

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-255093

(P2008-255093A)

(43) 公開日 平成20年10月23日(2008.10.23)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------------|------------|-------------|
| C07C 29/38 (2006.01) | C07C 29/38 | 4C023 |
| C07C 33/30 (2006.01) | C07C 33/30 | 4C037 |
| C07C 39/19 (2006.01) | C07C 39/19 | 4C055 |
| C07C 37/11 (2006.01) | C07C 37/11 | 4C204 |
| C07C 33/48 (2006.01) | C07C 33/48 | 4H006 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 27 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2008-18887 (P2008-18887)
 (22) 出願日 平成20年1月30日 (2008.1.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-60595 (P2007-60595)
 (32) 優先日 平成19年3月9日 (2007.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (72) 発明者 小林 修
 東京都千代田区神田司町2-19
 (72) 発明者 ウーベ シュナイダー
 東京都文京区小石川2-3-28-302
 (72) 発明者 上野 雅晴
 東京都文京区千石1-17-10-101
 Fターム(参考) 4C023 BA01
 4C037 HA06

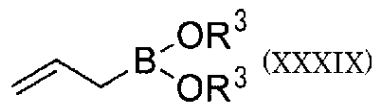
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法

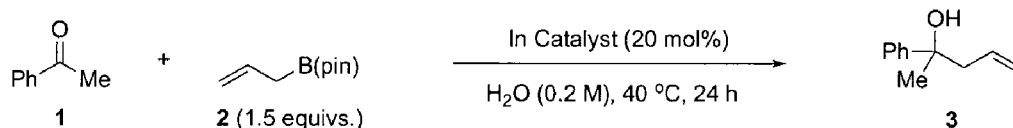
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 触媒量のインジウムを用いてケトン又はN-アシルヒドラゾンを実アリル化するホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法を提供する。

【解決手段】 式XXXIX



(式中、R³ は水素原子又は脂肪族炭化水素基) で表される、ホウ素を含むアリル化剤によってケトン又はN-アシルヒドラゾンを実アリル化するアリル化ケトンの製造方法であって、ケトン又はN-アシルヒドラゾンに対し1~50mol%の1価又は0価のインジウムを触媒として用いる。例えば下式の反応が例示される。



【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

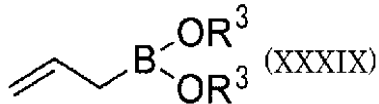
【請求項 1】

ホウ素を含むアリル化剤によってケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリル化するアリル化ケトンの製造方法であって、前記ケトン又はN-アシルヒドラゾンに対し1～50mol%の1価又は0価のインジウムを触媒として用いるホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法。

【請求項 2】

前記アリル化剤は、式XXXIX

【化 3 9】



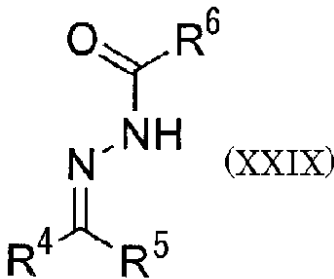
10

(式中、R³は水素原子又は脂肪族炭化水素基)で表される請求項1に記載のホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法。

【請求項 3】

前記N-アシルヒドラゾンは、式XXIX

【化 2 9】



20

(式中、R⁴は芳香族基、脂肪族基又は複素環基；R⁵は水素原子又は脂肪族基；R⁶は芳香族基)で表される請求項1又は2に記載のホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

この発明は、アリル化剤によってケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリル化するホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケトンのアリル化による生成物(例えば、三級ホモアリルアルコール)は有用な中間体であり、その効率的な製造方法の確立が要望されている。

一方、従来から、有機合成反応において0価のインジウムが広く用いられている。これは、0価のインジウムは容易に入手可能であり、無毒で安価、さらに使用前の活性化が通常は必要なく、水や水溶液の存在下でも活性を失わない等の利点によるものである。

40

インジウムを用いた反応としては、ハロゲン化アリルのBarbier型反応でアリルインジウム種が生成し、これが求電子剤と反応することが報告されている(非特許文献1参照)。又、近年、0価のインジウムがアリルパラジウム前駆体に対応するアリルインジウム試薬へ変換し、又は二級アルキルハライドに対応するアルキルラジカルへと変換する性質を有することが明らかにされている(非特許文献2参照)。

【0003】

又、イミン類のアリル化は重要な炭素-炭素結合生成物であり(非特許文献3)、生成物のホモアリルアミン類は整理活性物質等の有用な中間体となる(非特許文献4)。イミンのアリル化は、通常はハロゲン化アリルをBarbier型反応条件で調製したアリルインジ

50

ウム試薬を用いるが（非特許文献 5）、最近ではアリルパラジウム（非特許文献 6）やアリル水銀（非特許文献 7）から金属交換反応でアリルインジウムを調製する方法も報告されている。

しかしながら、他のアリル化反応方法では毒性の高いアリルスズ（非特許文献 8）や腐食性のあるアリルケイ素試薬（非特許文献 9）、又は活性化されたイミン誘導体（非特許文献 10）を用いる必要がある。一方、アシルヒドラゾン類は対応するカルボニル化合物から調製され、イミンに比べて非常に安定性が高い（非特許文献 11）。しかしながらアシルヒドラゾンを用いる触媒的アリル化反応は、ごく限られた基質でしか報告されていない（非特許文献 12）。

【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】L. A. Paquette, T. M. Mitzel, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 1931-1937

【非特許文献 2】H. Miyabe, T. Naito, Org. Biomol. Chem. 2004, 2, 1267-1270

【非特許文献 3】Kobayashi, S.; Ishitani, H. Chem. Rev. 1999, 99, 1069

【非特許文献 4】Ding, H.; Friestad, G. K. Synthesis 2005, 2815

【非特許文献 5】Loh, T.-P.; Ho, D. S.-C.; Xu, K.-C.; Sim, K.-Y. Tetrahedron Lett. 1997, 38, 865

【非特許文献 6】Cooper, I. R.; Grigg, R.; MacLachlan, W. S.; Sridharan, V.; Thornton-Pett, M. Tetrahedron Lett. 2003, 44, 403

【非特許文献 7】Chan, T. H.; Yang, Y. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3228

【非特許文献 8】Nakamura, H.; Nakamura, K.; Yamamoto, Y. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4242

【非特許文献 9】Nakamura, K.; Nakamura, H.; Yamamoto, Y. J. Org. Chem. 1999, 64, 2614

【非特許文献 10】Ferraris, D.; Dudding, T.; Young, B.; Drury, W. J. III; Lectka, T. J. Org. Chem. 1999, 64, 2168

【非特許文献 11】Oyamada, H.; Kobayashi, S. Synlett 1998, 249

【非特許文献 12】Cook, G. R.; Maity, B. C.; Kargbo, R. Org. Lett. 2004, 6, 1741

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記した従来技術の場合、化学量論量（基質と同一の量）のインジウムが必要であるという問題があった。

従って、本発明は、触媒量のインジウムを用いてケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリル化するホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

このような課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究した結果、ホウ素を含むアリル化剤を用いることにより、触媒量のインジウムでアリル化反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明のホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドの製造方法は、ホウ素を含むアリル化剤によってケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリル化し、前記ケトン又はN-アシルヒドラゾンに対し1～50mol%の1価又は0価のインジウムを触媒として用いるものである。

【 0 0 0 8 】

前記アリル化剤は、式I

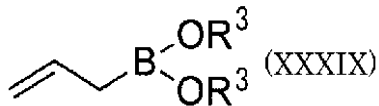
10

20

30

40

【化39】

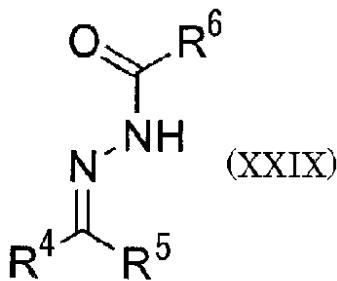


(式中、 R^3 は水素原子又は脂肪族炭化水素基)で表されることが好ましい。

【0009】

前記N-アシルヒドラゾンは、式XXIX

【化29】



10

(式中、 R^4 は芳香族基、脂肪族基又は複素環基； R^5 は水素原子又は脂肪族基； R^6 は芳香族基)で表されることが好ましい。

【発明の効果】

20

【0010】

本発明によれば、触媒量のインジウムを用いてケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリルポロネートによりアリル化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、触媒量のインジウムの存在下、ホウ素を含むアリル化剤によってケトン又はN-アシルヒドラゾンをアリル化するものである。

ホウ素を含むアリル化剤としては、以下の式II

【化2】



30

に示すアリルポロネート(R は水素原子または脂肪族炭化水素基をあらわす)又はアリルポレートが挙げられる。

特に、アリル化剤として、式I

【化1】



40

で表されるピコナルアリルポレートを用いることが好ましい。

【0012】

一価のインジウムの場合、ホウ素原子と置換する(トランスメタル化)ことで高活性なアリルインジウムが生成するか、又はインジウムがホウ素原子に配位することでアリルポロネートの活性が向上すると考えられる。0価のインジウムの場合は、前述のトランスメタル化、又は、インジウムから一電子がホウ素に移動することによりラジカル機構で反応が進行していると考えられる。

