

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-215205

(P2009-215205A)

(43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 41/09 (2006.01)	C07C 41/09	4C022
C07C 43/205 (2006.01)	C07C 43/205 B	4G169
C07C 43/215 (2006.01)	C07C 43/215	4H006
C07C 43/225 (2006.01)	C07C 43/225 B	4H039
C07C 303/40 (2006.01)	C07C 303/40	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-59440 (P2008-59440)
 (22) 出願日 平成20年3月10日 (2008.3.10)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (72) 発明者 小林 修
 東京都千代田区神田司町2-19
 (72) 発明者 永野 高志
 大阪府枚方市三栗2-15-17
 Fターム(参考) 4C022 BA05
 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B
 BC66A BC66B BE21A BE21B CB25
 CB71 DA02
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水中における温和な条件で、二級アルコールを脱水して含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物を合成するための方法の提供。

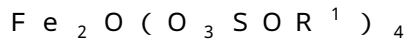
【解決手段】 鉄イオン - 長鎖アルキル硫酸イオンからなる錯体を脱水触媒として用いることにより、水のみを溶媒とし、低温にて二級アルコールを脱水して含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物を合成する。

【選択図】 なし

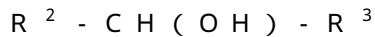
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水中で、下記一般式



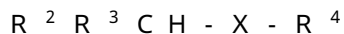
(式中、 R^1 は、長鎖炭化水素基を表す。) で表される酸素架橋二核鉄(III)触媒の存在下で、下記一般式



(式中、 R^2 及び R^3 は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、残余は、置換基を有していてもよい非芳香族炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環を形成してもよい。) で表される二級アルコール化合物を下記一般式



(式中、 R^4 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{YNR}^5-$ (式中、 Y は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 R^5 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。但し、 Y は R^4 と結合する。) を表す。) で表される活性水素含有化合物とを反応させることから成る、下記一般式



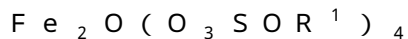
(式中、 $R^2 \sim R^4$ 及び X は上記と同様に定義される。) で表される含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物の製造方法。

【請求項 2】

R^2 及び R^3 の少なくとも一方が置換基を有していてもよいアリール基である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

下記一般式



(式中、 R^1 は、長鎖炭化水素基を表す。) で表される脱水反应用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、二級アルコールを脱水して含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物を合成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二分子のアルコールを脱水縮合して対称及び非対称エーテルを得る方法として、従来は、有機溶媒中、亜鉛触媒やレニウム触媒などのルイス酸を用いて行う方法が一般的であり、水中においてドデシルベンゼンスルホン酸を触媒として脱水的エーテル化、チオエーテル化を行う方法も知られている(非特許文献1)。更に、窒素原子を求核剤とする脱水的反応としては希土類トリフレート触媒を用いる方法が知られている(非特許文献2)。

また、本発明で触媒として利用した鉄イオン-長鎖アルキル硫酸イオンからなる錯体については、合成方法、その構造、及び界面活性剤としての用途が知られていた(非特許文献3)。

【0003】

【非特許文献 1】J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11971

【非特許文献 2】J. Org. Chem. 2003, 68, 9340

【非特許文献 3】J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8652

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のこれらの反応においては、有機溶媒の使用、高温条件、強酸性条件、稀少金属の使用という問題点があった。そのため、本発明は、水中における温和な条件で、二級アル

10

20

30

40

50

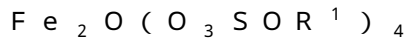
コールを脱水して含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物を合成するための方法と触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

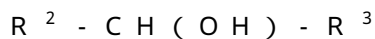
【0005】

鉄イオン - 長鎖アルキル硫酸イオンからなる錯体（非特許文献3）の触媒反応への応用は全く知られていなかったが、本発明者らは、この錯体を脱水触媒として用いることにより、水のみを溶媒とし、低温にて二級アルコールを脱水して含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物を合成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、水中で、下記一般式



