

【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19年1月25日(2007.1.25)

【公表番号】特表2006-509046(P2006-509046A)

【公表日】平成18年3月16日(2006.3.16)

【年通号数】公開・登録公報2006-011

【出願番号】特願2005-508499(P2005-508499)

【国際特許分類】

C 0 7 F	9/50	(2006.01)
C 0 7 C	1/32	(2006.01)
C 0 7 C	15/14	(2006.01)
C 0 7 C	17/26	(2006.01)
C 0 7 C	25/18	(2006.01)
C 0 7 C	29/32	(2006.01)
C 0 7 C	33/24	(2006.01)
C 0 7 C	37/11	(2006.01)
C 0 7 C	39/15	(2006.01)
C 0 7 C	41/30	(2006.01)
C 0 7 C	43/205	(2006.01)
C 0 7 C	43/225	(2006.01)
C 0 7 C	45/68	(2006.01)
C 0 7 C	47/575	(2006.01)
C 0 7 C	49/223	(2006.01)
C 0 7 C	49/613	(2006.01)
C 0 7 C	49/784	(2006.01)
C 0 7 C	49/84	(2006.01)
C 0 7 C	67/343	(2006.01)
C 0 7 C	69/612	(2006.01)
C 0 7 C	69/616	(2006.01)
C 0 7 C	69/76	(2006.01)
C 0 7 C	201/14	(2006.01)
C 0 7 C	205/06	(2006.01)
C 0 7 C	209/10	(2006.01)
C 0 7 C	211/45	(2006.01)
C 0 7 C	211/48	(2006.01)
C 0 7 C	211/56	(2006.01)
C 0 7 C	227/10	(2006.01)
C 0 7 C	229/60	(2006.01)
C 0 7 C	231/12	(2006.01)
C 0 7 C	233/03	(2006.01)
C 0 7 C	233/07	(2006.01)
C 0 7 C	233/43	(2006.01)
C 0 7 C	237/30	(2006.01)
C 0 7 C	237/40	(2006.01)
C 0 7 C	249/02	(2006.01)
C 0 7 C	251/24	(2006.01)
C 0 7 C	253/30	(2006.01)
C 0 7 C	255/33	(2006.01)
C 0 7 C	255/50	(2006.01)

C 0 7 D 209/08 (2006.01)
C 0 7 D 209/30 (2006.01)
C 0 7 D 213/30 (2006.01)
C 0 7 D 295/02 (2006.01)
C 0 7 D 295/12 (2006.01)
C 0 7 D 295/14 (2006.01)
C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F	9/50	C S P
C 0 7 C	1/32	
C 0 7 C	15/14	
C 0 7 C	17/26	
C 0 7 C	25/18	
C 0 7 C	29/32	
C 0 7 C	33/24	
C 0 7 C	37/11	
C 0 7 C	39/15	
C 0 7 C	41/30	
C 0 7 C	43/205	B
C 0 7 C	43/225	B
C 0 7 C	45/68	
C 0 7 C	47/575	
C 0 7 C	49/223	
C 0 7 C	49/613	
C 0 7 C	49/784	
C 0 7 C	49/84	C
C 0 7 C	67/343	
C 0 7 C	69/612	
C 0 7 C	69/616	
C 0 7 C	69/76	A
C 0 7 C	201/14	
C 0 7 C	205/06	
C 0 7 C	209/10	
C 0 7 C	211/45	
C 0 7 C	211/48	
C 0 7 C	211/56	
C 0 7 C	227/10	
C 0 7 C	229/60	
C 0 7 C	231/12	
C 0 7 C	233/03	
C 0 7 C	233/07	
C 0 7 C	233/43	
C 0 7 C	237/30	
C 0 7 C	237/40	
C 0 7 C	249/02	
C 0 7 C	251/24	
C 0 7 C	253/30	
C 0 7 C	255/33	
C 0 7 C	255/50	
C 0 7 D	209/08	

