

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808884号
(P4808884)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 487/14 (2006.01)

C O 7 D 487/14

C O 8 K 5/24 (2006.01)

C O 8 K 5/24

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 300

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-531838 (P2001-531838)
 (86) (22) 出願日 平成12年10月12日(2000.10.12)
 (65) 公表番号 特表2003-512376 (P2003-512376A)
 (43) 公表日 平成15年4月2日(2003.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/010044
 (87) 国際公開番号 W02001/029040
 (87) 国際公開日 平成13年4月26日(2001.4.26)
 審査請求日 平成19年10月9日(2007.10.9)
 (31) 優先権主張番号 1924/99
 (32) 優先日 平成11年10月21日(1999.10.21)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国、4057 バーゼル、クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 アイヒェンベルガー、トーマス
 スイス国 ツェハー-4056 バーゼル
 ユングシュトラーセ 17

最終頁に続く

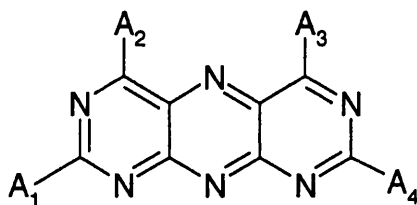
(54) 【発明の名称】 ピリミド〔5, 4-g〕 プテリジン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I):

【化1】



I

〔式中、

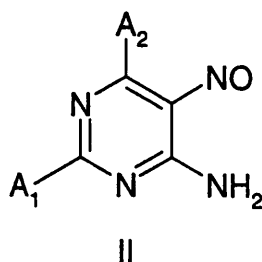
A₁、A₂、A₃及びA₄は、それぞれ他と独立に、

- NR₁R₂ (ここで、R₁及びR₂は、それぞれ他と独立に、水素、C₁~C₈アルキル、
 - CO-C₁~C₈アルキル、- CO-C₆~C₁₄アリール、- COO-C₁~C₈アルキル、
 - COO-C₆~C₁₄アリール、- CONH-C₁~C₈アルキル、- CONH-C₆~C₁₄アリール、
 フェニル、p-アミノフェニル、p-ジメチルアミノフェニル、p-ジエチルアミノフェニル、
 p-メトキシフェニル又はp-エトキシフェニルである)である]

で示されるピリミド〔5, 4-g〕プテリジンの製造方法であって、

a) 式(II)：

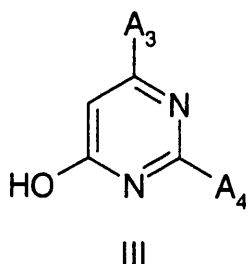
【化2】



10

で示されるピリミジンと、式(III)：

【化3】



20

で示されるピリミジンとを、酸、及び所望であれば溶媒の存在下で、酸対式(II)の化合物のモル比が、100：1～1：1の範囲で、反応させること、及び

b) 次いで生じる反応混合物を塩基で処理すること
を特徴とする方法。

【請求項2】

式(I)において、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 が、それぞれ他と独立に、 NH_2 、 NHR_{12} 又は $NR_{12}R_{13}$ (ここで、 R_{12} 及び R_{13} は、水素、メチル、エチル、フェニル、p-アミノフェニル、p-ジメチルアミノフェニル、p-ジエチルアミノフェニル、p-メトキシフェニル又はp-エトキシフェニルである)である、請求項1記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン誘導体の改善された製造方法、新規なピリミド〔5, 4-g〕プテリジン塩及びこれらの用途に関する。

【0002】

JACS 77 (1955) 2243-2248には、黄色の難溶性のピリミドプテリジンの合成法が記載されている。しかし、2, 4, 5, 7-テトラアミノピリミド〔5, 4-g〕プテリジンのこの合成法は、とりわけ2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン塩の空気による酸化、及び大量の氷酢酸を用いる不要な赤色の異性体の分離の工程のため、工業的用途に不適當である。

40

【0003】

US 2,591,889から、ピラジン環に縮合複素環基を有するピリミド-ピラジン類の合成法が知られている。これらのピリミド-ピラジン類の調製のために、5-ニトロソ-6-アミノピリミジンをケト化合物と縮合させる。この調製法は、酸性又はアルカリ性触媒の存在下で行うことが有利だと言われている。US 2,591,889の方法では、反応中に生成するピラジン環上の置換基の所望の位置決めが可能であるが、この方法の乏しい収量及び不要な二次生成物の分離のための追加工程は不利である。

【0004】

高分子量有機材料を着色するためのピリミドプテリジン類の用途は、EP-A-934,363から既に知られている。

50

【 0 0 0 5 】

したがって本発明の目的は、これらの不都合のない、ピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン類の改善された製造方法を利用可能にすることであった。特に、再現性及び高収量を得ることである。更に、好ましくは 2 , 4 , 5 , 7 - テトラアミノピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジンの合成において異性体混合物を生成させないことである。更に、着色剤として良好な性能を有する化合物を提供することである。

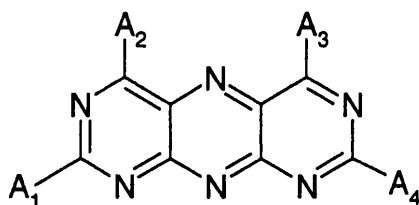
【 0 0 0 6 】

したがって、式 (I) :

【 0 0 0 7 】

【 化 7 】

10



I

【 0 0 0 8 】

20

〔 式中、

A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、それぞれ他と独立に、

- NR_1R_2 (ここで、 R_1 及び R_2 は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $-CO-C_1 \sim C_8$ アルキル、 $-CO-C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $-COO-C_1 \sim C_8$ アルキル、 $-COO-C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $-CONH-C_1 \sim C_8$ アルキル又は $-CONH-C_6 \sim C_{14}$ アリールである)、あるいは

