

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077796号  
(P5077796)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

|                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I              |
| <b>C O 7 C 41/09 (2006.01)</b>  | C O 7 C 41/09    |
| <b>C O 7 C 43/205 (2006.01)</b> | C O 7 C 43/205 B |
| <b>C O 7 C 43/215 (2006.01)</b> | C O 7 C 43/215   |
| <b>C O 7 C 43/225 (2006.01)</b> | C O 7 C 43/225 B |
| <b>C O 7 C 303/40 (2006.01)</b> | C O 7 C 303/40   |

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

|           |                               |           |  |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-59440 (P2008-59440)    | (73) 特許権者 | 503360115<br>独立行政法人科学技術振興機構<br>埼玉県川口市本町四丁目1番8号 |
| (22) 出願日  | 平成20年3月10日(2008.3.10)         | (74) 代理人  | 100110249<br>弁理士 下田 昭                          |
| (65) 公開番号 | 特開2009-215205 (P2009-215205A) | (74) 代理人  | 100113022<br>弁理士 赤尾 謙一郎                        |
| (43) 公開日  | 平成21年9月24日(2009.9.24)         | (72) 発明者  | 小林 修<br>東京都千代田区神田司町2-19                        |
| 審査請求日     | 平成21年5月18日(2009.5.18)         | (72) 発明者  | 永野 高志<br>大阪府枚方市三栗2-15-17                       |
|           |                               | 審査官       | 小久保 敦規   |

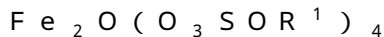
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 O、S又はNを含む鎖状アルキル化合物の製造方法

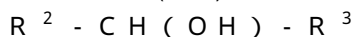
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水中で、下記一般式



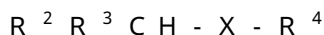
(式中、R<sup>1</sup>は、直鎖又は分岐の炭素数が8～20の炭化水素基を表す。)で表される酸素架橋二核鉄(III)触媒の存在下で、下記一般式



(式中、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、残余は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環を形成してもよい。)で表される二級アルコール化合物を下記一般式



(式中、R<sup>4</sup>は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、Xは、-O-、-S-、又は-YNR<sup>5</sup>- (式中、Yは、-SO<sub>2</sub>-、-CO-又は-OCO-を表し、R<sup>5</sup>は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。但し、YはR<sup>4</sup>と結合する。)を表す。)で表される活性水素含有化合物とを反応させることから成る、下記一般式



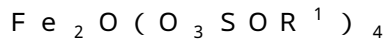
(式中、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>及びXは上記と同様に定義される。)で表されるO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物の製造方法。

## 【請求項2】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> の少なくとも一方が置換基を有していてもよいアリアル基である請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項3】

下記一般式



(式中、R<sup>1</sup> は、直鎖又は分岐の炭素数が8～20の炭化水素基を表す。)で表される、二級アルコールを脱水してO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物を合成するための触媒。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、二級アルコールを脱水してO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物を合成する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

二分子のアルコールを脱水縮合して対称及び非対称エーテルを得る方法として、従来は、有機溶媒中、亜鉛触媒やレニウム触媒などのルイス酸を用いて行う方法が一般的であり、水中においてドデシルベンゼンスルホン酸を触媒として脱水的エーテル化、チオエーテル化を行う方法も知られている(非特許文献1)。更に、窒素原子を求核剤とする脱水的

20

反応としては希土類トリプレート触媒を用いる方法が知られている(非特許文献2)。また、本発明で触媒として利用した鉄イオン-長鎖アルキル硫酸イオンからなる錯体については、合成方法、その構造、及び界面活性剤としての用途が知られていた(非特許文献3)。

## 【0003】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11971

【非特許文献2】J. Org. Chem. 2003, 68, 9340

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8652

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0004】

従来のこれらの反応においては、有機溶媒の使用、高温条件、強酸性条件、稀少金属の使用という問題点があった。そのため、本発明は、水中における温和な条件で、二級アルコールを脱水してO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物を合成するための方法と触媒を提供する。

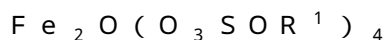
## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

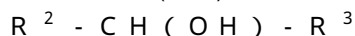
鉄イオン-長鎖アルキル硫酸イオンからなる錯体(非特許文献3)の触媒反応への応用は全く知られていなかったが、本発明者らは、この錯体を脱水触媒として用いることにより、水のみを溶媒とし、低温にて二級アルコールを脱水してO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物を合成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

