

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6419092号
(P6419092)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl. F I
CO7D 213/40 (2006.01) CO7D 213/40
BO1J 31/22 (2006.01) BO1J 31/22 Z

請求項の数 6 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2015-560000 (P2015-560000)	(73) 特許権者	503360115
(86) (22) 出願日	平成27年1月29日 (2015.1.29)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/052450		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87) 国際公開番号	W02015/115519	(74) 代理人	110000084
(87) 国際公開日	平成27年8月6日 (2015.8.6)		特許業務法人アルガ特許事務所
審査請求日	平成30年1月5日 (2018.1.5)	(72) 発明者	園信 洋一郎
(31) 優先権主張番号	特願2014-15211 (P2014-15211)		東京都文京区白山4-33-21-305
(32) 優先日	平成26年1月30日 (2014.1.30)	(72) 発明者	金井 求
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都文京区目白台3-9-2-203
		(72) 発明者	井田 悠
			東京都杉並区堀ノ内2-32-9
		(72) 発明者	西 光海
			東京都台東区谷中3-9-6-201
		審査官	村守 宏文

最終頁に続く

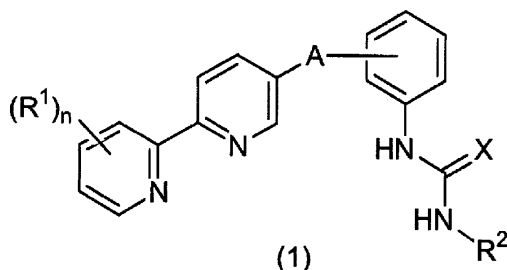
(54) 【発明の名称】 ピピリジル化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、Aは、単結合、ビニレン基又はエチニレン基を示し；

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示し；

n個のR¹は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はアルコキシカルボニル基を示すか、隣接する2個のR¹はそれらが結合している炭素原子と一緒にあってヘテロ原子を含んでもよい飽和又は不飽和の環構造を形成してもよく；

R^2 は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいアリールオキシ基を示し；

nは1～4の数を示す。）

で表されるピピリジル化合物。

【請求項2】

Aが単結合である請求項1記載のピピリジル化合物。

【請求項3】

R^1 が、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、 C_{1-6} アルキルアミノ基、ジ(C_{1-6} アルキル)アミノ基又は C_{1-10} アルコキシカルボニル基である請求項1又は2のピピリジル化合物。

10

【請求項4】

R^2 が、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～10のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3～7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基である請求項1～3のいずれかに記載のピピリジル化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のピピリジル化合物を配位子とする芳香族ホウ素化触媒

20

【請求項6】

イリジウムに請求項1～4のいずれかに記載のピピリジル化合物が配位したものである請求項5記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属触媒の配位子として有用なピピリジル化合物及びこれを配位子とする触媒に関する。

【背景技術】

30

【0002】

有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物とのクロスカップリングを行う鈴木-宮浦反応は、炭素-炭素結合形成反応の有力な手法であり、広く応用されている。この反応に用いられる有機ホウ素化合物は、水や空気に安定で、反応により生成するのはホウ酸塩であることから毒性が低く、水洗で目的物と容易に分離できるという利点を有する。

【0003】

鈴木-宮浦反応を用いて広範囲な化合物を合成するには、芳香族化合物の特定の位置にホウ素が結合した化合物を製造することが重要である。そして、芳香族化合物にホウ素を結合させる芳香族ホウ素化反応の触媒として、ロジウム触媒、イリジウム触媒、レニウム触媒等が知られている。これらの触媒においては、配位子としてピピリジル化合物、エチレンジアミン化合物、フェナントロリン化合物、シクロペンタジエニル化合物等が用いられている（非特許文献1～9）。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7696

【非特許文献2】Science 2002, 295, 305

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12868

【非特許文献4】Org. Lett. 2001, 3, 2831

【非特許文献5】Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 1103

50

- 【非特許文献 6】 J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 390
 【非特許文献 7】 Tetrahedron Lett. 2002, 43, 5649
 【非特許文献 8】 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3056
 【非特許文献 9】 J. Organomet. Chem. 2003, 680, 3

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来報告されているピピリジル化合物を配位子としたイリジウム触媒を用いて芳香族ホウ素化反応を行った場合、芳香族化合物へのホウ素の置換位置の制御が困難であり、目的とする位置に選択的にホウ素化できないという問題があった。

10

従って、本発明の課題は、芳香族ホウ素化反応において位置選択的にホウ素化できる新たな配位子となり得る化合物及びそれを用いた触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者は、芳香族ホウ素化反応において位置選択的なホウ素化を可能とする配位子について種々検討したところ、ピピリジン骨格とベンゼンウレイド骨格とを有する新規化合物の合成に成功した。さらに、当該化合物を配位子とする触媒を用いて芳香族ホウ素化反応を行ったところ、芳香族化合物のメタ位に選択的にホウ素化反応が進行し、当該触媒がメタ位選択的のホウ素化触媒として有用であることを見出し、本発明を完成した。

20

【0007】

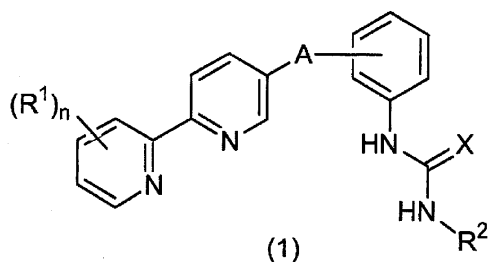
すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔6〕を提供するものである。

【0008】

〔1〕一般式(1)

【0009】

【化1】



30

【0010】

(式中、Aは、単結合、ビニレン基(-CH=CH-)又はエチレン基(-C-C-)を示し；

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示し；

n個のR¹は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はアルコキシカルボニル基を示すか、隣接する2個のR¹はそれらが結合している炭素原子と一緒にヘテロ原子を含んでもよい飽和又は不飽和の環構造を形成してもよく；

40

R²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいアリアルオキシ基を示し；

nは1～4の数を示す。)

で表されるピピリジル化合物。

〔2〕Aが単結合である〔1〕記載のピピリジル化合物。

〔3〕R¹が、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリアル基、炭素数6～10のアリアルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、C₁₋₆アルキルアミノ

50

基、ジ(C₁₋₆アルキル)アミノ基又はC₁₋₁₀アルコキシカルボニル基である〔1〕又は〔2〕のピピリジル化合物。

〔4〕R²が、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~10のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3~7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~10のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基又は置換基を有していてもよい炭素数6~10のアリールオキシ基である〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のピピリジル化合物。

〔5〕〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のピピリジル化合物を配位子とする芳香族ホウ素化触媒。

〔6〕イリジウムに〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のピピリジル化合物が配位したものである〔5〕記載の触媒。

【発明の効果】

【0011】

本発明化合物(1)を配位子とする触媒は、芳香族化合物のメタ位に選択的にホウ素を導入するための触媒として有用である。従って、本発明化合物(1)を配位子とする触媒を用いれば、鈴木-宮浦反応等のカップリング反応に利用可能な位置選択的な種々の芳香族ホウ素化合物を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

一般式(1)のピピリジル化合物は、ピピリジン骨格とベンゼンウレイド骨格との両者を有する点に特徴がある。

【0013】

一般式(1)中、Aは、単結合、ビニレン基又はエチニレン基を示す。このうち、単結合又はエチニレン基が好ましく、単結合がさらに好ましい。

ベンゼン環上のAの結合位置は、ウレイド基に対してオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよいが、オルト位がより好ましい。

【0014】

Xは、酸素原子又は硫黄原子を示す。このうち、酸素原子が好ましい。

【0015】

n個のR¹は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基、又はアルコキシカルボニル基を示すか、隣接する2個のR¹はそれらが結合している炭素原子と一緒にヘテロ原子を含んでもよい飽和又は不飽和の環構造を形成してもよい。

【0016】

ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0017】

炭化水素基としては、炭素数1~16の炭化水素基が好ましく、炭素数1~16のアルキル基、炭素数2~16のアルケニル基、炭素数3~16のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~16のアリールアルキル基がより好ましく、炭素数1~16のアルキル基、炭素数2~16のアルケニル基、炭素数3~7のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~16のアリールアルキル基がさらに好ましい。

【0018】

炭素数1~16のアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基等が挙げられる。炭素数2~16のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。炭素数 6 ~ 10 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数 7 ~ 16 のアリールアルキル基としては、フェニル - C₁₋₆アルキル基、ナフチル - C₁₋₆アルキル基等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 16 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基がより好ましい。アルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、n - プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、C₆₋₁₀アリールオキシ基が挙げられ、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等がより好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

アルコキシカルボニル基としては、C₁₋₆アルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

ここで、R¹で示される炭化水素基に置換し得る基としては、1 ~ 3 個のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲノ C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基等が挙げられる。また、アルコキシ基、アリールオキシ基に置換し得る基としては、1 ~ 3 個のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲノ C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基等が挙げられる。アミノ基に置換し得る基としては C₁₋₆アルキル基、ハロゲノ C₁₋₆アルキル基等が挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】

n は 1 ~ 4 個の数を示し、1 又は 2 個がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、R¹の置換位置は特に限定されないが、ピリジン環の窒素原子が金属原子と配位結合するのを妨げない位置、すなわち窒素原子から離れた位置が好ましく、窒素原子とメタ位又はパラ位が好ましく、特にパラ位が好ましい。

【 0 0 2 4 】

R²は、水素原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいアリールオキシ基を示す。

30

【 0 0 2 5 】

炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 16 の炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 16 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 7 ~ 16 のアリールアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、炭素数 2 ~ 16 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 7 ~ 16 のアリールアルキル基がさらに好ましい。

【 0 0 2 6 】

炭素数 1 ~ 16 のアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、n - デシル基等が挙げられる。炭素数 2 ~ 16 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。炭素数 6 ~ 10 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数 7 ~ 16 のアリールアルキル基としては、フェニル - C₁₋₆アルキル基、ナフチル - C₁₋₆アルキル基等が挙げられる。

40

【 0 0 2 7 】

アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 16 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基がより好ましい。アルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、n

50

- プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としては、 C_{6-10} アリールオキシ基が挙げられ、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等がより好ましい。

【0028】

ここで、 R^2 で示される炭化水素基に置換し得る基としては、1~3個のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲノ C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等が挙げられる。また、アルコキシ基、アリールオキシ基に置換し得る基としては、1~3個のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲノ C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等が挙げられる。

【0029】

R^1 としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数3~7のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~10のアリールオキシ基、 C_{1-6} アルキルアミノ基、ジ(C_{1-6} アルキル)アミノ基、シアノ基、 C_{1-10} アルコキシカルボニル基がより好ましい。

また、 R^2 としては、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~10のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数3~7のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6~10のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~10のアリールオキシ基が好ましい。

【0030】

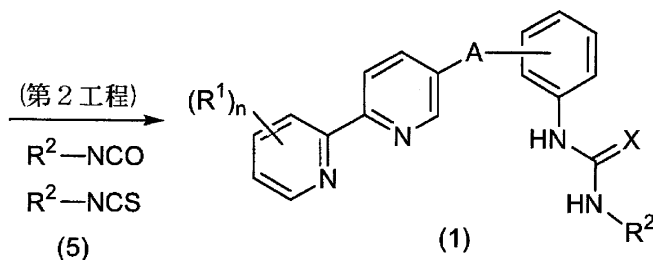
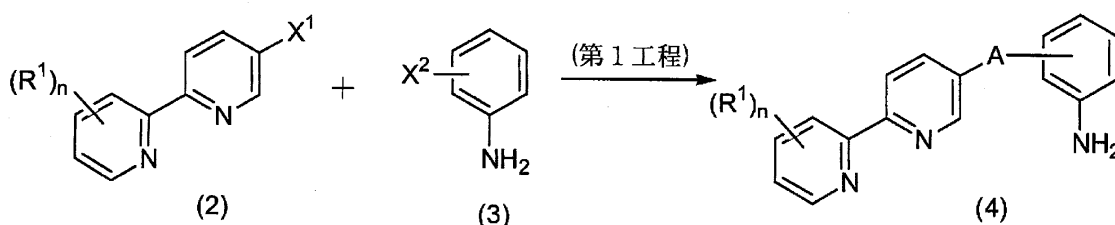
R^2 の特に好ましいものは、前記置換基(ハロゲン原子、 C_{1-6} アルコキシ基等)を有していてもよい C_{1-10} アルキル基、前記置換基(C_{1-6} アルキル基、ハロゲノ C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等)を有していてもよい C_{3-7} シクロアルキル基、前記置換基(C_{1-6} アルキル基、ハロゲノ C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等)を有していてもよいフェニル基である。

【0031】

ピピリジル化合物(1)は、例えば、次の反応式に従って製造することができる。

【0032】

【化2】



【0033】

(式中、 X^1 は、ハロゲン原子を示し、 X^2 は、ハロゲン原子、ビニレン基又はエチニレン

10

20

30

40

50

基を示し、 R^1 、A、X、 R^2 及びnは前記と同じ)

【0034】

(第1工程)

第1工程は、ピピリジン化合物(2)とアニリン化合物(3)をカップリングして化合物(4)を得る工程である。

【0035】

化合物(3)において、 X^2 がハロゲン原子の場合には、化合物(3)をホウ素化した後、化合物(2)とカップリングさせる、鈴木-宮浦カップリングが好ましい。化合物(3)のホウ素化反応は、化合物(3)にピナコールボランなどのホウ素化合物をパラジウム-ホスフィン及び塩基の存在下に行うことができる。また、その後のカップリング反応は水酸化バリウム等の塩基を追加すればよい。

10

【0036】

ホウ素化合物としては、ピナコールボラン、ビス(ピナコラート)ジボロン等が用いられる。パラジウム-ホスフィンとしては、ビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン(DPPM、DPPPE、DPPPなど)、ビス(ジホスフィノ)フェロセン(DPPF)、ビス(ジフェニルホスフィノ)ピナフチル(BINAP)、キサントホス等が用いられる。塩基としては、トリエチルアミン等の第三級アミン類が用いられる。

また、その後のカップリング反応に用いられる塩基としては、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。

カップリング反応は、ジオキサン等の不活性溶媒中、50~100 で2時間~12時間行えばよい。

20

【0037】

化合物(3)において、 X^2 がエチレン基の場合には、パラジウム触媒、銅触媒及び塩基を用いる菌頭カップリングにより行うのが好ましい。

パラジウム触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)等が挙げられる。銅触媒としては、ヨウ化銅等のハロゲン化銅が好ましい。塩基としては、トリエチルアミンのような第三級アミンが好ましい。

