

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 271/12, 271/14, 271/64 C07D 263/10, 303/16, 303/36 C07D 407/10, A61K 31/27 A61K 31/335, 31/42 // (C07D 407/10, 263:14, 303:36)	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/02449 (43) 国際公開日 1994年2月3日 (03.02.1994)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01019 (22) 国際出願日 1993年7月22日 (22. 07. 93) (30) 優先権データ 特願平4/200036 1992年7月27日 (27. 07. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高橋一幸 (TAKAHASHI, Kazuyuki) [JP/JP] 富田誠司 (TOMITA, Seiji) [JP/JP] 村上博幸 (MURAKAMI, Hiroyuki) [JP/JP] 鎌野秀樹 (KAMANO, Hideki) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 中村静男, 外 (NAKAMURA, Shizuo et al.) 〒110 東京都台東区東上野1丁目25番12号 熊切ビル2階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : CARBAMATE DERIVATIVE AND WEEDKILLER CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT (54) 発明の名称 カーバメート誘導体及びそれを有効成分とする除草剤 (57) Abstract A carbamate derivative having a phenyl skeleton and a carbamate group bonded thereto through carbon atoms, which has an excellent activity of killing lowland weeds, can eliminate lowland weeds efficiently even at a low dose, and is extremely reduced in the damage to paddy rice, thus being useful as a weedkiller.		

(57) 要約

フェニル骨格を有し、このフェニル骨格に炭素原子を介してカーバメート基を結合させた本発明のカーバメート誘導体は、水田雑草に対して優れた除草活性を有すると共に、低薬量で水田雑草を効率よく除去しうる上、水稻に対する薬害を極めて低く抑えることのできるもので、除草剤として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド		

明 細 書

カーバメート誘導体及びそれを有効成分とする除草剤

技 術 分 野

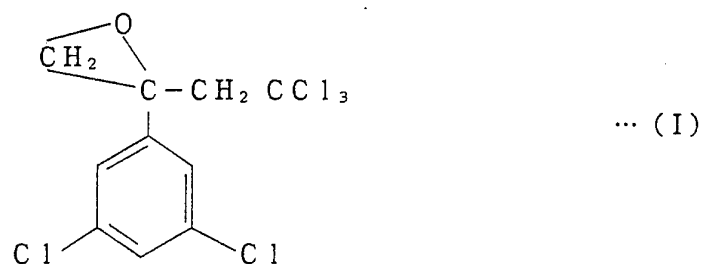
本発明は、新規なカーバメート誘導体及びそれを有効成分とする除草剤に関する。

背 景 分 野

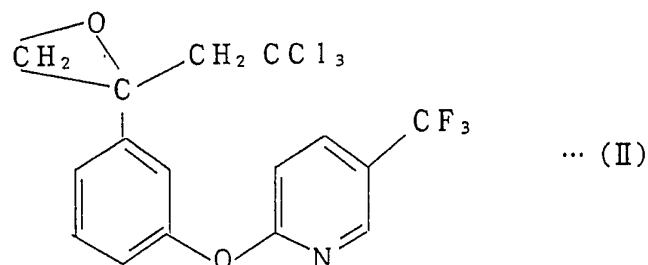
雑草防除作業の省力化や農園芸作物の生産性向上にとって除草剤は極めて重要な薬剤であり、そのため長年にわたって除草剤の研究開発が積極的に行われ、現在多種多様な薬剤が実用化されている。しかし、今日においてもさらに卓越した除草特性を有する新規薬剤、特に栽培作物に薬害を及ぼすことがなく、対象雑草のみを選択的、かつ低薬量で防除しうる薬剤の開発が望まれている。

水田には水稻と共に種々の雑草、例えばノビエなどの一年生イネ科雑草、タマガヤツリなどの一年生カヤツリグサ科雑草、コナギ、キカシグサなどの一年生広葉雑草、ウリカワ、ヒルムシロ、ヘラオモダカ、ホタルイ、マツバイ、ミズガヤツリ、クログワイ、オモダカ、セリなどの多年生雑草が生育することが知られており、これらの雑草を水稻に薬害を与えずに、しかも環境汚染の問題から少量の散布で効率よく除草することが稲作にとって極めて重要である。特に、ノビエはイネ科雑草であるため、ノビエに対して除草活性を有する薬剤は水稻に薬害を与えやすいことから、ノビエに対して高い除草活性を有し、かつ水稻とノビエとの属間選択性に優れた薬剤の開発が重要な課題となっている。

除草活性を有する類似化合物としては、例えば特公昭53-37409号公報に記載された式



で表される化合物 [一般名: トリディファン (tridiphan)] や、特開平1-508736号公報に記載された式



で表される化合物 (同公報中の化合物 No. 1) が知られている。

しかしながら、前記特公昭53-37409号公報に記載の式 (I) で表される化合物は、イネ科雑草防除用除草剤としてトウモロコシ畑用にすでに実用化されているが、水稻用除草剤として用いた場合、選択性に劣るため水稻に薬害を与えるおそれがある。

また、前記特開平1-508736号公報に記載された式 (II) で示される化合物は、ノビエ、タマガヤツリ、ミズガヤツリ、一年生広葉雑草などの水田雑草に対して優れた除草効果を示すには、比較的高薬量を必要とし、実際使用するに当たっては、必ずしも満足のできるものではない。

発明の開示

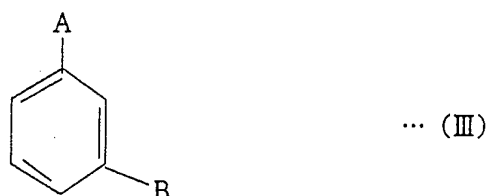
従って本発明の目的は、水田雑草に対して優れた除草活性を有すると共に、低薬量で水田雑草を効率よく除去しうる上、水稻に対する薬害を極めて低く抑えることのできる新規な化合物及びこれを有効成分として含有する除草剤を提供することにある。

本発明者らは、前記の公知化合物がイネ科植物に対し除草活性を有することに着目し、ノビエなどのイネ科一年生雑草をはじめ他の水田雑草に対しても優れた除草活性と選択性を有する誘導体について鋭意研究を重ねた。

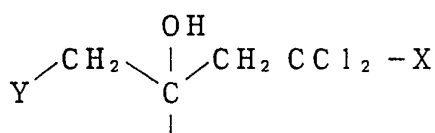
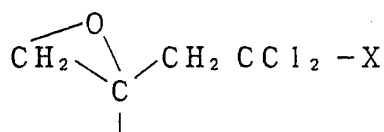
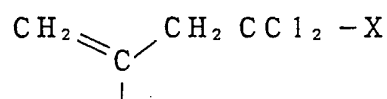
その結果、フェニル骨格を有し、このフェニル骨格に炭素原子を介してカーバメート基を結合させた新規誘導体がノビエ、タマガヤツリ、ミズガヤツリ、一年生広葉雑草などの水田雑草に対して優れた除草効果を有すると共に、高い選択性

を有し、特に水稻とノビエの属間選択性に優れ、低薬量で水田雑草を効率よく除去しうる上、水稻に対して薬害をほとんど与えないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

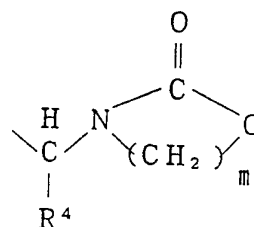
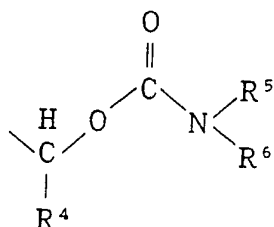
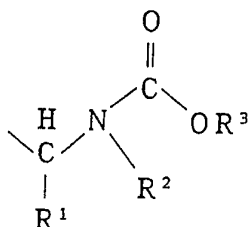
すなわち、本発明は一般式



(式中、Aは



を示し、Bは



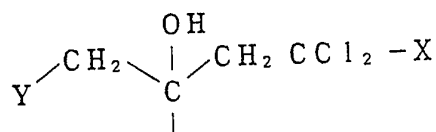
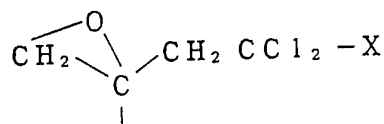
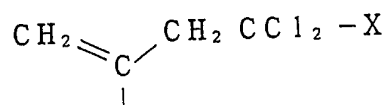
を示す。また、Xはハロゲン原子または炭素数1～4のハロアルキル基を示し、

Yはハロゲン原子を示す。R¹、R⁴、R⁵は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはメトキシエチル基を示し、R³は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、メトキシエチル基またはフェニル基を示し、R⁶は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、一般式-CO-R⁷ (R⁷=水素または炭素数1～3のアルキル基)で表される炭素数1～4のアシル基、またはフェニル基を示し、mは1～4の整数を示す。)で表されるカーバメート誘導体、及びこのカーバメート誘導体を有効成分として含有する除草剤を要旨とするものである。

発明を実施するための最良の形態

前記一般式 (III)で表されるカーバメート誘導体は新規な化合物であり、式中のA、B、X、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ およびR⁶ について具体的に説明すると以下の通りである。

Aは



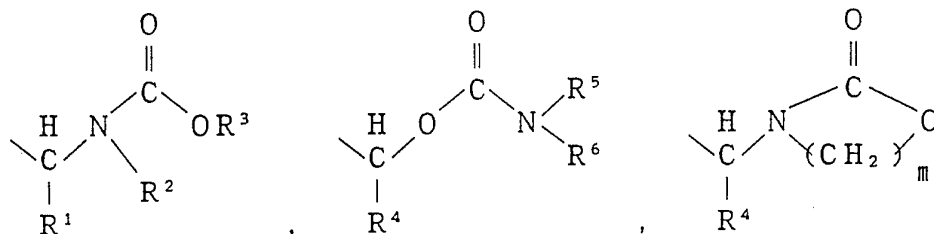
である。

Xはハロゲン原子または炭素数1～4のハロアルキル基である。ここにハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、沃素が挙げられる。炭素数1～4のハロアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基に1個又は2個以上の上記ハロゲン原子が置換した基、例えばハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ハロブチル基が挙げられる。

Yはハロゲン原子である。ここにハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、沃

素が挙げられる。

Bは



である。

R^1 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。ここに炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはメトキシエチル基である。ここに炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

R^3 は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、メトキシエチル基またはフェニル基である。ここに炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数1～4のハロアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基に1個又は2個以上の上記ハロゲン原子が置換した基、例えばハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ハロブチル基が挙げられる。

R^4 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。ここに炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

R^5 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。ここに炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

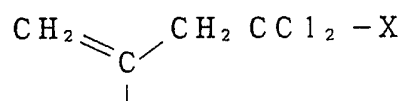
R^6 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、

一般式 $\text{CO}-\text{R}^7$ (R^7 = 水素または炭素数 1～3 のアルキル基) で表される炭素数 1～4 のアシル基、またはフェニル基である。ここに炭素数 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられる。炭素数 1～4 のハロアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基に 1 個又は 2 個以上の上記ハロゲン原子が置換した基、例えばハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ハロブチル基が挙げられる。炭素数 1～4 のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基が挙げられる。

なお、以下メチル基を Me、エチル基を Et、n-プロピル基を n-Pr、i-プロピル基を i-Pr、n-ブチル基を n-Bu、t-ブチル基を t-Bu と略記することがある。

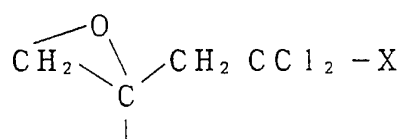
一般式 (III) で示される本発明のカーバメート誘導体の代表例としては、表 1～3 に掲げるものが挙げられる。

なお、一般式 (III) の化合物のうち、式 A が



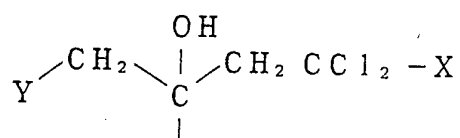
であるポリハロアルケン誘導体を、下表 1 において化合物 (IV a), (IV b), (IV c) と表示した。

また式 A が



であるオキシラン誘導体を、下表2において化合物 (VII a), (VII b), (VII c) と表示した。

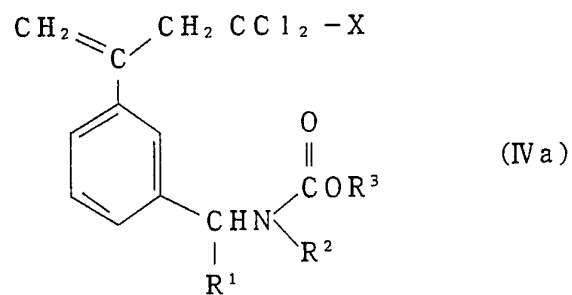
さらに式Aが



であるハロゲノヒドリン誘導体を、下表3において化合物 (VIII a), (VIII b) と表示した。

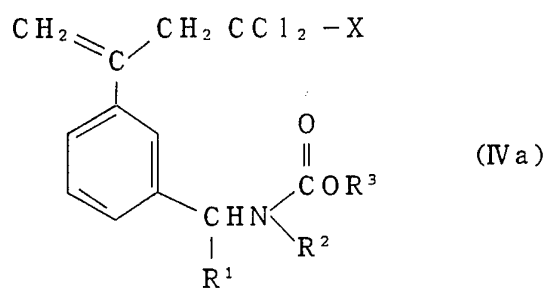
(以下余白)

表 1 (その1)



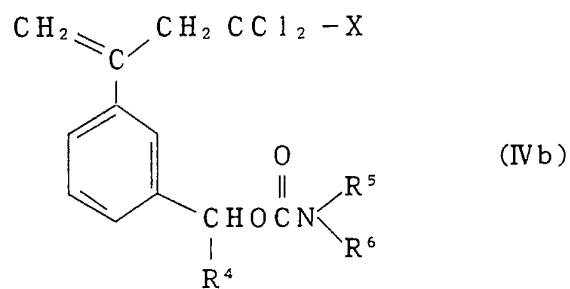
化合物No.	X	R ¹	R ²	R ³
1	Cl	H	H	Me
2	Cl	H	H	Et
3	Cl	H	H	n-Pr
4	Cl	H	H	i-Pr
5	Cl	H	H	n-Bu
6	Cl	H	H	i-Bu
7	Cl	H	H	t-Bu
8	Cl	H	H	Ph
9	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ Cl
10	Cl	H	H	CH ₂ CCl ₃
11	Cl	Me	H	Me
12	Cl	Me	H	Et
13	Cl	H	Me	Me
14	Cl	H	Me	Et
15	Cl	H	Et	Me
16	Cl	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et

表 1 (その2)