即ち、本発明は、水中で、下記一般式



(式中、R<sup>1</sup> は、直鎖又は分岐の炭素数が8～20の炭化水素基を表す。)で表される酸素架橋二核鉄(III)触媒の存在下で、下記一般式



(式中、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、残余は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環を形成してもよい。)で表される二級アル

50

コール化合物を下記一般式



(式中、 $R^4$  は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $X$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-YNR^5-$  (式中、 $Y$  は、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$  又は $-OCO-$  を表し、 $R^5$  は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。但し、 $Y$  は $R^4$  と結合する。) を表す。) で表される活性水素含有化合物とを反応させることから成る、下記一般式



(式中、 $R^2 \sim R^4$  及び $X$  は上記と同様に定義される。) で表されるO、S又はNを含む鎖状アルキル化合物の製造方法である。

【発明の効果】

10

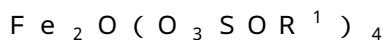
【0006】

本発明の製法の反応は、ほぼ中性の条件下、室温から50 付近の反応温度で進行するため、塩基性条件下でのいわゆるWilliamson エーテル合成法では合成困難なハロゲン置換基を有するエーテルや、強酸性条件下で異性化し易い多重結合を有するエーテルが簡便に合成可能である。また用いる溶媒、触媒はいずれも安価で毒性も少なく工業的利用価値は高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明で用いる酸素架橋二核鉄(III)触媒は、下記一般式で表される。



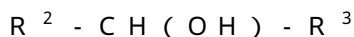
20

式中、 $R^1$  は、直鎖又は分岐の炭素数が8～20の炭化水素基を表し、好ましくは直鎖の炭素数が10～16のアルキル基である。

この化合物は、アルキル硫酸鉄(III)錯体の一種として知られていたものであり(非特許文献3)、その合成方法などは当該文献を参照されたい。

【0008】

本発明の反応の基質であるアルコール化合物は、下記一般式で表される。



式中、 $R^2$  及び $R^3$  は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。従って、 $R^2$  及び $R^3$  が共に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であってもよい。

30

本発明の合成方法に於ては、 $R^2$  及び $R^3$  の少なくとも一方の結合基が、脱水酸基後のカチオンを安定化するために、芳香族基であることが必須の条件となる。

芳香族炭化水素基としては、アリール基が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、又は  $-ナフチル$ 基が挙げられる。

芳香族複素環基としては、ピリジル、ピリミジニル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、フリル、イミダゾリル等の単環の芳香族複素環基、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズフリル、キノリル、イソキノリル、インドリル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ナフチリジニル、プテリジニル、チエノフラニル、イミダゾチオフェン-イル、イミダゾフラニル等の二環性の芳香族複素環基 が挙げられる。

40

また、これらは置換基を有していてもよく、特に制限はないが、直鎖又は分岐のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、パーフルオロメチル基などが挙げられる。

【0009】

残余(即ち、 $R^2$  又は $R^3$  で、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基でないものをいう。)は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基であり、好ましくはアルキル基である。アルキル基は、直鎖又は分岐でもよく、特に制限はないが、通常炭素数が1～20である。シクロアルキル基として、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基等を挙げることができる。アルケニル基と

50

しては、例えば、ビニル基、プロペニル基、1-メチルビニル基、アリル基等をあげることができる。

これらはまた、上記と同様の置換基を有していてもよい。

また、 $R^2$  及び  $R^3$  は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環を形成してもよい。ヘテロ原子としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$  が挙げられる。

#### 【0010】

また、もう一方の反応物は下記一般式で表される。



式中、 $R^4$  は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。この炭化水素は、上記の芳香族炭化水素基及び非芳香族炭化水素基であり、その炭素数は好ましくは1~30である。この炭化水素基は、上記の置換基を有していてもよい。

Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-YNR^5-$ を表す。

ここで、Yは、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は $-OCO-$ を表す。

$R^5$  は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基、好ましくは水素原子を表す。この炭化水素基としては、上記の芳香族炭化水素基及び非芳香族炭化水素基が挙げられ、置換基としては上記の置換基が挙げられる。 $R^5$  は、好ましくは炭素数が1~4のアルキル基である。但し、Yは $R^4$  に結合する。