【0038】

カップリング反応は、アミン中で30~100 で1~10時間行えばよい。

30

【0039】

(第2工程)

第2工程は、化合物(4)にイソシアナート又はチオイソシアナート(5)を反応させてピピリジル化合物(1)を得る工程である。

【0040】

この反応は、ジクロロメタン等の不活性溶媒中、化合物(4)とイソシアナート又はチオイソシアナート(5)を、室温から100 の温度で1~10時間行えばよい。

【0041】

かくして得られるピピリジル化合物(1)は、芳香族化合物をホウ素化するための芳香族ホウ素化触媒の配位子として有用である。より詳細には、ピピリジル化合物(1)を配位子とする金属触媒は、芳香族化合物のメタ位を選択的にホウ素化するための触媒として有用であるから、このピピリジル化合物(1)は芳香族ホウ素化触媒の配位子として有用である。

40

【0042】

本発明の芳香族ホウ素化触媒は、ピピリジン骨格の2個の窒素原子が遷移金属(M)と配位結合している遷移金属触媒である。そのような遷移金属としては、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)等が挙げられるが、イリジウムがより好ましい。

【0043】

芳香族ホウ素化触媒には、ピピリジル化合物(1)以外に他の化合物も配位させること

50

ができる。そのような配位子としては、シクロオクタジエン (cod) 等が挙げられる。

【0044】

このような、芳香族ホウ素化触媒は、例えばM(OMe)(cod)、M(cod)(Cl)等にビピリジル化合物(1)を加えて、ホウ素化反応系中で形成させることができる。

【0045】

芳香族ホウ素化触媒を使用した、芳香族ホウ素化反応について説明する。

芳香族化合物と、ピナコールボラン、ビス(ピナコラート)ジボロン等のホウ素化合物とを、本発明の触媒の存在下に反応させれば、芳香族化合物にホウ素が導入される。このとき、例えば原料としてモノ置換芳香族化合物を用いれば、当該モノ置換芳香族化合物のメタ位に選択的にホウ素が導入される。この反応は、芳香族化合物1モルに対して0.5
10
0~10倍モルのホウ素化合物を用い、p-キシレン、シクロヘキサン、ジオキサン等の不活性溶媒中、室温~100で1~24時間行えばよい。なお、触媒の使用量は、芳香族化合物1モルに対して1.5mol%でよい。ここで、芳香族化合物としては、炭素数6~50の芳香族炭化水素、炭素数5~45の芳香族複素環化合物が挙げられる。ホウ素化反応の基質となる置換芳香族化合物としては、これらの芳香族炭化水素又は芳香族複素環化合物に、置換基を1~2個有する化合物が挙げられる。このようなモノ又はジ-置換芳香族化合物における置換基は特に限定されず、例えばハロゲン原子、アルキル基、環状アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、ホスフェート基、ホスフィン基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、
20
ホスホンジアミド基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環式基等が挙げられる。

【0046】

このようにして得られた芳香族ホウ素化合物は、鈴木-宮浦カップリング等のカップリング反応の原料として使用可能である。

【実施例】

【0047】

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

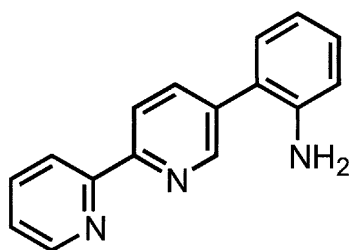
【0048】

実施例1

(1) 2-([2,2'-ビピリジン]-5-イル)アニリン

【0049】

【化3】



【0050】

2-プロモアニリン(0.566 mL, 5.00 mmol, 1 equiv)をジオキサン10 mLに溶解し、トリエチルアミン(2.80 mL, 20.0 mmol, 4 equiv)、PdCl₂(dppf)(183 mg, 0.250 mmol, 5 mol%)およびピナコールボラン(2.2 mL, 15.0 mmol, 3 equiv)を加え、100で4時間攪拌した。室温まで冷却し、水2.2 mL、Ba(OH)₂·8H₂O(4.73 g, 15.0 mmol, 3 equiv)および5'-プロモ-2,2'-ビピリジン(1.08 g, 4.60 mmol, 0.92 equiv)を加えた後、さらに100で4時間攪拌した。反応溶液を室温に冷却した後、セライトでろ過し、酢酸エチル120 mLにて洗浄した。ろ液を水120 mLで分液洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、ろ過し、溶媒を減圧除去し粗生成物を得た。20%トリエチルアミン-ヘキ
40
50

サン溶液 (200 mL) で前処理したシリカゲルを用い、カラム精製した (ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1)。白色固体672 mg (収率59%) を得た。

【0051】

59% yield; white solid; $R_f = 0.50$ (hexane/ethyl acetate = 1/1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 3.77 (s, 2H), 6.81 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J = 7.8, 5.2$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.71 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 8.80 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 116.0, 119.0, 121.0, 121.1, 123.6, 123.8, 129.5, 130.6, 135.3, 137.0, 137.5, 143.9, 149.3, 149.5, 154.9, 156.0; IR (KBr, cm^{-1}) 3346, 3219, 1459, 1357, 1240, 1094, 994, 858, 751, 644; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 270.1002, Found 270.1007.

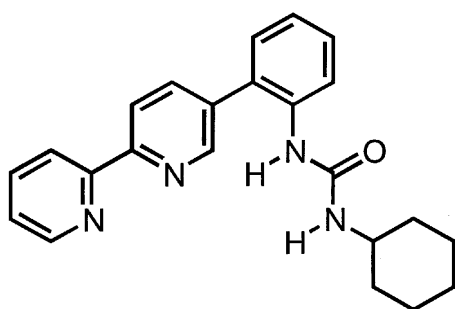
10

【0052】

(2) 1 - (2 - ([2, 2' - ピピリジン] - 5 - イル)フェニル) - 3 - シクロヘキシル尿素

【0053】

【化4】



20

【0054】

2 - ([2, 2' - ピピリジン] - 5 - イル)アニリン (371 mg, 1.5 mmol, 1.0 equiv)、イソシアナートシクロヘキサン (0.29 mL, 2.3 mmol, 1.5 equiv) をジクロロメタン5.0 mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。反応溶液を減圧除去し粗生成物を得た。再結晶 (ヘキサン / ジクロロメタン) により、目的物を281 mg (収率50%) 得た。

30

【0055】

50% yield; white solid; $R_f = 0.53$ (hexane/ethyl acetate = 1/2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.94-1.10 (m, 3H), 1.27-1.34 (m, 3H), 1.52-1.67 (m, 2H), 1.86-1.89 (m, 2H), 3.51-3.59 (m, 1H), 4.86-4.97 (m, 1H), 6.26-6.35 (m, 1H), 7.21 (dd, $J = 7.2, 6.3$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.35 (dd, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.84-7.87 (m, 2H), 7.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.39 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.69-8.71 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 25.0, 25.6, 33.7, 49.2, 121.1, 121.3, 122.5, 123.8, 124.1, 129.0, 129.6, 130.4, 134.8, 136.6, 137.2, 137.9, 149.4, 149.5, 154.8, 155.1, 155.5; IR (KBr, cm^{-1}) 3245, 3219, 1458, 1367, 1240, 1094, 994, 858, 751, 644; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 395.1842, Found 395.1850.

40

【0056】

実施例 2 ~ 8

実施例 1 と同様にして、以下の化合物を合成した。

【0057】

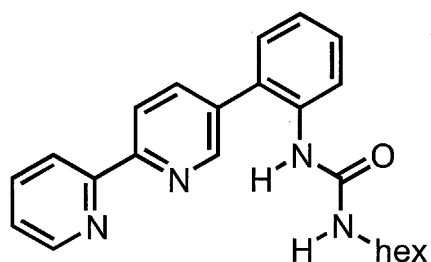
実施例 2

1 - (2 - ([2, 2' - ピピリジン] - 5 - イル)フェニル) - 3 - ヘキシル尿素

【0058】

50

【化5】



10

【0059】

62% yield; white solid; $R_f = 0.32$ (hexane/ethyl acetate = 1/1); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.16-1.22 (m, 6H), 1.33-1.38 (m, 2H), 3.14 (td, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 2H), 5.48 (brs, 1H), 6.70 (s, 1H), 7.12-7.20 (m, 2H), 7.32 (dd, $J = 6.3, 4.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.39 (ddd, $J = 6.3, 4.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.69 (dd, $J = 8.5, 7.6, 2.2$ Hz, 1H), 7.81 (ddd, $J = 7.7, 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.64 (dd, $J = 4.0, 1.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 22.5, 26.6, 30.0, 31.5, 40.2, 120.9, 121.1, 122.3, 123.2, 124.0, 128.4, 129.4, 130.1, 135.1, 136.9, 137.1, 137.1, 149.1, 149.4, 154.3, 155.2, 156.1; IR (KBr, cm^{-1}) 3292, 2922, 2855, 1626, 1457, 1371, 1266, 1090, 856, 649; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 397.1999, Found 397.1997.

20

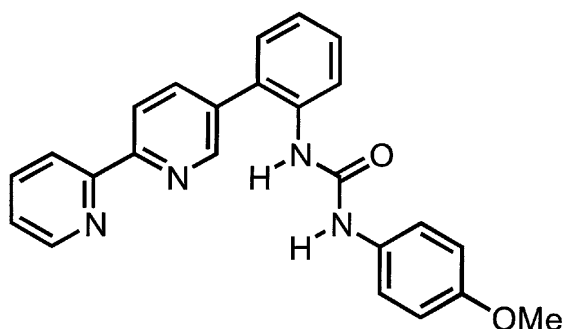
【0060】

実施例3

1 - (2 - ([2, 2' - ビピリジン] - 5 - イル)フェニル) - 3 - (4 - メトキシフェニル)尿素

【0061】

【化6】



30

【0062】

6.5% yield; white solid; $R_f = 0.50$ (hexane/ethyl acetate = 1/2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 3.62 (s, 3H), 6.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.20-7.22 (m, 1H), 7.36-7.38 (m, 3H), 7.46-7.49 (m, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.81 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H), 7.89 (ddd, $J = 8.0, 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.94-7.96 (m, 1H), 8.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 8.73 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6) 55.6, 114.1, 120.4, 121.0, 124.7, 126.8, 127.8, 129.2, 130.2, 130.6, 132.0, 135.5, 135.7, 137.1, 137.6, 137.9, 149.3, 149.8, 154.2, 155.3, 157.2, 181.4; IR (KBr, cm^{-1}) 3278, 1636, 1509, 1458, 1370, 1244, 1111, 855, 756, 649; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NaO}_2$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 419.1478, Found 419.1458.

40

【0063】

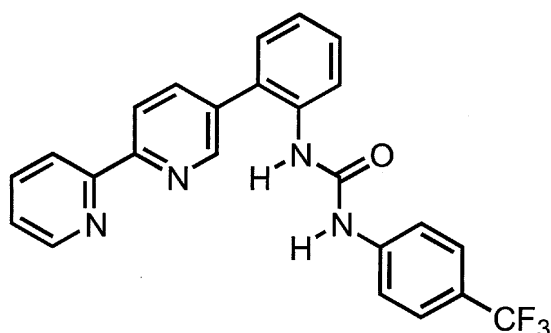
50

実施例 4

1 - (2 - ([2, 2' - ピピリジン] - 5 - イル)フェニル) - 3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) 尿素

【0064】

【化7】



10

【0065】

50% yield; pale yellow solid; $R_f = 0.63$ (hexane/ethyl acetate = 1/2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 7.10-7.16 (m, 2H), 7.35-7.53 (m, 7H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.84-7.85 (m, 2H), 8.22 (brs, 1H), 8.42 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 8.57 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 9.35 (brs, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 8.1, 118.7, 121.1, 121.3, 123.2, 123.6 (q, $J = 33.6$ Hz), 124.3 (q, $J = 271$ Hz), 124.5, 126.1 (q, $J = 3.6$ Hz), 127.2, 129.9, 130.3, 135.8, 136.9, 137.7, 138.6, 143.0, 149.5, 150.1, 153.2, 153.5, 154.3; $^{19}\text{F NMR}$ (368 MHz, CDCl_3) -63.8 (s, 3 F); IR (KBr, cm^{-1}) 3331, 3058, 1716, 1654, 1449, 1329, 1165, 1014, 842, 759; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 457.1247, Found 457.1252.

20

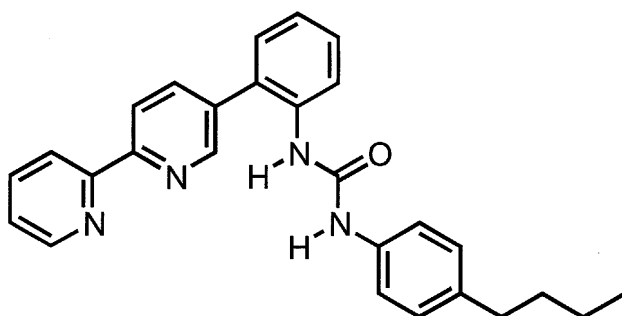
【0066】

実施例 5

1 - (2 - ([2, 2' - ピピリジン] - 5 - イル)フェニル) - 3 - (4 - プチルフェニル) 尿素

【0067】

【化8】



30

40

【0068】

27% yield; white solid; $R_f = 0.64$ (hexane/ethyl acetate = 1/2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.20-1.28 (m, 2H), 1.38-1.46 (m, 2H), 2.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.05-7.15 (m, 4H), 7.34 (dd, $J = 7.2, 4.9$ Hz, 1H), 7.41 (ddd, $J = 7.7, 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.82 (dd, $J = 7.2, 7.2$ Hz, 1H), 8.01-8.03 (m, 1H), 8.15-8.16 (m, 1H), 8.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.65 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 22.4, 33.7, 35.0, 120.6, 121.0, 121.3, 121.4, 123.2, 124.2, 127.8, 129.0, 129.6, 130.2, 135.1, 136.2, 136.8, 137.3, 138.1, 138.3, 149.4, 149.7, 153.

50

6, 154.4, 155.0; IR (KBr, / cm^{-1}) 3293, 1637, 1546, 1509, 1458, 1372, 1246, 1122, 799, 757; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 445.1999, Found 445.1989.

