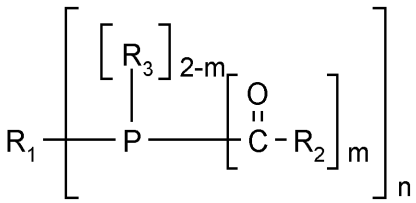
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第２区分
【発行日】平成19年8月23日(2007.8.23)

【公表番号】特表2006-528153(P2006-528153A)
【公表日】平成18年12月14日(2006.12.14)
【年通号数】公開・登録公報2006-049
【出願番号】特願2006-520822(P2006-520822)
【国際特許分類】
Ｃ０７Ｆ　9/53　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０７Ｆ　9/53

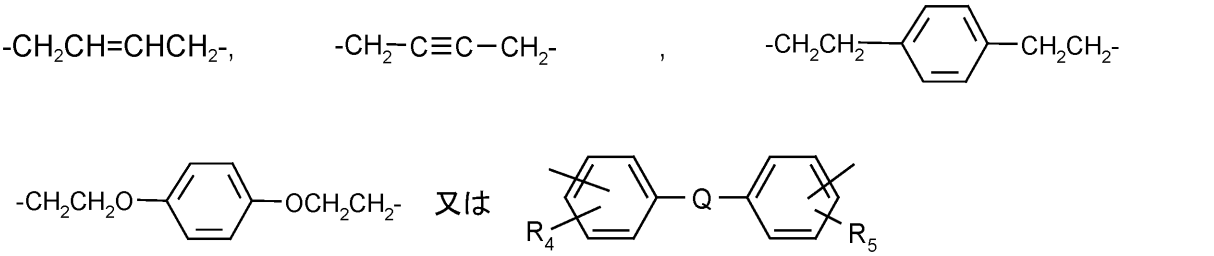
【手続補正書】
【提出日】平成19年7月3日(2007.7.3)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
式Ｉ
【化１】



(I)

（式中、
ｎおよびｍは、各々互いに独立に、１または２であり、
R_1は、ｎ＝１である場合、C_1～C_{18}アルキル、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{18}アルキル；フェニル－C_1～C_4アルキル、C_2～C_8アルケニル、フェニル、ナフチル、ビフェニル、C_5～C_{12}シクロアルキルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環であり、それらの基フェニル、ナフチル、ビフェニル、C_5～C_{12}シクロアルキルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環は、非置換であるか、または１個～５個の、ハロゲン、C_1～C_8アルキル、C_1～C_8アルキルチオ、C_1～C_8アルコキシおよび／もしくは－Ｎ（R_8）$_2$で置換されており；
R_1は、ｎ＝２である場合、C_1～C_{18}アルキレン、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{18}アルキレンであるか；またはR_1は、C_1～C_4アルコキシ、フェニル、C_1～C_4アルキルフェニル、フェニル－C_1～C_4アルキルまたはC_1～C_6アルコキシフェニルで置換されたC_1～C_6アルキレンであるか；またはR_1は、フェニレンまたはキシリレンであって、それらの基は非置換であるか、または１個～３個の、C_1～C_4アルキルおよび／もしくはC_1～C_4アルコキシで置換されており、あるいは
R_1は、

【化２】



基であり；

R_2は、C_1～C_{18}アルキル、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_2～C_{18}アルケニル、フェニル－C_1～C_4アルキル、フェニル、ナフチル、ビフェニルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環であり、それらの基フェニル、ナフチル、ビフェニルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環は、非置換であるか、または１個～５個の、ハロゲン、C_1～C_8アルキル、C_1～C_8アルコキシおよび／もしくはC_1～C_8アルキルチオで置換されており；

R_3は、C_1～C_{18}アルキル、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されるか、または－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＣＯ－Ｎ（R_9）－、－Ｎ（R_9）－ＣＯ－、－Ｎ（R_9）－ＣＯ－Ｎ（R_9）－、－Ｎ（R_9）－ＣＯＯ－で中断されたC_2～C_{18}アルキル；－OR_{10}、－ＯＣＯ－R_{10}、－ＣＯＯ－R_{10}、－Ｎ（R_9）－ＣＯ－R_{10}、－ＣＯ－Ｎ（R_9）－R_{10}、－Ｃ（R_{11}）＝Ｃ（R_{12}）－ＣＯ－OR_{10}または－Ｃ（R_{11}）＝Ｃ（R_{12}）－フェニルで置換されたC_1～C_{18}アルキル；C_2～C_{12}アルケニルまたは１個もしくは数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{12}アルケニル；フェニル－C_1～C_4アルキル、フェニル、ナフチル、ビフェニル、C_5～C_{12}シクロアルキルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環であり、それらの基フェニル、ナフチル、ビフェニル、C_5～C_{12}シクロアルキルまたは５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環は、非置換であるか、または１個～５個の、ハロゲン、C_1～C_8アルキル、C_1～C_8アルキルチオ、C_1～C_8アルコキシおよび／もしくは－Ｎ（R_8）$_2$で置換されているか；またはR_3は、－ＣＯ－OR_9もしくは－ＣＯ－Ｎ（R_9）$_2$であり；

