

【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8月7日(2008.8.7)

【公表番号】特表2008-504261(P2008-504261A)

【公表日】平成20年2月14日(2008.2.14)

【年通号数】公開・登録公報2008-006

【出願番号】特願2007-518135(P2007-518135)

【国際特許分類】

C 07 F 9/50 (2006.01)

C 07 F 15/00 (2006.01)

C 07 F 15/02 (2006.01)

C 07 F 17/02 (2006.01)

C 07 C 233/47 (2006.01)

C 07 C 231/18 (2006.01)

C 07 C 55/10 (2006.01)

C 07 C 51/36 (2006.01)

C 07 B 53/00 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 F 9/50 C S P

C 07 F 15/00 B

C 07 F 15/02

C 07 F 17/02

C 07 C 233/47

C 07 C 231/18

C 07 C 55/10

C 07 C 51/36

C 07 B 53/00 B

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成20年6月16日(2008.6.16)

【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

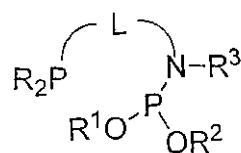
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式1:

【化1】



1

[式中、R及びR³は、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリール、又は1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリールであり；

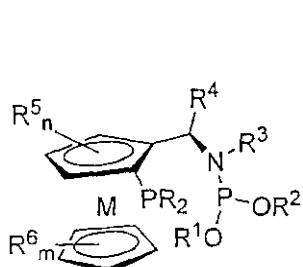
R¹及びR²は、独立して、アキラル若しくは実質的にエナンチオマーとして純粋な、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリール、1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリールであるか、又はR¹とR²とが合わさって、置換若しくは非置換の、アキラル、キラル及びラセミ、若しくは実質的にエナンチオマーとして純粋な二価アルキレン、シクロアルキレン若しくはアリーレン基を表し（式1中のアミダイト酸素原子を結合する主鎖中の炭素原子鎖は2～8個の炭素原子を含む）；

Lは、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキレン、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキレン、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリーレン、1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリーレン、又は置換若しくは非置換のメタロセニルメチレンであり、Lは実質的にエナンチオマーとして純粋である]を有する化合物。

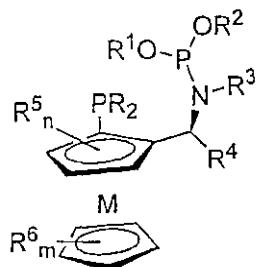
【請求項2】

式2又は3：

【化2】



2



3

[式中、R⁴、R⁵及びR⁶は独立して、水素、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリール又は1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、

窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールであり;

nは0~3であり;

mは0~5であり;そして

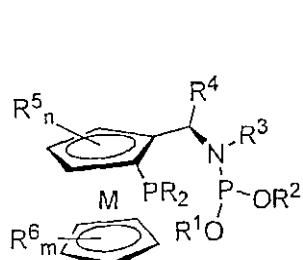
Mは第IVB族、第VB族、第VIB族、第VIIIB族及び第VIIIC族の金属である]

を有する請求項1に記載の化合物。

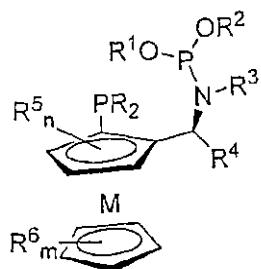
【請求項3】

式2又は3:

【化3】



2



3

[式中、Rはアリールであり;R¹とR²は個別にアリールであるか又は合わさって、1,2-エタンジイル、1,3-プロパンジイル、1,2-ベンゼンジイル、2,2'-ビフェニルジイル、ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル、(R,R)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル若しくは(S,S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルであり;R³は水素、C₁~C₆アルキル若しくはアリールであり;R⁴は水素若しくはC₁~C₆アルキルであり;R⁵及びR⁶は水素であり;

nは0であり;

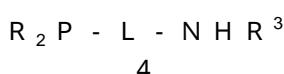
mは0であり;そして

Mは鉄である]

を有する請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

(1)式4:

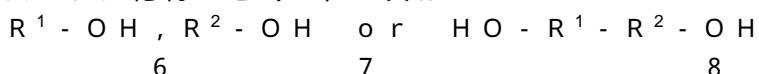


を有するアミンを不活性溶媒中で三ハロゲン化燐PX₃と接触させて、式5:



を有する中間体二ハロゲン化物を生成し;そして

(2)中間体二ハロゲン化物5を式6、7又は8:



を有する1種又はそれ以上のヒドロキシリ含有反応体と接触させる[式中、Xはハロゲンである]

ことを含んでなる請求項1に記載の式1の化合物の製造方法。

【請求項5】

前記方法を不活性有機溶媒の存在下で実施し;工程(1)を-100~前記溶媒の沸

点の温度で酸受容体の存在下で実施し；且つ工程(2)を-100～前記溶媒の沸点の温度で実施する請求項4に記載の方法。

【請求項6】

請求項1に記載の式1の化合物及び第VII族金属から選ばれた触媒活性金属を含んでなる金属錯体化合物。

【請求項7】

請求項2に記載の式2又は3の化合物及びロジウム、イリジウム又はルテニウムを含んでなる金属錯体化合物。

【請求項8】

請求項3に記載の式2又は3の化合物及びロジウムを含んでなる金属錯体化合物。

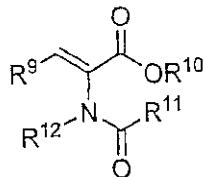
【請求項9】

不活性溶媒及び請求項6に記載の触媒錯体化合物の存在下で水素化可能な化合物を水素と接触させることを含んでなる水素化可能な化合物の水素化方法。

【請求項10】

(a) 0.5～200バール(ゲージ)の圧力及び周囲温度～反応混合物の最も沸点の低い成分の沸点の温度において不活性有機溶媒中で触媒量の、請求項7に記載の錯体化合物の存在下で式10：

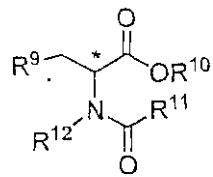
【化4】



10

を有するエナミドを水素と接触させて、反応混合物を形成することを含んでなる、式9：

【化5】

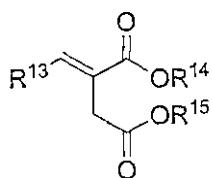


9

を有する化合物又は

(b) 0.5～200バール(ゲージ)の圧力及び周囲温度～反応混合物の沸点の最も低い成分の沸点の温度において不活性溶媒中で触媒量の、請求項7に記載の錯体化合物の存在下で式12：

【化6】

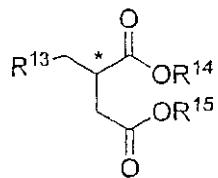


12

のイタコネート化合物を水素と接触させて反応混合物を形成することを含んでなる、式1

1:

【化7】



11

の化合物

[式中、R⁹、R¹⁰、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、独立して、水素、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリール、又は1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリールであり；且つ

R¹¹は、水素、置換若しくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₁～C₂₀アルコキシ、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルコキシ、置換若しくは非置換の炭素環式C₆～C₂₀アリール、置換若しくは非置換の炭素環式C₆～C₂₀アリールオキシ、1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素又は酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリール、又は1～3個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリールオキシである]

を有する化合物の製造方法。

【請求項11】

前記錯体化合物が、ロジウム及び式2又は3 [式中、Rはアリールであり；R¹とR²は個別にアリールであるか又は合わさって、1,2-エタンジイル、1,3-プロパンジイル、1,2-ベンゼンジイル、2,2'-ビフェニルジイル、ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル、(R,R)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル若しくは(S,S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルであり；R³は水素、C₁～C₆アルキル若しくはアリールであり；R⁴は水素若しくはC₁～C₆アルキルであり；R⁵及びR⁶は水素であり；nは0であり；mは0であり；且つMは鉄である]の化合物を含んでなる請求項10に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