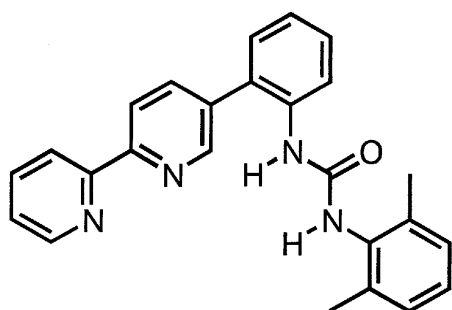
【 0 0 6 9 】

実施例 6

1 - (2 - ([2 , 2 ' - ビピリジン] - 5 - イル) フェニル) - 3 - (2 , 6 - ジメチルフェニル) 尿素

【 0 0 7 0 】

【 化 9 】



10

【 0 0 7 1 】

58% yield; white solid; $R_f = 0.30$ (hexane/ethyl acetate = 1/1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.15 (s, 6H), 5.73 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 6.78-6.80 (m, 1H), 6.84 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.36-7.44 (m, 2H), 7.48 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.89 (ddd, $J = 7.6, 7.6, 1.8$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.75 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 18.3, 120.9, 121.1, 124.1, 128.4, 128.5, 129.0, 129.6, 130.0, 132.8, 133.8, 136.1, 137.0, 137.1, 137.3, 149.1, 149.5, 154.1, 155.3, 155.6, 155.7, 157.0; IR (KBr, / cm^{-1}) 3265, 1632, 1550, 1457, 1371, 1240, 1002, 855, 797, 717; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 417.1686, Found 417.1679.

20

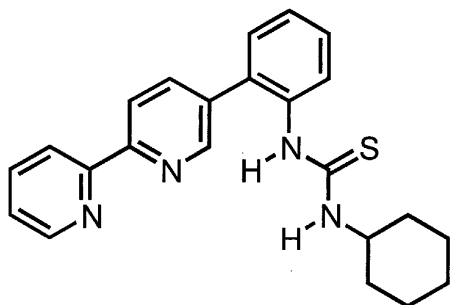
【 0 0 7 2 】

実施例 7

1 - (2 - ([2 , 2 ' - ビピリジン] - 5 - イル) フェニル) - 3 - シクロヘキシルチオ尿素

【 0 0 7 3 】

【 化 1 0 】



40

【 0 0 7 4 】

51% yield; white solid; $R_f = 0.36$ (hexane/ethyl acetate = 1/1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.96-1.12 (m, 3H), 1.24-1.37 (m, 2H), 1.55-1.63 (m, 4H), 1.90-1.93 (m, 2H), 4.14 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.30-7.34 (m, 2H), 7.41-7.54 (m, 3H), 7.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.85 (ddd, $J = 8.1, 8.1, 2.2$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H)

50

), 8.47 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.68-8.73 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 24.8, 25.5, 32.7, 54.1, 121.1, 121.4, 124.0, 127.9 (2C), 128.6, 130.0, 131.6, 133.6, 135.3, 137.0 (2C), 148.9, 149.4, 155.7, 155.8, 179.5; IR (KBr, cm^{-1}) 3293, 2931, 2857, 1637, 1458, 1373, 1229, 1001, 841, 656; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NaS}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 411.1619, Found 411.1611.

【 0 0 7 5 】

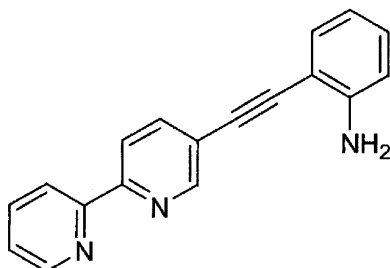
実施例 8

(1) 2 - ([2 , 2 ' - ビピリジン] - 5 - イルエチニル) アニリン

【 0 0 7 6 】

【 化 1 1 】

10



【 0 0 7 7 】

20

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8 mg, 2.5 μmol , 0.5 mol%), CuI (1.0 mg, 5.0 μmol , 1.0 mol%) および 5 - プロモ - 2 , 2 ' - ビピリジン (118 mg, 0.50 mmol, 1 equiv) のトリエチルアミン (1.3 mL) 溶液を 15 分間室温で攪拌した。2 - エチルアニリン (93 μL , 0.6 mmol, 1.2 equiv) を加えたのちに 70 °C で 3.5 時間攪拌した。室温に戻した後、固体をセライトろ過により除き、得られたろ液を水 (20 mL) で洗浄、ジエチルエーテル (3 × 20 mL) で抽出した。粗成生物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1) にて単離精製し、目的物を 106 mg (78% 収率) 白色固体として得た。

【 0 0 7 8 】

78% yield; white solid; $R_f = 0.15$ (hexane/ethyl acetate = 3/1); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 4.32 (brs, 2H), 6.72-6.77 (m, 2H), 7.18 (dt, $J = 7.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.34 (dd, $J = 7.6, 4.9$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 1H), 7.93 (dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, 1H), 8.41-8.44 (m, 2H), 8.70 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 8.81 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 90.4, 91.8, 107.3, 114.6, 118.2, 120.5 (2C), 121.5, 124.0, 130.4, 132.5, 137.1, 139.2, 148.1, 149.4, 151.5, 154.9, 155.6; IR (KBr, cm^{-1}) 3313, 2362, 2206, 1624, 1569, 1488, 1459, 1312, 1093, 739; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 294.1007, Found 294.0999.

30

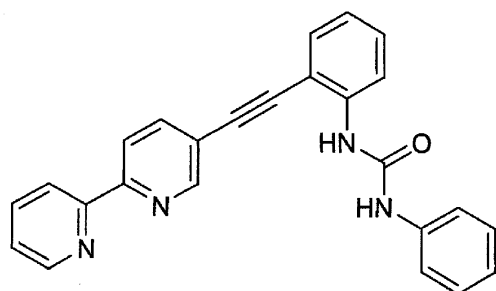
【 0 0 7 9 】

(2) 1 - (2 - ([2 , 2 ' - ビピリジン] - 5 - イルエチニル) フェニル) - 3 - フェニル尿素

【 0 0 8 0 】

40

【化12】



10

【0081】

実施例1(2)と同様にして製造した。

【0082】

46% yield; white solid; $R_f = 0.29$ (ethyl acetate); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 6.49 (brs, 1H), 7.04-7.10 (m, 3H), 7.29-7.30 (m, 1H), 7.34-7.41 (m, 4H), 7.47-7.49 (m, 2H), 7.58 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.86 (dd, $J = 5.8, 5.8$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.72 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 88.8, 92.7, 111.4, 119.4, 134.4, 120.4, 121.6, 122.8, 123.4, 124.3, 125.7, 127.7, 129.8, 130.5, 132.2, 137.2, 139.5, 139.9, 149.5, 151.7, 153.0, 155.3, 155.4; IR (KBr, cm^{-1}) 3299, 1644, 1576, 1552, 1458, 1296, 1091, 794, 743, 692; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NaO}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 413.1378, Found 413.1388.

20

【0083】

実施例9

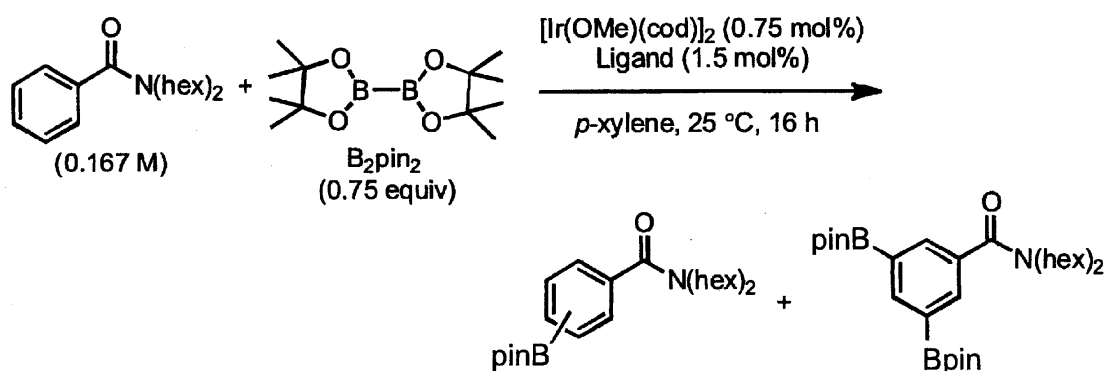
(1) イリジウム触媒による芳香族化合物のメタ位選択的なホウ素化

乾燥させた試験管中、*N,N*-ジヘキシルベンズアミド(72.4 mg, 0.250 mmol, 1.00 equiv) の *p*-キシレン(1.5 mL)溶液に、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ (1.2 mg, 1.9 μmol , 0.75 mol%)、1-(2-(2'-ピピリジン)-5-イル)フェニル)-3-シクロヘキシル尿素 (1.2 mg, 3.8 μmol , 1.5 mol%) およびビスピナコラートジボロン (47.6 mg, 0.188 mmol, 0.750 equiv)を加え、25 で24時間攪拌した。溶媒を減圧除去したのち、recycling preparative HPLCにより、単離生成を行った。

30

【0084】

【化13】



40

【0085】

得られた化合物は以下の通りであった。

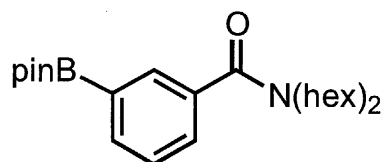
【0086】

N,N-ジヘキシル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0087】

50

【化14】



【0088】

40% yield; colorless oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.89-0.92 (m, 3H), 1.10-1.21 (m, 6H), 1.30-1.41 (m, 18H), 1.46-1.50 (m, 2H), 1.65-1.66 (m, 2H), 3.15 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.38 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz, 1H), 7.43 (ddd, $J = 8.0, 1.7, 1.7$ Hz, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.80 (ddd, $J = 7.2, 1.7, 1.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.6, 22.8, 25.0, 26.3, 26.9, 27.6, 28.8, 31.4, 31.8, 45.0, 49.2, 84.1, 127.8, 129.3, 132.7, 135.4, 136.8, 171.8; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.2; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 2858, 1626, 1411, 1358, 1319, 1144, 861, 754, 666; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{BNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 438.3150, Found 438.3151.

10

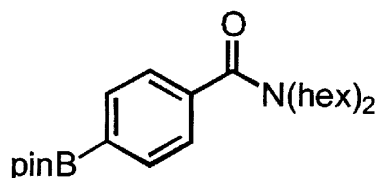
【0089】

N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

20

【0090】

【化15】



【0091】

3.3% yield; colorless oil; ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.89-0.92 (m, 3H), 1.06-1.11 (m, 4H), 1.18-1.25 (m, 2H), 1.35-1.36 (m, 18H), 1.46-1.47 (m, 2H), 1.63-1.66 (m, 2H), 3.13 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.5, 22.7, 25.0, 26.3, 26.8, 27.6, 28.7, 31.4, 31.7, 44.8, 49.0, 84.1, 125.7, 134.8, 140.1, 171.6; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 29.9; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 1636, 1511, 1396, 1360, 1322, 1144, 1108, 859, 659; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 438.3150, Found 438.3170.

30

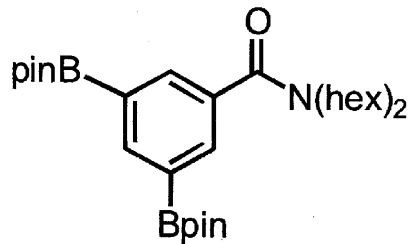
【0092】

N,N-ジヘキシル-3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

40

【0093】

【化16】



【0094】

3.0% yield; colorless oil; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 0.81 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.90-0.93 (m, 3H), 1.10-1.27 (m, 10H), 1.31-1.35 (m, 28H), 1.62-1.66 (m, 2H), 3.12 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.88 (s, 2H), 8.26 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.5, 22.8, 25.0, 26.3, 27.0, 27.7, 28.9, 31.4, 31.8, 45.0, 49.3, 84.0, 135.5, 136.3, 141.7, 171.7; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 32.9; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 1628, 1329, 1265, 1142, 967, 889, 801, 755, 718; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{NNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 564.4002, Found 564.4021.

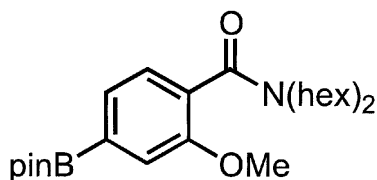
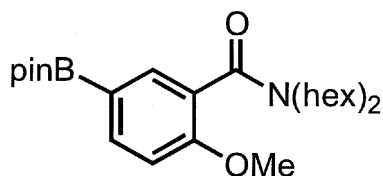
【0095】

(1)の配位子を用いて、(1)と同様にして以下の化合物を得た((2)~(27))。

(2) N,N-ジヘキシル-2-メトキシ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド、およびN,N-ジヘキシル-2-メトキシ-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0096】

【化17】



【0097】

63% yield [meta/para = 7.5]; colorless oil; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 31.9; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 1627, 1410, 1355, 1140, 1027, 965, 851, 754, 683; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 468.3256, Found 468.3246.

N,N-ジヘキシル-2-メトキシ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.06-1.08 (m, 4H), 1.16-1.50 (m, 22H), 1.62-1.64 (m, 2H), 3.01-3.04 (m, 2H), 3.48-3.49 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 6.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.5, 22.8, 24.7, 26.3, 26.7, 27.6, 28.4, 31.4, 31.8, 44.4, 48.5, 55.4, 83.7, 110.1, 126.6, 134.4, 137.0, 157.8, 169.2.

N,N-ジヘキシル-2-メトキシ-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-

10

20

30

40

50

ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.06-1.08 (m, 4H), 1.18-1.50 (m, 20H), 1.62-1.64 (m, 4H), 3.01-3.04 (m, 2H), 3.48-3.49 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 7.17 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.6, 22.8, 25.0, 26.3, 26.8, 27.5, 28.4, 31.4, 31.8, 44.3, 48.3, 55.6, 84.1, 116.4, 127.1, 127.4, 130.0, 154.6, 169.2.

