(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4255377号
(P4255377)
(45)発行日　平成21年4月15日(2009.4.15)　(24)登録日　平成21年2月6日(2009.2.6)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 303/08 (2006.01)　C07C 303/08
C07C 309/42 (2006.01)　C07C 309/42

請求項の数 15　(全 10 頁)

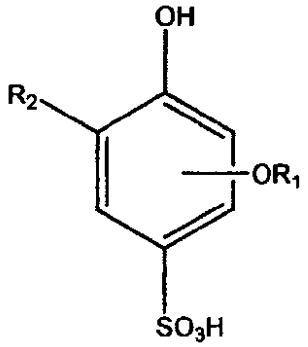
(21)出願番号　特願2003-530654 (P2003-530654)
(86)(22)出願日　平成14年9月18日 (2002.9.18)
(65)公表番号　特表2005-515970 (P2005-515970A)
(43)公表日　平成17年6月2日 (2005.6.2)
(86)国際出願番号　PCT/GB2002/004218
(87)国際公開番号　WO2003/027063
(87)国際公開日　平成15年4月3日 (2003.4.3)
審査請求日　平成17年6月3日 (2005.6.3)
(31)優先権主張番号　0122903.8
(32)優先日　平成13年9月22日 (2001.9.22)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(73)特許権者　504111071
グレート・レークス・ケミカル（ヨーロッパ）・ゲーエムベーハー
スイス国８５００　フラウエンフェルド，バンホフプラッツ　６５
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フェノール類のスルホン化

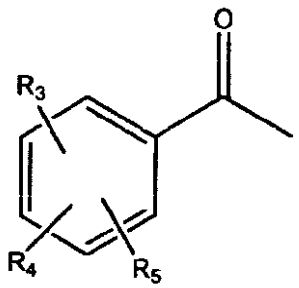
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式Ｉ：
【化１】



I

［式中、R_1 は水素；無置換C_1-C_{20} アルキル基；またはハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、C_1-C_{20}アルコキシ、C_2-C_{20} アルコキシカルボニル、アシルオキシおよび／または無置換フェノールもしくはC_1-C_4アルキル、C_1-C_4 アルコキシおよび／もしくはハロゲンにより置換されたフェノールにより置換されたC_1-C_{20}アルキル基であり、R_2 は水素、C_1-C_{20} アルキルまたは一般式II

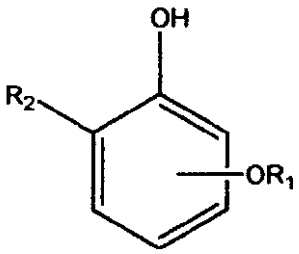
【化２】



II

{式中、R_3およびR_4 は互いに独立して各々水素、ハロゲン、C_1-C_{12} アルキル、C_1-C_{12}アルコキシ、C_1-C_4 ハロアルキル、C_3-C_8 シクロアルキル、C_4-C_{12}シクロアルキルアルキル、シアノ、ヒドロキシル、またはヒドロキシエチルあるいは各々フェノキシ、C_7-C_{10} フェニルアルキルまたは無置換フェニルまたはC_1-C_4アルキル、C_1-C_4 アルコキシおよび／またはハロゲンにより置換されたフェニルであり、そしてR_5は水素またはSO_3X基（式中、Xは水素、一価金属または-$N(R_6)_3$ 基（式中、３個のR_6の各々は互いに独立して水素、C_1-C_6 アルキルまたはC_1-C_6 ヒドロキシアルキルである）である}のベンゾイルである］のスルホン化フェノールの製造法であって、当該方法は、一般式III：

【化３】



III

（式中、R_1 およびR_2 は上記定義の通りである。）のフェノールと、ハロスルホン酸とを、C_5-C_{10}脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素および一般式IV

【化４】



IV

（式中、R_7およびR_8 は各々独立してC_1-C_4 アルキル基を表す。）のジアルキルカーボネートの混合物である溶媒中で反応させることを含む、前記スルホン化フェノールの製造法。

【請求項２】

一般式IIIのフェノールがカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンまたはベンゾフェノンである請求項１に記載の方法。

【請求項３】

ベンゾフェノンが4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンである請求項２に記載の方法。

【請求項４】

ハロスルホン酸がクロロスルホン酸である請求項１～３のいずれかに記載の方法。

【請求項５】

溶媒混合物中のジアルキルカーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはジイソプロピルカーボネートである請求項1～４のいずれかに記載の方法。

