

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3924621号
(P3924621)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.	F I
CO7C 67/313 (2006.01)	CO7C 67/313
CO7C 69/716 (2006.01)	CO7C 69/716 Z
CO7C 253/30 (2006.01)	CO7C 253/30
CO7C 255/17 (2006.01)	CO7C 255/17

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-5096 (P2004-5096)	(73) 特許権者	304021288
(22) 出願日	平成16年1月13日 (2004.1.13)		国立大学法人長岡技術科学大学
(65) 公開番号	特開2005-200309 (P2005-200309A)		新潟県長岡市上富岡町1603-1
(43) 公開日	平成17年7月28日 (2005.7.28)	(74) 代理人	100102299
審査請求日	平成16年1月13日 (2004.1.13)		弁理士 芳村 武彦
特許法第30条第1項適用	2003年7月15日 社団法人有機合成化学協会発行の「第20回有機合成化学夏季大学講演要旨集」に発表	(72) 発明者	西口 郁三
			新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1 長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	前川 博史
			新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1 長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	山本 祥正
			新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1 長岡技術科学大学内

最終頁に続く

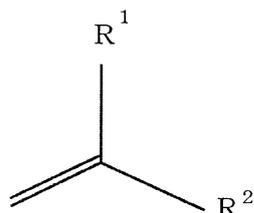
(54) 【発明の名称】 α -不斉炭素を有する β -ケト化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属触媒の存在下に、有機溶媒中で次の一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体と；

【化1】



(1)

10

(式中、 R^1 は $-COOR^5$ 又は $-CN$ を表し、 R^2 は水素又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^5 はベンジル基を表す)

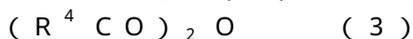
次の一般式(2)で表されるハロゲン化アルキル；

(式中、 R^3 は炭素数1~6のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、 X はハロゲン原

20

子を表す)

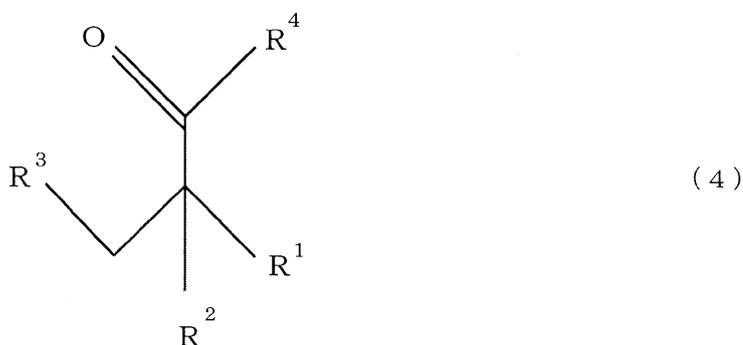
及び、次の一般式(3)で表される酸無水物、



(式中、 R^4 は炭素数1~12のアルキル基又はアリール基を表す)

を反応させることを特徴とする、次の一般式(4)で表される - 不斉炭素を有する - ケト化合物の製造方法。

【化2】



10

20

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記のとおりである)

【請求項2】

室温下に、有機溶媒中で一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体と一般式(2)で表されるハロゲン化アルキル及び一般式(3)で表される酸無水物を同時に存在させて攪拌することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルのXがヨウ素であることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

30

【請求項4】

金属触媒が亜鉛又は亜鉛銅合金であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

金属触媒として粉末状乃至細片板状の金属触媒を使用することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】

有機溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを使用することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、医薬品、農薬等の合成中間体として有用な - 不斉炭素を有する - ケト化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

位の炭素原子が2個の異なるアルキル基で置換された - 不斉炭素を有する - ケトエステル類や - ケトニトリル類は、医薬品、生理活性物質、農薬や情報処理材料等に使用される - ラクタム類や - ラクトン類等の有機化合物を製造するための重要な合成中間体である。