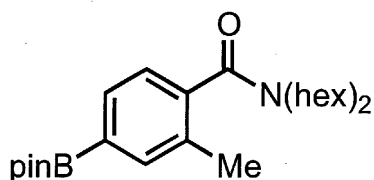
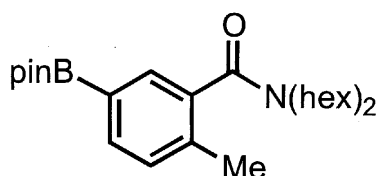
【0098】

(3) N,N-ジヘキシル - 2 - メチル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および N,N-ジヘキシル - 2 - メチル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

10

【0099】

【化18】



20

【0100】

39% yield [meta/para = 15]; colorless oil; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 1634, 1466, 1357, 1145, 1105, 965, 862, 754, 686; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BNNaO}_3$ ([M+Na]⁺) 452.3306, Found 452.3306.

N,N-ジヘキシル - 2 - メチル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.07-1.11 (m, 4H), 1.14-1.21 (m, 2H), 1.25-1.39 (m, 18H), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.62-1.70 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 3.01-3.05 (m, 2H), 3.39-3.56 (m, 2H), 7.19 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.67 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 19.4, 22.5, 22.8, 25.0, 26.3, 27.0, 27.7, 28.5, 31.3, 31.8, 44.6, 48.6, 83.9, 129.8, 132.3, 134.9, 136.8, 137.4, 171.3; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.5;

30

N,N-ジヘキシル - 2 - メチル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.81 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H), 1.04-1.11 (m, 4H), 1.14-1.26 (m, 2H), 1.28-1.47 (m, 20H), 1.62-1.67 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.85-3.15 (m, 2H), 3.20-3.75 (m, 2H), 7.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.64 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 18.9, 22.6, 22.8, 25.0, 26.4, 27.0, 27.6, 28.5, 31.4, 31.8, 44.4, 48.4, 84.1, 125.3, 132.2, 133.2, 136.7, 140.1, 171.2; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 31.3.

40

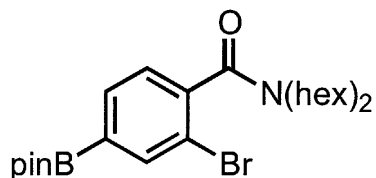
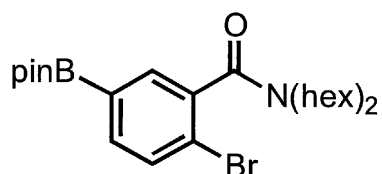
【0101】

(4) 2 - プロモ - N,N-ジヘキシル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および 2 - プロモ - N,N-ジヘキシル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

50

【 0 1 0 2 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 0 3 】

91% yield [meta/para = 8.6]; colorless oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.0; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 1640, 1590, 1355, 1144, 1094, 964, 839, 754, 688; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{BBrNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 516.2255, Found 516.2245.

2 - ブロモ - N,N - ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.07-1.10 (m, 4H), 1.16-1.20 (m, 2H), 1.32-1.34 (m, 16H), 1.45-1.59 (m, 4H), 1.66-1.68 (m, 2H), 3.01-3.08 (m, 2H), 3.22-3.29 (m, 1H), 3.66-3.73 (m, 1H), 7.55 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 1.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.2, 22.4, 22.7, 24.8 (br), 26.2, 26.9, 27.3, 28.3, 31.3, 31.7, 44.6, 48.3, 84.2, 122.8, 132.1, 134.2, 135.9, 138.4, 168.9.

20

2 - ブロモ - N,N - ジヘキシル - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.07-1.10 (m, 4H), 1.16-1.20 (m, 2H), 1.32-1.34 (m, 16H), 1.45-1.59 (m, 4H), 1.66-1.68 (brs, 2H), 3.01-3.08 (m, 2H), 3.22-3.29 (m, 1H), 3.66-3.73 (m, 1H), 7.23 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.98 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.2, 22.5, 22.7, 24.9 (br), 26.3, 26.9, 27.2, 28.3, 31.2, 31.7, 44.7, 48.5, 84.4, 119.1, 127.3, 133.6, 138.7, 141.3, 168.8.

30

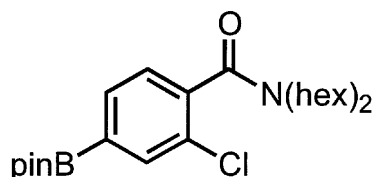
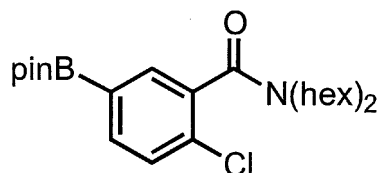
【 0 1 0 4 】

(5) 2 - クロロ - N,N - ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および 2 - クロロ - N,N - ジヘキシル - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

【 0 1 0 5 】

40

【化20】



10

【0106】

84% yield [meta/para = 12]; pale yellow oil; HRMS (ESI⁺) Calcd for C₂₅H₄₁BClNNaO₃ ([M+Na]⁺) 472.2760, Found 472.2764.

2-クロロ-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.08-1.19 (m, 6H), 1.25-1.61 (m, 20H), 1.63-1.69 (m, 2H), 2.98-3.12 (m, 2H), 3.28-3.34 (m, 1H), 3.64-3.70 (m, 1H), 7.36 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 14.1, 14.2, 22.5, 22.8, 24.8, 26.3, 26.9, 27.4, 28.4, 31.3, 31.8, 44.7, 48.5, 84.3, 129.0, 133.5, 134.3, 136.0, 136.4, 168.2; ¹¹B NMR (130 MHz, CDCl₃) 32.1; IR (neat, / cm⁻¹) 2929, 2857, 1645, 1507, 1456, 1387, 1144, 1095, 963, 732.

20

2-クロロ-N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.81 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 6.5 Hz, 3H), 1.07-1.20 (m, 6H), 1.25-1.51 (m, 20H), 1.65-1.67 (m, 2H), 2.98-3.12 (m, 2H), 3.19-3.26 (m, 1H), 3.71-3.79 (m, 1H), 7.25 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 14.1, 14.2, 22.5, 22.8, 25.0, 26.4, 26.9, 27.3, 28.4, 31.4, 31.8, 44.6, 48.5, 84.3, 127.4, 132.2, 133.1, 135.7, 139.3, 168.1; ¹¹B NMR (130 MHz, CDCl₃) 30.2; IR (neat, / cm⁻¹) 2929, 2857, 1644, 1498, 1456, 1355, 1143, 1096, 1047, 686.

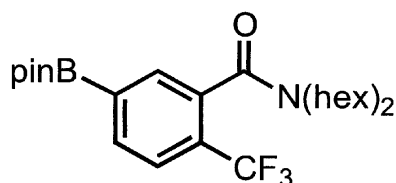
30

【0107】

(6)-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメチル)ベンズアミド

【0108】

【化21】



40

【0109】

93% yield; colorless oil; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.07-1.22 (m, 6H), 1.33-1.49 (m, 20H), 1.64-1.65 (m, 2H), 2.88-3.04 (m, 2H), 3.13-3.23 (m, 1H), 3.69-3.79 (m, 1H), 7.65 (d, J = 7.9 Hz,

50

1H), 7.75 (s, 1H), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.4, 22.7, 24.9, 26.2, 26.8, 27.0, 28.0, 31.3, 31.7, 44.5, 48.8, 84.5, 123.8 (q, J = 275 Hz), 125.6 (q, J = 4.8 Hz), 127.1, 128.7 (q, J = 31.2 Hz), 133.8, 134.9, 168.6; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -62.0; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.5; IR (neat, / cm^{-1}) 2930, 2859, 1644, 1505, 1467, 1312, 1102, 1041, 844, 690; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BF}_3\text{NNaO}_3$ ([M+Na]⁺) 506.3024, Found 506.3018.

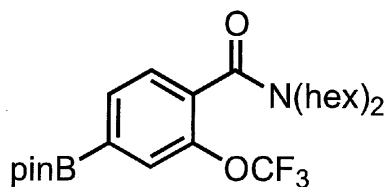
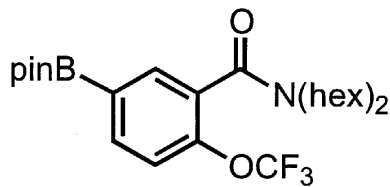
【 0 1 1 0 】

(7) N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメトキシ)ベンズアミド、およびN,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメトキシ)ベンズアミド

10

【 0 1 1 1 】

【化22】



20

【 0 1 1 2 】

92% yield [meta/para = 6.8]; colorless oil; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -58.6; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.2; IR (neat, / cm^{-1}) 2931, 2859, 1644, 1468, 1359, 1255, 1003, 965, 850, 687; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BF}_3\text{NNaO}_4$ ([M+Na]⁺) 522.2973, Found 522.2996.

30

N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメトキシ)ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.08-1.09 (m, 4H), 1.17-1.20 (m, 2H), 1.32-1.45 (m, 20H), 1.62-1.67 (m, 2H), 3.04 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.19-3.26 (m, 1H), 3.72-3.76 (m, 1H), 7.25 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 13.9, 14.1, 22.4, 22.6, 24.9, 26.2, 26.7, 27.2, 28.3, 31.2, 31.7, 44.4, 48.4, 84.3, 118.6 (q, J = 1.9 Hz), 123.8 (q, J = 258 Hz), 129.8, 135.2, 136.7, 147.1 (q, J = 1.9 Hz), 166.8.

N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメトキシ)ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.08-1.09 (m, 4H), 1.17-1.20 (m, 2H), 1.32-1.45 (m, 20H), 1.62-1.67 (m, 2H), 3.04 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.19-3.26 (m, 1H), 3.72-3.76 (m, 1H), 7.33 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.73 (d, J = 7.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 13.9, 14.1, 22.5, 22.6, 24.8, 26.2, 26.7, 27.2, 28.3, 31.3, 31.7, 44.4, 48.3, 84.4, 123.8 (q, J = 258 Hz), 125.9, 127.9, 133.2, 133.3, 144.5 (q, J = 1.9 Hz), 166.7.

40

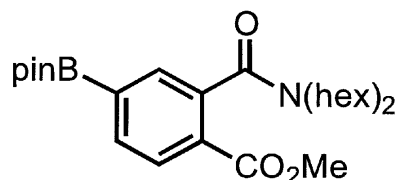
【 0 1 1 3 】

(8) 2-(ジヘキシルカルバモイル)-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸メチル

【 0 1 1 4 】

50

【化23】



【0115】

96% yield; pale yellow oil; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.05-1.07 (m, 4H), 1.15-1.20 (m, 2H), 1.30-1.47 (m, 2OH), 1.69-1.72 (m, 2H), 2.99 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 3.45-3.49 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 7.70 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.83 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 13.9, 14.1, 22.3, 22.7, 24.8, 26.2, 26.9, 27.1, 28.0, 31.2, 31.7, 44.8, 48.8, 52.2, 84.3, 129.1, 129.6, 133.4, 134.5, 138.3, 166.2, 170.6; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 29.6; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 2858, 1730, 1639, 1494, 1359, 1143, 964, 855, 795; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{BNNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 496.3205, Found 496.3186.

10

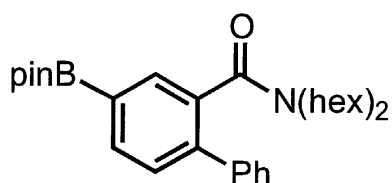
【0116】

(9) N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-[1,1'-ピフェニル]-2-カルボキシアミド

20

【0117】

【化24】



30

【0118】

26% yield; colorless oil; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.92-1.01 (m, 4H), 1.05-1.28 (m, 10H), 1.34 (s, 12H), 1.62-1.66 (m, 2H), 2.48-2.54 (m, 1H), 2.80-2.98 (m, 2H), 3.54-3.61 (m, 1H), 7.30-7.41 (m, 4H), 7.48-7.50 (m, 2H), 7.82 (s, 1H), 7.85 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.5, 22.7, 24.8, 25.1, 26.2, 26.9, 27.9, 31.3, 31.8, 44.4, 48.3, 84.0, 127.8, 128.4, 128.7, 128.9, 134.1, 135.2, 136.0, 140.0, 141.0, 171.1; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 31.8; IR (neat, cm^{-1}) 2928, 2857, 1629, 1466, 1387, 1318, 1144, 965, 700, 611; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 514.3463, Found 514.3452.

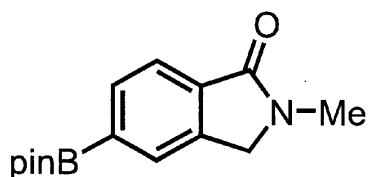
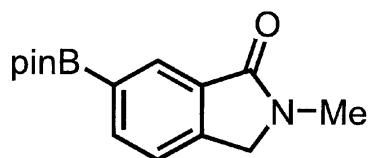
40

【0119】

(10) 2-メチル-6-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-イソインドリン-1-オン、および2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-イソインドリン-1-オン

【0120】

【化25】



10

【0121】

39% yield [meta/para = 3.3]; pale yellow solid; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.8; IR (neat, cm^{-1}) 2978, 2932, 1680, 1397, 1355, 1337, 1309, 1258, 1202, 1143, 1115, 967, 863, 849, 714, 655; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 296.1434, Found 296.1438.

2-メチル-6-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-イソインドリン-1-オン: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.35 (s, 12H), 3.18 (s, 3H), 4.36 (s, 2H), 7.41 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.29 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 24.8, 29.4, 52.1, 84.0, 121.9, 130.1, 132.3, 137.3, 143.8, 168.5.

20

2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-イソインドリン-1-オン: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.35 (s, 12H), 3.19 (s, 3H), 4.35 (s, 2H), 7.81 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 24.9, 29.5, 51.9, 84.2, 122.7, 128.7, 134.3, 135.2, 140.1, 168.6.

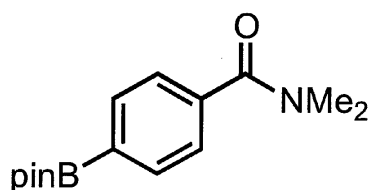
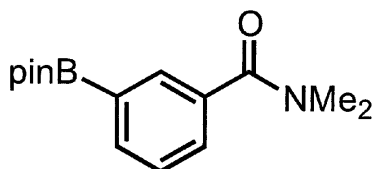
【0122】

(11) N,N-ジメチル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド、およびN,N-ジメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

30

【0123】

【化26】



40

【0124】

41% yield [meta/para = 13]; white solid; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (neat, cm^{-1}) 2978, 1634, 1482, 1356, 1267, 1213, 965, 812, 709, 671; HRMS (E 50

SI⁺) Calcd for C₁₅H₂₂BNNaO₃ ([M+Na]⁺) 298.1585, Found 298.1585.

