(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5198220号
(P5198220)
(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 269/06	(2006.01)	C07C	269/06	
C07C 271/22	(2006.01)	C07C	271/22	
B01J 31/12	(2006.01)	B01J	31/12	Z
B01J 23/08	(2006.01)	B01J	23/08	Z
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 1　(全 9 頁)

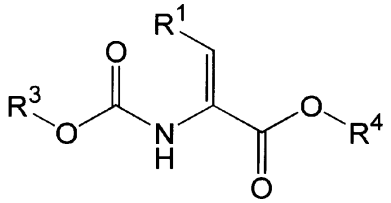
(21)出願番号　特願2008-290701 (P2008-290701)
(22)出願日　平成20年11月13日 (2008.11.13)
(65)公開番号　特開2010-116345 (P2010-116345A)
(43)公開日　平成22年5月27日 (2010.5.27)
審査請求日　平成23年10月18日 (2011.10.18)

(73)特許権者　591180358
東ソー・エフテック株式会社
山口県周南市開成町４９８８番地
(73)特許権者　305013910
国立大学法人お茶の水女子大学
東京都文京区大塚２丁目１番１号
(73)特許権者　304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号
(74)代理人　100087398
弁理士　水野　勝文
(74)代理人　100067541
弁理士　岸田　正行
(74)代理人　100103506
弁理士　高野　弘晋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アミノ酸誘導体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）
【化１】



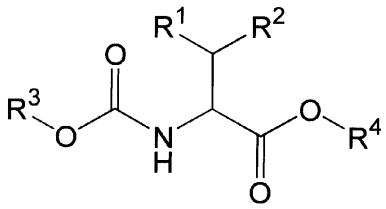
（１）

（式中、R^1は水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、モノフルオルメチル基、ジフロロメチル基、トリフルオロメチル基又は水素原子をフッ素原子で任意に置換された炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基を示し、R^3並びにR^4はメチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示す）
で表されるデヒドロアミノ酸誘導体と、下記一般式（２）

R^2-X　（２）

（式中、R^2はメチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、モノフルオルメチル基、ジフロロメチル基、トリフルオロメチル基又は水素原子を

フッ素原子で任意に置換された炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基を示し、Ｘはハロゲン原子を示す）
で表されるアルキルハライドをインジウム存在下、反応させることを特徴とする下記一般式（３）
【化２】



（３）

（式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}並びにＲ^{4}は前記定義に同じ）
で表されるアミノ酸誘誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、窒素原子のα－位を置換したアミノ酸誘導体の製造方法に関する。窒素原子のα－位を置換したアミノ酸誘導体は医農薬の合成中間体として用いられる有用な化合物である。
【背景技術】
【０００２】
従来技術としては、アクリル酸エステル誘導体にパーフルオロアルキルアイオダイドを光反応により付加させた後、ヨウ素原子をソジウムアジドによりアジド化し、次いで還元することにより目的とするα－位を置換されたアミノ酸誘導体を得る方法が知られている（非特許文献１、非特許文献２、非特許文献３）。また、グリオキシムエーテルを用い、インジウム存在下アルキル化する方法が知られている（非特許文献４）。
【非特許文献１】第３１回フッ素化学討論会要旨集　Ｐ－１７（２００７）
【非特許文献２】Ｏｒｇ．Ｌｅｔｔ．２００７，９，２５１３－２５１２
【非特許文献３】Ｅｕｒ．Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．２００８，１３３１－１３３５
【非特許文献４】Ｏｒｇ．Ｌｅｔｔ．２００２，４，１３１－１３４
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
従来の非特許文献１、非特許文献２並びに非特許文献３に記載の方法は反応ステップが長く、また基質の種類によっては、ヨウ素原子をアジドに置換反応をする際、脱離反応が優先し、アルケンが生成してしまうという問題点があった。また工業的に使用が困難なソジウムアジドを使用するという問題点があった。
【０００４】
一方、非特許文献４においては、イミン誘導体へのアルキルの付加反応で、α－位を置換したアミノ酸誘導体の製法は提案されていない。
【０００５】
そこで本発明は簡便かつ工業的に実施可能な窒素原子のα－位を置換したアミノ酸誘導体の製造方法を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者は、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、α－ケト酸類とカーバメート類を反応させることにより容易に調製可能な、デヒドロアミノ酸誘導体を原料とし、金属存在下、アルキルハライドを反応させることにより窒素のα－位へのアルキル基

