

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



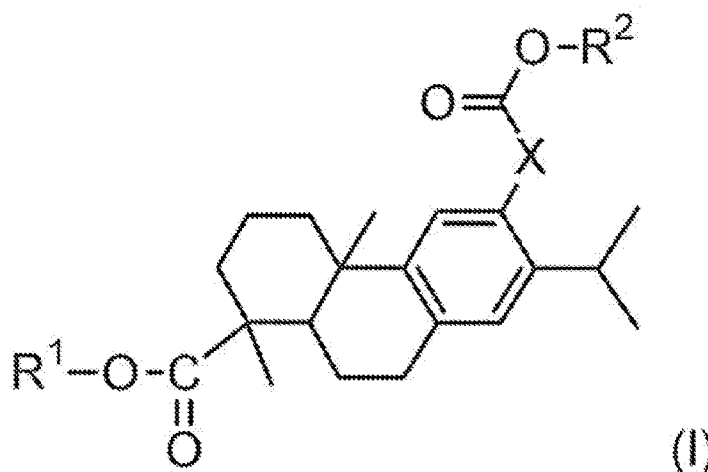
(10) 国際公開番号
WO 2012/133336 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 69/757 (2006.01) C07C 67/31 (2006.01)
C07C 51/38 (2006.01) C07C 69/753 (2006.01)
C07C 63/49 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057788
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (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 2011-071229 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上平 茂生 (UEHIRA, Shigeki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 幸蔵 (SATO, Kozo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (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, 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, KE, KG, KM, 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, 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, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: DEHYDROABIETIC ACID DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING 12-CARBOXYDEHYDROABIETIC ACID DERIVATIVE

(54) 発明の名称: デヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法、並びに 12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a method for producing a 12-carboxydehydroabietic acid derivative which is capable of forming a polymer that has a main skeleton derived from a plant-origin compound; and a dehydroabietic acid derivative which is used in the method for producing a 12-carboxydehydroabietic acid derivative. A 12-carboxydehydroabietic acid derivative is produced by oxidizing or decarbonating a dehydroabietic acid derivative that is represented by general formula (I). (In general formula (I), R¹ represents a hydrogen atom, an optionally substituted aryl group or an optionally substituted alkyl group having 1-10 carbon atoms; R² represents a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group having 1-10 carbon atoms; and X represents a carbonyl group, a hydroxymethylene group or an acyloxymethylene group.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/133336 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

植物由来の化合物に由来する主骨格を有する重合体を形成可能な 1,2-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法、並びにこれに用いられるデヒドロアビエチン酸誘導体を提供する。下記一般式 (I) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を酸化及び脱炭酸することで 1,2-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体を製造する。(一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1~10 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1~10 のアルキル基を示す。X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す)

明 細 書

発明の名称：

デヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法、並びに 1,2-カルボキシ
デヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、デヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法、並びに 1,2-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境保護の観点から、資源の脱石油化が検討され、様々な天然資源が注目されている。プラスチックの分野でも脱石油化が図られ、グルコースの発酵により得られる乳酸を原料としたポリ乳酸が包装材料等に用いられている。ポリ乳酸は透明性に優れるが、耐熱性が低いため、射出成型等による成型品への適用は高温に曝されない限定的用途に留まっている。

[0003] ところで、天然物（好ましくは植物）由来の成分として、松脂等から採取できるロジンがある。このロジンは種々のカルボン酸から構成されるが、そのカルボン酸のうちアビエチン酸を高分子材料に利用することが知られている。例えば、アビエチン酸をフェノール樹脂又はエポキシ樹脂の末端部に修飾することにより、ロジン変性フェノール樹脂及びロジン変性エポキシ酸樹脂として塗料等の結合剤とすることが開示されている（例えば、特開 2008-274150 号公報及び特開平 6-87946 号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特開 2008-274150 号公報又は特開平 6-87946 号公報に記載の樹脂は、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂を主骨格としているため、石油依存の原料であり、地球環境保護の観点に至っていない。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑み、植物由来の化合物に由来する主骨格を有する重合体を形成可能な 1,2-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方

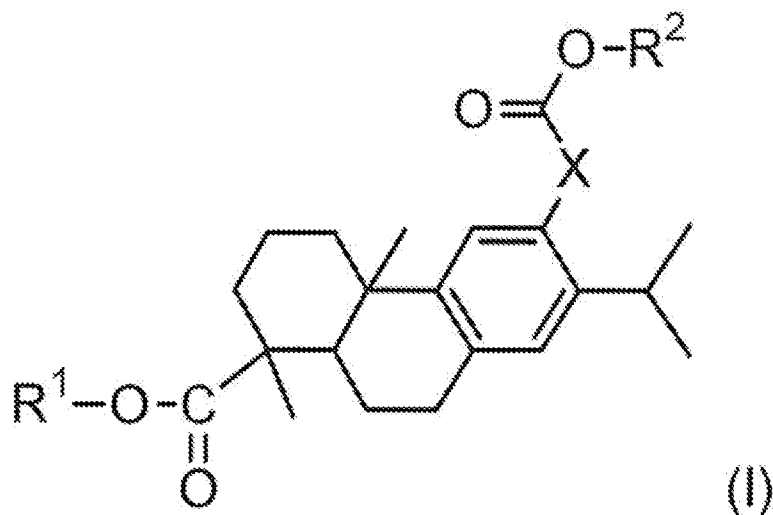
法、並びにこれに用いられるデヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 下記一般式 (I) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0007] [化1]



[0008] (一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す)

[0009] < 2 > 前記一般式 (I) において、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基を示し、 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又は炭素数 2 ～ 5 のアシルオキシメチレン基を示す、前記< 1 >に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

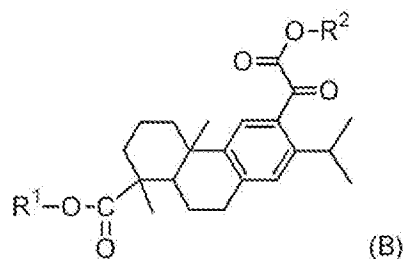
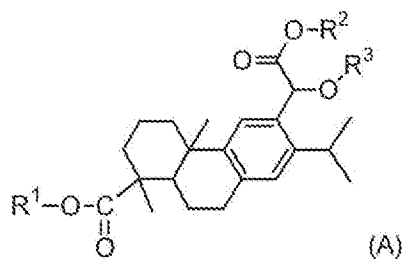
[0010] <3> 前記一般式 (1) において、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいメチル基又はエチル基を示し、 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又は炭素数 2 ~ 4 のアシルオキシメチレン基を示す、前記<1>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0011] <4> 前記 R^1 が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び 2-エチルヘキシル基からなる群から選択される 1 つである、前記<1>または<2>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0012] <5> 前記 R^2 が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び 2-エチルヘキシル基からなる群から選択される 1 つである、前記<1>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0013] <6> 一般式 (A) または一般式 (B) で表される、前記<1>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0014] [化2]



[0015] 一般式 (A) および一般式 (B) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル

基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 R^3 は水素原子又はアシル基を表す。

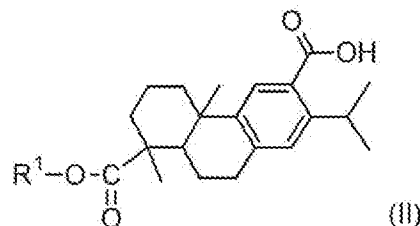
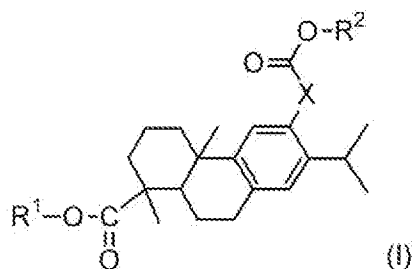
[0016] <7> 前記 R^1 が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び2-エチルヘキシル基からなる群から選択される1つである、前記<6>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0017] <8> 前記 R^2 が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び2-エチルヘキシル基からなる群から選択される1つである、前記<6>または<7>に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0018] <9> 前記 R^3 が、水素原子、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、(メタ)アクリロイル基、クロトノイル基、ベンゾイル基及びシンナモイル基からなる群から選択される1つである、前記<6>～<8>のいずれか1に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[0019] <10> 下記一般式(I)で表わされるデヒドロアビエチン酸誘導体を酸化及び脱炭酸する工程を含む、下記一般式(II)で表される12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

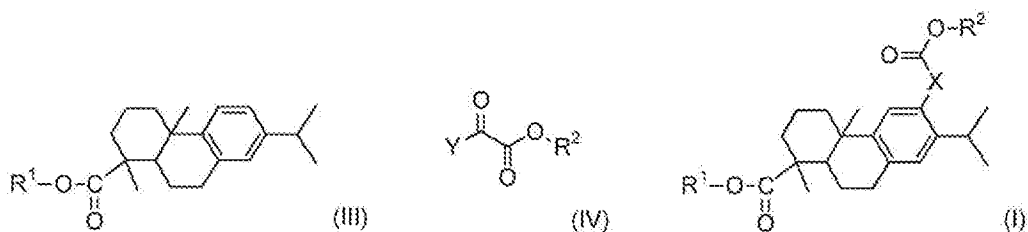
[0020] [化3]



[0021] (一般式 (I) 及び一般式 (I I) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す)

[0022] < 1 1 > 下記一般式 (III) で表される化合物と下記一般式 (I V) で表される化合物とを反応させる工程を含む、下記一般式 (I) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

[0023] [化4]



[0024] (一般式 (I)、一般式 (III) 及び一般式 (I V) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。Y は水素原子又は脱離基を示す)

[0025] < 1 2 > 前記 Y が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニルオキシ基、並びにアルキル及びアリールアミノスルホニルオキシ基からなる群から選択される 1 つである、前記 < 1 1 > に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、植物由来の化合物に由来する主骨格を有する重合体を形成可能な 1 2 -カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法、並びに

これに用いられるデヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の実施例にかかる例示化合物（A-1）の¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

[図2]本発明の実施例にかかる例示化合物（A-8）の¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

[図3]本発明の実施例にかかる例示化合物（A-6）の¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

[図4]本発明の実施例にかかる例示化合物（B-1）の¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

[図5]本発明の実施例にかかる12-カルボキシデヒドロアビエチン酸の¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

