

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3887784号
(P3887784)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int.C1.

F 1

CO7D 273/01	(2006.01)	CO7D 273/01
AO1N 43/88	(2006.01)	AO1N 43/88
CO7D 413/12	(2006.01)	CO7D 413/12
CO7D 417/14	(2006.01)	CO7D 417/14

請求項の数 16 (全 96 頁)

(21) 出願番号 特願平7-506205
 (86) (22) 出願日 平成6年7月29日(1994.7.29)
 (65) 公表番号 特表平10-507998
 (43) 公表日 平成10年8月4日(1998.8.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/002533
 (87) 国際公開番号 WO1995/004728
 (87) 国際公開日 平成7年2月16日(1995.2.16)
 審査請求日 平成13年3月30日(2001.3.30)
 (31) 優先権主張番号 P4326908.7
 (32) 優先日 平成5年8月11日(1993.8.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 P4408005.0
 (32) 優先日 平成6年3月10日(1994.3.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 302063961
 バイエル・クロップサイエンス・アクチエ
 ンゲゼルシヤフト
 ドイツ40789モンハイム・アルフレー
 トーノベルーシュトラーセ50
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 クリュガー, ベルント-ビーラント
 ドイツ連邦共和国デ—51467ベルギ
 ツシユグラートバツハ・アムフォレント5
 2
 (72) 発明者 アスマン, ルツツ
 ドイツ連邦共和国デ—23701オイテ
 イン・アイヒプラット2

最終頁に続く

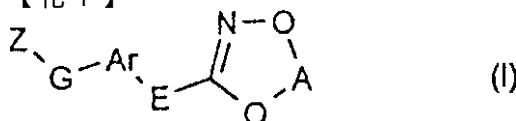
(54) 【発明の名称】置換アザジオキサシクロアルケン及びその殺菌・殺カビ剤としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 一般式(I)

【化1】



式中、Aは隨時ハロゲンまたは各々炭素原子1~4個を有するアルキルもしくはハロゲノアルキルで置換されていてもよい炭素原子1~3個を有するアルカンジイルを表わし、Arは各々の場合に隨時置換されていてもよいフェニレンまたはナフチレンを表わすか、あるいは5または6環の員を有し、その少なくとも1個が酸素、硫黄または窒素を表わし、かつ適當ならば1個または2個の環員が更に窒素を表わすヘテロアリーレンを表わし、ここに可能である置換基はハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、各々炭素原子1~6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各々炭素原子2~6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニル、アルケニルオキシまたはアルキニルオキシ、各々炭素原子1~6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1~13個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各々炭素原子2~6個及

10

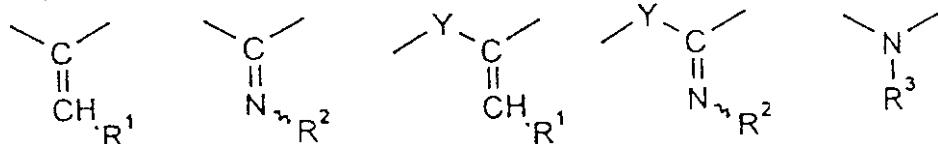
20

び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 13 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各々個々のアルキル部分に炭素原子 1 ~ 6 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、或いは各々炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々隨時ハロゲン及び / または炭素原子 1 ~ 4 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び / または炭素原子 1 ~ 4 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 9 個を有するハロゲノアルキルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で 1 または多置換されていてもよい各々の場合に 2 値のアルキレンまたはジオキシアルキレンから選ばれ、

10

E は基

【化 2】

の 1 つを表わし、ここで Y は酸素、メチレン (CH2) またはアルキルイミノ (N - R) を表わし、R は炭素原子 1 ~ 6 個を有するアルキルを表わし、

R¹ は水素、ハロゲン、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々隨時ハロゲン、シアノまたは C₁ ~ C₄-アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、

20

R² は水素、アミノ、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々隨時ハロゲン、シアノまたは C₁ ~ C₄-アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、そして

R³ は水素、シアノを表わすか、各々炭素原子 6 個までを有し、かつ各々隨時ハロゲン、シアノまたは C₁ ~ C₄-アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルケニルまたはアルキニルを表わすか、或いはシクロアルキル部分に炭素原子 3 ~ 6 個及び適當ならばアルキル部分に炭素原子 1 ~ 4 個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキルを表わし、その際にこれらのシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキル基の各々は隨時ハロゲン、シアノ、カルボキシル、C₁ ~ C₄-アルキルまたは C₁ ~ C₄-アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよく、

30

G が単結合、酸素を表わすか、各々炭素原子 4 個までを有し、かつ各々隨時ハロゲン、ヒドロキシル、C₁ ~ C₄-アルキル、C₁ ~ C₄-ハロゲノアルキルまたは C₃ ~ C₆-シクロアルキルで置換されていてもよいアルカンジイル、アルケンジイル、オキサアルケンジイル、アルキンジイルを表わすか、或いは基

