

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-186261

(P2017-186261A)

(43) 公開日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07B 41/02 (2006.01)</b>	C07B 41/02 B	4C023
<b>C07C 29/38 (2006.01)</b>	C07C 29/38	4C037
<b>C07C 33/28 (2006.01)</b>	C07C 33/28	4H006
<b>C07C 41/30 (2006.01)</b>	C07C 41/30	
<b>C07C 43/23 (2006.01)</b>	C07C 43/23 A	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-74757(P2016-74757)

(22) 出願日 平成28年4月1日(2016.4.1)

特許法第30条第2項適用申請有り 平成27年度有機合成化学北陸セミナー講演要旨集(発行日 平成27年10月2日)67頁 [刊行物等] 日本化学会第96春季年会予稿集DVD(発行日 平成28年3月10日)

(71) 出願人 305060567

国立大学法人富山大学  
富山県富山市五福3190

(74) 代理人 100106909

弁理士 棚井 澄雄

(74) 代理人 100161207

弁理士 西澤 和純

(74) 代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74) 代理人 100192773

弁理士 土屋 亮

(72) 発明者 堀野 良和

富山県富山市五福3190 国立大学法人  
富山大学内

Fターム(参考) 4C023 BA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホモアリルアルコール誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】レアメタル触媒を使用することなく温和な条件で、一段階の反応でジアステレオ選択的に三置換オレフィンを有するホモアリルアルコール誘導体の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のホモアリルアルコール誘導体の製造方法は、水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、スタニル基を有するプロパルギル化合物と、カルボニル化合物とホウ素反応剤とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に三置換オレフィンを有するホモアリルアルコール誘導体を得ることを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

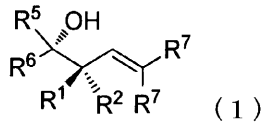
水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、スタニル基を有するプロパルギル化合物と、カルボニル化合物とホウ素化合物とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体を得ることを特徴とするホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体は、下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

## 【化 1】

10



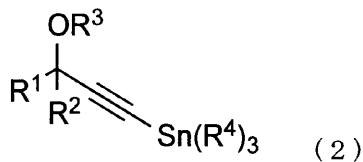
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。)

## 【請求項 3】

前記スタニル基を有するプロパルギル化合物は、下記一般式(2)で表される化合物である請求項1又は2に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

20

## 【化 2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^4$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、アセチル基、ホスホ基、スルホ基、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

30

## 【請求項 4】

前記カルボニル化合物は、下記一般式(3)で表される化合物である請求項1～3のいずれか一項に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

## 【化 3】



(式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は、独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

## 【請求項 5】

40

前記ホウ素化合物が、下記一般式(4)で表される化合物である請求項1～4のいずれか一項に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

## 【化 4】



(式中、 $R^7$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、香料、医薬、農薬品中間体などの製造原料として有用であるホモアリルアルコール誘導体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ホモアリルアルコール誘導体は、天然物や生理活性物質などの合成中間体として重要な化合物である。中でも、アルケン末端に2つの置換基を有する三置換アルケンでアンチ体のホモアリルアルコール誘導体を合成するのは非常に困難であり、一般には、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ -二置換- $\text{R}^3$ -置換アリルホウ素反応剤をアルデヒドに作用させて合成する方法が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】Angewandte Chemie International Edition 53巻，6145 - 6149ページ，2014年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ -二置換- $\text{R}^3$ -置換アリルホウ素反応剤を用いた方法では、事前に調整するホウ素反応剤の合成に、空気と水に鋭敏な塩基性の強いsec-ブチルリチウムを用いる必要がある。また、反応温度も $-78^\circ\text{C}$ で行う必要があった。そのため、工業的製法としては問題があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、レアメタル触媒を使用することなく温和な条件で、一段階の反応でジアステレオ選択的に三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、アルキン末端にスズを有するプロパルギル化合物、アルデヒド、及び有機ホウ素化合物を、有機溶媒と水との混合溶媒中で、酸素存在下で反応させることにより、三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体を良好な収率かつジアステレオ選択的に製造できることを見出し、本発明を完成させた。

【0006】

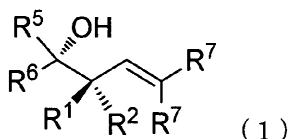
すなわち、本発明は、下記の特徴を有するホモアリルアルコール誘導体の製造方法を提供するものである。

[1] 水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、スタニル基を有するプロパルギル化合物と、カルボニル化合物とホウ素化合物とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体を得ることを特徴とするホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

[2] 前記三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体は、下記一般式(1)で表される化合物である前記[1]に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

【0007】

【化1】



【0008】

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していても

10

20

30

40

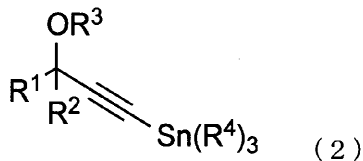
50

よい炭化水素基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。) )

[ 3 ] 前記スタニル基を有するプロパルギル化合物は、下記一般式 ( 2 ) で表される化合物である前記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

【 0 0 0 9 】

【化 2】



10

【 0 0 1 0 】

( 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^4$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、アセチル基、ホスホ基、スルホ基、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 )

[ 4 ] 前記カルボニル化合物は、下記一般式 ( 3 ) で表される化合物である前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一つに記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

【 0 0 1 1 】

【化 3】



20

【 0 0 1 2 】

( 式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は、独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 )

[ 5 ] 前記ホウ素化合物が、下記一般式 ( 4 ) で表される化合物である前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一つに記載のホモアリルアルコール誘導体の製造方法。

【 0 0 1 3 】

【化 4】



30

【 0 0 1 4 】

( 式中、 $R^7$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 )

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、高収率で、かつ高立体選択的にホモアリルアルコール誘導体を製造することができる方法を提供できる。

本発明は、遷移金属触媒を用いることなく生成物を効率的に製造することができ、副生物が少なく生成物の分離が容易なだけでなく、水性溶媒中で行うことができるため、有機溶媒による環境等への問題も少なく、工業的にも優れた方法を提供するものである。

