

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43492

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	C
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	R
			Z
			Z
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-162191

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月19日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 小野澤 俊也

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 畠中 康夫

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

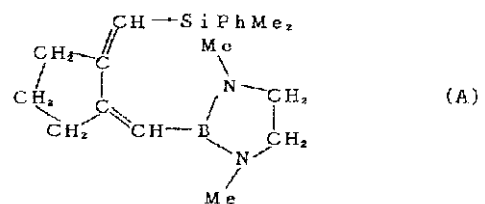
(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 含ケイ素- (ポリルアルキリデン) シクロアルカン化合物およびその製造方法

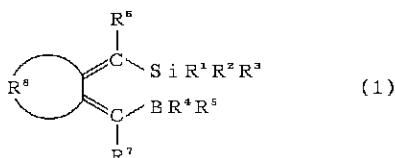
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 各種置換基を有し医薬製造中間体として有用な新規 1 - (ポリルメチリデン) - 2 - (シリルメチリデン) シクロアルカンまたは 1 - (ポリルメチリデン) - 2 - (シリルメチル) シクロアルカンおよびその有利な製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 1、例えば式 A の 1 - (ポリルメチリデン) - 2 - (シリルメチリデン) シクロアルカンまたは 1 - (ポリルメチリデン) - 2 - (シリルメチル) シクロアルカン、およびシリルボラン化合物とジイン化合物またはエンイン化合物とを第 10 族金属、その錯体または塩からなる触媒の存在下で反応させる製造方法。



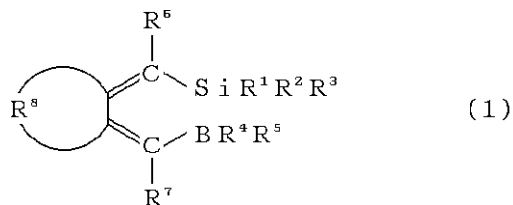
(Me ; メチル基、ph ; フェニル基)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

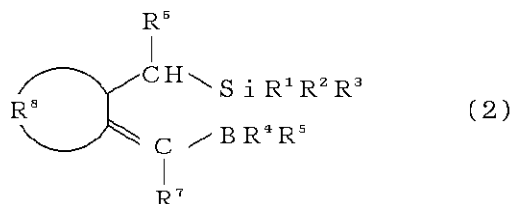
【化 1】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。) で表される 1 - (1 - ポリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキリデン) シクロアルカン化合物。

【請求項 2】 下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を示す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。) で表される 1 - (1 - ポリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキル) シクロアルカン化合物。

【請求項 3】 下記一般式 (3)

【化 3】 R¹R²R³Si - BR⁴R⁵ (3)

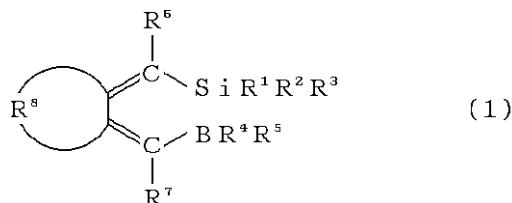
(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよい。) で表されるシリルボラン化合物と、下記一般式 (4)

【化 4】 R⁶ - C - C - R⁸ - C - C - R⁷ (4)

(式中、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。) で表される

ジエン化合物を、第 10 族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させ、次いで、得られた下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。) で表される 1 - (1 - ポリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキリデン) シクロアルカン化合物を単離することを特徴とする該 1 - (1 - ポリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキリデン) シクロアルカン化合物の製造方法。

【請求項 4】 下記一般式 (3)

【化 3】 R¹R²R³Si - BR⁴R⁵ (3)

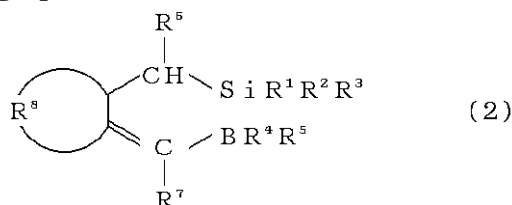
(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよい。) で表されるシリルボラン化合物と、下記一般式 (5)

【化 5】

R⁶ - CH = CH - R⁸ - C - C - R⁷ (5)

(式中、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。) で表されるエンイン化合物を、第 10 族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させ、次いで、得られた下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリアルオキシ基またはアミノ

基を示す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表される1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物を単離することを特徴とする該1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医農薬製造中間体として有用な、二種の異なる典型金属原子を一分子内に含む環状化合物である、新規1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物、新規1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物およびそれらの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで、1,2-ジアルキリデンシクロアルカン構造または1-アルキリデン-2-アルキルシクロアルカン構造の構築方法としては、遷移金属触媒を用いたジエンまたはエンインの環化をともなう水素化による方法、および炭素-炭素結合の生成と異性化を利用した方法が知られている。また、近年になってヒドロシリル化、シアノシリル化、シアノゲルミル化等をジエンまたはエンインの反応に応用して環化と同時に、ケイ素、ゲルマニウム等の典型金属の導入を行った例が報告されている(例えば、Chem. Rev.誌、第88巻、第1081-1119頁、1988年、Chem. Rev.誌、第96巻、第635-662頁、1996年)。

