

【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 18 年 1 月 5 日 (2006.1.5)

【公表番号】特表 2005-510551 (P2005-510551A)

【公表日】平成 17 年 4 月 21 日 (2005.4.21)

【年通号数】公開・登録公報 2005-016

【出願番号】特願 2003-547342 (P2003-547342)

【国際特許分類】

C 0 7 C 37/11 (2006.01)

C 0 7 C 37/00 (2006.01)

C 0 7 C 37/50 (2006.01)

C 0 7 C 37/62 (2006.01)

C 0 7 C 39/15 (2006.01)

C 0 7 C 39/367 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 37/11

C 0 7 C 37/00

C 0 7 C 37/50

C 0 7 C 37/62

C 0 7 C 39/15

C 0 7 C 39/367

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 7 月 21 日 (2005.7.21)

【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

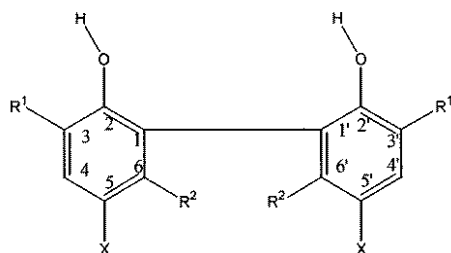
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の化合物を製造する方法であって、

【化 1】



I

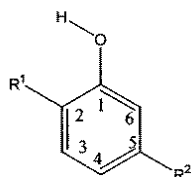
(式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、
 R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、
 X は H、Cl、Br、または I である)

(1) X が C l である場合、

(a) 式 I I の化合物

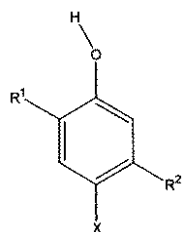
【化 2】



II

を、その 4 位で塩素化して式 I I I の化合物を生成する工程、

【化 3】



III

(式中、X は C l である)

(b) X が C l である式 I I I の化合物を酸化カップリングさせて、X が C l である式 I の化合物を生成する工程、

(2) X が H である場合、

(a) 式 I I の化合物を、その 4 位で塩素化して、X が C l である式 I I I の化合物を生成する工程、

(b) X が C l である式 I I I の化合物を酸化カップリングさせて、X が C l である式 I の化合物を生成する工程、および

(c) X が C l である式 I の化合物を脱塩素して、X が H である式 I の化合物を生成する工程、

(3) X が B r または I である場合、

(a) 式 I I の化合物を、その 4 位で塩素化して、X が C l である式 I I I の化合物を生成する工程、

(b) X が C l である式 I I I の化合物を酸化カップリングさせて、X が C l である式 I の化合物を生成する工程、

(c) X が C l である式 I の化合物を脱塩素して、X が H である式 I の化合物を生成する工程、および

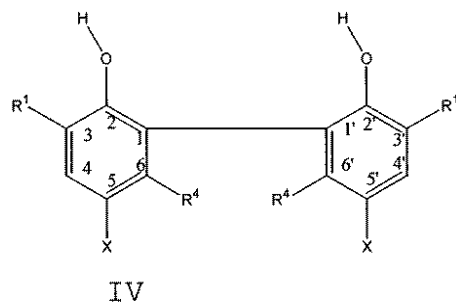
(d) X が H である式 I の化合物の 5 および 5 ' 位の H を、それぞれ B r または I に置換する工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

式 I V の化合物を製造する方法であって、

【化 4】



(式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

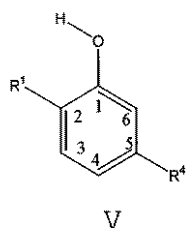
R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

X は H、Cl、Br、または I である)

