

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017657 A1

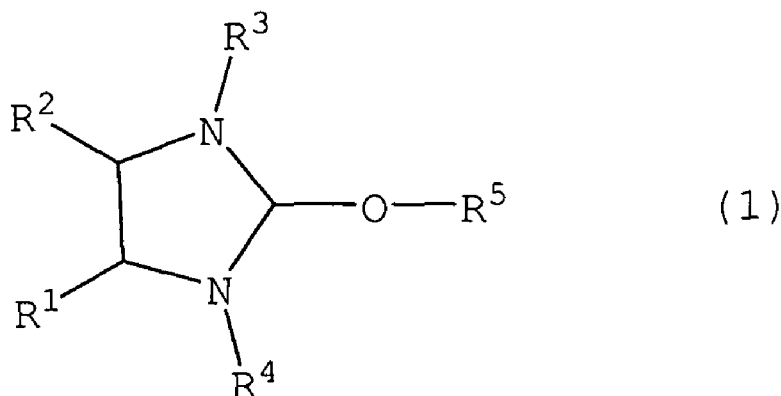
- (51) 国際特許分類:
C07D 233/02 (2006.01) C07C 323/22 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070402
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 23 日(23.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-166679 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷 和恭(TANI, Kazuyasu); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 萩谷 弘寿(HAGIYA, Koji); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 9 8 号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: IMIDAZOLIDINE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING α -HYDROXY KETONE COMPOUND

(54) 発明の名称: イミダゾリジン化合物、および α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法



(57) Abstract: An imidazolidine compound represented by formula (1). (In the formula, each of R^1 and R^2 independently represents a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl group or an optionally substituted aryl group, or alternatively R^1 and R^2 combine with each other and form a ring together with a carbon atom to which R^1 and R^2 are bonded; each of R^3 and R^4 independently represents a phenyl group having at least three substituents among which at least one substituent is a halogen atom; and R^5 represents an alkyl group.)

(57) 要約: 式 (1) (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表わすか、あるいは、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに環を形成する。 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表わし、 R^5 はアルキル基を表わす。) で示されるイミダゾリジン化合物。



WO 2014/017657 A1

明 細 書

イミダゾリジン化合物、および α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法

5 技術分野

本発明は、イミダゾリジン化合物、および α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法等に関する。

背景技術

10 1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウム-2-カルボキシレート
の存在下に、アルデヒド化合物のカップリング反応を行い、 α -ヒドロキシケトン化
合物を製造する方法が、特許文献1に記載されている。

1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウム-2-カルボキシレ
ートの製造方法としては、ビス(トリメチルシリル)アミドのカリウム塩と1,3-(2,
15 4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウムクロライドとを反応させた後、炭酸ガス
を吹き込む方法が非特許文献1には記載されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[特許文献1] 国際公開第2008/19927号

20 [非特許文献]

[非特許文献1] J. of Organometallic Chemistry, 691, 5356, (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

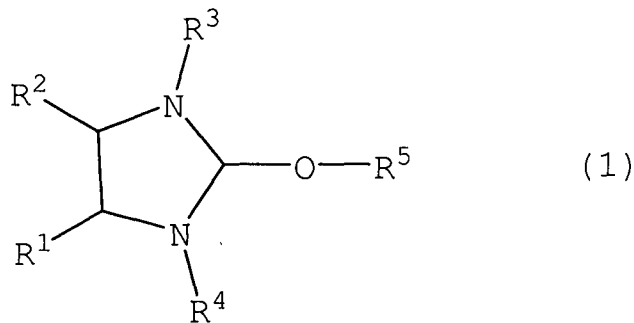
25 1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾリニウム-2-カルボキシレ
ートの調製は煩雑であり、そのため、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イ
ミダゾリニウム-2-カルボキシレートが存在下にアルデヒド化合物のカップリング反応
を行う α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法は、工業的に必ずしも十分満足し得るもの
ではなかった。

30

課題を解決するための手段

本発明は以下の発明を含む。

<1> 式(1)



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表わすか、あるいは、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに環を形成する。

5 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表わし、 R^5 はアルキル基を表わす。)で示されるイミダゾリジン化合物。

10 <2> R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、その置換基のうちの1つが2位に結合し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表す<1>記載のイミダゾリジン化合物。

<3> R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、その置換基のうちの2つが2位および6位に結合し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表す<1>又は<2>記載のイミダゾリジン化合物。

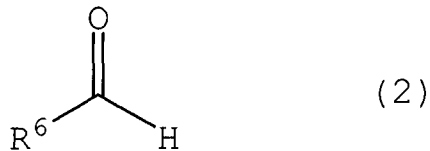
15 <4> ハロゲン原子が臭素原子である<1>～<3>のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

20 <5> R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、4-tert-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-n-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-クロロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基または2, 4, 6-トリヨードフェニル基である<1>～<4>のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

25 <6> R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、4-tert-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-n-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-クロロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基または2, 4, 6-トリヨードフェニル基である<1>～<5>のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

30 <7> <1>～<6>のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物の存在下に、アルデヒド化合物のカップリング反応を行うことを特徴とする α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法。

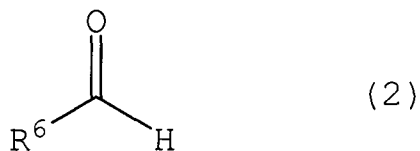
< 8 > アルデヒド化合物のカップリング反応が、式 (2)



(式中、 R^6 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。)

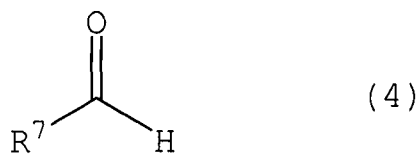
5 示されるアルデヒド化合物のホモカップリング反応である< 7 >記載の製造方法。

< 9 > アルデヒド化合物のカップリング反応が、式 (2)



(式中、 R^6 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。)

10 示されるアルデヒド化合物と式 (4)



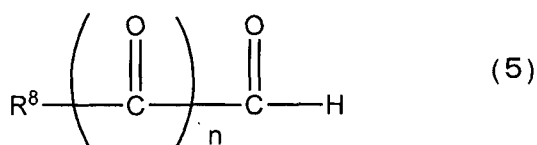
(式中、 R^7 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。ただし R^7 は R^6 とは異なる。)

15 示されるアルデヒド化合物とのクロスカップリング反応である< 7 >記載の製造方法。

< 10 > 式 (2) で示されるアルデヒド化合物が、3-メチルチオプロパナルであり、式 (4) で示されるアルデヒド化合物がホルムアルデヒドであり、 α -ヒドロキシケトン化合物が4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールである< 9 >記載の製造方法。

20 < 11 > < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物の存在下、アルコール化合物と、酸素と、アルデヒド化合物とを混合することを特徴とするカルボン酸エステル化合物の製造方法。

