

【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18年2月2日(2006.2.2)

【公表番号】特表2005-513113(P2005-513113A)

【公表日】平成17年5月12日(2005.5.12)

【年通号数】公開・登録公報2005-018

【出願番号】特願2003-554602(P2003-554602)

【国際特許分類】

C 0 7 B 41/04 (2006.01)

C 0 7 B 43/00 (2006.01)

C 0 7 C 41/01 (2006.01)

C 0 7 C 43/263 (2006.01)

C 0 7 C 269/06 (2006.01)

C 0 7 C 271/28 (2006.01)

C 0 7 D 209/08 (2006.01)

C 0 7 D 231/12 (2006.01)

C 0 7 D 233/58 (2006.01)

C 0 7 D 263/22 (2006.01)

C 0 7 D 295/02 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 B 41/04

C 0 7 B 43/00

C 0 7 C 41/01

C 0 7 C 43/263

C 0 7 C 269/06

C 0 7 C 271/28

C 0 7 D 209/08

C 0 7 D 231/12

C 0 7 D 231/12 C

C 0 7 D 231/12 D

C 0 7 D 231/12 E

C 0 7 D 231/12 Z

C 0 7 D 233/58

C 0 7 D 263/22

C 0 7 D 295/02 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年12月8日(2005.12.8)

【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】

脱離基を担持した不飽和化合物と、該脱離基に取って代わり得る炭素原子またはヘテロ原子(H E)を担持した求核化合物とを反応させて、C - C結合またはC - H E結合を創

出することによる、炭素 - 炭素結合または炭素 - ヘテロ原子結合を創出するための方法であって、上記反応が、周期表の (V I I I)、(I B) および (I I B) 族から選択される金属元素 M をベースとした有効量の触媒、並びに、少なくとも 2 つのキレート化原子、即ち、少なくとも 1 つの酸素原子および少なくとも 1 つの窒素原子を包含した少なくとも 1 つの少なくとも二座配位子の存在下において行われることを特徴とする、前記方法。

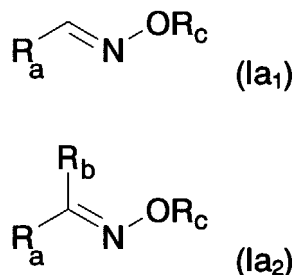
【請求項 2】

上記配位子が、オキシム、ジオキシム、またはヒドラゾンタイプの配位子であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

使用される上記配位子が、以下の式：

【化 1】



[式中：

・基 R_a および R_b のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの酸素原子または酸素原子を包含した基を含んでおり；

・ R_a および R_b は、独立的に、1 個から 20 個の炭素原子を包含した炭化水素基を表し、該炭化水素基は、線状または分枝状の、飽和もしくは不飽和の非環式脂肪族の基；単環式もしくは多環式の、飽和、不飽和もしくは芳香族の炭素環式もしくはヘテロ環式の基；または、上記基の連鎖であってよく；

・または、 R_a と R_b が結合して、それらを担持する炭素原子と共に、3 個から 20 個の原子を包含する単環式または多環式の、飽和または不飽和の、炭素環式またはヘテロ環式の基を構成してよく；

・基 R_a および R_b のうちの多くても 1 つが水素原子を表し；

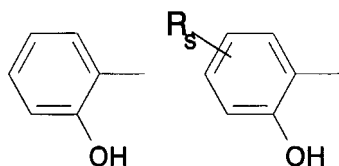
・ R_c は、水素原子、アルキル基、好適には C_1 から C_{12} までのアルキル基；アルケニルもしくはアルキニル基、好適には C_2 から C_{12} までのアルケニルもしくはアルキニル基；シクロアルキル基、好適には C_3 から C_{12} までのシクロアルキル基；または、アリールもしくはアリールアルキル基、好適には C_6 から C_{12} までのアリールもしくはアリールアルキル基を表している]

を有していることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

上記配位子が式 (Ia₁) を有していて、式中の R_c が水素原子を表し、 R_a が以下の基

【化 2】

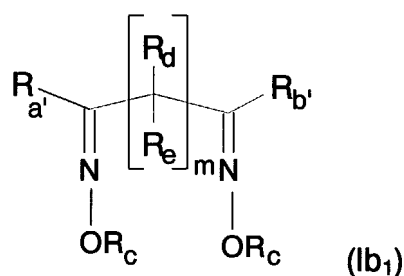


[式中、 R_s は、アルキルもしくはアルコキシ基、好適には C_1 から C_4 までのアルキルもしくはアルコキシ基、またはアミノ基を表していて、該基は、アルキル基、好適には C_1 から C_4 までのアルキル基で置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい] のうちの 1 つを表すことを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

