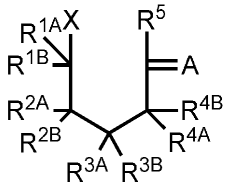
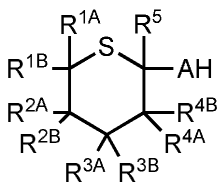
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第２区分
【発行日】平成28年4月21日(2016.4.21)

【公開番号】特開2015-155380(P2015-155380A)
【公開日】平成27年8月27日(2015.8.27)
【年通号数】公開・登録公報2015-054
【出願番号】特願2014-29978(P2014-29978)
【国際特許分類】
Ｃ０７Ｄ 335/02 (2006.01)
Ｃ０７Ｃ 49/16 (2006.01)
Ｃ０７Ｃ 309/73 (2006.01)
Ｃ０７Ｃ 309/68 (2006.01)
Ｃ０７Ｃ 69/78 (2006.01)
Ａ６１Ｐ 3/10 (2006.01)
Ａ６１Ｋ 31/382 (2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０７Ｄ 335/02
Ｃ０７Ｃ 49/16 ＣＳＰ
Ｃ０７Ｃ 309/73
Ｃ０７Ｃ 309/68
Ｃ０７Ｃ 69/78
Ａ６１Ｐ 3/10
Ａ６１Ｋ 31/382

【手続補正書】
【提出日】平成28年3月8日(2016.3.8)
【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】
下記式（１）で表される化合物と硫黄化合物とを反応させる下記式（２）で表されるチオピラノース化合物の製造方法。
【化１】



（１）



（２）

Ｘは脱離基を表す。
Ａは、酸素原子または硫黄原子を表す。
Ｒ^{1A}およびＲ^{1B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、Ｃ$_{1-6}$アルキル基、Ｃ$_{2-6}$アルケニル基、Ｃ$_{2-6}$アルキニル基、Ｃ$_{6-20}$アリール基、またはＣ$_{2-20}$複素環式基を示す。
Ｒ^{5}は水素原子を表す。
Ｒ^{2A}～Ｒ^{4A}およびＲ^{2B}～Ｒ^{4B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシ

ル基、ハロゲン原子、シアノ基、アジド基、アミノ基、カルボキシル基、－ＯＲ^{ＯＨ}、Ｃ$_{1－6}$アルキル基、Ｃ$_{2－6}$アルケニル基、Ｃ$_{2－6}$アルキニル基、Ｃ$_{1－6}$アルコキシ基、Ｃ$_{2－6}$アルケニルオキシ基、Ｃ$_{1－6}$アルキルチオ基、Ｃ$_{6－20}$アリール基、Ｃ$_{6－20}$アリールオキシ基、Ｃ$_{6－20}$アリールチオ基、Ｃ$_{1－20}$アシルオキシ基、Ｃ$_{1－20}$アシルイミノ基、Ｃ$_{3－20}$シリルオキシ基、Ｃ$_{2－20}$複素環式基、Ｃ$_{2－20}$複素環式オキシ基またはＣ$_{2－20}$複素環式チオ基を示す。

Ｒ^{2A}およびＲ^{2B}、Ｒ^{3A}およびＲ^{3B}、Ｒ^{4A}およびＲ^{4B}は、一緒になって、Ｃ$_{1－6}$アルキリデン基を形成してもよい。

Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}およびＲ^{1B}～Ｒ^{4B}は、その中の２つが一緒になって、－Ｏ－Ｙ^{1}－Ｏ－で表される基を形成してもよい。

Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}、Ｒ^{1B}～Ｒ^{4B}は、置換基または保護基をともなっていてもよい。

Ｒ^{ＯＨ}は、ヒドロキシル保護基を示す。

Ｙ^{1}は、Ｃ$_{1－6}$アルキレン基またはＣ$_{2－20}$シリレン基を示す。

【請求項２】

上記式中のＲ^{1A}～Ｒ^{4A}、Ｒ^{1B}～Ｒ^{4B}、Ｒ^{5}、およびＸが下記のリストから選定される請求項１に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