【0003】しかしながら、いずれの場合も環形成と同時に導入されている典型金属は一つ以下に限られていた。このような環化生成物を有機合成試剤に有効に利用するために、より多くの典型金属を含む環状化合物および、それらの効率的合成法の確立が望まれていた。

【0004】

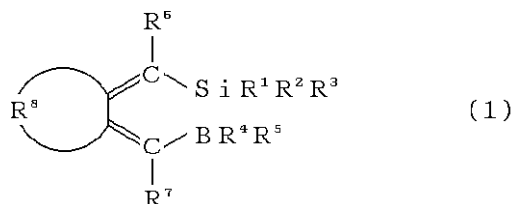
【発明が解決しようとする課題】本発明は、医薬、農薬等の有機合成における極めて有用な試剤である、異なる二種の典型金属元素を一分子内に有する、新規1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物と新規1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物、およびそれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、第10族遷移金属触媒の存在下、ジエン化合物またはエンイン化合物にシリルボラン化合物を作用することにより、一分子内にホ

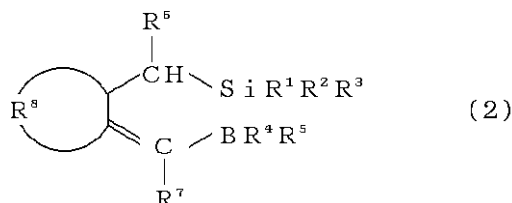
ウ素とケイ素の二種類の典型金属元素を有する1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物または1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物が位置選択的かつ立体選択的に得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、下記一般式(1)【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表される1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物が提供される。また、本発明によれば、下記一般式(2)

【化2】

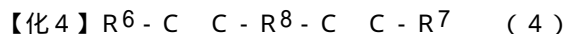


(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を示す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表される1-(1-ポリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物が提供される。さらに、本発明によれば、下記一般式(3)

【化3】R¹R²R³Si - BR⁴R⁵ (3)

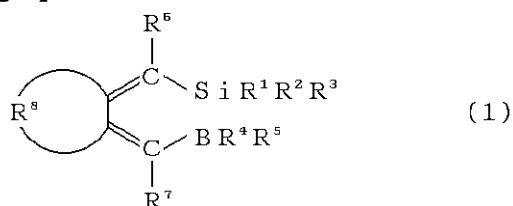
(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよい。)で表されるシリルボラン化合物と、下記

一般式(4)

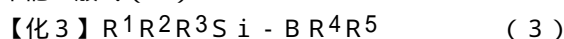


(式中、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表されるジエン化合物を、第10族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させ、次いで、得られた下記一般式(1)

【化1】

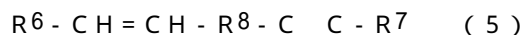


(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表される1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物を単離することを特徴とする該1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物の製造方法が提供される。さらに、また、本発明によれば、下記一般式(3)



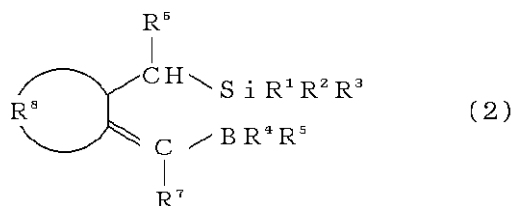
(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよい。)で表されるシリルボラン化合物と、下記一般式(5)

【化5】



(式中、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表されるエンイン化合物を、第10族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下で反応させ、次いで、得られた下記一般式(2)

【化2】



(式中、R¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を表し、R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリールオキシ基またはアミノ基を示す場合、R⁴およびR⁵は、結合して環を形成していてもよく、R⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ元素を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。)で表される1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物を単離することを特徴とする該1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物の製造方法が提供される。

【0007】本発明の1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物は、分子内に全く反応性の異なる炭素-ホウ素結合および炭素-ケイ素結合を有する環状化合物であり、有機合成試剤として非常に有用な化合物である。本発明の1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物は、ビニルボラン構造とビニルシラン構造を有し、ビニルボラン構造を有する化合物は、例えばパラジウム錯体を触媒に用いた場合、ビニルハライド、アリルハライド等と位置選択的および立体選択的にカップリング反応を生起させることができること(例えば、Chem. Rev. 誌、第95巻、第2457-2483頁、1995年)、また塩基性条件下過酸化水素水で酸化させると効率的にアルデヒドまたはケトンを得ることができること(例えば、J. Am. Chem. Soc. 誌、第83巻、第3834頁、1961年)等が知られている。一方ビニルシラン構造を有する化合物は、塩化アルミニウムの存在下、酸クロライドやアルコキシメチルクロライドと反応させるとシリル基がついた位置での置換生成物を得ることができること(例えば、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 誌、第2485頁、1980年)、テトラブチルアンモニウムフルオリド共存下パラジウム錯体を触媒に用いることにより、ビニルハライド、アリルハライド等とのカップリング生成物を得ることができること(例えば、Synlett 誌、第845-853頁、1991年)等が知られている。