【発明を実施するための形態】

40

【 0 0 1 6 】

本発明のホモアリルアルコール誘導体の製造方法は、水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、スタニル基を有するプロパルギル化合物と、カルボニル化合物とホウ素反応剤とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に三置換オレフィンに有するホモアリルアルコール誘導体を得る方法である。

本発明の製造方法は、上記反応工程を有していれば、特に限定されない。

【 0 0 1 7 】

以下、本発明のホモアリルアルコール誘導体の製造方法の好ましい実施形態について説明するが、これらの実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために一例として説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

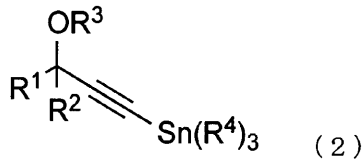
50

## 【 0 0 1 8 】

本実施形態のホモアリルアルコール誘導体の製造方法（以下、本実施形態の製造方法ということもある。）は、水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、下記一般式（ 2 ）で表される化合物と、下記一般式（ 3 ）で表される化合物と下記一般式（ 4 ）で表される化合物とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に下記一般式（ 1 ）で表される化合物を得る方法である。

## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 5 】



10

## 【 0 0 2 0 】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^4$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^3$ は、水素原子、アセチル基、ホスホ基、スルホ基、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

## 【 0 0 2 1 】

## 【 化 6 】



20

## 【 0 0 2 2 】

（式中、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

## 【 0 0 2 3 】

## 【 化 7 】



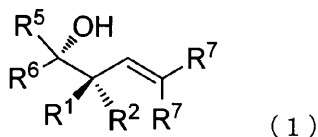
## 【 0 0 2 4 】

（式中、 $\text{R}^7$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

30

## 【 0 0 2 5 】

## 【 化 8 】



## 【 0 0 2 6 】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。）

40

## 【 0 0 2 7 】

以下、各化合物について説明する。

（一般式（ 3 ）で表される化合物）

カルボニル化合物として挙げられる前記一般式（ 3 ）で表される化合物において、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

## 【 0 0 2 8 】

$\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ の炭化水素基として、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、又は脂環式炭化水素基が挙げられる。

直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分岐状の、アルキル基又は

50

アルケニル基が挙げられる。

直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、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、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。このようなアルキル基としては、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、炭素数1~20のアルキル基がより好ましく、炭素数1~10のアルキル基が特に好ましい。

【0029】

直鎖状又は分枝状のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。このようなアルケニル基としては、炭素数2~20のアルケニル基が好ましく、炭素数2~15のアルケニル基がより好ましく、炭素数2~10のアルケニル基が特に好ましい。

10

【0030】

脂環式炭化水素基としては、飽和又は不飽和の、単環式、多環式又は縮合環式の脂環式炭化水素基が挙げられ、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ビスシクロ[1.1.0]ブチル基、トリシクロ[2.2.1.0]ヘプチル基、ビスシクロ[3.2.1]オクチル基、ビスシクロ[2.2.2.]オクチル基、アダマンチル基(トリシクロ[3.3.1.1]デカニル基)、ビスシクロ[4.3.2]ウンデカニル基、トリシクロ[5.3.1.1]ドデカニル基等が挙げられる。このような脂環式炭化水素基としては、炭素数3~15の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数3~10の脂環式炭化水素基がより好ましい。

20

【0031】

芳香族炭化水素基としては、単環式、多環式、又は縮合環式の炭素環式芳香族基が挙げられ、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。このような炭素環式芳香族基としては、炭素数6~36の炭素環式芳香族基が好ましく、炭素数6~18の炭素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6~12の炭素環式芳香族基が特に好ましい。

【0032】

置換基を有する芳香族炭化水素基としては、前記炭素環式芳香族基(アリール基)に前記アルキル基が結合したアリールアルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、*n*-ナフチル-メチル基等が挙げられる。このようなアリールアルキル基(炭素環式芳香脂肪族基)としては、炭素数7~40のアリールアルキル基が好ましく、炭素数7~20のアリールアルキル基がより好ましく、炭素数7~15のアリールアルキル基が特に好ましい。

30

【0033】

置換基を有する芳香族炭化水素基としては、芳香族炭化水素環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子で置換された複素環基が挙げられる。係る複素環基としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子からなる異種原子を含有する単環式、多環式、又は縮合環式の複素環基が挙げられ、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピロリル基、4-ピリジル基、2-インドール基、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。このような複素環基としては、1個~4個の異種原子を含有する基が好ましく、1~3個の異種原子を含有する基がより好ましく、1~2個の異種原子を含有する基が特に好ましい。また、このような複素環基としては、3~8員の環を有する基が好ましく、5~8員の環を有する基がより好ましい。

40

【0034】

これらの炭化水素基は、本発明の反応に悪影響を与えない各種の官能基で置換されていてもよい。このような置換基としては、例えば、前記アルキル基；前記アルケニル基；前記シクロアルキル基；前記アリール基；前記アリールアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；水酸基；ニトロ基；オキシ基；前記複素環基；炭素数1~20のアルコキシ基；炭素数2~21のアルキルカルボニルオキシ基；炭素数7~37のアリール-カルボニルオキシ基；炭素数8~41のアラルキルカルボニルオ

50

キシ基；炭素数 2 ~ 21 のアルコキシカルボニル基；炭素数 7 ~ 37 のアリアルオキシカルボニル基；炭素数 8 ~ 41 のアラルキルオキシカルボニル基；置換若しくは非置換のアミノ基；アルキルシリル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

一般式(3)で表される化合物において、 $R^5$ としては、炭素数 6 ~ 36 (好ましくは、炭素数 6 ~ 12) の単環式、多環式、若しくは縮合環式のアリアル基；炭素数 7 ~ 15 のアリアルアルキル基；複素環基、または炭化水素が好ましく、フェニル基、ナフチル基、フェネチル基、4-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基、ベンジル基、ベンジロキシカルボニル基がより好ましく、これらの各基は前記した置換基を有していてもよい。

10

一般式(3)で表される化合物において、 $R^6$ としては、水素原子、又は炭素数 1 ~ 30 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基が好ましく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基がより好ましく、水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基が更に好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。

