

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3656168号
(P3656168)

(45) 発行日 平成17年6月8日(2005.6.8)

(24) 登録日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

C07F 7/12

F I

C O 7 F 7/12

F

請求項の数 1 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-170352 (22) 出願日 平成7年6月12日(1995.6.12) (65) 公開番号 特開平8-333374 (43) 公開日 平成8年12月17日(1996.12.17) 審査請求日 平成13年6月27日(2001.6.27)</p>	<p>(73) 特許権者 000227342 日東化成株式会社 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 (72) 発明者 坂本 憲彦 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 (72) 発明者 藤川 正澄 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 (72) 発明者 羽田 英男 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内</p>
--	--

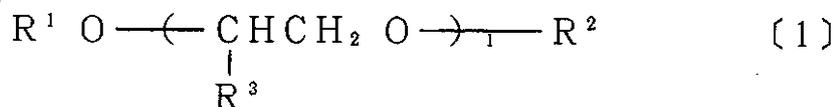
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

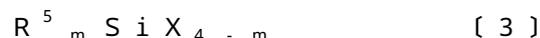
一般式〔1〕



(式中 R¹、R² は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で同一であっても異なっていてもよく、R³ は水素原子又はメチル基を、1 は 2 ~ 4 の整数をそれぞれ示す) で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒の存在下、一般式〔2〕



(式中 R⁴ は炭化水素基を、X はハロゲン原子をそれぞれ示す) で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕



(式中 R⁵ は炭化水素基又は水素原子を、X はハロゲン原子を、m は 0 ~ 2 の整数をそれぞれ示す) で表されるケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液から一般式〔4〕



(式中 R⁴、R⁵ は炭化水素基又は水素原子を、X はハロゲン原子を、m + n は 1 ~ 3 の

整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、n - デカン、n - ウンデカン及びn - ドデカンからなる群から選ばれる炭化水素系の溶媒をカップリング反応の前又は後に加えて、抽出・精製することを特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の工業的生産に適した製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、医薬品製造過程における保護基、界面活性剤の原料、ポリマ - の改質剤、その他中間体として今日広く利用されている。しかし、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、その化学構造として分子中にSi - X結合(X:ハロゲン)を有している為に、水と接触すれば直ちに加水分解し、また、その生産過程で反応缶等のステンレス部分を腐食するので、工業的生産をするのに迂遠な工程を経なければならないのが現状である。そして、かかるハロゲン原子の結合したケイ素化合物は、一般的にはグリニャール試薬を用いて生産され、その反応溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエ - テル、ジブチルエ - テル等の溶媒がよく利用されている。しかし、これらのエ - テル溶媒を用いれば、グリニャール試薬とケイ素化合物のカップリング反応で副生する塩化マグネシウム - エ - テル錯体が、エ - テル溶媒に溶解されず結晶として多量に析出してくる。したがって、生成物を単離・精製する為には、まずカップリング反応で析出した多量の結晶を濾過等の方法により除去する操作を経なければ、その後の蒸留等による精製が困難となる。濾過によって塩化マグネシウム - エ - テル錯体を除去するには、生成物の腐食性ゆえに腐食に耐える高価な生産設備が必要となり、また、錯体の濾過による除去に際して引火性が高く、臭気の強いエ - テル溶媒が蒸散するので作業環境が悪化し、さらに、除去された錯体を水等で処理するのに発熱を伴い、後処理工程も面倒となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このようなことから、本発明者等は、グリニャール試薬の溶媒として従来から用いられてきたTHF、ジエチルエ - テル等のエ - テル溶媒に代えて、特定のポリアルキレングリコ - ルジアルキルエ - テル溶媒を使用すれば、カップリング反応後においてハロゲン化マグネシウム錯体の結晶が全く析出しない均一な反応混合液が得られることを見出した。しかし、この方法で使用されるポリアルキレングリコ - ルジアルキルエ - テル溶媒の沸点は170 ~ 300 と高沸点であることから、生成物が高沸点のケイ素化合物である場合には、反応混合液から直接蒸留によって単離・精製するのが困難となる。