-Q - C Q -、 -C Q - Q -、 -C H₂ - Q -、 -Q - C H₂ -、 -C Q - Q - C H₂ -、-C H₂ - Q - C Q -、 -Q - C Q - C H₂ -、 -Q - C Q - Q - C H₂ -、 -N = N -、 -S (O)_n -、 -C H₂ - S (O)_n -、 -C Q -、 -S (O)_n - C H₂ -、

40

-C (R⁴) = N - O -、 -C (R⁴) = N - O - C H₂ -、 -N (R⁵) -、-C Q - N (R⁵) -、 -N (R⁵) - C Q -、 -Q - C Q - N (R⁵) -、-N = C (R⁴) - Q - C H₂ -、 -C H₂ - O - N = C (R⁴) -、 -N (R⁵) - C Q - Q -、 -C Q - N (R⁵) --C Q - Q -、 -N (R⁵) - C Q - Q - C H₂ -、 -C Q - C H₂ -または -N = N - C (R⁴) = N - O -の 1 つを表わし、ここで n は 0、1 または 2 の数を表わし、Q は酸素または硫黄を表わし、

R⁴ は水素、シアノを表わすか、各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々隨時ハロゲン、シアノまたは C₁ ~ C₄-アルコキシで置換されていてもよいアルキル、ア

50

ルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わすか、或いは随時ハロゲン、シアノ、カルボキシル、C₁～C₄-アルキルまたはC₁～C₄-アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子3～6個を有するシクロアルキルを表わし、そして

R⁵は水素、ヒドロキシル、シアノを表わすか、随時ハロゲン、シアノまたはC₁～C₄-アルコキシで置換されていてもよい炭素原子1～6個を有するアルキルを表わすか、或いは随時ハロゲン、シアノ、カルボキシル、C₁～C₄-アルキルまたはC₁～C₄-アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子3～6個を有するシクロアルキルを表わし、そして

Zは随時ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、アミノ、C₁～C₄-アルコキシ、C₁～C₄-アルキルチオ、C₁～C₄-アルキルスルフイニルまたはC₁～C₄-アルキルスルホニル（各々随時ハロゲンで置換されていてもよい）で置換されていてもよい炭素原子1～8個を有するアルキルを表わすか、各々炭素原子8個までを有し、かつ各々随時ハロゲンで置換されていてもよいアルケニルまたはアルキニルを表わすか、随時ハロゲン、シアノ、カルボキシル、フェニル（随時ハロゲン、シアノ、C₁～C₄-アルキル、C₁～C₄-ハロゲノアルキル、C₁～C₄-アルコキシまたはC₁～C₄-ハロゲノアルコキシで置換されていてもよい）、C₁～C₄-アルキルまたはC₁～C₄-アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子3～6個を有するシクロアルキルを表わすか、或いは各々の場合に随時置換されていてもよいフェニル、ナフチルまたは5または6環の員を有し、その少なくとも1個が酸素、硫黄または窒素を表わし、かつ適当ならば1個または2個の環員が更に窒素を表わす（随時ベンゾ融合されていてもよい）複素環式基を表わし、

ここで他の可能である置換基は好ましくは酸素（2個の対の水素原子に対する置換基として）、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、各々炭素原子1～6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフイニルまたはアルキルスルホニル、各々炭素原子2～6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各々炭素原子1～6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～13個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフイニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各々炭素原子2～6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～13個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各々個々のアルキル部分に炭素原子1～6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各々炭素原子1～6個を有し、かつ各々随時ハロゲン及び/または炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び/または炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよい各々の場合に2価のアルキレンまたはジオキシアルキレン、或いは炭素原子3～6個を有するシクロアルキル、各々3～7環の員を有し、各々の場合にその1～3個が同一もしくは相異なるヘテロ原子、殊に窒素、酸素及び/または硫黄である複素環式基または複素環式メチル、並びに各々随時フェニル部分においてハロゲン、シアノ、ニトロ、カルボキシル、カルバモイル及び/または炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び/または炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル及び/または炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルコキシ及び/または炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシ及び/または各々炭素原子5個までを有するアルキルカルボニルまたはアルコキシカルボニルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいフェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオ

10

20

30

40

50

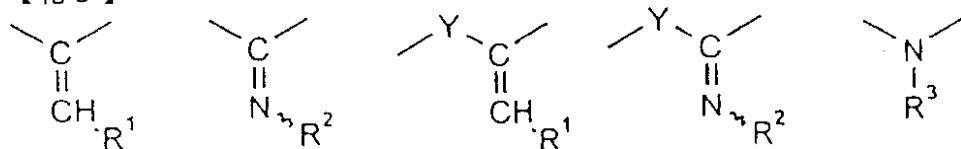
キシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシから選ばれる、
のアザジオキサシクロアルケン。