(1) X が H である場合、

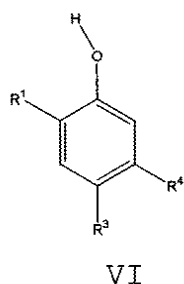
(a) 式 V の化合物

【化 5】



を、その 4 位でアルキル化して式 V I の化合物を生成する工程、

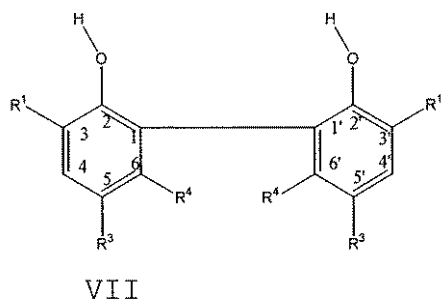
【化 6】



(式中、 R^3 は、 $C_4 \sim C_{20}$ 第三級アルキルである)

(b) 式 V I の化合物を酸化カップリングさせて式 V I I の化合物を生成する工程、

【化 7】



(c) 式 V I I の化合物を脱アルキル化して、X が H である式 I V の化合物を生成する工程、および

(2) X が、Cl、Br、または I である場合、

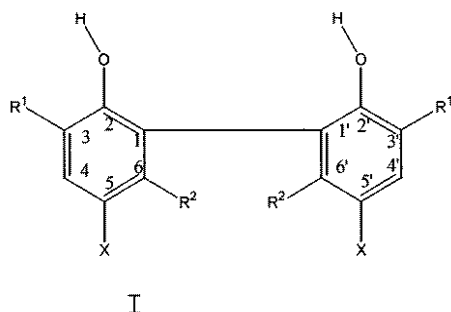
(a) 式 V の化合物をその 4 位でアルキル化して式 V I の化合物を生成する工程、

(b) 式 V I の化合物を酸化カップリングさせて式 V I I の化合物を生成する工程、
 (c) 式 V I I の化合物を脱アルキル化して、X が H である式 I V の化合物を生成する工程、および
 (d) X が H である式 I V の化合物の 5 および 5' 位の H を、それぞれ C l、B r または I に置換する工程
 を含むことを特徴とする方法。

【請求項 3】

式 I の化合物を製造する方法であって、

【化 8】



(式中、

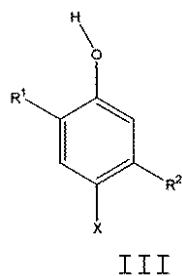
R¹ は、C₁ ~ C₁₀ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

R² は、C₁ ~ C₁₀ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

X は H である)

(a) 式 I I I の化合物

【化 9】



(式中、X は C l である)

を酸化カップリングさせて、X が C l である式 I の化合物を生成する工程、および

(b) X が C l である式 I の化合物を脱塩素させて、X が H である式 I の化合物を生成する工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 4】

3, 3', 6, 6' - テトラメチル - 2, 2' - ビフェノールおよび 3, 3' - ジ - イソプロピル - 6, 6' - ジメチル - 2, 2' - ビフェノールからなる群から選択されることを特徴とする化合物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

(実施例 5)

(2, 2' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチルビフェ

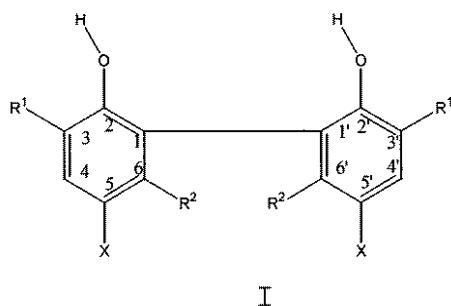
ニルの臭素化)

窒素雰囲気中で、 CH_2Cl_2 (5 mL) 中の Br_2 (3.36 mL、0.0652 モル) を、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチルビフェニル (6.488 g、0.0217 モル) の CH_2Cl_2 (200 mL) 溶液に滴下した。得られた混合物を、室温で終夜攪拌した。この反応が完了した後、この混合物を、10% NaHSO_3 (3 × 50 mL)、続いてブライン (2 × 50 mL) で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させた。溶媒を真空中で除去し、オレンジ色のオイルを得、これを、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、10% EtOAc / ヘキサン) によって精製した。薄茶色の固体の収量は、3.95 g (40%) であった。 ^1H NMR (C_6D_6): 1.07 (d, 6 H)、1.89 (s, 3 H)、3.17 (m, 1 H) 4.30 (br s, 1 H)、7.52 (s, 1 H)。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 式 I の化合物を製造する方法であって、

