

【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 20 年 1 月 17 日 (2008.1.17)

【公表番号】特表 2003-531818 (P2003-531818A)

【公表日】平成 15 年 10 月 28 日 (2003.10.28)

【出願番号】特願 2001-538323 (P2001-538323)

【国際特許分類】

C 0 7 C 2/00 (2006.01)

C 0 7 C 11/02 (2006.01)

C 0 7 C 41/48 (2006.01)

C 0 7 C 43/303 (2006.01)

C 0 7 C 51/353 (2006.01)

C 0 7 C 57/03 (2006.01)

C 0 7 C 67/293 (2006.01)

C 0 7 C 67/333 (2006.01)

C 0 7 C 69/145 (2006.01)

C 0 7 C 69/22 (2006.01)

C 0 7 D 309/30 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 2/00

C 0 7 C 11/02

C 0 7 C 41/48

C 0 7 C 43/303

C 0 7 C 51/353

C 0 7 C 57/03

C 0 7 C 67/293

C 0 7 C 67/333

C 0 7 C 69/145

C 0 7 C 69/22

C 0 7 D 309/30 D

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 11 月 8 日 (2007.11.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタセシス産物を合成する方法であって、

第 1 の末端オレフィン又は第 1 の内部オレフィンから選択される第 1 の反応物質を選択すること、

第 2 の末端オレフィン又は第 2 の内部オレフィンから選択される第 2 の反応物質を選択すること、

反応チャンパー内で、メタセシス触媒クラス I ~ IV から選択されるメタセシス触媒の存在下、前記第 1 の反応物質と前記第 2 の反応物質とをクロスメタセシスし、メタセシス産

物と副生成物を生成すること、及び

反応チャンバーの外に該副生成物が蒸発する様な十分に高い温度及び／又は十分に低い圧力の条件を適用し、メチリデンルテニウム触媒中間体の形成を防止すること、  
を含むメタセシス産物を合成するための方法。

【請求項 2】

出発オレフィンが、 $R-(CH=CH)_k(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$  [ 式中、X は水素、アルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド若しくはトシラート (tosylate)、メシラート (mesylate) 又はそれらの誘導体であって、 $g$ 、 $k$ 、 $n$  及び  $m$  はそれぞれゼロ及び 20 以下の整数から選択され、R は H、 $CH_2$  又は  $(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$  から選択される ] の形態を含み、そして

第 2 のメタセシス触媒の存在下で、第 1 の産物を  $QCH(CH_2)_rM$  [ 式中、Q は  $CH_2$  又は  $CH(CH_2)_rM$  から選択され、 $r$  はゼロ及び 20 以下の整数から選択され、M はアルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド、水素又はそれらの誘導体から選択される ] の形態の第 2 のアルファオレフィンとクロスメタセシスし、 $H(CH_2)_m(CHX)_g(CH_2)_n(CH=CH)_p(CH_2)_rM$  又はその誘導体 [ 式中、 $p$  は  $m$  と  $n$  の合計以下である ] の形態である第 2 の産物、及び  $CH_2Z$  [ 式中、Z は  $CH_2$  又は  $CH(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$  から選択される ] の形態である第 2 の副生成物を、反応チャンバーの外に該第 2 の副生成物が蒸発する様な十分に高い温度及び／又は十分に低い圧力の条件下で生成する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

出発オレフィンが、2 から 22 個の炭素を含んでいるアルケニルエステル及びその誘導体、2 から 22 個の炭素を含んでいるアルケニルハライド及びその誘導体、4 から 40 個の炭素を含んでいるアルファ、オメガ-アルケニルジエステル及びその誘導体、4 から 40 個の炭素を含んでいるアルファ、オメガ-アルケニルジハライド及びその誘導体、2 から 44 個の炭素を含んでいるアルケン、2 から 22 個の炭素を含んでいるアルケノール、又は 4 から 40 個の炭素を含んでいるアルケンジオールを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

出発オレフィンが、2 から 10 個の炭素を含んでいるアルケニルエステル及びその誘導体、2 から 10 個の炭素を含んでいるアルケニルハライド及びその誘導体、4 から 20 個の炭素を含んでいるアルファ、オメガ-アルケニルジエステル及びその誘導体、4 から 20 個の炭素を含んでいるアルファ、オメガ-アルケニルジハライド及びその誘導体、2 から 20 個の炭素を含んでいるアルケン、2 から 10 個の炭素を含んでいるアルケノール、又は 4 から 20 個の炭素を含んでいるアルケンジオールを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

