

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月6日 (06.02.2003)

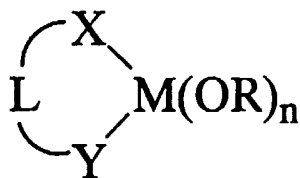
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010136 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 311/09, 67/44, 69/14, B01J 31/22, C07F 5/06, 7/00 (MARUOKA, Keiji) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県 大津市 一里山 3-2 0-3 9 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07051 (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 ORビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2002年7月11日 (11.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
特願2001-223862 2001年7月25日 (25.07.2001) JP
特願2001-292276 2001年9月25日 (25.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都 港区 芝大門一丁目 1 3 番 9 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): 黒田 靖 (KURODA, Yasushi) [JP/JP]; 〒210-0867 神奈川県 川崎市 川崎区 扇町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター (川崎) 内 Kanagawa (JP). 中條 哲夫 (NAKAJO, Tetsuo) [JP/JP]; 〒210-0867 神奈川県 川崎市 川崎区 扇町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター (川崎) 内 Kanagawa (JP). 丸岡 啓二
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANOMETALLIC COMPLEXES, CATALYSTS CONTAINING THE SAME, AND PROCESS FOR PREPARATION OF CARBOXYLIC ESTERS

(54) 発明の名称: 有機金属錯体化合物および有機金属錯体化合物を用いた触媒、並びにカルボン酸エステルの製造方法



(1)

aromatic rings and can form a ring composed of five to seven members inclusive of X, Y, and M; and X and Y are each independently -O-, -NR¹-, -N(SO₂R²)-, or the like (with proviso that the cases wherein X and Y are the same are excepted), R¹ being optionally branched C₁₋₈ alkyl which may be halogenated and R² being optionally branched C₁₋₁₀ alkyl which may be halogenated.

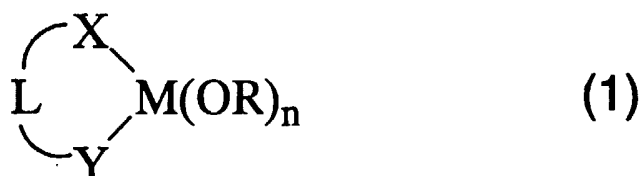
[続葉有]

WO 03/010136 A1



(57) 要約:

本発明の有機金属錯体化合物は、下記式(1)で表されることを特徴とする。この化合物は、Tishchenko 反応に代表されるようなアルデヒドからカルボン酸エステルを合成する系において用いて好適である。



(但し、式(1)中、Mは金属原子を示す。Rは、炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示す。Lは、芳香環を一つ以上有し、X、Y、Mと合わせて、5~7員環を形成することが可能な有機基を示す。XおよびYは各々独立に、-O-、-NR¹-、-N(SO₂R²)-等を示す(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く)。ここで、R¹はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、R²はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

1

明細書

有機金属錯体化合物および有機金属錯体化合物を用いた触媒、
並びにカルボン酸エステルの製造方法

技術分野

本発明は、種々の有機化学反応に触媒として用いて好適な有機金属錯体化合物、その製造方法、その用途、およびその中間体に関する。また、本発明は、有機金属錯体化合物を用いた触媒、並びに有機金属錯体化合物を用いたカルボン酸エステルの製造方法に関する。本発明は特に、アセトアルデヒドを二量化して酢酸エチルを製造する反応に好適に適用できる。酢酸エチルは、近年の環境問題から B T X 代替溶剤として注目されている。

背景技術

アルデヒドを原料として、カルボン酸エステルを合成する方法は、多く知られている。機構が明確になっている反応の例として、アルデヒド2分子を反応させてカルボン酸エステルを合成する **Tishchenko** 反応が知られている。この反応は、ナトリウム等のアルカリ金属や、マグネシウム等のアルカリ土類金属、あるいはアルミニウムなどのアルコキシドを触媒とし、液相系で進行する (J. R u s s . P h y s . C h e m . S o c . , 3 8 , 3 5 5 (1 9 0 6) 、有機合成化学, 第 2 3 卷, 第 2 号, 1 4 4 ~ 1 5 0 頁 (1 9 6 5) 、化学の領域 1 8 卷 4 7 0 頁 (1 9 5 5) 、続人名有機反応集 1 0 8 頁 (1 9 5 5) 朝倉書店など)。

しかしながら、この反応は、アルミニウムアルコキシド等の金属アルコキシドのみを触媒とした場合は反応速度が遅く、塩化亜鉛や塩化第二鉄を助触媒として添加し反応速度を向上させて使用されているのは、公知の事実である。これらの触媒系は寿命が短いため、原料アルデヒドと共に反応槽に送り反応させた後、再利用することなく、水の添加によって触媒を失活させ、固液分離によって廃触媒を生成物と分離している。このような方法では、触媒の利用効率が低く不経済である。また、多量に排出される廃触媒の処理も問題である。さらに、水添加によ

って失活させた触媒は微粉となるため、固液分離工程が煩雑となり、プロセス上のトラブルが生じやすい。

また、金属アルコキシドを触媒とした場合には、副生物が多くなる傾向にある。副生物の生成を抑制するには、室温以下の反応温度に低く抑える必要があるため、触媒の活性が極めて低くなる。このことは、工業的には用役費がかさむ原因になる。

近年、より高効率な製造法を目指した触媒系が提案されている。例えば、特公平3-64494号公報では、ビナフトールから得られるアルミニウムアルコキシド・フェノキシドを触媒とするエステルの製造方法が提案されている。しかしながら、この触媒系は寿命がそれほど長くなく、経済的であるとは言えない。丸岡らは、(2, 7-ジメチル-1, 8-ビフェニレンジオキシ)ビス(ジイソプロポキシアルミニウム)を触媒とする Tishchenko 反応系を提案している (Tetrahedron Lett., 40 (1999), 7695)。この触媒系は、高価な配位子を必要とするため経済性に課題がある。Ru 錯体触媒 (特公昭56-38138号公報、特開平6-92900号公報) や希土類 (ランタノイド) 錯体触媒 (特開平7-82214号公報) が提案されているが、触媒調製が特殊であったり、触媒活性 (触媒活性点あたりの目的生成物量 (TN))、触媒寿命に課題が残る。

また、不均一系触媒ではバリウムやストロンチウムなどのアルカリ土類金属の酸化物が提案されている (日本化学雑誌1845頁(1973))。しかしながら、不均一系のアルカリ土類金属触媒は、芳香族アルデヒドへの適用に限られ、芳香族アルデヒドに対しても十分な選択性を持たない。また α 水素を持つ化合物では、アルドール縮合反応などが併発する上に、劣化が激しく、工業的観点から好ましくない。

発明の開示

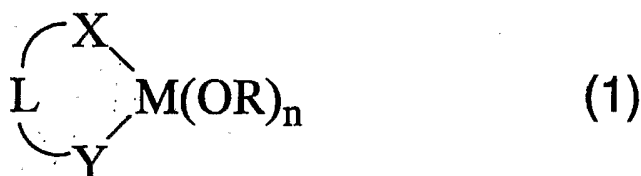
本発明は、Tishchenko 反応に代表されるようなアルデヒドからカルボン酸エステルを合成する反応系において、寿命が長く経済的な触媒となり得る有機金属錯体化合物、および該化合物を用いたカルボン酸エステルの製造方法を提供する

ことを目的とする。

また、本発明は、アルデヒドからカルボン酸エステルを合成する系において、寿命が長く経済的な触媒、および該触媒を用いたカルボン酸エステルの製造方法を提供することを目的とする。

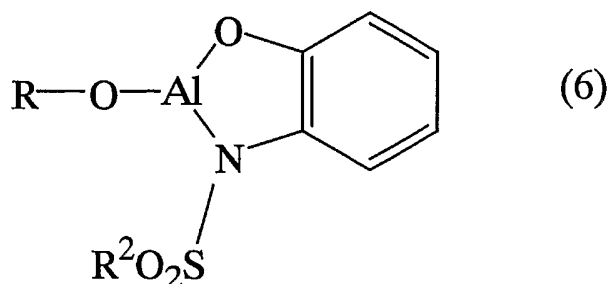
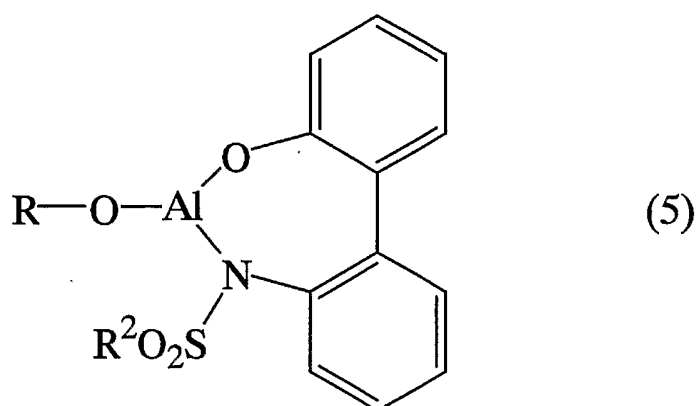
本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、新規な有機金属錯体化合物を見出し、この有機金属錯体化合物が、種々の反応に触媒として使用でき、特にアルデヒドの二量化によるエステル合成に有用であることを見出した。

この本発明の有機金属錯体化合物は、下記式(1)で表されることを特徴とする。



(但し、式(1)中、Mは金属原子を示す。Rは、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示し、nは0～4の整数を示す。Lは、芳香環を一つ以上有し、X、Y、Mと合わせて、5～7員環を形成することが可能な有機基を示す。XおよびYは各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}(\text{Ar})_2-$ および $-\text{AsR}^1_2-$ から選ばれる原子または原子団を示す(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く)。ここで、Arはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族基を示す。また、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

本発明の有機金属錯体化合物において、特に下記式(5)または(6)で表されるものが好適である。



(但し、式 (5)、(6) 中、R は炭素数 1～8 の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示し、R² はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

上記式 (1) で表される本発明の有機金属錯体化合物は、以下の本発明の製造方法によって製造することができる。

本発明の有機金属錯体化合物の製造方法は、金属アルコキシドと下記式 (7) で表される二官能性化合物とを反応させることを特徴とする。



(但し、式 (7) 中、L、X、Y は前記と同様。)

また、本発明の有機金属錯体化合物の製造方法の別の態様は、アルキル金属と上記式 (7) で表される二官能性化合物とを反応させ、該反応後にアルキル基が

残る場合にはさらに、アルキル基をROH（但し、Rは、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラキル基を示す。）で置換することを特徴とする。

また、本発明の有機金属錯体化合物を用いることにより、以下の本発明のカルボン酸エステルの製造方法を提供することができる。

本発明のカルボン酸エステルの製造方法は、上記式（1）で表される本発明の有機金属錯体化合物を反応系中に存在させて、同種または異種のアルデヒドを二量化することを特徴とする。

換言すれば、本発明のカルボン酸エステルの製造方法は、アルデヒドを原料とし、上記式（1）で表される本発明の有機金属錯体化合物を触媒としてカルボン酸エステルを製造することを特徴とする。

本発明は特に、前記アルデヒドがアセトアルデヒドであり、前記カルボン酸エステルが酢酸エチルである場合に好適である。

このように、本発明の有機金属錯体化合物は、カルボン酸エステルの製造に用いて好適であるが、他の種々の反応の触媒としても好適である。したがって、本発明の有機金属錯体化合物を用いることにより、以下の本発明の触媒を提供することができる。

本発明の触媒は、上記式（1）で表される本発明の有機金属錯体化合物を含有することを特徴とする。

また、本発明の有機金属錯体化合物の中間体である上記式（7）で表される化合物のうち、特定の化合物も新規化合物であり、本発明はさらにこの新規化合物を提供する。

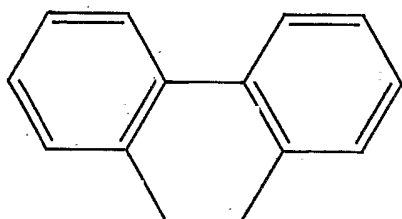
本発明の二官能性化合物は、下記式（7）で表されることを特徴とする。



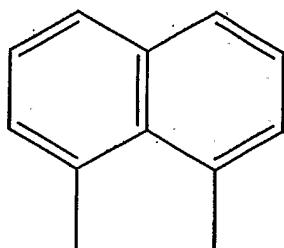
（但し、式（7）中、XおよびYのうち、一方は-O-、-NR¹-、-N(SO₂R²)-、-S-、-P(Ar)₂-および-AsR¹₂-から選ばれる原子

6

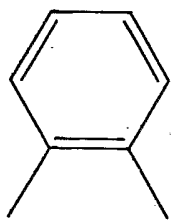
または原子団を示し、他方は $-NR^1-$ 、 $-N(SO_2R^2)-$ 、 $-P(Ar)_2-$ および $-AsR^1_2-$ から選ばれる原子または原子団を示す（但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く）。ここで、Arはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族基を示す。また、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、Lは下記式(2)～(4)で表されるいずれかの基本構造、またはこの基本構造のいずれかの位置に縮合環（縮合環は複素環を含んでもよい）を有していてもよい基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基を示す。



