

【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25年12月19日 (2013.12.19)

【公表番号】特表2013-510154(P2013-510154A)

【公表日】平成25年3月21日 (2013.3.21)

【年通号数】公開・登録公報2013-014

【出願番号】特願2012-537924(P2012-537924)

【国際特許分類】

C 0 7 F 9/6571 (2006.01)

C 0 7 C 69/353 (2006.01)

C 0 7 C 233/47 (2006.01)

C 0 7 C 231/18 (2006.01)

C 0 7 C 67/303 (2006.01)

C 0 7 C 233/51 (2006.01)

C 0 7 C 233/11 (2006.01)

C 0 7 C 233/18 (2006.01)

C 0 7 C 233/13 (2006.01)

C 0 7 D 295/20 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

C 0 7 B 53/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 9/6571 C S P

C 0 7 C 69/353

C 0 7 C 233/47

C 0 7 C 231/18

C 0 7 C 67/303

C 0 7 C 233/51

C 0 7 C 233/11

C 0 7 C 233/18

C 0 7 C 233/13

C 0 7 D 295/20 Z

C 0 7 F 15/00 B

C 0 7 B 53/00 B

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年10月31日 (2013.10.31)

【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

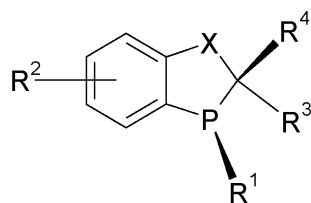
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

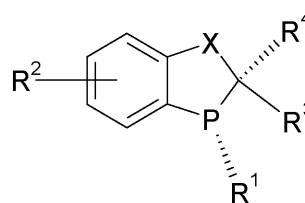
【請求項 1】

式 (I a) 、 (I b) :

【化 18】



(Ia)



(Ib)

[式中 :

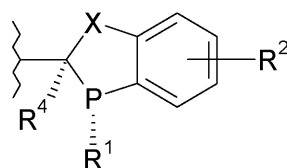
X は、O、S、又は -NR⁵ であり ;

R¹ は、- (C₁ - C₆) アルキル、- CF₃、- (C₃ - C₁₀) カルボシクリル、
 - (5 ~ 11 員) ヘテロカルボシクリル、- (C₆ - C₁₀) アリール、- (5 ~ 11 員)
 ヘテロアリール、又はフェロセニル (ここで、前記 R¹ の前記 - (C₃ - C₁₀) カル
 ボシクリル、- (5 ~ 11 員) ヘテロカルボシクリル、- (C₆ - C₁₀) アリール及び
 - (5 ~ 11 員) ヘテロアリールは、- O (C₁ - C₆) アルキル、- (C₁ - C₆) ア
 ルキル、及び - CF₃ より独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で場合により置換されて
 いる) であり ;

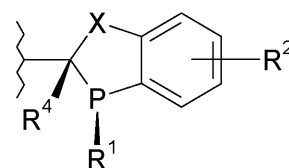
R² は、H、- O (C₁ - C₆) アルキル、- (C₁ - C₆) アルキル、- (C₃ - C₁₀) カ
 ルボシクリル、- (5 ~ 11 員) ヘテロカルボシクリル、- (C₆ - C₁₀) ア
 リール、- (5 ~ 11 員) ヘテロアリール、- NR⁵R⁶、又は - SR⁵ (ここで、前記
 R² の前記 - (C₃ - C₁₀) カルボシクリル、- (5 ~ 11 員) ヘテロカルボシクリル
 、- (C₆ - C₁₀) アリール、及び - (5 ~ 11 員) ヘテロアリールは、- O (C₁ -
 C₆) アルキル、- (C₁ - C₆) アルキル、及び - CF₃ より独立して選択される 1 ~
 3 個の置換基で場合により置換されている) であり ;

R³ は、- PR⁷R⁸、- CH₂PR⁷R⁸、- CH₂OPR⁷R⁸、あるいは式 (A)
) 又は (B) の基 :

【化 19】



(A)



(B)

(ここで、式 (A) 又は (B) の基の X、R¹ 及び R² は上記に定義のとおりであり、そ
 して式 (A) の基は式 (Ia) の化合物にのみ結合し、式 (B) の基は式 (Ib) の化合
 物にのみ結合する) であり ;

R⁴ は、H、- (C₁ - C₆) アルキル、- (C₃ - C₆) シクロアルキル、- (3 ~
 6 員) ヘテロシクロアルキル、フェニル、(5 ~ 6 員) ヘテロアリール、又は - SiR⁵
₃ (ここで、前記 R⁴ の前記 - (C₁ - C₆) アルキルは、- O (C₁ - C₆) アルキル
 、- (C₃ - C₆) シクロアルキル、フェニル、及び - (5 ~ 6 員) ヘテロアリールより
 独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で場合により置換されており、そして前記 R⁴ の前
 記 - (C₃ - C₆) シクロアルキル、- (3 ~ 6 員) ヘテロシクロアルキル、フェニル、
 及び (5 ~ 6 員) ヘテロアリールは、- O (C₁ - C₆) アルキル、- (C₁ - C₆) ア
 ルキル、及び - CF₃ より独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で場合により置換されて
 いる) であり ;

