



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21), (22) Заявка: 2006143155/04, 03.05.2005

(30) Конвенционный приоритет:
07.05.2004 СН 00811/04

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2008 Бюл. № 17

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
07.12.2006(86) Заявка РСТ:
ЕР 2005/052009 (03.05.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/108409 (17.11.2005)

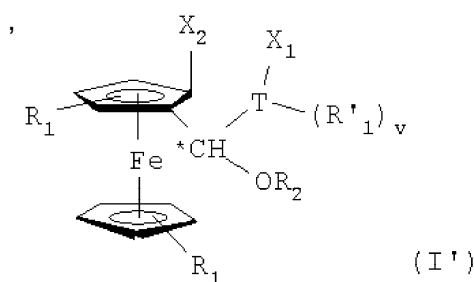
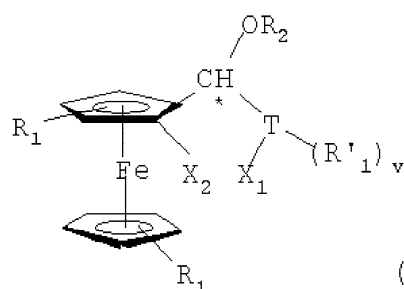
Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, ЕВРОМАРКПАТ, пат.пов. И.А.Веселицкой,
рег. N 11

(71) Заявитель(и):
УМИКОРЕ АГ ЭНД КО. КГ (DE)(72) Автор(ы):
ЛОТЦ Маттиас (CH),
ШПИНДЕР Феликс (CH)

(54) ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ГОМОГЕННЫХ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

(57) Формула изобретения

1. Соединения формулы I или I'



в которых оба радикала R_1 независимо представляют собой атом водорода или C_1 - C_4 -алкил, и R'_1 представляет собой C_1 - C_4 -алкил;

каждая из групп X_1 и X_2 , независимо друг от друга, представляет собой вторичную фосфиновую группу;

R_2 представляет собой водород, $R_0R_0R_0Si$ -, C_1 - C_{18} -ацил, замещенный галогеном, гидроксилом, C_1 - C_8 -алкоксилем или $R_0R_0R_0N$ -, или $R_0R_0R_0C(O)$ -;

каждая из групп R_0 , R_0 и R_0 независимо друг от друга представляет собой C_1 - C_{12} -алкил, незамещенный или замещенный группами C_1 - C_4 -алкил- или C_1 - C_4 -алкоксильной группой C_6 - C_{10} -арил, или C_7 - C_{12} -аралкил;

каждая из групп R_0 и R_0 , независимо друг от друга, представляет собой водород, C_1 - C_{12} -алкил, C_3 - C_8 -циклоалкил, C_6 - C_{10} -арил или C_7 - C_{12} -аралкил, или R_0 и R_0

RU 2006143155 A

RU 2006143155 A

X_{01} представляет собой -O- или -NH-;

Т представляет собой C₆-C₂₀-арилени;

v представляет собой 0 или целое число от 1 до 4;

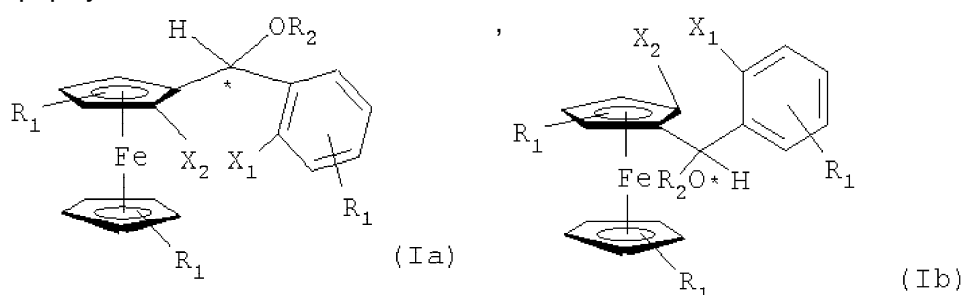
X_1 связан в ортоположение относительно связи T-C*, и

* обозначает смесь рацемических или

стых рацемических, или энантиометрически чистых

2. Соединение в соответствии с п.1, отличающееся тем

формулам Ia и Ib



в которых R_1 , X_1 , X_2 и R_2 , а также $*$ имеют значения, определенные в п.1.

3. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что R₁ представляет собой атом водорода.

4. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что алкильная группа R_{01} , R_{02} или R_{03} предпочтительно содержит от 1 до 8 атомов углерода, арильная группа R_{01} , R_{02} или R_{03} представляет собой фенил или нафтил, а аралкильная группа R_{01} , R_{02} или R_{03} представляет собой бензил или фенилэтил.

5. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что каждый из R₀₄ и R₀₅ независимо один от другого представляет собой водород, C₁-C₄-алкил, C₅-C₆-циклоалкил, фенил или бензил, или R₀₄ и R₀₅ совместно представляют собой тетраметилен, пентаметилен или 3-оксапентилен-1,5.

6. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что ацильная группа R_2 является производным карбоновой кислоты.

7. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что алкильная группа R_{06} содержит от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильная группа R_{06} представляет собой цикlopентил или циклогексил, арильная группа R_{06} представляет собой нафтил или фенил, а аралкильная группа R_{06} представляет собой фенилэтил или бензил.

8. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что каждая вторичная фосфиновая группа X_1 и X_2 содержит два одинаковых углеводородных радикала.

9. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что вторичные фосфиновые группы X_1 и X_2 являются одинаковыми или различными.

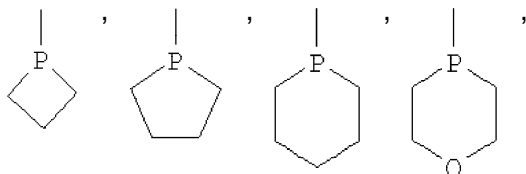
10. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что вторичные фосфиновые группы X_1 и X_2 содержат углеводородные радикалы, которые содержат от 1 до 22 атомов углерода, являются незамещенными или замещенными, и/или содержат гетероатомы, выбранные из группы, включающей O, S и N(C₁-C₄-алкил).

11. Соединения в соответствии с п.10, отличающиеся тем, что вторичный фосфин содержит два одинаковых или различных углеводородных радикала, выбранных из группы, включающей линейный или разветвленный C_1 - C_{12} -алкил; незамещенный или замещенный C_1 - C_6 -алкильной или C_1 - C_6 -алкоксильной группой C_5 - C_{12} -циклоалкил или C_5 - C_{12} -циклоалкил- CH_2 -; фенил, нафтил, фурил или бензил; фенил или бензил, замещенный галогеном, C_1 - C_6 -алкильной, C_1 - C_6 -галогеналкильной, C_1 - C_6 -алкоксильной, C_1 - C_6 -галогеналкоксильной группами, $(C_6H_5)_3Si$, $(C_1-C_{12}-алкил)_3Si$, вторичной аминогруппой или $-CO_2$ - C_1 - C_6 -алкилом.

12. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что вторичная фосфиновая группа соответствует формуле $-PR_3R_4$, в которой каждая из групп R_3 и R_4 независимо друг от друга, представляет собой углеводородный радикал, который содержит от 1 до 18 атомов углерода, и может быть незамещенным или замещенным галогеном, C_1 - C_6 -алкильной, C_1 - C_6 -галогеналкильной, C_1 - C_6 -алкоксильной, C_1 - C_6 -галогеналкоксильной группой, $(C_1$ - C_4 -алкил) $_2$ аминогруппой, $(C_6H_5)_3Si$, $(C_1$ - C_{12} -алкил) $_3Si$ или $-CO_2$ - C_1 - C_6 -алкилом, и/или содержит гетероатомы O.

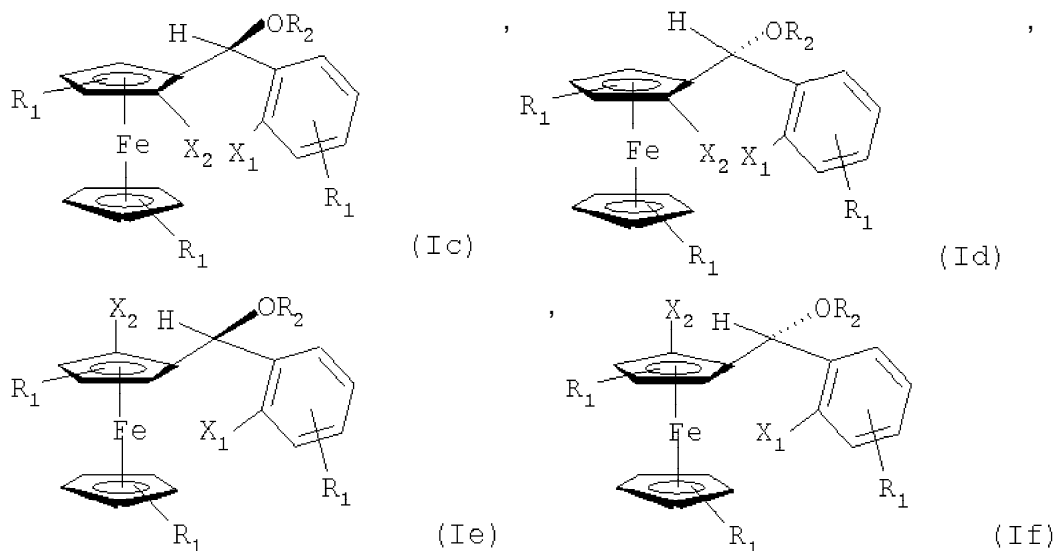
13. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что вторичные фосфиновые группы X_1 и X_2 являются циклическими вторичными фосфиновыми группами.