【請求項 2】

Aが各々隨時フッ素、塩素、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルで置換されていてもよいメチレンまたはジメチレン(エタン-1, 2-ジイル)を表わし、A_rが各々の場合に隨時置換されていてもよいオルト-、メタ-もしくはパラ-フェニレンを表わすか、或いはフランジイル、チオフエンジイル、ピロールジイル、ピラゾールジイル、トリアゾールジイル、オキサゾールジイル、イソキサゾールジイル、チアゾールジイル、イソチアゾールジイル、オキサジアゾールジイル、チアジアゾールジイル、ピリジンジイル、ピリミジンジイル、ピリダジンジイル、ピラジンジイル、1, 3, 4-トリアジンジイルまたは1, 2, 3-トリアジンジイルを表わし、ここに可能な置換基は殊にフッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、メチルスルフィニルまたはメチルスルホニルから選ばれ、

Eが基

【化3】



の1つを表わし、

ここにYが酸素、メチレン(CH₂)またはアルキルイミノ(N-R)を表わし、

Rがメチル、エチル、n-もしくはi-プロピルまたはn-、i-もしくはs-ブチルを表わし、

R¹が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノを表わすか、或いは各々隨時フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルアミノ、エチルアミノまたはジメチルアミノを表わし、R²が水素、アミノ、シアノを表わすか、或いは各々隨時フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、メトキシ、エトキシ、メチルアミノ、エチルアミノまたはジメチルアミノを表わし、そして

R³が水素、シアノを表わすか、各々隨時フッ素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、n-もしくはi-プロピルまたはn-、i-もしくはs-ブチルを表わすか、アリルまたはプロパルギルを表わすか、或いは各々隨時フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチルまたはシクロヘキシルメチルを表わし、

Gが単結合、酸素を表わすか、各々隨時フッ素、塩素、ヒドロキシル、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、トリフルオロメチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルで置換されていてもよいメチレン、ジメチレン(エタン-1, 2-ジイル)、エテン-1, 2-ジイル、エチエン-1, 2-ジイルを表わすか、或いは基

-Q-CQ-、-CQ-Q-、-CH₂-Q-、-Q-CH₂-、-CQ-Q-CH₂-、

-CH₂-Q-CQ-、-Q-CQ-CH₂-、-Q-CQ-Q-CH₂-、-N=N-、-S(O)_n-、-CH₂-S(O)_n-、-CQ-、-S(O)_n-CH₂-、

-C(R⁴)=N-O-、-C(R⁴)=N-O-CH₂-、-N(R⁵)-、

-CQ-N(R⁵)-、-N(R⁵)-CQ-、-Q-CQ-N(R⁵)-、

-N=C(R⁴)-Q-CH₂-、-CH₂-O-N=C(R⁴)-、-N(R⁵)-CQ-Q-、-CQ-N(R⁵)

-CQ-Q-、-N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-、-CQ-CH₂または-N=N-(R⁴)=N-O-

の1つを表わし、

ここにnが0、1または2の数を表わし、

Qが酸素または硫黄を表わし、

10

20

30

40

50

R^4 が水素、シアノを表わすか、各々隨時フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、 n -、*i*-もしくは*s*-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノまたはジエチルアミノを表わすか、或いは各々隨時フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わし、そして

R^5 が水素、ヒドロキシル、シアノを表わすか、各々隨時フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピルまたは*n*-、*i*-、*s*-もしくは*t*-ブチルを表わすか、或いは各々隨時フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わし、そして

Z が各々隨時フッ素、塩素、臭素、シアノ、ヒドロキシル、アミノ、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフイニル、エチルスルフイニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル（各々隨時フッ素及び/または塩素で置換されていてもよい）で置換されていてもよいメチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピルまたは*n*-、*i*-、*s*-もしくは*t*-ブチルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素または臭素で置換されていてもよいアリル、クロトニル、1-メチル-アリル、プロパルギルまたは1-メチル-プロパルギルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素、臭素、シアノ、カルボキシル、フェニル（隨時フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、 n -、*i*-、*s*-もしくは*t*-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、 n -もしくは*i*-ブロポキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメトキシで置換されていてもよい）、メチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、或いは各々の場合に隨時置換されていてもよいフェニル、ナフチル、フリル、テトラヒドロフリル、ベンゾフリル、テトラヒドロピラニル、チエニル、ベンゾチエニル、ピロリル、ジヒドロピロリル、テトラヒドロピロリル、ベンゾピロリル、ベンゾジヒドロピロリル、オキサゾリル、ベンゾキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1,2,3-トリアジニル、1,2,4-トリアジニルまたは1,3,5-トリアジニルを表わし、ここに可能である置換基は各々の場合に好ましくは酸素（2個の対の水素原子に対する置換基として）、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、メチル、エチル、 n -もしくは*i*-プロピル、 n -、*i*-、*s*-もしくは*t*-ブチル、メトキシ、エトキシ、 n -もしくは*i*-ブロポキシ、メチルチオ、エチルチオ、 n -もしくは*i*-プロピルチオ、メチルスルフイニル、エチルスルフイニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフイニルまたはトリフルオロメチルスルホニル、メチルアミノ、エチルアミノ、 n -もしくは*i*-ブロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アセチル、プロピオニル、アセチルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノメチル、ヒドロキシイミノエチル、メトキシイミノメチル、エトキシイミノメチル、メトキシイミノエチルまたはエトキシイミノエチル；或いは各々隨時フッ素、塩素、メチル、エチルまたは n -もしくは*i*-ブロピルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換で1または多置換されていてもよいトリメチレン（プロパン-1,3-ジイル）、メチレンジオキシまたはエチレンジオキシ、或いはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシル、並びに各々隨時フェニル部分においてフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、カルボ

