

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/115519

発行日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(43) 国際公開日 平成27年8月6日(2015.8.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C07D 213/40 (2006.01)	C07D 213/40	4C055
B01J 31/22 (2006.01)	B01J 31/22	4G169

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

出願番号 特願2015-560000 (P2015-560000)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/052450	
(22) 国際出願日 平成27年1月29日(2015.1.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-15211 (P2014-15211)	(74) 代理人 110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(32) 優先日 平成26年1月30日(2014.1.30)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 園信 洋一郎 東京都文京区白山4-33-21-305
	(72) 発明者 金井 求 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピピリジル化合物

(57) 【要約】

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の提供。

一般式(1)

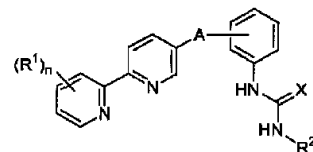
(式中、Aは、単結合、ビニレン基又はエチニレン基を示し；

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；

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し；

nは1~4の数を示す。)



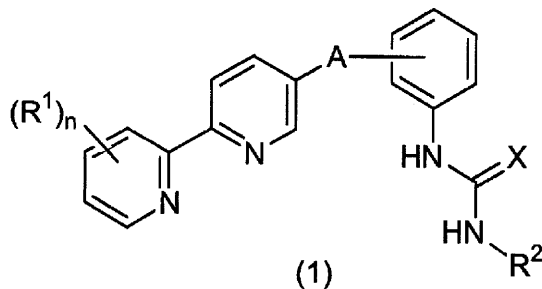
(1)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



10

(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；

20

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。

【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】

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請求項1又は2のピピリジル化合物。

30

【請求項 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のアリアル基、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のアリア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。

40

【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】

50

【 0 0 0 2 】

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。

【 0 0 0 3 】

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）。

10

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 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

【 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

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

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。

30

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 】

【 0 0 0 6 】

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。

40

【 0 0 0 7 】

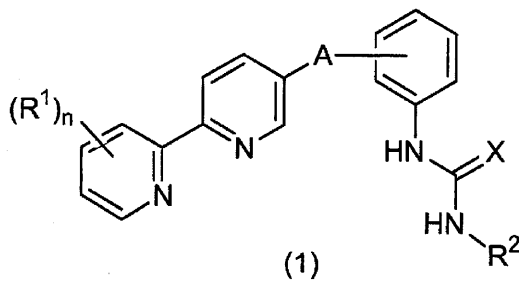
すなわち、本発明は、次の〔 1 〕 ~ 〔 6 〕を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

〔 1 〕 一般式 (1)

【 0 0 0 9 】

【化 1】



10

【 0 0 1 0】

(式中、Aは、単結合、ビニレン基(-CH=CH-)又はエチニレン基(-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；

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；

20

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のアリアル基、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のアリアルオキシ基である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のピピリジル化合物。

30

〔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】

【 0 0 1 1】

40

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】

【 0 0 1 2】

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。

【 0 0 1 3】

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

50

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い。

10

【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。

20

【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、プロベニル基、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。

30

【0019】

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。

【0020】

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。

40

【0021】

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、ハロゲン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、ハロゲン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、ハロゲンC₁₋₆アルキル基等が挙げられる。

【0022】

nは1～4個の数を示し、1又は2個がより好ましい。

【0023】

50

また、 R^1 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。

【0024】

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ロキシ基を示す。

【0025】

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。

10

【0026】

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- C_{1-6} アルキル基、ナフチル- C_{1-6} アルキル基等が挙げられる。

20

【0027】

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。アリーロキシ基としては、 C_{6-10} アリーロキシ基が挙げられ、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、ハロゲン 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、アリーロ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、ハロゲン C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等が挙げられる。

30

【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。

40

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、ハロゲン 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

50

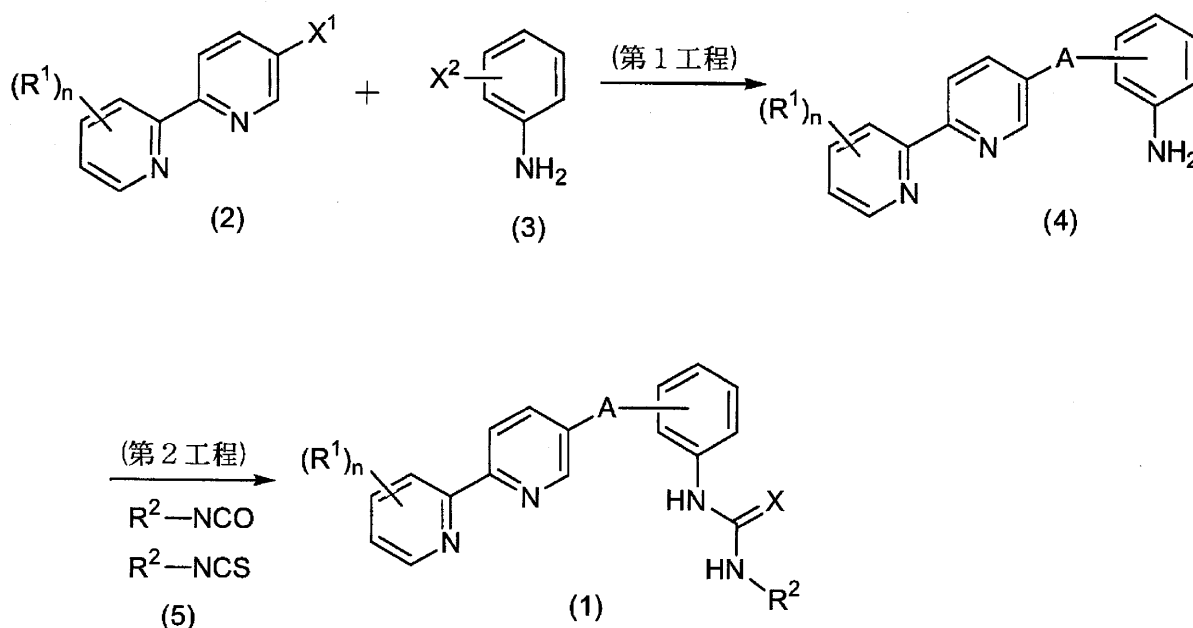
1-6アルキル基、ハロゲン C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基等)を有していてもよいフェニル基である。

【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。

【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、DPPPFなど)、ビス(ジホスフィノ)フェロセン(DPPPF)、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。

【0037】

化合物(3)において、 X^2 がエチニレン基の場合には、パラジウム触媒、銅触媒及び

10

20

30

40

50

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。

【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。

【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)等にピピリジル化合物(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0.50~10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、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

10

20

30

40

50

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。

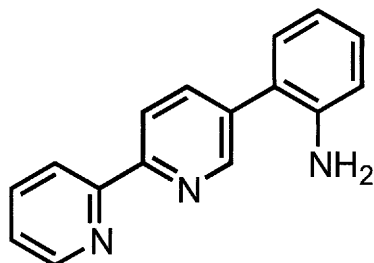
【0048】

実施例 1

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

【0049】

【化3】



10

【0050】

20

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 °C 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 °C 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。

30

【0051】

59% yield; white solid; R_f = 0.50 (hexane/ethyl acetate = 1/1); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 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); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 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 C₁₆H₁₃N₃Na ([M+Na]⁺) 270.1002, Found 270.1007.