Ｑは、単結合、CR_6R_7、－Ｏ－または－Ｓ－であり；

R_4およびR_5は、各々互いに独立に、水素、C_1～C_4アルキルまたはC_1～C_4アルコキシであり；

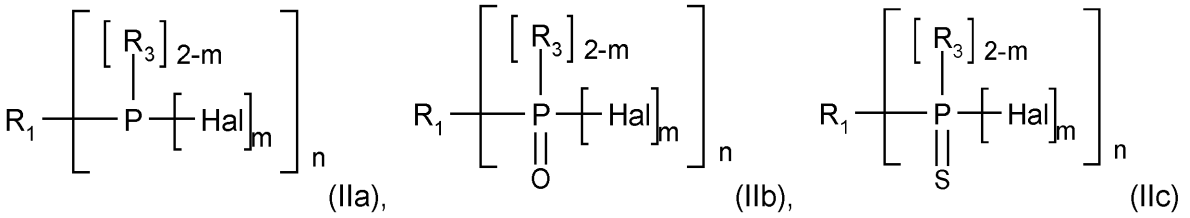
R_6およびR_7は、各々互いに独立に、水素またはC_1～C_4アルキルであり；

R_8は、C_1～C_{18}アルキル、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{18}アルキルであるか；または－Ｎ（R_8）$_2$は、５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環を形成し；

R_9は、水素、C_1～C_{18}アルキル、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{18}アルキル、C_3～C_{12}シクロアルキル、C_2～C_{18}アルケニル、フェニル－C_1～C_4アルキル、フェニル、ナフチル、ピリジルであり、それらの基フェニル、ナフチルまたはピリジルは、非置換であるか、あるいは１個～５個の、C_1～C_8アルキル、C_1～C_8アルコキシ、C_1～C_8アルキルチオおよび／またはハロゲンで置換されており；または－Ｎ（R_9）$_2$は、５員環もしくは６員環のＯ－、Ｓ－もしくはＮ－含有ヘテロ環を形成し；

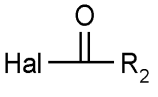
R_{10}は、C_1～C_{18}アルキル、１個または数個の非連続のＯ原子で中断されたC_2～C_{18}アルキル、C_3～C_{12}シクロアルキル、フェニル－C_1～C_4アルキル、C_2～C_{18}アルケニル、フェニル、ナフチル、ビフェニルであり；それらの基フェニル－C_1～C_4アルキル、フェニル、ナフチルまたはビフェニルは、非置換であるか、あるいは１個～５個の、C_1～C_8アルキル、C_1～C_8アルコキシ、C_1～C_8アルキルチオおよび／またはハロゲンで置換されており；

R_{11}は、水素またはC_1～C_4アルキルであり；
R_{12}は、水素またはC_1～C_4アルキルである）
のアシルホスファンの製造方法であって、
（１）式ＩＩａのハロゲン化第一リンまたは式ＩＩｂのハロゲン化第一リンオキシドまたは式ＩＩｃのハロゲン化第一リンスルフィド：
【化３】



(IIa), (IIb), (IIc)

（式中、R_1、R_3、ｎおよびｍは上記の意味を有し、Ｈａｌは、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩである）
を、プロトン源の存在下に（還元）、溶媒中でアルカリ金属と反応させ（金属化）；
（２）式ＩＩＩ：
【化４】



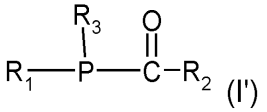
(III)