C 0 7 D 209/30
 C 0 7 D 213/30
 C 0 7 D 295/02 Z
 C 0 7 D 295/12 Z
 C 0 7 D 295/14 Z
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成18年12月4日(2006.12.4)

【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

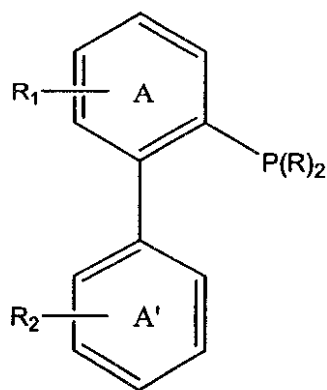
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造Iによって表される配位子：

【化1】



I

(式中、Rは、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

mは発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである)。

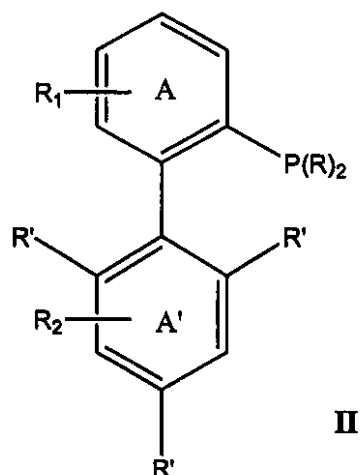
【請求項2】

Rは、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表し、少なくとも2例の R_2 が存在し、 R_2 は、発生毎に独立して、アルキルおよびシクロアルキルからなる群より選択されることを特徴とする請求項1記載の配位子。

【請求項 3】

構造 I I によって表される配位子：

【化 2】



(式中、R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および - (CH₂)_m - R₈₀ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、R₁ および R₂ で置換されていなくても置換されていてもよく；

R₁ および R₂ が存在する場合には、該 R₁ および R₂ は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、- SiR₃、および - (CH₂)_m - R₈₀ からなる群より選択され；

R₈₀ は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである)。

【請求項 4】

R₁ が存在せず、R₂ が存在しないことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 5】

R は発生毎に独立して、アルキルまたはシクロアルキルを表すことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 6】

R は、発生毎に独立して、エチル、シクロヘキシル、シクロプロピル、イソプロピルまたは tert - ブチルを表すことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 7】

R は、発生毎に独立して、シクロヘキシルを表すことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 8】

R' は、発生毎に独立して、アルキルを表すことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 9】

R' は、発生毎に独立して、イソプロピルを表すことを特徴とする請求項 3 記載の配位子。

【請求項 10】

R₁ が存在せず、R₂ が存在せず、R は発生毎に独立して、アルキルまたはシクロアルキルを表すことを特徴とする請求項 3、8 または 9 記載の配位子。

【請求項 11】

R₁ は存在せず、R₂ は存在せず、R は発生毎に独立して、エチル、シクロヘキシル、シクロプロピル、イソプロピルまたは tert - ブチルを表すことを特徴とする請求項 3

、 8 または 9 記載の配位子。

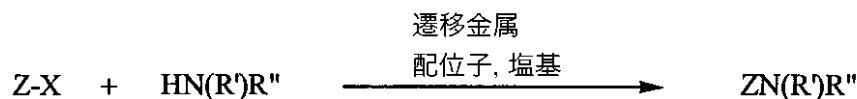
【請求項 1 2】

R_1 は存在せず、 R_2 は存在せず、 R は発生毎に独立して、シクロヘキシルを表すことを特徴とする請求項 3、 8 または 9 記載の配位子。

【請求項 1 3】

スキーム 1 によって表される方法：

【化 3】



スキーム 1

[式中、 Z は、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールおよびアルケニルからなる群より選択され；

X は、 Cl 、 Br 、 I 、 $-OS(O)_2$ アルキル、および $-OS(O)_2$ アリールからなる群より選択され；

R' および R'' は、発生毎に独立して、 H 、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ホルミル、アシル、アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ヘテロアリール、アラールキル、アルコキシル、アミノ、トリアルキルシリル、およびトリアリールシリルからなる群より選択され；