出発オレフィンが、1-ヘキセン、5-デセン、1-ブテン、3-ヘキセン、5-ヘキセニルアセテート、5-ヘキセニルクロライド、1,10-ジアセトキシ-5-デセン、1,10-ジクロロ-5-デセン、3-ヘキセニルアセテート、3-ヘキセノール、1-プロモ-3-ヘキセン、1-クロロ-3-ヘキセン、1-ドデセン (dodecene)、4-ペンテニルクロライド、1,8-ジクロロ-4-オクテン、4-ペンテニルアセテート、1,8-ジアセトキシ-4-オクテン、1,4-ジアセトキシ-2-ブテン、1,4-ジクロロ-2-ブテン、11-ドコセン (docosene)、メチル5-エイコセノエート (eicosenoate)、5-エイコセニルアセテート (eicosenyl acetate)、メチル11-エイコセノエート (eicosenoate)、又は11-エイコセニルアセテート (eicosenyl acetate) の内の少なくとも一つを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記メタセシス産物が、5-デセニルアセテート、メチル5-デセノエート、9-テトラデセニルホルメート、9-テトラデセニルクロライド、9-テトラデセニルアセテート、11-テトラデセニルアセテート、メチル11-テトラデセノエート、11-テトラデセニルクロライド、メチル5-ヘキサデセノエート若しくは8,10-ドデカジエノール、4-トリデセニルアセテート、8-クロロオクテニルアセテート、8-プロモオクテン又はそれらの酸類、塩類、エステル類を含む請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記メタセシス産物の収率が40%以上、50%以上、75%以上又は90%以上である請求項1記載の方法。

## 【請求項 8】

前記メタセシス触媒が第2のメタセシス触媒であり、前記メタセシス産物が第2のメタセシス産物であり、前記副生成物が第2の副生成物であって、

反応チャンバー内で、 $R-(CH=CH)_k(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$  [式中、Xは水素、アルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド若しくはトシラート(tosylate)、メシラート(mesylate)又はそれらの誘導体であって、 $g$ 、 $k$ 、 $n$ 及び $m$ はそれぞれゼロ及び20以下の整数から選択される]の形態からなる第1のアルファオレフィンを、第1のメタセシス触媒の存在下で自己メタセシスし、 $(CH=CH)_k[(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H]_2$ の形態である第1の産物と $RHC=CHR$  [式中、RはH、 $CH_2$ 又は $(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$ から選択される]の形態である第1の副生成物を生成すること、及び

前記第2のメタセシス触媒の存在下で、該第1の産物を、 $QCH(CH_2)_rM$  [式中、Qは $CH_2$ 又は $CH(CH_2)_rM$ から選択され、 $r$ はゼロ及び20以下の整数から選択され、Mはアルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド、水素又はそれらの誘導体から選択される]の形態の第2のアルファオレフィンとクロスメタセシスし、 $H(CH_2)_m(CHX)_g(CH_2)_n(CH=CH)_p(CH_2)_rM$ 又はその誘導体 [式中、 $p$ は $m$ と $n$ の合計以下である]の形態である第2の産物、及び $CH_2Z$  [式中、Zは $CH_2$ 又は $CH(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$ から選択される]の形態である第2の副生成物を、反応チャンバーの外に該第2の副生成物が蒸発する様な十分に高い温度及び/又は十分に低い圧力の条件下で生成することを更に含む請求項1記載の方法。