[図6]本発明の実施例にかかる12-カルボキシデヒドロアビエチン酸メチルエステルの¹H-NMRスペクトルの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

[0029] 本発明のデヒドロアビエチン酸誘導体は、下記一般式（I）で表されることを特徴とする。

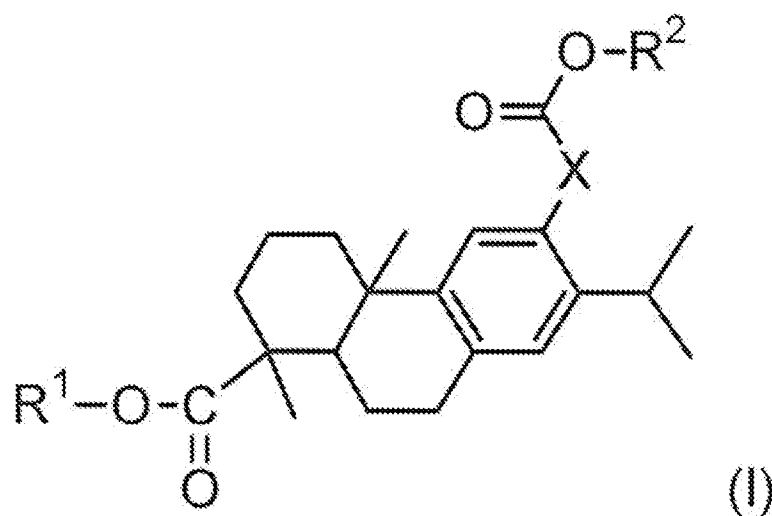
かかる特定構造の置換基を有することで、酸化及び脱炭酸という簡便な工程で、植物由来の化合物に由来する主骨格を有する重合体を形成可能な12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体を、高純度に且つ優れた収率で製造することができる。

[0030] さらに一般式（I）で表される化合物のうち、Xがヒドロキシメチレン基

である化合物は乳酸様の部分構造を有している。従って例えば、特許423704号公報等に記載されているように、単独重合または乳酸等との共重合によりポリ乳酸様の重合体を形成することができる。

また一般式(Ⅰ)で表される化合物のうち、Xがカルボニル基である化合物は、 α 、 β -ジケトン構造を有している。従って α 、 β -ジケトン構造を利用して簡便にヘテロ環形成することが可能である。例えば、国際公開2008/33999号パンフレット等の記載に準じて、デヒドロアビエチン酸骨格にヘテロ環を導入することができる。

[0031] [化5]



[0032] 一般式(Ⅰ)中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。Xはカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。

[0033] R^1 におけるアリール基としては、炭素数6～15のアリール基であることが好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましい。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基及びビフェニル基等を挙

げることができる。中でも、フェニル基又はビフェニル基あることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

R¹における炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び2-エチルヘキシル基等を挙げることができる。中でも炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～3の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であることがより好ましい。

[0034] R¹におけるアリール基及びアルキル基は置換基を有していても無置換でもよい。置換基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアミド基などを挙げることができる。

またR¹における置換基は、一般式(1)で表される化合物に由来する基、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基及び酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種から構成される置換基であってもよい。ここで、一般式(1)で表される化合物に由来する基とは一般式(1)で表される化合物から水素原子を1個取り除いて構成される基であり、水素原子が取り除かれる位置は特に制限されない。

尚、R¹におけるアルキル基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

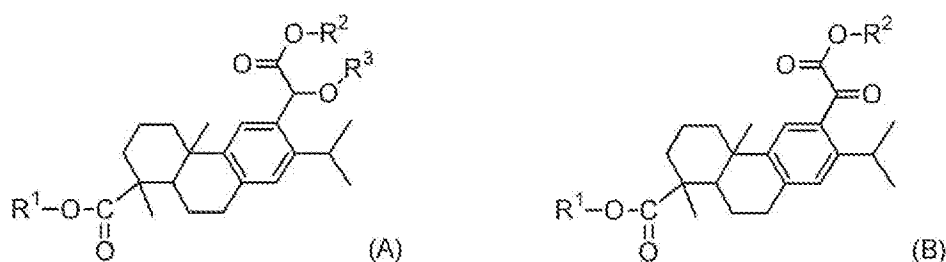
[0035] R²における炭素数1～10のアルキル基は、R¹における炭素数1～10のアルキル基と同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。中でも炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましい。

[0036] Xは、カルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基

を表す。これらの２価の基は、Xに結合しているカルボキシル基又はエステル基と共に、酸化及び脱炭酸反応によりカルボキシル基に変換可能な官能基（以下、「特定官能基」ともいう）を構成するものである。一般式（１）で表されるデヒドロアビエチン誘導体が、１２位に特定官能基を有することで、一般式（１）で表されるデヒドロアビエチン誘導体から簡便に且つ効率よく１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体を製造することができる。

特定官能基を有する一般式（１）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、具体的には下記一般式（Ａ）又は一般式（Ｂ）で表される。

[0037] [化6]



[0038] 式中、 R^1 及び R^2 は一般式（１）における R^1 及び R^2 とそれぞれ同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。 R^3 は水素原子又はアシル基を表す。

R^3 におけるアシル基の炭素数は特に制限されない。例えば炭素数１～３０とすることができ、炭素数１～１０であることが好ましく、炭素数１～４であることがより好ましく、炭素数１～３であることが更に好ましい。

またアシル基は、飽和脂肪族アシル基、不飽和脂肪族アシル基及び芳香族アシル基のいずれであってもよい。中でも炭素数１～６の飽和脂肪族アシル基又は炭素数３～８の不飽和脂肪族アシル基であることが好ましく、炭素数１～４の飽和脂肪族アシル基又は炭素数３～４の不飽和脂肪族アシル基であることがより好ましく、炭素数１～３の飽和脂肪族アシル基又は炭素数３の不飽和脂肪族アシル基であることが更に好ましい。

[0039] R^3 で表されるアシル基の具体例としては、例えば、ホルミル基、アセチル

基、プロピオニル基、ブチリル基、（メタ）アクリロイル基、クロトノイル基、ベンゾイル基及びシンナモイル基等を挙げることができる。

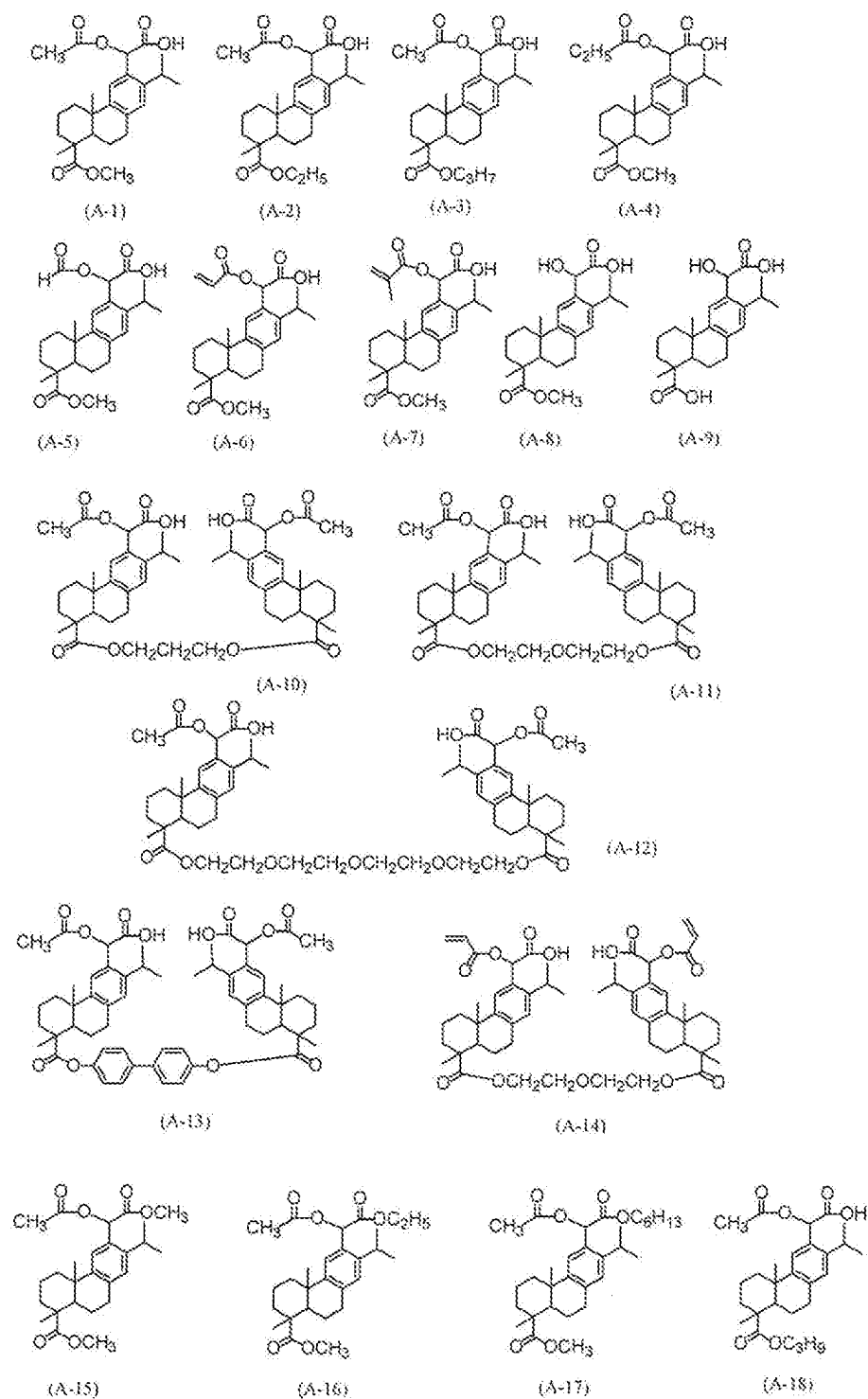
中でも、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選ばれるアシル基であることが好ましい。