#### 【0011】

本発明の合成方法の溶媒は水である。この溶媒は実質的に水であればよく、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどの水に相溶性のある溶媒が、10容積%程度含まれていてもよい。

基質の濃度は、通常0.1~2Mである。

触媒の濃度は、1~20mol%，好ましくは2~5mol%である。

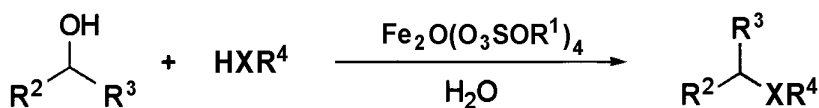
反応温度は、通常0~80、好ましくは室温~50である。

反応時間は、通常12~24時間である。

#### 【0012】

この結果、下式に従って脱水カップリング反応が行われ、アルコールの脱水化物が得られる。

#### 【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$  及びXは、上記で定義したとおりである。)

#### 【実施例】

#### 【0013】

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。

本実施例では、 $^1\text{H}$  NMRと $^{13}\text{C}$  NMRはJEOL JNM-ECX-400、JNM-ECX-500又はJNM-ECX-600を用いて、 $\text{CDCl}_3$  を溶媒とし、テトラメチルシラン( $\delta=0$ 、 $^1\text{H}$  NMR)又は $\text{CDCl}_3$  ( $\delta=77.0$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR)を内部標準物質として測定した。カラムクロマトグラフィーにはSilica gel 60 (Merck) を調製用薄層クロマトグラフィーにはWakogel B-5Fを使用した。

#### 【0014】

#### 製造例1

本製造例では、文献(J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8652)に従って、 $\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  を合成し、以下の実施例で触媒として使用した。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (3.0 g, 7.4 mmol) を室温で30 mLの水に溶かす。この溶液にドデシル硫酸ナトリウムの水溶液(6.4 g, 22.3 mmol/90mL)を加えるとただちに黄色の固体が析出する。一時間攪拌後、固体をろ過により集め、固体に付着した過剰のドデシル硫酸ナトリウムを除くため、泡立ちが見られなくなるまで水で数回洗浄し、減圧下(ca. 5 mmHg)、室温にて乾燥させると $\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  が輝黄色固体粉末として2.4 g (1.8 mmol) 得

10

20

30

40

50

られた。収量49%。元素分析：C<sub>48</sub>H<sub>120</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>27</sub>S<sub>4</sub> として、計算値 C: 42.10, H: 8.83; 実験値 C: 41.97, H 8.45

【 0 0 1 5 】

以下の実施例では製造例 1 で合成した触媒 (Fe<sub>2</sub>O(DS)<sub>4</sub>) を用いて、脱水的カップリング反応を行った。

実施例 1

4-メトキシ-    -メチルベンジルアルコール (アルドリッチ社) (77 mg, 0.5 mmol) と n-ヘキサノール (107 mg, 1.0 mmol) を水 (0.5 mL) 中で良くかき混ぜ、製造例 1 で得た Fe<sub>2</sub>O(DS)<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O (17 mg, 0.0125 mmol) を加える。反応液を 50 ℃ にて 18 時間攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (0.2 mL) を加えて反応を停止した。反応液をジクロロメタンで 3 回抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、減圧濃縮し、粗生成物を得た。薄層クロマトグラフィー展開溶媒：n-ヘキサン / 酢酸エチル = 5/1) により精製し、目的とする 1-(1-ヘキシロキシ)-4-メトキシベンゼン 2a (107 mg, 0.54 mmol) を得た。収率 90%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.20-1.33 (m, 6H), 1.41 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 1.51-1.58 (m, 2H), 3.25 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.33 (q, J = 6.8 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.0, 22.6, 24.1, 25.9, 29.9, 31.7, 55.2, 68.5, 77.3, 113.7, 127.3, 136.3, 158.8.

