

【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 26 年 2 月 27 日 (2014.2.27)

【公表番号】特表 2013-517255 (P2013-517255A)

【公表日】平成 25 年 5 月 16 日 (2013.5.16)

【年通号数】公開・登録公報 2013-024

【出願番号】特願 2012-548446 (P2012-548446)

【国際特許分類】

C 0 7 C 67/343 (2006.01)

C 0 7 C 69/612 (2006.01)

C 0 7 C 69/738 (2006.01)

C 0 7 C 69/65 (2006.01)

C 0 7 C 69/734 (2006.01)

C 0 7 C 69/76 (2006.01)

C 0 7 C 49/215 (2006.01)

C 0 7 C 45/68 (2006.01)

C 0 7 D 295/18 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 67/343

C 0 7 C 69/612

C 0 7 C 69/738 Z

C 0 7 C 69/65

C 0 7 C 69/734 B

C 0 7 C 69/76 Z

C 0 7 C 49/215

C 0 7 C 45/68

C 0 7 D 295/18 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 1 月 10 日 (2014.1.10)

【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

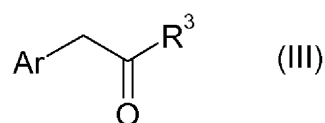
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 ( I I I )

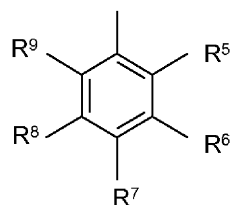
【化 1】



〔式中、

A r は、基

## 【化 2】



であり；又は、

Ar は、ヘテロ芳香族ラジカル、例えば、2 - ピリジル、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - フリル、3 - フリル、2 - チエニル若しくは 3 - チエニルなどであり；又は、

Ar は、1 - ナフチル若しくは 2 - ナフチルであり；

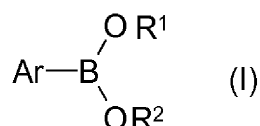
ここで、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 及び R<sup>9</sup> は、同一であるか又は異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ハロゲンで置換されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルコキシ、フェニル、-CO-C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> - アルキル、-COO-C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル又は -COO-C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - アリールであり；

R<sup>3</sup> は、ヒドロキシルであるか、又は、いずれの場合にも置換されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルコキシ、フェニル、アリール、フェノキシ若しくはアリールオキシであるか、又は、NR<sup>4</sup>R<sup>4</sup>' であり；

ここで、R<sup>4</sup> 及び R<sup>4</sup>' は、同一であるか若しくは異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル若しくはフェニル [ここで、該フェニルは、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> - アルキル (ここで、該アルキルは、フッ素又は塩素で置換されていてもよい) で置換されていてもよい] であるか、又は、ニトロ、シアノ若しくはジ - C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> - アルキルアミノで置換されていてもよい] であるか、又は、R<sup>4</sup> と R<sup>4</sup>' は、それらが結合している窒素原子と一緒に、飽和若しくは不飽和の、置換されているか若しくは置換されていない環である]

で表される化合物を調製する方法であって、式 (I)

## 【化 3】



〔式中、

R<sup>1</sup> は、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキルであり；

R<sup>2</sup> は、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキルであり；又は、

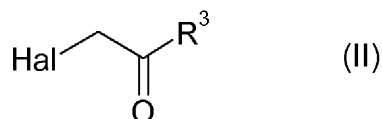
R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は、それらが結合している原子と一緒に、飽和又は不飽和の、置換されているか又は置換されていない環であり；

及び、

Ar は、上記で定義されているとおりである]

で表される化合物を、パラジウム触媒、ホスフィンリガンド、無機塩基及び相間移動触媒の存在下で、場合により有機溶媒を使用して、式 (II)

## 【化 4】



〔式中、

Hal は、ハロゲンであり；

及び、

$R^3$  は、上記で定義されているとおりである ]  
 で表される化合物と反応させることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

$R^1$  が、水素又は  $C_1 - C_4$  - アルキルであり；

$R^2$  が、水素又は  $C_1 - C_4$  - アルキルであり；又は、

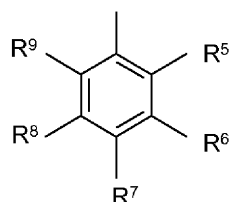
$R^1$  と  $R^2$  が、それらが結合している原子と一緒に、 $C_1 - C_4$  - アルキル - 若しくはアリール - で置換されていてもよい  $C_2 - C_3$  - アルカンジイルであり；

$R^3$  が、ヒドロキシル、フッ素で置換されていてもよい  $C_1 - C_4$  - アルキル、 $C_1 - C_4$  - アルコキシであるか、又は、いずれの場合にも置換されていてもよいフェニル、フェノキシであるか、又は、 $NR^4 R^4'$  であり；

