

【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 07 C	37/11	(2006.01)
C 07 C	37/00	(2006.01)
C 07 C	37/50	(2006.01)
C 07 C	37/62	(2006.01)
C 07 C	39/15	(2006.01)
C 07 C	39/367	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)

【F I】

C 07 C	37/11	
C 07 C	37/00	
C 07 C	37/50	
C 07 C	37/62	
C 07 C	39/15	
C 07 C	39/367	
C 07 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

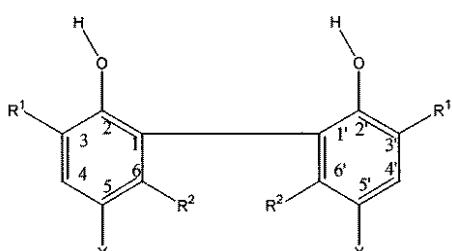
【補正の内容】

【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つて、

【化1】



I

(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、

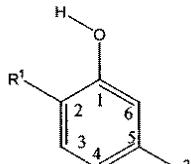
R²は、C₁～C₁₀第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

XはH、Cl、Br、またはIである)

(1) X が Cl である場合、

(a) 式 II の化合物

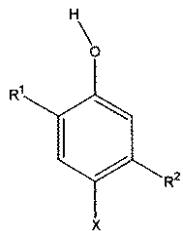
【化 2】



II

を、その 4 位で塩素化して式 III の化合物を生成する工程、

【化 3】



III

(式中、X は Cl である)

(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、

(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

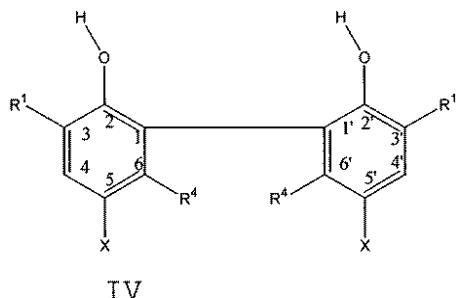
(d) X が H である式 I の化合物の 5 および 5' 位の H を、それぞれ Br または I に置換する工程

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

式 IV の化合物を製造する方法であって、

【化4】

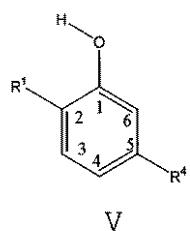


(式中、
 R^1 は、C₁～C₁₀第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、
 R^4 は、C₁～C₁₀第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、
XはH、Cl、Br、またはIである)

(1) XがHである場合、

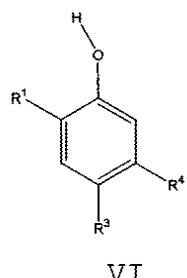
(a) 式Vの化合物

【化5】



を、その4位でアルキル化して式VIの化合物を生成する工程、

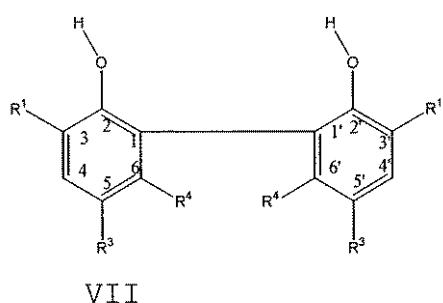
【化6】



(式中、 R^3 は、C₄～C₂₀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VIIの化合物を生成する工程、

【化7】



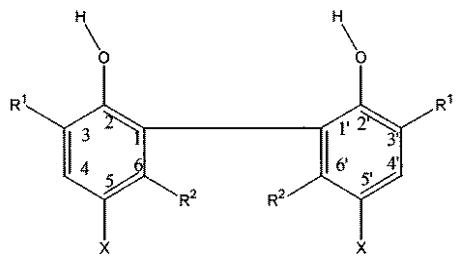
(c) 式VIIの化合物を脱アルキル化して、XがHである式IVの化合物を生成する工程、および
(2) Xが、Cl、Br、またはIである場合、
(a) 式Vの化合物をその4位でアルキル化して式VIの化合物を生成する工程、

(b) 式VIIの化合物を酸化カップリングさせて式VIIIの化合物を生成する工程、
 (c) 式VIIIの化合物を脱アルキル化して、XがHである式IVの化合物を生成する工程、および
 (d) XがHである式IV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。

【請求項3】

式Iの化合物を製造する方法であって、

【化8】



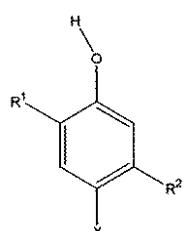
I

(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IIIの化合物

【化9】



III

(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IV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

