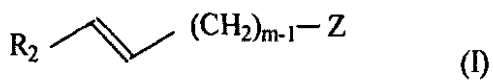
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第２区分
【発行日】平成24年9月6日(2012.9.6)

【公表番号】特表2012-507520(P2012-507520A)
【公表日】平成24年3月29日(2012.3.29)
【年通号数】公開・登録公報2012-013
【出願番号】特願2011-534511(P2011-534511)
【国際特許分類】
Ｃ０７Ｃ　29/32　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　33/025　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　45/42　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　45/59　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　47/21　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　67/08　(2006.01)
Ｃ０７Ｃ　69/145　(2006.01)
Ｂ０１Ｊ　27/122　(2006.01)
Ｃ０７Ｂ　61/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０７Ｃ　29/32
Ｃ０７Ｃ　33/025
Ｃ０７Ｃ　45/42
Ｃ０７Ｃ　45/59
Ｃ０７Ｃ　47/21
Ｃ０７Ｃ　67/08
Ｃ０７Ｃ　69/145
Ｂ０１Ｊ　27/122　Ｚ
Ｃ０７Ｂ　61/00　３００

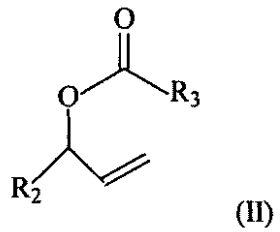
【手続補正書】
【提出日】平成24年7月18日(2012.7.18)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）の化合物を調製するプロセスであって、
【化３１】



(I)

式中、R_2は分枝または非分枝の、飽和、エチレン性モノ不飽和またはエチレン性ジ不飽和脂肪族基からなる群から選択され、Ｚは－ＣＨ$_2$ＯＨ、－ＣＨ$_2$ＯＡｃまたは－ＣＨＯからなる群から選択され、ｍは１以上のすべての正の整数であり、そして、Ａｃはアセチル基であり、
前記プロセスは、下記式（ＩＩ）の置換および非置換１－アルケン－３－イルアルキレート化合物であって、

【化３２】



(II)

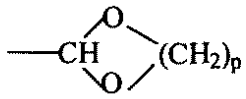
式中、Ｒ$_2$は分枝または非分枝の、飽和、エチレン性モノ不飽和またはエチレン性ジ不飽和脂肪族基からなる群から選択され、そしてＲ$_3$は炭素原子数２以上の分枝または非分枝のアルキル基である、化合物が、

下記式（ＩＩＩ）のハロアルカノールグリニャール試薬であって、

Ｘ－（Ｍｇ）$_n$－（ＣＨ$_2$）$_m$－Ｙ　　（ＩＩＩ）

式中、ＸはＣｌ、ＢｒおよびＩからなる群から選択されるハロゲンであり、ｎは１であり、ｍは１以上のすべての正の整数であり、そしてＹは－Ｏ$^-$Ｍｇ$^{+2}$Ｘ$^-$または（－ＯＲ$_4$）$_2$および

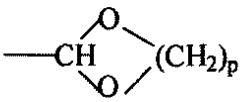
【化３３】



からなる群から選択され、

式中、Ｒ$_4$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、そしてｐは１～４のすべての整数であり、ただしＹが（－ＯＲ$_4$）$_2$または