【0003】

20

従来、これらの化合物は、位が無置換の - ケトエステルや - ケトニトリルを強い塩基触媒を使用して、アルキル化反応を2回繰り返すことによって製造されているが、塩基触媒として高価でかつ取扱いに特別の注意を要するものが必要となる。また、2回目のアルキル化反応は通常大変困難であり、収率も低いことから、効率的で簡便な製造方法を開発することが求められていた。

【0004】

本発明者等は、金属亜鉛の存在下に、メタクリル酸エステル類とヨウ化アルキルとの反応をアセトニトリル中にて行えば、目的とする位の炭素原子が2個の異なるアルキル基で置換された - 不斉炭素を有する - ケトエステル類がワンポット（反応容器内での1操作）で得られることを見出し、先に提案した。（非特許文献1参照）

30

この方法は、従来の方法に比較して簡便で効率的なものではあるが、溶媒に用いられるニトリル類は反応性及び価格等に大きな問題があるため一般性が低く、さらに反応成分の1つであるアセトニトリル中で反応を行えば、その量と純度により反応の制御や収率にはばらつきが生じることがあり、さらなる改善が求められていた。

【0005】

【非特許文献1】日本化学会第83春季年会（2003）、講演予稿集II、939頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明は位の炭素原子が2個の異なるアルキル基で置換された - 不斉炭素を有する - ケト化合物を簡単な操作で効率良く、広い一般性を有して低コストで安定して製造する方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は鋭意検討した結果、金属触媒の存在下に、有機溶媒中で、アクリル酸誘導体（1）、ハロゲン化アルキル（2）及び酸無水物（3）を反応させることによって、目的とする - 不斉炭素を有する - ケト化合物がワンポットで効率良く安定して得られることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は次のような構成を採用するものである。

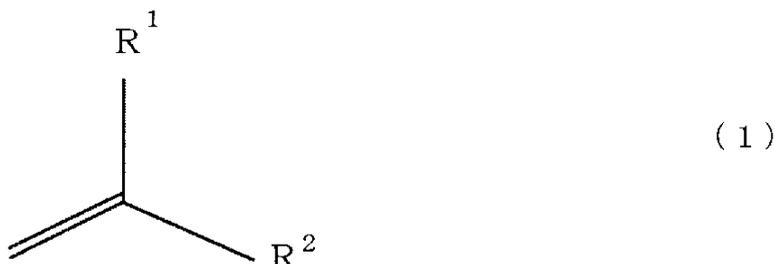
50

1. 金属触媒の存在下に、有機溶媒中で次の一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体と

;

【0009】

【化1】



10

【0010】

(式中、 R^1 は $-COOR^5$ 又は $-CN$ を表し、 R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、 R^5 はベンジル基を表す)

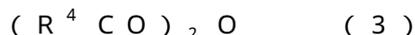
次の一般式(2)で表されるハロゲン化アルキル;



20

(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、 X はハロゲン原子を表す)

及び、次の一般式(3)で表される酸無水物、

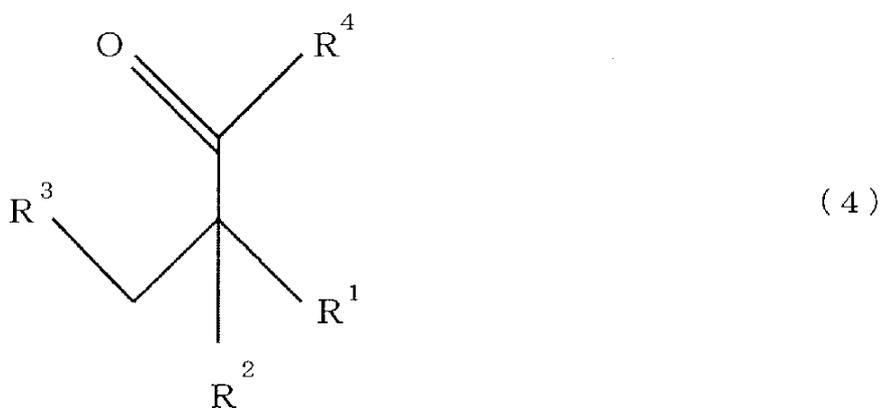


(式中、 R^4 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又はアリール基を表す)