使用される上記配位子が、次の式：

【化 3】



[式中：

・ $R_{a'}$ および $R_{b'}$ は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、酸素原子の存在が必須でない点を除き、式 (Ia₁) または (Ia₂) で与えられている意味を有しており；

・ R_a 及び / 又は R_b は水素原子を表していてもよく；

・ $R_{a'}$ および $R_{b'}$ は、5 個または 6 個の原子を包含した炭素環式またはヘテロ環式の環を形成することができ、該環は、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよく；

・ R_c は、水素原子、アルキル基、好適には C_1 から C_{12} までのアルキル基；アルケニルもしくはアルキニル基、好適には C_2 から C_{12} までのアルケニルもしくはアルキニル基；シクロアルキル基、好適には C_3 から C_{12} までのシクロアルキル基；または、アリールもしくはアリールアルキル基、好適には C_6 から C_{12} までのアリールもしくはアリールアルキル基を表しており；

・ R_d および R_e は同じものであってもよいし、異なるものであってもよく；

・ 水素原子；

・ 場合によってはハロゲン原子を担持し、好適には 1 個から 4 個の炭素原子を包含する、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチルなどの、1 個から 12 個の炭素原子を包含した線状または分枝状の、アルキル基；

・ ハロゲン原子；

を表し；

・ m は 0、1、2、または 3 であり、好適には 0 または 1 である]

を有していることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

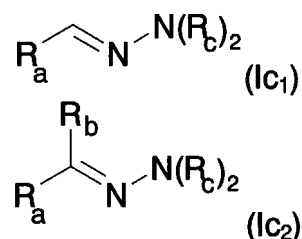
【請求項 6】

上記配位子が式 (Ib₁) を有していて、式中の R_c が水素原子を表し、 m が 0 であり、 $R_{a'}$ および $R_{b'}$ がメチル基を表し、または、シクロヘキサントタイプの環を形成していることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

使用される上記配位子が、以下の式：

【化 4】



[式中：

・ R_a および R_b は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、式 (Ia₁) および (Ia₂) で与えられている意味を有しており；

・基 R_a および R_b のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの酸素原子もしくは酸素原子を包含した基を含んでおり；

・ R_a 及び / 又は R_b は、水素原子を表していてもよく；

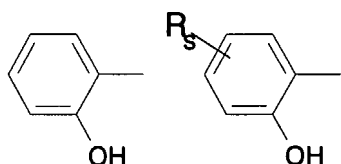
・ R_c は同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、水素原子を表し、式 (I a₁) および (I a₂) で与えられている意味を有しており、また、 $-CO-NH_2$ 基も表す]

を有していることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 8】

上記配位子が式 (I c₁) または (I c₂) を有していて、式中の基 R_c が、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、水素原子またはメチル基を表し、 R_a が、以下の基：

【化 5】

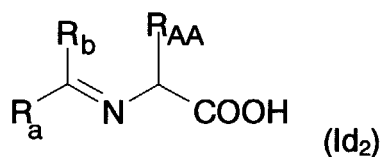
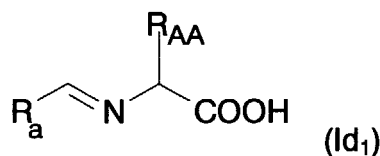


[式中、 R_s は、アルキルもしくはアルコキシ基、好適には C_1 から C_4 までのアルキルもしくはアルコキシ基、または、アミノ基を表していて、該基は、アルキル基、好適には C_1 から C_4 までのアルキル基で置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい] のうちの 1 つを表すことを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

使用される上記配位子が、以下の式：

【化 6】



[式中：

・ R_{AA} は、アミノ酸の残基、好適には水素原子、場合によって官能基を担持した線状もしくは分枝状の C_1 から C_{12} までのアルキル基、または、 C_6 から C_{12} までのアリール基またはアリールアルキル基、好適にはヒドロキシ基を表しており；