【表１】

R^{1A} R^{1B}	水素原子、 C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{6-20}アリール基、C_{2-20}複素環式基、C_{1-6}アルコキシC_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールオキシC_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルカノイルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{7-20}アロイルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{3-20}シリルオキシC_{1-6}アルキル基
R^{2A} R^{2B} R^{3A} R^{3B} R^{4A} R^{4B}	水素原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{6-20}アリール基、C_{2-20}複素環式基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{2-6}アルケニルオキシ基、C_{6-20}アリールオキシ基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキルオキシ基、C_{2-6}アルカノイルオキシ基、C_{7-20}アロイルオキシ基、C_{3-20}シリルオキシ、アジド基、ハロゲン原子、C_{1-20}アシルイミノ基
R^{5}	水素原子
X	ハロゲン原子、C_{1-6}アルキルスルホニルオキシ基、C_{6-20}アリールスルホニルオキシ基

Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}の隣接する２つのアルコキシ基はつながって－Ｏ－Ｙ^{1}－Ｏ－を形成していてもよい。Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}、Ｒ^{1B}～Ｒ^{4B}は、置換基群ＡおよびＢから選ばれる置換基をともなっていてもよい。

置換基群Ａ：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、Ｃ$_{1－6}$アルキル基、Ｃ$_{2－6}$アルケニル基、Ｃ$_{2－6}$アルキニル基、Ｃ$_{3－8}$シクロアルキル基、Ｃ$_{6－20}$アリール基、Ｃ$_{1－6}$アルコキシ基、Ｃ$_{6－20}$アリールオキシ基、Ｃ$_{1－20}$アシル基、Ｃ$_{1－20}$アシルオキシ基、Ｃ$_{1－20}$アシルアミノ基、Ｃ$_{1－6}$アルコキシカルボニル基、Ｃ$_{6－20}$アリールオキシカルボニル基、Ｃ$_{1－6}$アルコキシカルボニルオキシ基、Ｃ$_{1－6}$アルキルアミノ基、ジ（Ｃ$_{1－6}$アルキル）アミノ基、Ｃ$_{1－6}$アルキルチオ基、Ｃ$_{1－6}$アルキルスルホニル基、Ｃ$_{6－20}$アリールスルホニル基、Ｃ$_{1－6}$アルキルスルホニルオキシ基、Ｃ$_{6－20}$アリールスルホニルオキシ基、Ｃ$_{1－18}$シリル基、Ｃ$_{2－20}$複素環式基、オキソ基。

上記の置換基Ａは下記置換基群Ｂの基を置換していてもよい。

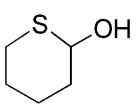
置換基群Ａのヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基は保護されていてもよい。

置換基群Ｂ：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、Ｃ$_{1－6}$アルキル基、Ｃ$_{6－20}$アリール基、Ｃ$_{1－6}$アルコキシ基、Ｃ$_{2－20}$複素環式基、オキソ基。

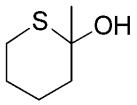
上記の置換基はさらに置換基群Ｂの基を置換していてもよい。

【請求項３】
上記式中のＡが酸素原子である請求項１または２に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項４】
上記式中のR^{2A}～R^{4A}およびR^{2B}～R^{4B}が、それぞれ独立に、水素原子またはOR^{OH}である請求項１～３のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項５】
上記式中のR^{1B}、R^{2B}、R^{3B}、およびR^{4B}が水素原子である請求項１～４のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項６】
上記硫黄化合物が硫化水素ナトリウムである請求項１～５のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項７】
上記式中のR^{2A}、R^{3A}、およびR^{4A}がOR^{OH}である請求項１～６のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項８】
上記式中のR^{2A}が水素原子である請求項１～６のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項９】
上記式中のR^{1A}が水素原子、メチル基、またはCH_2OR^{OH}である請求項１～８のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項１０】
上記式中のＸがC_{1-6}アルキルスルホニルオキシ基またはC_{6-20}アリールスルホニルオキシ基である請求項１～９のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項１１】
上記式中のＸがハロゲン原子である請求項１～９のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項１２】
上記式（１）で表される化合物と硫黄化合物との反応を非プロトン性極性溶媒中で行う請求項１～１１のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項１３】
上記式（１）で表される化合物と硫黄化合物との反応をプロトン性極性溶媒中で行う請求項１～１１のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【請求項１４】
上記式（２）で表される化合物が、下記式（２－１）～（２－６）のいずれかで表される化合物である請求項１～１３のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

