

【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20年2月28日(2008.2.28)

【公表番号】特表2004-522718(P2004-522718A)

【公表日】平成16年7月29日(2004.7.29)

【年通号数】公開・登録公報2004-029

【出願番号】特願2002-546481(P2002-546481)

【国際特許分類】

C 07 C	29/143	(2006.01)
B 01 J	31/22	(2006.01)
C 07 C	33/22	(2006.01)
C 07 C	303/40	(2006.01)
C 07 C	311/18	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)

【F I】

C 07 C	29/143	
B 01 J	31/22	Z
C 07 C	33/22	
C 07 C	303/40	
C 07 C	311/18	
C 07 B	61/00	3 0 0

【誤訳訂正書】

【提出日】平成20年1月7日(2008.1.7)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)

【化1】



(1)

(式中、XはO、S、CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、NR<sup>5</sup>、(NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、N<sup>+</sup>R<sup>8</sup>-O<sup>-</sup>、(NR<sup>9</sup>OR<sup>10</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、NNR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、NNR<sup>12</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>、NNR<sup>12</sup>COR<sup>17</sup>、(NR<sup>11</sup>NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、(NR<sup>11</sup>NR<sup>12</sup>C(=NR<sup>14</sup>)R<sup>15</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、(NR<sup>11</sup>NR<sup>12</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、(NR<sup>11</sup>NR<sup>12</sup>COR<sup>17</sup>)<sup>+</sup>Q<sup>-</sup>、NP(O)R<sup>15</sup>R<sup>16</sup>、NS(O)R<sup>15</sup>又はNSO<sub>2</sub>R<sup>15</sup>を表し；

Q<sup>-</sup>は一価のアニオンを表し；

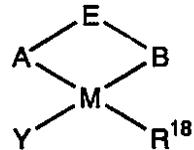
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>はそれぞれ独立に水素原子、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基、又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>5</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>6</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>8</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>9</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>11</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>12</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>7</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>の1種以上は、場合によっては置換されていてもよい環を形成するような態様で場合によっては結合していて；R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>はそれぞれ独立に、場合によっては置換されていてもよ

いヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表す)

の有機化合物の水素移動方法であって、

一般式

【化2】



(式中、R<sup>18</sup>は、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル配位子又は過ハロゲン化ヒドロカルビル配位子を表し；

Aは、-NR<sup>19</sup>-、-NR<sup>20</sup>-、-NHR<sup>19</sup>、-NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>又は-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>（ここで、R<sup>19</sup>はH、C(O)R<sup>21</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>、C(O)NR<sup>21</sup>R<sup>25</sup>、C(S)NR<sup>21</sup>R<sup>25</sup>、C(=NR<sup>25</sup>)SR<sup>26</sup>又はC(=NR<sup>25</sup>)OR<sup>26</sup>を表し、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>はそれぞれ独立に、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表し、R<sup>25</sup>及びR<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素又はR<sup>21</sup>について上記した基である）を表し；又は、R<sup>21</sup>は、AがNHR<sup>19</sup>又はNR<sup>19</sup>（ここでR<sup>19</sup>は-SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>である）である場合には、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基であり；

Bは、-O-、-OH、OR<sup>22</sup>、-S-、-SH、SR<sup>22</sup>、-NR<sup>22</sup>-、-NR<sup>23</sup>-、-NHR<sup>23</sup>、-NR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、-NR<sup>22</sup>R<sup>24</sup>、-PR<sup>22</sup>-又は-PR<sup>22</sup>R<sup>24</sup>（ここでR<sup>23</sup>はH、C(O)R<sup>24</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>、C(O)NR<sup>24</sup>R<sup>27</sup>、C(S)NR<sup>24</sup>R<sup>27</sup>、C(=NR<sup>27</sup>)SR<sup>28</sup>又はC(=NR<sup>27</sup>)OR<sup>28</sup>を表し、R<sup>22</sup>及びR<sup>24</sup>はそれぞれ独立に、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表し、R<sup>27</sup>及びR<sup>28</sup>はそれぞれ独立に、水素又はR<sup>24</sup>について上記した基である）を表し；