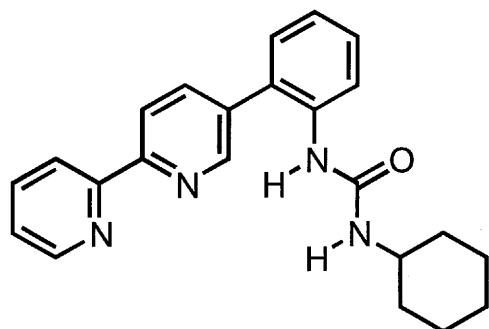
40

【0052】

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

【0053】

【化4】



10

【0054】

2 - ([2, 2' - ビピリジン] - 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。

【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.

20

【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。

30

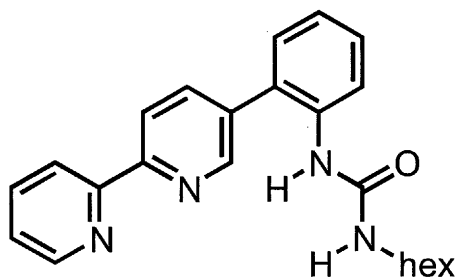
【0057】

実施例 2

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

【0058】

【化5】



40

【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

50

(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}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.

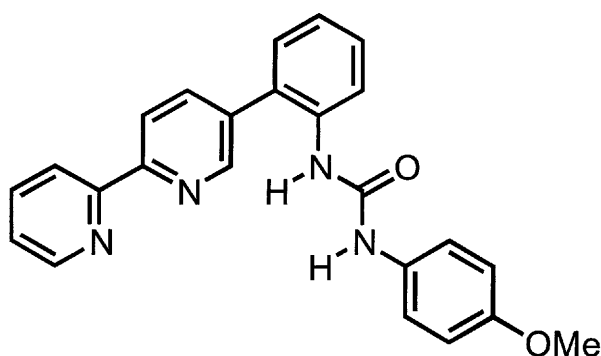
【 0 0 6 0 】

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

【 0 0 6 1 】

【 化 6 】



10

20

【 0 0 6 2 】

6.5% yield; white solid; $R_f = 0.50$ (hexane/ethyl acetate = 1/2); ^1H 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}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 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.

30

【 0 0 6 3 】

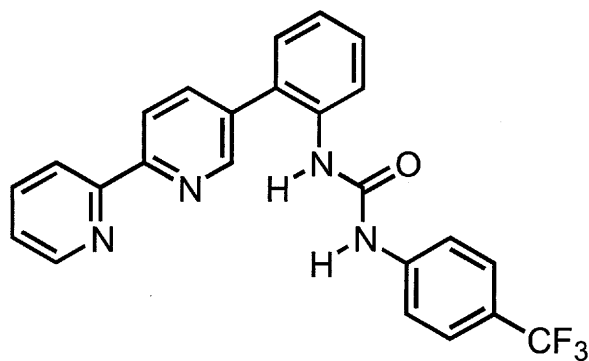
実施例 4

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

【 0 0 6 4 】

40

【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) 118.1, 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

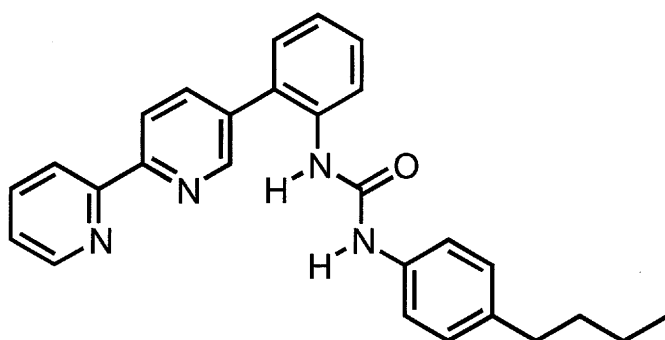
【0066】

実施例5

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

【0067】

【化8】



30

【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, 153.6, 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 445.1

40

50

989.

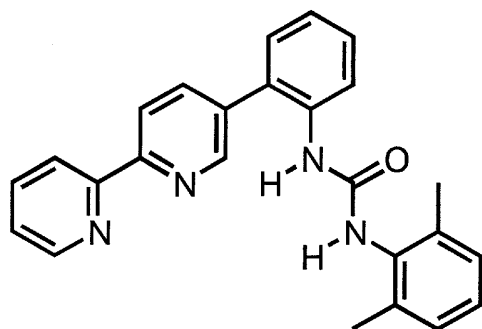
【 0 0 6 9 】

実施例 6

1 - (2 - ([2 , 2 ' - ピピリジン] - 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

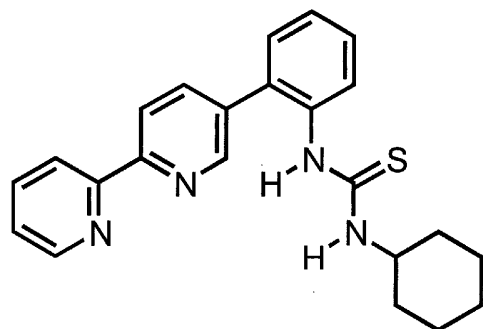
【 0 0 7 2 】

実施例 7

1 - (2 - ([2 , 2 ' - ピピリジン] - 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.

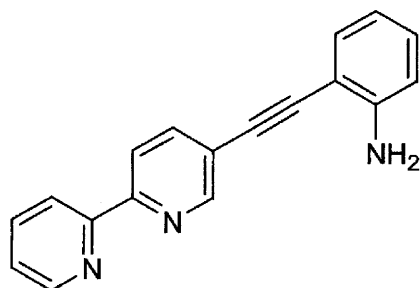
【0075】

実施例 8

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

【0076】

【化11】



10

【0077】

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (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 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、得られたる液を水 (20 mL) で洗浄、ジエチルエーテル (3 \times 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。

