

(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 1

C07C 45/69	(2006.01)	C07C 45/69
C07C 47/228	(2006.01)	C07C 47/228
C07C 47/277	(2006.01)	C07C 47/277
C07C 49/213	(2006.01)	C07C 49/213
C07C 49/255	(2006.01)	C07C 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 慶夫

北海道札幌市北区北一三条西八丁目

審査官 富永 保

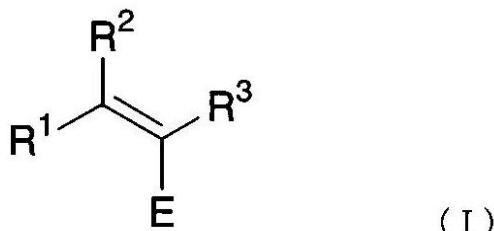
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学活性 β -アリール化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

【化 1】



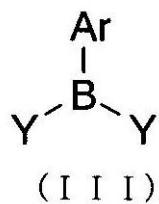
10

[式中、R¹、R²、R³はそれぞれ同一または異なるてもよい水素、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(I)の式

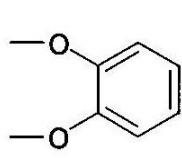
【化 2】



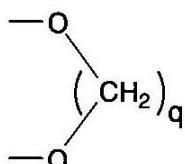
10

[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、シクロヘキシリオキシ基を示し、或いは2つのYは一体となって下記式a、b、cまたはd

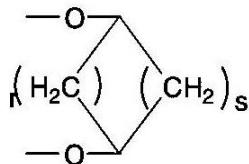
【化 3】



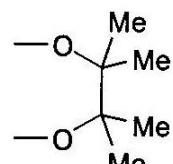
a



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、 A_r は芳香環を示す。]

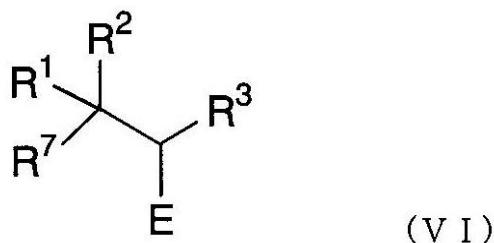
で表されるアリールボロン酸またはその誘導体を、

[R h ((R) - B I N A P) (n b d)₂] B F₄ 存在下、

塩基を添加して反応させる、一般式 (V I)

30

【化 4】



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

40

【化5】



10

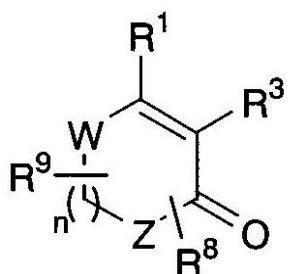
[式中、Arは前記と同様の意味を有する。]を表す。]

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】



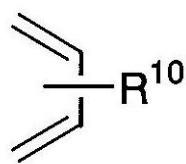
(IX)

20

[式中、R¹、R³は前記と同様の意味を有する。nは0または1の整数を表す。W及びZはそれぞれ同一または異なってもよい-CH₂-、=CH-、-O-、-S-、-NH-、または=N-を意味する。R⁸及びR⁹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R⁸及びR⁹は下記一般式(X)。

30

【化7】



(X)

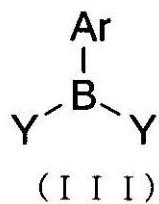
40

[式中、R¹⁰は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、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)

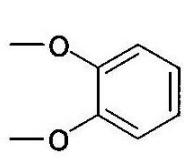
【化 8】



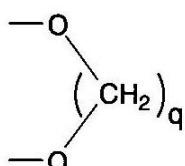
10

[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、シクロヘキシリオキシ基を示し、或いは2つのYは一体となって下記式a、b、cまたはd

