9, 135.2, 134.9, 130.2, 130.0, 127.9, 124.2, 119.8, 118.8, 117.3, 113.1, 82.9, 80.2, 68.4, 53.4, 36.9, 31.1, 30.3, 30.14, 30.04, 29.62, 29.60, 29.58, 29.56, 29.55, 29.51, 29.46, 29.29, 29.24, 29.14, 29.13, 29.0, 28.8, 28.5, 25.9, 24.8, 18.7 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 77 MHz) : 31.0 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{BN}_2\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 747.5264 ; 実測 : 747.5261 .

30

40

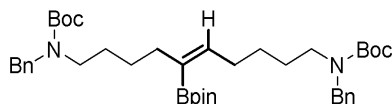
【0095】

例11 - (E) - ジ - tert - ブチル (5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) デカ - 5 - エン - 1, 10 - ジイル) ビス (ベンジルカルバメート)

【0096】

50

【化17】



【0097】

無色油状 (87 mg, 82%) ; 反応時間 = 23 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.28 - 7.08 (10 H, m), 5.85 (1 H, t, $J = 7.4$ Hz), 4.43 - 4.25 (4 H, m), 3.22 - 2.94 (4 H, m), 2.20 (2 H, q, $J = 7.3$, 14.6 Hz), 1.97 (2 H, t, $J = 7.3$ Hz), 1.53 - 1.27 (22 H, m), 1.26 - 1.16 (4 H, m), 1.15 (12 H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 155.8, 155.3, 145.7, 138.3, 132.5, 128.1 (3 C), 127.3, 126.7, 115.1, 82.7, 79.1 (2 C), 50.0, 49.6, 46.2, 36.3, 36.2, 30.4, 28.1, 27.1 (2 C), 27.0, 24.44, 24.39, 24.2 (ホウ素に直接結合した C 原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz) : 31.1 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{40}\text{H}_{61}\text{BN}_2\text{O}_6\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 699.4521 ; 実測 : 699.4514 .

10

【0098】

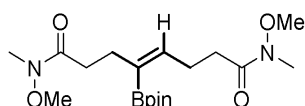
例 12 - (E) - N^1, N^8 - ジメチルキシ - N^1, N^8 - ジメチル 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) オクト - 4 - エン - ジア

20

ミド

【0099】

【化18】



【0100】

無色油状 (39 mg, 85%) ; 反応時間 = 5 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 6.09 (1 H, t, $J = 7.3$ Hz), 3.65 (3 H, s), 3.64 (3 H, s), 3.15 (3 H, s), 3.14 (3 H, s), 2.61 (2 H, q, $J = 7.2$, 14.8 Hz), 2.54 - 2.31 (6 H, m), 1.24 (12 H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) : 174.4 (2 C), 145.7, 83.0, 61.1 (2 C), 32.7, 32.3, 32.2 (2 C), 26.28, 26.25, 24.8 (ホウ素に直接結合した C 原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 96 MHz) : 29.6 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{O}_6\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 407.2331 ; 実測 : 407.2337 .

30

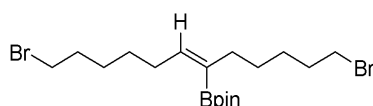
【0101】

例 13 - (E) - 2 - (1, 12 - ジブロモドデカ - 6 - エン - 6 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

40

【0102】

【化19】



【0103】

無色油状, (77 mg, 85%) ; 反応時間 = 4 時間 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 5.97 (1 H, t, $J = 7.5$ Hz), 3.39 (4 H, t, $J = 6.9$ Hz), 2.31 (2 H, q, $J = 7.4$, 14.5 Hz), 2.07 (2 H, t, J

50

= 6.7 Hz), 1.92 - 1.78 (4H, m), 1.48 - 1.31 (8H, m), 1.26 (12H, s); ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 MHz): 146.0, 82.8, 36.5, 34.0, 33.9, 32.7, 32.6, 30.7, 29.3, 28.9, 27.7, 27.5, 24.8 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ^1H NMR (CDCl₃, 128 MHz): 31.1; HRMS (ESI): C₁₈H₃₃BB_r₂O₂Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 473.0842; 実測: 473.0832.