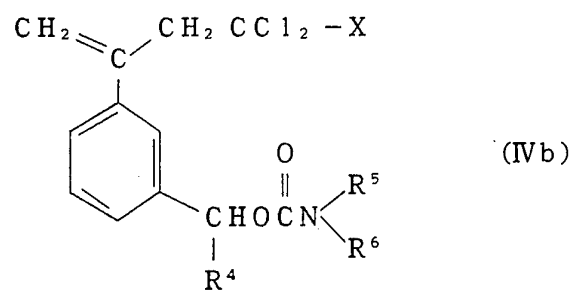
化合物No.	X	R ¹	R ²	R ³
17	CF ₃	H	H	Me
18	CF ₃	H	H	Et
19	CF ₃	Me	H	Et
20	CF ₃	H	Me	Me
21	CH ₂ Cl	H	H	Me
22	CH ₂ Cl	H	H	Et
23	CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	Et
101	Cl	H	Me	i-Pr
102	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
103	CH ₂ Cl	H	Me	Me
104	CH ₂ Cl	H	Me	Et
105	CH ₂ Cl	Me	H	Me

表 1 (その3)



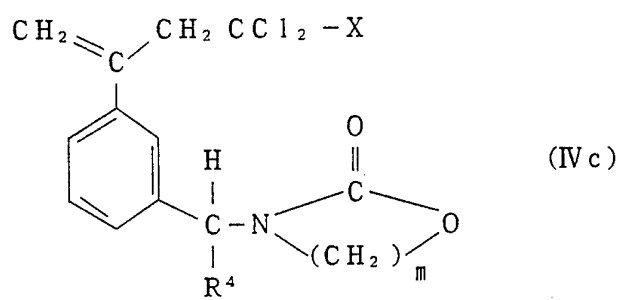
化合物No.	X	R ⁴	R ⁵	R ⁶
24	Cl	H	H	Me
25	Cl	H	H	Et
26	Cl	H	H	n-Pr
27	Cl	H	H	i-Pr
28	Cl	H	H	n-Bu
29	Cl	H	H	t-Bu
30	Cl	H	H	Ph
31	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ Cl
32	Cl	Me	H	Et
33	Cl	Me	H	i-Pr
34	Cl	Et	H	Me
35	Cl	H	Me	Me
36	Cl	H	Et	Et
37	CF ₃	H	H	Me
38	CF ₃	H	H	Et
39	CF ₃	Me	H	Et
40	CF ₃	Me	H	i-Pr

表 1 (その4)



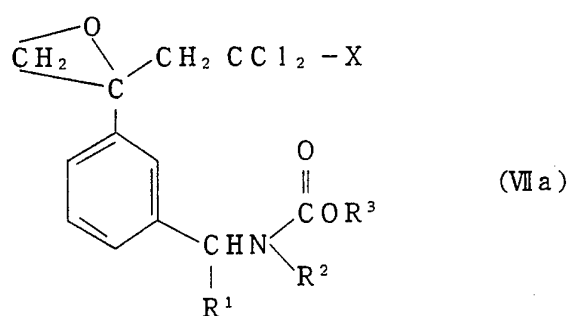
化合物No.	X	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1 0 6	Cl	H	H	H
1 0 7	Cl	Me	H	H
1 0 8	Cl	H	Me	Et
1 0 9	Cl	H	H	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $
1 1 0	CF ₃	H	H	H
1 1 1	CF ₃	H	Me	Me
1 1 2	CF ₃	Me	H	Me
1 1 3	CH ₂ Cl	H	H	H
1 1 4	CH ₂ Cl	H	H	Et
1 1 5	CH ₂ Cl	H	Me	Me

表 1 (その5)



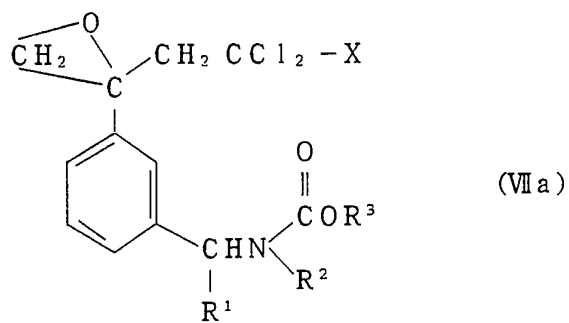
化合物No.	X	m	R ⁴
1 1 6	Cl	2	H

表 2 (その1)



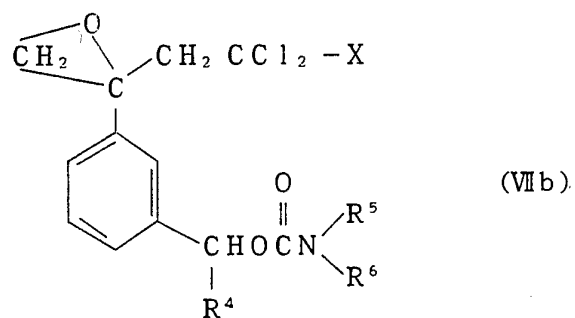
化合物No.	X	R ¹	R ²	R ³
41	Cl	H	H	Me
42	Cl	H	H	Et
43	Cl	H	H	n-Pr
44	Cl	H	H	i-Pr
45	Cl	H	H	n-Bu
46	Cl	H	H	i-Bu
47	Cl	H	H	t-Bu
48	Cl	H	H	Ph
49	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ Cl
50	Cl	H	H	CH ₂ CCl ₃
51	Cl	Me	H	Me
52	Cl	Me	H	Et
53	Cl	H	Me	Me
54	Cl	H	Me	Et
55	Cl	H	Et	Me
56	Cl	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et

表 2 (その2)



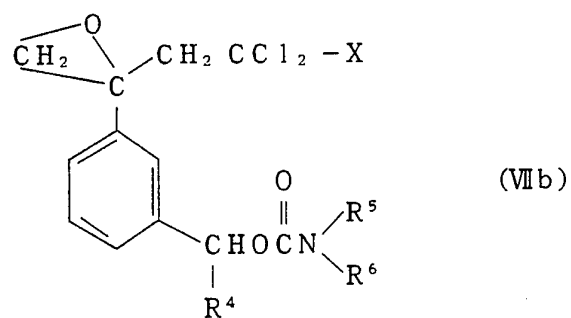
化合物No.	X	R ¹	R ²	R ³
57	CF ₃	H	H	Me
58	CF ₃	H	H	Et
59	CF ₃	Me	H	Et
60	CF ₃	H	Me	Me
61	CH ₂ Cl	H	H	Me
62	CH ₂ Cl	H	H	Et
63	CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	Et
117	Cl	H	Me	i-Pr
118	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
119	CH ₂ Cl	H	Me	Me
120	CH ₂ Cl	H	Me	Et
121	CH ₂ Cl	Me	H	Me

表 2 (その3)



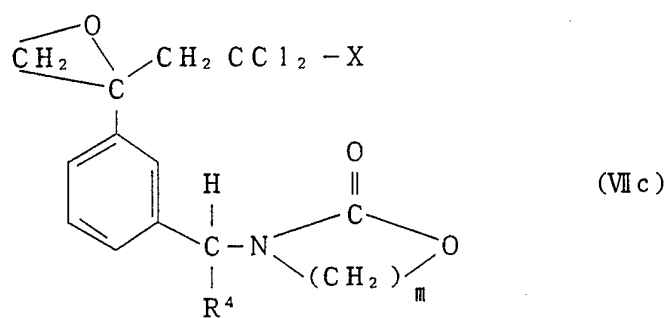
化合物No.	X	R ⁴	R ⁵	R ⁶
64	Cl	H	H	Me
65	Cl	H	H	Et
66	Cl	H	H	n-Pr
67	Cl	H	H	i-Pr
68	Cl	H	H	n-Bu
69	Cl	H	H	t-Bu
70	Cl	H	H	Ph
71	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ Cl
72	Cl	Me	H	Et
73	Cl	Me	H	i-Pr
74	Cl	Et	H	Me
75	Cl	H	Me	Me
76	Cl	H	Et	Et
77	CF ₃	H	H	Me
78	CF ₃	H	H	Et
79	CF ₃	Me	H	Et
80	CF ₃	Me	H	i-Pr

表 2 (その4)



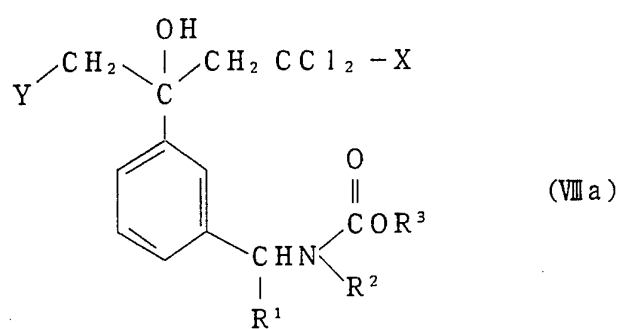
化合物No.	X	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1 2 2	C l	H	H	H
1 2 3	C l	Me	H	H
1 2 4	C l	H	Me	Et
1 2 5	C l	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
1 2 6	CF ₃	H	H	H
1 2 7	CF ₃	H	Me	Me
1 2 8	CF ₃	Me	H	Me
1 2 9	CH ₂ C l	H	H	H
1 3 0	CH ₂ C l	H	H	Et
1 3 1	CH ₂ C l	H	Me	Me

表 2 (その5)



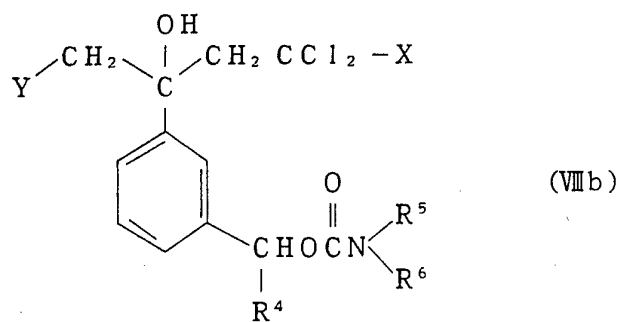
化合物No.	X	m	R ⁴
1 3 2	C l	2	H

表 3 (その1)



化合物No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³
81	Cl	Br	H	H	Et
82	Cl	Br	H	H	n-Pr
83	Cl	Cl	H	H	n-Pr
84	Cl	Br	H	H	i-Pr
85	Cl	Br	H	H	CH ₂ CH ₂ Cl
133	Cl	Cl	H	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃

表 3 (その2)

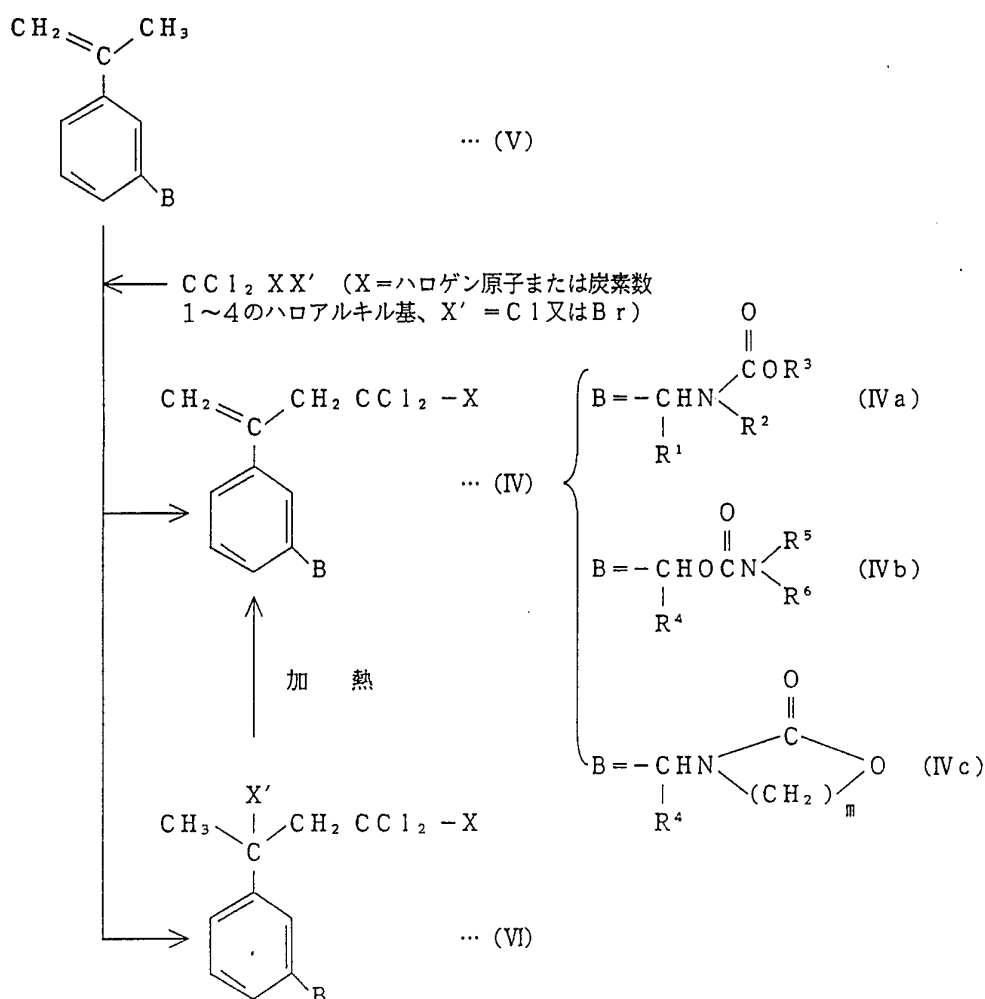


化合物No.	X	Y	R ⁴	R ⁵	R ⁶
86	Cl	Br	H	H	Et
87	Cl	Cl	H	H	Et
88	Cl	Br	H	H	n-Pr
89	Cl	Br	H	H	i-Pr
90	Cl	Cl	H	H	i-Pr

また、本発明のカーバメート誘導体にはベンジル部分、オキシラン部分、水酸基部分の4級炭素に基づいて鏡像体が存在し、通常ラセミ体として得られるが、不斉合成などの既知の方法で各対掌体を得ることも可能である。本発明のカーバメート誘導体はラセミ体であっても、あるいは各鏡像体単独にあってもよく、それぞれが除草剤として使用できる。