Eは、結合基を表し、前記Eは、A及びBを結合する2個、3個又は4個の炭素原子を有し、該炭素原子はそれぞれ独立に、置換されていないか又は置換されているかのいずれかである；

Mは、周期律表VII族遷移金属を表し；

Yは、ヒドリド基、ヒドロキシ基、ヒドロカルビロキシ基、ヒドロカルビルアミノ基及びハロゲン基から選択されるアニオン性基、又は、水、C<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルコール、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>第一アミン、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>第二アミン及び反応系に存在する水素供与体から選択される塩基性配位子、又は、空位を表し；

ただし、Yが空位でない場合にはA又はBの少なくとも一方は、水素原子を有することを条件とし；

また、該基R<sup>20</sup>～R<sup>22</sup>又はR<sup>24</sup>～R<sup>28</sup>の少なくとも1種は、場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化複素環基の形態で存在することを条件とするが、ここで、前記スルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基及びスルホネート化複素環基は、スルホン酸部分又はその塩又はその無水物によって置換されたヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基及び複素環基である）

を有する触媒の存在下で、該有機化合物を、水素、一級アルコール、二級アルコール、一級アミン、二級アミン、カルボン酸及びそれらのエステル及びアミン塩、容易に脱水素化可能な炭化水素類、クリーンな還元剤、及びこれらの組合せから選択される水素供与体と反応させることを含む方法。

【請求項2】

前記Mは、ルテニウム、ロジウム又はイリジウムである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記 A - E - B は、アミノ窒素原子上に、場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化複素環基の形態での基 R<sup>20</sup> ~ R<sup>22</sup> 又は R<sup>24</sup> ~ R<sup>28</sup> を配位する置換基を有するアミノアルコール又はジアミンであるか、または該アミノアルコール又はジアミンから誘導されたものである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 E は、式 -CHR<sup>30</sup>-CHR<sup>31</sup>- (式中、R<sup>30</sup> 及び R<sup>31</sup> は、独立に水素又は場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基である) である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 E は、A 及び B を結合する 2 個の炭素原子を有し、場合によっては置換されていてもよい脂環式環における結合である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記 A は、式 -NHR<sup>19</sup> 又は -NR<sup>19</sup>- (式中、R<sup>19</sup> は基 -SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup> (式中、R<sup>21</sup> は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基である) によって表される) の基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 R<sup>21</sup> は、n 個 (n は 1 ~ 5 である) のスルホネート基を有するスルホネート化フェニル基である請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 B は、-NH<sub>2</sub> 又は -NH- である請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 R<sup>18</sup> は、場合によっては置換されていてもよいアリール基又は場合によっては置換されていてもよいアルケンである請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記 R<sup>18</sup> は、シメンである請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 R<sup>18</sup> は、ペンタメチルシクロペンタジエニル基である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

水素添加されるべき前記有機化合物はプロキラルであり、前記触媒はキラル、用いられる触媒の光学的対掌体的に精製された形態及び / 又はジアステレオマー的に精製された形態であり、前記有機化合物は不斉水素添加される請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記 A - E - B は、少なくとも 1 個の立体特異性中心を含む請求項 1 ~ 2 に記載の方法。

【請求項 14】

前記水素供与体は、イソプロパノールである請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 8 . 0 の pKa を有する塩基の存在下で行われる請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒は、担持された液相触媒の形態で用いられる請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

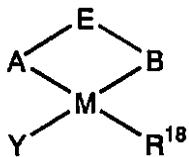
【請求項 17】

前記触媒の存在下で、前記有機化合物と前記水素供与体との反応の後、イオン交換樹脂を添加する追加の工程を含む請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

一般式

## 【化3】



(式中、R<sup>18</sup>は、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル配位子又は過ハロゲン化ヒドロカルビル配位子を表し；