## 【請求項 9】

自己メタセシスの過程が、反応チャンバーの外に前記第1の副生成物が蒸発する様な十分に高い温度及び/又は十分に低い圧力の条件下で行われる請求項8記載の方法。

## 【請求項 10】

前記第1の産物が、

a) 5-デセン若しくは5-デセン酸(5-decenoic acid)若しくはそれらの塩若しくはエステル若しくは1,10-ジアセトキシ-5-デセン若しくはその塩若しくはエステル、又は

b) 11-テトラデセニルアセテート若しくは11-テトラデセン酸(11-tetradecenoic acid)若しくはそれらの塩若しくはエステル、又は

c) 5-ヘキサデセニルアセテート若しくは5-ヘキサデセン酸(5-hexadecenoic acid)若しくはそれらの塩若しくはエステル、又は

d) 11-ドコセン(11-docosene)若しくは11-ドコセン酸(11-docosenoic acid)若しくはそれらの塩若しくはエステル、

を含む請求項8記載の方法。

## 【請求項 11】

前記第2の産物が、

a) 5-デセニルアセテート若しくはその酸若しくは塩、又は

b) 9-テトラデセニルホルメート若しくはその酸若しくは塩、又は

c) メチル5-ヘキサデセノエート若しくはその酸類又は塩類、

を含む請求項8記載の方法。

## 【請求項 12】

前記第1の産物が、11-ドコセン若しくは11-ドコセン酸又はその塩若しくはエステルを含み、前記第2の反応物質がメドウフォームオイル、5-ヘキセニルアセテート、5-ヘキセナールジエチルアセタール若しくは5-ヘキセン酸又はそれらの塩若しくはエステルを含む請求項10記載の方法。

## 【請求項 13】

前記第1の反応物質が、アルファ-オメガ-ジアセトキシアルケンであり、前記第2の反応物質がアルファ-オメガ-ジハライドアルケンであり、前記メタセシス産物がオメガ-ハ

ロアルケニルアセテートである請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 4】

前記アルファ-オメガ-ジアセトキシアルケン及び前記アルファ-オメガ-ジハライドアルケンが、真空下又は産物の高い変換率を得るために十分に高い温度で、それぞれのアルファ-オレフィンの自己メタセシスによって生成される請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 5】

前記オメガ-ハロアルケニルアセテート、前記アルファ-オメガ-ジアセトキシアルケン、及び前記アルファ-オメガ-ジハライドアルケンが、それぞれ第 1、第 2 及び第 3 の沸点を有し、該第 1 の沸点が該第 2 及び第 3 の沸点と、少なくとも 5、又は少なくとも 20、又は少なくとも 40 異なる請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 6】

前記オメガ-ハロアルケニルアセテートを、前記アルファ-オメガ-ジアセトキシアルケン及び前記アルファ-オメガ-ジハライドアルケンから蒸留によって分離すること、

前記オメガ-ハロアルケニルアセテートを還元し、オメガ-ハロアルカノールアセテートを生成すること、又は

前記オメガ-ハロアルケニルアセテートを還元し、かつ脱アセチル化して、オメガ-ハロアルカノールを生成すること、

の内の少なくとも一つを更に含む請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 7】

前記オメガ-ハロアルカノールが、

a) 8-ブromoオクタン-1-オール (8-bromooctan-1-ol) 若しくは 8-クロロオクタン-1-オール (8-chlorooctan-1-ol)、又は

b) 6-ブromoヘキサン-1-オール若しくは 6-クロロヘキサン-1-オール、

を含む請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記オメガ-ハロアルケニルアセテートが 8-クロロ-5-オクテニルアセテート (8-chloro-5-octenyl acetate) を含む請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 9】

前記産物が、 $H(CH_2)_m(CHX)_g(CH_2)_n(CH=CH)_p(CH_2)_rM$  又はその誘導体 [ 式中、X は水素、アルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド若しくはトシラート、メシラート又はそれらの誘導体であり、g、n 及び m はそれぞれゼロ及び 20 以下の整数から選択され、p は m と n の合計以下であり、r はゼロ及び 20 以下の整数から選択され、M はアルコール、アセテート、カルボキシレートエステル、カルボン酸、アルデヒド、ハライド、水素又はそれらの誘導体から選択される ] の形態である請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 2 の反応物質がホウ酸ビニルであり、前記メタセシス産物が立体特異的 (stereo-specific) なメタセシス産物である請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 1】

前記末端オレフィン又は前記内部オレフィンをホウ酸ビニルとクロスメタセシスして、アルケニルホウ酸エステルを得る請求項 2 0 記載の方法。

【請求項 2 2】

クロスメタセシス産物を蒸留又はクロマトグラフィーで精製する請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 3】

