

(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO00/69825

発行日 平成14年12月10日(2002.12.10)

(43)国際公開日 平成12年11月23日(2000.11.23)

|                          |      |                |
|--------------------------|------|----------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | FI             |
| C07D 213/71              |      | C07D 213/71    |
| 213/70                   |      | 213/70         |
| //C07B 61/00             | 300  | C07B 61/00 300 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全15頁)

出願番号 特願2000-618242(P2000-618242)  
(21)国際出願番号 PCT/JP00/03008  
(22)国際出願日 平成12年5月10日(2000.5.10)  
(31)優先権主張番号 特願平11-134533  
(32)優先日 平成11年5月14日(1999.5.14)  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71)出願人 住友精化株式会社  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1  
(72)発明者 藤澤 映志  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社 精密化学品研究所内  
(72)発明者 畑 啓之  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社 精密化学品研究所内  
(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外8名)

(54)【発明の名称】 トリプロモメチルスルホニルピリジンの製造方法

(57)【要約】

本発明は、メチルチオピリジンと次亜臭素酸塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させてトリプロモメチルスルホニルピリジンを製造する方法である。本発明によれば、高収率、高純度で工業的に有利にトリプロモメチルスルホニルピリジンが得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】メチルチオピリジンと次亜臭素酸塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることを特徴とするトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

【請求項 2】次亜臭素酸塩が次亜臭素酸ナトリウムである請求項 1 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

【請求項 3】塩基がアルカリ金属の水酸化物である請求項 1 または 2 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

【請求項 4】ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることを特徴とするメチルチオピリジンの製造方法。

【請求項 5】メタンチオールアルカリ金属塩が、ナトリウムメタンチオレートである請求項 4 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。

【請求項 6】相間移動触媒の存在下で反応を行うことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。

【請求項 7】相間移動触媒が、第 4 級アンモニウム塩または第 4 級ホスホニウム塩である請求項 6 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。

【請求項 8】ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させてメチルチオピリジンを得、次いで、塩基と水の存在下、不均一系で次亜臭素酸塩を反応させることを特徴とするトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

【請求項 9】ハロゲン化ピリジンが 2 - クロロピリジンである請求項 8 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

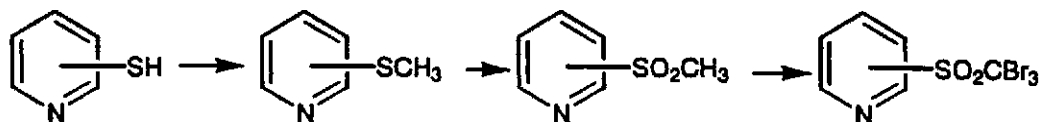
技 術 分 野

本発明は、メチルチオピリジンを経験体としてトリブロモメチルスルホニルピリジンを経験する新規な製造方法に関する。また、ハロゲン化ピリジンを経験原料とするメチルチオピリジンの新規な製造方法に関する。

トリブロモメチルスルホニルピリジンは、感光性樹脂組成物の構成成分として用いると、可視光線、紫外光線、レーザー光線等の活性線の照射により、ハロゲンラジカルを経験させ、ハロゲン化水素を経験し、感光性樹脂と基材との密着性を向上させるなどの機能が期待される有用な化合物である。

背 景 技 術

トリブロモメチルスルホニルピリジンを経験する方法としては、例えば、下記のようにピリジンチオールを経験原料とし、ハロゲン化メチル等を経験メチル化剤として用いて、チオメチル化することによりメチルチオピリジンとし、さらに酸化してメチルスルホニルピリジンとした後、臭素化してトリブロモメチルスルホニルピリジンを経験する方法が挙げられる。