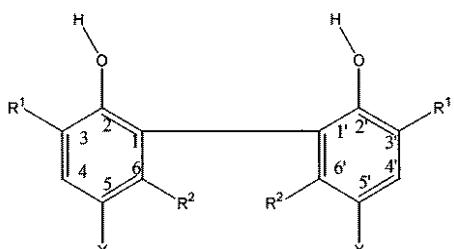
ニルの臭素化)

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。 $^1\text{H NMR}$ (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】



I

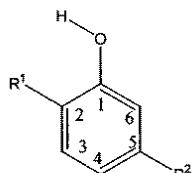
(式中、

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Clである場合、

(a) 式IIの化合物

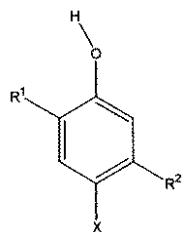
【化11】



II

を、その4位で塩素化して式IIIの化合物を生成する工程、

【化12】



III

(式中、 X はClである)

(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、

(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C1である式IIIの化合物を生成する工程、

(b) XがC1である式IIIの化合物を酸化カップリングさせて、XがC1である式Iの化合物を生成する工程、および

(c) XがC1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C1である式IIIの化合物を生成する工程、

(b) XがC1である式IIIの化合物を酸化カップリングさせて、XがC1である式Iの化合物を生成する工程、

(c) XがC1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。

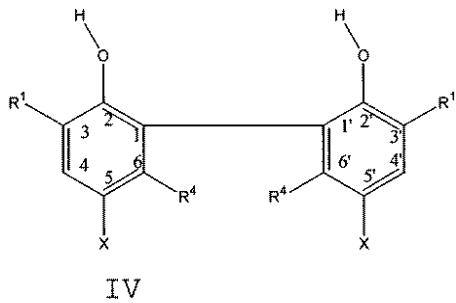
5. 前記酸化カップリング工程が、式IIIの化合物を、極性非プロトン性溶媒中の鉄(II)の塩にさらすことによって実施されることを特徴とする1.に記載の方法。

6. 前記鉄(II)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C1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、

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、

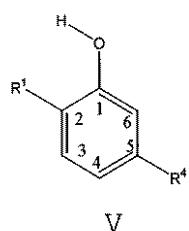
R⁴は、C₁～C₁₀第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

XはH、C1、Br、またはIである)

(1) XがHである場合、

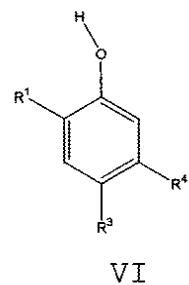
(a) 式Vの化合物

【化14】



を、その4位でアルキル化して式VIの化合物を生成する工程、

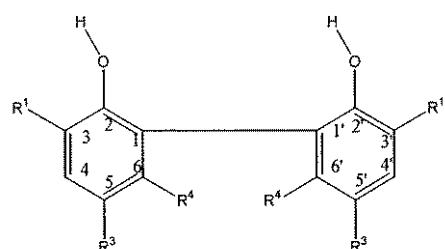
【化15】



(式中、R³は、C₄～C₂₀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VIIの化合物を生成する工程、

【化16】



VII

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

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

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

(d) XがHである式IV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tetr - 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VI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。

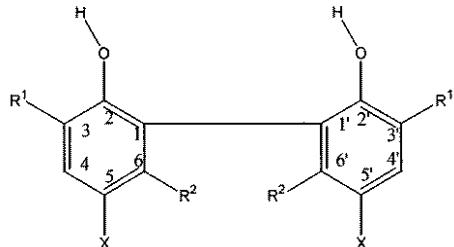
13. 前記脱アルキル化工程が、式VIIの化合物を、アルキルスルホン酸、アリール

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つて、

【化17】



I

(式中、

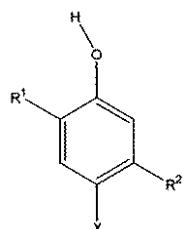
R¹は、C₁～C₁₀第一級または第二級アルキルまたはシクロアルキルであり、

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IIIの化合物

【化18】



III

(式中、XはC₁である)

を酸化カップリングさせて、XがC₁である式Iの化合物を生成する工程、および

(b) XがC₁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IIIの化合物を、極性非プロトン性溶媒中の鉄(II)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(II)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C₁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。