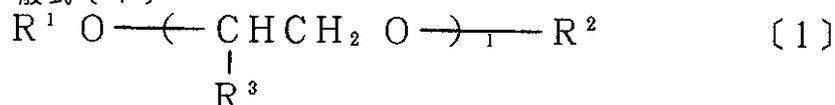
【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、ハロゲン原子の結合したケイ素化合物の工業的な生産方法を鋭意研究したところ、特定のポリアルキレングリコ - ルジアルキルエ - テルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液について炭化水素系の溶媒を用いて抽出・精製すれば簡易に、かつ、安全に高収率で目的物であるハロゲン原子の結合したケイ素化合物が得られることを見出した。

【0005】

本発明は、一般式〔1〕



(式中R¹、R²は炭素数1~4のアルキル基で同一であっても異なってもよく、R³は水素原子又はメチル基を、1は2~4の整数をそれぞれ示す)で表されるポリアルキ

10

20

30

40

50

レングリコールジアルキルエーテル溶媒の存在下、一般式〔2〕

【0006】

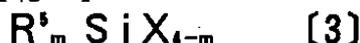
【化6】



(式中 R^4 は炭化水素基を、 X はハロゲン原子をそれぞれ示す)で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕

【0007】

【化7】



10

(式中 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 m は0~2の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物をカップリング反応した後、反応混合液から一般式〔4〕

【0008】



(式中 R^4 、 R^5 は炭化水素基又は水素原子を、 X はハロゲン原子を、 $m+n$ は1~3の整数をそれぞれ示す)で表されるケイ素化合物を、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン及び n -ドデカンからなる群から選ばれた炭化水素系の溶媒をカップリング反応の前又は後に加えて、抽出・精製すること

20

を特徴とするハロゲン原子の結合したケイ素化合物の製造方法である。

【0009】

本発明の製造方法では、カップリング反応後の反応混合液について n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、 n -ウンデカン、 n -ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒を用いて抽出すれば、簡易、かつ、高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を他の副生物が混入することなく単離することことができる。これらの炭化水素系溶媒は、カップリング反応の前後を問わず加えることができるが、グリニャール試薬の調製に際してあらかじめ加えておけば、グリニャール試薬の粘度を低下させ、該試薬の収率を向上させる効果も期待できる。

30

【0010】

本発明のグリニャール試薬は、一般式〔1〕で表されるポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒として調製される。ポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒として用いるのは、一般式〔2〕のグリニャール試薬と一般式〔3〕のケイ素化合物をカップリング反応した反応混合液を、副生するハロゲン化マグネシウム錯体が結晶として析出することのない均一な溶液状態に保つ為である。

【0011】

一般式〔1〕で表される溶媒としてのポリアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールジメチルエーテルを挙げることができる。

40

【0012】

なお、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル等の溶媒でグリニャール試薬を調製した後、これらの溶媒を本発明に係るポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶媒と交換しても、当初からポリアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする

50

グリニャール試薬を用いた場合と同様の効果がある。

【0013】

本発明の製造方法で使用される一般式〔2〕で表されるグリニャール試薬 ($R^4 Mg X$) で、 R^4 としてはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アリ-ル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムブロマイド、*i*-プロピルマグネシウムクロライド、*i*-プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、*i*-ブチルマグネシウムクロライド、*i*-ブチルマグネシウムブロマイド、*sec*-ブチルマグネシウムクロライド、*sec*-ブチルマグネシウムブロマイド、*t*-ブチルマグネシウムクロライド、*t*-ブチルマグネシウムブロマイド、アミルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、デシルマグネシウムクロライド、ドデシルマグネシウムクロライド、ビニルマグネシウムクロライド、アリルマグネシウムクロライド、1-プロピニルマグネシウムクロライド、1-メチルビニルマグネシウムクロライド、2-ブテニルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、シクロペンチルマグネシウムクロライド、シクロヘキシルマグネシウムクロライド、シクロオクチルマグネシウムクロライド、2-プロピニルマグネシウムクロライド、エチニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、*o*-トリルマグネシウムクロライド、*p*-トリルマグネシウムクロライド、フルオロフェニルマグネシウムクロライド、キシリルマグネシウムクロライド等がある。一般式〔2〕で表されるグリニャール試薬は、一般式〔1〕で表されるポリアルキレングリコ-ルジアルキルエ-テルを溶媒として調製されるが、調製に際して *n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒をあらかじめ添加しておけば、グリニャール試薬の粘度を低下させ、該試薬の収率を向上させる効果も期待できる。

