

【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 29 年 9 月 7 日 (2017.9.7)

【公表番号】特表 2016-530248 (P2016-530248A)

【公表日】平成 28 年 9 月 29 日 (2016.9.29)

【年通号数】公開・登録公報 2016-057

【出願番号】特願 2016-530446 (P2016-530446)

【国際特許分類】

C 07 H 19/048 (2006.01)

【 F I 】

C 07 H 19/048

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 7 月 14 日 (2017.7.14)

【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

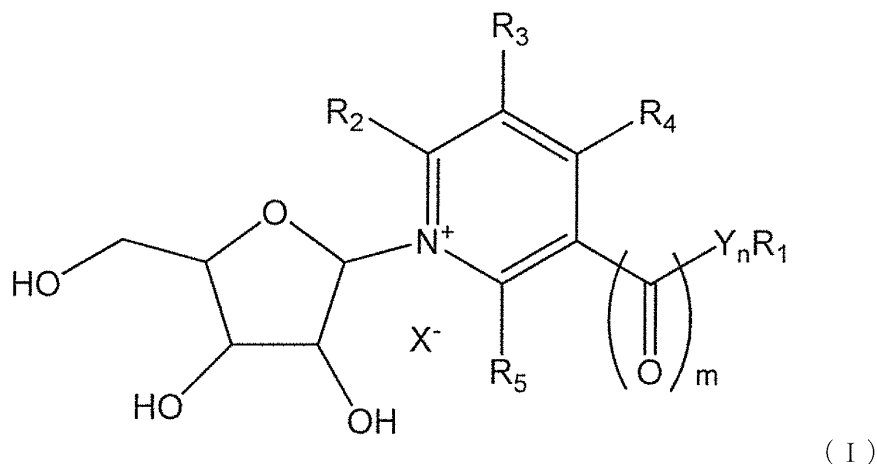
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



の化合物を調製する方法であって、式中、

n が 0 または 1 であり；

m が 0 または 1 であり；

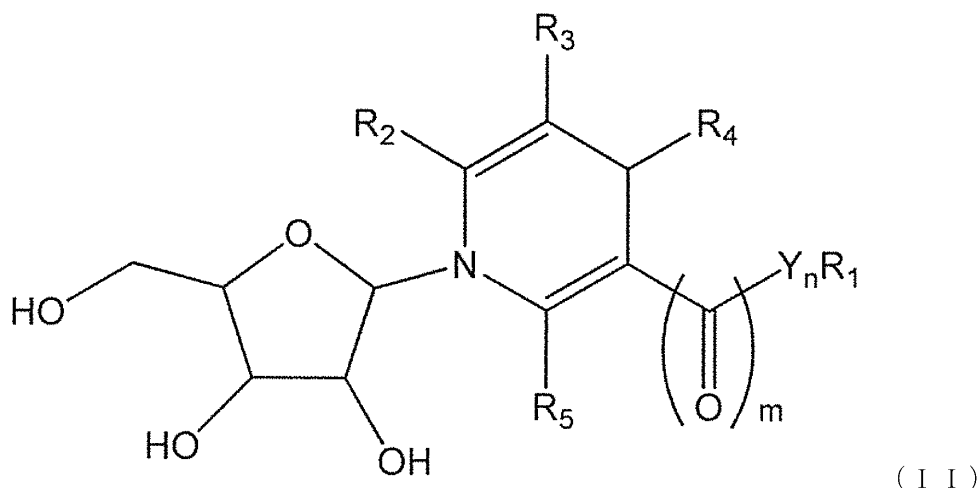
Y が O または S であり；

R<sub>1</sub> が H、置換または非置換アルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、置換または非置換アリール、置換または非置換の第一級または第二級アミノ、および置換または非置換アジドから選択され；

R<sub>2</sub> ~ R<sub>5</sub> が、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立して H、置換または非置換アルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、および置換または非置換アリールから選択され；かつ

X<sup>-</sup> が、置換または非置換カルボン酸の陰イオン、ハロゲン化物、置換または非置換スルホン酸、置換または非置換リン酸、置換または非置換硫酸、置換または非置換炭酸、および置換または非置換カルバミン酸から選択される陰イオンであり；

前記方法は、水溶液および炭素含有触媒の存在下で、  
式 (I I)  
【化 2】



[ 式中、 $n$ 、 $m$ 、 $Y$ および $R_1 \sim R_5$ は上で定義される通りである ]

の化合物を、

式  $Z^+ X^-$

[ 式中、 $X^-$ は上で定義される通りであり、かつ $Z^+$ はN含有陽イオンである ]