R⁵ 及び R⁶ は、それぞれ独立して、H、- (C₁ - C₆) アルキル、- CF₃、- (

$C_3 - C_{10}$) カルボシクリル、 $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロカルボシクリル、 $-(C_6 - C_{10})$ アリール、又は $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロアリール (ここで、前記 R^5 及び R^6 の各 $-(C_1 - C_6)$ アルキル、 $-CF_3$ 、 $-(C_3 - C_{10})$ カルボシクリル、 $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロカルボシクリル、 $-(C_6 - C_{10})$ アリール、及び $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロアリールは、ハロ、 $-O(C_1 - C_6)$ アルキル、 $-(C_1 - C_6)$ アルキル、及び $-CF_3$ より独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で場合により独立して置換されている) であり；そして

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、 $-(C_1 - C_6)$ アルキル、 $-CF_3$ 、 $-(C_3 - C_{10})$ カルボシクリル、 $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロカルボシクリル、 $-(C_6 - C_{10})$ アリール、 $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロアリール、又はフェロセニル (ここで、前記 R^7 及び R^8 の前記 $-(C_3 - C_{10})$ カルボシクリル、 $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロカルボシクリル、 $-(C_6 - C_{10})$ アリール及び $-(5 \sim 11 \text{員})$ ヘテロアリールは、それぞれ、 $-O(C_1 - C_6)$ アルキル、 $-(C_1 - C_6)$ アルキル、及び $-CF_3$ より独立して選択される 1 ~ 3 個の置換基で場合により独立して置換されている) である] で示される化合物、又はその混合物。

【請求項 2】

X が O である、請求項 1 に記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 3】

R^1 が、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C(CH_2CH_3)_3$ 、又は $-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$ より選択される $-(C_1 - C_6)$ アルキルである、先行する請求項のいずれかに記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 4】

R^2 が、H、 $-CH_3$ 又は $-OCH_3$ である、先行する請求項のいずれかに記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 5】

R^4 が $-H$ である、先行する請求項のいずれかに記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 6】

R^3 が、 $-PR^7R^8$ 又は式 (A) の基である、先行する請求項のいずれかに記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 7】

R^1 が $-C(CH_3)_3$ であり、 R^2 が $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、又はフェニルであり、そして R^3 が $-PR^7R^8$ である、請求項 1 に記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

【請求項 8】

R^7 及び R^8 が、それぞれ、 $-C(CH_3)_3$ であり、X が O である、請求項 1 又は 7 に記載の式 (I a)、(I b) の化合物、又はその混合物。

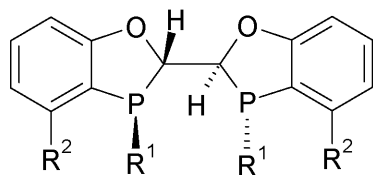
【請求項 9】

R^1 が $-C(CH_3)_3$ であり、 R^2 が $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、又はフェニルであり；そして R^3 が式 (A) の基である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の式 (I a) の化合物。

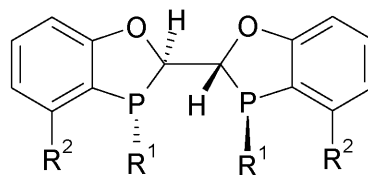
【請求項 10】

式 (II a)、(II b)：

【化 2 0】



(IIa)



(IIb)

[式中、

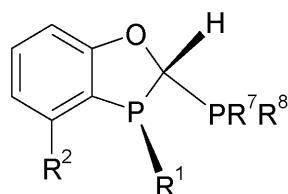
R^1 は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2$ 、シクロヘキシル、1-アダマンチル、フェニル、オルト-トリル、3,5-キシリル、オルト-アニシル、又はフェロセニルであり；そして

R^2 は、H、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、フェニル、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ である]を有する、請求項1に記載の化合物、又はその混合物。

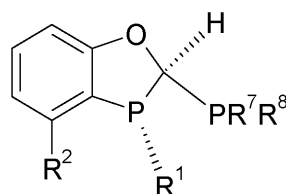
【請求項11】

式(IIIa)、(IIIb)：

【化 2 1】



(IIIa)



(IIIb)

[式中、

R^1 は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2$ 、シクロヘキシル、又は1-アダマンチルであり；

R^2 は、H、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、フェニル、又は $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ であり；そして

R^7 及び R^8 は、それぞれ、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ である]を有する、請求項1に記載の化合物、又はその混合物。

【請求項12】

以下：

(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール、

(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ジメトキシ - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール、

(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ジフェニル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール、

(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ジメチル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール、

(2S, 3R) - 3 - tert - ブチル - 2 - (ジ - tert - ブチルホスフィノ - 4 - メトキシ) - 2, 3 - ジヒドロベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール、及び