【0014】

本発明の製造方法で使用される一般式〔3〕で表されるケイ素化合物 ($R^5_m Si X_{4-m}$) で、 R^5 はアルキル基、アルケニル基、アリ-ル基、アラルキル基等の炭化水素基若しくは水素原子であり、また、 X は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子である。一般式〔3〕で表されるケイ素化合物としては、例えばテトラクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、エチルトリクロルシラン、ジエチルジクロルシラン、フェニルトリクロルシラン、ジフェニルジクロルシラン、ビニルトリクロルシラン、アリルトリクロルシラン、メチルビニルジクロルシラン、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン等が挙げられる。

【0015】

一般式〔2〕で表されるグリニャール試薬と一般式〔3〕で表されるケイ素化合物とのカップリング反応は、触媒の存在下で行ってもよい。このカップリング反応に有効な触媒としては、例えばシアノ化合物、チオシアン酸化合物又はアセチルアセトネ-ト化合物等の触媒が挙げられ、具体例としてはシアン化銅、シアン化銀、シアン化水銀、トリブチル錫シアニド、トリメチルシリルシアニド、チオシアン酸銅、チオシアン酸銀、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸テトラブチルアンモニウム、銅アセチルアセトネ-ト、ニッケルアセチルアセトネ-ト、コバルトアセチルアセトネ-ト、マグネシウムアセチルアセトネ-ト、亜鉛アセチルアセトネ-ト、鉄アセチルアセトネ-ト、マンガンアセチルアセトネ-ト、カルシウムアセチルアセトネ-ト等がある。

【0016】

本発明の製造方法によって合成される一般式〔4〕で表されるハロゲン原子の結合したケイ素化合物を以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。例えば *t*-ブチルジフェニルクロルシラン、*t*-ブチルフェニルジクロルシラン、ジ*t*-ブチルクロルシラン

10

20

30

40

50

、エチル *t*-ブチルジクロロシラン、ジメチル *t*-ブチルクロロシラン、メチルジブチルクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ビニルジフェニルクロロシラン、メチルビニルフェニルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、アリルジフェニルクロロシラン、ジメチルシクロヘキシルクロロシラン、メチルシクロヘキシルジクロロシラン、ジメチルベンジルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、1,4-ビス(ジメチルクロロシリル)ベンゼン、メチルデシルジクロロシラン、メチルドデシルジクロロシラン、2-(ビシクロヘプチル)ジメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0017】

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明を説明するが、生成物等は、NMR及びガスクロマトグラフィで同定し、既知サンプルと同一であることを確認した。

【0018】

実施例 1

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下口 - トを備えた 1000 ml のフラスコに、マグネシウム 12.2 g (0.5 mol) 及びジエチレングリコ - ルジブチルエ - テル 120 g を仕込み、窒素雰囲気下で 80 に昇温し、*t*-ブチルクロライド 46.2 g (0.5 mol) を 80 ~ 90 に保ちながら 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 ~ 90 で 2 時間攪拌して *t*-ブチルマグネシウムクロライドのジエチレングリコ - ルジブチルエ - テル溶液(グリニャ - ル試薬)を得た。このグリニャ - ル試薬にシアン化銅 0.35 g を加えて攪拌しながら、ジフェニルジクロロシラン 98.8 g (0.39 mol) を 50 ~ 60 に保つように 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、60 で 3 時間攪拌した(フラスコ内は、暗赤色透明で $MgCl_2$ の結晶の析出は認められなかった)。つぎに、*n*-ヘプタン 300 g を加えて、20 ~ 40 で 30 分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層(*n*-ヘプタン層)を分取し、下層(ジエチレングリコ - ルジブチルエ - テル層)に再度 *n*-ヘプタン 200 g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、*n*-ヘプタンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた *n*-ヘプタン抽出液(4 回分)を濃縮した後、蒸留して沸点 182 ~ 186 / 5 mmHg の *t*-ブチルジフェニルクロロシラン 87.9 g (収率 82%) を得た。