(2)



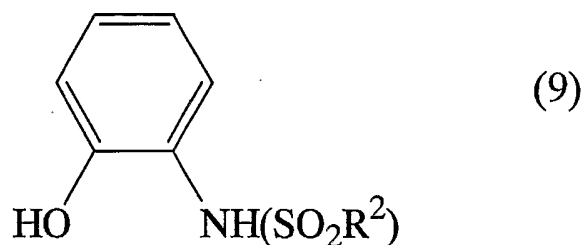
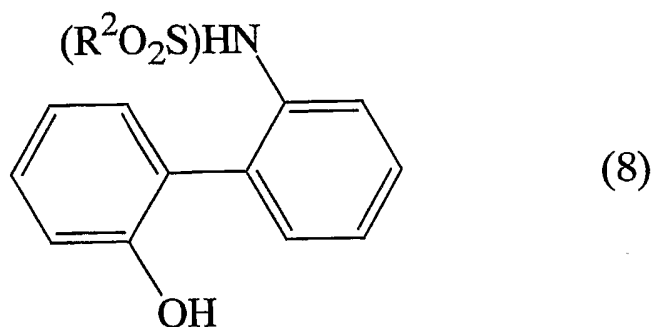
(3)



(4)

本発明の二官能性化合物においては、特に下記式(8)または(9)で表され

るものが好適である。



(但し、式(8)、(9)中、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

また、本発明の二官能性化合物は、以下の本発明の製造方法によって製造することができる。

上記式(7)で表される本発明の二官能性化合物の製造方法は、カテコールまたは2, 2'-ジヒドロキシビフェニルと、 $R^2 SO_2 NH_2$ (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)とを酸性触媒下で反応させることを特徴とする。

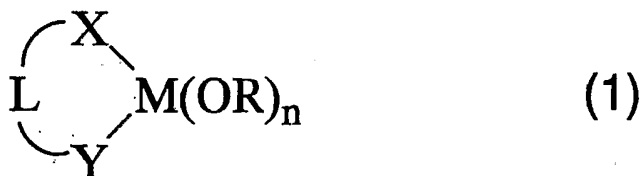
また、上記式(7)で表される本発明の二官能性化合物の製造方法の別の態様は、o-アミノフェノールまたは2-ヒドロキシ-2'-アミノビフェニルと、 $R^2 SO_2 Z$ (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、Zはハロゲン原子を示す。)とを反応させることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

[有機金属錯体化合物]

本発明の有機金属錯体化合物は、下記式(1)で表される化合物である。



ここで、Mは金属原子であり、好ましくは周期律表第3族(希土類)から第6族までの金属原子、Zn、Al、Ga、InおよびSnから選択された金属原子である。より好ましくは、周期律表第3族(希土類)の金属、第4族の金属原子、Zn、Al、Ga、InおよびSnから選択された金属原子である。さらに好ましくは周期律表第4族の金属原子(Zr、Ti等)、AlおよびGaのいずれかから選択された金属原子であり、特に好ましくはAlである。

本発明の有機金属錯体化合物において、上記式(1)のXとYが異なる構造(原子または原子団)であることが好ましい。異なる原子または原子団にすることで、触媒活性が飛躍的に増大する。XおよびYは各々独立に、-O-、-NR¹-、-N(SO₂R²)-、-S-、-P(Ar)₂-および-AsR¹₂-から選ばれる原子または原子団であり、好ましくは、-O-、-NR¹-、-N(SO₂R²)-および-S-から選ばれる原子または原子団である。ここで、Arはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族基を示す。また、R¹はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、R²はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。具体的には、-O-、-S-、-N(CH₃)-、-N(C₂H₅)-、-N(C₃H₇)-、-N(C₄H₉)-、-N(CF₃)-、-N(C₂F₅)-、-N(C₃F₇)-、-N(C₈F₁₇)-、-N(SO₂CH₃)-、-N(SO₂C₂H₅)-、-N(SO₂C₃H₇)-、-N(SO₂C₄H₉)-、-N(SO₂CF₃)-、-N(SO

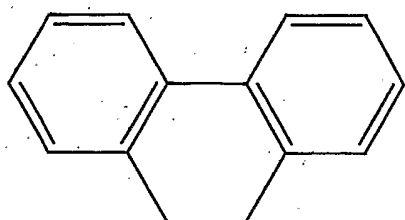
${}_2\text{C}_2\text{F}_5$) $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})$ $^-$ 等の原子または原子団があげられる。

ここで、XおよびYのうち少なくとも一方が、 $^-NR^1$ $^-$ および $^-N(\text{SO}_2\text{R}^2)$ $^-$ から選ばれる原子団であり、かつ R^1 、 R^2 がフッ素原子で置換された枝分かれしていてもよいアルキル基であることが好ましく、XおよびYのうち少なくとも一方が、 $^-N(\text{SO}_2\text{R}^2)$ $^-$ であり、かつ R^2 が炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。

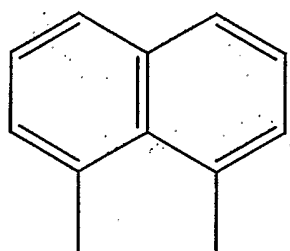
特に、製造の容易さと反応に使用した際の触媒としての活性の観点から、X、Yの一方が酸素原子であり、他方がアルキルスルフォニルアミノ基であることが好ましい。アルキルスルフォニルアミノ基の具体例としては、 $^-N(\text{SO}_2\text{CH}_3)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_7)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_7)$ $^-$ 、 $^-N(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})$ $^-$ 等があげられる。

本発明の有機金属錯体化合物において、上記式(1)のLは、芳香環を一つ以上有し、X、Y、Mと合わせて、5~7員環を形成することが可能な有機基を示す。

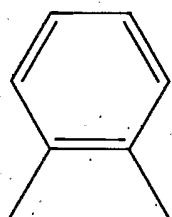
Lの好ましい例としては、下記式(2)~(4)で表されるいずれかの基本構造、またはこの基本構造のいずれかの位置に縮合環(縮合環は複素環を含んでいてもよい)を有していてもよい基本構造を有するものが挙げられる。これらの基本構造は、任意の位置に炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい。



(2)

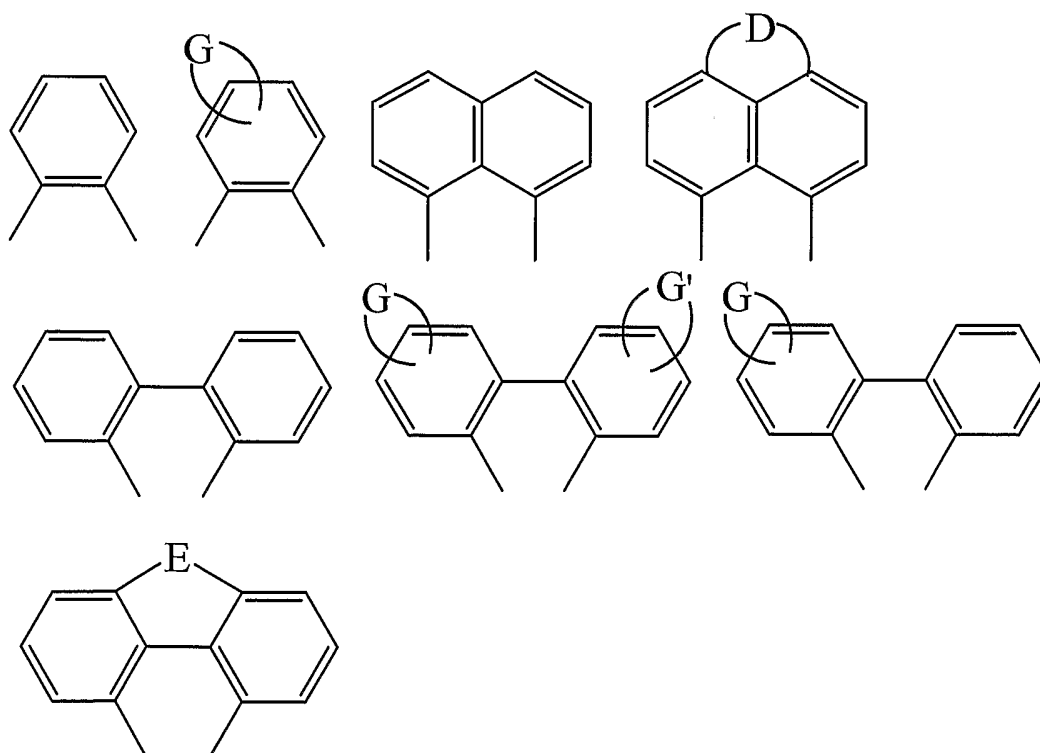


(3)



(4)

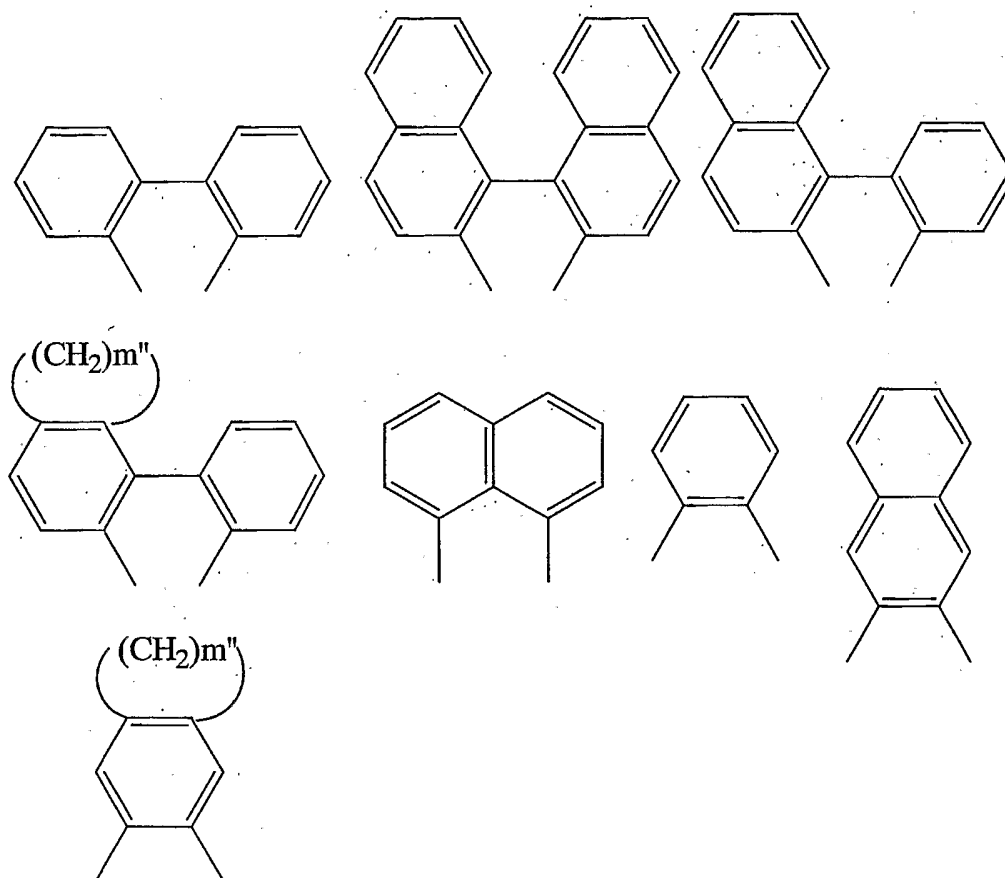
Lのより好ましい例としては、下記式で表されるいずれかの基本構造を有するものが挙げられる。



(但し、式中、Eは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{SiR}^3_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{NR}^3-$ から選ばれる原子または原子団を示す。ここで、 R^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれ

していてもよいアルキル基を示す。また、GおよびG' は各々独立に、ベンゼン環の任意の隣接した位置で縮合環構造を形成する $-(CH_2)_m-$ （但し、mは3～5の整数を示す。）または $-CH=CH-CH=CH-$ で表される原子団を示す。Dは、 $-(CH_2)_{m'}$ （但し、m' は2～4の整数を示す。）を示す。）

また、Lのさらに好ましい例としては、下記式で表されるいずれかの基本構造を有するものが挙げられる。

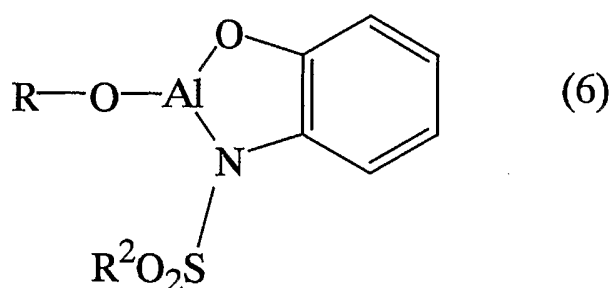
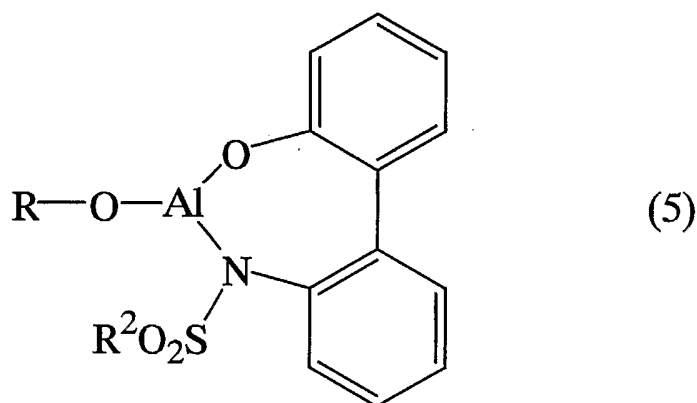