特にアシル基が（メタ）アクリロイル基等の不飽和脂肪族アシル基である場合には、デヒドロアビエチン酸骨格を有するアクリル系重合体の形成に好適に適用することができる。

[0040] 以下に、一般式（I）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体の具体例を示すが本発明はこれらに限定されない。

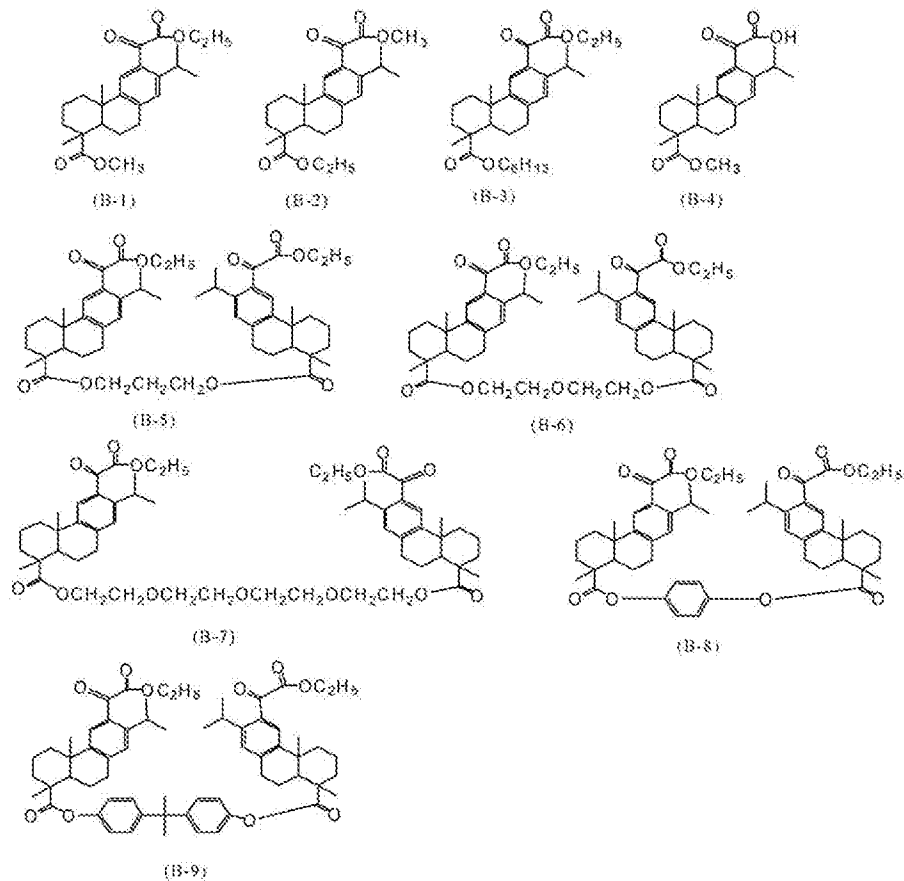
[0041]

[化7]



[0042]

[化8]



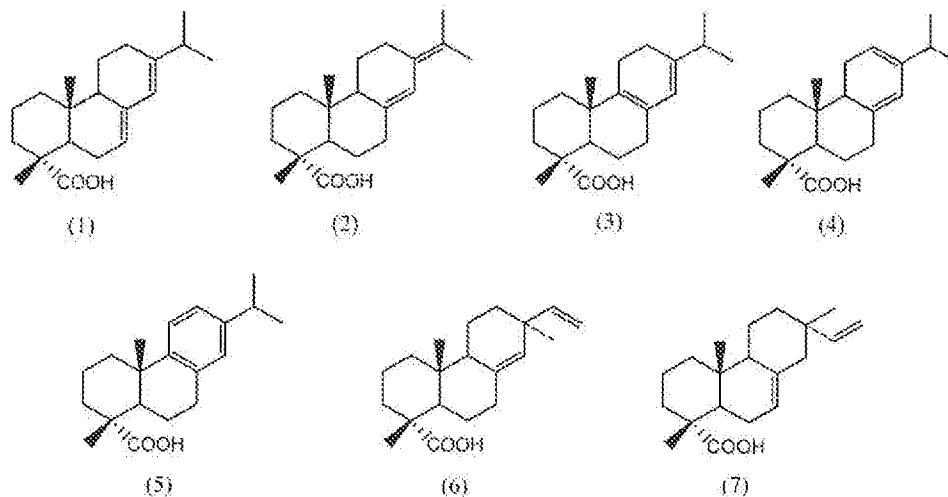
[0043] <デヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法>

一般式（１）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、デヒドロアビエチン酸又はそのエステル誘導体から製造することができる。またデヒドロアビエチン酸は、ロジンから調製することができる。

ロジンは松脂から採取される樹脂成分であり、採取の方法により、代表的なものとして「ガムロジン」、「トールロジン」及び「ウッドロジン」の３種がある。ロジンに含まれる構成成分は、これら採取の方法、松の産地等により異なるが、一般的には、以下にその構造を示す、アビエチン酸（１）、ネオアビエチン酸（２）、パラストリン酸（３）、レボピマール酸（４）、デヒドロアビエチン酸（５）、ピマール酸（６）、イソピマール酸（７）等

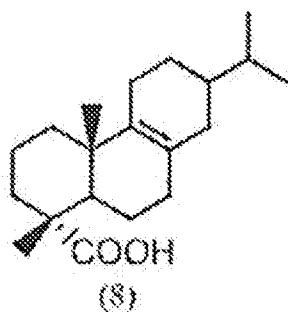
のジテルペン系樹脂酸の混合物である。

[0044] [化9]



[0045] これらのジテルペン系樹脂酸のうち、(1)から(4)で表される各化合物は、例えばアパタイト系等の触媒存在下、加熱処理することにより不均化を起こし、デヒドロアビエチン酸(5)と下記構造のジヒドロアビエチン酸(8)に変性することができる。変性は例えば、特開2002-284732号公報等を参考に行うことができる。

[0046] [化10]

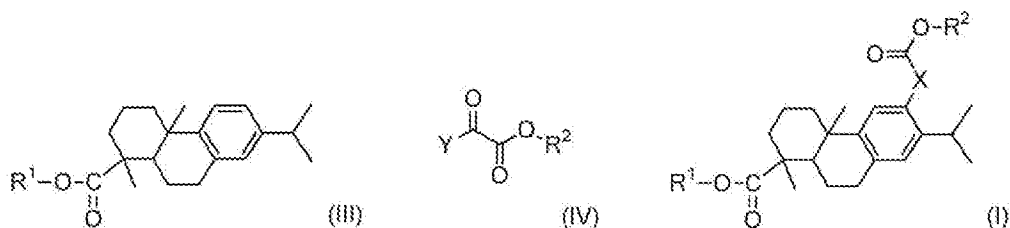


[0047] 一般式(I)で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、下記一般式(III)で表される化合物(デヒドロアビエチン酸及びそのエステル誘導体)と下

記一般式（I V）で表される化合物とを反応させる工程を含み、必要に応じてその他の工程を含む製造方法によって製造することができる。

かかる製造方法であることで、一般式（III）で表される化合物に対して、優れた収率で且つ位置選択的に特定官能基を導入することができる。

[0048] [化11]



[0049] 一般式（I）、一般式（III）及び一般式（I V）中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。また Y は水素原子又は脱離基を示す。

R^1 、 R^2 及び X の詳細は既述の通りであり、好ましい態様も同様である。

Y における脱離基としては、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、アルキル及びアリールスルホニルオキシ基、並びにアルキル及びアリールアミノスルホニルオキシ基等を挙げることができる。中でも、 Y における脱離基としては、反応性と生産性の観点から、ハロゲン原子であることが好ましい。

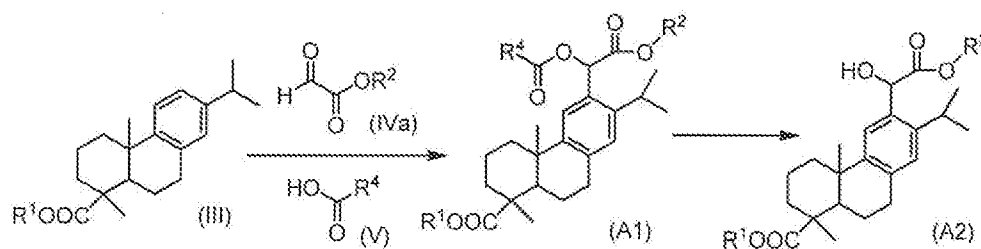
[0050] 一般式（III）で表される化合物と一般式（I V）で表される化合物とを反応させる工程は、いわゆる芳香族求電子置換反応である。芳香族求電子置換反応の反応条件には特に制限はなく、一般式（I V）で表される化合物の構造等に応じて、通常用いられる反応条件から、適宜選択することができる。例えば、酸性条件下で、一般式（III）で表される化合物と一般式（I V）で

表される化合物と混合する方法等を挙げることができる。

[0051] より具体的には、一般式 (I) で表される化合物のうち、一般式 (A) で表される化合物は、例えば以下のような合成経路で合成することができる。

以下の一般式中、 R^1 及び R^2 は、一般式 (I) における R^1 及び R^2 とそれぞれ同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。また R^4 とこれが結合するカルボニル基から構成されるアシル基は、一般式 (A) の R^3 におけるアシル基と同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。

[0052] [化12]



[0053] 一般式 (III) で表される化合物において、 R^1 が水素原子である化合物はデヒドロアビエチン酸自体である。また R^1 が水素原子以外である化合物は、デヒドロアビエチン酸及び R^1 に対応するアルコールから、通常用いられるエステル化方法によって製造することができる。

[0054] 一般式 (III) で表される化合物に、一般式 (V) で表されるカルボン酸の存在下に、一般式 (IVa) で表されるグリオキシル酸誘導体を反応させることで、一般式 (A1) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を製造することができる。反応条件は、通常の芳香族求電子置換反応に適用される反応条件から適宜選択することができる。例えば、一般式 (V) で表わされるカルボン酸を溶媒として、濃硫酸等の強酸の存在下に反応を行なうことができる。

尚、一般式 (A1) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、一般式 (A) において R^3 がアシル基であるデヒドロアビエチン酸誘導体に相当する。