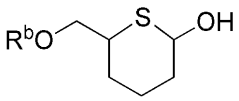
【化２】



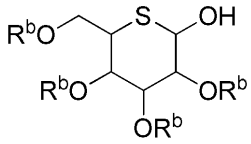
(2-1)



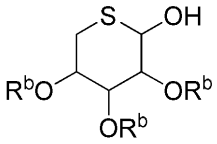
(2-2)



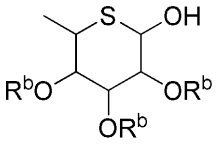
(2-3)



(2-4)



(2-5)



(2-6)

R^bは、C_{2-6}アルカノイル基、C_{7-20}アロイル基、またはC_{6-20}アリールC_{1-6}アルキル基を表す。

【請求項１５】

上記式（２－４）～（２－６）のR^bがC_{2-6}アルカノイル基またはC_{7-20}アロイル基である請求項１４に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

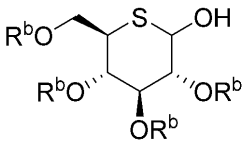
【請求項１６】

上記式（２－４）～（２－６）のR^bがアセチル基またはベンゾイル基である請求項１５に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

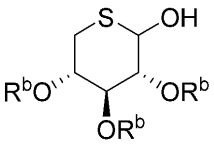
【請求項１７】

上記式（２）で表される化合物が、下記式（３－１）～（３－５）のいずれかで表される化合物である請求項１～１６のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

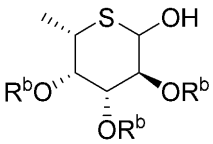
【化３】



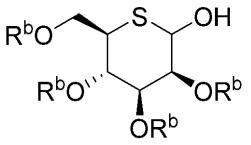
(3-1)



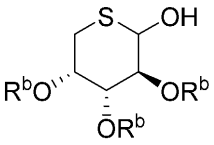
(3-2)



(3-3)



(3-4)



(3-5)

上記R^bは、ベンゾイル基を表す。

【請求項１８】

上記ヒドロキシル保護基R^{OH}の分子量が１０６以上のC_{7-20}アロイル基である請求項１～１７のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

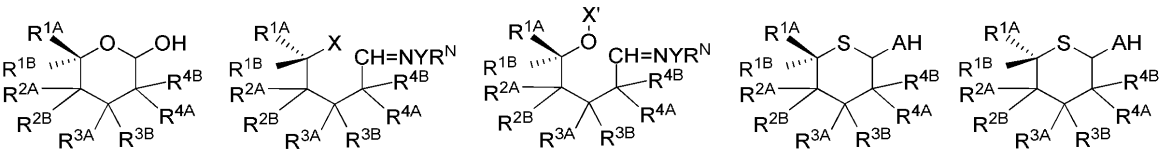
【請求項１９】

上記式（２）で表される化合物を下記（ｉ）～（ｉｉｉ）のいずれかの合成ルートで合成する請求項１～１８のいずれか１項に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

（ｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより、式（２）の化合物として式（Ｅ）の化合物を得る

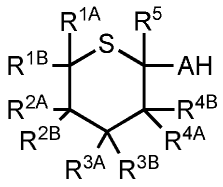
（ｉｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ’）で表される化合物を経由し、さらに下記（Ｃ）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより

、式（２）の化合物として式（Ｅ）の化合物を得る
（ｉｉｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ’）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより、式（２）の化合物として式（Ｅ’）の化合物を得る
【化４】