ここで原料であるピリジンチオールは、一般にハライド化合物とチオウレアとをアルコール中で反応させて得られるが、反応収率が低いという問題がある。また、メチルチオ化合物を酸化してメチルスルホンを経験する方法としては、酸触媒の存在下で過酸化水素等の各種酸化剤を用いる方法や、酢酸溶媒中、酸触媒の存在下で各種酸化物を用いる方法等が知られているが、ピリジン誘導体を経験酸触媒の存在下で酸化した場合、ピリジン環の窒素原子まで酸化され、N - オキサイドが副生する。このN - オキサイドは爆発等の危険性があり、工業的にスルホンを製造する上で大きな問題となる。

また、メチルスルホニルピリジンを経験臭素化し、トリブロモメチルスルホニルピリジンを経験する方法としては、J . O r g . C h e m . ( 5 1 巻、3 3 6 9 頁、1 9 8 6 年 ) に記載の方法が知られている。この方法においては、臭素化剤として次亜臭素酸ナトリウムを用い、ジオキサン - 水の混合溶媒中でメチルスルホニル

ピリジンを均一に溶解し、強アルカリ性の下、室温にて24時間を要して反応を行い、トリブロモメチルスルホニルピリジンを得ている。しかしながら、この方法においては、アルカリおよび次亜臭素酸ナトリウムの使用量が、原料のメチルスルホニルピリジンに対し、それぞれ、21.5倍モルおよび6倍モルと非常に多く、特に次亜臭素酸ナトリウムは理論量(3倍モル)の2倍量を使用しなければならない。さらに、反応時間も24時間という長時間を要し、しかも、得られたトリブロモメチルスルホニルピリジンは純度が悪く、使用に際しては再結晶を要するなど、工業的に優れた方法とはいえない。

#### 発 明 の 開 示

本発明の一つの目的は、短時間で容易に、しかも高収率、高純度で工業的に有利にトリブロモメチルスルホニルピリジンを製造する方法を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、トリブロモメチルスルホニルピリジンの製造の中間体であるメチルチオピリジンの新規な製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、メチルチオピリジンと次亜臭素酸塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることにより、酸化と臭素化が同時に行われ、一段の反応でトリブロモメチルスルホニルピリジンが得られることを見出した。

さらに、本発明者らは、ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることにより、メチルチオピリジンが容易に得られることを見出した。

そして、上記反応により生成するメチルチオピリジンに、引き続いて、次亜臭素酸塩を、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることにより、ハロゲン化ピリジンを原料としてトリブロモメチルスルホニルピリジンを製造する一連の反応をワンポットで行うことができることを見出した。

すなわち、本発明は、下記に示すとおりトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法およびメチルチオピリジンの製造方法を提供するものである。

1. メチルチオピリジンと次亜臭素酸塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることを特徴とするトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

- 2 . 次亜臭素酸塩が次亜臭素酸ナトリウムである上記項 1 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。
- 3 . 塩基がアルカリ金属の水酸化物である上記項 1 または 2 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。
- 4 . ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることを特徴とするメチルチオピリジンの製造方法。
- 5 . メタンチオールアルカリ金属塩が、ナトリウムメタンチオレートである上記項 4 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。
- 6 . 相間移動触媒の存在下で反応を行うことを特徴とする上記項 4 または 5 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。
- 7 . 相間移動触媒が、第 4 級アンモニウム塩または第 4 級ホスホニウム塩である上記項 6 に記載のメチルチオピリジンの製造方法。
- 8 . ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させてメチルチオピリジンを得、次いで、塩基と水の存在下、不均一系で次亜臭素酸塩を反応させることを特徴とするトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。
- 9 . ハロゲン化ピリジンが 2 - クロロピリジンである上記項 8 に記載のトリブロモメチルスルホニルピリジンの製造方法。

[ メチルチオピリジンの製造 ]

本発明のメチルチオピリジンの製造方法の特徴は、ハロゲン化ピリジンとメタンチオールアルカリ金属塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させる点にある。