【0019】

実施例 2 ~ 5

実施例 1 のジフェニルジクロロシランの代わりに、フェニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシランを用いる以外は、実施例 1 と同様の操作をしてハロゲン原子の結合したケイ素化合物を得た。これらの結果を第 1 表に示す。

【0020】

【表 1】

第 1 表

	一般式〔3〕のケイ素化合物	生成物：一般式〔4〕	沸点 (°C/mmHg)	収量(収率)
実施例 1	ジフェニルジクロロシラン(98.8g)	<i>t</i> -ブチルジフェニルクロロシラン	182-186/5	87.9g (82%)
実施例 2	フェニルトリクロロシラン(82.5g)	<i>t</i> -ブチルフェニルジクロロシラン	123-126/25	59.1g (65%)
実施例 3	トリクロロシラン(26.4g)	ジ <i>t</i> -ブチルクロロシラン	81-84/45	29.6g (85%)
実施例 4	エチルトリクロロシラン(63.8g)	エチル <i>t</i> -ブチルジクロロシラン	148-150/760	63.5g (88%)
実施例 5	ジメチルジクロロシラン(50.3g)	ジメチル <i>t</i> -ブチルクロロシラン	123-125/760	51.1g (87%)

【0021】

実施例 6

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下口 - トを備えた 500 ml のフラスコに、マグネシウム 12.2 g (0.5 mol)、ジエチレングリコ - ルジエチルエ - テル 98 g 及びトルエン 32 g を仕込み、窒素雰囲気下で 85 に昇温し、クロルベンゼン 56.3 g (0.5 mol) を 85 ~ 90 に保ちながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、85 ~ 90 で 3 時間攪拌してフェニルマグネシウムクロライド (グリニャ - ル試薬) を得た。つぎに、温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下口 - トを備えた 1000 ml のフラスコに、n - ヘキサン 100 g 及びメチルトリクロルシラン 58.3 g (0.39 mol) を仕込み、このグリニャール試薬を 40 ~ 50 に保つように 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、50 ~ 55 で 3 時間攪拌した。反応終了後、n - ヘキサン 300 g を加えて、20 ~ 40 で 30 分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層 (n - ヘキサン層) を分取し、下層 (ジエチレングリコ - ルジエチルエ - テル層) に再度 n - ヘキサン 200 g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、n - ヘキサンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた n - ヘキサン抽出液 (4 回分) を濃縮した後、蒸留して沸点 79 ~ 83 / 5 mmHg のメチルフェニルジクロルシラン 58.1 g (収率 78%) を得た。

【0022】

実施例 7 ~ 9

実施例 6 のメチルトリクロルシランの代わりに、ジメチルジクロルシラン、メチルジクロルシラン、ビニルトリクロルシランを用いる以外は、実施例 6 と同様の操作をしてハロゲン原子の結合したケイ素化合物を得た。これらの結果を第 2 表に示す。

【0023】

【表 2】

第 2 表

	一般式 [3] のケイ素化合物	生成物: 一般式 [4]	沸点 (°C/mmHg)	収量 (収率)
実施例 6	メチルトリクロルシラン(58.3g)	メチルフェニルジクロルシラン	79-83/5	58.1g (78%)
実施例 7	ジメチルジクロルシラン(50.3g)	ジメチルフェニルクロルシラン	82-86/17	60.4g (91%)
実施例 8	メチルジクロルシラン(44.9g)	メチルフェニルクロルシラン	85-89/42	56.2g (92%)
実施例 9	ビニルトリクロルシラン(31.5g)	ビニルジフェニルクロルシラン	145-149/2	35.8g (75%)

