

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4351859号  
(P4351859)

(45) 発行日 平成21年10月28日 (2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年7月31日 (2009.7.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 45/69 (2006.01)

C O 7 C 45/69

C O 7 C 47/228 (2006.01)

C O 7 C 47/228

C O 7 C 47/277 (2006.01)

C O 7 C 47/277

C O 7 C 49/213 (2006.01)

C O 7 C 49/213

C O 7 C 49/255 (2006.01)

C O 7 C 49/255

B

請求項の数 4 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-109523 (P2003-109523)  
 (22) 出願日 平成15年4月14日 (2003.4.14)  
 (65) 公開番号 特開2004-315396 (P2004-315396A)  
 (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13日 (2006.4.13)

(73) 特許権者 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番41号  
 (72) 発明者 宮浦 憲夫  
 北海道札幌市北区北一三条西八丁目

審査官 富永 保

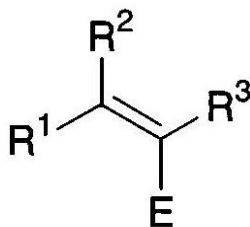
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学活性β-アリアル化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



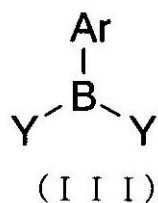
(I)

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ同一または異なってもよい水素、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し、E はカルボキシ基、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、またはニトロ基を表す。 ]

で表される、 - 不飽和化合物と、

一般式 ( I I I )

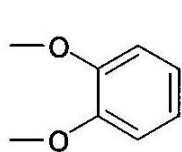
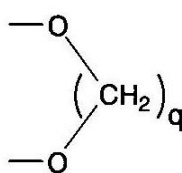
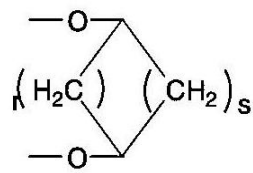
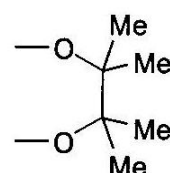
## 【化 2】



10

[ 式中、Y はそれぞれ同一であって、水酸基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基を示し、或いは 2 つの Y は一体となって下記式 a、b、c または d

## 【化 3】

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

20

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

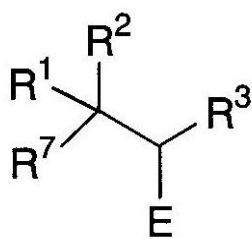
で表される アリールボロン酸またはその誘導体を、

[ Rh ( ( R ) - BINAP ) ( n b d ) <sub>2</sub> ] B F <sub>4</sub> 存在下、

塩基を添加して反応させる、一般式 ( V I )

30

## 【化 4】

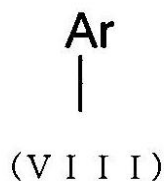


(VI)

[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、E はそれぞれ前記と同様の意味を有し、R<sup>7</sup> は 下記式 ( V I I I )

40

【化 5】



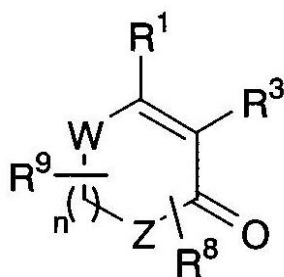
10

(式中、Ar は前記と同様の意味を有する。)を表す。]  
で表される光学活性 - アリール化合物の製造法。

【請求項 2】

一般式 (IX)

【化 6】



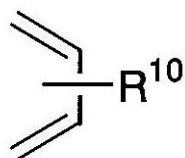
(IX)

20

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は前記と同様の意味を有する。 $n$  は 0 または 1 の整数を表す。 $W$  及び  $Z$  はそれぞれ同一または異なってもよい  $-CH_2-$ 、 $=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または  $=N-$  を意味する。 $R^8$  及び  $R^9$  はそれぞれ同一または異なってもよい水素原子、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、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有しても良いアミノ基或いは、隣接する  $R^8$  及び  $R^9$  は下記一般式 (X) ]

30

【化 7】



(X)

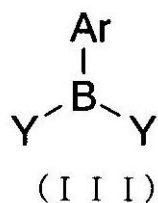
40

( 式中、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、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、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有しても良いアミノ基である。)を表す。 ]

で表される , - 不飽和化合物と、

一般式 (III)

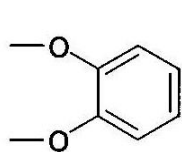
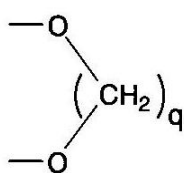
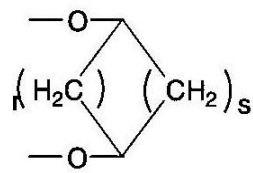
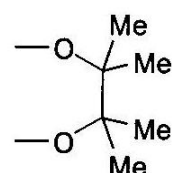
## 【化 8】



10

[ 式中、Y はそれぞれ同一であって、水酸基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基を示し、或いは 2 つの Y は一体となって下記式 a、b、c または d

## 【化 9】

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

20

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

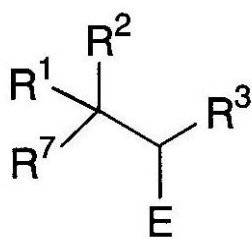
で表される アリールボロン酸またはその誘導体を、

[ Rh ( ( R ) - BINAP ) ( n b d ) <sub>2</sub> ] B F <sub>4</sub> 存在下、

塩基を添加して反応させる、一般式 ( V I )

30

## 【化 10】

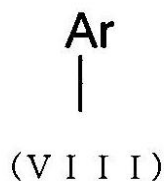


(VI)

[ 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、E はそれぞれ前記と同様の意味を有し、R<sup>7</sup> は 下記式 ( V I I I )

40

【化 1 1】



10

(式中、Ar は前記と同様の意味を有する。)を表す。]

で表される光学活性 - アリール化合物の製造法。

【請求項 3】

前記一般式 ( I X ) 中の  $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  がそれぞれ水素原子であり、W、及び Z がそれぞれ -  $CH_2$  - である請求項 1 または 2 記載の光学活性 - アリール化合物の製造法。

【請求項 4】

塩基が水酸化カリウムまたはトリエチルアミンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光学活性 - アリール化合物の製造法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬分野、食品添加物分野等で中間体として有用である光学活性 - アリール化合物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の光学活性 - アリール化合物の製造法としては、以下の製造法を例示することができる。

30

【0003】

1) 鎖状または環状の - アリールカルボニル化合物は、ロジウム化合物とホスフィン化合物および塩基の存在下で、アリールボロン酸と、 - 不飽和エノンとを反応させて製造する方法が報告されている (非特許文献 1、非特許文献 2、非特許文献 3 等)。2) また、光学活性 - アリールアミド化合物は、ロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物存在下で、アリールボロン酸と、 - 不飽和アミド化合物とを反応させて製造する方法が報告されている (非特許文献 4)。3) さらに、光学活性 - アリールエステル化合物は、ロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物存在下で、アリールボロン酸と、 - 不飽和エステル化合物とを反応させて製造する方法が報告されている (非特許文献 5)。

【非特許文献 1】

40

Tetrahedron Lett., 1998, 39, 8479.