R' および R'' は、協働して、置換されていてもよい、3 個以上 10 個以下の骨格原子からなる環を形成してもよく、前記環は R' および R'' が結合されている窒素以外の 1 つ以上のヘテロ原子を随意で含み；

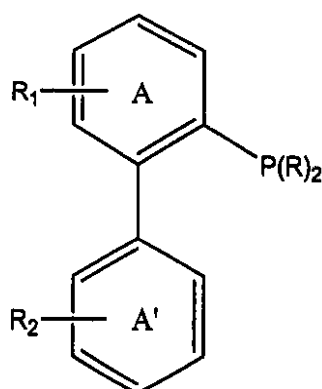
R' および / または R'' は、 Z に共有結合されていてもよく；

遷移金属は、第 10 族の金属から選択され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される；

【化 4】



I

(式中、 R は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラールキル、ヘテロアラールキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

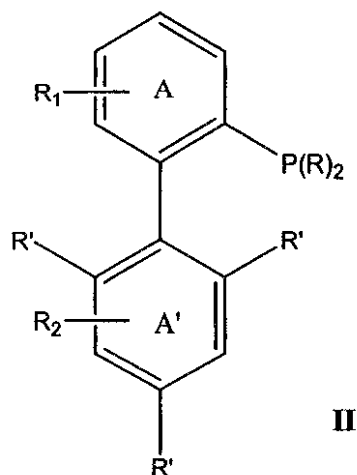
R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

m は発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）

【化 5】



（式中、 R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

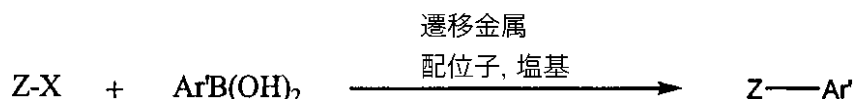
m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）】

【請求項 14】

スキーム 2 によって表される方法：

【化 6】



スキーム 2

〔式中、 Z および Ar' は、独立して、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールおよびアルケニルからなる群より選択され；

X は、 Cl 、 Br 、 I 、 $-OS(O)_2$ アルキル、および $-OS(O)_2$ アリールからなる群より選択され；

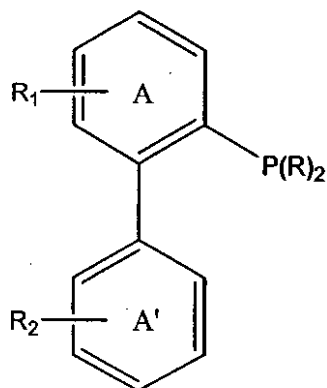
Z および Ar' は共有結合されていてもよく；

遷移金属は、第 10 族の金属から選択され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される；

【化 7】



I

(式中、R は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、R₁ および R₂ で置換されていなくても置換されていてもよく；

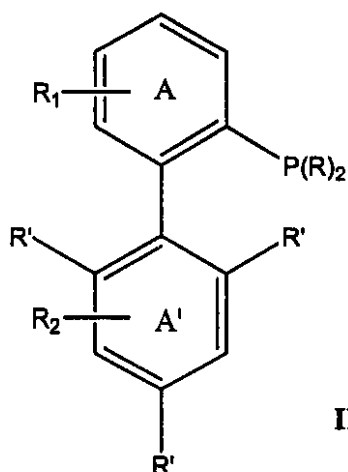
R₁ および R₂ が存在する場合には、該 R₁ および R₂ は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R₈₀ は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

m は発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。)

【化 8】



II

(式中、R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

$\text{CH}_2)_m - \text{R}_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-\text{SiR}_3$ 、および $-(\text{CH}_2)_m - \text{R}_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである)]。

【請求項 15】

X は $-\text{OS}(\text{O})_2$ アリールであることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