本発明に用いられるハロゲン化ピリジンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、2 - ハロゲン化ピリジン、3 - ハロゲン化ピリジン、4 - ハロゲン化ピリジン等が挙げられる。それらの具体例としては、2 - クロロピリジン、3 - クロロピリジン、4 - クロロピリジン、2 - ブロモピリジン、3 - ブロモピリジン、4 - ブロモピリジン等が挙げられる。これらの中でも、2 - クロロピリジンが好ましく用いられる。

本発明に用いられるメタンチオールのアルカリ金属塩としては、特に限定されるものではないが、メタンチオールのカリウム塩（カリウムメタンチオレート）、メタンチオールのナトリウム塩（ナトリウムメタンチオレート）等が挙げられ、中でも経済的見地からナトリウムメタンチオレートが好ましく用いられる。その使用量は、ハロゲン化ピリジン 1 モルに対し、通常 1 ~ 3 モル、好ましくは 1 ~ 2 モルの範囲である。メタンチオールのアルカリ金属塩の使用量が 1 モル未満の場合には、未反応のハロゲン化ピリジンが多くなり、一方、3 モルを超えて用いても、それに見合う効果が得られず経済的に不利である。

本発明で使用される塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。中でも、経済的見地から、水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。その使用量は、ハロゲン化ピリジン 1 モルに対し、通常 0 . 0 5 ~ 2 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 1 モルの範囲である。塩基の使用量が 0 . 0 5 モル未満の場合には、未反応のハロゲン化ピリジンが多くなり、一方、2 モルを超えて用いても、それに見合う効果が得られず経済的に不利である。

本発明のメチルチオピリジンの製造方法においては、ハロゲン化ピリジンとメタンチオールのアルカリ金属塩との反応は、反応原料であるハロゲン化ピリジンが水不溶性であるために 2 相系で行われる。この反応系に相間移動触媒を添加すると、反応が円滑に進行することが多く、好適である。ここで使用する相間移動触媒としては、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の第 4 級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等の第 4 級ホスホニウム塩等が好適に用いられる。その使用量は、ハロゲン化ピリジンに対し、通常 0 . 1 ~ 5 0 重量 %、好ましくは 1 ~ 2 0 重量 % の範囲である。相間移動触媒の使用量が 0 . 1 重量 % 未満では、触媒効果が十分にあらわれず、一方、5 0 重量 % を超えて用いても、それに見合う効果が得られず経済的に不利である。

反応に用いる水の量は特に限定されるものではないが、ハロゲン化ピリジン 1 モルに対して 1 5 0 ~ 1 0 0 0 g が適量である。

反応温度は、通常 5 0 ~ 1 1 0 、好ましくは 8 0 ~ 1 0 5 の範囲である。反応温度が 5 0 未満では、反応速度が遅く、反応に長時間を要する。一方、1

10 を超えると、反応速度は速くなるが、副反応生成物も増加する。

反応時間は、通常 2 ~ 10 時間の範囲である。

この反応は、液 - 液の不均一 2 相系で行われるため、反応終了後に、通常に分液操作のみで容易にメチルチオピリジンを分離することができる。分液により得られたメチルチオピリジンは、そのままトリプロモメチルスルホニルピリジンの製造に使用することができる。

#### [ トリプロモメチルスルホニルピリジンの製造 ]

本発明のトリプロモメチルスルホニルピリジンの製造方法の特徴は、メチルチオピリジンと次亜臭素酸塩とを、塩基と水の存在下、不均一系で反応させる点にある。本発明において、次亜臭素酸塩は酸化剤と臭素化剤の両方の役目を果たすため、チオ基の酸化とメチル基の臭素化が同時に一段の反応で行われ、目的とするトリプロモメチルスルホニルピリジンを工業的により有利に得ることができる。

本発明に用いられるメチルチオピリジンとしては、例えば、2 - (メチルチオ)ピリジン、3 - (メチルチオ)ピリジン、4 - (メチルチオ)ピリジン等が挙げられる。また、本発明において用いられるメチルチオピリジンとしては、いかなる方法によって得られたものでもよいが、前述した本発明の方法によると、より有利に得ることができる。