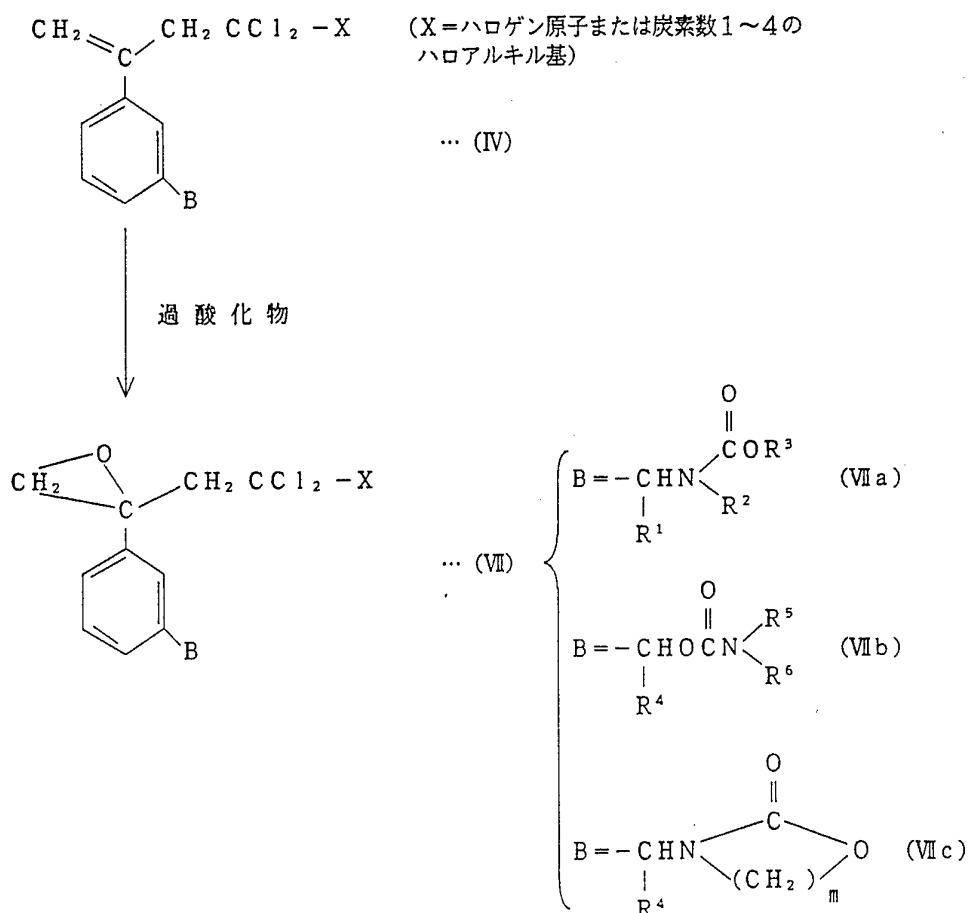
また、本発明のカーバメート誘導体において不斉炭素が2個ある場合にはジアステレオマーが存在し、カラムクロマトグラフィーなどの既知の方法で各ジアステレオマーを得ることも可能である。本発明の化合物はジアステレオマー混合物であっても、あるいは各ジアステレオマー単独であってもよく、それぞれが除草剤として使用できる。

本発明のカーバメート誘導体 (III) のうちポリハロアルケン誘導体 (IV) (表1の化合物 (IVa)、化合物 (IVb) および化合物 (IVc)) は、次式で示されるように、プロペン誘導体 (V) を原料として製造することができる。



すなわち、塩化第一銅などの触媒及びピペリジンやシクロヘキシルアミンなどのアミン類の存在下、プロペン誘導体 (V) とポリハロアルカン ($\text{CCl}_2\text{XX}'$) とを、通常 0°C ないしポリハロアルカンの沸点の範囲の温度において 1~20 時間程度反応させることにより、所望のポリハロアルケン誘導体 (IV) 又はポリハロアルカン誘導体 (VI) が得られる。この場合、反応条件を適当に選ぶことによりポリハロアルケン誘導体 (IV) に直接導いてもよいし、ポリハロアルカン誘導体 (VI) に導いてもよい。ポリハロアルカン誘導体 (VI) を得た場合には、このものを、例えば α -ジクロロベンゼン、1, 2-ジクロロエタンなどの溶媒中において塩化第一銅、塩化第二鉄などの触媒の存在下に適当な温度に加熱することにより、所望のポリハロアルケン誘導体 (IV) に導くことができる。

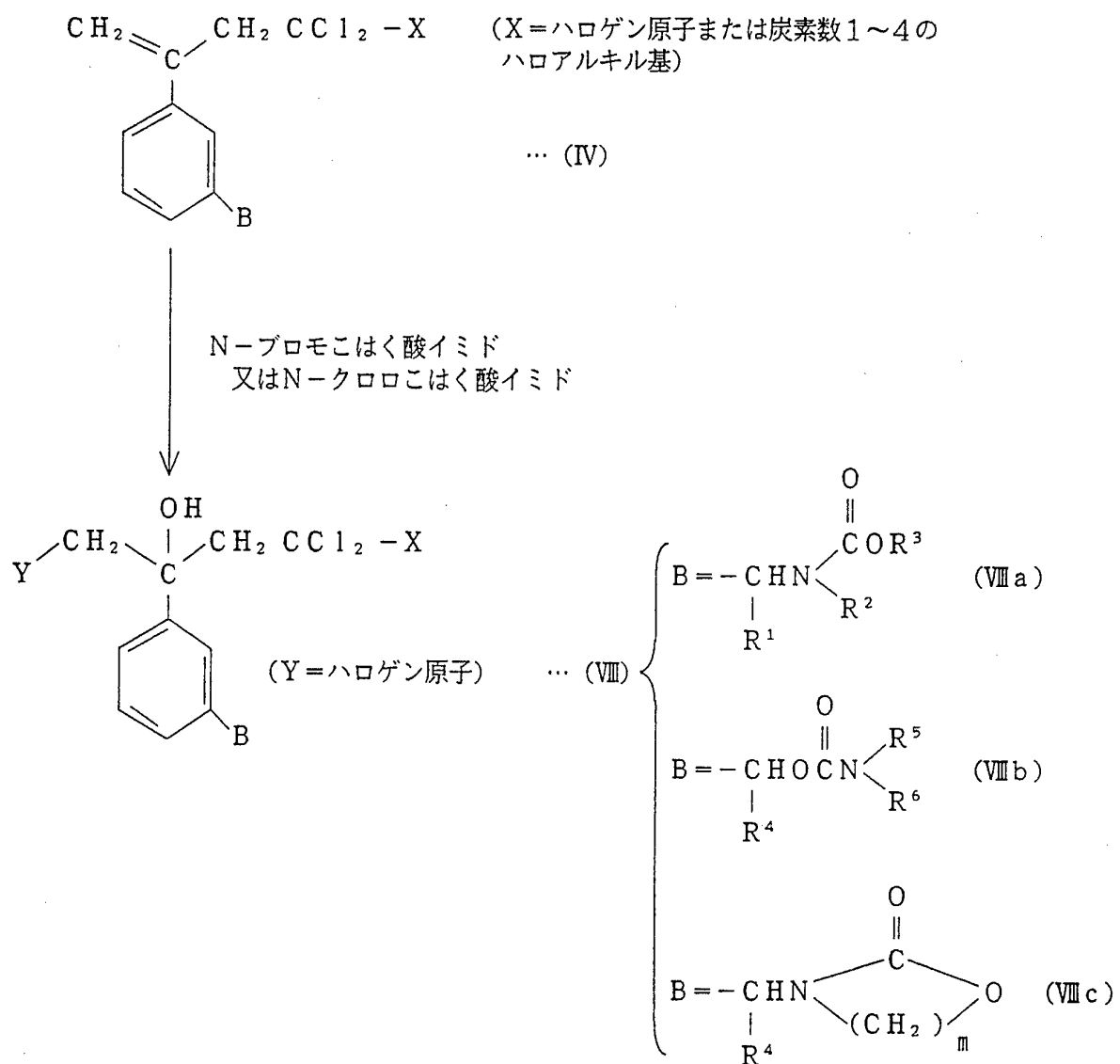
また、本発明のカーバメート誘導体 (III) のうちオキシラン誘導体 (VII) (表 2 の化合物 (VIIa)、化合物 (VIIb) および化合物 (VIIc)) は、次式で示されるように、ポリハロアルケン誘導体 (IV) を過酸化物を用いてエポキシ化することにより製造することができる。



この反応において用いられる過酸化物については特に制限はなく、通常エチレン性二重結合のエポキシ化に用いられるもの、例えばクメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキシルヒドロパーオキシドや過酢酸、 α -ヒドロパーオキシイソ酪酸、過安息香酸、*m*-クロロ過安息香酸などの過有機カルボン酸および過酸化水素、オキソン（ペルオキシ硫酸カリウム）などを使用することができるが、これらの中で過有機カルボン酸、特に過酢酸及び*m*-クロロ過安息香酸が好適である。この反応は通常、不活性溶媒中において、好ましくは0～80℃の範囲の温度において実施される。不活性溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、*o*-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類が好ましく用いられる。また、所望により、この反応系に酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、りん酸水素二ナトリウム、炭酸リチウムなどの緩衝剤を添加して反応を行ってもよい。前記アルケン誘導体（IV）と過酸化物との使用割合については、過酸化物をアルケン誘導体（IV）に対して1～4倍当量の割合で用いることが望ましい。反応時間は、反応温度や使用する過酸化物の種類などによって異なり、一義的に決めることができないが、通常1～50時間程度である。

また、本発明のカーバメート誘導体（III）のうちハロゲノヒドリン誘導体（VII）（表3の化合物（VIIa）および化合物（VIIb））、さらに表3には記載されていない化合物（VIIc））は、次式で示されるように、ポリハロアルケン誘導体（IV）を原料として製造することができる。

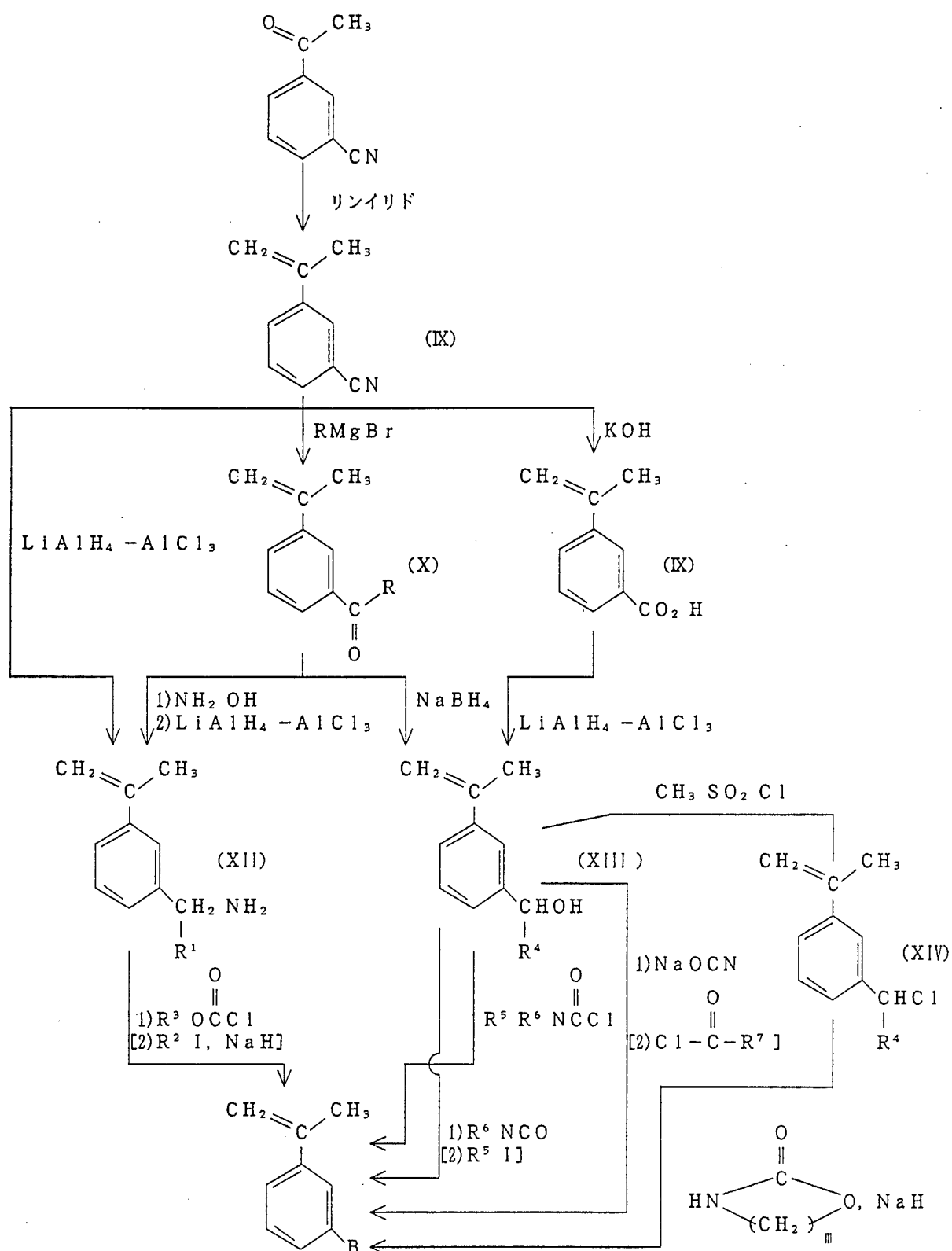
（以下余白）



すなわち、水の存在下、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドなどの不活性溶媒中でポリハロアルカン誘導体 (IV) にN-ブロモこはく酸イミドあるいはN-クロロこはく酸イミドを通常0℃～80℃の範囲の温度において3～20時間程度反応させることにより、所望のハロゲノヒドリン誘導体 (VIII) を得ることができる。

なお、本発明のカーバメート誘導体 (III) の製造において原料として用いられる前記プロペン誘導体 (V) は容易に入手しうる原料を用いて通常の方法により製造することができる。以下にその代表例を示す。

(以下余白)



(式中の B 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記と同じ意味を有し、 R は R^1 、 R^4 を示す。)

本発明のカーバメート誘導体は、水田雑草であるノビエなどのイネ科一年生雑草；タマガヤツリなどのカヤツリグサ科一年生雑草に対し優れた除草活性を有するとともにキカシグサ、コナギなどの一年生広葉雑草；ミズガヤツリなどの多年性雑草に対しても除草活性を有する。また高い選択性を有し、例えば10アール当たり50g程度の薬量でこれらの雑草を効果的に防除することができ、しかも前記薬量では水稻に対して薬害をもたらすことがない。

本発明の除草剤は、前記のカーバメート誘導体、すなわち一般式(III)で表される本発明の新規なカーバメート誘導体を有効成分として含有するものであって、これらの化合物を溶媒などの液状担体又は鉍物質微粉などの固体担体と混合し、水和剤、乳剤、粉剤、粒剤などの形態に製剤化して使用することができる。製剤化に際して乳化性、分散性、展着性などを付与するためには界面活性剤を添加すればよい。

本発明の除草剤は水和剤の形態を用いる場合、通常は本発明のカーバメート誘導体10～55重量%、固体担体40～88重量%及び界面活性剤2～5重量%の割合で配合して組成物を調製し、これを用いればよい。また、乳剤の形態で用いる場合、通常は本発明のカーバメート誘導体20～50重量%、溶剤35～75重量%及び界面活性剤5～15重量%の割合で配合して調製すればよい。

一方、粉剤の形態で用いる場合、通常は本発明のカーバメート誘導体0.5～16重量%、固体担体80～97.5重量%及び界面活性剤2～5重量%の割合で配合して調製すればよい。さらに、粒剤の形態で用いる場合は、本発明のカーバメート誘導体0.5～16重量%、固体担体80～97.5重量%及び界面活性剤2～5重量%の割合で配合して調製すればよい。ここで固体担体としては鉍物質の微粉が用いられ、この鉍物質の微粉としては、例えばケイソウ土、消石灰などの酸化物、リン灰石などのリン酸塩、セッコウなどの硫酸塩、タルク、パイロフェライト、クレー、カオリン、ベントナイト、酸性白土、ホワイトカーボン、石英粉末、ケイ石粉などのケイ酸塩などを挙げることができる。