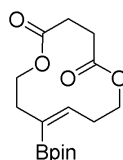
【0104】

例14 - (E) - 9 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1, 6 - ジオキサシクロドデカ - 9 - エン - 2, 5 - ジオン

10

【0105】

【化20】



【0106】

白色固体 (27 mg, 54%); 反応時間 = 20分; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 5.95 (1H, t, J = 6.4 Hz), 4.36 - 4.21 (4H, m), 2.75 (2H, q, J = 6.1, 13.0 Hz), 2.55 (4H, m), 2.40 (2H, t, J = 5.6 Hz), 1.27 (12H, s); ^{13}C NMR (CDCl₃, 75 MHz): 171.84, 171.83, 146.0, 83.0, 62.78, 62.76, 37.5, 30.6, 30.3, 30.2, 24.8 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ^1H NMR (CDCl₃, 128 MHz): 30.4; HRMS (ESI): C₁₆H₂₅B₁O₆Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 347.1633; 実測: 347.1636.

20

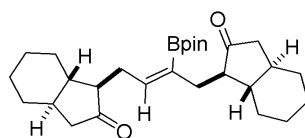
【0107】

例15 - 1, 1' - ((E) - 2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ブタ - 2 - エン - 1, 4 - ジイル) ビス (ヘキサヒドロ - 1H - インデン - 2 (3H) - オン)

30

【0108】

【化21】



【0109】

無色油状 (52 mg, 75%); 反応時間 = 20時間; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 6.00 (1H, t, J = 8.0 Hz), 2.74 - 2.61 (1H, m), 2.60 - 2.50 (2H, m), 2.30 (2H, ddd, J = 6.5 Hz), 2.16 - 1.88 (6H, m), 1.87 - 1.70 (9H, m), 1.58 - 1.22 (6H, m), 1.18 (12H, s), 1.13 - 0.98 (4H, m); ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 MHz): 219.3, 219.2, 145.4, 82.9, 55.6, 55.5, 48.9, 48.5, 48.2, 44.9, 44.6, 41.7, 41.5, 35.51, 35.49, 31.43, 31.38, 30.7, 29.0, 26.3, 26.2, 26.1, 24.9 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); ^1H NMR (CDCl₃, 128 MHz): 30.6; HRMS (ESI): C₂₈H₄₃BO₄Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 477.3149; 実測: 477.3146.

40

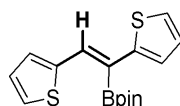
【0110】

50

例 16 - (E) - 2 - (1, 2 - Di(チオフェン - 2 - イル)ビニル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0111】

【化22】



【0112】

反応を環境温度で24時間行った、その後、追加の5mol%のルテニウム触媒を添加し、攪拌を50で48時間続けた；浅黄色(49mg, 59%)，¹H NMR (CDCl₃, 400MHz)：7.61(1H, s), 7.37(1H, dd, J = 1.2, 5.0 Hz), 7.21 - 7.18(1H, m), 7.12 - 7.09(1H, m), 7.09 - 7.05(1H, m), 6.93 - 6.89(2H, m), 1.30(12H, s)；¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz)：140.6, 139.2, 138.8, 131.5, 128.8, 127.4, 126.16, 126.15, 125.8, 83.9, 24.7 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった)；¹¹B NMR (CDCl₃, 128MHz)：31.3；HRMS (ESI)：C₁₆H₁₉BO₂S₂Na [M⁺ + Na] に対して計算されたm/z：341.0815；実測：341.0811。

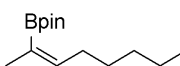
10

【0113】

例 17 - (E) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (オクタ - 2 - エン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0114】

【化23】



【0115】

無色油状(163mg, 68%)；反応時間 = 3時間；主要異性体のスペクトルデータ：¹H NMR (CDCl₃, 400MHz)：6.05(1H, t, J = 7.0 Hz), 2.29(2H, q, J = 6.9 Hz), 1.77 - 1.71(2H, m), 1.42 - 1.15(19H, m), 0.87(3H, s)；¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz)：147.4, 82.7, 31.4, 30.9, 29.6, 24.8, 22.5, 22.3, 14.0 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった)；¹¹B NMR (CDCl₃, 128MHz)：30.3；HRMS (ESI)：C₁₄H₂₇BO₂Na [M⁺ + Na] に対して計算されたm/z：261.1999；実測：261.1996。

