

【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 0 7 F 9/50 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/02 (2006.01)

C 0 7 F 17/02 (2006.01)

C 0 7 C 233/47 (2006.01)

C 0 7 C 231/18 (2006.01)

C 0 7 C 55/10 (2006.01)

C 0 7 C 51/36 (2006.01)

C 0 7 B 53/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 F 9/50 C S P

C 0 7 F 15/00 B

C 0 7 F 15/02

C 0 7 F 17/02

C 0 7 C 233/47

C 0 7 C 231/18

C 0 7 C 55/10

C 0 7 C 51/36

C 0 7 B 53/00 B

C 0 7 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

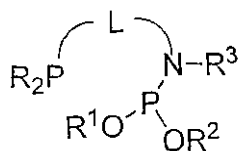
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1 :

## 【化 1】



1

[ 式中、R 及び R<sup>3</sup> は、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、置換若しくは非置換の C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキル、置換若しくは非置換の C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 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 C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロアリールであり；

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> 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 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、置換若しくは非置換の C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキル、置換若しくは非置換の C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 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 C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロアリールであるか、又は R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> 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）；

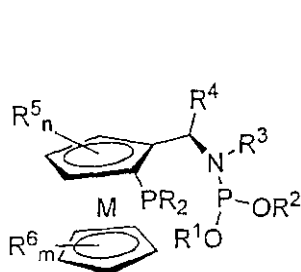
L は、置換若しくは非置換、分岐鎖若しくは直鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキレン、置換若しくは非置換の C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキレン、置換若しくは非置換の C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 炭素環式アリーレン、1 ~ 3 個のヘテロ原子（前記ヘテロ原子は硫黄、窒素及び酸素から選ばれる）を有する置換若しくは非置換の C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> ヘテロアリーレン、又は置換若しくは非置換のメタロセニルメチレンであり、L は実質的にエナンチオマーとして純粋である]

を有する化合物。

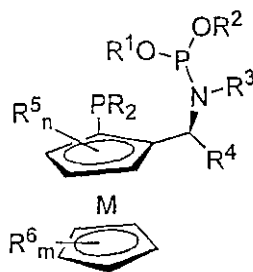
## 【請求項 2】

式 2 又は 3：

## 【化 2】



2



3

[ 式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> 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 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキル、置換若しくは非置換の C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> シクロアルキル、置換若しくは非置換の C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 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 $C_4 \sim C_{20}$ 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IIIB族の金属である

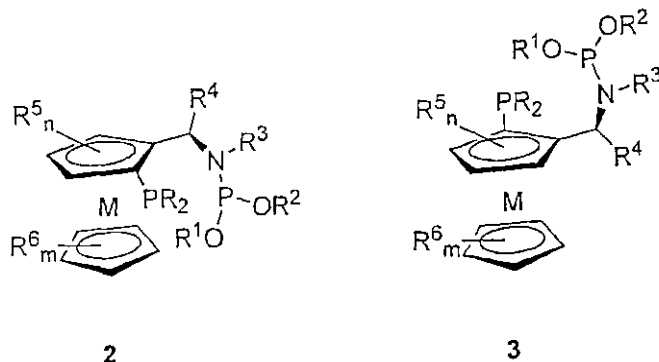
]

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】



[式中、 $R$ はアリールであり; $R^1$ と $R^2$ 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; $R^3$ は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル若しくはアリールであり; $R^4$ は水素若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであり; $R^5$ 及び $R^6$ は水素であり;

$n$ は0であり;

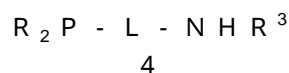
$m$ は0であり;そして

$M$ は鉄である]

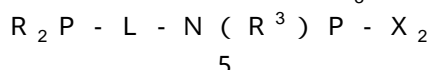
を有する請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

(1)式4:

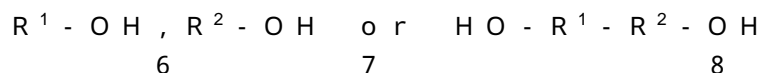


を有するアミンを不活性溶媒中で三八ロゲン化燐 $PX_3$ と接触させて、式5:



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 - 1 0 0 ~ 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 V I I I 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。