【非特許文献 2】

J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 8932.

【非特許文献 3】

J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1110.

【非特許文献 4】

J. Org. Chem. 2001, 66, 8944.

【非特許文献 5】

J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 5052.

【0004】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記 1) および 2) の製造法では、90 ~ 100 の高い反応温度下で長時間の反応しなければならないため副反応による収率の低下や光学収率の低下等の問題点を抱えていた。また、3) では 35 程度で反応が進行するが、適用可能な基質の種類に制限があるため、所望の中間体を任意に合成するという工業的な製造のためには有利とは言えない。すなわち、広範な光学活性 - アリール化合物の合成に利用できる汎用性と、工業的に有利な穏和な条件で短時間、高収率で合成できる反応性、選択性とを併せ持った製造法の開発が当該分野の課題となっていた。

## 【0005】

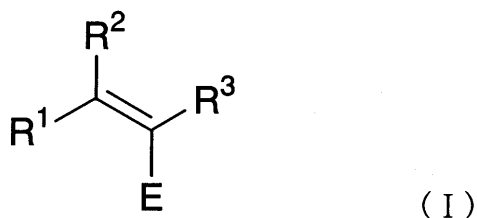
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれら従来の問題点を解決すべく鋭意検討したところ、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、置換基を有するカルバモイル基、アシル基、ホルミル基、またはニトロ基等の置換基を有する、 - 不飽和化合物とアリールポロン酸誘導体とを反応させる際、ロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物から生成させたロジウム錯体存在下、塩基を添加することによって、温和な反応条件下で短時間且つ高収率で所望の光学活性 - アリール化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

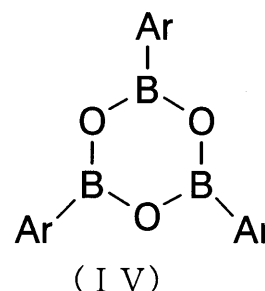
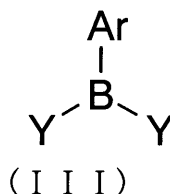
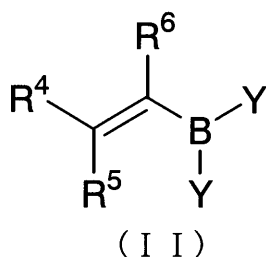
すなわち本発明の第 1 は、一般式 (I)

## 【化 15】



[ 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ同一または異なってもよい水素、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し、E はカルボキシ基、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、またはニトロ基を表す。] で表される、 - 不飽和化合物と一般式 (II)、(III)、或いは (IV) で表されるビニルポロン酸またはその誘導体、アリールポロン酸またはその誘導体或いはアリールポロン酸無水物

## 【化 16】

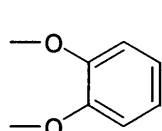


[ 式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数

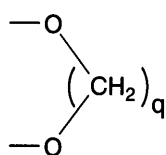
1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2～8のアシル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基、或いは炭素数1～8のフルオロアルキル基を示し、Yは水酸基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基、或いは下記式a、b、cまたはd

【化17】

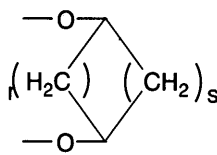
10



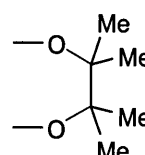
a



b



c

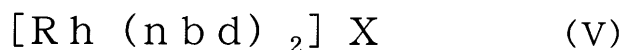


d

(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。]を一般式(V)

【化18】

20

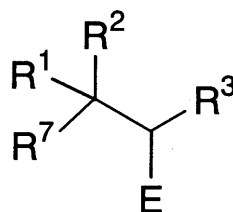


30

(式中、Xはヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシ基、ニトロ基、炭素数2～8のアシルオキシ基、 $ClO_4$ 、 $OTf$ 、 $SbF_6$ 、または $BF_4$ を表す。)で表されるロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物から生成させたロジウム錯体存在下、塩基を添加して反応させることを特徴とする一般式(VI)

【化19】

40

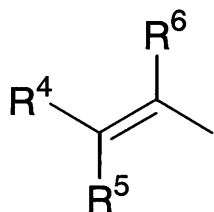


(VI)

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

50

【化 2 0】



(V I I)



(V I I I)

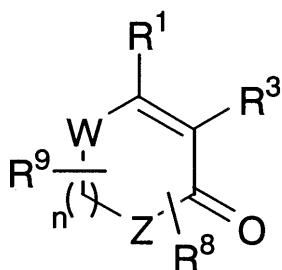
10

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $Ar$  は前記と同様の意味を有する。)を表す。]で表される光学活性 - アリ - ル化合物の製造法に関する。

【0007】

この時、 $\quad$ 、 $\quad$  - 不飽和化合物が下記式 (IX)

【化 2 1】



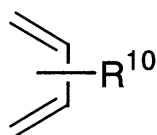
(IX)

20

[式中、 $R^1$ 、 $R^3$  は前記と同様の意味を有する。 $n$  は 0 または 1 の整数を表す。 $W$  及び  $Z$  はそれぞれ同一または異なってもよい  $-CH_2-$ 、 $=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、または  $=N-$  を意味する。 $R^8$  及び  $R^9$  はそれぞれ同一または異なってもよい水素原子、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、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或いは、隣接する  $R^8$  及び  $R^9$  は下記一般式 (X)

30

【化 2 2】



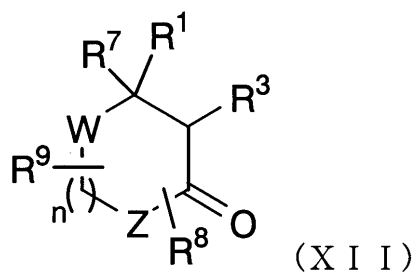
(X)

40

(式中、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、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、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である。)を表す。]であり、生成物が光学活性体の下記一般式 (XII)

【化 2 3】





10

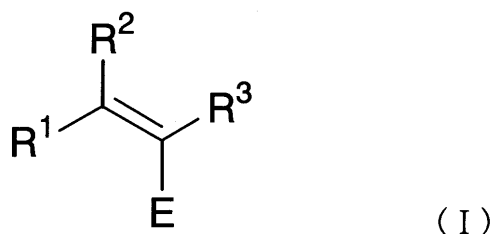
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $n$ 、 $W$ 、 $Z$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は前記と同様の意味を有する。 ] である光学活性 - アリ - ル化合物の製造に好ましく用いられ、特に、前記一般式 (IX) 中の  $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  がそれぞれ水素原子であり、 $W$ 、及び  $Z$  がそれぞれ -  $CH_2$  - である 2 記載の光学活性 - アリ - ル化合物の製造法に好ましく用いられる。また、光学活性ホスフィン化合物としては、特に BINAP が好ましく、ロジウム化合物としては、特に  $[Rh(nbd)_2]BF_4$  が好ましく、塩基としては水酸化カリウムまたはトリエチルアミンが好ましく用いられる。