【0036】

一般式(3)で表される化合物としては、芳香族アルデヒド、芳香脂肪族アルデヒド、複素環式アルデヒド等のアルデヒド化合物； $\alpha$ -ケトエステル等のケト化合物が好ましく、ケトエステルがより好ましい。

20

【0037】

(一般式(2)で表される化合物)

アルキン末端にスズを有するプロパルギル化合物としては、炭素-炭素三重結合におけるアルキン末端にスズ原子が結合したスズ化合物が好ましく、前記一般式(2)で表される化合物がより好ましい。

前記一般式(2)で表される化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^4$ は、独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^3$ は、水素原子、アセチル基、ホスホ基、スルホ基、又は置換基を有していてもよい炭化水素基である。

【0038】

$R^1$ 及び $R^2$ の炭化水素基としては、 $R^5$ 及び $R^6$ において前記した炭化水素基が挙げられ、これらの炭化水素基は前記した置換基で置換されていてもよく、炭素数 1 ~ 30 の直鎖状又は分枝状のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分枝状のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分枝状のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基が最も好ましい。 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であっても異なってもよい。

30

【0039】

$R^3$ 及び $R^4$ の炭化水素基としては、前記した炭化水素基が挙げられ、これらの炭化水素基は前記した置換基で置換されていてもよい。 $R^3$ としては、オキソ基で置換されたアルキル基である炭素数 1 ~ 6 のアシル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。 $R^4$ としては、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*-ブチル基が好ましい。

40

【0040】

(一般式(4)で表される化合物)

ホウ素化合物としては、前記一般式(4)で表される化合物が好ましい。前記一般式(4)における $R^7$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基である。 $R^7$ の炭化水素基としては、前記した炭化水素基が挙げられ、これらの炭化水素基は前記した置換基で置換されていてもよい。 $R^7$ としては、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*-ブチル基が好ましく、エチル基がより好ましい。

【0041】

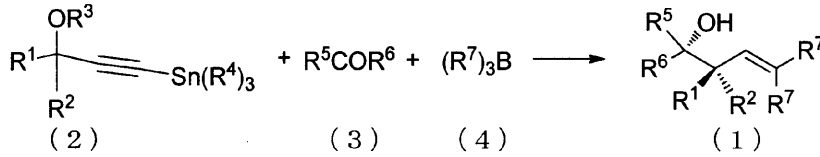
(一般式(1)で表される化合物)

50

三置換オレフィンを有するホモアリルアルコール誘導体としては、前記一般式(1)で表される化合物が好ましい。前記一般式(1)における $R^1 \sim R^7$ は、前記一般式(2)~(4)における $R^1 \sim R^7$ と同様である。本実施形態の製造方法におけるラジカル反応は以下の反応式で表される。