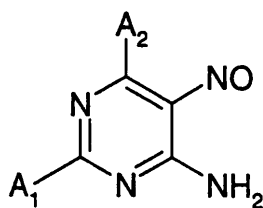
- OH 、 $-SH$ 、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又は $C_6 \sim C_{14}$ アリール若しくは $-O-C_6 \sim C_{14}$ アリール (それぞれ非置換であるか、あるいはハロゲン、ニトロ、シアノ、 $-OR_{10}$ 、 $-SR_{10}$ 、 $-NR_{10}R_{11}$ 、 $-CONR_{10}R_{11}$ 、 $-COOR_{10}$ 、 $-SO_2R_{10}$ 、 $-SO_2NR_{10}R_{11}$ 、 $-SO_3R_{10}$ 、 $-NR_{11}COR_{10}$ 又は $-NR_{11}COOR_{10}$ により単置換又は多置換されている (ここで、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ他と独立に、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル又は $C_2 \sim C_8$ アルケニルである)) である〕で示されるピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン類の改善された製造方法であって、

30

a) 式 (II) :

【 0 0 0 9 】

【 化 8 】



II

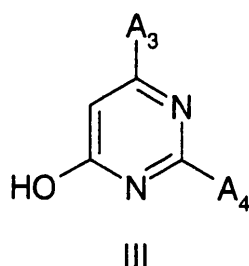
40

【 0 0 1 0 】

で示されるピリミジンと、式 (III) :

【 0 0 1 1 】

【 化 9 】



【 0 0 1 2 】

で示されるピリミジンとを、酸、及び所望であれば溶媒の存在下で、酸対式(II)の化合物のモル比が、100 : 1 ~ 1 : 1の範囲で、反応させること、及び

10

b) 次いで生じる反応混合物を塩基で処理すること
を特徴とする方法が開発された。

【 0 0 1 3 】

化合物(I)の塩、その製造方法、及び本発明により調製される化合物の用途も見い出された。

【 0 0 1 4 】

C₁ ~ C₈アルキル(また同様に、-CO-C₁ ~ C₈アルキル、-COO-C₁ ~ C₈アルキル、-CONH-C₁ ~ C₈アルキル中においても)は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル又は2-エチルヘキシルであってよく、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル又はtert-ブチルのようなC₁ ~ C₄アルキルであってよい。

20

【 0 0 1 5 】

C₆ ~ C₁₄アリール(また同様に、-CO-C₆ ~ C₁₄アリール、-COO-C₆ ~ C₁₄アリール及び-CONH-C₆ ~ C₁₄アリール中においても)は、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ピフェニル、フェナントリル、2-若しくは9-フルオレニル又はアントラセニルであってよく、好ましくはフェニル、又は1-若しくは2-ナフチルであってよい。

30

【 0 0 1 6 】

C₁ ~ C₈アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、n-ヘキシルオキシ、n-ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ又は2-エチルヘキシルオキシであってよく、好ましくは、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、イソブトキシ又はtert-ブトキシのようなC₁ ~ C₄アルコキシであってよい。

【 0 0 1 7 】

C₅ ~ C₁₂シクロアルキルは、好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル又はシクロドデシルであり、特に、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルのような、C₅ ~ C₈シクロアルキルである。

40

【 0 0 1 8 】

C₂ ~ C₈アルケニルは、好ましくは、エテニル、1-若しくは2-プロペニル、1-、2-若しくは3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、1-ヘキセニル、1-ヘプテニル、1-オクテニル又は2-エチル-1-ヘキセニルであり、特に、エテニル、1-若しくは2-プロペニル、1-、2-若しくは3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル又は2-メチル-2-プロペニルのような、C₂ ~ C₄アルケニルである。

50

【0019】

式(II)及び(III)の化合物並びに酸が加えられる順序は、一般に決定的に重要ではない。しかし最初に式(II)及び(III)の化合物を導入し、次に酸を加えるのが有利であることが判明している。

【0020】

ピリミジン(II)対ピリミジン(III)のモル比は、一般に2:1~1:2、好ましくは1.5:1~1:1の範囲において選択される。

【0021】

塩基のモル量は、一般に、工程a)において得られる反応混合物のpH値が中性であるように選択される。例えば、塩基対式(II)の化合物のモル比は、一般に、1:1~20:1、好ましくは1:1~10:1の範囲において選択される。

10

【0022】

この反応が溶媒中で行われるならば、溶媒対化合物(II)のモル比は、一般に、500:1~1:2、好ましくは100:1~1:1の範囲において選択される。

【0023】

工程a)における反応温度は、とりわけ所望であれば使用される溶媒に依存し、そして一般には50~200、好ましくは90~140の範囲、特に使用される溶媒の沸点の領域である。

【0024】

工程b)における反応温度は、同様に通常は所望であれば存在する溶媒に依存し、そして一般には70~130、好ましくは80~100の範囲である。

20

【0025】

工程a)及びb)において選択される反応圧は、好ましくは大気圧であるが、代わりに本反応は、より高压又はより低压で、例えば、50kPa~5MPaの範囲で行ってもよい。

【0026】

工程a)及びb)の反応時間はともに、通常、選択される反応温度及び出発物質の反応性に依存する。一般に、1~50時間、好ましくは3~24時間の範囲の時間が選択される。

【0027】

塩基は、通常、工程a)で得られる反応混合物に加えられる。しかしまた、最初に塩基を導入し、そして工程a)で得られる反応混合物をそれに加えることも可能である。塩基の添加は、連続的又は不連続的に、等量又は不等な量ずつ行われてもよい。

30

【0028】

本発明の方法の更に別の実施態様では、塩基の添加は、従来から使用されている電位差pH測定のための装置を使用して、pHのモニタリングをしながら行われてもよい。

【0029】

溶媒として、有機溶媒又は水、更には有機溶媒の混合物及び有機溶媒と水との混合物を使用することができる。適切な有機溶媒は、例えば、極性非プロトン性又は極性プロトン性溶媒である。

【0030】

極性非プロトン性溶媒は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン及びジエチレングリコールジメチルエーテルである。

40

【0031】

極性プロトン性溶媒は、例えば、グリコール類及びそのエーテル誘導体(ここでグリコールの少なくとも1つのヒドロキシ基は、エーテル化されていない)、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテルのような、モノ-、ジ-、トリ-又はテトラ-エチレングリコール、プロピレングリコール、それらのメチル、エチル及びブチルエーテル類、並びにメタノール、エタノール

