

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 3 月 21 日(21.03.2013)



(10) 国際公開番号

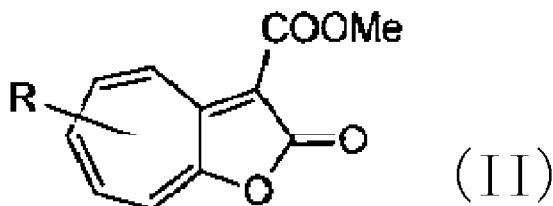
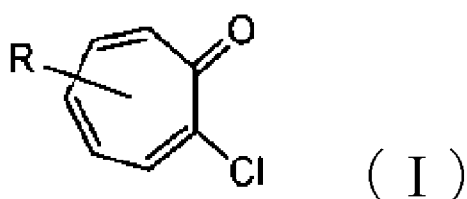
WO 2013/038931 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 307/93 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072307
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 3 日(03.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-198541 2011 年 9 月 12 日(12.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 壽製薬株式会社(KOTOBUKI PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3890697 長野県埴科郡坂城町大字坂城 6 3 5 1 番地 Nagano (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富山 剛(TOMIYAMA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒3890601 長野県埴科郡坂城町大字坂城 1 1 1 3 番地 Nagano (JP). 富山 泰(TOMIYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3890601 長野県埴科郡坂城町大字坂城 6 3 5 0 - 2 Nagano (JP). 横田 昌幸(YOKOTA, Masayuki) [JP/JP]; 〒3870023 長野県千曲市八幡 2 6 7 1 - 1 0 Nagano (JP). 本間 将博(HONMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒3890601 長野県埴科郡坂城町大字坂城 6 3 4 3 Nagano (JP). 安並 正文(YASUNAMI, Masafumi) [JP/JP]; 〒9820252 宮城県仙台市太白区茂庭台 1 - 1 6 - 1 5 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING 2-OXO-2H-CYCLOHEPTA[b]FURAN ANALOGUE

(54) 発明の名称: 2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法



(57) Abstract: This method of cheaply and easily producing a 2-oxo-2H-cyclohepta[b]furan analogue useful as a pharmaceutical intermediate with high purity and high yields. In this method, a 2-oxo-2H-cyclohepta[b]furan analogue represented by general formula (II) (R being a hydrogen atom or an optionally branched lower alkyl group (carbon number 1-5)) is produced by reacting, in an alcohol medium in the presence of an alkali metal hydroxide, malonic acid dimethyl esters with a 2-chlorotropone analogue represented by general formula (I) (R as above).

(57) 要約: 医薬の中間体として有用な 2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を高収率、安価かつ高純度で容易に製造する方法であって、一般式 (I): [R は水素原子又は分岐してもよい低級アルキル基 (炭素数 1-5)] で示される 2-クロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルを、アルコール溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて、一般式 (II): [R は前述と同義] で示される 2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を製造する方法。

WO 2013/038931 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法

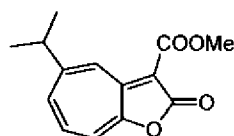
技術分野

[0001] 本発明は、医薬合成の中間体として有用な2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体は、医薬合成の中間体として使用されている。例えば、下記式（III）で示されるメチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレートは、抗潰瘍剤のエグアレンナトリウム（登録商標名アズロキサ）の製造中間体として有用である。

[0003] [化1]



(III)

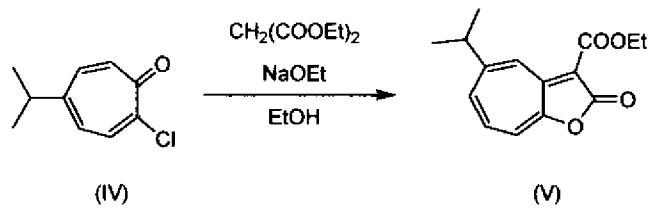
- - - (III)

[0004] 2-クロロトロポン類縁体から2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を製造する方法は、現在までにいくつか提案されている。例えば、スキーム1に示すごとく、エタノール溶媒中、2-クロロ-5-イソプロピルトロポン（IV）とマロン酸ジエチルエステルを、ナトリウムエトキシドの存在下で反応させてエチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート（V）を製造している（非特許文献1）。この反応には、水分に敏感なナトリウムエトキシドを使用するため、取り扱いが難しい。

[0005]

[化2]