ここで、 $R^4$  及び  $R^4'$  は、同一であるか若しくは異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、*i* - プロピル、*n* - プロピルであるか、若しくは、メチル - 、エチル - 、*i* - プロピル - 、*n* - プロピル - 、 $CF_3$  - 、 $C_2F_5$  - 、 $C_3F_7$  - 、ニトロ - 、シアノ - 、 $N$  (メチル) $_2$  - 、 $N$  (エチル) $_2$  - 、 $N$  (*n* - プロピル) $_2$  - 、 $N$  (*i* - プロピル) $_2$  - で置換されていてもよいフェニルであるか、又は、 $R^4$  と  $R^4'$  は、それらが結合している窒素原子と一緒に、飽和若しくは不飽和の、置換されているか若しくは置換されていない 5 員若しくは 6 員の環であり；

$Ar$  が、1 - ナフチル若しくは 2 - ナフチルであるか、又は、基

【化 5】



[ ここで、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、同一であるか又は異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、フッ素、塩素、フッ素で置換されていてもよい  $C_1 - C_4$  - アルキル、 $C_1 - C_4$  - アルコキシ、フェニル、 $-CO-C_1 - C_3$  - アルキル、 $-COO-C_1 - C_4$  - アルキル又は  $-COO-C_6 - C_8$  - アリールである ]  
 であり；

$Hal$  が、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素である；

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

【請求項 3】

$R^1$  が、水素、メチル、エチル、*i* - プロピル又は *n* - プロピルであり；

$R^2$  が、水素、メチル、エチル、*i* - プロピル又は *n* - プロピルであり；又は、

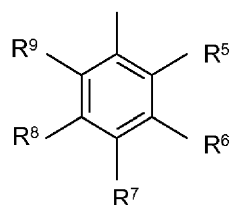
$R^1$  と  $R^2$  が、それらが結合している原子と一緒に、メチルで 1 置換 ~ 4 置換されていてもよい  $C_2$  - アルカンジイル、メチルで 1 置換 ~ 6 置換されていてもよい  $C_3$  - アルカンジイルであり；

$R^3$  が、メチル、エチル、*i* - プロピル、*n* - プロピル、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、メトキシ、エトキシ、*i* - プロポキシ、*n* - プロポキシ若しくは *tert* - ブトキシであるか、又は、いずれの場合にも置換されていてもよいフェニルであるか、又は、 $NR^4 R^4'$  であり；

ここで、 $R^4$  及び  $R^4'$  は、同一であるか若しくは異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、*i* - プロピル、*n* - プロピルであるか、又は、 $R^4$  と  $R^4'$  は、それらが結合している窒素原子と一緒に、飽和の置換されていない 5 員若しくは 6 員の環であり；

$Ar$  が、1 - ナフチルであるか、又は、基

## 【化 6】



[ ここで、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、同一であるか又は異なっており、そして、それぞれ独立して、水素、フッ素、塩素、メチル、エチル、*i*-プロピル、*n*-プロピル、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、メトキシ、エトキシ、フェニル、 $-CO-$ メチル、 $-CO-$ エチル、 $-COO-$ メチル、 $-COO-$ エチル又は  $-COO-$ フェニルである ]

であり；

$Hal$  が、塩素、臭素又はヨウ素である；

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

## 【請求項 4】

$R^1$  が、水素であり；

$R^2$  が、水素であり；

$R^3$  が、メトキシ、エトキシ、*tert*-ブトキシ、フェニル又は  $NR^4R^{4'}$  であり

；

ここで、 $R^4$  と  $R^{4'}$  は、それらが結合している窒素原子と一緒に、飽和の置換されていない 6 員環であり；

$Ar$  が、1-ナフチル、フェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、4-アセチルフェニル、4-クロロ-2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチル-4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-エトキシカルボニルフェニルであり；

$Hal$  が、臭素である；

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

## 【請求項 5】

使用するパラジウム触媒が、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム又は酢酸パラジウムであることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

## 【請求項 6】

使用するホスフィンリガンドが、トリフェニルホスフィン、トリ(1-ナフチル)ホスフィン又はトリ(*o*-トリル)ホスフィンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

## 【請求項 7】

使用する塩基が、フッ化カリウム、炭酸カリウム又はリン酸カリウムであることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。

## 【請求項 8】

使用する相間移動触媒が、テトラブチルアンモニウムフルオリド、クロリド、ブロミド、ヨージド若しくはアセテート、テトラエチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド又はメチルトリデシルアンモニウムクロリドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 ( I I I ) で表される化合物を調製する方法。