

【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17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-525128(P2004-525128A)

【公表日】平成16年8月19日(2004.8.19)

【年通号数】公開・登録公報2004-032

【出願番号】特願2002-571456(P2002-571456)

【国際特許分類第7版】

C 0 7 C 231/02

C 0 7 C 233/15

C 0 7 C 233/25

C 0 7 C 323/29

C 0 7 C 381/10

// C 0 7 B 61/00

【F I】

C 0 7 C 231/02

C 0 7 C 233/15

C 0 7 C 233/25

C 0 7 C 323/29

C 0 7 C 381/10

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月25日(2004.6.25)

【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

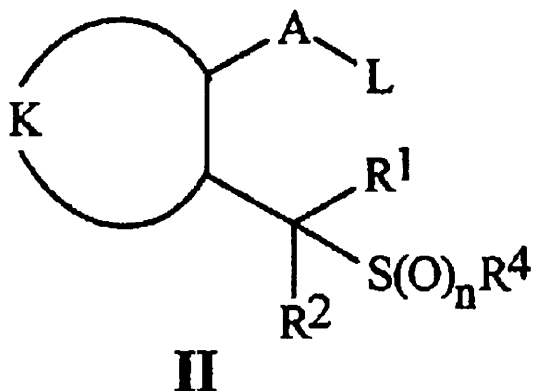
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I I

【化1】



(式中、

AはOまたはN-Lであり；

各Lは独立してHまたはアシル基であり；

Kは、2個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されてい

てもよい、フェニル環、5員もしくは6員芳香族複素環または芳香族8員、9員もしくは10員融合炭素二環式または複素二環式環系であり；

R^1 はH、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは CO_2R^3 であり；

R^2 はHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

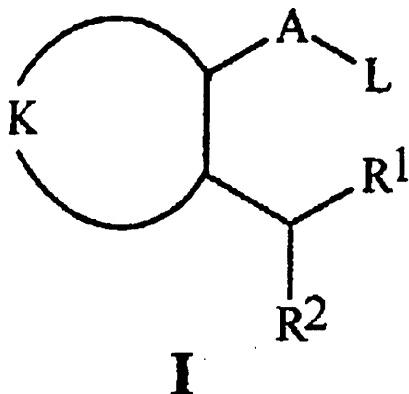
n は0、1、または2であり；

R^4 は CHR^1R^2 である)

の化合物を、パラジウムを含む触媒の存在下で水素化し、式Iの化合物を生成せしめることを含んでなる、

式I

【化2】



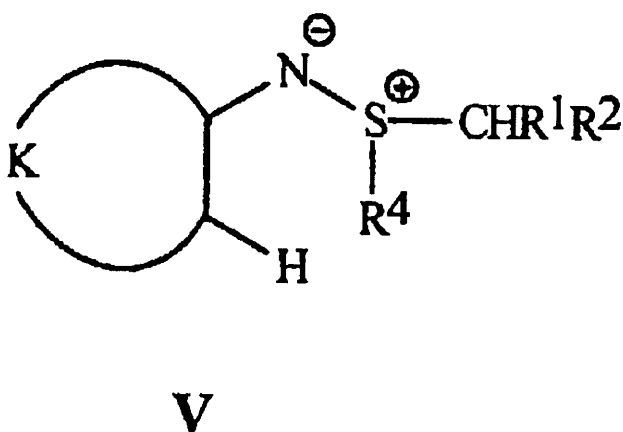
(式中、A、L、K、 R^1 、 R^2 および R^3 は式I Iに関して定義されているとおりである)

の化合物の製造方法。

【請求項2】

式V

【化3】



(式中、

Kは、2個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されていてもよい、フェニル環、5員もしくは6員芳香族複素環または芳香族8員、9員もしくは10員融合炭素二環式または複素二環式環系であり；

R^1 はH、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは CO_2R^3 であり；

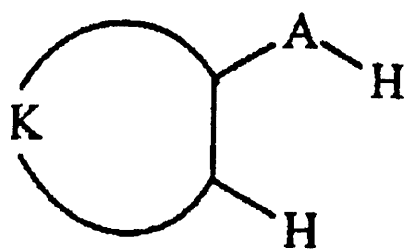
R^2 はHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^4 は CHR^1R^2 である)の化合物を製造するにあたり、

(a) 式 I I I

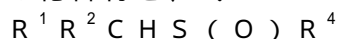
【化 4】



III

(式中、A は NH であり、K は式 V に関して定義されているとおりである)