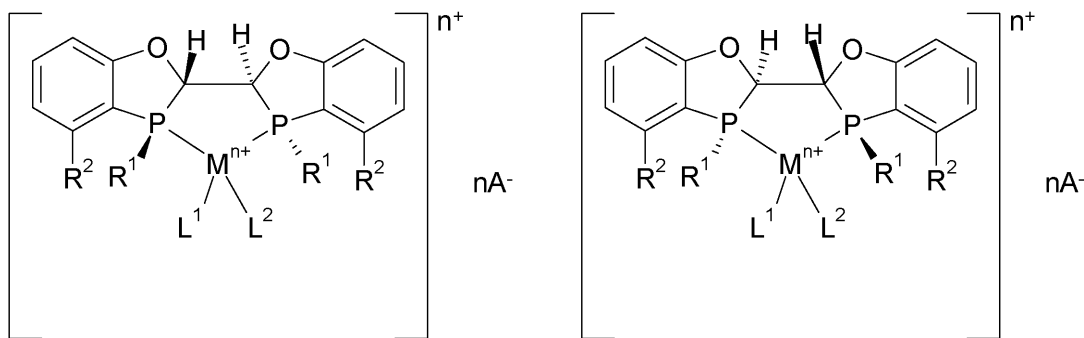
(2S, 3R) - 3 - tert - ブチル - 2 - (ジ - tert - ブチルホスフィノ) - 2, 3 - ジ

ヒドロベンゾ[*d*][1,3]オキサホスホール
より選択される、請求項1に記載の化合物。

【請求項13】

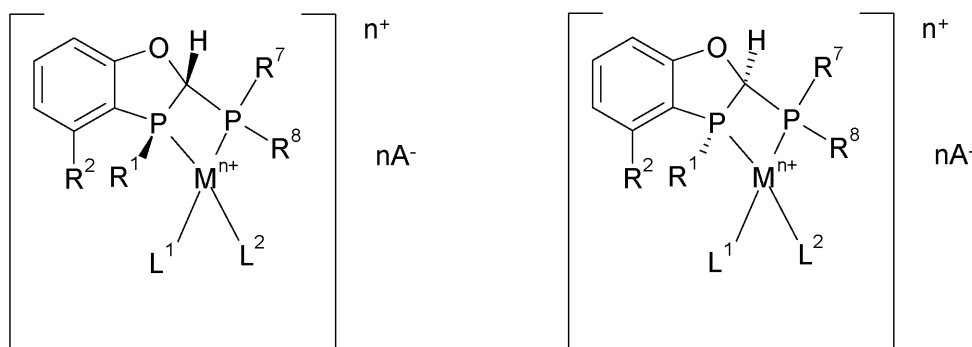
式(IVa)、(IVb)、(Va)又は(Vb)：

【化22】



(IVa)

(IVb)



(Va)

(Vb)

又は

[式中、

Mは、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Fe、Rh及びIrより選択される遷移金属であり；

A⁻は対アニオンであり；

nは、遷移金属Mの酸化状態であり；

L¹及びL²はそれぞれオレフィンであるか、あるいはL¹及びL²は一緒になってジオレフィンを表し；そして

X、R¹、R²、R⁷、及びR⁸は、請求項1に定義のとおりである]で示される金属錯体。

【請求項14】

MがRhであり、A⁻がBF₄⁻であり、そしてnが1である、請求項13に記載の金属錯体。

【請求項15】

以下：

Rh[(2*S*, 2'*S*, 3*S*, 3'*S*) - 3, 3' - ジ - *tert* - ブチル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[*d*][1,3]オキサホスホール(*nbd*)]BF₄、

Rh[(2*S*, 2'*S*, 3*S*, 3'*S*) - 3, 3' - ジ - *tert* - ブチル - 4, 4' - ジメトキシ - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[*d*][1,3]オキサホスホール(*nbd*)]BF₄、

Rh[(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ジフェニル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール(nbd)]BF₄、

Rh[(2S, 2'S, 3S, 3'S) - 3, 3' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - ジメチル - 2, 2', 3, 3' - テトラヒドロ - 2, 2' - ビベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール(nbd)]BF₄、

Rh[(2S, 3R) - 3 - tert - ブチル - 2 - (ジ - tert - ブチルホスフィノ) - 4 - メトキシ - 2, 3 - ジヒドロベンゾ[d][1, 3]オキサホスホール(nbd)]BF₄ 及び

Rh[(2S, 3R) - 3 - tert - ブチル - 2 - (ジ - tert - ブチルホスフィノ) - 2, 3 - ジヒドロベンゾ[d][1, 3] - オキサホスホール(nbd)]BF₄

より選択される、請求項 13 に記載の金属錯体。

【請求項 16】

炭素 - 炭素又は炭素 - ヘテロ原子二重結合を有する化合物の不斉水素化の実施方法であって、前記炭素 - 炭素又は炭素 - ヘテロ原子二重結合を有する化合物を、請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の触媒量の金属錯体の存在下で、水素と反応させることを含む方法。