X は $-\text{OS}(\text{O})_2$ トリルまたは $-\text{OS}(\text{O})_2$ フェニルであることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】

X は $-\text{OS}(\text{O})_2$ トリルであることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

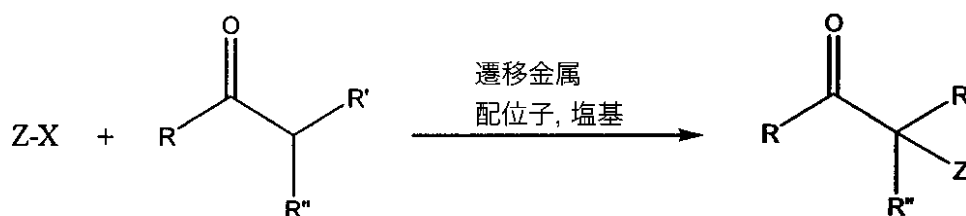
【請求項 18】

遷移金属はパラジウムであり、X は $-\text{OS}(\text{O})_2$ アリールであることを特徴とする請求項 14 から 17 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

スキーム 3 によって表される方法；

【化 9】



スキーム 3

[式中、Z は、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリール、およびアルケニルからなる群より選択され；

R は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、アルキルチオ、アルキルアミノ、およびアリールアミノからなる群より選択され；

R' は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、ヘテロアリール、ホルミル、アシル、アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、およびアリールアミノカルボニルからなる群より選択され；

R'' は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、およびヘテロアリールからなる群より選択され；

X は、Cl、Br、I、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ アルキル、および $-\text{OS}(\text{O})_2$ アリールからなる群より選択され；

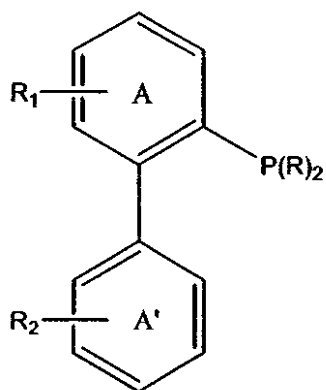
Z と、R、R' および R'' のうちの 1 つとは、共有結合されていてもよく；

遷移金属は、第 10 族の金属から選択され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される；

【化 1 0】

**I**

(式中、Rは、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

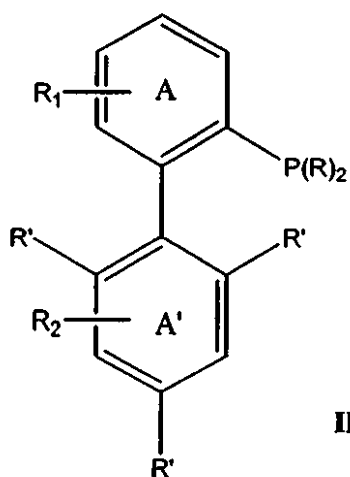
R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

mは発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。)

【化 1 1】

**II**

(式中、RおよびR'は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである）]。

【請求項 20】

遷移金属はパラジウムであることを特徴とする請求項 13、14 または 19 記載の方法。

【請求項 21】

スキーム 4 によって表される方法：

【化 12】



スキーム 4

[式中、 Z および Ar' は、独立して、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールおよびアルケニルからなる群より選択され；

Ar'' は、置換されていてもよい芳香族部分からなる群より選択され；

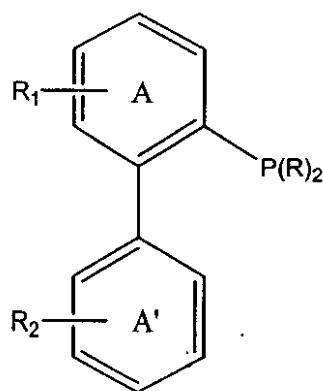
Z および Ar' は共有結合されていてもよく；

触媒は、少なくとも 1 つのパラジウム原子またはイオンと、少なくとも 1 つの配位子で本質的に構成され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される：