本発明において用いられる次亜臭素酸塩としては、特に限定されるものではないが、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウムなどの次亜臭素酸のアルカリ金属塩が挙げられる。中でも次亜臭素酸ナトリウムが好適に用いられる。

本発明に用いられる次亜臭素酸塩の濃度は、特に限定されるものではないが、工業的には 10 ~ 30 重量%のものが有利に使用できる。次亜臭素酸塩は、通常、有機溶媒 - 水系で用いると、有機溶媒と反応して消費されてしまうため、大過剰に添加する必要がある。しかしながら、本発明においては、反応に有機溶媒を使用しないため、次亜臭素酸塩の使用量は、メチルチオピリジンに対する理論量の 1.01 ~ 1.5 倍量、すなわちメチルチオピリジン 1 モルに対して 5.05 ~ 7.5 モルの範囲でよい。

本発明に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のア

ルカリ金属の水酸化物が挙げられる。中でも、経済的見地から水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。その使用量は、メチルチオピリジン 1 モルに対し、通常 0 . 2 ~ 4 モル、好ましくは 0 . 5 ~ 2 モルの範囲である。塩基の使用量が 0 . 2 モル未満の場合には、未反応のメチルチオピリジンが多くなり。一方、4 モルを超えて用いても、それに見合う効果が得られず経済的に不利である。

この反応は、液体のメチルチオピリジンと水との液 - 液不均一 2 相系で行われるが、反応が進行するに従い、生成したトリプロモメチルスルホニルピリジンが固体として析出するため、最終的には固 - 液系で反応は終了する。反応終了後に、トリプロモメチルスルホニルピリジンの析出結晶を濾過するのみで、高純度の製品を高収率で得ることができる。

反応に用いる水の量は特に限定されるものではないが、前述したように反応生成物であるトリプロモメチルスルホニルピリジンが水に難溶であり、反応の途中より析出してくるため、スラリー濃度および容積効率を考慮して決定する必要がある。水の量は、メチルチオピリジン 1 モルに対して 5 0 0 ~ 4 0 0 0 g が適量である。

反応温度は、通常 - 5 ~ 5 0 、好ましくは - 5 ~ 3 0 、さらに好ましくは 0 ~ 1 0 の範囲である。反応温度が - 5 未満では、反応速度が遅く、反応に長時間を要する。一方、反応温度が 5 0 を超えると、反応速度は速くなるが、副反応生成物も増加する。

反応時間は、通常 2 ~ 1 0 時間の範囲である。

本発明の方法では、反応の終了後、反応液を濾過し、結晶を水洗することにより、使用上問題のない程度の純度の高いトリプロモメチルスルホニルピリジンを得ることができるが、さらに高純度品を必要とする時は、モノクロロベンゼン等で再結晶することにより、純度を高めることも可能である。

なお、前述の [メチルチオピリジンの製造] における方法で製造したメチルチオピリジンを原料として用いてトリプロモメチルスルホニルピリジンを製造する場合には、メチルチオピリジンの製造反応の終了後に、2 相系の反応液を分液して得たメチルチオピリジンを用いてもよいし、分液せずに 2 相系の反応液をそのまま用いてもよい。



メチルチオピリジンの製造反応の終了時の 2 相系の反応液に、引き続いて、次亜臭素酸塩を、塩基と水の存在下、不均一系で反応させることにより、ハロゲン化ピリジンを原料としてトリブロモメチルスルホニルピリジンを製造する一連の反応をワンポットで行うことができる。

本発明で得られるトリブロモメチルスルホニルピリジンとしては、例えば、2 - (トリブロモメチルスルホニル)ピリジン、3 - (トリブロモメチルスルホニル)ピリジン、4 - (トリブロモメチルスルホニル)ピリジン等が挙げられる。

本発明の方法によれば、ハロゲン化ピリジンから、簡単かつ経済的な手段により、しかも高収率、高純度で工業的に有利にトリブロモメチルスルホニルピリジンを製造することができる。

