

【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2部門第1区分

【発行日】平成24年8月9日(2012.8.9)

【公表番号】特表2011-530408(P2011-530408A)

【公表日】平成23年12月22日(2011.12.22)

【年通号数】公開・登録公報2011-051

【出願番号】特願2011-522611(P2011-522611)

【国際特許分類】

| | | |
|--------|--------|-----------|
| B 01 J | 31/24 | (2006.01) |
| C 07 C | 209/14 | (2006.01) |
| C 07 C | 211/27 | (2006.01) |
| C 07 C | 211/03 | (2006.01) |
| C 07 C | 211/29 | (2006.01) |
| C 07 C | 211/17 | (2006.01) |
| C 07 C | 213/02 | (2006.01) |
| C 07 C | 217/58 | (2006.01) |
| C 07 C | 217/08 | (2006.01) |
| C 07 F | 9/64 | (2006.01) |
| C 07 F | 19/00 | (2006.01) |
| C 07 B | 61/00 | (2006.01) |
| C 07 F | 15/00 | (2006.01) |
| C 07 F | 5/02 | (2006.01) |

【F I】

| | | |
|--------|--------|-------|
| B 01 J | 31/24 | Z |
| C 07 C | 209/14 | C S P |
| C 07 C | 211/27 | |
| C 07 C | 211/03 | |
| C 07 C | 211/29 | |
| C 07 C | 211/17 | |
| C 07 C | 213/02 | |
| C 07 C | 217/58 | |
| C 07 C | 217/08 | |
| C 07 F | 9/64 | |
| C 07 F | 19/00 | |
| C 07 B | 61/00 | 3 0 0 |
| C 07 F | 15/00 | A |
| C 07 F | 5/02 | F |

【手続補正書】

【提出日】平成24年6月19日(2012.6.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

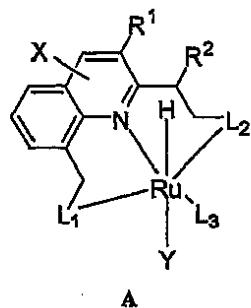
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

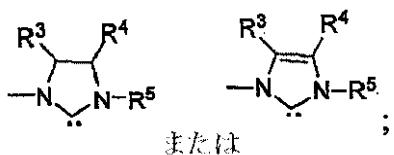
一般式Aの構造によって示されるルテニウム触媒において、

【化1】



L_1 および L_2 が、それぞれ独立してホスフィン (PR^aR^b) ; アミン (NR^aR^b) ; イミン ; 硫化物 (SR) ; チオール (SH) ; スルホキシド ($S(=O)R$) ; 窒素および硫黄から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロアリール ; アルシン (AsR^aR^b) 、スチビン (SbR^aR^b) ならびに以下の構造で示されるN複素環式カルベンからなる群から選択され :

【化2】



L_3 は、 CO 、 $PR^aR^bR^c$ 、 NO^+ 、 $AsR^aR^bR^c$ 、 $SbR^aR^bR^c$ 、 SR^aR^b 、 ニトリル (RCN) 、 イソニトリル (RNC) 、 N_2 、 PF_3 、 CS 、 ヘテロアリール、 テトラヒドロチオフェンからなる群から選択される一座配位の2つの電子供与体であり ;

R^1 および R^2 は、 それぞれ水素、 またはそれらがキノリニル部位に結合してアクリジニル部位を形成するフェニル環を付属して示される、 共に炭素のいずれかであり ;

R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、 それぞれ独立してアルキル、 シクロアルキル、 アリール、 ヘテロシクリル、 ヘテロアリール、 アルキルシクロアルキル、 アルキルアリール、 アルキルヘテロシクリルまたはアルキルヘテロアリールであり :

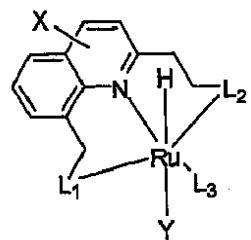
Y は、 ハロゲン、 $OCOR$ 、 $OCOCF_3$ 、 OSO_2R 、 OSO_2CF_3 、 CN 、 OH 、 OR 、 NR_2 、 NH_3 、 NR_3 、 R_2NSO_2R または中性溶媒分子であり、 R を上記のように規定し ;