・ R_a 及び / 又は R_b は、水素原子を表していてもよく；

・ R_a および R_b は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、式 (I a₁) および (I a₂) で与えられている意味を有している]

を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

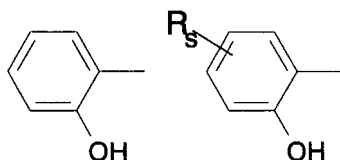
【請求項 10】

上記配位子が式 (I d₁) および (I d₂) を有していて、式中の R_{AA} が、官能基、好適には $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $-NH-C(NH)-NH_2$ (グアニジン)、 $-COOH$ 、 $-SH$ 、 $-S-CH_3$ 、またはイミダゾール基を担持し得るアルキル基を表していることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

上記配位子が式 (I d₁) または (I d₂) を有していて、式中の R_{AA} が、水素原子またはメチル基を表しており、 R_a が、以下の基：

【化 7】

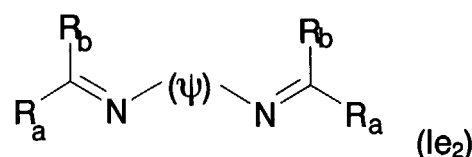
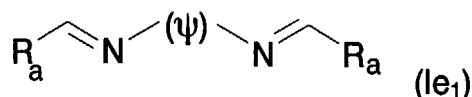


[式中、 R_5 は、アルキルもしくはアルコキシ基、好適には C_1 から C_4 までのアルキルもしくはアルコキシ基、または、アミノ基を表しており、該基は、アルキル基、好適には C_1 から C_4 までのアルキル基で置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい] のうちの 1 つを表していることを特徴とする、請求項 9 または請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

使用される上記配位子が、以下の式：

【化 8】



[式中：

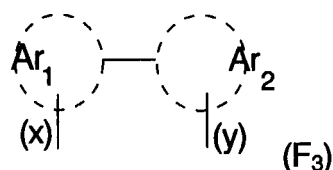
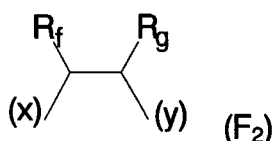
・ R_a は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、式 (Ia₁) および (Ia₂) で与えられている意味を有しており；

・ R_b は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、式 (Ia₁) および (Ia₂) で与えられている意味を有しており；

・ R_a 及び / 又は R_b は、水素原子を表していてもよく；

・ ψ は、 $-HN-CO-NH-$ 基、もしくは、次の一般式 (F₂) または (F₃)：

【化 9】



[式 (F₂) および (F₃) において：

・ R_f および R_g は、独立的に、水素原子、線状もしくは分枝状の、飽和もしくは不飽和の、非環式脂肪族の基であってよい、1 個から 20 個の炭素原子を包含する炭化水素基；単環式もしくは多環式の、飽和、不飽和もしくは芳香族の炭素環式またはヘテロ環式の基；または、それらの基の連鎖を表しており；

・ あるいは、 R_f と R_g が一緒に結合して、それらを担持する炭素原子と共に、3 個から 20 個の原子を包含した炭素環式またはヘテロ環式の基を構成していてもよく、および、該基は、飽和、不飽和、単環式または多環式であってよく；

・ Ar_1 および Ar_2 は、独立的に、2 つの置換されたまたは置換されていない芳香族、炭素環式またはヘテロ環式の環を表していて、該環は、縮合されていてもよいし、縮合されていなくてもよく、および、1 つもしくはそれ以上のヘテロ原子を担持していてもよく；

・ x および y は、それぞれ、 --- として示されている骨格と該イミン基との間の 2 つの結合を表している]

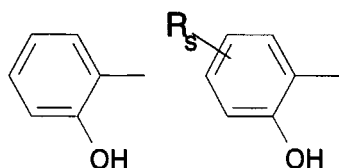
を有する骨格を表している]