【 0 0 0 8 】

本発明の第 2 は、一般式 (I)

【 化 2 4 】

20

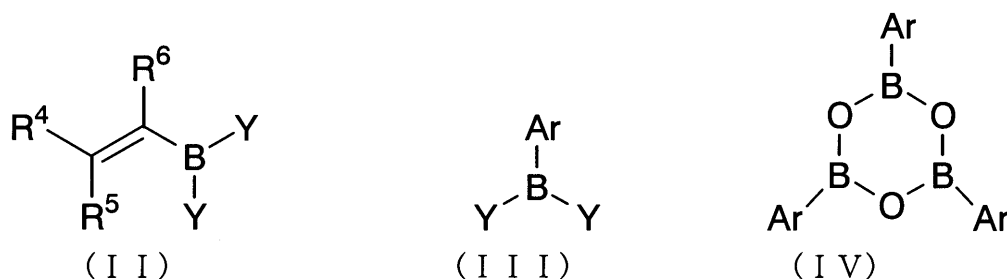


30

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ同一または異なってもよい水素、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し、 $E$  はカルボキシル基、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、またはニトロ基を表す。 ] で表される、 - 不飽和化合物と一般式 (II)、(III)、或いは (IV) で表されるビニルボロン酸またはその誘導体、アリ - ルボロン酸またはその誘導体或いはアリ - ルボロン酸無水物

【 化 2 5 】

40

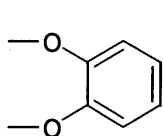


50

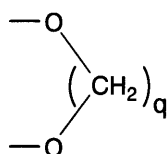
[ 式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 8 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 8 のアル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

10

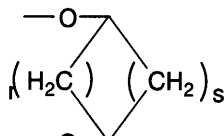
【化 2 6】



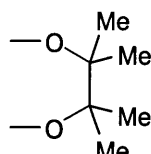
a



b



c



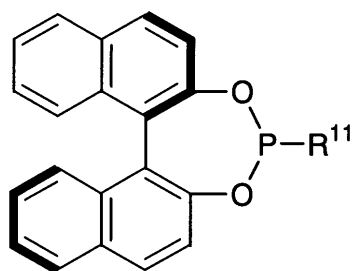
d

20

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

[  $Rh(acac)(C_2H_4)_2$  ] で表されるロジウム化合物と下記一般式 ( X I ) で表される光学活性ホスフィン化合物

【化 2 7】



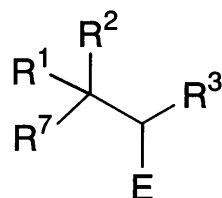
(X I)

30

( 式中、 $R^{11}$  は炭素数 1 ~ 5 のアルキル置換基またはベンジル基を有しても良いアミノ基、1 - ピペリジル基、或いは 4 - モルホリニル基を表す。 ) から生成させたロジウム錯体存在下、塩基を添加して反応させることを特徴とする一般式 ( V I )

【化 2 8】

40

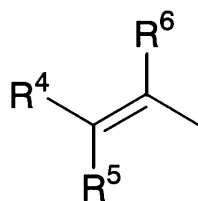


(V I)

50

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

【化29】



(VII)



(VIII)

10

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $Ar$ は前記と同様の意味を有する。)を表す。]で表される光学活性 - アリ - ル化合物の製造法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下本発明について、詳細に説明する。一般式(I)で示される化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ同一または異なってもよい水素、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、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*iso*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、*iso*-ペンチルオキシ、*sec*-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、1-メチルブトキシ、1,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、1-メチルペンチルオキシ、及び2-エチルブトキシ等が挙げられ、好ましくはメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-プロポキシである。

20

【0010】

炭素数1～8のアルキルチオ基としてはメチルチオ、エチルチオ、*n*-プロピルチオ、*iso*-プロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*iso*-ブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、*tert*-ブチルチオ、*n*-ペンチルチオ、*iso*-ペンチルチオ、*sec*-ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、1-メチルブチルチオ、1,2-ジメチルプロピルチオ、*n*-ヘキシルチオ、1-メチルペンチルチオ、及び2-エチルブチルチオ等が挙げられ、好ましくはメチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、*n*-プロピルチオである。置換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*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等が挙げられる。

30

【0011】

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*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等が挙げられる。

40

。

50

## 【 0 0 1 2 】

一般式 ( 1 ) の E はカルボキシル基、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、またはニトロ基を表す。ここで、炭素数 2 ~ 8 のアシル基とはメチルカルボニル、エチルカルボニル、n - プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、n - ブチルカルボニル、s - ブチルカルボニル、t - ブチルカルボニル、n - ペンチルカルボニル、n - ヘキシルカルボニル、シクロヘキシルカルボニル、フェニルカルボニル、ベンジルカルボニルが挙げられる。また E の炭素数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基において、アルコキシ基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、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

10  
ボキシカルボニル、イソプロボキシカルボニル、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カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N , N - ジメチルカルバモイル、N - エチルカルバモイル、N , N - ジエチルカルバモイル、N - n - プロピルカルバモイル、N , N - ジ - n - プロピルカルバモイル、N - イソプロピルカルバモイル、N , N - ジイソプロピルカルバモイル、N - n - ブチルカルバモイル、N , N - ジ - n - ブチルカルバモイル、N - s - ブチルカルバモイル、N , N - ジ - s - ブチルカルバモイル、N - t - ブチルカルバモイル、N , N - ジ - t - ブチルカルバモイル、N - n - ペンチルカルバモイル、N , N - ジ - n - ペンチルカルバモイル、N - n - ヘキシルカルバモイル、N , N - ジ - n - ヘキシルカルバモイル、N - シクロヘキシルカルバモイル、N , N - ジシクロヘキシルカルバモイル等が挙げられる。

## 【 0 0 1 3 】

一般式 ( I ) で示される電子吸引性基置換オレフィン誘導体の具体例として例えば、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、2 - シクロヘキセノン、2 - シクロヘプテノン、2 - シクロペンテノン、ア

30  
クリル酸 メチル、クロトン酸 メチル、メタクリル酸 メチル、( E ) - メチル 2 - ブテノエート、( Z ) - メチル 2 - ブテノエート、( E ) - メチル 2 - メチル - 2 - ブテノエート、( Z ) - メチル 2 - メチル - 2 - ブテノエート、( E ) - メチル 2 - メチル - 2 - ペンテノエート、( Z ) - メチル 2 - メチル - 2 - ペンテノエート、およびこれらのメチルエステル部分がエチルエステル、n - プロピルエステル、イソプロピルエステル、n - ブチルエステル、イソブチルエステル、t - ブチルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステルに変わったもの、アクリロニトリル、クロトノニトリル、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 - プロペニルニトリル等が挙げられる

