

【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24年6月21日(2012.6.21)

【公表番号】特表2011-519903(P2011-519903A)

【公表日】平成23年7月14日(2011.7.14)

【年通号数】公開・登録公報2011-028

【出願番号】特願2011-507949(P2011-507949)

【国際特許分類】

C 07 C 67/31 (2006.01)

C 07 C 69/732 (2006.01)

C 07 C 305/14 (2006.01)

C 07 C 309/73 (2006.01)

C 07 C 69/65 (2006.01)

C 07 C 69/734 (2006.01)

C 07 C 69/738 (2006.01)

C 07 C 67/313 (2006.01)

C 07 C 303/24 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 67/31 C S P

C 07 C 69/732 Z

C 07 C 305/14

C 07 C 309/73

C 07 C 69/65

C 07 C 69/734 Z

C 07 C 69/738 Z

C 07 C 67/313

C 07 C 303/24

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成24年5月7日(2012.5.7)

【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

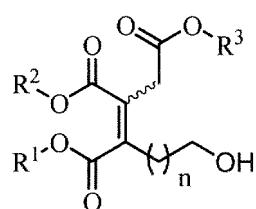
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を得る方法であつて：

【化1】



(VIII)

[式中、

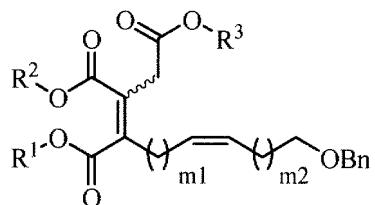
$R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、独立して、置換または未置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択されるものであり；そして

$n$ は2～20の整数である]

以下の工程(a)、(b)または(c)の少なくとも1つを含んでなることを特徴とする、方法：

(a) 式(VI)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を、水素化反応に附する工程；

【化2】



(VI)

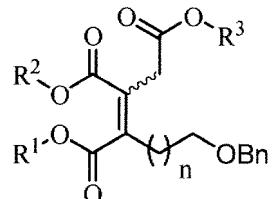
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は前記定義の通りであり；

$m_1$ は1、2、3、4および5から選択される整数であり；そして

$m_2$ は0～13の整数である]、

(b) 式(VII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を、水素化反応に附する工程；

【化3】



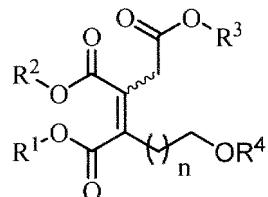
(VII)

[式中、

$n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は前記定義の通りである]または

(c) 式(XVII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物のトリアルキルシリル基を除去する工程；

【化4】



(XVI)

[式中、

$n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は前記定義の通りであり；

$R^4$ はトリアルキルシリル基である]。

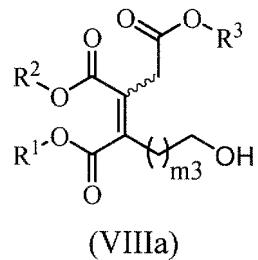
【請求項2】

前記水素化において、Pd/Cを触媒として使用し、1,4-ジオキサンを溶媒として使用する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物が、式(VIIIa)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

## 【化5】



[式中、

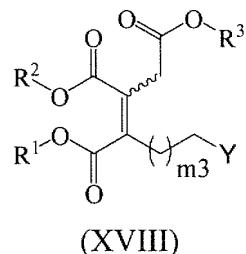
$R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、独立して、置換または未置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択されるものであり；そして

$m_3$ は2～18の整数である]

であり、以下の工程をさらに含んでなる、請求項1または2のいずれかに記載の方法：

(i) 式(VIIIa)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物のヒドロキシル基を脱離基として活性化して、式(XVIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を形成する工程；

## 【化6】



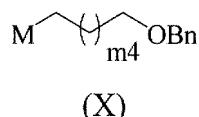
[式中、

$m_3$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は前記定義の通りであり；そして

$Y$ は $-OSO_3H$ 、 $-OMs$ 、 $-OTs$ 、 $I$ および $Bz$ から選択されるものである]