を反応させることを特徴とする、次の一般式(4)で表される - 不斉炭素を有する - ケト化合物の製造方法。

【0011】

【化2】



30

40

【0012】

(式中、 R^1 ~ R^4 は上記のとおりである)

2. 室温下に、有機溶媒中で一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体と一般式(2)で表されるハロゲン化アルキル及び一般式(3)で表される酸無水物を同時に存在させて攪拌することを特徴とする1に記載の製造方法。

3. 一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルの X がヨウ素であることを特徴とする1又は2に記載の製造方法。

4. 金属触媒が亜鉛又は亜鉛銅合金であることを特徴とする1~3のいずれかに記載の製

50

造方法。

5. 金属触媒として粉末状乃至細片板状の金属触媒を使用することを特徴とする1~4のいずれかに記載の製造方法。

6. 有機溶媒としてN, N - ジメチルホルムアミドを使用することを特徴とする1~5のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、医薬品、生理活性物質、農薬や情報処理材料等に使用される α -ラクタム類や α -ラクトン類等の合成中間体である、上記一般式(4)で表される α 位の炭素原子が2個の異なるアルキル基で置換された α -不斉炭素を有する α -ケト化合物を、簡単な操作で効率良く、広い一般性を有して低コストで安定して製造することができる。 10

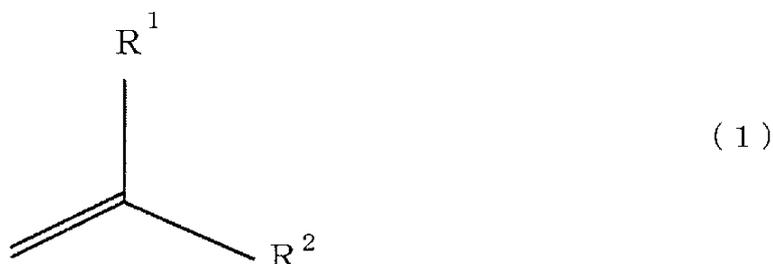
【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の α -不斉炭素を有する α -ケト化合物の製造方法では、第1の原料として次の一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体又はアクリロニトリル誘導体を使用する。

【0015】

【化3】



20

【0016】

式中、 R^1 は $-\text{COOR}^5$ 又は $-\text{CN}$ を表し、 R^5 はベンジル基を表す。 30

また、 R^2 は水素又はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等の炭素数1~5のアルキル基を表す。

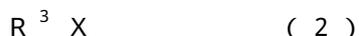
【0017】

一般式(1)で表される好ましいアクリル酸誘導体(R^1 が $-\text{COOR}^5$)としては、例えばアクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、 α -エチルアクリル酸ベンジル、 α -プロピルアクリル酸ベンジル等が挙げられる。

また、一般式(1)で表される好ましいアクリロニトリル誘導体(R^1 が $-\text{CN}$)としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -プロピルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0018】

本発明では、第2の原料として次の一般式(2)で表されるハロゲン化アルキルを使用する。



式中、 R^3 は炭素数1~6のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等の直鎖又は分岐アルキル基や、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基が挙げられる。

【0019】

また、Xは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を表し、好ましくはヨウ素である。

一般式(2)で表される好ましいハロゲン化アルキルとしては、例えばヨウ化メチル、 50

ヨウ化エチル、ヨウ化 n - プロピル、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化 n - ブチル、ヨウ化イソブチル、ヨウ化シクロヘキシル等が挙げられる。

【0020】

本発明では、第3の原料として次の一般式(3)で表される酸無水物を使用する。



式中、 R^4 は炭素数1~12のアルキル基又はアリール基を表し、具体的にはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル等が挙げられる。