14. Соединения в соответствии с п.13, отличающиеся тем, что циклическая вторичная фосфиновая группа соответствует одной из формул:



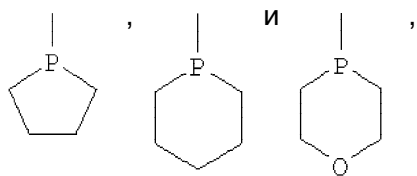
в которых кольца представляют собой незамещенные, или монозамещенные, или полизамещенные $-OH$, C_1 - C_8 -алкильной, C_4 - C_8 -Циклоалкильной, C_1 - C_6 -алкоксильной, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкильной, фенильной, C_1 - C_4 -алкилфенильной или C_1 - C_4 -алкоксифенильной группами радикалы бензил, C_1 - C_4 -алкилбензил или C_1 - C_4 -алкоксибензил, бензилоксил, C_1 - C_4 -алкилбензилоксил или C_1 - C_4 -алкоксибензилоксил, или C_1 - C_4 -алкилидендиоксил.

15. Соединения в соответствии с п.1, отличающиеся тем, что они соответствуют диастереомерам формул Ic, Id, Ie и If



в которых R_1 представляет собой водород, а X_1 и X_2 имеют значения, определенные в п.1.

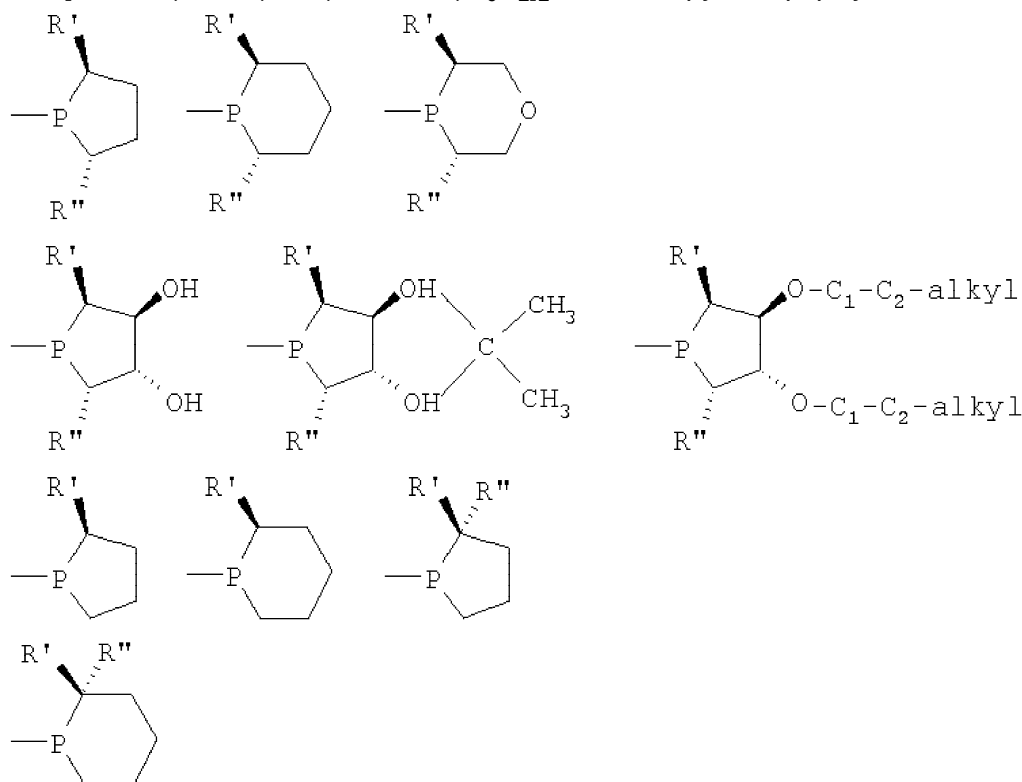
16. Соединения в соответствии с п.15, отличающиеся тем, что X_1 и X_2 в формулах Ic, Id, Ie и If представляют собой одинаковые или различные ациклические вторичные фосфины, выбранные из группы, включающей $P(C_1$ - C_6 -алкил) $_2$, $-P(C_5$ - C_8 -циклоалкил) $_2$, $-P(C_7$ - C_8 -бициклоалкил) $_2$, $-P(C_5$ - C_8 -циклоалкил) $_2$, $-P(o$ -фурил) $_2$, $-P(C_6H_5)_2$, $-P[2-(C_1$ - C_6 -алкил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[3-(C_1$ - C_6 -алкил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[4-(C_1$ - C_6 -алкил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[2-(C_1$ - C_6 -алкоксил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[3-(C_1$ - C_6 -алкоксил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[4-(C_1$ - C_6 -алкоксил) $C_6H_4]$ $_2$, $-P[2-($ трифторметил $)C_6H_4]$ $_2$, $-P[3-($ трифторметил $)C_6H_4]$ $_2$, $-P[4-($ трифторметил $)C_6H_4]$ $_2$, $-P[3,5$ -бис(трифторметил) $C_6H_3]$ $_2$, $-P[3,5$ -бис(C_1 - C_6 -алкил) $_2C_6H_3]$ $_2$, $-P[3,5$ -бис(C_1 - C_6 -алкоксил) $_2C_6H_3]$ $_2$ и $-P[3,5$ -бис(C_1 - C_6 -алкил) $_2$ -4-(C_1 - C_6 -алкоксил) $C_6H_2]$ $_2$, или одинаковый или различный циклический фосфин, выбранный из группы, включающей