【0042】

【化9】



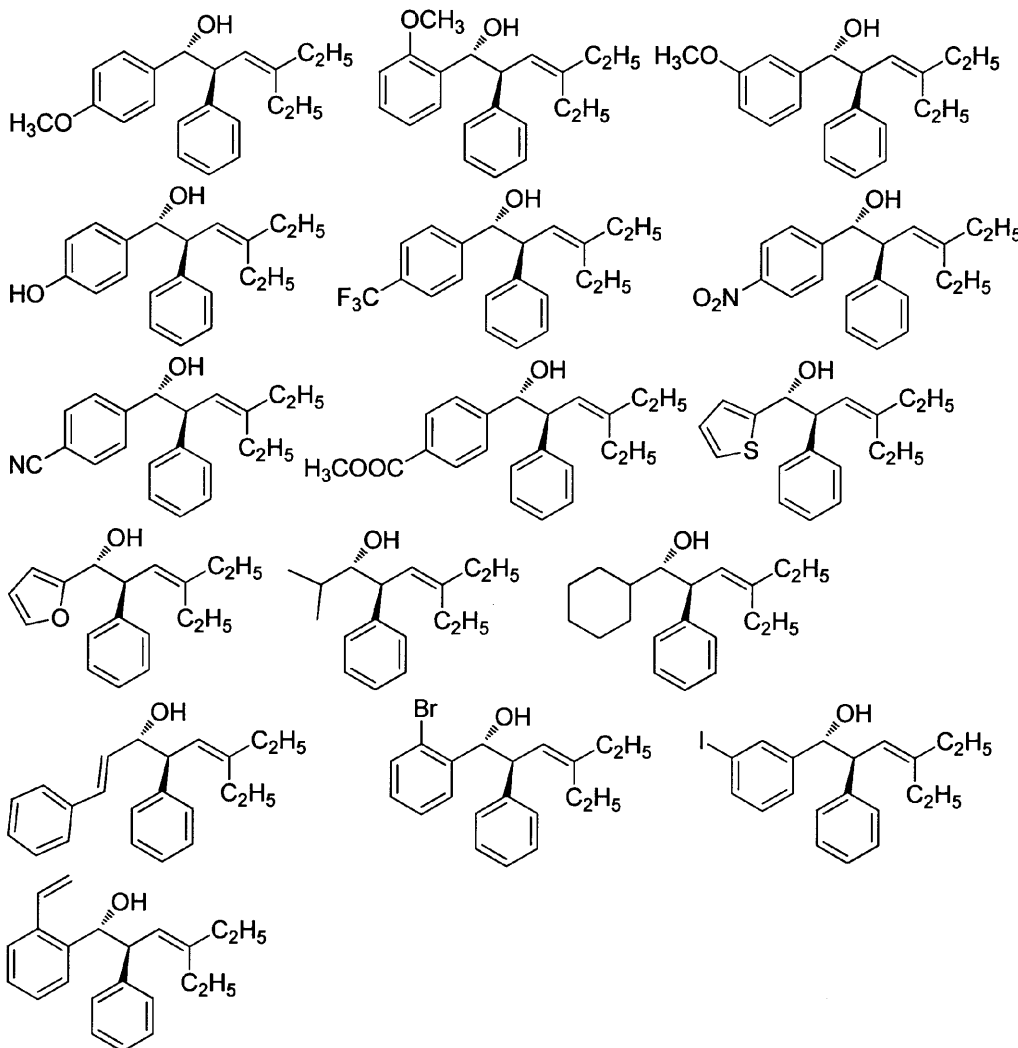
10

【0043】

前記一般式(1)で表される化合物の具体的なものとして以下の化合物が好ましく挙げられる。

【0044】

【化10】



20

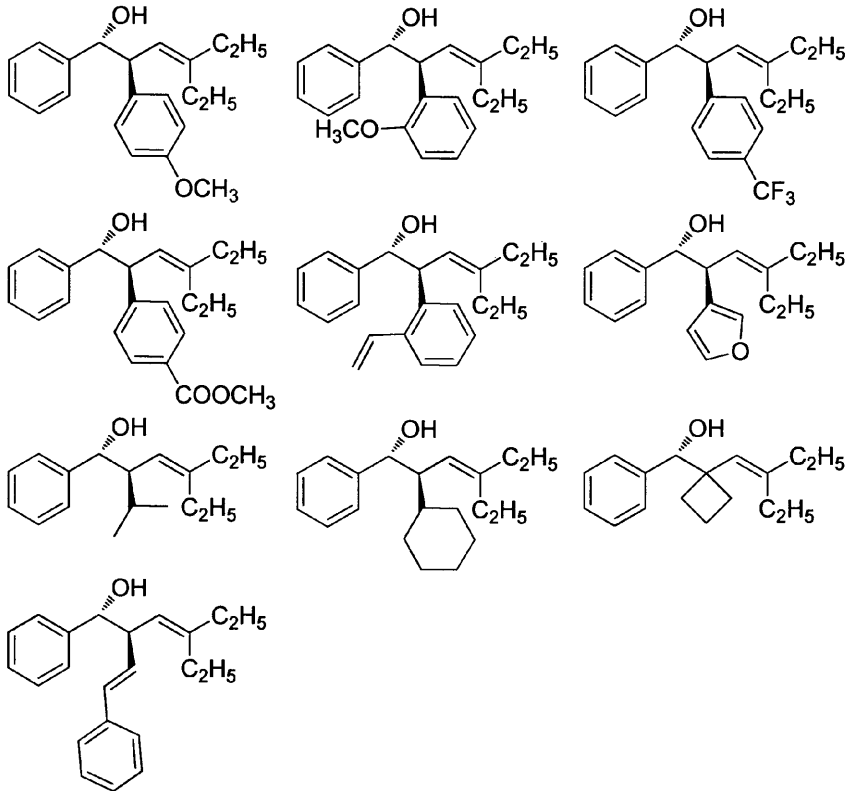
30

40

【0045】



## 【化 1 1】



10

20

## 【0046】

本実施形態の製造方法は、水と有機溶媒との混合溶媒中、酸素存在下で、前記一般式(2)で表される化合物と、前記一般式(3)で表される化合物と前記一般式(4)で表される化合物とをラジカル反応により反応させて、立体選択的に前記一般式(1)で表される化合物を得る方法である。

有機溶媒としては、例えば、鎖状エーテル、環状エーテル、エステル、ケトン、アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等が挙げられ、環状エーテルが好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。混合溶媒中における水に対する有機溶媒の体積比は、1~10が好ましく、1~4がより好ましい。

30

## 【0047】

前記一般式(3)で表される化合物の添加量は、前記一般式(2)で表される化合物1モルに対して、モル数にして1~10モル当量用いるのが好ましく、1~5モル当量用いるのがより好ましく、1~3モル当量用いるのが特に好ましい。

## 【0048】

前記一般式(4)で表される化合物の添加量は、前記一般式(2)で表される化合物に対して、モル数にして1~5モル当量用いるのが好ましく、1~3モル当量用いるのがより好ましく、1~2モル当量用いるのが特に好ましい。

40

## 【0049】

反応温度は、0~100が好ましく、20~80がより好ましく、30~60が特に好ましい。反応終了後の前記一般式(1)で表される化合物の構造等については、NMR、GLC、HPLC、GC-MASS等により確認することができる。

## 【実施例】

## 【0050】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。<sup>1</sup>H-NMRと<sup>13</sup>C-NMRは、JEOL-GX400、JNX-ECX500を使用し、CDCl<sub>3</sub>を溶媒とし(他の溶媒を使用した場合は

50

個別に記載)、クロロホルム ( $\delta = 7.16$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ) 又は  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.16$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) を内部標準物質として測定した。溶媒は定法に従い蒸留したものを使用した。

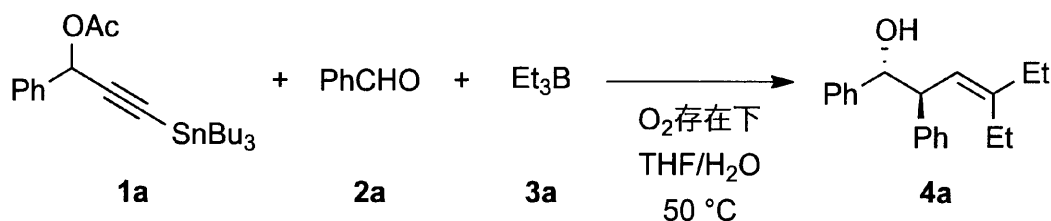
【0051】

<実施例1>

以下に示す反応にしたがって、プロパルギル化合物(1a)とカルボニル化合物(2a)とホウ素化合物(3a)とを、酸素存在下、テトラヒドロフランと水の混合溶媒中で反応させてホモアリルアルコール(4a)を製造した。

【0052】

【化12】



10

【0053】

アルゴン置換した10 mLのナス型フラスコに3-トリブチルスタニル-1-フェニルプロパルギルアセテート(式(1a); 231.62 mg, 0.5 mmol)、ベンズアルデヒド(式(2a); 127.3 mg, 1 mmol)、及び攪拌子を投入し、これにテトラヒドロフラン(2 mL)および水(0.5 mL)を加え攪拌した。この溶液にトリエチルホウ素(式(3a); 1 Mヘキサン溶液, 1.2 mL, 1.2 mmol)を加え50で激しく攪拌した。

20

反応終了後、混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(EtOAc/ヘキサン, 1:10)で精製することにより、対応する式(4a)で表される化合物(以下、化合物4aともいう。)を収率82%で得た。シン体/アンチ体比は $^1\text{H-NMR}$ を測定し、文献値と比較することにより決定した。得られた化合物の分析データを以下に示す。

【0054】

anti-1,2-diphenylhex-3-en-1-ol (化合物4a)の分析値を示す:

30

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta = 7.21-7.16$  (m, 5H), 7.15-7.12 (m, 3H), 7.07-7.06 (m, 2H), 5.59 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H), 4.77 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 3.77 (dd,  $J = 7.5, 10.5$  Hz, 1H), 2.31 (d,  $J = 1.5$  Hz, OH), 2.15-2.00 (m, 4H), 1.04 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H), 0.87 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta = 147.9, 142.2, 142.1, 128.40, 128.37, 127.9, 127.3, 126.8, 126.4, 121.4, 78.3, 53.2, 29.6, 23.9, 13.2, 12.9$  ppm.

