

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7227585号  
(P7227585)

(45)発行日 令和5年2月22日(2023. 2. 22)

(24)登録日 令和5年2月14日(2023. 2. 14)

(51)Int. Cl.		F I	
C 0 7 C 45/66	(2006. 01)	C 0 7 C 45/66	
C 0 7 C 49/782	(2006. 01)	C 0 7 C 49/782	
B 0 1 J 31/26	(2006. 01)	B 0 1 J 31/26	Z
C 0 7 B 61/00	(2006. 01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願2017-161095(P2017-161095)	(73)特許権者	598096991 学校法人東京農業大学 東京都世田谷区桜丘1丁目1番1号
(22)出願日	平成29年8月24日(2017. 8. 24)	(74)代理人	100122574 弁理士 吉永 貴大
(65)公開番号	特開2019-38765(P2019-38765A)	(72)発明者	堀 容嗣 東京都世田谷区桜丘一丁目1番1号 東京 農業大学内
(43)公開日	平成31年3月14日(2019. 3. 14)	(72)発明者	戸枝 一喜 東京都世田谷区桜丘一丁目1番1号 東京 農業大学内
審査請求日	令和2年8月4日(2020. 8. 4)	(72)発明者	妙田 貴生 東京都世田谷区桜丘一丁目1番1号 東京 農業大学内
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ケトン類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

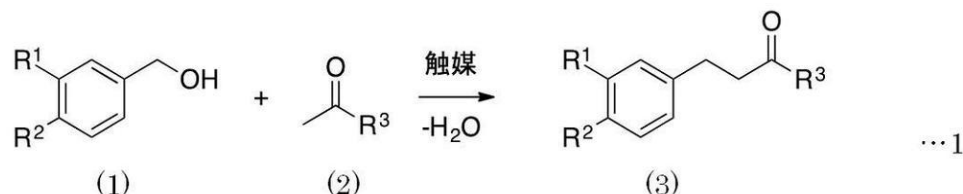
【請求項1】

キチンを担体とし、パラジウムを担持してなる固体触媒と、リン酸三カリウムとの存在下、

ベンジルアルコール類(化合物1)とケトン類(化合物2)とを反応させることを特徴とする、

1-フェニル-3-ケトン類(化合物3)の製造方法。

【化1】



(上記式中、R1及びR2は水素、アルキル基、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、R3はアリール基又はアリール基が結合していても良いアルキル基を表す。R1及びR2は結合して環状になっていてもよい。)

【請求項2】

前記担体が、農水産廃棄物から抽出されたものである、請求項1に記載の1-フェニル-3-ケトン類の製造方法。

## 【請求項 3】

前記 1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体が、1 - ( 4 - ベンジロキシ - 4 - メトキシフェニル ) デカン - 3 - オン、1 - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル ) デカン - 2 - オンからなる群から選択された少なくとも 1 種のパラドール類；1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ヘキサン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ヘキサン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ヘプタン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ヘプタン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) オクタン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) オクタン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ノナン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) ノナン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) デカン - 3 - オン、1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) デカン - 3 - オンからなる群から選択された少なくとも 1 種のメチルパラドール類；4 - ( 4 - ベンジロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン又は 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン ( ラズベリーケトン ) であるラズベリーケトン類；1 , 3 - ジフェニルプロパン - 1 - オン；からなる群から選択される少なくとも 1 種類である、請求項 1 又は 2 に記載の 1 - フェニル - 3 - ケトン類の製造方法。

10

## 【請求項 4】

前記固体触媒の添加量が、0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の 1 - フェニル - 3 - ケトン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、ベンジルアルコール類とケトン類とを反応させて 1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体を製造する方法に関する。また、その反応において、不均一系有機合成反应用触媒 ( 固体触媒 ) 、中でも固体触媒が、農水産物より廃棄されるセルロース、キチン又はキトサン担体に主に遷移金属を担持した触媒を用いて 1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

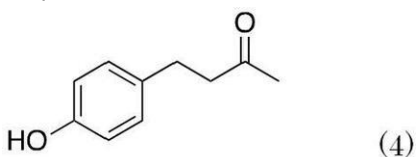
## 【0002】

1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体は、各種の農薬、医薬、香料の中間原料として、あるいは香料として有用な化合物である。例えばラズベリーケトン ( 化合物 4 ) 、ジンゲロン ( 化合物 5 ) 、6 - パラドール ( 化合物 6 ) 、ヤクチノン A ( 化合物 7 ) が知られている。

30

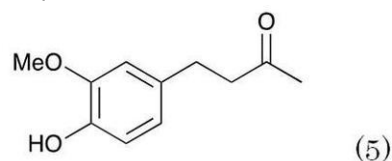
## 【0003】

## 【化 1】



## 【0004】

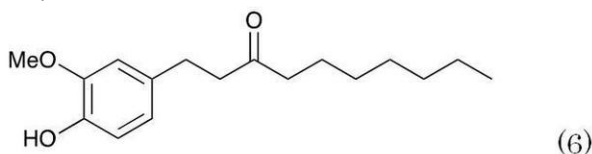
## 【化 2】



40

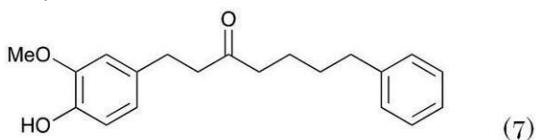
## 【0005】

## 【化3】



## 【0006】

## 【化4】



## 【0007】

従来、1-(4-ヒドロキシフェニル)-3-ケトン（以下、「ラズベリーケトン」と略す）の製造方法として、例えばフェノールと4-ヒドロキシ-2-ブタノンとからの製造方法（式2）（非特許文献1、特許文献1及び2）、またはフェノールとメチルビニルケトンとからの製造方法（式3）（特許文献2及び3）が報告されている。