前記クロスメタセシス産物を蒸留によって精製して、純粋なトランス及びシスのアルケニルホウ酸エステルを得る請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 4】

適切な反応条件によって、前記クロスメタセシス産物を純粋なトランス-ハロ-アルケン又は純粋なシス-ハロ-アルケンに変換する請求項 2 3 記載の方法。

## 【請求項 25】

ホウ酸ビニルと内部オレフィンのトランス：シス混合物とのクロスメタセシス反応を用いて、最初のオレフィン混合物のトランス異性体の比率を増加させる請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 26】

オレフィン産物を得るために、前記アルケニルホウ酸エステルをスズキ条件又はパラジウム触媒条件下で反応させる請求項 21 記載の方法。

## 【請求項 27】

前記産物が、E9,Z11-ヘキサデカジエナール (E9,Z11-hexadecadienal)、E-5-デセニルアセテート (E-5-decenyl acetate)、E-11-テトラデセニルアセテート (E-11-tetradecenyl acetate)、E7,E9-ドデカジエニルアセテート、E8,Z10-ペンタデカジエニルアセテート及びE3,E5-ドデカジエニルアセテートからなる群から選択される請求項 26 記載の方法。

## 【請求項 28】

前記メタセシス産物及び前記メタセシス触媒が反応混合液中に存在しており、前記方法が更に、

一定量の水溶性ホスフィン (phosphine) 又は水溶性ホスファイト (phosphite) を前記反応混合液中へ導入すること、

該反応混合液を混合して水層を形成すること、及び

メタセシス触媒を含んでいる水層を除去すること、

を含む請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 29】

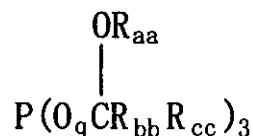
前記水溶性ホスフィンがトリスヒドロキシメチルホスフィン (trishydroxymethyl phosphine) を含む請求項 28 記載の方法。

## 【請求項 30】

前記水溶性ホスフィン又は水溶性ホスファイトが、

a) 次式：

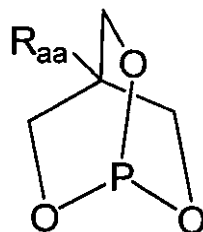
【化 1】



[ 式中、q は 0 又は 1 であり、R<sub>aa</sub>、R<sub>bb</sub> 及び R<sub>cc</sub> は H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 若しくは (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>xx</sub> (ここで、xx は 1 から 20 である)、アミン、カルボキシレート若しくはスルホネートから選択される ] を有する非環式ホスフィン若しくはホスファイト、又は

b) 4 から 40 個の炭素原子と 3 から 20 個の酸素原子とを有するような、次式：

【化 2】



[ 式中、R<sub>aa</sub> は、H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> 若しくは (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>xx</sub> (ここで、xx は 1 から 20 である)、アミン、カルボキシレート若しくはスルホネートから選択される ] を有する非環式ホスフィン若しくはホスファイト、

の内の少なくとも一つを含む請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 1】

前記メタセシス産物が、5-デセニルアセテート、メチル5-デセノエート、9-テトラデセニルホルメート、9-テトラデセニルクロライド、9-テトラデセニルアセテート、11-テトラデセニルアセテート、メチル11-テトラデセノエート、11-テトラデセニルクロライド、メチル5-ヘキサデセノエート若しくは8,10-ドデカジエノール、4-トリデセニルアセテート、8-クロロオクテニルアセテート、8-ブromoオクテン又はそれらの酸類、塩類、エステル類を含む請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 2】

前記水層を除去した後、前記方法が更に、  
前記反応混合液に水を添加すること、  
該反応混合液を混合して、はっきりとした色彩を有する反応の結果生じる水層を形成すること、  
前記メタセシス触媒を含んでいる該反応の結果生じる水層を除去すること、及び  
該反応の結果生じる水層が実質的に無色になるまで、添加、混合及び除去の過程を繰り返すこと、  
を含む請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 3】

1 モルのメタセシス触媒に対して、前記水溶性ホスフィンの量が 6 から 1 0 0 モルである請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 4】