【0008】一方、本発明の1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物はビニルボラン構造とシリル基とを有し、シリル基は塩基性条件下、過酸化水素水、m-クロロ過安息香酸等で容易に酸化され、ヒドロキシ基と等価であることから、2-置換ヒドロキシメチルシクロアルカン前駆体と

して有用であり、しかも上記ビニルボラン構造に由来する反応活性を有する。したがって、本発明の(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物及び(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物は、ビニルボラン構造に基づく反応活性と、ビニルシラン構造に基づく反応活性或いはシリル基に基づく反応活性とを合わせ持つ、新規で有用な化合物である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において反応原料として用いられるシリルボラン化合物は、前記一般式(3)で表される。前記一般式(3)においてR¹、R²およびR³は、脂肪族基または芳香族基を表す。脂肪族基には、鎖状もしくは環状のアルキル基またはアルケニル基が含まれる。脂肪族基の炭素数は1~18、好ましくは1~8である。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【0010】芳香族基には、炭素環からなる芳香族基および複素環からなる芳香族基の両方が含まれる。芳香族基の具体的例としては、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基、フリル基等が挙げられる。

【0011】また、R⁴およびR⁵は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基またはアミノ基を表す。ハロゲン原子としては、塩素や臭素、ヨウ素等が挙げられる。アルコキシ基およびアリーロキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等があげられる。また、アミノ基の具体例としては、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が例示される。R⁴およびR⁵がアルコキシ基、アリーロキシ基またはアミノ基を表す場合、R⁴およびR⁵は結合して環を形成することができる。この場合の環は、ホウ素と酸素または窒素を含む環である。このような環を形成するアルコキシ基、アリーロキシ基またはアミノ基には、脂肪族系および芳香族系の2価基が含まれる。その具体例としては、ジメチレンジオキシ基、トリメチレンジオキシ基、テトラメチルジメチレンジオキシ基、フェニレンジオキシ基、N,N-ジメチルジメチレンジアミノ基、N,N-ジメチルトリメチレンジアミノ基、シクロヘキシレンジアミノ基等のアルキレンジアミノ基の他、N,N-ジメチルフェニレンジアミノ基が挙げられる。

【0012】前記一般式(3)で表されるシリルボラン化合物の具体例を挙げると以下の通りである。クロロ(ジメチルアミノ)(トリメチルシリル)ボラン、プロモ(ジメチルアミノ)(トリメチルシリル)ボラン、ヨード(ジメチルアミノ)(トリメチルシリル)ボラン、

ビス(ジメチルアミノ)(トリブチルシリル)ボラン、ビス(ジエチルアミノ)(トリメチルシリル)ボラン、ジt-ブトキシ(ジメチルフェニルシリル)ボラン、4,4,5,5,-テトラメチル-2-(ジメチルフェニルシリル)-1,3-ジオキサ-2-ボラシクロペンタン、4,4,5,5,-テトラメチル-2-(トリフェニルシリル)-1,3-ジオキサ-2-ボラシクロペンタン、2-(トエチルシリル)-1,3-ジオキサ-2-ボラシクロペンタン、2-(ジメチルフェニルシリル)-1,3-ジオキサ-2-ボラシクロペンタン、B-(ジメチルフェニルシリル)カテコールボラン、1,3-ジメチル-2-(トリメチルシリル)-1,3-ジアザ-2-ボラシクロペンタン、1,3-ジメチル-2-(t-ブチルジメチルシリル)-1,3-ジアザ-2-ボラシクロペンタン、1,3-ジメチル-2-(トリフェニルシリル)-1,3-ジアザ-2-ボラシクロペンタン、1,3-ジメチル-2-(ジメチルフェニルシリル)-1,3-ジアザ-2-ボラシクロペンタン、1,3-ジメチル-2-(トリフェニルシリル)-1,3-ジアザ-2-ボラシクロヘキサン等。また、本発明で用いるシリルボラン化合物は合成後精製せずにそのまま用いることができる。

【0013】本発明において反応原料として用いるジイン化合物は前記一般式(4)で表される。前記一般式(4)においてR⁶およびR⁷は、水素原子、脂肪族基または芳香族基を表す。