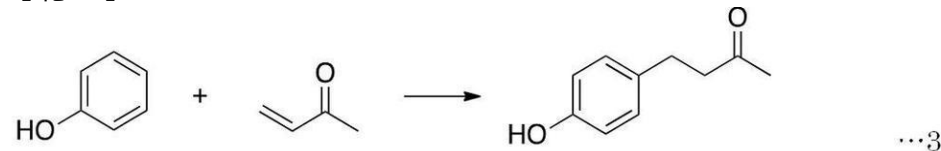
## 【0008】

## 【化5】



## 【0009】

## 【化6】



## 【0010】

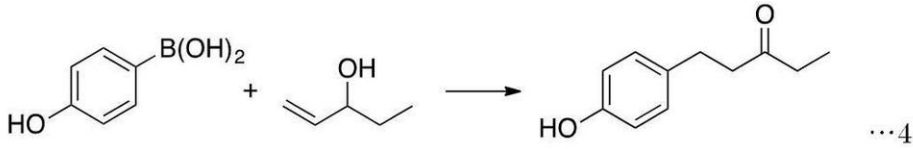
これら従来法は、いずれも触媒として可溶性の強酸類を使用するために、反応器の材質として耐蝕性の高い特殊なものを使用しなければならず、さらには反応混合物から用いた触媒を除去するために、大規模な精製工場が必要となるため経済的ではなかった。これらの欠点を克服するため、例えば特許文献1にはラズベリーケトン製造の際にその触媒として、また特許文献2にはフェノールとメチルビニルケトンとからラズベリーケトン製造の際にその触媒としてH型陽イオン交換樹脂を使用する方法が提案されているが、原料の4-ヒドロキシ-2-ブタノンやメチルビニルケトンが反応中に重合するという欠点があり収率も低かった。さらにその改良法も報告されているが、収率は高いとは言えない（特許文献3）。

## 【0011】

また、報告属ホウ素化合物とアリルアルコールとでラズベリーケトン類似化合物が合成されている（式4）が、触媒量が多く、酸素雰囲気下で反応を行わなければ高い選択性、収率で目的化合物が得られず、また廃液として毒性のあるホウ酸が反応基質に対して当量生成する（非特許文献2）。

## 【0012】

## 【化7】

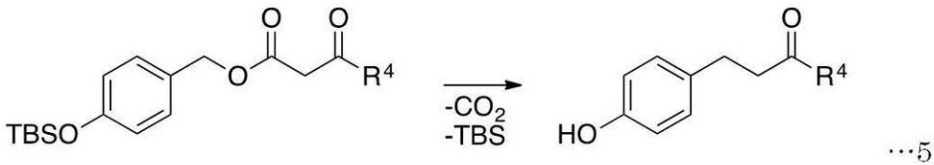


## 【0013】

さらに最近、脱二酸化炭素を利用したベンジル化反応が報告されている（式5、非特許文献3）が、反応原料の  $\alpha$ -ケトエステルを合成するのが難しい。

## 【0014】

## 【化8】

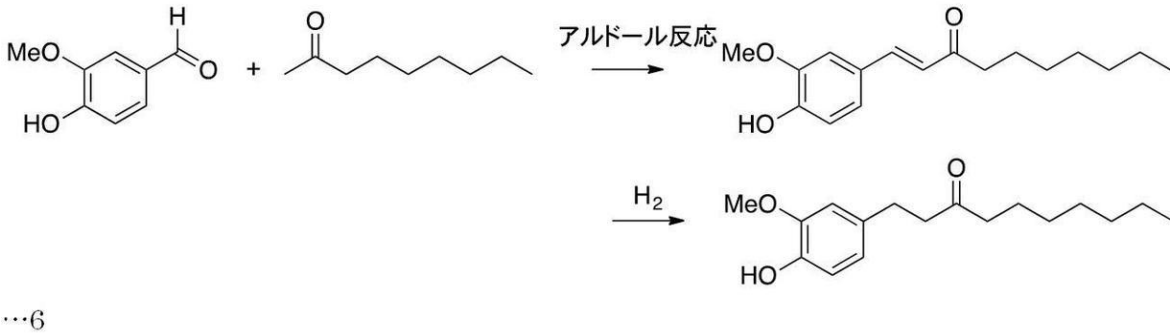


## 【0015】

一般的には、例えば、6-パラドールを合成する場合にはアルデヒドとケトンのアルドール縮合反応を用いる（式6、特許文献4）（式7、非特許文献4）。しかしながら、式5の方法では、収率は低く、高収率で6-パラドールを確実に得るためには式6のごとく工程数が長くなってしまふ。さらに、アルドール反応を用いる場合、ケトンの相手がアルコールよりも高価で空気に不安定なアルデヒドを使用する必要があるため扱いにくい。

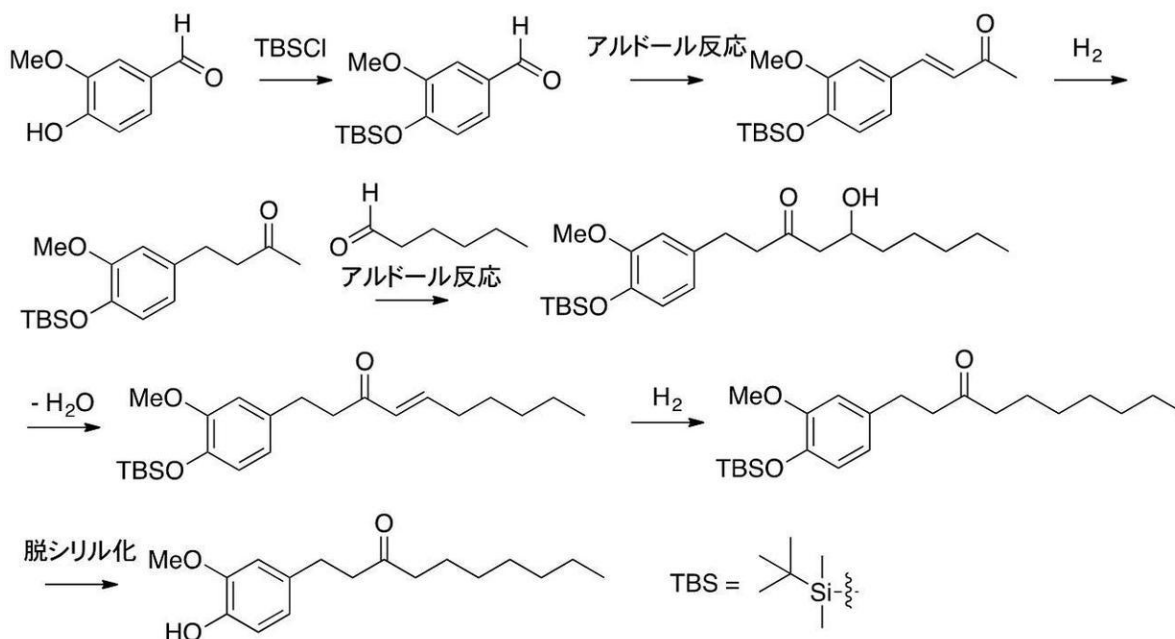
## 【0016】

## 【化9】



## 【0017】

## 【化10】



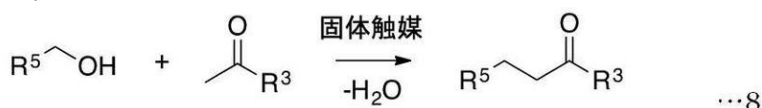
…7

## 【0018】

一方、最近、ケトンなどの求核試薬とアルコールを用いたケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応（式8）が多数報告されつつある（非特許文献5）。この反応は通常アルキル化剤として使用されるアルデヒドと比べて安定で比較的安価に手に入るアルコールを使用している点で非常に優れた反応である。しかしながら、ほとんどの反応がRu, Ir等の均一系錯体触媒を用いておりその活性もそれほど高くなく反応後に高価な触媒と生成物が分離できず触媒の再利用が困難であることが問題であった。