50

ル、プロパノール、sec - プロパノール又はブタノールのようなアルコール類である。

【 0 0 3 2 】

好ましいものは、水及び有機極性プロトン性溶媒である。

【 0 0 3 3 】

酸として、一般には無機酸類、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、ヨウ素酸、リン酸、アリールリン酸類（フェニルリン酸など）、アルキルリン酸類（メチルリン酸、エチルリン酸及びn - プロピルリン酸など）、次リン酸、ポリリン酸、ホウ酸、アリールホウ酸類（フェニルホウ酸など）、アルキルホウ酸類（メチルホウ酸など）、又はスルファミン酸類（スルファミン酸又はメチル - 、エチル - 、n - プロピル - 、イソプロピル - 、n - ブチル - 、sec - ブチル - 、イソブチル - 若しくはtert - ブチル - スルファミン酸など）、亜硫酸及び硫酸、あるいは有機酸類、例えば、C₁ ~ C₄アルカン酸類（メタン - 、エタン - 、n - プロパン - 、イソプロパン - 、n - ブタン - 、sec - ブタン - 、イソブタン - 及びtert - ブタン - 酸類など、好ましくは酢酸及びプロピオン酸、特に氷酢酸）、又はジ - C₁ ~ C₄アルカンカルボン酸類（シュウ酸など）、更にはハロゲン化アルカン酸類（クロロ酢酸又はトリフルオロ酢酸など）、又はスルホン酸類（フェニルスルホン酸、又はメチル - 、エチル - 、n - プロピル - 、イソプロピル - 、n - ブチル - 、sec - ブチル - 、イソブチル - 若しくはtert - ブチル - 置換p - フェニルスルホン酸などであり、特にp - トルエン - 又はベンゼン - 1 , 3 - ジスルホン酸、更に1 - ナフチル、2 - ナフチル、1 - アントラキノイル、2 - アントラキノイルスルホン酸のような、アリールスルホン酸類、あるいはメチル - 、エチル - 、n - プロピル - 、イソプロピル - 、n - ブチル - 、sec - ブチル - 、イソブチル - 、及びtert - ブチル - スルホン酸のような、アルキルスルホン酸類、タウリン）、並びにこれらの酸の混合物を使用することができる。

【 0 0 3 4 】

所望であれば使用される溶媒のpK_a値以下の値を有する酸を使用するのが有利であることが判明している。

【 0 0 3 5 】

好ましい酸は、スルファミン酸、スルホン酸類又はリン酸、更にはC₁ ~ C₄アルキルカルボン酸類である。

【 0 0 3 6 】

特に好ましいものは、スルファミン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又はp - トルエンスルホン酸、更にはC₁ ~ C₄アルキルカルボン酸類、特にギ酸、酢酸又はプロピオン酸である。

【 0 0 3 7 】

非常に好ましいものは、p - トルエンスルホン酸又はベンゼンスルホン酸、更にはC₁ ~ C₄アルキルカルボン酸類、特に酢酸（特に氷酢酸の形態）又はプロピオン酸である。

【 0 0 3 8 】

適切な塩基は、一般に有機又は無機塩基である。有機塩基は、例えば、有機アミン類、例えばトリエチルアミン、ジアルキルアミン、水酸化テトラブチルアンモニウム、ピペリジン、ピロリジン、ピリジン、モルホリン、N , N - ジメチルアニリン、あるいは脂肪族アルコラート類、例えばナトリウムメトキシド、エトキシド、プロポキシド若しくはブトキシド、又はカリウムtert - ブトキシド、あるいは芳香族アルコラート類、例えばフェノラート、あるいはカルボン酸塩、例えば酢酸ナトリウム又はカリウム、である。無機塩基は、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属水酸化物、水酸化物、水素化物又は炭酸塩、例えば水酸化ナトリウム、カリウム若しくはセシウム、水素化ナトリウム若しくはカリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、あるいはアンモニアである。

【 0 0 3 9 】

塩基は、好ましくはアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム、又は水酸化マグネシウム、あるいはアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、あるいはアルカリ金属炭酸水素塩、例えば炭酸

10

20

30

40

50

水素ナトリウム、である。

【 0 0 4 0 】

特に好ましいのは、塩基として水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの使用である。

【 0 0 4 1 】

本反応は、保護ガス雰囲気下で行われる。希ガス、好ましくはヘリウム及びアルゴン、並びに窒素を保護ガスとして使用することができる。

【 0 0 4 2 】

式 (I) の化合物は、一般に、濾過のような常法により単離することができる。

【 0 0 4 3 】

一般に、広く利用されている装置で濾過を行うことが可能である。例えば、適切な吸引濾過器、圧力吸引濾過器、遠心分離機、フィルター、ひだ付濾紙及びプレスがある。

10

【 0 0 4 4 】

所望であれば、濾過残留物は次に洗浄してもよい。

【 0 0 4 5 】

洗浄のために適切な溶媒は、例えば、水及び/又は有機溶媒、特にメタノールのようなアルコール類である。

【 0 0 4 6 】

洗浄のために使用される溶媒の温度は、一般に、10 ~ 80 の範囲、そして好ましくは40 ~ 80 の範囲である。

【 0 0 4 7 】

20

洗浄には、洗浄濾液のpHを4 ~ 7、好ましくは5 ~ 7のpH範囲に調整するのに十分な量の溶媒を使用するのが有利であることが判明している。

【 0 0 4 8 】

所望であれば、式 (I) の化合物を含む濾過残留物を乾燥させてもよい。乾燥器、パドルドライヤー、スプレードライヤー又は凍結乾燥器のような、一般に知られている乾燥装置は、この目的のために一般に使用される。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法の好ましい形態では、