40  
。

## 【 0 0 1 4 】

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具体的には、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、2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - オン、2 H - 5 , 6 - ジヒドロピラン - 2 - オン、2 H - 5 , 6 - ジヒドロチオピラン - 2 - オン、5 , 6 - ジヒドロ - 2 - ピリドン、2 H - ピラン - 2 - オン、2 H - チオピラン - 2 - オン、2 - ピリドン、2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - ピラン - 4 - オン、4 H - ピラン - 4 - オン、2 H , 4 H - 1 , 3 - オキサチン - 4 - オン、2 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 - オキサジン - 4 - オン、2 , 3 - ジヒドロ - 4 H - チオピラン - 4 - オン、4 H - チオピラン - 4 - オン、4 H - 1 , 3 - チアジン - 4 -

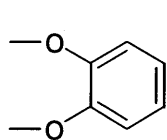
50

オン、-ジヒドロ-4-ピリドン、4-ピリドン、2H-3,4-ジヒドロチアジン-4-オン、1,2-ジヒドロ-4-ピリミドン、2-シクロペンテノン、2,4-シクロペンタジエン-1-オン、2,5-ジヒドロ-2-フラノン、2,5-ジヒドロ-チオフェン-2-オン、3-ピロリン-2-オン、2H-ピロ-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-ル-3-オン、3-ピラゾリン-5-オン、3H-ピラゾ-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-シクロヘキセノン、2-シクロヘプテノン、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。

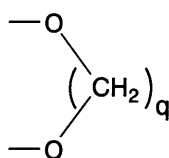
# 【0015】

一般式(II)で示されるビニルボロン酸類において、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2~8のアシル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2~8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を示し、Yは水酸基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基、或いは下記式a、b、cまたはd

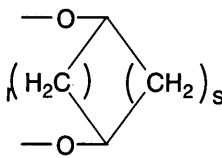
# 【化30】



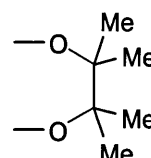
a



b



c



d

(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。

# 【0016】

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

してもよいフェニル基としては例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基などが挙げられる。炭素数1～8のアルケニル基としては例えば、ビニル基、(E)-1-プルベニル基、(Z)-1-プルベニル基、(E)-1-メチル-1-プロベニル基、(Z)-1-メチル-1-プロベニル基、(E)-1-ブテニル基、(Z)-1-ブテニル基、(E)-1-メチル-1-ブテニル基、(Z)-1-メチル-1-ブテニル基、(E)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニル基、(Z)-1-メチル-2-メチル-1-ブテニル基などが挙げられる。

#### 【0017】

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

#### 【0018】

炭素数2～8のアシル基とはアセチル、プロパノイル、*n*-ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル、ベンジルカルボニルが挙げられる。炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基とはメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-エチルブチル及びシクロヘキシル等のアルキル基が置換したベンゾイル基である。炭素数2～8のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*s*-ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-ペントキシカルボニル、*n*-ヘキシロキシカルボニル、シクロヘキシロキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル等が挙げられる。炭素数1～8のアルキルを有してもよいアミノ基とはアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、*s*-ブチルアミノ、ジ-*s*-ブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、ジ-*t*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、ジ-*n*-ペンチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等が挙げられる。

#### 【0019】

Arとしては、ピロリル、チエニル、フリル、フェニル、ナフチル、インドーリル、ベンゾフラニル、ピリジル等の芳香環が挙げられる。これらの芳香環Arは、塩素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2～8のアシル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよ

10

20

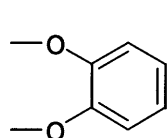
30

40

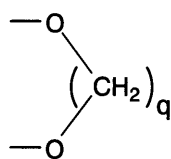
50

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。

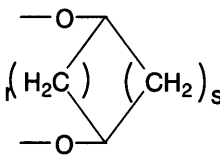
【化 3 1】



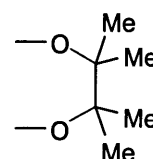
a



b



c



d

10

(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。)

【0020】

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

20

30

40

50

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

10

20

30

40

50



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 ; 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 - ル - 2 - イルホウ素酸、4 - メチルインド - ル - 2 - イルホウ素酸、3 - イソプロピルインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアルキル置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - イソプロ

ピニルインド - ル - 3 - イルホウ素酸等のアルケニル置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - エチニルインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアルキニル置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - ビインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアリ - ル置換インド - リルホウ素酸類 ; 3 - メ

トキシインド - ル - 2 - イルホウ素酸、4 - ブトキシインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアルコキシ置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - メチルチオインド - 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 - ル - 2 - イルホウ素酸類 ; ホルミル置換インド - リルホウ素酸類 ; ニトロ置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - アセ

チルインド - ル - 2 - イルホウ素酸類等のアシル置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - ベンゾイルインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアロイル置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - メ

トキシカルボニルインド - 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 - リルホウ素酸類 ; 4 - メチルフェノキシカルボニルインド - 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 - リルホウ素酸類 ; 4 - アミノインド - ル - 2 - イルホウ素酸、4 - ジメチルアミノインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアミノ置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - カルバモイルインド - ル - 2 - イルホウ素酸、4 - モノメチルカルバモイル

インド - ル - 2 - イルホウ素酸等のアミド置換インド - リルホウ素酸類 ; 4 - メチルスルホニルインド - ル - 2 - イルホウ素酸、4 - トリルスルホニルインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のスルホニル置換インド - リルホウ素酸類 ; フロロインド - ル - 2 - イルホウ素酸類 ; トリフロロメチルインド - ル - 2 - イルホウ素酸等のフロロアルキル置換インド -

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 - イソプロピニルベンゾフラン - 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 - 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

10

20

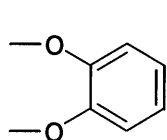
30

40

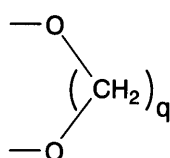
50

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

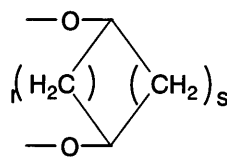
【化 3 2】



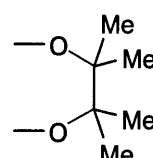
a



b



c



d

10

20

30

40

50

(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。) および上記ボロン酸類の酸無水物が挙げられる。これらボロン酸類は 2 種類以上を混合して用いても何ら差し支えない。