【請求項６】
溶媒混合物中の脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素がヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、イソノナンまたはデカンである請求項１～5のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
ハロスルホン酸よりも過剰の一般式IIIのフェノールを用いて行う請求項１～６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
ハロスルホン酸よりも２～５モル％過剰のフェノールを用いて行う請求項7に記載の方法。
【請求項９】
溶媒混合物中の一般式IIIのフェノールの濃度が５～５０％ｗ／ｗである請求項１～８のいずれかに記載の方法。
【請求項１０】
溶媒混合物中のフェノールの濃度が１５～３０％ｗ／ｗである請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
ジアルキルカーボネート溶媒および脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素溶媒が１０：９０～９０：１０の重量比で混合される請求項１～１０のいずれかに記載の方法。
【請求項１２】
ジアルキルカーボネート溶媒対脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素溶媒の重量比が４０：６０～６０：４０である請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
－１０℃～８０℃の温度で行う請求項1～１２のいずれかに記載の方法。
【請求項１４】
スルホン化反応を0℃～30℃の温度で行い、次いで、スルホン化生成物を徐々に60℃～70℃に上げてスルホン化反応物より酸副産物を除去する請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
２㎜～７６０㎜の圧力で行う請求項１～１４のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明はスルホン化フェノール類の新規でしかも改良した製造法に関する。
スルホン化フェノール類は、染料、医薬中間体、写真現像用薬品および化粧料として広く使用されている。特に、4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸類がサンスクリーン剤のUV吸収剤として適している。
【０００２】
硫酸、三酸化硫黄ガス、ジアルキル硫酸およびクロロスルホン酸等を用いて容易にフェノール類をスルホン化できることが知られている。反応はふつう溶媒中で行われる。
フェノール類のスルホン化に使用されてきた溶媒にはニトロベンゼン、ニトロメタン、アルキルエーテル、環状エーテル、脂肪族炭化水素、クロロ炭化水素およびジアルキルカーボネート等があり、これらのすべてに望ましくない問題がある。例えば、ニトロ溶媒およびアルキルエーテルは爆発の高い危険性があり、いくつかの環状エーテルは極度に有害であり、スルホン化フェノール類の上述用途に適していない。
【０００３】
米国特許第３，４６８，９３８号および米国特許第３，６９６，０７７号はクロロ炭化水素溶媒、例えば、1,2ジクロロエタン中で4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン類をクロロスルホン酸と反応させることを開示する。しかし、この方法は多くの欠点がある。例えば、記述溶媒の毒性は問題をもたらす。
【０００４】
日本特許出願公開番号H9-227499号は、スルホン化剤としてクロロスルホン酸をそして

溶媒として、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびジイソプロピルカーボネートのようなジアルキルカルボネートを使用してフェノールをスルホン化する方法を記載する。フランス特許出願番号2791057号も、4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の製造において溶媒としてジアルキルカーボネートの使用を記載する。しかし、アリールスルホン酸は、温ジアルキルカーボネート中に溶解すると熱的に不安定であり、生成物の分解、収率の低下および汚染をもたらす。さらに、フランス特許出願番号2791057号は、５～８個の炭素原子の脂肪族炭化水素を使用することにより着色の問題および最終生成物の純度に影響する副生成物の形成をもたらすことも記載する。

【０００５】

米国特許第５，０７２，０３４号は、4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンとクロロスルホン酸とを反応させることによる4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の製造法を記載し、ここで、この反応をカルボキシエステル溶媒、例えば、酢酸エチル中で行う。これらは、分解により生成物に望ましくない臭いを与えるカルボン酸の形成をもたらすので満足のいく溶媒ではない。