N,N-ジメチル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 1.34 (s, 12H), 2.96 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 7.40 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 1H), 7.49 (ddd, J = 8.1, 1.1, 1.1 Hz, 1H), 7.82-7.84 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 25.0, 35.4, 39.7, 84.1, 127.9, 129.8, 133.2, 135.8, 135.9, 171.8.

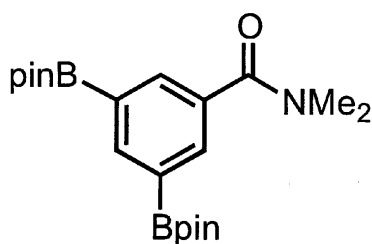
N,N-ジメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.35 (s, 12H), 3.19 (s, 3H), 4.35 (s, 2H), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.89 (d, J = 7.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 24.9, 29.5, 51.9, 84.2, 122.7, 128.7, 134.3, 135.2, 140.1, 168.6.

【0125】

N,N-ジメチル-3,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0126】

【化27】



20

【0127】

11% yield; white solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.33 (s, 24H), 2.95 (s, 3H), 3.09 (s, 3H), 7.93 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 8.28 (t, J = 1.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 25.0, 35.3, 39.8, 84.1, 135.5, 135.9, 142.1, 171.9; ¹¹B NMR (130 MHz, CDCl₃) 30.6; IR (neat, / cm⁻¹) 2978, 1636, 1594, 1380, 1330, 1213, 1142, 889, 755, 689; HRMS (ESI⁺) Calcd for C₂₁H₃₃B₂NNaO₅ ([M+Na]⁺) 424.2437, Found 424.2455.

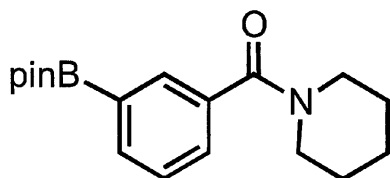
30

【0128】

(12) 1-ピペリジニル(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)メタノン

【0129】

【化28】



40

【0130】

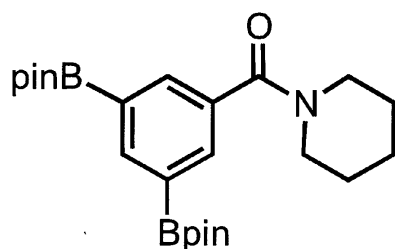
50% yield; white solid; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.34 (s, 12H), 1.48-1.51 (m, 2H), 1.63-1.70 (m, 4H), 3.29-3.37 (m, 2H), 3.67-3.73 (m, 2H), 7.38 (dd, J = 7.6, 6.7 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.81-7.82 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 24.7, 25.0, 25.7, 26.6, 43.1, 48.9, 84.1, 127.8, 129.5, 133.1, 135.7, 136.1, 170.4; ¹¹B NMR (130 MHz, CDCl₃) 30.8; IR (neat, / cm⁻¹) 2938, 1714, 1626, 1358, 1271, 1143, 1094, 964, 859, 754, 666; HRMS (ESI⁺) Calcd for C₁₈H₂₆BNNa

50

$O_3([M+Na]^+)$ 338.1898, Found 338.1897.

【 0 1 3 1 】

【 化 2 9 】



10

【 0 1 3 2 】

11% yield; white solid; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 1.37 (s, 24H), 1.49-1.65 (m, 6H), 3.32-3.33 (m, 2H), 3.64-3.70 (m, 2H), 7.89 (s, 2H), 8.27 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 24.7, 25.0, 25.7, 26.6, 43.1, 48.9, 84.1, 135.6, 135.8, 142.1, 170.5; ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 30.8; IR (neat, $/cm^{-1}$) 2979, 1624, 1329, 1267, 1142, 966, 889, 755, 716, 666; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $C_{24}H_{37}B_2NNaO_5([M+Na]^+)$ 464.2750, Found 464.2728.

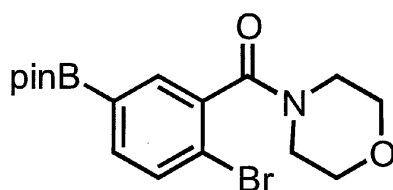
【 0 1 3 3 】

(13) (2 - ブロモ - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン、および (2 - ブロモ - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン

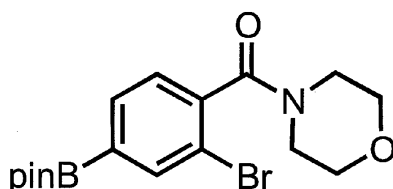
20

【 0 1 3 4 】

【 化 3 0 】



30



【 0 1 3 5 】

88% yield [meta/para = 3.2]; pale yellow solid; ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 30.8; IR (KBr, $/cm^{-1}$) 2977, 2927, 2857, 1645, 1592, 1434, 1386, 1356, 1280, 1248, 1143, 1114, 1094, 1016, 848, 689; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $C_{17}H_{23}BB_rNNaO_4([M+Na]^+)$ 418.0801, Found 418.0791.

40

(2 - ブロモ - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.30 (s, 12H), 3.10-3.29 (m, 2H), 3.50-3.61 (m, 1H), 3.64-3.80 (m, 4H), 3.80-3.89 (m, 1H), 7.55 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.62 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 24.9, 41.8, 47.0, 66.5, 66.6, 84.2, 122.4, 132.0, 133.8, 136.4, 138.7, 167.7.

(2 - ブロモ - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン -

50

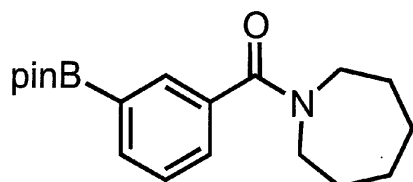
2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 1.28 (s, 12H), 3.10-3.29 (m, 2H), 3.50-3.61 (m, 1H), 3.64-3.80 (m, 4H), 3.80-3.89 (m, 1H), 7.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.97 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 24.5, 41.8, 47.0, 66.5, 66.6, 84.3, 118.8, 127.0, 133.8, 136.9, 139.8, 167.5.

【0136】

(14) アゼパン - 1 - イル (3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) メタノン

【0137】

【化31】



【0138】

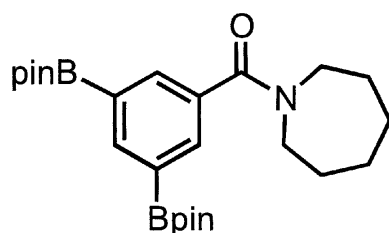
36% yield; white solid; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.34 (s, 12H), 1.59-1.64 (m, 6H), 1.81-1.85 (m, 2H), 3.36 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.67 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 7.38 (dd, $J = 7.9, 7.6$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.80-7.82 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 25.0, 26.6, 27.4, 28.0, 29.6, 46.3, 49.9, 84.1, 127.8, 129.2, 132.8, 135.4, 136.9, 171.7; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (neat, cm^{-1}) 2977, 2928, 1631, 1409, 1356, 1319, 1216, 1099, 859, 708; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 352.2054, Found 352.2049.

【0139】

アゼパン - 1 - イル (3, 5 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) メタノン

【0140】

【化32】



【0141】

12% yield; white solid; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.33 (s, 24H), 1.58-1.59 (m, 6H), 1.80-1.86 (m, 2H), 3.36 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.65 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 7.90 (s, 2H), 8.27 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 25.0, 26.7, 27.5, 28.1, 29.6, 46.1, 50.0, 84.1, 135.5, 136.3, 141.8, 171.8; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 31.3; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 2927, 1628, 1429, 1389, 1270, 1142, 889, 754, 689; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{NNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 478.2907, Found 478.2926.

【0142】

(15) N,N - ジヘキシル - 2 - (トリフルオロメチル) - 5 - (4, 4, 6 - トリメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および N,N - ジヘキシル - 2 - (トリフルオロメチル) - 4 - (4, 4, 6 - トリメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

【0143】

10

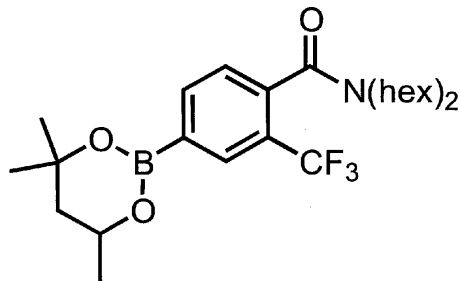
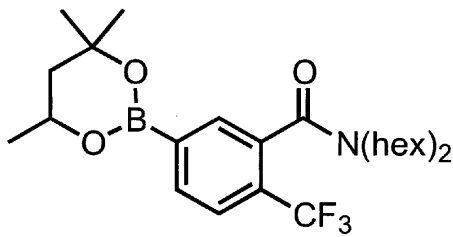
20

30

40

50

【化33】



10

【0144】

62% yield [meta/para = 5.3]; colorless oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 26.2; ; 20
 IR (neat, / cm^{-1}) 2931, 1644, 1502, 1408, 1306, 1170, 1039, 844, 767, 687; HR
 MS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BF}_3\text{NNaO}_3$ ([M+Na]⁺) 506.3024, Found 506.3013.

N,N-ジヘキシル-2-(トリフルオロメチル)-5-(4,4,6-トリメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.8
 1 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.89-0.92 (m, 3H), 1.08-1.09 (m, 4H), 1.17-1.21 (m, 2H),
 1.33-1.47 (m, 18H), 1.61-1.64 (m, 2H), 1.86-1.91 (m, 1H), 2.95-3.00 (m, 2H), 3.1
 2-3.19 (m, 1H), 3.77-3.84 (m, 1H), 4.13-4.37 (m, 1H), 7.60 (d, J = 7.6 Hz, 1H),
 7.75 (s, 1H), 7.87 (d, J = 7.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1,
 22.5, 22.7, 23.1, 26.2, 26.4, 26.9, 28.0, 28.2, 31.2, 31.4, 31.7, 44.4, 46.0, 48
 .7, 65.4, 71.6, 124.0 (q, J = 274 Hz), 125.2 (q, J = 3.6 Hz), 126.4, 127.6 (q, J 30
 = 32.3 Hz), 132.9, 133.9, 169.2; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -61.9.

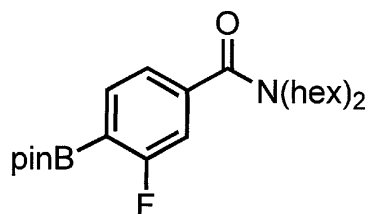
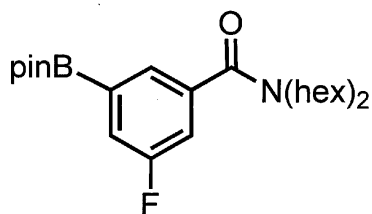
N,N-ジヘキシル-2-(トリフルオロメチ)-4-(4,4,6-トリメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ^1H NMR (500 M Hz, CDCl_3) 0.81
 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.89-0.92 (m, 3H), 1.08-1.09 (m, 4H), 1.17-1.21 (m, 2H), 1
 .33-1.47 (m, 18H), 1.61-1.64 (m, 2H), 1.86-1.91 (m, 1H), 2.95-3.00 (m, 2H), 3.12
 -3.19 (m, 1H), 3.77-3.84 (m, 1H), 4.13-4.37 (m, 1H), 7.26 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 7
 .96 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 8.08 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 2
 2.4, 22.7, 23.1, 26.2, 26.4, 26.9, 28.0, 28.2, 31.2, 31.3, 31.7, 44.4, 46.0, 48.
 7, 65.4, 71.6, 124.3 (q, J = 296 Hz), 125.7, 127.6 (q, J = 32.3 Hz), 131.8 (q, J
 = 4.8 Hz), 134.6, 169.2; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -61.5. 40

【0145】

(16) 3-フルオロ-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミドおよび3-フルオロ-N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0146】

【化34】



10

【0147】

99% yield [meta/para = 7.7]; colorless oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.0; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 1633, 1368, 1143, 1099, 968, 923, 854, 756, 676; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{BFNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 456.3056, Found 456.3035.

3-フルオロ-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.82 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 0.89-0.91 (m, 3H), 1.12-1.17 (m, 4H), 1.21-1.49 (m, 22H), 1.61-1.62 (m, 2H), 3.14 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.44 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.55 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.5, 22.7, 24.9, 26.2, 26.8, 27.5, 28.7, 31.3, 31.7, 45.0, 49.1, 84.3, 116.5 (d, J = 22.6 Hz), 121.6 (d, J = 19.7 Hz), 128.2 (d, J = 2.8 Hz), 138.9 (d, J = 6.6 Hz), 162.2 (d, J = 248 Hz), 170.1; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -115.3 (s, 1F).

20

3-フルオロ-N,N-ジヘキシル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.82 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 0.89-0.91 (m, 3H), 1.12-1.18 (m, 4H), 1.21-1.49 (m, 22H), 1.61-1.62 (m, 2H), 3.14 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.44 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.11 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.73-7.77 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.5, 22.7, 24.9, 26.2, 26.8, 27.5, 28.7, 31.3, 31.7, 44.8, 49.0, 84.2, 113.6 (d, J = 26.3 Hz), 132.0 (br), 137.1 (d, J = 8.4 Hz), 142.4 (d, J = 7.5 Hz), 165.4 (d, J = 253 Hz), 169.9; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -103.7 (s, 1F).

30

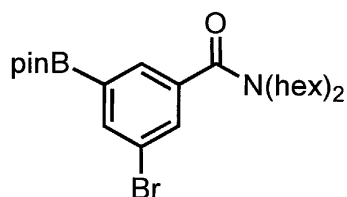
【0148】

(17) 3-ブロモ-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0149】

【化35】

40



【0150】

86% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.83 (t, J = 7.2 Hz, 3H),

50

0.89-0.91 (m, 3H), 1.12-1.17 (m, 4H), 1.21-1.33 (m, 20H), 1.49-1.63 (m, 4H), 3.13 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.93 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.5, 22.7, 24.9, 26.2, 26.8, 27.5, 28.7, 31.3, 31.7, 45.0, 49.1, 84.4, 122.4, 131.0, 132.1, 138.0, 138.8, 169.9; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.7; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 2857, 1635, 1435, 1348, 1143, 965, 964, 885, 704; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{BBrNNaO}_3$ ([M+Na] $^+$) 516.2255, Found 516.2255.