（式中、R_2、Ｈａｌおよびｍは上記の意味を有する）
のｍ個の酸ハロゲン化物と引き続き反応させることによる製造方法。
【請求項２】
工程（１）における金属化が、式ＩＩａ、ＩＩｂまたはＩＩｃの化合物を、溶媒中でアルカリ金属と反応させることにより行われ、それにより式Ｖ：
【化５】

$$R_1\text{-}P(Me)\text{-}P(Me)\text{-}R_1 \quad (V)$$

（式中、Ｍｅはリチウム、ナトリウムもしくはカリウムまたはリチウムと組み合わせたマグネシウムであり、R_1は請求項１で定義されるとおりである）
の金属化ホスファニドが、環状ホスファン$(R_1P)_n$、ｎ≧３と共に、中間体として形成され；
還元が、中間体Ｖおよび／または$(R_1P)_n$、ｎ≧３をプロトン源と反応させることにより行われる、請求項１記載の方法。
【請求項３】
アルカリ金属がナトリウムであり、
プロトン源が、立体障害アルコール、トリアルキルアミンハロゲン化水素、ビスアリールアミン、マロノニトリル、マロン酸エステル、アミジンハロゲン化水素およびカルボン酸から選択され；
溶媒が、ベンゼン、トルエン、ｏ－、ｍ－またはｐ－キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジフェニルエタン、１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン（テトラリン）、イソプロピルベンゼン（クモール）およびそれらの混合物；ならびに
工程（１）の反応温度は、－２０℃～＋１６０℃である、

請求項２に記載の方法。
【請求項４】
立体障害アルコールが、第二級または第三級C_3～C_{18}アルコール、好ましくはｔ－ブタノール、ｔｅｒｔ－アミルアルコール、３－メチル－３－ペンタノール、３－エチル－３－ペンタノール、トリフェニルメタノール、３，７－ジメチル－３－オクタノール、２－メチル－１－フェニル－２－プロパノール、２－メチル－４－フェニル－２－ブタノール、フェンキルアルコール、２，４－ジメチル－３－ペンタノール、１－ジメチルアミノ－２－プロパノールまたはヘキシレングリコールよりなる基から選択されるものである、請求項３記載の方法。
【請求項５】
金属化が、触媒量の、アルカリもしくはアルカリ土類水酸化物またはＮａ、ＫもしくはＬｉアルコラートまたはアルコール、好ましくは立体障害アルコラートもしくはアルコールの存在下に行われる、請求項１～３のいずれか一項記載の方法。
【請求項６】
金属化および還元工程が活性化剤の存在下に行われる、請求項１～３のいずれか一項記載の方法。
【請求項７】
活性化剤が、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、モルホリン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルモルホリン、またはポリアミン、たとえばＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）から選択される、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
式Ｉ’：
【化６】

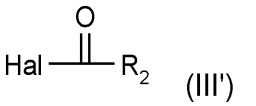


(I')

のモノアシルホスファンの製造のための請求項１記載の方法であって、
（１）式ＩＩ’：
【化７】

$$R_1\text{-}P(Hal)_2 \quad (II')$$

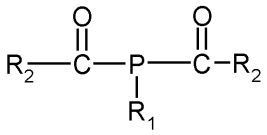
の有機ハロゲン化リンを、プロトン源の存在下に溶媒中で、アルカリ金属と反応させ；
（２）引き続いて、式ＩＩＩ’：
【化８】



(III')

の酸ハロゲン化物と反応させ、続いて求電子性化合物R_3－Ｈａｌと反応させるか、または逆の順序で反応させることによる、
（式中、R_1、R_2およびR_3ならびにＨａｌは、請求項１で定義したとおりである）
請求項１記載の方法。

【請求項９】
式Ｉ”：
【化９】

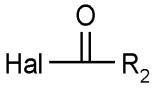


(I")

の対称性ビアシルホスファン（ｎ＝１およびｍ＝２の式Ｉの化合物）の製造のための請求項１記載の方法であって、
（１）式ＩＩ”：
【化１０】

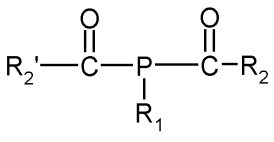
R_1-P(Hal)$_2$ (II")

の有機ハロゲン化リンを、プロトン源の存在下に溶媒中で、アルカリ金属と反応させ；
（２）式ＩＩＩ”：
【化１１】



(III")

（R_1およびR_2ならびにＨａｌは、請求項１で定義したとおりである）
の酸ハロゲン化物と引き続き反応させることによる、請求項１記載の方法。
【請求項１０】
式Ｉ’”：
【化１２】