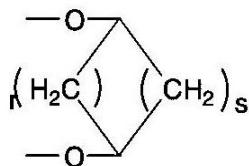
【化 9】



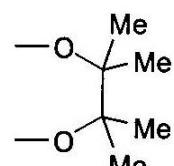
a



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、 A_r は芳香環を示す。]

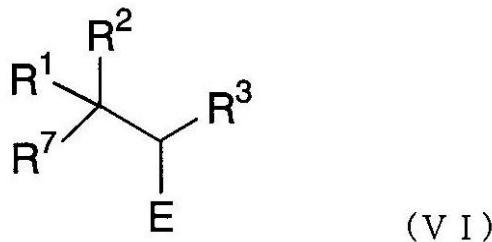
で表されるアリールボロン酸またはその誘導体を、

[R h ((R) - B I N A P) (n b d)₂] B F₄ 存在下、

塩基を添加して反応させる、一般式 (V I)

30

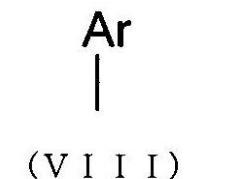
【化 1 0 】



[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)

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 (IX) 中の R¹、R³、R⁸、及び R⁹ がそれぞれ水素原子であり、W、及び Z がそれぞれ - C H₂ - 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 - 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 - 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) 鎮状または環状の - アリ - 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 - ルボロン酸と - 不飽和エノン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 - 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 - ルボロン酸と - 不飽和アミド化合物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 - 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 - ルボロン酸と - 不飽和エステル化合物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ぬ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】

10

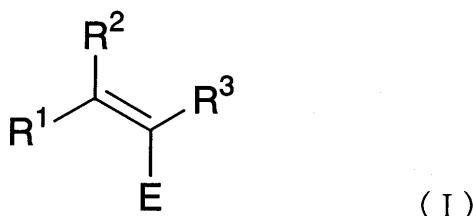
本発明者らはこれら従来の問題点を解決すべく銳意検討したところ、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、置換基を有するカルバモイル基、アシル基、ホルミル基、またはニトロ基等の置換基を有する α - 不飽和化合物とアリ - ルボロン酸誘導体とを反応させる際、ロジウム化合物と光学活性ホスフィン化合物から生成させたロジウム錯体存在下、塩基を添加することによって、温和な反応条件下で短時間且つ高収率で所望の光学活性 - アリ - ル化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明の第 1 は、一般式 (I)

【化 1 5】

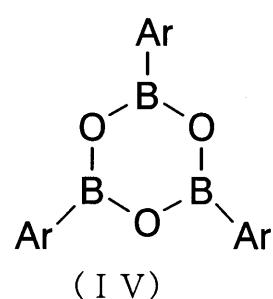
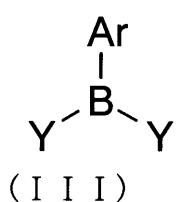
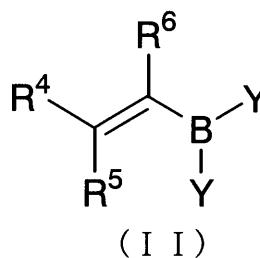
20



30

[式中、R¹、R²、R³ 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 α - 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 1 6】



40

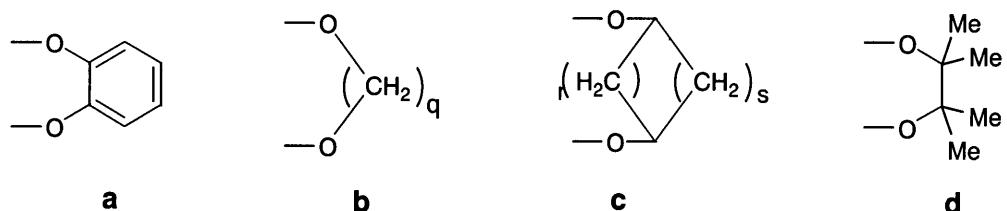
[式中、R⁴、R⁵、R⁶、はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数

