

【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2部門第1区分

【発行日】平成20年11月13日(2008.11.13)

【公表番号】特表2004-524969(P2004-524969A)

【公表日】平成16年8月19日(2004.8.19)

【年通号数】公開・登録公報2004-032

【出願番号】特願2002-589139(P2002-589139)

【国際特許分類】

B 01 J 31/02 (2006.01)  
 C 07 C 17/20 (2006.01)  
 C 07 C 25/13 (2006.01)  
 C 07 C 201/14 (2006.01)  
 C 07 C 205/11 (2006.01)  
 C 07 F 9/28 (2006.01)  
 C 07 F 9/535 (2006.01)  
 C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

B 01 J 31/02 102Z  
 C 07 C 17/20  
 C 07 C 25/13  
 C 07 C 201/14  
 C 07 C 205/11  
 C 07 F 9/28  
 C 07 F 9/535  
 C 07 B 61/00 300

【誤訳訂正書】

【提出日】平成20年9月11日(2008.9.11)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

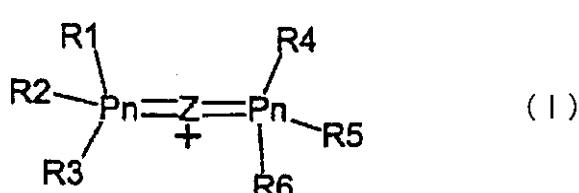
【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

求核置換用触媒として、一般式(I)の化合物の使用：

【化1】



式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、同一であるか、あるいは異なることがで  
き、炭化水素を含む基から選択され、

$P_n$  は、リン (P) であり、  
 $Z$  は、窒素 (N) である。

【請求項 2】

前記触媒が、芳香族置換用触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

式 (I) の化合物が中性であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の使用。

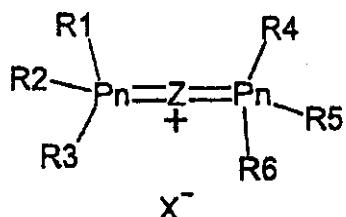
【請求項 4】

使用が最も容易である式 (I) の化合物がカチオン化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の使用 :

【請求項 5】

前記式 (I) の化合物が、式 (II) の塩の形態で導入されることを特徴とする、請求項 4 に記載の使用 :

【化 2】



式中  $X^-$  はアニオンおよびアニオン混合物から選択される対イオンである。

【請求項 6】

前記アニオンおよびアニオン混合物が、1価のアニオンから選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載の使用。

【請求項 7】

前記炭化水素に基づく基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  が、一般に、  
 アルキル；  
 置換されていてもよいアリール；  
 アミノおよびイミノ基；  
 ヒドロカルビルオキシ基；および  
 ポリマー分枝；から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の使用。

【請求項 8】

前記アミノおよびイミノ基で、 $P_n$  に結合する窒素が水素を有しないことを特徴とする、請求項 7 に記載の使用。

【請求項 9】

基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  の各々が 20 以下の炭素原子を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の使用。

【請求項 10】

式 (I) の化合物が合計 100 以下の炭素原子を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の使用。

【請求項 11】

式 (I) の化合物が合計 60 以下の炭素原子を含有することを特徴とする、請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

$R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  が同一であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の使用。

**【請求項 1 3】**

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が同一であることを特徴とする、請求項1～1 2のいずれかに記載の使用。

**【請求項 1 4】**

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が同一であることを特徴とする、請求項1～1 2のいずれかに記載の使用。

**【請求項 1 5】**

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも3が、芳香族炭素原子および/またはパーアルキル化アミンまたはイミン官能基の窒素原子を介してP<sub>n</sub>に結合していることを特徴とする、請求項1～1 4のいずれかに記載の使用。

**【請求項 1 6】**

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも4が、芳香族炭素原子および/またはパーアルキル化アミンまたはイミン官能基の窒素原子を介してP<sub>n</sub>に結合していることを特徴とする、請求項1 5に記載の使用。

**【請求項 1 7】**

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも5が、芳香族炭素原子および/またはパーアルキル化アミンまたはイミン官能基の窒素原子を介してP<sub>n</sub>に結合していることを特徴とする、請求項1 6に記載の使用。