в котором кольца являются незамещенными, или монозамещенным, или полизамещенным HO, C₁-C₄-алкильной, C₁-C₄-алкоксильной, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₂-алкильной, фенильной, бензильной, бензилоксильной или C₁-C₄-алкилидендиоксильной группой.

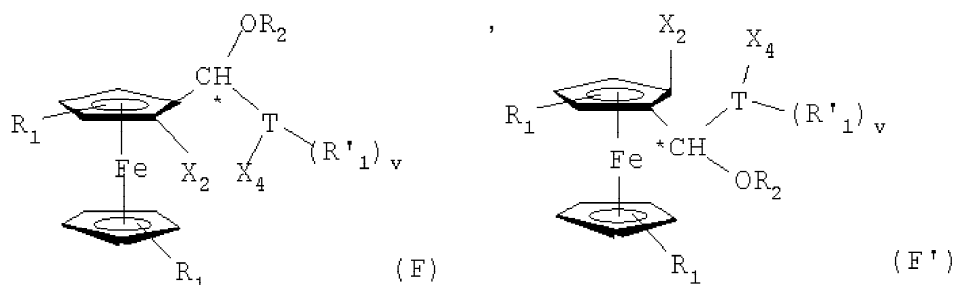
17. Соединения в соответствии с п.15, отличающиеся тем, что вторичные фосфиновые группы X₁ и X₂ представляют собой -P(CH₃)₂, -P(изо-C₃H₇)₂, -P(н-C₄H₉)₂,

-P(изо-C₄H₉)₂, -P(C₆H₁₁)₂, -P(норборнил)₂, -P(о-фурил)₂, -P(C₆H₅)₂, P[2-(метил)C₆H₄]₂, P[3-(метил)C₆H₄]₂, -P[4-(метил)C₆H₄]₂, -P[2-(метоксил)C₆H₄]₂, -P[3-(метоксил)C₆H₄]₂, -P[4-(метоксил)C₆H₄]₂, -P[3-(трифторметил)C₆H₄]₂, -P[4-(трифторметил)C₆H₄]₂, -P[3,5-бис(трифторметил)C₆H₃]₃, -P[3,5-бис(метил)₂C₆H₃]₂, -P[3,5-бис(метоксил)₂C₆H₃]₂ и -P[3,5-бис(метил)2-4-(метоксил)C₆H₂]₂, а также группы формул

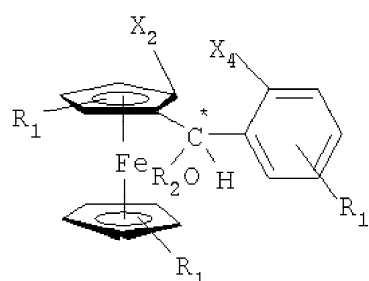


в которых R' представляет собой метил, этил, метоксил, этоксил, феноксил, бензилоксил, метоксиметил, этоксиметил или бензилоксиметил, а R'' имеет такие же значения, как и R'.