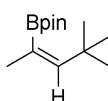
30

【0116】

例 18 - (E) - 2 - (4, 4 - ジメチルペンタ - 2 - エン - 2 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0117】

【化24】



【0118】

無色油状(758mg, 67%)；反応時間 = 1時間；主要異性体のスペクトルデータ：¹H NMR (CDCl₃, 400MHz)：6.27(1H, d, J = 1.6 Hz), 1.79(3H, d, J = 1.6 Hz), 1.24(12H, s), 1.13(9H, s)；¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz)：155.0, 83.1, 34.2, 30.3, 24.8, 14.8 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化

40

50

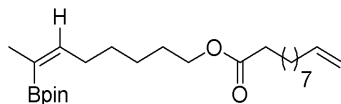
できなかった) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 31.1 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BO}_2\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 247.1837 ; 実測 : 247.1839 .

【0119】

例 19 - (E) - 7 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) オクタ - 6 - エン - 1 - イルウンデカ - 10 - エンオクタン

【0120】

【化25】



10

【0121】

無色油状 (49 mg, 60%) ; 反応時間 = 3 時間 ; 主要異性体のスペクトルデータ : $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 6.017 (1H, m), 5.78 - 5.72 (1H, m), 4.96 - 4.87 (2H, m), 4.02 (2H, m), 2.36 - 2.30 (2H, m), 2.30 - 2.25 (2H, m), 2.05 - 2.00 (2H, m), 1.72 (3H, s), 1.59 - 1.54 (4H, m), 1.33 - 1.26 (8H, m), 1.26 - 1.24 (6H, m), 1.25 (12H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 174.0, 146.9, 139.2, 114.1, 82.8, 64.4, 30.7, 34.5, 33.8, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.4, 25.3, 25.0, 24.8, 22.3 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 30.1 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{BO}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 443.3315 ; 実測 : 443.3319 .

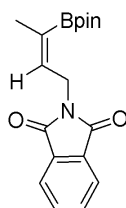
20

【0122】

例 20 - (E) - 2 - (3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) プタ - 2 - エン - 1 - イル) イソインドリン - 1, 3 - ジオン

【0123】

【化26】



30

【0124】

無色油状 (143 mg, 88%) ; 反応時間 = 2 時間 ; 主要異性体のスペクトルデータ : $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.87 - 7.74 (2H, m), 7.73 - 7.58 (2H, m), 5.97 (1H, t, $J = 6.4$ Hz), 4.62 (2H, d, $J = 6.6$ Hz), 1.75 (3H, s), 1.31 (12H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 168.0, 139.0, 133.7, 132.3, 123.0, 83.4, 38.4, 24.9, 16.9 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 30.6 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BO}_4\text{NNa}$ [M^+] に対して計算された m/z : 327.1641 ; 実測 : 327.1641 .

40

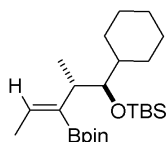
【0125】

例 21 - tert - ブチル (((1R, 2S, E) - 1 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ペンタ - 3 - エン - 1 - イル) オキシ) ジメチルシラン

50

【0126】

【化27】



【0127】

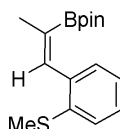
無色油状 (106 mg, 70%) ; 反応時間 = 2 時間 ; 主要異性体のスペクトルデータ : $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 6.26 (1H, q, $J = 1.5$, 3.2 Hz), 3.26 - 3.22 (1H, m), 2.79 - 2.68 (1H, m), 1.64 (3H, d, $J = 1.7$ Hz), 1.22 - 1.20 (18H, m), 0.89 - 0.87 (14H, m), 0.85 (9H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 150.4, 82.6, 80.4, 42.0, 36.8, 30.9, 28.6, 26.8, 26.6, 26.3, 25.0, 24.8, 22.7, 17.5, -3.3 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 128 MHz) : 30.9 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{BO}_3\text{SiNa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 445.3276 ; 実測 : 445.3279 .