また、溶剤としては有機溶媒が用いられ、具体的にはベンゼン、トルエン、キ

シレンなどの芳香族炭化水素、o-クロロトルエン、トリクロロメタン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素、シクロヘキサノール、アミルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール、イソホロン、シクロヘキサノン、シクロヘキセニル-シクロヘキサノンなどのケトン、ブチルセロソルブ、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル、酢酸イソプロピル、酢酸ベンジル、フタル酸メチルなどのエステル、ジメチルホルムアミドなどのアミドあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

さらに、界面活性剤としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型あるいは両性イオン型（アミノ酸、ベタインなど）のいずれも用いることもできる。

本発明の除草剤には、有効成分として前記一般式 (III) で表されるカーバメート誘導体と共に、必要に応じ他の除草活性成分を含有させることができる。このような他の除草活性成分としては、従来の公知の除草剤、例えばフェノキシ系、ジフェニルエーテル系、トリアジン系、尿素系、カーバメート系、チオールカーバメート系、酸アニリド系、ピラゾール系、リン酸系、スルホニルウレア系、オキサジアゾン系などを挙げることができ、これらの除草剤の中から適宜選択して用いることができる。

さらに、本発明の除草剤は必要に応じて殺虫剤、殺菌剤、植物成長調節剤、肥料などと混用することができる。

次に、製造実施例及び試験実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

（表1の化合物 (IVa)、化合物 (IVb) および化合物 (IVc) の製造例）

製造実施例1

メチル N- [3- (1, 1, 1-トリクロロ-3-ブテン-3-イル) ベンジル] カーバメート（化合物 No. 1）の製造

メチル N- (3-イソプロペニルベンジル) カーバメート 1.00 g (4.8ミリモル) をブロモトリクロロメタン 30 ml に溶解し、塩化第一銅 0.01 g、ピペリジン 0.7 ml (7.1ミリモル) を順次加え、その後 70℃ で 30 分間加熱した。次に 5 重量% 塩酸を加えクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、酢酸エチ

ル：ヘキサン＝１：３）で精製し、メチル N－〔３－１，１，１－トリクロロ－３－ブテン－３－イル）ベンジル〕カーバメート１．３０ｇ（収率８３％）を得た。このものの分析値を表４（その１）に示す。

製造実施例２

メチル N－〔３－（２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロ－４－ペンテン－４－イル）ベンジル〕カーバメート（化合物No．１７）の製造

メチル N－（３－イソプロペニルベンジル）カーバメート３．８１ｇ（１８．６ミリモル）を１，１，１－トリクロロ－２，２，２－トリフルオロエタン１４０ｍｌに溶解し、塩化第一銅０．０３ｇ、ピペリジン２．５ｍｌ（２５．３ミリモル）を順次加え、その後１時間加熱還流した。次に５重量％塩酸を加えクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去して、中間体であるメチル N－〔３－（２，２，４－トリクロロ－１，１，１－トリフルオロペンタン－４－イル）ベンジル〕カーバメートを得た。この中間体を１，２－ジクロロエタン１２０ｍｌに溶解し、無水塩化第二鉄１．０ｇ（６．２ミリモル）を加え、その後７０℃で３０分間加熱した。次に５重量％塩酸を加えクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、酢酸エチル：ヘキサン＝１：３）で精製し、メチル N－〔３－（２，２－ジクロロ－１，１，１－トリフルオロ－４－ペンテン－４－イル）ベンジル〕カーバメート５．１３ｇ（収率７８％）を得た。このものの分析値を表４（その４）に示す。

同様に表１に記載のその他の化合物を製造実施例１および２に記載した方法に準じて製造した。これらのものの分析値を表４（その１）～（その１３）に示す。

（以下余白）

表 4 (その1)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1	3370, 2990, 1720 1540, 1260, 1050 815, 715	3.70 (s, 3H), 3.87 (d, 2H), 4.38 (d, 2H) 5.09 (bs, 1H), 5.52 (d, H), 5.63 (d, 1H) 7.10~7.54 (m, 4H)
2	3350, 2995, 1715 1535, 1260, 1040 805, 715	1.28 (t, 3H), 3.88 (d, 2H), 4.15 (q, 2H) 4.38 (d, 2H), 4.99 (bs, 1H), 5.50 (d, 1H) 5.61 (d, 1H), 7.12~7.50 (m, 4H)
3	3310, 2950, 1695 1520, 1245, 950 780, 700	0.93 (t, 3H), 1.41~1.87 (m, 2H) 3.87 (d, 2H), 4.04 (t, 2H), 4.38 (d, 2H) 5.00 (bs, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.61 (d, 1H) 7.12~7.48 (m, 4H)
4	3350, 2990, 1710 1535, 1250, 1015 800, 720	1.25 (d, 6H), 3.88 (d, 2H), 4.37 (d, 2H) 4.80~5.21 (m, 2H), 5.51 (d, 1H) 5.63 (d, 1H), 7.13~7.51 (m, 4H)
5	3325, 2990, 1705 1540, 1260, 1020 810, 720	0.91 (t, 3H), 1.12~1.76 (m, 4H) 3.87 (d, 2H), 4.07 (t, 2H), 4.37 (d, 2H) 4.87 (bs, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.62 (d, 1H) 7.12~7.51 (m, 4H)

表 4 (その2)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
6	3375, 2990, 1710	0.92 (d, 6H), 1.72~2.12 (m, 1H)
	1545, 1245, 1000	3.82~3.98 (m, 4H), 4.37 (d, 2H)
	795, 715	4.95 (bs, 1H), 5.51 (d1H), 5.61 (d, 1H)
		7.14~7.53 (m, 4H)
7	3360, 2975, 1705	1.48 (s, 9H), 3.89 (d, 2H), 4.32 (d, 2H)
	1530, 1250, 1015	4.90 (bs, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.62 (d, 1H)
	805, 715	7.18~7.54 (m, 4H)
8	3400, 3090, 1730	3.90 (d, 2H), 4.43 (d, 2H), 5.38 (bs, 1H)
	1545, 1510, 1235	5.52 (d, 1H), 5.65 (d, 1H)
	1025, 775, 705	6.97~7.74 (m, 9H)
9	3360, 2995, 1715	3.70 (dd, 2H), 3.88 (d, 2H)
	1540, 1455, 1260	4.28~4.48 (m, 4H), 5.20 (bs, 1H)
	1155, 810, 710	5.51 (d, 1H), 5.63 (d, 1H)
		7.14~7.50 (m, 4H)
10	3350, 2975, 1735	3.87 (d, 2H), 4.43 (d, 2H), 4.76 (s, 2H)
	1540, 1250, 1160	5.38 (bs, 1H), 5.51 (d, 1H), 5.62 (d, 1H)
	1110, 810, 715	7.13~7.51 (m, 4H)

表 4 (その3)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
11	3370, 2990, 1720 1540, 1450, 1225 1195, 1050, 725	1.45 (d, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.87 (d, 2H) 4.69~5.04 (m, 1H), 5.18 (bs, 1H) 5.49 (d, 1H), 5.62 (d, 1H) 7.09~7.49 (m, 4H)
12	3375, 2995, 1715 1530, 1435, 1235 1205, 715	1.22 (t, 3H), 1.45 (d, 3H), 3.87 (d, 2H) 4.13 (q, 2H), 4.67~5.05 (m, 2H) 5.50 (d, 1H), 5.63 (d, 1H) 7.11~7.51 (m, 4H)
13	2990, 1705, 1505 1420, 1225, 1150 815, 710	2.87 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (d, 2H) 4.49 (s, 2H), 5.51 (d, 1H), 5.62 (d, 1H) 7.10~7.52 (m, 4H)
14	2990, 1700, 1490 1405, 1230, 1145 800, 705	1.29 (t, 3H), 2.84 (s, 3H), 3.88 (d, 2H) 4.21 (q, 2H), 4.48 (s, 2H), 5.50 (d, 1H) 5.62 (d, 1H), 7.09~7.48 (m, 4H)

表 4 (その4)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
15	2970, 1705, 1500	1.06 (t, 3H), 3.10~3.42 (m, 2H)
	1410, 1230, 1160	3.75 (s, 3H), 3.88 (d, 2H), 4.49 (s, 2H)
	810, 710	5.50 (d, 1H), 5.61 (d, 1H)
		7.08~7.46 (m, 4H)
16	2995, 2950, 1705	1.27 (t, 3H), 3.31 (s, 3H), 3.88 (d, 2H)
	1475, 1425, 1240	4.18 (q, 2H), 4.57 (s, 2H), 5.50 (d, 1H)
	1125, 790, 715	5.61 (d, 1H), 7.10~7.39 (m, 4H)
17	3375, 2995, 1725	3.48 (d, 2H), 3.70 (s, 3H), 4.38 (d, 2H)
	1545, 1275, 1195	5.06 (bs, 1H), 5.48 (d, 1H), 5.60 (d, 1H)
	1160, 990, 785	7.17~7.50 (m, 4H)
18	3390, 3000, 1720	1.27 (t, 3H), 3.48 (d, 2H), 4.10 (q, 2H)
	1540, 1275, 1190	4.40 (d, 2H), 5.15 (bs, 1H), 5.47 (d, 1H)
	1150, 995, 765	5.61 (d, 1H), 7.16~7.48 (m, 4H)
19	3370, 2990, 1710	1.26 (t, 3H), 1.46 (d, 3H), 3.48 (d, 2H)
	1525, 1270, 1195	4.09 (q, 2H), 4.69~5.19 (m, 2H)
	1175, 980, 725	5.48 (d, 1H), 5.60 (d, 1H)
		7.13~7.51 (m, 4H)

表 4 (その5)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
20	2980, 1720, 1540	2.85 (s, 3H), 3.48 (d, 2H), 3.77 (s, 3H)
	1275, 1190, 1145	4.48 (s, 2H), 5.47 (d, 1H), 5.60 (d, 1H)
	995, 775	7.07~7.50 (m, 4H)
21	3370, 2990, 1735	3.54 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.86 (s, 2H)
	1545, 1440, 1270	4.39 (d, 2H), 5.11 (bs, 1H), 5.44 (d, 1H)
	1215, 710	5.53 (d, 1H), 7.12~7.46 (m, 4H)
22	3350, 2995, 1715	1.23 (t, 3H), 3.55 (s, 2H), 3.85 (s, 2H)
	1535, 1430, 1260	4.14 (q, 2H), 4.33 (d, 2H), 5.06 (bs, 1H)
	1045, 700	5.44 (d, 1H), 5.51 (d, 1H)
		7.14~7.45 (m, 4H)
23	3360, 3005, 1715	1.23 (t, 3H), 3.18 (ddd, 4H), 3.50 (d, 2H)
	1540, 1450, 1260	4.16 (q, 2H), 4.33 (d, 2H), 5.08 (bs, 1H)
	1150, 1055, 805	5.39 (d, 1H), 5.52 (d, 1H)
		7.13~7.47 (m, 4H)
24	3350, 2995, 1715	2.80 (d, 3H), 3.90 (d, 2H), 4.85 (bs, 1H)
	1530, 1260, 1025	5.13 (s, 2H), 5.52 (d, 1H), 5.64 (d, 1H)
	815, 715	7.18~7.58 (m, 4H)

表 4 (その6)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
25	3360, 3000, 1710 1540, 1260, 1035 805, 720	1.13 (t, 3H), 3.07~3.43 (m, 2H) 3.90 (d, 2H), 4.78 (bs, 1H), 5.11 (s, 2H) 5.51 (d, 1H), 5.64 (d, 1H) 7.20~7.58 (m, 4H)
26	3350, 2990, 1725 1545, 1250, 1030 815, 710	0.91 (t, 3H), 1.30~1.73 (m, 2H) 2.95~3.30 (m, 2H), 3.90 (d, 2H) 4.92 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H), 5.50 (d, 1H) 5.62 (d, 1H), 7.19~7.57 (m, 4H)
27	3375, 3000, 1715 1535, 1255, 1030 820, 715	1.15 (d, 6H), 3.61~4.06 (m, 1H) 3.90 (d, 2H), 5.11 (s, 2H), 5.51 (d, 1H) 5.64 (d, 1H), 7.18~7.57 (m, 4H)
28	3345, 2995, 1720 1520, 1260, 1010 825, 710	0.91 (t, 3H), 1.12~1.73 (m, 4H) 3.01~3.32 (m, 2H), 3.90 (d, 2H) 4.95 (bs, 1H), 5.11 (s, 2H), 5.50 (d, 1H) 5.63 (d, 1H), 7.19~7.58 (m, 4H)

表 4 (その7)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
29	3375, 3005, 1730 1525, 1265, 1050 795, 705	1.33 (s, 9H), 3.90 (d, 2H), 4.72 (bs, 1H) 5.07 (s, 2H), 5.52 (d, 1H) 5.65 (d, 1H) 7.21~7.60 (m, 4H)
30	3390, 3025, 1725 1615, 1540, 1475 1240, 1060, 710	3.88 (d, 2H), 5.17 (s, 2H), 5.49 (d, 1H) 5.60 (d, 1H), 6.89~7.68 (m, 10H)
31	3350, 2995, 1720 1530, 1245, 1025 800, 730, 695	3.37~3.76 (m, 4H), 3.89 (d, 2H) 5.11 (s, 2H), 5.30 (bs, 1H), 5.51 (d, 1H) 5.63 (d, 1H), 7.19~7.58 (m, 4H)
32	3365, 3010, 1715 1540, 1260, 1025 810, 715	1.12 (t, 3H), 1.50 (d, 3H) 3.05~3.40 (m, 2H), 3.90 (d, 2H) 4.83 (bs, 1H), 5.50 (d, 1H), 5.63 (d, 1H) 5.80 (q, 1H), 7.18~7.55 (m, 4H)
33	3375, 3000, 1725 1525, 1210, 1045 820, 725	1.13 (d, 6H), 1.50 (d, 3H) 3.61~4.00 (m, 3H), 4.78 (bs, 1H) 5.52 (d, 1H), 5.62 (d, 1H) 7.19~7.58 (m, 4H)

表 4 (その8)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
34	3350, 2970, 1720 1525, 1260, 1135 800, 705	0.87 (t, 3H), 1.67~2.03 (m, 2H) 2.76 (s, 3H), 3.88 (d, 2H), 4.63 (bs, 1H) 5.51 (d, 1H), 5.57~5.72 (m, 2H) 7.18~7.51 (m, 4H)
35	2950, 1705, 1500 1405, 1360, 1190 1060, 705	2.92 (s, 6H), 3.89 (d, 2H), 5.13 (s, 2H) 5.51 (d, 1H), 5.64 (d, 1H) 7.21~7.57 (m, 4H)
36	3000, 1710, 1485 1435, 1285, 1175 1075, 710	1.12 (t, 6H), 3.30 (q, 4H), 3.90 (d, 2H) 5.14 (s, 2H), 5.52 (d, 1H), 5.63 (d, 1H) 7.20~7.58 (m, 4H)
37	3375, 3000, 1715 1540, 1265, 1190 1155, 975, 770	2.82 (d, 3H), 3.47 (d, 2H), 4.72 (bs, 1H) 5.13 (s, 2H), 5.49 (d, 1H), 5.64 (d, 1H) 7.17~7.54 (m, 4H)
38	3390, 2995, 1720 1545, 1280, 1195 1160, 990, 755	1.13 (t, 3H), 3.02~3.34 (m, 2H) 3.48 (d, 2H), 4.68 (bs, 1H), 5.12 (s, 2H) 5.47 (d, 1H), 5.61 (d, 1H) 7.19~7.57 (m, 4H)