【化 13】



I

(式中、 R は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって

課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

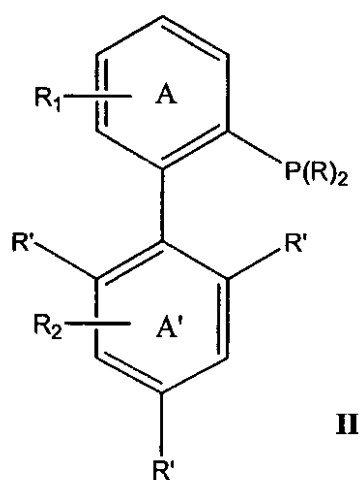
R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

m は発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）

【化 1 4】



（式中、 R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）】。

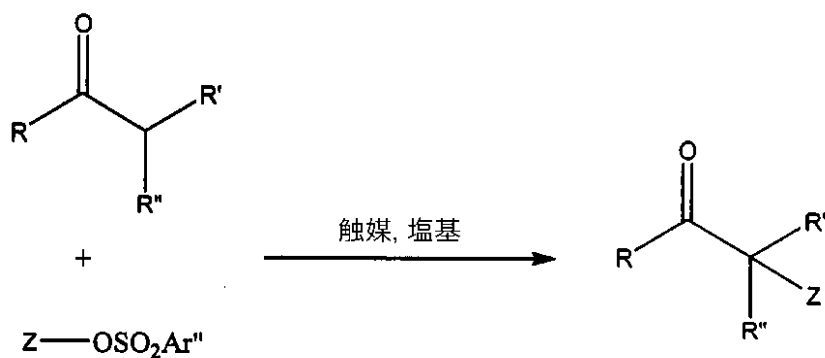
【請求項 2 2】

Ar'' はトリルであることを特徴とする請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 3】

スキーム 5 によって表される方法：

【化 1 5】



スキーム5

[式中、Z は、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリール、およびアルケニルからなる群より選択され；

Ar'' は、置換されていてもよい芳香族部分からなる群より選択され；

R は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシル、アルキルチオ、アルキルアミノ、およびアリールアミノからなる群より選択され；

R' は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、ヘテロアリール、ホルミル、アシル、アルコシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、およびアリールアミノカルボニルからなる群より選択され；

R'' は、H、アルキル、ヘテロアルキル、アラルキル、アリール、およびヘテロアリールからなる群より選択され；

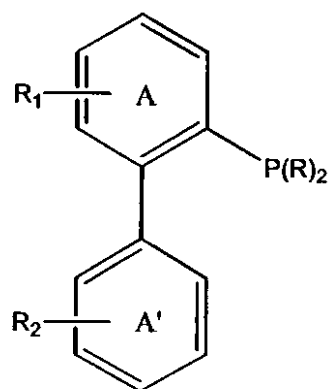
Z と、R、R' および R'' のうちの 1 つとは、共有結合されていてもよく；

触媒は少なくとも 1 つのパラジウム原子またはイオンと、少なくとも 1 つの配位子で本質的に構成され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される；

【化 1 6】



I

(式中、R は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって

課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

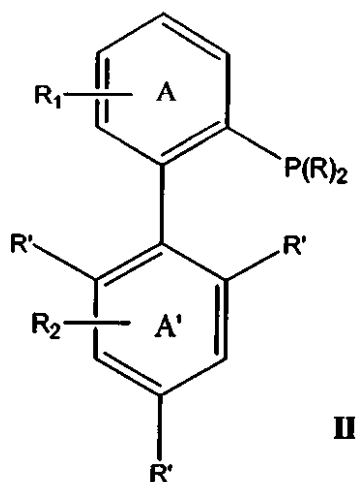
R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