前記水溶性ホスフィンが、  
ポリヒドロキシアルキル-ヒドロキシメチルホスフォニウムハライド塩 (polyhydroxyalkyl-hydroxymethyl phosphonium halide salt) 又はポリヒドロキシアリール-ヒドロキシメチルホスフォニウムハライド塩 (polyhydroxyaryl-hydroxymethyl phosphonium halide salt) を選択し、  
該塩を、実質的に等モルの塩基と処理して、ポリヒドロキシアルキルホスフィン又はポリヒドロキシアリールホスフィンを生成すること、  
により生成されたポリヒドロキシアルキルホスフィン又はポリヒドロキシアリールホスフィンを含む請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 5】

前記ポリヒドロキシアルキル-ヒドロキシメチルホスフォニウムハライド塩がテトラキスヒドロキシメチルホスフォニウムクロライドを含み、かつ前記ポリヒドロキシアルキルホスフィンがトリスヒドロキシメチルホスフィンを含む請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 3 6】

前記塩基が水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムである請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 3 7】

調製がイソプロパノール溶液中で行われる請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 3 8】

前記第 1 の反応物質がメドウフォームオイル (meadowfoam oil)、メチル5-ヘキサデセノエート、5-ヘキセン酸誘導体、5-ヘキセナール誘導体又は5-ヘキセノール誘導体から選択され、前記第 2 の反応物質が1-ドデセン (1-dodecene) 又は11-ドコセン (11-docosene) から選択され、第 1 の産物が二重結合を有しており、前記方法が更に、  
二重結合を酸化して第 2 の産物を生成すること、及び  
該第 2 の産物をラクトン化及びアセチル化して、(5R,6S)-6-アセトキシ-5-ヘキサデカノライド (hexadecanolide) を生成すること、  
を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3 9】

前記メタセシス触媒の存在下かつ50mmHg以下の気圧の真空下において、1-ドデセンを自己メタセシスすることによって、前記11-ドコセンを生成する請求項 3 8 記載の方法。

## 【請求項 40】

前記(5R,6S)-6-アセトキシ-5-ヘキサデカノライドを、40時間以下の時間内で生成することを更に含む請求項38記載の方法。

## 【請求項 41】

前記メタセシス触媒が、ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒823)、ジクロロ(3-メチル-2-ブテニリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒801)、[1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン]-ジクロロ(フェニルメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒848)、ジクロロ[1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリジニリデン](3-メチル-2-ブテニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒826)、ジクロロ[1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾール-2-イリデン](フェニルメチレン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒816)、ジクロロ[1,3-ジヒドロ-1,3-ビス-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2H-イミダゾール-2-イリデン](3-メチル-2-ブテニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(触媒824)の内の一つを含む請求項1、8、13、20、28又は38のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 42】

前記触媒が第2の触媒であり、前記第2の反応物質がアルコール又はアセテートで保護されたヘキセン又はその誘導体を含み、前記産物が5-デセニルアセテート又はその誘導体であり、前記方法が、

第1の触媒の存在下で1-ヘキセンを自己メタセシスし、第1の反応物質を生成することを含む請求項1記載の方法。

## 【請求項 43】

前記第1若しくは第2の触媒が触媒823若しくは848を含むか、又は前記第1及び第2の触媒が同一である請求項8又は42記載の方法。

## 【請求項 44】

前記第1の反応物質が5-デセンを含む請求項42記載の方法。

## 【請求項 45】

前記メタセシス産物及び前記メタセシス触媒が反応混合液中に存在しており、前記方法が更に、

一定量の水溶性ホスフィン又は水溶性ホスファイトを前記反応混合液中へ導入すること

、  
該反応混合液を混合して水層を形成すること、及び  
メタセシス触媒を含んでいる水層を除去すること、  
を更に含む請求項38又は42記載の方法。

## 【請求項 46】

前記副生成物が1-ヘキセンを含む請求項42記載の方法。

## 【請求項 47】

5-デセニルアセテートを40パーセント以上若しくは70パーセント以上の総収量で生成すること、

5-デセニルアセテートを、80:20以上のトランス：シス異性体比において生成すること、  
又は

5-デセニルアセテートを、95パーセント以上の純度で生成すること、  
の内の少なくとも一つを含む請求項42記載の方法。

## 【請求項 48】

前記アセテートで保護されたヘキセンが、5-ヘキセン酸(5-hexenoic acid)又はそのエステルを含み、かつ5-デセニルアセテートの誘導体が5-デセン酸(5-decenoic acid)