20

【0078】

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

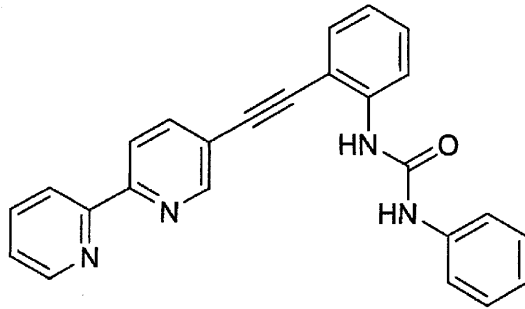
【0079】

(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

【0080】

40

【化 1 2】



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

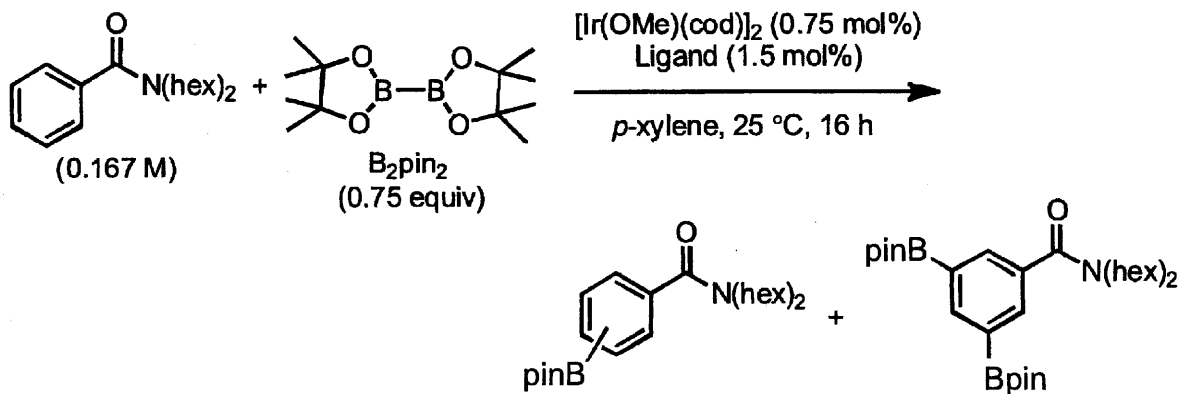
(1) イリジウム触媒による芳香族化合物のメタ位選択的なホウ素化

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-(2,2'-ビピリジン)-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 1 3】



40

【0085】

得られた化合物は以下の通りであった。

【0086】

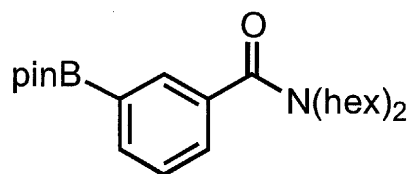
N,N -ジヘキシル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラ

50

ン - 2 - イル) ベンズアミド

【 0 0 8 7 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 8 8 】

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.

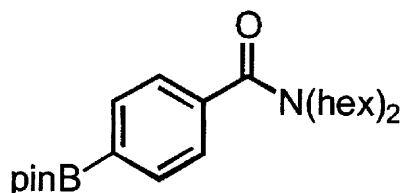
20

【 0 0 8 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) ベンズアミド

【 0 0 9 0 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 9 1 】

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 $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{BNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 438.3150, Found 438.3170.

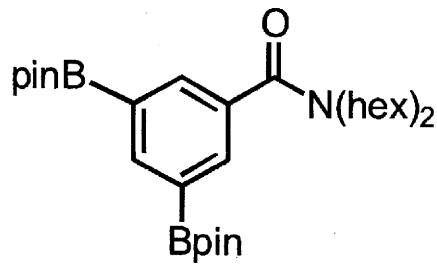
40

【 0 0 9 2 】

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

【 0 0 9 3 】

【化16】



10

【0094】

3.0% yield; colorless oil; ^1H 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}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}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】

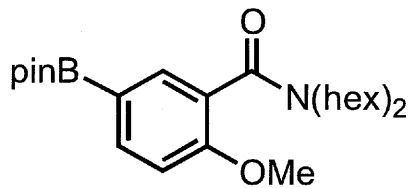
(1) の配位子を用いて、(1) と同様に以下化合物を得た ((2) ~ (27))

20

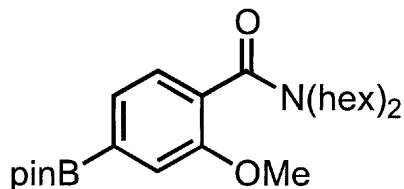
(2) N,N-ジヘキシル-2-メトキシ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド、およびN,N-ジヘキシル-2-メトキシ-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンズアミド

【0096】

【化17】



30



40

【0097】

63% yield [meta/para = 7.5]; colorless oil; ^{11}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 $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BNNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 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: ^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), 1.16-1.50 (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}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

50

.5, 55.4, 83.7, 110.1, 126.6, 134.4, 137.0, 157.8, 169.2.

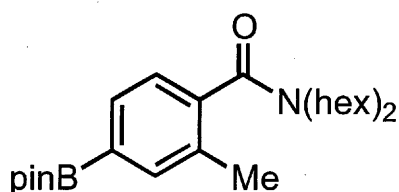
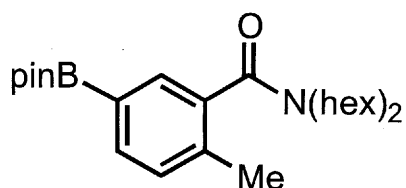
N,N - ジヘキシル - 2 - メトキシ - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.06-1.08 (m, 4H), 1.18-1.50 (m, 20H), 1.62-1.64 (m, 4H), 3.01-3.04 (m, 2H), 3.48-3.49 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 7.17 (d, J = 7.2 Hz, 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.

【 0 0 9 8 】

(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

【 0 0 9 9 】

【 化 1 8 】



【 0 1 0 0 】

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 $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 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;

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.

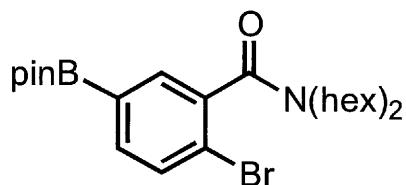
【 0 1 0 1 】

(4) 2 - ブロモ - N,N - ジヘキシル - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 ,

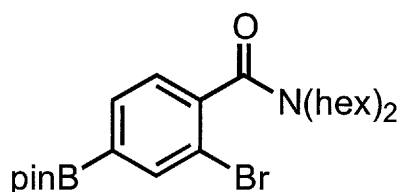
2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および 2 - プロモ - N,N - ジヘキシル - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

【 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.

20

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: ^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.

30

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: ^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.

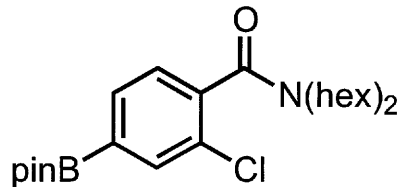
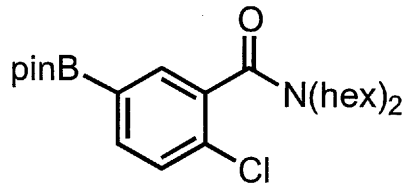
【 0 1 0 4 】

(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

40

【 0 1 0 5 】

【化20】



10

【0106】

84% yield [meta/para = 12]; pale yellow oil; HRMS (ESI⁺) Calcd for C₂₅H₄₁BCINNaO₃ ([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

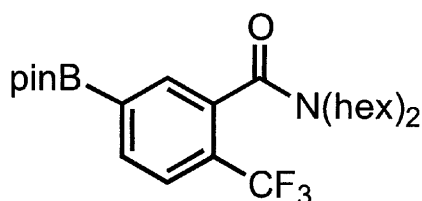
【0107】

(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)

50

, 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, 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 $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BF}_3\text{NNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 506.3024, Found 506.3018.