50

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、シクロヘキシリオキシ基、或いは下記式a、b、cまたはd

【化17】

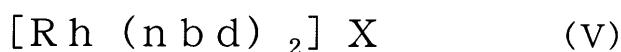
10



20

(各式中、qは1～4の整数を表し、そしてr及びsはそれぞれ独立に、0～5の整数を表す。)で示される基を表し、Arは芳香環を示す。]を一般式(V)

【化18】

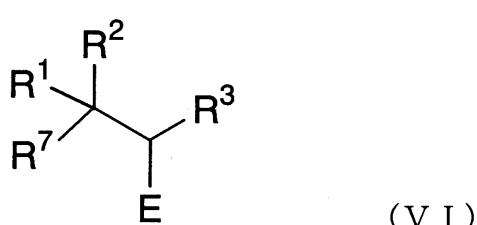


30

(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、ClO₄、OTf、SbF₆、またはBF₄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】

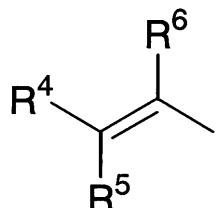
40



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

50

【化20】



(VII)



(VIII)

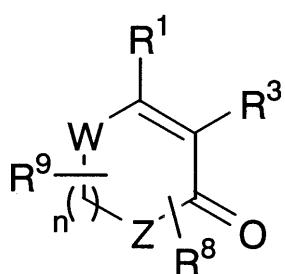
10

(式中、R⁴、R⁵、R⁶及びArは前記と同様の意味を有する。)を表す。]で表される光学活性-アリル化合物の製造法に関する。

【0007】

この時、-、-不飽和化合物が下記式(IX)

【化21】



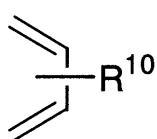
(IX)

20

[式中、R¹、R³は前記と同様の意味を有する。nは0または1の整数を表す。W及びZはそれぞれ同一または異なってもよい-CH₂-、=CH-、-O-、-S-、-NH-、または=N-を意味する。R⁸及びR⁹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R⁸及びR⁹は下記一般式(X)]

30

【化22】

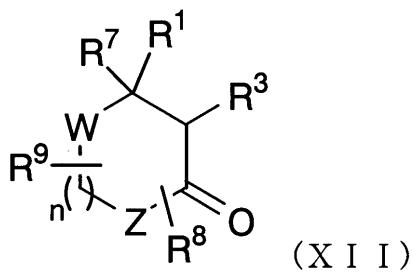


(X)

40

(式中、R¹⁰は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、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23】



10

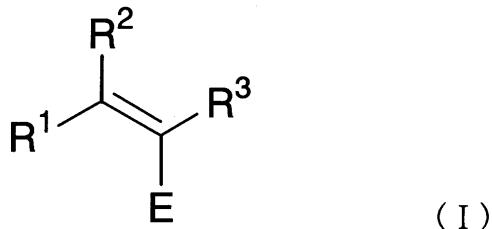
[式中、R¹、R³、n、W、Z、R⁷、R⁸、R⁹は前記と同様の意味を有する。]である光学活性 - アリ - ル化合物の製造に好ましく用いられ、特に、前記一般式 (IX) 中のR¹、R³、R⁸、及びR⁹がそれぞれ水素原子であり、W、及びZがそれぞれ - C H₂ - である2記載の光学活性 - アリ - ル化合物の製造法に好ましく用いられる。また、光学活性ホスフィン化合物としては、特にBINA Pが好ましく、ロジウム化合物としては、特に[Rh(nbd)₂]BF₄が好ましく、塩基としては水酸化カリウムまたはトリエチルアミンが好ましく用いられる。

【0008】

本発明の第2は、一般式 (I)