m は発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）

【化 17】



（式中、 R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）。

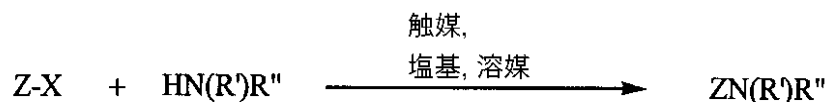
【請求項 24】

Ar'' はフェニルであることを特徴とする請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

スキーム 6 によって表される方法：

【化 18】



スキーム 6

〔式中、 Z は、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリール、およびアルケニルから

なる群より選択され；

Xは、Cl、Br、I、 $-OS(O)_2$ アルキル、および $-OS(O)_2$ アリールからなる群より選択され；

R'およびR''は、発生毎に独立して、H、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ホルミル、アシル、アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ヘテロアリール、アラルキル、アルコシル、アミノ、トリアルキルシリル、およびトリアリールシリルからなる群より選択され；

R'およびR''は、協働して、置換されていてもよい、3個以上10個以下の骨格原子からなる環を形成してもよく、前記環はR'およびR''が結合されている窒素以外の1つ以上のヘテロ原子を随意で含み；

R'および/またはR''は、Zに共有結合されていてもよく；

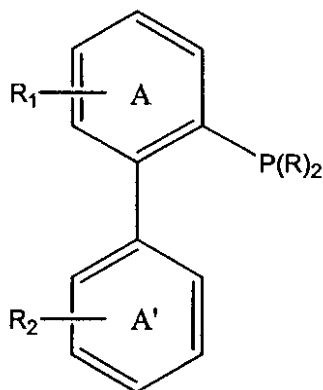
触媒は少なくとも1つのパラジウム原子またはイオンと、少なくとも1つの配位子で本質的に構成され；

溶媒は水であり；

塩基は、フッ化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、およびアルコキシドからなる群より選択され；

配位子は、下記Iで表される化合物と、下記のIIで表される化合物とからなる群より選択される；

【化19】



I

(式中、Rは、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、R₁およびR₂で置換されていなくても置換されていてもよく；

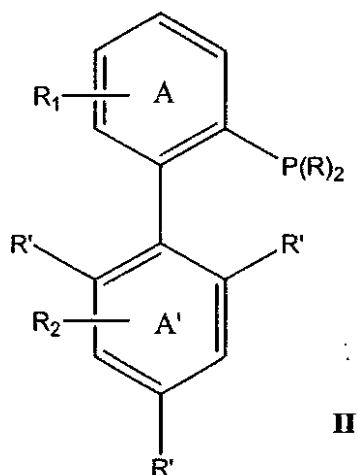
R₁およびR₂が存在する場合には、該R₁およびR₂は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R₈₀は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

mは発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。)

【化 20】



(式中、RおよびR'は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、R₁およびR₂で置換されていなくても置換されていてもよく；

R₁およびR₂が存在する場合には、該R₁およびR₂は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R₈₀は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

mは、発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである)]。

【請求項 26】

塩基は炭酸塩と水酸化物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】

塩基は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムからなる群より選択されることを特徴とする請求項 25 記載の方法。

【請求項 28】

塩基は、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群より選択されることを特徴とする請求項 25 記載の方法。

【請求項 29】

XはCl、BrまたはIであることを特徴とする請求項 25、26または28記載の方法。

【請求項 30】

XはClまたはBrであることを特徴とする請求項 25、26または28記載の方法。

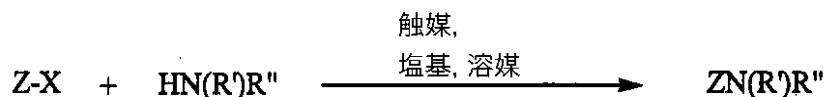
【請求項 31】

XはClであることを特徴とする請求項 25、26または28記載の方法。

【請求項 32】

スキーム 7 によって表される方法：

【化 2 1】



スキーム 7

[式中、Z は、置換されていてもよいアリール、ヘテロアリール、およびアルケニルからなる群より選択され；

X は、Cl、Br、I、 $-\text{OS}(\text{O})_2$ アルキル、および $-\text{OS}(\text{O})_2$ アリールからなる群より選択され；