X は、 アクリジニル部位にいずれかの炭素原子で位置する1、 2、 3、 4、 5、 6または7の置換基 ; キノリニル部位にいずれかの炭素原子で位置する1、 2、 3、 4または5の置換基を示し、 水素、 アルキル、 シクロアルキル、 アリール、 ヘテロシクリル、 ヘテロアリール、 アルキルシクロアルキル、 アルキルアリール、 アルキルヘテロシクリル、 アルキルヘテロアリール、 ハロゲン、 ニトロ、 アミド、 エステル、 シアノ、 アルコキシ、 アルキルアミノ、 アリールアミノ、 無機担体および重合部位、 または水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) と前記触媒の反応によって得られる前記触媒のボラン誘導体からなる群から選択される。

【請求項2】

R^1 および R^2 は、 それぞれHであり、 ルテニウム触媒は以下の構造で示す、 請求項1に記載のルテニウム触媒。

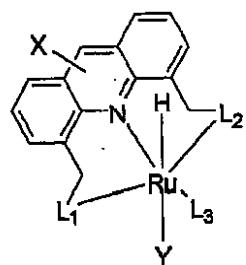
【化3】



【請求項3】

R¹ および R² は、共に炭素原子でありそれらがフェニル環を形成し、ルテニウム触媒を以下の構造によって示される、請求項1に記載のルテニウム触媒。

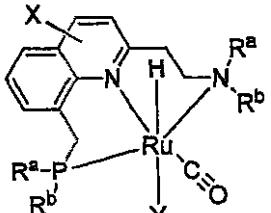
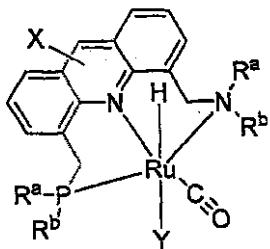
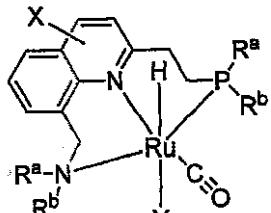
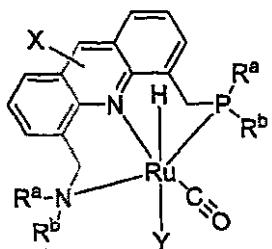
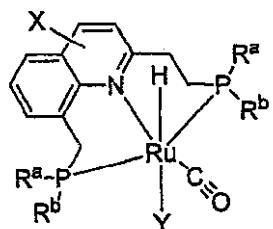
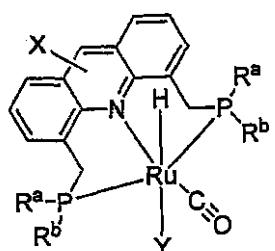
【化4】



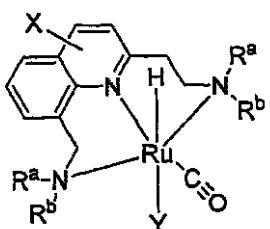
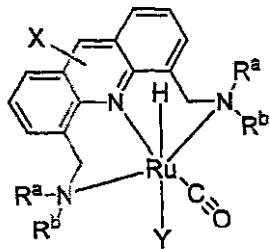
【請求項4】