（A）　（C）　（C’）　（E）　（E’）

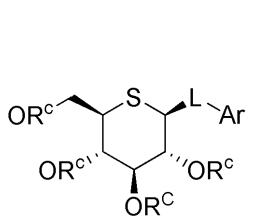
R^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}、Ａは式（１）と同義である。ここでのＸはハロゲン原子である。Ｘ’は、C_{1-6}アルキルスルホニル基またはC_{6-20}アリールスルホニル基である。Ｙは酸素原子もしくはNR^Nを表す。R^Nは同一または異なって、水素原子、C_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキル基、またはC_{6-20}アリール基を表す。
【請求項２０】
下記式（２）で表される化合物。
【化４】



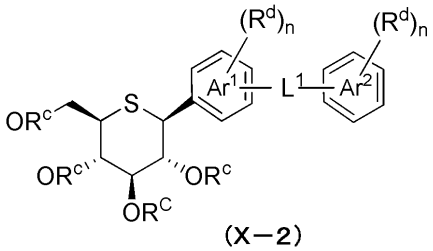
（２）

Ａは、酸素原子または硫黄原子を表す。
R^{1A}、R^{1B}およびR^5は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{6-20}アリール基、またはC_{2-20}複素環式基を示す。
R^{2B}～R^{4B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アジド基、アミノ基、カルボキシル基、－OR^{OH}、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{2-6}アルケニルオキシ基、C_{1-6}アルキルチオ基、C_{6-20}アリール基、C_{6-20}アリールオキシ基、C_{6-20}アリールチオ基、C_{1-20}アシルオキシ基、C_{1-20}アシルイミノ基、C_{3-20}シリルオキシ基、C_{2-20}複素環式基、C_{2-20}複素環式オキシ基またはC_{2-20}複素環式チオ基を示す。
R^{2A}～R^{4A}は－OR^{OHA}であり、R^{OHA}は、C_{6-20}アリール基、C_{6-20}アリールオキシC_{1-6}アルキル基、C_{7-20}アロイル基、C_{6-20}アリールスルホニル基、またはC_{6-20}アリールC_{1-20}シリル基である。
R^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}、R^5は、置換基または保護基をともなっていてもよい。
R^{OH}は、ヒドロキシル保護基を示す。
【請求項２１】
糖尿病薬の合成中間体である請求項２０に記載の化合物。
【請求項２２】
請求項１～１９に記載の方法を介して式（２）で表される化合物を合成し、さらに式（２）で表される化合物から下記式（Ｘ－１）または（Ｘ－２）で表される化合物を合成するチオピラノース化合物の製造方法。

【化５】



(X－1)



(X－2)

Ｒ^{c}は水素原子またはヒドロキシル保護基である。Ｌは酸素原子または硫黄原子である。ＡｒはＣ$_{6-20}$アリール基である。

Ｌ^{1}は単結合または連結基である。Ｒ^{d}は置換基である。ｎは０以上の整数である。

Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}はＣ$_{6-20}$アリール基である。

【請求項２３】

前記ＯＲ^{OHA}が、Ｃ$_{7-20}$アロイル基である請求項２０に記載の化合物。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００７

【補正方法】変更

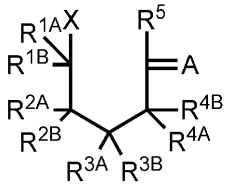
【補正の内容】

【０００７】

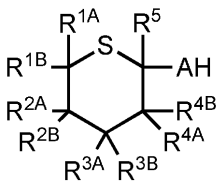
上記の課題は下記の手段により解決された。

〔１〕下記式（１）で表される化合物と硫黄化合物とを反応させる下記式（２）で表されるチオピラノース化合物の製造方法。

【化１】



（１）



（２）

Ｘは脱離基を表す。

Ａは、酸素原子または硫黄原子を表す。

Ｒ^{1A}およびＲ^{1B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、Ｃ$_{1-6}$アルキル基、Ｃ$_{2-6}$アルケニル基、Ｃ$_{2-6}$アルキニル基、Ｃ$_{6-20}$アリール基、またはＣ$_{2-20}$複素環式基を示す。