【0021】

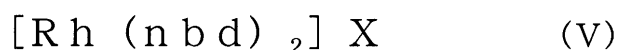
上記のボロン酸誘導体の使用量は、 $\quad$  ,  $\quad$  - 不飽和化合物 (I) または (IX) に対するモル比で、0.1 ~ 50 倍量程度用いることができ、好ましくは 0.3 ~ 20 倍量程度の範囲である。

【0022】

ロジウム化合物としては、一般式 (V)

【化33】

10



20

(式中、X はヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ニトロ基、炭素数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OTf}$ 、 $\text{SbF}_6$ 、または  $\text{BF}_4$  を表し、好ましくは  $\text{ClO}_4$ 、 $\text{OTf}$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{SbF}_6$  が挙げられる。) で示される錯体が挙げられる。本発明における具体的なロジウム化合物としては、例えば、 $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2] \text{BF}_4$  等が挙げられる。

【0023】

光学活性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、例えば著書「遷移金属が拓く有機合成 辻二郎著 化学同人」に記載されている DIOPAMP、DIOP、BINAP、Tol-BINAP、Xly-BINAP 等の BINAP 誘導体、BINAPO、 $\text{H}_8$ -BINAP、BIPHEMP、BICHEP、MOP-Phen、BINAPHOS、PHEPHOS、MCCPM、BPPM、BCPM、Me-DUPHOS、Et-DIPHOS、 $^i\text{Pr}$ -BPE、Me-BPE、NORPHOS、CHIRAPHOS、PROPHOS、PHENPHOS、PYRPHOS、BPPFOH、BPPFA、EtTRAP、PPFOMe、PPFA、Josiphos、さらに PhanePhos、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、さらには MonoPhos、CYCPHOS: 1-シクロヘキシル-1, 2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン、DEGP HOS: 1-置換-3, 4-ビス-(ジフェニルホスフィノ)ピロリジン、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、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 BINAP、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等の光学活性ホスフィン化合物を例示出来、更に好ましくは BINAP、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジイルオキシ-N, N'-ジ

30

40

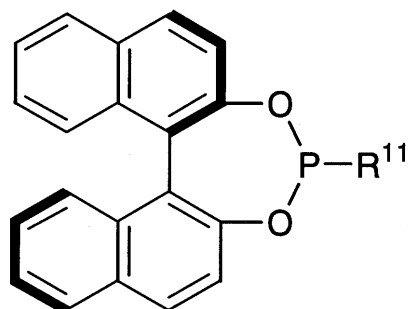
50

エチルアミノホスフィンを例示することが出来るがこれらに何ら限定されるものではない。

【0024】

また、本発明の製造法では、 $[Rh(acac)(C_2H_4)_2]$  で表されるロジウム化合物と下記一般式 (XI) で表される光学活性ホスフィン化合物

【化34】



(XI)

(式中、 $R^{11}$  は炭素数 1 ~ 5 のアルキル置換基またはベンジル基を有しても良いアミノ基、1 - ピペリジル基、或いは 4 - モルホリニル基を表す。) の組み合わせも触媒系として有効である。

【0025】

一般式 (V) や式  $[Rh(acac)(C_2H_4)_2]$  で示されるロジウム化合物の使用量は反応条件によって異なるが反応基質である、 $\alpha$  - 不飽和化合物に対するモル比で、 $1/2 \sim 1/10$ , 0.00 倍量程度用いることができ、好ましくは  $1/20 \sim 1/1$ , 0.00 倍量程度の範囲である。

【0026】

また、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、反応基質である、 $\alpha$  - 不飽和化合物に対するモル比で、 $1/2 \sim 1/10$ , 0.00 倍量程度用いることができ、好ましくは  $1/20 \sim 1/1$ , 0.00 倍量程度の範囲である。

【0027】

反応系内でロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物とを作用させることによって、ロジウム錯体を生成させることができる。該ロジウム錯体は事前に調製したものを使用しても、反応系内で発生させてもよい。光学活性ホスフィン化合物とロジウム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該光学活性ホスフィン化合物とロジウム化合物に対するモル比は、 $0.1 \sim 50$  倍量程度用いることが好ましく、特に好ましくは  $0.3 \sim 5$  倍量程度の範囲である。

【0028】

本発明の製造法に用いられる溶媒としては、反応に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/または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や反応条件により適宜決めることができる。本発明で用いられる水の使用量は、使用するボロン酸誘導体 100 重量部に対して  $0 \sim 15000$  重量部、好ましくは  $0 \sim 1500$  重量部程度である。

【0029】

本発明では特に室温以下の穏やかな反応条件で反応を進行させるために塩基を使用する。塩基としては、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、T M E D A等の有機アミン類、アンモニア、四級アンモニウムの水酸化物、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム）またはアルカリ土類金属（ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウム）の水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、フッ素化物、メトキシドやブトキシド等のアルコラートが挙げられ、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、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミンであり、更に好ましくはトリエチルアミン、水酸化カリウム、炭酸カリウムまたはリン酸カリウムである。該塩基の使用量のモル比は、反応基質である、 $\alpha$ -不飽和化合物に対して、0.0001～5倍量程度用いることができ、好ましくは0.001～3倍量程度の範囲である。

#### 【0030】

反応温度は、通常、-40～200程度の範囲で行うことができるが、好ましくは、50～120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。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。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。

#### 【0031】

かくして、得られる一般式(V)，(XI)で示される光学活性 $\alpha$ -アリール化合物の具体例として例えば4-ペンテン酸、3-メチル-4-ペンテン酸、4-ヘキセン酸、3-メチル-2,4-ヘキセン酸、2-メチル-4-ペンテン酸、3-メトキシ-4-ペンテン酸、3-メチルチオ-4-ペンテン酸、2,3-ジメチル-4-ペンテン酸、2,3-ジメチル-4-ヘキセン酸、4-フェニル-4-ペンテン酸、5-シアノ-3-メチル-4-ペンテン酸、5-シアノ-4-ヘキセン酸、5-ホルミル-4-ヘキセン酸、2-メチル-4-ペンテン酸、3-メトキシ-4-ペンテン酸、3-メチルチオ-4-ペンテン酸、2,3-ジメチル-4-ペンテン酸、2,3-ジメチル-4-ヘキセン酸、4-ペンテン酸メチル、3-メチル-4-ペンテン酸メチル、4-ヘキセン酸メチル、3-メチル-2,4-ヘキセン酸メチル、2-メチル-4-ペンテン酸メチル、3-メトキシ-4-ペンテン酸メチル、3-メチルチオ-4-ペンテン酸メチル、2,3-ジメチル-4-ペンテン酸メチル、2,3-ジメチル-4-ヘキセン酸メチル、4-フェニル-4-ペンテン酸メチル、5-シアノ-3-メチル-4-ペンテン酸メチル、5-シアノ-4-ヘキセン酸メチル、5-ホルミル-4-ヘキセン酸メチル、2-メチル-4-ペンテン酸メチル、3-メトキシ-4-ペンテン酸メチル、3-メチルチオ-4-ペンテン酸メチル、2,3-ジメチル-4-ペンテン酸メチル、2,3-ジメチル-4-ヘキセン酸メチル、1-ブテン-4-イルメチルケトン、3-メチル-1-ブテン-4-イルメチルケトン、2-ペンテン-5-イルメチルケトン、2-メチルペンテン-5-イルメチルケトン、3-メチル-1-ブテン-4-イルエチルケトン、3-メトキシ-1-ブテン-4-イルメチルケトン、3-メチルチオ-1-ブテン-4-イルケトン、3,4-ジメチル-1-ブテン-4-イルメチルケトン、1-フェニル-1-ブテン-4-イルメチルケトン、3-シアノ-1-ブテン-4-イルケトン、3-ホルミル-1-ブテン-4-イルケトン、4-ブテンアルデヒド、(4-フェニル-4-ペンテンアルデヒド、5-シアノ-3-メチル-4-ペンテンアルデヒド、5-シアノ-4-ヘキセンアルデヒド、5-ホルミル-4-ヘキセンアルデヒド、2-メチル-4-ペンテンアルデヒド、3-メトキシ-4-ペンテンアルデヒド、3-メチルチオ-4-ペンテンアルデヒド、2,3-ジメチル-4-ペンテンアルデヒド、2,3-ジメチル-4-ヘキ