表 4 (その9)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
39	3400, 3005, 1705	1.13 (t, 3H), 1.52 (d, 3H)
	1550, 1275, 1190	3.04~3.37 (m, 2H), 3.47 (d, 2H)
	1160, 985, 790	4.82 (bs, 1H), 5.48 (d, 1H), 5.63 (d, 1H)
		5.80 (q, 1H), 7.17~7.53 (m, 4H)
40	3370, 3000, 1715	1.12 (d, 6H), 1.62 (d, 3H), 3.48 (d, 2H)
	1545, 1270, 1195	3.57~3.98 (m, 1H), 4.61 (bs, 1H)
	1165, 980, 775	5.47 (d, 1H), 5.62 (d, 1H), 5.80 (q, 1H)
		7.20~7.59 (m, 4H)

表 4 (その10)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
101	3000, 1700, 1410 1240, 1160, 1120 940, 800, 720	1. 25 (d, 6H), 2. 80 (s, 3H), 3. 88 (s, 2H) 4. 45 (s, 2H), 4. 80~5. 20 (m, 1H) 5. 45 (m, 1H), 5. 60 (m, 1H), 7. 10~7. 70 (m, 4H)
102	1720, 1520, 1250 1120, 1020, 780 700	3. 35 (s, 3H), 3. 50~3. 81 (m, 2H) 3. 90 (s, 2H), 4. 15~4. 50 (m, 4H) 5. 20 (bs, 1H), 4. 90 (m, 1H), 5. 60 (m, 1H) 7. 10~7. 55 (m, 4H)
103	1710, 1500, 1400 1250, 1160, 780 720	2. 85 (s, 3H), 3. 57 (s, 2H), 3. 75 (s, 3H) 3. 85 (s, 2H), 4. 49 (s, 2H), 3. 45 (s, 1H) 5. 53 (s, 1H), 7. 05~7. 60 (m, 4H)
104	3000, 1710, 1480 1410, 1240, 1100 1020, 780, 700	1. 28 (t, 3H), 2. 85 (s, 3H), 3. 58 (s, 2H) 3. 78 (s, 2H), 4. 20 (q, 2H), 4. 48 (s, 2H) 4. 45 (m, 1H), 5. 52 (m, 1H), 7. 05~7. 60 (m, 4H)

表 4 (その11)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
105	3350, 1710, 1540 1260, 1070, 790 700	1.49 (d, 3H), 3.58 (s, 2H), 3.65 (s, 3H) 3.85 (s, 2H), 4.60~5.20 (m, 1H) 5.45 (m, 1H), 5.63 (m, 1H) 7.10~7.50 (m, 4H)
106	3450, 1720, 1610 1450, 1400, 1300 1050, 710	3.90 (s, 2H), 5.10 (bs, 4H), 5.50 (m, 1H) 5.63 (m, 1H), 7.15~7.75 (m, 4H)
107	3400, 1600, 1400 1320, 1080, 800 720	1.49 (d, 3H), 3.86 (s, 2H), 5.22 (bs, 2H) 5.49 (m, 1H), 5.61 (m, 1H), 5.78 (q, 1H) 7.10~7.60 (m, 4H)
108	2900, 1700, 1480 1400, 1180, 770 700	1.09 (t, 3H), 2.91 (s, 3H), 3.32 (q, 2H) 3.88 (s, 2H), 5.15 (s, 2H), 5.49 (m, 1H) 5.62 (m, 1H), 7.15~7.75 (m, 4H)
109	3300, 1780, 1720 1500, 1390, 1300 1200, 1080, 780 720	2.39 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 5.15 (s, 2H) 5.50 (m, 1H), 5.62 (m, 1H) 7.10~7.60 (m, 4H), 8.25 (bs, 1H)

表 4 (その12)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 1 0	3450, 2950, 1720 1650, 1450, 1400 1260, 1200, 1050 750, 700	3.47 (s, 2H), 5.00 (bs, 2H), 5.10 (s, 2H) 5.47 (m, 1H), 5.63 (m, 1H) 7.10~7.60 (m, 4H)
1 1 1	1720, 1400, 1260 1200, 1060, 980 780	2.95 (s, 6H), 3.48 (s, 2H), 5.15 (s, 2H) 5.45 (m, 1H), 5.65 (m, 1H) 7.20~7.50 (m, 4H)
1 1 2	3350, 1720, 1540 1270, 1200	1.51 (d, 3H), 2.78 (d, 3H), 3.47 (s, 2H) 4.73 (bs, 1H), 5.45 (m, 1H), 5.60 (m, 1H) 5.81 (q, 1H), 7.15~7.60 (m, 4H)
1 1 3	3550, 3400, 1740 1620, 1420, 1350 1070	3.56 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 4.97 (bs, 2H) 5.08 (s, 2H), 5.45 (m, 1H), 5.52 (m, 1H) 7.12~7.55 (m, 4H)
1 1 4	3350, 3000, 1710 1530, 1260, 1020 800, 700	1.15 (t, 3H), 3.05~3.45 (m, 2H) 3.60 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 5.00 (bs, 1H) 5.12 (s, 2H), 5.48 (m, 1H), 5.55 (m, 1H) 7.20~7.70 (m, 4H)

表 4 (その13)

化 合 物 No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 1 5	2950, 1720, 1500	2.92 (s, 6H), 3.58 (s, 2H), 3.85 (s, 2H)
	1400, 1200, 1060	5.22 (s, 2H), 5.48 (m, 1H), 5.65 (m, 1H)
	770, 700	7.10~7.60 (m, 4H)
1 1 6	2950, 1780, 1490	3.45 (dd, 2H), 3.80 (s, 2H)
	1430, 1260, 1080	4.35 (dd, 2H), 4.43 (s, 2H)
	1040, 800, 700	5.52 (m, 1H), 5.62 (m, 1H)
		7.10~7.60 (m, 4H)

(表2の化合物(VIIa)、化合物(VIIb)および化合物(VIIc)の製造例)

製造実施例3

メチル N- [3- (1, 1, 1-トリクロロ-3, 4-エポキシブタン-3-イル) ベンジル] カーバメート (化合物No. 41) の製造

メチル N- [3- (1, 1, 1-トリクロロ-3-ブテン-3-イル) ベンジル] カーバメート1.30g (4.0ミリモル) を塩化メチレン30mlに溶解し、りん酸水素二ナトリウム0.01g、70%m-クロロ過安息香酸1.50g (6.1ミリモル) を順次加え、室温で36時間攪拌した。次に、塩化メチレン層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 3) で精製し、メチル N- [3- (1, 1, 1-トリクロロ-3, 4-エポキシブタン-3-イル) ベンジル] カーバメート1.12g (収率82%) を得た。このものの分析値を表5 (その1) に示す。

同様に表2記載のその他の化合物を製造実施例3に記載した方法に準じて製造した。これらのものの分析値を表5の (その1) ~ (その12) に示す。

(以下余白)

表 5 (その1)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
41	3350, 2975, 1715	2.95 (d, 1H), 3.22 (d, 1H), 3.38 (d, 2H)
	1520, 1250, 1120	3.70 (s, 3H), 4.38 (d, 2H), 5.02 (bs, 1H)
	1020, 725	7.13~7.62 (m, 4H)
42	3345, 2970, 1700	1.23 (t, 3H), 2.96 (d, 1H), 3.22 (d, 1H)
	1520, 1245, 1135	3.38 (d, 2H), 4.16 (q, 2H), 4.36 (d, 2H)
	1035, 770, 695	5.15 (bs, 1H), 7.12~7.59 (m, 4H)
43	3375, 2995, 1720	0.93 (t, 3H), 1.41~1.87 (m, 2H)
	1540, 1270, 1150	2.97 (d, 1H), 3.22 (d, 1H), 3.40 (d, 2H)
	1055, 715	4.04 (t, 2H), 4.37 (d, 2H), 5.06 (bs, 1H)
		7.12~7.60 (m, 4H)
44	3350, 2800, 1700	1.25 (d, 6H), 2.98 (d, 1H), 3.24 (d, 1H)
	1540, 1270, 1150	3.40 (d, 2H), 4.36 (d, 2H)
	1035, 725	4.79~5.18 (m, 2H), 7.11~7.61 (m, 4H)
45	3375, 2800, 1725	0.91 (t, 3H), 1.13~1.78 (m, 4H)
	1550, 1270, 1155	2.96 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 3.38 (d, 2H)
	1060, 725	4.06 (t, 2H), 4.34 (d, 2H), 5.18 (bs, 1H)
		7.13~7.62 (m, 4H)

表 5 (その2)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
46	3390, 3000, 1740 1540, 1265, 1160 1065, 1020, 725	0.92 (d, 6H), 1.71~2.09 (m, 1H) 2.98 (d, 1H), 3.22 (d, 1H), 3.38 (d, 2H) 3.88 (d, 2H), 4.37 (d, 2H), 5.12 (bs, 1H) 7.11~7.57 (m, 4H)
47	3360, 2975, 1705 1515, 1365, 1045 1165, 705	1.47 (s, 9H), 2.97 (d, 1H), 3.21 (d, 1H) 3.38 (d, 2H), 4.30 (d, 2H), 4.94 (bs, 1H) 7.18~7.63 (m, 4H)
48	3390, 3095, 1735 1540, 1505, 1225 1050, 780, 715	2.97 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 3.39 (d, 2H) 4.42 (d, 2H), 5.50 (bs, 1H) 6.98~7.64 (m, 9H)
49	3345, 2960, 1720 1525, 1430, 1240 1135, 1040, 700	2.98 (d, 1H), 3.24 (d, 1H), 3.40 (d, 2H) 3.69 (dd, 2H), 4.28~4.48 (m, 4H) 5.20 (bs, 1H), 7.12~7.55 (m, 4H)
50	3350, 2950, 1740 1535, 1240, 1150 1035, 820, 710	2.95 (d, 1H), 3.23 (d, 1H), 3.38 (d, 2H) 4.42 (d, 2H), 4.74 (s, 2H), 5.56 (bs, 1H) 7.15~7.56 (m, 4H)

表 5 (その3)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
51	3355, 3000, 1715	1.46 (d, 3H), 2.98 (d, 1H), 3.23 (d, 1H)
	1540, 1460, 1260	3.40 (d, 2H), 4.65 (s, 3H),
	1205, 1080, 715	4.68~5.14 (m, 2H), 7.14~7.53 (m, 4H)
52	3390, 3030, 1735	1.21 (t, 3H), 1.46 (d, 3H), 2.98 (d, 1H)
	1550, 1355, 1270	3.23 (d, 1H), 3.40 (d, 2H), 4.08 (q, 2H)
	1085, 725	4.67~5.12 (m, 2H), 7.18~7.57 (m, 4H)
53	2960, 1710, 1480	2.84 (s, 3H), 2.99 (d, 1H), 3.23 (d, 1H)
	1295, 1240, 1145	3.40 (d, 2H), 3.78 (s, 3H), 4.49 (s, 2H)
	770, 705	7.12~7.58 (m, 4H)
54	2995, 1700, 1485	1.29 (t, 3H), 2.83 (s, 3H), 2.98 (d, 1H)
	1415, 1240, 1150	3.23 (d, 1H), 3.39 (d, 2H), 4.20 (q, 2H)
	775, 715	4.48 (s, 2H), 7.08~7.50 (m, 4H)
55	2800, 1715, 1485	1.05 (t, 3H), 2.99 (d, 1H), 3.21 (d, 1H)
	1450, 1420, 1265	3.09~3.40 (m, 2H), 3.39 (d, 2H)
	1155, 780, 715	3.76 (s, 3H), 4.49 (s, 2H)
		7.13~7.53 (m, 4H)

表 5 (その4)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
56	2995, 2945, 1700	1.28 (t, 3H), 2.98 (d, 1H), 3.19 (d, 1H)
	1475, 1420, 1240	3.31 (s, 3H), 3.37 (d, 2H), 4.19 (q, 2H)
	1120, 775, 710	4.56 (s, 2H), 7.09~7.52 (m, 4H)
57	3360, 2985, 1715	2.93 (d, 2H), 2.98 (d, 1H), 3.16 (d, 1H)
	1535, 1260, 1200	3.70 (s, 3H), 4.37 (d, 2H), 5.04 (bs, 1H)
	1065, 710	7.17~7.52 (m, 4H)
58	3375, 3010, 1725	1.26 (t, 3H), 2.93 (d, 2H), 3.00 (d, 1H)
	1540, 1275, 1220	3.18 (d, 1H), 4.16 (q, 2H), 4.39 (d, 2H)
	1200, 1160, 715	4.98 (bs, 1H), 7.18~7.52 (m, 4H)
59	3350, 2995, 1715	1.22 (t, 3H), 1.47 (d, 3H), 2.93 (d, 2H)
	1535, 1260, 1205	3.01 (d, 1H), 3.18 (d, 1H), 4.09 (q, 2H)
	1180, 1065, 710	4.71~5.18 (m, 2H), 7.15~7.53 (m, 4H)
60	2990, 1715, 1495	2.83 (s, 3H), 2.93 (d, 2H), 3.00 (d, 1H)
	1405, 1270, 1200	3.17 (d, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.48 (s, 2H)
	1160, 960, 775	7.12~7.52 (m, 4H)

表 5 (その5)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
61	3360, 2980, 1730 1535, 1440, 1260 1200, 710	2.84 (d, 1H), 3.02~3.31 (m, 3H) 3.70 (s, 3H), 3.78 (d, 1H), 3.95 (d, 1H) 4.38 (d, 2H), 5.00 (bs, 1H) 7.19~7.51 (m, 4H)
62	3345, 2985, 1705 1520, 1425, 1250 1035, 700	1.24 (t, 3H), 2.82 (d, 1H) 2.98~3.28 (m, 3H), 3.76 (d, 1H) 3.94 (d, 1H), 4.15 (q, 2H), 4.36 (d, 2H) 5.01 (bs, 1H), 7.19~7.50 (m, 4H)
63	3350, 2980, 1705 1525, 1250, 1140 1040, 780, 700	1.25 (t, 3H), 2.49~3.86 (m, 8H) 4.15 (q, 2H), 4.36 (d, 2H), 5.05 (bs, 1H) 7.18~7.49 (m, 4H)
64	3400, 2990, 1730 1540, 1270, 1145 990, 785, 715	2.81 (d, 3H), 2.98 (d, 1H), 3.23 (d, 1H) 3.38 (d, 2H), 4.80 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.19~7.60 (m, 4H)
65	3370, 2995, 1710 1535, 1260, 1030 785, 710	1.11 (t, 3H), 2.97 (d, 1H) 3.06~3.32 (m, 3H), 3.38 (d, 2H) 4.88 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.19~7.58 (m, 4H)