[0055] 一般式 (III) で表される化合物に、一般式 (IVa) で表されるグリオキ

シル酸誘導体を反応させる工程において、一般式 (III) で表される化合物に対する、一般式 (IV a) で表されるグリオキシル酸誘導体の使用量は特に制限されない。例えば 1 当量以上とすることができ、1 当量以上 5 当量以下であることが好ましい。

[0056] 一般式 (III) で表される化合物と一般式 (IV a) で表されるグリオキシル酸誘導体とを反応させる工程においては、触媒を用いてもよい。触媒としては例えば、塩化鉄及び塩化亜鉛等を挙げることができる。

また触媒の使用量は特に制限されない。例えば一般式 (III) で表される化合物に対して 0.01 当量以上とすることができ、0.01 当量以上 3 当量以下であることが好ましい。

[0057] 一般式 (III) で表される化合物と一般式 (IV a) で表されるグリオキシル酸誘導体とを反応させる工程においては、溶媒を用いてもよい。溶媒としては一般式 (V) で表されるカルボン酸の他、酢酸エチル等のカルボン酸エステル、塩化メチレン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

反応に溶媒を用いる場合、溶媒の使用量は特に制限されない。例えば一般式 (III) で表される化合物に対して 50 質量%以上とすることができ、50 質量%以上 2000 質量%以下であることが好ましい。

また反応温度は特に制限されず、例えば、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ とすることができ、 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0058] 一般式 (A2) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、一般式 (A1) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を、エステル加水分解反応に付することにより製造することができる。エステル加水分解反応の反応条件は所望の化合物が得られる限り特に制限されず、通常用いられるエステル加水分解反応の反応条件から適宜選択することができる。例えば、アルカリ性水溶液を用いた一般的な加水分解反応条件等を挙げることができる。

尚、一般式 (A2) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体、一般式 (A) において R^3 が水素原子であるデヒドロアビエチン酸誘導体に相当する。

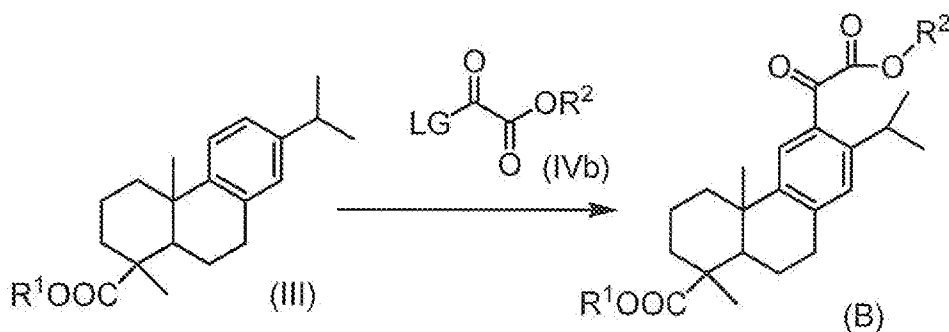
[0059] 一般式 (A 1) で表される化合物を加水分解する工程においては、溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に制限されず、一般式 (A 1) で表される化合物の溶解性等に応じて適宜選択することができる。具体的には、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

また反応温度は特に制限されず、例えば、10～200℃とすることができ、20～150℃であることが好ましい。

[0060] また一般式 (I) で表される化合物のうち、一般式 (B) で表される化合物は、例えば以下のような合成経路で合成することができる。

以下の一般式中、 R^1 及び R^2 は、一般式 (I) における R^1 及び R^2 とそれぞれ同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。また LG は脱離基を表し、一般式 (IV) の Y における脱離基と同義であり、好ましい例などの詳細も同様である。

[0061] [化13]



[0062] 一般式 (III) で表される化合物に、一般式 (IVb) で表されるオキサリル酸誘導体を反応させることで、一般式 (B) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を製造することができる。反応条件は、通常のアラキル求電子置換反応に適用される反応条件から適宜選択することができる。例えば、一般的なフリーデルクラフツ型の反応条件を選択することができる。

[0063] 一般式 (III) で表される化合物に、一般式 (IVb) で表されるオキサリル酸誘導体を反応させる工程において、一般式 (III) で表される化合物に対

する、一般式（I V b）で表されるオキサリル酸誘導体の使用量は特に制限されない。例えば1当量以上とすることができ、1当量以上3当量以下であることが好ましい。

[0064] 一般式（III）で表される化合物と一般式（I V b）で表されオキサリル酸誘導体とを反応させる工程においては、触媒を用いてもよい。触媒としては例えば、塩化鉄及び塩化亜鉛等を挙げることができる。

また触媒の使用量は特に制限されない。例えば一般式（III）で表される化合物に対して0.01当量以上とすることができ、0.01当量以上3当量以下であることが好ましい。

[0065] 一般式（III）で表される化合物と一般式（I V b）で表されるオキサリル酸誘導体とを反応させる工程においては、溶媒を用いてもよい。溶媒としては所望の化合物が得られる限り特に制限されない。例えば、塩化メチレン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

反応に溶媒を用いる場合、溶媒の使用量は特に制限されない。例えば一般式（III）で表される化合物に対して50質量%以上とすることができ、50質量%以上2000質量%以下であることが好ましい。

また反応温度は特に制限されず、例えば、-20～100℃とすることができ、-10～50℃であることが好ましい。

[0066] 本発明の一般式（I）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法は、生成物の単離工程をさらに含むことが好ましい。

単離工程としては所望の生成物が得られる限り特に制限されず、通常用いられる単離方法から適宜選択して適用することができる。例えば、反応中に析出した生成物の結晶を単純に濾取する方法；反応後、反応液に氷水を注いで析出した生成物を濾取する方法；反応液に氷水を注いだ後、水層を分離し、さらに洗液がほぼ中性になるまで水洗した後、有機層の溶媒を減圧留去して生成物を得る方法等を挙げることができる。

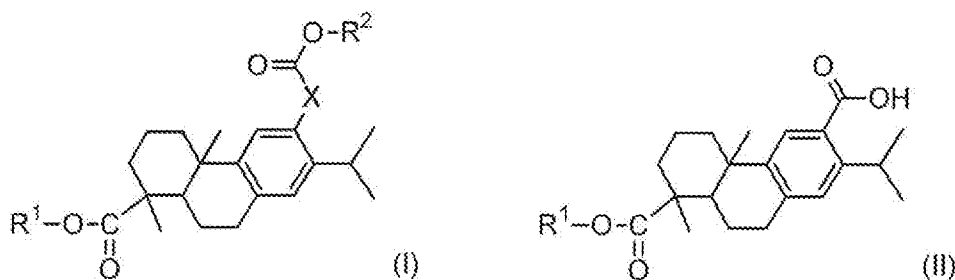
得られた生成物はさらに精製工程に付してもよい。生成物の精製方法としては特に制限されない。例えば、再結晶、再沈殿、カラムクロマト等の通常

用いられる精製方法から適宜選択することができる。

[0067] ＜１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法＞

本発明の下記一般式（ⅠⅠ）で表される１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法は、下記一般式（Ⅰ）で表わされるデヒドロアビエチン酸誘導体を酸化及び脱炭酸する工程を含み、必要に応じてその他の工程を含んで構成される。一般式（Ⅰ）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を出発物質とすることで、簡便に且つ優れた収率で、一般式（ⅠⅠ）で表される１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体を製造することができる。

[0068] [化14]



[0069] 一般式（Ⅰ）及び一般式（ⅠⅠ）中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基を示す。 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。

R^1 、 R^2 及び X の詳細は既述の通りであり、好ましい態様も同様である。

[0070] 一般式（Ⅰ）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体は、酸化工程及び脱炭酸工程を経ることで、一般式（ⅠⅠ）で表される１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体に変換される。

酸化工程及び脱炭酸工程は、１つの工程として適用してもよく、またそれぞれ独立した工程として順次適用してもよい。

[0071] 酸化工程及び脱炭酸工程を１つの工程として適用する場合、その反応条件

としては、例えば、アルカリ条件下に過酸化水素で処理する方法、弱酸性条件下にタングステン酸ナトリウム触媒存在下にて過酸化水素で処理する方法、弱酸性条件下に次亜塩素酸/亜塩素酸で処理する方法、貴金属触媒存在下にて過ヨウ素酸で処理する方法等を挙げることができる。

[0072] また酸化工程及び脱炭酸工程を別々独立した工程として適用する場合、その適用順は一般式（I）におけるXの種類等に応じて適宜選択することができる。

酸化工程における反応条件としては、特に制限されず通常用いられる酸化反応条件から適宜選択することができる。例えば、過酸化水素等の過酸化物を用いる方法や次亜塩素酸等を用いる方法などを挙げることができる。

脱炭酸工程における反応条件としては、特に制限されず通常用いられる脱炭酸反応条件から適宜選択することができる。例えば、酸性条件下で処理する方法や光照射する方法等を挙げること挙げることができる。

[0073] 一般式（I）で表される化合物が一般式（B）で表される場合、酸化工程及び脱炭酸工程に供される一般式（B）で表される化合物における R^1 及び R^2 は特に制限されない。中でも反応効率の観点から、 R^2 が水素原子であることが好ましい。

R^2 が水素原子である一般式（B）で表される化合物は、酸化工程及び脱炭酸工程に供する前に予め R^2 が水素原子以外である一般式（B）で表される化合物からエステル加水分解反応等により調製してもよい。また R^2 が水素原子以外である一般式（B）で表される化合物における R^2 を水素原子に変換する工程と、酸化工程及び脱炭酸工程とを連続的行なってもよい。

[0074] また一般式（I）で表される化合物が一般式（A）で表される場合、酸化工程及び脱炭酸工程に供される一般式（A）で表される化合物における R^1 、 R^2 及び R^3 は特に制限されない。

例えば、 R^3 が水素原子である一般式（A）で表される化合物は、酸化工程及び脱炭酸工程に供する前に予め R^3 がアシル基である一般式（A）で表される化合物からエステル加水分解反応等により、調製することができる。また