【0024】

実施例 10

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下口 - トを備えた 1000 ml のフラスコに、マグネシウム 12.2 g (0.5 mol) 及びジプロピレングリコ - ルジエチルエ - テル 100 g を仕込み、窒素雰囲気下で 80 に昇温し、シクロヘキシルクロライド 59.3 g (0.5 mol) を 80 ~ 90 に保ちながら 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、80 ~ 90 で 3 時間攪拌してシクロヘキシルマグネシウムクロライドのジプロピレングリコ - ルジエチルエ - テル溶液 (グリニャ - ル試薬) を得た。このグリニャール試薬に銅アセチルアセトネ - ト 0.5 g を加えて攪拌しながら、ジメチルジクロルシラン 50.3 g (0.39 mol) を 50 ~ 60 に保つように 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、60 で 3 時間攪拌した。つぎに、n - ヘプタン 300 g を加えて、20 ~ 40 で 30 分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層 (n - ヘプタン層) を分取し、下層 (ジプロピレングリコ - ルジエチルエ - テル層) に再度 n - ヘプタン 200 g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、n - ヘプタンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた n - ヘプタン抽出液 (4 回分) を濃縮した後、蒸留して沸点 88 ~ 92 / 17 mmHg のジメチルシクロヘキシルクロルシラン 60.0 g (収率 87%) を得た。

【0025】

実施例 11

実施例 10 のシクロヘキシルクロライドの代わりに、n - オクチルクロライド 74.3 g

10

20

30

40

50

(0.5 mol) を使用し、触媒 (銅アセチルアセトネ - ト) を用いないこと以外は実施例 10 と同様の操作をして沸点 84 ~ 87 / 8 mmHg のジメチル n - オクチルクロルシラン 72.6 g (収率 90%) を得た。

【0026】

実施例 12

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下口 - ト及びガス吹き込み装置を備えた 500 ml のフラスコに、マグネシウム 12.2 g (0.5 mol)、ジエチレングリコ - ルジブチルエ - テル 120 g 及びトルエン 50 g を仕込み、窒素雰囲気下で 50 に昇温し、メチルプロマイド 47.5 g (0.5 mol) を 50 ~ 60 に保ちながら 3 時間かけて吹き込んだ。吹き込み終了後、50 ~ 60 で 3 時間攪拌してメチルマグネシウムプロマイド (グリニャール試薬) を得た。つぎに、温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下口 - トを備えた 1000 ml のフラスコに、n - ヘキサン 100 g 及びジフェニルジクロルシラン 98.8 g (0.39 mol) を仕込み、このグリニャール試薬を 40 ~ 50 に保つように 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、40 ~ 50 で 3 時間攪拌した。反応終了後、n - ヘキサン 300 g を加えて、20 ~ 40 で 30 分間攪拌後静置すると二層に分離した。上層 (n - ヘキサン層) を分取し、下層 (ジエチレングリコ - ルジブチルエ - テル層) に再度 n - ヘキサン 200 g を加えて、攪拌後静置して上層を分取した。さらに、n - ヘキサンによる同様の抽出操作を二度繰り返した。こうして得られた n - ヘキサン抽出液 (4 回分) を濃縮した後、蒸留して沸点 140 ~ 145 / 5 mmHg のメチルジフェニルクロルシラン 68.0 g (収率 75%) を得た。

【0027】

【発明の効果】

実施例 1 ~ 12 の記載から明らかなように、特定のポリアルキレングリコ - ルジアルキルエ - テルを溶媒とするグリニャール試薬とケイ素化合物をカップリング反応した反応混合液は均一な溶液となるので、塩化マグネシウム錯体等の副生物を除去する操作段階を経る必要がなく、生成物が高沸点の場合でも反応混合液について炭化水素系溶媒を用いて抽出・精製すれば簡易に、かつ、安全に高収率でハロゲン原子の結合したケイ素化合物を工業的に生産することができる。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 勝村 龍一

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

審査官 星野 紹英

(56)参考文献 特開平08-311083(JP,A)

特開平06-073070(JP,A)

特開平07-157491(JP,A)

特開平05-202073(JP,A)

特開平04-124191(JP,A)

特開平03-031290(JP,A)

特開昭60-237092(JP,A)

特開昭60-222492(JP,A)

特開平06-345778(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07F 7/00