Aは、-NR<sup>19</sup>-、-NR<sup>20</sup>-、-NHR<sup>19</sup>、-NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>又は-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>（ここで、R<sup>19</sup>はH、C(O)R<sup>21</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>、C(O)NR<sup>21</sup>R<sup>25</sup>、C(S)NR<sup>21</sup>R<sup>25</sup>、C(=NR<sup>25</sup>)SR<sup>26</sup>又はC(=NR<sup>25</sup>)OR<sup>26</sup>を表し、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>はそれぞれ独立に、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表し、R<sup>25</sup>及びR<sup>26</sup>はそれぞれ独立に、水素又はR<sup>21</sup>について上記した基である）を表し；

Bは、-O-、-OH、OR<sup>22</sup>、-S-、-SH、SR<sup>22</sup>、-NR<sup>22</sup>-、-NHR<sup>23</sup>、-NR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>、NR<sup>22</sup>R<sup>24</sup>、PR<sup>22</sup>又は-PR<sup>22</sup>R<sup>24</sup>（ここでR<sup>23</sup>はH、C(O)R<sup>24</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>、C(O)NR<sup>24</sup>R<sup>27</sup>、C(S)NR<sup>24</sup>R<sup>27</sup>、C(=NR<sup>27</sup>)SR<sup>28</sup>又はC(=NR<sup>27</sup>)OR<sup>28</sup>を表し、R<sup>22</sup>及びR<sup>24</sup>はそれぞれ独立に、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基を表し、R<sup>27</sup>及びR<sup>28</sup>はそれぞれ独立に、水素又はR<sup>24</sup>について上記した基である）を表し；

又は、AがNHR<sup>19</sup>又はNR<sup>19</sup>であり、且つR<sup>19</sup>が-SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>である場合には、R<sup>21</sup>は、場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基であり；

Eは、結合基を表し、前記Eは、A及びBを結合する2個、3個又は4個の炭素原子を有し、該炭素原子はそれぞれ独立に、置換されていないか又は置換されているかのいずれかである；

Mは、周期律表VII族遷移金属を表し；

Yは、ヒドリド基、ヒドロキシ基、ヒドロカルビロキシ基、ヒドロカルビルアミノ基及びハロゲン基から選択されるアニオン性基、又は、水、C<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルコール、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>第一アミン、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>第二アミン及び反応系に存在する水素供与体から選択される塩基性配位子、又は、空位を表し；

ただし、Yが空位でない場合にはA又はBの少なくとも一方は、水素原子を有することを条件とし；

また、該基R<sup>20</sup>～R<sup>22</sup>又はR<sup>24</sup>～R<sup>28</sup>の少なくとも1種は、場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化複素環基の形態で存在することを条件するが、ここで、前記スルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基及びスルホネート化複素環基は、スルホン酸部分又はその塩又はその無水物によって置換されたヒドロカルビル基、過ハロゲン化ヒドロカルビル基及び複素環基である）を有する触媒。

## 【請求項19】

前記Mは、ルテニウム、ロジウム又はイリジウムである請求項18に記載の触媒。

## 【請求項20】

前記A-E-Bは、アミノ窒素原子上に、場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化複素環基の形態での基R<sup>20</sup>～R<sup>22</sup>又はR<sup>24</sup>～R<sup>28</sup>を配位する置換基を有するアミノアルコール又はジアミンであるか、または該アミノアルコール又はジアミンから誘導されたものである請求項18又は19に記載の触媒。

## 【請求項21】

前記Eは、式-CHR<sup>30</sup>-CHR<sup>31</sup>-（式中、R<sup>30</sup>及びR<sup>31</sup>は、独立に水素又は場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基である）である請求項20に記載の触媒。