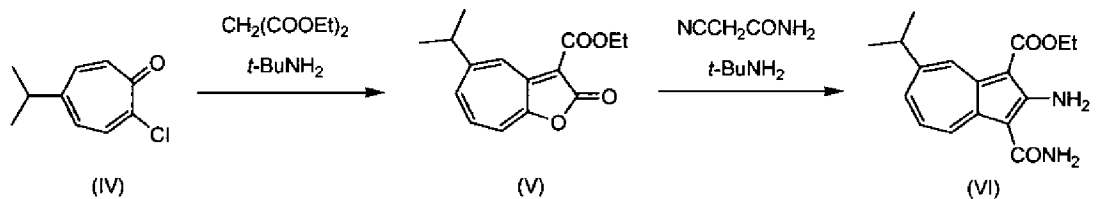
〔スキーム 1〕



[0006] また、スキーム 2 に示すごとく、2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (IV) とマロン酸ジエステルエステルを *t*-ブチルアミン又はナトリウムアルコキシドの存在下で反応させて、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (V) を合成し、アズレン誘導体 (VI) を製造している (非特許文献 2、特許文献 1)。この反応には、*t*-ブチルアミンの様な高価な化合物を使用している。

[0007] [化3]

〔スキーム 2〕



[0008] 従って、2-クロロ-5-イソプロピルトロポンとマロン酸ジエステルエステルとを反応させて安価で、効率よく2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を得るための、*t*-ブチルアミンやナトリウムアルコキシドに代わる化合物の発見が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平 3 - 1 9 3 7 4 3 号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Chemical Abstracts, 54巻, 10509a, 1960年

非特許文献2：Tetrahedron, 27巻, 3359頁, 1971年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

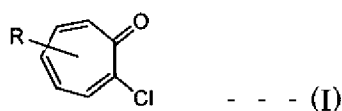
[0011] 本発明は、2-クロロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルを反応させて、2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を製造するにあたり、上記のt-ブチルアミンやナトリウムアルコキシドに代わる、安価で、取り扱いやすく、且つ高収率で高純度に製造できる化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、2-クロロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルの反応を、アルコール溶媒中、アルカリ金属水酸化物、特に水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの存在下で行うことにより、温和な条件下で、スムーズに反応が進行して2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体（II）を高収率かつ高純度で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 即ち、本発明は、一般式（I）：

[0014] [化4]

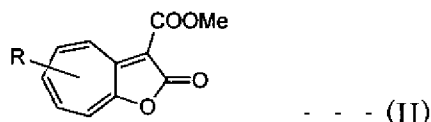


〔式中、Rは水素原子あるいは分岐してもよい低級アルキル基（炭素数1－5）を示す〕

で示される2-クロロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルを、アルコール溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることを特徴とする、一般式（II）：

[0015]

[化5]



(式中、Rは前述と同義である)

で示される2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法である。

[0016] 上記のアルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。また、上記のアルコール溶媒はメタノールが好ましい。また、上記の反応において、2-クロロトロポン類縁体 (I) 1 モルに対し、マロン酸ジメチルエステル及びアルカリ金属水酸化物をそれぞれ0.5～3.0モル使用するのが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明では、2-クロロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルを反応させて、2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を製造するにあたり、アルカリ金属水酸化物を用いたので、高収率且つ高純度に製造できる。また、アルカリ金属水酸化物は、安価であり、取り扱いやすいため、2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を、コストを安く、且つ容易に製造できる。すなわち、本発明によって、医薬の中間体として有用な2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体を高収率、安価かつ高純度で容易に得ることができる。

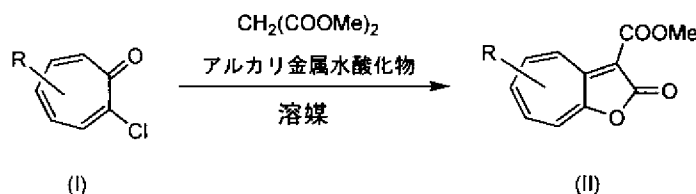
発明を実施するための形態

[0018] 前記の一般式 (I) 及び一般式 (II) で示される化合物において、Rは水素原子或は分岐してもよい低級アルキル基（炭素数1～5）である。ここで、分岐しても良い低級アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基等である。出発原料の一般式 (I) で示される2-クロロトロポン類縁体は、既知の方法で製造できる（例えば、Journal of American Chemical society, 74巻, 5683頁, 1952年、Journal of Organic Chemistry, 43巻, 3621頁, 1978年、特許文献1）。

[0019] 本発明における、一般式 (I) で示される2-クロロトロポン類縁体から一般式 (II) で示される2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フランを製造する方法をスキーム3に示す。

[0020] [化6]

[スキーム 3]



(式中、R は前述と同義である)

[0021] この反応において、2-クロロトロポン類縁体 (I) 1 モルに対し、マロン酸ジメチルエステルとアルカリ金属水酸化物をそれぞれ 0.5～3.0 モルの範囲使用するのが好ましく、より好ましくは 1.8～2.2 モルの範囲である。アルカリ金属水酸化物としては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムが挙げられるが、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。反応溶媒はメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール等のアルコールが使用され、好ましくはメタノールである。反応は -78°C ～溶媒還流温度で行われ、好ましい反応温度は -30°C ～ 10°C の範囲である。