の化合物を、式 I V



I V

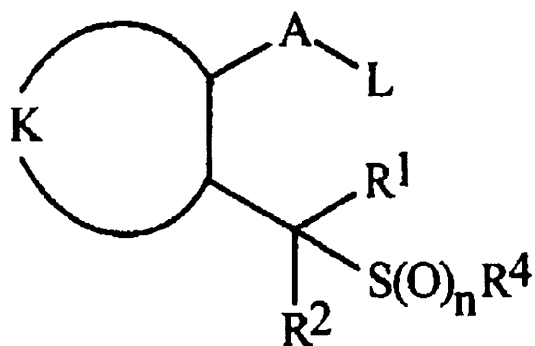
(式中、 R^4 は $C H R^1 R^2$ であり、 R^1 および R^2 は式 V に関して定義されているとおりである)

の化合物と、不活性溶媒中で活性化剤としての三酸化イオウの存在下に接触させて反応性生物を生成せしめ、不活性溶媒中の反応生成物を塩基の水溶液で洗浄して式 V の化合物を生成せしめることを含む方法。

【請求項 3】

式 I I

【化 5】



II

(式中、

A は NH であり ;

L は H であり ;

K は、2 個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されていてもよい、フェニル環、5 員もしくは 6 員芳香族複素環または芳香族 8 員、9 員もしくは 10 員融合炭素二環式または複素二環式環系であり ;

 R^1 は H、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C O_2 R^3$ であり ; R^2 は H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり ; R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり ; R^4 は $C H R^1 R^2$ である)

の化合物を製造するにあたり、

請求項 2 に記載した方法と、溶媒中で式 V の化合物を転位させて式 I I の化合物を得る

その後のステップを含む方法。

【請求項 4】

(a) S, S - ジメチル - N - [4 - (トリフルオロメチル)フェニル] スルフィルイミン、および

(b) 2 [(メチルチオ)メチル] - 4 - (トリフルオロメチル)ベンゼンアミンから選択される化合物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

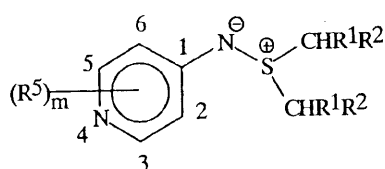
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0128】

【表 27】

表3D

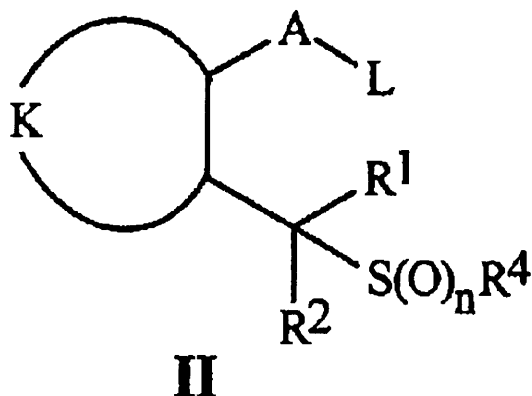


R^1	R^2	$(R^5)_m$	R^1	R^2	$(R^5)_m$	R^1	R^2	$(R^5)_m$
H	H	-	H	H	6-Cl	H	H	3,5-ジ-Me
Me	H	-	H	H	6-Br	Me	Me	6-CF ₃
Me	Me	-	H	H	6-CF ₃	Et	H	6-CF ₃
Et	H	-	H	H	6-OCH ₃	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	6-CF ₃
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	-	H	H	6-OCF ₂ H	CO ₂ Me	H	6-CF ₃
CO ₂ Me	H	-	H	H	6-Me	<i>i</i> -Pr	H	6-CF ₃
CO ₂ Me	Me	-	H	H	6-OCH ₂ CF ₃			
H	H	6-F	Me	H	6-CF ₃			

なお、本発明の主たる特徴及び態様を要約すれば以下のとおりである。

1. 式 I I

【化 17】



(式中、

A は O または N - L であり；

各 L は独立して H またはアシル基であり；

Kは、2個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されていてもよい、フェニル環、5員もしくは6員芳香族複素環または芳香族8員、9員もしくは10員融合炭素二環式または複素二環式環系であり；

R^1 はH、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは CO_2R^3 であり；

R^2 はHまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

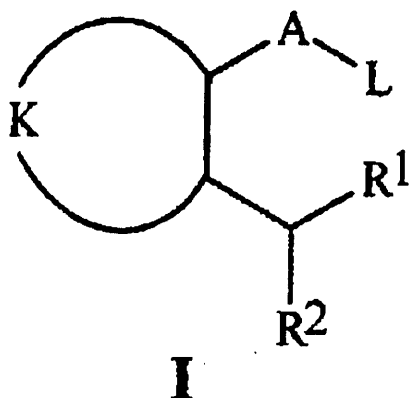
nは0、1、または2であり；

R^4 は CHR^1R^2 である)