10

20

30

40

50

キシリ、カルバモイル、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、アセチル、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいエニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシから選ばれる、請求項1記載の式(I)の化合物。

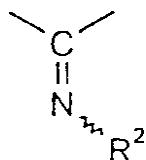
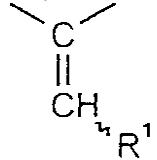
【請求項3】

Aがジメチレン(エタン-1,2-ジイル)を表わし、

A'がオルト-フェニレン、ピリジン-2,3-ジイルまたはチオフェン-2,3-ジイルを表わし、

Eが基

【化4】



の1つを表わし、

ここにR¹及びR²が各々の場合にメトキシを表わし、

Gが酸素、メチレン或いは基

-CH₂-O-、-O-CH₂-、-S(O)_n-、-CH₂-S(O)_n-、

-S(O)_n-CH₂-、-C(R⁴)=N-O-、-O-N=C(R⁴)-、

-C(R⁴)=N-O-CH₂-、-N(R⁵)-または-CH₂-O-N=C(R⁴)-

の1つを表わし、

ここにnが0、1または2の数を表わし、

R⁴が水素、メチルまたはエチルを表わし、そして

R⁵が水素、メチルまたはエチルを表わし、そして

Zが各々の場合に随时置換されていてもよいエニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1,2,3-トリアジニル、1,2,4-トリアジニルまたは1,

3,5-トリアジニルを表わし、ここに可能な置換基は好ましくはフッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、

メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-もしくはi-プロピルチオ、メチルスルフニル、エチルスルフニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、

ジフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフニルまたはトリフルオロメチルスルホニル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メトキシイミノメチル、エトキシイミノメチル、メトキシイミノエチルまたはエトキシイミノエチル、或いは各々随时フッ素、塩素、メチルまたはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいメチレンジオキシまたはエチレンジオキシ、並びに各々随时エニル部分においてフッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメトキシよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいエニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシから選ばれる請求項1記載の式(I)の化合物。

【請求項4】

少なくとも1つの請求項1記載の式(I)の化合物を含有することを特徴とする、殺菌・殺カビ組成物。

【請求項5】

請求項1記載の式(I)の化合物を菌・カビ及び/またはその環境上に作用させることを

10

20

30

40

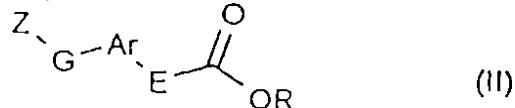
50

特徴とする、望ましくない菌・カビの防除方法。

【請求項 6】

請求項 1 記載の一般式 (I) のアザジオキサシクロアルケンの製造方法であって、一般式 (II)

【化 5】



式中、Ar、E、G 及びZは請求項 1 に記載の意味を有し、

そして

Rはアルキルを表わす、

のカルボン酸誘導体を第1工程で適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釀剤の存在下でヒドロキシルアミンまたはそのハロゲン化水素酸塩と反応させ、そして第1工程の生成物をその場で、即ち中間体を単離せずに第2工程で適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釀剤の存在下で一般式 (III)



式中、Aは請求項 1 に記載の意味を有し、そして

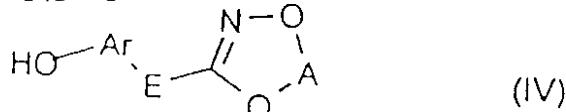
Xはハロゲン、アルキルスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシを表わす、の2置換されたアルカンと反応させることを特徴とする、上記方法。

【請求項 7】

Gが酸素または基-C H₂-O-を表わし、そしてA、Ar、E及びZが請求項 1 に記載の意味を有する、請求項 1 記載の一般式 (I) のアザジオキサンシクロアルケンの製造方法であって、

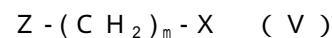
一般式 (IV)

【化 6】



式中、A、Ar及びEは上記の意味を有する、

のヒドロキシアリール化合物を適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釀剤の存在下で一般式 (V)



式中、Zは上記の意味を有し、

Xは請求項 6 に記載の意味を有し、そして、

mは0または1の数を表わす、

の化合物と反応させ、そして続いて適當ならば置換反応を常法により基Zに対して行うことを特徴とする、上記方法。

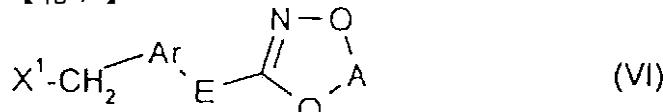
【請求項 8】

Gが基-Q-C H₂-を表わし、そしてA、Ar、E、Q及びZが請求項 1 に記載の意味を有する、請求項 1 記載の一般式 (I) のアザジオキサンシクロアルケンの製造方法であって