(ii) 前記式(XVIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物と、式(X)の化合物

## 【化7】



[式中、

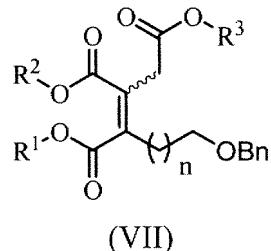
$M$ は金属、好ましくは $Zn$ 、 $Al$ または $Cu$ で金属交換されているか、されていないグリニヤール試薬から選択されるものであり；

$m_4$ は0～18の整数であり；そして

$m_3 + m_4 + 2 = n$ を満たす]

とを反応させて、式(VII)の化合物、その立体異性体またはそれらの化合物

## 【化8】



[式中、

n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は前記定義の通りである]

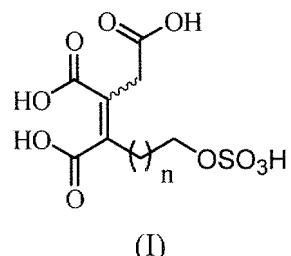
を得る工程；そして

(i i i) 前記式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの化合物を水素化反応に附する工程。

## 【請求項4】

式(I)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物の合成方法であって；

## 【化9】



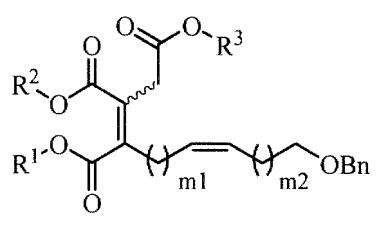
[式中、

nは2～20の整数である]、

以下の工程(a i)、(a i i)または(a i i i)：

(a i) 式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

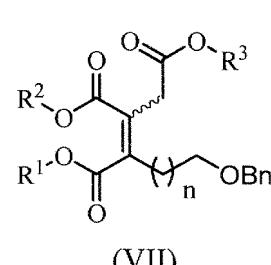
## 【化10】



を水素化に附する工程；または

(a i i) 式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

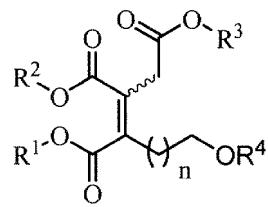
## 【化11】



を水素化に附する工程；または

(a i i i) 式(XVII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

## 【化12】



(XVI)

[式中、

nは2～20の整数であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、独立して、置換または未置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルから選択されるものであり；

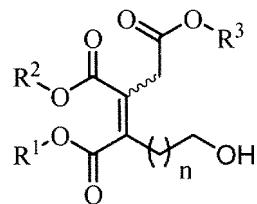
m1は0、1、2、3、4および5から選択される整数であり；

m2は0～13の整数であり；そして

R4はトリアルキルシリル基である]

のトリアルキルシリル基を除去して、式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

## 【化13】



(VIII)

[式中、

n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は前記定義の通りである]

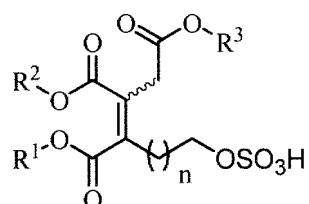
を得る工程、

の少なくとも1つを含んでなり、

そしてさらに

(b) 前記式(VIII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物と硫化剤とを反応させて、式(IX)、その立体異性体またはそれらの混合物

## 【化14】



(IX)

[式中、

n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が前記定義の通りである]

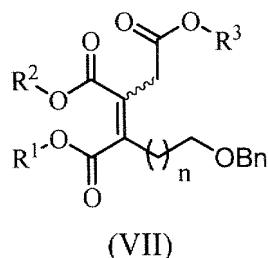
を生成すること；そして

(c) 前記式(IX)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物のエステル基を加水分解して、対応する酸基を得ること、  
を含んでなることを特徴とする、方法。