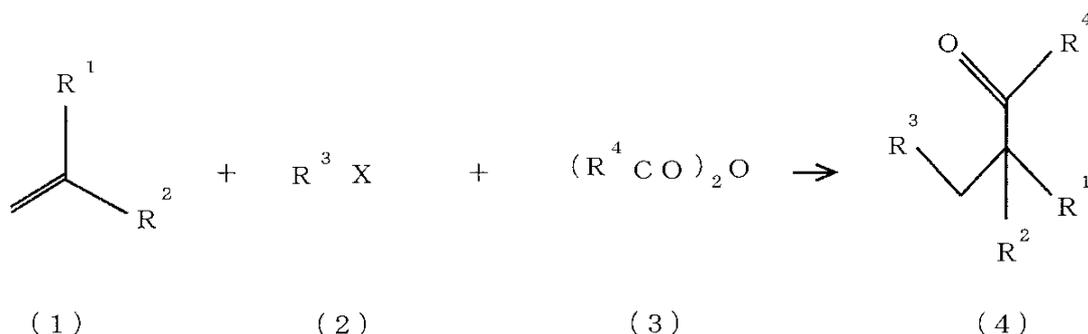
一般式(3)で表される好ましい酸無水物としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸等が挙げられる。

【0021】

本発明では、上記一般式(1)で表されるアクリル酸誘導体、上記一般式(2)で表されるハロゲン化アルキル、及び上記一般式(3)で表される酸無水物を、金属触媒の存在下に、有機溶媒中で反応させることによって、次の反応スキームにしたがって、一般式(4)で表される - 不斉炭素を有する - ケト化合物を得ることができる。

【0022】

【化4】



【0023】

金属触媒としては、亜鉛又は亜鉛銅合金を使用することが好ましい。金属触媒としては任意の形状のものを使用することができるが、通常は粉末状乃至細片板状のものを使用することが好ましい。

好ましい有機溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N - ジメチルアセトアミド(DMAC)、スルホラン等が挙げられる。

【0024】

本発明によれば、例えば室温下に、DMF中で上記の一般式(1)、(2)及び(3)で表される3種の原料を同時に存在させて攪拌することにより目的とする一般式(4)で表される - 不斉炭素を有する - ケト化合物を得ることができる。

本発明では、有機溶媒中に3種の原料をほぼ同時に添加して、基本的に3種の原料を同条件で反応させて、所望の位置に各置換基を選択的に導入して、目的とする - ケト化合物を低コストで安定して製造することができる。

【0025】

つぎに、実施例により本発明の - 不斉炭素を有する - ケト化合物の製造方法をさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

(実施例1)

反応装置として100ml四つ口フラスコを使用し、金属亜鉛(ナカライ社製、純度99%の亜鉛板を1cm×1cmにカットしたものを使用)60mmol、N, N - ジメチルホルムアミド(DMF)20mlを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら窒素気流下、15~20℃にて、(1)メタクリル酸ベンジル10mmol、(2)ヨウ化エチル50mmol、(3)無水酢酸50mmolをDMF40mlに溶かした溶液を約3

10

20

30

40

50

0分間で滴下し、室温下にて16時間攪拌した。反応終了後、反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液300mlに注ぎ、ジエチルエーテル100mlで3回抽出を行い、有機層を0.1%チオ硫酸ナトリウム水溶液50ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、飽和食塩水50mlで洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。抽出液をろ過し、溶媒を留去した後、生成物をカラムクロマトグラフィー（溶出液として、ヘキサン：酢酸エチル = 5 : 1の混合物を使用）によって精製することにより、2 - アセチル - 2 - メチルペンタン酸ベンジルエステルを62%の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.90 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3H), 1.12 - 1.19 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 1.70 - 1.77 (m, 1H), 1.84 - 1.92 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 5.16 (s, 2H) 及び 7.26 - 7.33 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 14.42, 17.51, 18.72, 26.05, 36.93, 59.73, 66.79, 128.07, 128.20, 128.39, 135.23, 172.61 及び 205.20 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 248 (M^+).