（但し、式中、m' ' は3～5の整数を表す。）

また、式（1）において、Rは、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示す。Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、へ

キシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、クロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等があげられる。また、アルコキシ基の数 n は 0 ~ 4 の整数を示し、金属原子 M の価数に応じて変化する。通常は、 M の価数から X 、 Y の 2 価分を差し引いた数である。例えば、 M が Al のような 3 価金属であれば $n = 1$ であり、 M が Zn のような 2 価金属であれば $n = 0$ である。

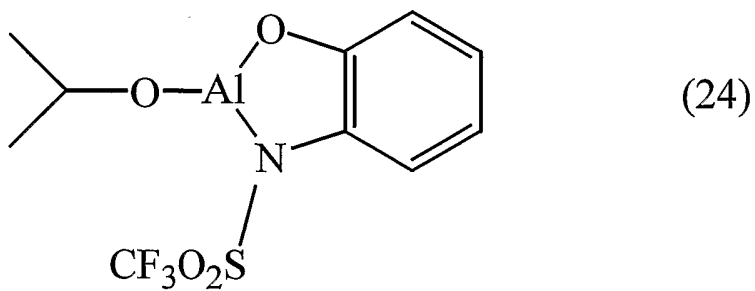
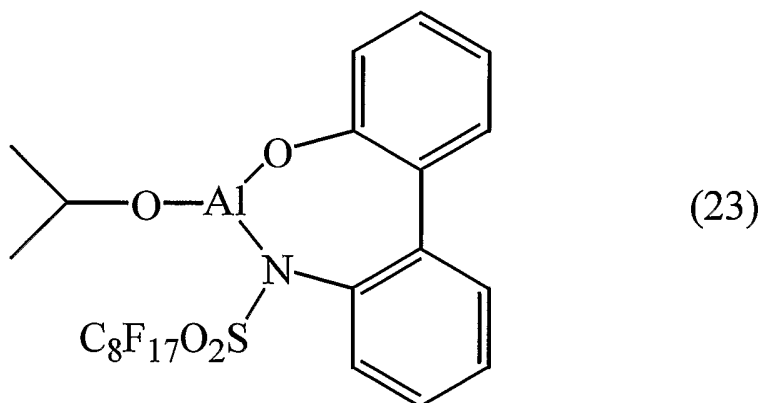
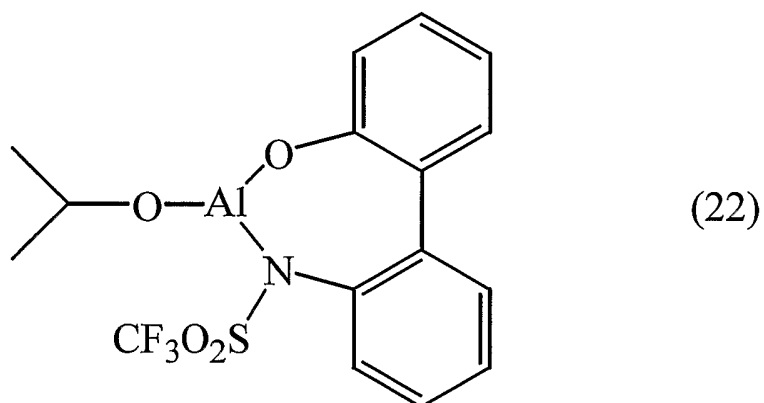
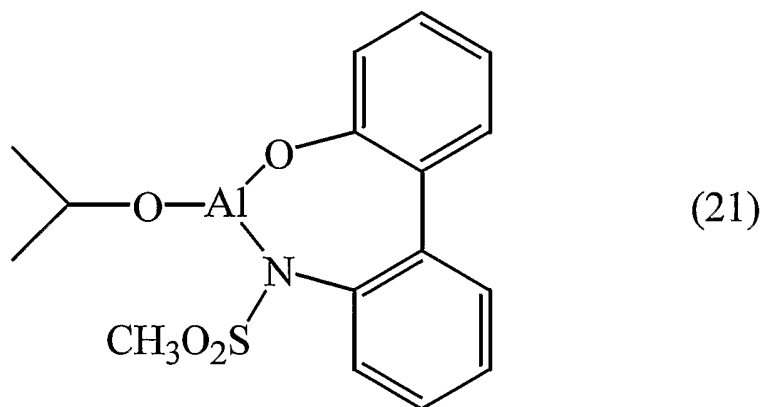
上記式 (1) で表される本発明の有機金属錯体化合物の中でも、下記式 (5) または (6) で表されるものが特に好適である。

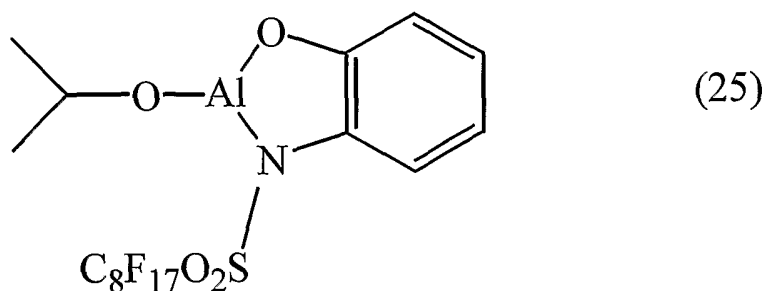


(但し、式 (5)、(6) 中、 R は炭素数 1 ~ 8 の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

ここで、上記式 (5)、(6) で表される化合物の具体例としては以下の化合

物 (21) ~ (25) が挙げられる。





これらの中でも特に、 R^2 が炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基のものが好適である。

[有機金属錯体化合物の製造方法]

上記式 (1) で表される本発明の有機金属錯体化合物は、例えば、下記式 (7) で表される二官能性化合物と金属アルコキシドとを反応させることにより製造できる。また、本発明の有機金属錯体化合物は、下記式 (7) で表される二官能性化合物とアルキル金属とを反応させ、該反応後にアルキル基が残る場合にはさらに、アルキル基をアルコールで置換することによっても、製造できる。

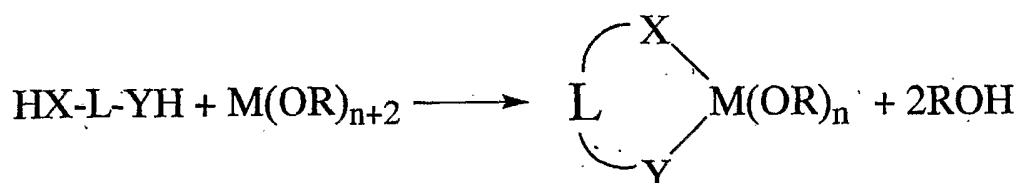


この式 (7) で表される二官能性化合物は、本発明の有機金属錯体化合物を得るための中間体である。従って、式 (7) 中の L は、有機金属錯体化合物のところで説明した L と同じ意味を示す。すなわち、L は、芳香環を一つ以上有し、上記式 (1) における X、Y、M と合わせて、5～7 員環を形成することが可能な有機基を示す。また、式 (7) 中の X、Y も、有機金属錯体化合物のところで説明した X、Y と同じ意味を示す。

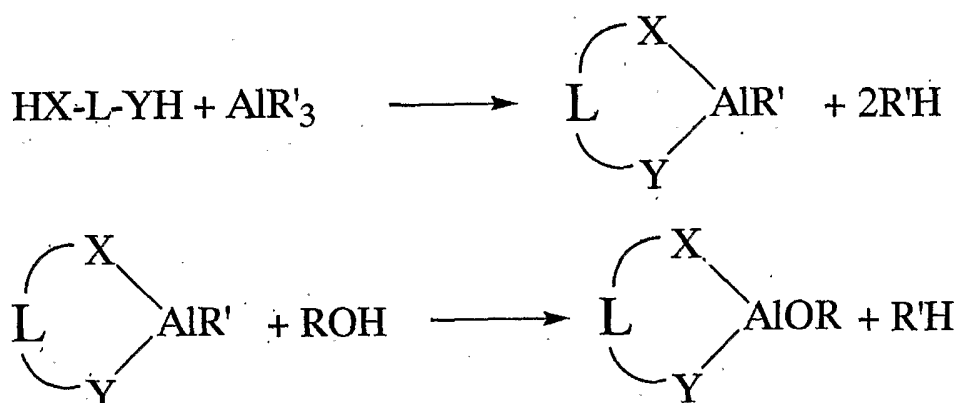
本発明の有機金属錯体化合物の製造方法の具体例を示す。

上記式 (1) で表される本発明の有機金属錯体化合物は、金属アルコキシドに上記式 (7) で表される二官能性化合物を滴下して反応させることにより製造できる。

この反応スキームを以下に例示する。



また、アルミニウムのようにアルキル金属が入手可能なときは、本発明の有機金属錯体化合物は、例えば、アルキル金属と上記式(7)で表される化合物とを反応させ、残ったアルキル基をROH(但し、Rは炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示す。)で置換することによっても、製造できる。アルキルアルミニウムを用いる場合を例として、この反応スキームを以下に例示する。



なお、亜鉛のような二価の金属の場合には、反応後にアルキル基が残らないので、ROHで表される化合物で置換する必要はない。

上記式(1)で表される有機金属錯体化合物の製造に際しては、アルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また、使用する溶媒も脱水した溶媒を用いることが好ましい。溶媒としては、原料が溶解し、金属アルコキシド、アルキル金属に対して不活性な溶媒であれば、特に制限はないが、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ハロゲン化炭化水素(塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等)、テトラヒドロフラン、ジオキサン等があげられる。また、有機金属錯体化合物を後述のエステ

ル化反応に使用する場合には、製造するカルボン酸エステルを溶媒として使用することが好ましい。

反応温度や反応時間は特に制限はないが、金属アルコキッドを原料とする場合には室温から溶媒の沸点までの温度で実施するのが好ましく、反応時間は金属により異なるが通常1～10時間程度である。また、アルキルアルミニウムのようなアルキル金属を原料として用いる場合には、反応は上記式(7)で表される化合物を添加すれば、速やかに進行する。従って、反応が暴走しないように、式(7)の化合物の添加を実施すればよい。

本発明の有機金属錯体化合物の同定は、基本的には一般の有機金属化合物と同様に行うことができる。すなわち、有機金属錯体化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ による芳香族の部位などの確認、IR (赤外吸収) スペクトルやUV・可視スペクトル、MS スペクトルによる分子量およびフラグメントパターンの測定、および元素分析から決定できる。

[二官能性化合物]

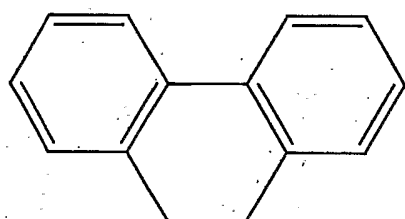
本発明の有機金属錯体化合物を得るための中間体である上記式(7)で表される二官能性化合物のうち、特定の化合物は新規化合物であり、本発明はこの新規化合物を提供する。

本発明の二官能性化合物は、上記式(7)で表される二官能性化合物のうち、X、Y、Lが特定の化合物である。

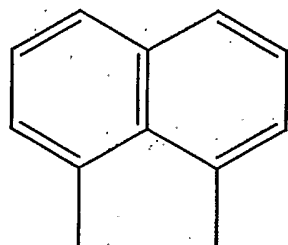
すなわち、本発明の二官能性化合物は、XおよびYのうち、一方が $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}(\text{Ar})_2-$ および $-\text{AsR}^1_2-$ から選ばれる原子または原子団であり、他方が $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ 、 $-\text{P}(\text{Ar})_2-$ および $-\text{AsR}^1_2-$ から選ばれる原子または原子団である(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く)化合物である。好ましくは、XおよびYのうち、一方が $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ および $-\text{S}-$ から選ばれる原子または原子団であり、他方が $-\text{NR}^1-$ または $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ から選ばれる原子団である化合物である。さらに

好ましくは、XおよびYのうち少なくとも一方が、 $-NR^1-$ および $-N(SO_2R^2)-$ から選ばれる原子団であり、かつ R^1 、 R^2 がフッ素原子で置換された枝分かれしていてもよいアルキル基である化合物である。

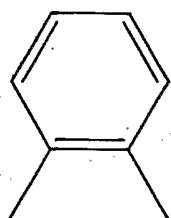
また、本発明の二官能性化合物において、Lは下記式(2)～(4)で表されるいずれかの基本構造、またはこの基本構造のいずれかの位置に縮合環(縮合環は複素環を含んでいてもよい)を有していてもよい基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基である。



