

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4287546号
(P4287546)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C	41/28 (2006.01)	C07C	41/28
B01J	31/24 (2006.01)	B01J	31/24 X
C07C	41/06 (2006.01)	C07C	41/06
C07C	41/20 (2006.01)	C07C	41/20
C07C	43/13 (2006.01)	C07C	43/13 A

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-212021	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成11年7月27日(1999.7.27)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(65) 公開番号	特開2001-39914(P2001-39914A)	(74) 代理人	100068700 弁理士 有賀 三幸
(43) 公開日	平成13年2月13日(2001.2.13)	(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
審査請求日	平成14年11月18日(2002.11.18)	(74) 代理人	100096736 弁理士 中嶋 俊夫
審判番号	不服2006-17968(P2006-17968/J1)	(74) 代理人	100117156 弁理士 村田 正樹
審判請求日	平成18年8月17日(2006.8.17)		

最終頁に続く

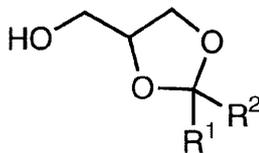
(54) 【発明の名称】 グリセリルエーテルの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(1)

〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。ただし、 R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはなく、またこれらが連結して隣接する炭素原子とともに環を形成してもよい。〕

で表されるグリセリン誘導体に、パラジウム化合物及び第三級ホスフィン若しくはホスファイトの存在下、又はパラジウム - 第三級ホスフィン錯体若しくはパラジウム - ホスファイト錯体の存在下、共役ジエンを反応させて、共役ジエンが 2 量化したアルカジエニル基を有するエーテル体を得る工程（第一の工程という）の後、得られたエーテル体に対して、水素雰囲気中で第VIII族（8 ~ 10族）元素を含有する触媒の存在下にアルカジエニル基を水素添加する工程、及び酸触媒の存在下にアセタール（又はケタール）を加水分解する

工程を行うモノアルキルグリセリルエーテルの製法。

【請求項2】

第一の工程において、反応系に塩基を共存させる請求項1記載のモノアルキルグリセリルエーテルの製法。

【請求項3】

第一の工程において、反応系にパラジウム化合物及び第三級ホスフィン若しくはホスファイトを共存させる場合、第三級ホスフィン又はホスファイトのパラジウム化合物に対するモル比率が0.1～4である請求項1又は2記載のモノアルキルグリセリルエーテルの製法。

【請求項4】

第一の工程において、パラジウム化合物又はパラジウム-第三級ホスフィン錯体若しくはパラジウム-ホスファイト錯体のグリセリン誘導体(1)に対するモル比率が0.0001～0.01である請求項1～3のいずれかに記載のモノアルキルグリセリルエーテルの製法。

【請求項5】

第一の工程において、共役ジエンが1,3-ブタジエンである請求項1～4のいずれかに記載のモノアルキルグリセリルエーテルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はグリセリルエーテルの製法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

モノアルキルグリセリルエーテルは乳化剤、分散剤、洗浄剤等として優れた非イオン性界面活性剤であり、その中でもモノオクチルグリセリルエーテルは特に有用なものの一つである。

【0003】

モノアルキルグリセリルエーテルの製法としては、(1) アルコールとエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンからグリシジルエーテルを合成し、更に加水分解する方法が一般的である。またその他、(2) グリセリンとアルキルハライドを塩基を用いて反応させる方法、(3) アルコールとグリセリンを酸触媒により直接反応させる方法、(4) アルコールとグリシドールを酸又は塩基性触媒を用いて反応させる方法なども知られている。

【0004】

しかし、(1)の方法では、グリシジルエーテルを選択的に合成することが難しく、また原料由来の有機塩素化合物が混入するおそれもある。また、(2)の方法は、モノアルキルエーテルの選択的合成が困難であるだけでなく、大量に生成する塩の処理が必要であり、更に生成物が著しく着色するといった問題があり、(3)の方法は、同様にモノアルキルエーテルの選択的合成が困難で、ジアルキル体や-分岐エーテル結合物のほか、アルコール同士が反応したジアルキルエーテルの副生が避けられないという問題があり、(4)の方法は、グリシドール自身の重合や生成物へのグリシドールの過剰付加を避けることが難しいといった問題がある。