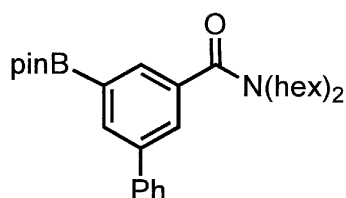
【 0 1 5 1 】

(18) N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-3-カルボキサミド

10

【 0 1 5 2 】

【化36】



【 0 1 5 3 】

81% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.90-0.92 (m, 3H), 1.11-1.19 (m, 6H), 1.23-1.35 (m, 18H), 1.51-1.53 (m, 2H), 1.63-1.66 (m, 2H), 3.20 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.48 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 8.1, 7.4 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 8.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 14.2, 22.5, 22.8, 25.0, 26.3, 27.0, 27.7, 28.9, 31.4, 31.8, 45.0, 49.3, 84.2, 127.3, 127.6, 128.0, 128.8, 131.6, 134.1, 137.5, 140.6, 140.8, 171.6; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 32.5; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 2857, 1634, 1411, 1321, 1144, 966, 894, 756, 698; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BNNaO}_3$ ([M+Na] $^+$) 514.3463, Found 514.3456.

20

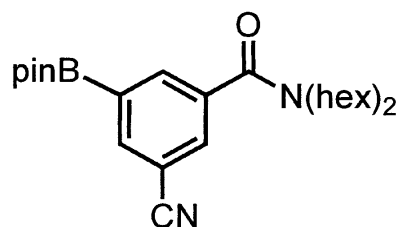
【 0 1 5 4 】

(19) 3-シアノ-N,N-ジヘキシル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

30

【 0 1 5 5 】

【化37】



40

【 0 1 5 6 】

87% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.88-0.90 (m, 3H), 1.11-1.42 (m, 24H), 1.48-1.52 (m, 2H), 1.65-1.69 (m, 2H), 3.11 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.69 (dd, J = 1.6, 1.6 Hz, 1H), 7.97 (dd, J = 1.6, 1.4 Hz, 1H), 8.08 (dd, J = 1.6, 1.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.4, 22.6, 24.9, 26.2, 26.8, 27.5, 28.7, 31.2, 31.6, 45.1, 49.2, 84.8, 112.4, 118.2, 132.3, 136.6, 137.9, 138.7, 169.2; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.3; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 2857, 2231, 1637, 1371, 1265, 1143, 966, 850, 704; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ([M+Na] $^+$) 463.3102, Found

50

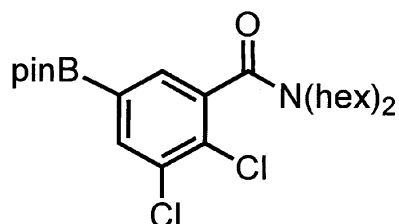
463.3124.

【 0 1 5 7 】

(20) 2, 3 - ジクロロ - N,N - ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

【 0 1 5 8 】

【 化 3 8 】



10

【 0 1 5 9 】

94% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.08-1.11 (m, 4H), 1.18-1.21 (m, 2H), 1.32-1.50 (m, 2OH), 1.65-1.70 (m, 2H), 2.98-3.02 (m, 1H), 3.05-3.09 (m, 1H), 3.26-3.31 (m, 1H), 3.64-3.70 (m, 1H), 7.56 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.0, 14.1, 22.4, 22.7, 24.9 (br), 26.2, 26.8, 27.3, 28.3, 31.2, 31.7, 44.7, 48.5, 84.6, 131.6, 131.9, 133.1, 136.3, 138.4, 167.3; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.4; IR (neat, cm^{-1}) 2930, 2858, 1644, 1467, 1350, 1268, 1142, 965, 894, 755; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{BCl}_2\text{NNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 506.2371, Found 506.2394.

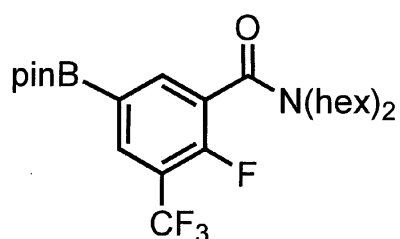
20

【 0 1 6 0 】

(21) 2 - フルオロ - N,N - ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 3 - (トリフルオロメチル) ベンズアミド

【 0 1 6 1 】

【 化 3 9 】



30

【 0 1 6 2 】

89% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.08-1.11 (m, 4H), 1.17-1.22 (m, 2H), 1.33-1.49 (m, 2OH), 1.65-1.67 (m, 2H), 3.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.40-3.64 (m, 2H), 7.94 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 13.9, 14.1, 22.4, 22.6, 24.9, 26.1, 26.7, 27.4, 28.4, 31.2, 31.7, 44.9, 48.8, 84.7, 118.4 (qd, $J = 33.6, 12.0$ Hz), 122.5 (q, $J = 272$ Hz), 126.6 (d, $J = 18.0$ Hz), 134.1 (d, $J = 3.6$ Hz), 139.2 (d, $J = 4.8$ Hz), 157.3 (d, $J = 260$ Hz), 165.0; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -115.4 (s, 1F), -63.1 (s, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.1; IR (neat, cm^{-1}) 2931, 1644, 1468, 1385, 1302, 1239, 1197, 914, 756, 672; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{NNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 524.2930, Found 524.2939.

40

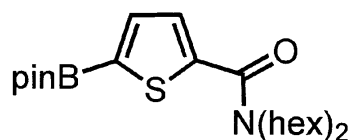
【 0 1 6 3 】

(22) N,N - ジヘキシル - 2 - (5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) チオフェン) カルボキシアミド

50

【 0 1 6 4 】

【 化 4 0 】



【 0 1 6 5 】

51% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.80-0.92 (m, 6H), 1.16-1.38 (m, 12H), 1.33 (s, 12H), 1.53-1.70 (m, 4H), 3.38-3.44 (m, 4H), 7.30 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 13.9 (2C), 22.5, 24.7 (2C), 26.4 (br, 2C), 27.5 (br), 28.8 (br), 31.4 (2C), 46.1 (br), 49.3 (br), 84.3, 129.1, 136.3, 144.2, 164.3; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 29.0; IR (neat, cm^{-1}) 2956, 2929, 2862, 1625, 1525, 1463, 1419, 1372, 1350, 1287, 1270, 1210, 1143, 1063, 1021, 997, 857, 853, 820, 739, 687, 667; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BNaO}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 444.2720, Found 444.2731.

10

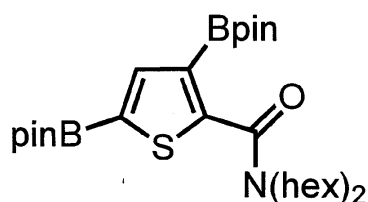
【 0 1 6 6 】

N,N-ジヘキシル - 2 - (3 , 5 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) チオフェン) カルボキシアミド

【 0 1 6 7 】

【 化 4 1 】

20



【 0 1 6 8 】

14% yield; pale brown oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.75-0.96 (m, 6H), 1.03-1.53 (m, 40H), 3.05-3.22 (m, 2H), 3.35-3.55 (m, 2H), 7.83 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 13.97, 14.03, 22.4, 22.6, 24.7, 24.8, 26.2, 26.9, 27.0, 28.3, 31.3, 31.7, 45.2, 49.0, 83.6, 84.2, 143.1, 153.2, 165.5; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 28.6; IR (neat, cm^{-1}) 3424, 2929, 2859, 1633, 1536, 1455, 1371, 1321, 1268, 1213, 1139, 1111, 1028, 1002, 967, 911, 882, 851, 829, 727, 688, 666; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{B}_2\text{NNaO}_5\text{S}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 570.3572, Found 570.3551.

30

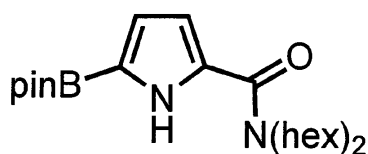
【 0 1 6 9 】

(23) N,N-ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1 H - ピロール - 2 - カルボキシアミド

【 0 1 7 0 】

【 化 4 2 】

40



【 0 1 7 1 】

79% yield; colorless oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.81-0.93 (m, 6H), 1.23-1.36 (m, 24H), 1.53-1.78 (m, 4H), 3.25-3.70 (m, 4H), 6.43-6.70 (m, 1H), 6.74-6.78 (

50

m, 1H), 9.85 (brs, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0 (2C), 22.5, 24.7 (2C), 26.6 (2C), 27.6 (br), 28.8 (br), 31.5 (2C), 47.2 (br), 48.5 (br), 83.8, 111.6, 120.2, 129.2, 161.5; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 28.3; IR (neat, cm^{-1}) 3441, 3256, 2929, 2858, 1610, 1553, 1467, 1424, 1345, 1300, 1265, 1219, 1144, 973, 855, 790, 759, 704; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 427.3108, Found 427.3114.

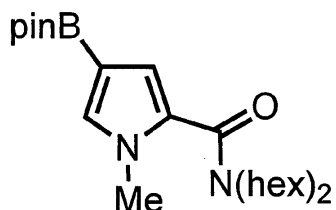
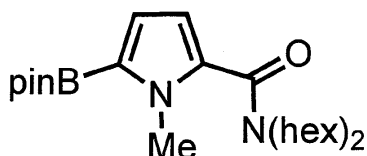
【 0 1 7 2 】

(24) N,N - ジヘキシル - (1 - メチル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1H - ピロール) - 2 - カルボキシアミドおよび N,N - ジヘキシル - (1 - メチル - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1H - ピロール) - 2 - カルボキシアミド

10

【 0 1 7 3 】

【 化 4 3 】



20

【 0 1 7 4 】

74% yield [5-/4- = 6.7]; pale yellow oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 28.3; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 2858, 1628, 1531, 1467, 1416, 1373, 1302, 1265, 1145, 1108, 1091, 965, 858, 754, 692; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 441.3264, Found 441.3255.

30

N,N - ジヘキシル - (1 - メチル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1H - ピロール) - 2 - カルボキシアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.78-0.94 (m, 6H), 1.10-1.40 (m, 24H), 1.42-1.75 (m, 4H), 3.26-3.54 (m, 4H), 3.82 (s, 3H), 6.20 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 4.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 13.9 (2C), 22.5 (2C), 24.7, 26.4 (br, 2C), 27.5 (br), 28.6 (br), 31.4 (2C), 34.6, 44.6 (br), 48.9 (br), 83.2, 109.7, 120.2, 132.5, 164.5.

N,N - ジヘキシル - (1 - メチル - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1H - ピロール) - 2 - カルボキシアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.78-0.94 (m, 6H), 1.10-1.40 (m, 24H), 1.42-1.75 (m, 4H), 3.26-3.54 (m, 4H), 3.71 (s, 3H), 6.56-6.60 (m, 1H), 7.04-7.11 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 13.9 (2C), 22.5 (2C), 24.7, 26.4 (2C), 27.5 (br), 28.6 (br), 31.4 (2C), 35.6, 44.6 (br), 48.9 (br), 82.9, 117.0, 127.6, 134.0, 164.0.

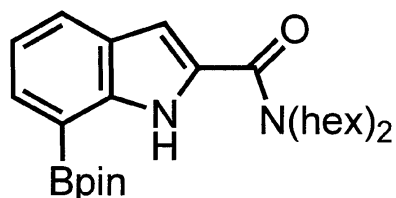
40

【 0 1 7 5 】

(25) N,N - ジヘキシル - (7 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 1H - インドール) - 2 - カルボキシアミド

【 0 1 7 6 】

【化44】



【0177】

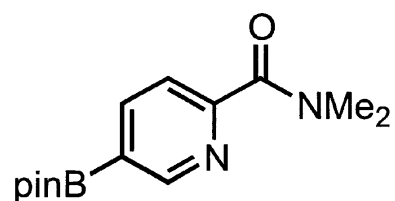
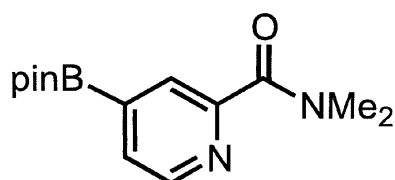
71% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 0.87-0.96 (m, 6H), 1.30-1.41 (m, 12H), 1.39 (s, 12H), 1.60-1.85 (m, 4H), 3.30-3.90 (m, 4H), 6.75 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 9.94 (brs, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0 (2C), 22.5 (2C), 24.9, 26.6 (br, 2C), 27.6 (br), 28.8 (br), 31.5 (2C), 47.4 (br), 49.0 (br), 83.9, 103.9, 119.9, 125.3, 126.9, 129.9, 131.7, 140.0, 162.5; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 31.2; IR (neat, cm^{-1}) 3438, 3056, 2927, 2857, 1615, 1595, 1529, 1463, 1443, 1369, 1288, 1200, 1146, 1130, 1110, 1045, 979, 849, 813, 748, 734, 678; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 477.3264 Found 477.3264.

【0178】

(26) N,N-ジメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピコリンアミド、およびN,N-ジメチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピコリンアミド

【0179】

【化45】



【0180】

43% yield [4-/5- = 3.6]; white solid; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) (4- and 5-position isomers) 25.0 (4- and 5-position isomers), 35.71, 35.76, 39.0, 39.1, 84.6, 84.8, 122.7, 128.5, 129.3, 143.4, 147.9, 154.07, 154.13, 156.5, 169.4 (4- and 5-position isomers); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (neat, cm^{-1}) 2979 1640, 1473, 1358, 1263, 1105, 965, 857, 752, 672; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 299.1537, Found 299.1534.

N,N-ジメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピコリンアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.34 (s, 12H), 3.04 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 7.65 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H).

N,N-ジメチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピコリンアミド: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.36 (s, 12H), 3.04 (s, 3H)

H), 3.13 (s, 3H), 7.58 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.91 (s, 1H).