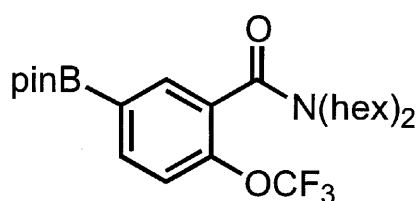
【 0 1 1 0 】

(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

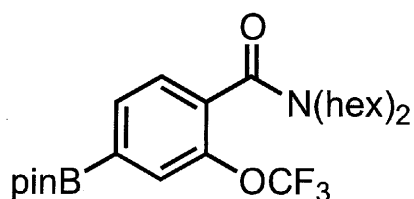
10

【 0 1 1 1 】

【 化 2 2 】



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 $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BF}_3\text{NNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 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.

40

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.

【 0 1 1 3 】

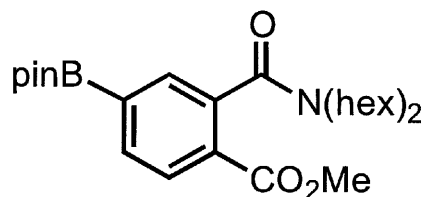
(8) 2-(ジヘキシルカルバモイル)-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-(トリフルオロメトキシ)ベンズアミド

50

, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) 安息香酸メチル

【 0 1 1 4 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 1 5 】

96% yield; pale yellow oil; ^1H 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}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}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 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{BNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 496.3205, Found 496.3186.

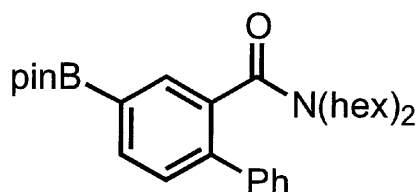
20

【 0 1 1 6 】

(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 ' - ビフェニル] - 2 - カルボキシアミド

【 0 1 1 7 】

【 化 2 4 】



30

【 0 1 1 8 】

26% yield; colorless oil; ^1H 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}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}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 $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 514.3463, Found 514.3452.

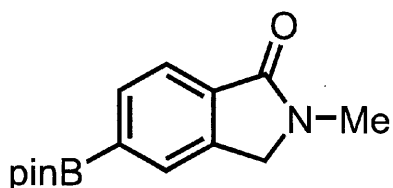
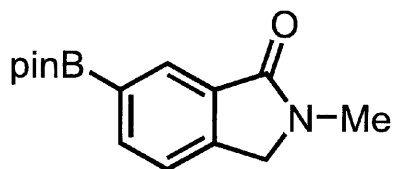
40

【 0 1 1 9 】

(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

【 0 1 2 0 】

【化 2 5】



10

【 0 1 2 1】

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.

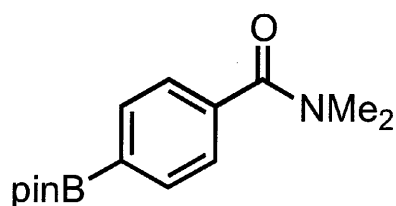
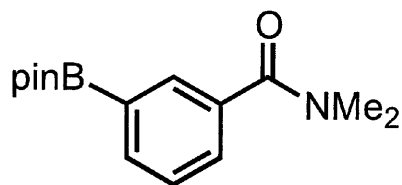
【 0 1 2 2】

(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

【 0 1 2 3】

【化 2 6】



40

【 0 1 2 4】

41% yield [meta/para = 13]; white solid; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (

50

neat, ν / cm^{-1}) 2978, 1634, 1482, 1356, 1267, 1213, 965, 812, 709, 671; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 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, CDCl_3) 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); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 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, 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.

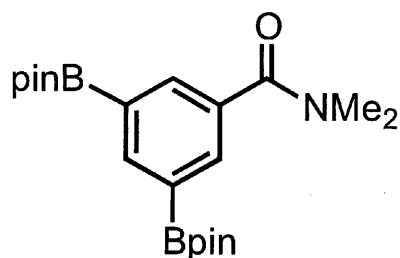
10

【 0 1 2 5 】

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

【 0 1 2 6 】

【 化 2 7 】



20

【 0 1 2 7 】

11% yield; white solid; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 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); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 25.0, 35.3, 39.8, 84.1, 135.5, 135.9, 142.1, 171.9; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.6; IR (neat, ν / cm^{-1}) 2978, 1636, 1594, 1380, 1330, 1213, 1142, 889, 755, 689; HRMS (ESI⁺) Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 424.2437, Found 424.2455.

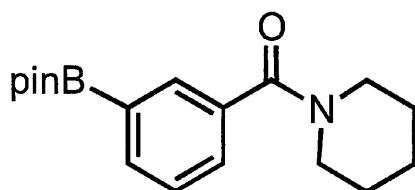
30

【 0 1 2 8 】

(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

【 0 1 2 9 】

【 化 2 8 】



40

【 0 1 3 0 】

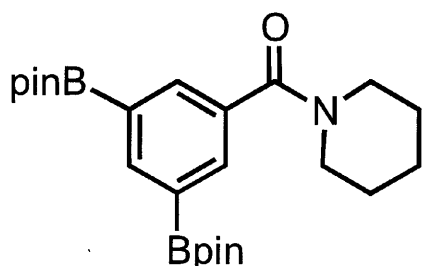
50% yield; white solid; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.34 (s, 12H), 1.48-1.51 (m, 2H), 1.63-1.70 (m, 4H), 3.29-3.37 (m, 2H), 3.67-3.73 (m, 2H), 7.38 (dd, $J = 7.6, 6.7$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.81-7.82 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 24.7, 25.0, 25.7, 26.6, 43.1, 48.9, 84.1, 127.8, 129.5, 133.1, 135.7, 136

50

.1, 170.4; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 30.8; IR (neat, / cm^{-1}) 2938, 1714, 1626, 1358, 1271, 1143, 1094, 964, 859, 754, 666; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 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 $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{NNaO}_5$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 464.2750, Found 464.2728.

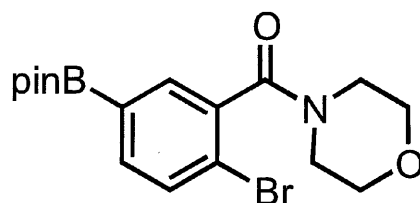
20

【 0 1 3 3 】

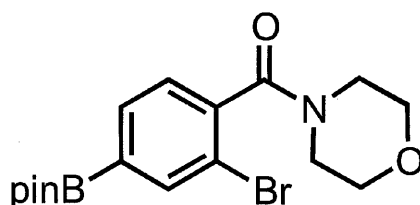
(13) (2 - ブロモ - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン、および (2 - ブロモ - 4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル) - 4 - モルフォリニルメタノン

【 0 1 3 4 】

【化 3 0】



30



40

【 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 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BBBrNNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 418.0801, Found 418.0791.

(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, $J = 1$

50

.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-プロモ-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: ^1H 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}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.

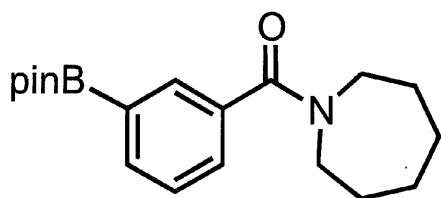
【0136】

(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

10

【0137】

【化31】



20

【0138】

36% yield; white solid; ^1H 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}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}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.