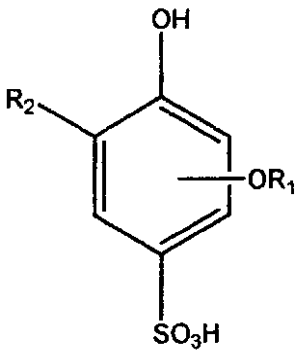
【０００６】

本発明の目的は、公知の方法の欠点を克服するスルホン化フェノール類の新規でしかも改良された製造法を提供することである。

本発明では、一般式Ｉ：

【０００７】

【化１】



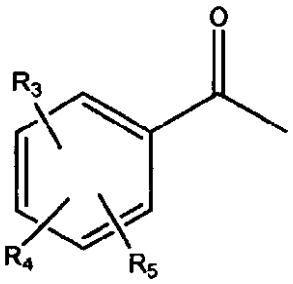
I

【０００８】

［式中、R_1 は水素；無置換C_1-C_{20} アルキル基；またはハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、C_1-C_{20} アルコキシ、C_2-C_{20} アルコキシカルボニル、アシルオキシならびに／または無置換フェノールもしくはC_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシおよび／もしくはハロゲンにより置換されたフェノールにより置換されたC_1-C_{20} アルキル基であり、R_2 は水素、C_1-C_{20} アルキルまたは一般式II

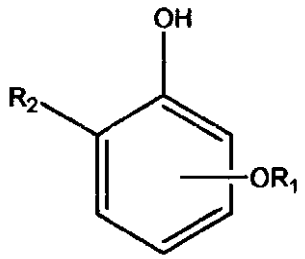
【０００９】

【化２】



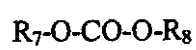
II

【００１０】
（式中、R_3 およびR_4 は互いに独立して各々水素、ハロゲン、C_1-C_{12} アルキル、C_1-C_{12} アルコキシ、C_1-C_4 ハロアルキル、C_3-C_8 シクロアルキル、C_4-C_{12} シクロアルキルアルキル、シアノ、ヒドロキシル、またはヒドロキシエチルあるいは各々フェノキシ、C_7-C_{10} フェニルアルキルまたは無置換フェニルまたはC_1-C_4 アルキル、C_1-C_4 アルコキシおよび／またはハロゲンにより置換されたフェニルであり、そしてR_5 は水素またはSO_3X基（式中、Xは水素、一価金属または-$N(R_6)_3$ 基（式中、３個のR_6 の各々は互いに独立して水素、C_1-C_6 アルキルまたはC_1-C_6 ヒドロキシアルキルである）である）のベンゾイルである］のスルホン化フェノールの製造法であって、当該方法は、一般式III：
【００１１】
【化３】



III

【００１２】
（式中、R_1 およびR_2 は上記定義の通りである。）と、ハロスルホン酸とを、C_5-C_{10} 脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素および一般式IV
【００１３】
【化４】



IV

【００１４】

（式中、R_7 およびR_8 は各々独立してC_1-C_4 アルキル基を表す。）のジアルキルカルボネートの混合物である溶媒中で反応させることを含む、前記スルホン化フェノールの製造法が提供される。

【００１５】

一般式IIIのフェノールは、好ましくは、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンまたはベンゾフェノンである。

好適なベンゾフェノンは4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンである。

【００１６】

好適なハロスルホン酸はクロロスルホン酸である。

好適には、溶媒混合物中のジアルキルカーボネートはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはジイソプロピルカーボネートである。

【００１７】

さらに、好ましくは、溶媒混合物中の脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素は、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、イソノナンまたはデカンである。

【００１８】

本発明の方法は、ハロスルホン酸よりも一般式IIIのフェノールを過剰に、好ましくは、２～５モル％過剰のフェノールを用いて都合よく行われる。

本発明の方法は、さらに、溶媒混合物中の一般式IIIのフェノールの濃度が５～５０％ｗ／ｗ、好ましくは、１５～３０％ｗ／ｗで都合よく行われる。

【００１９】

ジアルキルカーボネート溶媒および脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素溶媒は、10:90～90:10、好ましくは40:60～60:40の重量比で混合する。

好ましくは、本発明の方法は－１０℃～８０℃の温度で行われる。

【００２０】

都合よく、スルホン化反応を０℃～３０℃の温度で行い、次いで、スルホン化からの生成物を６０℃～７０℃に徐々に上昇させ、スルホン化反応からの酸生成物を除去する。

さらに、好ましくは、スルホン化反応を２㎜～７６０㎜の圧力下で行う。

【００２１】

本発明ではジアルキルカーボネート／脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素混合溶媒を使用することの具体的な利点はより低い温度で環流でき、スルホン化反応器から副生成物酸（例えば、HCｌ）の除去を容易にする。別の利点は、混合溶媒は溶媒中のスルホン化生成物の溶解性を減少させるように作用し、それにより、生成物の容易な回収および生成物の高収率を促進にする。混合溶媒系の使用の追加の非常に重要な利点は、脂肪族炭化水素溶媒が単独で使用されるとき得られる色と不純物との問題を回避する。