< 12 > アルデヒド化合物が、式 (5)



(式中、 R^8 は置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいヘテ

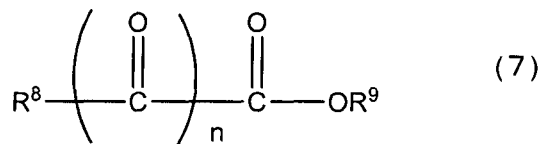
ロアリール基を表わす。nは0又は1を表す。)

で示される化合物であり、アルコール化合物が、式(6)



(式中、 R^9 は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

5 5 で示される化合物であり、カルボン酸エステル化合物が、式(7)



(式中、 R^8 、 R^9 及びnはそれぞれ上記と同義である。)

で示される化合物である<11>の製造方法。

10 発明の効果

本発明のイミダゾリジン化合物は、調製が容易であるから、かかるイミダゾリジン化合物を用いることにより、 α -ヒドロキシケトン化合物を工業的に有利に製造することができる。

15 発明を実施するための形態

まず、式(1)で示されるイミダゾリジン化合物(以下、イミダゾリジン(1)と略記する。)について説明する。

20 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表わすか、あるいは、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに環を形成する。

25 R^1 、 R^2 におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、デシル基、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

25 アルキル基が有していてもよい置換基としては、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6~10のアリール基；

30 メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等のフッ素原子を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基；

ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数7~20アラルキルオキシ基；

3-フェノキシベンジルオキシ基等の炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数7~20のアラルキルオキシ基；

5 フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6~10のアリールオキシ基；

3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数6~10のアリールオキシ基；

10 アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2~10のアシル基；

カルボキシ基；および

15 フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

置換基を有するアルキル基としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-フルオロベンジル基、4-メチルベンジル基、フェノキシメチル基、2-オキソプロピル基、2-オキソブチル基、フェナシル基および2-カルボキシエチル基が挙げられる。

20 アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基が挙げられる。

アリール基が有していてもよい置換基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有する炭素数1~10のアルキル基；

25 メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、フルオロメチルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、2-メトキシエチル基等のフッ素原子を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基；および

30 フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

R^1 と R^2 とが互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに形成する環としては、シクロペンタン環およびシクロヘキサン環が挙げられる。

好ましい R^1 および R^2 は水素原子である。

35 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表す。置換基のうちの1つはフェニル基の2位に結合することが好ましく、置換基のうち2つは、それぞれ、フェニル基の2

位および6位に結合することが好ましい。

3つの置換基のうち、2つの置換基がハロゲン原子であることが好ましく、3つの置換基がハロゲン原子であることがより好ましい。フェニル基の2位および6位にハロゲン原子が結合していることがより好ましい。ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子が好ましく、

5

臭素原子がより好ましい。
ハロゲン原子以外の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、デシル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、シクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、

10

ノニル基、デシル基、ドデシル基等のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基；
フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基等のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基が挙げられる。

R^3 および R^4 としては、2-ブロモ-4, 6-トリフルオロメチルフェニル基、4-メチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-エチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-*tert*-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-*n*-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-クロロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル基、4-トリフルオロメチル-2, 6-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基および2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

15

20

中でも、4-*tert*-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-*n*-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル基、4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-クロロ-2, 6-ジブロモフェニル基、4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基または2, 4, 6-トリヨードフェニル基が好ましく、2, 4, 6-トリブロモフェニル基がより好ましい。

25

R^5 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状または分枝鎖状の炭素数1~4のアルキル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基である。

30

イミダゾリジン(1)の安定性の点で、 R^5 はメチル基であることが好ましい。

イミダゾリジン(1)としては、2-メトキシ-1, 3-ビス(4-*tert*-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル)イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス(4-*n*-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル)イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス(4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル)イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス(4-

35

フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス
(4-クロロ-2, 6-ジヨードフェニル) イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス
(2, 4, 6-トリフルオロフェニル) イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス
(2, 4, 6-トリクロロフェニル) イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス (2,
5 4, 6-トリブロモフェニル) イミダゾリジン、2-メトキシ-1, 3-ビス (2, 4,
6-トリヨードフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-ビス (4-tert-
ブチル-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-ビス (4-
n-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-
ビス (4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-
10 ービス (4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1,
3-ビス (4-クロロ-2, 6-ジヨードフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1,
3-ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-
ービス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-ビス
(2, 4, 6-トリブロモフェニル) イミダゾリジン、2-エトキシ-1, 3-ビス (2,
15 4, 6-トリヨードフェニル) イミダゾリジン、2-プロポキシ-1, 3-ビス (4-tert-
ブチル-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-プロポキシ-1, 3-
ービス (4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-プロポキシ-
1, 3-ビス (4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、2-プロポキシ-
1, 3-ビス (4-クロロ-2, 6-ジヨードフェニル) イミダゾリジン、2-プロ
20 ポキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) イミダゾリジン、2-プロ
ポキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) イミダゾリジン、2-プロポ
キシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリブロモフェニル) イミダゾリジンおよび2-プロ
ポキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリヨードフェニル) イミダゾリジン、2-ブトキ
シー-1, 3-ビス (4-tert-ブチル-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリジン、
25 2-ブトキシ-1, 3-ビス (4-フルオロ-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリ
ジン、2-ブトキシ-1, 3-ビス (4-ヨード-2, 6-ジブロモフェニル) イミダゾリ
ジン、2-ブトキシ-1, 3-ビス (4-クロロ-2, 6-ジヨードフェニル) イミダゾ
リジン、2-ブトキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) イミダゾリ
ジン、2-ブトキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリクロロフェニル) イミダゾリ
30 ジン、2-ブトキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリブロモフェニル) イミダゾリジンおよび
2-ブトキシ-1, 3-ビス (2, 4, 6-トリヨードフェニル) イミダゾリジンを挙げ
ることができる。

イミダゾリジン (1) は、例えば、J. Am. Chem. Soc., 127, 9079 (2005) に記載の方法に準じて製造することができる。

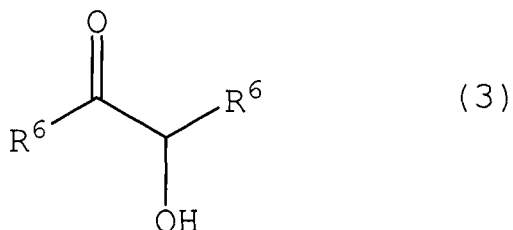
35 具体的には、1, 3-二置換イミダゾリニウムのハロゲン化物等と、水素化ナトリウム、
水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物またはカリウムメトキシド、ナトリウムメトキ