の化合物を、パラジウムを含む触媒の存在下で水素化し、式Iの化合物を生成せしめることを含んでなる、

式I

【化18】



(式中、A、L、K、 R^1 、 R^2 および R^3 は式I I Iに関して定義されているとおりである)

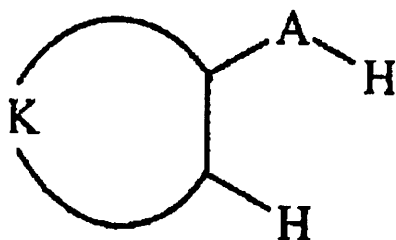
の化合物の製造方法。

2. nが0である上記1に記載の方法。

3. Aが式IにおけるN-Lであり、水素化ステップの前に、

(a) 式I I I

【化19】



(式中、AはN-Hであり、Kは式Iに関して定義されているとおりである)

の化合物を、式IV

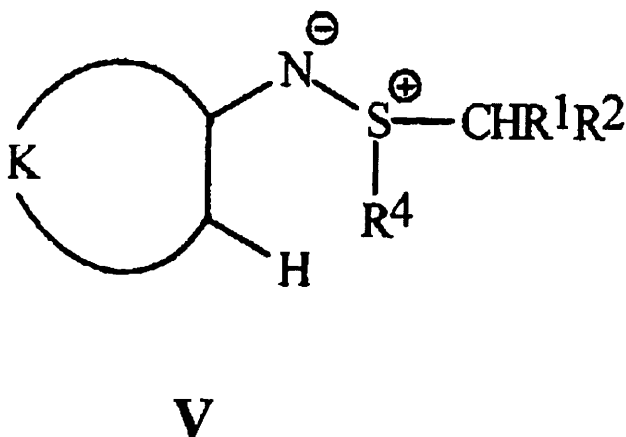
$R^1R^2CHS(O)R^4$

IV

(式中、 R^4 は CHR^1R^2 であり、 R^1 および R^2 は式Iに関して定義されているとおりである)

の化合物と、活性化剤の存在下で接触させ、同時にまたはその後、接触物に塩基を添加して式V

【化 2 0】



(式中、K、R¹、およびR²は式Iに関して定義されているとおりであり、R⁴はCHR¹R²である)

の化合物を生成せしめ；

(b) 式Vの化合物を転位させ、AがN-Lであり、各LがHであり、nが0である式IIの化合物を生成せしめ；

(c) 場合により各LがHである式IIの化合物をアシル化し、少なくとも1つのLがアシル基である式IIの化合物を生成せしめ；そして

(d) 場合によりnが0である式IIの化合物を酸化し、nが1または2である式IIの化合物を生成せしめること、

をさらに含む上記1に記載の方法。

4. ステップ(a)における活性化剤が三酸化イオウである上記3に記載の方法。

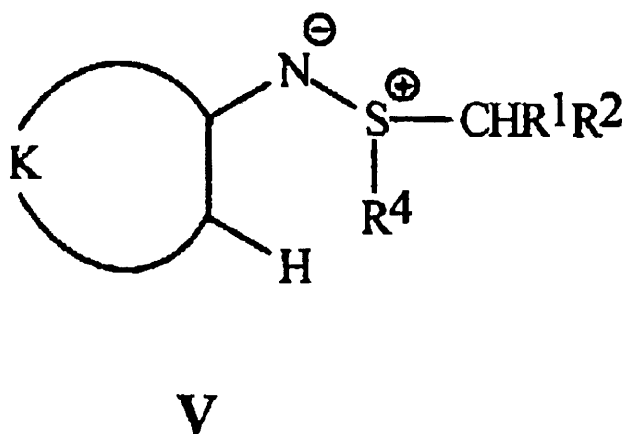
5. ステップ(b)をナトリウムメトキシドの存在下でトルエン中で行う上記3に記載の方法。

6. パラジウム触媒がパラジウムに対して約5重量%～約20重量%のスズをさらに含む上記1～5のいずれか1項に記載の方法。

7. スズの量がパラジウムの約8重量%～約12重量%である上記6に記載の方法。

8. 式V

【化 2 1】



(式中、

Kは、2個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されていてもよい、フェニル環、5員もしくは6員芳香族複素環または芳香族8員、9員もしくは10員融合炭素二環式または複素二環式環系であり；