また、本発明では有機溶媒を使用しないため、有機溶媒を回収する時間および費用が削減でき、工業的に有利に実施できる。

さらに、本発明の方法では、N - オキサイドがほとんど生成しないため、工業的にも安全に実施できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制約を受けるものではない。

##### 実施例 1

2 - クロロピリジン 22.7 g (0.20 モル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 2.3 g および水 2.3 g からなる混合液に、ナトリウムメタンチオレート 11.5 g (0.24 モル)、95%水酸化ナトリウム 6.3 g (0.15 モル) および水 38.3 g からなる水溶液を温度 80 ~ 90 の間で 2 時間かけて滴下し、その後、90 ~ 100 で 5 時間攪拌した。得られた 2 相系の反応液を分液し、上層の 2 - (メチルチオ)ピリジン 23.8 g を得た。2 - クロロピリジンに対する収率は 95.0% であった。

##### 実施例 2

30%水酸化ナトリウム水溶液に臭素を滴下して調製した 27%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液 522.7 g (1.2 モル) および 95%水酸化ナトリウム 5.1 g (0.12 モル) からなる水溶液を 0 に冷却した。これに、実施例 1 で

得られた 2 - (メチルチオ)ピリジン 23.8 g を、0 ~ 5 に保ちながら 2 時間かけて滴下し、その後、5 ~ 10 で 5 時間攪拌した。結晶として析出した反応生成物を濾過、水洗、乾燥して 68.8 g の 2 - (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを得た (純度 99%)。2 - (メチルチオ)ピリジンに対する収率は 91.9% であった。得られた 2 - (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの融点は 160 ~ 161 であった。

#### 実施例 3

2 - クロロピリジン 22.7 g (0.20 モル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 6.8 g および水 2.3 g からなる混合液に、ナトリウムメタンチオレート 11.5 g (0.24 モル)、95% 水酸化ナトリウム 12.6 g (0.3 モル) および水 38.3 g からなる水溶液を温度 80 ~ 90 の間で 2 時間かけて滴下し、その後、90 ~ 100 で 5 時間攪拌した。得られた 2 相系の反応液を分液し、上層の 2 - (メチルチオ)ピリジン 23.0 g を得た。2 - クロロピリジンに対する収率は 91.9% であった。

#### 実施例 4

30% 水酸化ナトリウム水溶液に臭素を滴下して調製した 27% の次亜臭素酸ナトリウム水溶液 522.7 g (1.2 モル) および 95% 水酸化ナトリウム 11.4 g (0.27 モル) からなる水溶液を 0 に冷却した。これに、実施例 3 で得られた 2 - (メチルチオ)ピリジン 23.0 g を、0 ~ 5 に保ちながら 2 時間かけて滴下し、その後、5 ~ 10 で 5 時間攪拌した。結晶として析出した反応生成物を濾過、水洗、乾燥して 68.1 g の 2 - (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを得た (純度 99%)。2 - (メチルチオ)ピリジンに対する収率は 94.1% であった。得られた 2 - (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの融点は 160 ~ 161 であった。

#### 実施例 5

2 - クロロピリジン 22.7 g (0.20 モル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 2.3 g および水 2.3 g からなる混合液に、ナトリウムメタンチオレート 11.5 g (0.24 モル)、95% 水酸化ナトリウム 6.3 g (0.15 モル) および水 38.3 g からなる水溶液を温度 80 ~ 90 の間で 2 時間か

けて滴下し、その後、90～100 で5時間攪拌し、2-(メチルチオ)ピリジンを含む2相系の反応液を得た。

別に、30%水酸化ナトリウム水溶液に臭素を滴下して調製した27%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液554.4g(1.3モル)および95%水酸化ナトリウム5.2g(0.13モル)からなる水溶液を調製して0 に冷却した。この水溶液を、上記で得られた2相系の反応液に、0～5 に保ちながら5時間かけて滴下し、その後、5～10 で3時間攪拌した。結晶として析出した反応生成物を濾過、水洗、乾燥して67.5gの2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを得た(純度99%)。2-クロロピリジンに対する収率は85.7%であった。得られた2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの融点は160～161 であった。