【0013】

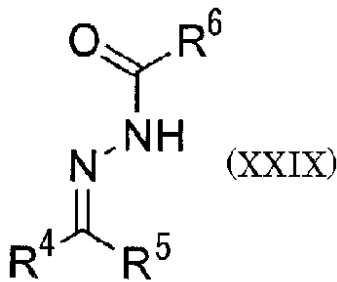
ケトンとしては、特に制限されず、例えば、環式ケトン、非環式ケトン、芳香族ケトン、複素環ケトン、脂肪族ケトン等を用いることができる。つまり本発明は、広い基質一般

50

性を有する。又、ケトンとしては、アミノ基、水酸基、メトキシ基、クロロ基、プロモ基、ニトロ基、アミド基などの種々の官能基を構造に含むものを用いることができる。

又、式XXIX

【化29】



10

(式中、R⁴は芳香族基、脂肪族基又は複素環基；R⁵は水素原子又は脂肪族基；R⁶は芳香族基)で表されるN-アシルヒドラゾンを用いることもできる。

【0014】

ケトン及びN-アシルヒドラゾンのアリル化の触媒として、前記ケトン又はN-アシルヒドラゾンに対し1～50mol%の1価又は0価のインジウムを用いる。前記ケトンに対するインジウムの量は、好ましくは1～20mol%、より好ましくは5～20mol%である。

1価のインジウムとしては、ヨウ化インジウム、臭化インジウム、塩化インジウム等のハロゲン化インジウム、またはインジウムトリフラートを好適に用いることができる。本発明で用いるインジウムは、水又は有機溶媒中に溶解又は分散させて用いることができ、有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、エタノール、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルを例示することができる。特に、水を溶媒とする場合は、環境負荷が少なくなる。

20

但し、N-アシルヒドラゾンのアリル化においては、溶媒としてトルエンにメタノールを加えた系が適しており、水を溶媒とすると収率が低下する傾向にある。

【0015】

本発明において、反応系の溶媒中の各成分の濃度はそれぞれ0.01～5mol/lであることが好ましい。

この反応の温度は、好ましくは-78～60℃である。

30

この反応時間は、数分～数10時間程度である。

この反応系には上記成分のほか、適宜、触媒や界面活性剤等の公知の添加剤を添加してもよい。

【0016】

本発明の製造方法によって得られる生成物としては、2-フェニル-4-ペンテン-2-オール等、様々な置換基を有する三級ホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドを例示することができる。

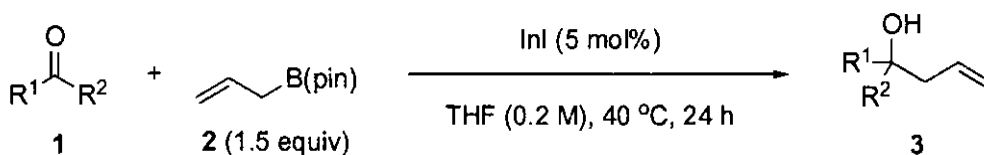
生成物は、抽出、カラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の一般的精製法を利用して回収できる。

【0017】

40

R₁R₂=Oで表されるケトンに対し、式Iで表されるピコナールアリルボレートをアリル化剤として用いた場合の反応式を式III

【化3】



に示す。

ここで、R₁、R₂としては、芳香族基、複素環基、脂肪族基等が挙げられる。

50

【 0 0 1 8 】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

【 0 0 1 9 】

なお、以下の各実施例において、特に記載しない限り、全ての溶媒とケトン（市販のもの）は使用前にアルゴン下で蒸留又は再結晶した。市販品であるピナコールアリルポロネート2は既知法（Y.-C. Teo, J.-D. Goh, T.-P. Loh, Org. Lett. 2005, 7, 2743-2745）の改良法で調製した。

インジウム触媒として、ヨウ化インジウム(I) (10mesh-beads or powdered form; 99.999%), 塩化インジウム(I) (powder; 99.999%), 臭化インジウム(I) (10 mesh-beads or powdered form; 99.999%), 0価インジウム (100 mesh-powder; 99.99%), ヨウ化インジウム(III) (powder; 99.998%), インジウム(III)トリフラート (powder, 99+%), InCl₃(anhydrous powder, 99.999%), InBr₃(anhydrous powder, 99.999%), In(OH)₃(nanopowder, 99.99%)は全てAldrich社の市販品であり、さらなる精製を行わずに用いた。全ての反応操作は乾燥したガラス器具を用い、アルゴン下で行った。

10

【 0 0 2 0 】

又、生成物の同定は、以下のNMR, IR, マススペクトル、及びクロマトグラフィーを用いた。NMR スペクトルは日本電子製のJEOL JNM-ECX400 を用い CDCl₃ もしくはDMSO-d₆ 中で測定し、テトラメチルシラン(TMS; δ = 0.00 ppm) 及び非重水素化DMSO シグナル (δ = 2.49 ppm) を ¹H NMRの内部標準とした。また、次の非重水素化溶媒シグナル (CDCl₃: δ = 77.00 ppm; DMSO-d₆: δ = 39.50 ppm) を ¹³C NMRの内部標準として用いた。IR スペクトルはJASCO FT/IR-610 を用いて測定した。ESI 高分解能マススペクトル(ESI-HRMS) はブルカダルトニクスBioTOF IIを用いて測定した。カラムクロマトグラフィーはSilica gel 60 (Merck) を用い、分取用薄層クロマトグラフィーはWakogel B-5Fを用いて行った。

20

【 実施例 1 】

【 0 0 2 1 】

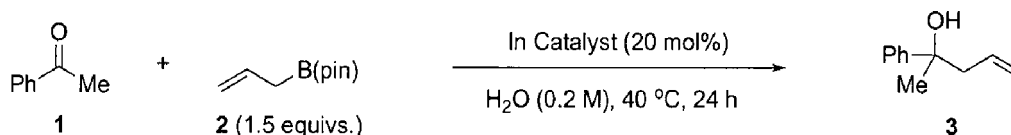
<種々のインジウム触媒による、水中でのケトンのアリル化>

セプタム栓をし、乾燥した10mLの攪拌子入りシュレンク型フラスコに、アルゴン雰囲気下、純水(2.5ml, 0.2mol/L) 及び、上記した各種インジウム触媒20mol%を加えた後、ケトン1(0.5mmol) およびピナコールアリルポロネート 2 (0.75mmol; 1.5equiv) を順次加えた。アルゴン雰囲気下、40℃で24時間激しく攪拌し、塩化メチレンで希釈した後に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。相分離後、水相から塩化メチレンで三回の抽出を行い、有機相を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過の後に減圧濃縮した。残さをシリカゲルクロマトグラフィー（溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル=99:1~1:1）にて精製し、対応する三級ホモアリルアルコール3を得た。

30

反応式を式IV

【 化 4 】



40

に示す。

【 0 0 2 2 】

実施例 1 で得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

| Entry | In ^I Catalyst | Yield (%) | Entry | In ^{III} Catalyst | Yield (%) |
|-------|--|-----------|-------|----------------------------|-----------|
| 1 | InCl | 31 | 6 | InCl ₃ | 22 |
| 2 | InBr | 52 | 7 | InBr ₃ | 16 |
| 3 | InI | 55-60 | 8 | InI ₃ | 16 |
| 4 | In ⁰ + InI ₃ (2:1) | 51 | 9 | In(OH) ₃ | 30 |
| 5 | In ⁰ + I ₂ (1:1) | 26 | 10 | In(OTf) ₃ | 39 |

10

【0024】

表 1 より、1 価のインジウム（特に、InBr, InI）を用いた場合に収率が最も高くなった。

【実施例 2】

【0025】

<種々のインジウム触媒による、THF 中でのケトンのアリル化>

20

溶媒として純水の代わりにテトラヒドロフラン（THF; 2.5ml, 0.2mol/L）を用い、インジウム触媒の添加量を表 2 に示すように変化させたこと以外は、実施例 1 とまったく同様にして三級ホモアリルアルコール3を得た。

実施例 2 で得られた結果を表 2 に示す。

【0026】

【表 2】

| Entry | Indium Catalyst [mol%] | Yield [%] ^[a] |
|-------|--|--------------------------|
| 1 | — | trace |
| 2 | InI [100] | quant. |
| 3 | InI [50] | quant. |
| 4 | InI [20] | 99 |
| 5 | InI [10] | 85 |
| 6 | InI [5] | 88 |
| 7 | InI [1] | 70 (99) ^[b] |
| 8 | In ⁰ [20] + InI ₃ [10] | quant. |
| 9 | In ⁰ [20] | 4 |
| 10 | InI ₃ [10] | 3 |
| 11 | InCl [20] | 65 |
| 12 | InBr [20] | 87 |
| 13 | InOTf [20] | 39 |
| 14 | In(OTf) ₃ [20] | 16 |

30

40

【0027】

表 2 より、一価のインジウム触媒の量を 1 mol% にまで減らしても反応が収率よく進行した。1 価のインジウム触媒の中ではヨウ化インジウムが良好であった。また、0 価のインジウム触媒や 3 価のインジウム触媒はそれぞれ単独では反応はほとんど進行しないが、0 価と 3 価のインジウム触媒と共に用いると反応が進行した。これは系内で 1 価のインジウムが生成しているためと思われる。