10

【 0 0 1 6 】

実施例 2

等モルのピペロニルアルコール (文献 (Tetrahedron: asymmetry. 2005, 16, 2575) 記載の方法に従って合成した。) と n-ヘキサノールを用いて、実施例 1 と同様の反応を行ない、5-(1-ヘキシロキシエチル)-1,3-ベンゾジオキソールを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表 1 に示す。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.19-1.30 (m, 6H), 1.39 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.51-1.59 (m, 2H), 3.26 (m, 2H), 4.29 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 5.94 (s, 2H), 6.74 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.84 (d, J = 1.4 Hz, 1H), <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.0, 22.6, 24.2, 25.9, 29.9, 31.7, 68.6, 77.6, 100.9, 106.4, 107.9, 119.5, 138.5, 146.7, 147.8.

30

【 0 0 1 7 】

実施例 3

等モルの     -メチル-4-(メチルチオ)-ベンゼンメタノール (4'-(メチルチオ)アセトフェノン (アルドリッチ社) を原料にして文献 (Tetrahedron 1989, 45, 1441) 記載の方法に従って合成した。) と n-ヘキサノールを用いて、実施例 1 と同様の反応を行ない、1-(ヘキシロキシエチル)-4-メチルチオベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表 1 に示す。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.19-1.33 (m, 6H), 1.41 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.51-1.58 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 3.27 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.38 (q, J = 6.8 Hz, 1H), 7.24 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.0, 16.0, 22.6, 24.1, 25.8, 29.9, 31.7, 68.7, 77.4, 126.7, 126.7, 137.1, 141.3.

40

【 0 0 1 8 】

実施例 4

等モルの 4-メトキシ-    -メチルベンジルアルコール (アルドリッチ社) と 3-    -プロモ-1-    -プロパノール (東京化成) を用いて、実施例 1 と同様の反応を行ない、1-[1-(3-プロモプロポキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表 1 に示す。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.41 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 2.03-2.10 (m, 2H), 3.35-3.56 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 4.36 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 23.9, 30.8, 33.1, 55.2, 65.7,

50

77.7, 113.8, 127.3, 135.8, 160.0.

【0019】

#### 実施例 5

等モルの4-メトキシ-*m*-メチルベンジルアルコール（アルドリッチ社）と5-ヘキセン-1-オール（東京化成）を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(5-ヘキセノキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.37-1.47 (m, 5H), 1.52-1.60 (m, 3H), 2.02 (m, 2H), 3.26 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.33 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 4.91-5.00 (m, 2H), 5.74-5.84 (m, 1H), 6.88 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.23 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 24.1, 25.5, 29.4, 33.5, 55.2, 68.2, 77.4, 113.7, 114.4, 127.3, 136.3, 138.8, 158.8.

10

【0020】

#### 実施例 6

等モルの4-メトキシ-*m*-メチルベンジルアルコール（アルドリッチ社）と5-ヘキシン-1-オール（東京化成）を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(5-ヘキシロキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.41 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 1.52-1.70 (m, 4H), 1.93 (t,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 2.17 (td,  $J = 7.0$  Hz, 2.8 Hz, 2H), 3.28 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.33 (q,  $J = 6.4$  Hz, 3H), 6.88 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.23 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 18.2, 24.1, 25.3, 28.9, 55.2, 67.7, 68.3, 77.4, 84.4, 113.7, 127.3, 136.1, 158.9.

20

【0021】

#### 実施例 7

等モルの4-メトキシ-*m*-メチルベンジルアルコール（アルドリッチ社）と*n*-プロピルメルカプタン（和光純薬工業株式会社）を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(プロピルチオ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

30

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.46-1.58 (m, 4H), 2.21-2.34 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.92 (q,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 6.85 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.26 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.6, 22.7, 22.8, 33.3, 43.3, 55.2, 113.7, 128.2, 136.2, 158.4.

【0022】

#### 実施例 8

等モルの4-メトキシ-*m*-メチルベンジルアルコール（アルドリッチ社）と*p*-トルエンスルホンアミド（東京化成）を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、*N*-[1-(4-メトキシフェニル)エチル]-4-メチルベンゼンスルホンアミドを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

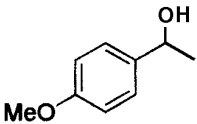
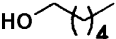
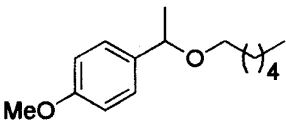
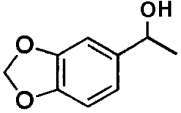