サイドなどのアルカリ金属アルコキサイド等の塩基とを R^5 OHで示されるアルコール化合物存在下に反応させる方法；1, 3-二置換イミダゾリン-2-イリデンと、アルコール化合物とを反応させる方法が挙げられる。

つづいて、イミダゾリジン（1）の存在下に、アルデヒド化合物のカップリング反応を行う α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法について説明する。

アルデヒド化合物は、ホルミル基を少なくとも1つ有する化合物である。カップリング反応は、同一のアルデヒド化合物がカップリングするホモカップリング反応および異なるアルデヒド化合物がカップリングするクロスカップリング反応を含む。

ホモカップリング反応としては、式（2）で示されるアルデヒド化合物（以下、アルデヒド（2）と略記する。）のホモカップリング反応が挙げられる。アルデヒド（2）のホモカップリング反応により、式（3）

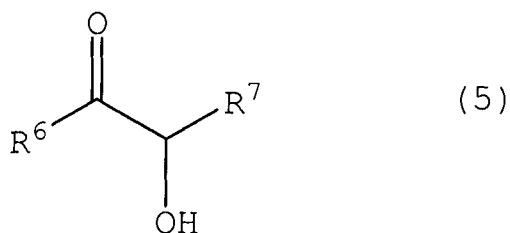


（式中、 R^6 は上記と同一の意味を表わす。）

で示される α -ヒドロキシケトン化合物（以下、 α -ヒドロキシケトン（3）と略記する。）が得られる。

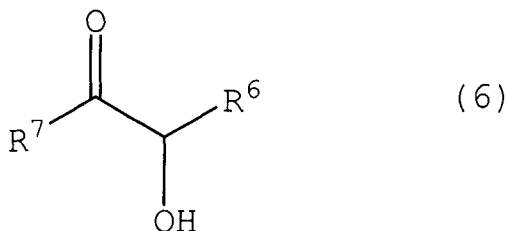
クロスカップリング反応としては、アルデヒド（2）と式（4）で示されるアルデヒド化合物（以下、アルデヒド（4）と略記する。）とのクロスカップリング反応が挙げられる。

アルデヒド（2）とアルデヒド（4）とのクロスカップリング反応により、式（5）



（式中、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。）

で示される α -ヒドロキシケトン化合物、式（6）



（式中、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。）

で示される α -ヒドロキシケトン化合物またはそれらの混合物が生成する。生成比率は、

置換基 R^6 および R^7 の種類により異なり、それらのいずれかが選択的に生成することがある。

R^6 および R^7 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、デシル基、シクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。

アルキル基の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等のフッ素原子を有していてもよい炭素数1~6のアルコキシ基；ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数7~20のアラルキルオキシ基；3-フェノキシベンジルオキシ基等の炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数7~20のアラルキルオキシ基；

フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6~10のアリールオキシ基；

3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数6~10のアリールオキシ基；

アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等の炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2~10のアシル基；

メチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基等の炭素数1~10のアルキルチオ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2~10のアルコキシカルボニル基；および

フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

置換基を有するアルキル基としては、クロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、1-エトキシカルボニル-2, 2-ジメチル-3-シクロプロピル基および2-メチルチオエチル基が挙げられる。

R^6 および R^7 で示されるアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基が挙げられる。

アリール基の置換基としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基等のフッ素原子を有する炭素数1~10のアルキル基；

メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等の炭素数1~10のアルコキ

シ基を有する炭素数1～10のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等のフッ素原子または炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基；

フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基；

3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数6～10のアリールオキシ基；

アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等の炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基；

ニトロ基；

フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；および、
メチレンジオキシ基等の炭素数1～6のアルキレンジオキシ基が挙げられる。

置換基を有するアリール基としては、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基および3-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

R^6 および R^7 で示されるヘテロアリール基としては、ピリジル基、フリル基、5-メチルフリル基等の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも一つ含む炭素数4～10のヘテロアリール基等が挙げられる。

ヘテロアリール基の置換基としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基等のフッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基；

メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等の炭素数1～10のアルコキシ基を有する炭素数1～10のアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等のフッ素原子または炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基；

フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基；

3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数6～10のアリールオキシ基；

アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等の炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基；

ニトロ基；および

5 フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

置換基を有するヘテロアリール基としては、2-クロロピリジル基が挙げられる。

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、シクロペンタンカルボアルデヒド、シクロヘキサンカルボアルデヒド、2-メチルプロパナール、2, 2-ジメチルプロパナール、3-メチルチオ
10 プロパナール、2, 2-ジメチルブタナール、1-メチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、2, 2-ジメチルノナナール、2, 2-ジメチル-3-オキソプロパン酸メチル等の脂肪族アルデヒド；

ベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、4-ニトロベンズアルデヒド、3-
15 ブロモベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、3-メトキシベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリメトキシベンズアルデヒド、3, 4-メチレンジオキシベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド；

および、ピコリンアルデヒド、ニコチンアルデヒド等のヘテロ芳香族アルデヒドなどが挙げられる。

ホルムアルデヒドとしては、ホルムアルデヒドの重合物、ホルムアルデヒドの環状物、
20 ホルムアルデヒドの水和物、ホルムアルデヒドとアルコールとのヘミアセタール、ホルムアルデヒドとアルコールとのジアセタール、ホルムアルデヒドとアルキレンジオールとの環状アセタール等が挙げられる。具体例としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ホルマリン水溶液、メトキシメタノール、エトキシメタノール、プロポキシメタノール、イソプロポキシメタノール、ブトキシメタノール、イソブトキシメ
25 タノール、t-ブトキシメタノール、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジプロポキシメタン、ジイソプロポキシメタン、ジブトキシメタン、ジイソブトキシメタン、ジ-t-ブトキシメタン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンが挙げられる。取り扱いやすさや入手の容易さの観点から、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ホルマリン水溶液、メトキシメタノール及びジメトキシメタンが好ましい。

30 アルデヒド化合物は、市販品でもよいし、公知の方法により製造してもよい。

アルデヒド化合物のカップリング反応は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；
ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；

ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒；

35 ジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；

酢酸エチル等のエステル溶媒；

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒；

メタノール、エタノール等のアルコール溶媒；および、水が挙げられる。

溶媒の使用量は、容積効率を考慮すると、イミダゾリジン（１）１重量部に対して、１
５ ００重量部以下であることが好ましい。

ホモカップリング反応の場合のイミダゾリジン（１）の使用量は、アルデヒド化合物１
モルに対して、通常、０．０００５～１モルであり、好ましくは０．００１～０．３モル
である。

クロスカップリング反応の場合のイミダゾリジン（１）の使用量は、アルデヒド（２）
１０ 及びアルデヒド（４）のうち使用量の少ないアルデヒド化合物１モルに対して、通常、０．
０００５～１モルであり、好ましくは０．００１～０．５モルである。