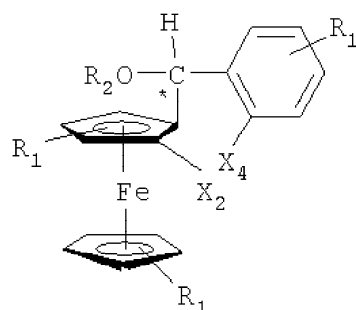
18. Соединения формул от F до F'



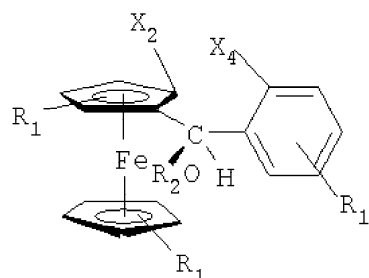
и предпочтительно формул от F1 до F6



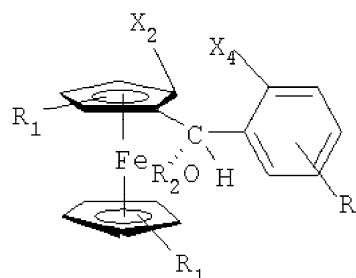
(F1)



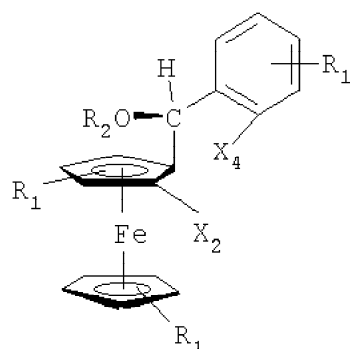
(F2)



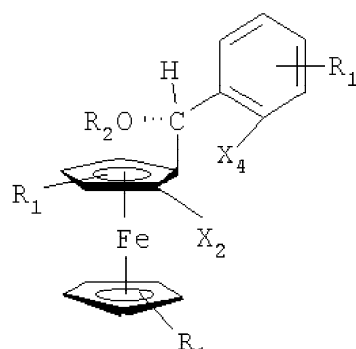
(F3)



(F4)



(F5)



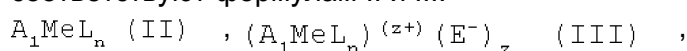
(F6)

в которых T, R₁, R'₁ и v имеют значения, приведенные выше, R₂ представляет собой H, а X₄ представляет собой Cl, Br или I.

19. Комплексы металлов, выбранных из группы 8 переходных металлов, с соединениями формулы I или I', предпочтительно с Ia по If, в соответствии с любым из пп. с 1 по 14, в качестве лигандов.

20. Комплексы металлов в соответствии с п.19, отличающиеся тем, что переходный металл 8 группы представляет собой родий, иридий или рутений.

21. Комплексы металлов в соответствии с п.19, отличающиеся тем, что они соответствуют формулам II и III:



в которых A₁ представляет собой одно из соединений формулы I или I', предпочтительно с Ia по If,

L представляет одинаковые или различные монодентатные, анионные или неонные лиганды, или L представляет одинаковые или различные бидентатные, анионные или неонные лиганды;

n составляет 2, 3 или 4, если L является монодентатным лигандом, или n составляет 1 или 2, если L является бидентатным лигандом;

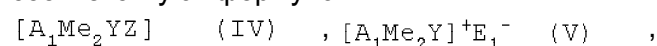
z составляет 1, 2 или 3;

Me представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Rh, Ir и Ru; причем металл имеет окислительное состояние 0, 1, 2, 3 или 4;

E представляет собой анион оксокислоты или комплексной кислоты, и

анионные лиганды уравнивают заряд окислительного состояния металла: 0, 1, 2, 3 или 4.

22. Комплексы металлов в соответствии с п.20, отличающиеся тем, что они соответствуют формулам IV и V:



в которых A₁ представляет собой одно из соединений формулы I или I', предпочтительно Ia или Ib;

Me₂ представляет собой родий или иридий;
Y представляет собой два олефина или диен;
Z представляет собой Cl, Br или I; и

E₁⁻ представляет собой анион оксокислоты или комплексной кислоты.

23. Способ получения хиральных органических соединений путем ассиметрического присоединения водорода по двойной связи углерод-углерод или углерод-гетероатом в прохиральных органических соединениях в присутствии катализатора, отличающийся тем, что реакцию присоединения проводят в присутствии каталитических количеств, по крайней мере, одного комплекса металла в соответствии с любым из пп. с 19 по 22.

24. Применение комплексов металлов в соответствии с любым из пп. с 19 по 22 в качестве гомогенных катализаторов для получения хиральных органических соединений путем ассиметрического присоединения водорода по двойной связи углерод-углерод или углерод-гетероатом в прохиральных органических соединениях.