## 【請求項5】

式(VIII)の化合物

## 【化15】

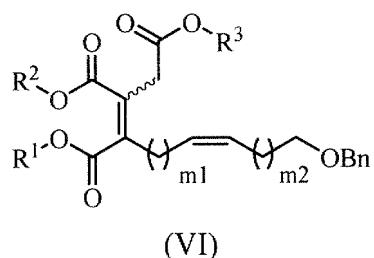


[式中

$n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は請求項1で定義されている通りである]、  
その立体異性体またはそれらの混合物、

式(VI)の化合物

## 【化16】

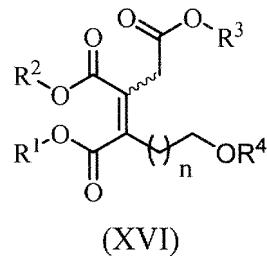


[式中、

$m_1$ 、 $m_2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は請求項1で定義されている通りである]、  
その立体異性体またはそれらの混合物、および

式(XVI)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

## 【化17】



[式中、

 $n$ は2～20の整数であり；

$R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、独立して、置換または未置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルから選択されるものであり；そして

$R^4$ はトリアルキルシリル基である]  
からなる群から選択される化合物。

## 【請求項6】

請求項5で定義されている式(VII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物の合成方法であって、請求項1で定義されている式(VI)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物の二重結合を選択的に水素化することを含んでなることを特徴とする、方法。

## 【請求項7】

請求項5で定義されている式(VI)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を得る方法であって、

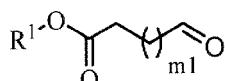
以下の工程を含んでなることを特徴とする、方法：

(i) 式(IICI)の化合物を式(XI)の化合物と反応させて、式(IV)の化合物を生成する工程；

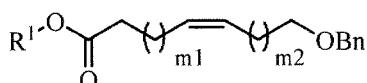
## 【化18】



(XI)



(III)



(IV)

[式中、

$R^1$  は置換または未置換  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択されるものであり；

$m_1$  は 1、2、3、4 および 5 の整数から選択されるものであり；

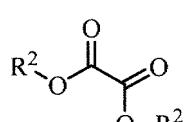
$m_2$  は 0 ~ 13 の整数であり；

X はハロゲンであり；そして

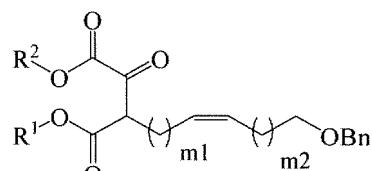
A r 基の各々は、独立して、 $C_6 \sim C_{10}$  アリール基から選択されるものである]、

(ii) 前記式(IV)の化合物を式(XII)のシウ酸エステルと塩基の存在下で反応させて、式(V)の化合物を生成する工程；

## 【化19】



(XII)



(V)

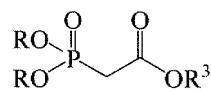
[式中、

$m_1$ 、 $m_2$ 、 $R^1$  および  $R^2$  は前記定義の通りである]、

そして

(iii) 前記式(V)の化合物を式(XIII)のホスホン酸エ斯特ルと反応させる工程；

## 【化20】



(XIII)

[式中、

$R^1$  は置換または未置換  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択されるものであり；そして

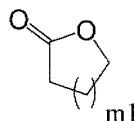
R は、一つ以上のハロゲン原子、ベンジル、フェニルおよびトリルで置換されているかされていない  $C_1 \sim C_4$  アルキルから選択されるものである]。

## 【請求項8】

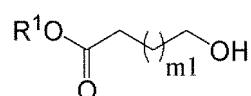
前記式(IICI)の化合物の調製が、

(i) 式(XXIVa)の化合物を式  $R^1OH$  のアルコールの存在下で反応させて式(IIa)の化合物

## 【化21】



(XXIVa)



(IIa)

[式中、

$R^1$  は置換または未置換  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択されるものであり；そして  $m_1$  は 0、1、2、3、4 および 5 から選択される整数である] を生成する工程と；

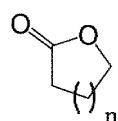
(i i) 式 (IIa) の化合物の 1 級水酸基を酸化してアルデヒドとする工程とを含んでなる方法により行われることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

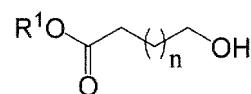
請求項 5 で定義されている式 (XV) の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物の合成方法であって、

(i) 式 (XXIV) の化合物を式  $R^1OH$  のアルコールの存在下で反応させて、式 (II) の化合物

## 【化22】



(XXIV)



(II)

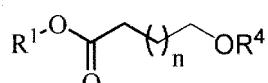
[式中、

$R^1$  は置換または未置換  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルから選択されるものであり；  $n$  は 2 ~ 20 の整数である]

を生成する工程と；

(i i) 前記式 (II) の化合物の遊離ヒドロキシル基をトリアルキルシリルで保護して、式 (XIV) の化合物

## 【化23】



(XIV)

[式中、

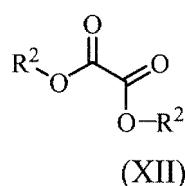
$R^1$  および  $n$  は前記定義の通りであり；そして

$R^4$  はトリアルキルシリル基である]

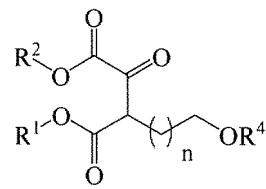
を得る工程と；

(i i i) 前記式 (XIV) の化合物と式 (XII) のシュウ酸エステルとを塩基の存在下で反応させて、式 (XV) の化合物

## 【化24】



(XII)



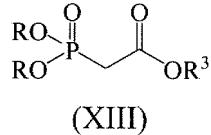
(XV)

[式中、

R<sup>2</sup> は置換または未置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルから選択されるものであり；そして  
n、R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> は前記定義の通りである]

を得る工程と；

(i v) 前記式(XV)の化合物と式(XIII)のホスホン酸エステル  
【化25】



[式中、

R は、一つ以上のハロゲン原子、ベンジル、フェニルおよびトリルで置換されているか  
されていない C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルから選択されるものであり；そして

R<sup>3</sup> は置換または未置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルから選択されるものである]  
とを塩基の存在下で反応させる工程と  
を含んでなることを特徴とする、方法。

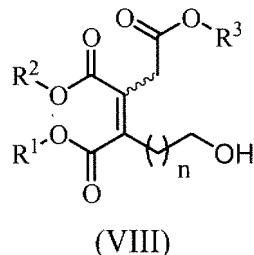
【請求項 10】

塩基性媒体に、式トランス - (I)、式トランス - (VI)、式トランス - (VII)  
、式トランス - (VIII)、式トランス - (VIIa)、式トランス - (IX)、式  
トランス - (XVI)、式トランス - (XVIIa) もしくは式トランス - (XVII)  
の化合物、または式(I)、式(VI)、式(VII)、式(VII)、式(VII)  
a)、式(IX)、式(XVI)、式(XVIIa) もしくは式(XVII)の化合物の  
シス異性体とトランス異性体との混合物を暴露させることにより、式シス - (I)、式シス - (VI)  
、式シス - (VII)、式シス - (VII)、式シス - (VIIa)、式シス - (IX)  
、式シス - (XVI)、式シス - (XVIIa) または式シス - (XVII)  
の化合物または式(I)、式(VI)、式(VII)、式(VII)、式(VII)  
a)、式(IX)、式(XVI)、式(XVIIa) または式(XVII)の化合物  
のシス異性体とトランス異性体との混合物のシス異性体濃縮物を得ることを含んでなる、  
先行する請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

式(VII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

【化26】

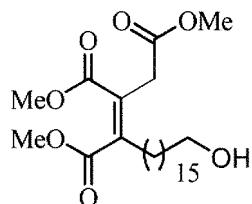


[式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、独立して、置換または未置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルから選択  
されるものであり；そして

n は 0 ~ 20 の整数である]、但し、下記式の化合物を除く。

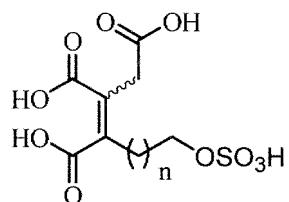
【化27】



【請求項12】

式(I)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

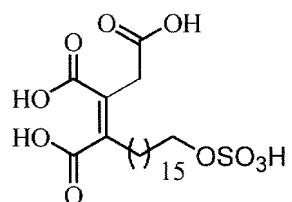
【化28】



(I)

[式中、nは2～20の整数である]、但し、下記式の化合物を除く。

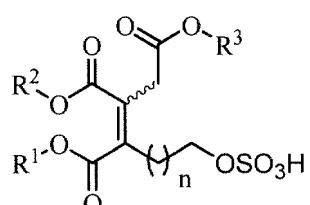
【化29】



【請求項13】

式(IX)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

【化30】



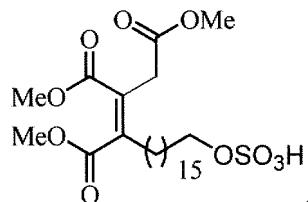
(IX)

[式中、

nは2～20の整数であり；そして

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、独立して、置換または未置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルから選択されるものである]、但し、下記式の化合物を除く。

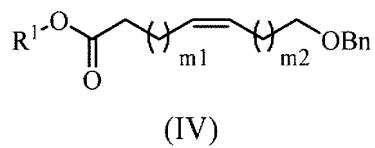
【化31】



【請求項14】

式(IV)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

## 【化32】

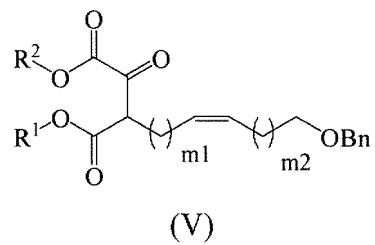


[式中、

 $\text{R}^1$  は置換または未置換  $\text{C}_{1\sim 20}$  アルキルから選択されるものであり； $\text{m1}$  は 0、1、2、3、4 および 5 から選択される整数であり；そして $\text{m2}$  は 0 ~ 13 の整数である]、

式(V)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

## 【化33】

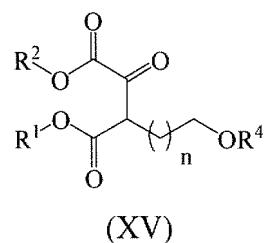


[式中、

 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は置換または未置換  $\text{C}_{1\sim 20}$  アルキルから選択されるものであり； $\text{m1}$  は 0、1、2、3、4 および 5 から選択される整数であり；そして $\text{m2}$  は 0 ~ 13 の整数である]、

式(XV)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物；

## 【化34】

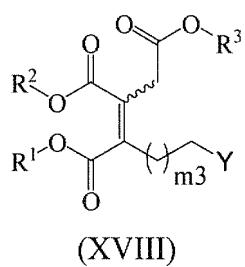


[式中、

 $n$  は 2 ~ 20 の整数であり； $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、独立して、置換または未置換  $\text{C}_{1\sim 20}$  アルキルから選択されるものであり；そして $\text{R}^4$  はトリアルキルシリル基である]、および

式(XVII)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物

## 【化35】



[式中、

 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、独立して、置換または未置換  $\text{C}_{1\sim 20}$  アルキルから選択されるものであり； $\text{m3}$  は 2 ~ 18 の整数であり；そして

Yは-O-SO<sub>3</sub>H、OTsおよびBrから選択されるものである】  
からなる群から選択される化合物。

【請求項15】

先行する請求項で定義されている式(I I)、式(I I I)、式(I V)、式(V)、  
式(V I)、式(V I I)、式(V I I I)、式(X)、式(X I)、式(X I I)、式  
(X I I I)、式(X I V)、式(X V)、式(X V I)、式(X V I I I)および式  
(X X I V)の化合物から選択される少なくとも1種の化合物、その立体異性体またはそれ  
らの混合物の、式(I)の化合物、その立体異性体またはそれらの混合物を合成するため  
の使用。