を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

上記配位子が式 (I e₁) または (I e₂) を有していて、式中の R_b が水素原子を表し、R_a が、以下の基：

【化 10】

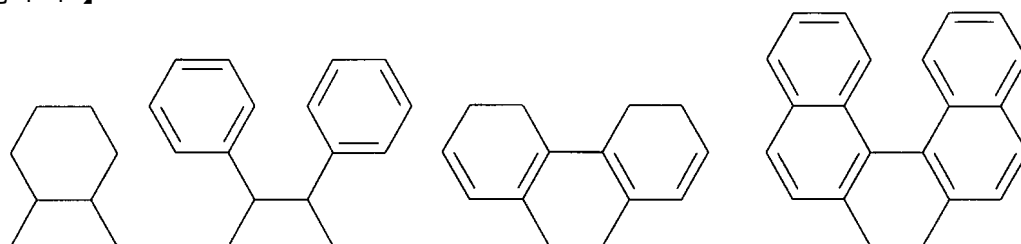


[式中、R_s は、アルキルまたはアルコキシ基、好適には C₁ から C₄ までのアルキルもしくはアルコキシ基、または、アミノ基を表しており、該基は、アルキル基、好適には C₁ から C₄ までのアルキル基で置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい] のうちの一つを表していることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

上記配位子が式 (I e₁) または (I e₂) を有していて、式中の が以下の環式の基：

【化 11】



を表すことを特徴とする、請求項 12 または請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

上記配位子が：サロックス、サロックス - Me、5 - MeO - サロックス、アルドックス、3 - Py - アルドックス、4 - NEt₂ - サロックス、Bz - フェノックス、ベンゾフェノキシム、DMG、ニオキシム、サルゾン、Me - サルゾン、Py - セミゾン、Me₂ - サルゾン、Sal - gly、Sal - glu、Trans - Chxn - サレン、カルボサルゾン、およびサレン；から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

使用される上記配位子の量が、該配位子のモル数と該金属のモル数との比が 2 から 1 までの範囲になるような量であることを特徴とする、請求項 1 から 15 までのいずれか一項に記載の方法。

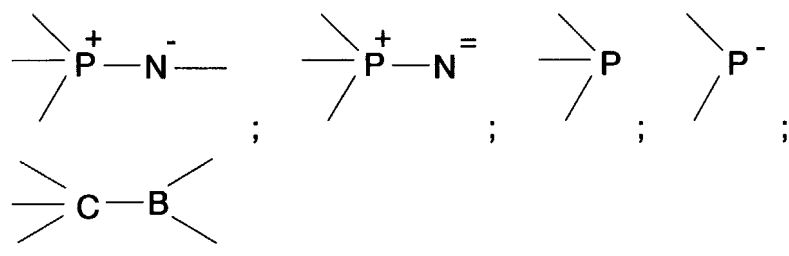
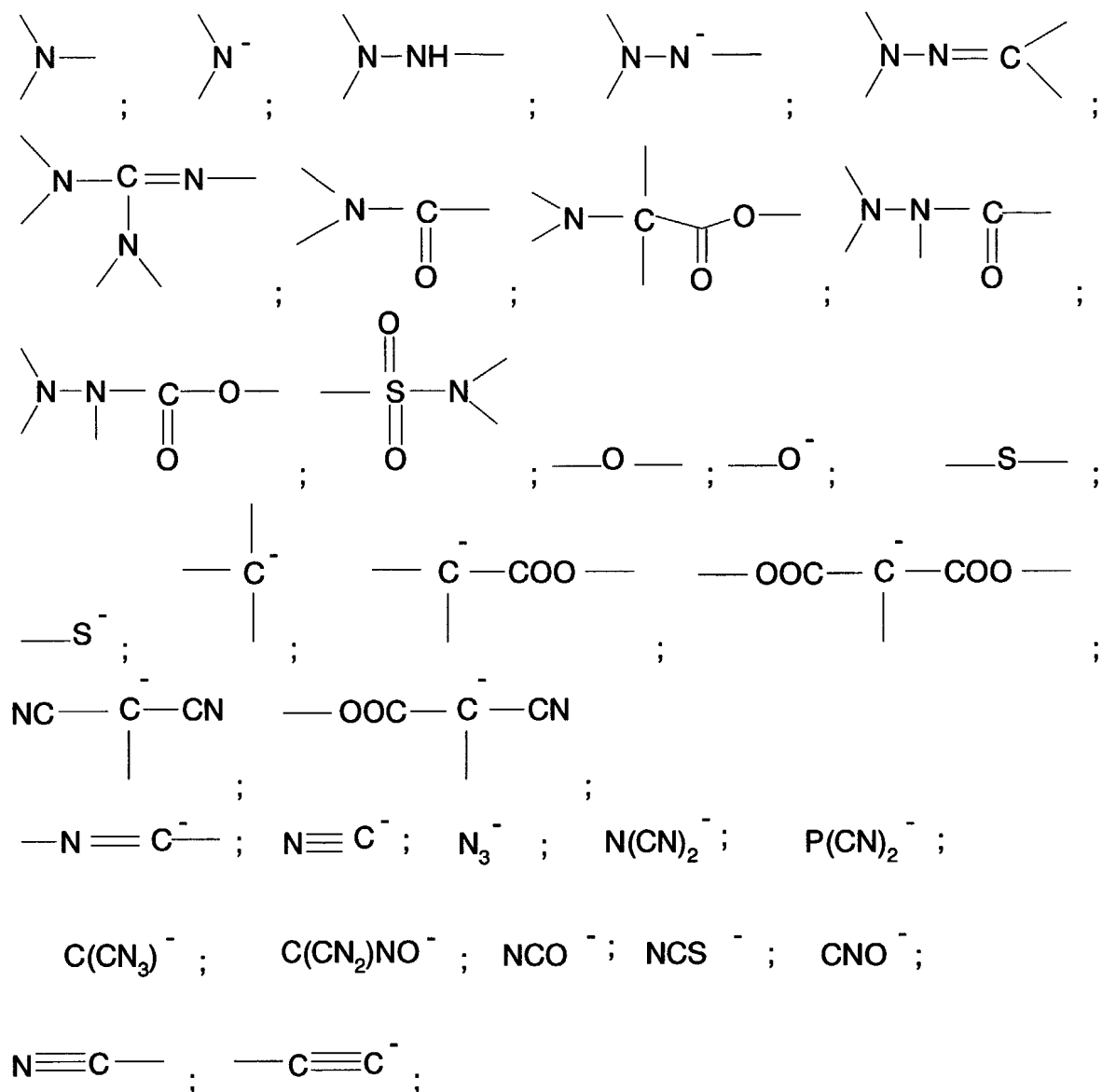
【請求項 17】