【0055】

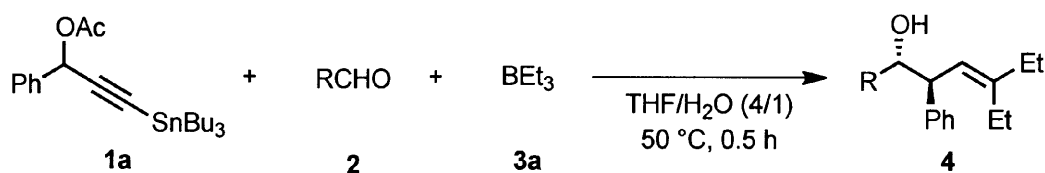
<実施例2>

実施例1と同じ条件を用いて、表1に示すようにアルデヒドを変更して、実施例1と同様に反応を行った。結果を下表に示す。

40

【0056】

【化13】



【0057】

【表 1】

entry	R	4	yield (%)	syn/anti (4)
1	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4b	81	>99:1
2	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4c	69	>99:1
3	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4d	72	>99:1
4	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4e	93	>99:1
5	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4f	61	>99:1
6	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4g	96	>99:1
7	4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4h	88	>99:1
8	4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4i	70	>99:1
9	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4j	93	>99:1
10	3-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4k	60	>99:1
11	2-vinyl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4l	61	>99:1
12	2-thienyl	4m	70	>99:1
13	2-furyl	4n	93	>99:1
14	<i>i</i> -Pr	4o	60	>99:1
15	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	4p	61	>99:1

10

## 【 0 0 5 8 】

(化合物4b)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.21-7.17 (m, 2H), 7.15-7.10 (m, 1H), 7.05 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 6.75-6.71 (m, 2H), 5.57 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.77-3.73 (m, 1H), 2.29 (br, OH), 2.18-2.01 (m, 4H), 1.04 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 8.0 Hz, 3H) ppm.

20

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 158.8, 147.8, 142.1, 134.3, 128.4, 128.3, 128.0, 126.3, 121.8, 113.3, 77.9, 55.3, 53.3, 29.6, 23.9, 13.2, 12.9 ppm.

## 【 0 0 5 9 】

(化合物4c)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.07-7.22 (m, 6H), 6.67-6.74 (m, 3H), 5.58 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.74 (dd, J = 2.0, 7.2 Hz, 1H), 3.76 (dd, J = 7.2, 10.4 Hz, 1H), 2.31 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 1.99-2.16 (m, 4H), 1.04 (t, J = 8.0 Hz, 3H), 0.88 (t, J = 8.0 Hz, 3H) ppm.

30

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 159.2, 148.0, 143.8, 142.1, 128.9, 128.44, 128.41, 126.5, 121.4, 119.2, 113.2, 112.1, 78.2, 55.3, 53.1, 29.6, 23.9, 13.2, 13.0 ppm.

## 【 0 0 6 0 】

(化合物4d)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.23-7.10 (m, 7H), 6.86 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 5.64 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 5.12 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 3.98 (dd, J = 6.8, 10.4 Hz, 1H), 3.71 (s, 1H), 2.07-2.01 (m, 2H), 1.93 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 1.00 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.75 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 156.5, 146.2, 143.3, 130.7, 128.4, 128.2, 128.0, 126.1, 121.4, 120.4, 110.2, 74.4, 55.3, 50.2, 29.5, 23.7, 12.98, 12.96 ppm.

40

## 【 0 0 6 1 】

(化合物4e)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) = 7.19 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.12 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.59 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.57 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 5.28 (br, OH), 4.70 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.75 (dd, J = 7.5, 10.5 Hz, 1H), 2.43 (br, OH), 2.18-2.03 (m, 4H), 1.04 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 7.5 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) = 155.0, 148.1, 142.0, 134.0, 128.41, 128.39, 128.2, 126.4, 121.7, 114.9, 78.1, 53.2, 30.0, 23.9, 13.2, 12.9 ppm.

## 【 0 0 6 2 】

50

(化合物4f)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) = 7.45 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4 H), 7.22 (t,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.18-7.15 (m, 1H), 7.06 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 5.57 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 1H), 4.82 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 3.73 (dd,  $J$  = 8.0, 10.5 Hz, 1H), 2.39 (s, OH), 2.14-1.99 (m, 4H), 1.03 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 0.87 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) = 148.7, 146.2, 141.5, 129.9, 129.6, 129.4, 129.1, 128.6, 128.4, 127.6, 127.1, 126.8, 125.4, 124.84, 124.81, 124.77, 124.74, 123.3, 121.1, 120.8, 77.7, 53.2, 29.6, 23.9, 13.1, 12.9 ppm.

【 0 0 6 3 】

(化合物4g)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 8.05 (dt,  $J$  = 2.8, 8.4 Hz, 2H), 7.29-7.16 (m, 5H), 7.06-7.04 (m, 2H), 5.56 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1H), 4.85 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 3.71 (dd,  $J$  = 8.0, 10.4 Hz, 1H), 2.46 (d,  $J$  = 2.0 Hz, OH), 2.16-2.10 (m, 4H), 1.03 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.88 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 149.7, 149.3, 147.2, 141.0, 128.8, 128.3, 127.6, 127.0, 123.1, 120.4, 77.5, 53.4, 29.6, 23.9, 13.3, 12.9 ppm.