#### 実施例6

2-クロロピリジン22.7g(0.20モル)、テトラブチルホスホニウムブロマイド2.3g、ナトリウムメタンチオレート11.5g(0.24モル)、95%水酸化ナトリウム2.1g(0.05モル)および水35gからなる2相系の混合液を、80～90 で8時間攪拌した。得られた2相系の反応液を分液し、上層の2-(メチルチオ)ピリジン23.8gを得た。2-クロロピリジンに対する収率は95.0%であった。

#### 実施例7

30%水酸化ナトリウム水溶液に臭素を滴下して調製した27%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液522.7g(1.2モル)および95%水酸化ナトリウム8.4g(0.2モル)からなる水溶液を0 に冷却した。これに、実施例6で得られた2-(メチルチオ)ピリジン23.8gを、0～5 に保ちながら3時間かけて滴下し、その後、0～5 で7時間攪拌した。結晶として析出した反応生成物を濾過、水洗、乾燥して71.1gの2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを得た(純度99%)。2-(メチルチオ)ピリジンに対する収率は95.0%であった。得られた2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの融点は160～161 であった。

## 【 国 際 調 査 報 告 】

|                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                     | 国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 3 0 0 8                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                      |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl. <sup>7</sup> C07D213/71, 70//C07B61/00                                                                                                                                        |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl. <sup>7</sup> C07D213/71, 70//C07B61/00                                                                                                                            |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
| 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                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
| 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)<br>REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                      |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                      |
| PA                                                                                                                                                                                                                      | JP, 11-242304, A (KONIKA CO.) 7. 9月. 1999 (07. 09. 99)<br>ファミリーなし                                                                                   | 1-9                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                       | Fields, D. L. ; Shechter, H.<br>Homolytic Reactions of Phenyl Tribromomethyl Sulfone and<br>Olefins.<br>J. Org. Chem., Vol. 51, p. 3369-3371 (1986) | 1-9                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                     | <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                      |
| 国際調査を完了した日<br>3 1 . 0 7 . 0 0                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                     | 国際調査報告の発送日<br>0 8 . 0 8 . 0 0                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                      |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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)<br>齋藤 恵                                                                                                                                                                                                       | 4 P 9 1 6 4<br> |
|                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     | 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 0                                                                                                                                                                                        |                                                                                                      |

| 国際調査報告                |                                                                                                                                                                                                                                                           | 国際出版番号 PCT/JPO0/03008 |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                           |                       |
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号      |
| A                     | FURUKAWA, N. ; OGAWA S. ; KAWAI, T. ; OAE, S.<br><u>ipso</u> -Substitution of a Sulphinyl or Sulphonyl Group<br>Attached to Pyridine Rings and its Application for the<br>Synthesis of Macrocycles.<br>J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, p. 1839-1845 (1984) | 1-7, 8, 9             |

| 国際調査報告                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 国際出願番号 PCT / J P 0 0 / 0 3 0 0 8 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <p>第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                  |
| <p>法第 8 条第 3 項 ( P C T 1 7 条 ( 2 ) ( a ) ) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                  |
| <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6. 4 ( a ) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。</p>                                                                                                                                     |                                  |
| <p>第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                  |
| <p>次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                  |
| <p>請求の範囲 1 - 3、8、9 は、トリプロモメチルスルホニルピリジンの製造方法であるのに対し、請求の範囲 4 - 7 は、メチルチオピリジンの製造方法であって、両者は、共通の技術的特徴を有するとは認められない。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                  |
| <p>1. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input checked="" type="checkbox"/> 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。</p> |                                  |
| <p>追加調査手数料の異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                  |

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。