【化 10】



(式中、

R^1 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

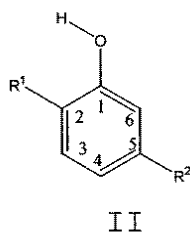
R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

X は H、Cl、Br、または I である)

(1) X が Cl である場合、

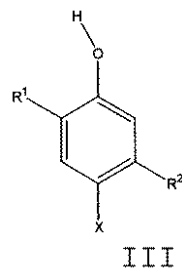
(a) 式 I I の化合物

【化 11】



を、その 4 位で塩素化して式 I I I の化合物を生成する工程、

【化 12】



(式中、X は Cl である)

(b) X が Cl である式 I I I の化合物を酸化カップリングさせて、X が Cl である式 I

の化合物を生成する工程、

(2) XがHである場合、

(a) 式IIの化合物を、その4位で塩素化して、XがClである式IIIの化合物を生成する工程、

(b) XがClである式IIIの化合物を酸化カップリングさせて、XがClである式Iの化合物を生成する工程、および

(c) XがClである式Iの化合物を脱塩素して、XがHである式Iの化合物を生成する工程、

(3) XがBrまたはIである場合、

(a) 式IIの化合物を、その4位で塩素化して、XがClである式IIIの化合物を生成する工程、

(b) XがClである式IIIの化合物を酸化カップリングさせて、XがClである式Iの化合物を生成する工程、

(c) XがClである式Iの化合物を脱塩素して、XがHである式Iの化合物を生成する工程、および

(d) XがHである式Iの化合物の5および5'位のHを、それぞれBrまたはIに置換する工程

を含むことを特徴とする方法。

2. 前記塩素化工程が、式IIの化合物を塩素または塩化スルフリルと反応させることによって実施されることを特徴とする1.に記載の方法。

3. 前記塩素化工程が、塩化アルミニウムおよび硫化ジアリールからなる群から選択される少なくとも1種の触媒の存在下で実施されることを特徴とする2.に記載の方法。

4. 前記硫化ジアリールが、硫化ジフェニルであることを特徴とする3.に記載の方法。

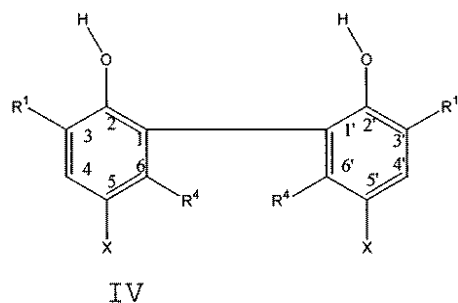
5. 前記酸化カップリング工程が、式IIIの化合物を、極性非プロトン性溶媒中の鉄(III)の塩にさらすことによって実施されることを特徴とする1.に記載の方法。

6. 前記鉄(III)の塩が、塩化第二鉄であることを特徴とする5.に記載の方法。

7. 前記脱塩素工程が、XがClである式Iの化合物を、水素、ギ酸塩、およびニッケルまたはパラジウム含有触媒と接触させることによって実施されることを特徴とする1.に記載の方法。

8. 式IVの化合物を製造する方法であって、

【化13】



(式中、

R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

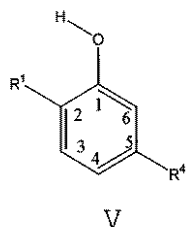
R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

XはH、Cl、Br、またはIである)

(1) XがHである場合、

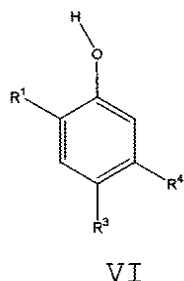
(a) 式Vの化合物

【化 1 4】



を、その 4 位でアルキル化して式 V I の化合物を生成する工程、

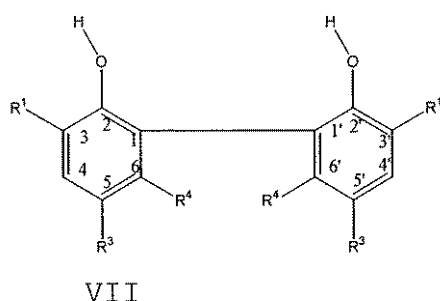
【化 1 5】



(式中、 R^3 は、 $C_4 \sim C_{20}$ 第三級アルキルである)