【実施例 3】

50

【 0 0 2 8 】

<0価インジウムによる、種々の溶媒中でのケトンのアリル化>

溶媒として純水の代わりに表3に示すものを0.2mol/L用い、インジウム触媒として0価インジウムを用いたこと以外は、実施例1とまったく同様にして三級ホモアリルアルコール3を得た。

実施例3で得られた結果を表3に示す。

【 0 0 2 9 】

【表3】

| Entry | In ⁰ (X mol%) | Conditions | Yield (%) |
|-------|--------------------------|---------------------------------|-----------|
| 1 | --- | H ₂ O | 3-5 |
| 2 | 100 | H ₂ O | 83 |
| 3 | 20 | H ₂ O | 75 |
| 4 | 10 | H ₂ O | 65 |
| 5 | 20 | H ₂ O, 48 h | 80 |
| 6 | 20 | H ₂ O, 20 °C | 85 |
| 7 | 20 | H ₂ O, 0 °C | 12 |
| 8 | 20 | H ₂ O, 80 °C | 35 |
| 9 | 20 | Neat | 5 |
| 10 | 20 | THF | 4 |
| 11 | 20 | EtOH | 50 |
| 12 | 20 | THF / H ₂ O (1/1) | 30 |
| 13 | 20 | EtOH / H ₂ O (1/1) | 59 |
| 14 | 20 | H ₂ O, 2 (2.0 equiv) | 87 |
| 15 | 20 | H ₂ O, 2 (2.5 equiv) | 95 |

10

20

30

【 0 0 3 0 】

表3より、水中で高い収率を示すことが判明した。

【実施例4】

【 0 0 3 1 】

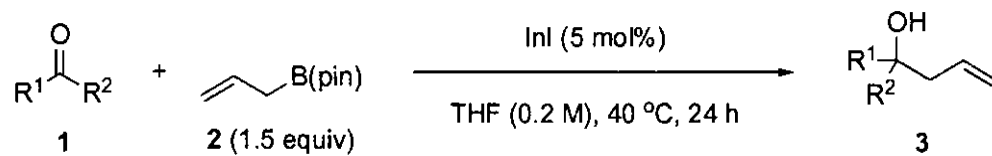
<種々のケトンに対する、ヨウ化インジウム触媒によるTHF中でのアリル化>

ケトン1の代わりに表4に示すケトンを用い、溶媒として純水の代わりにテトラヒドロフラン (THF; 2.5ml, 0.2mol/L) を用い、インジウム触媒としてヨウ化インジウム(I) (6.0 mg; 5mol%) 用いたこと以外は、実施例1とまったく同様にして対応する三級ホモアリルアルコールを得た。

反応式を式III

40

【化 3】

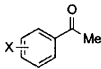
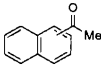
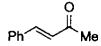
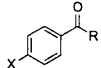
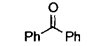
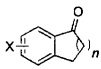
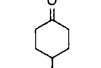
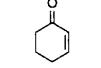
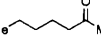
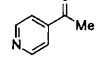
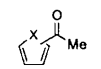
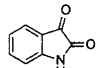


に示す。

実施例 4 で得られた結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

| Entry | Ketones 1 | Yield [%] ^[a] |
|-------|--|--------------------------|
| 1 | 1a : X = H | 88 |
| 2 |  1b : X = 3,5-di-OH | quant. |
| 3 | 1c : X = 2-Br | 97 |
| 4 | 1d : X = 4-NH ₂ | 99 |
| 5 | 1e : X = 4-NO ₂ | 91 |
| 6 |  1f : 1-naphthyl | quant. |
| 7 | 1g : 2-naphthyl | 98 |
| 8 |  1h | quant. |
| 9 | 1i : R = Et, X = OH | 98 |
| 10 |  1j : R = Et, X = Cl | 99 |
| 11 | 1k : R = ⁿ Pr, X = Cl | 90 |
| 12 |  1l | 99 |
| 13 | 1m : n = 1, X = 5-OMe | 81 |
| 14 |  1n : n = 1, X = 6-Me | 85 |
| 15 | 1o : n = 2, X = 6-OMe | 70 |
| 16 |  1p : X = H | 90 |
| 17 | 1q : X = Ph | 72 ^[b] |
| 18 |  1r | 70 |
| 19 |  1s | 81 |
| 20 |  1t | 55 |
| 21 | 1u : X = O, 2-furyl | 92 |
| 22 |  1v : X = S, 2-thienyl | 98 |
| 23 | 1w : X = S, 3-thienyl | quant. |
| 24 |  1x | 80 |

10

20

30

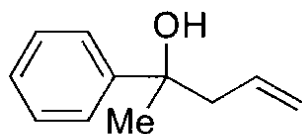
40

なお、表4におけるEntry1~24は、それぞれ以下の生成物3a~3xに対応するケトンと収率の組合せである。

【0034】

生成物3a ; 2-Phenylpent-4-en-2-ol (3a; entry 1): ケトンとしてacetophenone (1a)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 88%)として得られ、式V

【化5】



3a

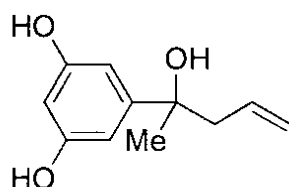
で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.55 (s, 3H), 2.08 (br s, 1H), 2.50 (dd, J = 8.4 Hz, J = 13.2 Hz, 1H), 2.69 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.2 Hz, 1H), 5.11-5.16 (m, 2H), 5.57-5.68 (m, 1H), 7.22-7.45 (m, 5H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.87, 48.43, 73.59, 119.44, 124.73, 126.59, 128.14, 133.65, 147.61; IR (neat): ν = 3433, 3075, 2978, 2930, 1639, 1494, 1446, 1374, 1069, 999, 915, 866, 767, 700, 658, 567 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 145.1012, found: m/z = 145.1008.

【0035】

生成物3b ; 5-(2-Hydroxypent-4-en-2-yl)benzene-1,3-diol (3b; entry 2): ケトンとして1-(3,5-dihydroxyphenyl)ethanone (1b)を用いたときに無色粘性液体 (収率: quant.)として得られ、式VI

【化6】



3b

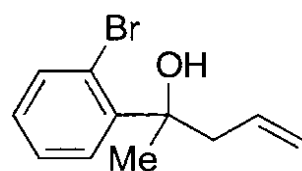
で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.41 (s, 3H), 2.30 (br s, 1H), 2.36 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.56 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 5.00-5.09 (m, 2H), 5.50-5.63 (m, 1H), 6.20 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 6.41 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 6.80 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.59, 48.14, 73.77, 101.21, 104.31, 119.33, 133.70, 150.64, 157.26; IR (neat): ν = 3276, 2978, 2255, 1602, 1445, 1338, 1268, 1159, 1048, 1025, 1000, 918, 846, 736, 704 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 177.0910, found: m/z = 177.0914.

【0036】

生成物3c ; 2-(2-Bromophenyl)pent-4-en-2-ol (3c; entry 3): ケトンとして1-(2-bromophenyl)ethanone (1c)を用いたときに無色液体 (収率: 97%);として得られ、式VII

【化7】



3c

10

20

30

40

50

で表されるものであった。

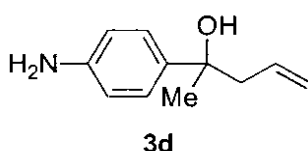
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.67 (s, 3H), 2.59 (dd, J = 8.0 Hz, J = 14.4 Hz, 1H), 2.59 (br s, 1H), 3.23 (dd, J = 6.4 Hz, J = 14.4 Hz, 1H), 5.02-5.11 (m, 2H), 5.45-5.55 (m, 1H), 7.04 (dt, J = 1.6 Hz, J = 7.6 Hz, 1H), 7.20-7.28 (m, 1H), 7.52 (dd, J = 0.8 Hz, J = 7.6 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 1.6 Hz, J = 7.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 27.27, 45.02, 74.60, 119.32, 119.93, 127.37, 128.22, 128.51, 133.58, 135.00, 144.96; IR (neat): ν = 3464, 3073, 2977, 2932, 1639, 1562, 1463, 1432, 1375, 1345, 1270, 1016, 919, 864, 758, 739, 723 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 223.0117, found: m/z = 223.0114.

【 0 0 3 7 】

10

生成物3d ; 2-(4-Aminophenyl)pent-4-en-2-ol (3d; entry 4): ケトンとして1-(4-aminophenyl)ethanone (1d)を用いたときに淡黄色粘性液体 (収率: 99%)として得られ、式VIII

【化8】



で表されるものであった。

20

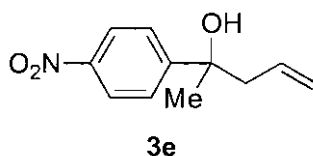
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.43 (s, 3H), 1.88 (br s, 1H), 2.39 (dd, J = 8.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.57 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 3.57 (br s, 2H), 4.98-5.08 (m, 2H), 5.51-5.64 (m, 1H), 6.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.82, 48.49, 73.36, 114.81, 119.07, 125.81, 134.06, 137.82, 144.91; IR (neat): ν = 3357, 2976, 2928, 1620, 1517, 1434, 1373, 1268, 1183, 1074, 999, 916, 830, 737 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 178.1226, found: m/z = 178.1226.