実施例

[0022] 本発明について、実施例で説明する。実施例は、2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (IV) とマロン酸ジエステルエステルとを反応させて、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (III) を製造する例である。

[0023] また、従来使用されてきたt-ブチルアミン、ナトリウムメトキシドを使用した例を比較例 1, 2 として挙げた。なお、プロトン核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$) データの記載には、次の略号を用いた。すなわち、sはシングレット、dはダブルット、tはトリプレット、qはカルテット、mはマルチプレット、b

はブロードである。また、HPLC純度の測定は、カラム：Inertsil ODS-2 (GL Sciences Inc.)、移動層：アセトニトリル/水=1/1(v/v)、測定波長：210nmの条件で行った。

[0024] 実施例 1

2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (1.494g) とマロン酸ジメチル (1.9mL) のメタノール (5.0 mL) 溶液に、水酸化ナトリウム (0.656g) のメタノール (7.0 mL) 溶液を -19 ~ -6 °C で滴下した後、1 時間攪拌した。反応液を水中に注ぎ、室温で攪拌した。固体をろ取後、水洗、乾燥して、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (1.726 g) を黄色固体として得た。上記の2-クロロ-5-イソプロピルトロポンとマロン酸ジメチルと水酸化ナトリウムとのモル比は、1 : 2 : 2 である。収率は、85.6 % であった。また、HPLC純度は99.3 % であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.36 (d, J =7Hz, 6H), 3.05-3.11 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 7.26-7.30 (m, 1H), 7.37-7.48 (m, 2H), 8.90 (d, J =2Hz, 1H).

[0025] 実施例 2

2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (0.300g) とマロン酸ジメチル (0.37mL) のメタノール (1.6mL) 溶液に水酸化カリウム (0.184g) のメタノール (2.0mL) 溶液を氷冷で滴下した後、2時間攪拌した。反応液を水中に注ぎ、室温で攪拌した。固体をろ取後、水洗、乾燥して、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (0.353g) を、黄色固体として得た。上記の2-クロロ-5-イソプロピルトロポンとマロン酸ジメチルと水酸化カリウムとのモル比は、1 : 2 : 2 である。収率は、87.4 % であった。また、HPLC純度は98.5 % であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.36 (d, J =7Hz, 6H), 3.05-3.11 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 7.26-7.30 (m, 1H), 7.37-7.48 (m, 2H), 8.90 (d, J =2Hz, 1H).

[0026] 比較例 1

2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (3.009g) とマロン酸ジメチル (3.7mL) のメタノール (24.0mL) 溶液にt-ブチルアミン (3.4mL) を -14 ~ -5 °C

で滴下した。−16〜−9℃で1時間攪拌した後、−7〜29℃で1時間攪拌した。反応液を水中に注いだ。固体をろ取後、水洗、乾燥して、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (3.234g) を、黄色固体として得た。上記の2-クロロ-5-イソプロピルトロポンとマロン酸ジメチルとt-ブチルアミンとのモル比は、1 : 2 : 2である。収率は79.6%であった。また、HPLC 純度は93.9%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.36 (d, J =7Hz, 6H), 3.05–3.11 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 7.26–7.30 (m, 1H), 7.37–7.48 (m, 2H), 88.90 (d, J =2Hz, 1H).

[0027] 比較例 2

メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレートの製造方法

2-クロロ-5-イソプロピルトロポン (0.300g) とマロン酸ジメチル (0.37mL) のメタノール (3.6mL) 溶液にナトリウムメトキシドのメタノール溶液 (ナトリウム0.075gとメタノール2.0mLから調製した。) を氷冷下で滴下した後、2時間攪拌した。反応液を水中に注いだ。固体をろ取後、水洗、乾燥して、メチル5-イソプロピル-2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン-3-カルボキシレート (0.343g) を、黄色固体として得た。上記の2-クロロ-5-イソプロピルトロポンとマロン酸ジメチルとナトリウムメトキシドとのモル比は、1 : 2 : 2である。収率は84.9%であった。また、HPLC純度は98.2%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.36 (d, J =7Hz, 6H), 3.05–3.11 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 7.26–7.30 (m, 1H), 7.37–7.48 (m, 2H), 88.90 (d, J =2Hz, 1H).