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

10

20

30

40

50

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 - (1, 3 - ブタンジエニル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (3 - メチル - 1 - ブテニル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ピロ - ル - 2 - イルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (2 - チエニル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (2 - フリル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - フェニルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ナフチルテトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (インド - ル - 3 - イル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - (ベンゾフラン - 3 - イル)テトラヒドロチオピラン - 4 - オン、2 - ビニルピペリジン - 4 - オン、2 - (1 - プロペニル)ピペリジン - 4 - オン、2 - (1, 3 - ブタンジエニル)ピペリジン - 4 - オン、2 - (3 - メチル - 1 - ブテニル)ピペリジン - 4 - オン、2 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル)ピペリジン - 4 - オン、2 - ピロ - ル - 2 - イルピペリジン - 4 - オン、2 - (2 - チエニル)ピペリジン - 4 - オン、2 - (2 - フリル)ピペリジン - 4 - オン、2 - フェニルピペリジン - 4 - オン、2 - ナフチルピペリジン - 4 - オン、2 - (インド - ル - 3 - イル)ピペリジン - 4 - オン、2 - (ベンゾフラン - 3 - イル)ピペリジン - 4 - オン、3 - ビニルシクロペンタノン、3 - (1 - プロペニル)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 - ブテニル)シクロペンタノン、3 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル)シクロペンタノン、3 - ピロ - 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 - 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 - ブテニル)テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル)テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ピロ - ル - 2 - イルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - (2 - チエニル)テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - (2 - フリル)テトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - フェニルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - ナフチルテトラヒドロフラン - 2 - オン、4 - (インド - 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 - ブテニル)テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル)テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ピロ - ル - 2 - イルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - (2 - チエニル)テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - (2 - フリル)テトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - フェニルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - ナフチルテトラヒドロフラン - 3 - オン、5 - (インド - 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 - (3 - メチル - 1 - ブテニル) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - (2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル) - テトラヒドロフナフタレン - 2 - オン、4 - ピロ - ル - 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 - 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、R 体または S 体のいずれでもよい。

【0032】

【実施例】

10

20

30

40

50

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。なお、光学純度はHPLC（カラム：ダイセル製キラルセルAD、OD-HまたはOB-H、溶離液：ヘキサン/2-プロパノール）によって決定した。

【0033】

（参考例）[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF<sub>4</sub>の合成

[Rh(nbd)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>（169mg、0.452mmol）、(R)-BINAP（310mg、0.498mmol）をアルゴン雰囲気下で塩化メチレン（10mL）中、室温で3時間攪拌した。THF（10mL）を添加後、冷蔵庫で終夜放置した。溶媒を留去後、結晶をろ過し、THFに引き続きジエチルエーテルで洗浄後、乾燥させて目的物（348mg、85%）を得た。

<sup>31</sup>P-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 26.3(d, J = 154.1Hz)

【0034】

（実施例1）3-フェニルシクロヘキサノンの合成

[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF<sub>4</sub>（0.03mmol）、フェニルボロン酸（1.5mmol）を仕込んだ反応系内をアルゴン置換してジオキサン/水（6/1、3mL）に溶解させた。水酸化カリウム（1mmol）、2-シクロヘキセノン（1mmol）を添加後、25℃で6時間攪拌した。反応を停止させるためにブライン、1N塩酸を加えて室温で攪拌した。目的物をトルエンで抽出後、有機層を減圧濃縮して残渣をシリカゲルクロマトグラフィによって精製することによって、3-フェニルシクロヘキサノン（収率64%、光学純度78%ee）を得た。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.72-1.91(m, 2H), 2.05-2.19(m, 2H), 2.34-2.63(m, 4H), 3.01(t, J = 11.7, 4.0Hz, 1H), 7.22-7.26(m, 3H), 7.32-7.35(m, 2H)

【0035】

（比較例1）3-フェニルシクロヘキサノンの合成

[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF<sub>4</sub>（0.03mmol）、フェニルボロン酸（1.5mmol）を仕込んだ反応系内をアルゴン置換してジオキサン/水（6/1、3mL）に溶解させた。2-シクロヘキセノン（1mmol）を添加後、25℃で6時間攪拌した。反応を停止させるためにブライン、1N塩酸を加えて室温で攪拌した。目的物をトルエンで抽出後、有機層を減圧濃縮して残渣をシリカゲルクロマトグラフィによって精製することによって、3-フェニルシクロヘキサノン（収率5%、光学純度0%ee）を得た。

【0036】

（実施例2～10）3-フェニルシクロヘキサノンの合成

塩基の種類および使用量、溶媒の種類を変更した以外は実施例1と同様に実施して3-フェニルシクロヘキサノンを得た。この結果を表1にまとめた。

【0037】

【表1】

10

20

30



実施例	ロジウム錯体(mmol)	塩基(mmol)	溶媒	収率(%)	光学純度(%ee)
2	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	88	99
3	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	47	99
4	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	KHCO <sub>3</sub> (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	46	98
5	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	Et <sub>3</sub> N (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	98	98
6	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	Et <sub>3</sub> N (1.0)	DME/H <sub>2</sub> O	34	97
7	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	Et <sub>3</sub> N (1.0)	EtOH/H <sub>2</sub> O	16	43
8	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NEt (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	89	99
9	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NH (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	88	98
10	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF <sub>4</sub> (0.03)	TMEDA (1.0)	dioxane/H <sub>2</sub> O	9	98

