

【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15日 (2013.8.15)

【公開番号】特開2012-229232(P2012-229232A)

【公開日】平成24年11月22日 (2012.11.22)

【年通号数】公開・登録公報2012-049

【出願番号】特願2012-140269(P2012-140269)

【国際特許分類】

C 0 7 B	37/04	(2006.01)
C 0 7 C	67/293	(2006.01)
C 0 7 C	69/145	(2006.01)
C 0 7 F	7/18	(2006.01)
C 0 7 C	69/78	(2006.01)
C 0 7 C	69/14	(2006.01)
C 0 7 C	45/67	(2006.01)
C 0 7 C	49/597	(2006.01)
C 0 7 C	231/12	(2006.01)
C 0 7 C	233/08	(2006.01)
C 0 7 C	233/06	(2006.01)
C 0 7 C	259/06	(2006.01)
C 0 7 C	233/07	(2006.01)
C 0 7 C	67/343	(2006.01)
C 0 7 C	69/618	(2006.01)
C 0 7 C	69/738	(2006.01)
C 0 7 C	201/12	(2006.01)
C 0 7 C	205/56	(2006.01)
C 0 7 C	69/54	(2006.01)
C 0 7 C	51/353	(2006.01)
C 0 7 C	53/134	(2006.01)
C 0 7 C	49/203	(2006.01)
C 0 7 C	49/21	(2006.01)
C 0 7 B	61/00	(2006.01)

【 F I 】

C 0 7 B	37/04	A
C 0 7 C	67/293	
C 0 7 C	69/145	
C 0 7 F	7/18	J
C 0 7 C	69/78	
C 0 7 C	69/14	
C 0 7 F	7/18	N
C 0 7 F	7/18	K
C 0 7 C	45/67	
C 0 7 C	49/597	
C 0 7 C	231/12	
C 0 7 C	233/08	
C 0 7 C	233/06	
C 0 7 C	259/06	
C 0 7 C	233/07	
C 0 7 C	67/343	

C 0 7 C	69/618	
C 0 7 C	69/738	Z
C 0 7 C	201/12	
C 0 7 C	205/56	
C 0 7 C	69/54	A
C 0 7 C	69/54	B
C 0 7 C	51/353	
C 0 7 C	53/134	
C 0 7 C	49/203	E
C 0 7 C	49/21	
C 0 7 B	61/00	3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年6月26日(2013.6.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 3】

本発明の別の創作的態様は、電子不足オレフィンを脂肪族オレフィンと反応させるか、または、2つの異なる組の電子不足オレフィンを互いに反応させるプロセスである。詳細には、本発明は、金属カルベンメタセシス触媒の存在下で置換または非置換の脂肪族オレフィンを置換または非置換の電子不足オレフィンと接触させる工程から成る、二または三置換オレフィンを調製するプロセスを提供する。置換脂肪族オレフィンには、オレフィンがアルキル基を含む、いかなる一、二、または三置換オレフィンも含まれる。脂肪族オレフィンが末端オレフィンであるこのプロセスの例を表2に見ることができる。しかしながら、脂肪族オレフィンが内部オレフィンである置換オレフィンを調製してもよい。本発明は、金属カルベンメタセシス触媒の存在下で置換または非置換の電子不足オレフィンを別の置換または非置換の電子不足オレフィンと接触させる工程から成る、二または三置換オレフィンを調製するプロセスも提供する。第1および第2の電子不足オレフィンは同じであってもよいし異なってもよい。好ましくは、一方のオレフィンは置換または非置換のスチレンであり、他方のオレフィンは - カルボニル基、例えばアクリレートまたはアクリルアミドを含む。代わりに、両方のオレフィンが - カルボニル基を含んでいてもよい。一方または両方の電子不足オレフィンが置換されていても非置換でもよい。電子不足オレフィンおよび脂肪族オレフィンの上の置換基としては、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル、 $C_2 - C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 - C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキルチオ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルスルホニルおよび $C_1 - C_{20}$ アルキルスルフィニルから選択される1または複数の基が含まれ得る。任意選択で、置換基は $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシおよびアリールから選択された1または複数の部分で置換されてもよい。 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシおよびアリールはさらに、ハロゲン、 $C_1 - C_5$ アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシおよびフェニルから選択される1または複数の基で置換され得る。さらに、オレフィンは1または複数の官能基を含み得る。適切な官能基の例としてはヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンが含まれるが、これらに限定されるわけではない。

【手続補正 2】

【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】

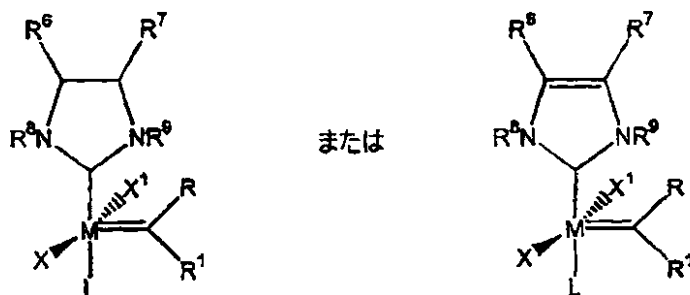
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二または三置換オレフィンを調製する方法であって、金属カルベンメタセシス触媒の存在下において、第 1 の置換または非置換の電子不足オレフィンを第 2 の置換または非置換の電子不足オレフィンと接触させる工程から成り、第 1 オレフィンと第 2 オレフィンとは同じであるかまたは異なり、

