

【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8月1日(2013.8.1)

【公表番号】特表2012-530144(P2012-530144A)
 【公表日】平成24年11月29日(2012.11.29)
 【年通号数】公開・登録公報2012-050
 【出願番号】特願2012-516231(P2012-516231)
 【国際特許分類】

C 0 7 C 61/22 (2006.01)
 C 0 7 D 307/89 (2006.01)
 C 0 7 C 51/347 (2006.01)
 C 0 7 C 67/347 (2006.01)
 C 0 7 C 69/75 (2006.01)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 61/22
 C 0 7 D 307/89 C S P Z
 C 0 7 C 51/347
 C 0 7 C 67/347
 C 0 7 C 69/75 Z
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

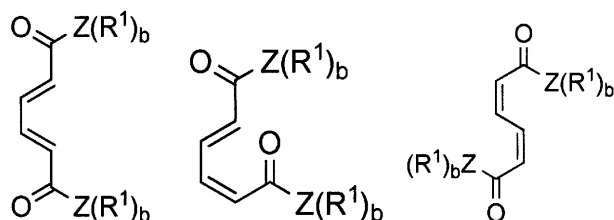
【手続補正書】
 【提出日】平成25年6月17日(2013.6.17)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】

ワンポット反応において、1もしくは複数の *cis* , *cis* および *cis* , *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体を、*trans* , *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体に異性化するステップ、ならびに、前記 *trans* , *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体を、1位および4位にカルボキシレート基を有するシクロヘキセン環含有化合物が形成される条件下で、ジエノフィルと接触させるステップを含む、環含有化合物の調製方法。

【請求項2】

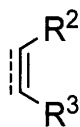
前記 *trans* , *trans* 、 *cis* , *cis* および *cis* , *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体が、それぞれ、下記式：

【化1】



に相当し、
前記ジエノフィルが、下記式：

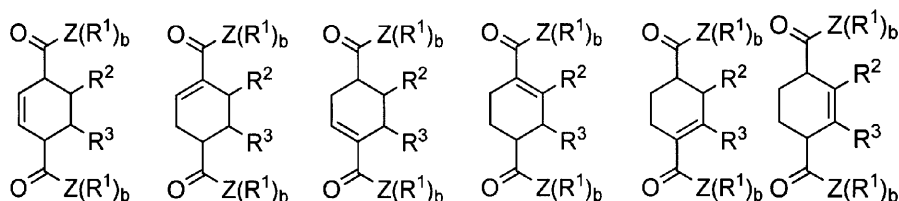
【化 2】



(ここで、当該ジエノフィルは、1もしくは複数の二重または三重結合を含有する。)
に相当し、

前記シクロヘキセン環含有化合物が、下記式：

【化 3】



のうちの1もしくは複数に相当する、
請求項1に記載の方法

[上記各式中、

R¹ は、それぞれ独立して、水素、または場合により1もしくは複数のヘテロ原子またはカチオンを含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基またはカチオンはシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R² は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R³ は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

あるいは、R² および R³ は、ヘテロ原子を含有し得る環状環を形成するように組み合わせられたものであり、

Z は、それぞれ独立して、アニオン、酸素、窒素、硫黄、ニトリルまたはハロゲンであり、

b は、それぞれ独立して、0、1または2であり、ただし、b は、Z がアニオン、ハロゲンまたはニトリルである場合は0であり、Z が酸素または硫黄である場合は1であり、Z が窒素である場合は2である。]

【請求項 3】

前記シクロヘキセン環含有化合物は、最大で約1兆分の1の割合で、ASTM D6866-08に従って決定される炭素14を含み、かつ、6個以上の炭素原子が、バイオマスから微生物により合成されたムコン酸に由来するものである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記 trans, trans ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体と前記ジエノフィルとを、不飽和基を含有する化合物の重合を阻害する1または複数の化合物の存在下で、接触させる、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

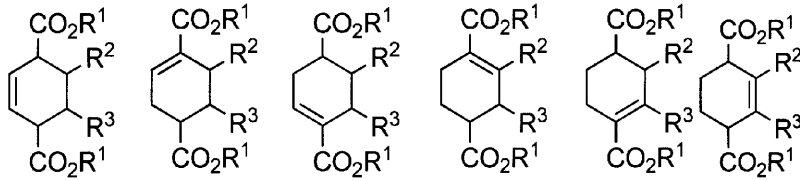
前記異性化するステップは、1もしくは複数の cis, cis および cis, trans ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体を、cis, cis および cis, trans ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体が trans, trans ムコン酸またはそのカルボン酸エステルに異性化される条件下で、溶媒中で、十分な時間、1もしくは