又はその塩若しくはエステルであり、前記方法が更に、

5-デセン酸又はその塩若しくはエステルを再結晶化し、5-デセン酸又はその塩のトランス対シスの異性体比率を増加すること、

該5-デセン酸又はその塩若しくはエステルを、5-デセノールへと還元すること、及び  
該5-デセノールをアセチル化して、90パーセント以上のトランス対シスの比率を有する5-デセニルアセテートを生成すること、

を含む請求項42記載の方法。

【請求項49】

前記触媒が触媒823であり、前記第1の反応物質が5-デセンであり、前記第2の反応物質が式： $5\text{-ヘキセン-1-R}$  [式中、Rはアルコール、アセテート、エーテル、ハライド又はエステルを含む]を有する保護されたヘキセンを含み、前記産物が80:20以上のトランス：シス比を有する5-デセニルアセテートであり、1-ヘキセンが前記副生成物であり、前記方法が更に、

触媒823の存在下で1-ヘキセンを自己メタセシスし、前記第1の反応物質とエチレンの混合物を生成すること、

該混合物からエチレンを除去すること、

前記第1及び第2の反応物質のクロスメタセシスを真空下で行い、前記副生成物が生成されるので該副生成物を除去すること、及び

30パーセント以上の総収率で前記産物を生成すること、

を含む請求項1記載の方法。

【請求項50】

前記保護されたヘキセンが5-ヘキセン-1-イルアセテート又は5-ヘキセン-1-オールから選択される請求項49記載の方法。

【請求項51】

前記R基がTHP、TMS若しくはEVEエーテル、安息香酸若しくはプロピオン酸エステル、又は塩化物、臭化物若しくはヨウ化物のハロゲン化物から選択される請求項49記載の方法。

【請求項52】

前記第1の反応物質が1,10-ジアセトキシ-5-デセンであり、前記第2の反応物質が5-デセンであり、前記産物が5-デセニルアセテートであって、前記方法が更に、

真空下かつ触媒の存在下で、5-ヘキセニルアセテートを自己メタセシスし、前記第1の反応物質を生成することを含む請求項1記載の方法。

【請求項53】

前記産物が、E9,Z11-ヘキサデカジエナール、E-5-デセニルアセテート、E-11-テトラデセニルアセテート、E7,E9-ドデカジエニルアセテート、E8,Z10-ペンタデカジエニルアセテート及びE3,E5-ドデカジエニルアセテートからなる群から選択される請求項26記載の方法。

【請求項54】

オメガ-ハロアルケニルアセテートが、真空下又は産物の高い変換率を得るために十分に高い温度で、それぞれのアルファ-オレフィンの自己メタセシスによって生成される請求項1記載の方法。

【請求項55】

メタセシスが真空の条件下で行われる請求項1～54のいずれかに記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

好ましい一般的な実施態様において、型 $R-(CH=CH)_k(CH_2)_g(CHX)_g(CH_2)_m-H$ の反応剤



を、自己メタセシスされることができ、同じ型の異なる反応剤でクロスメタシスされるか、型  $QCH(CH_2)_r M$  の反応剤でクロスメタセシスされることができる。自己メタセシスのとき、この反応剤は、型  $(CH=CH)_k [(CH_2)_n (CHX)_g (CH_2)_m - H]$  の産物、及び型  $C H_2=CH_2$  及び  $RCH=CHR$  の副産物を形成する。もしこれらの副産物が不安定なら、それらは 50 mmHg 以下等の真空圧下又は高温下で容易に除去することができる。汎用的な実施態様において、Xは、水素(H)、アルコール(OH)、アセテート(AcO、カルボン酸塩エステル( $CO_2 R_a$ ))から選択することができ、ここでは、 $R_a$ はアルキル、アリール、又は金属、カルボン酸( $CO_2H$ )、アルデヒド、ハロゲン化物(Cl, Br, I)、トシレート(TsO)、又はメシレート(MesO)、又はその誘導体である。より好ましい実施態様において、Xは、水素、アルコール、アセテート、トリフルオロアセテート、メチルカルボキシレート、エチルカルボキシレート、カルボン酸塩ナトリウム、塩化物、ホウ化物、ヨウ化物、又はメシレートである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