(2)



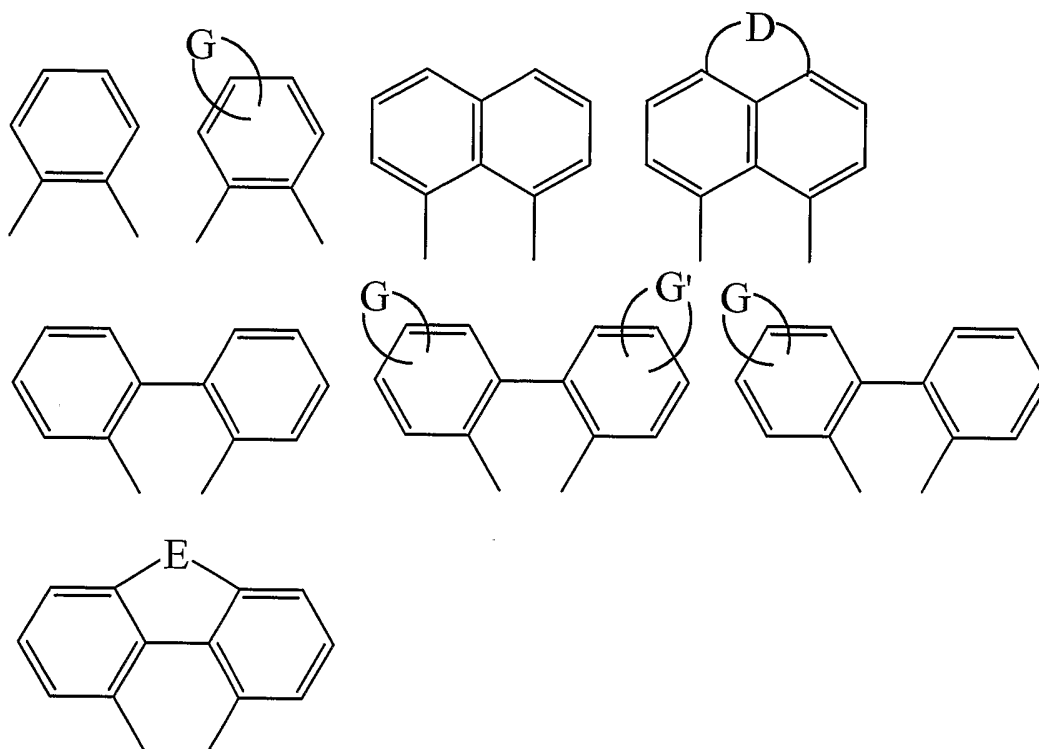
(3)



(4)

また、Lとしては、下記式で表されるいずれかの基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置

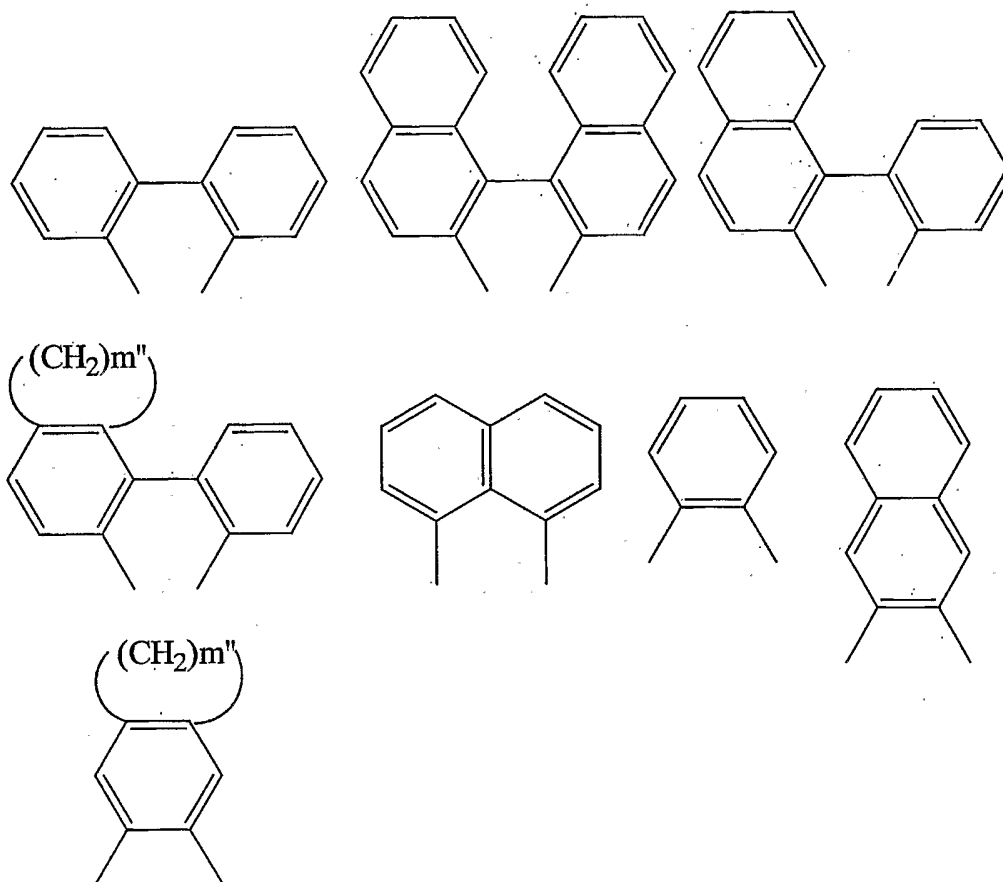
換基を有していてもよい有機基が好ましい。



(但し、式中、Eは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{SiR}^3_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{NR}^3-$ から選ばれる原子または原子団を示す。ここで、 R^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、GおよびG'は各々独立に、ベンゼン環の任意の隣接した位置で縮合環構造を形成する $-(\text{CH}_2)_m-$ (但し、mは3~5の整数を示す。)または $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ で示される原子団を示す。Dは、 $-(\text{CH}_2)_{m'}$ (但し、m'は2~4の整数を示す。)を示す。)

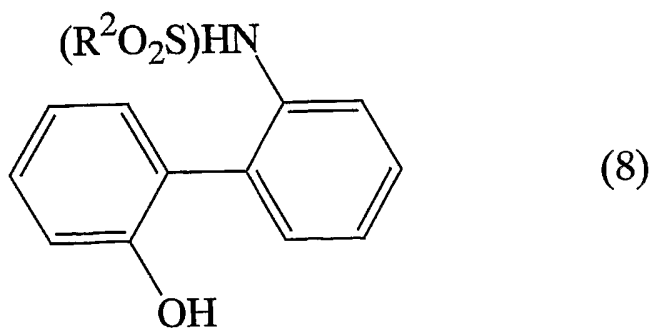
また、Lとしては、下記式で表されるいずれかの有機基が特に好ましい。

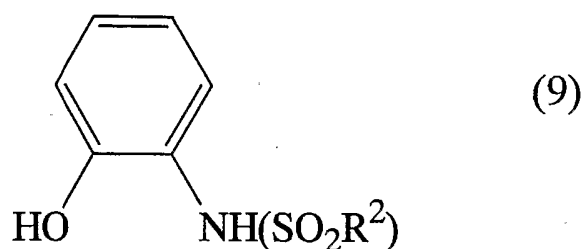
19



(但し、式中、 m'' は 3 ~ 5 の整数を表す。)

本発明の二官能性化合物としては特に、上記式 (5) または (6) で表される本発明の有機金属錯体化合物の中間体である下記式 (8) または (9) で表される化合物が好適である。

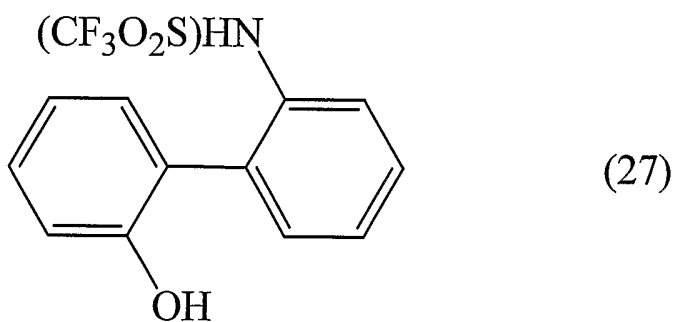
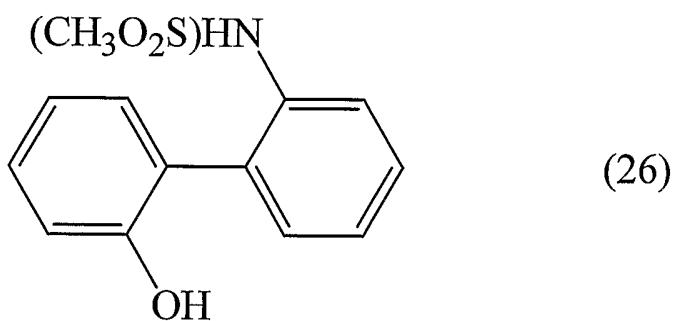


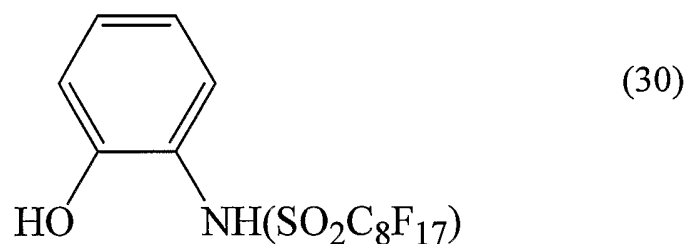
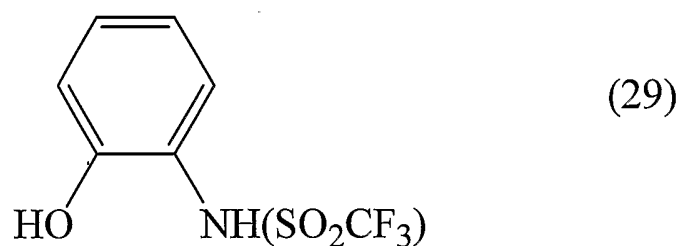
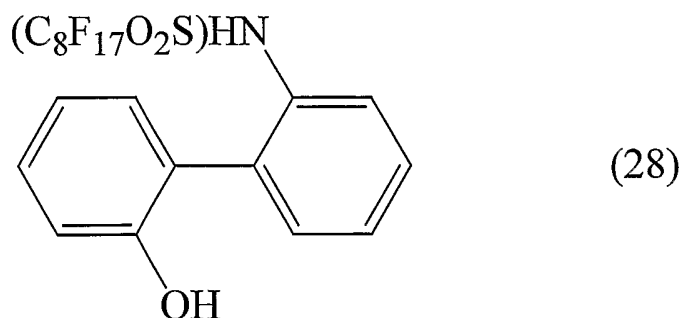


(但し、式 (8)、(9) 中、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

これらの中でも、 R^2 が炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基のものが特に好適である。

また、上記式 (8) または (9) で表される化合物の中でも特に、上記式 (21)～(25) で表される本発明の有機金属錯体化合物の中間体である下記式 (26)～(30) で表される化合物が好適である。





[二官能性化合物の製造方法]

上記式(7)で表される本発明の二官能性化合物の製造方法について具体的に説明する。

本発明の二官能性化合物は、カテコールまたは2, 2'-ジヒドロキシビフェニルと、 $R^2 SO_2 NH_2$ (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)とを、酸性触媒下、等モルで反応させることにより製造できる。

また、本発明の二官能性化合物は、o-アミノフェノールまたは2-ヒドロキシ-2'-アミノビフェニルと、 $R^2 SO_2 Z$ (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、Zはハロゲン原子を示す。)とを等モルで反応させることによっても製造

できる。

例えば、 o -（メタンсульフォニルアミノ）フェノールは、片側のアルコールを保護したカテコールとメタンсульフォニルアミンを酸触媒存在下で加熱反応することにより製造できる。また、 o -（メタンсульフォニルアミノ）フェノールは、 o -ヒドロキシアニリンとメタンсульフォニルハライドとの反応によっても製造できる。

2-ヒドロキシ-2'-（パーフルオロオクタンスulfoニルアミノ）ビフェニル、2-ヒドロキシ-2'-（トリフルオロメタンsulfoニルアミノ）ビフェニル等も同様に、2-ヒドロキシ-2'-アミノビフェニルと対応するパーフルオロオクタンスulfoニルハライド、トリフルオロメタンsulfoニルハライドから製造できる。

[有機金属錯体化合物の反応への利用]

本発明の有機金属錯体化合物は種々の有機化学反応に利用することが可能である。本発明の有機金属錯体化合物は特に、Tishchenko 反応や Meerwein-Ponndorf-Verley 反応等に有効である。この時、本発明の有機金属錯体化合物は、触媒として働いていると考えられる。ここで、Tishchenko 反応は、アルデヒドを二量化し、カルボン酸エステルを合成する反応であり、Meerwein-Ponndorf-Verley 反応は、ケトンを二級アルコールへ還元する反応である。