、

一般式 (VI)

【化 7】



式中、A、Ar及びEは上記の意味を有し、そして

X¹はハロゲンを表わす、

のハロゲノメチル化合物を適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釀剤の存在下で一般式 (VII)

10

20

30

40

50

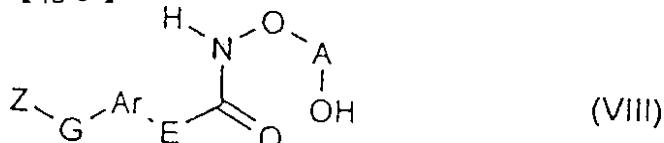
Z-Q-H (VII)

式中、Q及びZは上記の意味を有する、
の化合物と反応させることを特徴とする、上記方法。

【請求項9】

請求項1記載の一般式(I)のアザジオキサシクロアルケンの製造方法であって、
一般式(VIII)

【化8】



10

式中、A、Ar、E、G及びZは請求項1に記載の意味を有する、
のヒドロキシアルコキシアミドを適當ならば希釀剤の存在下で脱水剤を用いて脱水環化反
応させることを特徴とする、上記方法。

【請求項10】

請求項1記載の式(I)の化合物の殺菌・殺カビ剤としての使用方法。

【請求項11】

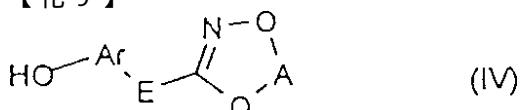
請求項1記載の式(I)の化合物を增量剤及び/または表面活性物質と混合することを特
徴とする、殺菌・殺カビ組成物の製造方法。

【請求項12】

20

一般式(IV)

【化9】



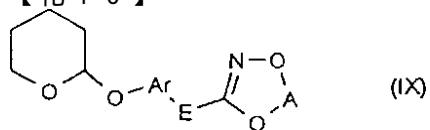
式中、A、Ar及びEは請求項1に記載の意味を有する、
の化合物。

【請求項13】

一般式(IX)

【化10】

30



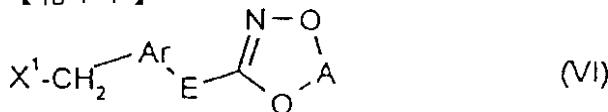
式中、A、Ar及びEは請求項1に記載の意味を有する、
の化合物。

【請求項14】

一般式(VI)

【化11】

40

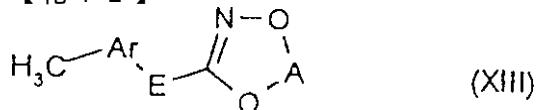


式中、A、Ar及びEは請求項1に記載の意味を有し、そして
X¹はハロゲンを表わす、
の化合物。

【請求項15】

一般式(XIII)

【化12】



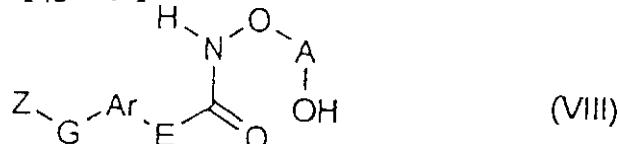
(XIII)

式中、A、Ar及びEは請求項1に記載の意味を有する、の化合物。

【請求項16】

一般式(VIII)

【化13】



(VIII)

式中、A、Ar、E、G及びZは請求項1に記載の意味を有する、の化合物。

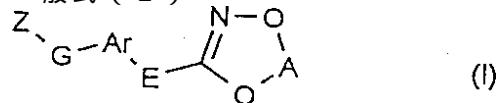
【発明の詳細な説明】

本発明は新規な置換されたアザジオキサシクロアルケン、その製造方法、及びその殺菌・殺カビ剤(fungicides)としての使用に関する。

ある置換された5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジンが殺菌・殺カビ特性(fungicidal properties)を有することは開示されている(特許出願第01221371号、Chem. Abstracts 112:98566t引用;特許出願第02001484、Chem. Abstracts 113:6281y引用参照)。

しかしながら、これらの化合物には特殊な重要性が得られていない。

一般式(I)



(I)

式中、Aは隨時置換されてもよいアルカンジイル(アルキレン)を表わし、Arは各々の場合に隨時置換されてもよいアリーレンまたはヘテロアリーレンを表わし、

Eは2-位に基R¹を有する1-アルケン-1,1-ジイル基、2-位に基R²を有する2-アザ-1-アルケン-1,1-ジイル基、または1-位に基R¹を有する3-オキサ-もしくは3-チア-1-プロペン-2,3-ジイル基を表わすか、3-位に基R及び1-位に基R¹を有する3-アザ-1-プロペン-2,3-ジイル基を表わすか、1-位に基R²を有する1-アザ-1-プロペン-2,3-ジイル基を表わすか、1-位に基R²を有する3-オキサ-もしくは3-チア-1-アザ-プロペン-2,3-ジイル基を表わすか、3-位に基R及び1-位に基R²を有する1,3-ジアザ-1-プロペン-2,3-ジイル基を表わすか、或いは隨時置換されてもよいイミノ基(「アザメチレン」、N-R³)を表わし、ここに