R^3 がアシル基である一般式（A）で表される化合物における R^3 を水素原子に変換する工程と、酸化工程及び脱炭酸工程とを連続的行ってもよい。

[0075] 一般式（I I）で表される12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体は、植物由来の骨格を有するジカルボン酸化合物である。一般にジカルボン酸化合物は、ポリエステル重合体、ポリアミド重合体及びポリウレタン重合体の構成要素の一部として用いることができる。従って一般式（I I）で表される12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体は、植物由来の骨格を主鎖に有するポリエステル重合体、ポリアミド重合体及びポリウレタン重合体の製造に用いることができる。

具体的には例えば、国際公開2010/150847号明細書等に記載されたポリエステル重合体の製造に好適に適用することができる。

実施例

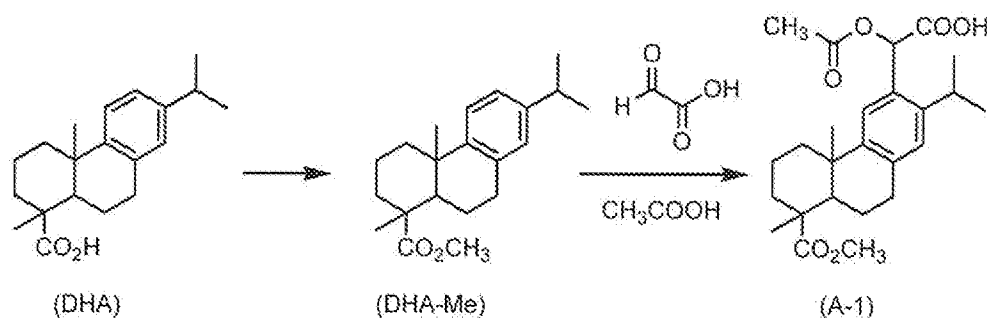
[0076] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0077] <実施例1>

例示化合物（A-1）の合成

下記合成経路によって例示化合物（A-1）を合成した。

[0078] [化15]



[0079] 92%デヒドロアビエチン酸（以下、「DHA」ともいう；荒川化学工業

社製) 1.00 Kg と塩化メチレン 2 L の混合物に、塩化オキサリル 0.45 Kg を室温で滴下した。5 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、そこにメタノール 0.55 Kg を滴下した。室温で 5 時間攪拌後、過剰のメタノールを減圧留去し、デヒドロアビエチン酸メチルエステル (DHA-Me) の白色結晶 1.10 Kg を得た。

[0080] 15℃に冷却した氷酢酸 1.5 L に濃硫酸 500 ml を系内の温度を 25℃以下に保ちつつ、ゆっくりと滴下した。上記で得られた DHA-Me 314 g 及びグリオキシル酸水和物 136 g を加えて、40℃にて 4 時間 30 分攪拌した後、系内を 10℃まで冷却した。系内の溶液を氷冷した水を攪拌しながら添加し、析出した結晶を濾取することで、白色結晶として例示化合物 (A-1) 500 g を得た。

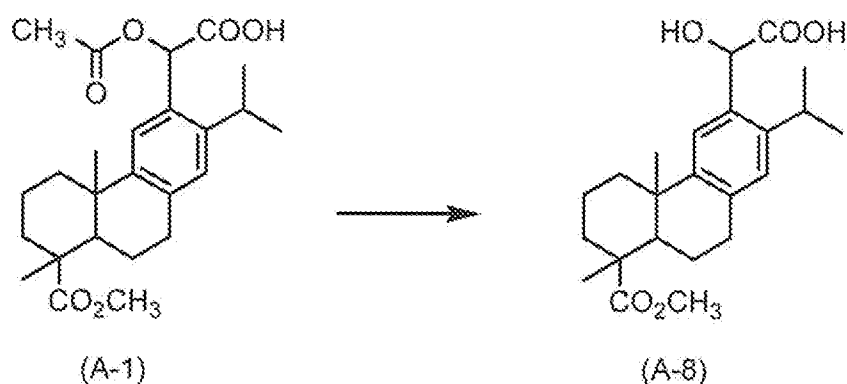
得られた例示化合物 (A-1) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (溶媒: CDCl_3) の一例を図 1 に示す。

[0081] <実施例 2>

例示化合物 (A-8) の合成

下記合成経路によって例示化合物 (A-8) を合成した。

[0082] [化16]



[0083] 実施例 1 で合成した例示化合物 (A-1) 117.7 g のテトラヒドロフラン 500 mL 溶液に、50 wt / v % の水酸化ナトリウム水溶液 60 mL を

滴下した。そのまま室温まで昇温し、一晩放置した。酢酸エチル 500 mL、氷水 200 mL を加えて濃塩酸にて中和し、分液、水洗浄を行い、有機層を減圧留去することで、白色結晶が析出した。ヘキサンにて分散洗いをを行った後、乾燥することで、例示化合物 (A-8) の白色結晶 95.2 g を得た。

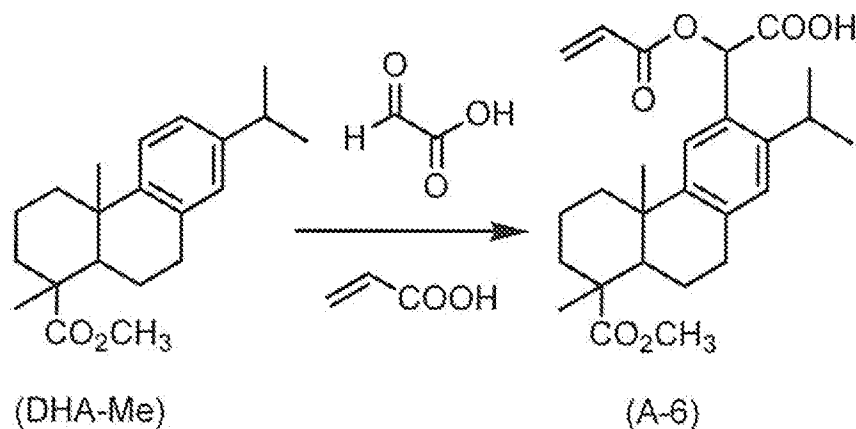
例示化合物 (A-8) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (溶媒: CDCl_3) 一例を図 2 に示す。

[0084] <実施例 3>

例示化合物 (A-6) の合成

下記合成経路によって例示化合物 (A-6) を合成した。

[0085] [化17]



[0086] 5℃に冷却したアクリル酸 150 mL に濃硫酸 50 mL を系内の温度を 15℃以下に保ちつつ、ゆっくりと滴下した。DHA-Me 31.4 g 及びグリオキシル酸水和物 13.6 g を加えて、40℃にて 5 時間攪拌した後、系内を 10℃まで冷却した。系内の溶液を氷冷した水を攪拌しながら添加し、酢酸エチル 500 mL にて抽出した。抽出液を重曹水、水の順に洗浄した後、溶媒を留去した。得られた油状物をヘキサン／酢酸エチル混合溶媒にてカラムクロマトにて精製することで、例示化合物 (A-6) の油状物 32.2 g を得た。

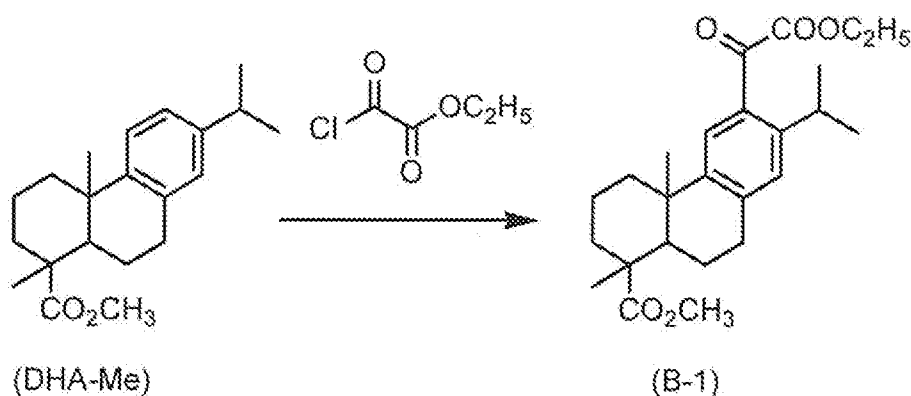
例示化合物（A－6）の ^1H －NMRスペクトル（溶媒： CDCl_3 ）の一例を図3に示す。

[0087] <実施例4>

例示化合物（B－1）の合成

下記合成経路によって例示化合物（B－1）を合成した。

[0088] [化18]



[0089] DHA-Me 314gのクロロベンゼン溶液1Lにエチルオキサリルクロライド163.8gを加えた。系内の温度を 5°C まで冷却し、塩化アルミニウム(III) 333.4gを系内の温度を 10°C 程度に保ちながら、3回に分けて分割添加した。そのまま2時間攪拌した後、酢酸エチル1.5Lを系内の温度を 15°C 以下に保ちつつ添加した。その後、水1.5L／メタノール0.2Lの混合溶液を、系内の温度を 30°C 以下に保ちつつ添加した。分液により下層の水相を除去した後、5mol/L塩酸水1Lにて洗浄した。続いて15%食塩水にて水相のPHが4～7の範囲になるまで数回繰り返し洗浄を行った。有機層を濃縮して、ヘキサンにて晶析を行うことで、例示化合物（B－1）の白色結晶320gを得た。

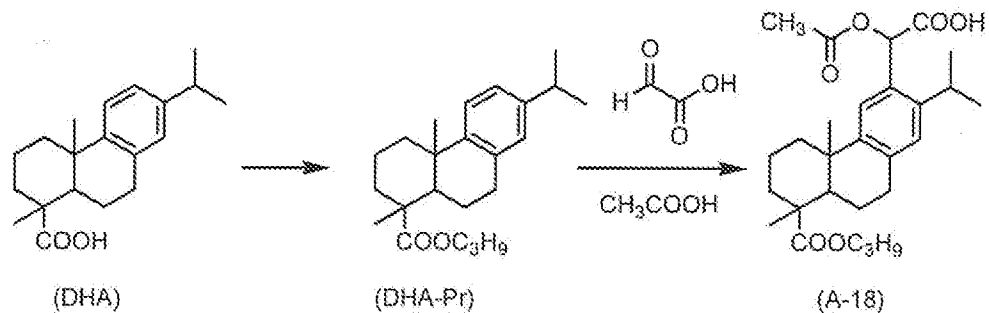
例示化合物（B－1）の ^1H －NMRスペクトル（溶媒： CDCl_3 ）の一例を図4に示す。

