

【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 23 年 12 月 22 日 (2011.12.22)

【公表番号】特表 2011-510973 (P2011-510973A)

【公表日】平成 23 年 4 月 7 日 (2011.4.7)

【年通号数】公開・登録公報 2011-014

【出願番号】特願 2010-544819 (P2010-544819)

【国際特許分類】

C 0 7 C 45/66 (2006.01)

C 0 7 C 49/623 (2006.01)

C 0 7 C 49/603 (2006.01)

C 0 7 C 49/657 (2006.01)

C 0 7 C 49/647 (2006.01)

C 0 7 B 53/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 45/66

C 0 7 C 49/623

C 0 7 C 49/603

C 0 7 C 49/657

C 0 7 C 49/647

C 0 7 B 53/00 B

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 10 月 31 日 (2011.10.31)

【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

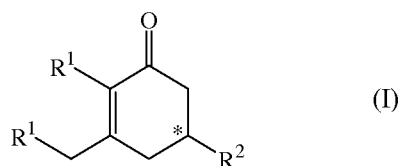
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



[ 式中、

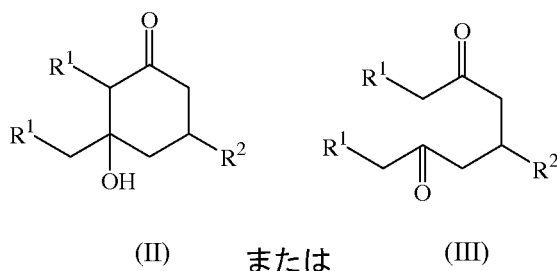
星印は前記化合物 ( I ) が光学活性な形態であることを意味し、

R<sup>1</sup> はそれぞれ同一であり、且つ、随意に置換されたアキラル C<sub>1</sub> ~ 7 - 直鎖、分枝鎖または環式のアルキル、アルケニル、またはアルキニル基を表すか、または選択的に、前記 2 つの R<sup>1</sup> が一緒になって、随意に置換された直鎖の C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> - アルカンジイル、アルケンジイル、またはアルキンジイル基を表し、

R<sup>2</sup> は随意に置換されたアキラル C<sub>1</sub> ~ 7 - 直鎖、分枝鎖または環式のアルキル、アルケニル基、または随意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す ]

の化合物の製造方法であって、式

## 【化 2】



[ 式中、

星印、 $R^1$  および  $R^2$  は上で示された意味を有し、且つ、化合物 (II) は任意の 1 つの立体異性体、ジアステレオ異性体、またはそれらの混合物の形態であってよい]

のケトンの 1 つを、

- ・ 光学活性な第一級アミノ酸の少なくとも 1 つの塩、または
- ・ 少なくとも 1 つの光学活性な第一級アミノ酸、または

それらの混合物

を含む反応系で処理することによる、前記製造方法。

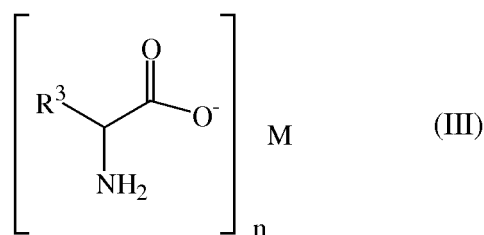
## 【請求項 2】

前記化合物 (I) が、(S) - 14 - メチル - ビシクロ [ 9 . 4 . 0 ] ペンタデカ - 1 ( 11 ) - エン - 12 - オンまたは (R) - 14 - メチルビシクロ [ 9 . 4 . 0 ] ペンタデカ - 1 ( 11 ) - エン - 12 - オン、または前記立体異性体の光学活性な混合物であり、且つ出発ケトンが 3 - メチル - 1 , 5 - シクペンタデカンジオンであるか、または前記化合物 (I) が 15 - メチルビシクロ [ 10 . 4 . 0 ] ヘキサデカ - 1 ( 12 ) - エン - 13 - オンであり、且つ出発ケトンが 3 - メチル - 1 , 5 - シクロヘキサデカンジオンであるか、または前記化合物 (I) が (R) - 13 - メチルビシクロ [ 8 . 4 . 0 ] テトラデカ - 1 ( 10 ) - エン - 11 - オンまたは (S) - 13 - メチルビシクロ [ 8 . 4 . 0 ] テトラデカ - 1 ( 10 ) - エン - 11 - オンまたは前記立体異性体の光学活性な混合物であり、且つ出発ケトンが 3 - メチル - 1 , 5 - シクロテトラデカンジオンであるか、または前記化合物 (I) が (R) - 15 - メチルビシクロ [ 10 . 4 . 0 ] ヘキサデカ - 1 ( 12 ) - エン - 13 - オンまたは (S) - 15 - メチルビシクロ [ 10 . 4 . 0 ] ヘキサデカ - 1 ( 12 ) - エン - 13 - オンまたは前記立体異性体の光学活性な混合物であり、且つ出発ケトンが 3 - メチル - 1 , 5 - シクロヘキサデカンジオンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