クロスカップリング反応の場合、アルデヒド（２）の使用量は、アルデヒド（４）１モ
ルに対して、１モル以上が好ましい。

カップリング反応の反応温度は、通常、－２０～２００℃である。

１５ カップリング反応は、通常、アルデヒド化合物とイミダゾリジン（１）と、必要に応じて
溶媒とを、混合する方法により実施することができる。アルデヒド化合物、イミダゾリ
ジン（１）及び溶媒の混合順序は制限されない。

ホモカップリング反応の場合、アルデヒド化合物に、イミダゾリジン（１）を加える方
法が好ましい。

２０ クロスカップリング反応の場合、２種のアルデヒド化合物の混合物にイミダゾリジン
（１）を加えてもよいし、一方のアルデヒド化合物に、イミダゾリジン（１）と他方のア
ルデヒド化合物とを同時並行的に加えてもよい。

クロスカップリング反応においては、副反応として、それぞれのアルデヒド化合物のホ
モカップリング反応が起こることがあるが、ホモカップリング反応の進行を抑制するため、
２５ ホモカップリング反応が進行しにくいアルデヒド化合物に、イミダゾリジン（１）とホモ
カップリング反応が進行しやすいアルデヒド化合物とを同時並行的に加えることが好まし
い。

アルデヒド（２）とアルデヒド（４）とのクロスカップリング反応であって、アルデヒ
ド（４）がホルムアルデヒドである場合、ホルムアルデヒドに、イミダゾリジン（１）と
３０ アルデヒド（２）とを同時並行的に加えることが好ましい。

カップリング反応は、常圧下で行ってもよいし、加圧下で行ってもよい。

カップリング反応の進行は、ガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層
クロマトグラフィ、NMR等の通常の分析手段により確認することができる。

反応終了後、例えば、得られた反応混合物を濃縮することにより、 α -ヒドロキシケト
３５ ン化合物を取り出すことができる。取り出した α -ヒドロキシケトン化合物は、蒸留、カ
ラムクロマトグラフィ、晶析等の精製手段により、さらに精製してもよい。

α -ヒドロキシケトン化合物としては、2-ヒドロキシアセトアルデヒド、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-3-ヘキサノン、1, 6-ジメチルチオ-4-ヒドロキシ-3-ヘキサノン、5-ヒドロキシ-4-オクタノン、2-ヒドロキシ-1-フェニルエタノン、2-ヒドロキシ-1-(4-クロロフェニル)エタノン、2-ヒドロキシ-1-(2-フルオロフェニル)エタノン、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノール、1-ヒドロキシ-2-プロパノン、1-ヒドロキシ-2-ブタノン、1-ヒドロキシ-2-ペンタノンおよび2-ヒドロキシ-1-シクロヘキサノンが挙げられる。

つづいて、イミダゾリジン(1)の存在下に、アルコール化合物と、酸素と、アルデヒド化合物とを混合するカルボン酸エステル化合物の製造方法について説明する。

アルデヒド化合物は、ホルミル基を少なくとも1つ有する化合物であり、好ましくは、式(7)で示される化合物(以下、化合物(7)と記すことがある。)である。

R^8 で表される置換基を有していてもよい炭化水素基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基及び置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。

R^8 において、置換基を有していてもよいアルキル基における、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基及びデシル基等の直鎖状又は分枝鎖状の炭素数1~12のアルキル基、シクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びメンチル基等の環状の炭素数3~12のアルキル基が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、下記群G1から選ばれる基が挙げられる。

<群G1>

フッ素原子を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、

炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数7~20のアラルキルオキシ基、

炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数7~20のアラルキルオキシ基、

炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6~10のアリールオキシ基、

炭素数6~10のアリールオキシ基を有する炭素数6~10のアリールオキシ基、

炭素数1~10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2~10のアシル基、

炭素数1~10のアルキルチオ基、

炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、

炭素数2~20のアリール基、

炭素数5~20のヘテロアリール基、

及び

ハロゲン原子。

群G 1において、フッ素原子を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基及びトリフルオロメチルオキシ基が挙げられ、

- 5 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数7～20のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基及び4-メトキシベンジルオキシ基が挙げられ、

炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数7～20のアラルキルオキシ基としては、3-フェノキシベンジルオキシ基が挙げられ、

- 10 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基及び4-メトキシフェノキシ基が挙げられ、

炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数2～10のアリールオキシ基としては、3-フェノキシフェノキシ基が挙げられ、

- 15 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基及び4-メトキシベンゾイル基が挙げられ、

- 20 炭素数1～10のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基及びイソプロピルチオ基が挙げられ、

炭素数2～10のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が挙げられ、

炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基が挙げられ、

- 25 炭素数5～20のヘテロアリール基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、3-キノリル基及び4-キノリル基が挙げられ、

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

- 群G 1から選ばれる基を有するアルキル基としては、クロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、フェニルメチル基、2-ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基、1-エトキシカルボニル-2, 2-ジメチル-3-シクロプロピル基及び2-メチルチオエチル基が挙げられる。

- 30 R⁸において、置換基を有していてもよいアルケニル基における、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-シクロヘキセニル基等の直鎖状、分枝鎖状又は環状の炭素数2～12のアルケニル基が挙げられる。

アルケニル基が有していてもよい置換基としては、上述した群G 1 から選ばれる基が挙げられる。

群G 1 から選ばれる基を有するアルケニル基としては、2-クロロビニル基及び2-トリフルオロメチルビニル基が挙げられる。

- 5 R^8 において、置換基を有していてもよいアリール基における、アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基及びスチリル基等の炭素数6～20のアリール基が挙げられる。

アリール基が有していてもよい置換基としては、下記群G 2 から選ばれる基が挙げられる。

10 <群G 2>

フッ素原子又は炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、

炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基、

炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数6～10のアリールオキシ基、

- 15 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基、

炭素数1～6のアルキレンジオキシ基

ニトロ基、

及び

ハロゲン原子。

- 20 群G 2 において、フッ素原子又は炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、フルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基及びメトキシエトキシ基が挙げられ、

- 25 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数6～10のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基及び4-メトキシフェノキシ基が挙げられ、

炭素数6～10のアリールオキシ基を有する炭素数6～10のアリールオキシ基としては、3-フェノキシフェノキシ基が挙げられ、

- 30 炭素数1～10のアルコキシ基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基及び4-メトキシベンジルカルボニル基が挙げられ、