Ｒ^{5}は水素原子を表す。

Ｒ^{2A}～Ｒ^{4A}およびＲ^{2B}～Ｒ^{4B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アジド基、アミノ基、カルボキシル基、－ＯＲ^{OH}、Ｃ$_{1-6}$アルキル基、Ｃ$_{2-6}$アルケニル基、Ｃ$_{2-6}$アルキニル基、Ｃ$_{1-6}$アルコキシ基、Ｃ$_{2-6}$アルケニルオキシ基、Ｃ$_{1-6}$アルキルチオ基、Ｃ$_{6-20}$アリール基、Ｃ$_{6-20}$アリールオキシ基、Ｃ$_{6-20}$アリールチオ基、Ｃ$_{1-20}$アシルオキシ基、Ｃ$_{1-20}$アシルイミノ基、Ｃ$_{3-20}$シリルオキシ基、Ｃ$_{2-20}$複素環式基、Ｃ$_{2-20}$複素環式オキシ基またはＣ$_{2-20}$複素環式チオ基を示す。

Ｒ^{2A}およびＲ^{2B}、Ｒ^{3A}およびＲ^{3B}、Ｒ^{4A}およびＲ^{4B}は、一緒になって、Ｃ$_{1-6}$アルキリデン基を形成してもよい。

Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}およびＲ^{1B}～Ｒ^{4B}は、その中の２つが一緒になって、－Ｏ－Ｙ^{1}－Ｏ－で表される基を形成してもよい。

Ｒ^{1A}～Ｒ^{4A}、Ｒ^{1B}～Ｒ^{4B}は、置換基または保護基をともなっていてもよい。

R^{OH}は、ヒドロキシル保護基を示す。

Y^1は、C_{1-6}アルキレン基またはC_{2-20}シリレン基を示す。

〔２〕上記式中のR^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}、R^5、およびXが下記のリストから選定される〔１〕に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

【表１】

R^{1A} R^{1B}	水素原子、 C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{6-20}アリール基、C_{2-20}複素環式基、C_{1-6}アルコキシC_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールオキシC_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルカノイルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{7-20}アロイルオキシC_{1-6}アルキル基、C_{3-20}シリルオキシC_{1-6}アルキル基
R^{2A} R^{2B} R^{3A} R^{3B} R^{4A} R^{4B}	水素原子、ヒドロキシル基、 C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{6-20}アリール基、C_{2-20}複素環式基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{2-6}アルケニルオキシ基、C_{6-20}アリールオキシ基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキルオキシ基、C_{2-6}アルカノイルオキシ基、C_{7-20}アロイルオキシ基、C_{3-20}シリルオキシ、アジド基、ハロゲン原子、C_{1-20}アシルイミノ基
R^5	水素原子
X	ハロゲン原子、C_{1-6}アルキルスルホニルオキシ基、C_{6-20}アリールスルホニルオキシ基

R^{1A}～R^{4A}の隣接する２つのアルコキシ基はつながって－O－Y^1－O－を形成していてもよい。R^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}は、置換基群Ａおよびｂから選ばれる置換基をともなっていてもよい。

置換基群Ａ：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{3-8}シクロアルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{6-20}アリールオキシ基、C_{1-20}アシル基、C_{1-20}アシルオキシ基、C_{1-20}アシルアミノ基、C_{1-6}アルコキシカルボニル基、C_{6-20}アリールオキシカルボニル基、C_{1-6}アルコキシカルボニルオキシ基、C_{1-6}アルキルアミノ基、ジ（C_{1-6}アルキル）アミノ基、C_{1-6}アルキルチオ基、C_{1-6}アルキルスルホニル基、C_{6-20}アリールスルホニル基、C_{1-6}アルキルスルホニルオキシ基、C_{6-20}アリールスルホニルオキシ基、C_{1-18}シリル基、C_{2-20}複素環式基、オキソ基。

上記の置換基Ａは下記置換基群Ｂの基を置換していてもよい。

置換基群Ａのヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基は保護されていてもよい。

置換基群Ｂ：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、C_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{2-20}複素環式基、オキソ基。

上記の置換基はさらに置換基群Ｂの基を置換していてもよい。

〔３〕上記式中のＡが酸素原子である〔１〕または〔２〕に記載のチオピラノース化合物の製造方法。

〔４〕上記式中のR^{2A}～R^{4A}およびR^{2B}～R^{4B}が、それぞれ独立に、水素原子またはOR^{OH}である〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