## 【 0 0 3 8 】

(実施例 1 1) 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

Rh(acac)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(0.03 mmol)、2, 2' - O, O' - (1, 1' - ピナフチル) - O, O' - ジオキソ - N, N - ジエチルホスホリジン(0.06 mmol)、フェニルボロン酸(1.5 mmol)を仕込んだ反応系内をアルゴン置換してジオキサン/水(6/1、3 mL)に溶解させた。2 - シクロヘキサノン(1 mmol)、Et<sub>3</sub>N(1 mmol)を添加後、50 で6時間攪拌した。反応を停止させるためにブライン、1 N塩酸を加えて室温で攪拌した。目的物をトルエンで抽出後、有機層を減圧濃縮して残渣をシリカゲルクロマトグラフィ - によって精製することによって、3 - フェニルシクロヘキサノン(収率90%、光学純度99% ee)を得た。

## 【 0 0 3 9 】

(実施例 1 2) 3 - フェニルシクロヘキサノンの合成

塩基の種類をKOH(1 mmol)に変更した以外は実施例 1 1と同様に実施して3 - フェニルシクロヘキサノン(収率95%、光学純度98% ee)を得た。

## 【 0 0 4 0 】

(実施例 1 3) 3 - (3 - メトキシフェニル)シクロヘキサノンの合成

フェニルボロン酸の代わりに3 - メトキシフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 5と同様に実施して3 - (3 - メトキシフェニル)シクロヘキサノンを得た(収率98%、光学純度99% ee)。

<sup>1</sup>H - NMR(CDCl<sub>3</sub>) 1.71 - 1.90(m, 2H), 2.07 - 2.18(m, 2H), 2.34 - 2.62(m, 4H), 2.98(tt, J = 11.8, 3.9 Hz, 1H), 3.81(s, 3H), 6.76 - 6.83(m, 3H), 7.23 - 7.27(m, 1H)

## 【 0 0 4 1 】

(実施例 1 4) 3 - (3 - メトキシフェニル)シクロヘキサノンの合成

フェニルボロン酸の代わりに3 - メトキシフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 1 2と

同様に実施して 3 - ( 3 - メトキシフェニル ) シクロヘキサノンを得た ( 収率 8 4 % 、 光学純度 9 8 % e e ) 。

【 0 0 4 2 】

( 実施例 1 5 ) 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロヘキサノンの合成

フェニルボロン酸のかわりに 3 - クロロフェニルボロン酸 ( 1 . 5 m m o l ) を仕込んだ以外は実施例 5 と同様に実施し、 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロヘキサノン ( 収率 9 7 % 、 光学純度 9 9 % e e ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  )      1 . 7 2 - 1 . 8 9 ( m , 2 H ) , 2 . 0 5 - 2 . 1 9 ( m , 2 H ) , 2 . 3 4 - 2 . 6 1 ( m , 4 H ) , 2 . 9 5 - 3 . 0 3 ( m , 1 H ) , 7 . 0 1 - 7 . 1 1 ( m , 1 H ) , 7 . 2 1 - 7 . 2 8 ( m , 3 H )

10

【 0 0 4 3 】

( 実施例 1 6 ) 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロヘキサノンの合成

フェニルボロン酸の代わりに 3 - クロロフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 1 2 と同様に実施して 3 - ( 3 - メトキシフェニル ) シクロヘキサノンを得た ( 収率 7 5 % 、 光学純度 9 9 % e e ) 。

【 0 0 4 4 】

( 実施例 1 7 ) 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロペンタノンの合成

2 - シクロヘキサノンのかわりに 2 - シクロペンテノン ( 1 m m o l ) を仕込んだ以外は実施例 1 6 と同様に実施し、 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロペンタノン ( 収率 9 9 % 、 光学純度 9 7 % e e ) を得た。

20

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  )      1 . 9 2 - 2 . 0 3 ( m , 1 H ) , 2 . 2 6 - 2 . 3 6 ( m , 2 H ) , 2 . 4 1 - 2 . 5 1 ( m , 2 H ) , 2 . 6 4 - 2 . 7 1 ( m , 1 H ) , 3 . 4 0 ( t t , J = 1 1 . 0 , 6 . 8 \text{ Hz} , 1 H ) , 7 . 1 3 - 7 . 1 5 ( m , 1 H ) , 7 . 2 2 - 7 . 3 0 ( m , 3 H )

【 0 0 4 5 】

( 実施例 1 8 ) 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロペンタノンの合成

2 - シクロヘキサノンのかわりに 2 - シクロペンテノン ( 1 m m o l ) を仕込んだ以外は実施例 1 7 と同様に実施し、 3 - ( 3 - クロロフェニル ) シクロペンタノン ( 収率 9 7 % 、 光学純度 7 9 % e e ) を得た。

【 0 0 4 6 】

30

( 実施例 1 9 ) 4 - フェニル - 2 - ノナノンの合成

2 - シクロヘキサノンのかわりに 3 ( E ) - ノネ - 2 - オン ( 1 m m o l ) を用いた以外は実施例 5 と同様に実施し、 4 - フェニル - 2 - ノナノン ( 収率 9 8 % 、 光学純度 8 3 % e e ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  )      0 . 6 2 ( t , J = 6 . 7 \text{ Hz} , 1 H ) , 0 . 8 7 - 1 . 0 4 ( m , 6 H ) , 1 . 2 9 - 1 . 4 4 ( m , 2 H ) , 1 . 8 1 ( s , 3 H ) , 2 . 4 8 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 1 \text{ Hz} , 1 H ) , 2 . 5 3 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 3 \text{ Hz} , 1 H ) , 2 . 8 7 - 2 . 9 4 ( m , 1 H ) , 6 . 9 6 - 7 . 0 0 ( m , 3 H ) , 7 . 0 6 - 7 . 1 0 ( m , 2 H )

【 0 0 4 7 】

40

( 実施例 2 0 ) 4 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 2 - ノナノンの合成

フェニルボロン酸のかわりに 3 - メトキシフェニルボロン酸 ( 1 . 5 m m o l ) を用いた以外は実施例 2 0 と同様に実施し、 4 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 2 - ノナノン ( 収率 9 1 % 、 光学純度 8 8 % e e ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  )      0 . 8 3 ( t , J = 6 . 8 \text{ Hz} , 3 H ) , 1 . 1 0 - 1 . 2 4 ( m , 6 H ) , 1 . 4 8 - 1 . 6 0 ( m , 2 H ) , 2 . 0 3 ( s , 3 H ) , 2 . 6 7 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 1 \text{ Hz} , 1 H ) , 2 . 7 2 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 3 \text{ Hz} , 1 H ) , 3 . 0 4 - 3 . 1 2 ( m , 1 H ) , 3 . 8 0 ( s , 3 H ) , 6 . 7 2 - 6 . 7 8 ( m , 3 H ) , 7 . 2 0 ( t , J = 7 . 7 \text{ Hz} , 1 H )