式 (I) の化合物中の A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、それぞれ他と独立に、水素、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、メチル、エチル、フェニル、p - アミノフェニル、p - アミノアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル及びp - ジエチルアミノフェニル、 NH_2 、 $NH R_{12}$ 又は R_{13} (ここで、 R_{12} 及び R_{13} は、水素、メチル、エチル、フェニル、p - アミノフェニル、p - ジメチルアミノフェニル、p - ジエチルアミノフェニル、p - メトキシフェニル又はp - エトキシフェニルである) である。

30

【 0 0 5 0 】

特に好ましいのは、式 (I) の化合物中の少なくとも2個の基： A_1 、 A_2 、又は A_1 、 A_3 、又は A_1 、 A_4 、又は A_2 、 A_3 、又は A_2 、 A_4 、又は A_3 、 A_4 が、それぞれ他と独立に、 NH_2 、 $NH R_{12}$ 又は R_{13} である、本発明の方法である。

【 0 0 5 1 】

非常に好ましいのは、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 が、 NH_2 である、本発明の方法である。

40

【 0 0 5 2 】

ピリミジン (II) 及び (III) は、既知であり、かつ市販されているか、又は例えば、「複素環化合物の化学 (The Chemistry of Heterocyclic Compounds)」, A Series of Monographs, John Wiley & Sons 1994の52巻「ピリミジン (The Pyrimidines)」に記載される方法と同様に調製することができる。

【 0 0 5 3 】

好ましい形態において、塩基での処理 b) は、工程 a) において得られる反応混合物でなく、反応混合物から分離される反応生成物で行われる。分離は、デカンテーション又は濾過のようなそれ自体既知の方法、好ましくは濾過により行うことができる。

【 0 0 5 4 】

50

一般に濾過を、通常の装置を用いて広く利用されている方法により行うことができる。例えば、適切な吸引濾過器、圧力吸引濾過器、遠心分離機、フィルター、ひだ付濾紙又はプレスがある。

【 0 0 5 5 】

所望であれば、濾過残留物は、次に洗浄してもよい。洗浄には、有機溶媒及び／又は水が一般に使用される。水及びアルコール類、そして特に水が好ましい。

【 0 0 5 6 】

洗浄には、洗浄水の pH 値が pH 4 を超えるように調整するのに十分な量の溶媒を使用することが通常推奨される。

【 0 0 5 7 】

本発明の方法の好ましい形態では、反応生成物は、20～100、好ましくは60～100の温度で、好ましくは濾過により、反応混合物から分離される。

【 0 0 5 8 】

所望であれば、分離された反応生成物は、洗浄後に乾燥させてもよい。適切な乾燥装置は、乾燥器又はパドルドライヤーのような一般に既知のものである。

【 0 0 5 9 】

乾燥温度は、一般に40～120の範囲にある。

【 0 0 6 0 】

工程 b) において溶媒と塩基との混合物を使用するのが有利であることが判明している。分離された反応生成物にこの混合物を加えるか、又は逆に混合物に分離された反応生成物を加えることが可能である。溶媒と塩基との混合物に反応生成物を加えるのが、特に有利であることが判明している。

【 0 0 6 1 】

溶媒対化合物 (I) のモル比は、一般に500 : 1～1 : 2、好ましくは100 : 1～1 : 1の範囲において選択される。

【 0 0 6 2 】

一般に、分離された反応生成物、溶媒及び塩基は、広く利用されている方法により一緒に混合又は混練される。

【 0 0 6 3 】

例えば、攪拌機、混練機又は混合機のような、通常の混合装置を利用することができる。

【 0 0 6 4 】

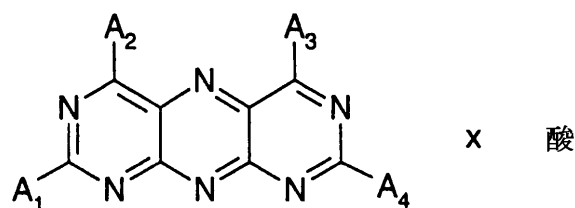
例えば、ULTRA-TURRAX (登録商標) レンジ (JANKE-&KUNKEL社、Staufen、ドイツ) からの強力混合機を使用するのが、特に有利であることが判明している。

【 0 0 6 5 】

本発明の方法の更に別の形態は、式 (IV) :

【 0 0 6 6 】

【 化 1 0 】



IV

【 0 0 6 7 】

で示されるピリミド [5 , 4 - g] プテリジン塩と塩基とを溶媒の存在下で反応させること (ただし、A₁、A₂、A₃及びA₄が、NH₂であるとき、酸は、リン酸、スルファミン酸又はR₁₄NSO₃H (ここで、R₁₄は、水素又はC₁～C₄アルキルである) ではない)

による、溶媒の存在下での有機塩と塩基との反応による式 (I) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジンの調製に関する。

【0068】

溶媒及び塩基との反応のためのプロセスパラメーター及び量は、前述のものと同様である。

【0069】

酸として、一般には無機酸類、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、ヨウ素酸、リン酸、アリールリン酸類（フェニルリン酸など）、アルキルリン酸類（メチルリン酸、エチルリン酸、*n*-プロピルリン酸など）、次リン酸、ポリリン酸、ホウ酸、アリールホウ酸類（フェニルホウ酸など）、アルキルホウ酸類（メチルホウ酸など）、又はスルファミン酸類（スルファミン酸又はメチル-、エチル-、*n*-プロピル-、イソプロピル-、*n*-ブチル-、*sec*-ブチル-、イソブチル-若しくは*tert*-ブチル-スルファミン酸など）、亜硫酸及び硫酸、あるいは有機酸類、例えば、 $C_1 \sim C_4$ アルカン酸類（メタン-、エタン-、*n*-プロパン-、イソプロパン-、*n*-ブタン-、*sec*-ブタン-、イソブタン-及び*tert*-ブタン-酸類など）、又はジアルカンカルボン酸類（シュウ酸など）、更にはハロゲン化アルカン酸類（クロロ酢酸又はトリフルオロ酢酸など）、又はスルホン酸類（フェニルスルホン酸、又はメチル-、エチル-、*n*-プロピル-、イソプロピル-、*n*-ブチル-、*sec*-ブチル-、イソブチル-若しくは*tert*-ブチル-置換*p*-フェニルスルホン酸など（特に*p*-トルエン-又はベンゼン-1, 3-ジスルホン酸）、更に1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントラキノイル、2-アントラキノイルスルホン酸のような、アリールスルホン酸類、あるいはメチル-、エチル-、*n*-プロピル-、イソプロピル-、*n*-ブチル-、*sec*-ブチル-、イソブチル-、及び*tert*-ブチル-スルホン酸のような、アルキルスルホン酸類、タウリン）を使用することができる。