【 0 0 3 8 】

生成物3e ; 2-(4-Nitrophenyl)pent-4-en-2-ol³ (3e; entry 5): ケトンとして1-(4-nitrophenyl)ethanone (1e)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 91%)として得られ、式IX

30

【化9】



で表されるものであった。

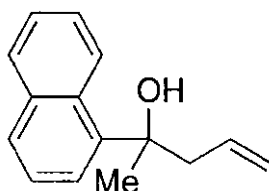
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.55 (s, 3H), 2.17 (s, 1H), 2.51 (dd, J = 8.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.65 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 5.10-5.15 (m, 2H), 5.51-5.62 (m, 1H), 7.59 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 9.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.82, 48.23, 73.64, 120.55, 123.42, 125.89, 132.42, 146.73, 155.00; IR (neat): ν = 3542, 3077, 2979, 2932, 1640, 1603, 1519, 1454, 1409, 1349, 1109, 1069, 1013, 998, 922, 854, 757, 741,

40

【 0 0 3 9 】

生成物3f ; 2-(Naphthalen-1-yl)pent-4-en-2-ol (3f; entry 6): ケトンとして1-(naphthalen-4-yl)ethanone (1f)を用いたときに白色固体 (収率: quant.)として得られ、式X

【化 1 0】

**3f**

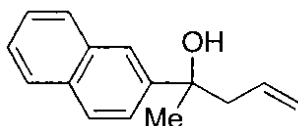
で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.73 (s, 3H), 2.22 (s, 1H), 2.73 (dd, J = 7.6 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 3.02 (dd, J = 6.8 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 5.00-5.07 (m, 2H), 5.52-5.62 (m, 1H), 7.30-7.43 (m, 4H), 7.49 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.59, 47.20, 75.21, 119.24, 123.65, 124.75, 125.09, 125.29, 126.77, 128.56, 129.18, 130.77, 133.88, 134.88, 142.13; IR (KBr): ν = 3242, 2973, 1639, 1599, 1508, 1449, 1366, 1273, 1130, 1103, 1065, 1022, 993, 935, 913, 874, 806, 779 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 195.1168, found: m/z = 195.1161.

【 0 0 4 0】

生成物3g ; 2-(Naphthalen-2-yl)pent-4-en-2-ol² (3g; entry 7): ケトンとして1-(naphthalen-3-yl)ethanone (1g)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 98%)として得られ、式XI

【化 1 1】

**3g**

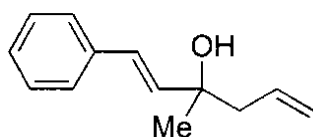
で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.54 (s, 3H), 2.13 (s, 1H), 2.50 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.71 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 5.01-5.09 (m, 2H), 5.48-5.58 (m, 1H), 7.34-7.46 (m, 3H), 7.72-7.76 (m, 3H), 7.83 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.90, 48.25, 73.77, 119.55, 123.18, 123.52, 125.67, 126.03, 127.44, 127.87, 128.12, 132.22, 133.14, 133.57, 144.95; IR (neat): ν = 3450, 3060, 2979, 2932, 1638, 1601, 1506, 1435, 1376, 1272, 1131, 998, 911, 857, 819, 748, 478 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 195.1168, found: m/z = 195.1163.

【 0 0 4 1】

生成物3h ; (E)-3-Methyl-1-phenylhexa-1,5-dien-3-ol (3h; entry 8): ケトンとして(E)-4-phenylbut-3-en-2-one (1h)を用いたときに淡黄色液体 (収率: quant.)として得られ、式XII

【化 1 2】

**3h**

で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.31 (s, 3H), 1.75 (s, 1H), 2.28 (dd, J = 8.0 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 2.50 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.71 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 5.01-5.09 (m, 2H), 5.48-5.58 (m, 1H), 7.34-7.46 (m, 3H), 7.72-7.76 (m, 3H), 7.83 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.90, 48.25, 73.77, 119.55, 123.18, 123.52, 125.67, 126.03, 127.44, 127.87, 128.12, 132.22, 133.14, 133.57, 144.95; IR (neat): ν = 3450, 3060, 2979, 2932, 1638, 1601, 1506, 1435, 1376, 1272, 1131, 998, 911, 857, 819, 748, 478 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 195.1168, found: m/z = 195.1163.

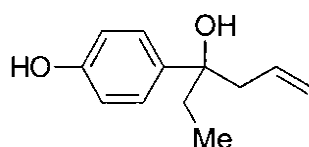
z, $J = 13.6$ Hz, 1H), 2.37 (dd, $J = 6.4$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 5.07-5.11 (m, 2H), 5.71-5.82 (m, 1H), 6.22 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.13-7.32 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 27.95, 47.30, 72.31, 119.31, 126.39, 127.38, 128.53, 133.53, 136.18, 136.87$; IR (neat): $\nu = 3399, 3078, 3026, 2976, 2928, 1639, 1599, 1494, 1447, 1372, 1273, 1101, 970, 917, 851, 792, 748, 693, 599, 531$ cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: $m/z = 171.1168$, found: $m/z = 171.1162$.

【 0 0 4 2 】

生成物3i ; 4-(3-Hydroxyhex-5-en-3-yl)phenol (3i; entry 9): ケトンとして1-(4-hydroxyphenyl)propan-1-one (1i)を用いたときに白色固体 (収率: 98%)として得られ、式 XIII

10

【 化 1 3 】



3i

で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.74$ (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.79 (dq, $J = 3.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.97 (s, 1H), 2.45 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 2.67 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 5.06-5.14 (m, 2H), 5.51-5.63 (m, 1H), 5.86 (br s, 1H), 6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 7.84, 35.21, 46.79, 75.91, 114.83, 119.52, 126.76, 133.60, 137.91, 154.08$; IR (KBr): $\nu = 3219, 2935, 1609, 1574, 1513, 1436, 1359, 1286, 1257, 1228, 1174, 1019, 915, 880, 831, 735$ cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: $m/z = 175.1117$, found: $m/z = 175.1113$.

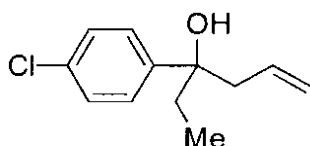
20

【 0 0 4 3 】

生成物3j ; 3-(4-Chlorophenyl)hex-5-en-3-ol (3j; entry 10): ケトンとして1-(4-chlorophenyl)propan-1-one (1j)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 99%)として得られ、式 XIV

30

【 化 1 4 】



3j

で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.68$ (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.74 (dq, $J = 3.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.90 (s, 1H), 2.41 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 2.60 (dd, $J = 6.4$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 5.04-5.08 (m, 2H), 5.43-5.53 (m, 1H), 7.21-7.27 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 7.71, 35.21, 46.88, 75.74, 119.91, 126.94, 128.14, 132.22, 133.11, 144.29$; IR (neat): $\nu = 3451, 3115, 2979, 1639, 1490, 1462, 1094, 1013, 981, 919, 877, 829, 753, 590, 414$ cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}^+ = [\text{M}-\text{OH}]^+$: $m/z = 193.0779$, found: $m/z = 193.0780$.

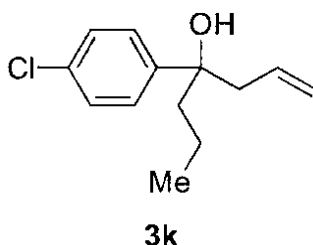
40

【 0 0 4 4 】

生成物3k ; 4-(4-Chlorophenyl)hept-1-en-4-ol (3k; entry 11): ケトンとして1-(4-chlorophenyl)butan-1-one (1k)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 90%)として得られ、式 XV

50

【化 1 5】



で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.77 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.91-1.02 (m, 1H), 1.20-1.29 (m, 1H), 1.62-1.74 (m, 2H), 1.92 (s, 1H), 2.40 (dd, J = 8.4 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 2.60 (dd, J = 6.4 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 5.03-5.08 (m, 2H), 5.42-5.52 (m, 1H), 7.21-7.26 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 14.33, 16.69, 44.99, 47.27, 75.57, 119.96, 126.83, 128.15, 132.18, 133.08, 144.65; IR (neat): ν = 3467, 3077, 2959, 2872, 1639, 1490, 1456, 1399, 1093, 1013, 968, 919, 830, 757, 619 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 207.0935, found: m/z = 207.0940.