【0181】

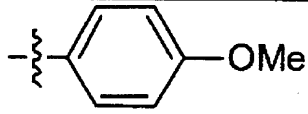
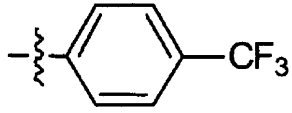
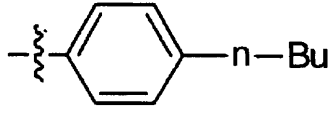
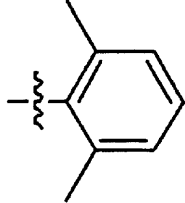
以上の結果、本発明触媒を用いて芳香族化合物をホウ素化すれば、メタ位に選択的にホウ素化されることがわかる。

【0182】

(27) また、実施例2～6に記載の配位子を用いて実施例9(1)と同様にホウ素化反応を行った場合の、メタ-パラ選択性(m/p)を表1に示す。

【0183】

【表1】

R ²	X	m/p
n-Hex	○	m/p = 7.4
	○	m/p = 14
	○	m/p = 7.2
	○	m/p = 3.9
	○	m/p = 3.6

【0184】

実施例10

(1) ホウ素化反応の基質である置換芳香族化合物として、アルコキシカルボニル置換ピリジンおよびアルコキシカルボニルメチル置換ピリジンを用い、実施例9(1)と同様にしてホウ素化反応を行った。

乾燥させた試験管中、アルコキシカルボニル置換ピリジン(1.00 equiv)のp-キシレン(1.5 mL)溶液に、[Ir(OMe)(cod)]₂ (1.5 mol%)、1-(2-([2,2'-ビピリジン]-5-イル)フェニル)-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)尿素(3.0 mol%)およびビスピナコラートジボロン(1.5 equiv)を加え、25℃で18時間攪拌した。溶媒を減圧除去したのち、recycling preparative HPLCにより、単離生成を行った。

【0185】

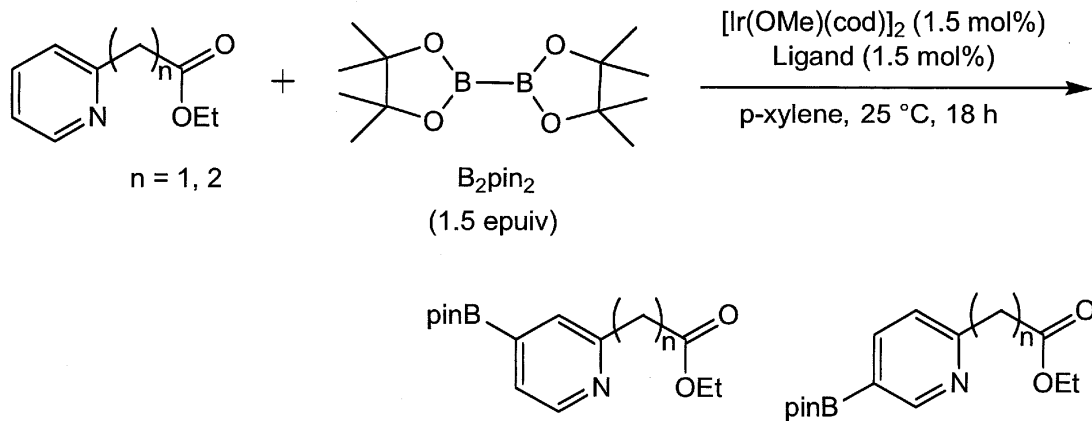
10

20

30

40

【化46】



10

【0186】

得られた化合物は以下の通りであった。

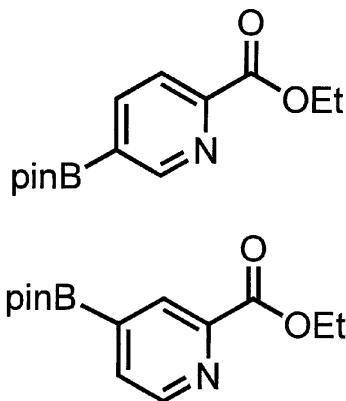
【0187】

5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート、および 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート

20

【0188】

【化47】



30

【0189】

70% yield [5-/4- = 5.0]; white solid; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) (4- and 5-position isomers) 25.0 (4- and 5-position isomers), 35.71, 35.76, 39.0, 39.1, 84.6, 84.8, 122.7, 128.5, 129.3, 143.4, 147.9, 154.07, 154.13, 156.5, 169.4 (4- and 5-position isomers); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (neat, cm^{-1}) 2979 1640, 1473, 1358, 1263, 1105, 965, 857, 752, 672; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 299.1537, Found 299.1534.

40

5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.36 (s, 12H), 3.04 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.91 (s, 1H).

4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.34 (s, 12H), 3.04 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 7.65 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H).

【0190】

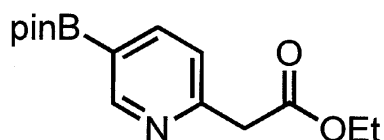
50

(1) の配位子を用いて、(1)と同様にして以下の化合物を得た。

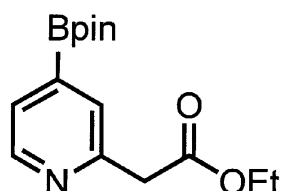
(2) 2-エトキシカルボニルメチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン、および2-エトキシカルボニルメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン

【0191】

【化48】



10



20

【0192】

64% yield [5-/4- = 1.7]; pale brown oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.9; IR (neat, cm^{-1}) 2980, 2934, 1739, 1600, 1557, 1480, 1403, 1371, 1258, 1166, 1145, 1099, 1028, 964, 856, 668; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BNNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 314.1540, Found 314.1539.

2-エトキシカルボニルメチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.18-1.25 (m, 3H), 1.32 (s, 12 H), 3.83 (s, 2H), 4.10-4.20 (m, 2H), 7.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.86 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 24.7, 44.1, 61.0, 84.1, 123.1, 142.9, 155.2, 156.8, 170.4.

30

2-エトキシカルボニルメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.18-1.25 (m, 3H), 1.32 (s, 12 H), 3.82 (s, 2H), 4.10-4.20 (m, 2H), 7.50 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.56 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.1, 24.8, 43.8, 60.9, 84.4, 127.0, 128.9, 148.9, 153.8, 170.7.

【0193】

実施例 11

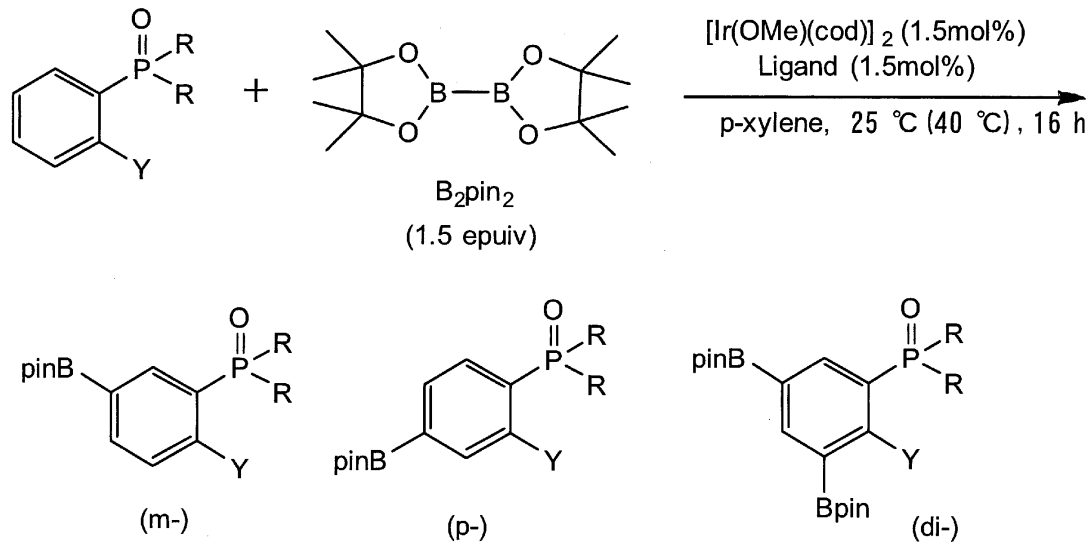
(1) ホウ素化反応の基質である置換芳香族化合物として、ホスフェート、ホスフィンジアミド又はホスフィンオキシド置換ベンゼンを用い、実施例 9と同様にしてホウ素化反応を行った。

40

乾燥させた試験管中、ホスフェート、ホスフィンジアミド又はホスフィンオキシド置換ベンゼン(1.00 equiv) の p-キシレン(1.5 mL)溶液に、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ (1.5 mol%), 1-(2-([2,2'-ピピリジン]-5-イル)フェニル)-3-シクロヘキシル尿素(3.0 mol%) およびビスピナコラートジボロン(1.5 equiv)を加え、25 又は40 で16時間攪拌した。溶媒を減圧除去したのち、recycling preparative HPLCにより、単離生成を行った。

【0194】

【化49】



10

【0195】

(式中、Rはエトキシ基、ジエチルアミノ基又はシクロヘキシル基(Cyと略す)を示し、YはH、Br、Cl、CF₃、OMe又はMeを示す)

20

【0196】

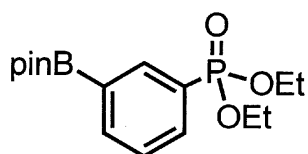
得られた化合物は以下の通りであった。

【0197】

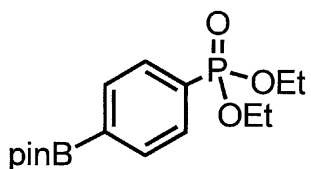
3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート、および 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート

【0198】

【化50】



30



【0199】

41% yield [meta/para = 17]; colorless solid; ¹¹B NMR (130 MHz, CDCl₃) 30.7; ³P NMR (158 MHz, CDCl₃) 28.5, 28.1; IR (KBr, / cm⁻¹) 2980, 1599, 1481, 1408, 1390, 1358, 1324, 1243, 1211, 1133, 1136, 1097, 1055, 1027, 965, 869, 843, 795, 767, 704, 669; HRMS (ESI⁺) Calcd for C₁₆H₂₆BO₅P ([M+Na]⁺) 363.1509, Found 363.1498.

40

3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.30 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 1.32 (s, 12H), 3.98-4.18 (m, 4H), 7.44 (ddd, J = 7.6, 7.6, 4.0 Hz, 1H), 7.88 (ddd, J = 13.0, 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.95 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 13.0 Hz, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 16.3 (d, J_{C-P} = 6.6 Hz), 24.8, 62.0 (d, J_{C-P} = 5.8

50

Hz), 84.0, 127.6 (d, $J_{C-P} = 187$ Hz), 127.7 (d, $J_{C-P} = 15.0$ Hz), 134.3 (d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz), 138.0 (d, $J_{C-P} = 9.4$ Hz), 138.6 (d, $J_{C-P} = 2.8$ Hz).

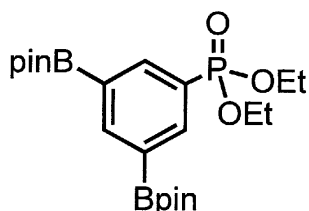
4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.30 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.32 (s, 12H), 3.98-4.18 (m, 4H), 7.78 (dd, $J = 13.0, 8.0$ Hz, 2H), 7.88 (dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 16.3 (d, $J_{C-P} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.0 (d, $J_{C-P} = 5.8$ Hz), 84.0, 130.9 (d, $J_{C-P} = 185$ Hz), 130.8 (d, $J_{C-P} = 9.4$ Hz), 134.5 (d, $J_{C-P} = 15.0$ Hz).

【 0 2 0 0 】

3 , 5 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート

【 0 2 0 1 】

【 化 5 1 】



10

20

【 0 2 0 2 】

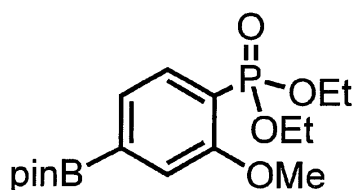
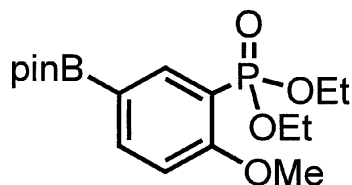
16% yield; colorless solid; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.33 (s, 24H), 3.99-4.20 (m, 4H), 8.32 (dd, $J = 13.0, 1.4$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 16.3 (d, $J_{C-P} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.0 (d, $J_{C-P} = 5.6$ Hz), 84.0, 127.0 (d, $J_{C-P} = 187$ Hz), 140.7 (d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz), 144.9 (d, $J_{C-P} = 1.9$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 31.0; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 30.4; IR (KBr, cm^{-1}) 2977, 1597, 1389, 1331, 1318, 1272, 1248, 1214, 1168, 1141, 1048, 1019, 964, 952, 886, 848, 790, 718, 691, 662; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{NaO}_7\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 489.2361, Found 489.2364.

【 0 2 0 3 】

(1) の配位子を用いて、(1) と同様に以下化合物を得た ((2) ~ (9)) 。
(2) (2 - メトキシ - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート、および (2 - メトキシ - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート

【 0 2 0 4 】

【 化 5 2 】



40

50

【 0 2 0 5 】

59% yield [meta/para = 0.54]; pale brown oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.7; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 28.1, 28.5; IR (neat, / cm^{-1}) 2979, 2935, 2909, 1597, 1550, 1492, 1462, 1393, 1357, 1325, 1244, 1164, 1146, 1108, 1078, 1055, 1029, 965, 903, 851, 777, 760, 692, 675; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BNaO}_6\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 393.1614, Found 393.1599.

(2 - メトキシ - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.15-1.45 (m, 18H), 3.88 (s, 3H), 4.00-4.25 (m, 4H), 6.85-6.92 (m, 1H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H), ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 16.3, 24.8, 55.6, 62.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz), 83.7, 110.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz), 115.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 186$ Hz), 141.1, 142.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz), 163.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz).

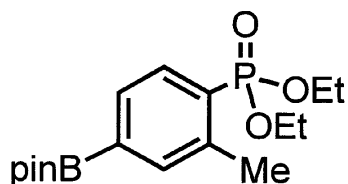
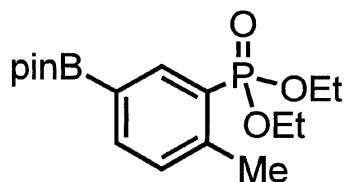
(2 - メトキシ - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.15-1.45 (m, 18H), 3.91 (s, 3H), 4.00-4.25 (m, 4H), 7.31 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J = 7.5, 3.4$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J = 14.3, 7.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 16.2, 24.8, 55.8, 62.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.0$ Hz), 84.1, 116.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ Hz), 119.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 185$ Hz), 126.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.4$ Hz), 134.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz), 160.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz).

