

【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 07 C 45/66 (2006.01)

C 07 C 49/623 (2006.01)

C 07 C 49/603 (2006.01)

C 07 C 49/657 (2006.01)

C 07 C 49/647 (2006.01)

C 07 B 53/00 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 45/66

C 07 C 49/623

C 07 C 49/603

C 07 C 49/657

C 07 C 49/647

C 07 B 53/00 B

C 07 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

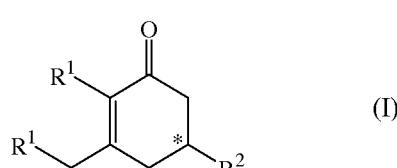
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式

【化1】



[式中、

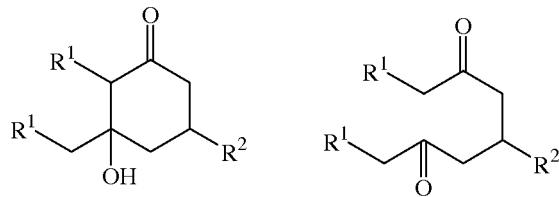
星印は前記化合物(I)が光学活性な形態であることを意味し、

R¹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_{1~7}-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R¹が一緒になって、随意に置換された直鎖のC_{2~C₁₂}-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、

R²は随意に置換されたアキラルC_{1~7}-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】



(II) または (III)

[式中、

星印、R¹およびR²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。

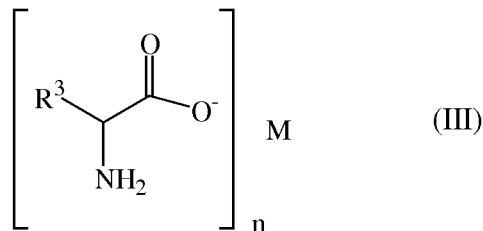
【請求項2】

前記化合物(II)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(II)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(II)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(II)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、

R³は3~7個の窒素および/または酸素原子を含むC₆~C₁₁-炭化水素基、または隨意に1~4個のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄、燐、ハロゲンおよび/またはセレンを含むC₁~C₁₆-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C₄~C₁₅-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リルメチル；
- ・ $(CH_2)_c R^4$ 基 (前記 c は 1 または 2 であり、且つ、 R^4 は $COOH$ または C_6NH_5 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)；
- ・ $(CH_2)_c C_6H_{5-v} R^{5'}_v$ 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)；
- ・ $(CH_2)_2S(O)_2R^9$ または $(CH_2)_2S(O)(NH)R^9$ (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 $CH_2 (C_6H_{5-v} R^{5'})_v$ 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。

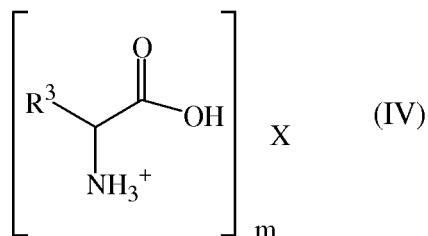
【請求項 5】

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、 $C_0 \sim C_{24}$ - ポレート、 $C_2 \sim C_{18}$ - 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^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $C_1C_2H_2CO_2^-$ 、
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⁻、(BuO)₂P(O)O⁻、(C₆H₅)₂P(O)O⁻、(tBu)P(OH)₂O⁻、(C₆H₅)P(OH)₂O⁻、C₁~C₃-アルキルカルボキシレート、CF₃COO⁻、(CF₃SO₃)₂N⁻、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
- ・ 隨意に少なくとも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、CaH₂、LiH、MgH₂；
 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MgSO₄、Na₂SO₄、Na₂O、CaCl₂またはMgCl₂；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な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

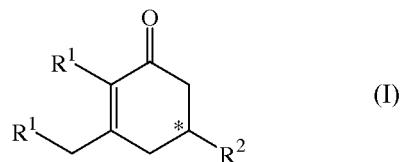
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

従って、本発明の第一の課題は、式

【化2】



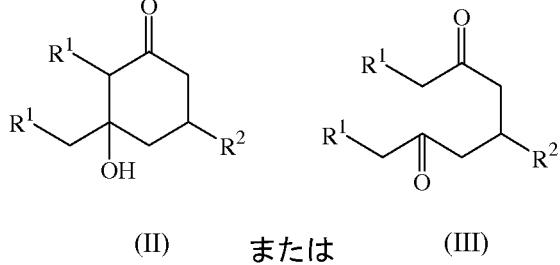
〔式中、

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；

R¹はそれぞれ、同一であり、且つ、隨意に置換されたアキラルC_{1~7}-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R¹が一緒になって、隨意に置換された直鎖のC_{2~C₁₂}-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 (diasteroisomer)、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 $C_{3 \sim 7}$ - 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リルメチル；
- ・ $(CH_2)_c R^4$ 基 (前記 c は 1 または 2 であり、且つ、 R^4 は $COOH$ または C_6NH_5 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、前記 c は上記の意味を有する)；
- ・ $(CH_2)_c C_6H_{5-v} R^{5-v}$ 基 (前記 R^{5-v} 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)；
- ・ $(CH_2)_2S(O)_2R^9$ または $(CH_2)_2S(O)(NH)R^9$ (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 $CH_2(C_6H_{5-v} R^{5-v})$ 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。