以下構造のいずれかによって示される、請求項1に記載のルテニウム触媒。

【化 5 】



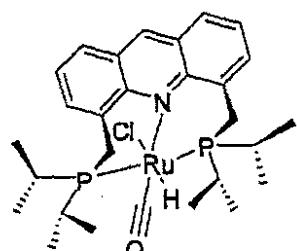
または



【請求項5】

一般式1の構造によって示される、請求項1に記載のルテニウム触媒。

【化 6 】

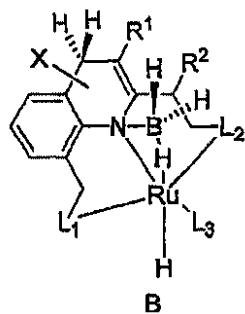


1

【請求項 6】

一般式 B の構造によって示される、請求項 1 に記載のルテニウム触媒のボラン誘導体。

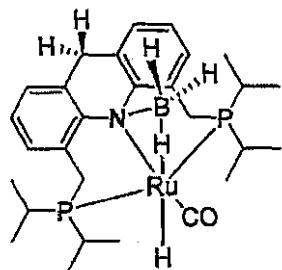
【化7】



【請求項7】

一般式3の構造によって示される、請求項6に記載のボラン誘導体。

【化8】



3

【請求項8】

Yはハロゲンである、請求項1に記載のルテニウム触媒。

【請求項9】

L3はCOである、請求項1に記載のルテニウム触媒。

【請求項10】

1級アミンを調製する方法において、請求項1～9のいずれか1項に記載のルテニウム触媒またはそのボラン誘導体の存在下にて1級アルコールおよびアンモニアを反応させて、1級アミンを生成する工程を含有する方法。

【請求項11】

前記1級アルコールは、一般式 R^6CH_2OH で示され、 R^6 はアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アルキルシクロアルキル、アルキルアリール、アルキルヘテロシクリル、アルキルヘテロアリールおよびアルコキシアルキルからなる群から選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記アルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、o-、m-またはp-メトキシベンジルアルコール、o-、m-またはp-ハロベンジルアルコール、ピリジン-2-イル-メタノール、2-フリルメタノール、2-フェニルエタノール、2-メトキシエタノール、2-メチル-1-ブタノール、シクロヘキシルメタノールおよび3-メチルオキセタン-3-イル)メタノールからなる群から選択される、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記反応は溶媒の存在下にて実行され、

前記溶媒は水、または、ベンゼン、トルエン、o-、m-若しくはp-キシレン、メチレン(1、3、5-トリメチルベンゼン)、ジオキサン、THF、DME、アニソールおよびシクロヘキサンからなる群から選択される有機溶媒であるか、

前記触媒は水であり、アンモニアは水中の水酸化アンモニウムの溶液として付与されるか、あるいは

前記溶媒は水および有機溶媒の混合物である、

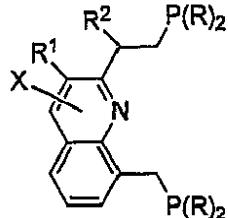
請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記反応を溶媒の不存在下にて実行する、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 5】

【化 9】



2A

それぞれの R は、独立してアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アルキルシクロアルキル、アルキルアリール、アルキルヘテロシクリルまたはアルキルヘテロアリールである；

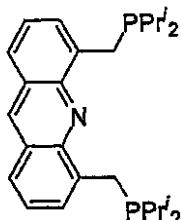
R¹ および R² は、それぞれ水素、またはそれらがキノリニル部位に結合してアクリジニル部位を形成するフェニル環を付属して示される、共に炭素のいずれかである；

X は、アクリジニル部位のいずれかの炭素原子で位置した 1、2、3、4、5、6 または 7 の置換基；またはキノリニル部位のいずれかの炭素原子で位置した 1、2、3、4 または 5 の置換基を示し、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロシクリル、ヘテロアリール、アルキルシクロアルキル、アルキルアリール、アルキルヘテロシクリル、アルキルヘテロアリール、ハロゲン、ニトロ、アミド、エステル、シアノ、アルコキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、無機担体（例えばシリカ）および重合部位（例えばポリスチレン）を示され、一般式 2 A の構造で示される化合物。

【請求項 1 6】

一般式 2 の構造で示される、請求項 1 5 に記載の化合物。

【化 1 0】

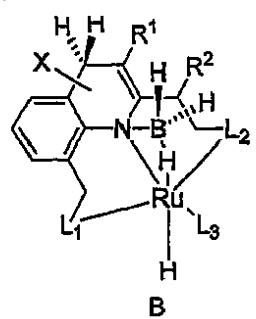


2

【請求項 1 7】

一般式 B の構造で示されるルテニウム触媒を調製する方法において、請求項 1 に記載された一般式 A のルテニウム触媒と水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) を反応させる工程を含有し、

【化11】



R¹、R²、L₁、L₂、L₃、YおよびXを請求項1に規定する方法。