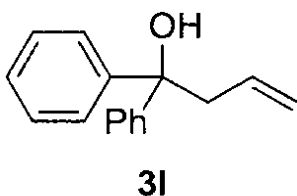
10

【0 0 4 5】

生成物3l; 1,1-Diphenylbut-3-en-1-ol (3l; entry 12): ケトンとして benzophenone (11) を用いたときに無色粘性液体 (収率: 99%) として得られ、式 XVI

20

【化 1 6】



で表されるものであった。

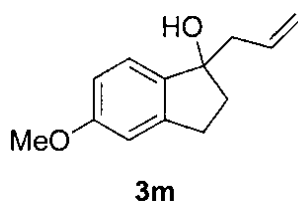
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.47 (s, 1H), 3.00 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 5.08-5.18 (m, 1H), 5.53-5.64 (m, 1H), 7.11-7.38 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 46.67, 76.85, 120.46, 125.95, 126.84, 128.14, 133.40, 1146.48; IR (neat): ν = 3456, 3063, 1638, 1599, 1494, 1447, 1347, 1167, 1054, 991, 911, 754, 730, 700, 670, 621, 573 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 207.1168, found: m/z = 207.1164.

30

【0 0 4 6】

生成物3m; 1-Allyl-2,3-dihydro-5-methoxy-1H-inden-1-ol (3m; Tentry 13): ケトンとして 2,3-dihydro-5-methoxyinden-1-one (1m) を用いたときに淡黄色液体 (収率: 81%) として得られ、式 XVII

【化 1 7】



40

で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.98 (br s, 1H), 2.05-2.16 (m, 1H), 2.29-2.40 (m, 1H), 2.53 (dd, J = 6.8 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.65 (dd, J = 7.6 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.74-2.85 (m, 1H), 2.94-3.05 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 5.13-5.22 (m, 2H), 5.79-5.94 (m, 1H), 6.76-6.84 (m, 2H), 7.27 (d, J = 6.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 1

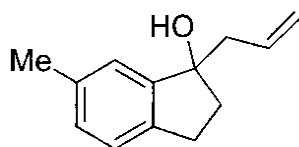
50

00 MHz): δ = 29.48, 39.95, 45.15, 55.38, 82.25, 109.76, 112.89, 118.657, 123.63, 133.93, 139.29, 144.85, 160.11; IR (neat): ν = 3419, 3073, 2939, 2835, 1606, 1491, 1435, 1305, 1255, 1144, 1102, 1033, 998, 917, 845, 821, 738 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 187.1117, found: m/z = 187.1116.

【 0 0 4 7 】

生成物3n ; 1-Allyl-2,3-dihydro-6-methyl-1H-inden-1-ol (3n; entry 14): ケトンとして2,3-dihydro-6-methylinden-1-one (1n)を用いたときに無色液体 (収率: 85%)として得られ、式XVIII

【化 1 8】



3n

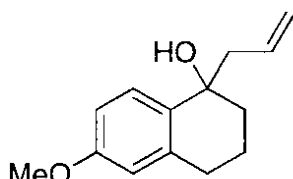
で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.98-2.09 (m, 1H), 2.00 (s, 1H), 2.28-2.37 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.49 (dd, J = 6.8 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.61 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.71-2.79 (m, 1H), 2.90-2.97 (m, 2H), 5.13-5.18 (m, 2H), 5.79-5.90 (m, 1H), 7.05-7.13 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21.33, 28.97, 39.87, 44.94, 82.62, 118.75, 123.33, 124.62, 129.13, 133.83, 136.28, 139.94, 147.14; IR (neat): ν = 3387, 3075, 3008, 2925, 2854, 2246, 1639, 1493, 1440, 1319, 1265, 1168, 1054, 997, 911, 816, 735 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 171.1168, found: m/z = 171.1166.

【 0 0 4 8 】

生成物3o ; 1-Allyl-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxynaphthalen-1-ol (3o; entry 15): ケトンとして3,4-dihydro-6-methoxynaphthalen-1(2H)-one (1o)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 70%);として得られ、式XIX

【化 1 9】



3o

で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.71-2.04 (m, 4H), 1.91 (br s, 1H), 2.58 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.63-2.82 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 5.06-5.14 (m, 2H), 5.70-5.84 (m, 1H), 6.58 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.76 (dd, J = 2.8 Hz, J = 8.8 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 19.70, 30.18, 36.24, 47.07, 55.12, 71.58, 112.55, 113.02, 118.39, 127.71, 134.10, 134.20, 138.39, 158.39; IR (neat): ν = 3433, 3072, 2935, 2835, 1608, 1576, 1499, 1444, 1320, 1254, 1159, 1127, 1039, 1011, 970, 914, 836, 743 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 201.1274, found: m/z = 201.1272.

【 0 0 4 9 】

生成物3p ; 1-Allylcyclohexanol (3p; entry 16): ケトンとしてcyclohexanone (1p)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 90%)として得られ、式XX

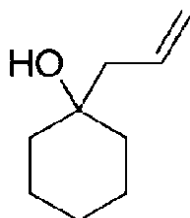
10

20

30

40

【化 2 0】



3p

10

で表されるものであった。

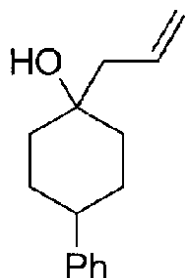
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.15-1.61 (m, 10H), 1.80 (br s, 1H), 2.15 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 2.34 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 4.94-5.11 (m, 2H), 5.71-5.88 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21.98, 25.61, 37.03, 46.59, 71.25, 117.86, 133.75; IR (neat): ν = 3437, 3075, 2939, 2865, 1457, 1369, 1310, 1144, 1082, 1035, 911, 780 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{15}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z 123.1168, found: m/z 123.1169.

【 0 0 5 0】

生成物 3q; 1-Allyl-4-phenylcyclohexanol (3q; entry 17): ケトンとして 4-phenylcyclohexanone (1q) を用いたときに Major diastereoisomer が淡黄色液体 (収率: 61%) として得られ、式 XXI

20

【化 2 1】



3q

30

で表されるものであった。

Major diastereoisomer; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.36 (s, 1H), 1.46-1.56 (m, 2H), 1.67-1.78 (m, 4H), 1.79-1.92 (m, 2H), 2.40 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.46 (tt, J = 3.2 Hz, J = 12.4 Hz, 1H), 5.10-5.19 (m, 2H), 5.85-5.98 (m, 1H), 7.13-7.32 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.24, 37.24, 44.03, 48.60, 69.94, 119.01, 125.93, 126.85, 128.31, 133.53, 147.20; IR (neat): ν = 3419, 3074, 3026, 2926, 2859, 1638, 1602, 1494, 1443, 1219, 1144, 1029, 1001, 975, 914, 868, 757, 699, 533 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{19}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 199.1481, found: m/z = 199.1473;

40

Minor diastereoisomer: 白色固体 (収率: 11%); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.51-1.66 (m, 5H), 1.77-1.92 (m, 4H), 2.41 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.51-2.62 (m, 1H), 5.12-5.22 (m, 2H), 5.83-5.97 (m, 1H), 7.14-7.32 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 30.93, 38.18, 41.31, 43.39, 71.35, 119.17, 126.08, 126.79, 128.37, 133.40, 146.35; IR (KBr): ν = 3315, 3025, 2923, 2860, 1637, 1493, 1451, 1429, 1227, 1136, 1030, 998, 904, 877, 760, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{19}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 199.1481, found: m/z = 199.1483.

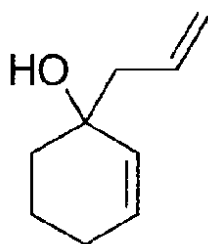
【 0 0 5 1】

生成物 3r; 1-Allylcyclohex-2-enol (3r; entry 18): ケトンとして cyclohex-2-enone

50

(1r)を用いたときに淡黄色液体(収率: 70%)として得られ、式XXII

【化22】



3r

10

で表されるものであった。

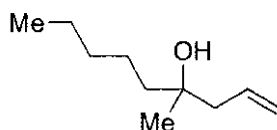
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.60-1.72 (m, 4H), 1.81-2.04 (m, 3H), 2.23 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 4.98-5.10 (m, 2H), 5.55 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 5.71-5.87 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 18.72, 24.84, 35.11, 46.49, 68.85, 118.05, 129.73, 131.89, 133.47; IR (neat): ν = 3445, 3070, 2942, 2855, 1642, 1460, 1379, 1139, 1066, 1035, 997, 769 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 121.1012, found: m/z = 121.1010.

【0052】

生成物3s; 4-Methylnon-1-en-4-ol (3s; entry 19): ケトンとして heptan-2-one (1s) を用いたときに淡黄色液体(収率: 81%)として得られ、式XXIII

20

【化23】



3s

で表されるものであった。

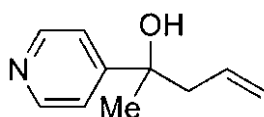
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.21-1.45 (m, 9H), 2.20 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 5.05-5.16 (m, 2H), 5.77-5.91 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 14.04, 22.63, 23.51, 26.71, 32.37, 41.83, 46.25, 72.18, 118.59, 134.10; IR (neat): ν = 3387, 3076, 2932, 2861, 1640, 1461, 1376, 1309, 1143, 1080, 1038, 998, 913, 781 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 139.1481, found: m/z = 139.1479.