【0014】脂肪族基には、鎖状もしくは環状のアルキル基またはアルケニル基が含まれる。脂肪族基の炭素数は1~18、好ましくは1~12である。また、この脂肪族基は各種の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む各種のもの、例えば脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、シロキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、チオニル基、シリル基、ハロゲン等が挙げられる。脂肪族基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシルメチル基、トリメチルシロキシヘキシル基、2-クロロエチル基、ジメチルアミノメチル基、5-ヘキセニル基、2,2-ジ(エトキシカルボニル)-4-ペンテニル基等が挙げられる。

【0015】芳香族基には、炭素環からなる芳香族基および複素環からなる芳香族基の両方が含まれる。この場合、炭素環としては、ベンゼン環やピフェニル環およびビス(フェニル)アルカンの他、ナフタレン環、インデン環、アントラセン環、フェナントレン環等の縮合環が挙げられる。一方複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラジール等の五員環；ピラン、ピロン、ピリジ

ン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等の六員環；インドール、カルバゾール、クマリン、ベンゾピロン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フタラジン、キナジリン、キノリキサン等の縮合環等が挙げられる。

【0016】芳香族基の具体的例としては、例えばフェニル基・トリル基・ナフチル基・ピリジル基・チエニル基・フリル基等が挙げられる。また、この芳香族環は、各種の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、アルキル基やアルケニル基等の炭化水素基の他、前記脂肪族基の置換基に関して示した各種の置換基が挙げられる。

【0017】また、一般式(4)においてR⁸は、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を示す。このアルキレン基には鎖状二価基および環状二価基が包含され、ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子等を挙げる事ができる。

【0018】さらに、アルキレン鎖の置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、シロキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、アミノ基、カルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、スルフォニル基、シリル基、ハロゲン基等が挙げられる。この場合の脂肪族基および芳香族基としては、前記R⁶およびR⁷に関して示したものが挙げられる。

【0019】脂肪族オキシカルボニル基および芳香族オキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、^tブチロキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。これらの脂肪族オキシカルボニル基および芳香族オキシカルボニル基には、前記脂肪族基に示した各種の置換基を有することができる。

【0020】脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基およびシロキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシ基、トリメチルシロキシ基等が挙げられる。これらの脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、シロキシ基には、前記脂肪族基に関して示した各種の置換基を有することができる。

【0021】アシル基およびアシロキシ基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、フロイル基、ニコチノイル基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。これらのアシル基およびアシロキシ基には、前記脂肪族基に関して示した各種の置換基を有することができる。

【0022】アミノ基、カルバモイル基、スルフォニル基およびシリル基としては、ジメチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジメチルアミノカルボニル基、ジフェニルアミノカルボニル基、トシル基、メシル基、トリメチルシリル基、^tブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0023】さらにアルキレン基の具体例を挙げると、置換基を有しないものとしては、プロピレン基、ブチレン基、2-オキサプロピレン基、2-チアプロピレン基、*o*-ジメチレンフェニレン基、2,3-ジメチレンチエニレン基、2,3-ジメチレンフラニレン基、2,3-ジメチレンピリジレン基、メチレンチエニレン基、メチレンフラニレン基、1,8-ナフタレン基等が挙げられ、置換基のあるものとしては、2,2-ジメチルプロピレン基、1-フェニルプロピレン基、2-トリメチルシロキシプロピレン基、2,2-ジ(ベンジルオキシメチル)プロピレン基、2-トリメチルシリルプロピレン基、2,2-ジシアノプロピレン基、2,2-ジニトロプロピレン基、2,2-ジ(エトキシカルボニル)プロピレン基、2,2-ジ(ブトキシカルボニル)プロピレン基、2-トシル-2-アザプロピレン基、2,2-ジメチル-2-シラプロピレン基等が挙げられる。

【0024】前記一般式(4)で表されるジイン化合物の具体例を示すと以下の通りである。1,6-ヘプタジイン、1,7-オクタジイン、ジプロパルギルエーテル、1,2-ジプロパルギルベンゼン、2,3-ジプロパルギルチオフェン、1,8-ジエチルナフタレン、4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジイン、3-フェニル-1,6-ヘプタジイン、4,4-ジ(ベンジルオキシメチル)-1,6-ヘプタジイン、4,4-ジシアノ-1,6-ヘプタジイン、4,4-ジニトロ-1,6-ヘプタジイン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1,6-ヘプタジイン、4,4-ジ(ブトキシカルボニル)-1,6-ヘプタジイン、ジプロパルギルトシルアミド、ジメチルジプロパルギルシラン、4,4,9,9-テトラ(エトキシカルボニル)-1-ドデカン-6,11-ジイン等。