複数の異性化触媒、紫外線放射源またはそれらの両方と接触させることを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記シクロヘキセン環含有化合物が、下記式：

【化 4】



[上記各式中、

R^1 は、それぞれ独立して、水素、または場合により 1 もしくは複数のヘテロ原子またはカチオンを含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基またはカチオンはシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R^2 は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R^3 は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

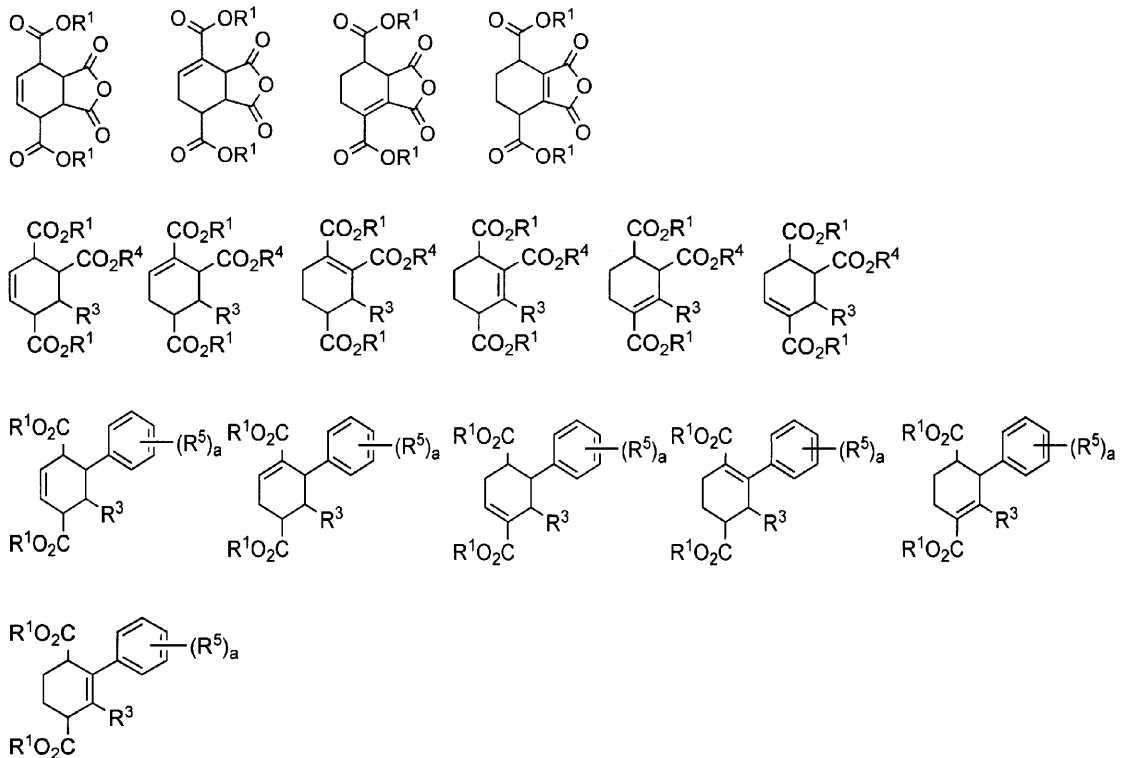
あるいは、 R^2 および R^3 は、ヘテロ原子を含有し得る環状環を形成するように組み合わせられたものである。]

のうちの 1 つに相当する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

1 もしくは複数の前記シクロヘキセン環含有化合物が、下記式：

【化 5】



[上記各式中、

R¹ は、それぞれ独立して、水素、または場合により 1 もしくは複数のヘテロ原子またはカチオンを含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基またはカチオンはシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R³ は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R⁴ は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基であり、

R⁵ は、それぞれ独立して、場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基であり、

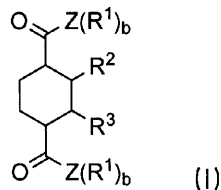
a は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数である。]