【００２２】

アリールスルホネートは、概して、例えば、ジアルキルカーボネート溶媒中に溶解するとき、（脱スルホン化に関して）全く安定でない。混合溶媒中で反応を行うことにより、より低い温度および生成物の沈殿のため、分解の減少をもたらす。

【００２３】

本発明の方法による4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンのスルホン化において、スルホン酸基は、原則として、出発化合物の4-アルコキシ-2-ヒドロキシ核中に導入される。ヒドロキシルやアルコキシのような電子供与基を持つ適切な置換基により第二核の反応性が上がったなら、二個のスルホ基を導入する可能性もある。例えば、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンと２モルのスルホン化剤との反応は2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンソフェノン-5,5'-ジスルホン酸を与える。

【００２４】

UV 吸収剤としての4-アルコキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の使用に関して、特に好適な基は、R_1がC_1-C_{18}-アルキル、R_3がケトン性カルボニルに対してオルト位であり、水素またはヒドロキシルであり、R_5が水素であるような化合物である。その

他の重要な化合物は、R_1がC_1-C_{18}-アルキル、R_3および/またはR_4が各々水素であるかまたはR_3がオルト-ヒドロキシル基かつR_4 がパラ-アルコキシ基であり、そしてR_5が水素であるような化合物である。

【００２５】

UV吸収剤としてのそれらの使用に関して、特に適切な化合物は、次の：

2-ヒドロキシ-4メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-エトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-プロポキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-イソプロポキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ブトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-イソブトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-sec-ブトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ペンチルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ヘキシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-イソヘキシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ヘフチルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-イソヘプチルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(3,4-ジメチル-1-ヘキシルオキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(3,5-ジメチル-1-ヘキシルオキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(4,5-ジメチル-1-ヘキシルオキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(3-メチル-1-ヘプチルオキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ノニルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-n-デシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ウンデシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-ヘキサデシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-n-オクタデシルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(2-アセトキシエトキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(2-フェンベンゾイルオキシエトキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-フェニルメチレンオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-(2-フエニルエチレンオキシ)-ベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5,5'-スルホン酸、
2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4'-フルオロ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-フェノキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロベンゾフェノン-5-スルホン酸、
2-ヒドロキシ-4-メトキシカルボニルメチレンオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸および
2-ヒドロキシ-4-エトキシカルボニルメチレンオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸である。

【実施例】

【００２６】

本発明の実施例

実施例１：2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の調製

145g（0.634モル）の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、480gジメチルカーボネートおよび320gシクロヘキサンを、窒素下、攪拌機、温度計およびHClスクラバーシステムに結合させたコンデンサーを備えた１リットル四つ口反応器中に入れた。反応混合物を６０℃に加熱し、70.4g（0.604モル)のクロロスルホン酸を４時間にわたって加えるとと

もに塩化水素ガスの除去を行った。添加終了時、反応混合物を７０～７２℃に１時間加熱し、次いで、２０℃に冷却した。生成物を濾過により集め、ジメチルカーボネート／シクロヘキサンで洗浄(2 x 60g/40g)し、減圧下５０℃で乾燥させ、167.5g (90%)の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸を得た。

【００２７】

実施例２：2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の調製

ジメチルカーボネートの代わりにジエチルカーボネート(480g)を使用した以外は実施例１を繰り返し、158g (85%)の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸を得た。

【００２８】

実施例３：2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の調製

シクロヘキサンの代わりにヘプタン(320g) を使用した以外は実施例１を繰り返し、152g (82%)の2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸を得た。

【００２９】

実施例４：2,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸の調製

15.0(0.136モル)のレゾルシノール、102gジメチルカーボネートおよび68gシクロヘキサンを、窒素下、攪拌機、温度計およびHClスクラバーシステムに結合させたコンデンサーを備えた１リットル四つ口反応器中に入れた。反応混合物を６０℃に加熱し、15.1g (0.13モル)のクロロスルホン酸を４時間にわたって加えるとともに塩化水素ガスの除去を行った。添加終了時、反応混合物を７０～７２℃に１時間加熱し、次いで、２０℃に冷却した。反応混合物は二層に別れ、下層は2,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸 (HPLCにより63.2%)およびレゾルシノール(HPLCにより31.5%)を含有した。