【化24】

20

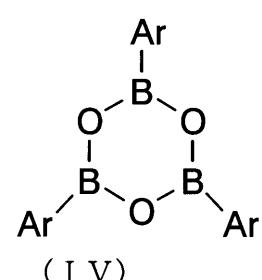
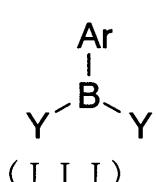
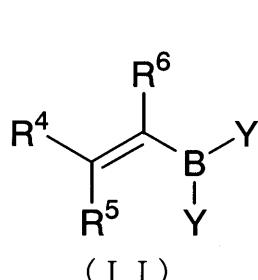


30

[式中、R¹、R²、R³はそれぞれ同一または異なるてもよい水素、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25】

40

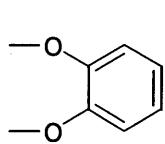


50

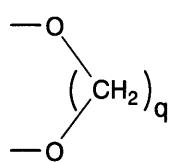
[式中、R⁴、R⁵、R⁶、はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2～8のアシル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基、ニトロ基、或いは炭素数1～8のフルオ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、シクロヘキシリオキシ基、或いは下記式a、b、cまたはd

10

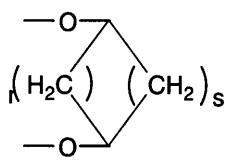
【化26】



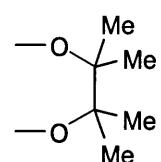
a



b



c



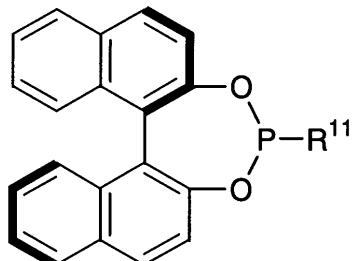
d

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)₃(C₂H₄)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27】



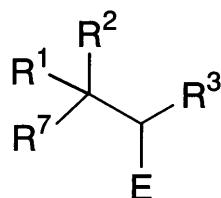
(XI)

30

(式中、R¹¹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(VI)

【化28】

40

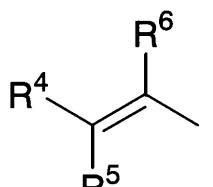


(VI)

50

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

【化29】



(VIII)



(VIIII)

10

(式中、R⁴、R⁵、R⁶及びArは前記と同様の意味を有する。)を表す。]で表される光学活性-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、R¹、R²、R³はそれぞれ同一または異なるてもよい水素、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、R¹、R²、R³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-ヘキシリ、シクロヘキシリ等が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、iso-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、iso-ペンチルオキシ、sec-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、1-メチルブトキシ、1,2-ジメチルプロポキシ、n-ヘキシリオキシ、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】

30

炭素数1～8のアルキルチオ基としてはメチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、iso-プロピルチオ、n-ブチルチオ、iso-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、n-ペンチルチオ、iso-ペンチルチオ、sec-ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、1-メチルブチルチオ、1,2-ジメチルブチルチオ、n-ヘキシリチオ、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-ヘキシリアミノ、ジ-n-ヘキシリアミノ、シクロヘキシリアミノ、ジシクロヘキシリアミノ等が挙げられる。

40

【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-ヘキシリアミノ、ジ-n-ヘキシリアミノ、シクロヘキシリアミノ、ジシクロヘキシリアミノ等が挙げられる。

50

【0012】

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-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、s-ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-ペントキシカルボニル、n-ヘキシロキシカルボニル、シクロヘキシロキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル等が挙げられる。Eの炭素数1~8のアルキル基を有してもよいカルバモイル基としてはカルバモイル、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-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-シクロヘキシカルバモイル、N,N-ジシクロヘキシカルバモイル等が挙げられる。10

【0013】

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-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。30