表 5 (その6)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
66	3375, 2985, 1720 1535, 1265, 1145 1055, 780, 710	0.91 (t, 3H), 1.30~1.74 (m, 2H) 2.98 (d, 1H), 3.04~3.31 (m, 3H) 3.38 (d, 2H), 4.90 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.20~7.61 (m, 4H)
67	3360, 2995, 1715 1535, 1330, 1250 1085, 710	1.17 (d, 6H), 2.98 (d, 1H), 3.24 (d, 1H) 3.39 (d, 2H), 3.60~4.05 (m, 1H) 4.68 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.21~7.60 (m, 4H)
68	3355, 2980, 1715 1535, 1470, 1250 1145, 780, 710	0.91 (t, 3H), 1.12~1.75 (m, 4H) 2.98 (d, 1H), 3.06~3.32 (m, 3H) 3.38 (d, 2H), 4.90 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.20~7.62 (m, 4H)
69	3390, 3000, 1735 1520, 1280, 1220 1085, 785, 715	1.32 (s, 9H), 2.98 (d, 1H), 3.23 (d, 1H) 3.38 (d, 2H), 4.76 (bs, 1H), 5.06 (s, 2H) 7.21~7.63 (m, 4H)

表 5 (その7)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
70	3350, 3070, 1725 1610, 1535, 1450 1225, 1060, 705	2.98 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 3.39 (d, 2H) 5.15 (s, 2H), 6.85 (bs, 1H) 6.92~7.64 (m, 9H)
71	3375, 2990, 1735 1540, 1260, 1205 790, 745, 715	2.98 (d, 1H), 3.22 (d, 1H), 3.39 (d, 2H) 3.41~3.72 (m, 4H), 5.11 (s, 2H) 5.32 (bs, 1H), 7.22~7.63 (m, 4H)
72	3400, 3025, 1725 1550, 1265, 1215 1085, 1020, 720	1.12 (t, 3H), 1.51 (d, 3H) 2.94~3.35 (m, 4H), 3.40 (d, 2H) 4.72 (bs, 1H), 5.79 (q, 1H) 7.20~7.61 (m, 4H)
73	3380, 3005, 1725 1540, 1365, 1335 1260, 1090, 720	1.12 (dd, 6H), 1.50 (d, 3H), 2.98 (d, 1H) 3.23 (d, 1H), 3.40 (d, 2H) 3.61~3.98 (m, 1H), 4.60 (bs, 1H) 5.80 (q, 1H), 7.19~7.62 (m, 4H)
74	3375, 2990, 1735 1535, 1260, 1145 985, 800, 715	0.85 (t, 3H), 1.66~2.01 (m, 2H) 2.77 (d, 3H), 2.98 (d, 1H), 3.23 (d, 1H) 3.38 (d, 2H), 4.71 (bs, 1H), 5.59 (t, 1H) 7.19~7.54 (m, 4H)

表 5 (その8)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
75	2945, 1710, 1495 1400, 1335, 1185 1050, 770, 705	2.93 (s, 6H), 2.98 (d, 1H), 3.22 (d, 1H) 3.39 (d, 2H), 5.12 (s, 2H) 7.20~7.54 (m, 4H)
76	3000, 1710, 1575 1490, 1435, 1280 1180, 775, 710	1.12 (td, 6H), 2.99 (d, 1H) 3.12~3.48 (m, 5H), 5.16 (d, 2H) 7.24~7.66 (m, 4H)
77	3390, 2970, 1715 1535, 1260, 1190 1145, 995, 705	2.82 (d, 3H), 3.01 (d, 2H), 3.08 (d, 1H) 3.17 (d, 1H), 4.73 (bs, 1H), 5.12 (s, 2H) 7.21~7.58 (m, 4H)
78	3375, 3000, 1735 1540, 1270, 1200 1095, 1010, 715	1.13 (t, 3H), 2.94 (d, 2H), 3.01 (d, 1H) 3.06~3.36 (m, 3H), 4.75 (bs, 1H) 5.11 (s, 2H), 7.22~7.60 (m, 4H)
79	3375, 3000, 1720 1535, 1270, 1200 1070, 1015, 710	1.11 (t, 3H), 1.51 (d, 3H), 2.93 (d, 2H) 3.02 (d, 1H), 3.09~3.38 (m, 3H) 4.67 (bs, 1H), 5.79 (q, 1H) 7.18~7.60 (m, 4H)
80	3375, 3005, 1720 1540, 1270, 1210 1090, 965, 715	1.12 (dd, 6H), 1.50 (d, 3H), 2.95 (d, 2H) 3.02 (d, 1H), 3.18 (d, 1H) 3.59~3.98 (m, 1H), 4.56 (bs, 1H), 5.81 (q, H), 7.19~7.61 (m, 4H)

表 5 (その9)

化 合 物 No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 1 7	3000, 1700, 1480 1400, 1240, 1150 1120, 780, 710	1. 25 (d, 6H), 2. 80 (s, 3H), 2. 98 (d, 1H) 3. 22 (d, 1H), 3. 36 (s, 2H), 4. 45 (s, 2H) 4. 80~5. 20 (m, 1H), 7. 10~7. 60 (m, 4H)
1 1 8	3350, 2950, 1720 1540, 1260, 1130 1060, 780, 720	2. 96 (d, 1H), 3. 22 (d, 1H), 3. 40 (s, 5H) 3. 50~3. 80 (m, 2H), 4. 15~4. 50 (m, 4H) 5. 15 (bs, 1H), 7. 10~7. 60 (m, 4H)
1 1 9	1720, 1500, 1410 1240, 1160, 780 720	2. 70~3. 00 (m, 4H), 3. 00~3. 25 (m, 3H) 3. 75 (s, 3H), 3. 80~3. 95 (m, 2H) 4. 48 (s, 2H), 7. 00~7. 60 (m, 4H)
1 2 0	3000, 1700, 1480 1410, 1240, 1150 1020, 770, 700	1. 28 (t, 3H), 2. 70~2. 98 (m, 4H) 3. 00~3. 20 (m, 3H), 3. 60~4. 05 (m, 2H) 4. 19 (q, 2H), 4. 49 (s, 2H) 7. 05~7. 60 (m, 4H)
1 2 1	3350, 1710, 1520 1250, 1070, 790 700	1. 49 (d, 3H), 2. 85 (d, 1H) 3. 00~3. 30 (m, 3H), 3. 65 (s, 3H) 3. 78 (d, 2H), 4. 40~5. 30 (m, 2H) 7. 20~7. 60 (m, 4H)

表 5 (その10)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 2 2	3450, 1720, 1610 1450, 1400, 1320 1050, 710	2.96 (d, 1H), 3.21 (d, 1H), 3.41 (s, 2H) 4.98 (bs, 2H), 5.11 (s, 2H) 7.20~7.65 (m, 4H)
1 2 3	3400, 1600, 1400 1320, 1080, 800 720	1.52 (d, 3H), 2.97 (d, 1H), 3.22 (d, 1H) 3.40 (s, 2H), 5.05 (bs, 2H), 5.76 (q, 1H) 7.21~7.65 (m, 4H)
1 2 4	2900, 1710, 1490 1410, 1180, 770 710	1.22 (t, 3H), 2.95 (s, 3H), 3.01 (d, 1H) 3.20~3.50 (m, 5H), 5.15 (s, 2H) 7.20~7.70 (m, 4H)
1 2 5	3300, 1770, 1720 1500, 1390, 1300 1200, 1090, 780 720	2.40 (s, 3H), 2.95 (d, 1H), 3.22 (d, 1H) 3.40 (s, 2H), 5.18 (s, 2H) 7.18~7.70 (m, 4H), 8.00 (bs, 1H)
1 2 6	3450, 1720, 1610 1450, 1400, 1340 1260, 1200, 1050 1000, 800, 750 700, 530	2.95 (s, 2H), 3.00 (d, 1H), 3.16 (d, 1H) 4.90 (bs, 2H), 5.10 (s, 2H) 7.22~7.60 (m, 4H)

表 5 (その11)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 2 7	2900, 1720, 1500 1410, 1370, 1270 1200, 1070, 960 770, 710	2.95 (s, 6H), 3.00~3.30 (m, 4H) 5.12 (s, 2H), 7.20~7.60 (m, 4H)
1 2 8	3400, 1720, 1540 1260, 1190, 960	1.51 (d, 3H), 2.75 (d, 3H), 2.92 (s, 2H) 3.00 (d, 1H), 3.17 (d, 1H), 4.75 (bs, 1H) 5.80 (q, 1H), 7.18~7.60 (m, 4H)
1 2 9	3550, 3400, 1740 1610, 1410, 1340 1060, 920, 800 740	2.85 (d, 1H), 3.00~3.40 (m, 3H) 3.85 (dd, 2H), 4.95 (bs, 2H) 5.10 (s, 2H), 7.20~7.70 (m, 4H)
1 3 0	3350, 3000, 1720 1530, 1250, 1020 800, 700	1.25 (t, 3H), 2.82 (d, 1H) 3.00~3.40 (m, 5H), 3.85 (dd, 2H) 4.80 (bs, 1H), 5.10 (s, 2H) 7.20~7.60 (m, 4H)

表 5 (その12)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
1 3 1	2950, 1710, 1400	2. 85 (d, 1H), 2. 95 (s, 6H)
	1160, 1200, 760	3. 05~3. 40 (m, 3H), 3. 86 (d, 2H)
	700	5. 15 (s, 2H), 7. 10~7. 70 (m, 4H)
1 3 2	1750, 1590, 1450	3. 00 (d, 1H), 3. 20 (d, 1H)
	1280, 1200, 1040	3. 30~3. 50 (m, 4H), 4. 31 (dd, 2H)
	1000, 990, 800	4. 45 (s, 2H), 7. 10~7. 70 (m, 4H)
	700, 620	

(表3の化合物(VIII a)および化合物(VIII b)の製造例)

製造実施例4

エチル N- [3- (1-ブロモ-4, 4, 4-トリクロロ-2-ヒドロキシブタン-3-イル) ベンジル] カーバメート (化合物No. 81) の製造

エチル N- [3- (1, 1, 1-トリクロロ-3-ブテン-3-イル) ベンジル] カーバメート1.30g (4.0ミリモル) をテトラヒドロフラン20ml、水10mlに溶解し、N-ブロモコハク酸イミド0.85g (4.8ミリモル) を0℃で加え、その後1時間攪拌した。次に、室温に昇温した後5時間攪拌し、水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル：ヘキサン=1：3) で精製し、エチル N- [3- (1-ブロモ-4, 4, 4-トリクロロ-2-ヒドロキシブタン-3-イル) ベンジル] カーバメート0.78g (収率46%) を得た。このものの分析値を表6 (その1) に示す。

同様に表3記載のその他の化合物を製造実施例4に記載した方法に準じて製造した。これらのものの分析値を表6 (その1) ~ (その4) に示す。

(以下余白)

表 6 (その1)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
81	3450, 3360, 2995 1715, 1545, 1235 1080, 780, 710	1. 25 (t, 3H), 3. 10 (s, 1H), 3. 47 (d, 1H) 3. 63 (d, 1H), 3. 77 (d, 1H), 3. 96 (d, 1H) 4. 15 (q, 2H), 4. 38 (d, 2H), 5. 18 (bs, 1H) 7. 17~7. 59 (m, 4H)
82	3375, 2995, 1720 1535, 1265, 1070 785, 720	0. 92 (t, 3H), 1. 42~1. 85 (m, 2H) 3. 12 (s, 1H), 3. 47 (d, 1H), 3. 62 (d, 1H) 3. 77 (d, 1H), 3. 96 (d, 1H), 4. 05 (t, 2H) 4. 38 (d, 2H), 5. 06 (bs, 1H), 7. 15~7. 61 (m, 4H)
83	3370, 2985, 1710 1535, 1265, 1030 780, 705	0. 92 (t, 3H), 1. 41~1. 83 (m, 2H) 3. 15 (s, 1H), 3. 42 (d, 1H), 3. 67 (d, 1H) 3. 86 (d, 1H), 4. 03 (d, 1H), 4. 07 (t, 2H) 4. 38 (d, 2H), 5. 15 (bs, 1H) 7. 13~7. 58 (m, 4H)
84	3460, 3375, 2980 1710, 1530, 1245 1095, 770, 715	1. 25 (d, 6H), 3. 14 (s, 1H), 3. 47 (d, 1H) 3. 63 (d, 1H), 3. 78 (d, 1H), 3. 98 (d, 1H) 4. 37 (d, 1H), 4. 78~5. 19 (m, 3H) 7. 15~7. 59 (m, 4H)

表 6 (その2)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
85	3435, 3350, 2960	3.10 (s, 1H), 3.32~4.01 (m, 6H)
	1705, 1520, 1245	4.28~4.48 (m, 4H), 5.23 (bs, 1H)
	1135, 765, 700	7.20~7.61 (m, 4H)
86	3375, 2995, 1710	1.14 (t, 3H), 3.08~3.39 (m, 3H)
	1530, 1255, 1155	3.46 (d, 1H), 3.62 (d, 1H), 3.76 (d, 1H)
	1090, 1030, 710	3.96 (d, 1H), 4.75 (bs, 1H), 5.11 (s, 2H)
		7.19~7.61 (m, 4H)
87	3360, 2980, 1705	1.13 (t, 3H), 3.08~3.36 (m, 3H)
	1525, 1255, 1025	3.42 (d, 1H), 3.68 (d, 1H), 3.86 (d, 1H)
	775, 700	4.02 (d, 1H), 4.78 (bs, 1H), 5.11 (s, 2H)
		7.23~7.61 (m, 4H)
88		0.91 (t, 3H), 1.29~1.74 (m, 2H)
	3390, 2990, 1715	3.02~3.30 (m, 3H), 3.47 (d, 1H)
	1525, 1230, 1075	3.63 (d, 1H), 3.77 (d, 1H), 3.97 (d, 1H)
	790, 715	4.69 (bs, 1H), 5.11 (bs, 1H)
		7.22~7.58 (m, 4H)

表 6 (その3)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
89	3450, 3355, 2990	1. 15 (d, 6H), 3. 21 (s, 1H), 3. 48 (d, 1H)
	1710, 1520, 1245	3. 64 (d, 1H), 3. 68~4. 03 (m, 3H)
	1085, 780, 710	4. 69 (bs, 1H), 5. 10 (s, 2H)
		7. 24~7. 60 (m, 4H)
90	3475, 3345, 2980	1. 15 (d, 6H), 3. 17 (s, 1H), 3. 41 (d, 1H)
	1705, 1515, 1245	3. 54~4. 06 (m, 6H), 4. 77 (bs, 1H)
	1025, 795, 720	5. 10 (s, 2H), 7. 23~7. 60 (m, 4H)

表 6 (その4)

化合物No.	分 析 結 果	
	赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
133	3400, 2950, 1720	3.18 (s, 1H), 3.36 (s, 3H)
	1540, 1260, 1120	3.43~4.03 (m, 4H), 3.92 (d, 1H)
	1040, 920, 780	4.12~4.55 (m, 5H), 5.15 (bs, 1H)
	740	7.15~7.60 (m, 4H)