【0005】

一方、共役アルカジエンがアルコールやポリオールによってテロメル化し、1,7-又は2,7-アルカジエニルエーテルが得られることは知られているが、そのうち特表平6-509339号公報には、共役ジエンとポリオール、特にグリセリンを用いてテロメリゼーションによりオクタジエニルグリセリルエーテルを合成する方法が開示されている。そしてこのオクタジエニルグリセリルエーテルは水素添加によりオクチルグリセリルエーテルとすることが可能であるが、このグリセリンのテロメリゼーション法では、生成物がモノオクタジエニルグリセリルエーテルとジオクタジエニルグリセリルエーテル、更にはトリオクタジエニルグリセリルエーテルとの混合物になってしまい、選択的にモノオクタジエニルグリセリルエーテルのみを合成することが困難であった。また更にグリセリンを反応させるためには

10

20

30

40

50

イソプロピルアルコールのような第二級アルコールを溶媒として用いる必要があるため、より選択的に、簡便かつ安価にモノアルキルグリセリルエーテルを製造する方法が望まれていた。

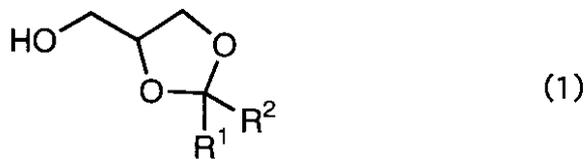
【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式(1)

【 0 0 0 7 】

【化2】



10

【 0 0 0 8 】

〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。ただし、 R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはなく、またこれらが連結して隣接する炭素原子とともに環を形成してもよい。〕

20

で表されるグリセリン誘導体に、パラジウム化合物及び第三級ホスフィン若しくはホスファイトの存在下、又はパラジウム - 第三級ホスフィン錯体若しくはパラジウム - ホスファイト錯体の存在下、共役ジエンを反応させて、共役ジエンが 2 量化したアルカジエニル基を有するエーテル体を得る工程（以下、第一の工程という）の後、得られたエーテル体に対して、水素雰囲気中で第VIII族（8 ~ 10族）元素を含有する触媒の存在下にアルカジエニル基を水素添加する工程、及び酸触媒の存在下にアセタール（又はケタール）を加水分解する工程を行うモノアルキルグリセリルエーテルの製法を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

第一の工程においては、グリセリン誘導体(1) と共役ジエンとを、パラジウム化合物及び第三級ホスフィン若しくはホスファイトの存在下、又はパラジウム - 第三級ホスフィン錯体若しくはパラジウム - ホスファイト錯体の存在下に反応させることにより、グリセリン誘導体(1) のアルカジエニルエーテル化合物が得られる。

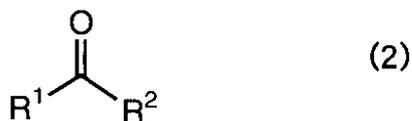
30

【 0 0 1 0 】

本工程で使用されるグリセリン誘導体(1) は、例えばグリセリンと下記一般式(2)

【 0 0 1 1 】

【化3】



40

【 0 0 1 2 】

〔式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を示す。〕

で表されるカルボニル化合物をp-トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。ただし、 R^1 が水素の場合は、混合物として2-アルキル-1,3-ジオキサン-5-オールが含有されやすくなるため、カルボニル化合物(2) としては、ケトンがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

50

カルボニル化合物(2)としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジベンチルケトン、ジヘキシルケトン等の非環状ケトンのほか、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、プロピルシクロヘキサノン、ブチルシクロヘキサノン等のアルキル基が置換してもよい5又は6員の環状ケトンが挙げられるが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のR¹及びR²が炭素数1~6、特に炭素数1~4のアルキル基であるジアルキルケトンがより好ましい。

【0014】

共役ジエンとしては、1,3-アルカジエン、2,4-アルカジエン等が挙げられるが、炭素数4~6の1,3-アルカジエンが好ましく、具体的には1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソプレン等が挙げられる。このうち1,3-ブタジエンが特に好ましく用いられ、この場合に非イオン界面活性剤として優れた性能を有するモノオクチルグリセリルエーテルを製造することができる。