## 【請求項 2 2】

前記 E は、 A 及び B を結合する 2 個の炭素原子を有し、場合によっては置換されていてもよい脂環式環における結合である請求項 2 0 に記載の触媒。

## 【請求項 2 3】

前記 A は、式 -NHR<sup>19</sup> 又は -NR<sup>19</sup>- ( 式中、 R<sup>19</sup> は基 -SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup> ( 式中、 R<sup>21</sup> は場合によっては置換されていてもよいスルホネート化ヒドロカルビル基、スルホネート化過ハロゲン化ヒドロカルビル基又は場合によっては置換されていてもよい複素環基である ) によって表される ) の基である請求項 1 8 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の触媒。

## 【請求項 2 4】

前記 R<sup>21</sup> は、 n 個 ( n は 1 ~ 5 である ) のスルホネート基を有するスルホネート化フェニル基である請求項 2 3 に記載の触媒。

## 【請求項 2 5】

前記 B は、 -NH<sub>2</sub> 又は -NH- である請求項 2 3 又は 2 4 に記載の触媒。

## 【請求項 2 6】

前記 R<sup>18</sup> は、場合によっては置換されていてもよいアリール基又は場合によっては置換されていてもよいアルケンである請求項 1 8 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の触媒。

## 【請求項 2 7】

前記 R<sup>18</sup> は、シメンである請求項 2 6 に記載の触媒。

## 【請求項 2 8】

前記 R<sup>18</sup> は、ペンタメチルシクロ pentadienyl 基である請求項 2 6 に記載の触媒。

## 【請求項 2 9】

プロキラルであり、分解された形態である請求項 1 8 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の触媒。

## 【請求項 3 0】

A - E - B は、少なくとも 1 個の立体特異性中心を含む請求項 2 9 に記載の触媒。

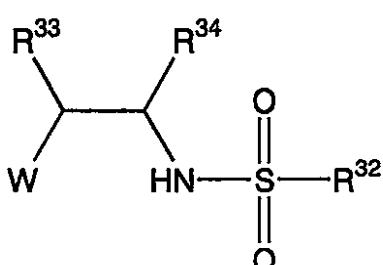
## 【請求項 3 1】

金属アリールハライド錯体又は金属アルケニルハライド錯体を式 A - E - B の化合物又は該化合物が誘導されてもよいプロトン化等価物と反応させることを含む請求項 1 8 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の触媒を調製する方法。

## 【請求項 3 2】

下記式

## 【化 4】



( 式中、 W は -OH 又は -NH<sub>2</sub> を表し ;

R<sup>32</sup> は、少なくとも 1 種の -SO<sub>3</sub>H 又は -SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup> 置換基 ( ここで M<sup>1</sup> はアルカリ金属である ) を有し、さらに場合によっては置換されていてもよいアリール基を表し ;

R<sup>33</sup> 、 R<sup>34</sup> は独立に場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基であるか、又は R<sup>33</sup> 及び R<sup>34</sup> は場合によっては置換されていてもよい環を規定するような態様で場合によっては結合されている )

を有する配位子。

## 【請求項 3 3】

R<sup>32</sup> は、 1 個の -SO<sub>3</sub>H 又は -SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup> 置換基を有するフェニル基である請求項 3 2 に記載の配位子。