実施例及び比較例で得られた目的化合物の収率及び純度をまとめて表1に示す。

[0028]

[表1]

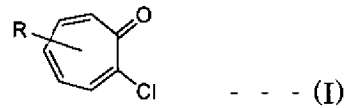
	目的化合物の収率 (%)	目的化合物のHPLC純度 (%)	純収率 (%)
実施例 1	85.6	99.3	85.0
実施例 2	87.4	98.5	86.1
比較例 1	79.6	93.9	74.7
比較例 2	84.9	98.2	83.4

[0029] 表1によれば、本発明の実施例1の水酸化ナトリウム、実施例2の水酸化カリウムを使用したものは、比較例1のt-ブチルアミン、比較例2のナトリウムメトキシドを使用したものよりも、目的化合物の純収率（収率×HPLC純度）が優れていることがわかる。しかも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムは安価であり、また取り扱いやすいため合成作業が容易である利点がある。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I) :

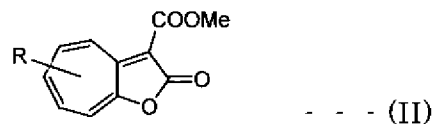
[化1]



[式中、Rは、水素原子或は分岐してもよい低級アルキル基（炭素数1～5）を示す]

で示される2-クロロトロポン類縁体とマロン酸ジメチルエステルを、アルコール溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (II) :

[化2]



(式中、Rは前述と同義である)

で示される2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法。

[請求項2] アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項1記載の2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法。

[請求項3] アルコール溶媒がメタノールである請求項1～2のいずれかに記載の2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法。

[請求項4] 2-クロロトロポン類縁体 (I) 1モルに対し、マロン酸ジメチルエステル及びアルカリ金属水酸化物をそれぞれ0.5～3.0モル使用する請求項1～3のいずれかに記載の2-オキソ-2H-シクロヘプタ[b]フラン類縁体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/93(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D307/00-307/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-199938 A (Ajinomoto Co., Inc.), 11 August 1989 (11.08.1989), page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 3; page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 6 & JP 63-239248 A & EP 266956 A2 & US 4859701 A & US 4912134 A	1-4
Y	Teruko SATO, "5-methyltropone-ru i to Malonic Acid Dimethyl Oyobi Acetoacetic Acid Ethyl Ester tono Shukugobutsu no Kozo ni Tsuite", Journal of the Chemical Society of Japan, 1959, vol.80, no.11, pages 1342 to 1345	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2012 (26.09.12)Date of mailing of the international search report
16 October, 2012 (16.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Teruko SATO, "4-methyltropone-rui to Malonic Acid Dimethyl Oyobi Acetoacetic Acid Ethyl tono Shukugobutsu no Kozo ni Tsuite", Journal of the Chemical Society of Japan, 1959, vol.80, no.11, pages 1347 to 1349	1-4
Y	Teruko SATO, "6-methyltropone-rui to Malonic Acid Dimethyl Oyobi Acetoacetic Acid Ethyl tono Shukugobutsu no Kozo ni Tsuite", Journal of the Chemical Society of Japan, 1959, vol.80, no.11, pages 1349 to 1352	1-4
A	JP 32-8099 B1 (Tetsuo NOZOE et al.), 24 September 1957 (24.09.1957), (Family: none)	1-4
A	Teruko SATO, "2-Methoxy-3-Methyltropone to Malonic Acid Dimethyl tono Shukugobutsu ni Tsuite", Journal of the Chemical Society of Japan, 1959, vol.80, no.11, pages 1345 to 1347	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D307/93 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D307/00-307/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 1-199938 A (味の素株式会社) 1989.08.11, 第2頁右上欄第17行-左下欄第3行, 第4頁右上欄第17行-左下欄第6行 & JP 63-239248 A & EP 266956 A2 & US 4859701 A & US 4912134 A	1-4
Y	佐藤テル子, 5-メチルトロポン類とマロン酸ジメチルおよびアセト 酢酸エチルエステルとの縮合物の構造について, 日本化学雑誌, 1959, Vol.80, No.11, p.1342-1345	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中西 聡

4 P

3 6 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	佐藤テル子, 4-メチルトロポン類とマロン酸ジメチルおよびアセト酢酸エチルとの縮合物の構造について, 日本化学雑誌, 1959, Vol. 80, No. 11, p. 1347-1349	1-4
Y	佐藤テル子, 6-メチルトロポン類とマロン酸ジメチルおよびアセト酢酸エチルとの縮合物の構造について, 日本化学雑誌, 1959, Vol. 80, No. 11, p. 1349-1352	1-4
A	JP 32-8099 B1 (野副鉄男 外) 1957. 09. 24, (ファミリーなし)	1-4
A	佐藤テル子, 2-メトキシ-3-メチルトロポンとマロン酸ジメチルとの縮合物について, 日本化学雑誌, 1959, Vol. 80, No. 11, p. 1345-1347	1-4