の化合物と

反応させて式 (I) の化合物を形成させることを含み、

前記炭素含有触媒は活性炭であり、

任意選択で活性炭は金属の担体としてのものであってよく、前記金属は任意選択で遷移金属であってよい、  
方法。

【請求項 2】

$Z^+$ が、置換または非置換アンモニウム、置換または非置換ピリジニウム、置換または非置換ピロリジニウム、置換または非置換イミダゾリウムおよび置換または非置換トリアゾリウムから選択され、

任意選択で、 $Z^+$ が、式  $N^+ H R^I R^{II} R^{III} R^{IV}$  の置換または非置換アンモニウムであってよく、式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ および $R^{III}$ が、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立してH、置換または非置換アルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、および置換または非置換アリールから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

式 (I I) の化合物と式  $Z^+ X^-$  の化合物が、それぞれ約 1 : 5 ~ 約 5 : 1、任意選択で約 1 : 3 ~ 約 3 : 1、さらに任意選択で約 1 : 2 ~ 約 2 : 1、さらに任意選択で約 1 : 1 のモル比で存在する、請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4】

式 (I I) の化合物と前記炭素含有触媒が、それぞれ約 10 : 1 ~ 約 1 : 10、任意選択で約 5 : 1 ~ 約 1 : 5、さらに任意選択で約 4 : 1 ~ 約 1 : 4、さらに任意選択で約 1 : 1 または 1 : 2 または 1 : 3 または 1 : 4 のモル比で存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記反応が、約 6 ~ 約 8 の pH 範囲で、任意選択で約 6.5 ~ 約 7.5 の pH 範囲で実施される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

$X^-$ が、置換または非置換モノカルボン酸の陰イオンおよび置換または非置換ジカルボ

ン酸の陰イオンから選択される置換または非置換カルボン酸の陰イオンであり、  
任意選択で、 $X^-$  が、置換モノカルボン酸の陰イオンであってもよく、さらに任意選択  
で置換プロパン酸の陰イオンまたは置換酢酸の陰イオンであってもよい、請求項 1 ~ 5 の  
いずれかに記載の方法。

【請求項 7】

式  $Z^+ X^-$  の化合物が、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、ト  
リフルオロ酢酸アンモニウム、アスコルビン酸アンモニウム、アスパラギン酸アンモニウ  
ム、グルタミン酸アンモニウムおよび乳酸アンモニウムから選択され、任意選択で塩化ア  
ンモニウム、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウムおよびトリフルオロ酢酸アンモニウム  
から選択されてもよい、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

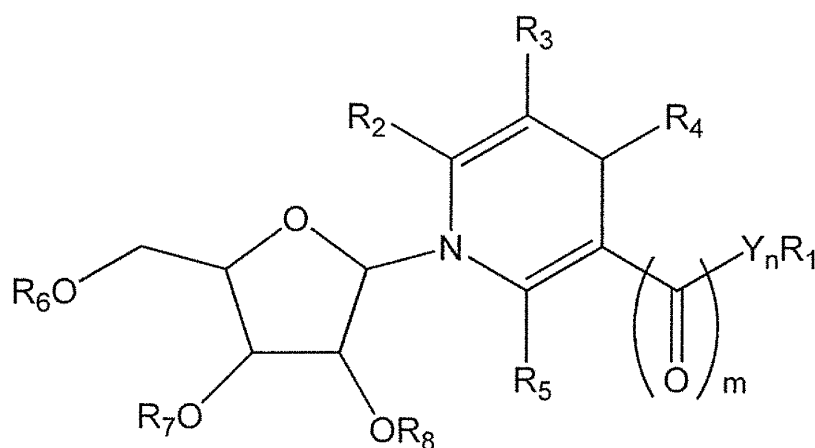
【請求項 8】

式 (I) の化合物において、 $n$  が 0 であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  が  $NH_2$  であり、 $R_2$   
~  $R_5$  がそれぞれ H であり、かつ  $X^-$  が塩化物、酢酸、ギ酸およびトリフルオロ酢酸から  
選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

式 (III)

【化 3】



(III)

[式中、 $n$ 、 $m$ 、 $Y$ および  $R_1$  ~  $R_5$  は上で定義される通りであり、かつ  $R_6$ 、 $R_7$  およ  
び  $R_8$  は、同じであっても異なってもよく、それぞれ独立してヒドロキシル保護基で  
ある]

の化合物を、

脱保護剤と

反応させて式 (II) の化合物を形成させることによって、式 (II) の化合物が調製さ  
れる、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

$R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  が、それぞれ独立してエステル型保護基、エーテル型保護基、ま  
たはシリル型保護基である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

$R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  部分が、置換および非置換アセチル、ならびに置換および非置換  
ベンゾイルから選択され、

任意選択で、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  のうち少なくとも 2 つが、非置換アセチルまたは非  
置換ベンゾイルから選択されてもよく、