Rはアルキルを表わし、

R¹は水素、ハロゲン、シアノまたは各々の場合に隨時置換されてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノもしくはジアルキルアミノを表わし、

R²は水素、アミノ、シアノまたは各々の場合に隨時置換されてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルアミノもしくはジアルキルアミノを表わし、そして

R³は水素、シアノまたは各々の場合に隨時置換されてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキルもしくはシクロアルキルアルキルを表わし、

Gは単結合、酸素を表わすか、各々隨時ハロゲン、ヒドロキシル、アルキル、ハロゲノアルキルまたはシクロアルキルで置換されてもよいアルカンジイル、アルケンジイル、オキサアルケンジイル、アルキンジイルを表わすか、或いは基

-Q-CQ-、-CQ-Q-、-CH₂-Q-、-Q-CH₂-、

$-CQ-Q-CH_2-$ 、 $-CH_2-Q-CQ-$ 、 $-Q-CQ-CH_2-$ 、
 $-Q-CQ-Q-CH_2-$ 、 $-N=N-$ 、 $-S(O)_n-$ 、 $-CH_2-S(O)_n-$ 、 $-CQ-$ 、 $-S(O)_n-CH_2$
 $-$ 、 $-C(R^4)=N-O-$ 、
 $-C(R^4)=N-O-CH_2-$ 、 $-N(R^5)-$ 、 $-CQ-N(R^5)-$ 、
 $-N(R^5)-CQ-$ 、 $-Q-CQ-N(R^5)-$ 、 $-N=C(R^4)-Q-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-N=C(R^4)$
 $-$ 、 $-N(R^5)-CQ-Q-$ 、
 $-CQ-N(R^5)-CQ-Q-$ 、 $-N(R^5)-CQ-Q-CH_2-$ 、
 $-CQ-CH_2$ - または $-N=N-C(R^4)=N-O-$

の 1 つを表わし、ここに

n は 0、1 または 2 の数を表わし、

10

Q は酸素または硫黄を表わし、

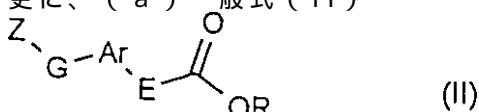
R^4 は水素、シアノを表わすか、或いは各々隨時置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノまたはシリロアルキルを表わし、そして

R^5 は水素、ヒドロキシル、シアノを表わすか、或いは各々隨時置換されていてもよいアルキル、アルコキシまたはシクロアルキルを表わし、そして

Z は各々の場合に隨時置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリールまたは複素環式基を表わす、の新規な置換されたアザジオキサシクロアルケンが見い出された。

更に、(a) 一般式 (II)

20



式中、 $A r$ 、 E 、 G 及び Z は上記の意味を有し、そして

R はアルキルを表わす、

のカルボン酸誘導体を第 1 工程で適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釈剤の存在下でヒドロキシルアミンまたはそのハロゲン化水素酸塩と反応させ、そして第 1 工程の生成物をその場で、即ち中間体を単離せずに第 2 工程で適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釈剤の存在下で一般式 (III)

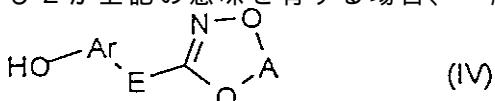
$X-A-X$ (III)

30

式中、 A は上記の意味を有し、そして

X はハロゲン、アルキルスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシを表わす、の 2 置換されたアルカンと反応させるか、

(b) 式 (I) において、 G が酸素または基- CH_2-O- を表わし、そして A 、 $A r$ 、 E 及び Z が上記の意味を有する場合、一般式 (IV)



式中、 A 、 $A r$ 及び E は上記の意味を有する、

のヒドロキシアリール化合物を適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釈剤の存在下で一般式 (V)

$Z-(CH_2)_m-X$ (V)

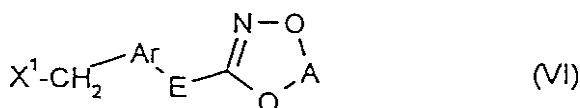
40

式中、 X 及び Z は上記の意味を有し、そして

m は 0 または 1 の数を表わす、

の化合物と反応させ、そして続いて適當ならば置換反応を常法により基 Z に対して行うか、

(c) 式 (I) において、 G が基- $Q-CH_2-$ を表わし、そして A 、 $A r$ 、 E 及び Z が上記の意味を有する場合、一般式 (VI)



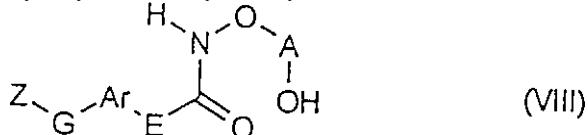
式中、A、Ar及びEは上記の意味を有し、そして
 X^1 はハロゲンを表わす、

のハロゲノメチル化合物を適當ならば酸受容体の存在下及び適當ならば希釈剤の存在下で
 一般式(VII)