。

【0014】

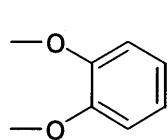
また、一般式(IX)で示される環状の電子吸引性置換オレフィン誘導体としては具体的には、2-シクロヘキセノン、2-シクロヘプテノン、2-シクロペンテン-1-オン、2,4-シクロペンタジエン-1-オン、2H-5,6-ジヒドロピラン-2-オン、2H-5,6-ジヒドロチオピラン-2-オン、5,6-ジヒドロ-2-ピリドン、2H-ピラン-2-オン、2H-チオピラン-2-オン、2-ピリドン、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン-4-オン、4H-ピラン-4-オン、2H,4H-1,3-オキサチイン-4-オン、2,3-ジヒドロ-1,3-オキサジン-4-オン、2,3-ジヒドロ-4H-チオピラン-4-オン、4H-チオピラン-4-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

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pentテノン、2,4-シクロpent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pentテノン-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pent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。

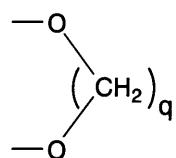
【0015】

一般式(I)で示されるビニルボロン酸類において、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数2~8のアルキニル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2~8のアシル基、炭素数1~8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2~8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

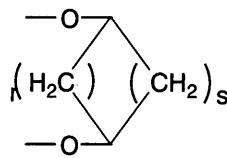
【化30】



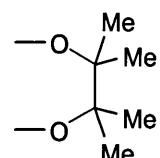
a



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、i s o -プロピル、n-ブチル、i s o -ブチル、s e c -ブチル、t e r t -ブチル、n-ペンチル、i s o -ペンチル、s e c -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、t e r t -ブチル、シクロヘキシル、i s o -プロピル、s e c -ブチルが好ましい。炭素数1~8のアルキル基を有

10

20

30

40

50

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

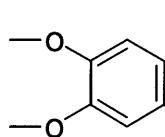
炭素数2～8のアシル基とはアセチル、プロパノイル、n-ブタノイル、イソブタノイル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、シクロヘキシカルボニル、ベンゾイル、ベンジルカルボニルが挙げられる。炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基とはメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、iso-ペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-エチルブチル及びシクロヘキシル等のアルキル基が置換したベンゾイル基である。炭素数2～8のアルコキシ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

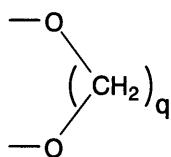
Arとしては、ピロリル、チエニル、フリル、フェニル、ナフチル、インドーリル、ベンゾフラニル、ピリジル等の芳香環が挙げられる。これらの芳香環Arは、塩素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数2～8のアルキニル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキルチオ基、シアノ基、ホルミル基、炭素数2～8のアシル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいベンゾイル基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいフェノキシカルボニル基、炭素数1～8のアルキル基を有してもよいアミノ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

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、シクロヘキシリ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。

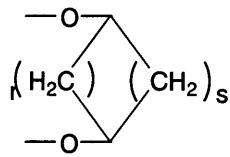
【化31】



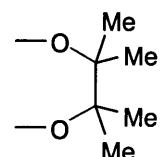
a



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

20

30

40

50

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

10

20

30

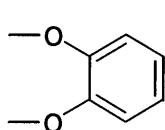
40

50

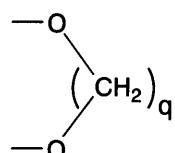
シカルボニルフラン - 2 - イルホウ素酸等のフェノキシカルボニル置換フリルホウ素酸類
 ; 4 - アミノフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - ジメチルアミノフラン - 2 - イルホウ素酸
 等のアミノ置換フリルホウ素酸類；4 - カルバモイルフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - モ
 ノメチルカルバモイルフラン - 2 - イルホウ素酸等のアミド置換フリルホウ素酸類；4 -
 メチルスルホニルフラン - 2 - イルホウ素酸、4 - トリルスルホニルフラン - 2 - イルホ
 ウ素酸等のスルホニル置換フリルホウ素酸類；フロロフラン - 2 - イルホウ素酸類；トリ
 フロロメチルフラン - 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 - イソブ
 ロペニルインド - 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 - イソプロペニルベンゾフラン - 3 - イルホウ素酸等のアルケニル
 置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - エチニルベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアル
 キニル置換ベンゾフラニルホウ素酸類；4 - ビベンゾフラン - 2 - イルホウ素酸等のアリ
 - 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