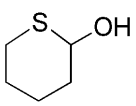
〔５〕上記式中のR^{1B}、R^{2B}、R^{3B}、およびR^{4B}が水素原子である〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

〔６〕上記硫黄化合物が硫化水素ナトリウムである〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

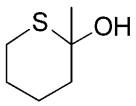
〔７〕上記式中のR^{2A}、R^{3A}、およびR^{4A}がOR^{OH}である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

〔８〕上記式中のR^{2A}が水素原子である〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載のチオピ

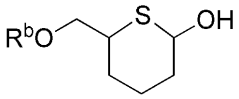
ラノース化合物の製造方法。
〔９〕上記式中のR^{1A}が水素原子、メチル基、またはCH_2OR^{OH}である〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１０〕上記式中のXがC_{1-6}アルキルスルホニルオキシ基またはC_{6-20}アリールスルホニルオキシ基である〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１１〕上記式中のXがハロゲン原子である〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１２〕上記式（１）で表される化合物と硫黄化合物との反応を非プロトン性極性溶媒中で行う〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１３〕上記式（１）で表される化合物と硫黄化合物との反応をプロトン性極性溶媒中で行う〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１４〕上記式（２）で表される化合物が、下記式（２－１）～（２－６）のいずれかで表される化合物である〔１〕～〔１３〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。
【化２】



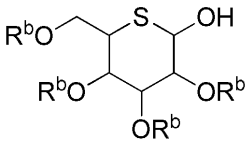
(2-1)



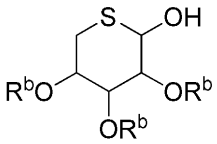
(2-2)



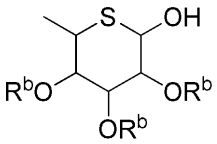
(2-3)



(2-4)



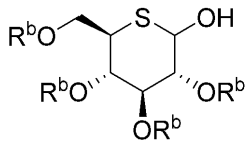
(2-5)



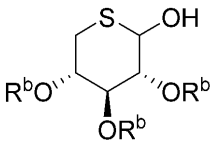
(2-6)

R^bは、C_{2-6}アルカノイル基、C_{7-20}アロイル基、またはC_{6-20}アリールC_{1-6}アルキル基を表す。
〔１５〕上記式（２－４）～（２－６）のR^bがC_{2-6}アルカノイル基またはC_{7-20}アロイル基である〔１４〕に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１６〕上記式（２－４）～（２－６）のR^bがアセチル基またはベンゾイル基である〔１５〕に記載のチオピラノース化合物の製造方法。
〔１７〕上記式（２）で表される化合物が、下記式（３－１）～（３－５）のいずれかで表される化合物である〔１〕～〔１６〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

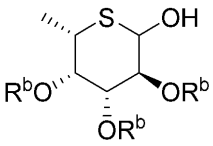
【化３】



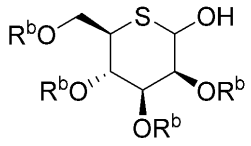
(3-1)



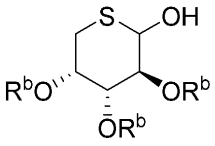
(3-2)



(3-3)



(3-4)



(3-5)

上記R^bは、ベンゾイル基を表す。

〔１８〕上記ヒドロキシル保護基R^{OH}の分子量が１０６以上のC_{7-20}アロイル基である〔１〕～〔１７〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

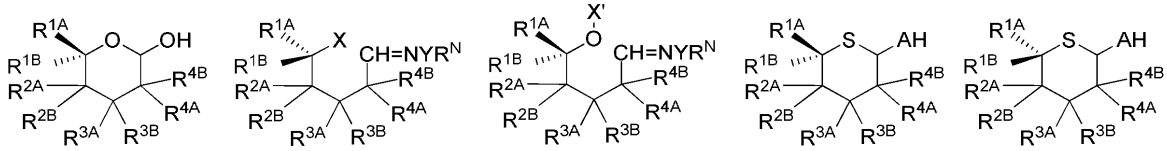
〔１９〕上記式（２）で表される化合物を下記（ｉ）～（ｉｉｉ）のいずれかの合成ルートで合成する〔１〕～〔１８〕のいずれか１つに記載のチオピラノース化合物の製造方法。

（ｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより、式（２）の化合物として式（Ｅ）の化合物を得る

（ｉｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ’）で表される化合物を経由し、さらに下記（Ｃ）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより、式（２）の化合物として式（Ｅ）の化合物を得る

（ｉｉｉ）下記式（Ａ）で表される化合物から下記（Ｃ’）で表される化合物を経由して上記式（１）の化合物を合成することにより、式（２）の化合物として式（Ｅ’）の化合物を得る

【化４】

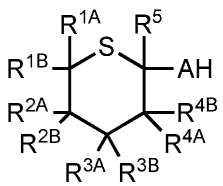


(A) (C) (C') (E) (E')

R^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}、Ａは式（１）と同義である。ここでのＸはハロゲン原子である。Ｘ’は、C_{1-6}アルキルスルホニル基またはC_{6-20}アリールスルホニル基である。Ｙは酸素原子もしくはNR^Nを表す。R^Nは同一または異なって、水素原子、C_{1-6}アルキル基、C_{6-20}アリールC_{1-6}アルキル基、またはC_{6-20}アリール基を表す。

〔２０〕下記式（２）で表される化合物。

【化６】



(２)

Ａは、酸素原子または硫黄原子を表す。

R^{1A}、R^{1B}およびR^5は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、カル

ボキシル基、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{6-20}アリール基、またはC_{2-20}複素環式基を示す。

R^{2B}～R^{4B}は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アジド基、アミノ基、カルボキシル基、－OR^{OH}、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{1-6}アルコキシ基、C_{2-6}アルケニルオキシ基、C_{1-6}アルキルチオ基、C_{6-20}アリール基、C_{6-20}アリールオキシ基、C_{6-20}アリールチオ基、C_{1-20}アシルオキシ基、C_{1-20}アシルイミノ基、C_{3-20}シリルオキシ基、C_{2-20}複素環式基、C_{2-20}複素環式オキシ基またはC_{2-20}複素環式チオ基を示す。

R^{2A}～R^{4A}は－OR^{OHA}であり、R^{OHA}は、C_{6-20}アリール基、C_{6-20}アリールオキシC_{1-6}アルキル基、C_{7-20}アロイル基、C_{6-20}アリールスルホニル基、またはC_{6-20}アリールC_{1-20}シリル基である。

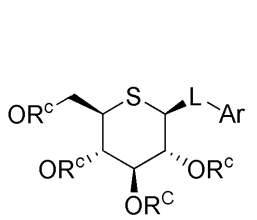
R^{1A}～R^{4A}、R^{1B}～R^{4B}、R^{5}は、置換基または保護基をともなっていてもよい。

R^{OH}は、ヒドロキシル保護基を示す。

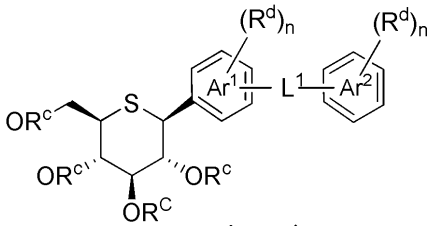
〔２１〕糖尿病薬の合成中間体である〔２０〕に記載の化合物。

〔２２〕〔１〕～〔１９〕に記載の方法を介して式（２）で表される化合物を合成し、さらに式（２）で表される化合物から下記式（Ｘ－１）または（Ｘ－２）で表される化合物を合成するチオピラノース化合物の製造方法。

【化８】



(X－1)



(X－2)

R^{c}は水素原子またはヒドロキシル保護基である。Ｌは酸素原子または硫黄原子である。ＡｒはC_{6-20}アリール基である。

L^{1}は単結合または連結基である。R^{d}は置換基である。ｎは０以上の整数である。

Ar^{1}、Ar^{2}はC_{6-20}アリール基である。

〔２３〕

前記OR^{OHA}が、C_{7-20}アロイル基である〔２０〕に記載の化合物。