【0025】また、本発明において反応原料として用いるエンイン化合物は前記一般式(5)で表される。前記一般式(5)においてR⁶およびR⁷は、水素、脂肪族基および芳香族基を表し、R⁸は、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換または未置換のアルキレン基を表す。この場合の脂肪族基、芳香族基およびアルキレン基については前記一般式(4)に関して示したものが挙げられる。

【0026】前記一般式(5)で表されるエンイン化合物の具体例を示すと以下の通りである。1-ヘプテン-6-イン、1-オクテン-7-イン、アリルプロパルギルエーテル、1-アリル-2-プロパルギルベンゼン、2-アリル-3-プロパルギルフラン、3-アリル-2-プロパルギルピリジン、2-ビニル-3-プロパルギルチオフェン、1-ビニル-8-エチルナフタレン、4,4-ジメチル-1-ヘプテン-6-イン、3-フェニル-1-ヘプテン-6-イン、4,4-ジ(ベンジルオキシメチル)-1-ヘプテン-6-イン、4,4-ジシアノ-1-ヘプテン-6-イン、4,4-ジニトロ-1-ヘプテン-6-イン、4,4-ジ(エトキシカルボ

ニル) - 1 - ヘプテン - 6 - イン、4, 4 - ジ(ブトキシカルボニル) - 1 - ヘプテン - 6 - イン、アリルプロパルギルトシルアミド、アリルジメチルプロパルギルシラン、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - ノネン - 6 - イン等である。

【0027】本発明に用いられる第10族金属触媒には、ニッケル、パラジウム、白金の金属、金属錯体または金属塩が包含される。これらの錯体および塩を具体的に例示すると、以下の通りである。

【0028】テトラカルボニルニッケル、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル、(μ^2 -エチレン)ビス(トリエチルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)ニッケル、クロロ(μ -シクロペンタジエニル)(トリフェニルホスフィン)ニッケル。

【0029】酢酸パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリメチルホスフィン)パラジウム、トリス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリエチルホスフィト)パラジウム、テトラキス(トリフェニラシン)パラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、(μ^2 -エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、(μ^2 -無水マレイン酸)[1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム、ビス(シクロオクタ - 1, 5 - ジエン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、クロロ(メチル)(1, 5 - シクロオクタジエン)パラジウム、ジエチルビス(トリフェニルホスフィト)パラジウム、ジエチルビス(トリメチルホスフィト)パラジウム、ジエチルビス(トリ - i - プロピルホスフィト)パラジウム、ジメチル[1, 2 - ビス(ジメチルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジメチル[1, 3 - ビス(ジメチルホスフィノ)プロパン]パラジウム、ジメチル[1, 2 - ビス(ジメチルアミノ)エタン]パラジウム、ジメチルビス(4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン)パラジウム、ビス(μ -ブチルイソシアニド)ジメチルパラジウムビス(1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルイソシアニド)ジメチルパラジウムジフェニルビス(メチルジフェニルホスフィニト)パラジウム、ジベンジルビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジエチルビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジネオペンチル(2, 2' - ビピリジル)パラジウム、プロモ(メチル)ビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ベンゾイル(クロロ)ビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、シクロペンタジエニル(フェニル)(トリエチル

ホスフィン)パラジウム、 μ -アリル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)パラジウム、 μ -アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム、 μ -アリル(1, 5 - シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロほう酸塩、ビス(μ -アリル)パラジウム、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム、ジクロロエチレンジアミンパラジウム、塩化パラジウム、パラジウム炭素などの担持パラジウム金属。

【0030】テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金、トリス(トリエチルホスフィン)白金、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)白金、ビス(ジベンジリデンアセトン)白金、白金ブラック等の金属白金触媒等。

【0031】これらの第10族金属触媒には、テトラヒドロフラン、ベンゼン等の汎用溶媒と溶媒和した錯体も含まれる。これらの触媒は、反応系中で合成したものを精製せずそのまま用いてもよく、また二種以上の触媒混合系触媒として用いてもよい。さらに上記錯体と各種配位子を系中で混合してそのまま用いてもよく、例えばトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムと4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンの混合系、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムとトリメチルホスフィンの混合系、酢酸パラジウムと1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルイソシアニドの混合系、 μ -アリル(シクロペンタジエニル)パラジウムと4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンの混合系、 μ -アリル(シクロペンタジエニル)パラジウムと1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルイソシアニドの混合系等としても使用可能である。この反応の触媒系にリン配位子を持つものを用いる場合、系中の触媒金属原子と配位子中のリン原子の当量比は金属原子1に対しリン原子4以下、望ましくは0.5 ~ 2.0がよく、またリン配位子としては、立体的に小さなホスフィンまたはホスファイト配位子が望ましい。