光学活性な第一級アミノ酸の前記塩が式

## 【化 3】



[ 式中、

$R^3$  は 3 ~ 7 個の窒素および / または酸素原子を含む  $C_6 \sim C_{11}$  - 炭化水素基、または随意に 1 ~ 4 個のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、磷、ハロゲンおよび / またはセレンを含む  $C_1 \sim C_{16}$  - 炭化水素基を表し、且つ

M は

- ・ アルカリ金属のカチオン、または  $C_4 \sim C_{15}$  - 第四級アンモニウムを表し、且つ n

が 1 である

- ・ アルカリ土類金属のカチオンを表し、且つ  $n$  が 2 である、または
- ・ ランタノイドまたは ( I I I ) 族のカチオンを表し、且つ  $n$  が 3 である ]

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記  $R^3$  基が、

・ 直鎖、分枝鎖、または環式の  $C_3 \sim C_7$  - アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、*sec* - ブチルまたはシクロヘキシルメチル；

・  $(CH_2)_c R^4$  基 ( 前記  $c$  は 1 または 2 であり、且つ、 $R^4$  は  $COOH$  または  $CONH_2$  を表す ) ；

・  $CH_2 R^6$  基 ( 前記  $R^6$  は  $C_3H_3N_2$  または  $C_8H_6N$  複素環式基である ) ；

・  $CH_2 (CH_2)_c R^7$  ( 前記  $R^7$  は  $NHC(NH)NH_2$ 、 $CH_2NH_2$  基であり、前記  $c$  は上記の意味を有する ) ；

・  $(CH_2)_c C_6H_{5-v} R^{5'}$  基 ( 前記  $R^{5'}$  は  $R^5$  基、ニトロ基、または  $OR^5$  基を表し、 $v$  は 0、1 または 2 であり、 $R^5$  は水素原子またはメチルまたはベンジル基を表し、且つ、 $c$  は上記の意味を有する ) ；

・  $(CH_2)_2 S(O)_2 R^9$  または  $(CH_2)_2 S(O)(NH) R^9$  ( 前記  $R^9$  は  $C_1 \sim C_5$  - アルキル基を表す ) ；または

・  $(CH_2)_c S R^8$  基 ( 前記  $R^8$  は水素原子、メチル基、または  $CH_2 (C_6H_{5-v} R^{5'})$  基を表し、前記  $v$ 、 $c$  および  $R^{5'}$  は上記の意味を有する )

を表すことを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

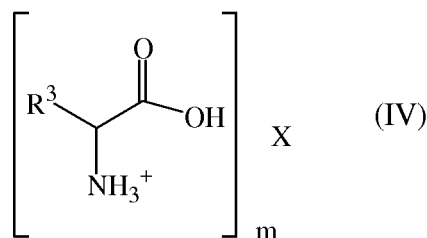
【請求項 5】

前記  $M$  がアルカリ金属のカチオン、 $Ba^{2+}$ 、 $C_6 \sim C_{10}$  の第四級アンモニウム、 $La^{3+}$  であることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

光学活性な第一級アミノ酸の前記塩が、式

【化 4】



[ 式中、

$R^3$  は式 ( I I I ) 内と同一の意味を有し、且つ

$X$  は

・ ニトレート、硫酸水素イオン、炭酸水素イオン、ハライド、 $C_0 \sim C_{18}$  - スルホネート、 $C_0 \sim C_{24}$  - ボレート、 $C_2 \sim C_{18}$  - ホスホネートもしくはホスフェートもしくはホスフィネート、または  $C_1 \sim C_{12}$  - モノカルボキシレートを表し、且つ、 $m$  が 1 である；または

・ スルフェート、カーボネートまたは  $C_2 \sim C_{12}$  - ジカルボキシレートを表し、且つ  $m$  が 2 である、

・ または、式  $H_v PO_3^{(3-v)-}$  のアニオンを表し、前記  $v$  は 0、1 または 2 であり、且つ  $m$  が 1、2 または 3 である ]

の化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

$X$  が、 $CF_3SO_3^-$ 、 $nC_{18}H_{30}SO_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $ClCH_2CO_2^-$ 、カンファースルホネート、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $MeC_6H_5SO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $(C_6H_5O)_2P$

(O)O<sup>-</sup>、(BuO)<sub>2</sub>P(O)O<sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)O<sup>-</sup>、(tBu)P(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)P(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>-アルキルカルボキシレート、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、オキサレートまたはフタレートであることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