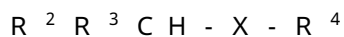
（式中、 R^1 は、長鎖炭化水素基を表す。）で表される酸素架橋二核鉄(III)触媒の存在下で、下記一般式



（式中、 R^2 及び R^3 は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、残余は、置換基を有していてもよい非芳香族炭化水素基を表し、 R^2 及び R^3 は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環を形成してもよい。）で表される二級アルコール化合物を下記一般式



（式中、 R^4 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{YNR}^5-$ （式中、 Y は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 R^5 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。但し、 Y は R^4 と結合する。）を表す。）で表される活性水素含有化合物とを反応させることから成る、下記一般式



（式中、 $R^2 \sim R^4$ 及び X は上記と同様に定義される。）で表される含ヘテロ原子鎖状アルキル化合物の製造方法である。

【発明の効果】

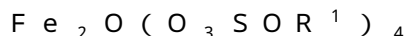
【0006】

本発明の製法の反応は、ほぼ中性の条件下、室温から50℃付近の反応温度で進行するため、塩基性条件下でのいわゆるWilliamson エーテル合成法では合成困難なハロゲン置換基を有するエーテルや、強酸性条件下で異性化し易い多重結合を有するエーテルが簡単に合成可能である。また用いる溶媒、触媒はいずれも安価で毒性も少なく工業的利用価値は高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明で用いる酸素架橋二核鉄(III)触媒は、下記一般式で表される。

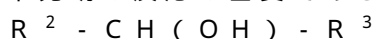


式中、 R^1 は、長鎖炭化水素基を表す。この長鎖炭化水素基は、直鎖又は分岐の炭素数が8～20の炭化水素基であり、好ましくは直鎖の炭素数が10～16のアルキル基である。

この化合物は、アルキル硫酸鉄(III)錯体の一種として知られていたものであり（非特許文献3）、その合成方法などは当該文献を参照されたい。

【0008】

本発明の反応の基質であるアルコール化合物は、下記一般式で表される。



式中、 R^2 及び R^3 は、同じであっても異なってもよく、少なくとも一方は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。従って、 R^2 及び R^3 が共に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であってもよい。

本発明の合成方法に於ては、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方の結合基が、脱水酸基後のカチオンを安定化するために、芳香族基であることが必須の条件となる。

芳香族炭化水素基としては、アリアル基が挙げられ、アリアル基としては、フェニル基

10

20

30

40

50

、又は - ナフチル基が挙げられる。

芳香族複素環基としては、ピリジル、ピリミジニル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、フリル、イミダゾリル等の単環の芳香族複素環基、ベンズイソチアゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ベンズフリル、キノリル、イソキノリル、インドリル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ナフチリジニル、プテリジニル、チエノフラニル、イミダゾチオフエン - イル、イミダゾフラニル等の二環性の芳香族複素環基が挙げられる。

また、これらは置換基を有していてもよく、特に制限はないが、直鎖又は分岐のアルキル基、アルコキシル基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、パーフルオロメチル基などが挙げられる。

10

【0009】

残余（即ち、 R^2 又は R^3 で、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基でないものをいう。）は、置換基を有していてもよい非芳香族炭化水素基である。非芳香族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基など、好ましくはアルキル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖又は分岐でもよく、特に制限はないが、通常炭素数が 1 ~ 20 である。シクロアルキル基として、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル基等を挙げることができる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、1 - メチルビニル基、アリル基等をあげることができる。

これらはまた、上記と同様の置換基を有していてもよい。

また、 R^2 及び R^3 は、共に、ヘテロ原子を含んでもよい 5 又は 6 員環を形成してもよい。ヘテロ原子としては、- O -、- S -、- NH - が挙げられる。

20

【0010】

また、もう一方の反応物は下記一般式で表される。



式中、 R^4 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。この炭化水素は、上記の芳香族炭化水素基及び非芳香族炭化水素基であり、その炭素数は好ましくは 1 ~ 30 である。この炭化水素基は、上記の置換基を有していてもよい。