## 【0019】

## 【化11】



（上記式中、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、アリール基、R<sup>3</sup>はアリール基又はアリール基が結合していてもよいアルキル基を表す。）

## 【0020】

さらに、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)のような固体触媒がケトンのアルコールによるケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応に有効であることが報告されているが（非特許文献6）、この反応に必要なK<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等のアルカリ塩が、基質の3モル倍量と非常に多く使用されており、反応後に廃棄されるアルカリ塩が大量となり環境に対する負荷が高いことが問題であった。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0021】

【特許文献1】特公昭57-27096号公報

【特許文献2】特開昭64-34941号公報

【特許文献3】特開平7-41452号公報

【特許文献4】特開2009-196980号公報

## 【非特許文献】

## 【0022】

50

【非特許文献1】牧良三ら, 工業化学雑誌, 社団法人日本化学会, 57巻, 第1号 (1954), pp.42~44

【非特許文献2】Mao Chen et al., Adv. Synth. Catal., 2012, vol. 354, pp.341~346

【非特許文献3】Sasa Wang et al., Chem. Commun, 2016, vol. 52, pp.9454~9457

【非特許文献4】Bhakta Prasad Gaire et al., PLOS ONE, DOI: 10. 1371/journal. pone. 0120203 P1~17, March 19 (2015)

【非特許文献5】Obora, ACS Catal., 2014, vol. 4, No. 11, pp. 3972-3981

【非特許文献6】Min Serk Kwon, et al., Angewante, Chem, Int. Ed., 2015, vol. 44, 6913

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

従来、遷移金属を用いた均一系触媒は、非常に多くの反応を生み出しているが、高価な貴金属錯体触媒の回収再利用は困難である。一方、同様の反応が固体触媒によってなされるならば、反応生成物と触媒の分離は濾過などの方法によって容易になされ、濾過分離した固体触媒は再利用が容易にできる。さらに、例えば北海道ではカニの甲羅等、甲殻類の殻が年間数万トン廃棄されており、その甲羅から抽出できる数千トンのキチン若しくはキトサンや、ビートからショ糖を抽出した後のセルロースも年間数万トン排出され、一部は家畜の飼料になるが多くは廃棄されている。そのため、これらの廃棄物を有効利用するための技術開発が望まれていた。

【0024】

従って本発明の目的は、甲殻類又はビートなどの廃棄物を有効利用するべく、甲殻類から抽出されるキチン、キトサン、またはビートからショ糖を抽出した後のセルロースを利用して固体触媒を調製し、これを用いてケトン類の生産を効率よく行うための技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、Pd/C等の一般的な触媒のほかに、種々の遷移金属を簡単な方法で、セルロースキチン乃至キトサンに担持した触媒がケトンのアルコールによるケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応に有効であることを見出した。特に、各種の農薬、医薬、香料の中間原料としてあるいは香料として有用な化合物である1-フェニル-3-ケトン類及びその類縁体、例えばラズベリーケトン、ジンゲロン、6-パラドール、ヤクチノンA等が容易に製造できる方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0026】

すなわち本発明は、セルロース、キチン、キトサンからなる群から選択された少なくとも1種を担体とし、8~10族の遷移金属を担持してなる固体触媒と、塩基との存在下、ベンジルアルコール類(化合物1)とケトン類(化合物2)とを反応させることを特徴とする、1-フェニル-3-ケトン類及びその類縁体(化合物3)の製造方法(式1)を提供するものである。

【0027】

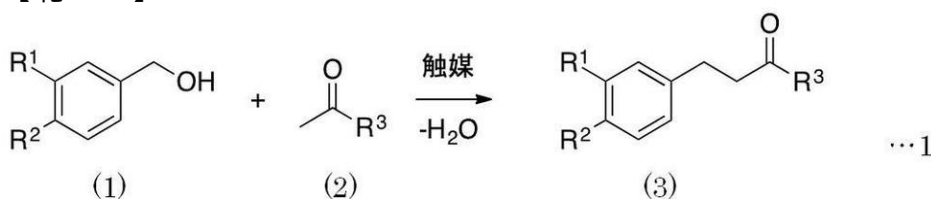
10

20

30

40

## 【化 1 2】



(上記式中、R 1 及びR 2 は水素、アルキル基、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、R 3 はアリール基又はアリール基が結合していても良いアルキル基を表す。R 1 及びR 2 は結合して環状になっていてもよい。)

## 【発明の効果】

## 【0028】

本発明によれば、通常の遷移金属担持固体触媒の他に、セルロース、キチン若しくはキトサン担体に遷移金属を担持させた触媒により、ケトン類とアルコール類とから 1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体、特に、パラドール類、ヤクチノン類、ラズベリーケトン類を容易に製造することができる。また、製造工程が少ないことによる経費の削減ができること、さらには製造装置の数が少なくなることによる設備投資額が削減されることにより、低コストで生産することが可能になる。

## 【0029】

本発明に使用される触媒は、種々の金属塩又は金属錯体を、溶媒中でセルロース、キチン若しくはキトサンと接触させるだけで容易に調製できる。このようにして得られたものを触媒として用いて、ケトンのアルコールによるケトンの  $\alpha$ -アルキル化反応等を行うことができる。また、反応後の触媒は回収して再利用でき、工業的にも有利である。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0030】

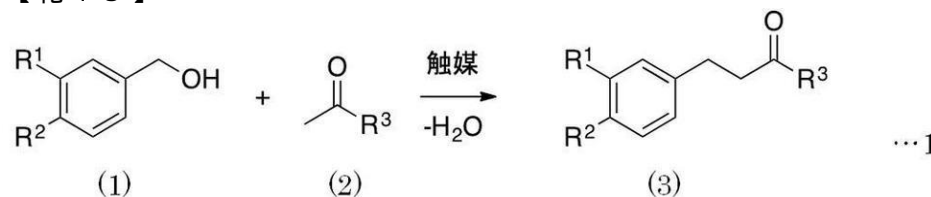
以下、本発明に係る実施形態について詳細に説明する。

本実施形態に係る 1 - フェニル - 3 - ケトン類及びその類縁体 (化合物 3) の製造方法は、セルロース、キチン、キトサンからなる群から選択された少なくとも 1 種を担体とし、8 ~ 10 族の遷移金属を担持してなる固体触媒と、塩基との存在下、ベンジルアルコール類 (化合物 1) とケトン類 (化合物 2) とを反応させることを特徴とする。