さらに任意選択で、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  が、それぞれ非置換アセチルまたは非置換ベ  
ンゾイルを含み、かつ前記脱保護剤が、塩基であり、任意選択で  $NH_3$ 、 $Na_2CO_3$  お  
よび  $NaOH$  から選択される、

請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記脱保護剤が、酸または塩基である、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記反応が、プロトン性溶媒もしくは非プロトン性溶媒またはそれらの組合せの存在下で実施される、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

式 (III) の化合物において、

$n$  が 0 であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  が  $NH_2$  であり、 $R_2 \sim R_5$  がそれぞれ H であり、かつ  $R_6 \sim R_8$  がそれぞれアセチルであるか、または

$n$  が 1 であり、 $Y$  が O であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  がエチルであり、 $R_2 \sim R_5$  がそれぞれ H であり、かつ  $R_6 \sim R_8$  がそれぞれアセチルであるか、または

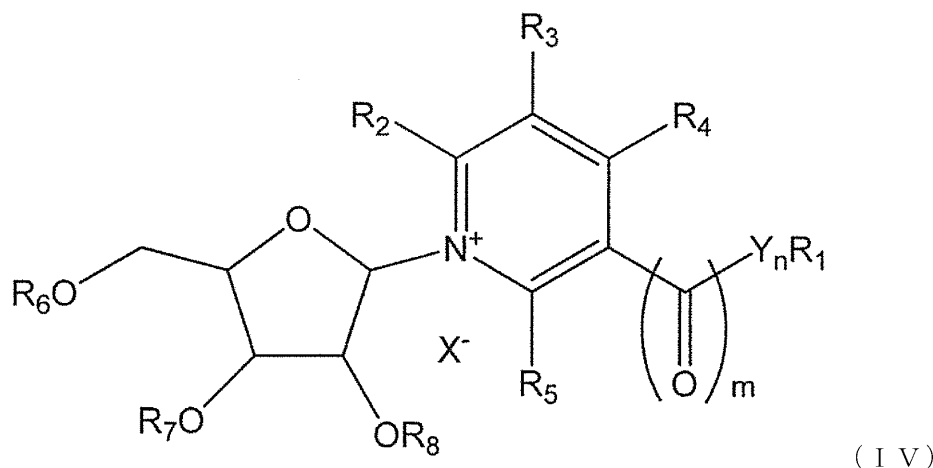
$n$  が 0 であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  が  $NH_2$  であり、 $R_2 \sim R_5$  がそれぞれ H であり、かつ  $R_6 \sim R_8$  がそれぞれベンゾイルである、

請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

式 (IV)

【化 4】



[ 式中、 $n$ 、 $m$ 、 $Y$ 、 $R_1 \sim R_8$  および  $X^-$  は上で定義される通りである ]

の化合物を、

還元剤、水溶液、および有機溶媒と

反応させて式 (III) の化合物を形成させることによって、式 (III) の化合物が調製される、請求項 9 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

$R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  のうち少なくとも 2 つが非置換アセチルを含む場合、前記有機溶媒が、ジクロロメタン、1, 2 - クロロエタン、酢酸  $n$  - ブチル、クロロホルムおよび酢酸エチル、またはそれらの組合せから選択され、さらに任意選択で酢酸エチルである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

$R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  のうち少なくとも 2 つが非置換ベンゾイルを含む場合、前記有機溶媒が、トリクロロエチレン、四塩化炭素、ジイソプロピルエーテル、トルエン、メチル *tert* - ブチルエーテル、ベンゼンおよびジエチルエーテル、またはそれらの組合せから選択され、さらに任意選択でジエチルエーテルである、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記還元剤が、亜ジチオン酸ナトリウムまたは水素化ホウ素ナトリウムから選択される、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

式 (IV) の化合物において、

$n$  が 0 であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  が  $NH_2$  であり、 $R_2 \sim R_5$  がそれぞれ H であり

、 $R_6 \sim R_8$  がそれぞれアセチルであり、かつ  $X^-$  が  $-OTf$  であるか、または  
 $n$  が 1 であり、 $Y$  が  $O$  であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  がエチルであり、 $R_2 \sim R_5$  がそ  
れぞれ  $H$  であり、 $R_6 \sim R_8$  がそれぞれアセチルであり、かつ  $X^-$  が  $-OTf$  であるか、  
または

$n$  が 0 であり、 $m$  が 1 であり、 $R_1$  が  $NH_2$  であり、 $R_2 \sim R_5$  がそれぞれ  $H$  であり  
、かつ  $R_6 \sim R_8$  がそれぞれベンゾイルであり、かつ  $X^-$  が  $-OTf$  である、

請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。