**【請求項 1 8】**

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>のすべてが、芳香族炭素原子および/またはパーアルキル化アミンまたはイミン官能基の窒素原子を介してP<sub>n</sub>に結合していることを特徴とする、請求項1 7に記載の使用。

**【請求項 1 9】**

対イオンX<sup>-</sup>が求核性であるアニオンおよびアニオン混合物から選択されることを特徴とする、請求項4～1 8のいずれかに記載の使用。

**【請求項 2 0】**

下記の成分：

極性非プロトン性溶媒；

求核剤；および

請求項1～1 9のいずれかに記載の式(I)の化合物；を含み、反応において使用する触媒と求核剤との間のモル比が0.1%以上であることを特徴とする、求核置換に有用な組成物。

**【請求項 2 1】**

前記求核剤がアニオンであることを特徴とする、請求項2 0に記載の組成物。

**【請求項 2 2】**

前記反応において使用する触媒と求核剤との間のモル比が0.5%以上であることを特徴とする、請求項2 0または2 1に記載の組成物。

**【請求項 2 3】**

前記反応において使用する触媒と求核剤との間のモル比が1%以上であることを特徴とする、請求項2 0～2 2のいずれかに記載の組成物。

**【請求項 2 4】**

前記反応において使用する触媒と求核剤との間のモル比が0.5%であることを特徴とする、請求項2 2に記載の求核置換に有用な組成物。

**【請求項 2 5】**

前記求核剤がハロゲン化物から選択されることを特徴とする、請求項2 0～2 4のいずれかに記載の組成物。

**【請求項 2 6】**

前記求核剤がフッ化物から選択されることを特徴とする、請求項2 5に記載の組成物。

**【請求項 2 7】**

一般式(I II)の基質を請求項2 0～2 6のいずれかに記載の組成物と接触させて配

置することを特徴とする、求核置換法：

【化3】

Ar-(E) (III)

式中 Ar はその環中に少なくとも 1 つの異種原子を含むか、あるいは 以外のその置換基の p の合計が少なくとも 0.2 で、Ar は を有する核が電子に乏しい芳香族基であり、

式中 は脱離基である。

【請求項 28】

前記 以外のその置換基の p の合計が、少なくとも 0.4 であることを特徴とする、  
請求項 27 に記載の求核置換法。

【請求項 29】

前記 以外のその置換基の p の合計が、0.5 に等しいことを特徴とする、請求項 28 に記載の求核置換法。

【請求項 30】

前記脱離基がアニオン - の形態であることを特徴とする、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の求核置換法。

【請求項 31】

前記脱離基がニトロ基である請求項 27 ~ 30 のいずれかに記載の求核置換法。

【請求項 32】

前記脱離基が擬ハロゲン基である請求項 27 ~ 30 のいずれかに記載の求核置換法。

【請求項 33】

前記脱離基が、塩素、臭素およびヨウ素のハロゲン原子から選ばれる基である請求項 32 に記載の求核置換法。

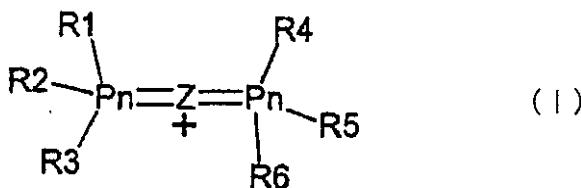
【請求項 34】

Ar が 以外の少なくとも 1 つの脱離基を有することを特徴とする、請求項 27 ~ 33 のいずれかに記載の方法。

【請求項 35】

求核置換用触媒として、一般式 I の化合物の使用：

【化4】



式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、同一であるか、あるいは異なることがで  
き、炭化水素に基づく基から選択され、

Pn は、リン (P) であり、

Z は、窒素 (N) であり、

基 R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub> の 2 以下または基 R<sub>4</sub> ~ R<sub>6</sub> の 2 以下はアルキルであること、および前記  
化合物は 12 より多い炭素原子を含有することを特徴とする。

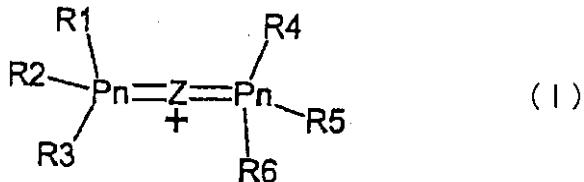
## 【請求項 3 6】

前記触媒が、芳香族置換用触媒であることを特徴とする、請求項 3 5 に記載の使用。

## 【請求項 3 7】

一般式 I :