実施例19

配位子2eのロジウム錯体を用いたR-2-メチルコハク酸(S-11a)の製造

イタコン酸(12a, $R^{13} = R^{14} = R^{15} = H$) (65mg; 0.5ミリモル)を反応器中で無水メタノール(5.0mL)中に溶解させ、アルゴンで15分間ガス抜きした。ビス(1,5-シクロオクタジエン)ロジウムトリフルオロメタンスルホネート(2.3mg; 5μモル; 0.01当量)及び実施例5からの配位子2e(4.4mg; 6μモル; 0.012当量)を合し、アルゴンでガス抜きされた無水メタノール(0.50mL)を添加した。この溶液を25においてアルゴン下で15分間攪拌し、次いで12aの溶液に添加した。次に、得られた溶液を水素でフラッシュし、水素0.69~1.38バール(ゲージ)(10~20psig)まで加圧した。反応混合物を6時間攪拌した。この時点で、サンプル(0.024ミリモル)を、メタノール(1mL)中で30分間攪拌することによってトリメチルシリルジアゾメタン(ヘキサン中2.0M; 120μL; 0.12ミリモル; 5当量)の作用によってジメチルエステル11bに転化した。酢酸クエンチ後、サンプルを直接分析すると、キラルGC分析によって測定した場合に92.6%eeのR-2-メチルコハク酸($R-11a, R^{13} = R^{14} = R^{15} = H$)への100%の転化を示した。

以下に本発明の態様を記載する。

1. 前記式1[式中、R及び R^3 は、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁~C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃~C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆~C₂₀炭素環式アリール、又は1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールであり;

R^1 及び R^2 は、独立して、アキラル若しくは実質的にエナンチオマーとして純粋な、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁~C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃~C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆~C₂₀炭素環式アリール、1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールであるか、又は R^1 と R^2 とが合わさって、置換若しくは非置換の、アキラル、キラル及びラセミ、若しくは実質的にエナンチオマーとして純粋な二価アルキレン、シクロアルキレン若しくはアリーレン基を表し(式1中のアミダイト酸素原子を結合する主鎖中の炭素原子鎖は2~8個の炭素原子を含む);

Lは、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁~C₂₀アルキレン、置換若しくは非置換のC₃~C₈シクロアルキレン、置換若しくは非置換のC₆~C₂₀炭素環式アリレン、1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリーレン、又は置換若しくは非置換のメタロセニルメチレンであり、Lは実質的にエナンチオマーとして純粋である]を有する化合物。

2. 前記式2又は3[式中、R⁴、R⁵及びR⁶は独立して、水素、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁~C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃~C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆~C₂₀炭素環式アリール又は1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールであり;

nは0~3であり;

mは0~5であり; そして

Mは第IVB族、第VIB族、第VIB族、第VIB族及び第VIIIB族の金属である

1

を有する態様1に記載の化合物。

3. 前記式2又は3〔式中、Rはアリールであり；R¹とR²は個別にアリールであるか又は合わさって、1,2-エタンジイル、1,3-プロパンジイル、1,2-ベンゼンジイル、2,2'-ビフェニルジイル、ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル、(R,R)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル若しくは(S,S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルであり；R³は水素、C₁～C₆アルキル若しくはアリールであり；R⁴は水素若しくはC₁～C₆アルキルであり；R⁵及びR⁶は水素であり；

nは0であり；

mは0であり；そして

Mは鉄である〕

を有する態様1に記載の化合物。

4. (1) 前記式4を有するアミンを不活性溶媒中で三ハロゲン化燐PX₃と接触させて、前記式5を有する中間体二ハロゲン化物を生成し；そして

(2) 中間体二ハロゲン化物5を前記式6、7又は8を有する1種又はそれ以上のヒドロキシル含有反応体と接触させる〔式中、Xはハロゲンである〕

ことを含んでなる態様1に記載の式1の化合物の製造方法。

5. 前記方法を不活性有機溶媒の存在下で実施し；工程(1)を-100～前記溶媒の沸点の温度で酸受容体の存在下で実施し；且つ工程(2)を-100～前記溶媒の沸点の温度で実施する態様4に記載の方法。

6. 前記方法を、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン又はこれらの任意の2種若しくはそれ以上の混合物から選ばれた不活性有機溶媒中で実施し；前記方法の工程(1)を-80～40の温度においてC₃～C₁₅第三級アミン又はピリジン類から選ばれた酸受容体の存在下で実施し；且つ工程(2)を-80～40の温度において場合によっては、C₃～C₁₅第三級アミン又はピリジン類から選ばれた酸受容体の存在下で実施する態様4に記載の方法。