本発明の有機金属錯体化合物を触媒等として反応に用いる場合には、有機金属錯体化合物を得た反応液を、そのまま用いることもできるし、精製して用いることも可能である。すなわち、本発明の有機金属錯体化合物を含有する組成物は、各種反応の触媒として好適である。

例として、Tishchenko 反応への応用を説明する。

本明細書において、アルデヒドとは、一般式「 $R^4 - CHO$ 」で表される化合物である。ここで、 R^4 は脂肪族、芳香族、複素環等の基が含まれる。脂肪族基としてはアルケニル基、アルキル基、アルキニル基等があげられる。アルケニル基としてはエチニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等があげられ

る。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロパニル基、ブタニル基、ペンタニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等があげられる。芳香族基としてはフェニル基、トリル基、キシレニル基、ナフチル基、アントラセニル基等があげられ、2, 6-ジクロロトリル基などのようにハロゲンで置換されたものでも良い。複素環基としてはアルキルピリジニル基、メチルチアゾイル基等があげられる。

これらのアルデヒドは特別な高純度品でなくても良く、工業グレードで入手可能なものをそのまま使用できる。但し、水分やアルコール分は少ない方が好ましい。一般には、どちらの濃度も1質量%以下であり、好ましくは数1000ppm以下である。触媒の高寿命化を図ることができることから、更に好ましくは1000ppm以下である。

「アルデヒド二量化によるカルボン酸エステル類の合成」においては、同種のアルデヒドを用いた場合は単一のエステルが生成され、異種のアルデヒドを用いた場合は、複数種類のエステルが生成される（例えば、 $R^4 \text{CHO} + R^{4'} \text{CHO} \rightarrow R^4 \text{CO}_2 \text{CH}_2 R^{4'} + R^{4'} \text{CO}_2 \text{CH}_2 R^4 + R^4 \text{CO}_2 \text{CH}_2 R^4 + R^{4'} \text{CO}_2 \text{CH}_2 R^{4'}$ ）。

次に、本発明の有機金属錯体化合物を用いたカルボン酸エステルの製造方法の具体例について説明する。

1. 有機金属錯体化合物調整工程

前述の製造方法に従い本発明の有機金属錯体化合物を含む溶液を調製する。その濃度は1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。溶媒としては種々使えるが、化合物の溶解度が良好であると共に、触媒毒にならないものを選択する。また、工業的観点からは、溶媒として、最終目的物であるエステルを用いるのが好ましい。

2. 反応工程

原料のアルデヒドをそのまま、または溶媒で希釈して、前工程で調製した有機金属錯体化合物の溶液と接触させ反応させる。この反応は発熱反応であるので、除熱する反応方式を採用する。具体的には、回分式では、反応熱の上昇を見なが

ら、原料のアルデヒドを徐々に加えていく。また、連続式では、反応温度を制御しながら、原料を供給する。有機金属錯体化合物と得られた生成物とは分離し、有機金属錯体化合物は再び反応器へ投入し循環利用することが好ましい。

反応溶液中の原料アルデヒドの濃度はその種類にもよるが、1～50質量%が好ましく、3～40質量%がより好ましい。濃度が低すぎると不経済であり、高すぎると副生成物の割合が増加する。

反応温度も原料アルデヒドの種類によるが、-20～200℃が好ましく、-5～150℃がより好ましい。温度が低すぎると冷凍機などの用役費がかさみ不経済性であり、高すぎると副生成物が増加する。反応圧力も、原料アルデヒド自身の物性と溶液濃度などにより適宜設定すれば良く特に制約はないが、常圧～10MPaが好ましく、常圧～1MPaがより好ましい。通常は常圧でよい。

連続式で長時間反応させると、有機金属錯体化合物の活性は僅かながらも低下し、転化率が低下してくる。その場合、反応温度や接触時間を調整し転化率を一定に保つことが好ましい。また、一部の有機金属錯体化合物を抜き出し、抜き出した有機金属錯体化合物分の量を新規に供給することも好適である。

3. 精製工程

生成物のうち、高沸点生成物、目的製品、低沸点生成物を分離する。また、一部の原料アルデヒドは回収し反応器へ循環投入する。目的製品は規格に合わせて精密精製する。以上のようにして、カルボン酸エステルが製造される。

本発明は特に、原料アルデヒドがアセトアルデヒドであり、カルボン酸エステルとして酢酸エチルを製造する場合に好適である。

実施例

以下に本発明の実施例を示すが、何ら本発明を限定するものではない。

(実施例1)

化合物 a (2-(2-パーフルオロオクタンシルホニルアミノフェニル)フェノール) の合成

(1-1) メトキシメチルフェニルエーテルの合成

フェノール1当量をテトラヒドロフラン（ゼオライト等の脱水剤で脱水して用いる。）に溶解し、水素化ナトリウム1当量を添加した後、クロロメチルメチルエーテル1当量を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出した後に、溶媒を留去し、目的物を得た（収率99%）。

(1-2) ヒドロキシー（2-メトキシメチルフェニル）ボランの合成

(1-1) で得たメトキシメチルフェニルエーテル1当量をジエチルエーテルに溶解し、2.0Mブチルリチウム-ヘキサン溶液（ブチルリチウムが1.3当量に相当する量）を滴下し、還流した。次にトリメチルボレート1.3当量を添加し、還流した。この溶液に希塩酸を添加した後に、ジエチルエーテルで抽出し、目的物を得た（収率85%）。

(1-3) O-メトキシメチル-2-(2-アミノフェニル)フェノールの合成

エチレングリコールジメチルエーテルに、触媒量の酢酸パラジウムを溶解させた。別にトリフェニルホスフィン（酢酸パラジウムの4倍当量）をエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた。先の酢酸パラジウムの溶液にトリフェニルホスフィンの溶液を室温で滴下し、攪拌した。これに炭酸カリウムを添加し、攪拌した。これに(1-2)の生成物を溶媒に溶解し、ゆっくり滴下した。これに、2-ブロモアニリン（(1-2)の生成物と等しい当量）を溶媒に溶解し、ゆっくりと滴下した。滴下が完了してから、100℃に加熱して1時間攪拌した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出し、目的物を得た（収率70%）。

(1-4) O-メトキシメチル-2-(2-パーフルオロオクタンスルホニルアミノフェニル)フェノールの合成

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンに(1-3)の生成物1当量を溶解した。これに2.0Mブチルリチウム-ヘキサン溶液（ブチルリチウムとして1.2当量に相当する量）を滴下した。さらに、パーフルオロオクタンスルホニルフルオリド（1.2当量）のN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン溶液を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出し、目的物を得た（収率50%）。

(1-5) 化合物 a の合成

(1-4) で得られた生成物をメタノールに溶解し、少量の希塩酸を加え、還流した。得られた溶液を炭酸水素ナトリウムで中和した後、ジエチルエーテルで抽出して、化合物 a を得た (収率 95%)。

得られた化合物 a のスペクトルデータは、以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.92(1H, s, NH), 7.65(1H, dd, $J=1.6, 8.0$ MHz, ArH), 7.32-7.47(4H, m, ArH), 7.26(1H, dd, $J=1.6, 8.0$ Hz, ArH), 7.09(1H, dt, $J=1.2, 7.6$ Hz, ArH), 6.95(1H, dd, $J=1.0, 8.2$ Hz, ArH), 5.44(1H, s, $J=1.2$, OH).
IR(KBr) 3476, 3194, 1489, 1440, 1408, 1356, 1269, 1232, 1213, 1205, 1182, 1155, 1065, 935, 835, 752 cm^{-1} .

MS: m/z 667(M^+), 184(100%), 156, 154.

HRMS Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{17}\text{NO}_3\text{S}$: 667.0109 (M^+). Found: 667.0106 (M^+).

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{17}\text{NO}_3\text{S}$: C, 36.00; H, 1.51; F, 48.40; N, 2.10. Found: C, 35.71; H, 1.35; F, 48.32; N, 2.40.

(実施例 2)

化合物 b (2-(2-トリフルオロメタンスルホニルアミノフェニル)フェノール) の合成

N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンに実施例 1 の (1-3) の生成物 1 当量を溶解した。これに 2.0 M ブチルリチウム-ヘキサン溶液 (ブチルリチウムとして 1.2 当量に相当する量) を滴下した。さらに、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド 1.2 当量の N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン溶液を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出し、溶媒を留去した。得られた生成物をメタノールに溶解し、少量の希塩酸を加え、還流した。得られた溶液を炭酸水素ナトリウムで中和した後、ジエチルエーテルで抽出して、化合物 b を得た (収率 60%)。

(実施例 3)

化合物 c (2-トリフルオロメタンスルホニルアミノフェノール) の合成

(3-1) メトキシメチル-2-ニトロフェニルエーテルの合成

2-ニトロフェノール1当量をテトラヒドロフランに溶解し、水素化ナトリウム1当量を添加した後、クロロメチルメチルエーテル1当量を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出した後に、溶媒を留去し、目的物を得た(収率98%)。

(3-2) メトキシメチル-2-アミノフェニルエーテルの合成

(3-1) で得られた生成物をメタノールに溶解し、触媒として5%パラジウム活性炭を添加し、水素ガスを曝気しながら、1昼夜攪拌した。パラジウム活性炭をろ別した後に濃縮し、水を添加してから、ジエチルエーテルで抽出し、溶媒を留去し、目的物を得た(収率95%)。

(3-3) メトキシメチル(2-トリフルオロメタンスルホニルアミノフェニル)エーテルの合成

(3-2) の生成物1当量をN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンに溶解した。これに2.0Mブチルリチウム-ヘキサン溶液(ブチルリチウムとして1.2当量)を滴下した。さらに、トリフルオロメタンスルホニルフルオリド(1.2当量)のN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン溶液を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出し、目的物を得た(収率65%)。

(3-4) 化合物cの合成

(3-3) の生成物をメタノールに溶解し、少量の希塩酸を加え、還流した。得られた溶液を炭酸水素ナトリウムで中和した後、ジエチルエーテルで抽出して、化合物cを得た(収率94%)。

(実施例4)

(4-1) 有機金属錯体化合物の合成

ジクロロメタン(ゼオライト等で脱水して用いる。)に、実施例1で得た化合物aを溶解し、窒素雰囲気下で、化合物aとアルミニウムが等モル数になるように、1.0Mトリメチルアルミニウム-ヘキサン溶液を添加した。次いで、アルミニウムと等モル数のイソプロパノール(ゼオライト等で脱水して用いる。)を

添加した。これによって、有機金属錯体化合物の溶液を得た。

(4-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

(4-1) で得た有機金属錯体化合物の溶液に、10%アセトアルデヒド-ジクロロメタン溶液を添加した。その際、有機金属錯体化合物がアセトアルデヒドに対して、1モル%となるように調節した。室温にて1時間攪拌し、酢酸エチルを合成した。得られた溶液を、ガスクロマトグラフィーで分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表1に示す。

(実施例5) 有機金属錯体化合物の合成、およびアセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

化合物aの代わりに、実施例2で得た化合物bを使用した以外は、実施例4と同様の操作を行い、有機金属錯体化合物および酢酸エチルを合成した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表1に示す。

(実施例6) 有機金属錯体化合物の合成、およびアセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

化合物aの代わりに、実施例3で得た化合物cを使用した以外は、実施例4と同様の操作を行い、有機金属錯体化合物および酢酸エチルを合成した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表1に示す。

(実施例7)

(7-1) 有機金属錯体化合物の合成

ジクロロメタンに実施例1で得た化合物aを溶解し、窒素気流下でアルミニウムトリイソプロポキサイドを化合物aと等モル数になるように添加し、約30℃で5時間攪拌した。これによって、有機金属錯体化合物の溶液を得た。

(7-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

(7-1) で得た有機金属錯体化合物の溶液に、10%アセトアルデヒドージクロロメタン溶液を添加した。室温にて1時間攪拌し、酢酸エチルを合成した。得られた溶液を、ガスクロマトグラフィーで分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表1に示す。

(実施例8)

(8-1) 有機金属錯体化合物の合成

ジクロロメタンに実施例1で得た化合物aを溶解し、窒素気流下でジルコニウム(IV)エトキサイドを化合物aと等モル数になるように添加し、攪拌した。これによって、有機金属錯体化合物の溶液を得た。

(8-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

(8-1) で得た有機金属錯体化合物の溶液に、10%アセトアルデヒドージクロロメタン溶液を添加した。室温にて1時間攪拌し、酢酸エチルを合成した。得られた溶液を、ガスクロマトグラフィーで分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表1に示す。

(実施例9) n-ヘキサナールからカプロン酸n-ヘキシルの合成

実施例4の(4-1)と同様にして有機金属錯体化合物の溶液を調製した。この溶液に対して、アセトアルデヒドの代わりにn-ヘキサナール（東京化成製）を添加し、室温で1時間攪拌し、カプロン酸n-ヘキシルを合成した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および反応後に得られた溶液の分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表2に示す。

(比較例1)