【0070】

好ましい酸は、スルファミン酸、スルホン酸類又はリン酸、更には $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸類である。

【0071】

特に好ましいものは、スルファミン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又は*p*-トルエンスルホン酸、更には $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸類、特にギ酸、酢酸又はプロピオン酸である。

【0072】

非常に好ましいものは、*p*-トルエンスルホン酸又はベンゼンスルホン酸、更には $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸類、特に酢酸（特に氷酢酸の形態）又はプロピオン酸である。

【0073】

好ましい形態の方法は、式 (II) のピリミジンと式 (III) のピリミジンとを、酸、及び所望であれば溶媒の存在下で、酸対式 (II) の化合物のモル比が、100 : 1 ~ 1 : 1の範囲で、反応させることによる、式 (IV) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジン塩の調製に関する。

【0074】

利用される出発物質及び量に関するプロセスパラメーター及び詳細は、式 (I) の化合物の調製のための上記工程 a) と同様である。

【0075】

式 (IV) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジン塩は、通常の方法により、例えば濾過（所望であれば、これに濾過残留物の洗浄及び乾燥が続く）により処理することができる。

【0076】

式 (IV) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジン類の塩はまた、式 (I) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジン類と酸とを反応させることにより調製することができる。

【0077】

本発明はまた、本発明の方法により入手可能な、式 (IV) のピリミド〔5, 4 - g〕プテリジン塩類に関する。

【 0 0 7 8 】

式 (IV) のピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン塩類はまた、単離することなく、直接反応させることによって、式 (I) のピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン類を生成させることができる。

【 0 0 7 9 】

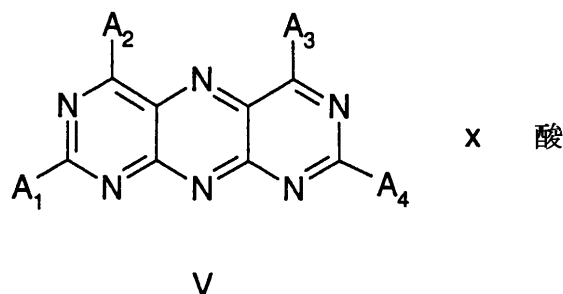
本発明はまた、

a) 式 (II) のピリミジンと式 (III) のピリミジンとを溶媒及び酸の存在下で反応させることによって、式 (V) :

【 0 0 8 0 】

【 化 1 1 】

10



【 0 0 8 1 】

20

で示される化合物を生成させること、及び

b) 次いで式 (V) の化合物を塩基で処理すること

による、式 (I) のピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン類の製造方法に関する。

【 0 0 8 2 】

利用される出発物質及び量に関するプロセスパラメーター及び詳細は、式 (I) の化合物の調製のための上記工程と同様である。

【 0 0 8 3 】

酸対式 (II) 又は (III) のモル比は、一般に 1 : 1 ~ 100 : 1、好ましくは 1 : 1 ~ 5 : 1 の範囲において、そして特に 1 : 1 ~ 2 : 1 の範囲において選択される。

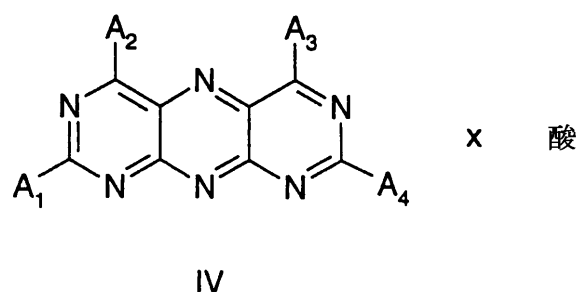
【 0 0 8 4 】

30

本発明はまた、式 (IV) :

【 0 0 8 5 】

【 化 1 2 】



40

【 0 0 8 6 】

で示されるピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン塩類〔ただし、A₁、A₂、A₃及びA₄が、NH₂であるとき、酸は、リン酸、スルファミン酸又はR₁₄NSO₃H（ここで、R₁₄は、水素又はC₁~C₄アルキルである）ではない〕に関する。

【 0 0 8 7 】

好ましいのは、式 (IV) のピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン塩類〔ここで、酸は、スルファミン酸、スルファミン酸、スルホン酸、C₁~C₄アルキルカルボン酸又はリン酸、特にスルファミン酸又はスルホン酸（ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸又はp - トル

50

エンスルホン酸など)、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸(酢酸又はプロピオン酸など)、そして更に特定して、スルホン酸(p-トルエンスルホン酸又はベンゼンスルホン酸など)、更には $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸、特に酢酸である(ただし、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 が、 NH_2 であるとき、酸は、リン酸又はスルファミン酸ではない)〕である。

【0088】

特に好ましいのは、ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン塩(IV)〔ここで、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、 NH_2 であり、そして酸は、スルホン酸又は $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸である〕である。

【0089】

非常に好ましいのは、式(IV)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン塩〔ここで、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、 NH_2 であり、そして酸は、スルホン酸、好ましくはp-トルエンスルホン酸若しくはベンゼンスルホン酸、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルカルボン酸、特に酢酸である〕である。

【0090】

本発明のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)は、好ましくは着色剤として、特に顔料として、各場合に一般にそれ自体既知の方法により使用される。

【0091】

ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)は、高分子量有機材料の着色に特に適している。ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)はまた、凹版/フレキソ印刷、シートオフセット印刷及びブリキ印刷のような種々の応用のためのトナー及び印刷インキの製造、更にはカラーフィルターの製造にも適している。