【0015】

第一の工程で使用されるパラジウム化合物としては、例えばビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、塩化パラジウム(II)等が挙げられるが、なかでもビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)及び酢酸パラジウムが好ましく、特に塩基触媒共存の条件においてはビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)が好ましい。またパラジウム錯体としては、例えばテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等が挙げられる。これらパラジウム化合物又はパラジウム錯体の使用量は、グリセリン誘導体に対しモル比率で0.0001~0.01、特に0.001~0.01が好ましい。

【0016】

また第三級ホスフィン又はホスファイトとしては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン等の脂肪族トリアルキルホスフィン；ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の芳香族ホスフィン；1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,4-ビス(ジメチルホスフィノ)ブタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン等の二座配位子となるホスフィン；これらと同様の構造を持つトリアルキルホスファイト等が挙げられる。またスルホン酸基やカルボキシル基を置換基として持つトリアリールホスフィンも回収等の点から好ましい。第三級ホスフィン又はホスファイトのパラジウム化合物に対する使用量としては、パラジウム化合物に対して0.1~4モル当量、特に1~2.5モル当量が好ましい。また二座配位子となるホスフィン又はホスファイトの場合は、パラジウム化合物に対して0.1~2モル当量、特に0.5~1.5モル当量が好ましい。

【0017】

第一の工程における反応系には、塩基を共存させるのが好ましく、このような塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、カリウム t-ブトキシド等の低級アルコール又は第3級アルコールから導かれるアルカリ金属アルコキシド；その他水素化ナトリウム、金属ナトリウム等が挙げられるが、なかでもアルカリ金属アルコキシドが好ましい。これら塩基の使用量としては、グリセリン誘導体(1)に対して0.1~10重量%が好ましい。

【0018】

共役ジエンは、オートクレーブ等の反応容器中に一括して仕込んでも、また連続的に導入してもよいが、グリセリン誘導体(1)に対して1.0~3.0モル当量(グリセリン誘導体(1)1モルに対して2~6モル)となるように仕込むのが好ましい。

【0019】

グリセリン誘導体(1)と共役ジエンを反応させる際の反応温度は、10~100、特に40~90

10

20

30

40

50

に保つのが好ましい。また未反応の共役ジエンは、反応後に低沸点物として回収することも可能である。

【0020】

続く第二及び第三の工程においては、以上の第一の工程で生成したアルカジエニルエーテル化物に対し、(a)水素雰囲気下で第VIII族(8~10族)元素を含有する触媒によるアルカジエニル基の水素添加、及び(b)酸触媒の存在下にアセタール(又はケタール)の加水分解を行うことにより、目的のモノアルキルグリセリルエーテルを得る。これら(a)と(b)の順序は限定されず、すなわちいずれを第二の工程とし、第三の工程としてもよいが、(a)アルカジエニル基の水素添加の後に、(b)アセタール(又はケタール)の加水分解を行うのがより好ましい。

10

【0021】

(a)のアルカジエニル基の水素添加工程で使用する第VIII族(8~10族)元素を含有する触媒としては、Pd、Rh、Ru、Ni、Pt等の金属が低酸化数状態で含有されているものが挙げられ、特にこれらの金属がカーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等に1~10重量%担持されたものや、ランーンニッケル、それらの金属の酸化物が好ましい。触媒の使用量はアルカジエニルエーテル化物に対して0.1~10重量%が好ましい。また水素圧は特に制限されないが、常圧~20MPaの範囲が好ましい。

【0022】

(b)のアセタール(又はケタール)の加水分解工程で使用する酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、硫酸等の通常用いられるものが挙げられ、また加水分解の方法も常法に従うことが好ましいが、工業的な観点から、水蒸気を用いて加水分解とケトンの回収を同時に行う方法も好ましい。

20

【0023】

【実施例】

実施例 1

1 Lオートクレーブ中に2,2-ジメチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン250 g (1.9 mol)、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)152mg (0.5mmol)、トリブチルホスフィン202mg (1.0mmol)及びt-ブトキシカリウム5.0 g (0.05mol)を加え、更に1,3-ブタジエン300 g (5.6mol)を一括で導入し、攪拌しながら70 に昇温した。オートクレーブ内の圧力は初期に0.7MPaを示したが徐々に減少した。70 で10時間攪拌後、室温まで放冷し、未反応のブタジエン及び副生したオクタトリエンを減圧下で除き、更に水洗して、425 gの2,2-ジメチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソランのオクタジエニルエーテル化物を淡赤黄色の透明オイルとして得た。