30

## 【0031】

## 【化 1 3】



(上記式中、R 1 及びR 2 は水素、アルキル基、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を表し、R 3 はアリール基又はアリール基が結合していても良いアルキル基を表す。R 1 及びR 2 は結合して環状になっていてもよい。)

## 【0032】

本実施形態に使用する触媒は、周期表における第 8 ~ 11 族金属より選択される少なくとも 1 種の金属がセルロース、キチン又はキトサンに担持された金属担持物であり、炭素 - 炭素結合生成反応用触媒である。

## 【0033】

周期表における第 8 ~ 11 族の金属 (遷移金属) としては、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム)、Os (オスミウム)、Ir (イリジウム)、Pt (白金)、Cu (銅)、Ag (銀)、または Au (金) からなる群から選択された少なくとも 1 種であることが好ましく、Ni

、Ru、Pd、Ir、Pt又はCu等のメタノール等の有機溶媒に溶解しやすい金属塩、金属錯体であることがより好ましい。

【0034】

前記金属塩としては、例えば、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{OsCl}_3$ 、 $\text{Ir}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、等を挙げることができる。

【0035】

前記金属錯体としては、例えば、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{-allyl})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 等を挙げることができる。

10

【0036】

担持させる金属としては粉末状でも溶液でもよく、さらに他の均一系金属触媒反応に用いた反応溶液もしくは金属含有廃棄物を用いてもよい。

【0037】

担体としては、農水産廃棄物に含まれるセルロース、キチン若しくはキトサンが挙げられる。ここで、「農水産廃棄物」とは、農産廃棄物及び水産廃棄物の総称をいう。セルロースは主として農産廃棄物から抽出されたものであり、キチン又はキトサンは主として水産廃棄物から抽出されたものである。

【0038】

担体には単一の金属を担持してもよいし、二種以上の金属を担持させてもよい。担持操作時に系内に窒素化合物やリン化合物などの金属配位化合物や、アルカリ塩や金属還元剤などの添加物を添加してもよい。担持させる方法としては、金属を溶解させた溶液中にセルロース、キチン若しくはキトサンを添加し吸着させて得る方法が好ましい。

20

【0039】

触媒として用いたセルロース、キチン若しくはキトサン担持触媒は、繰り返し使用が可能である。使用後は焼却し金属粉末或いは金属塩を得ることができ、新たなセルロース、キチン若しくはキトサン担体に担持させてもよく、精製後に触媒としてその他の反応に用いてもよい。また、触媒は反応系中に直接添加して反応させてもよく（バッチ反応）、ループリアクター等の通液反応における固体触媒として用いてもよい。

【0040】

前記触媒は、基質を溶解させた溶液に添加して反応させる方法（攪拌反応）、円筒等の管に充填し、管内に基質を溶解させた溶液を注入して反応を行う方法（通液反応）のいずれの方法も採用することができる。

30

【0041】

前記触媒の使用量は、0.01～1000重量%の範囲で種々の反応条件により適宜決定することができる。攪拌反応の場合、反応基質の重量に対して、例えば0.01～100重量%であることが好ましく、0.1～20重量%であることがより好ましい。通液反応の場合、反応基質の重量に対して、例えば0.01～1000重量%であることが好ましく、0.1～100重量%であることがより好ましい。

【0042】

前記触媒は、金属とセルロース、キチン若しくはキトサンより簡単に調整することができ、カップリング反応や水素化反応などの様々な反応に触媒として利用出来る。大気中においても安定のため取り扱いが簡便である。また前記触媒は反応溶液に可溶ではないため、反応系内から容易に回収して再利用でき、工業的にも有利である。

40

【0043】

本実施形態において、ベンジルアルコール類（1）は、例えば、ベンジルアルコール、（4-ヒドロキシフェニル）メタノール、（4-メチルフェニル）メタノール、（3-メトキシフェニル）メタノール、（2H-1,3-ベンゾジオキソール-5-イル）メタノール、（4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル）メタノール、（3,4-ジメトキシフェニル）メタノール等の置換フェニルメタノール類が挙げられる。

50

## 【0044】

本実施形態において、ケトン類(2)は、例えば、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、2-ノナノン、2-デカノン、2-ウンデカノン、2-ドデカノン、6-フェニル-2-ヘキサノン等の置換基が付いていても良い2-ケトン類が挙げられる。

## 【0045】

本実施形態において、カップリング反応化合物を製造する際には、溶媒の存在下又は非存在下で行うことができるが、溶解しにくい固体基質を溶かす、または固体触媒を使用するために反応溶液の攪拌を容易にするという観点からは、溶媒の存在下で実施することが好ましい。

## 【0046】

前記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系有機溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル系有機溶媒；水：メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノール等のアルコール系有機溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系有機溶媒；ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を混合して用いることもできる。

## 【0047】

前記溶媒の使用量は、反応条件等により適宜決定され得るが、攪拌反応の場合、基質化合物の重量(g)に対して、例えば0~30倍容量(ml)〔(ml/g)〕であることが好ましく、0~10倍容量(ml)〔(ml/g)〕であることがより好ましい。通液反応の場合、基質化合物の重量(g)に対して、例えば0~100倍容量(ml)〔(ml/g)〕であることが好ましい。

## 【0048】

本実施形態において、反応温度は0~180で行うことが好ましく、20~140で行うことがより好ましい。反応時間は、反応条件により異なるが、通常1~60時間である。

## 【0049】

前記触媒は、通常は窒素やリン配位子を必要としないが、反応速度を上げる、触媒活性の低下を抑えるなど、場合によってはリン配位子が存在してもよい。本実施形態において使用可能なリン配位子としては、例えば、トリフェニルホルフィン、トリブチルホスフィン、トリターシャリーブチルホスフィン等のアルキル、アリールホスフィン、BINAP、CHIRAPHOS、DIOP等の光学活性ホスフィンを挙げることができる。これらの配位子は、1種又は2種以上で使用することができる。

## 【0050】

本実施形態において、前記塩基は、無機塩基類又は有機塩基類を使用することができる。

## 【0051】

前記無機塩基類としては、例えば、LiOH、NaOH、KOH、LiHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、t-BuONa、t-BuOK、NaHからなる群から選択された少なくとも1種を挙げることができる。