炭素数1～6のアルキレンジオキシ基としては、メチレンジオキシ基及びエチレンジオキシ基が挙げられ、

- 35 ハロゲン原子としては、フッ素原子及び塩素原子が挙げられる。

群G 2 から選ばれる基を有するアリール基としては、4-クロロフェニル基、4-メト

キシフェニル基及び3-フェノキシフェニル基が挙げられる。

R⁸ で表される置換基を有していてもよいヘテロアリール基における、ヘテロアリール基としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも一個含む炭素数4～10のヘテロアリール基が挙げられ、具体的には、2-ピリジル基、3-ピリジル、4-ピリジル、2-フリル基、3-フリル基、5-メチル-2-フリル基及び2-クロロ-3-ピリジニル基が挙げられる。

nが0を表す化合物(7)としては、ベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、2, 4-ジクロロベンズアルデヒド、2-ニトロベンズアルデヒド、2-ナフチルベンズアルデヒド、2-ピリジルアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロピルアルデヒド、イソプロピルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、n-ペンチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、4-(メチルチオ)-1-ブタナール、アクロレイン及び3-フェニル-2-プロペンアルデヒドが挙げられる。

nが0を表す化合物(7)は、市販品でもよいし、公知の方法に準じて製造してもよい。公知の方法としては、アルキルアルコールやベンゼンメタノールを酸化する方法、アルケンの末端2重結合をヒドロホルミル化する方法、及びアルカンのメチル部分をジハロゲン化したのち加水分解する方法が挙げられる。

nが1を表す化合物(7)としては、フェニルグリオキサル、4-クロロフェニルグリオキサル、2-メチルフェニルグリオキサル、4-フルオロフェニルグリオキサル、2-メトキシフェニルグリオキサル、2, 4-ジクロロフェニルグリオキサル、2-ニトロフェニルグリオキサル、2-ナフチルグリオキサル、2-ピリジニルグリオキシルアルデヒド、メチルグリオキサル、エチルグリオキサル、n-プロピルグリオキサル、イソプロピルグリオキサル、シクロヘキシルグリオキサル、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタナール、ビニルグリオキサル及びスチリルグリオキサルが挙げられる。

nが1を表す化合物(7)は、市販品でもよいし、公知の方法に準じて製造してもよい。公知の方法としては、ケトアルコールを金属触媒の存在下に酸素酸化する方法(例えば、特開2000-336055号公報)等が挙げられる。

アルコール化合物としては、式(8)で示される化合物(以下、化合物(8)と記すことがある)が好ましい。

R⁹ で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、R⁸ における置換基を有していてもよいアルキル基と同じものが挙げられる。

化合物(8)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエタノール及び2-ピリジンメタノール

が挙げられる。

化合物（８）は、市販品でもよいし、公知の方法に準じて製造してもよい。公知の方法としては、アルカン又はアルキル置換ベンゼンを部分酸化する方法、アルケンの２重結合に水を付加する方法、及び醗酵法で製造する方法が挙げられる。

- ５ アルコール化合物の使用量は、アルデヒド化合物１モルに対して、好ましくは１モル以上であり、経済性の点で１００モル以下が好ましい。

化合物（１）の使用量は、アルデヒド化合物１モルに対して、好ましくは０．００１モル～０．５モルであり、より好ましくは０．００５モル～０．１モルである。

- １０ 酸素は、酸素ガスであってもよいし、窒素等の不活性ガスにより希釈された酸素ガスであってもよいし、大気に含まれる酸素であってもよい。また、大気に含まれる酸素を窒素等の不活性ガスにより希釈された酸素であってもよい。

酸素の使用量は、アルデヒド化合物１モルに対して、好ましくは、１モル～１００モルである。

反応は、さらに溶媒（但し、アルコール溶媒を除く）の存在下に行うこともできる。

- １５ 溶媒としては、反応を阻害しない溶媒であれば制限されず、テトラヒドロフラン、メチル *tert*-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶媒、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒、及びこれらの混合溶媒が挙げられる。

- ２０ 溶媒の使用量は、アルデヒド化合物１重量部に対して、１００重量部以下とすることが好ましい。

反応において、アルデヒド化合物、アルコール化合物、化合物（１）及び酸素の混合順序は制限されない。好ましくは、アルデヒド化合物と、アルコール化合物と、化合物（１）と、必要に応じて溶媒とを混合し、得られる混合物に酸素を添加する方法が挙げられる。

- ２５ 反応は、減圧下、常圧下または加圧下で行われる。好ましくは常圧下又は加圧下で行われる。

反応温度は、好ましくは－２０℃～１５０℃、より好ましくは０～１００℃である。反応温度が－２０℃よりも高い場合は、反応の反応速度が速くなる傾向にあり、反応温度が１５０℃よりも低い場合は、反応の選択率が増加する傾向にある。

- ３０ 反応の進行は、ガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、核磁気共鳴スペクトル分析、赤外吸収スペクトル分析等の分析手段により確認することができる。

反応終了後、酸素を、得られる反応混合物から気体として容易に除去することができる。得られる反応混合物を、例えば、必要に応じて濃縮処理した後、冷却処理等を行うことにより、カルボン酸エステル化合物を取り出すこともできる。

- ３５ 取り出したカルボン酸エステル化合物は、蒸留、カラムクロマトグラフィ、結晶化など

の精製手段により、精製してもよい。

カルボン酸エステル化合物は、アルデヒド化合物が化合物（７）であり、アルコール化合物が化合物（８）である場合には、式（９）で示される化合物（以下、化合物（９）と記すことがある）である。