30

得られたオクタジエニルエーテル化物300 g及び5%Pd-シリカアルミナ(NEケムキャット社製)10 gを500mlオートクレーブに加え、1~5 MPaの圧力の水素雰囲気下、25~70 で12時間攪拌した。反応終了後、触媒をろ過により除去し、300 gの2,2-ジメチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソランのオクチルエーテル化物を無色透明オイルとして得た。

オクチルエーテル化物300 g (1.2mol)、水1000 g及びp-トルエンスルホン酸3.0 gを1 L四つ口フラスコに入れ、50、200mmHgの減圧下、12時間加水分解を行った。反応終了後、更に等量の温水で水洗し、250 gのモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は97%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを3%含有していた。

40

【0024】

比較例 1

1 Lオートクレーブ中にグリセリン150 g (1.6mol)、2-プロパノール230 g、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)60mg (0.2mmol)及びトリフェニルホスフィン103mg (0.4mmol)を加え、更に1,3-ブタジエン100 g (1.85mol)を一括で導入し、攪拌しながら70 に昇温した。オートクレーブ内の圧力は初期に0.7MPaを示したが徐々に減少し、3時間後に圧力は常圧となった。室温まで放冷後、生成物に10 gの5%Pd-Cを加えて、2 MPaの圧力の水素雰囲気下、70 で10時間水素添加を行った。反応終了後GC分析した結果、反応

50

混合物中のモノオクチルグリセリルエーテルは55%であり、ジオクチルグリセリルエーテルが22%副生しており、未反応のグリセリンが14%残存していた。

【0025】

実施例 2

実施例 1 において、第一の工程をトリブチルホスフィンに代えてトリフェニルホスフィン 262mg (1.0mmol) を用いて同様に行い、415 g のオクタジエニルエーテル化物を淡赤黄色の透明オイルとして得た。

続く水素添加工程を70 °Cで15時間行う以外は実施例 1 と同様に行い、300 g のオクチルエーテル化物を無色透明オイルとして得、加水分解工程は実施例 1 と全く同様に行って、250 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は97%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを3%含有していた。

10

【0026】

実施例 3

1 L オートクレーブ中に、2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン 275 g (1.9mol) 及びナトリウムメチラートの28%メタノール溶液 5.0 g (0.05mol) を加え、200mmHgの減圧下、90 °Cでメタノールを留去した。更にビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II) 152mg (0.5mmol) 及びトリブチルホスフィン 202mg (1.0mmol) を加え、更に1,3-ブタジエン 300 g (5.6mol) を一括で導入し、攪拌しながら、70 °Cに昇温した。オートクレーブ内の圧力は初期に0.7MPaを示したが徐々に減少した。70 °Cで10時間攪拌後、室温まで放冷し、未反応のブタジエン及び副生したオクタトリエンを減圧下で除き、更に水洗して、450 g の2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサランのオクタジエニルエーテル化物を得た。

20

続く水素添加工程を実施例 1 と全く同様に行い、300 g の2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサランのオクチルエーテル化物を得、加水分解工程をp-トルエンスルホン酸に代えて硫酸 1 g を用いて実施例 1 と同様に行い、235 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は97%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを3%含有していた。

【0027】

実施例 4

実施例 3 において、第一の工程をトリブチルホスフィンに代えてジメチルフェニルホスフィン 138mg (1.0mmol) を用いて同様に行い、450 g のオクタジエニルエーテル化物を得た。

30

続く水素添加工程を実施例 3 と全く同様に行い、300 g のオクチルエーテル化物を得、加水分解工程も実施例 3 と全く同様に行って、235 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は94%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを6%含有していた。

【0028】

実施例 5

実施例 1 において、第一の工程をトリブチルホスフィンに代えて1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン 400mg (1.0mmol) を用いる以外は同様に行い、420 g のオクタジエニルエーテル化物を得た。

40

続く水素添加工程を実施例 1 と全く同様に行い、300 g のオクチルエーテル化物を得、加水分解工程も実施例 1 と全く同様に行って、250 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は97%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを3%含有していた。