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

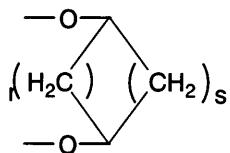
【化32】



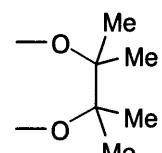
a



b



c



d

40

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】

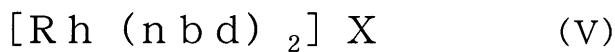
上記のボロン酸誘導体の使用量は、-, -不飽和化合物(I)または(IX)に対するモル比で、0.1～50倍量程度用いることができ、好ましくは0.3～20倍量程度の範囲である。

【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、 ClO_4 、 OTf 、 SbF_6 、または BF_4 を表し、好ましくは ClO_4 、 OTf 、 BF_4 、 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DIPAMP、DIOP、BINAP、Tol-BINAP、 Xly-BINAP 等のBINAP誘導体、BINAPO、 $\text{H}_8\text{-BINAP}$ 、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

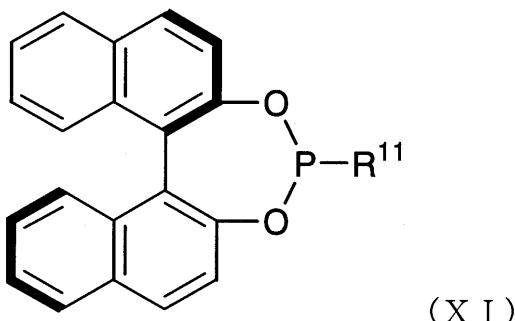
50

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、[R_h(acac)(C₂H₄)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】



10

(式中、R¹¹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[R_h(acac)(C₂H₄)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,-不飽和化合物に対するモル比で、1/2～1/10,000倍量程度用いることができ、好ましくは1/20～1/1,000倍量程度の範囲である。

20

【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,-不飽和化合物に対するモル比で、1/2～1/10,000倍量程度用いることができ、好ましくは1/20～1/1,000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、0.1～5.0倍量程度用いることが好ましく、特に好ましくは0.3～5倍量程度の範囲である。

30

【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-テル、エトロヒドロフラン、ジオキサンなどのエ-テル系溶媒、メタノ-ル、エタノ-ル、2-ブロパノ-ル、ブタノ-ル、ベンジルアルコ-ルなどのアルコ-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、エトロヒドロフラン、ジオキサン、DMEなどのエ-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0～15000重量部、好ましくは0～1500重量部程度である。

40

【0029】

50

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¹⁰、¹¹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。²⁰

【0031】

かくして、得られる一般式(V), (XI)で示される光学活性-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-ヘキ³⁰⁴⁰⁵⁰

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 - 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 - 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 - (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 - (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)]BF₄の合成

[Rh(nbd)₂]BF₄（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。 10

³¹P-NMR (CDCl₃) 26.3 (d, J = 154.1 Hz)

【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)]BF₄（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ー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。 20

¹H-NMR (CDCl₃) 1.72-1.91 (m, 2H), 2.05-2.19 (m, 2H), 2.34-2.63 (m, 4H), 3.01 (tt, J = 11.7, 4.0 Hz, 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)]BF₄（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ー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。 30

【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】

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 ₄ (0.03)	K ₃ PO ₄ (1.0)	dioxane/H ₂ O	88	99
3	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	K ₂ CO ₃ (1.0)	dioxane/H ₂ O	47	99
4	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	KHCO ₃ (1.0)	dioxane/H ₂ O	46	98
5	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	Et ₃ N (1.0)	dioxane/H ₂ O	98	98
6	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	Et ₃ N (1.0)	DME/H ₂ O	34	97
7	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	Et ₃ N (1.0)	EtOH/H ₂ O	16	43
8	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	i-Pr ₂ NEt (1.0)	dioxane/H ₂ O	89	99
9	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	i-Pr ₂ NH (1.0)	dioxane/H ₂ O	88	98
10	[Rh((R)-BINAP)(nbd)]BF ₄ (0.03)	TMEDA (1.0)	dioxane/H ₂ O	9	98