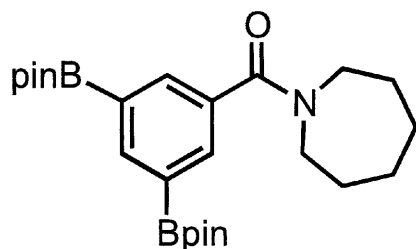
【0139】

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

30

【0140】

【化32】



40

【0141】

12% yield; white solid; ^1H 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}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}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】

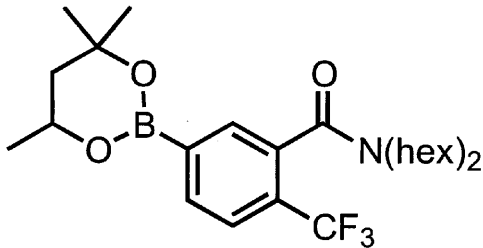
(15) N,N-ジヘキシル-2-(トリフルオロメチル)-5-(4,4,6-トリメチル

50

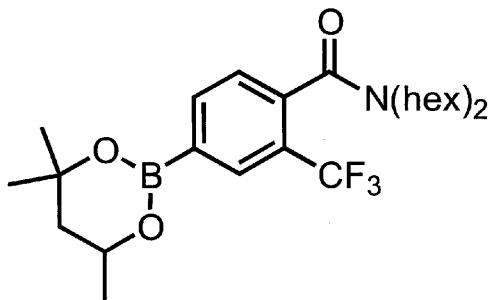
- 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド、および N,N - ジヘキシル - 2 - (トリフルオロメチル) - 4 - (4, 4, 6 - トリメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンズアミド

【 0 1 4 3 】

【 化 3 3 】



10



20

【 0 1 4 4 】

62% yield [meta/para = 5.3]; colorless oil; ^{11}B NMR (130 MHz, CDCl_3) 26.2; ; 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 = 32.3 Hz), 132.9, 133.9, 169.2; ^{19}F NMR (368 MHz, CDCl_3) -61.9.

30

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

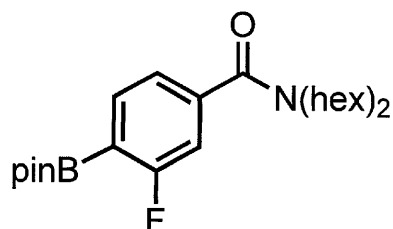
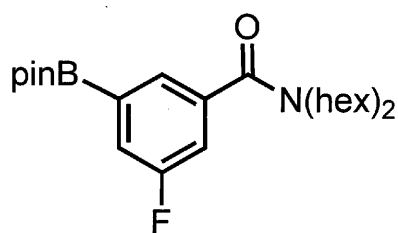
【 0 1 4 5 】

(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

50

【 0 1 4 6 】

【 化 3 4 】



10

【 0 1 4 7 】

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.

20

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).

30

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).

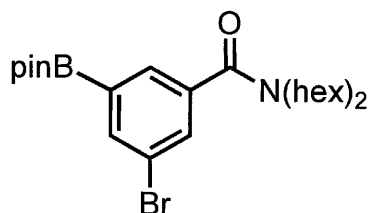
【 0 1 4 8 】

(17) 3 - 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

40

【 0 1 4 9 】

【化35】



【0150】

10

86% yield; pale yellow oil; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.83 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 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); $^{13}\text{C NMR}$ (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; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 30.7; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 2857, 1635, 1435, 1348, 1143, 965, 964, 885, 704; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{BBrNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 516.2255, Found 516.2255.

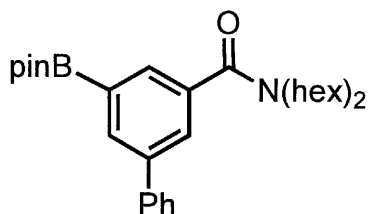
【0151】

20

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

【0152】

【化36】



30

【0153】

81% yield; pale yellow oil; $^1\text{H NMR}$ (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); $^{13}\text{C NMR}$ (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, 84.2, 127.3, 127.6, 128.0, 128.8, 131.6, 134.1, 137.5, 140.6, 140.8, 171.6; $^{11}\text{B NMR}$ (130 MHz, CDCl_3) 32.5; IR (neat, cm^{-1}) 2929, 2857, 1634, 1411, 1321, 1144, 966, 894, 756, 698; HRMS (ESI^+) Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BNNaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 514.3463, Found 514.3456.

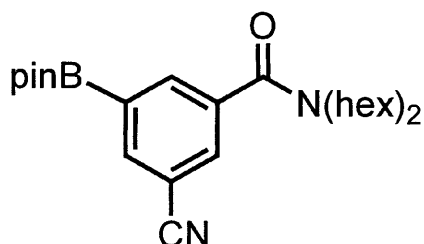
40

【0154】

(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-ジオキサポロラン-2-イル)ベンズアミド

【0155】

【化37】



【0156】

10

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 $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{NaO}_3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 463.3102, Found 463.3124.

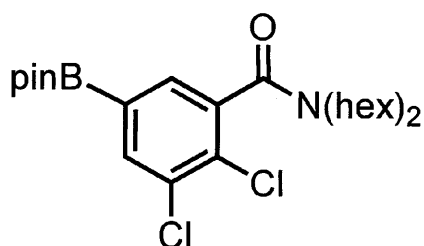
【0157】

20

(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

【0158】

【化38】



30

【0159】

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, 20H), 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.

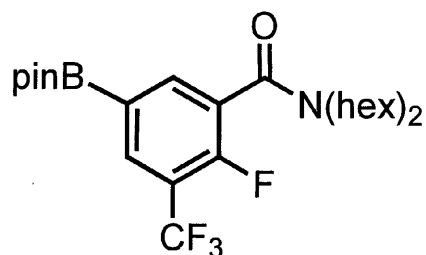
40

【0160】

(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

【0161】

【化39】



【0162】

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, 20H), 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.

10

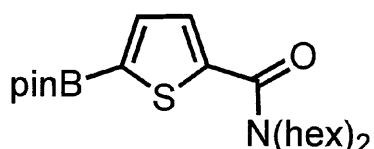
20

【0163】

(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)チオフエン)カルボキシアミド

【0164】

【化40】



30

【0165】

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 $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BNNaO}_3\text{S}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 444.2720, Found 444.2731.

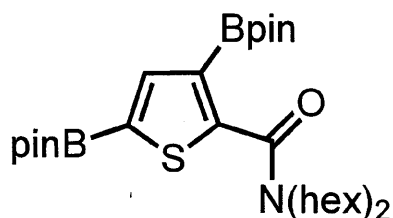
40

【0166】

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)チオフエン)カルボキシアミド

【0167】

【化41】



【0168】

10

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.

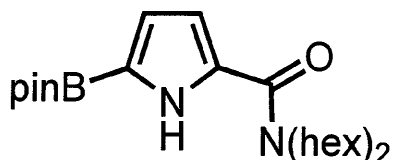
【0169】

(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)-1H-ピロール-2-カルボキシアミド

20

【0170】

【化42】



【0171】

30

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 (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.

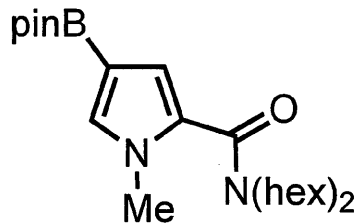
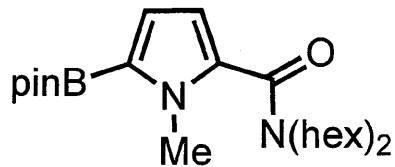
【0172】

(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

40

【0173】

【化 4 3】



10

【 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.

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) - 1 H - 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.

20

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) - 1 H - 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.

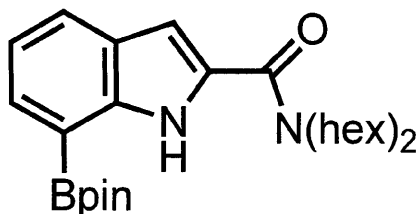
30

【 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) - 1 H - インドール) - 2 - カルボキシアミド

【 0 1 7 6 】

【化 4 4】



40

【 0 1 7 7 】

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.

50

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.

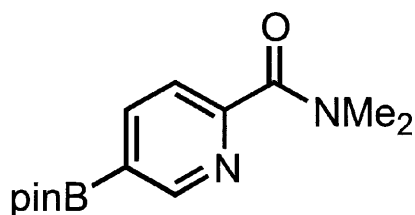
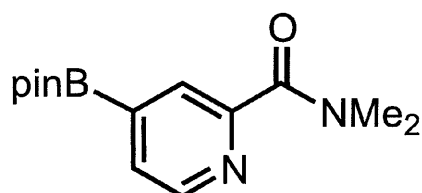
【 0 1 7 8 】

(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

【 0 1 7 9 】

10

【化45】



20

【 0 1 8 0 】

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.

30

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

40

【 0 1 8 1 】

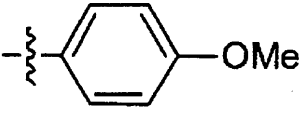
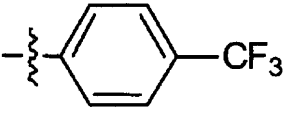
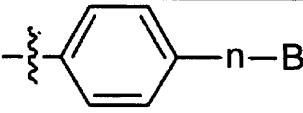
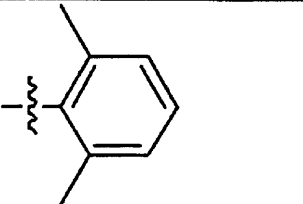
以上の結果、本発明触媒を用いて芳香族化合物をホウ素化すれば、メタ位に選択的にホウ素化されることがわかる。

【 0 1 8 2 】

(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。

【 0 1 8 3 】

【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

10

20

【0184】

実施例 10

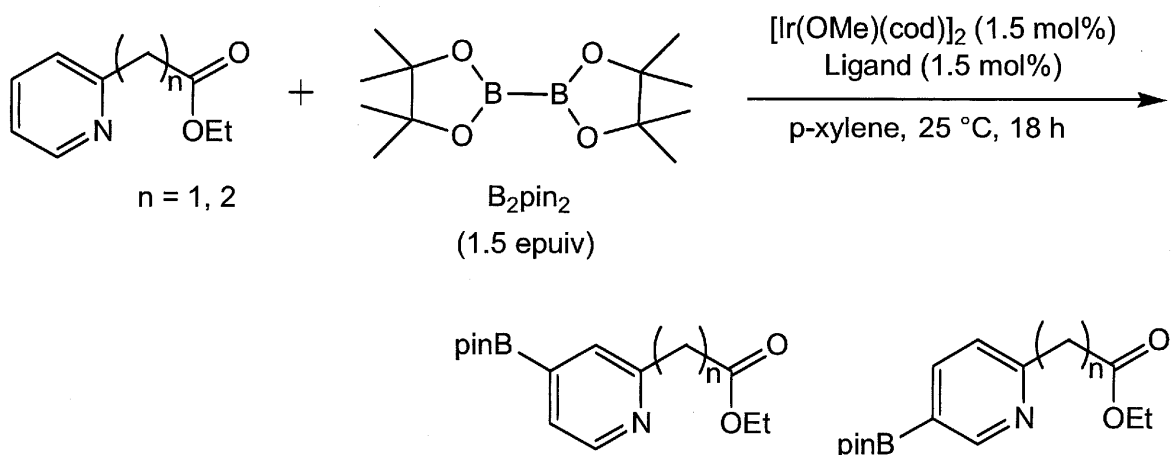
(1) ホウ素化反応の基質である置換芳香族化合物として、アルコキシカルボニル置換ピリジンおよびアルコキシカルボニルメチル置換ピリジンをを用い、実施例 9 (1) と同様にしてホウ素化反応を行った。

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 °C 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。

30

【0185】

【化 46】



40

50

【 0 1 8 6 】

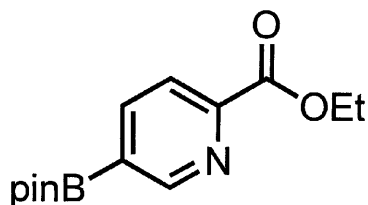
得られた化合物は以下の通りであった。

【 0 1 8 7 】

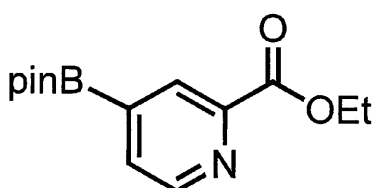
5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート、および 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン - 2 - カルボキシレート

【 0 1 8 8 】

【 化 4 7 】



10



20

【 0 1 8 9 】

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.

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

30

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, 3 H), 3.13 (s, 3H), 7.65 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 5.8$ Hz, 1 H).

【 0 1 9 0 】

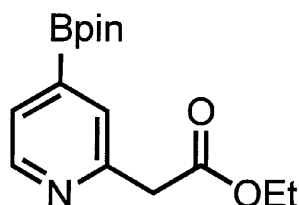
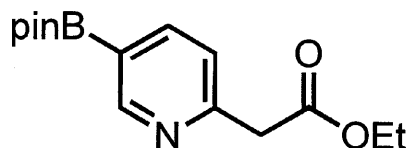
(1) の配位子を用いて、(1) と同様にして以下の化合物を得た。

(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

40

【 0 1 9 1 】

【化 4 8】



10

【 0 1 9 2】

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 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BNaO}_4$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 314.1540, Found 314.1539.

20

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.

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.

30

【 0 1 9 3】

実施例 1 1

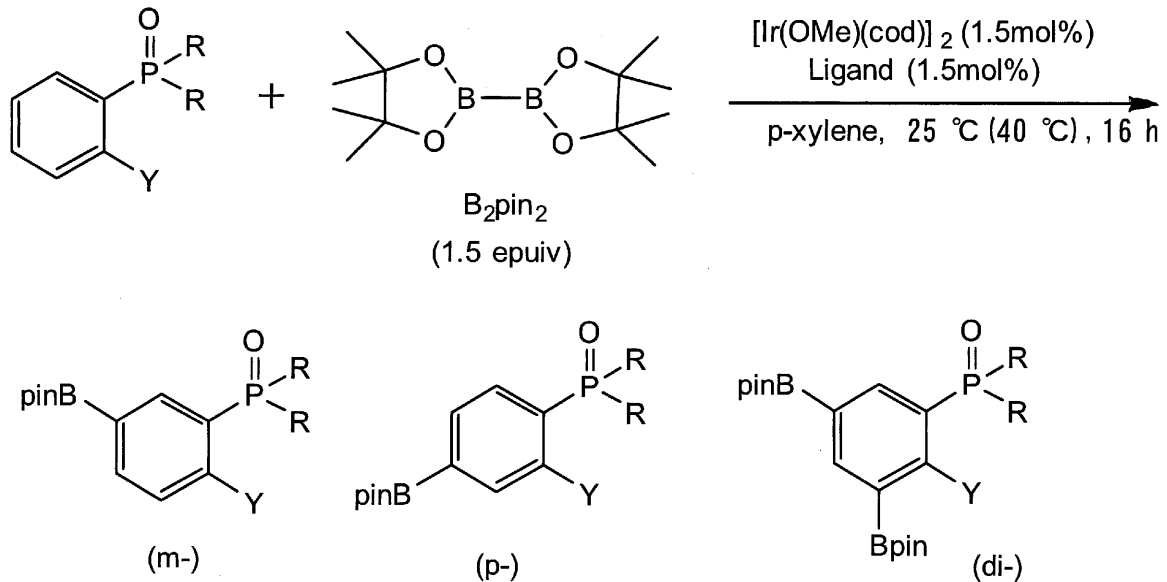
(1) ホウ素化反応の基質である置換芳香族化合物として、ホスフェート、ホスフィンジアミド又はホスフィンオキシド置換ベンゼンを用い、実施例 9 と同様にしてホウ素化反応を行った。

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 ' - ビピリジン] - 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。

40

【 0 1 9 4】

【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】

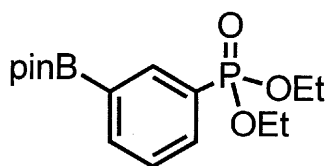
得られた化合物は以下の通りであった。

【0197】

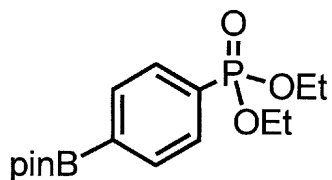
3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニルホスフォネート、および4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニルホスフォネート

【0198】

【化50】



30



40

【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.

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 =

50

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), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 16.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz), 84.0, 127.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 187$ Hz), 127.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.0$ Hz), 134.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$ Hz), 138.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz), 138.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ 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, $J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz), 84.0, 130.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 185$ Hz), 130.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz), 134.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.0$ Hz).

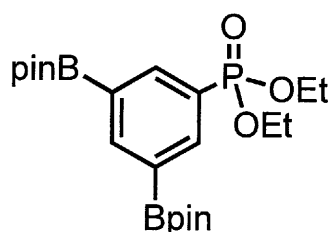
10

【0200】

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

【0201】

【化51】



20

【0202】

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, $J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz), 84.0, 127.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 187$ Hz), 140.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$ Hz), 144.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.9$ 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.

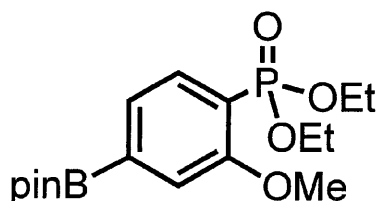
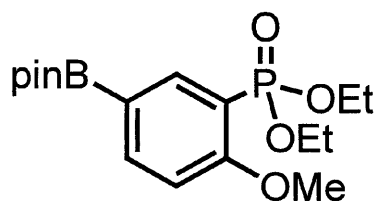
30

【0203】

(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

【0204】

【化 5 2】



10

【 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.

20

(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).

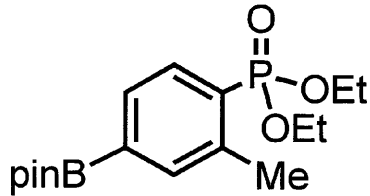
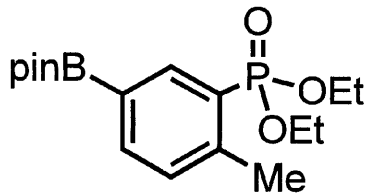
30

【 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53】



10

【0208】

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 337.1666.

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)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, $J_{\text{C-P}} = 183$ Hz), 130.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz), 138.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz), 140.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$ Hz), 144.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.3$ 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, $J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz), 20.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz), 24.8, 61.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz), 84.0, 129.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 181$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.4$ Hz), 133.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.8$ Hz), 137.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.4$ Hz), 140.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.8$ Hz).

30

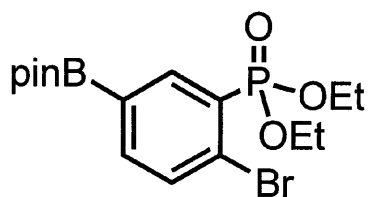
【0209】

(4)-(2-ブromo-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】

40

【化54】



【0211】

65% yield; pale yellow oil; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 1.29 (s, 12H), 1.32 (t, J

50

= 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, $J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz), 24.8, 62.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz), 84.2, 128.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz), 128.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 191$ Hz), 133.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.6$ Hz), 139.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz), 142.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.4$ 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 $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BBrNaO}_5\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 441.0614, Found 441.0602.

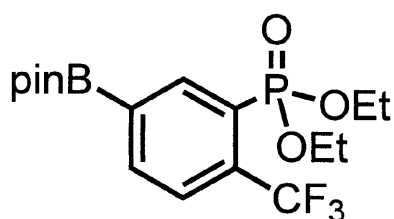
【 0 2 1 2 】

10

(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

【 0 2 1 3 】

【 化 5 5 】



20

【 0 2 1 4 】

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, $J_{\text{C-P}} = 6.6$ Hz), 24.8, 62.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz), 84.5, 121.9 (qd, $J_{\text{C-F}}, \text{C-P} = 273, 4.7$ Hz), 126.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 184$ Hz), 127.4 (dq, $J_{\text{C-F}}, \text{C-P} = 6.1, 10.8$ Hz), 134.3 (qd, $J_{\text{C-F}}, \text{C-P} = 32.4, 7.5$ Hz), 138.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz), 142.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.4$ 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 $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BF}_3\text{NaO}_5\text{P}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) 431.1382, Found 431.1379.

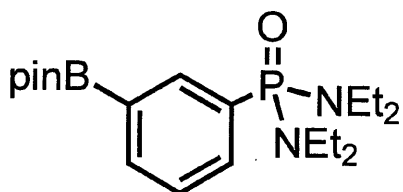
30

【 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 】



40

【 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, $J_{\text{C-P}} = 2.4$ Hz), 24.9, 38.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz), 83.9, 127.5 (d,

50

$J_{C-P} = 12.0$ 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.

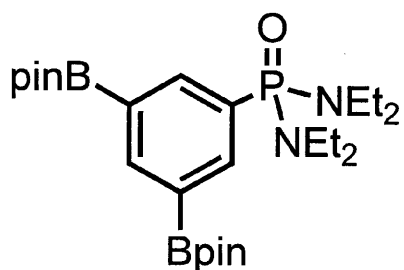
【0218】

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

【0219】

【化57】

10



【0220】

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.

20

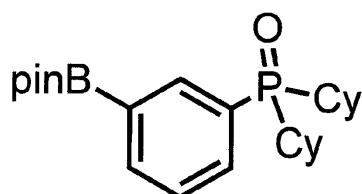
【0221】

(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

30

【0222】

【化58】



40

【0223】

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, $J_{C-P} = 66.0$ Hz), 84.0, 127.4-127.6 (m), 129.1 (d, $J_{C-P} = 85.2$ 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

50

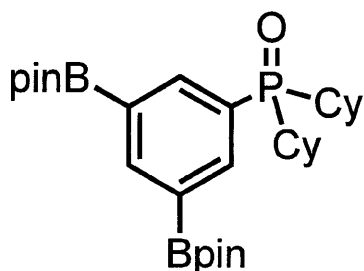
$C_{24}H_{38}BNaO_3P$ ($[M+Na]^+$) 439.2549, Found 439.2567.

【 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 】



10

【 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, $J_{C-P} = 67.2$ Hz), 84.0, 128.5 (d, $J_{C-P} = 85.2$ Hz), 140.2 (d, $J_{C-P} = 7.2$ 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 $C_{30}H_{50}B_2O_5P$ ($[M+H]^+$) 543.3582, Found. 543.3588.

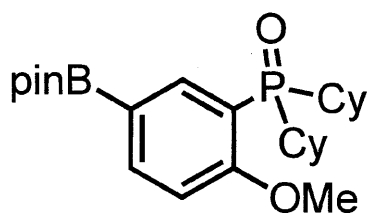
20

【 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 6 0 】



30

【 0 2 2 9 】

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, $J_{C-P} = 3.8$ Hz), 25.9, 26.1 (d, $J_{C-P} = 3.8$ Hz), 26.6 (d, $J_{C-P} = 12.3$ Hz), 26.9 (d, $J_{C-P} = 14.1$ Hz), 36.9 (d, $J_{C-P} = 67.7$ Hz), 55.1, 83.7, 109.3 (d, $J_{C-P} = 6.9$ Hz), 118.3 (d, $J_{C-P} = 83.8$ Hz), 140.1 (d, $J_{C-P} = 1.9$ Hz), 142.8 (d, $J_{C-P} = 3.8$ Hz), 161.5 (d, $J_{C-P} = 5.6$ Hz); ^{11}B NMR (130 MHz, $CDCl_3$) 29.8; ^{31}P NMR (158 MHz, $CDCl_3$) 59.5; IR (KBr, 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 $C_{25}H_{40}BNaO_4P$ ($[M+Na]^+$) 469.2655, Found 469.2668.

40

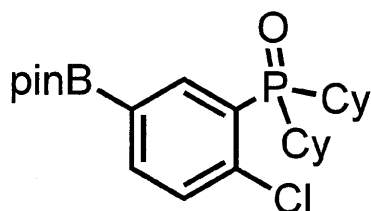
【 0 2 3 0 】

50

(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】



10

【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, 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 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BClO}_3\text{P}$ ([M+H] $^+$) 451.2340, Found 451.2341.

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/052450
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D213/53(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F5/04(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D213/53, B01J31/22, C07B61/00, C07F5/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X A	JIA, Chuandong et al, De Novo structure-based design of ion-pair triple-stranded helicates, INORGANIC CHEMISTRY, 2014.03.26, Vol.53, pp.3893-3898	1-4 5-6
A	KITCHEN, Jonathan A. et al, Synthesis, structural characterisation and luminescent anion sensing studies of a Ru(II)polypyridyl complex featuring an aryl urea derivatised 2,2'-bpy auxiliary ligand, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2012, Vol.381, pp.236-242	1-6
A	ISHIYAMA, Tatsuo et al, Mild iridium-catalyzed borylation of arenes. High turnover numbers, room temperature reactions, and isolation of a potential intermediate, J.AM.CHEM.SOC., 2002, Vol.124, No.3, pp.390-391	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 April 2015 (03.04.15)		Date of mailing of the international search report 14 April 2015 (14.04.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052450

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-224575 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text (Family: none)	1-6
A	CUSTELCEAN, Radu et al, Ion-pair triple helicates and mesocates self-assembled from ditopic 2,2'-bipyridine-bis(urea) ligands and Ni(II) or Fe(II) sulfate salts, CHEM.COMMUN., 2012, Vol.48, pp.7438-7440	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 2 4 5 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D213/53(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F5/04(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D213/53, B01J31/22, C07B61/00, C07F5/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
P X A	JIA, Chuandong et al, De Novo structure-based design of ion-pair triple-stranded helicates, INORGANIC CHEMISTRY, 2014.03.26, Vol. 53, pp. 3893-3898	1-4 5-6									
A	KITCHEN, Jonathan A. et al, Synthesis, structural characterisation and luminescent anion sensing studies of a Ru(II)polypyridyl complex featuring an aryl urea derivatised 2,2'-bpy auxiliary ligand, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2012, Vol. 381, pp. 236-242	1-6									
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行者若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 03.04.2015		国際調査報告の発送日 14.04.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 東 裕子	4 P 9709								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3492								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 2 4 5 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	ISHIYAMA, Tatsuo et al, Mild iridium-catalyzed borylation of arenes. High turnover numbers, room temperature reactions, and isolation of a potential intermediate, J. AM. CHEM. SOC., 2002, Vol. 124, No. 3, pp. 390-391	1-6
A	JP 2012-224575 A (株式会社日本触媒) 2012. 11. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	CUSTELCEAN, Radu et al, Ion-pair triple helicates and mesocates self-assembled from ditopic 2,2'-bipyridine-bis(urea) ligands and Ni (II) or Fe (II) sulfate salts, CHEM. COMMUN., 2012, Vol. 48, pp. 7438-7440	1-6

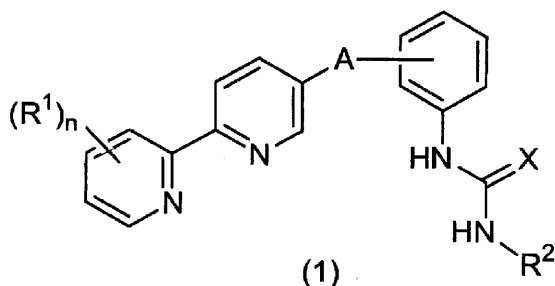
フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA25 CA01 CA02 CA06 CA08 CA28 CB17 DA01
EA01
4G169 AA06 BA27A BA27B BC74A BC74B BE01A BE01B BE02A BE02B BE03A
BE03B BE06A BE06B BE13A BE14A BE16A BE16B BE18A BE19A BE19B
BE20A BE33A BE36A BE36B BE37B BE38B CB25 CB57 CB59 CB61

【要約の続き】

で表されるピピリジル化合物。



(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。