【 0 2 0 6 】

(3) (2 - メチル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート、および (2 - メチル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート

【 0 2 0 7 】

【 化 5 3 】



【 0 2 0 8 】

66% yield [meta/para = 9.0]; pale yellow oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.9; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 30.7, 30.2; IR (neat, / cm^{-1}) 2979, 2931, 2906, 1603, 1480, 1445, 1386, 1360, 1317, 1248, 1165, 1147, 1109, 1049, 1023, 963, 851, 795, 728, 674; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BNaO}_5\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 377.1665, Found 377.1666.

(2 - メチル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.23-1.38 (m, 18H), 2.56 (s, 3H), 4.01-4.18 (m, 4H), 7.24 (dd, $J = 7.5, 5.2$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 16.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz), 21.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz), 24.8, 61.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz), 83.8, 126.2 (d

, $J_{C-P} = 183$ Hz), 130.5 (d, $J_{C-P} = 14.1$ Hz), 138.6 (d, $J_{C-P} = 2.8$ Hz), 140.4 (d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz), 144.8 (d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz).

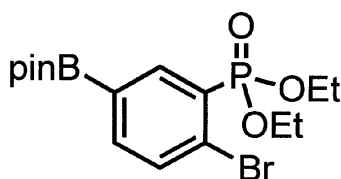
(2 - メチル - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート: 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.23-1.38 (m, 18H), 2.56 (s, 3H), 4.00-4.17 (m, 4H), 7.65-7.70 (m, 2H), 7.88 (dd, $J = 14.3, 8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 16.2 (d, $J_{C-P} = 6.6$ Hz), 20.9 (d, $J_{C-P} = 2.8$ Hz), 24.8, 61.7 (d, $J_{C-P} = 5.6$ Hz), 84.0, 129.4 (d, $J_{C-P} = 181$ Hz), 131.5 (d, $J_{C-P} = 14.4$ Hz), 133.0 (d, $J_{C-P} = 10.8$ Hz), 137.2 (d, $J_{C-P} = 14.4$ Hz), 140.7 (d, $J_{C-P} = 10.8$ Hz).

【0209】

(4) (2 - ブロモ - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニルホスフォネート

【0210】

【化54】



10

20

【0211】

65% yield; pale yellow oil; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 1.29 (s, 12H), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 4.02-4.22 (m, 4H), 7.63 (dd, $J = 8.1, 4.9$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J = 13.9, 1.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 16.2 (d, $J_{C-P} = 7.2$ Hz), 24.8, 62.4 (d, $J_{C-P} = 4.8$ Hz), 84.2, 128.6 (d, $J_{C-P} = 4.8$ Hz), 128.7 (d, $J_{C-P} = 191$ Hz), 133.6 (d, $J_{C-P} = 9.6$ Hz), 139.5 (d, $J_{C-P} = 2.4$ Hz), 142.6 (d, $J_{C-P} = 8.4$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 30.9; ^{31}P NMR (158 MHz, $CDCl_3$) 26.1; IR (neat, cm^{-1}) 2979, 2932, 2906, 1585, 1552, 1476, 1444, 1373, 1356, 1319, 1262, 1251, 1214, 1166, 1145, 1098, 1054, 1024, 964, 845, 796, 766, 726, 671; HRMS (ESI⁺) Calcd for $C_{16}H_{25}BBrNaO_5P$ ($[M+Na]^+$) 441.0614, Found 441.0602.

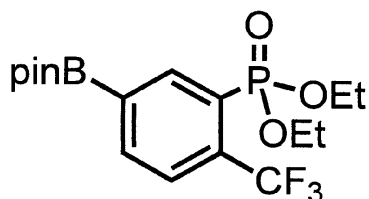
30

【0212】

(5) (5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 2 - トリフルオロメチルフェニル) ホスフォネート

【0213】

【化55】



40

【0214】

30% yield; pale yellow solid; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.28-1.40 (m, 18H), 4.07-4.26 (m, 4H), 7.78 (dd, $J = 8.0, 5.7$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.64 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 16.1 (d, $J_{C-P} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.6 (d, $J_{C-P} = 6.1$ Hz), 84.5, 121.9 (qd, $J_{C-F}, J_{C-P} = 273, 4.7$ Hz), 126.0 (d, $J_{C-P} = 184$ Hz), 127.4 (dq, $J_{C-F}, J_{C-P} = 6.1, 10.8$ Hz), 134.3 (qd, $J_{C-F}, J_{C-P} = 32.4, 7$

50

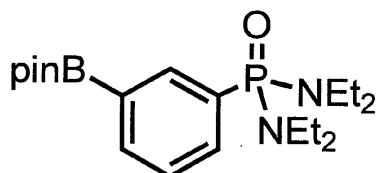
.5 Hz), 138.6 (d, $J_{C-P} = 2.8$ Hz), 142.1 (d, $J_{C-P} = 15.4$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 30.8; ^{19}F NMR (368 MHz, $CDCl_3$) -60.9 (s, 3F); ^{31}P NMR (158 MHz, $CDCl_3$) 26.1; IR (KBr, $/cm^{-1}$) 2993, 1377, 1362, 1325, 1308, 1280, 1244, 1148, 1135, 1104, 1059, 1029, 977, 964, 951, 849, 768, 682; HRMS (ESI⁺) Calcd for $C_{17}H_{25}BF_3NaO_5P$ ($[M+Na]^+$) 431.1382, Found 431.1379.

【 0 2 1 5 】

(6) N,N,N',N' - テトラエチル - P - (3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ホスフォニック ジアミド

【 0 2 1 6 】

【 化 5 6 】



【 0 2 1 7 】

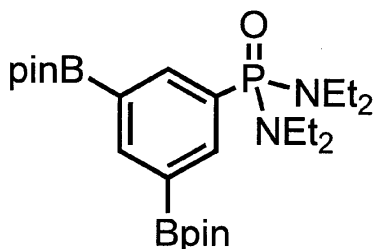
29% yield; pale brown oil; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.04 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H), 1.33 (s, 12H), 3.00-3.13 (m, 8H), 7.35-7.47 (m, 1H), 7.84 (dd, $J = 11.5, 7.5$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 11.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 13.6 (d, $J_{C-P} = 2.4$ Hz), 24.9, 38.4 (d, $J_{C-P} = 4.8$ Hz), 83.9, 127.5 (d, $J_{C-P} = 12.0$ Hz), 132.4 (d, $J_{C-P} = 158$ Hz), 134.5 (d, $J_{C-P} = 8.4$ Hz), 137.2, 138.3 (d, $J_{C-P} = 8.4$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 31.5; ^{31}P NMR (158 MHz, $CDCl_3$) 39.4; IR (neat, $/cm^{-1}$) 2973, 2932, 2871, 1594, 1470, 1383, 1357, 1317, 1262, 1216, 1187, 1015, 945, 866, 841, 791, 739, 711, 671, 656; HRMS (ESI⁺) Calcd for $C_{20}H_{37}BN_2O_3P$ ($[M+H]^+$) 395.2635, Found 395.2639.

【 0 2 1 8 】

N,N,N',N' - テトラエチル - P - (3 , 5 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ホスフォニック ジアミド

【 0 2 1 9 】

【 化 5 7 】



【 0 2 2 0 】

9% yield; pale brown solid; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 1.03 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H), 1.31 (s, 24H), 2.98-3.16 (m, 8H), 8.27 (d, $J = 12.1$ Hz, 2H), 8.32 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 13.6 (d, $J_{C-P} = 2.4$ Hz), 24.8, 38.3 (d, $J_{C-P} = 3.6$ Hz), 83.8, 131.8 (d, $J_{C-P} = 154$ Hz), 141.1 (d, $J_{C-P} = 9.6$ Hz), 143.5 (d, $J_{C-P} = 2.4$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 31.3; ^{31}P NMR (158 MHz, $CDCl_3$) 39.5; IR (KBr, $/cm^{-1}$) 2978, 2932, 2873, 1594, 1458, 1383, 1327, 1313, 1272, 1220, 1189, 1163, 1144, 1020, 967, 945, 887, 847, 720, 659; HRMS (ESI⁺) Calcd for $C_{26}H_{47}B_2N_2NaO_5P$ ($[M+Na]^+$) 543.3306, Found 543.3312.

10

20

30

40

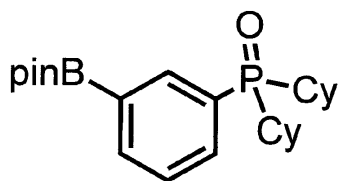
50

【 0 2 2 1 】

(7) ジシクロヘキシル (3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ホスフィン オキシド

【 0 2 2 2 】

【 化 5 8 】



10

【 0 2 2 3 】

39% yield; pale brown solid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.05-1.37 (m, 21H), 1.50-1.88 (m, 8H), 1.90-2.20 (m, 4H), 2.25-2.46 (m, 1H), 7.40-7.51 (m, 1H), 7.68-7.83 (m, 1H), 7.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.98-8.07 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 24.6, 24.9, 25.5, 25.8, 26.2-26.5 (m, 2C), 35.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 66.0$ Hz), 84.0, 127.4-127.6 (m), 129.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 85.2$ Hz), 134.1-134.4 (m), 137.2-137.5 (m), 137.6; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.9; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 56.7; IR (KBr, cm^{-1}) 2979, 2930, 2853, 1594, 1449, 1404, 1359, 1316, 1273, 1211, 1166, 1145, 1130, 1115, 1077, 963, 891, 853, 840, 759, 731, 709, 671; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BNaO}_3\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 439.2549, Found 439.2567.

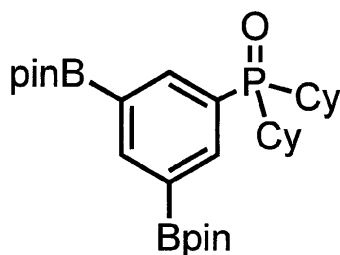
20

【 0 2 2 4 】

ジシクロヘキシル (3 , 5 - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ホスフィン オキシド

【 0 2 2 5 】

【 化 5 9 】



30

【 0 2 2 6 】

35% yield; pale brown solid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 1.08-1.36 (m, 33H), 1.51-1.86 (m, 8H), 1.94-2.13 (m, 4H), 2.23-2.45 (m, 1H), 8.11 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 8.37 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 24.7, 24.8, 25.5, 25.8, 26.2-26.5 (m, 2 C), 35.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 67.2$ Hz), 84.0, 128.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 85.2$ Hz), 140.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz), 144.0; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 31.2; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 56.4; IR (KBr, cm^{-1}) 2977, 2929, 2853, 1594, 1449, 1383, 1329, 1272, 1215, 1176, 1143, 966, 888, 849, 716; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{O}_5\text{P}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 543.3582, Found. 543.3588.

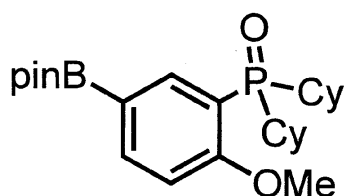
40

【 0 2 2 7 】

(8) ジシクロヘキシル (2 - メトキシ - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) ホスフィン オキシド

【 0 2 2 8 】

【化60】



【0229】

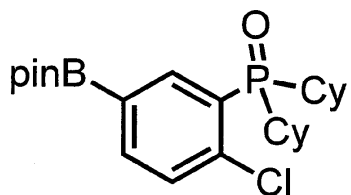
99% yield; pale yellow solid; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.14-1.19 (m, 4H), 1.21-1.42 (m, 16H), 1.44-1.51 (m, 4H), 1.64-1.68 (m, 4H), 1.80-1.84 (m, 2H), 2.03-2.17 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 6.87 (dd, $J = 8.7, 4.7$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 24.9, 25.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz), 25.9, 26.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz), 26.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.3$ Hz), 26.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz), 36.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 67.7$ Hz), 55.1, 83.7, 109.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.9$ Hz), 118.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 83.8$ Hz), 140.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.9$ Hz), 142.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz), 161.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 29.8; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 59.5; IR (KBr, $/\text{cm}^{-1}$) 2978, 2931, 2852, 1594, 1448, 1407, 1385, 1357, 1317, 1279, 1266, 1250, 1212, 1147, 1104, 1077, 1014, 964, 887, 851, 824, 750, 673; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{BNaO}_4\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 469.2655, Found 469.2668. 10

【0230】

(9) ジシクロヘキシル(2-クロロ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)ホスフィン オキシド

【0231】

【化61】



【0232】

99% yield; pale yellow solid; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.16-1.21 (m, 4H), 1.24-1.36 (m, 18H), 1.59-1.70 (m, 6H), 1.83-1.86 (m, 2H), 2.07-2.10 (m, 2H), 2.27-2.36 (m, 2H), 7.36 (dd, $J = 7.9, 3.6$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.49 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 24.9, 25.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.4$ Hz), 26.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz), 26.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz), 26.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.7$ Hz), 26.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz), 37.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz), 84.2, 129.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz), 130.1, 137.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz), 138.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.3$ Hz), 143.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.7$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.5; ^{31}P NMR (158 MHz, CDCl_3) 59.4; IR (KBr, $/\text{cm}^{-1}$) 2978, 2932, 2852, 1583, 1557, 1448, 1371, 1356, 1317, 1259, 1214, 1183, 1169, 1143, 1113, 1097, 1031, 964, 845, 755, 726, 671; HRMS (ESI $^+$) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BClO}_3\text{P}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 451.2340, Found 451.2341. 40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-224575(JP,A)

JIA, Chuandong et al, De Novo Structure-Based Design of Ion-Pair Triple-Stranded Helicates, INORGANIC CHEMISTRY, 2014年 3月26日, Vol.53, pp.3893-3898

KITCHEN, Jonathan A. et al, Synthesis, structural characterisation and luminescent anion sensing studies of a Ru(II)polypyridyl, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2012年, Vol.381, pp.236-242

ISHIYAMA, Tatsuo et al, Mild Iridium-catalyzed borylation of arenes. High turnover numbers, room temperature reactions, and, J. Am. Chem. Soc., 2002年, Vol.124, No.3, pp.390-391

CUSTELCEAN, Radu et al, Ion-pair triple helicates and mesocates self-assembled from ditopic 2,2'-bipyridine-bis(urea) ligand, CHEM. COMMUN., 2012年, Vol.48, pp.7438-7440

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

B01J

C07B

C07F

CAplus/REGISTRY(STN)