

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4104402号
(P4104402)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C	1/32	(2006.01)	C07C	1/32	
B01J	31/22	(2006.01)	B01J	31/22	Z
B01J	31/24	(2006.01)	B01J	31/24	Z
C07C	15/44	(2006.01)	C07C	15/44	
C07C	15/50	(2006.01)	C07C	15/50	

請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-255773 (P2002-255773)
 (22) 出願日 平成14年8月30日(2002.8.30)
 (65) 公開番号 特開2004-91405 (P2004-91405A)
 (43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)
 審査請求日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 榎木 啓人
 東京都板橋区向原1-22-8-302
 (72) 発明者 碓屋 隆雄
 東京都北区田端4-5-5-602

審査官 木村 敏康

(56) 参考文献 特開平09-087212 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 1/32

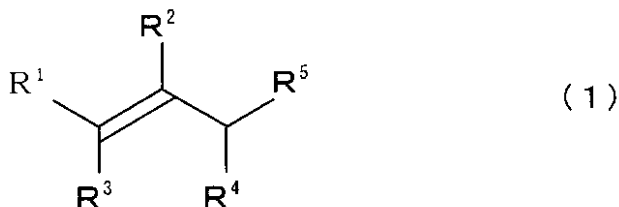
(54) 【発明の名称】 アリル化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

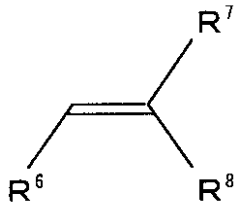
次式(1)

【化1】



(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々、同一または別異に水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基もしくは複素環基を示し、これらのうちの少なくとも二つのものが結合して環を形成していてもよい。 R^5 は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基もしくは複素環基を示すか、あるいは、次式

【化2】

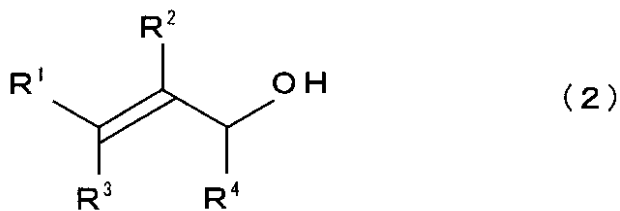


〔R⁶、R⁷およびR⁸は、各々、同一または別異に、水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基もしくは複素環基を示し、これらのうちの少なくとも二つのものが結合して環を形成していてもよい。〕

のアルケニル誘導基を示す。)

で表わされるアリル化合物の製造方法であって、次式(2)

【化3】



(2)

(式中のR¹、R²、R³およびR⁴は前記のものを示す。)

で表わされるアリルアルコール化合物と、次式(3)(4)

【化4】



(式中のR⁵は前記のものを示し、R⁹およびR¹⁰は、炭化水素基を示す。)

で表わされるボロン酸化合物およびボラン化合物の少なくともいずれかとを、遷移金属触媒の存在下に反応させることを特徴とするアリル化合物の製造方法。

【請求項2】

遷移金属触媒は、後期遷移金属の有機金属化合物、錯体またはこれらの少なくともいずれかと配位子によって構成されることを特徴とする請求項1のアリル化合物の製造方法。

【請求項3】

後期遷移金属は、パラジウム、白金、ロジウムまたはルテニウムであることを特徴とする請求項2のアリル化合物の製造方法。

【請求項4】

遷移金属触媒は、パラジウム錯体と配位子とにより構成されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかのアリル化合物の製造方法。

【請求項5】

配位子は有機リン化合物または有機ヒ素化合物であることを特徴とする請求項2ないし4のいずれかのアリル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、アリル化合物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この

10

20

30

40

50

出願の発明は、医薬、農薬をはじめとする様々な生理活性物質や電子材料等のための重合体の原料あるいは合成中間体等として有用な、アリルベンゼン類、1,4-ペンタジエン誘導体等の化合物の構築のためのアリル化合物の新しい製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】

アリルベンゼン類や、1,4-ペンタジエン誘導体等のアリル化合物は、クロスカップリング反応により製造できることが知られており、たとえば、アリケニルボラン化合物と塩化アリルあるいは臭化アリルによる1,4-ペンタジエン誘導体の合成法が報告されている(Tetrahedron Lett., 21, 2865-2868(1980); Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1670-1676(1980))。

10

【0003】

しかしながら、従来のアリル化合物のカップリング合成反応方法においては、ほとんどの場合にアリルハロゲン化物が用いられているため、反応により生成するハロゲン化合物の扱いと処分が環境への負荷の観点から大きな問題となっていた。環境調和型合成法としての脱ハロゲンプロセスの実現が望まれていた。また、従来の方法においては、クロスカップリング反応が適用可能とされる範囲は広くなく、アリルハロゲン化物の使用によってその適用範囲には大きな制約があった。

【0004】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、より広範囲な反応の適用を可能として多種の有用化合物の合成を実現することができ、しかもアリルハロゲン化物を使用することのない脱ハロゲンプロセスによって環境調和型の合成法とすることのできる、アリル化合物の新しい製造方法を提供することを課題としている。

20

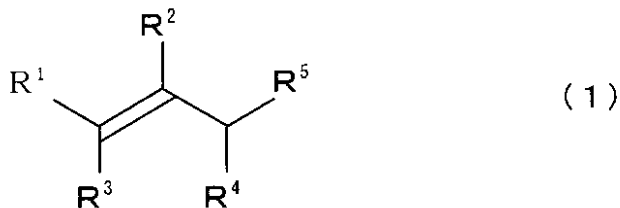
【0005】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式(1)

【0006】

【化5】



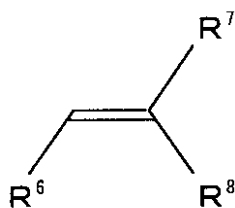
30

【0007】

(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々、同一または別異に水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基もしくは複素環基を示し、これらのうちの少くとも二つのものが結合して環を形成していてもよい。 R^5 は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基もしくは複素環基を示すか、あるいは、次式

【0008】

【化6】



【0009】

(R^6 、 R^7 および R^8 は、各々、同一または別異に、水素原子または置換基を有していて

50

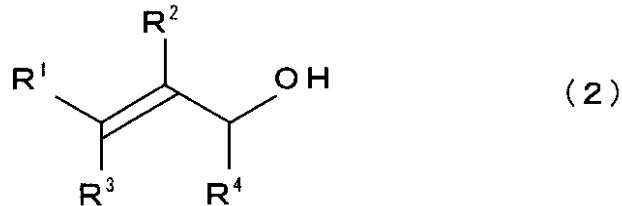
もよい炭化水素基もしくは複素環基を示し、これらのうちの少なくとも二つのものが結合して環を形成していてもよい。]

のアルケニル誘導基を示す。)

で表わされるアリル化合物の製造方法であって、次式(2)

【0010】

【化7】



10

【0011】

(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記のものを示す。)

で表わされるアリルアルコール化合物と、次式(3)(4)

【0012】

【化8】



20



【0013】

(式中の R^5 は前記のものを示し、 R^9 および R^{10} は、炭化水素基を示す。)

で表わされるボロン酸化合物およびボラン化合物のうちの少なくともいずれかをと、遷移金属触媒の存在下に反応させることを特徴とするアリル化合物の製造方法を提供する。

【0014】

また、第2には、遷移金属触媒は、後期遷移金属の有機金属化合物、錯体またはこれらの少なくともいずれかと配位子によって構成されていることを特徴とするアリル化合物の製造方法を、第3には、後期遷移金属は、パラジウム、白金、ロジウム、またはルテニウムであることを特徴とするアリル化合物の製造方法を、第4には、触媒は、パラジウム錯体と配位子とにより構成されたものであることを特徴とするアリル化合物の製造方法を、第5には、配位子は有機リン化合物または有機ヒ素化合物であることを特徴とするアリル化合物の製造方法を提供する。

30

【0015】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

40

【0016】

この出願の発明のアリル化合物の製造方法においては、従来のようなアリルハロゲン化物を用いることなしに、アリルアルコール化合物を反応成分とすることを大きな特徴としているが、反応性の低いアリルアルコール化合物を活性化するための遷移金属触媒の使用が重要である。この遷移金属触媒としては、前記のとおり、後期遷移金属の有機金属化合物、錯体またはこれらの少なくともいずれかと配位子によって構成されているものが好適であり、なかでも、後期遷移金属としてはパラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、またはルテニウム(Ru)であることが好ましい。時にパラジウムが高い活性を示す。このパラジウムのパラジウム化合物と配位子とによって構成されたものとする、

50

より好適にはパラジウム錯体と配位子とにより構成されたものとするのが考慮される。

【0017】

配位子としては各種のものが考慮されるが、なかでも有機リン化合物、そして有機ヒ素化合物が好適なものとして挙げられる。たとえばホスファイト化合物やホスフィン化合物、アルシン化合物である。

【0018】

特に、トリフェニルホスファイト配位子を有するパラジウム錯体が有効であり、たとえば、0 価のジベンジリデンアセトンパラジウム錯体に1 当量のホスファイトを添加することにより調製するか、ジクロロピス(トリフェニルホスファイト)パラジウム錯体を触媒前駆体として用いると高い活性が得られる。トリフェニルホスファイトの代わりにトリフェニルヒ素やトリ(2-フリル)ホスフィン

10

【0019】

パラジウム錯体と配位子の割合については、一般的には、パラジウム錯体に対して0.1 ~ 10 当量の範囲とすることが好ましい。

【0020】

前記式(2)で表わされる反応成分としてのアリルアルコール化合物については、符号R¹、R²、R³およびR⁴が、各々、水素原子および置換基を有していてもよい炭化水素基や複素環基のうちから選択されたものであってよく、この場合の炭化水素基は、飽和または不飽和の脂肪族基や脂環式基、単環または多環の芳香族基、そして芳香脂肪族基のうちの各種のものであってよい。また、R¹、R²、R³およびR⁴のうちの少なくとも二つのものが結合して環を形成していてもよい。たとえばアリルアルコール化合物として、2-プロペン-1-オール、1-アルキル-2-プロペン-1-オール、2-アルキル-2-プロペン-1-オール、3-アルキル-2-プロペン-1-オール、3,3-ジアルキル-2-プロペン-1-オール、3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-フリル-2-プロペン-1-オール、ゲラニオール、ネロール等の鎖状化合物をはじめ、2-シクロヘキセン-1-オール等の環状化合物等が示される。

20

【0021】

また、前記の式(3)で表わされるボロン酸化合物についての符号、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸も前記と同様の各種のものから選択されてよい。前記の式(4)で表わされるボロン化合物の場合には、符号R⁹およびR¹⁰は脱離性基であって、通常は炭化水素基、たとえばアルキル基、フェニル基等が考慮される。

30

【0022】

なお、前記のR¹、R²、R³およびR⁴、そしてR⁵、R⁶、R⁷およびR⁸について、これらが有していてもよい置換基も各種のものが考慮される。たとえばアルキル基、アルケニル基をはじめ、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基、そしてフッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子等が例示される。

【0023】

前記の式(1)のアリルアルコール化合物と式(2)のボロン酸化合物の反応での使用割合については、モル比として、1:10 ~ 10:1 程度の割合とすることが一般的には考慮されるが、アリルアルコール化合物1モルに対してボロン酸化合物を0.8 ~ 2.0モルの割合とすることが好ましい。

40

【0024】

これらの反応基質に対して、パラジウム触媒を構成するパラジウム化合物は、一般的にモル比1/50 ~ 1/500の範囲で使用することが考慮される。

【0025】

反応溶媒としては、炭化水素、たとえばトルエンをはじめ、ジオキサン、THF等の各種のものが使用できる。反応温度についても限定的ではないが、通常は30 ~ 100の範囲でよく、これらの範囲で良好に反応が進行する。

【0026】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって発明が

50

限定されることはない。

【0027】

【実施例】

<実施例1>

ジオキサン(2.5 mL)溶媒中、ジベンジリデンアセトンパラジウム錯体(12.9 mg、 2.5×10^{-2} mmol)にトリフェニルホスファイト(7.8 mg、 2.5×10^{-2} mmol)を加え、触媒を調製する。そこに2-プロペン-1-オール(0.17 mL、2.5 mmol)と4-アセチルフェニルボロン酸(492 mg、3.0 mmol)を加え、混合物を100 で加熱し、3時間反応させる。通常の見離操作により、4-(2-プロペニル)フェニルメチルケトンが収率100%(400 mg、2.5 mmol)で得られた。

10

【0028】

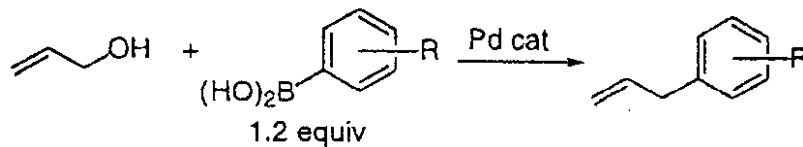
なお、この生成物の同定は $^1\text{H-NMR}$ により行った。

<実施例2>

実施例1と同様にして、反応条件を表1のとおり変更して各種のアリル化合物を製造した。なお、表1中のS/Cは、反応基質とパラジウム触媒とのモル比を示している。

【0029】

【表1】



20

R	S/C	time, h	temp, °C	solvent	yield, %
4-CH ₃	500	2	80	toluene	89
2-CH ₃	500	2	80	toluene	84
4-CH ₃ O	500	4	80	dioxane	65
4-vinyl	500	2	80	toluene	92
4-COCH ₃	100	3	100	dioxane	100
4-CHO	100	3	100	dioxane	89
4-Cl	500	3	100	dioxane	72
4-F	50	30	100	dioxane	82

30

【0030】

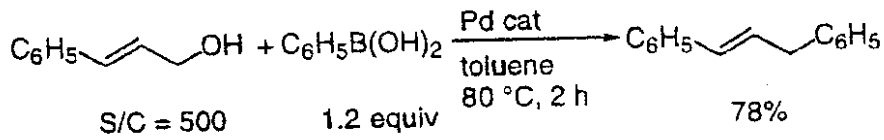
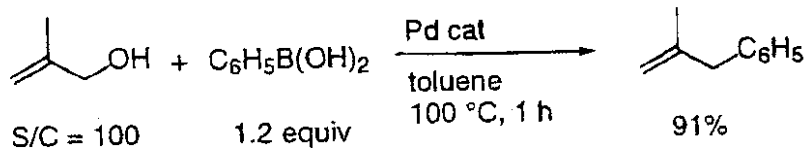
<実施例3>

実施例1と同様のパラジウム触媒を用いて次式の合成反応を行った。各々収率91%、78%と高い反応成績で目的のアリル化合物が得られた。

40

【0031】

【化9】



10

【0032】

<実施例4>

実施例1において、4-アセチルフェニルボロン酸に代えてtrans-2-フェニルエテン-1-ボロン酸を用いて反応させた。その結果、収率65%で、trans-1-フェニル-1,4-ペンタジェンが得られた。

<実施例5>

実施例1において、トリフェニルホスファイトに代えてトリ(2-フリル)ホスフィンを用いて触媒を調製した。

【0033】

その結果、反応収率20%の成績が得られた。

20

【0034】

また、トリフェニルヒ素の場合には、反応収率53%の成績が得られた。

【0035】

【発明の効果】

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、より広範囲な反応の適用を可能として多種の有用化合物の合成を実現することができ、しかもアリルハロゲン化物を使用することのない脱ハロゲンプロセスによって環境調和型の合成法とすることのできる、アリル化合物の新しい製造方法が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 7 C 17/26 (2006.01)
C 0 7 C 25/24 (2006.01)
C 0 7 C 41/30 (2006.01)
C 0 7 C 43/215 (2006.01)
C 0 7 C 45/71 (2006.01)
C 0 7 C 47/548 (2006.01)
C 0 7 C 49/794 (2006.01)

F I

C 0 7 C 17/26
C 0 7 C 25/24
C 0 7 C 41/30
C 0 7 C 43/215
C 0 7 C 45/71
C 0 7 C 47/548
C 0 7 C 49/794