## 【化 5】



式中、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、同一であるか、あるいは異なることがで  
き、炭化水素を含む基から選択され、

Pn は、リン (P) であり、

Z は、窒素 (N) である、の化合物を合成する方法であって、

3 価の Phn 化合物；

式 (R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) (R<sub>3</sub>) Phn = ZM のイミノイド、式中 M は水素または解離した塩  
を与えるカチオンを表す；

を連続的にまたは同時に反応させる工程を含むことを特徴とする式 I の化合物を合成す  
る方法。

## 【請求項 3 8】

前記 M が、水素または第四級アンモニウム、第四級ホスホニウムから選択される、解離  
した塩を与えるカチオンを表すことを特徴とする請求項 3 7 に記載の方法。

## 【請求項 3 9】

前記 M が、水素またはアルカリ金属から選択される、解離した塩を与えるカチオンを表  
すことを特徴とする請求項 3 6 または 3 7 に記載の方法。

## 【請求項 4 0】

前記 M が、水素またはリチウムから選択される、解離した塩を与えるカチオンを表すこ  
とを特徴とする請求項 3 9 に記載の方法。

## 【請求項 4 1】

前記方法が、水を解放しないで陽性のハロゲンを与えることができる試薬をも、連続的  
にまたは同時に反応させる工程を含むことを特徴とする請求項 3 7 ~ 4 0 のいずれかに記  
載の方法。

## 【請求項 4 2】

水を解放しないで陽性のハロゲンを与えることができる前記試薬がハロゲン分子であるこ  
とを特徴とする、請求項 4 1 に記載の方法。

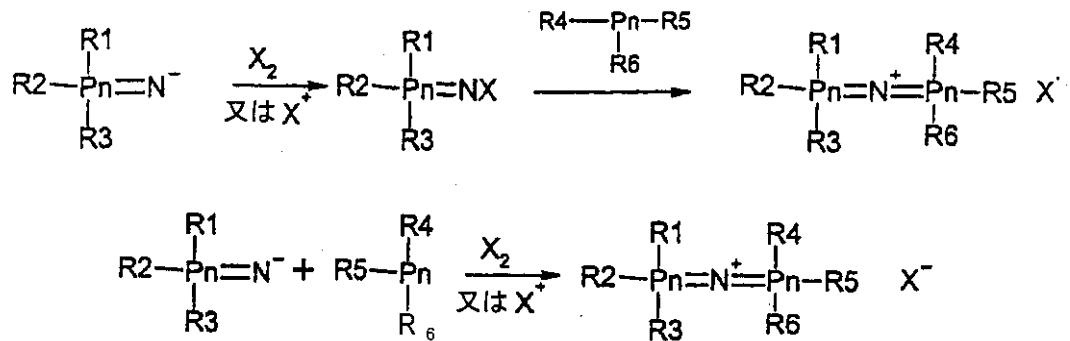
## 【請求項 4 3】

前記試薬が臭素であることを特徴とする、請求項 4 2 に記載の方法。

## 【請求項 4 4】

下記の反応シーケンスの 1 つを与えるように、式 Phn (R<sub>4</sub>) (R<sub>5</sub>) (R<sub>6</sub>) の 3 価  
の化合物と接触させて配置する前または間に、前記イミノイドをハロゲン (X<sub>2</sub>) の作用  
に対して暴露させることを特徴とする、請求項 3 7 ~ 4 1 のいずれかに記載の方法：