[0090] <実施例5>

例示化合物（A－18）の合成

下記合成経路によって例示化合物（A－18）を合成した。

[0091] [化19]



[0092] 実施例1において、メタノールの代わりにn-プロピルアルコールを用いたこと以外は実施例1と同様にして、デヒドロアビエチン酸n-プロピルエステル（DHA－Pr）を得た。

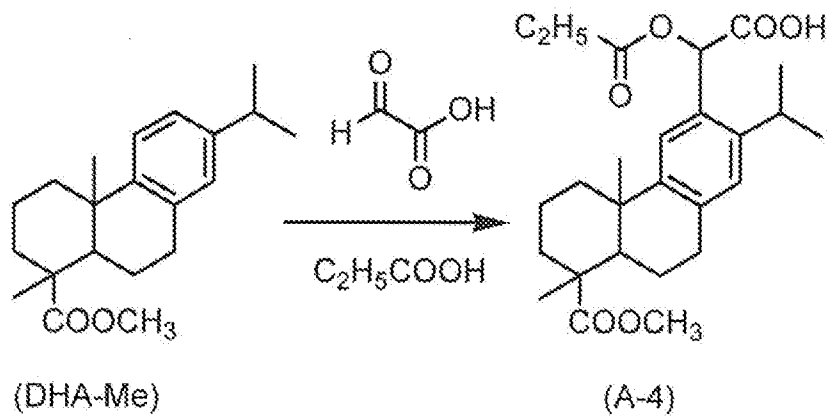
得られたDHA－Prを用いたこと以外は実施例1と同様にして、例示化合物（A－18）を得た。

[0093] <実施例6>

例示化合物（A－4）の合成

下記合成経路によって例示化合物（A－4）を合成した。

[0094] [化20]



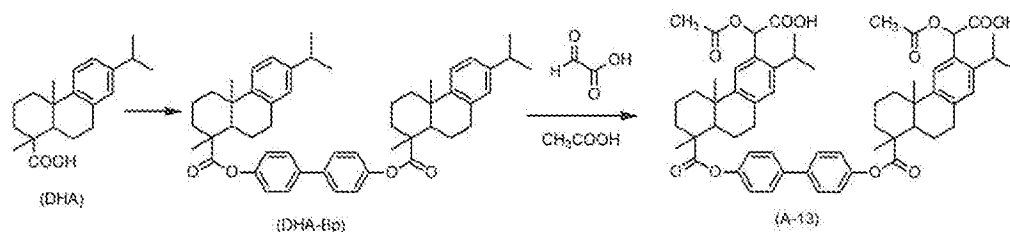
[0095] 実施例 1 において、氷酢酸の代わりにプロピオン酸を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして例示化合物 (A-4) を得た。

[0096] <実施例 7>

例示化合物 (A-13) の合成

下記合成経路によって例示化合物 (A-13) を合成した。

[0097] [化21]



[0098] 92%デヒドロアビエチン酸（荒川化学工業社製）をSongzhi Jiagong Gongyi, China Forestry Publication, Beijing, Chinese, 1998, pp. 49-51. 記載の方法により精製して99%デヒドロアビエチン酸を得た。

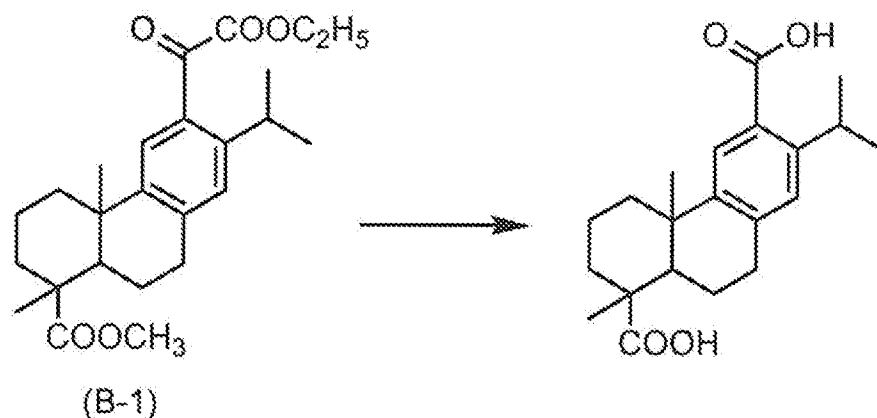
得られた99%デヒドロアビエチン酸300g、アセトキシビフェニル135g、酢酸ナトリウム4gを窒素下、160℃にて溶融させ、1時間攪拌した。その後、生成する酢酸を留去しながら、280度まで段階的に昇温させた。TLCにて原料の消失を確認した後、室温まで冷却した。酢酸エチルを加えて溶解させた後、水にて洗浄分液し、溶媒留去した。酢酸エチル／ヘキサンの混合溶媒にて晶析を行うことで、DHA-Bp 340gを得た。

15℃に冷却した氷酢酸300mlに濃硫酸100mlを系内の温度を25℃以下に保ちつつ、ゆっくりと滴下した。上記で得られたDHA-Bp 75g及びグリオキシル酸水和物27gを加えて、40℃にて5時間攪拌した後、系内を10℃まで冷却した。系内の溶液を氷冷した水を攪拌しながら添加し、析出した結晶を濾取することで、白色結晶として例示化合物 (A-13) 81gを得た。

[0099] <実施例 8>

例示化合物（Ｂ－１）を用いた１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸の合成

[0100] [化22]



[0101] 上記で得られた例示化合物（Ｂ－１）２５４．５ｇ、４ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液５３６ｍｌ及びエチレングリコール２１６ｍｌのスラリー溶液を内温１００℃まで加熱し、５時間攪拌した。反応系はスラリー状から透明な溶液に変化した。系の温度を１０℃まで冷却し、水７１０ｍｌを加えた後、３０％過酸化水素水８８．３ｇを系内温度を２５℃以下に保ちながら滴下した。系内はやや発泡が見られ、発泡がなくなった後さらに１時間攪拌した。亜硫酸ナトリウム１９．４ｇ水溶液２００ｍｌをゆっくりと滴下した後、よう素カリウムでん粉紙にて過酸化水素の残存が無いことを確認した。メタノール７１０ｍｌを添加した後、１０ｍｏｌ／Ｌ塩酸水にて系内を中和することで、白色結晶が析出した。結晶をヌッチェでろ取し、水をかけ洗いを行った後、乾燥させることで１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸の白色結晶２１０ｇを得た（収率９９％、純度９９．５％）。

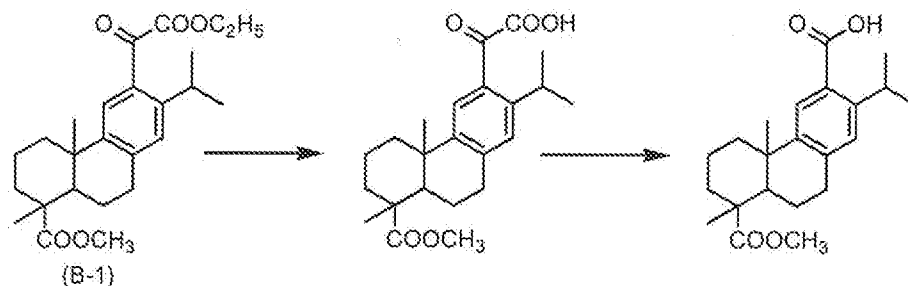
得られた１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸の¹H-NMRスペクトル（溶媒：DMSO-d₆）の一例を図５に示す。

[0102] <実施例９>

例示化合物（Ｂ－１）を用いた１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸誘

導体の合成

[0103] [化23]



[0104] 上記で得られた例示化合物（B-1）207g、4mol/L水酸化ナトリウム水溶液125ml及びテトラヒドロフラン500mlからなる溶液を内温15℃にて、5時間攪拌した。原料の消失を確認した後、系の温度を10℃まで冷却した。酢酸エチルで希釈した後、塩酸を加えて中和、水洗、分液を行った。溶媒を留去した後、4mol/L水酸化ナトリウム水溶液1Lに溶解させた。そこに30%過酸化水素水70gを系内温度を25℃以下に保ちながら滴下した。系内はやや発泡が見られ、発泡がなくなった後さらに1時間攪拌した。亜硫酸ナトリウム15g水溶液150mlをゆっくりと滴下した後、よう素カリウムでん粉紙にて過酸化水素の残存が無いことを確認した。10mol/L塩酸水にて系内を中和することで、白色結晶が析出した。析出した結晶をヌッチェでろ取し、水でかけ洗いをを行った後、乾燥させることで12-カルボキシデヒドロアビエチン酸メチルエステルの白色結晶170gを得た（収率95%、純度99.0%）。

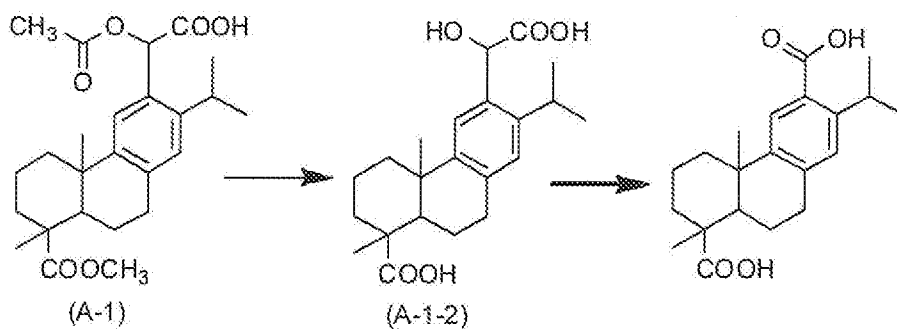
得られた12-カルボキシデヒドロアビエチン酸メチルエステルの¹H-NMRスペクトル（溶媒：CDCl₃）の一例を図6に示す。