【0029】

実施例 6

実施例 1 において、第一の工程をビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)とトリブチルホスフィンの組合わせに代えてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 450mg (0.39mmol) を用いて同様に行い、420 g のオクタジエニルエーテル化物を得た。

50

続く水素添加工程を実施例 1 と全く同様に行い、300 g のオクチルエーテル化物を得、加水分解工程も実施例 1 と全く同様に行って、250 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は97%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを3%含有していた。

【0030】

実施例 7

実施例 1 において、第一の工程をビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)に代えて酢酸パラジウム(II) 112mg (0.5mmol) を用い、トリブチルホスフィンに代えてトリフェニルホスフィン262mg (1.0mmol) を用い、塩基を用いない以外は同様に行い、405 g のオクタジエニルエーテル化物を得た。

10

得られたオクタジエニルエーテル化物300 g 及び酸化パラジウム(II) 2 g を500mlオートクレーブに加え、常圧水素雰囲気下、室温で24時間攪拌した。反応終了後、触媒をろ過により除去し、300 g のオクチルエーテル化物を無色透明オイルとして得た。

加水分解工程は実施例 1 と全く同様に行い、250 g のモノオクチルグリセリルエーテルを無色透明オイルとして得た。GC分析より純度は95%であり、モノ(2-オクチル)グリセリルエーテルを5%含有していた。

【0031】

実施例 8

1 L オートクレーブ中に2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン275 g (1.9mol)、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)152mg (0.5mmol)、トリブチルホスフィン202mg (1.0mmol) 及びt-ブトキシカリウム5.0 g (0.05mol) を加え、更にイソプレン380 g (5.6mol) を一括で導入し、窒素で置換した後、70 °C に昇温した。そのまま70 °C で16時間攪拌後、室温まで放冷し、未反応のイソプレン及び副生したジメチルオクタトリエンを減圧下で除き、更に水洗して、470 g の2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソランの(ジメチルオクタジエニル)エーテル化物を赤黄色の透明オイルとして得た。

20

得られた(ジメチルオクタジエニル)エーテル化物300 g 及び5%Pd-シリカアルミナ(NEケムキャット社製) 10 g を500mlオートクレーブに加え、1~5 MPaの圧力の水素雰囲気下、25~70 °C で12時間攪拌した。反応終了後、触媒をろ過により除去し、300 g の2-メチル-2-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソランの(ジメチルオクチル)エーテル化物を淡黄色透明オイルとして得た。

30

得られた(ジメチルオクチル)エーテル化物300 g (1.2mol)、水1000 g 及び硫酸 1 g を2 L 四つ口フラスコに入れ、50 °C、200mmHgの減圧下、12時間加水分解を行った。反応終了後、更に等量の温水で水洗し、255 g のモノ(ジメチルオクチル)グリセリルエーテルを淡黄色透明オイルとして得た。この生成モノ(ジメチルオクチル)グリセリルエーテルは、(3,7-ジメチル-1-オクチル)グリセリルエーテル、(3,6-ジメチル-1-オクチル)グリセリルエーテル等のメチル基の位置が異なる異性体の混合物として得られ、(ジメチルオクチル)グリセリルエーテルとしての純度はGC分析より96%であった。

【0032】**【発明の効果】**

本発明によれば、より選択的に、簡便かつ安価に、しかも溶媒を用いることなくモノアルキルグリセリルエーテルを製造することができる。

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人
- (74)代理人 100101317
弁理士 的場 ひろみ
- (72)発明者 奥津 宗尚
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 永澤 敦志
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 木附 智人
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

合議体

- 審判長 唐木 以知良
審判官 鈴木 紀子
審判官 杉江 渉

- (56)参考文献 特表平6-509339(JP,A)
Chem. Pharm. Bull., 1985年, Vol.33, No.2, p.572
- 582
新実験化学講座15 酸化と還元II, 日本, 丸善株式会社, 1977年 2月20日, 420
- 425頁
新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応V, 日本, 丸善株式会社, 1978年 7月20
日, 2505 - 2507頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C07C 41/06
C07C 41/20
C07C 41/28
C07C 43/13
CASREACT(STN)