X は、- O -、- S -、又は - YNR⁵ - を表す。

ここで、Y は、- SO₂ -、- CO - 又は - OCO - を表す。

R^5 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基、好ましくは水素原子を表す。この炭化水素基としては、上記の芳香族炭化水素基及び非芳香族炭化水素基が挙げられ、置換基としては上記の置換基が挙げられる。 R^5 は、好ましくは炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基である。但し、Y は R^4 に結合する。

30

【0011】

本発明の合成方法の溶媒は水である。この溶媒は実質的に水であればよく、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどの水に相溶性のある溶媒が、10 容積%程度含まれていてもよい。

基質の濃度は、通常 0.1 ~ 2 M である。

触媒の濃度は、1 ~ 20 mol%，好ましくは 2 ~ 5 mol% である。

反応温度は、通常 0 ~ 80、好ましくは室温 ~ 50 である。

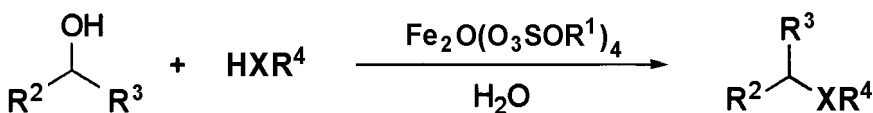
40

反応時間は、通常 12 ~ 24 時間である。

【0012】

この結果、下式に従って脱水カップリング反応が行われ、アルコールの脱水化物が得られる。

【化1】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ 及び X は、上記で定義したとおりである。）

50

【実施例】

【0013】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

本実施例では、 ^1H NMRと ^{13}C NMRはJEOL JNM-ECX-400、JNM-ECX-500又はJNM-ECX-600を用いて、 CDCl_3 を溶媒とし、テトラメチルシラン($\delta=0$, ^1H NMR)又は CDCl_3 ($\delta=77.0$, ^{13}C NMR)を内部標準物質として測定した。カラムクロマトグラフィーには Silica gel 60 (Merck) を調製用薄層クロマトグラフィーにはWakogel B-5Fを使用した。

【0014】

製造例 1

本製造例では、文献 (J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8652) に従って、 $\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を合成し、以下の実施例で触媒として使用した。 10

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.0 g, 7.4 mmol) を室温で30 mLの水に溶かす。この溶液にドデシル硫酸ナトリウムの水溶液(6.4 g, 22.3 mmol/90mL)を加えるとただちに黄色の固体が析出する。一時間攪拌後、固体をろ過により集め、固体に付着した過剰のドデシル硫酸ナトリウムを除くため、泡立ちが見られなくなるまで水で数回洗浄し、減圧下(ca. 5 mmHg)、室温にて乾燥させると $\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が輝黄色固体粉末として2.4 g (1.8 mmol) 得られた。収量49%。元素分析： $\text{C}_{48}\text{H}_{120}\text{Fe}_2\text{O}_{27}\text{S}_4$ として、計算値 C: 42.10, H: 8.83; 実験値 C: 41.97, H 8.45

【0015】

以下の実施例では製造例1で合成した触媒 ($\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4$) を用いて、脱水的カップリング反応を行った。 20

実施例 1

4-メトキシ-1-メチルベンジルアルコール(アルドリッチ社)(77 mg, 0.5 mmol)とn-ヘキサノール(107 mg, 1.0 mmol)を水(0.5 mL)中で良くかき混ぜ、製造例1で得た $\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (17 mg, 0.0125 mmol)を加える。反応液を50℃にて18時間攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(0.2 mL)を加えて反応を停止した。反応液をジクロロメタンで3回抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過、減圧濃縮し、粗生成物を得た。薄層クロマトグラフィー展開溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル=5/1)により精製し、目的とする1-(1-ヘキシロキシ)-4-メトキシベンゼン 2a(107 mg, 0.54 mmol)を得た。収率90%。 ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3): 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.20-1.33 (m, 6H), 1.41 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 1.51-1.58 (m, 2H), 3.25 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.33 (q, J = 6.8 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H). ^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3): 14.0, 22.6, 24.1, 25.9, 29.9, 31.7, 55.2, 68.5, 77.3, 113.7, 127.3, 136.3, 158.8. 30