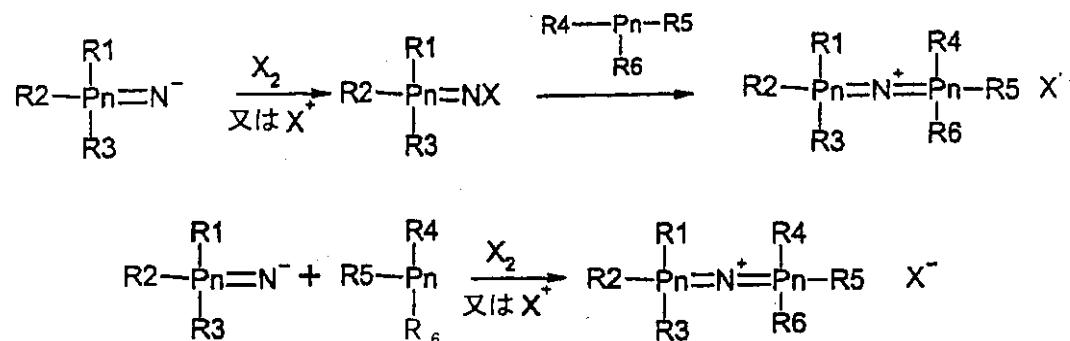
## 【化6】



## 【請求項45】

下記の反応シーケンスの1つを与えるように、式  $\text{P}_n(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$  の3価の化合物と接触させて配置する前または間に、前記イミノイドをハロゲン( $X_2$ )の作用に対して暴露させることを特徴とする、請求項42または43に記載の方法：

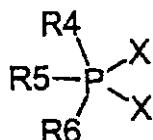
## 【化7】



## 【請求項46】

前記3価の  $\text{P}_n$  化合物が式  $\text{P}(\text{R}_4)(\text{R}_5)(\text{R}_6)$  のホスフィンであり、そしてイミノイドまたはその塩と接触させて配置する前または間に、ハロゲンの作用に暴露して、式：

## 【化8】

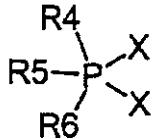


のハロホスホニウムハロゲン化物を、少なくとも一時的に、生成させ、式中  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は上に定義したとおりであることを特徴とする、請求項37～41のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 4 7】

前記 3 値の  $P_n$  化合物が式  $P(R_4)(R_5)(R_6)$  のホスフィンであり、そしてイミノイドまたはその塩と接触させて配置する前または間に、ハロゲンの作用に暴露して、式：

## 【化 9】



のハロホスホニウムハロゲン化物を、少なくとも一時的に、生成させ、式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  は上に定義したとおりであることを特徴とする、請求項 4 2 または 4 3 に記載の方法。

## 【請求項 4 8】

前記 3 値の  $P_n$  化合物がイミノイド塩と接触させられることを特徴とする、請求項 4 7 に記載の方法。

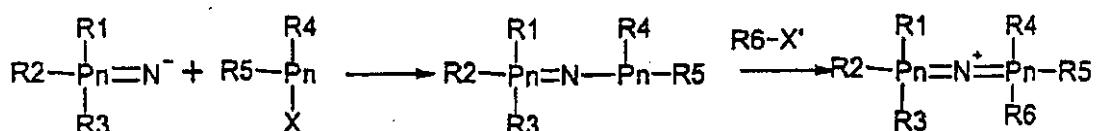
## 【請求項 4 9】

前記ハロゲンが臭素 ( $B_r_2$ ) であることを特徴とする、請求項 4 5 ~ 4 8 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5 0】

前記 3 値の  $P_n$  化合物がハロゲン化されていること、および下記の反応の 1 つを実施するため、水を解放しないで陽性のハロゲンを与えることができる試薬が添加されていないことを特徴とする、請求項 3 7 ~ 4 1 のいずれかに記載の方法。

## 【化 1 0】



## 【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 1 0】

この型の擬ハロゲンの例示として、特に硫黄を支持するカーボン上で過ハロゲン化されたスルフィン酸およびスルホン酸、およびまたカルボン酸官能基に対してでペルフルオロ化されたカルボン酸を列挙することができる。

## 【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 3 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 3 2】

式(I)の化合物は中性であることができ、この場合において、それらは両性イオンであり、換言すると、それらは同一分子内に式(I)に示すカチオン官能基および電気的中性を保証するアニオン官能基を有する；しかしながら、使用が最も容易である式(I)の化合物は、好ましくは式(II)の塩の形態で導入される：

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0034

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0034】

式中、

$X^-$ はアニオンおよびアニオン混合物から選択される対イオンであり、前記アニオンおよびアニオン混合物は好ましくは1価のアニオンから選択され、そして

前記炭化水素に基づく基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ が、一般に、下記の基から選択される：