(1-1) 有機金属錯体化合物（カテコールAl(OiPr)）の合成

カテコール（2mmol）を乾燥した二つ口フラスコ中で20mlの塩化メチレンに溶解した。これに、Al(OiPr)₃（2mmol）を塩化メチレン2

0 ml に溶解したものを、アルゴン雰囲気下、攪拌しながら添加した。この混合物を1時間加熱還流し反応させた。溶媒等を減圧下留去した後、残渣に、脱水処理した酢酸エチル40 ml (水分300 ppm以下) を加え、目的物の溶液を得た。

(1-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

反応は常圧回分式で、3口フラスコに温度計、滴下ロート、アルゴンガスの導入3方コックを付けた冷却管を装備して行った。(1-1) で得た有機金属錯体化合物の溶液と同じ溶媒(酢酸エチル)を100 ml 導入し、アセトアルデヒド4.4 g (100 mmol) を溶解させた。これに、(1-1) で得た有機金属錯体化合物の溶液を30~31℃に保持するように滴下した。滴下終了後、さらに120分間攪拌し反応液を1N塩酸溶液に入れエーテルで抽出し、酢酸エチルを合成した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果(アルデヒド転化率およびエステル収率)を、表3に示す。

(比較例2)

(2-1) 化合物 d (2, 2'-ビス(パーフルオロオクチルスルホニルアミノ) - ビフェニル) の合成

2, 2'-ジニトロビフェニルをメタノールに溶解し、5%パラジウム-活性炭を添加し、水素を曝気しながら室温で1昼夜攪拌した。パラジウム-活性炭をろ別し、溶液を濃縮した後に、水を添加し、ジエチルエーテルで抽出した。これによって、2, 2'-ジアミノビフェニルが得られた。この生成物をN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンに溶解した。これに2.0Mブチルリチウム-ヘキサン溶液を滴下した。さらに、パーフルオロオクタンスルホニルフルオリドのN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン溶液を滴下した。得られた溶液に希塩酸を添加し、ジエチルエーテルで抽出し、溶媒を留去し、目的物を得た。

(2-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

化合物 a の代わりに、(2-1) で得た化合物 d を使用した以外は、実施例 4

と同様の操作を行い、有機金属錯体化合物および酢酸エチルを合成し、分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表 3 に示す。

（比較例 3）

（3-1）有機金属錯体化合物の合成

比較例 2 の（2-1）と同様にして、化合物 d を得た。

化合物 a の代わりに、この化合物 d を使用し、実施例 4 の（4-1）と同様にして有機金属錯体化合物の溶液を得た。

（3-2）n-ヘキサナールからカプロン酸 n-ヘキシルの合成

（3-1）で得た有機金属錯体化合物の溶液を用い、アセトアルデヒドの代わりに、n-ヘキサナールを添加した以外は、実施例 4 の（4-2）と同様にして、カプロン酸 n-ヘキシルを合成し、分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表 4 に示す。

（比較例 4）有機金属錯体化合物（ビナフトール Al(OiPr) の合成、およびアセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

化合物 a の代わりに 1, 1'-ビ-2-ナフトールを使用した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、有機金属錯体化合物および酢酸エチルを合成した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果（アルデヒド転化率およびエステル収率）を、表 5 に示す。

（比較例 5）

（5-1）有機金属錯体化合物（ビナフトール Al(OiPr) の合成

1, 1'-ビ-2-ナフトール（2 mmol）を乾燥した二つ口フラスコ中で 20 ml の塩化メチレンに溶解した。これに、Al(OiPr)₃（2 mmol）を塩化メチレン 20 ml に溶解したものを、アルゴン雰囲気下、攪拌しながら添加した。この混合物を 1 時間加熱還流し反応させた。溶媒等を減圧下留去し

た後、残渣に塩化メチレン40mlを加え、目的物の溶液を得た。

(5-2) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

反応は常圧回分式で、3口フラスコに温度計、滴下ロート、アルゴンガスの導入3方コックを付けた冷却管を装備して行った。(5-1)で得た有機金属錯体化合物の溶液と同じ溶媒(塩化メチレン)を100ml導入し、アセトアルデヒド4.4g(100mmol)を溶解させた。これに、(5-1)で得た有機金属錯体化合物の溶液を30~31℃に保持するように滴下した。滴下終了後、さらに120分間攪拌し反応液を1N塩酸溶液に入れエーテルで抽出し、酢酸エチルを合成した。得られた溶液をガスクロマトグラフィーで分析した。

合成した有機金属錯体化合物の構造式および分析結果(アルデヒド転化率およびエステル収率)を、表5に示す。

(比較例6) アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成

1, 1'-ビ-2-ナフトールを用いず、有機基Lを導入せずに、比較例5の(5-1)と同様にして、 $Al(OiPr)_3$ の溶液を得た。

この溶液を用い、比較例5の(5-2)と同様の操作を行った。

分析結果(アルデヒド転化率およびエステル収率)を、表5に示す。

表1、2に示すように、上記式(1)で表される有機金属錯体化合物を用いて、アルデヒドからカルボン酸エステルを合成した実施例4~9では、高収率で目的物を合成することができた。

これに対して、表3~5に示すように、上記式(1)で表される有機金属錯体化合物と類似するが、XとYが同一の有機金属錯体化合物を用いて、アルデヒドからカルボン酸エステルを合成した比較例1~5では、高収率は得られなかった。また、表5に示すように、有機基Lを有しない有機金属錯体化合物を用いた比較例6では、アルデヒドからカルボン酸エステルを全く合成することができなかった。

表1 アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成例

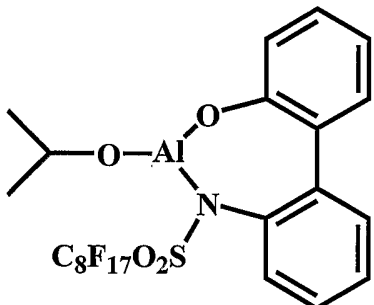
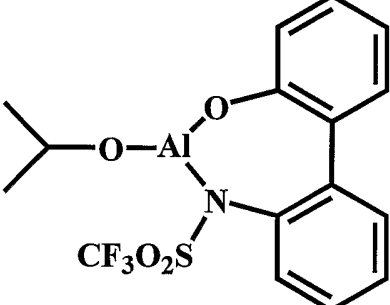
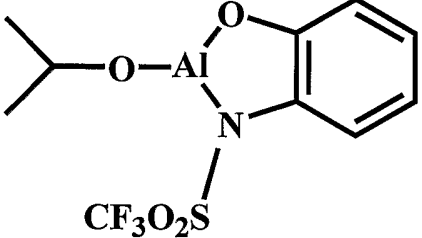
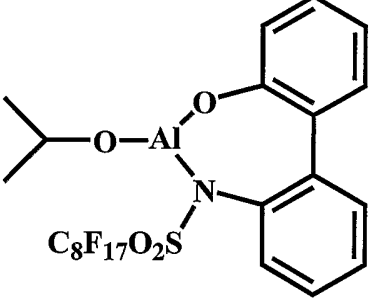
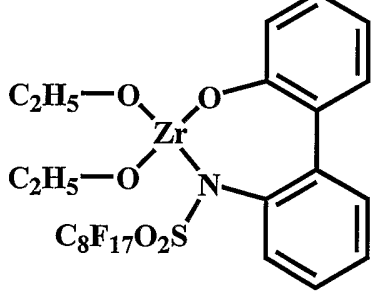
例	有機金属錯体化合物	アルデヒド 転化率	エステル 収率
実施例 4		100%	99.5%
実施例 5		100%	98.0%
実施例 6		95.2%	90.3%
実施例 7		90.7%	86.2%
実施例 8		82.4%	78.1%

表2 n-ヘキサナールからカプロン酸n-ヘキシルの合成例

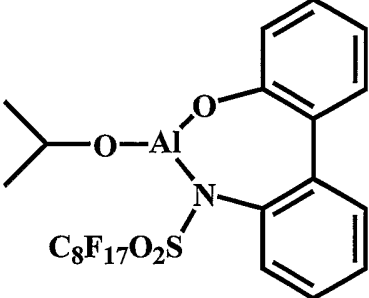
例	有機金属錯体化合物	アルデヒド 転化率	エステル 収率
実施例9		100%	99.3%

表3 アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成例

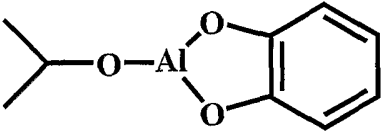
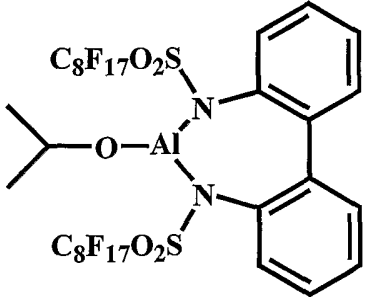
例	有機金属錯体化合物	アルデヒド 転化率	エステル 収率
比較例1		22%	16%
比較例2		53.0%	49.1%

表4 n-ヘキサナールからカプロン酸n-ヘキシルの合成例

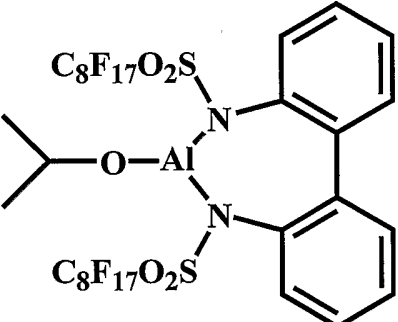
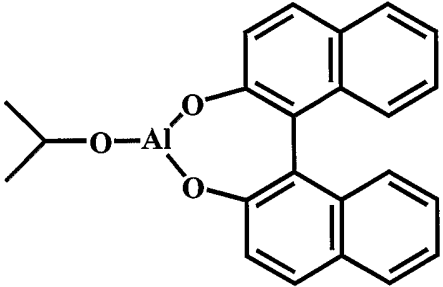
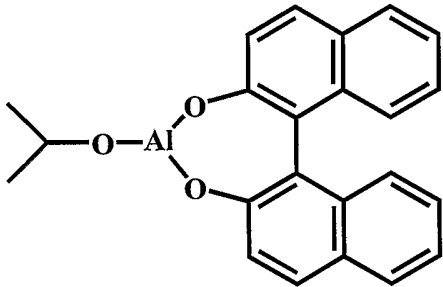
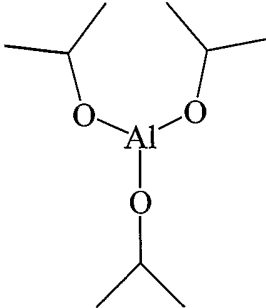
例	有機金属錯体化合物	アルデヒド 転化率	エステル 収率
比較例3	 <p>The structure shows an aluminum atom (Al) coordinated to an isopropoxy group (-O-CH(CH3)2) and two nitrogen atoms. Each nitrogen atom is part of a 2-(perfluorooctylsulfanyl)phenyl group, where the phenyl ring is coordinated to the aluminum atom and the nitrogen atom is bonded to a C₈F₁₇O₂S group.</p>	48.7%	40.1%

表5 アセトアルデヒドから酢酸エチルの合成例

例	有機金属錯体化合物	アルデヒド 転化率	エステル 収率
比較例4		5.3%	2.2%
比較例5		4%	2%
比較例6		0%	0%

産業上の利用可能性

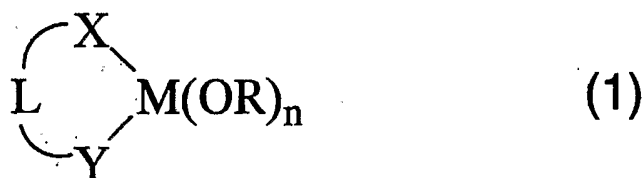
本発明によれば、種々の有機反応の触媒として好適な、寿命が長く、経済的な触媒となり得る有機金属錯体化合物を提供することができる。また、本発明によれば、種々の有機反応に用いることができ、寿命が長く、経済的な触媒を提供することができる。本発明の有機金属錯体化合物および触媒は特に、Tishchenko反応に代表されるようなアルデヒドからカルボン酸エステルを合成する系において用いて好適であり、これらを用いることにより、効率良く目的物を合成するこ

とができる。

なお、本発明は、その主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。前述の実施形態は単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。また、本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。また、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

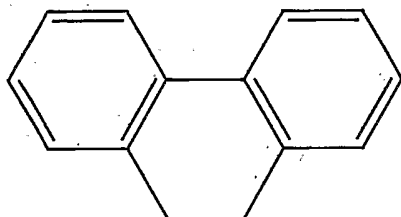
1. 下記式 (1) で表されることを特徴とする有機金属錯体化合物。



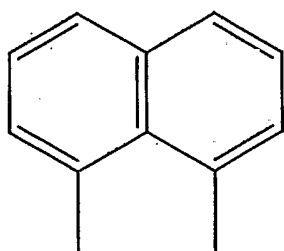
(但し、式 (1) 中、Mは金属原子を示す。Rは、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示し、nは0～4の整数を示す。Lは、芳香環を一つ以上有し、X、Y、Mと合わせて、5～7員環を形成することが可能な有機基を示す。XおよびYは各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}(\text{Ar})_2-$ および $-\text{AsR}^1_2-$ から選ばれる原子または原子団を示す(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く)。ここで、Arはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族基を示す。また、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