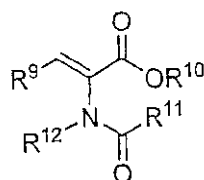
【請求項 9】

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 1 0】

（ a ） 0 . 5 ~ 2 0 0 パール（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 1 0 :

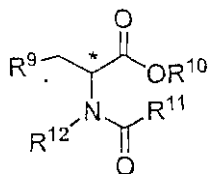
【化 4】



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】

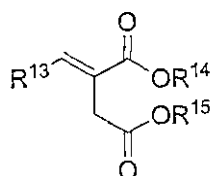


9

を有する化合物又は

（ b ） 0 . 5 ~ 2 0 0 パール（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 1 2 :

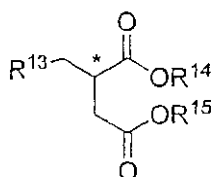
## 【化 6】



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

## 【化 7】



11

## の化合物

[ 式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ 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 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、置換若しくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり；且つ

$R^{11}$ は、水素、置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_8$ シクロアルコキシ、置換若しくは非置換の炭素環式 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、置換若しくは非置換の炭素環式 $C_6 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_{20}$ 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； $R^1$ と $R^2$ 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； $R^3$ は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル若しくはアリールであり； $R^4$ は水素若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであり； $R^5$ 及び $R^6$ 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 2 e のロジウム錯体を用いた R - 2 - メチルコハク酸 ( S - 11 a ) の製造

イタコン酸 ( 12 a ,  $R^{13} = R^{14} = R^{15} = H$  ) ( 65 mg ; 0.5 ミリモル ) を反応器中で無水メタノール ( 5.0 mL ) 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 ( 2.3 mg ; 5  $\mu$ モル ; 0.01 当量 ) 及び実施例 5 からの配位子 2 e ( 4.4 mg ; 6  $\mu$ 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 ( 0.50 mL ) 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 12 a 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 ~ 20 p s i g ) 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 ( 1 mL ) 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 2.0 M ; 120  $\mu$  L ; 0.12 ミリモル ; 5 当量 ) の作用によってジメチルエステル 11 b 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 % e e の R - 2 - メチルコハク酸 ( R - 11 a ,  $R^{13} = R^{14} = R^{15} = H$  ) 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  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、置換若しくは非置換の  $C_6 \sim C_{20}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  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  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、置換若しくは非置換の  $C_6 \sim C_{20}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  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  $C_1 \sim C_{20}$  アルキレン、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキレン、置換若しくは非置換の  $C_6 \sim C_{20}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  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、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  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  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、置換若しくは非置換の  $C_6 \sim C_{20}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  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 I V B 族、第 V B 族、第 V I B 族、第 V I I B 族及び第 V I I I 族の金属である

]

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； $R^1$  と  $R^2$  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； $R^3$  は水素、 $C_1 \sim C_6$  アルキル若しくはアリールであり； $R^4$  は水素若しくは  $C_1 \sim C_6$  アルキルであり； $R^5$  及び  $R^6$  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三八ロゲン化燐  $PX_3$  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  $C_3 \sim C_{15}$  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、 $C_3 \sim C_{15}$  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 - ナフトール又はそ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 V I I I 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、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $R^{12}$  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  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、置換若しくは非置換の  $C_6 \sim C_{20}$  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  $C_4 \sim C_{20}$  ヘテロアリールであり；且つ

$R^{11}$  は、水素、置換若しくは非置換の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、置換若しくは非置換の  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルキル、置換若しくは非置換の  $C_3 \sim C_8$  シクロアルコキシ、置換若しくは非置換の炭素環式  $C_6 \sim C_{20}$  アリール、置換若しくは非置換の炭素環式  $C_6 \sim C_{20}$  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 $C_4 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_{20}$ 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;  $R^1$ と $R^2$ 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;  $R^3$ は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル若しくはアリールであり;  $R^4$ は水素若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであり;  $R^5$ 及び $R^6$ 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、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ 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 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換若しくは非置換の $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、置換若しくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_{20}$ 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;  $R^1$ と $R^2$ 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;  $R^3$ は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル若しくはアリールであり;  $R^4$ は水素若しくは $C_1 \sim C_6$ アルキルであり;  $R^5$ 及び $R^6$ 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。