【0016】

実施例 2

等モルのピペロニルアルコール(文献(Tetrahedron: asymmetry. 2005, 16, 2575)記載の方法に従って合成した。)とn-ヘキサノールを用いて、実施例1と同様の反応を行ない、5-(1-ヘキシロキシアセチル)-1,3-ベンゾジオキソールを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。 40

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.19-1.30 (m, 6H), 1.39 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.51-1.59 (m, 2H), 3.26 (m, 2H), 4.29 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 5.94 (s, 2H), 6.74 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.84 (d, J = 1.4 Hz, 1H), ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): 14.0, 22.6, 24.2, 25.9, 29.9, 31.7, 68.6, 77.6, 100.9, 106.4, 107.9, 119.5, 138.5, 146.7, 147.8.

【0017】

実施例 3

等モルの1-メチル-4-(メチルチオ)-ベンゼンメタノール(4'-(メチルチオ)アセトフェノン(アルドリッチ社)を原料にして文献(Tetrahedron 1989, 45, 1441)記載の方法に従って合成した。)とn-ヘキサノールを用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-(ヘ 50

キシロキシエチル)-4-メチルチオベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.19-1.33 (m, 6H), 1.41 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.51-1.58 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 3.27 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.38 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.24 (m, 4H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 14.0, 16.0, 22.6, 24.1, 25.8, 29.9, 31.7, 68.7, 77.4, 126.7, 126.7, 137.1, 141.3.

【0018】

実施例4

等モルの4-メトキシ-4-メチルベンジルアルコール(アルドリッチ社)と3-プロモ-1-プロパノール(東京化成)を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(3-プロモプロポキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.41 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 2.03-2.10 (m, 2H), 3.35-3.56 (m, 4H), 3.81 (s, 3H), 4.36 (q, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 23.9, 30.8, 33.1, 55.2, 65.7, 77.7, 113.8, 127.3, 135.8, 160.0.

【0019】

実施例5

等モルの4-メトキシ-4-メチルベンジルアルコール(アルドリッチ社)と5-ヘキセン-1-オール(東京化成)を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(5-ヘキシノキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.37-1.47 (m, 5H), 1.52-1.60 (m, 3H), 2.02 (m, 2H), 3.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.33 (q, $J = 6.4$ Hz, 1H), 4.91-5.00 (m, 2H), 5.74-5.84 (m, 1H), 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): 24.1, 25.5, 29.4, 33.5, 55.2, 68.2, 77.4, 113.7, 114.4, 127.3, 136.3, 138.8, 158.8.

【0020】

実施例6

等モルの4-メトキシ-4-メチルベンジルアルコール(アルドリッチ社)と5-ヘキシノール(東京化成)を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(5-ヘキシロキシ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 1.41 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.52-1.70 (m, 4H), 1.93 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.17 (td, $J = 7.0$ Hz, 2.8 Hz, 2H), 3.28 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.33 (q, $J = 6.4$ Hz, 3H), 6.88 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 18.2, 24.1, 25.3, 28.9, 55.2, 67.7, 68.3, 77.4, 84.4, 113.7, 127.3, 136.1, 158.9.

【0021】

実施例7

等モルの4-メトキシ-4-メチルベンジルアルコール(アルドリッチ社)とn-プロピルメルカプタン(和光純薬工業株式会社)を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、1-[1-(プロピルチオ)エチル]-4-メトキシベンゼンを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.46-1.58 (m, 4H), 2.21-2.34 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.92 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 13.6, 22.7, 22.8, 33.3, 43.3, 55.2, 113.7, 128.2, 136.2, 158.4.