反応系が

- ・ 光学活性な第一級アミノ酸の少なくとも1つの塩、および
- ・ 随意に少なくとも1つの光学活性な第一級アミノ酸

を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

光学活性な第一級アミノ酸を、光学活性な第一級アミノ酸塩の総濃度に対して0.1~1モル等量におよぶ総濃度で反応媒体に添加することを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

光学活性な第一級アミノ酸塩を、少なくとも1つの光学活性な第一級アミノ酸とカチオンMまたはアニオンXの適切な塩とを反応させることによってインサイチューで形成することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記方法を、水除去手段の存在下で実施することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

水除去手段が、吸着、通常の蒸留、共沸蒸留、または

i) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化物、例えばNaH、KH、CaH<sub>2</sub>、LiH、MgH<sub>2</sub>;

ii) 水でクラスレートを形成できる、反応媒体の不溶な無機材料、例えば無水ゼオライト、好ましくは4または5型、または無水MgSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>またはMgCl<sub>2</sub>;または

iii) 水と反応して非酸性の化合物を形成できる有機材料、例えばオルトエステル、N-メチル-N-トリメチルシリル-トリフルオロアセトアミド、または1-トリメチル-シリルイミダゾール

から選択される化学的手段であることを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

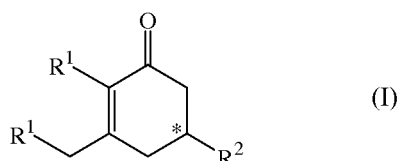
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

従って、本発明の第一の課題は、式

【化2】



[式中、

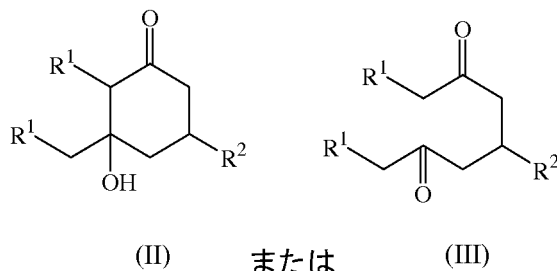
星印は前記化合物(I)が光学活性な形態であることを意味し;

R<sup>1</sup>はそれぞれ、同一であり、且つ、随意に置換されたアキラルC<sub>1</sub>~7-直鎖、分枝鎖または環式のアルキル、アルケニル、またはアルキニル基を表すか、または選択的に、前記2つのR<sup>1</sup>が一緒になって、随意に置換された直鎖のC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>-アルカンジイル、アルケンジイル、またはアルキンジイル基を表し、

$R^2$ は随意に置換されたアキラル $C_1 \sim 7$ -直鎖、分枝鎖または環式アルキルまたはアルケニル基、または随意に置換されたフェニルまたはベンジル基を表す]

の化合物の製造方法であって、式

【化3】



[ 式中、

星印、 $R^1$ および $R^2$ は上で示された意味を有し、且つ、化合物(II)は任意の1つの立体異性体、ジアステレオ異性体(dia stereoisomer)、またはそれらの混合物の形態であってよい]

のケトンの1つを、

- ・ 光学活性な第一級アミノ酸の少なくとも1つの塩、または
  - ・ 少なくとも1つの光学活性な第一級アミノ酸、または
- それらの混合物を含む反応系で処理することによる、製造方法である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の特定の実施態様によれば、前記 $R^3$ 基は、

- ・ 直鎖、分枝鎖、または環式の $C_3 \sim C_7$ -アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、sec-ブチルまたはシクロヘキシルメチル；
- ・  $(CH_2)_c R^4$ 基（前記cは1または2であり、且つ、 $R^4$ はCOOHまたはCONH<sub>2</sub>を表す）；
- ・  $CH_2 R^6$ 基（前記 $R^6$ は $C_3H_3N_2$ または $C_8H_6N$ 複素環式基である）；
- ・  $CH_2 (CH_2)_c R^7$ （前記 $R^7$ はNH $\underline{C}$ (NH)NH<sub>2</sub>、 $CH_2 \underline{N}H_2$ 基、前記cは上記の意味を有する）；
- ・  $(CH_2)_c C_6H_{5-v} R^{5'}$ 基（前記 $R^{5'}$ は $R^5$ 基、ニトロ基、またはOR<sup>5</sup>基を表し、vは0、1または2であり、 $R^5$ は水素原子またはメチルまたはベンジル基を表し、且つ、cは上記の意味を有する）；
- ・  $(CH_2)_2 S(O)_2 R^9$ または $(CH_2)_2 S(O)(NH) R^9$ （前記 $R^9$ は $C_1 \sim C_5$ -アルキル基を表す）；または
- ・  $(CH_2)_c S R^8$ 基（前記 $R^8$ は水素原子、メチル基、または $CH_2 (C_6H_{5-v} R^{5'})$ 基を表し、前記v、cおよび $R^5$ は上記の意味を有する）を表す。