【0128】

例 22 - (E) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (1 - (2 - (メチルチオ)フェニル)プロパ - 1 - エン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0129】

【化28】



【0130】

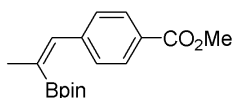
無色油状, (54 mg, 91%) ; 反応時間 = 160 分 ; 主要異性体のスペクトルデータ : $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.25 (1H, bs), 7.16 - 7.13 (2H, m), 7.13 - 7.11 (1H, m), 7.05 - 7.03 (1H, m), 2.35 (3H, s), 1.76 (3H, d, $J = 1.76$ Hz), 1.23 (12H, s) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) : 143.3, 139.2, 135.4, 128.4, 126.6, 124.2, 123.1, 82.4, 23.8, 14.8, 14.6 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった) ; $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl_3 , 77 MHz) : 31.1 ; HRMS (ESI) : $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BO}_2\text{SNa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$] に対して計算された m/z : 313.1404 ; 実測 : 313.1404 .

【0131】

例 23 - (E) - メチル - 4 - (2 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル)プロパ - 1 - エン - 1 - イル)ベンゾエート

【0132】

【化29】



【0133】

無色油状, (106 mg, 70%) ; 反応時間 = 3 時間 ; 主要異性体のスペクトルデータ : $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : 7.85 - 7.83 (2H, m), 7.30 - 7.26 (2H, m), 6.84 (1H, s), 3.81 (s, 3H), 1.9

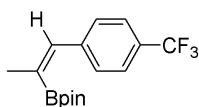
2 (3 H, d, J = 1.7 Hz), 1.18 (12 H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz): 166.95, 143.46, 139.69, 129.13, 127.87, 83.60, 24.58, 23.53 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); 少量異性体のスペクトルデータ: $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): 7.88 - 7.86 (2 H, m), 7.32 - 7.26 (2 H, m), 6.48 (1 H, q, J = 7.0, 14.1 Hz), 3.80 (3 H, s), 1.99 (3 H, d, J = 1.7 Hz), 1.24 (12 H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz): 167.1, 148.2, 144.5, 129.4, 127.0, 83.5, 51.9, 24.7, 17.9 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl₃, 128 MHz): 31.5; HRMS (ESI): C₁₇H₂₃BO₄Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z: 325.1580; 実測: 325.1581.

【0134】

例24 - (E) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (1 - (4 - (トリフルオロメチル)フェニル)プロパ - 1 - エン - 2 - イル) - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン

【0135】

【化30】



【0136】

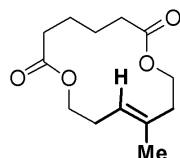
黄色油状 (100 mg, 64%); 反応時間 = 80分; 主要異性体のスペクトルデータ: $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): 7.57 - 7.50 (2 H, m), 7.48 - 7.40 (2 H, m), 6.94 (1 H, s), 2.02 (3 H, d, J = 1.5 Hz), 1.27 (12 H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz): 142.1, 139.1, 128.0 (2 C), 124.4 (q), 83.3, 24.3, 23.2 (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); 少量異性体のスペクトルデータ: $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): 7.56 - 7.50 (2 H, m), 7.47 - 7.39 (2 H, m), 6.56 (1 H, q, J = 7.0, 14.1 Hz), 2.11 (3 H, d, J = 7.0 Hz), 1.34 (12 H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, 125 MHz): 146.9, 144.8, 127.1 (2 C), 124.6 (q), 83.4, 24.5, 17.6; (ホウ素に直接結合したC原子は広がり、正確に局所化できなかった); $^{11}\text{B NMR}$ (CDCl₃, 128 MHz): 29.7; HRMS (ESI): C₁₆H₂₀BO₂F₃Na [M⁺] に対して計算された m/z: 312.1511; 実測: 312.1508.

【0137】

例25 - (E) - 11 - メチル - 1, 8 - ジオキサシクロテトラデカ - 11 - エン - 2, 7 - ジオン

【0138】

【化31】



【0139】

ヨードメタン (10.6 μL, 0.170 mmol) および KOH (24 mg, 0.426 mmol) を THF (1 mL) 中の Pd(dba)₂ (4.08 mg, 0.007 mmol, 5 mol%), [HCy₃P]BF₄ (7.84 mg, 0.021 mmol, 15 mol%) and (ホウ素化アルケニル E - 2 (50 mg, 0.142 mmol) の溶液にアルゴン下で添加した。環境温度で12時間攪拌した後、混合物をジエチルエーテル