## 【請求項 3 4】

$R^{33}$ 及び $R^{34}$ は独立にフェニルである請求項3 2又は3 3に記載の配位子。

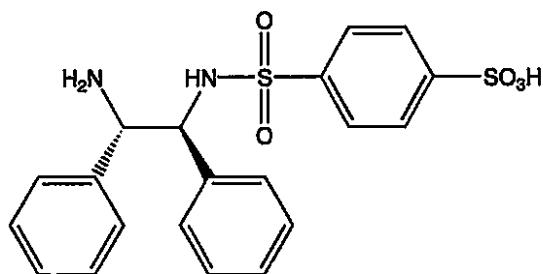
## 【請求項 3 5】

$R^{33}$ 及び $R^{34}$ は、シクロヘキシリ環を規定するように結合している請求項3 2～3 4のいずれか1項に記載の配位子。

## 【請求項 3 6】

式

## 【化 5】

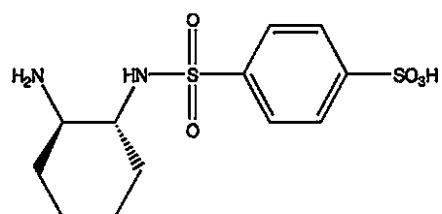


を有する請求項3 2に記載の化合物又はその塩。

## 【請求項 3 7】

式

## 【化 6】

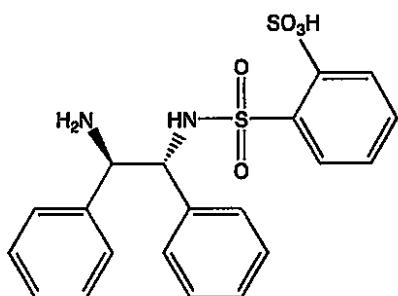


を有する請求項3 2に記載の化合物又はその塩。

## 【請求項 3 8】

式

## 【化 7】

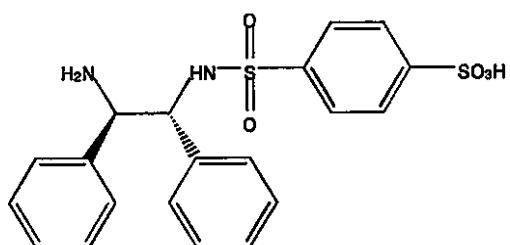


を有する請求項3 2に記載の化合物又はその塩。

## 【請求項 3 9】

式

## 【化8】

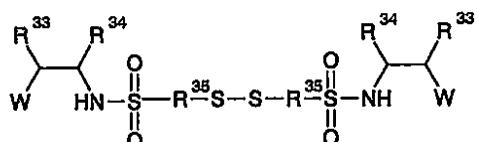


を有する請求項32に記載の化合物又はその塩。

## 【請求項40】

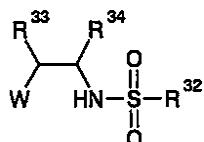
式

## 【化9】



のジスルフィドと、酸化剤とを反応させて、式

## 【化10】



(式中、Wは-OH又は-NH<sub>2</sub>であり；

R<sup>32</sup>は、少なくとも1種の-SO<sub>3</sub>H又は-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（M<sup>1</sup>はアルカリ金属）置換基を有するアリール基であり；

R<sup>35</sup>は、アリール基であり；

R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>は独立に場合によっては置換されていてもよいヒドロカルビル基であるか、又はR<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>は場合によっては置換されていてもよい環を規定するような態様で場合によっては結合されており、より好ましくは、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>は独立にフェニルであるか又はR<sup>33</sup>及びR<sup>34</sup>はシクロヘキシリ環を規定するように結合されている)

の化合物を製造することを含む方法。

## 【請求項41】

前記アリール基R<sup>32</sup>の置換パターンは、-SO<sub>3</sub>H又は-SO<sub>3</sub>M<sup>1</sup>（M<sup>1</sup>はアルカリ金属）置換基が、-SO<sub>2</sub>NH-CHR<sup>34</sup>-CHR<sup>33</sup>-W基に対してパラ位に位置づけられるようなものである請求項40に記載の方法。

## 【請求項42】

前記酸化剤はアルカリ性過酸化水素であり、好ましくは混合物は水酸化ナトリウム溶液及び過酸化水素溶液である請求項40又は41に記載の方法。

## 【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0068

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0068】

Yで表すことができるアニオン性基としては、ヒドリド基、ヒドロキシ基、ヒドロカルビルキシ基、ヒドロカルビルアミノ基及びハロゲン基を挙げることができる。ハロゲンがYで表される場合には、ハロゲンは塩素であることが好ましい。ヒドロカルビロキシ基又

はヒドロカルビルアミノ基がYで表される場合には、基は、反応に利用された水素供与体の脱プロトン化により誘導されてもよい。