【0026】

(実施例2)

実施例1において、(2)ヨウ化エチルに代えてヨウ化メチルを使用した以外は、実施例1と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - エチル - 2 - メチル - 3 - オキソブタン酸ベンジルエステルを42%の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.81 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.82 (dq, $J = 14.0\text{ Hz}$, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 1.96 (dq, $J = 14.0\text{ Hz}$, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 2.06 (s, 3H), 5.16 (s, 2H) 及び 7.30 - 7.36 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 8.54, 18.17, 26.10, 27.66, 60.02, 66.80, 128.08, 128.20, 128.39, 135.23, 172.67 及び 205.22 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2970, 2940, 2880, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 234 (M^+).

【0027】

(実施例3)

実施例1において、(2)ヨウ化エチルに代えてヨウ化n-プロピルを使用した以外は、実施例1と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - アセチル - 2 - メチルヘキサン酸ベンジルエステルを55%の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.85 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.05 - 1.14 (m, 2H), 1.29 (sext, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 1.33 (s, 3H), 1.71 - 1.79 (m, 1H), 1.86 - 1.93 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 5.15 (d, $J = 12.4\text{ Hz}$, 1H), 5.18 (d, $J = 12.4\text{ Hz}$, 1H) 及び 7.29 - 7.37 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 13.84, 18.73, 23.03, 26.08, 26.28, 34.48, 59.68, 66.81, 138.15, 128.23, 128.40, 135.25, 172.66 及び 205.28 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 262 (M^+).

【0028】

(実施例4)

10

20

30

40

50

実施例 1 において、(2) ヨウ化エチルに代えてヨウ化イソプロピルを使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - アセチル - 2、4 - ジメチルペンタン酸ベンジルエステルを 64% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.83 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 0.88 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.54 - 1.68 (m, 1H), 1.75 (dd, $J = 14.4\text{ Hz}$, $J = 5.6\text{ Hz}$, 1H), 1.91 (dd, $J = 14.4\text{ Hz}$, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 2.05 (s, 3H), 5.13 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 1H), 5.18 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 1H) 及び 7.26 - 7.37 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 18.88, 23.42, 24.25, 24.49, 26.04, 42.85, 59.62, 66.98, 128.27, 128.29, 128.44, 135.11, 173.02, 及び 205.39 ppm.

IR (neat): 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 262 (M^+).

【0029】

(実施例 5)

実施例 1 において、(2) ヨウ化エチルに代えてヨウ化 n - ブチルを使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - アセチル - 2 - メチルヘプタン酸ベンジルエステルを 60% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.85 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H), 1.07 - 1.27 (m, 6H), 1.33 (s, 3H), 1.70 - 1.78 (m, 1H), 1.85 - 1.93 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 5.14 (d, $J = 12.2\text{ Hz}$, 1H), 5.18 (d, $J = 12.2\text{ Hz}$, 1H) 及び 7.27 - 7.36 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 13.95, 18.78, 22.37, 23.83, 26.10, 32.11, 34.77, 59.77, 66.85, 128.17, 128.25, 128.44, 135.31, 172.69 及び 205.29 ppm.

IR (neat): 3090, 3070, 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 276 (M^+).

【0030】

(実施例 6)

実施例 1 において、(2) ヨウ化エチルに代えてヨウ化シクロヘキシルを使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - (シクロヘキシルメチル) - 2 - メチル - 3 - オキソブタン酸ベンジルエステルを 75% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.84 - 1.25 (m, 6H), 1.35 (s, 3H), 1.50 - 1.62 (m, 5H), 1.69 (dd, $J = 14.4\text{ Hz}$, $J = 5.6\text{ Hz}$, 1H), 1.88 (dd, $J = 14.4\text{ Hz}$, $J = 6.8\text{ Hz}$, 1H), 5.13 (d, $J = 12.2\text{ Hz}$, 1H), 5.16 (d, $J = 12.2\text{ Hz}$, 1H) 及び 7.30 - 7.37 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 19.03, 26.00, 26.05, 26.24, 26.28, 33.82, 34.03, 34.71, 41.64, 59.41, 66.90, 128.24, 128.29, 128.39, 135.11, 172.98 及び 205.35 ppm.

IR (neat): 3066, 3030, 2920, 2850, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 302 (M^+).