(b) 式 VI の化合物を酸化カップリングさせて式 V I I の化合物を生成する工程、

【化 1 6】



(c) 式 V I I の化合物を脱アルキル化して、X が H である式 I V の化合物を生成する工程、および

(2) X が、Cl、Br、または I である場合、

(a) 式 V の化合物をその 4 位でアルキル化して式 V I の化合物を生成する工程、

(b) 式 V I の化合物を酸化カップリングさせて式 V I I の化合物を生成する工程、

(c) 式 V I I の化合物を脱アルキル化して、X が H である式 I V の化合物を生成する工程、および

(d) X が H である式 I V の化合物の 5 および 5' 位の H を、それぞれ Cl、Br または I に置換する工程

を含むことを特徴とする方法。

9 . 前記アルキル化工程が、ルイス酸触媒の存在下で、式 V の化合物を、ハロゲン化 t e r t - アルキルと反応させることによって実施されることを特徴とする 8 . に記載の方法。

10 . 前記ルイス酸触媒が、塩化亜鉛または塩化アルミニウムであることを特徴とする 9 . に記載の方法。

11 . 前記アルキル化工程が、酸触媒の存在下で、式 V の化合物を、2, 2 - ジアルキルエチレンと反応させることによって実施されることを特徴とする 8 . に記載の方法。

12 . 前記酸化カップリング工程が、式 V I の化合物を、酸素とジアミン銅触媒にさらすことによって実施されることを特徴とする 8 . に記載の方法。

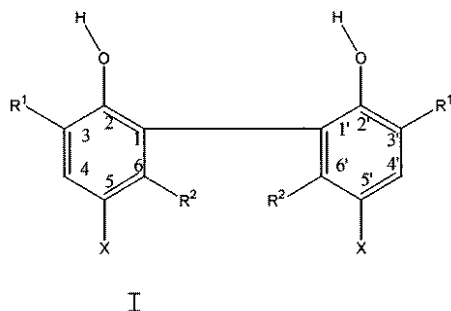
13 . 前記脱アルキル化工程が、式 V I I の化合物を、アルキルスルホン酸、アリアル

スルホン酸、硫酸、リン酸、および塩化アルミニウムからなる群から選択される強酸と接触させることによって実施されることを特徴とする 8 . に記載の方法。

14 . 前記強酸が、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、硫酸、リン酸、および塩化アルミニウムからなる群から選択されることを特徴とする 13 . に記載の方法。

15 . 式 I の化合物を製造する方法であって、

【化 17】



(式中、

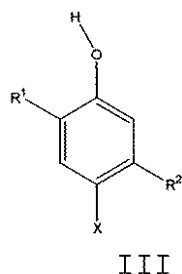
R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

X は H である)

(a) 式 I I I の化合物

【化 18】



(式中、X は Cl である)

を酸化カップリングさせて、X が Cl である式 I の化合物を生成する工程、および

(b) X が Cl である式 I の化合物を脱塩素させて、X が H である式 I の化合物を生成する工程

を含むことを特徴とする方法。

16 . 前記酸化カップリング工程が、式 I I I の化合物を、極性非プロトン性溶媒中の鉄 (I I I) の塩にさらすことによって実施されることを特徴とする 15 . に記載の方法。

17 . 前記鉄 (I I I) の塩が、塩化第二鉄であることを特徴とする 16 . に記載の方法。

18 . 前記脱塩素工程が、X が Cl である式 I の化合物を、水素、ギ酸塩、およびニッケルまたはパラジウム含有触媒と接触させることによって実施されることを特徴とする 15 . に記載の方法。

19 . 3 , 3 ' , 6 , 6 ' - テトラメチル - 2 , 2 ' - ビフェノールおよび 3 , 3 ' - ジ - イソプロピル - 6 , 6 ' - ジメチル - 2 , 2 ' - ビフェノールからなる群から選択されることを特徴とする化合物。