10

20

30

40

50

(20 mL) に注ぎ、シリカパッドを通じて濾過し注意深くジエチルエーテル (3 x 5 mL) で洗浄した。組み合わせた濾液を蒸発させフラッシュクロマトグラフィー (EtOAc / Hex, 4 : 1) により精製し無色油状 (18 mg, 53%) の表記の化合物が得られた。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : 5.20 (1H, t, J = 7.0, 14.1 Hz), 4.20 (2H, t, J = 5.4 Hz), 4.13 (2H, t, J = 5.5 Hz), 2.44 - 2.25 (8H, m), 1.64 (3H, s), 1.63 (4H, m); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) : 173.3, 173.1, 132.2, 123.7, 64.0, 60.9, 38.5, 35.0, 34.9, 27.2, 24.8, 24.6, 15.2; HRMS (ESI) : C₁₃H₂₀O₄Na [M⁺ + Na] に対して計算された m/z : 263.1251; 実測 : 263.1253.

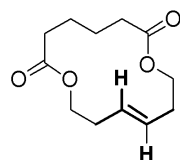
10

【0140】

例 26 - (E) - 1, 8 - ジオキサシクロテトラデカ - 11 - エン - 2, 7 - ジオン

【0141】

【化32】



【0142】

AgF (21.6 mg, 0.170 mmol) を THF / MeOH / H₂O (10 : 9 : 1) (1 mL) 中の E-2 (30 mg, 0.08 mmol) 溶液にアルゴン下で添加し、得られた混合物を 3 時間暗所で攪拌した。不溶性材料を濾過し、注意深く Et₂O および EtOAc (各 3 mL) で洗浄し、合わせた濾液を蒸発させ、残渣をフラッシュクロマトグラフィー (ヘキサン / EtOAc, 4 : 1) により精製し無色油状 (15 mg, 78%; E/Z = 98 : 2) の表記の化合物が得られた。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : 5.47 - 5.43 (2H, m), 4.18 - 4.09 (4H, m), 2.44 - 2.24 (8H, m), 1.69 - 1.57 (4H, m); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) : 173.2, 129.2, 63.1, 35.0, 31.9, 24.7; HRMS (ESI) : C₁₂H₁₈O₄Na [M⁺ + Na] に対して計算された : 249.1095; 実測 : 249.1097.

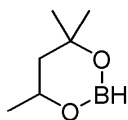
20

30

更に、本発明は以下の実施の態様も包含する：

(1) 式 X¹X²BH のボランとして、4, 4, 6 - トリメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボリナンを使用する：

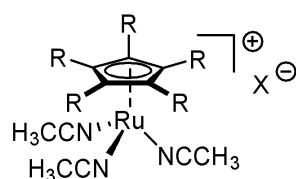
【化1】



(2) 触媒として以下の錯体を使用する：

40

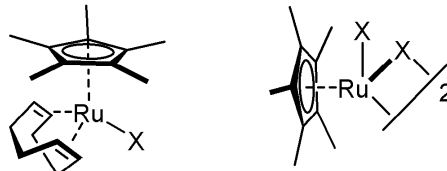
【化2】



(式中、R は R = H、Me から選択でき、X はアニオン性対イオンである。)

(3) 触媒が以下の錯体から選択される：

【化3】

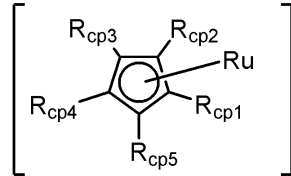


(式中、置換基 X は、C l、B r、I から選択される。)

(4) 有機ホウ素化合物の存在下におけるヒドロホウ素化反応における、以下の構造を含むシクロペンタジエニル-配位ルテニウム錯体を含むルテニウム触媒の使用:

10

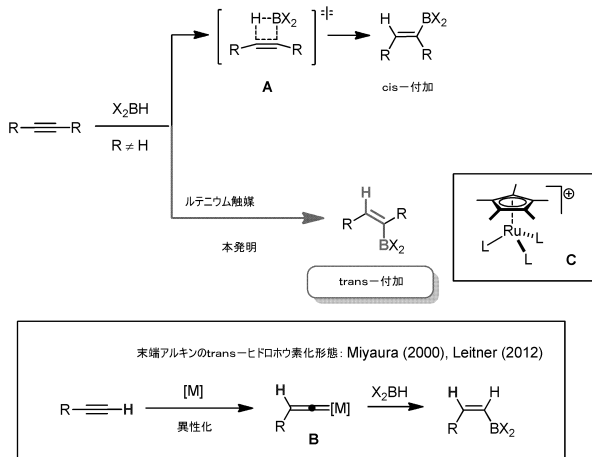
【化4】



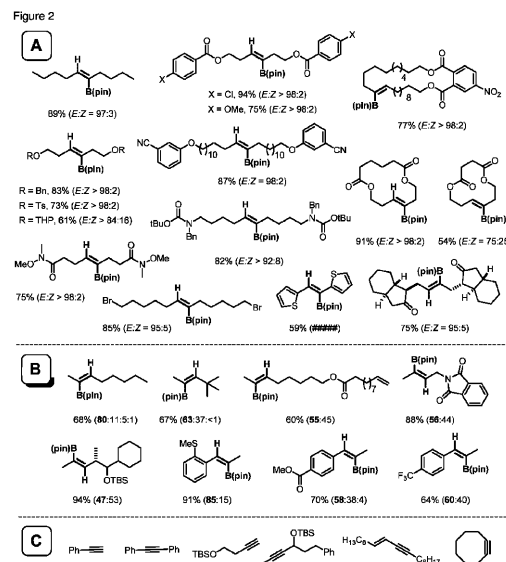
ここで、 $R_{cp1} - R_{cp5}$ は、同一でも異なってもよく、かつ、水素、または、鎖中にヘテロ原子および/もしくは芳香族炭化水素を任意に含み、および/または $C_1 - C_{20}$ -アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 - C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素またはアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキル、ヘテロアリール- ($C_1 - C_6$)-アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つまたは複数の置換基を任意に有す、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖または環式脂肪族炭化水素から各々選択され、かつ、ここで、さらなるリガンド L が中心原子ルテニウムに配位される、前記使用。

20

【図1】

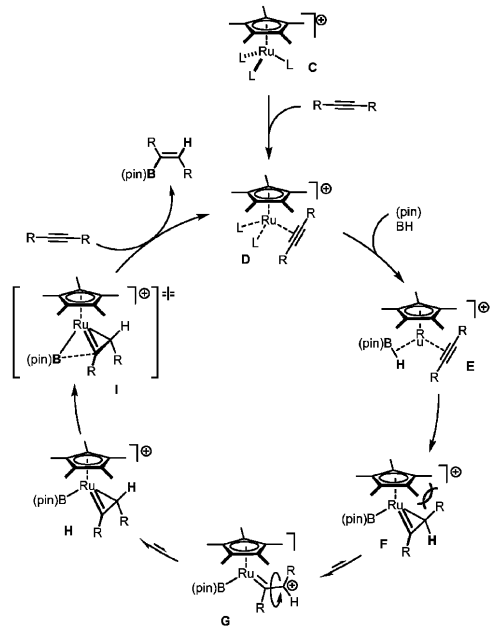


【図2】



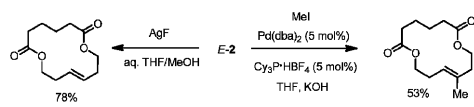
【 3 】

Figure 3



【 4 】

Figure 4



フロントページの続き

- (74)代理人 100111486
弁理士 鍛冶澤 實
- (74)代理人 100173521
弁理士 篠原 淳司
- (74)代理人 100191835
弁理士 中村 真介
- (74)代理人 100153419
弁理士 清田 栄章
- (72)発明者 フュルストナー・アローイス
ドイツ連邦共和国、4 5 4 7 8 ミュールハイム・アン・デア・ルール、アルノルトストラッセ、
3 3
- (72)発明者 スンダララジュ・パスカー
インド国、ウツタル・プラデシュ州、2 0 8 0 1 6 カンブル、インディアン・インスティテ
्यूート・オブ・テクノロジー・カンブル、デパートメント・オブ・ケミストリー、アシスタント
・プロフェッサー・エフビー、4 3 5

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 Organometallics, 2 0 0 6 年, 25, 35-37
ChemComm, 2 0 1 1 年, 47, 2943-2945
Angew Chem. Int. Ed., 2 0 1 3 年 1 0 月 3 1 日, 52(52), 14050-14054

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 F
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)