R¹はH、C₁～C₄アルキルまたはCO₂R³であり；

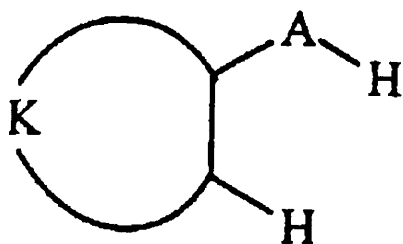
R^2 は H または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり；

R^4 は CHR^1R^2 である) の化合物を製造するにあたり、

(a) 式 I I I

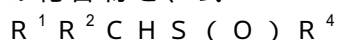
【化 2 2】



III

(式中、A は NH であり、K は式 V に関して定義されているとおりである)

の化合物を、式 I V



I V

(式中、 R^4 は CHR^1R^2 であり、 R^1 および R^2 は式 V に関して定義されているとおりである)

の化合物と、不活性溶媒中で活性化剤としての三酸化イオウの存在下に接触させて反応性生物を生成せしめ、不活性溶媒中の反応生成物を塩基の水溶液で洗浄して式 V の化合物を生成せしめることを含む方法。

9 . 不活性溶媒がジクロロメタンおよび 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタンの少なくとも一つを含む上記 8 に記載の方法。

10 . 不活性溶媒がジクロロエタンを含む上記 9 に記載の方法。

11 . 塩基がアルカリ金属炭酸塩、水酸化物またはリン酸塩から選択される上記 8 に記載の方法。

12 . 三酸化イオウの量が式 I I I の化合物の量に対して約 1 . 8 ~ 2 . 2 当量である上記 8 に記載の方法。

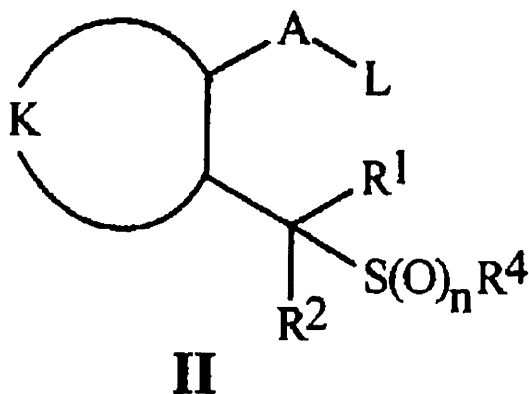
13 . 三酸化イオウの量が式 I I I の化合物の量に対して約 1 . 9 ~ 2 . 1 当量である上記 12 に記載の方法。

14 . 式 I V の化合物の量が三酸化イオウの量に対して約 0 . 5 ~ 3 当量である上記 8 に記載の方法。

15 . 式 I V の化合物の量が三酸化イオウの量に対して約 1 ~ 2 当量である上記 14 に記載の方法。

16 . 式 I I

【化 2 3】



(式中、

AはNHであり；

LはHであり；

Kは、2個の近接する連結炭素原子と共に、各環または環系が場合により置換されていてもよい、フェニル環、5員もしくは6員芳香族複素環または芳香族8員、9員もしくは10員融合炭素二環式または複素二環式環系であり；

R¹はH、C₁~C₄アルキルまたはCO₂R³であり；R²はHまたはC₁~C₄アルキルであり；R³はC₁~C₄アルキルであり；R⁴はCHR¹R²である)

の化合物を製造するにあたり、

上記8に記載した方法と、溶媒中で式Vの化合物を転位させて式IIの化合物を得るその後のステップを含む方法。

17. 転位溶媒が非プロトン性溶媒を含む上記16に記載の方法。

18. 転位溶媒がトルエンを含み、転位塩基がナトリウムメトキシドを含む上記17に記載の方法。

19. R¹がHまたはCO₂CH₃であり、R²がHであり、R⁴がCH₃またはCH₂CO₂CH₃である上記1~18のいずれか1項に記載の方法。

20. R¹がHであり、R²がHであり、R⁴がCH₃である上記19に記載の方法。

21. Kが、2個の近接する炭素原子と共に、場合によりハロゲン、C₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄ハロアルキル、C₁~C₄ハロアルコキシ、フェニルおよびフェノキシから独立して選択される1個もしくはそれ以上の基で置換されていてもよいフェニル環であり、各フェニルまたはフェノキシ基は場合によりハロゲン、C₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄ハロアルキルおよびC₁~C₄ハロアルコキシから独立して選択される1個もしくはそれ以上の基で置換されていてもよい上記1~20のいずれか1項に記載の方法。

22. (a) S, S-ジメチル-N-[4-(トリフルオロメチル)フェニル]スルフィリミン、

(b) 2[(メチルチオ)メチル]-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンアミン、および

(c) 2-[(メチルスルフィニル)メチル]-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンアミン

から選択される化合物。