【 0 0 6 4 】

(化合物4h)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.47 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.25-7.15 (m, 5H), 7.05-7.03 (m, 2H), 5.55 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1H), 4.80 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 3.69 (dd,  $J$  = 7.6, 10.4 Hz, 1H), 2.46 (s, 1H), 2.14-1.97 (m, 4H), 1.03 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H), 0.87 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 149.1, 147.6, 141.1, 131.7, 128.7, 128.3, 127.5, 126.9, 120.4, 119.1, 111.0, 77.7, 53.3, 29.6, 23.9, 13.2, 12.9 ppm.

【 0 0 6 5 】

(化合物4i)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.86 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.22-7.13 (m, 5H), 7.06-7.04 (m, 2H), 5.57 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1H), 4.81 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.74 (dd,  $J$  = 7.2, 10.4 Hz, 1H), 2.39 (d,  $J$  = 2.0 Hz, OH) 2.14-1.97 (m, 4H), 1.03 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.87 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) = 167.1, 148.5, 147.4, 141.5, 129.2, 129.1, 128.5, 128.3, 126.8, 126.7, 120.8, 77.9, 53.1, 52.1, 29.5, 23.8, 13.1, 12.9 ppm.

【 0 0 6 6 】

(化合物4j)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.53 (dd,  $J$  = 1.2, 8.0 Hz, 1H), 7.46 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 7.22 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.08 (td,  $J$  = 2.0, 8.0 Hz, 1H), 5.67 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1H), 5.30 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 4.08 (dd,  $J$  = 4.0, 10.4 Hz, 1H), 2.03 (br, 1H), 2.00 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.75 (dq,  $J$  = 3.6, 7.2 Hz, 2H), 0.98 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.60 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 147.1, 142.8, 141.4, 132.4, 129.1, 128.8, 128.6, 128.3, 127.1, 126.7, 122.3, 118.7, 48.4, 29.5, 23.5, 13.0, 12.8 ppm.

【 0 0 6 7 】

(化合物4k)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) = 7.53 (s, 1H), 7.50 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.23 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H), 7.17 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.07 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 7.02 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.90 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 5.56 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 1H), 4.71 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 3.70 (dd,  $J$  = 8.0, 10.0 Hz, 1H), 2.29 (s, OH), 2.12-1.98 (m, 4H), 1.04 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 0.87 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) = 148.5, 144.6, 141.6, 136.4, 135.8, 129.6, 128.6, 12

10

20

30

40

50

8.4, 126.8, 126.2, 120.7, 94.0, 77.6, 53.1, 29.6, 23.9, 13.2, 13.0

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 147.1, 142.8, 141.4, 132.4, 129.1, 128.8, 128.6, 128.3, 127.1, 126.7, 122.3, 118.7, 48.4, 29.5, 23.5, 13.0, 12.8 ppm.

【 0 0 6 8 】

(化合物4l)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) = 7.40 (dd,  $J = 1.5, 7.5$  Hz, 1H), 7.33 (dd,  $J = 1.5, 7.5$  Hz, 1H), 7.23-7.19 (m, 4H), 7.16-7.12 (m, 3H), 6.97 (dd,  $J = 10.5, 17.5$  Hz, 1H), 5.63 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H), 5.47 (dd,  $J = 1.5, 17.5$  Hz, 1H), 5.23 (dd,  $J = 1.5, 10.5$  Hz, 1H), 5.13 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H), 3.91 (dd,  $J = 6.0, 10.0$  Hz, 1H), 2.07-2.03 (m, 2H), 1.97-1.85 (m, 2H), 1.01 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.74 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H) ppm.

10

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) = 147.6, 142.5, 139.4, 136.4, 134.8, 128.4, 128.3, 127.5, 127.4, 127.1, 126.5, 126.2, 120.4, 116.3, 75.0, 50.8, 29.5, 23.7, 13.0 ppm.

【 0 0 6 9 】

(化合物4m)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.25-7.22 (m, 2H), 7.19-7.12 (m, 6H), 6.80 (dd,  $J = 4.0, 5.6$  Hz, 1H), 6.59 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 5.57 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 5.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.83 (dd,  $J = 8.0, 10.4$  Hz, 1H), 2.44 (br, 1H), 2.22-2.04 (m, 4H), 1.04 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H), 0.92 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 148.5, 145.8, 142.0, 128.5, 128.3, 126.7, 126.2, 124.7, 124.4, 121.4, 74.5, 53.6, 29.6, 24.0, 13.2, 12.9 ppm.

20

【 0 0 7 0 】

(化合物4n)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.31 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.24-7.20 (m, 2H), 7.17-7.12 (m, 3H), 6.20-6.19 (m, 1H), 6.04 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H), 5.53 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 4.80 (dd,  $J = 2.8, 8.0$  Hz, 1H), 4.07 (dd,  $J = 8.0, 10.4$  Hz, 1H), 2.23 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 2.21-2.05 (m, 4H), 1.03 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.93 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 154.4, 148.0, 142.0, 141.8, 128.4, 128.1, 126.5, 121.3, 110.1, 107.7, 72.0, 49.8, 29.5, 23.9, 13.2, 12.9 ppm.

30

【 0 0 7 1 】

(化合物4o)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.32-7.25 (m, 2H), 7.22-7.20 (m, 3H), 5.44 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 3.66 (dd,  $J = 7.2, 10.4$  Hz, 1H), 3.54 (dd,  $J = 4.4, 7.2$  Hz, 1H), 2.21-2.02 (m, 4H), 1.58-1.50 (m, 1H), 1.03 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.93 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 147.1, 143.4, 128.8, 128.1, 126.4, 122.4, 79.6, 48.1, 29.6, 29.5, 23.8, 20.5, 15.9, 13.3, 13.1 ppm.

【 0 0 7 2 】

(化合物4p)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.31-7.37 (m, 2H), 7.22-7.26 (m, 3H), 5.48 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 3.76 (dd,  $J = 7.2, 9.6$  Hz, 1H), 3.55-3.58 (m, 1H), 2.05-2.22 (m, 4H), 1.92-1.90 (m, 1H), 1.74-1.90 (m, 3H), 1.58-1.64 (m, 2H), 1.14-1.36 (m, 5H), 1.06 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.96 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 147.0, 143.5, 128.7, 128.1, 126.3, 122.1, 79.2, 30.5, 29.4, 26.7, 26.6, 26.2, 23.8, 13.2, 13.1 ppm.