【0031】

(実施例 7)

10

20

30

40

50

実施例 1 において、(1) メタクリル酸ベンジルに代えて - エチルアクリル酸ベンジルを使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - アセチル - 2 - エチルペンタン酸ベンジルエステルを 60% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.07 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.74 - 1.99 (m, 4H), 2.03 (s, 3H), 5.14 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 5.17 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H) 及び 7.29 - 7.36 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 8.21, 14.46, 17.13, 24.13, 26.67, 32.87, 63.92, 66.75, 128.20, 128.25, 128.41, 135.26, 172.22 及び 204.92 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2960, 2890, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 262 (M^+).

【0032】

(実施例 8)

実施例 1 において、(1) メタクリル酸ベンジルに代えて - プロピルアクリル酸ベンジルを使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - アセチル - 2 - プロピルペンタン酸ベンジルエステルを 58% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.01 - 1.14 (m, 4H), 1.73 - 1.93 (m, 4H), 2.03 (s, 3H), 5.15 (s, 2H) 及び 7.30 - 7.38 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 14.49, 17.24, 26.68, 33.57, 63.65, 66.75, 128.18, 128.22, 128.38, 135.26, 172.22 及び 204.85 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 276 (M^+).

【0033】

(実施例 9)

実施例 1 において、(3) 無水酢酸に代えて無水プロピオン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - メチル - 3 - オキソ - 2 - プロピルペンタン酸ベンジルエステルを 55% の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.11 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 1.71 - 1.79 (m, 1H), 1.84 - 1.91 (m, 1H), 2.34 (dq, $J = 17.4$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.39 (dq, $J = 1.4$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 5.16 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H) 及び 7.28 - 7.36 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 8.09, 14.48, 17.60, 18.93, 31.58, 37.11, 59.49, 66.80, 128.12, 128.25, 128.44, 135.32, 172.92 及び 208.12 ppm.

IR (neat): 3070, 3030, 2960, 2890, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 262 (M^+).

【0034】

(実施例 10)

実施例 1 において、(3) 無水酢酸に代えて無水酪酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2 - メチル - 3 - オキソ - 2 - プロピルヘキサン酸ベンジルエステルを 57% の収率で得た。

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H), 0.89 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.13 - 1.21 (m, 2H), 1.33 (s, 3H), 1.51 (sext, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 1.69 - 1.77 (m, 1H), 1.84 - 1.91 (m, 1H), 2.27 (dt, $J = 17.8\text{ Hz}$, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H) 2.32 (dt, $J = 17.8\text{ Hz}$, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 5.13 (d, $J = 12.8\text{ Hz}$, 1H), 5.16 (d, $J = 12.8\text{ Hz}$, 1H) 及び 7.27 - 2.32 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 13.57, 14.46, 17.15, 17.55, 18.76, 36.94, 40.19, 59.62, 66.77, 128.13, 128.23, 128.40, 135.30, 172.83 及び 207.27 ppm.

10

IR (neat): 3060, 3030, 2960, 2870, 1740, 1710 及び 1500 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 276 (M^+).

【0035】

(実施例11)

実施例1において、(1)メタクリル酸ベンジルに代えてメタクリロニトリルを使用した以外は、実施例1と同様の手順で反応、後処理を行うことにより、2-アセチルペンタンニトリルを75%の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.97 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.35 - 1.67 (m, 6H), 1.85 - 1.92 (m, 1H) 及び 2.41 ppm

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 13.81, 18.57, 22.11, 26.92, 39.00, 49.13, 121.11 及び 202.07 ppm.

IR (neat): 2970, 2880, 2240, 1730 及び 1460 cm^{-1} .

EI-MS: m/z 139 (M^+).

フロントページの続き

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 山本祥正、前川博史、西口郁三、電極還元反応による活性オレフィン類のワンポット二重炭素 - アシル化反応、エレクトロオーガニックケミストリー討論会講演要旨集、2003年、第66 - 67頁

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07C 67/313、69/66 - 69/738

C07C 253/30、255/17

CA(STN)

REGISTRY(STN)

JSTPlus(JDream2)