2. Lが、下記式 (2)～(4) で表されるいずれかの基本構造、またはこの基本構造のいずれかの位置に縮合環(縮合環は複素環を含んでいてもよい)を有していてもよい基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。

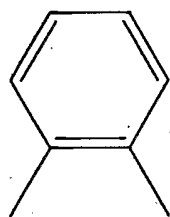
40



(2)

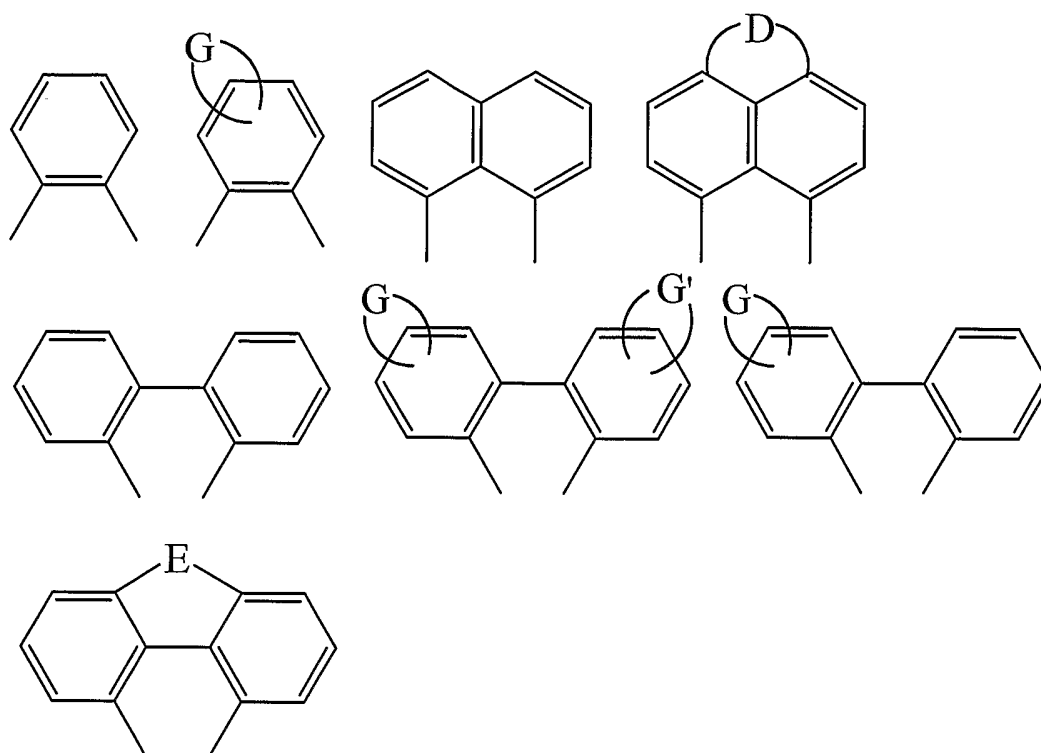


(3)



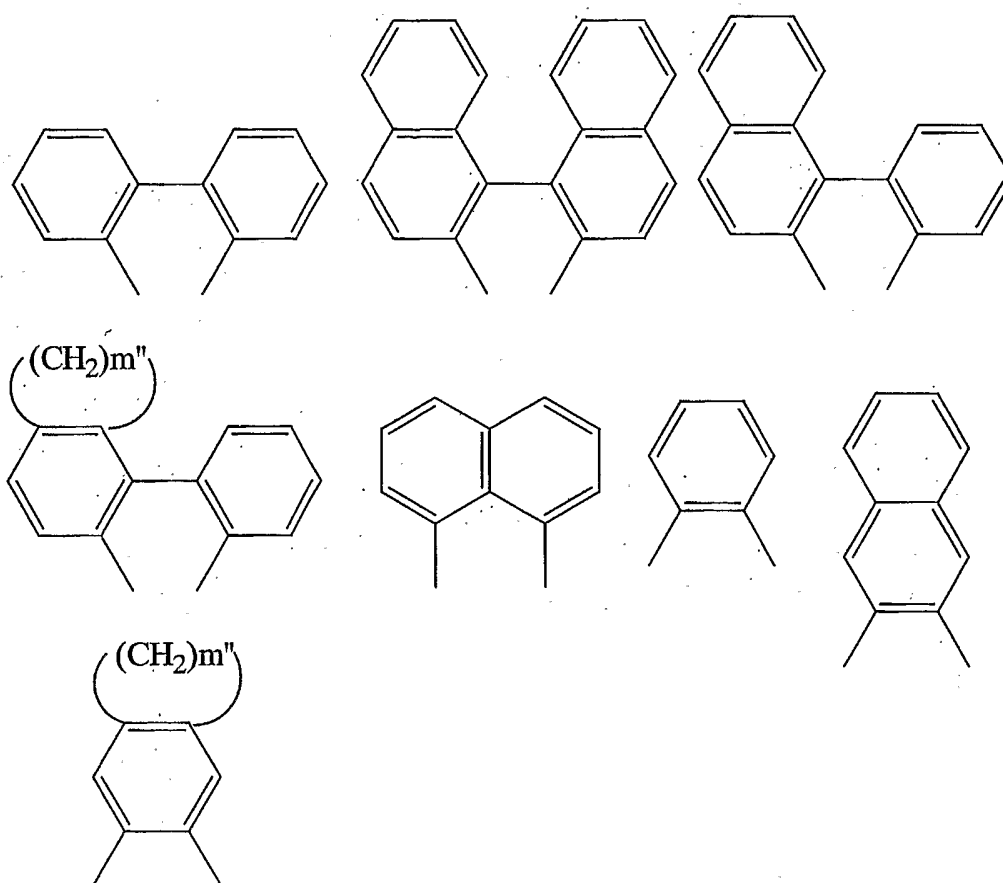
(4)

3. Lが下記式で表されるいずれかの基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。



(但し、式中、Eは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{SiR}^3_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{NR}^3-$ から選ばれる原子または原子団を示す。ここで、 R^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、GおよびG'は各々独立に、ベンゼン環の任意の隣接した位置で縮合環構造を形成する $-(\text{CH}_2)_m-$ (但し、mは3～5の整数を示す。)または $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される原子団を示す。Dは、 $-(\text{CH}_2)_{m'}$ 、 $-$ (但し、 m' は2～4の整数を示す。)を示す。)

4. Lが下記式で表されるいずれかの有機基であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。

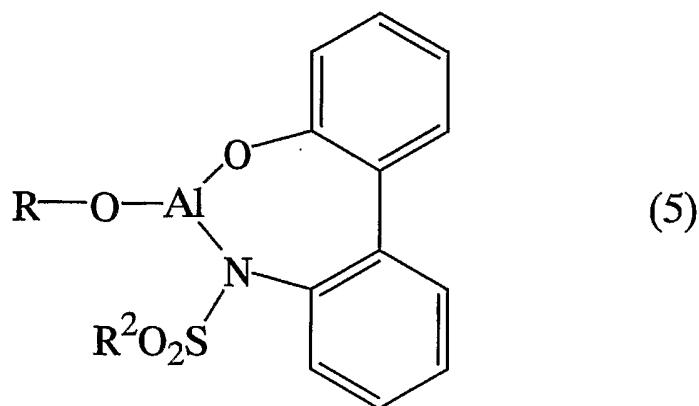


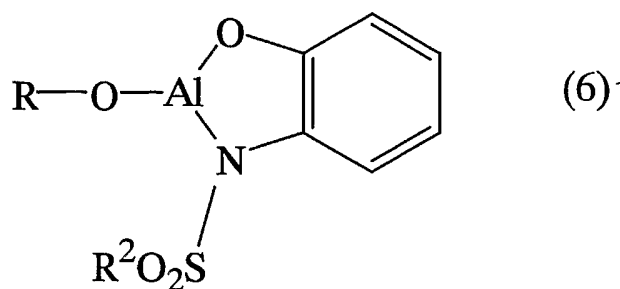
(但し、式中、 m'' は 3～5 の整数を示す。)

5. XおよびYが各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ および $-\text{S}-$ から選ばれる原子または原子団である(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く。また、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)ことを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。

6. XおよびYのうち少なくとも一方が、 $-\text{NR}^1-$ および $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^2)-$ から選ばれる原子団であり、かつ R^1 、 R^2 がフッ素原子で置換された枝分かれしていてもよいアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の有機金属錯体化合物。

7. XおよびYのうち少なくとも一方が、 $-N(SO_2R^2)-$ であり、かつ R^2 が炭素数1~10のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の有機金属錯体化合物。
8. Mが周期律表第3族(希土類)から第6族までの金属原子、Zn、Al、Ga、InおよびSnから選択された金属原子であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。
9. Mが周期律表第3族(希土類)の金属原子、第4族の金属原子、Zn、Al、Ga、InおよびSnから選択された金属原子であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。
10. Mが周期律表第4族の金属原子、AlおよびGaから選択された金属原子であることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物。
11. 下記式(5)または(6)で表されることを特徴とする有機金属錯体化合物。





(但し、式(5)、(6)中、Rは炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示し、R²はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

12. R²が炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項11に記載の有機金属錯体化合物。

13. 金属アルコキシドと下記式(7)で表される二官能性化合物とを反応させることを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物の製造方法。



(但し、式(7)中、L、X、Yは前記と同様。)

14. アルキル金属と下記式(7)で表される二官能性化合物とを反応させ、該反応後にアルキル基が残る場合にはさらに、アルキル基をROH(但し、Rは、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基もしくはアラルキル基を示す。)で置換することを特徴とする請求項1に記載の有機金属錯体化合物の製造方法。



(但し、式(7)中、L、X、Yは前記と同様。)

15. 請求項1に記載の有機金属錯体化合物を反応系中に存在させて、同種または異種のアルデヒドを二量化することを特徴とするカルボン酸エステルの製造

方法。

16. 前記アルデヒドがアセトアルデヒドであり、前記カルボン酸エステルが酢酸エチルであることを特徴とする請求項15に記載のカルボン酸エステルの製造方法。

17. アルデヒドを原料とし、請求項1に記載の有機金属錯体化合物を触媒としてカルボン酸エステルを製造することを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

18. 前記アルデヒドがアセトアルデヒドであり、前記カルボン酸エステルが酢酸エチルであることを特徴とする請求項17に記載のカルボン酸エステルの製造方法。

19. 請求項1に記載の有機金属錯体化合物を含有することを特徴とする触媒。

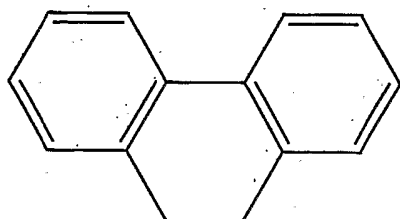
20. アルデヒドを原料としてカルボン酸エステルを製造する反応用であることを特徴とする請求項19に記載の触媒。

21. 下記式(7)で表されることを特徴とする二官能性化合物。

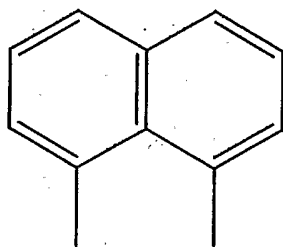


(但し、式(7)中、XおよびYのうち、一方は-O-、-NR¹-、-N(SO₂R²)-、-S-、-P(Ar)₂-および-AsR¹₂-から選ばれる原子または原子団を示し、他方は-NR¹-、-N(SO₂R²)-、-P(Ar)₂-および-AsR¹₂-から選ばれる原子または原子団を示す(但し、XとYが同時に同じ原子または原子団である場合を除く)。ここで、Arはハロゲン原子で置換されていてもよい芳香族基を示す。また、R¹はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、R²はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよい

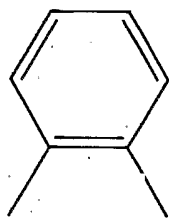
アルキル基を示す。また、Lは下記式(2)～(4)で表されるいずれかの基本構造、またはこの基本構造のいずれかの位置に縮合環(縮合環は複素環を含んでもよい)を有していてもよい基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基を示す。



(2)