7. 前記方法をトルエン中でトリメチルアミンの存在下で実施し、且つヒドロキシル含有反応体がフェノール、4-メトキシフェノール、トリフルオロメチルフェノール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、o-ヒドロキノン、2,2'-ビフェノール、ラセミ1,1'-ビ-2-ナフトール、(S)-1,1'-ビ-2-ナフトール、(R)-1,1'-ビ-2-ナフトール又はこれらの混合物である態様6に記載の方法。

8. 態様1に記載の式1の化合物及び第VII族金属から選ばれた触媒活性金属を含んでなる金属錯体化合物。

9. 態様2に記載の式2又は3の化合物及びロジウム、イリジウム又はルテニウムを含んでなる金属錯体化合物。

10. 態様3に記載の式2又は3の化合物及びロジウムを含んでなる金属錯体化合物。

11. 不活性溶媒及び態様8に記載の触媒錯体化合物の存在下で水素化可能な化合物を水素と接触させることを含んでなる水素化可能な化合物の水素化方法。

12. 0.5～200バール(ゲージ)の圧力及び周囲温度～反応混合物の最も沸点の低い成分の沸点の温度において不活性有機溶媒中で触媒量の、態様9に記載の錯体化合物の存在下で前記式10を有するエナミドを水素と接触させて、反応混合物を形成することを含んでなる、前記式9〔式中、R⁹、R¹⁰及びR¹²は、独立して、水素、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆～C₂₀炭素環式アリール、又は1～3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄～C₂₀ヘテロアリールであり；且つ

R¹¹は、水素、置換若しくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₁～C₂₀アルコキシ、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₃～C₈シクロアルコキシ、置換若しくは非置換の炭素環式C₆～C₂₀アリール、置換若しくは非置換の炭素環式C₆～C₂₀アリールオキシ、1～3個のヘテロ原子(前記ヘテロ

原子は硫黄、窒素又は酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリール、又は1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールオキシである]を有する化合物の製造方法。

13. 前記錯体化合物がロジウム及び式2又は3[式中、Rはアリールであり；R¹とR²は個別にアリールであるか又は合わさって、1,2-エタンジイル、1,3-プロパンジイル、1,2-ベンゼンジイル、2,2'-ビフェニルジイル、ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル、(R,R)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル若しくは(S,S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルであり；R³は水素、C₁~C₆アルキル若しくはアリールであり；R⁴は水素若しくはC₁~C₆アルキルであり；R⁵及びR⁶は水素であり；nは0であり；mは0であり；且つMは鉄である]の化合物を含んでなる態様12に記載の方法。

14. 0.5~200バール(ゲージ)の圧力及び周囲温度~反応混合物の沸点の最も低い成分の沸点の温度において不活性溶媒中で触媒量の、態様9に記載の錯体化合物の存在下で前記式12のイタコネート化合物を水素と接触させて反応混合物を形成することを含んでなる、前記式11[式中、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、独立して、水素、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖のC₁~C₂₀アルキル、置換若しくは非置換のC₃~C₈シクロアルキル、置換若しくは非置換のC₆~C₂₀炭素環式アリール、又は1~3個のヘテロ原子(前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる)を有する置換若しくは非置換のC₄~C₂₀ヘテロアリールである]を有する化合物の製造方法。

15. 前記錯体化合物が、ロジウム及び式2又は3[式中、Rはアリールであり；R¹とR²は個別にアリールであるか又は合わさって、1,2-エタンジイル、1,3-プロパンジイル、1,2-ベンゼンジイル、2,2'-ビフェニルジイル、ラセミ1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル、(R,R)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル若しくは(S,S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルであり；R³は水素、C₁~C₆アルキル若しくはアリールであり；R⁴は水素若しくはC₁~C₆アルキルであり；R⁵及びR⁶は水素であり；nは0であり；mは0であり；且つMは鉄である]の化合物を含んでなる態様14に記載の方法。