R' および R'' は、発生毎に独立して、H、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ホルミル、アシル、アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、ヘテロアリール、アラルキル、アルコシル、アミノ、トリアルキルシリル、およびトリアリールシリルからなる群より選択され；

R' および R'' は、協働して、置換されていてもよい、3 個以上 10 個以下の骨格原子からなる環を形成してもよく、前記環は R' および R'' が結合されている窒素以外の 1 つ以上のヘテロ原子を随意で含み；

R' および / または R'' は、Z に共有結合されていてもよく；

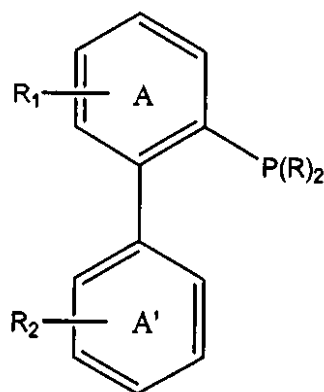
触媒は少なくとも 1 つのパラジウム原子またはイオンと、少なくとも 1 つの配位子で本質的に構成され；

溶媒は、50 容量% を越えるヒドロキシ溶媒を含み；

塩基は、フッ化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、およびアルコキシドからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の II で表される化合物とからなる群より選択される；

【化 2 2】



I

(式中、R は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、R₁ および R₂ で置換されていなくても置換されていてもよく；

R₁ および R₂ が存在する場合には、該 R₁ および R₂ は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-\text{SiR}_3$ 、および $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_{80}$ からなる群より選択され

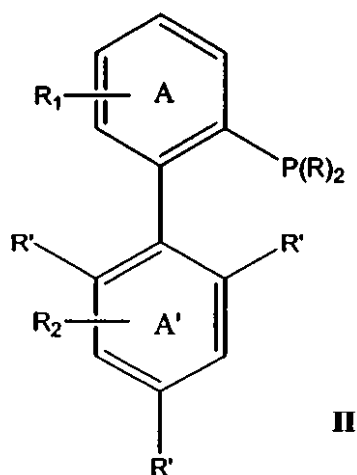
;

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

m は発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。）

【化 2 3】



（式中、 R および R' は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアの A および A' 環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0 以上 8 以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである）】。

【請求項 3 3】

前記ヒドロキシ溶媒は低級アルキルアルコールであることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 4】

前記ヒドロキシ溶媒は *tert*-ブタノールであることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 5】

前記溶媒は、本質的に前記ヒドロキシ溶媒で構成されることを特徴とする請求項 3 2 から 3 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 6】

塩基は、アルコキシド、炭酸塩、リン酸塩、および水酸化物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 7】

塩基は、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 8】

前記ヒドロキシ溶媒は低級アルキルアルコールであり、前記溶媒は本質的に前記ヒドロキシ溶媒で構成され、塩基は、アルコキシド、炭酸塩、リン酸塩および水酸化物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 9】

前記ヒドロキシ溶媒は *tert*-ブタノールであり、前記溶媒は本質的に前記ヒドロキシ溶媒で構成され、塩基は、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムからなる群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 4 0】

X は C l または B r であることを特徴とする請求項 3 2 または 3 8 記載の方法。

【請求項 4 1】

Z は必要に応じて置換されているフェニルであることを特徴とする請求項 2 5、および 2 9 から 4 0 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 4 2】

スキーム 8 によって表される方法：

【化 2 4】



スキーム 8

[式中、Z は、置換されていてもよい単環式または多環式芳香族部分および複素芳香族部分からなる群より選択され；

A r ' ' は、置換されていてもよい芳香族部分からなる群より選択され

R は、置換されていてもよいアルキルおよびアラルキルからなる群より選択され；

R ' は、発生毎に独立して、アルキルおよびヘテロアルキルからなる群より選択され、前記アルキルおよびヘテロアルキル基の炭素 - ホウ素間結合は、反応条件下において不活性であり、B (R ')₂ はまとめて 9 - ボロビシクロ [3 . 3 . 1] ノニルを表すものであってもよく、