【００３０】

実施例５：1,4-ジ-ヒドロキシベンゼンスルホン酸の調製

15.0(0.136モル)のヒドロキノン、102gジメチルカーボネートおよび68gシクロヘキサンを、窒素下、攪拌機、温度計およびHClスクラバーシステムに結合させたコンデンサーを備えた１リットル四つ口反応器中に入れた。反応混合物を６０℃に加熱し、15.1g (0.13モル)のクロロスルホン酸を４時間にわたって加えるとともに塩化水素ガスの除去を行った。添加終了時、反応混合物を７０～７２℃に１時間加熱し、次いで、２０℃に冷却した。反応混合物は二層に別れ、下層は1,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸 (HPLCにより60%)およびヒドロキノン(HPLCにより38%)を含有した。

【００３１】

実施例６：2,4-ジ-ヒドロキシ-ベンゾフェノン-5-スルホン酸の調製

29.0(0.136モル)の2,4-ジヒドロキノンベンゾフェノン、102gジメチルカーボネートおよび68gシクロヘキサンを、窒素下、攪拌機、温度計およびHClスクラバーシステムに結合させたコンデンサーを備えた１リットル四つ口反応器中に入れた。反応混合物を６０℃に加熱し、15.1g (0.13モル)のクロロスルホン酸を４時間にわたって加えるとともに塩化水素ガスの除去を行った。添加終了時、反応混合物を７０～７２℃に１時間加熱し、次いで、２０℃に冷却した。反応混合物は二層に別れ、下層は2,4-ジヒドロキシ-ベンゾフェノン-5-スルホン酸 (HPLCにより94.8%)および2,4-ジヒドロキノンベンゾフェノン (HPLCにより3.4%)を含有した。

【００３２】

実施例７：2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の調製

42.4g (0.13モル) の2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、102gジメチルカーボネートおよび68gシクロヘキサンを、窒素下、攪拌機、温度計およびHClスクラバーシステムに結合させたコンデンサーを備えた１リットル四つ口反応器中に入れた。反応混合物を６０℃に加熱し、15.1g (0.13モル)のクロロスルホン酸を２時間にわたって加えるとともに塩化水素ガスの除去を行った。添加終了時、反応混合物を７０～７２℃に１時間加熱し、次いで、２０℃に冷却した。生成物を濾過により集め、ジメチルカーボネート／シクロヘキサン(52g/34g)で洗浄し、減圧下５０℃で乾燥させ、5.8gの2-ヒドロキシ-4-オク

チルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ならびに2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン-5-スルホン酸(HPLCにより82.4%)および2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン(HPLCにより16%)を含有する母液を得た。

【００３３】

実施例８～１３

下表は、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸の回収収率におけるジメチルカーボネート(DMC)およびシクロヘキサンの異なる比の効果を記載する。

【００３４】

実験条件は実施例１に記載したとおりである。

【００３５】

【表１】

実施例	DMC (%)	シクロヘキサン (%)	収率(%)
1	60	40	90
8	100	0	73
9	0	100	注 1
10	10	90	注 1
11	60	40	92 (注 2)
12	50	50	88
13	40	60	90

注 1: 生成物は着色し、非常に粘着性で単離できない。

注 2: 実施例１の繰り返し

フロントページの続き

(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
(72)発明者 ヒル，ジョナサン・シモン
イギリス国マンチェスター エム４１・５ジーアール，フリクストン，オーバーデール・クレセント ４５
(72)発明者 キャパイ，バーナード
フランス国エフ－９５２７０ バーメス，リュー・デ・ラ・ガー ２８
(72)発明者 ネリ，カルロ
イタリア国アイ－２００９７ サン・ドナート・ミラネーゼ，ヴィア・ヨーロッパ ３２

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開平０９－２２７４９９（ＪＰ，Ａ）
仏国特許出願公開第０２７９１０５７（ＦＲ，Ａ１）
特開平０９－１６９７０５（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０８６０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 303/00
C07C 309/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)