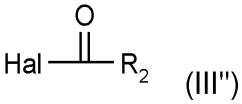
(I'")

の非対称性ビアシルホスファンの製造のための請求項１記載の方法であって、
（１）式ＩＩ”：
【化１３】

R_1-P(Hal)$_2$ (II")

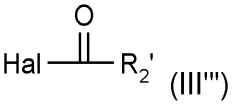
の有機ハロゲン化リンを、プロトン源の存在下に溶媒中で、アルカリ金属と反応させ；
（２）式ＩＩＩ”：

【化１４】



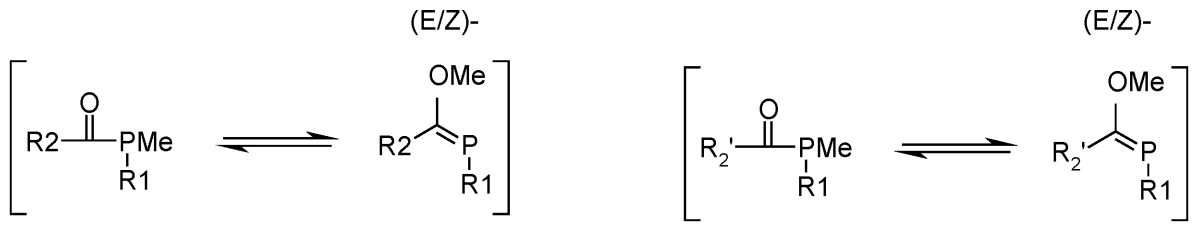
(III")

の酸ハロゲン化物と引き続き反応させ、
（３）式ＩＩＩ’”：
【化１５】



(III"')

の第二の酸ハロゲン化物と引き続き反応させることによる、
（式中、R_1は、請求項１で定義したとおりであり、
R_2およびR_2’は、R_2がR_2’と同じでないことを条件に、互いに独立に、R_2について請求項１で定義したとおりであり、
Ｈａｌは、請求項１で定義したとおりである）
請求項１記載の方法。
【請求項１１】
工程（１）が、式（R_1）$_2$－Ｐ－Ｐ（R_1）$_2$のジホスファンまたは式［R_1Ｐ］$_n$のポリホスファン（式中、R_1は上記のとおりであり、ｎは≧３である）を、プロトン源の存在下に溶媒中で、アルカリ金属と反応させ；酸ハロゲン化物（ＩＩＩ、ＩＩＩ’、ＩＩＩ”、ＩＩＩ’”）と引き続き反応させ、かつ／または求電子性化合物R_3－Ｈａｌと反応させることによる、請求項１記載の方法。
【請求項１２】
式ＶＩおよびＶＩ’：
【化１６】



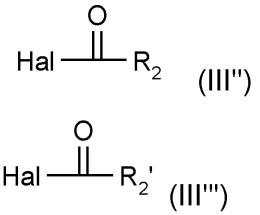
VI VI'

のモノアシル化ホスファンの製造方法であって、
（１）式ＩＩ”：
【化１７】

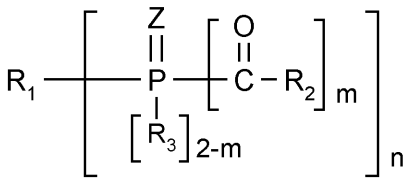
R_1-P(Hal)$_2$ (II")

の有機ハロゲン化リンを、プロトン源の存在下に溶媒中で、アルカリ金属と反応させ；
（２）式ＩＩＩ”またはＩＩＩ’”：

【化１８】



の酸ハロゲン化物と引き続き反応させることによる、
（式中、R_1およびR_2は、請求項１で定義したとおりであり、R_2’は、請求項１０で定義したとおりであり、Ｍｅは、Ｌｉ、Ｎａ、ＫまたはＬｉと組み合わせたＭｇである）
モノアシル化ホスファンの製造方法。
【請求項１３】
式ＩＶ：
【化１９】



(IV)

（式中、R_1、R_2、ｎおよびｍは、請求項１で定義したとおりであり、ＺはＯまたはＳである）
のアシルホスファンオキシドおよびアシルホスファンスルフィドの製造方法であって、請求項１、８、９および１０に定義した式Ｉ、Ｉ’、Ｉ”またはＩ’”のアシルホスファンの酸化または硫黄との反応させることによるアシルホスファンオキシドおよびアシルホスファンスルフィドの製造方法。