アルキル；

置換されていてもよいアリール；

アミノおよびイミノ基、好ましくはここで $Pn$ に結合する窒素は水素を有しない；アミノ基の間で、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ、 $N$ 、 $N$ -ジアリールアミノおよび $N$ -アリール- $N$ -アルキルアミノは好ましい；イミノ基の間で、モノ-およびジアリールケトイミノ、ホスフィンイミノ、特にトリアルキル-、ジアルキルアリール-およびトリアリールホスフィンイミンは特に適当であり、環状形態およびグアニジン[ $(=N-)_2C=N-$ ]を包含するアミジン型の誘導体[式 $=N-C(-)=N-$ を有する、式中(-)は開いた結合を表す]は、それらのアミン官能基またはイミン官能基を介して $Pn$ に結合することができる；

ホスフィノ基、例えば、ジアルキルホスフィノ、アルキルアリールホスフィノ、特にジアリールホスフィノ；しかしながら、 $Pn$ がリンであるとき、2以下、好ましくは1以下のこのようないくつかの基/ $Pn$ 原子が存在することが好ましい；

ヒドロカルビルオキシ基；および

ポリマー分枝。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0037

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0037】

用語「アルキル」は、語源的に、 $OH$ 官能基が除去されているアルコール残基を意味する。こうして、それは遊離結合が炭素原子 $s p^3$ 混成により支持されている基を本質的に含み、この炭素原子は炭素または水素にのみ結合する。本発明の関係において、また列挙することができるアルキルの例は次の通りである：式 $C_nH_{2n+1}$ の化合物、原子/官能基で置換されたアルキル(応用に依存して、副反応を回避し、本発明の作業条件下に不活性である官能基を選択することが好ましい)、特に1または2以上のエーテル官能基を有するもの、特にエポキシドから誘導された、特にエチレンおよび/またはパーアルキル化アミン官能基のモノ-、オリゴ-またはポリエトキシリ化鎖、ハロゲンで置換されたものおよび1または2以上の芳香族核を有するもの。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0038

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0038】

前記アルキルは、また、第四級アンモニウムまたはホスホニウム官能基を有することができる。

## 【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0039

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0039】

それらが分枝を表す場合を除外して、基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は好ましくは20以下の炭素原子を含有し、それがポリマーに結合していないかぎり、この分子は合計100以下の炭素原子、好ましくは60以下の炭素原子を含む。

## 【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0040

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0040】

基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の2以下がポリマー分枝を表すことが好ましい；この分枝は脂肪族または芳香族の特質の炭素原子との結合を介してまたはイミノまたはアミノ基との結合を介して対応するP<sub>n</sub>原子に結合している。

## 【誤訳訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0046

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0046】

前述したように、前記炭化水素に基づく基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が炭素を介して原子P<sub>n</sub>に結合しているとき、この炭素原子はs p<sup>3</sup>脂肪族混成であるか、あるいはs p<sup>2</sup>混成であることができ、すなわち、ビニル基の不安定性のために本質的に芳香族の特質を有することができる。芳香族の特質の原子との結合は好ましい。他の結合の結合は好ましく、これはアミン官能基またはイミン官能基の窒素原子を介する結合である。

## 【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0047

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0047】

こうして、基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>の少なくとも3、好ましくは少なくとも4、好ましくは少なくとも5、より好ましくはすべてが芳香族炭素原子および/またはパーアルキル化アミンまたはイミン官能基の窒素原子を介してP<sub>n</sub>に結合していることが望ましい。

## 【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0048

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

## 【0048】

パーアルキル化イミンがホスフィンイミンであるとき、これは1つの共通の原子P<sub>n</sub>を

有する型  $P_n = N = P_n$  のいくつかの配列を生ずる；この場合において、この分子がオーダー 4 のリンの回りの対称性（4 つの同一置換基）であるとき、溶媒中の可溶性を保証するためには、窒素原子およびリン原子の合計の少なくとも 1 / 3 、好ましくは少なくとも 1 / 2 だけ大きい数の炭素原子が存在することが好ましい。

【誤訳訂正 12】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0059

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0059】

特に列挙することができるこの型の擬ハロゲンの例示は、硫黄を有する炭素上で好ましくは過ハロゲン化される、スルフィン酸およびスルホン酸に対応するアニオン、およびまたカルボン酸官能基に対してにおいて過フッ化されるカルボン酸に対応するアニオンを包含する。