- 5 n が 0 を表す化合物（９）としては、安息香酸メチル、４－クロロ安息香酸メチル、２－メチル安息香酸メチル、４－フルオロ安息香酸メチル、４－メトキシ安息香酸メチル、２－ニトロ安息香酸メチル、２，４－ジクロロ安息香酸メチル、２－ナフタレンカルボン酸メチル、２－ピリジンカルボン酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ブタン酸メチル、ペンタン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘプタン酸メチル、オクタン酸メチル、
10 シクロヘキサン酸メチル、４－（メチルチオ）ブタン酸メチル、３－ブテン酸メチル、アクリル酸メチル、３－フェニル－２－プロペン酸メチル、安息香酸エチル、４－クロロ安息香酸エチル、２－メチル安息香酸エチル、４－フルオロ安息香酸エチル、４－メトキシ安息香酸エチル、２－ニトロ安息香酸エチル、２，４－ジクロロ安息香酸エチル、２－ナフタレンカルボン酸エチル、２－ピリジンカルボン酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸
15 エチル、ブタン酸エチル、ペンタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、オクタン酸エチル、シクロヘキサン酸エチル、４－（メチルチオ）ブタン酸エチル、３－ブテン酸エチル、アクリル酸エチル、３－フェニル－２－プロペン酸エチル、安息香酸ベンジル、４－クロロ安息香酸ベンジル、２－メチル安息香酸ベンジル、４－フルオロ安息香酸ベンジル、４－メトキシ安息香酸ベンジル、２－ニトロ安息香酸ベンジル、２，４－ジ
20 クロロ安息香酸ベンジル、２－ナフタレンカルボン酸ベンジル、２－ピリジンカルボン酸ベンジル、酢酸ベンジル、プロピオン酸ベンジル、ブタン酸ベンジル、ペンタン酸ベンジル、ヘキサン酸ベンジル、ヘプタン酸ベンジル、オクタン酸ベンジル、シクロヘキサン酸ベンジル、４－（メチルチオ）ブタン酸ベンジル、３－ブテン酸ベンジル、アクリル酸ベンジル及び３－フェニル－２－プロペン酸ベンジルが挙げられる。
- 25 n が 1 を表す化合物（９）としては、ベンゾイルギ酸メチル、４－クロロベンゾイルギ酸メチル、２－メチルベンゾイルギ酸メチル、４－フルオロベンゾイルギ酸メチル、４－メトキシベンゾイルギ酸メチル、２－ニトロベンゾイルギ酸メチル、２，４－ジクロロベンゾイルギ酸メチル、２－ナフトイルギ酸メチル、 α －オキソ－２－ピリジン酢酸メチル、ピルビン酸メチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソペンタン酸メチル、３－メチル
30 ル－２－オキソブタン酸メチル、 α －オキソ－シクロヘキサン酢酸メチル、４－（メチルチオ）－２－オキソブタン酸メチル、２－オキソ－３－ブテン酸メチル、２－オキソ－４－フェニル－３－ブテン酸メチル、ベンゾイルギ酸エチル、４－クロロベンゾイルギ酸エチル、２－メチルベンゾイルギ酸エチル、４－フルオロベンゾイルギ酸エチル、４－メトキシベンゾイルギ酸エチル、２－ニトロベンゾイルギ酸エチル、２，４－ジクロロベン
35 ズイルギ酸エチル、２－ナフトイルギ酸エチル、 α －オキソ－２－ピリジン酢酸エチル、ピルビン酸エチル、２－オキソブタン酸エチル、２－オキソペンタン酸エチル、３－メチ

ル-2-オキソブタン酸エチル、 α -オキソ-シクロヘキサン酢酸エチル、4-(メチルチオ)-2-オキソブタン酸エチル、2-オキソ-3-ブテン酸エチル、2-オキソ-4-フェニル-3-ブテン酸エチル、ベンゾイルギ酸ベンジル、4-クロロベンゾイルギ酸ベンジル、2-メチルベンゾイルギ酸ベンジル、4-フルオロベンゾイルギ酸ベンジル、
5 4-メトキシベンゾイルギ酸ベンジル、2-ニトロベンゾイルギ酸ベンジル、2,4-ジクロロベンゾイルギ酸ベンジル、2-ナフトイルギ酸ベンジル、 α -オキソ-2-ピリジン酢酸ベンジル、ピルビン酸ベンジル、2-オキソブタン酸ベンジル、2-オキソペンタン酸ベンジル、3-メチル-2-オキソブタン酸ベンジル、 α -オキソ-シクロヘキサン酢酸ベンジル、4-(メチルチオ)-2-オキソブタン酸ベンジル、2-オキソ-3-ブテン酸ベンジル及び2-オキソ-4-フェニル-3-ブテン酸ベンジルが挙げられる。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

(参考例) <1, 3-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)イミダゾリニウムクロライドの合成>

15 窒素置換した300 mLフラスコに、2, 4, 6-トリブロモアニリン25 g、クロロホルム200 gおよびトリエチルアミン9.2 gを仕込んだ。得られた混合物に、オキサリルクロライド11.5 gを0℃で30分間かけて滴下した。得られた混合物を、0℃で2時間攪拌した後、さらに室温で18時間攪拌した。得られた反応混合物に水を100 g加えることにより、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過により回収した後、得られた
20 結晶を水10 g、ジエチルエーテル20 gで洗浄し、さらに乾燥することにより、白色結晶20.4 gを得た。得られた白色結晶は、GC-MSより、N, N'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)エタンジアミドであることを確認した。収率は76%であった。
MS (m/z): 713 (M⁺)

200 mLステンレス製オートクレーブに、上記で得たN, N'-ビス(2, 4, 6-トリ
25 ブロモフェニル)エタンジアミド10.1 gと、BH₃・テトラヒドロフランの1M溶液85 mLとを仕込んだ。得られた混合物を75℃で16時間加熱攪拌した。室温まで冷却したのち、反応溶液を、メタノール170 gおよび35重量%塩酸8.5 gの混合液中に少しずつ添加攪拌した。得られた反応液を濃縮し、残渣にさらにメタノール150 gを加え、再度、濃縮することにより、白色結晶9.1 gを得た。収率は89%であった。

30 得られた結晶は、GC-MSより、N, N'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩であることを確認した。

MS (m/z): 685 (M⁺、フリーアミン)

窒素置換した200 mLフラスコに、上記で得たN, N'-ビス(2, 4, 6-トリ
35 ブロモフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩9 gと、オルトギ酸トリエチル100 gとを仕込み、得られた混合物を1時間還流した後、室温まで冷却することにより、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過により回収した。得られた結晶をテトラヒドロフラン1

0 g で洗浄した後、乾燥して、白色結晶を 3.1 g 得た。得られた結晶は、¹H-NMR より、1, 3-ビス [(2, 4, 6-トリブromo) フェニル] イミダゾリニウムクロライドであることを確認した。収率は 32% であった。

¹H-NMR (δ/ppm、ジメチルスルホキシド (DMSO)-d₆、テトラメチルシラン基準): 4.66 (s, 4H), 8.3 (s, 4H), 9.70 (s, 1H)

(実施例 1)

窒素置換した 50 mL フラスコに、1, 3- [ビス (2, 4, 6-トリブromo) フェニル] イミダゾリニウムクロライド 3.1 g およびメタノール 40 g を仕込んだ。得られた混合物を 5℃ に冷却し、30% カリウムメトキシドのメタノール溶液 1.0 g を 15 分かけて滴下した。得られた混合物を 5℃ で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、残渣に、トルエン 40 g を加え、析出した固体を濾過により除去した。得られた濾液を濃縮し、2-メトキシ-1, 3- [ビス (2, 4, 6-トリブromo) フェニル] イミダゾリジンの無色結晶 2.1 g を得た。収率は 69% であった。

¹H-NMR (δ/ppm、d₈-テトラヒドロフラン (THF)、テトラメチルシラン基準): 3.04 (s, 3H), 3.37-3.53 (m, 2H), 4.02-4.18 (m, 2H), 6.35 (s, 1H), 7.91 (s, 4H)

(実施例 2)