の導入及びにアルキル化後に生成するラジカルを還元することが可能で、目的物の窒素のα－位が置換されたアミノ酸が誘導可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

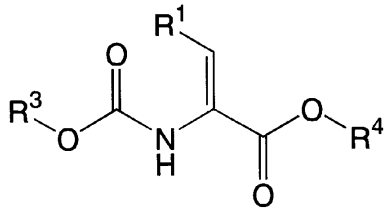
【０００７】

すなわち本発明は、

［項１］　下記一般式（１）

【０００８】

【化１】



（１）

【０００９】

（式中、R^1は水素原子、メチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、モノフルオルメチル基、ジフロロメチル基、トリフルオロメチル基又は水素原子をフッ素原子で任意に置換された炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基を示し、R^3並びにR^4はメチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示す）

で表されるデヒドロアミノ酸誘導体と、下記一般式（２）

【００１０】

R^2-X　　（２）

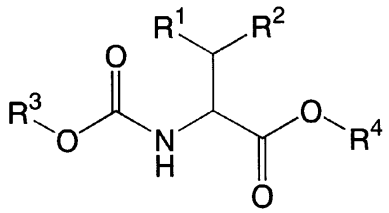
【００１１】

（式中、R^2はメチル基、エチル基、炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基、モノフルオルメチル基、ジフロロメチル基、トリフルオロメチル基又は水素原子をフッ素原子で任意に置換された炭素数３～１０の直鎖、分岐若しくは環式のアルキル基を示し、Ｘはハロゲン原子を示す）

で表されるアルキルハライドをインジウム存在下、反応させることを特徴とする下記一般式（３）

【００１２】

【化２】



（３）

【００１３】

（式中、R^1、R^2、R^3並びにR^4はは前記定義に同じ）

で表されるアミノ酸誘誘導体の製造方法。

【発明の効果】

【００１５】

本発明により、窒素のα－位が置換されたアミノ酸誘導体を簡便かつ工業的に製造することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

以下、本発明を詳細に説明する。

【００１７】

本発明の一般式（１）の化合物としては、具体的には例えば、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）アクリレート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）アクリレート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）アクリレート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）アクリレート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）クロトネート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）クロトネート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）クロトネート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）クロトネート等があげられる。

【００１８】

本発明の一般式（２）の化合物としては、具体的には例えば、メチルブロマイド、メチルアイオダイド、エチルブロマイド、エチルアイオダイド、プロピルブロマイド、プロピルアイオダイド、ｎ－ブチルブロマイド、ｎ－ブチルアイオダイド、ｎ－ペンチルアイオダイド、ｎ－ヘキシルアイオダイド、ｎ－ヘプチルアイオダイド、ｎ－オクチルアイオダイド、ｎ－ノニルアイオダイド、ｎ－デシルアイオダイド、シクロヘキシルアイオダイド、モノフルオロメチルブロマイド、モノフルオロメチルアイオダイド、ジフルオロメチルブロマイド、ジフルオロメチルアイオダイド、トリフルオロメチルブロマイド、トリフルオロメチルアイオダイド、ヘプタフルオロプロピルアイオダイド、ノナフルオロブチルアイオダイド、トリデカフルオロヘキシルアイオダイド等があげられ、反応に具する一般式（１）で表されるデヒドロアミノ酸誘導体に対して２～２０当量使用し、反応系に一括添加しても良いし、必要に応じて分割して添加しても良い。