上記求核基質が、非環式であってもよいし、環式であってもよい、電荷を担持していてもよいし、担持していなくてもよい自由電子対を担持した少なくとも 1 つの原子、好適には窒素、酸素、イオウ、リンもしくは炭素原子を含んでいることを特徴とした有機炭化水素化合物、または、該電子対を供与することができる炭素原子を含んでいることを特徴とした有機炭化水素化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 16 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

上記求核基質が、以下の原子または基：

【化 1 2】



のうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 1 から 17 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

上記求核基質が、飽和、不飽和もしくは芳香族の環に含められた自由電子対を担持している少なくとも1つの窒素原子を含んでおり：前記環が、一般的には3個から8個の原子を含んでいることを特徴とする、請求項1から17までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

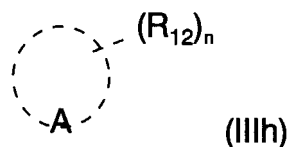
上記求核基質が、第一級または第二級アミン；ヒドラジンもしくはヒドラゾン誘導体；アミド；スルホンアミド；尿素誘導体；または、ヘテロ環式の誘導体、好適には窒素 - 及び / 又はイオウ - 含有ヘテロ環式誘導体であることを特徴とする、請求項 17 に記載の方

法。

【請求項 2 1】

上記求核基質が、以下の式：

【化 1 3】



[式 (I I I h) において：

・ A は、炭素原子のうちの 1 つが少なくとも 1 つの求核原子、例えば窒素、イオウまたはリン原子などによって置換されている、単環式または多環式の、芳香族または非芳香族のヘテロ環系のすべてもしくは一部を形成している環の残基を表しており；

・ R_{12} は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、該環における置換基を表しており；

・ n は、上記環における該置換基の個数を表している]

を有していることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 2】

上記求核基質が式 (I I I h) を有していて、式中の A が、環、例えば：イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、ピラジン、オキサジアゾール、オキサゾール、テトラゾール、インドール、ピロール、フタラジン、ピリダジン、またはオキサゾリジンなどを表していることを特徴とする、請求項 2 1 に記載の方法。