## 【0052】

使用される塩基量は、使用される基質の0.01~3モル倍量であることが好ましい。塩基は基質の3モル倍量を超えて使用することもできるが、実際には廃棄物としての塩基量が多くなるため好ましくない。

## 【0053】

10

20

30

40

50

本実施形態により得られた1-フェニル-3-ケトン類及びその類縁体は、例えば、抽出、再結晶、各種クロマトグラフィーなど、通常用いられる操作により、単離精製を行うことができる。

【0054】

本実施形態により得られた1-フェニル-3-ケトン類及びその類縁体は、ヤクチノン類縁体、パラドール類縁体のようにメラニン生成抑制効果を持つものが多く発表されている。また、ラズベリー様香気を有するラズベリーケトン類はフレーバー香料としても使用されている。

【実施例】

【0055】

1. 触媒の調製

(1) 3.5% Pd / chitinの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム36.9mg(0.16mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール20ml、粉末状chitin(北海道曹達(株)製)0.5gを順次加え、室温にて3日静置または攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させ黒色粉末を定量的に得た。

【0056】

(2) 5% Pd / chitinの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム63.5mg(0.28mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール25ml、粉末状chitin(北海道曹達(株)製)0.52gを順次加え、室温にて3日静置または攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させ黒色粉末を定量的に得た。

【0057】

(3) 5.5% Pd / chitinの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム63.5mg(0.28mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール25ml、粉末状chitin(北海道曹達(株)製)0.52gを順次加え、室温にて3日静置または攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させ黒色粉末を定量的に得た。

【0058】

(4) 5% Pd / chitosanの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム63.5mg(0.28mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール25ml、粉末状chitosan(北海道曹達(株)製)0.52gを順次加え、室温にて3日静置または攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させ黒色粉末を定量的に得た。

【0059】

(5) 3.5% Pd / chitosan(粒状)の調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム36.9mg(0.16mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール20ml、粒状chitosan(北海道曹達(株)製)0.5gを順次加え、室温にて3日静置または攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させて黒色粒状物を定量的に得た。

【0060】

(6) 5% Pd / celluloseの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸パラジウム63.5mg(0.28mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール25ml、cellulose(ホクレン製)0.52gを順次加え、室温にて3日攪拌した。得られた混合物の溶媒を留去し、メタノールにて洗浄し、乾燥させ黒色粉末を定量的に得た。

【0061】

(7) 3.5% Ir / chitinの調製

窒素雰囲気下、50mlガラス反応管に酢酸イリジウム33.6mg(0.09mmol)を入れ、窒素置換した後、メタノール20ml、粉末状chitin(北海道曹達株

10

20

30

40

50

式会社製) 0.5 g を順次加え、室温にて攪拌させた(図1)。得られた混合物の溶媒を留去して大過剰のメタノールにて洗浄し、淡青色粉末を定量的に得た。

【0062】

(8) 5% Ir / chitin の調製

窒素雰囲気下、50 ml ガラス反応管に酢酸イリジウム 52.8 mg (0.14 mmol) を入れ、窒素置換した後、メタノール 20 ml、粉末状 chitin (北海道曹達株式会社製) 0.45 g を順次加え、室温にて攪拌させた(図1)。得られた混合物の溶媒を留去して大過剰のメタノールにて洗浄し、淡青色粉末を定量的に得た。

【0063】

(9) 3.5% Ru / chitin の調製

窒素雰囲気下、50 ml ガラス反応管に三塩化ルテニウム水和物 35.0 mg を入れ、窒素置換した後、メタノール 20 ml、chitin (北海道曹達株式会社製) 0.5 g を順次加え、室温にて3日静置または攪拌させた。得られた混合物の溶媒を留去して大過剰のメタノールにて洗浄し、褐色粉末を定量的に得た。

【0064】

2.1-フェニル-3-ケトン類及びその類縁体の製造

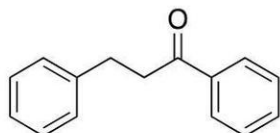
2-1.1, 3-ジフェニルプロパン-1-オンの合成

(1) 1, 3-diphenylpropan-1-one の合成

窒素雰囲気下、50 ml 反応管にアセトフェノン 0.62 ml (5 mmol)、ベンジルアルコール 0.67 ml (6 mmol)、リン酸三カリウム 318 mg (1.5 mmol)、市販(NEケムキャット製) 5% Pd / C を 106 mg (0.05 mmol / Pd)、溶媒としてトルエンを 10 ml 添加し、110 °C にて9時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率 92.0% で 1, 3-ジフェニルプロパン-1-オン(化合物 8) が生成した。

【0065】

【化14】



(8)

【0066】

(2) 1, 3-diphenylpropan-1-one の合成

5% Pd / C の代わりに上記 1 (3) で得られた 5.5% Pd / chitin を 106 mg (0.05 mmol / Pd) を使用した以外は前記 2 (1) と同様の反応を行い、収率 98.0% で 1, 3-ジフェニルプロパン-1-オン(化合物 9) が生成した。

【0067】

(3) 1, 3-diphenylpropan-1-one の合成

上記 1 (3) で得られた 5.5% Pd / chitin を 10.6 mg (0.005 mmol / Pd)、110 °C にて24時間攪拌した以外は前記 2 (1) と同様の反応を行い、収率 82.0% で 1, 3-ジフェニルプロパン-1-オン(化合物 10) が生成した。

【0068】

(4) 1, 3-diphenylpropan-1-one の合成

5% Pd / C の代わりに上記 1 (8) で得られた 5% Ir / chitin を 192 mg (0.05 mmol / Ir)、溶媒としてトルエンを 10 ml 添加し、110 °C にて9時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率 85.4% で 1, 3-ジフェニルプロパン-1-オン(化合物 11) が生成した。

【0069】

(5) 1, 3-diphenylpropan-1-one の合成

窒素雰囲気下にて 50 ml 反応管にアセトフェノン 0.62 ml (5 mmol)、ベン

ジルアルコール 0.67 ml (6 mmol)、リン酸三カリウム 318 mg (1.5 mmol)、上記 1 (8) で得られた 5% Ir/chitin を 192 mg (0.05 mmol / Ir)、溶媒としてトルエンを 10 ml 添加し、80 にて 15 時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率 70.2% で 1,3-ジフェニルプロパン-1-オン (化合物 12) が生成した。