【 0 0 4 8 】

50

(実施例 21) 5 - メチル - 4 - フェニル - 2 - ヘキサノンの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 3 ( E ) - ヘキセ - 5 - メチル - 2 - オン ( 1 mmol ) を用いた以外は実施例 5 と同様に実施し、5 - メチル - 4 - フェニル - 2 - ヘキサノン ( 収率 70 %、光学純度 97 % ee ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) 0.74 ( d ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 0.93 ( d ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 1.83 ( octet ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 1 H ) , 1.98 ( s , 3 H ) , 2.74 - 2.85 ( m , 2 H ) , 2.89 - 2.94 ( m , 1 H ) , 7.13 - 7.20 ( m , 3 H ) , 7.25 - 7.29 ( m , 2 H )

【 0049 】

(実施例 22) 5 - メチル - 4 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 2 - ヘキサノンの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 3 - メトキシフェニルボロン酸 ( 1.5 mmol ) を用いた以外は実施例 22 と同様に実施し、5 - メチル - 4 - ( 3 - メトキシフェニル ) - 2 - ヘキサノン ( 収率 82 %、光学純度 98 % ee ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) 0.75 ( d ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 0.93 ( d ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 2 H ) , 1.81 ( octet ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 1 H ) , 1.99 ( s , 3 H ) , 2.73 - 2.81 ( m , 2 H ) , 2.86 - 2.91 ( m , 1 H ) , 3.79 ( s , 3 H ) , 6.68 - 6.75 ( m , 3 H ) , 7.19 ( t ,  $J = 7.8 \text{ Hz}$  , 1 H )

【 0050 】

(実施例 23) 3 - ( 3 - メトキシフェニル ) - ブタナ - ルの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 2 ( E ) - ブテナ - ル ( 1 mmol ) を用いた以外は実施例 14 と同様に実施し、3 - ( 3 - メトキシフェニル ) - ブタナ - ル ( 収率 59 %、光学純度 86 % ee ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) 1.31 ( d ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 2.65 ( dd ,  $J = 16.7$  , 7.7 , 2.0 Hz , 1 H ) , 2.75 ( ddd ,  $J = 16.7$  , 6.8 , 2.0 Hz , 1 H ) , 3.34 ( sextet ,  $J = 7.1 \text{ Hz}$  , 2 H ) , 3.80 ( s , 3 H ) , 6.74 - 6.83 ( m , 3 H ) , 7.23 ( dt ,  $J = 7.5$  , 1.3 Hz , 1 H ) , 9.71 ( t ,  $J = 2.0 \text{ Hz}$  , 1 H )

【 0051 】

(実施例 24) 3 - フェニルヘキサナ - ルの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 2 ( E ) - ヘキセナ - ル ( 1 mmol ) を用いた以外は実施例 14 と同様に実施し、3 - フェニルヘキサナ - ル ( 収率 56 %、光学純度 92 % ee ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) 0.86 ( t ,  $J = 7.3 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 1.19 ( m , 2 H ) , 1.62 ( m , 2 H ) , 2.69 ( ddd ,  $J = 2.1 \text{ Hz}$  , 1 H ) , 2.73 ( ddd ,  $J = 2.1 \text{ Hz}$  , 1 H ) , 3.18 ( quintet ,  $J = 7.4 \text{ Hz}$  , 1 H ) , 7.17 - 7.23 ( m , 3 H ) , 7.28 - 7.32 ( m , 2 H ) , 9.66 ( t ,  $J = 2.1 \text{ Hz}$  , 1 H )

【 0052 】

(実施例 25) イソプロピル 3 - ( 4 - メトキシフェニル ) - ブタネ - トの合成

2 - シクロヘキセンのかわりにイソプロピル 2 ( E ) - ブタネ - ト ( 1 mmol ) を用い、フェニルボロン酸のかわりに 4 - メトキシフェニルボロン酸を用いた以外は実施例 5 と同様に実施し、イソプロピル - 3 - ( 3 - メトキシフェニル ) - ブタネ - ト ( 収率 93 %、光学純度 94 % ee ) を得た。

【 0053 】

(実施例 26) N - ベンジル - 3 - フェニル - ブタンアミドの合成

2 - シクロヘキセンのかわりに N - ベンジル - 2 ( E ) - ブテンアミド ( 1 mmol ) を用いた以外は実施例 5 と同様に実施し、N - ベンジル - 3 - フェニル - ブタンアミド ( 収率 97 %、光学純度 92 % ee ) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) 0.83 ( t ,  $J = 6.8 \text{ Hz}$  , 3 H ) , 1.10 - 1

10

20

30

40

50

. 2 4 ( m , 6 H ) , 1 . 4 8 - 1 . 6 0 ( m , 2 H ) , 2 . 0 3 ( s , 3 H ) , 2 . 6 7 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 1 H z , 1 H ) , 2 . 7 2 ( d d , J = 1 6 . 1 , 7 . 3 H z , 1 H ) , 3 . 0 4 - 3 . 1 2 ( m , 1 H ) , 3 . 8 0 ( s , 3 H ) , 6 . 7 2 - 6 . 7 8 ( m , 3 H ) , 7 . 2 0 ( t , J = 7 . 7 H z , 1 H )

【 0 0 5 4 】

( 実施例 2 7 ) 3 - フェニル - シクロヘプタノンの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 2 - シクロヘプテノン ( 1 . 0 m m o l ) を用いた以外は実施例 1 2 と同様に実施し、 3 - フェニル - シクロヘプタノン ( 収率 6 7 % 、光学純度 7 7 % e e ) を得た。

【 0 0 5 5 】

10

【 発明の効果 】

本発明の製造法によれば、様々な光学活性 - アリ - ル化合物を、工業的に有利な温和な反応条件下で短時間・高収率にて製造できるため、反応の汎用性が広がり有用である。本発明で製造される多様な光学活性 アリール化合物は医薬品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	49/657	(2006.01)	C 0 7 C	49/657	
C 0 7 C	49/697	(2006.01)	C 0 7 C	49/697	
C 0 7 C	49/753	(2006.01)	C 0 7 C	49/753	C
C 0 7 C	67/347	(2006.01)	C 0 7 C	67/347	
C 0 7 C	69/736	(2006.01)	C 0 7 C	69/736	
C 0 7 C	231/12	(2006.01)	C 0 7 C	231/12	
C 0 7 C	233/11	(2006.01)	C 0 7 C	233/11	
C 0 7 B	53/00	(2006.01)	C 0 7 B	53/00	B
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 5 6 3 7 9 ( J P , A )  
 J . O r g . C h e m . , 2 0 0 1 年 , 6 6 , 8944-8946  
 Tetrahedron Letters , 1 9 9 8 年 , 3 9 , 8479-8482  
 J . A m . C h e m . S o c . , 2 0 0 2 年 , 1 2 4 , 8932-8939

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 45/00  
 C07C 67/00  
 C07C 231/00