製造実施例5

3-イソプロペニルベンゾニトリル (化合物IX) の製造

メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 26.0 g (72.8ミリモル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解し、窒素気流下、室温でノルマルブチリチウムのヘキサン溶液 (1.60モル/l) 46.0 ml (73.6ミリモル) を滴下し、5分間攪拌した。次に3-シアノアセトフェノン 10.0 g (68.9ミリモル) をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解したものを滴下し、12時間攪拌した。次に飽和塩化アンモニウム水溶液、水を加え、エーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル:ヘキサン=1:30) で精製し、3-イソプロペニルベンゾニトリル 8.92 g (収率90%) を得た。この化合物 (IX) の分析値を表7に示す。

製造実施例6

3-イソプロペニルベンジルアミン (化合物XII, $R^1 = H$) の製造

窒素気流下、テトラヒドロフラン 50 ml に室温で水素化アルミニウムリチウム 0.96 g (25.3ミリモル)、塩化アルミニウム 1.1 g (8.2ミリモル) を順次加え、10分間攪拌した後、3-イソプロペニルベンゾニトリル 3.0 g (21.0ミリモル) のテトラヒドロフラン 25 ml 溶液を滴下した。室温で1時間攪拌した後、0℃で水 25 ml、10%水酸化ナトリウム水溶液 20 ml を順次滴下した。次に反応溶液をセライト濾過し、エーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジルアミン 2.78 g (収率90%) を得た。この化合物 (XII, $R^1 = H$) の分析値を表7に示す。

製造実施例7

 α -メチル-3-イソプロペニルベンジルアミン (化合物XII, $R^1 = Me$) の製造

ステップ1

3-イソプロペニルベンゾニトリル 1.4 g (9.8ミリモル) をベンゼン 30 ml に溶解し、0℃で臭化メチルマグネシウムのエーテル溶液 (3モル/l) 5 ml を加え、室温に戻した後、5時間加熱還流した。次に0℃で飽和塩化アンモニ

ウム溶液20mlを加え、室温に戻した後、30分間攪拌した。反応溶液をエーテルで抽出し、有機層を5重量%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルアセトフェノン（化合物X, R=Me）1.5g（収率96%）を得た。

ステップ2

3-イソプロペニルアセトフェノン1.5g（9.4ミリモル）、塩酸ヒドロキシルアミン0.8g（11.5ミリモル）、ピリジン1.5ml（18.5ミリモル）をエタノール30mlに溶解し、2時間加熱還流した。次に室温に戻した後、水、5重量%塩酸を加え、反応溶液をエーテルで抽出し、有機層を5重量%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルアセトフェノン オキシム1.46g（収率89%）を得た。

ステップ3

製造実施例6において3-イソプロペニルベンゾニトリルの代りに3-イソプロペニルアセトフェノン オキシムを用いたこと以外は製造実施例6と同様に操作を行ない、 α -メチル-3-イソプロペニルベンジルアミン（収率94%）を得た。この化合物（XII, R¹=Me）の分析値を表7に示す。

製造実施例8

メチル N-（3-イソプロペニルベンジル）カーバメート（化合物No. 1、17、21の原料）の製造

3-イソプロペニルベンジルアミン2.78g（18.9ミリモル）、ピリジン3.2ml（39.6ミリモル）、N, N-ジメチルアミノピリジン0.03gを塩化メチレン50mlに溶解し、0℃でクロロ炭酸メチル2.3ml（29.8ミリモル）を加え、その後2時間攪拌した。次に水、5重量%塩酸を順次加え塩化メチレンで抽出し、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去してメチル N-（3-イソプロペニルベンジル）カーバメート3.78g（収率98%）を得た。この化合物（化合物No. 1、17、21の原料）の分析値を表7に示す。

同様に表1記載の化合物No. 2~12、18、19、22、23、102、105の原料を製造実施例8に記載した方法に準じて製造した。これらのものの

構造はNMRで確認した。

製造実施例9

メチル N-メチル-N-(3-イソプロペニルベンジル) カーバメート (化合物No. 13, 20, 103の原料) の製造

メチル N-(3-イソプロペニルベンジル) カーバメート0.82g (4.0ミリモル)、ヨウ化メチル1.0ml (16.1ミリモル) をテトラヒドロフラン20mlとN, N-ジメチルホルムアミド2mlの混合溶媒に溶解し、60%水素化ナトリウム0.25g (6.3ミリモル) を加え、1時間加熱還流した。次に0℃で水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次滴下した後、エーテルで抽出し、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去してメチル N-メチル-N-(3-イソプロペニルベンジル) カーバメート0.90g (収率定量的) を得た。この化合物 (化合物No. 13, 20, 103の原料) の分析値を表7に示す。

同様に表1記載の化合物No. 14~16、101、104の原料を製造実施例9に記載した方法に準じて製造した。これらのものの構造はNMRで確認した。

製造実施例10

3-イソプロペニルベンジルアルコール (化合物XIII, $R^4 = H$) の製造
ステップ1

3-イソプロペニルベンゾニトリル2.0g (14.0ミリモル) をエタノール30mlに溶解し、20%水酸化カリウム水溶液15mlを加え、8時間加熱還流した。次に0℃で20重量%塩酸を滴下し、pHを1にした後、クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニル安息香酸 (化合物XI) 2.01g (収率89%) を得た。

ステップ2

製造実施例6において3-イソプロペニルベンゾニトリルの代りに3-イソプロペニル安息香酸を用いたこと以外は製造実施例6と同様な操作を行ない、3-イソプロペニルベンジルアルコール (収率98%) を得た。この化合物 (XIII, $R^4 = H$) の分析値を表7に示す。

製造実施例11

α -メチル-3-イソプロペニルベンジルアルコールの製造 (化合物XIII, $R^4 = Me$)

3-イソプロペニルアセトフェノン 1.5 g (9.4ミリモル) をエタノール 30ml に溶解し、0℃で水素化ホウ素ナトリウム 0.4 g (10.6ミリモル) を加え、1時間攪拌した。次に水、5重量%塩酸を順次加えクロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して α -メチル-3-イソプロペニルベンジルアルコール 1.51 g (収率99%) を得た。この化合物 (XIII, $R^4 = Me$) の分析値を表7に示す。

製造実施例12

3-イソプロペニルベンジル N-メチルカーバメート (化合物No. 24、37の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジルアルコール 0.86 g (5.8ミリモル)、炭酸カリウム 1.6 g (11.6ミリモル) をテトラヒドロフラン 15ml に溶解し、イソシアン酸メチル 0.6ml を室温で加え、20時間攪拌した。次に水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次加えエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジル N-メチルカーバメート 1.08 g (収率91%) を得た。この化合物 (化合物No. 24、37の原料) の分析値を表7に示す。

同様に表1に記載の化合物No. 25~34、38~40、107、112、114の原料を製造実施例12に記載した方法に準じて製造した。これらのものの構造はNMRで確認した。

製造実施例13

3-イソプロペニルベンジル N, N-ジエチルカーバメート (化合物No. 36の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジルアルコール 0.60 g (4.0ミリモル)、炭酸カリウム 1.1 g (8.0ミリモル)、N, N-ジメチルアミノピリジン 0.02 g、18-クラウン-6 0.02 g をアセトン 25ml に溶解し、N, N-ジエチルカルバミン酸クロリド 1.0ml (7.9ミリモル) を加え、20時間加熱還流した。次に水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次加えエーテルで抽出し、5

重量%塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジル N, N-ジエチルカーバメート 0.98 g (収率98%)を得た。この化合物(化合物No. 36の原料)の分析値を表7に示す。

同様に表1記載の化合物No. 35、111、115の原料を製造実施例13に記載した方法に準じて製造した。このものの構造はNMRで確認した。

表 7

化 合 物	分 析 結 果
	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
(IX)	2.15 (s, 3H), 5.12~5.51 (m, 2H) 7.30~7.82 (m, 4H)
(XII, R ¹ = H)	1.80 (bs, 2H), 2.15 (s, 2H), 3.82 (bs, 2H), 5.00~5.41 (m, 2H), 7.09~7.51 (m, 4H)
(XII, R ¹ = Me)	1.40 (d, 3H), 1.70 (bs, 2H), 2.14 (s, 3H), 4.11 (q, 1H), 5.01~5.43 (m, 2H), 7.12~7.57 (m, 4H)
化合物 No. 1, 17, 21の原料	2.13 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.35 (d, 2H), 4.98~5.42 (m, 2H), 7.12~ 7.49 (m, 4H)
化合物 No. 13の原料	2.15 (s, 3H), 2.96 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.48 (s, 2H), 5.03~5.46 (m, 2H), 7.13~7.51 (m, 4H)
(XIII, R ⁴ = H)	2.14 (s, 3H), 2.18 (bs, 1H), 4.71 (s, 2H), 5.01~5.42 (m, 2H), 7.13~ 7.54 (m, 4H)
(XIII, R ⁴ = Me)	1.51 (d, 3H), 1.95 (bs, 1H), 2.15 (s, 3H), 4.90 (q, 1H), 5.02~5.48 (m, 2H), 7.19~7.58 (m, 4H)
化合物 No. 24, 37 の原料	2.15 (s, 3H), 2.83 (d, 3H), 5.13 (s, 2H), 4.78 (bs, 1H), 5.03~5.43 (m, 2H), 7.17~7.53 (m, 4H)
化合物 No. 36の原料	0.98~1.32 (m, 6H), 2.15 (s, 3H), 3.01~3.52 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 5.04~5.42 (m, 2H), 7.18~7.61 (m, 4H)

製造実施例14

3-イソプロペニルベンジルクロライド (XIV, $R^4 = H$) の製造

3-イソプロペニルベンジルアルコール 2.6 g (17.6ミリモル)、トリエチルアミン 4.4 ml (35.2ミリモル) を塩化メチレン 25 ml に溶解し、0℃でメタンスルホンクロライド 2.6 ml (35.2ミリモル) を滴下し、室温で30時間攪拌した後、水を加え塩化メチレンで抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジルクロライド 3.4 g (収率85%) を得た。この化合物 (XIV, $R^4 = H$) の分析値を表8に示す。

製造実施例15

N-(3-イソプロペニルベンジル) オキサゾリドン (化合物No. 116の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジルクロライド 0.63 g (3.3ミリモル)、2-オキサゾリドン 0.58 g (6.7ミリモル) をテトラヒドロフラン 20 ml と N,N-ジメチルホルムアミド 2 ml の混合溶媒に溶解し、60%水素化ナトリウム 0.33 g (8.3ミリモル) を加え、12時間加熱還流した。次に0℃で水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次滴下した後、エーテルで抽出し、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、N-(3-イソプロペニルベンジル) オキサゾリドン 0.93 g (収率98%) を得た。この化合物 (No. 116の原料) の分析値を表8に示す。

製造実施例16

3-イソプロペニルベンジル N,N-エチルメチルカーバメート (化合物No. 108の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジル N-メチルカーバメート 0.5 g (2.4ミリモル)、ヨウ化エチル 0.3 ml (4.7ミリモル) をテトラヒドロフラン 10 ml と N,N-ジメチルホルムアミド 1 ml の混合溶媒に溶解し、60%水素化ナトリウム 0.12 g (2.9ミリモル) を加え、1時間還流した。次に0℃で水、飽和炭酸ナトリウム水溶液を順次滴下後エーテルで抽出し、有機層を飽和炭

酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジル N, N-エチルメチルカーバメート 0.7 g (収率56%)を得た。この化合物(化合物No. 108の原料)の分析値を表8に示す。

製造実施例17

3-イソプロペニルベンジルカーバメート (化合物No. 106、110、113の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジルアルコール2.0 g (13.6ミリモル) をベンゼン40mlに溶解し、イソシアン酸ナトリウム1.96 g (27.2ミリモル)、トリフルオロ酢酸2ml (27.2ミリモル) を順次加え、室温で8時間攪拌した。次に水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して3-イソプロペニルベンジルカーバメート2.25 g (収率89%)を得た。この化合物(化合物No. 106、110、113の原料)の分析値を表8に示す。

製造実施例18

3-イソプロペニルベンジル N-アセチルカーバメート (化合物No. 109の原料) の製造

3-イソプロペニルベンジルカーバメート1.0 g (5.2ミリモル) をアセチルクロライド1.9ml (26ミリモル) に溶解させ、65℃で3時間攪拌した。次に室温に戻した後、水を加え酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して3-イソプロペニルベンジル N-アセチルカーバメート0.33 g (収率27%)を得た。この化合物(化合物No. 109の原料)の分析値を表8に示す。

表 8

化 合 物	分 析 結 果
	核磁気共鳴スペクトル (ppm)
(XIV, $R^4 = H$)	2.14 (s, 3H), 4.56 (s, 2H), 5.01~5.42 (m, 2H), 7.13~7.54 (m, 4H)
化合物No. 116 の原料	2.14 (s, 3H), 3.46 (dd, 2H), 4.35 (dd, 2H), 4.45 (s, 2H), 5.23 (m, 1H), 5.26 (m, 1H), 7.11~7.58 (m, 4H)
化合物No. 108 の原料	1.10 (t, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.90 (s, 3H), 3.32 (q, 2H), 5.05~5.20 (m, 3H), 5.38 (m, 1H), 7.10~7.55 (m, 4H)
化合物No. 106, 110, 113の 原料	2.15 (s, 3H), 5.08 (bs, 4H), 5.02~5.44 (m, 2H), 7.07~7.53 (m, 4H)
化合物No. 109 の原料	2.15 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.90~5.20 (m, 3H), 5.35 (m, 1H), 7.05~7.58 (m, 4H), 8.62 (bs, 1H)

試験実施例 1～88

(1) 除草剤の調製

担体としてタルク（商品名：ジークライト）97重量部、界面活性剤としてアルキルアリールスルホン酸塩（商品名：ネオペレックス、花王アトラス（株）製）1.5重量部及びノニオン型とアニオン型の界面活性剤（商品名：ソルボール800A、東邦化学工業（株）製）1.5重量部を均一に粉碎混合して、水和剤用担体を得た。

この水和剤用担体90重量部と前記表1～表3のカーバメート誘導体10重量部を均一に粉碎混合して除草剤を得た。

(2) 生物試験（湛水土壤処理試験）

1/15500アールの磁製ポットに水田土壌を詰め、表層にノビエ、タマガヤツリ、広葉雑草（キカシグサ、コナギ）の種子を均一に播種して、2葉期の水稻を移植した。

その後、雑草の発芽時に前記（1）で得た除草剤の希釈液を所定量水面に均一滴下して処理したのち、ポットを室温内に放置して適宜撒水した。

薬液処理の20日後の除草剤効果及び稲作薬害を調査した結果を表9（その1）～（その7）に示す。なお、薬量は10アール当たりの有効成分量で示した。また水稻薬害、除草効果は、それぞれ風乾重量を測定し、以下のように表示した。

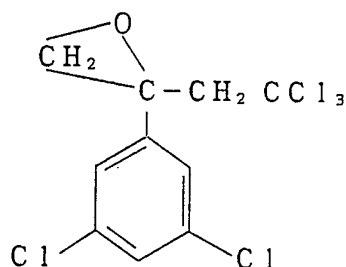
(基準)