【0022】

実施例8

10

20

30

40

50

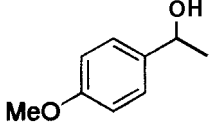
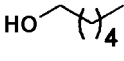
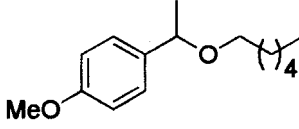
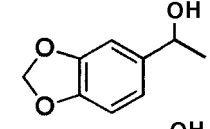
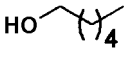
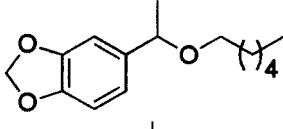
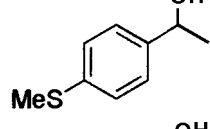
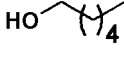
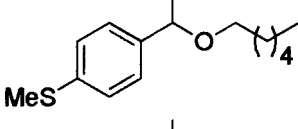
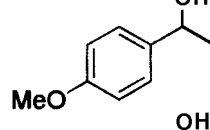

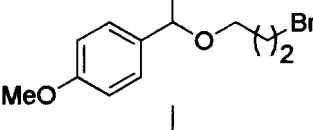
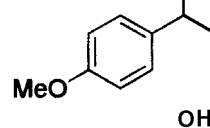
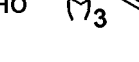
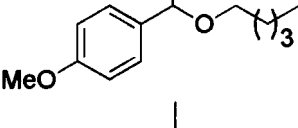
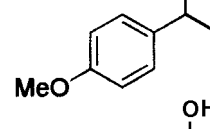
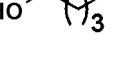
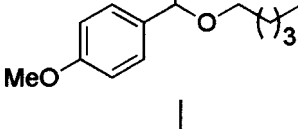
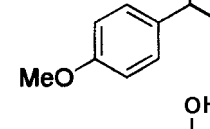

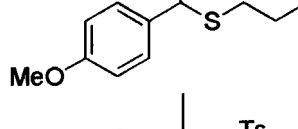
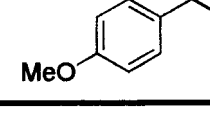

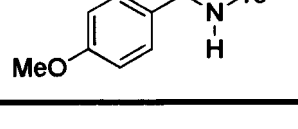
等モルの4-メトキシ-4-メチルベンジルアルコール（アルドリッチ社）とp-トルエンスルホンアミド（東京化成）を用いて、実施例1と同様の反応を行ない、N-[1-(4-メトキシフェニル)エチル]-4-メチルベンゼンスルホンアミドを得た。生成物の分析データを下記に示し、収率を表1に示す。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.41(d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.39(s, 3H), 3.76(s, 3H), 4.41(m, 1H), 4.74(br, 1H), 6.72(d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.01(d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.20(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.62(d, $J = 8.0$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 21.5, 23.4, 53.1, 55.3, 113.8, 127.1, 127.3, 129.4, 134.1, 137.7, 143.0, 158.9.

【 0 0 2 3 】

結果を下表にまとめる。

【表1】

Example	alcohol	HXR ⁴	product	yield(%)
1				90
2				76
3				60
4				87 ^a
5				83
6				86
7				86 ^a
8				97

注) a: room temperature; Ts: para-toluene-sulfonyl

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>C 0 7 C 311/17</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 C 311/17</i>	
<i>C 0 7 C 319/20</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 C 319/20</i>	
<i>C 0 7 C 319/14</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 C 319/14</i>	
<i>C 0 7 C 323/19</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 C 323/19</i>	
<i>C 0 7 C 323/16</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 C 323/16</i>	
<i>C 0 7 D 317/54</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 D 317/54</i>	
<i>B 0 1 J 31/22</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>B 0 1 J 31/22</i>	Z
<i>C 0 7 B 61/00</i>	<i>(2006.01)</i>		<i>C 0 7 B 61/00</i>	3 0 0

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC13 AC43 AC60 AC61 BA19 BA30 BA36 BP10 TA04
 TC37
 4H039 CA61 CA71 CG10