一般的な実施態様において、g、k、m及びnは、0～20以下の整数からそれぞれ選択される。より好ましい実施態様において、gは、0～5以下の整数から選択される。もっとも好ましい実施態様において、gは、0、1又は2と等しい。より好ましい実施態様において、kは、1～5の整数から選択される。もっとも好ましい実施態様において、kは1に等しい。より好ましい実施態様において、mは、0～15以下の整数から選択される。もっとも好ましい実施態様において、mは、0、1又は2と等しい。より好ましい実施態様において、nは、0～10以下の整数から選択される。もっとも好ましい実施態様において、nは、0、1、3、4、5、7又は10と等しい。一般的な実施態様において、Rは、水素、アルキル、アリール又はその誘導体から選択される。より好ましい実施態様において、Rは水素、 $C_1-C_{20}$ アルキル、ジイソプロピルホウ酸塩エステル、ピコナールホウ酸塩エステル、カテコールホウ酸塩エステル、ネオペンチルグリコールホウ酸塩エステル、ジアルキル燐酸塩エステル、トリアルキルシランエステル、又はトリアルキルシロキサンエステルから選択される。一部の実施態様において、出発オレフィンは、2から22個の炭素を含むアルケニルエステル及びその誘導体、2から22個の炭素を含むアルケニルハライド及びその誘導体、4から40個の炭素を含むアルファ、オメガ-アルケニルジエステル及びその誘導体、4から40個の炭素を含むアルファ、オメガ-アルケニルジハライド及びその誘導体、2から44個の炭素を含むアルケン、2から22個の炭素を含むアルケノール、又は4から40個の炭素を含むアルケンジオールを含む。一部の実施態様において、出発オレフィンは、2から10個の炭素を含むアルケニルエステル及びその誘導体、2から10個の炭素を含むアルケニルハライド及びその誘導体、4から20個の炭素を含むアルファ、オメガ-アルケニルジエステル及びその誘導体、4から20個の炭素を含むアルファ、オメガ-アルケニルジハライド及びその誘導体、2から20個の炭素を含むアルケン、2から10個の炭素を含むアルケノール、又は4から20個の炭素を含むアルケンジオールを含む。もっとも好ましい実施態様において、 $R-(CH=CH)_k (CH_2)_n (CHX)_g (CH_2)_m - H$ は、5-ヘキセニルアセテート、5-ヘキセニルアルコール、5-デセン、1-ヘキセン、1-ブテン、1-ドデセン、11-ドコセン、1,10-ジアセトキシ-5-デセン、3-ヘキセン、11-エイコセニルアセテート、11-エイコセノール、11-エイコサン酸、5-エイコセニルアセテート、5-エイコセノール、5-エイコサン酸、10-ウンデセン酸、10-ウンデセノール、10-ウンデセノートエステル、ビニルホウ酸塩ピコナールエステル、ビニルジエチル燐酸塩、アリール時エチル燐酸塩、ビニルトリエトキシシラン、又はアリールトリエトキシシランを挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

$R-(CH=CH)_k(CH_2)_g(CHX)_g(CH_2)_m-H$ の型 $QCH(CH_2)_rM$ の反応剤とのクロスメタセシスは、産物 $H(CH_2)_m(CHX)_g(CH_2)_n(CH=CH)_p(CH_2)_rM$ 又はその誘導体、及び $CH_2Z$ の型の副産物を形成する。好ましい実施態様において、 $Q$ は、 $CH_2$ 又は $CH(CH_2)_rM$ から選択され、 $r$ は0～20以下の整数から選択される。 $M$ は、アルコール、アセテート、カルボン酸エステル、カルボン酸、アルデヒド、ハロゲン化物、水素、又はその誘導体から選択される。 $Z$ は、 $CH_2$ 、又は $CH(CH_2)_n(CHX)_g(CH_2)_m-H$ から選択される。 $p$ は0～ $m$ 及び $n$ の合計と等しいかそれ未満の整数から選択され、副産物が反応混合物の外へ蒸発するように、十分高温及び/又は十分低圧の条件下で行うことができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