薬害の程度	水稻薬害（対無処理区比）
0	100%
1	95～99%
2	90～94%
3	80～89%
4	60～79%
5	50～59%

除草効果の程度	除草効果 (対無処理区比)
0	100%
1	61 ~ 99%
2	21 ~ 60%
3	11 ~ 20%
4	1 ~ 10%
5	0%

試験比較例 1

試験実施例 1 において、化合物 No. 2 の代わりに、構造式



表される 2-(3,5-ジクロロフェニル)-2-(2,2,2-トリクロロエチル)オキシラン [A] (一般名: トリディファン、特公昭 53-3749 号公報) を用いたこと以外は、試験実施例 1 と同様な操作を行った。その結果を表 9 (その 4) に示す。

(以下余白)

表 9 (その1)

	除 草 剤 の 有 効 成 分	薬 量 [g/10 7-μ]	除 草 効 果		
			ノビエ	タ マ ガ ヤ ツリ	水 稲 薬 害
試験実施例 1	化合物 No. 2	50	5	5	0
試験実施例 2	化合物 No. 3	50	5	5	0
試験実施例 3	化合物 No. 9	50	5	5	0
試験実施例 4	化合物 No. 11	50	5	5	0
試験実施例 5	化合物 No. 14	50	5	5	0
試験実施例 6	化合物 No. 17	50	5	5	0
試験実施例 7	化合物 No. 22	50	5	5	0
試験実施例 8	化合物 No. 23	50	5	5	0
試験実施例 9	化合物 No. 25	50	5	5	0
試験実施例 10	化合物 No. 27	50	5	5	0
試験実施例 11	化合物 No. 35	50	5	5	0
試験実施例 12	化合物 No. 36	50	5	5	0
試験実施例 13	化合物 No. 37	50	5	5	0
試験実施例 14	化合物 No. 41	50	5	5	0
試験実施例 15	化合物 No. 42	50	5	5	1
試験実施例 16	化合物 No. 43	50	5	5	0
試験実施例 17	化合物 No. 44	50	5	5	1
試験実施例 18	化合物 No. 45	50	5	5	0
試験実施例 19	化合物 No. 47	50	5	5	0
試験実施例 20	化合物 No. 49	50	5	5	0
試験実施例 21	化合物 No. 50	50	5	5	0
試験実施例 22	化合物 No. 51	50	5	5	0
試験実施例 23	化合物 No. 52	50	5	5	0
試験実施例 24	化合物 No. 53	50	5	5	0
試験実施例 25	化合物 No. 54	50	5	5	0
試験実施例 26	化合物 No. 55	50	5	5	0
試験実施例 27	化合物 No. 57	50	5	5	1
試験実施例 28	化合物 No. 58	50	5	5	0
試験実施例 29	化合物 No. 59	50	5	5	0
試験実施例 30	化合物 No. 60	50	5	5	0

表 9 (その2)

	除草剤の有効成分	薬量 [g/10 ⁷ -ル]	除草効果		
			ノビエ	タマガヤ ツリ	水稻葉害
試験実施例31	化合物No.61	50	5	5	0
試験実施例32	化合物No.62	50	5	5	0
試験実施例33	化合物No.63	50	5	5	0
試験実施例34	化合物No.64	50	5	5	1
試験実施例35	化合物No.65	50	5	5	0
試験実施例36	化合物No.66	50	5	5	0
試験実施例37	化合物No.67	50	5	5	0
試験実施例38	化合物No.69	50	5	5	0
試験実施例39	化合物No.71	50	5	5	0
試験実施例40	化合物No.72	50	5	5	0
試験実施例41	化合物No.73	50	5	5	0
試験実施例42	化合物No.74	50	5	5	0
試験実施例43	化合物No.75	50	5	5	0
試験実施例44	化合物No.76	50	5	5	0
試験実施例45	化合物No.77	50	5	5	1
試験実施例46	化合物No.78	50	5	5	0
試験実施例47	化合物No.79	50	5	5	1
試験実施例48	化合物No.80	50	5	5	0
試験実施例49	化合物No.82	50	5	5	0
試験実施例50	化合物No.84	50	5	5	0
試験実施例51	化合物No.85	50	5	5	0
試験実施例52	化合物No.86	50	5	5	0
試験実施例53	化合物No.87	50	5	5	0
試験実施例54	化合物No.89	50	5	5	0

表 9 (その3)

	除 草 剤 の 有 効 成 分	薬 量 [g/10 7-ル]	除 草 効 果		
			ノビエ	タ マ ガ ヤ ツ リ	水 稲 薬 害
試験実施例55	化合物No.101	50	5	5	0
試験実施例56	化合物No.102	50	5	5	0
試験実施例57	化合物No.103	50	5	5	0
試験実施例58	化合物No.104	50	5	5	0
試験実施例59	化合物No.105	50	5	5	0
試験実施例60	化合物No.106	50	5	5	0
試験実施例61	化合物No.107	50	5	5	0
試験実施例62	化合物No.108	50	5	5	0
試験実施例63	化合物No.109	50	5	5	0
試験実施例64	化合物No.110	50	5	5	0
試験実施例65	化合物No.111	50	5	5	0
試験実施例66	化合物No.112	50	5	5	0
試験実施例67	化合物No.113	50	5	5	0
試験実施例68	化合物No.114	50	5	5	0
試験実施例69	化合物No.115	50	5	5	0
試験実施例70	化合物No.116	50	5	5	0
試験実施例71	化合物No.117	50	5	5	0
試験実施例72	化合物No.118	50	5	5	0
試験実施例73	化合物No.119	50	5	5	0
試験実施例74	化合物No.120	50	5	5	0
試験実施例75	化合物No.121	50	5	5	0
試験実施例76	化合物No.122	50	5	5	1
試験実施例77	化合物No.123	50	5	5	0
試験実施例78	化合物No.124	50	5	5	0
試験実施例79	化合物No.125	50	5	5	0
試験実施例80	化合物No.126	50	5	5	0
試験実施例81	化合物No.127	50	5	5	1

表 9 (その4)

	除 草 剤 の 有 効 成 分	薬 量 [g/10 7-ル]	除 草 効 果		
			ノビエ	タ マ ガ ヤ ツリ	水 稻 薬 害
試験実施例82	化合物No.128	50	5	5	0
試験実施例83	化合物No.139	50	5	5	0
試験実施例84	化合物No.130	50	5	5	0
試験実施例85	化合物No.131	50	5	5	0
試験実施例86	化合物No.132	50	5	5	0
試験実施例88	化合物No.133	50	5	5	0
試験比較例1	[A]	50	5	5	3

[A] : トリディファン (特公昭53-3749号公報)

試験実施例 89～102

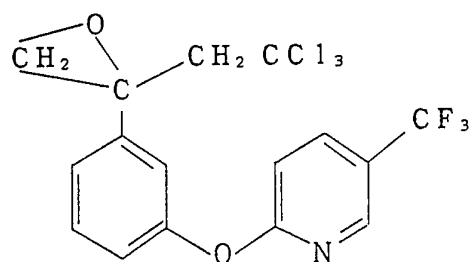
生物試験（管びん試験）

ノビエを水中にて30分減圧し、30℃、24時間インキュベートした。その後、種子から芽が1mmでる状態まで催芽した時に前記（1）で得た除草剤の希釈液をサンプル管びん（容量50ml）に分取し、催芽した種子を10粒ずつ入れ、人工気象器内（温度25℃、12時間毎に明暗）でインキュベートした。また、コントロールとしてイオン交換水のみを入れたものもインキュベートした。1週間後のノビエ茎葉部（第1葉）の長さを測定し、伸長障害率 $[(1 - \text{各薬剤における平均値} / \text{コントロールの平均値}) \times 100]$ を求めた。

その結果を50%伸長阻害濃度で表10に示す。

試験比較例 2

試験実施例 89において、化合物 No. 17の代りに、構造式



で表される [3- (5-トルフルオロメチル-2-ピリジルオキシ) フェニル] -2- (2, 2, 2-トリクロロエチル) オキシラン [B]（特開平1-508736号公報、化合物 No. 1）を用いたこと以外は、試験実施例 84 と同様な操作を行った。その結果を50%伸長阻害濃度で表10に示す。

（以下余白）

表 10

	除 草 剤 の 有 効 成 分	50%伸長阻害濃度(g/l)
試験実施例89	化合物No.17	2.44×10^{-5}
試験実施例90	化合物No.25	2.15×10^{-5}
試験実施例91	化合物No.27	7.18×10^{-5}
試験実施例92	化合物No.41	6.17×10^{-5}
試験実施例93	化合物No.42	8.21×10^{-5}
試験実施例94	化合物No.44	7.46×10^{-5}
試験実施例95	化合物No.53	8.37×10^{-5}
試験実施例96	化合物No.57	5.82×10^{-5}
試験実施例97	化合物No.64	5.35×10^{-5}
試験実施例98	化合物No.65	5.56×10^{-5}
試験実施例99	化合物No.67	3.06×10^{-5}
試験実施例100	化合物No.85	1.92×10^{-5}
試験実施例101	化合物No.87	2.70×10^{-5}
試験実施例102	化合物No.89	7.18×10^{-6}
比較試験例2	[B]	1.26×10^{-4}

[B] : 特開平1-508736号公報記載のオキシラン化合物

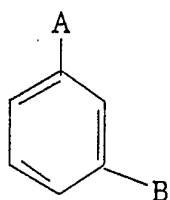
上記表9（その1）～（その4）および表10から明らかなように、本発明化合物は比較化合物に比べ水稻とノビエの属間選択性に優れかつ著しく低葉量で優れたノビエ生育抑制効果を発揮する。

また試験実施例1～88で用いた化合物は1年生広葉雑草に除草効果を示す。上記を同様に評価したところ、試験実施例9, 10, 13, 16, 17, 19, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 32, 34～41, 43, 45, 71, 81, 85で用いた化合物の除草効果の程度は5であった。

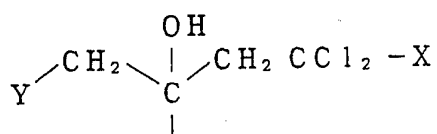
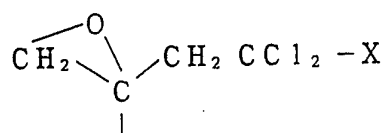
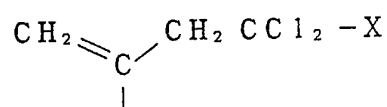
以上詳述したように本発明の新規カーバメート誘導体は、水田雑草に対して優れた除草活性を有し、かつ選択性、特に水稻とノビエの属間選択性に優れている。しかも、低葉量で水田雑草を効率よく除草することができる上、該葉量では水稻に対して薬害を与えることがない。従って、本発明のカーバメート誘導体は水稻用除草剤として極めて有用である。

請求の範囲

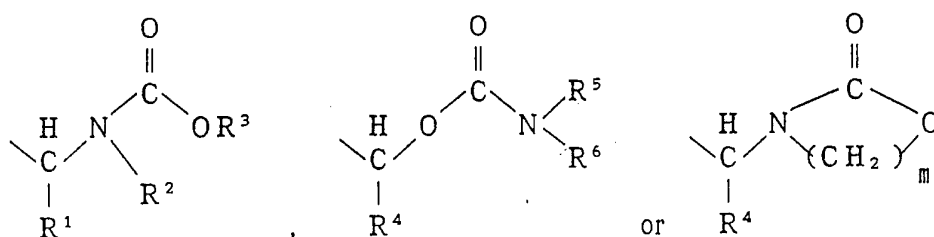
1. 一般式



(式中、Aは



を示し、Bは



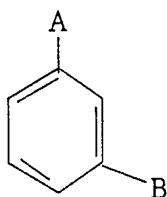
を示す。また、Xはハロゲン原子または炭素数1～4のハロアルキル基を示し、Yはハロゲン原子を示す。R¹、R⁴、R⁵は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはメトキシエチル基を示し、R³は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル

法、メトキシエチル基またはフェニル基を示し、 R^6 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、一般式 $-CO-R^7$ (R^7 =水素または炭素数1～3のアルキル基) で表される炭素数1～4のアシル基またはフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示す。) で表されるカーバメート誘導体。

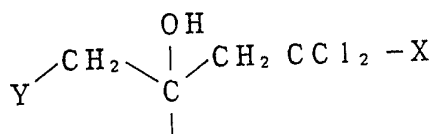
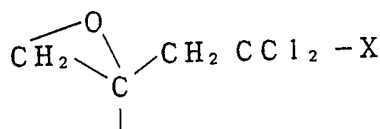
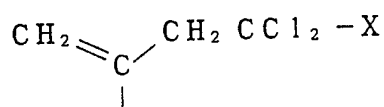
2. R^7 としての炭素数1～3のアルキル基が、メチル基、エチル基またはプロピル基である、請求の範囲1に記載のカーバメート誘導体。

3.

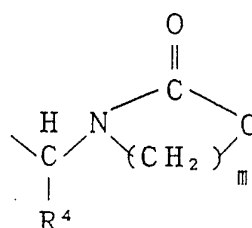
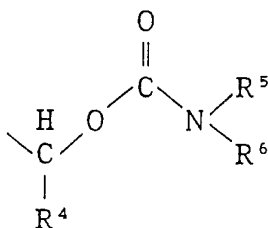
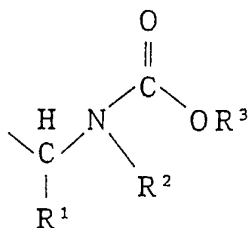
一般式



(式中、Aは



を示し、Bは



を示す。また、Xはハロゲン原子または炭素数1～4のハロアルキル基を示し、Yはハロゲン原子を示す。R¹、R⁴、R⁵は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはメトキシエチル基を示し、R³は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、メトキシエチル基またはフェニル基を示し、R⁶は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基、一般式-CO-R⁷ (R⁷=水素または炭素数1～3のアルキル基)で表される炭素数1～4のアシル基またはフェニル基を示し、mは1～4の整数を示す。)で表されるカーバメート誘導体を有効成分として含有する除草剤。

4. R⁷としての炭素数1～3のアルキル基が、メチル基、エチル基またはプロピル基である、請求の範囲9に記載の除草剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C07C271/12, 14, 64, C07D263/10, 303/16, 36, 407/10,
A61K31/27, 335, 42//C07D407/10, 263:14, 303:36)

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)

Int. Cl⁵ C07C271/12, 14, 64, C07D263/10, 303/16, 36, 407/10,
A61K31/27, 335, 42

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

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(None)	

☐ 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 document 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
September 9, 1993 (09. 09. 93)

Date of mailing of the international search report
September 28, 1993 (28. 09. 93)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. C07C271/12.14.64, C07D263/10.303/16.36.407/10.A61K31/27.335.42 // (C07D407/10.263:14.303:36)

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(IPC))

Int. Cl. C07C271/12.14.64, C07D263/10.303/16.36.407/10.A61K31/27.335.42

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

国際調査で使用了電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

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 請求の範囲の番号
	(該当文献なし)	

☐ 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」先行文献ではあるが、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

09.09.93

国際調査報告の作成日

28.09.93

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100

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)

小 沢 菊 雄

電話番号 03-3581-1101 内線

4 H 6 9 1 7

3 4 4 2