【化３４】



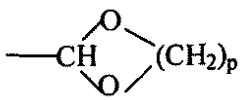
である場合、ｍは１以上である、試薬と、

触媒の存在下で反応して、Ｚが－ＣＨ$_2$ＯＨである式（Ｉ）の化合物を生成するステップ、

ＺがＣＨ$_2$ＯＡｃである式（Ｉ）の生成物が所望される場合、ＺがＣＨ$_2$ＯＨである式（Ｉ）の生成物がアセチル化剤と反応するステップ、

ならびにＺがＣＨＯである式（Ｉ）の生成物が所望される場合、Ｙが（－ＯＲ$_4$）$_2$または

【化３５】



である式（ＩＩＩ）の反応物が使用されて、そしてその得られた反応生成物が脱保護され前記アルデヒド（－ＣＨＯ）基を得るステップ、

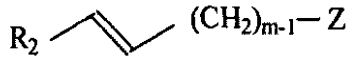
を含む、プロセス。

【請求項２】

反応物（ＩＩ）と反応物（ＩＩＩ）との前記反応は銅触媒の存在下で行われる、請求項１に記載のプロセス。

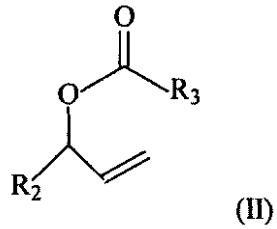
【請求項３】
反応物（ＩＩ）と反応物（ＩＩＩ）との前記反応はハロゲン化リチウム銅触媒ＬｉＣｕ（Ｘ^{2}）$_{2}$であって、式中、Ｘ^{2}は塩素、臭素またはヨウ素である、触媒の存在下で行われる、請求項２に記載のプロセス。
【請求項４】
臭素が式（ＩＩＩ）の前記反応物中または前記ハロゲン化リチウム銅触媒中のどちらかに存在する、請求項２または３に記載のプロセス。
【請求項５】
Ｒ$_{2}$はエチレン性不飽和脂肪族基である、請求項２に記載のプロセス。
【請求項６】
前記プロセスにより生成される前記式（Ｉ）の生成物はドデカニルアセタート、７Ｅ－ドデセニルアセタート、８Ｅ－ドデセニルアセタート、９Ｅ－ドデセニルアセタート、１０Ｅ－ドデセニルアセタート、１１－ドデセニルアセタート、９Ｅ，１１－ドデカジエニルアセタート、１１Ｅ－トリデセニルアセタート、テトラデカニルアセタート、７Ｅ－テトラデセニルアセタート、８Ｅ－テトラデセニルアセタート、９Ｅ－テトラデセニルアセタート、１０Ｅ－テトラデセニルアセタート、１１Ｅ－テトラデセニルアセタート、１２Ｅ－ペンタデセニルアセタート、ヘキサデカニルアセタート、１１Ｅ－ヘキサデセニルアセタート、オクタデカニルアセタート、７Ｅ，９Ｚ－ドデカジエニルアセタート、７Ｅ，９Ｅ－ドデカジエニルアセタート、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエニルアセタート、９Ｅ，１２Ｚ－ドデカジエニルアセタート、４Ｅ，７Ｚ－トリデカジエニルアセタート、９Ｅ，１１Ｅ－テトラデカジエニルアセタート、７Ｅ，１１Ｚ－ヘキサデカジエニルアセタート、７Ｅ，１１Ｅ－ヘキサデカジエニルアセタート、３Ｅ，１３Ｚ－オクタデカジエニルアセタート、３Ｅ，１３Ｅ－オクタデカジエニルアセタート、６Ｅ－ノネノール、ドデカノール、１１－ドデセノール、７Ｅ－ドデセノール、８Ｅ－ドデセノール、９Ｅ－ドデセノール、９Ｅ，１１－ドデカジエノール、５Ｅ，７Ｅ－ドデカジエノール、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエン－１－オール（コドレモン、コドルア）、８Ｅ，１０Ｚ－ドデカジエノール、７Ｅ，９Ｚ－ドデカジエノール、５Ｅ－テトラデセノール、９Ｅ－テトラデセノール、１１Ｅ－テトラデセノール、１４Ｅ－メチル－８－ヘキサデセン－１－オール、１０Ｅ，１２Ｅ－ヘキサデカジエノール、１０Ｅ，１２Ｚ－ヘキサデカジエノール、ドデカナール、テトラデカナール、１１Ｅ－テトラデセナール、１１Ｅ，１３－テトラデカジエナール、８Ｅ，１０Ｅ－テトラデカジエナール、ヘキサデカナール、１０Ｅ－ヘキサデセナール、１１Ｅ－ヘキサデセナール、１４Ｅ－１４－メチル－８－ヘキサデセナール、１０Ｅ，１２Ｅ－ヘキサデカジエナール、１０Ｅ，１２Ｚ－ヘキサデカジエナール、オクタデカナールおよび１３Ｅ－オクタデセナールからなる群から選択される、請求項２に記載のプロセス。
【請求項７】
前記プロセスにより生成される前記式（Ｉ）の生成物は、１１Ｅ－テトラデセン－１－イルアセタート、１１Ｅ，１３－テトラデカジエナール、５Ｅ－デセン－１－イルアセタート、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエン－１－オール、１１Ｅ－テトラデセナールおよび５Ｅ－オクテナールからなる群から選択される、請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
式（ＩＩ）の前記反応物のＲ$_{3}$はＣ$_{3}$アルキル基である、請求項１、３または４のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項９】
前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在する、請求項２～４のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１０】
ｍは１～４の数である、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記反応は約２０℃～約４５℃の温度で行われる、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１２】
前記反応は反応物（ＩＩＩ）を反応物（ＩＩ）および前記触媒を含む反応槽に加えることにより行われる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１３】
ハロゲン化リチウム銅触媒ＬｉＣｕ（Ｘ^{2}）$_{2}$であって、式中、Ｘ^{2}は塩素、臭素またはヨウ素である、触媒が使用され、前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在し、臭素が式（ＩＩＩ）の前記反応物中または前記ハロゲン化リチウム銅触媒中のどちらかに存在し、そしてＲ$_{2}$はエチレン性不飽和脂肪族基である、請求項１に記載のプロセス。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】
式（Ｉ）の生成物において、式（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の反応物の反応で生成されるトランス異性体の量を最も多くし、さらに式（ＩＩＩ）の反応物のＸもＹも臭素でないことを所望する場合、Ｘ^{2}は臭素である。また、式（ＩＩＩ）の反応物、あるいは、ハロゲン化リチウム銅触媒に臭素が存在する場合も、反応物および触媒にＣｌまたはＩのハロゲン化物のみが存在する場合に比べて、一般に式（Ｉ）の化合物が最も高い収率で生成される。
本発明は、例えば以下の項目を提供する。
（項目１）
下記式（Ｉ）の化合物を調製するプロセスであって、
【化３１】



(I)

式中、Ｒ$_{2}$は分枝または非分枝の、飽和、エチレン性モノ不飽和またはエチレン性ジ不飽和脂肪族基からなる群から選択され、Ｚは－ＣＨ$_{2}$ＯＨ、－ＣＨ$_{2}$ＯＡｃまたは－ＣＨＯからなる群から選択され、ｍは１以上のすべての正の整数であり、そして、Ａｃはアセチル基であり、前記プロセスは、下記式（ＩＩ）の置換および非置換１－アルケン－３－イルアルキレート化合物であって、
【化３２】



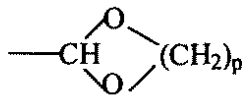
(II)

式中、Ｒ$_{2}$は分枝または非分枝の、飽和、エチレン性モノ不飽和またはエチレン性ジ不飽和脂肪族基からなる群から選択され、そしてＲ$_{3}$は炭素原子数２以上の分枝または非分枝のアルキル基である、化合物が、下記式（ＩＩＩ）のハロアルカノールグリニャール試薬であって、

Ｘ－（Ｍｇ）$_{n}$－（ＣＨ$_{2}$）$_{m}$－Ｙ　　（ＩＩＩ）

式中、ＸはＣｌ、ＢｒおよびＩからなる群から選択されるハロゲンであり、ｎは１であり、ｍは１以上のすべての正の整数であり、そしてＹは－Ｏ$^{-}$Ｍｇ$^{+2}$Ｘ$^{-}$または（－ＯＲ$_{4}$）$_{2}$および

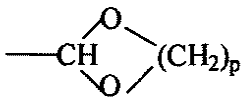
【化３３】



からなる群から選択され、

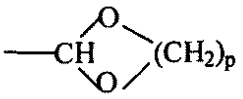
式中、Ｒ$_{4}$は炭素原子数１～４のアルキル基であり、そしてｐは１～４のすべての整数であり、ただしＹが（－ＯＲ$_{4}$）$_{2}$または

【化３４】



である場合、ｍは１以上である、試薬と反応して、Ｚが－ＣＨ$_{2}$ＯＨである式（Ｉ）の化合物を生成するステップ、ＺがＣＨ$_{2}$ＯＡｃである式（Ｉ）の生成物が所望される場合、ＺがＣＨ$_{2}$ＯＨである式（Ｉ）の生成物がアセチル化剤と反応するステップ、ならびにＺがＣＨＯである式（Ｉ）の生成物が所望される場合、Ｙが（－ＯＲ$_{4}$）$_{2}$または

【化３５】



である式（ＩＩＩ）の反応物が使用されて、そしてその得られた反応生成物が脱保護され前記アルデヒド（－ＣＨＯ）基を得るステップ、を含む、プロセス。

（項目２）

反応物（ＩＩ）と反応物（ＩＩＩ）との前記反応は銅触媒の存在下で行われる、項目１に記載のプロセス。

（項目３）

反応物（ＩＩ）と反応物（ＩＩＩ）との前記反応はハロゲン化リチウム銅触媒ＬｉＣｕ（Ｘ^{2}）$_{2}$であって、式中、Ｘ^{2}は塩素、臭素またはヨウ素である、触媒の存在下で行われる、項目２に記載のプロセス。

（項目４）

臭素が式（ＩＩＩ）の前記反応物中または前記ハロゲン化リチウム銅触媒中のどちらかに存在する、項目２に記載のプロセス。

（項目５）

臭素が式（ＩＩＩ）の前記反応物中または前記ハロゲン化リチウム銅触媒中のどちらかに存在する、項目３に記載のプロセス。

（項目６）

Ｒ$_{2}$はエチレン性不飽和脂肪族基である、項目２に記載のプロセス。

（項目７）

前記プロセスにより生成される前記式（Ｉ）の生成物はドデカニルアセタート、７Ｅ－ドデセニルアセタート、８Ｅ－ドデセニルアセタート、９Ｅ－ドデセニルアセタート、１

０Ｅ－ドデセニルアセタート、１１－ドデセニルアセタート、９Ｅ，１１－ドデカジエニルアセタート、１１Ｅ－トリデセニルアセタート、テトラデカニルアセタート、７Ｅ－テトラデセニルアセタート、８Ｅ－テトラデセニルアセタート、９Ｅ－テトラデセニルアセタート、１０Ｅ－テトラデセニルアセタート、１１Ｅ－テトラデセニルアセタート、１２Ｅ－ペンタデセニルアセタート、ヘキサデカニルアセタート、１１Ｅ－ヘキサデセニルアセタート、オクタデカニルアセタート、７Ｅ，９Ｚ－ドデカジエニルアセタート、７Ｅ，９Ｅ－ドデカジエニルアセタート、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエニルアセタート、９Ｅ，１２Ｚ－ドデカジエニルアセタート、４Ｅ，７Ｚ－トリデカジエニルアセタート、９Ｅ，１１Ｅ－テトラデカジエニルアセタート、７Ｅ，１１Ｚ－ヘキサデカジエニルアセタート、７Ｅ，１１Ｅ－ヘキサデカジエニルアセタート、３Ｅ，１３Ｚ－オクタデカジエニルアセタート、３Ｅ，１３Ｅ－オクタデカジエニルアセタート、６Ｅ－ノネノール、ドデカノール、１１－ドデセノール、７Ｅ－ドデセノール、８Ｅ－ドデセノール、９Ｅ－ドデセノール、９Ｅ，１１－ドデカジエノール、５Ｅ，７Ｅ－ドデカジエノール、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエン－１－オール（コドレモン、コドルア）、８Ｅ，１０Ｚ－ドデカジエノール、７Ｅ，９Ｚ－ドデカジエノール、５Ｅ－テトラデセノール、９Ｅ－テトラデセノール、１１Ｅ－テトラデセノール、１４Ｅ－メチル－８－ヘキサデセン－１－オール、１０Ｅ，１２Ｅ－ヘキサデカジエノール、１０Ｅ，１２Ｚ－ヘキサデカジエノール、ドデカナール、テトラデカナール、１１Ｅ－テトラデセナール、１１Ｅ，１３－テトラデカジエナール、８Ｅ，１０Ｅ－テトラデカジエナール、ヘキサデカナール、１０Ｅ－ヘキサデセナール、１１Ｅ－ヘキサデセナール、１４Ｅ－１４－メチル－８－ヘキサデセナール、１０Ｅ，１２Ｅ－ヘキサデカジエナール、１０Ｅ，１２Ｚ－ヘキサデカジエナール、オクタデカナールおよび１３Ｅ－オクタデセナールからなる群から選択される、項目２に記載のプロセス。

（項目８）

前記プロセスにより生成される前記式（Ｉ）の生成物は、１１Ｅ－テトラデセン－１－イルアセタート、１１Ｅ，１３－テトラデカジエナール、５Ｅ－デセン－１－イルアセタート、８Ｅ，１０Ｅ－ドデカジエン－１－オール、１１Ｅ－テトラデセナールおよび５Ｅ－オクテナールからなる群から選択される、項目７に記載のプロセス。

（項目９）

式（ＩＩ）の前記反応物のＲ$_3$はＣ$_3$アルキル基である、項目１に記載のプロセス。

（項目１０）

式（ＩＩ）の前記反応物のＲ$_3$はＣ$_3$アルキル基である、項目３に記載のプロセス。

（項目１１）

式（ＩＩ）の前記反応物のＲ$_3$はＣ$_3$アルキル基である、項目４に記載のプロセス。

（項目１２）

式（ＩＩ）の前記反応物のＲ$_3$はＣ$_3$アルキル基である、項目５に記載のプロセス。

（項目１３）

前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在する、項目２に記載のプロセス。

（項目１４）

前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在する、項目３に記載のプロセス。

（項目１５）

前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在する、項目４に記載のプロセス。

（項目１６）

前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在する、項目５に記載のプロセス。

（項目１７）

ｍは１～４の数である、項目１に記載のプロセス。

（項目１８）
前記反応は約２０℃～約４５℃の温度で行われる、項目１に記載のプロセス。
（項目１９）
前記反応は反応物（ＩＩＩ）を反応物（ＩＩ）に加えることにより行われる、項目１に記載の反応。
（項目２０）
ハロゲン化リチウム銅触媒$LiCu(X^2)_2$であって、式中、X^2は塩素、臭素またはヨウ素である、触媒が使用され、前記触媒は式（ＩＩＩ）の前記ハロアルカノールグリニャール試薬に対して４モルパーセント以上で存在し、臭素が式（ＩＩＩ）の前記反応物中または前記ハロゲン化リチウム銅触媒中のどちらかに存在し、そしてR_2はエチレン性不飽和脂肪族基である、項目１に記載の反応。