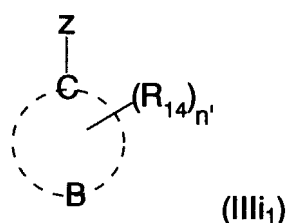
【請求項 2 3】

上記求核基質が、アルコールまたはチオールタイプの化合物、好適にはヒドロキシまたはチオ芳香族タイプの化合物であることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 4】

上記求核基質が、以下の式：

【化 1 4】



[式中：

・ B は、単環式または多環式の芳香族炭素環式の基の残基、または 2 つもしくはそれ以上の単環式芳香族炭素環式の基の連鎖により構成された二価の基の残基を表しており；

・ R_{14} は、1 つもしくはそれ以上の置換基を表していて、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく；

・ Z はヒドロキシルまたはチオール基を表しており；

・ n' は、5 もしくはそれ以下の数である]

を有していることを特徴とする、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

上記求核基質が、求核炭素を包含した炭化水素化合物、好適にはマロナート、マロジントリル、シアノマロナート、ニトリル、アセチレニド、プロフェンタイプの化合物、アミノ酸、または、金属、好適にはリチウム、ナトリウム、マグネシウムもしくは亜鉛を対イオンとするカルボアニオンを包含した求核化合物であることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 6】

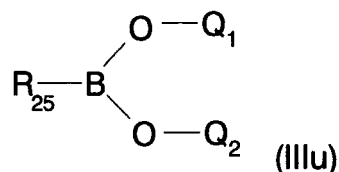
上記求核基質が、ホスフィド、ホスフィン、ホスホニウムジアザイリド、ホスホニウムアザイリド、ボロン酸、またはそれらの誘導体であることを特徴とする、請求項 1 7 に記

載のプロセス。

【請求項 27】

上記求核基質が、ボロン酸、または、以下の式：

【化 15】



[式中：

・ R_{25} は、単環式または多環式の、芳香族の炭素環式もしくはヘテロ環式の基を表しており；

・ Q_1 、 Q_2 は、同じものであってもよいし異なるものであってもよく、水素原子、1個から20個の炭素原子を包含した線状または分枝状の、飽和もしくは不飽和の脂肪族の基、または R_{25} 基を表している]

を有する誘導体であることを特徴とする、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

上記アリールボロン酸が、式 (IIIu) を有していて、式中の R_{25} は、芳香族の炭素環式またはヘテロ環式の基、好適にはフェニルまたはナフチル基またはピロリル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジニル、ピラジニル、1,3-チアゾリル、1,3,4-チアジアゾリルもしくはチエニル基を表していることを特徴とする、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

上記アリールボロン酸が式 (IIIu) を有していて、式中の Q_1 、 Q_2 は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよく、水素原子、または、1個から20個の炭素原子を包含した線状もしくは分枝状の非環式脂肪族の基を表しており、前記非環式脂肪族の基は、飽和していてもよいし、または該鎖に1つもしくはそれ以上の不飽和結合、好適には1個から3個の不飽和結合、好適には単純もしくは共役二重結合を含んでいてもよく；または、 Q_1 、 Q_2 が基 R_{25} 、好適にはフェニル基を表していることを特徴とする、請求項 27 または 28 に記載の方法。

【請求項 30】

脱離基 Y を担持した上記化合物が、式 (IV)：



[式中、 R_0 は、2個から20個の炭素原子を包含し、および脱離基 Y に対して 1 位に位置した二重結合もしくは三重結合を有する炭化水素基、または、単環式または多環式の芳香族の炭素環式及び / 又はヘテロ環式の基を表している]

で表されることを特徴とする、請求項 1 から 29 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 31】

脱離基を担持した上記化合物が式 (IV) を有していて、

・ R_0 が、該脱離基に対して 1 位に二重結合または三重結合を包含した脂肪族の炭化水素基、または、該脱離基を担持した不飽和結合を包含する環式の炭化水素基を表し；

・ R_0 が、単環式または多環式の芳香族の炭素環式及び / 又はヘテロ環式の基を表し；

・ Y が、脱離基、好適にはハロゲン原子または式 $-\text{OSO}_2 - \text{R}_e$ [式中、 R_e は炭化水素基である] を有するスルホン酸エステル基を表している；