【0092】

凹版/フレキソ印刷の場合、印刷インキは、通常印刷インキ濃縮物から溶媒(水及び/又は有機溶媒)での希釈により調製され、そしてこの印刷インキは、それ自体既知の方法により使用することができる。

【0093】

印刷インキ濃縮物は、一般にピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)と透明ラッカーとを混合することにより調製されるが、この透明ラッカーは、例えば、ニトロセルロース、エタノール及び他の通常の添加剤から調製することができる。

【0094】

好ましい実施態様では、印刷インキ濃縮物は、濃縮物に基づいて、15~40重量%の範囲の量でピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)を含み、そして印刷インキ中のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)の量は、一般に印刷インキに基づいて、10~20重量%の範囲で、所望の応用により選択される。

【0095】

シートオフセット印刷及びブリキ印刷においてピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)が使用されるとき、ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン(I)は、一般に、顔料含有印刷インキに基づいて、15~30重量%、好ましくは20~25重量%の範囲の量で使用される。

【0096】

本発明により着色すべき高分子量有機材料($M_w = 10^3 \sim 10^9 g/mol$)は、天然又は合成起源であってよい。これは、例えば、天然樹脂又は乾性油、ゴム又はカゼイン、又は変性天然材料(塩素化ゴム、油変性アルキド樹脂、ビスコース、セルロースエーテル類又はエステル類(酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、アセト酪酸セルロース又はニトロセルロースなど))であってよいが、特に重合、重縮合又は重付加により得られるような、完全合成有機ポリマー(熱硬化性プラスチック及び熱可塑性プラスチックの両方)がよい。重合樹脂の分類からは、特にポリオレフィン類(ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリイソブチレンなど)、また置換ポリオレフィン類(塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及び/又はメタクリル酸エステル類又はブタジエンのポリマーなど)、更には上述のモノマーのコポリマー、特にABS(アクリロニトリル/

10

20

30

40

50

ブタジエン/スチレン)又はEVA(エチレン/酢酸ビニル)を挙げることができる。

【0097】

重付加樹脂及び重縮合樹脂の群からは、ホルムアルデヒドとフェノール類との縮合物、いわゆるフェノール樹脂、並びにホルムアルデヒドと尿素、チオ尿素及びメラミンとの縮合物、いわゆるアミノプラスチック樹脂、表面コーティング樹脂として使用されるポリエステル類(アルキド樹脂のような飽和、及びマレイン酸樹脂のような不飽和の両方)、また線状ポリエステル類及びポリアミド類又はシリコン類を挙げることができる。

【0098】

上述の高分子量化合物は、個別に又は混合物として、プラスチック組成物又は溶融物の形態で存在してもよく、そしてこれらの場合により紡いで繊維を形成させてもよい。

10

【0099】

これらはまた、煮アマニ油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂又はアクリル樹脂のように、塗膜形成剤又は表面コーティング用の結合剤又は印刷インキとして、そのモノマーの形態で、又は溶解形態で重合した状態で存在してもよい。

【0100】

本発明のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン類(I)での高分子量有機物質の着色は、例えば、このような顔料を、適宜マスターバッチの形態で、例えば、圧延機、混合又は粉碎装置を使用して、これらの基質に加えることにより行われる。着色された材料は、次に一般には、それ自体既知の方法(カレンダー掛け、圧縮成形、押出成形、塗布、注入成形又は射出成形など)により、所望の最終的形態にされる。剛性でない成形品を製造するために、又はその脆性を低下させるために、これらを造形する前に、いわゆる可塑剤を高分子量化合物に混合することがしばしば望ましい。可塑剤として、例えば、リン酸、フタル酸又はセバシン酸のエステル類を使用することができる。可塑剤は、本発明の方法において、ポリマーへの着色に顔料を混合する前又は後に、混合することができる。また、異なる色調の色を作り上げるために、高分子量有機物質に、式(I)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン類の他に、フェラー又は白色、有彩色若しくは黒色顔料のような色を与える他の成分、更には効果顔料を、各場合に所望の量で加えることも可能である。

20

【0101】

表面コーティング及び印刷インキの着色のために、高分子量有機材料及び式(I)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン類は、適宜、フェラー、他の顔料、乾燥剤又は可塑剤のような添加剤と一緒に、一般には有機及び/又は水性溶媒又は溶媒混合物中に微細に分散又は溶解させる。この手順は、個々の成分を別々に分散又は溶解させるか、あるいは幾つかを一緒に分散又は溶解させるものであってよく、そうしたときにのみ全ての成分を合わせられる。

30

【0102】

したがって、更に別の実施態様はまた、式(I)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジンを含む、全体着色された高分子量有機材料に関するものであって、該材料は、

(a) (a)と(b)の和に基づき、0.05~20重量%の式(I)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン、及び

40

(b) (a)と(b)の和に基づき、99.95~80重量%の高分子量有機材料、更に

(c) 所望であれば、添加剤を含む。

【0103】

したがって、更に別の実施態様はまた、それ自体既知の方法での、例えば、ピリミド〔5, 4-g〕プテリジン類(I)及び高分子量有機材料を混合することによる、高分子量有機材料の全体着色における、式(I)のピリミド〔5, 4-g〕プテリジン類の用途に関する。

【0104】

50

例えば、プラスチック、繊維、表面コーティング又は印刷における、得られる着色は、緑色を帯びた黄色、非常に高い色濃度、高い彩度、良好な分散性、並びにスプレーしぶき、移染、熱、光及び屋外曝露に対する良好な堅牢度を特徴とする。

【 0 1 0 5 】

本発明の方法はまた、良好な収量を特徴とする。本発明の方法により、目標とした方法で、反応中に生成する、ピラジン環上の置換基の所望の位置決めを達成することが可能である。異性体の生成を防止することができる。