【００１９】

本発明の一般式（３）の化合物としては、具体的には例えば、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ペンタノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ペンタノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ペンタノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ペンタノエート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルペンタノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルペンタノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルペンタノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルペンタノエート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、エチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、メチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、エチル　２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、メチル　４－フルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルア

ミノ）ブチレート、エチル　４－フルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４－フルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　４－フルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４－フルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４－フルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４－フルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４－フルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４，４－ジフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　４，４－ジフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４，４－ジフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　４，４－ジフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４，４－ジフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４，４－ジフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４，４－ジフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４，４－ジフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、エチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ブチレート、メチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、エチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルブチレート、メチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘキサノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルヘプタノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ノ

ナノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ノナノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ノナノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）ノナノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルノナノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）－３－メチルノナノエート、メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルノナノエート、エチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルアミノ）－３－メチルノナノエート等があげられる。

【００２０】

本発明で用いられる金属としては、鉄、亜鉛、ガリウム、スズ、インジウム等があげられるが、好ましくはインジウムで、反応に具する一般式（１）で表されるデヒドロアミノ酸誘導体に対して２～２０当量使用する。

【００２１】

本発明に使用可能な溶剤としては、反応に不活性のものであれば特に規定はなく、具体的には例えばメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、水等があげられるが、好ましくはメタノールであり、反応に具する一般式（１）で表されるデヒドロアミノ酸誘導体に対して２～２００重量倍量使用する。

【００２２】

本発明の反応温度としては、０℃～使用する溶剤の沸点までの範囲で実施可能であり、例えばメタノールを使用する際は、４０～６０℃で反応を行うことが好ましい。

【００２３】

本発明の反応時間は、用いる基質、試剤及び反応温度によりことなるが、通常１０分～６時間の範囲で反応が完結する。

【００２４】

本発明は、反応終了後、通常の後処理操作を行うことにより、一般式（３）で表される目的物を得ることができる。

【実施例】

【００２５】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【００２６】

参考例１　メチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）アクリレートの調製

リービッヒコンデンサー及び攪拌子を備えた１００ｍｌのナス型フラスコに、メチル２－オキソプロピオネート（５ｇ，４９ｍｍｏｌ）、ベンジルカーバメート（８．９ｇ，５９ｍｍｏｌ）、硫酸（０．５ｍｌ）及びトルエン（５０ｍｌ）を入れ、攪拌しながら還流下４時間反応を行った。

【００２７】

反応終了後、飽和の炭酸水素ナトリウム水溶液で中和、トルエンで抽出、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過、濃縮、ついでシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物のメチル　２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）アクリレート（５．８ｇ，２５ｍｍｏｌ、収率５１％）を得た。

【００２８】

実施例１　メチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレートの調製

攪拌子を備えた１０ｍｌのパイレックス（登録商標）チューブに、メチル　２－（ベン

ジルオキシカルボニルアミノ）アクリレート（４７ｍｇ，０．２ｍｍｏｌ）、トリフルオロメチルアイオダイド（１５６ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ）、インジウムパウダー（１６１ｍｇ，１．４ｍｍｏｌ）及びメタノール（３ｍｌ）を入れ、１５分室温で攪拌後、さらにトリフルオロメチルアイオダイド（１５６ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ）を加え、５０℃で１時間攪拌を行った。

【００２９】

反応終了後、飽和の炭酸水素ナトリウム水溶液を添加し、トルエンで抽出、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過、濃縮することにより粗製物を得、次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物のメチル　４，４，４－トリフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ブチレート（４１．５ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ、収率６８％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ＝７．３３－７．３７（ｍ，５Ｈ），５．５３（ｄ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，１Ｈ），５．１４（ｓ，２Ｈ），４．６３－４．６６（ｍ，1Ｈ），３．８０（ｓ，３Ｈ），２．７８－２．８３（ｍ，１Ｈ），２．６５－２．７１（ｍ，１Ｈ）。