$\text{Z}-\text{Q}-\text{H}$ (VII)

式中、Q及びZは上記の意味を有する、
 の化合物と反応させるか、または

(d) 一般式(VIII)

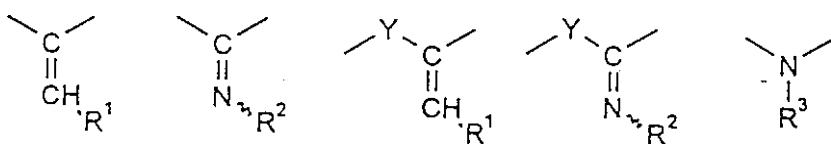


式中、A、Ar、E、G及びZは上記の意味を有する、
 のヒドロキシアルコキシアミドを適當ならば希釈剤の存在下で脱水剤を用いて脱水環化反
 応させる場合に一般式(I)の新規な置換されたアザジオキサシクロアルケンが得られる
 ことが見い出された。

最終的に、一般式(I)の新規な置換されたアザジオキサシクロアルカンが極めて強い殺
 菌・殺カビ活性を有することが見い出された。

適當ならば、本発明による化合物は種々の可能な異性体形の混合物の状態、殊にE-及び
 Z-異性体の状態で存在し得る。本発明の請求の範囲のものはE-及びZ-異性体並びにま
 たこれらの異性体のいずれかの混合物である。

本発明は好ましくはAが隨時ハロゲンまたは各々炭素原子1~4個を有するアルキルもし
 くはハロゲノアルキルで置換されていてもよい炭素原子1~3個を有するアルカンジイル
 を表わし、Arが各々の場合に隨時置換されていてもよいフェニレンまたはナフチレンを
 表わすか、或いは5または6環の員を有し、その少なくとも1個が酸素、硫黄または窒素を
 表わし、かつ適當ならば1個または2個の環員が更に窒素を表わすヘテロアリーレンを
 表わし、ここに可能である置換基はハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、
 ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、各々炭素原子1~6個を有
 する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アル
 キルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各々炭素原子2~6個を有する各々の場合
 に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニル、アルケニルオキシまたはアルキニルオキシ、各
 々炭素原子1~6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1~13個を有する各々の場合
 に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキ
 ルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各々炭素原
 子2~6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1~13個を有する各々の場合に直鎖
 状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各々個々の
 アルキル部分に炭素原子1~6個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキ
 ルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコ
 キシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキ
 シイミノアルキル、或いは各々炭素原子1~6個を有し、かつ各々隨時ハロゲン及び/また
 は炭素原子1~4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び/または炭素原子
 1~4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1~9個を有するハロゲンアルキルより
 なる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよい各々の場合
 に2価のアルキレンまたはジオキシアルキレンから選ばれ、Eが基



の 1 つを表わし、ここに Y が酸素、硫黄、メチレン (CH_2) またはアルキルイミノ ($\text{N}-\text{R}$) を表わし、R が炭素原子 1 ~ 6 個を有するアルキルを表わし、R¹ が水素、ハロゲン、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、R² が水素、アミノ、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、そして R³ が水素、シアノを表わすか、各々炭素原子 6 個までを有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルケニルまたはアルキニルを表わすか、或いはシクロアルキル部分に炭素原子 3 ~ 6 個及び適當ならばアルキル部分に炭素原子 1 ~ 4 個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキルを表わし、その際にこれらのシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキルの各々は随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよく、G が単結合、酸素を表わすか、各々炭素原子 4 個までを有し、かつ各々随时ハロゲン、ヒドロキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキル、 C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルキルまたは C_3 ~ C_6 -シクロアルキルで置換されていてもよいアルカンジイル、アルケンジイル、オキサアルケンジイル、アルキルジイルを表わすか、或いは基

-Q-CQ-、-CQ-Q-、-CH₂-Q-、-Q-CH₂-、-CQ-Q-CH₂-、-CQ-Q-CH₂-、
 -CH₂-Q-CQ-、-Q-CQ-CH₂-、-Q-CQ-Q-CH₂-、-N=N-、-S(O)_n-、-CH₂-S(O)_n-、-CQ-、-S(O)_n-CH₂-、
 -C(R⁴)=N-O-、-C(R⁴)=N-O-CH₂-、-N(R⁵)-、
 -CQ-N(R⁵)-、-N(R⁵)-CQ-、-Q-CQ-N(R⁵)-、
 -N=C(R⁴)-Q-CH₂-、-CH₂-O-N=C(R⁴)-、-N(R⁵)-CQ-Q-、-CQ-N(R⁵)
 -CQ-Q-、-N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-、-CQ-CH₂-
 または -N=N-C(R⁴)=N-O-
 の 1 つを表わし、ここに n が 0、1 または 2 の数を表わし、Q が酸素または硫黄を表わし、R⁴ が水素、シアノを表わすか、各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わすか、或いは随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキルを表わし、そして R⁵ が水素、ヒドロキシル、シアノを表わすか、随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよい炭素原子 1 ~ 6 個を有するアルキルを表わすか、或いは随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキルを表わし、そして Z が随时ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、アミノ、 C_1 ~ C_4 -アルコキシ、 C_1 ~ C_4 -アルキルチオ、 C_1 ~ C_4 -アルキルスルフイニルまたは C_1 ~ C_4 -アルキルスルホニル (各々随时ハロゲンで置換されていてもよい) で置換されていてもよい炭素原子 1 ~ 8 個を有するアルキルを表わすか、各々炭素原子 8 個までを有し、かつ各々随时ハロゲンで置換されていてもよいアルケニルまたはアルキニルを表わすか、随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、フェニル (随时ハロゲン、シアノ、 C_1 ~ C_4 -アルキル、 C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルキル、 C_1 ~ C_4 -アルコキシまたは C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよい)、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキルを表わすか、或いは各々の場合に随时置換されていてもよいフェニル、ナフチルまたは 5 または 6 環の員を有し、その少なく