30

【0053】

生成物3t; 2-(Pyridin-4-yl)pent-4-en-2-ol (3t; entry 20): ケトンとして 1-(pyridin-4-yl)ethanone (1t) を用いたときに無色粘性液体(収率: 55%)として得られ、式XIV

【化24】



3t

40

で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.47 (s, 3H), 2.43 (dd, J = 8.4 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 2.56 (dd, J = 6.4 Hz, J = 14.0 Hz, 1H), 2.77 (br s, 1H), 5.04-5.09 (m, 2H), 5.48-5.59 (m, 1H), 7.29 (dd, J = 1.6 Hz, J = 4.4 Hz, 2H), 8.46 (dd, J = 1.6 Hz, J = 4.4 Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.32, 47.89, 72.94, 120.13, 132.63, 149.56, 156.73; IR (neat): ν = 3219, 2978, 2930, 1640, 1603, 1557, 1413, 1372, 1225, 1162, 1067, 1002, 917, 860, 825, 734, 655, 576 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd

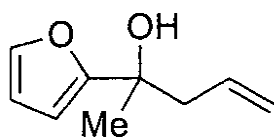
50

. for $C_{10}H_{14}NO^+ = [M+H]^+$: $m/z = 164.1070$, found: $m/z = 164.1068$.

【 0 0 5 4 】

生成物3u ; 2-(Furan-2-yl)pent-4-en-2-ol (3u; entry 21): ケトンとして1-(furan-2-yl)ethanone (1u)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 92%)として得られ、式XXV

【化 2 5】



3u

10

で表されるものであった。

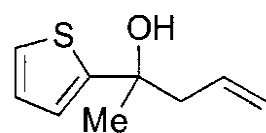
1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.47 (s, 3H), 2.08 (s, 1H), 2.47 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 2.66 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 5.04-5.09 (m, 2H), 5.56-5.66 (m, 1H), 6.13 (dd, $J = 0.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H), 7.29 (dd, $J = 0.8$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 26.51, 46.13, 70.71, 104.61, 109.99, 119.18, 133.24, 141.49, 159.24; IR (neat): ν = 3433, 2980, 1571, 1469, 1360, 1288, 1161, 1102, 1012, 917, 884, 809, 737 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $C_9H_{11}O^+ = [M-OH]^+$: $m/z = 135.0804$, found: $m/z = 135.0803$.

20

【 0 0 5 5 】

生成物3v ; 2-(Thiophen-2-yl)pent-4-en-2-ol (3v; entry 22): ケトンとして1-(thiophen-2-yl)ethanone (1v)を用いたときに淡黄色液体 (収率: 98%)として得られ、式XXVI

【化 2 6】



3v

30

で表されるものであった。

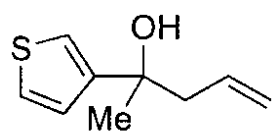
1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.54 (s, 3H), 2.23 (br s, 1H), 2.49 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 2.63 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 13.6$ Hz, 1H), 5.07-5.10 (m, 2H), 5.61-5.72 (m, 1H), 6.82-6.85 (m, 1H), 6.86-6.90 (m, 1H), 7.10-7.14 (m, 4H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 30.35, 49.11, 72.89, 119.68, 122.28, 123.82, 126.69, 133.27, 153.02; IR (neat): ν = 3415, 3150, 2981, 2933, 1640, 1436, 1374, 1234, 1110, 997, 919, 831, 698 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $C_9H_{11}S^+ = [M-OH]^+$: $m/z = 151.0576$, found: $m/z = 151.0583$.

【 0 0 5 6 】

生成物3w ; 2-(Thiophen-3-yl)pent-4-en-2-ol (3w; entry 23): ケトンとして1-(thiophen-3-yl)ethanone (1w)を用いたときに淡黄色液体 (収率: quant.)として得られ、式XXVII

40

【化 2 7】



3w

50

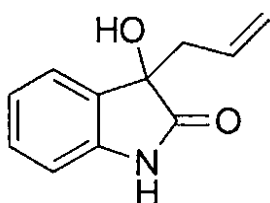
で表されるものであった。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.47 (s, 3H), 2.05 (br s, 1H), 2.42 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 2.56 (dd, J = 6.8 Hz, J = 13.6 Hz, 1H), 5.02-5.10 (m, 2H), 5.53-5.66 (m, 1H), 6.98 (dd, J = 1.6 Hz, J = 5.2 Hz, 1H), 7.08 (dd, J = 1.6 Hz, J = 3.2 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 3.2 Hz, J = 5.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 29.47, 48.25, 72.61, 119.32, 119.49, 125.55, 125.80, 133.57, 149.64; IR (neat): ν = 3419, 3076, 2977, 2930, 1639, 1416, 1372, 1230, 1087, 998, 918, 867, 848, 788, 683, 657 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{S}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 151.0576, found: m/z = 151.0573.

【 0 0 5 7 】

生成物3x ; 3-Allyl-3-hydroxyindolin-2-one (3x; entry 24): ケトンとして indoline -2,3-dione (1x) を用いたときに無色固体 (収率: 80%) として得られ、式XXVIII

【化 2 8】



3x

で表されるものであった。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ = 2.42 (dd, J = 8.0 Hz, J = 13.2 Hz, 1H), 2.58 (dd, J = 6.4 Hz, J = 13.2 Hz, 1H), 4.90-4.94 (m, 2H), 5.37-5.48 (m, 1H), 5.95 (br s, 1H), 6.76 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.94 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.17 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 10.20 (br s, 1H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ = 42.07, 75.23, 109.41, 118.82, 121.42, 124.13, 128.85, 131.48, 131.76, 141.58, 178.71; IR (KBr): ν = 3251, 2927, 1719, 1623, 1472, 1435, 1335, 1265, 1225, 1186, 1084, 1049, 1025, 1004, 924, 822, 788, 754, 736, 701 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}^+$ = $[\text{M}-\text{OH}]^+$: m/z = 172.0757, found: m/z = 172.0755.

【実施例 5】

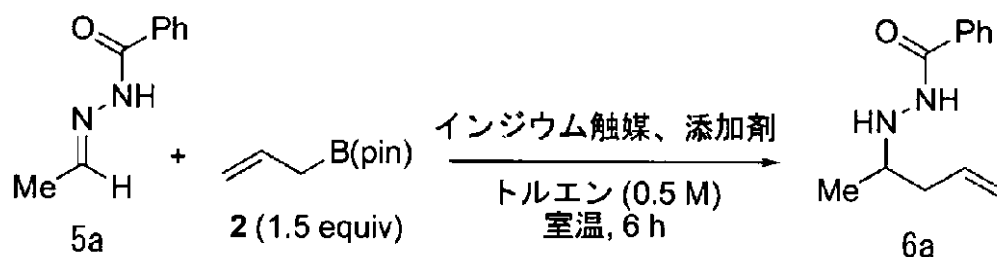
【 0 0 5 8 】

<N-ベンゾイルヒドラゾンに対する、ヨウ化インジウムによるアリル化>

セプタムキャップの付いた10 mLのフラスコにアルゴン雰囲気下、1 価のヨウ化インジウム (Aldrich社、粉末、99.999%)、アシルヒドラゾン (N-ベンゾイルヒドラゾン) 5 (0.4 mmol、以下の文献 (Kobayashi, S.; Ogawa, C.; Konishi, H.; Sugiura, M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6610.) の方法に従って調製) を加えた。さらに乾燥したトルエン (800 μL) および乾燥したメタノール (81 μL , 2.0 mmol) を N-ベンゾイルヒドラゾン 5 に加え、続いてピナコリルアリルボレート 2 (112.5 μL , 0.6 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、室温で撹拌した。TLC で N-ベンゾイルヒドラゾンの消失を確認した後に塩化メチレン、飽和重曹水を加え、有機層を分離した。水層から塩化メチレンで3度抽出し、有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過後、減圧濃縮して真空乾燥した。残渣を分取用薄層クロマトグラフィー (PTLC、ヘキサン / 酢酸エチル = 9 / 1 ~ 2 / 1) で精製し、目的物であるホモアリルヒドラジド 6 を得た。

反応式を式XXX

【化30】



に示す。

実施例5で得られた結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

| entry | インジウム触媒 (mol %) | 添加剤 (equiv) | 収率 (%) ^a |
|-------|--------------------------------------|-------------|---------------------|
| 1 | InI (5) | — | trace |
| 2 | InI (5) | MeOH (1) | 40 |
| 3 | InI (5) | MeOH (5) | 99 |
| 4 | InI (0.5) | MeOH (5) | 93 ^b |
| 5 | — | MeOH (5) | 25 |
| 6 | In(0) (5) | MeOH (5) | 28 |
| 7 | InI ₃ (5) | MeOH (5) | 62 |
| 8 | In(0) (3.3) + InI ₃ (1.7) | MeOH (5) | 40 |

^a 単離収率

^b 24 h.