【0032】本発明の方法により一般式(1)で表される1 - (1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物または1 - (1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキル)シクロアルカン化合物を製造するには、前記一般式(3)で表されるシリルボラン化合物と前記一般式(4)で表されるジイン化合物もしくは前記一般式(5)で表されるエンイン化合物を、前記触媒の存在下で各々反応させる。反応温度は0 ~ 250、好ましくは50 ~ 150である。また、シリルボラン化合物とジイン化合物またはエンイン化合物の量比は特に制限されないが、シリルボラン化合物は、ジイン化合物またはエンイン化合物1モル当り、0.3 ~ 3.0モル、好ましくは0.5 ~ 2.0モルの割合にするのがよい。さらにまた、触媒の使用量は、シリルボラン化合物1モル当り、0.000

0.1 ~ 0.1 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.05 モルの割合にするのがよい。

【0033】前記反応を実施する場合、反応溶媒は必ずしも必要ないが、溶媒を用いる場合には、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオンニトリル等のニトリル類、ペンタン、ヘキサン、デカン等の脂肪族飽和炭化水素類等が挙げられる。反応後の生成物の分離は、蒸留・再結晶等の通常の精製単離法によって容易に実施される。

【0034】本発明の、前記一般式(1)および(2)で表される、1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物および1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物は、いずれも新規化合物である。前記一般式(1)で表わされる1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキリデン)シクロアルカン化合物を具体的に例示すると以下の通りである。1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロヘキサン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、4,4-ジ(ブトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-4-トシル-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]-4-アザシクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-4-トシル-2-[(t-ブチルジメチルシリル)メチリデン]-4-アザシクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]-4-オキサシクロペンタン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(1-(トリメチルシリル)プロピリデン]シクロペンタン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-

-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(1-(ジメチルフェニルシリル)-3,3-ジ(エトキシカルボニル)-5-ヘキセニリデン]シクロペンタン、4,4-ジメチル-1-[プロモ(ジメチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、4,4-ジベンジルオキシメチル-1-[ヨード(ジメチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、4,4-ジシアノ-1-[ビス(ジメチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリブチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、4,4-ジニトロ-1-[ビス(ジエチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチリデン]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロヘキサニル)メチリデン]-4,4-ジメチル-2-[(トリフェニルシリル)メチリデン]-4-シラシクロペンタン、1-[ビス(ジメチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリブチルシリル)メチリデン]アセナフテン、1-[ビス(ジメチルアミノ)ボリルメチリデン]-2-[(トリブチルシリル)メチリデン]-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1-[(1,3-ジオキサ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリエチルシリル)メチリデン]-4-オキサシクロペンタン、1-[(4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタン、

【0035】また、前記一般式(2)で表わされる1-(1-ボリルアルキリデン)-2-(1-シリルアルキル)シクロアルカン化合物を具体的に例示すると以下の通りである。1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチル]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチル]シクロヘキサン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(ジメチルフェニルシリル)メチル]シクロペンタン、4,4-ジ(エトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリフェニルシリル)メチル]シクロペンタン、4,4-ジ(ブトキシカルボニル)-1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-2-[(トリメチルシリル)メチル]シクロペンタン、1-[(1,3-ジメチル-1,3-ジアザ-2-ボラ-2-シクロペンタニル)メチリデン]-4-トシル-2-[(トリメチルシリル)メチル]-4-アザシクロペンタン、1-[(1,3-

ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 4 - トシル - 2 - [(t - ブチルジメチルシリル) メチル] - 4 - アザシクロペンタン、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(トリメチルシリル) メチル - 4 - オキサシクロペンタン、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [1 - (トリメチルシリル) プロピル] シクロペンタン、4, 4 - ジメチル - 1 - [プロモ(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 2 - [(トリメチルシリル) メチル] シクロペンタン、4, 4 - ジベンジルオキシメチル - 1 - [ヨード(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 2 - [(トリメチルシリル) メチル] シクロペンタン、4, 4 - ジシアノ - 1 - [ビス(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 2 - [(トリブチルシリル) メチル] シクロペンタン、4, 4 - ジニトロ - 1 - [ビス(ジエチルアミノ) ボリルメチリデン] - 2 - [(トリメチルシリル) メチル] シクロペンタン、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロヘキサニル) メチリデン] - 4, 4 - ジメチル - 2 - [(トリフェニルシリル) メチル] - 4 - シラシクロペンタン、1 - [ビス(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 2 - [(トリブチルシリル) メチル] アセナフテン、2 - [ビス(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 3 - [(トリブチルシリル) メチル] - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン、5 - [ビス(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 6 - [(トリブチルシリル) メチル] -

4, 5, 6, 7 - テトラヒドロベンゾフラン、7 - [ビス(ジメチルアミノ) ボリルメチリデン] - 6 - [(トリブチルシリル) メチル] - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロキノ、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - [(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3 - ジオキサ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル) メチル] シクロペンタン、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - [(4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3 - ジオキサ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(トリエチルシリル) メチル] シクロペンタン、