二酸化炭素置換した 100 mL フラスコに、3-メチルチオプロパナール 10.0 g、パラホルムアルデヒド 3.7 g およびトルエン 20 g を仕込んだ。得られた混合物を 65℃ に調整し、2-メトキシ-1, 3- [ビス (2, 4, 6-トリブromo) フェニル] イミダゾリジン 1.1 g とトルエン 16.4 g の溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、得られた混合物を 65℃ で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールを含む反応混合物を得た。ガスクロマトグラフィ内部標準法による分析の結果、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールの収率は 68% であった。

(実施例 3)

二酸化炭素置換した 100 mL フラスコに、3-メチルチオプロパナール 10.0 g、37% ホルマリン水 9.4 g およびトルエン 20 g を仕込んだ。得られた混合物を 65℃ に調整し、2-メトキシ-1, 3- [ビス (2, 4, 6-トリブromo) フェニル] イミダゾリジン 1.1 g とトルエン 15.8 g の溶液を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、得られた混合物を 65℃ で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールを含む反応混合物を得た。ガスクロマトグラフィ内部標準法による分析の結果、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールの収率は 30% であり、3-メチルチオプロパナールが 60% 回収された。

(参考例 2) < 1, 3-ビス (4-ドデシル-2, 6-ジブromoフェニル) イミダゾリニウムクロライドの合成 >

窒素置換した300 mLフラスコに、4-ドデシルアニリン9.3 g、クロロホルム150 gおよびトリエチルアミン4.3 gを仕込んだ。得られた混合物に、オキザリルクロライド5.4 gを0℃で30分かけて滴下した。得られた混合物を、0℃で2時間攪拌した後、さらに室温で18時間攪拌した。得られた反応混合物に水を100 g加えると、結晶は析出せず、油層はエマルジョン状態となり、水層と分液した。水層を分液後、さらに水50 gで油層を水洗、分液した。次いで、油層を濃縮、乾燥して、薄茶色の結晶としてN, N'-ビス(4-ドデシルフェニル)エタンジアミド11.4 gを得た。

200 mLステンレス製オートクレーブに、上記で得たN, N'-ビス(4-ドデシルフェニル)エタンジアミド9 gと、BH₃・テトラヒドロフランの1 M溶液100 mLとを仕込んだ後、75℃で16時間加熱攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却したのち、得られた混合物を、メタノール170 gおよび35重量%塩酸8.5 gの混合液に少しずつ添加しながら攪拌した。得られた反応混合物から軽沸物を留去し、残渣にメタノール150 gを加えた。得られた混合物から、軽沸物を留去することにより、白色結晶5.0 gを得た。収率は58%であった。

得られた結晶は、¹H-NMRより、N, N'-ビス(4-ドデシルフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩であることを確認した。

¹H-NMR (δ/ppm, CDCl₃, テトラメチルシラン基準): 0.95 (m, 6H), 1.4-1.7 (m, 40H), 2.48-2.54 (m, 4H), 3.90 (s, 4H), 7.0-7.3 (m, 8H)

窒素置換した50 mLフラスコに、上記で得たN, N'-ビス(4-ドデシルフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩2 gと、クロロホルム20 gとを仕込んだ。得られた混合物に、N-ブロモスクシンイミド2.5 gを少しずつ加えた。得られた混合物を70℃まで昇温し、同温度で1時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却後、水20 gを加え、洗浄し、分液した。得られたクロロホルム層を水で洗浄し、分液した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、褐色オイルとしてN, N'-ビス(4-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩3.2 gを得た。

窒素置換した100 mLフラスコに、上記で得たN, N'-ビス(4-ドデシル-2, 6-ジブロモフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸塩の全量、オルトギ酸トリエチル20 gおよび濃塩酸720 mgを仕込んだ。得られた混合物を、発生するエタノールを除きながら1時間還流した。得られた反応混合物を室温まで冷却することにより、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過操作により回収した。得られた回収物をジエチルエーテル10 gで洗浄後、乾燥することにより、白色結晶を1.5 g得た。得られた結晶は、¹H-NMRより、1, 3-ビス[(4-ドデシル-2, 6-ジブロモ)フェニル]イミダゾリニウムクロライドであることを確認した。収率は45%であった(N, N'-ビス(4-ドデシルフェニル)-1, 2-エタンジアミン塩酸基準)。

¹H-NMR (δ/ppm, CDCL₃, テトラメチルシラン基準): 0.90 (m, 6H), 1.2–1.8 (m, 40H), 2.50–2.56 (m, 4H), 4.70 (s, 4H), 7.49 (bs, 4H), 10.19 (s, 1H) —

(実施例4)

- 5 窒素置換した50mLフラスコに、1, 3- [ビス (4-n-ドデシル-2, 6-ジブ
ロモ)フェニル]イミダゾリニウムクロライド214mgおよびトルエン5gを仕込んだ。
得られた混合物を室温で攪拌下、30%カリウムメトキシドのメタノール溶液60mgを
加えた。得られた混合物を室温で1時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、残渣に、トルエ
ン10gを加え、析出した固体をデカンテーションにより除去した。得られた溶液を濃縮
10 し、2-メトキシ-1, 3- [ビス (4-n-ドデシル-2, 6-ジブロモ) フェニル]
イミダゾリジンを淡黄色オイルとして200mgを得た。収率は94%であった。

¹H-NMR (δ/ppm, CDCL₃, TMS基準): 0.8–1.65 (m, 46H) 、
2.45 (s, 3H), 2.48–2.72 (m, 4H), 3.49–3.70 (m, 2H),
3.98–4.18 (m, 2H), 6.55 (d, 1H), 7.20–7.49 (m, 4H)

- 15 (実施例5)

- 窒素置換した50mLフラスコに、3-メチルチオプロパナール1.0g、パラホルム
アルデヒド430mgおよびトルエン2gを仕込んだ。得られた混合物を60℃に調整し、
2-メトキシ-1, 3- [ビス (4-n-ドデシル-2, 6-ジブロモ) フェニル] イミ
ダゾリジン87mgを加え、60℃で8時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷
却し、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールを含む反応混合物を得た。ガス
20 クロマトグラフィ内部標準法による分析の結果、4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-
ブタノールの収率は45%であった。また、3-メチルチオプロパナールのホモカップリ
ング反応により得られた1, 6-ビス (メチルチオ)-4-ヒドロキシ-3-ヘキサノ
ンの収率は20%であった。

- 25 <実施例6>

50mLフラスコに、フェニルグリオキザール-水和物150mg、2-メトキシ-1,
3- [ビス (2, 4, 6-トリブロモ) フェニル] イミダゾリジン7mg、メタノール1
50mg及びテトラヒドロフラン2gを仕込んだ。得られた混合物を空気雰囲気、50℃
に調整し、6時間攪拌した。

- 30 得られた反応混合物を、ガスクロマトグラフィ内部標準法による分析の結果、ベンゾイ
ルギ酸メチルの収率は33%であった。フェニルグリオキザールが61%回収された。

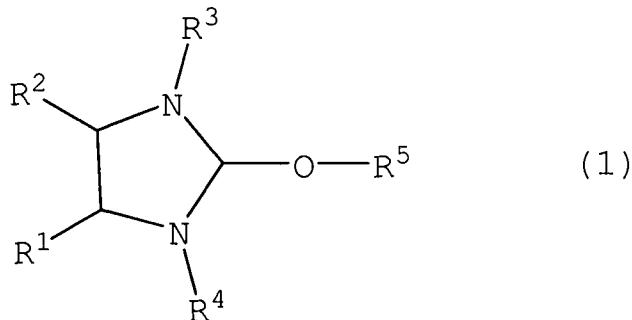
産業上の利用可能性

- 35 本発明のイミダゾリジン化合物は、調製が容易であり、工業的に有利にα-ヒドロキシ
ケトン化合物を製造することができる。

請 求 の 範 囲

[請求項 1]

5 式 (1)



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を表わすか、あるいは、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、それらが結合する炭素原子とともに環を形成する。

10 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表わし、 R^5 はアルキル基を表わす。)で示されるイミダゾリジン化合物。

[請求項 2]

15 R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、その置換基のうちの1つが2位に結合し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表す請求項1記載のイミダゾリジン化合物。

[請求項 3]

20 R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、少なくとも3つの置換基を有し、その置換基のうちの2つが2位および6位に結合し、かつ、少なくとも1つの置換基がハロゲン原子であるフェニル基を表す請求項1又は2に記載のイミダゾリジン化合物。

[請求項 4]

ハロゲン原子が臭素原子である請求項1～3のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

[請求項 5]

25 R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、4-tert-ブチル-2,6-ジブromofenil基、4-n-ドデシル-2,6-ジブromofenil基、4-フルオロ-2,6-ジブromofenil基、4-クロロ-2,6-ジブromofenil基、4-ヨード-2,6-ジブromofenil基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,4,6-トリブromofenil基または2,4,6-トリヨードフェニル基である請求項1～4のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

30

[請求項6]

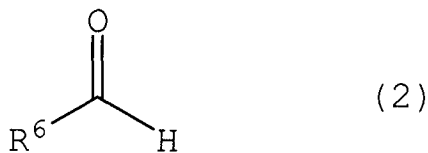
R^3 および R^4 が、それぞれ独立して、4-tert-ブチル-2,6-ジブロモフェニル基、4-フルオロ-2,6-ジブロモフェニル基、4-クロロ-2,6-ジブロモフェニル基、4-ヨード-2,6-ジブロモフェニル基、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,4,6-トリブロモフェニル基または2,4,6-トリヨードフェニル基である請求項1～5のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物。

[請求項7]

請求項1～6のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物の存在下に、アルデヒド化合物のカップリング反応を行うことを特徴とする α -ヒドロキシケトン化合物の製造方法。

[請求項8]

アルデヒド化合物のカップリング反応が、式(2)

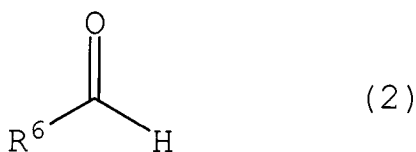


(式中、 R^6 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。)

で示されるアルデヒド化合物のホモカップリング反応である請求項7記載の製造方法。

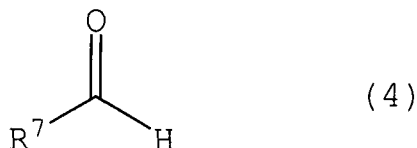
[請求項9]

アルデヒド化合物のカップリング反応が、式(2)



(式中、 R^6 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。)

で示されるアルデヒド化合物と式(4)



(式中、 R^7 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表わす。ただし R^7 は R^6 とは異なる。)

で示されるアルデヒド化合物とのクロスカップリング反応である請求項7記載の製造方法。

[請求項10]

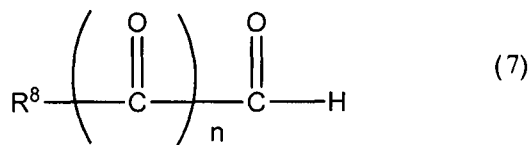
式(2)で示されるアルデヒド化合物が、3-メチルチオプロパナールであり、式(4)で示されるアルデヒド化合物がホルムアルデヒドであり、 α -ヒドロキシケトン化合物が4-(メチルチオ)-2-オキソ-1-ブタノールである請求項9記載の製造方法。

[請求項11]

- 5 請求項1～6のいずれかに記載のイミダゾリジン化合物の存在下、アルコール化合物と、酸素と、アルデヒド化合物とを混合することを特徴とするカルボン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項12]

アルデヒド化合物が、式(7)



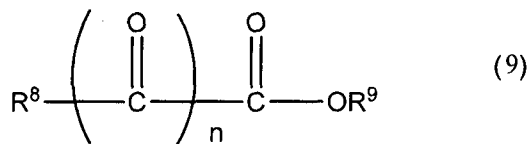
10

(式中、 R^8 は置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表す。 n は0又は1を表す。)

で示される化合物であり、アルコール化合物が、式(8)



- 15 (式中、 R^9 は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)
で示される化合物であり、カルボン酸エステル化合物が、式(9)



(式中、 R^8 、 R^9 及び n はそれぞれ上記と同義である。)
で示される化合物である請求項11記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D233/02(2006.01)i, C07C319/20(2006.01)i, C07C323/22(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D233/02, C07C319/20, C07C323/22, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/041767 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 15 April 2010 (15.04.2010), & JP 2010-111655 A & US 2011/0178309 A1 & EP 2344437 A1 & CN 102177125 A	1-10 11-12
X A	WO 2012/026617 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 01 March 2012 (01.03.2012), & JP 2013-32328 A & US 2013/0150611 A & EP 2609067 A1 & SG 187189 A & CN 103080064 A	1-6, 11-12 7-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2013 (19.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D233/02 (2006.01)i, C07C319/20 (2006.01)i, C07C323/22 (2006.01)i, C07B61/00 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D233/02, C07C319/20, C07C323/22, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)
CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2010/041767 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2010.04.15, & JP 2010-111655 A & US 2011/0178309 A1 & EP 2344437 A1 & CN 102177125 A	1-10 11-12
X A	WO 2012/026617 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2012.03.01, & JP 2013-32328 A & US 2013/0150611 A & EP 2609067 A1 & SG 187189 A & CN 103080064 A	1-6, 11-12 7-10

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

春日 淳一

4 P

4 8 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2