【0060】

なお、表5におけるEntry1~8は、式XXXの反応において、それぞれインジウム触媒の種類や量、及び添加剤の量を変えた場合に対応する。

表5から明らかのように、1価のヨウ化インジウム5 mol%存在下、アセトアルデヒド由来のアシルヒドラゾン（N-ベンゾイルヒドラゾン）5a、及びピナコールアリルボレートを用い、トルエン中の室温で反応を行うと、添加剤無しでは反応が進行しなかったが（entry 1）、メタノールを5当量加えると生成物であるホモアリルヒドラジ6aが高い収率で生成した（entry 3）。添加剤であるメタノールの効果としては、アシルヒドラゾンの溶解性を上げる、ピナコールアリルボレートを活性化する、触媒回転を促進するなどが考えられる。

又、インジウム触媒量を0.5 mol%に減らしても高い収率で反応が進行した（entry 4）が、インジウム触媒無しでは反応は進行せず（entry 5）、又、0価や3価のインジウム触媒を用いると収率が低下した（entry 6-8）。

なお、実施例5では溶媒としてトルエンを用いたが、他の溶媒としてテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、水を用いることもできる。但し、本発明者らが実際に実験を行ったところ、上記他の溶媒を用いた場合、トルエンを用いた場合に比べて収率が低下したことを確認した。

このように、インジウムが触媒量でも反応が進行するのが本発明の大きな特徴であり、従来の方法、すなわちBarbier型反応やReformatsky型反応、インジウムへの金属交換反応やラジカル反応では、当量以上のインジウムが反応に必要である。

【実施例6】

【0061】

10

20

30

40

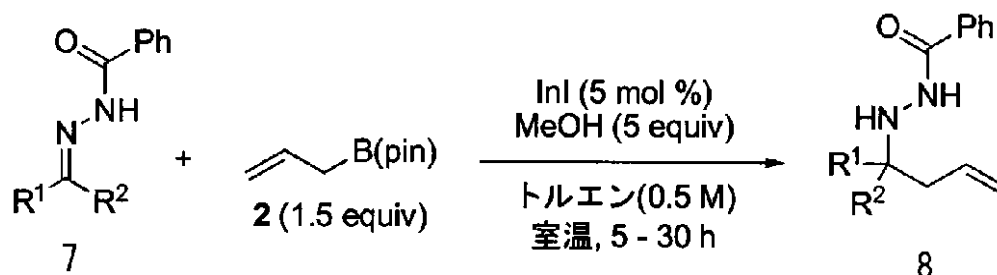
50

<種々のN-アシルヒドラゾンに対する、ヨウ化インジウム触媒によるトルエン中でのアリル化>

式XXXのアシルヒドラゾン(N-ベンゾイルヒドラゾン)5の代わりに、式XXXI及び表6に示すアシルヒドラゾン7を用い、インジウム触媒としてヨウ化インジウム(1)(6.0mg;5mol%)を用いたこと以外は、実施例5とまったく同様にして対応する生成物を得た。

反応式を式XXXI

【化31】



10

に示す。

実施例6で得られた結果を表6に示す。

【0062】

【表6】

| entry | ヒドラゾン | R ¹ | R ² | 収率(%) ^a |
|-------|-------|---|----------------|--------------------|
| 1 | 7a | Me | H | 99 |
| 2 | 7b | <i>n</i> -pent | H | 93 |
| 3 | 7c | Ph-CH ₂ -CH ₂ | H | 99 |
| 4 | 7d | TBSO-CH ₂ -CH ₂ | H | 96 |
| 5 | 7e | <i>i</i> -Pr-CH ₂ | H | 97 |
| 6 | 7f | <i>i</i> -Pr | H | 99 |
| 7 | 7g | <i>c</i> -hex | H | 93 |
| 8 | 7h | <i>t</i> -Bu | H | 93 |
| 9 | 7i | CH ₂ =CH | H | 82 |
| 10 | 7j | (<i>E</i>)-Ph-CH=CH | H | 78 |
| 11 | 7k | Ph-C≡C | H | quant |
| 12 | 7l | Ph | H | 91 |
| 13 | 7m | 4-Cl-C ₆ H ₄ | H | 96 |
| 14 | 7n | 4-MeO-C ₆ H ₄ | H | 98 |
| 15 | 7o | 2-MeO-C ₆ H ₄ | H | 98 |
| 16 | 7p | 4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ | H | 75 |
| 17 | 7q | 1-naphthyl | H | 91 |
| 18 | 7r | 3-pyridyl | H | 86 |
| 19 | 7s | -(CH ₂) ₅ - | | 87 |
| 20 | 7t | Me | Me | 80 |
| 21 | 7u | CO ₂ Me | Me | 89 |

20

30

40

^a 単離収率

【0063】

50

なお、表6におけるEntry1~21は、それぞれ以下の生成物8a~8uに対応するヒドラゾン7a~7uと収率の組合せである。ただし、生成物8a, 8b, 8c, 8e, 8f, 8g, 8h, 8j, 8l, 8m, n, s, tは既知化合物であり、以下の報告データと同一であることを確認した。

Kobayashi, S.; Ogawa, C.; Konishi, H.; Sugiura, M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6610.

Roush, W. R.; Adam, M. A.; Walts, A. E.; Harris, D. J. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3422.

Hirabayashi, R.; Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9493.

Tan, K. L.; Jacobsen, E. N. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1315.

10

【0064】

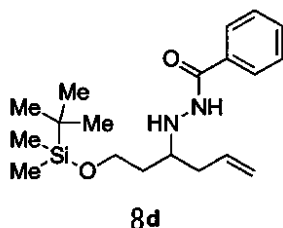
表6において、1価のヨウ化インジウム5 mol%存在下、一級、二級、三級の脂肪族アルデヒド由来のアシルヒドラゾンではいずれも反応が進行し、高い収率でホモアリルヒドラジド8を与えた(entry 1-8)。不飽和アルデヒド由来のアシルヒドラゾンでは、1,2付加体が高い収率で生成した(entry 9-11)。様々な芳香環・ヘテロ環を有するアシルヒドラゾンを用いても高い収率で反応が進行した(entry 12-18)。さらに、アルデヒド由来のみならずケトン由来のアシルヒドラゾンを用いても高い収率で反応が進行した(entry 19-21)。従って、N-アシルヒドラゾンの種々の官能基(ジメチルアミノ基、メトキシ基、クロロ基、エステル基、シロキシ基、ピリジル基、二重結合、三重結合など)が表6の反応条件によって影響を受けず、共存可能であることがわかる。

20

【0065】

生成物8d; N'-(1-(1'-tert-butyl(dimethyl)siloxy)hex-5-en-3-yl)benzohydrazide (表6のentry 4): ヒドラゾン8d から合成した黄色液体(収率96%)として得られ、式XXII

【化32】



30

で表されるものであった。

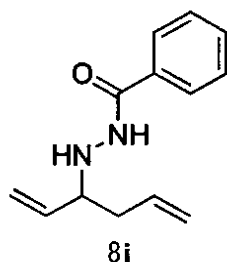
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.05 (s, 6H), 0.86 (s, 9H), 1.66-1.72 (m, 2H), 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.08-3.14 (m, 1H), 3.72-3.84 (m, 2H), 5.08-5.15 (m, 2H), 5.22 (br s, 1H), 5.80-5.91 (m, 1H), 7.37-7.48 (m, 3H), 7.71-7.73 (m, 2H), 8.19 (br s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = -5.39, -5.35, 18.25, 25.89, 35.93, 38.04, 58.14, 60.99, 117.50, 126.79, 128.52, 131.56, 133.03, 135.20, 166.58; IR (neat): ν = 3286, 3071, 2954, 2928, 2884, 2857, 1638, 1578, 1540, 1462, 1360, 1313, 1257, 1095, 1027, 914, 837, 805, 777, 696, 664, 514 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}^+$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 349.2306, found: m/z = 349.2294.

40

【0066】

生成物8i; N'-(hexa-1,5-dien-3-yl)benzohydrazide (表6のentry 9): ヒドラゾン8i から合成した淡黄色固体(収率82%)として得られ、式XXXIII

【化 3 3】



で表されるものであった。

10

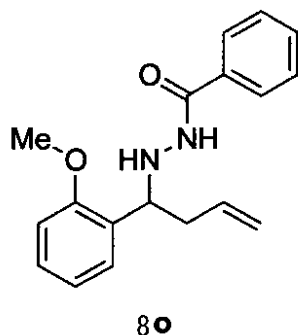
mp = 65.4-67.5 ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): = 2.30 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.54 (dt, $J = 6.8$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 1H), 5.00 (br s, 1H), 5.10-5.23 (m, 4H), 5.66-5.77 (m, 1H), 5.78-5.90 (m, 1H), 7.38-7.52 (m, 3H), 7.61 (br s, 1H), 7.67-7.72 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): = 38.06, 62.96, 117.87, 118.10, 126.78, 128.69, 131.81, 132.89, 134.24, 138.52, 167.03; IR (neat): = 3281, 3076, 2980, 2908, 1641, 1604, 1578, 1537, 1460, 1324, 1067, 1027, 992, 921, 797, 694 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}^+ = [\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 217.1335$ and for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}^+ = [\text{M}+\text{Na}]^+$: $m/z = 239.1155$, found: $m/z = 217.1339$ (major) and 239.1160 (minor).

【 0 0 6 7】

20

生成物8o ; N'-(1-(2-methoxyphenyl)but-3-enyl)benzohydrazide (表 6 のentry 15): ヒドラゾン8o から合成した淡黄色液体 (収率 98%)として得られ、式XXXIV

【化 3 4】



30

で表されるものであった。

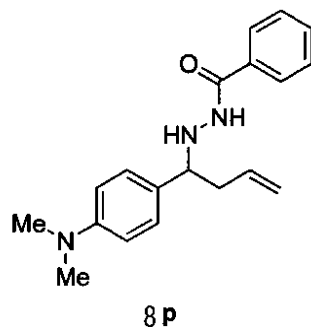
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): = 2.40-2.50 (m, 1H), 2.51-2.60 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.60 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.08-5.19 (m, 2H), 5.33 (br s, 1H), 5.83-5.95 (m, 1H), 6.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.97 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.21-7.52 (m, 6H), 7.58 (dd, $J = 1.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): = 38.76, 55.34, 57.35, 110.66, 117.55, 120.62, 126.77, 127.43, 128.28, 128.55, 129.59, 131.60, 133.04, 135.14, 157.55, 166.79; IR (neat): = 3286, 3071, 2936, 2836, 1642, 1602, 1579, 1536, 1492, 1463, 1289, 1243, 1051, 1028, 917, 756, 694 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2^+ = [\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 297.1598$ and for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_2^+ = [\text{M}+\text{Na}]^+$: $m/z = 319.1417$, found: $m/z = 297.1591$ (major) and 319.1407 (minor).

40

【 0 0 6 8】

生成物8p ; N'-(1-(4-(dimethylamino)phenyl)but-3-enyl)benzohydrazide (表 6 のentry 16): ヒドラゾン8p から合成した淡黄色液体 (収率 75%)として得られ、式XXXV

【化 3 5】



10

で表されるものであった。

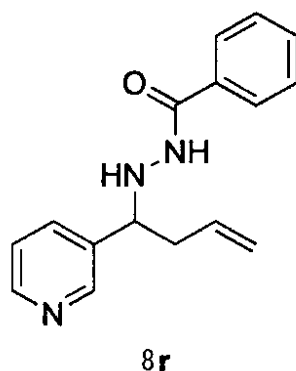
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.43-2.56 (m, 2H), 2.94 (s, 6H), 4.05 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 5.08-5.26 (m, 3H), 5.77-5.90 (m, 1H), 6.71 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.21-7.48 (m, 6H), 7.58 (dd, J = 1.6 Hz, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 40.01, 40.49, 40.49, 63.25, 112.42, 117.52, 126.77, 128.45, 128.45, 128.92, 131.53, 132.91, 134.89, 150.04, 166.88; IR (neat): ν = 3301, 3072, 2978, 2888, 2802, 1659, 1652, 1579, 1524, 1455, 1353, 1227, 1189, 1164, 1132, 1062, 1027, 994, 947, 913, 815, 731, 694, 647, 540 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}^+$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 310.1914 and for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{NaO}^+$ = $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z = 332.1733, found: m/z = 310.1907 (minor) and 332.1721 (major).

20

【 0 0 6 9】

生成物8r ; N'-(1-(pyridin-3-yl)but-3-enyl)benzohydrazide (表 6 のentry 18): ヒドラゾン8r から合成した白色固体 (収率 86%)として得られ、式XXXVI

【化 3 6】



30

で表されるものであった。

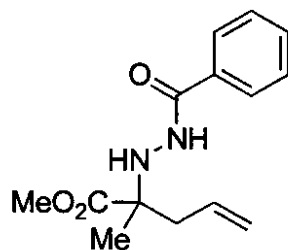
mp = 118.4-121.6 ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.42-2.59 (m, 2H), 4.22 (t, J = 6.8 Hz, 1H), 5.12-5.24 (m, 3H), 5.76-5.88 (m, 1H), 7.23-7.28 (m, 1H), 7.36 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.0 Hz, 2H), 7.46 (dd, J = 7.2 Hz, J = 8.0 Hz, 1H), 7.58-7.71 (m, 4H), 8.48 (dd, J = 4.4 Hz, J = 4.8 Hz, 1H), 8.59 (d, J = 2.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 40.23, 61.69, 118.78, 123.50, 126.84, 128.67, 131.96, 132.55, 133.63, 135.43, 137.26, 149.05, 149.61, 167.63; IR (KBr): ν = 3436, 3019, 1657, 1579, 1528, 1459, 1429, 1363, 1324, 1216, 1085, 1028, 928, 770, 669 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}^+$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 268.1444 and for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}^+$ = $[\text{M}+\text{Na}]^+$: m/z = 290.1264, found: m/z = 268.1440 (major) and 290.1274 (minor).

40

【 0 0 7 0】

生成物8u ; Methyl 2-(benzamido)-2-methylpent-4-enoate(表 6 のentry 21): ヒドラゾン8u から合成した淡黄色液体 (収率 89%)として得られ、式XXXVII

【化 3 7】



8u

10

で表されるものであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.35 (s, 3H), 2.44-2.55 (m, 2H), 3.71 (s, 3H), 5.03 (br s, 1H), 5.10-5.14 (m, 2H), 5.73-5.83 (m, 1H), 7.36-7.48 (m, 3H), 7.70 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.97 (br s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 21.04, 41.43, 52.26, 64.95, 119.46, 126.85, 128.57, 131.70, 132.10, 132.79, 166.76, 175.23; IR (neat): ν = 3278, 3077, 2943, 2891, 2865, 2170, 1643, 1604, 1579, 1532, 1463, 1384, 1365, 1316, 1071, 1027, 996, 918, 883, 793, 692, 677 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3^+$ = $[\text{M}+\text{H}]^+$: m/z = 263.1390, found: m/z = 263.1401.

20

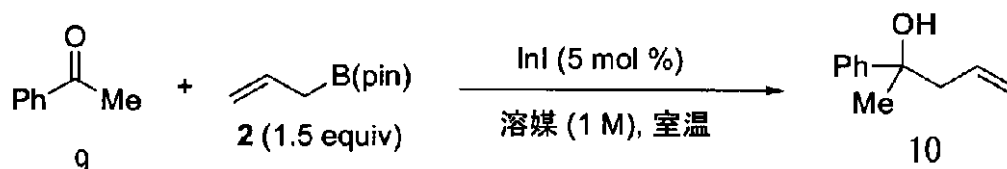
【実施例 7】

【0071】

<溶媒による効果>

式XXXVIII

【化 3 8】



トルエン, メタノール (5 equiv): 95%
THF: 11%

30

で表される反応により、ケトンのアリル化を行った。溶媒であるトルエンに対し、添加剤としてメタノールを加えた場合（収率95%）、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を用いた場合（収率11%）と比較して高い収率が得られた。これより、添加剤としてメタノールを加えたトルエンを溶媒として用いると、ケトンのアリル化にも有効であると考えられる。

【0072】

以上のように、本発明によれば、ケトン又はN-アシルヒドラゾンのアリル化反応において、温和な条件かつ簡便な方法で反応が進行し、インジウム（0価又は1価）は触媒量で十分である（従来は量論量以上必要）。又、本発明によれば、広い基質一般性を有し、種々の官能基が共存可能であるため、天然物合成等の多段階合成に適用可能である。さらに、生成物であるホモアリルアルコール又はホモアリルヒドラジドは有用な中間体となる。

40

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) |
|----------------|-----------|----------------|-------|------------|
| C 0 7 C 213/00 | (2006.01) | C 0 7 C 213/00 | | 4 H 0 3 9 |
| C 0 7 C 215/68 | (2006.01) | C 0 7 C 215/68 | | 4 H 0 4 9 |
| C 0 7 C 201/12 | (2006.01) | C 0 7 C 201/12 | | |
| C 0 7 C 205/19 | (2006.01) | C 0 7 C 205/19 | | |
| C 0 7 C 41/26 | (2006.01) | C 0 7 C 41/26 | | |
| C 0 7 C 43/23 | (2006.01) | C 0 7 C 43/23 | A | |
| C 0 7 C 35/32 | (2006.01) | C 0 7 C 35/32 | | |
| C 0 7 C 35/18 | (2006.01) | C 0 7 C 35/18 | | |
| C 0 7 C 33/03 | (2006.01) | C 0 7 C 33/03 | | |
| C 0 7 C 241/04 | (2006.01) | C 0 7 C 241/04 | | |
| C 0 7 C 243/16 | (2006.01) | C 0 7 C 243/16 | | |
| C 0 7 C 243/18 | (2006.01) | C 0 7 C 243/18 | | |
| C 0 7 F 7/18 | (2006.01) | C 0 7 F 7/18 | L | |
| C 0 7 D 213/30 | (2006.01) | C 0 7 D 213/30 | | |
| C 0 7 D 307/42 | (2006.01) | C 0 7 D 307/42 | | |
| C 0 7 D 333/16 | (2006.01) | C 0 7 D 333/16 | | |
| C 0 7 D 209/38 | (2006.01) | C 0 7 D 209/38 | | |
| C 0 7 D 213/42 | (2006.01) | C 0 7 D 213/42 | | |
| C 0 7 B 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | |

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA01 CA01 CA02 CA06 CA27 CB17 DA01 DA06 DA16
 4C204 BB10 CB03 DB30 EB10 FB01 GB01
 4H006 AA02 AC41 AC59 BA09 BA37 BC34 BJ50 BN10 BU46 FC22
 FC52 FC54 FC56 FC74 FE11 FE12 FE13 FE73 FE75 FE76
 4H039 CA60 CF30
 4H049 VN01 VP01 VQ34 VR23 VR41 VT08