ことを特徴とする、請求項 30 に記載の方法。

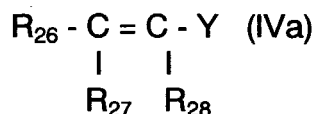
【請求項 32】

脱離基を担持した上記化合物が式 (IV) を有していて、式中の Y が、臭素または塩素原子、または、式 $-\text{OSO}_2 - \text{R}_e$ を有するスルホン酸エステル基を表していて、前記式中の R_e が、1個から4個の炭素原子を包含した線状または分枝状のアルキル基、好適に

【請求項 33】

・ (1) 二重結合を担持し、式 (I V a) :

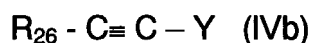
【化 1 6】



・ Y は、上で定義されている通りの脱離基を表している]

・ (2) 三重結合を担持し、式 (I V b) :

【化 1 7】

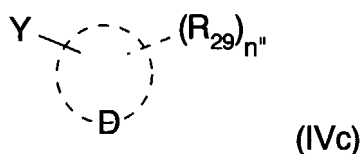


・ $R_{2,6}$ は、式 (I V a) で与えられている意味を有しており；

で表される脂肪族タイプの化合物：

• (3) 式 (I V c) :

【化 1 8】



・ Y は、上で定義されている通りの脱離基を表しており；

・ n は、該環に存在する置換基の個数を表している]

で表すことができる芳香族タイプの化合物；

から選択されることを特徴とする、請求項 30 から 32 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 4】

脱離基を担持した式(Ⅳ)を有する上記化合物が：塩化ビニル、臭化ビニル、ブromoアルキン、ヨードアルキン、 α -プロモスチレン、 α -クロロスチレン、p-クロロトルエン、p-プロモアニソール、およびp-プロモトリフルオロベンゼン；から選択されることを特徴とする、請求項30から33までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 35】

上記触媒が、以下の金属元素 M：銅、銀、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄、及び / 又は亜鉛；のうちの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 1 から 34 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 36】

上記触媒が、銅触媒、好適には銅ハロゲン化物であることを特徴とする、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

上記反応が塩基の存在下において実施されることを特徴とする、請求項 1 から 36 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 38】

上記塩基が：アルカリ金属、好適にはナトリウム、カリウムもしくはセシウムの炭酸塩、重炭酸塩もしくは水酸化物、また、アルカリ土類金属、好適にはカルシウム、バリウムもしくはマグネシウムの炭酸塩、重炭酸塩もしくは水酸化物；アルカリ金属水素化物、好適には水素化ナトリウム；アルカリ金属アルコラート、好適にはナトリウムもしくはカリウムのアルコラート、より好適にはナトリウムメチラート、エチラートもしくはテルチオブチラート；および第三級アミン；から選択されることを特徴とする、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

上記反応が有機溶媒の存在下において実施されることを特徴とする、請求項 1 から 38 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 40】

上記有機溶媒が：線状または環式のカルボンアミド；ジメチルスルホキシド（DMSO）；ヘキサメチルホスホトリアミド（HMPPT）；テトラメチル尿素；ニトロ化合物；脂肪族または芳香族のニトリル、好適にはアセトニトリル；テトラメチレンスルホン；有機炭酸塩；アルキルエステル；ハロゲン化芳香族炭化水素、好適にはクロロベンゼンまたはトルエン；および、窒素 - 含有ヘテロ環、好適にはピリジン、ピコリンまたはキノリン；から選択されることを特徴とする、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

アリール化またはビニル化もしくはアルキン化反応の温度が、0 から 120 までの範囲、好適には 20 から 100 までの範囲、より好適には 25 から 85 までの範囲の温度であることを特徴とする、請求項 1 から 40 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 42】

上記配位子が、触媒金属元素 M を供給する化合物と同時に導入されることを特徴とする、請求項 1 から 41 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

上記触媒が、触媒金属元素 M を供給する化合物を該配位子と反応させることによりその場で調製される金属錯体であることを特徴とする、請求項 1 から 41 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 44】

上記金属錯体が、反応の開始時に、配位子と金属元素 M を供給する化合物とから調製されることを特徴とする、請求項 1 から 41 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 45】

上記金属元素 M が銅であることを特徴とする、請求項 42 から 44 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 46】

上記配位子が、オキシム、好適にはサロックスタイプのオキシムであることを特徴とする、請求項 42 から 45 までのいずれか一項に記載の方法。