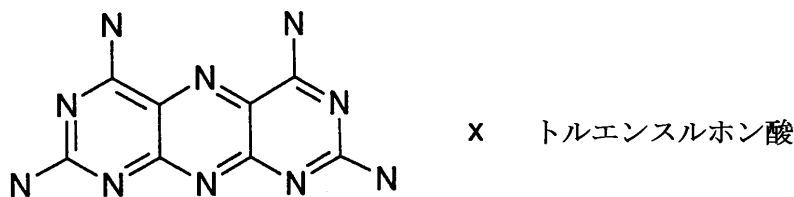
【 0 1 0 6 】

実施例

実施例 1：氷酢酸（ 1 0 0 % ） 1 1 0 ml 中の市販の 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 5 - ニトロソピリミジン（Chemie Uetikon、Lahr、ドイツ） 6 . 2 0 g、市販の 2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン（Fluka、Buchs、スイス） 5 . 1 5 g 及び市販のトルエン - 4 - スルホン酸一水和物 1 1 . 5 2 g の懸濁液を 1 1 3 で 2 0 時間撹拌した。未だ熱いうちに反応混合物を積層濾紙で濾過して、洗浄水の pH が少なくとも 4 の値に達するまで濾過残留物を温水（約 6 0 ）で洗浄した。水で湿った洗浄した濾過残留物を真空で 1 1 0 で乾燥することにより、式（VI）：

【 0 1 0 7 】

【 化 1 3 】



【 0 1 0 8 】

で示されるピリミド〔 5 , 4 - g 〕プテリジン塩の帯緑黄色の粉末を得た。

【 0 1 0 9 】

元素組成

【 0 1 1 0 】

【 表 1 】

C: 42.55 % H: 4.01 % N: 33.22 % S: 7.41 %

(C₁₅H₁₆N₁₀O₃S•0.4 H₂O の計算値: C: 42.53 % H: 4.00 % N: 33.06 % S: 7.57 %)

【 0 1 1 1 】

実施例 2：氷酢酸（ 1 0 0 % ） 1 1 0 ml 中の市販の 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 5 - ニトロソピリミジン 6 . 2 0 g、市販の 2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン 5 . 1 5 g 及び市販のトルエン - 4 - スルホン酸一水和物 1 1 . 5 2 g の懸濁液を 1 1 3 で 2 0 時間撹拌した。未だ熱いうちに反応混合物を積層濾紙で濾過して、洗浄水の pH が少なくとも 4 の値に達するまで濾過残留物を温水（約 6 0 ）で洗浄した。水で湿った洗浄した濾過残留物を、ULTRA-TURRAX（登録商標）撹拌棒を用いて、水 2 5 0 ml と 3 0 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 0 ml との混合物に 1 分間で分散させた。次に反応混合物を 9 0 ~ 9 5 の範囲の温度に加熱して、この温度で 2 0 時間撹拌した。次に未だ熱いうちに反応混合物をガラス繊維 / 積層濾紙で濾過し、洗浄水が中性（pH 試験紙）になるまで濾過残留物を温水で洗浄して、真空で 1 1 0 で乾燥した。下記元素組成を有する黄色の粉末 8 . 3 g（理論収量の 8 5 %）を得た：

【 0 1 1 2 】

【 表 2 】

10

20

30

40

50

C: 38.56 % H: 3.54 % N: 55.34 %

(C₈H₈N₁₀•0.3 H₂O の計算値: C: 38.49 % H: 3.47 % N: 56.11 %)

【 0 1 1 3 】

実施例 3 : 水 2 3 0 ml 中の市販の 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 5 - ニトロソピリミジン 6 . 2 0 g、2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン 5 . 1 5 g 及びスルファミン酸 3 . 9 2 g の混合物を、ULTRA-TURRAX (登録商標) 攪拌棒を用いて 1 分間大いに攪拌して、8 2 ~ 8 6 の範囲の温度に加熱した。この温度で 1 7 時間攪拌を行い、次に 3 0 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液 4 0 ml を加え、混合物を更に 2 4 時間攪拌した。未だ熱いうちに、生じた懸濁液を積層濾紙で濾過し、洗浄水が中性になるまで濾過残留物を温水で洗浄し、次に真空で 1 1 0 で乾燥した。下記元素組成を有する黄色の粉末 5 . 5 6 g (理論収量の 5 7 %) を得た :

10

【 0 1 1 4 】

【表 3】

C: 37.94 % H: 3.56 % N: 54.98 %

(C₈H₈N₁₀•0.5 H₂O の計算値: C: 37.94 % H: 3.58 % N: 55.31 %)

【 0 1 1 5 】

実施例 4 : 水 2 3 0 ml 中の市販の 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 5 - ニトロソピリミジン 6 . 2 0 g、2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン 5 . 1 5 g 及びスルファミン酸 3 . 9 2 g の混合物を、ULTRA-TURRAX (登録商標) 攪拌棒を用いて 1 分間大いに攪拌して、8 2 ~ 8 6 の範囲の温度に加熱した。混合物をこの温度で 1 7 時間攪拌し、次に未だ熱いうちに積層濾紙で濾過した。洗浄水の pH が 4 を超えるまで濾過残留物を温水で洗浄した。真空で 1 1 0 で乾燥後、該酸がスルファミン酸である、式 (IV) のピリミド [5 , 4 - g] プテリジン塩の明黄色の粉末 1 0 . 2 8 g (理論収量の 7 5 %) を得た。

20

【 0 1 1 6 】

実施例 5 : 実施例 4 により調製した明黄色の粉末 1 0 . 2 8 g を、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 2 2 0 ml 中で ULTRA-TURRAX (登録商標) 攪拌棒を用いて 5 分間大いに攪拌して、8 3 ~ 8 7 の範囲の温度に加熱した。この温度で 2 1 時間攪拌を行った。次に未だ熱いうちに混合物をガラス繊維 / 積層濾紙で濾過し、洗浄水の pH が中性になるまで温水で洗浄した。真空で 1 1 0 で乾燥後、下記元素組成を有する黄色の粉末 4 . 7 4 g (スルファミン酸塩に基づく理論収量の 6 4 %) を得た :

30

【 0 1 1 7 】

【表 4】

C: 37.89 % H: 3.57 % N: 53.89 %

(C₈H₈N₁₀•0.6 H₂O の計算値: C: 37.68 % H: 3.64 % N: 54.92 %)