【００３０】

実施例２　メチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエートの調製

実施例１と同じ反応装置を用い、トリフルオロメチルアイオダイドをヘプタフルオロエチルアイオダイド（２３６ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ，２回投入）に替えた以外実施例１と同じ操作を行い、目的物のメチル　４，４，５，５，６，６，６－ヘプタフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘキサノエート（３６．５ｍｇ，０．０９ｍｍｏｌ，収率４５％）。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ＝７．３２－７．３８（ｍ，５Ｈ），５．５２（ｄ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，１Ｈ），５．１４（ｓ，２Ｈ），４．７１－４．７４（ｍ，１Ｈ），３．７８（ｓ，３Ｈ），２．７０－２．８０（ｍ，１Ｈ），２．６０－２．６９（ｍ，１Ｈ）。

【００３１】

実施例３　メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエートの調製

実施例１と同じ反応装置を用い、トリフルオロメチルアイオダイドをノナフルオロブチルアイオダイド（２７５ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ，２回投入）に替えた以外実施例１と同じ操作を行い、目的物のメチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート（５１．０ｍｇ，０．１１ｍｍｏｌ，収率５６％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ＝７．３２－７．３７（ｍ，５Ｈ），５．５３（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ），５．１４（ｓ，２Ｈ），４．７１－４．７４（ｍ，１Ｈ），３．７９（ｓ，３Ｈ），２．７６－２．８３（ｍ，１Ｈ），２．６３－２．７１（ｍ，1Ｈ）。

【００３２】

実施例４　メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエートの調製

実施例１と同じ反応装置を用い、溶剤のメタノールをメタノール（１ｍｌ）及び水（０．４ｍｌ）の混合溶剤に替えた以外実施例３と同じ操作を行い目的物のメチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート（３１．９ｍｇ，０．０７ｍｍｏｌ，収率３５％）を得た。

【００３３】

実施例５　メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエートの調製

実施例１と同じ反応装置を用い、ノナフルオロブチルアイオダイド（２７５ｍｇ，０．

８ｍｍｏｌ、１回投入）及びインジウムパウダー（９１．８ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ）に替えた以外実施例３と同じ反応操作を行い、目的物のメチル　４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ヘプタノエート（４３．７ｍｇ，０．１０ｍｍｏｌ，収率３５％）を得た。

【００３４】

実施例６　メチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ノナノエートの調製

実施例１と同じ反応装置を用い、トリフルオロメチルアイオダイドをトリデカフルオロヘキシルアイオダイド（３７７ｍｇ，０．８ｍｍｏｌ）に替えた以外実施例１と同じ反応操作を行い、目的物のメチル　４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，９－トリデカフルオロ－２－（ベンジルオキシカルボニルアミノ）ノナノエート（２３．３ｍｇ，０．０４ｍｍｏｌ，収率２１％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ＝７．３３－７．３７（ｍ，５Ｈ），５．５２（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ），５．１３（ｓ，２Ｈ），４．７２－４．７４（ｍ，１Ｈ），３．８０（ｓ，３Ｈ），２．７６－２．８３（ｍ，１Ｈ），２．６４－２．７１（ｍ，１Ｈ）。

【産業上の利用可能性】

【００３５】

本発明方法で製造される窒素のα－位が置換されたアミノ酸誘導体は医農薬の合成中間体として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　矢島　知子
東京都文京区大塚２－１－１　国立大学法人お茶の水女子大学内
(72)発明者　殿井　貴之
東京都文京区大塚２－１－１　国立大学法人お茶の水女子大学内
(72)発明者　永野　肇
東京都文京区大塚２－１－１　国立大学法人お茶の水女子大学内
(72)発明者　三上　幸一
東京都目黒区大岡山２－１２－１　国立大学法人東京工業大学内

審査官　杉江　渉

(56)参考文献　特表２００８－５２１９１４（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５０５９２０（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５２９５２７（ＪＰ，Ａ）
Angew.Chem.Int.Ed.，２００１年，40(7)，1293-1296

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　２６９／０６
Ｃ０７Ｃ　２７１／２２
Ｃ０７Ｂ　　６１／００
ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）