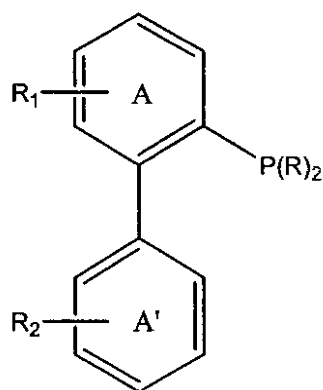
Z および R は共有結合されていてもよく、

触媒は少なくとも 1 つのパラジウム原子またはイオンと、少なくとも 1 つの配位子で本質的に構成され；

塩基は、フッ化物、水素化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、アルコキシド、金属アミド、およびカルボアニオンからなる群より選択され；

配位子は、下記 I で表される化合物と、下記の I I で表される化合物とからなる群より選択される：

【化 2 5】



I

(式中、Rは、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

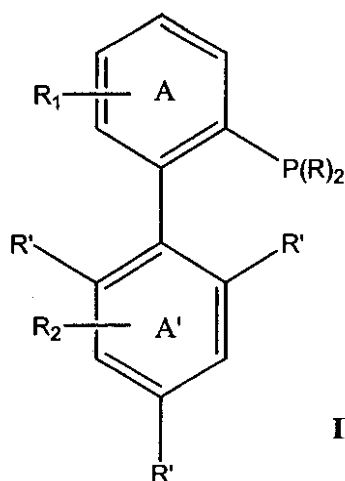
R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、非置換または置換アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、ヘテロサイクル、またはポリサイクルを表し；

mは発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり；

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである。)

【化 2 6】



II

(式中、RおよびR'は、発生毎に独立して、アルキル、シクロアルキル、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

ビフェニルコアのAおよびA'環は、独立してそれぞれ、安定性と価数の規則によって課せられる限界までの任意の回数、 R_1 および R_2 で置換されていなくても置換されていてもよく；

R_1 および R_2 が存在する場合には、該 R_1 および R_2 は、発生毎に独立して、アルキ

ル、シクロアルキル、ハロゲン、 $-SiR_3$ 、および $-(CH_2)_m-R_{80}$ からなる群より選択され；

R_{80} は、発生毎に独立して、シクロアルキルまたはアリールを表し、

m は、発生毎に独立して、0以上8以下の整数であり、

配位子はキラルである場合には、エナンチオマーの混合物または単一のエナンチオマーである)]。

【請求項43】

Xは置換されていてもよいアリールを表すことを特徴とする請求項13、14、19、21、23、25、32または42記載の方法。

【請求項44】

Ar' はトリルまたはフェニルであることを特徴とする請求項21、23または42記載の方法。

【請求項45】

塩基は、フッ化物、炭酸塩、およびリン酸塩からなる群より選択されることを特徴とする請求項14、18、21から23、42および44いずれか1項記載の方法。

【請求項46】

塩基は、フッ化セシウム、フッ化カリウム、炭酸セシウムまたはリン酸カリウムであることを特徴とする請求項14、18、21から23、42および44いずれか1項記載の方法。

【請求項47】

$B(R')_2$ は、まとめて9-ボロビシクロ[3.3.1]ノニルを表すことを特徴とする請求項42記載の方法。

【請求項48】

Ar' はトリルまたはフェニルであり、塩基は、フッ化物、炭酸塩、およびリン酸塩からなる群より選択され、 $B(R')_2$ は、まとめて9-ボロビシクロ[3.3.1]ノニルを表すことを特徴とする請求項42記載の方法。

【請求項49】

Ar' は、トリルまたはフェニルであり、塩基はフッ化セシウム、フッ化カリウム、炭酸セシウムまたはリン酸カリウムであり、 $B(R')_2$ は、まとめて9-ボロビシクロ[3.3.1]ノニルを表すことを特徴とする請求項42記載の方法。