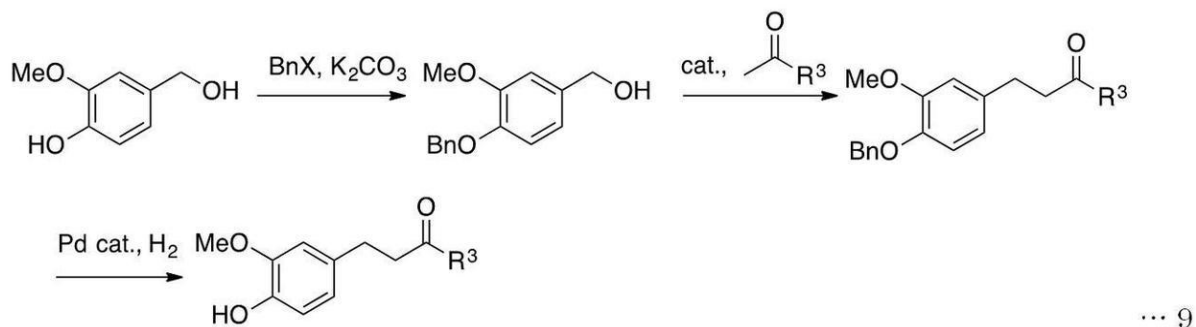
【0070】

## 2-2. パラドール類の合成

パラドール類は、式 9 に示したように、バニリルアルコールのフェノール部分をベンジル保護した後カップリング反応を行い、脱ベンジルを行うことで合成できる。

【0071】

【化 15】



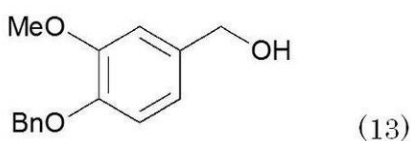
【0072】

## (1) (4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)methanol の合成

窒素雰囲気下にて 500 ml フラスコにバニリルアルコール 19.5 g (126.4 mmol)、炭酸カリウム 41.5 g (300 mmol)、メタノール 200 ml を溶媒として、攪拌しながらベンジルブロミド 44.5 g (260 mmol) を還流温度にてゆっくり滴下した。得られた溶液を濃縮し酢酸エチル、水で分液し、有機層を濃縮し、再結晶で単離したところ、収率 70.3% で (4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)methanol (化合物 13) を得た。

【0073】

【化 16】



【0074】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.90 (s, 3H), 4.60 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H), 5.15 (s, 2H), 6.79 - 6.86 (m, 2H), 6.94 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.35 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.42 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 56.0, 65.3, 71.1, 111.0, 114.0, 119.3, 127.2, 127.8, 128.5, 134.1, 137.1, 147.7, 149.8; cas 33693-48-0

【0075】

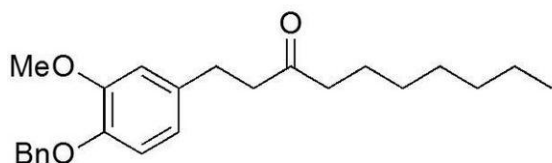
## (2) 1-(4-benzyloxy-3-methoxyphenyl)decan-3-one の合成

窒素雰囲気下にて 50 ml 反応管に 2-ノナノン 2.60 ml (15 mmol)、前記 2-2 (1) で得たアルコール (5) 1.22 g (5 mmol)、リン酸三カリウム 3.18 g (15 mmol)、5% Pd/C を 106 mg (0.05 mmol / Pd)、溶媒

としてキシレンを10ml添加し、110にて48時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率>99%で1-(4-ベンジロキシ-4-メトキシフェニル)デカン-3-オン(化合物14)が生成した。

【0076】

【化17】



(14)

【0077】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.86 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.20 - 1.30 (m, 8H), 1.50 - 1.60 (m, 2H), 2.36 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.68 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.82 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 6.63 (dd,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, 1H), 6.72 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.28 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.32 - 7.37 (m, 2H), 7.41 - 7.44 (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.0, 22.6, 23.8, 29.0, 29.2, 29.4, 31.6, 43.1, 44.4, 56.0, 71.2, 112.3, 114.3, 120.1, 127.2, 127.7, 128.5, 134.5, 137.3, 146.5, 149.6, 210.6; casなし

20

【0078】

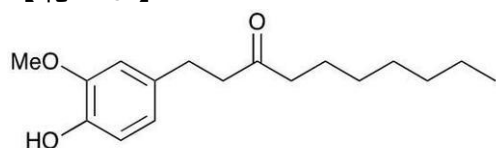
(3) 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)decane-3-one (6-paradol)の合成

窒素雰囲気下にて50ml反応管に上記2-2(2)で得たケトン(化合物10)を1.84g(5mmol)、5%Pd/Cを106mg(0.05mmol/Pd)、溶媒としてメタノールを10ml添加し、反応管内を水素置換した後、水素雰囲気下室温にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率99%で1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)デカン-2-オン(化合物6)が生成した。

30

【0079】

【化18】



(6)

【0080】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.86 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.20 - 1.30 (m, 8H), 1.54 (sext,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.36 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.68 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.81 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 6.65 (dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, 1H), 6.68 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 6.81 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.0, 22.6, 23.8, 29.0, 29.2, 29.5, 31.6, 43.1, 44.6, 55.9, 111.0, 114.3, 120.7, 133.1, 143.8, 146.3, 210.6; cas 27113-22-0

40

【0081】

50

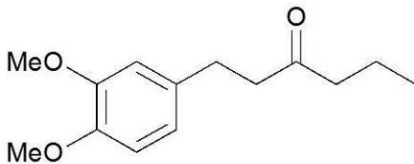
## 2 - 3 . メチルパラドール類の合成

(1) 1 - (3, 4 - dimethoxyphenyl) hexan - 3 - oneの合成  
窒素雰囲気下にて50ml反応管に2 - ペンタノン2.2ml (20mmol)、ベラトリルアルコール0.85ml (5mmol)、リン酸三カリウム3.18g (15mmol)、5% Pd/Cを106mg (0.05mmol/Pd)、溶媒としてトルエンを15ml添加し、100 にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率>99%で1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) ヘキサン - 3 - オン(化合物15)が生成した。

【0082】

【化19】

10



(15)

【0083】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 3H), 1.59 (tq,  $J = 7.2, 7.6\text{ Hz}$ , 2H), 2.36 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 2H), 2.70 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 2H), 2.84 (t,  $J = 7.6\text{ Hz}$ , 2H), 3.85 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.69 - 6.73 (m, 2H), 6.75 - 6.79 (m, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.7, 17.29, 44.5, 45.0, 55.8, 55.9, 111.3, 111.7, 120.1, 133.8, 147.3, 148.9, 210.3; cas 39728 - 57 - 9