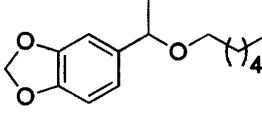
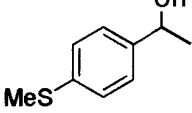
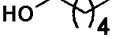
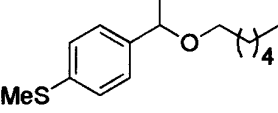
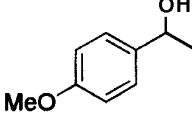
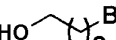
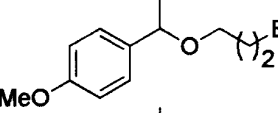
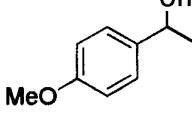

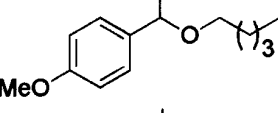
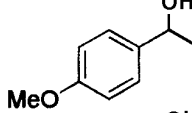
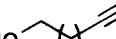
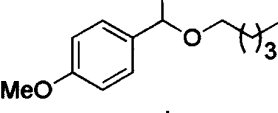
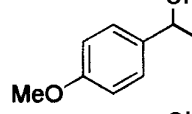
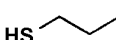
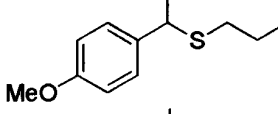
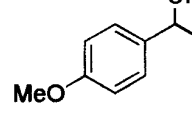
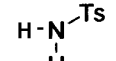
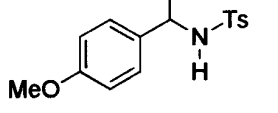
40

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.41 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 2.39 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.41 (m, 1H), 4.74 (br, 1H), 6.72 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.01 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.20 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.62 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 21.5, 23.4, 53.1, 55.3, 113.8, 127.1, 127.3, 129.4, 134.1, 137.7, 143.0, 158.9.

【0023】

結果を下表にまとめる。

【表 1】

| Example | alcohol   | HXR <sup>4</sup>  | product  | yield(%)        |
|---------|---|---|--|-----------------|
| 1       |    |    |    | 90              |
| 2       |    |    |    | 76              |
| 3       |    |    |    | 60              |
| 4       |    |    |    | 87 <sup>a</sup> |
| 5       |    |    |    | 83              |
| 6       |   |    |   | 86              |
| 7       |  |  |  | 86 <sup>a</sup> |
| 8       |  |  |  | 97              |

注) a: room temperature; Ts: para-toluene-sulfonyl

10

20

30

## フロントページの続き

|                       |                  |                       |       |
|-----------------------|------------------|-----------------------|-------|
| (51)Int.Cl.           |                  | F I                   |       |
| <i>C 0 7 C 311/17</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 311/17</i> |       |
| <i>C 0 7 C 319/20</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 319/20</i> |       |
| <i>C 0 7 C 319/14</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 319/14</i> |       |
| <i>C 0 7 C 323/19</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 323/19</i> |       |
| <i>C 0 7 C 323/16</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 C 323/16</i> |       |
| <i>C 0 7 D 317/54</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 D 317/54</i> |       |
| <i>B 0 1 J 31/22</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>B 0 1 J 31/22</i>  | Z     |
| <i>C 0 7 B 41/04</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 B 41/04</i>  |       |
| <i>C 0 7 B 45/06</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 B 45/06</i>  |       |
| <i>C 0 7 B 61/00</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 7 B 61/00</i>  | 3 0 0 |

- (56)参考文献 特開昭61-194041(JP,A)  
 特開平04-279539(JP,A)  
 特表2001-505200(JP,A)  
 特開2002-363188(JP,A)  
 特表2002-534403(JP,A)  
 特表2003-521436(JP,A)  
 特開2005-238060(JP,A)  
 特開2009-173631(JP,A)  
 特開2009-215203(JP,A)  
 Chemistry Letters, 2008年, Vol.37, No.10, p.1042-1043  
 Journal of the American Chemical Society, 1997年, 119(37), p.8652-8661

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 4 1 / 0 9  
 C 0 7 C 4 3 / 0 0  
 B 0 1 J 2 3 / 7 4  
 B 0 1 J 2 7 / 0 5 3  
 B 0 1 J 3 1 / 2 2  
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I )  
 C A p l u s ( S T N )  
 R E G I S T R Y ( S T N )