40

【 0 0 7 3 】

< 実施例 3 >

実施例 1 と同じ条件を用いて、表 2 に示すようにプロパルギル化合物を変更して、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を下表に示す。

50

【 0 0 7 4 】

【 化 1 4 】



【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

entry	R	5	Yield (%)	syn/anti (5)
1	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5a	79	>99:1
2	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5b	75	>99:1
3	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5c	78	>99:1
4	4-CF <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5d	77	>99:1
5	4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5e	78	>99:1
6	2-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5f	56	>99:1
7	2-vinyl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5g	67	>99:1
8	2-furyl	5h	69	>99:1
9	<i>i</i> -Pr	5i	73	>99:1
10	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5j	44	>99:1
11	<i>c</i> -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	5k	63	>99:1

10

20

【 0 0 7 6 】

(化合物5a)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.23-7.12 (m, 5H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.55 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.73 (dd, J = 7.6, 10.4 Hz, 1H), 2.30 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 2.15-1.98 (m, 4H), 1.03 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 158.1, 147.7, 142.2, 134.1, 129.1, 127.9, 127.3, 126.9, 121.7, 113.8, 78.4, 55.3, 52.3, 29.6, 23.9, 13.2, 13.0 ppm.

【 0 0 7 7 】

(化合物5b)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.24-7.15 (m, 5H), 7.12 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 2.4, 8.0 Hz, 2H), 6.60 (s, 1H), 5.57 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.77 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.75 (dd, J = 7.2, 10.4 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.32 (br, 1H), 2.18-1.98 (m, 4H), 1.04 (t, J = 8.0 Hz, 3H), 0.88 (t, J = 8.0 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 159.5, 148.0, 143.7, 142.1, 129.3, 127.9, 127.4, 126.8, 121.2, 120.8, 114.3, 111.7, 78.2, 55.2, 53.1, 29.6, 23.9, 13.21, 13.0 ppm.

【 0 0 7 8 】

(化合物5c)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.21-7.11 (m, 7H), 6.86 (dt, J = 1.2, 7.2 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 5.65 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.90 (dd, J = 2.0, 6.8 Hz, 1H), 4.32 (dd, J = 6.8, 10.4 Hz, 1H), 2.42 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 2.11-1.96 (m, 4H), 1.02 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) = 156.8, 147.5, 142.6, 130.8, 129.2, 127.6, 127.4, 127.0, 126.7, 120.8, 120.6, 110.9, 77.1, 55.5, 45.7, 29.5, 23.8, 13.05, 13.00 ppm.

【 0 0 7 9 】

(化合物5d)の分析値を示す：

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) = 7.45 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.24-7.12 (m, 7H), 5.58 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 4.78 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 3.85 (dd, J = 7.6, 9.6 Hz, 1H), 2.31 (s, 1H), 2.14-1.97 (m, 4H), 1.05 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 7.6 Hz, 3H)

30

40

50

ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 148.7, 146.2, 141.5, 129.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 32.8$  Hz), 128.6, 128.4, 127.1, 126.8, 124.8 (q,  $J_{\text{C-F}} = 4.9$  Hz), 124.4 (q,  $J_{\text{C-F}} = 271$  Hz), 120.8, 77.7, 53.2, 29.6, 23.9, 13.1, 12.9 ppm.

【 0 0 8 0 】

(化合物5e)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.85 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H), 7.21-7.16 (m, 3H), 7.15-7.10 (m, 4H), 5.58 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 4.77 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.84 (dd,  $J = 8.0, 10.4$  Hz, 1H), 2.41 (br, 1H), 2.15-1.98 (m, 4H), 1.04 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

10

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 167.1, 148.5, 147.7, 141.8, 129.6, 128.4, 128.2, 128.0, 127.6, 126.7, 120.9, 78.2, 53.2, 52.1, 29.5, 23.9, 13.1, 12.9 ppm.

【 0 0 8 1 】

(化合物5f)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.46 (dd,  $J = 1.2, 8.0$  Hz, 1H), 7.39 (dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, 1H), 7.30-7.18 (m, 6H), 7.03 (dt,  $J = 1.6, 7.6$  Hz, 1H), 5.62 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 4.90 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 4.42 (dd,  $J = 5.6, 9.6$  Hz, 1H), 2.049 (q,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 2.046 (q,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 1.981 (q,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 1.978 (q,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 1.00 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H), 0.76 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H) ppm.

20

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 148.4, 142.0, 133.0, 130.1, 127.9, 127.44, 127.40, 126.6, 124.8, 119.9, 76.84, 50.36, 29.4, 24.1, 13.0, 12.9 ppm.

【 0 0 8 2 】

(化合物5g)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.34 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.26-7.22 (m, 2H), 7.19-7.11 (m, 6H), 6.72 (dd,  $J = 10.8, 17.6$  Hz, 1H), 5.62 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 5.32 (dd,  $J = 1.2, 17.6$  Hz, 1H), 5.15 (dd,  $J = 1.2, 10.8$  Hz, 1H), 4.78 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.13 (dd,  $J = 7.6, 9.6$  Hz, 1H), 2.28 (br, 1H), 2.09-1.94 (m, 4H), 1.02 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.81 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

30

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 148.0, 142.1, 139.8, 137.4, 135.1, 128.1, 127.9, 127.8, 127.3, 127.0, 126.6, 126.5, 121.4, 116.8, 77.8, 47.9, 29.5, 24.0, 13.01, 12.96 ppm.

【 0 0 8 3 】

(化合物5h)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.28-7.20 (m, 6H), 7.03 (s, 1H), 6.10 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 5.34 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 4.76 (dd,  $J = 1.6, 7.2$  Hz, 1H), 3.75 (dd,  $J = 7.2, 10.4$  Hz, 1H), 2.25 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 2.11-1.96 (m, 4H), 1.02 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 147.7, 142.7, 142.1, 139.8, 128.0, 127.6, 127.1, 125.3, 120.5, 110.3, 77.6, 43.5, 29.5, 23.7, 13.2, 13.0 ppm.