20

【0084】

(2) 1 - (3, 4 - dimethoxyphenyl) hexan - 3 - oneの合成  
窒素雰囲気下にて50ml反応管に2 - ペンタノン0.7ml (6.6mmol)、ベラトリルアルコール0.42ml (2.5mmol)、リン酸三カリウム1.59g (7.5mmol)、5% Pd/chitinを106mg (0.05mmol/Pd)、溶媒としてトルエンを10ml添加し、80 にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率>99%で1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) ヘキサン - 3 - オン(化合物16)が生成した。

30

【0085】

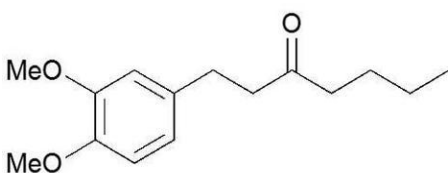
(3) 1 - (3, 4 - dimethoxyphenyl) heptan - 3 - oneの合成

窒素雰囲気下にて50ml反応管に2 - ヘキサノン2.0ml (16.5mmol)、ベラトリルアルコール0.85ml (5mmol)、リン酸三カリウム3.18g (15mmol)、5% Pd/Cを106mg (0.05mmol/Pd)、溶媒としてキシレンを15ml添加し、110 にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率>99%で1 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) ヘプタン - 3 - オン(化合物17)が生成した。

40

【0086】

【化20】



(17)

## 【0087】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 1.27 (tq,  $J = 7.5, 7.4$  Hz, 2H), 1.53 (tt,  $J = 7.4, 7.5$  Hz, 2H), 2.37 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.69 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.83 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 6.69 - 6.73 (m, 2H), 6.77 - 6.79 (m, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.8, 22.3, 25.9, 29.4, 42.8, 44.5, 55.8, 55.9, 111.3, 111.7, 120.1, 133.8, 147.3, 148.9, 210.4; cas 39728-58-0

## 【0088】

(4) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)heptan-3-oneの合成

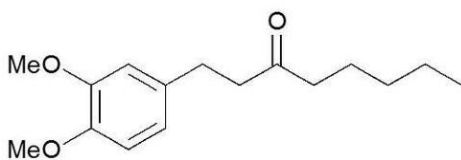
2-ヘキサノン0.81 ml (6.6 mmol)を用い、トルエンの代わりにキシレン10 ml、反応温度を110 にした以外は前記2-3(3)と同様に反応を行なったところ、収率>99%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)ヘプタン-3-オン(化合物18)が生成した。

## 【0089】

(5) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)octan-3-oneの合成  
窒素雰囲気下にて50 ml反応管に2-ヘプタノン2.3 ml (17 mmol)、ベラトリルアルコール0.85 ml (5 mmol)、リン酸三カリウム3.18 g (15 mmol)、5% Pd/Cを106 mg (0.05 mmol/Pd)、溶媒としてキシレンを15 ml添加し、130 にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率>99%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)オクタン-3-オン(化合物19)が生成した。

## 【0090】

## 【化21】



(19)

## 【0091】

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.83 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.13 - 1.30 (m, 4H), 1.51 (tt,  $J = 7.4, 7.4$  Hz, 2H), 2.32 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.66 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.80 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 3.79 (d,  $J = 0.9$  Hz, 3H), 3.81 (d,  $J = 0.8$  Hz, 3H), 6.64 - 6.69 (m, 2H), 6.73 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.9, 22.4, 23.4, 29.4, 31.3, 43.0, 44.4, 55.7, 55.8, 111.2, 111.7, 120.1, 133.8, 147.3, 148.8, 210.4; cas 39728-59-1

## 【0092】

(6) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)octan-3-oneの合成  
2-ヘプタノン0.93 ml (6.7 mmol)を用いた以外は前記2-3(3)と同様に反応を行なったところ、収率>99%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)オクタン-3-オン(化合物20)が生成した。

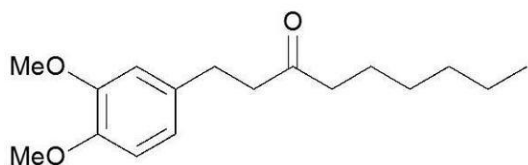
## 【0093】

(7) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)nonan-3-oneの合成  
窒素雰囲気下にて50 ml反応管に2-オクタノン3.2 ml (20 mmol)、ベラトリルアルコール0.85 ml (5 mmol)、リン酸三カリウム3.18 g (15 mmol)

01)、5% Pd/Cを106mg(0.05mmol/Pd)、溶媒としてキシレンを15ml添加し、130にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率100.0%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)ノナン-3-オン(化合物21)が生成した。

【0094】

【化22】



(21)

【0095】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.74 (t,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 3H), 1.06 - 1.20 (m, 6H), 1.41 (m, 2H), 2.23 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 2.56 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 2.70 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 3.68 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 6.57 (dd,  $J = 8.0, 1.5\text{ Hz}$ , 1H), 6.58 (d,  $J = 1.5$ , 1H), 6.63 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.0, 22.6, 23.8, 29.0, 29.2, 29.4, 31.6, 43.1, 44.5, 55.8, 55.9, 111.3, 111.7, 120.1, 133.8, 147.3, 148.8, 210.5; cas 39728-60-4

20

【0096】

(8) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)nonan-3-oneの合成  
2-オクタノン1.05ml(6.7mmol)を用いた以外は前記2-3(3)と同様に反応を行なったところ、収率>99%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)ノナン-3-オン(化合物22)が生成した。

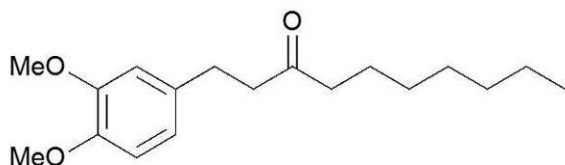
【0097】

(9) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)decan-3-oneの合成  
窒素雰囲気下にて50ml反応管に2-ノナン2.9ml(17mmol)、ベラトリルアルコール0.85ml(5mmol)、リン酸三カリウム3.18g(15mmol)、5% Pd/Cを106mg(0.05mmol/Pd)、溶媒としてキシレンを15ml添加し、130にて24時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率100.0%で1-(3,4-ジメトキシフェニル)デカン-3-オン(化合物23)が生成した。

30

【0098】

【化23】



(23)

【0099】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.87 (t,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 3H), 1.22 - 1.28 (m, 8H), 1.50 - 1.56 (m, 2H), 2.37 (t,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 2H), 2.70 (t,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 2H), 2.83 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 3.84 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.69 - 6.73 (m, 2H), 6.78 (d,  $J = 8.6\text{ Hz}$ , 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.9, 22.4, 23.4, 29.4, 31.3, 43.0, 44.4, 55.7, 55.8, 111.2, 111.7, 120.0, 133.8, 147