前記金属カルベンメタセシス触媒が次式によって表され、

【化 1】



式中、

M はルテニウムであり；

X と X¹ は各々独立して、ハライド、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレートおよびトリフルオロメタンスルホネートから選択され；

L は式 PR³R⁴R⁵ を有するホスフィンであり、R³、R⁴ および R⁵ は各々独立してアリール、C₁-C₁₀ アルキル、またはシクロアルキルであり；

R は水素であり；

R、R¹、R⁶、R⁷、R⁸ および R⁹ は、各々独立して水素または C₁-C₂₀ アルキル、C₂-C₂₀ アルケニル、C₂-C₂₀ アルキニル、アリール、C₁-C₂₀ カルボキシレート、C₁-C₂₀ アルコキシ、C₂-C₂₀ アルケニルオキシ、C₂-C₂₀ アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂-C₂₀ アルコキシカルボニル、C₁-C₂₀ アルキルチオ、アリールチオール、C₁-C₂₀ アルキルスルホニルおよび C₁-C₂₀ アルキルスルフィニルから選択される置換基であり、該置換基は、C₁-C₁₀ アルキル、C₁-C₁₀ アルコキシ、アリール、ならびにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンから選択される官能基から選択される 1 または複数の部分で任意選択で置換される、方法。

【請求項 2】

第 1 オレフィンは置換または非置換のスチレンであり、第 2 オレフィンが - カルボニル基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第 2 オレフィンがアクリレートまたはアクリルアミドであり、第 2 オレフィンは置換または非置換である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 1 オレフィンおよび第 2 オレフィンが各々 - カルボニル基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 オレフィンが置換スチレンであり、該置換が 1 または複数の芳香族炭素上で起こる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

第 1 オレフィンが置換スチレンであり、該置換がオレフィン炭素上で起こる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

第 1 オレフィンがスチルベンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

二または三置換オレフィンを調製する方法であって、金属カルベンメタセシス触媒の存在下において、置換または非置換の脂肪族オレフィンを置換または非置換の電子不足オレフィンと接触させる工程から成る方法。

【請求項 9】

前記脂肪族オレフィンが一、二、または三置換オレフィンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

脂肪族オレフィンが $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_2 - C_{20}$ アルケニル、 $C_2 - C_{20}$ アルキニル、アリール、 $C_1 - C_{20}$ カルボキシレート、 $C_1 - C_{20}$ アルコキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルケニルオキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルキニルオキシ、アリールオキシ、 $C_2 - C_{20}$ アルコシカルボニル、 $C_1 - C_{20}$ アルキルチオ、 $C_1 - C_{20}$ アルキルスルホニルおよび $C_1 - C_{20}$ アルキルスルフィニルから選択される 1 または複数の置換基であり、該置換基は置換または非置換である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記置換基は、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_{10}$ アルコキシおよびアリールから選択される 1 または複数の部分で置換され、該部分は置換または非置換である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記部分は、ハロゲン、 $C_1 - C_5$ アルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシおよびフェニルから選択される、1 または複数の基で置換される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記脂肪族オレフィンがヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンから選択される 1 または複数の官能基を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

前記脂肪族オレフィンがメチレンシクロヘキサンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 15】

電子不足オレフィンがアクリル酸メチルであるか、置換または非置換のスチレンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 16】

電子不足オレフィンが - メチル置換基を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 17】

三置換オレフィンを調製する方法であって、

メタセシス触媒の存在下において、第 1 の置換または非置換のスチレンを第 2 の置換または非置換の - 官能性オレフィンと接触させてクロス生成物およびスチルベンを形成する工程と、メタセシス触媒の存在下において、前記スチルベンを非置換の - 官能性オレフィンと接触させる工程とから成り、前記触媒は次式によって表され、

【化 2】



式中、

Mはルテニウムであり；

X と X¹ は各々独立して、ハライド、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、トシレート、メシレートおよびトリフルオロメタンスルホネートから選択され；

L は式 $PR^3R^4R^5$ を有するホスフィンであり、 R^3 、 R^4 および R^5 は各々独立してアリール、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、またはシクロアルキルであり；

R は水素であり；

R 、 R^1 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、各々独立して水素または C_{1-20} アルキル、 C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、アリール、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、アリールオキシ、 C_{2-20} アルコシカルボニル、 C_{1-20} アルキルチオ、アリールチオール、 C_{1-20} アルキルスルホニルおよび C_{1-20} アルキルスルフィニルから選択される置換基であり、該置換基は、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、アリール、ならびにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンから選択される官能基から選択される 1 または複数の部分で任意選択で置換される；方法。