のうちの 1 つに相当する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

1 位および 4 位にカルボキシレート基を有する前記シクロヘキセン環含有化合物を、1 もしくは複数の水素化触媒の存在下で、1 位および 4 位にカルボキシレート基を有するシクロヘキセン環を含む 1 もしくは複数の下記式 (I) :

【化 6】



[式 (I) 中、

R¹ は、それぞれ独立して、水素、または場合により 1 もしくは複数のヘテロ原子またはカチオンを含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基またはカチオンはシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R² は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R³ は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

あるいは、R² および R³ は、ヘテロ原子を含有し得る環状環を形成するように組み合わされたものであり、

Z は、それぞれ独立して、アニオン、酸素、窒素、硫黄、ニトリルまたはハロゲンであり、

b は、それぞれ独立して、0、1 または 2 であり、ただし、b は、Z がアニオン、ハロゲンまたはニトリルである場合は 0 であり、Z が酸素または硫黄である場合は 1 であり、Z が窒素である場合は 2 である。]

の化合物が調製される条件下で、水素と接触させるステップをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記 1 もしくは複数の水素化触媒が、ニッケル、白金またはパラジウムを含む 1 もしくは複数の金属である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記シクロヘキセン環含有化合物を、周囲温度で、または 1 もしくは複数の溶媒中で還流させながら、水素と接触させる、請求項 8 または 9 に記載の方法。

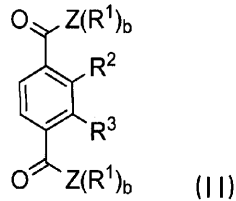
【請求項 11】

前記接触させるステップは、約 14 . 7 p s i から約 200 p s i の圧力下で行われる、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記シクロヘキセン環含有化合物を、1 位および 4 位にカルボキシレート誘導体を有するベンゼン環を含む 1 もしくは複数の下記式 (II) :

【化 7】



[式 (II) 中、

R^1 は、それぞれ独立して、水素、または場合により 1 もしくは複数のヘテロ原子またはカチオンを含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基またはカチオンはシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R^2 は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

R^3 は、それぞれ独立して、水素、または場合によりヘテロ原子含有官能基を含有するヒドロカルビル基（当該ヒドロカルビル基はシクロヘキセン環含有化合物の形成に干渉しない）であり、

ただし、 R^2 および R^3 を組み合わせてヘテロ原子を含有し得る環状環を形成することができ、

Z は、それぞれ独立して、アニオン、酸素、窒素、硫黄、ニトリルまたはハロゲンであり、

b は、それぞれ独立して、0、1 または 2 であり、ただし、 b は、 Z がアニオン、ハロゲンまたはニトリルである場合は 0 であり、 Z が酸素または硫黄である場合は 1 であり、 Z が窒素である場合は 2 である。]

の化合物が調製される条件下で、水素化触媒と接触させるステップをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記シクロヘキセン環含有化合物を、酸化剤の存在下で、脱水素触媒と接触させる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

計算量またはそれ以上の量の酸化剤を、前記シクロヘキセン環含有化合物と接触させる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記 *trans*, *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体を、前記 *trans*, *trans* ムコン酸またはそのカルボキシレート誘導体およびアクリル酸またはそれらのエステルが前記シクロヘキセン環含有化合物（ここで、当該シクロヘキセン環は 1 位、2 位および 4 位でカルボキシレートにより置換されている。）を形成する条件下で、高温で、1 もしくは複数のアクリル酸またはそれらのエステルと接触させるステップ、ならびに、

前記シクロヘキセン環含有化合物を、1 もしくは複数のトリメリット酸またはそのカルボキシレートが調製される条件下で、1 もしくは複数の酸化剤と接触させるステップを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

溶媒を除去するステップ、

前記シクロヘキセン環含有化合物を、強酸の存在下で、1位および4位にアルキルカルボキシレート基を有するシクロヘキセン化合物が形成される条件下で、アルコールと接触させるステップ、ならびに

1位および4位にアルキルカルボキシレート基を有する前記シクロヘキセン化合物を、1もしくは複数の脱水素触媒の存在下で、1位および4位にアルキルカルボキシレート基を有するベンゼン環を有する1もしくは複数の化合物が調製される条件下で、酸化剤と接触させるステップ

を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。