【0038】

(実施例11) 3-フェニルシクロヘキサノンの合成

Rh(acac)₃ (C₂H₄) (0.03 mmol)、2,2'-O,O'- (1,1'-ビナフチル)-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-シクロヘキセノン (1 mmol)、Et₃N (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、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ー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。

【0039】

(実施例12) 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11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。

【0040】

(実施例13) 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)。

¹H-NMR (CDC13) 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)

【0041】

(実施例14) 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12と

10

20

30

40

50

同様に実施して 3 - (3 - メトキシフェニル) シクロヘキサンを得た (収率 84 % 、光学純度 98 % ee) 。

【 0042 】

(実施例 15) 3 - (3 - クロロフェニル) シクロヘキサンの合成

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 mmol) 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) シクロヘキサン (収率 97 % 、光学純度 99 % ee) を得た。

¹ H - NMR (CDCl₃) 1.72 - 1.89 (m , 2H) , 2.05 - 2.19 (m , 2H) , 2.34 - 2.61 (m , 4H) , 2.95 - 3.03 (m , 1H) , 7.01 - 7.11 (m , 1H) , 7.21 - 7.28 (m , 3H)

10

【 0043 】

(実施例 16) 3 - (3 - クロロフェニル) シクロヘキサンの合成

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 12 と同様に実施して 3 - (3 - メトキシフェニル) シクロヘキサンを得た (収率 75 % 、光学純度 99 % ee) 。

【 0044 】

(実施例 17) 3 - (3 - クロロフェニル) シクロペントノンの合成

2 - シクロヘキサンのかわりに 2 - シクロペントノン (1 mmol) を仕込んだ以外は実施例 16 と同様に実施し、 3 - (3 - クロロフェニル) シクロペントノン (収率 99 % 、光学純度 97 % ee) を得た。

20

¹ H - NMR (CDCl₃) 1.92 - 2.03 (m , 1H) , 2.26 - 2.36 (m , 2H) , 2.41 - 2.51 (m , 2H) , 2.64 - 2.71 (m , 1H) , 3.40 (tt , J = 11.0 , 6.8 Hz , 1H) , 7.13 - 7.15 (m , 1H) , 7.22 - 7.30 (m , 3H)

【 0045 】

(実施例 18) 3 - (3 - クロロフェニル) シクロペントノンの合成

2 - シクロヘキサンのかわりに 2 - シクロペントノン (1 mmol) を仕込んだ以外は実施例 17 と同様に実施し、 3 - (3 - クロロフェニル) シクロペントノン (収率 97 % 、光学純度 79 % ee) を得た。

30

【 0046 】

(実施例 19) 4 - フェニル - 2 - ノナノンの合成

2 - シクロヘキセノンのかわりに 3 (E) - ノネ - 2 - オン (1 mmol) 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 98 % 、光学純度 83 % ee) を得た。

¹ H - NMR (CDCl₃) 0.62 (t , J = 6.7 Hz , 1H) , 0.87 - 1.04 (m , 6H) , 1.29 - 1.44 (m , 2H) , 1.81 (s , 3H) , 2.48 (dd , J = 16.1 , 7.1 Hz , 1H) , 2.53 (dd , J = 16.1 , 7.3 Hz , 1H) , 2.87 - 2.94 (m , 1H) , 6.96 - 7.00 (m , 3H) , 7.06 - 7.10 (m , 2H)