一般的なクラスIIIメタセシス触媒を、図4に示す。ここで、 $R_s$ 、 $R_t$ 、 $R_v$ 、 $R_w$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、以前に定義した。好ましいクラスIIIメタセシス触媒は、限定されないが、触媒846、805、824、783、873、831、814、773、839、797、859及び817を含む。これらの触媒は、それぞれ図4A～4Fに示される(集合的に図4)。それらは、各分子量、CAS#、及び図4Mにおける化学名でFig#によって表にもされる。クラスIII触媒は、クラスI触媒及びクラスII触媒よりもっと熱安定的でより活性である。クラスIII触媒は、入手可能でなく、容易に合成されない。しかしながら、クラスI触媒及びクラスII触媒と異なり、クラスIII触媒は、トリ置換オレフィンを合成することに使用することができるが、一般にテトラ置換オレフィンを合成することができない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

一般的にクラスIVメタセシス触媒を図5に示す。ここで、 $R_s$ 、 $R_t$ 、 $R_v$ 、 $R_w$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、以前に定義した。好ましいクラスIVメタセシス触媒は、限定されないが、触媒848、807、826、785、875、833、816、775、841、799、861及び819を含む。これらの触媒は、それぞれ図5A～5Fに示される(集合的に図5)。それらは、それらの分子量、CAS#、及び図5Mにおける化学名でFig#によって表にもされる。クラスIV触媒は、クラスI～III触媒よりもっと熱安定的でより活性である。クラスIV触媒を使用する反応は、およそ同じ収率を得るのに同じ反応に必要とされるクラスI触媒、特に823又は801の量と比較して、約8～10倍弱の触媒、特に848が必要である。さらに、クラスIV触媒、特に848は、1時間より少なくして反応を完了する一方、クラスI触媒は同じ反応を約19～24時間で完了する。上で特定したクラスIV触媒のいくつかは、Stremから入手可能であるが、Scholl等によって述べられたように合成することができる(1999)。クラスIV触媒は、特に好ましい。なぜなら、それらは、トリ置換オレフィンと同様にテトラ置換オレフィンを合成することを使用することができるからである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 5 】

これら触媒の式のいくつかは、 $L'$  が  $CR_d(R_i)_2$ 、シクロアルキル、又はアルキル置換シクロアルキルから選択され、ここでは、環において炭素原子の数は、4 ~ 12、又は環状  $(NR_w)[(CH_h)R_t][(CH_h)(R_v)](NR_s)C$ 、すなわち、 $h$  は 0 ~ 9 であり、 $R_w$ 、 $R_s$ 、 $R_t$  及び  $R_v$  は、水素、アリール及びアルキルから選択され、 $R_d$  及び  $R_i$  は上述した。 $L'$  の最も好ましい実施態様は、図 2 X、2 Y に示す構造であり、ここでは、 $R_w$  及び  $R_s$  は、2,4,6-トリメチルフェニル、イソプロピル、又は  $t$ -ブチルから選択される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 3 0 】

当業者は、図 1、11 ~ 25、及び 27 ~ 40 に示す合成スキームをたとえば、上述したような出発物質の他のアルコール保護された誘導体など、他の出発材料を用いることによって修正することでき、たとえば、ここに存在するクロスメタセシス生成物の別の合成を提供するために、あるいは、E-9、Z-11-ヘキサデカジエナール、E-3、Z-5ドデカジエニルアセテート、E-8、Z-10-ペンタデカジエニルアセテート、E-7、Z-9ドデカジエニルアセテート、Z-5、E-7-ドデカジエノール、E-5、Z-7ドデカジエノール、Z-9、E-11-テトラデカジエニルアセテート、Z-11、E-13-ヘキサデカジエニルアセテート、又は他の同様の製品を合成するのに使用できると賞賛するであろう。別の出発材料としては、メチル5-エイコセノエートを挙げることができる。別の生成物としては、4-トリデセニルアセテート、メチル5-デセノエート、メチル5-ヘキサデセノエート、9-テトラデセニルクロライド、メチル11-テトラデセノエート、11-テトラデセニルクロライド、11-テトラデセン酸又は11-ドコセン酸を挙げることができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1 0 B

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【図 1 0 B】

FIG. 10B