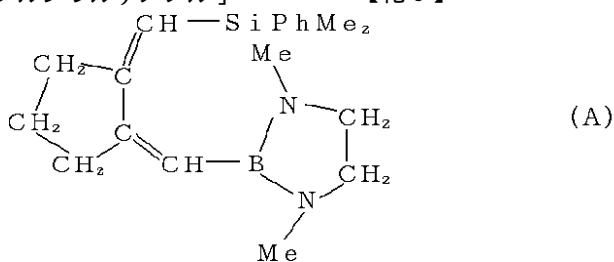
【0036】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0037】実施例 1

トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0.005 mmol) と 4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン(0.01 mmol) のベンゼン(0.2 ml) 溶液を 80 度で 5 分間加熱する。その後、窒素雰囲気下、1, 6 - ヘプタジイン(0.3 mmol) および 1, 3 - ジメチル - 2 - (ジメチルフェニルシリル) - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラシクロペンタン(0.2 mmol) を加え、110 度で 2 時間反応を行なうと、下記式で示される 1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル) メチリデン] シクロペンタン(化合物 A) が 84% 収率で得られた。

【化 6】



(式中、Me ; メチル基、Ph ; フェニル基)

【0038】次に、化合物 A のスペクトルを示す。

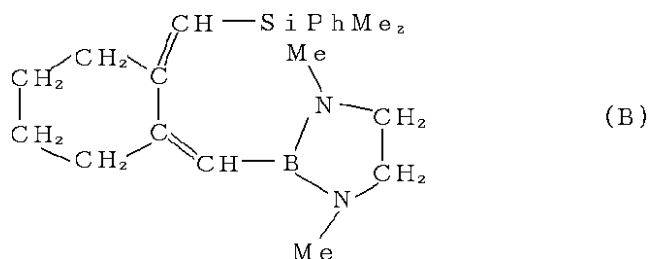
bp128-132 /2.8x10⁻³mmHg. ¹H-NMR (C₆D₆): 0.38 (s, 6H, SiCH₃), 1.46-1.68(m, 2H), 2.31-2.41 (m, 4H), 2.46 (s, 6H, NCH₃), 2.83 (s, 4H, NCH₂), 5.40 (s, 1H, =CH), 5.62 (s, 1H, =CH), 7.12-7.31 (m, 3H, aromatic), 7.42-7.60 (m, 2H, aromatic). ¹³C-NMR (C₆D₆) -1.9, 21.3, 34.7, 36.6, 37.7, 51.6, 119.4 (broad), 121.9, 127.8, 128.6, 133.8, 141.2, 156.4, 160.7. ²⁹Si-NMR(C₆D₆) -14.1.

【0039】実施例 2

トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム(0.005 mmol) と 4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - ト

リオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン(0.01 mmol) のベンゼン(0.2 ml) 溶液を 80 度で 5 分間加熱する。その後、窒素雰囲気下、1, 7 - オクタジイン(0.3 mmol) および 1, 3 - ジメチル - 2 - (ジメチルフェニルシリル) - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラシクロペンタン(0.2 mmol) を加え、110 度で 2 時間反応を行なうと、下記式で示される 1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル) メチリデン] シクロヘキサニル(化合物 B) が 18% 収率で得られた。

【化 7】



(式中、Me ;メチル基、Ph ;フェニル基)

【0040】次に、化合物Bのスペクトルを示す。

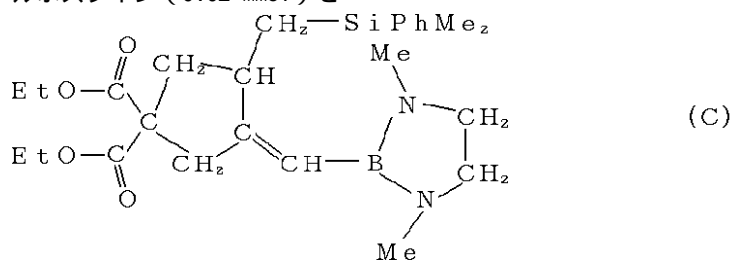
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.40 and 0.43 (both s, 6H, SiCH_3), 1.45-1.73 (m, 4H), 2.20-2.40 (m, 4H), 2.55 (s, 6H, NCH_3), 2.83-.297 (m, 4H, NCH_2), 5.30 (s, 1H, =C H), 5.47 (s, 1H, =CH), 7.05-7.26 (m, 3H, aromatic), 7.54-7.63 (m, 2H, aromatic). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) - 2.2, -1.9, 29.3, 30.0, 34.8, 43.3, 44.6, 51.8, 117.6 (broad), 121.3, 127.8, 128.7, 134.0, 141.3, 157.3, 162.0. $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) -14.0.