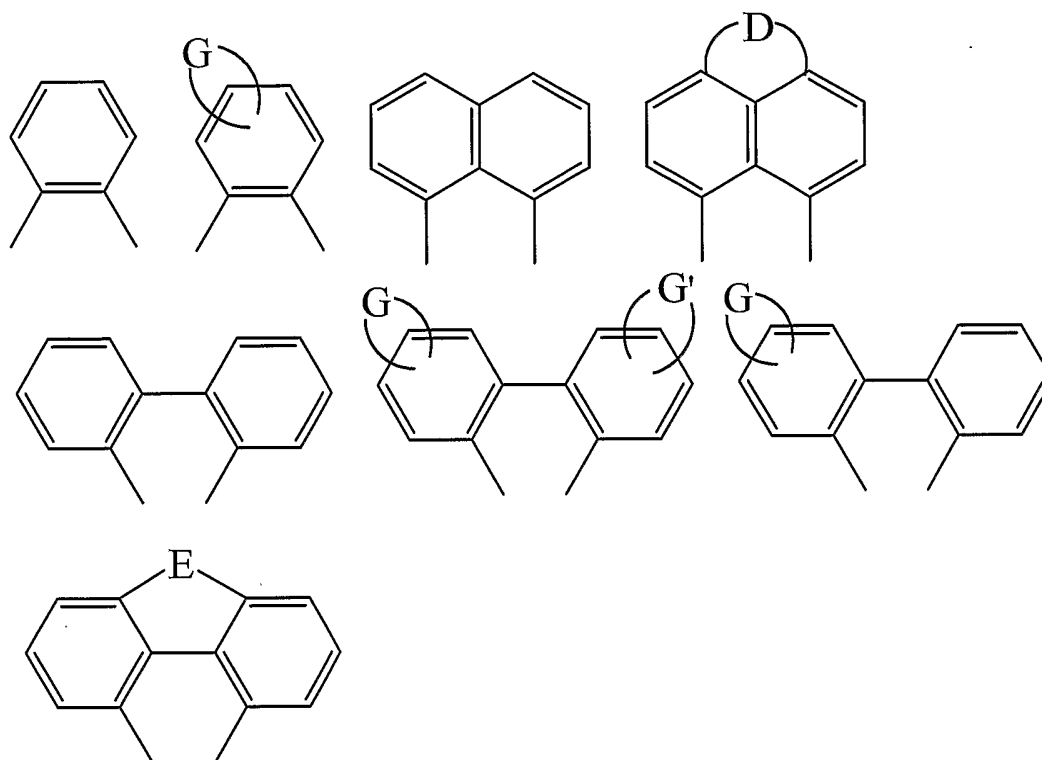


(3)



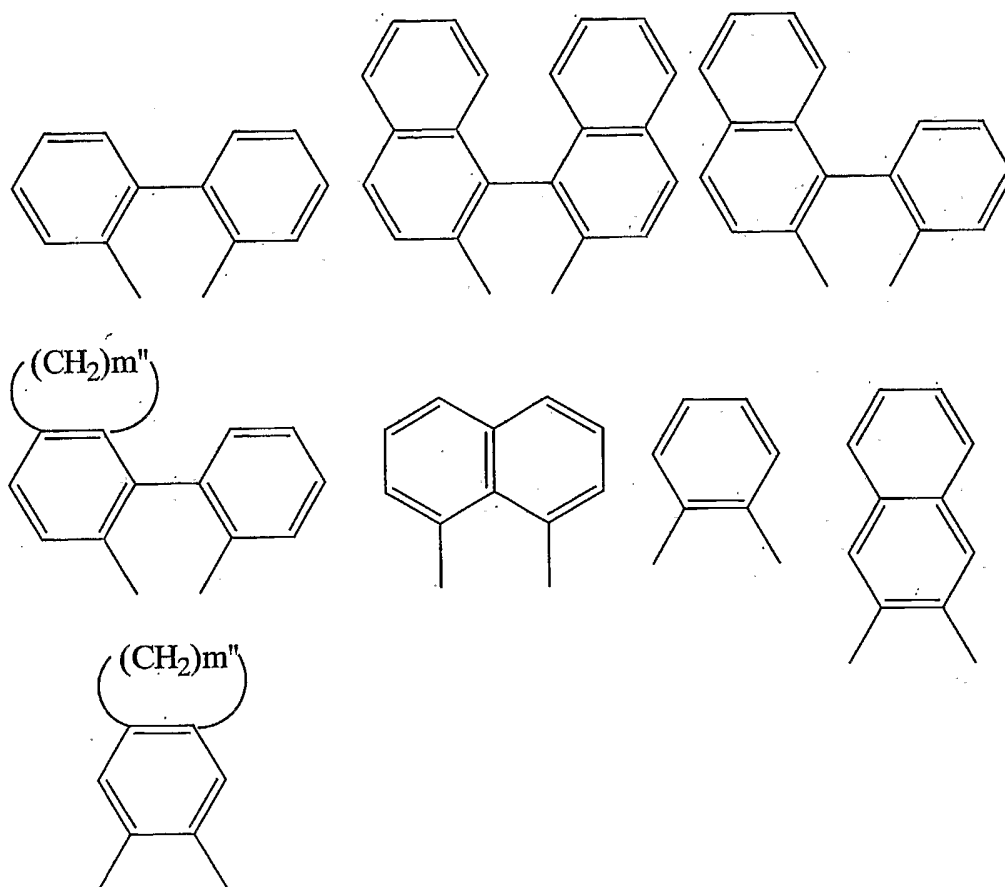
(4)

22. Lが下記式で表されるいずれかの基本構造を有し、その任意の位置に炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基、炭素数1～8の枝分かれしていてもよいアルコキシ基およびハロゲン原子から選ばれる一種以上の置換基を有していてもよい有機基であることを特徴とする請求項21に記載の二官能性化合物。



(但し、式中、Eは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{SiR}^3_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{NR}^3-$ から選ばれる原子または原子団を示す。ここで、 R^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、GおよびG'は各々独立に、ベンゼン環の任意の隣接した位置で縮合環構造を形成する $-(\text{CH}_2)_m-$ (但し、mは3~5の整数を示す。)または $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ で示される原子団を示す。Dは、 $-(\text{CH}_2)_{m'}$ 、 $-(\text{但し、}m'$ は2~4の整数を示す。)を示す。)

23. Lが下記式で表されるいずれかの有機基であることを特徴とする請求項21に記載の二官能性化合物。



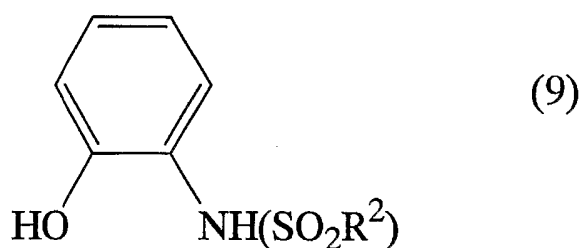
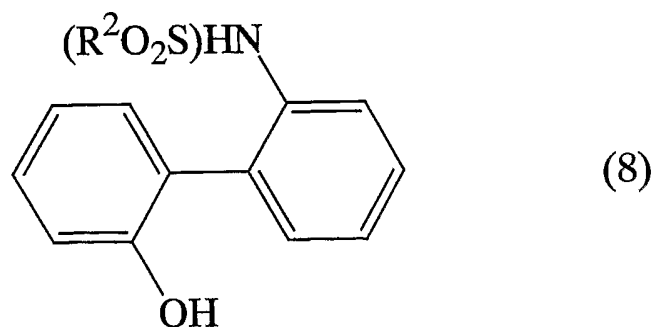
(但し、式中、 m'' は 3～5 の整数を表す。)

24. XおよびYのうち、一方が—O—、—NR¹—、—N(SO₂R²)— および—S—から選ばれる原子または原子団であり、他方が—NR¹—または—N(SO₂R²)—から選ばれる原子団である(但し、XとYが同時に同じ原子団である場合を除く。また、R¹ はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～8の枝分かれしていてもよいアルキル基を示し、R² はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)ことを特徴とする請求項 21 に記載の二官能性化合物。

25. XおよびYのうち少なくとも一方が、—NR¹—および—N(SO₂R²)—から選ばれる原子団であり、かつR¹、R² がフッ素原子で置換された枝分かれしていてもよいアルキル基であることを特徴とする請求項 24 に記載の二

官能性化合物。

26. 下記式(8)または(9)で表されることを特徴とする二官能性化合物。



(但し、式(8)、(9)中、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。)

27. R^2 が炭素数1~10個のパーフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項26に記載の二官能性化合物。

28. カテコールまたは2, 2'-ジヒドロキシビフェニルと、 R^2 SO_2 NH_2 (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。) とを酸性触媒下で反応させることを特徴とする請求項26に記載の二官能性化合物の製造方法。

29. o -アミノフェノールまたは2-ヒドロキシ-2'-アミノビフェニルと、 R^2 SO_2 Z (但し、 R^2 はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキル基を示す。また、 Z はハロゲン原子を

示す。) とを反応させることを特徴とする請求項 26 に記載の二官能性化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C311/09, 67/44, 69/14, B01J31/22, C07F5/06, C07F7/00		
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) Int.Cl ⁷ C07C311/09, 67/44, 69/14, B01J31/22, C07F5/06, C07F7/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY (STN), CA (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 98/12190 A2 (Krenitsky Pharmaceutical, Inc.), 26 March, 1998 (26.03.98), & EP 1021434 A2 & JP 2002-501475 A	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
X A	K. ANDRAE et al., "1,2-Phenyleneoxothio-3d-element compounds", Z.Anorg.Allg.Chem., 1983, Vol.498, pages 199 to 204	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
X A	Carlo ANCHISI et al., "Studies on the synthesis of heterocyclic compounds", J.Heterocycl.Chem., 1976, Vol.13, No.5, pages 1033 to 1036	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
X	JP 5-295023 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 November, 1993 (09.11.93), Pages 3 to 5 (Family: none)	19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 23 October, 2002 (23.10.02)		Date of mailing of the international search report 12 November, 2002 (12.11.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-230133 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 September, 1993 (07.09.93), Pages 3 to 5 (Family: none)	19
X	Tsutomu ISHIKAWA et al., "Anomalous Substituent Effects in the Bischler-Napieralski Reaction of 2-Aryl Aromatic Formamides", Journal of Organic Chemistry, 2000, Vol.65, No.26, pages 9143 to 9151	21-24
X	US 5591848 A (The Penn State Research Foundation), 07 January, 1997 (07.01.97), (Family: none)	21-24
X	G. HANSON et al., "Convenient routes to 4.4''- functionalized o-terphenyls and 2,2''-functionalized biphenyls", J.Org.Chem., 1981, Vol.46, No.26, pages 5441 to 5443	21-24
X	JP 55-108430 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 20 August, 1980 (20.08.80), (Family: none)	21-24
X	Hartmut B. STEGMANN et al., "Transformation of 2,2- diphenyl-2-fluoro-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphosp holes", Phosphorus Sulfur, 1980, Vol.8, No.1, pages 59 to 66	21-24
X	DE 4238233 A1 (Salutas Fahlberg-List Pharma GmbH), 19 May, 1994 (19.05.94), (Family: none)	21-29
X	US 3920444 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 18 November, 1975 (18.11.75), & US 3639474 A & US 3758688 A & US 4163659 A	21-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07C311/09, 67/44, 69/14, B01J31/22, C07F5/06, C07F7/00		
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 ⁷ C07C311/09, 67/44, 69/14, B01J31/22, C07F5/06, C07F7/00		
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		
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) REGISTRY (STN), CA (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 請求の範囲の番号
X A	WO 98/12190 A2 (Krenitsky Pharmaceutical, Inc.) 1998.03.26 & EP 1021434 A2 & JP 2002-501475 A	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
X A	K. ANDRAE et al. "1,2-Phenyleneoxothio-3d-element compounds", Z. Anorg. Allg. Chem., 1983, Vol. 498, p.199-204	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
X A	Carlo ANCHISI et al. "Studies on the synthesis of heterocyclic compounds", J. Heterocycl. Chem., 1976, Vol. 13, No. 5, p.1033-1036	1-10, 13, 14 11, 12, 15-18, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 23.10.02	国際調査報告の発送日 12.11.02	
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) 前田 憲彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 8318 

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 請求の範囲の番号
X	JP 5-295023 A(三井東圧化学株式会社)1993.11.09 第3-5頁 (ファミリーなし)	19
X	JP 5-230133 A(三井東圧化学株式会社)1993.09.07 第3-5頁 (ファミリーなし)	19
X	Tsutomu ISHIKAWA et al. "Anomalous Substituent Effects in the Bischler-Napieralski Reaction of 2-Aryl Aromatic Formamides ", Journal of Organic Chemistry, 2000, Vol.65, No.26, p.9143-9151	21-24
X	US 5591848 A(The Penn State Research Foundation)1997.01.07 (ファミリーなし)	21-24
X	G. HANSON et al. "Convenient routes to 4,4'-functionalized o-terphenyls and 2,2'-functionalized biphenyls", J. Org. Chem., 1981, Vol.46, No.26, p.5441-5443	21-24
X	JP 55-108430 A(日本合成ゴム株式会社)1980.08.20 (ファミリーなし)	21-24
X	Hartmut B. STEGMANN et al. "Transformation of 2,2-diphenyl-2- fluoro-2,3-dihydro-1,3,2-benzoxazaphospholes", Phosphorus Sulfur , 1980, Vol.8, No.1, p.59-66	21-24
X	DE 4238233 A1(Salutas Fahlberg-List Pharma GmbH)1994.05.19 (ファミリーなし)	21-29
X	US 3920444 A(Minnesota Mining and Mfg. Co.)1975.11.18 & US 3639474 A & US 3758688 A & US 4163659 A	21-29