40

【 0047 】

(実施例 20) 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 mmol) を用いた以外は実施例 20 と同様に実施し、 4 - (3 - メトキシフェニル) - 2 - ノナノン (収率 91 % 、光学純度 88 % ee) を得た。

¹ H - NMR (CDCl₃) 0.83 (t , J = 6.8 Hz , 3H) , 1.10 - 1.24 (m , 6H) , 1.48 - 1.60 (m , 2H) , 2.03 (s , 3H) , 2.67 (dd , J = 16.1 , 7.3 Hz , 1H) , 3.04 - 3.12 (m , 1H) , 3.80 (s , 3H) , 6.72 - 6.78 (m , 3H) , 7.20 (t , J = 7.7 Hz , 1H)

50

【 0048 】

(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 H - NMR (CDCl₃) 0.74 (d , J = 6.8 Hz , 3H) , 0.93 (d , J = 6.8 Hz , 3H) , 1.83 (octet , J = 6.8 Hz , 1H) , 1.98 (s , 3H) , 2.74 - 2.85 (m , 2H) , 2.89 - 2.94 (m , 1H) , 7.13 - 7.20 (m , 3H) , 7.25 - 7.29 (m , 2H)

【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

10

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 H - NMR (CDCl₃) 0.75 (d , J = 6.8 Hz , 3H) , 0.93 (d , J = 6.8 Hz , 2H) , 1.81 (octet , J = 6.8 Hz , 1H) , 1.99 (s , 3H) , 2.73 - 2.81 (m , 2H) , 2.86 - 2.91 (m , 1H) , 3.79 (s , 3H) , 6.68 - 6.75 (m , 3H) , 7.19 (t , J = 7.8 Hz , 1H)

【0050】

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

20

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 H - NMR (CDCl₃) 1.31 (d , J = 6.8 Hz , 3H) , 2.65 (dd , J = 16.7 , 7.7 , 2.0 Hz , 1H) , 2.75 (ddd , J = 16.7 , 6.8 , 2.0 Hz , 1H) , 3.34 (sextet , J = 7.1 Hz , 2H) , 3.80 (s , 3H) , 6.74 - 6.83 (m , 3H) , 7.23 (dt , J = 7.5 , 1.3 Hz , 1H) , 9.71 (t , J = 2.0 Hz , 1H)

【0051】

(実施例 24) 3 - フェニルヘキサナ - ルの合成

30

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 H - NMR (CDCl₃) 0.86 (t , J = 7.3 Hz , 3H) , 1.19 (m , 2H) , 1.62 (m , 2H) , 2.69 (ddd , J = 2.1 Hz , 1H) , 2.73 (ddd , J = 2.1 Hz , 1H) , 3.18 (quintet , J = 7.4 Hz , 1H) , 7.17 - 7.23 (m , 3H) , 7.28 - 7.32 (m , 2H) , 9.66 (t , J = 2.1 Hz , 1H)

【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

40

2 - シクロヘキセンのかわりに イソプロピル 2 (E) - ブテネ - 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 H - NMR (CDCl₃) 0.83 (t , J = 6.8 Hz , 3H) , 1.10 - 1

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農薬中間体等のファインケミカルスとして有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 07C 49/657 (2006.01)	C 07C 49/657
C 07C 49/697 (2006.01)	C 07C 49/697
C 07C 49/753 (2006.01)	C 07C 49/753 C
C 07C 67/347 (2006.01)	C 07C 67/347
C 07C 69/736 (2006.01)	C 07C 69/736
C 07C 231/12 (2006.01)	C 07C 231/12
C 07C 233/11 (2006.01)	C 07C 233/11
C 07B 53/00 (2006.01)	C 07B 53/00 B
C 07B 61/00 (2006.01)	C 07B 61/00 300

(56)参考文献 特開2000-256379 (JP, A)

J. Org. Chem., 2001年, 66, 8944-8946
Tetrahedron Letters, 1998年, 39, 8479-8482
J. Am. Chem. Soc., 2002年, 124, 8932-8939

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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