【 0 0 8 4 】

(化合物5i)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.37-7.31 (m, 3 H), 7.28-7.24 (m, 2H), 5.12 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 4.55 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 2.45 (ddd,  $J = 4.4, 8.8, 10.4$  Hz, 1H), 2.12 (dq,  $J = 1.2, 7.6$  Hz, 2H), 2.02 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.53-1.45 (m, 1H), 1.05 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 0.91 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 0.85 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.80 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H) ppm.

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 150.0, 143.3, 128.3, 127.6, 127.1, 119.1, 75.4, 52.0, 29.6, 28.4, 23.5, 22.2, 17.5, 13.4, 13.2 ppm.

【 0 0 8 5 】

(化合物5j)の分析値を示す：

50

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.27-7.26 (m, 3H), 7.22-7.17 (m, 2H), 5.07 (d,  $J$  = 10.4 Hz, 1H), 4.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 2.34 (ddd,  $J$  = 7.2, 8.0, 10.4 Hz, 1H), 2.03 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.96 (br, 1H), 1.88 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.71-1.44 (m, 6H), 0.98 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H), 0.80 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 149.1, 143.5, 128.2, 127.4, 127.0, 120.0, 74.6, 51.8, 38.8, 32.5, 29.5, 28.7, 26.6, 23.4, 13.4, 13.1 ppm.

【 0 0 8 6 】

(化合物5k)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.31-7.22 (m, 5H), 4.94 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 2.39-2.32 (m, 1H), 2.23-2.16 (m, 1H), 2.04-1.92 (m, 4H), 1.85-1.62 (m, 4H), 0.96 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 3H), 0.91 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 3H) ppm.

10

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 144.4, 141.8, 128.8, 127.63, 127.59, 127.4, 78.9, 48.3, 31.2, 30.9, 28.6, 23.1, 16.2, 13.2, 12.6 ppm.

【 0 0 8 7 】

< 実施例 4 >

実施例 1 と同じ条件を用いて、表 3 に示すようにホウ素化合物を変更して、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を下表に示す。

【 0 0 8 8 】

【 化 1 5 】



20

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

entry	R	6	Yield (%)	<i>synlanti</i> (6)
1	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	6a	27	>99:1
2	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	6b	14	>99:1
3	<i>n</i> -Bu	6c	70	>99:1

30

【 0 0 9 0 】

(化合物6a)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.32-7.28 (m, 4H), 7.23-7.14 (m, 10H), 7.11-7.06 (m, 4H), 6.98-6.96 (m, 2H), 5.64 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 1H), 4.68 (dd,  $J$  = 1.6, 7.2 Hz, 1H), 3.71 (dd,  $J$  = 7.2, 10.0 Hz, 1H), 2.85-2.73 (m, 2H), 2.56-2.49 (m, 2H), 2.47-2.38 (m, 3H), 2.36-2.27 (m, 1H), 1.95 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 142.3, 142.1, 141.9, 141.8, 128.58, 128.56, 128.54, 128.45, 128.42, 128.0, 127.4, 126.7, 126.5, 126.1, 125.3, 78.4, 53.3, 38.9, 34.6, 34.5, 32.9 ppm.

40

【 0 0 9 1 】

(化合物6b)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.30-7.27 (m, 4H), 7.22-7.13 (m, 10H), 7.11-7.08 (m, 4H), 7.01-6.99 (m, 2H), 5.66 (d,  $J$  = 10.0 Hz, 1H), 4.75 (dd,  $J$  = 1.6, 7.2 Hz, 1H), 3.65 (dd,  $J$  = 7.2, 10.0 Hz, 1H), 2.56 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.49 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.18 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 2.12-1.93 (m, 4H), 1.76-1.68 (m, 2H), 1.61-1.48 (m, 2H) ppm.

【 0 0 9 2 】

50



(化合物6c)の分析値を示す：

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) = 7.23-7.12 (m, 8H), 7.07-7.05 (m, 2H), 5.62 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 4.77 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.77 (dd,  $J = 8.0, 10.4$  Hz, 1H), 2.32 (br, 1H), 2.10-1.94 (m, 4H), 1.45-1.36 (m, 2H), 1.33-1.19 (m, 6H), 0.91 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.85 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) = 145.3, 142.2, 142.1, 128.4, 128.38, 127.9, 127.4, 126.8, 126.4, 123.0, 78.4, 53.3, 37.1, 30.7, 30.6, 30.4, 23.0, 22.7, 14.2, 14.1 ppm.

【 0 0 9 3 】

以上の結果から、本発明の製造方法によれば、三置換オレフィンを有するホモアリルアルコール誘導体を良好な収率かつジアステレオ選択性で製造できることが明らかである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 37/20	(2006.01)	C 0 7 C 37/20	
C 0 7 C 39/21	(2006.01)	C 0 7 C 39/21	
C 0 7 C 33/48	(2006.01)	C 0 7 C 33/48	
C 0 7 C 201/12	(2006.01)	C 0 7 C 201/12	
C 0 7 C 205/19	(2006.01)	C 0 7 C 205/19	
C 0 7 C 253/30	(2006.01)	C 0 7 C 253/30	
C 0 7 C 255/53	(2006.01)	C 0 7 C 255/53	
C 0 7 C 67/333	(2006.01)	C 0 7 C 67/333	
C 0 7 C 69/76	(2006.01)	C 0 7 C 69/76	A
C 0 7 C 33/34	(2006.01)	C 0 7 C 33/34	A
C 0 7 B 53/00	(2006.01)	C 0 7 B 53/00	A
C 0 7 D 333/16	(2006.01)	C 0 7 D 333/16	
C 0 7 D 307/44	(2006.01)	C 0 7 D 307/44	
C 0 7 D 307/42	(2006.01)	C 0 7 D 307/42	

Fターム(参考) 4C037 HA06 HA07

4H006 AA02 AC21 AC22 AC41 AC81 BB25 BB31 BJ50 BN10 FC22  
FC52 FC74 FE11 FE13 GP03 KA34 KC30 QN30