40

【 0 1 1 8 】

実施例 6 : エチレングリコール 1 5 0 ml 中の市販の 2 , 4 , 6 - トリアミノ - 5 - ニトロソピリミジン 6 . 2 0 g、市販の 2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン 5 . 1 5 g 及び市販のトルエン - 4 - スルホン酸一水和物 7 . 6 9 g の懸濁液を 1 1 0 ~ 1 1 5 で 2 0 時間攪拌した。未だ熱いうちに反応混合物を積層濾紙で濾過して、濾過残留物を温水 (約 6 0) 3 0 0 ml で洗浄した。水で湿った洗浄した濾過残留物を、ULTRA-TURRAX (登録商標) 攪拌棒を用いて、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 2 4 0 ml に 5 分間で分散させた。次に反応混合物を 9 0 ~ 9 5 の範囲の温度に加熱して、この温度で 2 3 時間攪拌した。次に未だ熱いうちに反応混合物をガラス繊維 / 積層濾紙で濾過し、洗浄水が中性 (pH 試験紙) になるまで温水で洗浄して、真空で 1 1 0 で乾燥した。下記元素組成を有する

50

黄色の粉末 5.60 g (理論収量の 57%) を得た：

【0119】

【表5】

C: 37.47 % H: 3.27 % N: 53.55 %

($C_8H_8N_{10} \cdot 0.7 H_2O$ の計算値)： C: 37.41 % H: 3.69 % N: 54.54 %)

【0120】

実施例7：市販の2,4,6-トリアミノ-5-ニトロソピリミジン37.0gと市販の2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン30.5gの混合物を127~130℃（圧力容器）に2時間のうちに氷酢酸（100%）520ml中で攪拌しながら加熱し、この温度で16時間攪拌した。反応混合物を80℃に冷却し、ガラス繊維/積層濾紙で濾過して、最初に温かい（60℃）氷酢酸300ml及び次に水500mlで洗浄した。水で湿ったフィルターケーキを水1200ml中に攪拌しながら加え、50重量%水酸化ナトリウム水溶液の添加によりpHメーターを用いてpH8に調整し、1時間のうちに95℃に加熱した。次に反応混合物のpHを10.8に調整し、このpH及び95℃で18時間攪拌を行った。次に熱いうちに反応混合物をガラス繊維/積層濾紙で濾過した。水で湿ったフィルターケーキを再び温水（90℃）1000ml中で攪拌し、再びガラス繊維/積層濾紙で濾過し、そして最後に洗浄水のpHが中性になるまで十分な温水で洗浄した。真空で60℃で乾燥後、下記元素組成を有する式（I）〔式中、 $A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = NH_2$ である〕の黄色の粉末42.6g（理論収量の79%）を得た：

【0121】

【表6】

C: 37.69 % H: 3.44 % N: 54.82 %

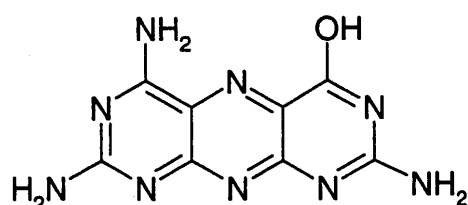
($C_8H_8N_{10} \cdot 0.6 H_2O$ の計算値)： C: 37.68 % H: 3.64 % N: 54.92 %

【0122】

実施例8：氷酢酸（100%）150ml中の市販の2,4,6-トリアミノ-5-ニトロソピリミジン6.27g、市販の2-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン5.19g及びp-トルエンスルホン酸一水和物（Fluka、Buchs、スイス）7.76gの懸濁液を113~116℃の範囲の温度に加熱して、この温度で20時間攪拌した。熱いうちに混合物をハードフィルターで濾過して、最初に氷酢酸50mlで、次に水100mlで洗浄した。次にフィルターケーキを、ULTRA-TURRAX（登録商標）攪拌棒を用いて攪拌しながら、5分間かけて水200ml中に加え、そして約4のpHを有する懸濁液を、30%水酸化ナトリウム水溶液の添加によりpH11にして、30分間攪拌したが、激しい泡状物の生成は、n-ブタノール1mlの添加により抑制した。次に希リン酸の添加によりpHを8~9に調整して、懸濁液を90℃に加熱し、この温度で3時間攪拌した；この間、必要であれば少量の水酸化ナトリウム溶液の添加により、pHを常に約8に保持した。次にこの混合物をハードフィルターで濾過して、濾過残留物を温水（80℃）300mlで洗浄した。真空で100℃で乾燥後、式（VII）：

【0123】

【化14】



VII

10

20

30

40

【 0 1 2 4 】

で示される、下記元素組成を有する、帯黄褐色の粉末 2 . 8 2 g (理論収量の 2 9 %) を得た :

【 0 1 2 5 】

【 表 7 】

	C: 36.91 %	H: 3.93 %	N: 46.72 %
($C_8H_7N_9O \cdot H_2O$ の計算値):	C: 36.50 %	H: 3.45 %	N: 47.89 %

フロントページの続き

- (72)発明者 ヒュージン, マックス
スイス国 ツェーハー - 4 4 9 7 リューネンベルク ツィールヴェーク 2 5 6
(72)発明者 ミュラー, カール - ハイנטツ
ドイツ国 6 9 2 1 4 エッペルハイム ユリウス - レーバー - シュトラース 4

審査官 瀬下 浩一

- (56)参考文献 米国特許第 0 2 5 8 1 8 8 9 (U S , A)
国際公開第 9 8 / 0 1 8 8 6 6 (W O , A 1)
特開平 0 8 - 1 8 8 7 1 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 7 8 4 5 6 (J P , A)
TAYLOR, E. C. et al. , JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 1 9 5 5 年 , Vol.77, No
.8 , p.2243-8
FALCO, E. A. et al. , CIBA FOUNDATION SYMPOSIUM ON CHEMISTRY AND BIOLOGY OF PTERIDINES
, 1 9 5 4 年 , p.183-92

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 487/14
C07B 61/00
C08K 5/24
CAPLUS/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)