【0041】実施例3

実施例1のリン配位子 0.01 mmol の代わりに 0.02 mmol を用いて同様に反応を行なうと、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル)メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタンが79%収率で得られた。得られた化合物のスペクトルは実施例1で得られたものと一致した。

【0042】実施例4

実施例1の4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン (0.01 mmol) の代わりに、トリメチルホスフィン (0.02 mmol) を



(式中、Me ;メチル基、Et ;エチル基、Ph ;フェニル基)

【0044】次に、化合物Cのスペクトルを示す。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.24 and 0.26 (both s, 6H, SiCH_3), 0.82 (dd, $J = 11.9$ and 14.6 , 1H, SiCH_2), 0.90 and 0.91 (both t, $J = 7.1$ and 6H , OCH_2CH_3), 1.32 (dd, $J = 2.0$ and 14.6 , 1H, SiCH_2), 1.80-1.93 (m, 1H, CCH_2), 2.50 (s, 6H, NCH_3), 2.74-3.07 (m, 7H, NCH_2 , CH_2 , and CH), 3.14 (d, $J = 17.5$, 1H, CH_2), 3.32 (d, $J = 17.5$, 1H, CH_2), 3.85-4.03 (m, 4H, OCH_2CH_3), 5.43 (s, 1H, =CBH), 7.13-7.27 (m, 3H, aromatic), 7.45-7.53 (m, 2H, aromatic). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) -2.3, -2.1, 14.0, 23.8, 34.2, 38.7, 42.8, 43.9, 51.7, 59.6, 61.1, 115.0 (broad), 128.0, 129.0, 133.8, 139.6, 160.4, 171.5, 171.6. $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) -3.5.

用いて同様に反応を行なうと、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル)メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタンが25%収率で得られた。得られた化合物のスペクトルは実施例1で得られたものと一致した。

【0043】実施例5

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0.005 mmol) と 4 - エチル - 1 - ホスファ - 2, 6, 7 - トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン (0.02 mmol) のベンゼン (0.2 ml) 溶液を80度で5分間加熱する。その後、窒素雰囲気下、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - ヘプテン - 6 - イン (0.22 mmol) および 1, 3 - ジメチル - 2 - (ジメチルフェニルシリル) - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラシクロペンタン (0.2 mmol) を加え、110度で2時間反応を行なうと、下記式で示される 1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル)メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル)メチル]シクロペンタン (化合物C) が84%収率で得られた。

【化8】

0.4, 171.5, 171.6. $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6) -3.5.

【0045】実施例6

- アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム (0.01 mmol) と 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルイソシアニド (0.02 mmol) のベンゼン (0.2 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、1, 6 - ヘプタジイン (0.3 mmol) および 1, 3 - ジメチル - 2 - (ジメチルフェニルシリル) - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラシクロペンタン (0.2 mmol) を加え、110度で2時間反応を行なうと、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル)メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル)メチリデン]シクロペンタンが80%収率で得られた。得られた化合物のスペクトルは実施例1で得られたものと一致した。

【0046】実施例7

酢酸ジパラジウム (0.01 mmol) と 1, 1, 3, 3, - テトラメチルブチルイソシアニド (0.02 mmol) のベンゼン (0.2 ml) 溶液に、窒素雰囲気下、4, 4 - ジ(エトキシカルボニル) - 1 - ヘプテン - 6 - イン (0.3 mmol) および 1, 3 - ジメチル - 2 - (ジメチルフェニルシリル) - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラシクロペンタン (0.2 mmol) を加え、110 で2時間反応を行なうと、1 - [(1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジアザ - 2 - ボラ - 2 - シクロペンタニル) メチリデン] - 2 - [(ジメチルフェニルシリル) メチル] シクロペンタンが83%収率で得られた。得られた化合物のスペクトルは実施例5で得られたものと一致した。

【0047】

【発明の効果】本発明の前記一般式(1)で表される1 - (1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアル

キリデン) シクロアルカン化合物、および前記一般式(2)で表される1 - (1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキル) シクロアルカン化合物は、ビニルボラン構造と、ビニルシラン構造又はシリル基とを有し、異なる反応活性を合わせ持つ医薬、農薬の有機合成における中間体として極めて有用な新規化合物である。そして、本発明の方法によれば、第10族金属、その金属錯体または金属塩からなる触媒の存在下、ジイン化合物またはエンイン化合物にシリルボラン化合物を作用させることにより、一分子内にケイ素とホウ素の二種の金属元素を有する上記(1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキリデン) シクロアルカン化合物または上記1 - (1 - ボリルアルキリデン) - 2 - (1 - シリルアルキル) シクロアルカン化合物を有利に製造することができる。