50

. 3 , 1 4 8 . 8 , 2 1 0 . 4 ; c a s 3 9 7 2 8 - 6 1 - 5

【 0 1 0 0 】

( 1 0 ) 1 - ( 3 , 4 - d i m e t h o x y p h e n y l ) d e c a n - 3 - o n e ( 1 5 ) の合成

2 - ノナン 0 . 7 8 m l ( 6 . 7 m m o l ) を用いた以外は前記 2 - 3 ( 3 ) と同様に反応を行なったところ、収率 > 9 9 % で 1 - ( 3 , 4 - ジメトキシフェニル ) デカン - 3 - オン ( 化合物 2 4 ) が生成した。

【 0 1 0 1 】

2 - 4 . ラズベリーケトン類の合成

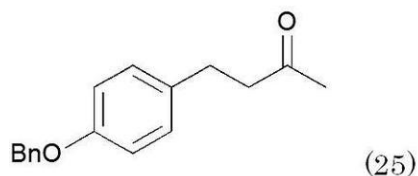
( 1 ) 4 - ( 4 - b e n z y l o x y p h e n y l ) b u t a n - 2 - o n e の合成

10

窒素雰囲気下にてガラスライナー入り 1 0 0 m l ステンレス製耐圧管にアセトン 1 . 8 3 m l ( 2 5 m m o l ) 、 ( 4 - ベンジロキシフェニル ) メタノール 1 . 0 7 g ( 5 m m o l ) 、 リン酸三カリウム 3 . 1 8 g ( 1 5 m m o l ) 、 5 % P d / C を 1 0 6 . 4 m g ( 0 . 0 5 m m o l / P d ) 、 溶媒としてキシレンを 1 5 m l 添加し、 1 3 0 にて 1 2 0 時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率 9 2 % で 4 - ( 4 - ベンジロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン ( 化合物 2 5 ) が生成した。

【 0 1 0 2 】

【 化 2 4 】



【 0 1 0 3 】

$^1\text{H NMR}$  ( 4 0 0 M z , C D C l 3 ) : 2 . 1 3 ( s , 3 H ) , 2 . 7 2 ( t , J = 7 . 4 H z , 2 H ) , 2 . 8 4 ( t , J = 7 . 4 H z , 2 H ) , 5 . 0 3 ( s , 2 H ) , 6 . 8 9 ( d , J = 8 . 6 H z , 2 H ) , 7 . 0 9 ( d , J = 8 . 6 H z , 2 H ) , 7 . 3 1 - 7 . 4 4 ( m , 5 H ) ;  $^{13}\text{C NMR}$  ( 1 0 0 M H z , C D C l 3 ) : 2 8 . 9 , 3 0 . 1 , 4 5 . 4 , 7 0 . 0 , 1 1 4 . 9 , 1 2 7 . 4 , 1 2 7 . 9 , 1 2 8 . 5 , 1 2 9 . 2 , 1 3 3 . 3 , 1 3 7 . 1 , 1 5 7 . 2 , 2 0 8 . 1 ; c a s 7 4 4 3 2 - 5 8 - 9

30

【 0 1 0 4 】

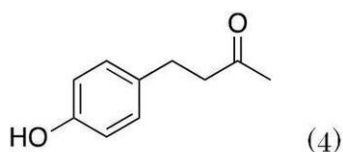
( 2 ) 4 - ( 4 - h y d r o x y p h e n y l ) b u t a n - 3 - o n e ( r a s p b e r r y k e t o n e ) の合成

窒素雰囲気下にて 5 0 m l 反応管に前記 2 - 4 ( 1 ) で得たケトン ( 1 6 ) を 9 5 . 3 m g ( 0 . 4 m m o l ) 、 5 % P d / C を 1 0 m g ( 0 . 0 5 m m o l / P d ) 、 溶媒としてメタノールを 1 0 m l 添加し、反応管内を水素置換した後、水素雰囲気下室温にて 1 2 0 時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率 9 3 % で 4 - ( 4 - ロキシフェニル ) ブタン - 2 - オン ( ラズベリーケトン ) ( 化合物 4 ) が生成した。

40

【 0 1 0 5 】

【 化 2 5 】



【 0 1 0 6 】

$^1\text{H NMR}$  ( 4 0 0 M z , C D C l 3 ) : 2 . 1 3 ( s , 3 H ) , 2 . 7 2 ( t , J = 7 . 2 H z , 2 H ) , 2 . 8 2 ( t , J = 7 . 2 H z , 2 H ) , 6 . 7 4 ( d , J = 8

50

. 4 Hz, 2 H), 7.03 (d, J = 8.4 Hz, 1 H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 28.9, 30.1, 45.5, 115.3, 129.4, 132.8, 154.1, 208.7; cas 5471-51-2

【0107】

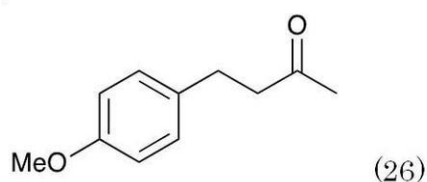
(2) 4-(4-methoxyphenyl)butan-2-oneの合成

窒素雰囲気下にてガラスライナー入り100mlステンレス製耐圧管にアセトン0.92ml (12.5 mmol)、(4-ベンジロキシフェニル)メタノール0.31ml (2.5 mmol)、リン酸三カリウム1.59g (7.5 mmol)、5% Pd/Cを106.4 mg (0.05 mmol/Pd)、溶媒としてトルエンを12.5 ml 添加し、80 にて44時間攪拌した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、収率91.4%で4-(4-メトキシフェニル)ブタン-2-オン(化合物26)が生成した。

10

【0108】

【化26】



【0109】

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.13 (s, 3 H), 2.72 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 2.84 (t, J = 7.6 Hz, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 6.82 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.09 (d, J = 8.6 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 28.9, 45.4, 55.2, 112.7, 129.2, 157.9, 208.1; cas 104-20-1

---

フロントページの続き

審査官 伊佐地 公美

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 6 2 7 8 6 ( J P , A )

中国特許出願公開第 1 0 3 6 1 3 4 8 7 ( C N , A )

中国特許出願公開第 1 0 3 5 3 9 6 5 1 ( C N , A )

特開 2 0 1 1 - 0 9 8 2 8 0 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 2 7 8 3 5 4 ( J P , A )

KWON, M. S. et al. , *Angewandte Chemie International Edition* , 2005年 , Vol. 44 , pp. 6913-6915

JAMWAL, N. et al. , *International Journal of Biological Macromolecules* , 2011年 , Vol. 49 , pp. 930-935

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C

B 0 1 J

C 0 7 B

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )