(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 10 月 22 日(22.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/128390 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 253/08 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 255/36 (2006.01) *C07D 413/04* (2006.01)
C07B 53/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057302

(22) 国際出願日: 2009 年 4 月 3 日(03.04.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-108772 2008 年 4 月 18 日(18.04.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中澤公一(NAKAZAWA, Koichi) [JP/JP]; 〒5610802 大阪府豊中市曽根東町２－１０－３－３３３ Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

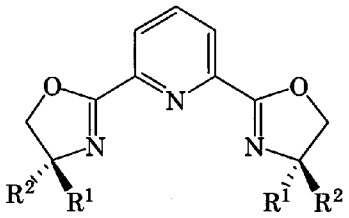
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

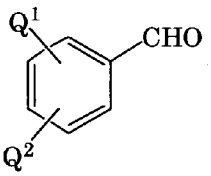
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING OPTICALLY ACTIVE CYANOHYDRIN COMPOUND

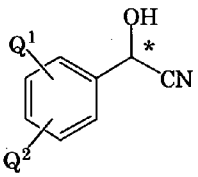
(54) 発明の名称: 光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法



(1)



(2)



(3)

(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing an optically active cyanohydrin compound represented by formula (3) (wherein Q^1 and Q^2 are as defined below, and * represents that the carbon atom is the optically active center), which is characterized in that an aldehyde compound represented by formula (2) (wherein Q^1 and Q^2 independently represent an optionally substituted alkyl group having 1-6 carbon atoms or the like) is reacted with hydrogen cyanide in the presence of a silyl compound and an asymmetric complex which is obtained by reacting an optically active pyridine compound represented by formula (1) (wherein R^1 and R^2 independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1-6 carbon atoms or the like, provided that R^1 and R^2 are not the same) with aluminum halide.

(57) 要約: 式（１）（式中、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基等を表わす。ただし、Ｒ^{1}とＲ^{2}が同一であることはない。）で示される光学活性なピリジン化合物とハロゲン化アルミニウムとを反応させて得られる不斉錯体およびシリル化合物の存在下に、式（２）（式中、Ｑ^{1}およびＱ^{2}は独立して、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基等を表わす。）で示されるアルデヒド化合物とシアン化水素とを反応させることを特徴とする式（３）（式中、Ｑ^{1}およびＱ^{2}は上記と同一の意味を表わし、＊は当該炭素原子が光学活性中心であることを表わす。）で示される光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法。

WO 2009/128390 A1

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法

技術分野

本発明は、光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法に関する。

背景技術

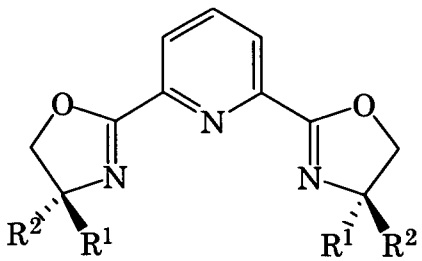
米国特許第４，５０３，０７１号公報には、光学活性なｍ－フェノキシマンデロニトリルが農業用殺菌剤の製造中間体として用いられることが開示されている。

光学活性なｍ－フェノキシマンデロニトリルは、光学活性なシアノヒドリン化合物の一つであり、光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法としては、光学活性バナジル触媒の存在下でアルデヒドをシアン化水素と反応させる方法（特表２００４－５３３４９０号公報参照）が知られている。一方、塩化アルミニウムと光学活性なビスオキサゾリルピリジン化合物とを反応させて不斉錯体を得、該不斉錯体の存在下にアルデヒド化合物とトリメチルシリルシアニドとを反応させて光学活性なシアノヒドリン化合物のＯ－シリルエーテルを製造する方法（Tetrahedron: Asymmetry, Vol. 8, p. 1279 (1997)参照）も知られている。

発明の開示

本発明は、

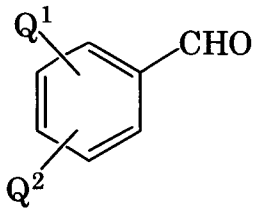
＜１＞ 式（１）



(1)

（式中、R^1 およびR^2 は独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基を表わす。ただし、R^1 とR^2 が同一であることはない。）

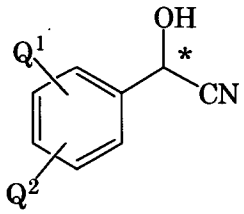
で示される光学活性なピリジン化合物とハロゲン化アルミニウムとを反応させて得られる不斉錯体およびシリル化合物の存在下に、式（２）



(2)

(式中、Q^1 およびQ^2 は独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基を表わす。)

で示されるアルデヒド化合物とシアン化水素とを反応させることを特徴とする式（３）



(3)

(式中、Q^1 およびQ^2 は上記と同一の意味を表わし、＊は当該炭素原子が光学活性中心であることを表わす。)

で示される光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法；

＜２＞　シリル化合物が、シアン化トリアルキルシリル化合物である＜１＞に記載の製造方法；

＜３＞　シリル化合物が、シアン化トリメチルシリルである＜１＞に記載の製造方法；

＜４＞　ハロゲン化アルミニウムが、塩化アルミニウムである＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の製造方法；

＜５＞　R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の製造方法；

＜６＞　R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の製造方法；

＜７＞　Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換さ

れていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基である＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の製造方法；

＜８＞　Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基である＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の製造方法；

＜９＞　不斉錯体の使用量が、アルミニウム原子換算で、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、０．００５～1 モルである＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の製造方法；

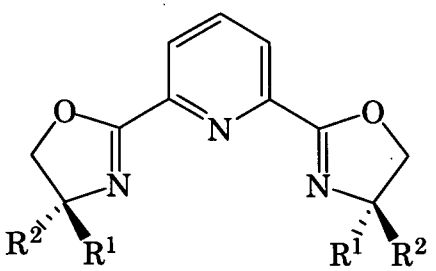
＜１０＞　シリル化合物の使用量が、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、０．０１～０．５モルである＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の製造方法；

＜１１＞　シアン化水素の使用量が、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、１．１～３モルである＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の製造方法；を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

ハロゲン化アルミニウムとしては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム等が挙げられ、塩化アルミニウムが好ましい。市販のハロゲン化アルミニウムを用いてもよいし、公知の方法に従って製造したハロゲン化アルミニウムを用いてもよい。

式（１）



(1)

で示される光学活性なピリジン化合物（以下、光学活性ピリジン化合物（１）と略記する。）の式中、R^1 およびR^2 は独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基を表わす。ただし、R^1 とR^2 が同一であることはない。

炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられ、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

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、フェニ

ル基が好ましい。

炭素数７～１１のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基である光学活性ピリジン化合物（１）が好ましく、R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である光学活性ピリジン化合物（１）がより好ましい。

光学活性ピリジン化合物（１）としては、光学活性な２，６－ビス（４－メチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－エチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－イソプロピルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－ｓｅｃ－ブチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－イソブチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－ナフチルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス（４－ベンジルオキサゾール－２－イル）ピリジン、光学活性な２，６－ビス［４－（ナフチルメチル）オキサゾール－２－イル］ピリジン等が挙げられる。

かかる光学活性ピリジン化合物（１）は、Ｓ体であってもよいし、Ｒ体であってもよい。また、Ｓ体とＲ体の混合物であって、Ｓ体およびＲ体のいずれか一方が他方よりも多く含まれる混合物を用いてもよい。

光学活性ピリジン化合物（１）は、市販のものを用いてもよいし、特開平２－３６１８１号公報等に記載の公知の方法に従って製造したものを用いてもよい。

光学活性ピリジン化合物（１）の使用量は、ハロゲン化アルミニウム１モルに対して、通常０．８～５モル、好ましくは１～２モルである。

ハロゲン化アルミニウムと光学活性ピリジン化合物（１）とを反応させることにより、不斉錯体が得られる。かかる反応は、通常溶媒の存在下に実施される。

溶媒としては、ジクロロメタン、１，２－ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒等が挙げられる。溶媒の使用量は限定されないが、ハロゲン化アルミニウム１重量部に対して、通常１０～５００重量部である。

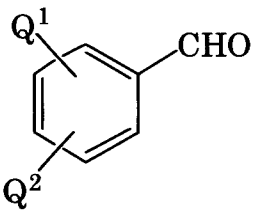
かかる反応は、好ましくは水の非存在下で実施される。また、アルゴンや窒素等の不活性ガスの雰囲気下で、反応を実施することが好ましい。

反応温度は、通常－２０℃以上であり、好ましくは－５～５０℃である。溶媒として芳香族炭化水素を用いる場合は、副反応の進行を抑制するという点で、５０℃以下で反応を実施することが好ましい。

反応時間は、通常１分～５時間である。

かくして不斉錯体を含む混合物が得られるが、得られた混合物をそのまま後述する式（２）で示されるアルデヒド化合物とシアン化水素との反応に用いてもよいし、濃縮等の単離手段により、該混合物から不斉錯体を取り出して用いてもよい。通常は、得られた不斉錯体を含む混合物がそのまま式（２）で示されるアルデヒド化合物とシアン化水素との反応に用いられる。

式（２）



（２）

で示されるアルデヒド化合物（以下、アルデヒド化合物（２）と略記する。）の式中、Q^1およびQ^2は独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基を表わす。

炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

かかるアルキル基は少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等の炭素数１～４のアルキルチオ基；フェノキシ基、２，５－ジメチルフェノキシ基等の炭素数６～１２のアリールオキシ基；フェニルチオ基、２，５－ジメチルフェニルチオ基等の炭素数６～１２のアリールチオ基；メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、クロロメ

タンスルホニル基等のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキルスルホニル基；ベンゼンスルホニル基、ｐ－トルエンスルホニル基、ｏ－ニトロベンゼンスルホニル基等のニトロ基または炭素数１～４のアルキル基で置換されていてもよいベンゼンスルホニル基；等が挙げられる。

かかる置換基で置換されたアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基、２，５－ジメチルフェノキシメチル基、メタンスルホニルメチル基、クロロメタンスルホニルメチル基、トリフルオロメタンスルホニルメチル基、ベンゼンスルホニルメチル基、４－メチルベンゼンスルホニルメチル基、４－ニトロベンゼンスルホニルメチル基、２－メトキシエチル基、２－エトキシエチル基、２－（メチルチオ）エチル基、２－（フェニルチオ）エチル基、２－メタンスルホニルエチル基、２－トリフルオロメタンスルホニルエチル基、２－ベンゼンスルホニルエチル基、２－（４－ニトロベンゼンスルホニル）エチル基等が挙げられる。

炭素数１～４のアルコキシ基としては、上記したものと同じものが挙げられる。かかるアルコキシ基は少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

かかる置換基で置換されたアルコキシ基としては、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基等が挙げられる。

炭素数２～８のアシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ネオペンタンカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ナフチルアセトキシ基等が挙げられる。

炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。かかるアルカンスルホニルオキシ基は、少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。かかる置換基で置換されたアルカンスルホニルオキシ基としては、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基としては、ベンゼンスルホニルオキシ基、ｐ－トルエンスルホニルオキシ基等の炭素数１～４のアルキル基で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基、ｏ－ニトロベンゼンスルホニルオキシ基、ｐ－ニトロベンゼンスルホニルオキシ基等のニトロ基で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基としては、トリメチルシリルオキシ基、

トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ基等が挙げられる。

炭素数６～１０のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。かかるアリールオキシ基は、少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、置換基としては、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、ハロゲン原子等が例示される。かかる置換基で置換されたアリールオキシ基としては、４－メチルフェノキシ基、２－メチルフェノキシ基、２，４－ジメチルフェノキシ基、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ基、４－メトキシフェノキシ基、４－エトキシフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基等が挙げられる。

Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基であるアルデヒド化合物（２）が好ましく、Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基であるアルデヒド化合物（２）がより好ましい。

アルデヒド化合物（２）としては、ベンズアルデヒド、ｏ－メチルベンズアルデヒド、ｐ－メチルベンズアルデヒド、ｏ－エチルベンズアルデヒド、ｏ－イソプロピルベンズアルデヒド、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルベンズアルデヒド、ｏ－メトキシメチルベンズアルデヒド、ｏ－（２－メトキシエチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（エトキシメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（メチルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（２－メチルチオエチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（エチルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（フェノキシメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒド、ｐ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（フェニルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（２，５－ジメチルフェニルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－メタンスルホニルメチルベンズアルデヒド、ｏ－トリフルオロメタンスルホニルメチルベンズアルデヒド、ｏ－ベンゼンスルホニルメチルベンズアルデヒド、ｏ－（ｐ－トルエンスルホニルメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－（ｏ－ニトロベンゼンスルホニルメチル）ベンズアルデヒド、ｏ－メトキシベンズアルデヒド、ｍ－メトキシベンズアルデヒド、ｐ

ーメトキシベンズアルデヒド、ｏーエトキシベンズアルデヒド、ｏーイソプロポキシベンズアルデヒド、ｏージフルオロメトキシベンズアルデヒド、ｏートリフルオロメトキシベンズアルデヒド、ｏーペンタフルオロエトキシベンズアルデヒド、ｏー（１，１，１，３，３，３ーヘキサフルオロー２ープロポキシ）ベンズアルデヒド、ｏーアセトキシベンズアルデヒド、ｐーアセトキシベンズアルデヒド、ｏープロピオニルオキシベンズアルデヒド、ｏーブチリルオキシベンズアルデヒド、ｏーピバロイルオキシベンズアルデヒド、ｏーフェニルアセトキシベンズアルデヒド、ｐーフェニルアセトキシベンズアルデヒド、ｏーナフチルアセトキシベンズアルデヒド、ｏーメタンスルホニルオキシベンズアルデヒド、ｏートリフルオロメタンスルホニルオキシベンズアルデヒド、ｏー（ｐートルエンスルホニルオキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（ｏーニトロベンゼンスルホニルオキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（ｐーニトロベンゼンスルホニルオキシ）ベンズアルデヒド、ｏートリメチルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏートリエチルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏートリプロピルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏーｔｅｒｔーブチルジメチルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏーフェノキシベンズアルデヒド、ｍーフェノキシベンズアルデヒド、ｏーナフチルオキシベンズアルデヒド、ｏー（４ーメチルフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（２ーメチルフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（２，４ージメチルフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（２，４ージーｔｅｒｔーブチルフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（４ーメトキシフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（４ーエトキシフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（２ーフルオロフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（４ーフルオロフェノキシ）ベンズアルデヒド、ｏーペンタフルオロフェノキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐ－（メトキシメチル）ベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐ－（メチルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐ－（フェニルチオメチル）ベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐートリフルオロメトキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐーペンタフルオロエトキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐーアセトキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐーベンゾイルオキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐートリメチルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐートリエチルシリルオキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐー（ｔｅｒｔーブチルジメチルシリルオキシ）ベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノキシメチル）－ｐーフェノキシベンズアルデヒド、ｏー（２，６ージメチルフェノ

キシメチル）－ｐ－ペンタフルオロフェノキシベンズアルデヒド等が挙げられる。

かかるアルデヒド化合物（２）は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法に従い製造したものを用いてもよい。

シアン化水素は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法に従って製造したものを用いてもよい。

気体のシアン化水素を用いてもよいし、液体のシアン化水素を用いてもよい。また、シアン化水素を溶媒に溶解させて得られるシアン化水素溶液を用いてもよい。シアン化水素を溶解させる溶媒としては、ジクロロメタン、１，２－ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒等が挙げられる。溶媒の使用量は、シアン化水素１重量部に対して、１重量部以上であればよい。

シアン化水素の使用量は、アルデヒド化合物（２）１モルに対して、１モル以上であればよく、好ましくは１．１～３モルである。

不斉錯体の使用量は、アルミニウム原子換算で、アルデヒド化合物（２）１モルに対して、通常０．００１モル以上、好ましくは０．００５～１モル、より好ましくは０．０１～１モルである。

シリル化合物としては、塩化トリメチルシリル、塩化トリエチルシリル等のハロゲン化トリアルキルシリル、シアン化トリメチルシリル等のシアン化トリアルキルシリル、ヘキサメチルジシラザン、トリス（トリメチルシリル）アミン等のシリルアミン等が挙げられ、シアン化トリアルキルシリルが好ましく、シアン化トリメチルシリルがより好ましい。

シリル化合物の使用量は、アルデヒド化合物（２）１モルに対して、通常０．０１～０．５モル、好ましくは０．０５～０．２モルである。

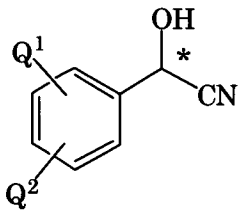
アルデヒド化合物（２）とシアン化水素との反応は、通常、溶媒の存在下で実施される。溶媒としては、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル溶媒、ジクロロメタン、１、２－ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。なかでも、ハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく、ジクロロメタンがより好ましい。

溶媒の使用量は限定されないが、経済性の観点から、アルデヒド化合物（２）１重量部

に対して、１００重量部以下が好ましい。

かかる反応は、通常、不斉錯体とシリル化合物とアルデヒド化合物（２）とシアン化水素とを混合することにより実施され、それらの混合順序は限定されない。例えば、所定の反応温度に調整された不斉錯体を含む混合物に、アルデヒド化合物（２）とシリル化合物とを加え、さらにシアン化水素を加えてもよいし、不斉錯体とアルデヒド化合物（２）とシリル化合物とを混合して得られた混合物を所定の反応温度に調整し、シアン化水素を該混合物に加えてもよい。所定の反応温度に調整した不斉錯体を含む混合物に、シリル化合物を加え、さらに、アルデヒド化合物（２）とシアン化水素とを同時並行的に加えていってもよいし、所定の反応温度に調整した不斉錯体を含む混合物に、シアン化水素とシリル化合物とを加え、さらにアルデヒド化合物（２）を加えてもよい。不斉錯体とシアン化水素とを混合して得られた混合物を所定の反応温度に調整し、アルデヒド化合物（２）を該混合物に加えてもよいし、所定の反応温度に調整したアルデヒド化合物（２）に、不斉錯体とシリル化合物とを加え、さらにシアン化水素を加えてもよい。アルデヒド化合物（２）と不斉錯体とシリル化合物とを混合して得られた混合物を所定の反応温度に調整し、シアン化水素を該混合物に加えてもよいし、所定の反応温度に調整したアルデヒド化合物（２）に、シアン化水素とシリル化合物とを加え、さらに不斉錯体を加えてもよい。アルデヒド化合物（２）とシアン化水素とシリル化合物とを混合して得られた混合物を所定の反応温度に調整し、不斉錯体を該混合物に加えてもよいし、アルデヒド化合物（２）とシリル化合物とを混合して得られた混合物を所定の反応温度に調整し、シアン化水素と不斉錯体とを該混合物に同時並行的に加えてもよい。なかでも、所定の反応温度に調整した不斉錯体を含む混合物に、アルデヒド化合物（２）とシリル化合物とを加え、さらにシアン化水素を加えることが好ましい。

アルデヒド化合物（２）とシアン化水素との反応の反応温度は、通常－８０～５０℃であり、目的とする式（３）



(3)

（式中、Q^1 およびQ^2 は上記と同一の意味を表わし、＊は当該炭素原子が光学活性中心であることを表わす。）

で示される光学活性なシアノヒドリン化合物（以下、光学活性なシアノヒドリン化合物（３）と略記する。）の収率や鏡像異性体過剰率の観点から、０～３５℃が好ましい。

かかる反応は、常圧下で行ってもよいし、加圧下で行ってもよい。

反応の進行は、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、NMR等の通常の分析手段により確認することができる。

かくして、光学活性なシアノヒドリン化合物（3）を含む反応混合物が得られ、例えば、該反応混合物を、水または塩酸等の酸の水溶液で洗浄し、得られた有機層を濃縮することにより、光学活性なシアノヒドリン化合物（3）を取り出すことができる。取り出した光学活性なシアノヒドリン化合物（3）は、再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段により、さらに精製してもよい。

かくして得られる光学活性なシアノヒドリン化合物（3）としては、光学活性なマンデロニトリル、光学活性なｏ－メチルマンデロニトリル、光学活性なｐ－メチルマンデロニトリル、光学活性なｏ－エチルマンデロニトリル、光学活性なｏ－イソプロピルマンデロニトリル、光学活性なｐ－ｔｅｒｔ－ブチルマンデロニトリル、光学活性なｏ－（メトキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２－メトキシエチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（エトキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（メチルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２－メチルチオエチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（エチルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（フェノキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｐ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（フェニルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェニルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（メタンスルホニルメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（トリフルオロメタンスルホニルメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ベンゼンスルホニルメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｐ－トルエンスルホニルメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｏ－ニトロベンゼンスルホニルメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－メトキシマンデロニトリル、光学活性なｍ－メトキシマンデロニトリル、光学活性なｐ－メトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－エトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－イソプロポキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（ジフルオロメトキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－トリフルオロメトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－ペンタフルオロエトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロポキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－アセトキシマンデロニトリル、光学活性なｐ－アセトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－プロピオニルオキシマンデロニトリル、光学活性な

ｏ－ブチリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－ピバロイルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（フェニルアセトキシ）マンデロニトリル、光学活性なｐ－（フェニルアセトキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ナフチルアセトキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－メタンスルホニルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－トリフルオロメタンスルホニルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｐ－トルエンスルホニルオキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｏ－ニトロベンゼンスルホニルオキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｏ－ニトロベンゼンスルホニルオキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－トリメチルシリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－トリエチルシリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－トリプロピルシリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－ナフチルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（４－メチルフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２－メチルフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，４－ジメチルフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（４－メトキシフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（４－エトキシフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２－フルオロフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（４－フルオロフェノキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－ペンタフルオロフェノキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－（メトキシメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－（メチルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－（フェニルチオメチル）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－トリフルオロメトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－ペンタフルオロエトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－アセトキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－ベンゾイルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－トリメチルシリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－トリエチルシリルオキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）マンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－フェノキシマンデロニトリル、光学活性なｏ－（２，６－ジメチルフェノキシメチル）－ｐ－ペンタフルオロフェノキシマンデロニトリル等が挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。含量は、高速液体クロマトグラフィー内部標準法の結果に基づいて算出した。鏡像異性体過剰率は、高速液体クロマトグラフィー（カラム：住化分析センター株式会社製ＳＵＭＩＣＨＩＲＡＬ（登録商標）ＯＡ－４９００、溶離液：ヘキサン／エタノール）によって測定した。

実施例１

３０ｍＬ三つ口フラスコに、塩化アルミニウム２７ｍｇと２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン９０ｍｇとジクロロメタン１ｍＬとを加えた。得られた混合物を攪拌しながら内温０℃に調整し、不斉錯体を含む混合物を得た。該混合物に、２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒド１ｇとシアン化トリメチルシリル４１ｍｇとジクロロメタン３ｍＬとを加えた。得られた混合物を内温０℃で１時間攪拌した後、シアン化水素１７０ｍｇを３時間かけて滴下した。得られた混合物を０℃で２時間攪拌し、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：９５％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：８８％ｅｅ（Ｒ体）

実施例２

１００ｍＬの三つ口フラスコに、塩化アルミニウム２７ｍｇと２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン９０ｍｇとジクロロメタン５ｍＬとを加えた。得られた混合物を攪拌しながら内温０℃に調整し、不斉錯体を含む混合物を得た。該混合物に、２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒド５ｇとシアン化トリメチルシリル０．２ｇとジクロロメタン１５ｍＬとを加えた。得られた混合物を内温０℃で１時間攪拌した後、シアン化水素０．８３ｇを３時間かけて滴下した。得られた混合物を０℃で１４時間攪拌し、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：５１％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過

剰率：８５％ｅｅ（Ｒ体）

実施例３

実施例１において、シアン化トリメチルシリル４１ｍｇに代えて塩化トリメチルシリル４５ｍｇを用いた以外は、実施例１と同様に反応を行い、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：３１％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：５０％ｅｅ（Ｒ体）

実施例４

実施例１において、シアン化トリメチルシリル４１ｍｇに代えてヘキサメチルジシラザン６７ｍｇを用いた以外は、実施例１と同様に反応を行い、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：１５％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：６８％ｅｅ（Ｒ体）

実施例５

実施例１において、ジクロロメタンに代えてトルエンを用いた以外は、実施例１と同様に反応を行い、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：９５％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：７６％ｅｅ（Ｒ体）

実施例６

実施例１において、２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン９０ｍｇに代えて２，６－ビス（４－（Ｓ）－イソプロピルオキサゾール－２－イル）ピリジン７２ｍｇを用いた以外は、実施例１と同様に反応を行い、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：９５％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：８２％ｅｅ（Ｒ体）

実施例７

実施例１において、２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジンに代えて２，６－ビス（４－（Ｒ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジンを用いた以外は、実施例１と同様に反応を行い、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。

２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒドの転化率：９５％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：８４％ｅｅ（Ｓ体）

実施例８

１００ｍＬの三つ口フラスコに、塩化アルミニウム１３７ｍｇと２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン４５７ｍｇとジクロロメタン１０ｍＬとを加えた。得られた混合物を攪拌しながら内温０℃に調整し、不斉錯体を含む混合物を得た。該混合物に、２－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）ベンズアルデヒド５ｇとシアン化トリメチルシリル０．２１ｇとジクロロメタン１５ｍＬとを加えた。得られた混合物を内温０℃で１時間攪拌した後、シアン化水素０．８４ｇを３時間かけて滴下した。得られた混合物を０℃で３時間攪拌し、ｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む反応混合物を得た。反応混合物と３重量％塩酸５ｇとを混合し、静置後、有機層を分離した。得られた有機層を３重量％塩酸１０ｇ、次いで水１０ｇで洗浄し、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルを含む有機層４２．１ｇを得た。

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの含量：１７．５重量％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの収率：９０．１％

光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの光学異性体過剰率：８８％ｅｅ（Ｒ体）

実施例９

５０ｍＬの三つ口フラスコに、塩化アルミニウム９６ｍｇと２，６－ビス（４－（Ｓ）－フェニルオキサゾール－２－イル）ピリジン０．３２ｇとジクロロメタン３ｍＬとを加えた。得られた混合物を攪拌しながら内温０℃に調整し、不斉錯体を含む混合物を得た。得られた混合物に、ｍ－フェノキシベンズアルデヒド３ｇとシアン化トリメチルシリル０．１４ｇとジクロロメタン１０ｍＬとを加えた。得られた混合物を内温０℃で１時間攪拌した後、シアン化水素０．５７ｇを３時間かけて滴下した。滴下終了後、得られた混合物を内温０℃でさらに３時間攪拌し、ｍ－フェノキシマンデロニトリルを含む反応混合物を得た。該反応混合物と３重量％塩酸５ｇとを混合し、静置後、有機層を分離した。得られた有機層を３重量％塩酸１０ｇ、次いで水１０ｇで洗浄し、ｍ－フェノキシマンデロニトリルを含む有機層２２．５ｇを得た。

光学活性なｍ－フェノキシマンデロニトリルの含量：１６．６重量％

光学活性なｍ－フェノキシマンデロニトリルの収率：８９．３％

光学活性なｍ－フェノキシマンデロニトリルの鏡像異性体過剰率：６５％ｅｅ（Ｒ体）

比較例１

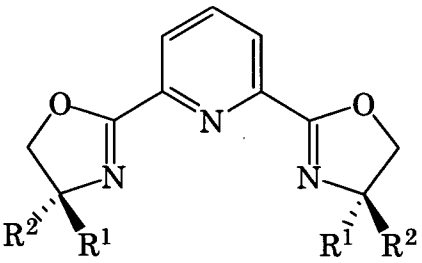
実施例１において、シアン化トリメチルシリルを用いない以外は、実施例１と同様に反応を行ったが、反応は進行せず、光学活性なｏ－（２，５－ジメチルフェノキシメチル）マンデロニトリルの生成は確認できなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、安価なハロゲン化アルミニウムから得られる不斉錯体を用いることにより、光学活性なシアノヒドリン化合物を得ることができるため、工業的に有利である。

請 求 の 範 囲

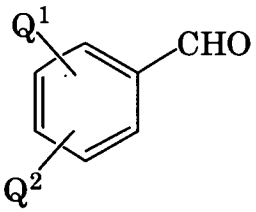
1. 式（1）



(1)

（式中、R^1 およびR^2 は独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基を表わす。ただし、R^1 とR^2 が同一であることはない。）

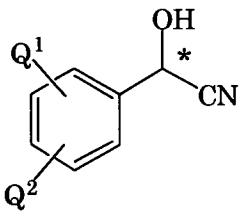
で示される光学活性なピリジン化合物とハロゲン化アルミニウムとを反応させて得られる不斉錯体およびシリル化合物の存在下に、式（２）



（２）

（式中、Q^1 およびQ^2 は独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基を表わす。）

で示されるアルデヒド化合物とシアン化水素とを反応させることを特徴とする式（３）



(3)

（式中、Q^1 およびQ^2 は上記と同一の意味を表わし、＊は当該炭素原子が光学活性中心であることを表わす。）

で示される光学活性なシアノヒドリン化合物の製造方法。

2. シリル化合物が、シアン化トリアルキルシリル化合物である請求項１に

記載の製造方法。

3． シリル化合物が、シアン化トリメチルシリルである請求項１に記載の製造方法。

4． ハロゲン化アルミニウムが、塩化アルミニウムである請求項１に記載の製造方法。

5． R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数７～１１のアラルキル基である請求項１に記載の製造方法。

6． R^1 およびR^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方が炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である請求項１に記載の製造方法。

7． Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～８のアシルオキシ基、置換されていてもよい炭素数１～４のアルカンスルホニルオキシ基、置換されていてもよいベンゼンスルホニルオキシ基、炭素数１～１０のトリアルキルシリルオキシ基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基である請求項１に記載の製造方法。

8． Q^1 が水素原子で、Q^2 が置換されていてもよい炭素数１～６のアルキル基または置換されていてもよい炭素数６～１０のアリールオキシ基である請求項１に記載の製造方法。

9．不斉錯体の使用量が、アルミニウム原子換算で、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、０．００５～１モルである請求項１に記載の製造方法。

１０．シリル化合物の使用量が、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、０．０１～０．５モルである請求項１に記載の製造方法。

１１．シアン化水素の使用量が、式（２）で示されるアルデヒド化合物１モルに対して、１．１～３モルである請求項１に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/057302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C253/08(2006.01)i, *C07C255/36*(2006.01)i, *C07B53/00*(2006.01)n, *C07B61/00*(2006.01)n, *C07D413/04*(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)
C07C253/08, C07C255/36, C07B53/00, C07B61/00, C07D413/04

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Tetrahedron Assymmetry(1997)Vol.8, No.8, p.1279-1285, Abstract, page 1279, chemical equation, Table2, 3	1-11
Y	JP 63-150256 A (Kaneka Corp.), 22 June, 1988 (22.06.88), Claims 1, 3 to 5; page 2, lower right column & US 5003083 A & EP 0271868 A2	1-11
Y	Tetrahedron Letters(1999)Vol.40, p.1763-1766, Abstract, page 1764, compound 1, chemical equation, Table2, 3	1-11
A	Journal of Alloys and Compounds(2000) Vol.303-304, p.173-177, Abstract, Table1, 2	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 May, 2009 (08.05.09)	19 May, 2009 (19.05.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５７３０２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C253/08(2006.01)i, C07C255/36(2006.01)i, C07B53/00(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n, C07D413/04(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.　C07C253/08, C07C255/36, C07B53/00, C07B61/00, C07D413/04

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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(STN), 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
Ｙ	Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ａｓｓｙｍｍｅｔｒｙ（１９９７）Ｖｏｌ．８，Ｎｏ．８，ｐ．１２７９－１２８５，Ａｂｓｔｒａｃｔ，第１２７９頁の化学反応式，Ｔａｂｌｅ２，３	１－１１
Ｙ	ＪＰ　６３－１５０２５６　Ａ（鐘淵化学工業株式会社）１９８８．０６．２２，請求項１，３－５，第２頁右下欄　＆　ＵＳ　５００３０８３　Ａ　＆　ＥＰ　０２７１８６８　Ａ２	１－１１

☑　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日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 ０８．０５．２００９	国際調査報告の発送日 １９．０５．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｈ　４５０９ 服部　智 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００７年４月）

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
Ｙ	Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔｅｒｓ（１９９９）Ｖｏｌ．４０，ｐ．１７６３－１７６６，Ａｂｓｔｒａｃｔ，第１７６４頁の化合物１及び化学反応式，Ｔａｂｌｅ２，３	１－１１
Ａ	Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｌｌｏｙｓ　ａｎｄ　Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ（２０００）Ｖｏｌ．３０３－３０４，ｐ．１７３－１７７，Ａｂｓｔｒａｃｔ，Ｔａｂｌｅ１，２	１－１１