[0105] <実施例10>

例示化合物（A-1）を用いた12-カルボキシデヒドロアビエチン酸の合成

[0106]

[化24]



[0107] 上記で得られた例示化合物 (A-1) 80.3g、3.2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 320ml のスラリー溶液を内温 100℃ まで加熱し、5 時間攪拌した。反応系はスラリー状から透明な溶液に変化した。系の温度を 10℃ まで冷却し水 700ml を加えた後、塩酸水にて中和することで、析出した粉体をろ取し、化合物 (A-1-2) 64.0g を得た。

得られた (A-1-2) を、J. Am. Chem. Soc. 1997, Vol. 119, p 12386-12387 に記載の方法に準じて処理して 12-カルボキシデヒドロアビエチン酸を得ることができた (収率 92%、純度 99.1%)。

[0108] 以上から、一般式 (I) で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体を酸化及び脱炭酸することで、簡便に且つ優れた収率で、一般式 (II) で表される 12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体を高純度に製造することができる。

[0109] 日本国特許出願 2010-071229 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。本発明の例示的实施形態についての以上の記載は例示

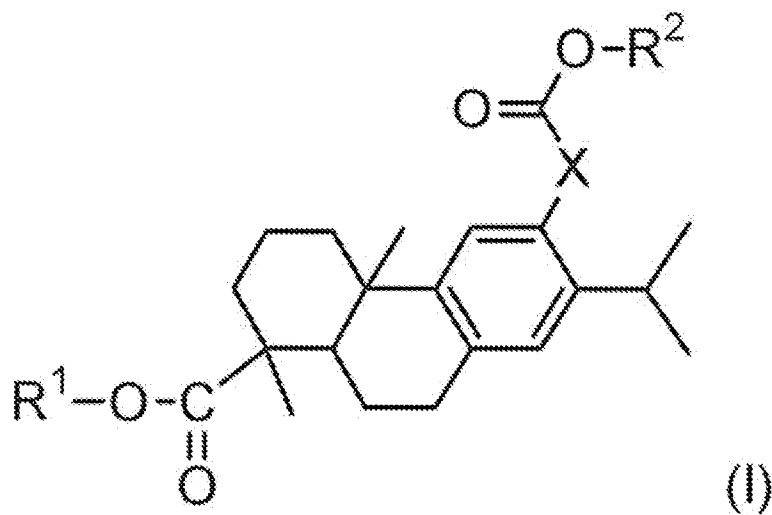
および説明の目的でされたものであり、網羅的であることあるいは発明を開示されている形態そのものに限定することを意図するものではない。明らかなことではあるが、多くの改変あるいは変更が当業者には自明である。上記実施形態は発明の原理及び実用的応用を最もうまく説明し、想定される特定の用途に適するような種々の実施形態や種々の改変と共に他の当業者が発明を理解できるようにするために選択され、記載された。本発明の範囲の範囲は以下の請求項およびその均等物によって規定されることが意図されている。

。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体。

[化1]



一般式（I）中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。Xはカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。

[請求項2] 前記一般式（I）において、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基を示し、Xはカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又は炭素数2～5のアシルオキシメチレン基を示す、請求項1に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[請求項3] 前記一般式（I）において、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子、それぞれ置換基を

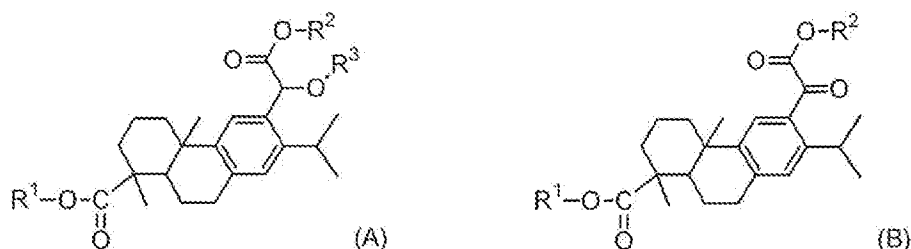
有していてもよいメチル基又はエチル基を示し、Xはカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又は炭素数2～4のアシルオキシメチレン基を示す、請求項1に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[請求項4] 前記R¹が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び2-エチルヘキシル基からなる群から選択される1つである、請求項1または2に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[請求項5] 前記R²が、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基及び2-エチルヘキシル基からなる群から選択される1つである、請求項1または4に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[請求項6] 一般式(A)または一般式(B)で表される、請求項1に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[化2]



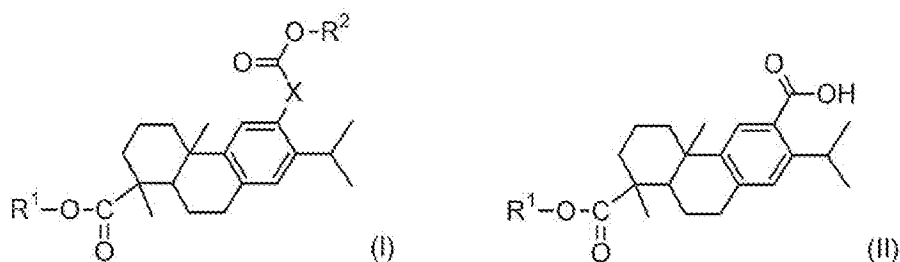
一般式(A)および一般式(B)中、R¹は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、R²は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。R³は水素原子又はアシル基

を表す。

[請求項7] 前記 R^3 が、水素原子、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、(メタ)アクリロイル基、クロトノイル基、ベンゾイル基及びシンナモイル基からなる群から選択される1つである、請求項6に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体。

[請求項8] 下記一般式(I)で表わされるデヒドロアビエチン酸誘導体を酸化及び脱炭酸する工程を含む、下記一般式(II)で表される12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

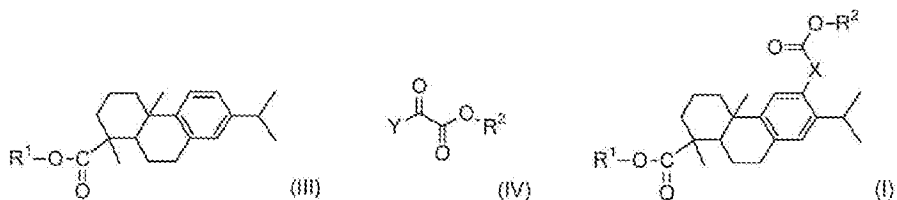
[化3]



一般式(I)及び一般式(II)中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。

[請求項9] 下記一般式(III)で表される化合物と下記一般式(IV)で表される化合物とを反応させる工程を含む、下記一般式(I)で表されるデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

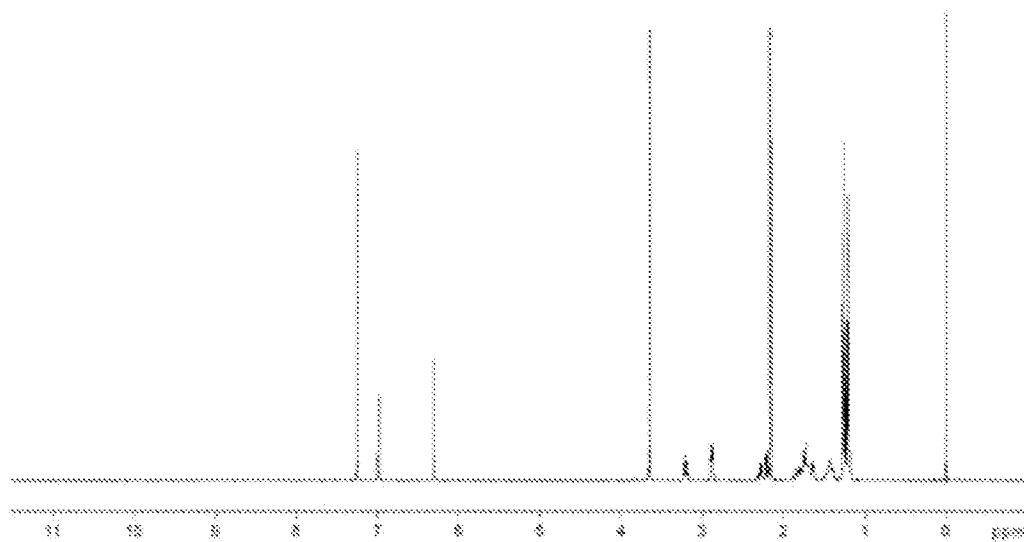
[化4]



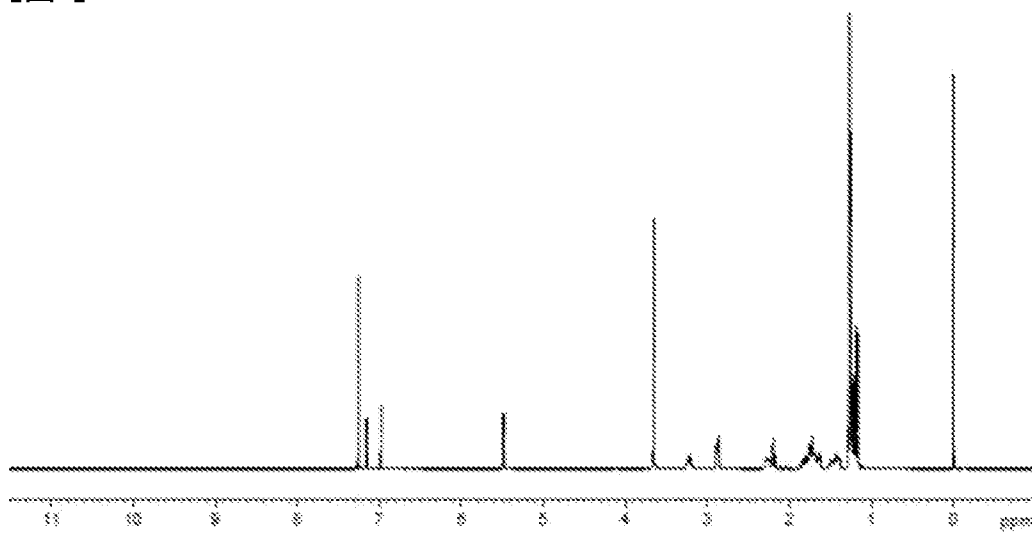
一般式 (I)、一般式 (III) 及び一般式 (IV) 中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示し、 R^2 は水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を示す。X はカルボニル基、ヒドロキシメチレン基又はアシルオキシメチレン基を示す。Y は水素原子又は脱離基を示す。

[請求項10] 前記 Y が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニルオキシ基、並びにアルキル及びアリールアミノスルホニルオキシ基からなる群から選択される 1 つである、請求項 9 に記載のデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法。

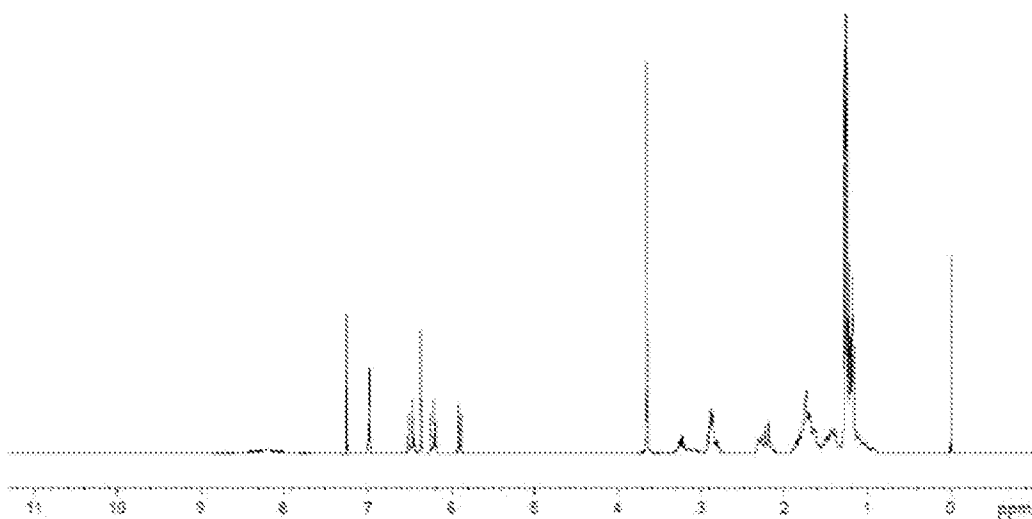
[図1]



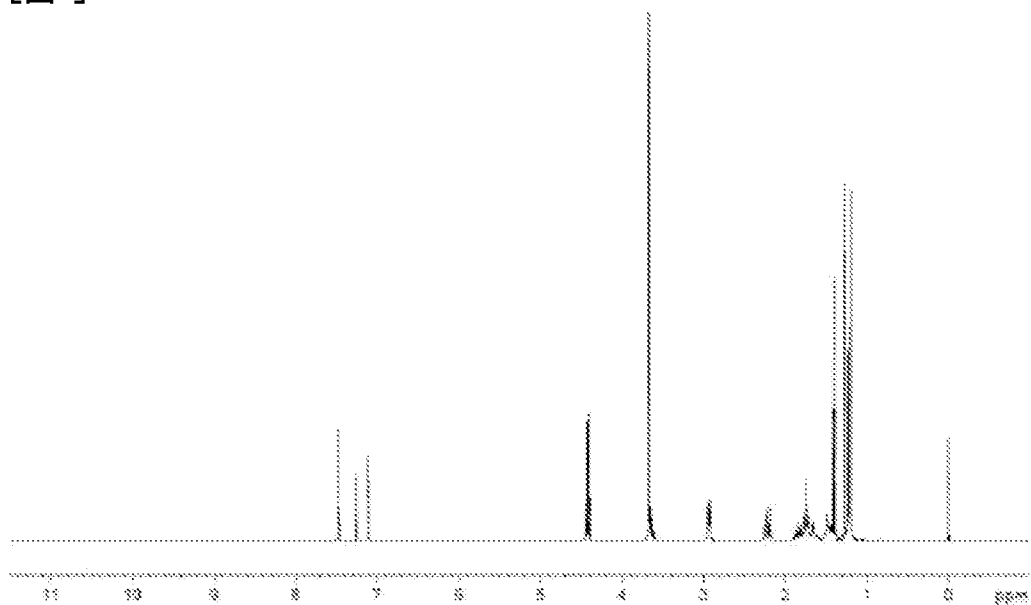
[図2]



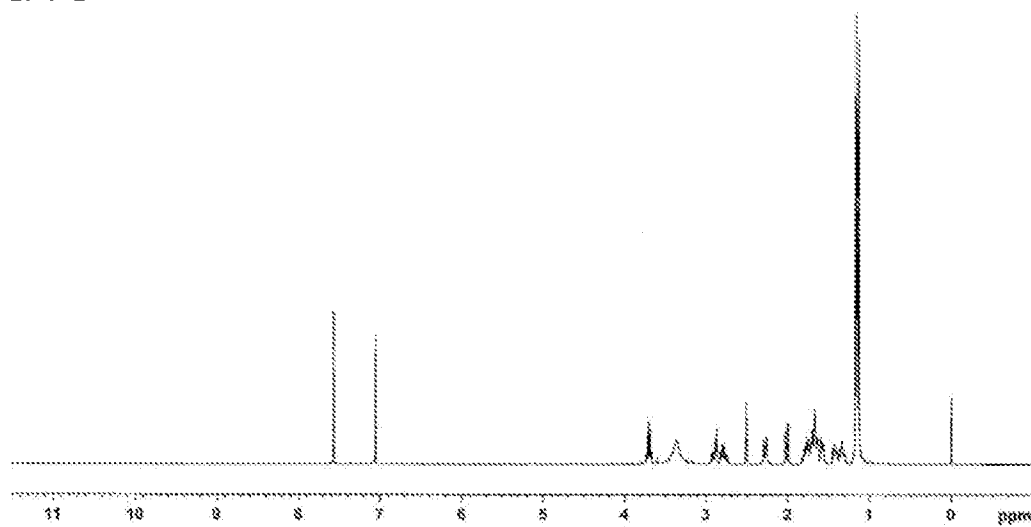
[図3]



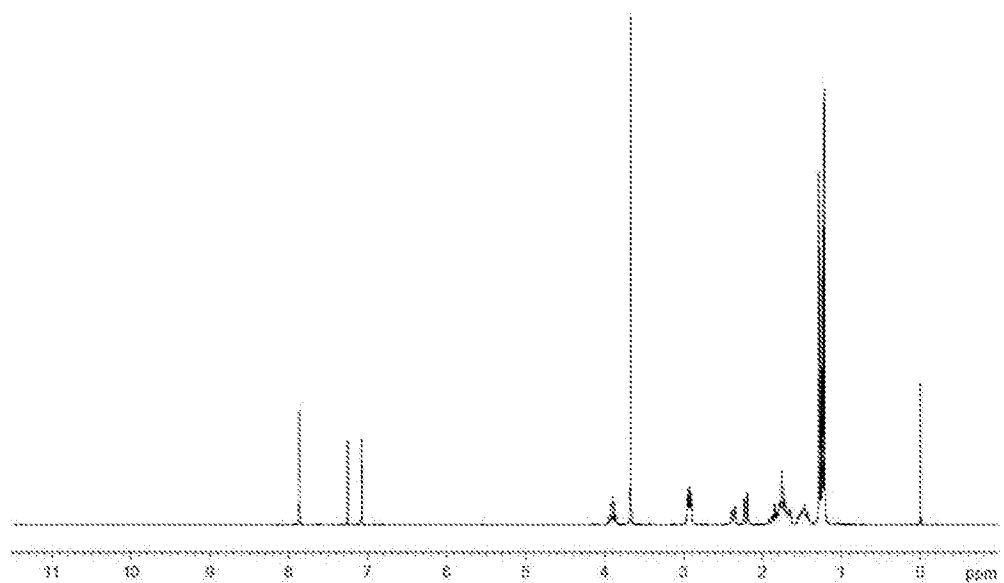
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/757(2006.01)i, C07C51/38(2006.01)i, C07C63/49(2006.01)i, C07C67/31(2006.01)i, C07C69/753(2006.01)i

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)

C07C69/757, C07C51/38, C07C63/49, C07C67/31, C07C69/753

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-053042 A (The University of Tokyo), 11 March 2010 (11.03.2010), claims & WO 2010/024298 A1	1-10
A	JP 2000-511886 A (Eli Lilly and Co.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims & US 6127422 A & EP 806203 A2 & WO 1997/041849 A1	1-10
A	US 2880229 A (Willard M. HOEHN), 31 March 1959 (31.03.1959), claims (Family: none)	1-10

☒ 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
05 June, 2012 (05.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2862955 A (Willard M. HOEHN), 02 December 1958 (02.12.1958), claims (Family: none)	1-10
A	JP 63-170328 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 14 July 1988 (14.07.1988), claims (Family: none)	1-10
A	WO 2010/150847 A1 (Fujifilm Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), claims & JP 2011-26569 A	1-10
P,A	WO 2011/125795 A1 (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims (Family: none)	1-10
P,A	WO 2011/096145 A1 (Fujifilm Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C69/757 (2006.01) i, C07C51/38 (2006.01) i, C07C63/49 (2006.01) i, C07C67/31 (2006.01) i,
C07C69/753 (2006.01) i

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. C07C69/757, C07C51/38, C07C63/49, C07C67/31, C07C69/753

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (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
A	JP 2010-053042 A (国立大学法人 東京大学) 2010.03.11, 特許請求の範囲 & WO 2010/024298 A1	1-10
A	JP 2000-511886 A (イーライ・リリー・アンド・カンパニー) 2000.09.12, 特許請求の範囲 & US 6127422 A & EP 806203 A2 & WO 1997/041849 A1	1-10
A	US 2880229 A (Willard M. HOEHN) 1959.03.31, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

神野 将志

4 H

3 3 4 5

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

C (続き) . 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
A	US 2862955 A (Willard M. HOEHN) 1958.12.02, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 63-170328 A (荒川化学工業株式会社) 1988.07.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2010/150847 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.12.29, 請求の範囲 & JP 2011-26569 A	1-10
P, A	WO 2011/125795 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.10.13, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2011/096145 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.08.11, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10