の 1 つを表わし、ここに Y が酸素、硫黄、メチレン (CH_2) またはアルキルイミノ ($\text{N}-\text{R}$) を表わし、R が炭素原子 1 ~ 6 個を有するアルキルを表わし、R¹ が水素、ハロゲン、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、R² が水素、アミノ、シアノを表わすか、或いは各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わし、そして R³ が水素、シアノを表わすか、各々炭素原子 6 個までを有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルケニルまたはアルキニルを表わすか、或いはシクロアルキル部分に炭素原子 3 ~ 6 個及び適當ならばアルキル部分に炭素原子 1 ~ 4 個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキルを表わし、その際にこれらのシクロアルキルまたはシクロアルキルアルキルの各々は随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよく、G が単結合、酸素を表わすか、各々炭素原子 4 個までを有し、かつ各々随时ハロゲン、ヒドロキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキル、 C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルキルまたは C_3 ~ C_6 -シクロアルキルで置換されていてもよいアルカンジイル、アルケンジイル、オキサアルケンジイル、アルキルジイルを表わすか、或いは基

または -N=N-C(R⁴)=N-O-
 の 1 つを表わし、ここに n が 0、1 または 2 の数を表わし、Q が酸素または硫黄を表わし、R⁴ が水素、シアノを表わすか、各々アルキル基中に炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々随时ハロゲン、シアノまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシで置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノを表わすか、或いは随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキルを表わし、そして Z が随时ハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、アミノ、 C_1 ~ C_4 -アルコキシ、 C_1 ~ C_4 -アルキルチオ、 C_1 ~ C_4 -アルキルスルフイニルまたは C_1 ~ C_4 -アルキルスルホニル (各々随时ハロゲンで置換されていてもよい) で置換されていてもよい炭素原子 1 ~ 8 個を有するアルキルを表わすか、各々炭素原子 8 個までを有し、かつ各々随时ハロゲンで置換されていてもよいアルケニルまたはアルキニルを表わすか、随时ハロゲン、シアノ、カルボキシル、フェニル (随时ハロゲン、シアノ、 C_1 ~ C_4 -アルキル、 C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルキル、 C_1 ~ C_4 -アルコキシまたは C_1 ~ C_4 -ハロゲノアルコキシで置換されていてもよい)、 C_1 ~ C_4 -アルキルまたは C_1 ~ C_4 -アルコキシ-カルボニルで置換されていてもよい炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキルを表わすか、或いは各々の場合に随时置換されていてもよいフェニル、ナフチルまたは 5 または 6 環の員を有し、その少なく

とも 1 個が酸素、硫黄または窒素を表わし、かつ適当ならば 1 個または 2 個の環員が更に窒素を表わす（隨時ベンゾ融合されていてもよい）複素環式基を表わし、ここに他の可能である置換は好ましくは酸素（2 個の対の水素原子に対する置換基として）、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、各々炭素原子 1 ~ 6 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフイニルまたはアルキルスルホニル、各々炭素原子 2 ~ 6 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各々炭素原子 1 ~ 6 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 13 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフイニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各々炭素原子 2 ~ 6 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 13 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各々個々のアルキル部分に炭素原子 1 ~ 6 個を有する各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各々炭素原子 1 ~ 6 個を有し、かつ各々隨時ハロゲン及び / または炭素原子 1 ~ 4 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び / または炭素原子 1 ~ 4 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 9 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で 1 または多置換されていてもよい各々の場合に 2 値のアルキレンまたはジオキシアルキレン、或いは炭素原子 3 ~ 6 個を有するシクロアルキル、各々 3 ~ 7 環の員を有し、各々の場合にその 1 ~ 3 個が同一もしくは相異なるヘテロ原子、殊に窒素、酸素及び / または硫黄である複素環式基または複素環式メチル、並びに各々隨時フェニル部分においてハロゲン、シアノ、ニトロ、カルボキシル、カルバモイル及び / または炭素原子 1 ~ 4 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル及び / または炭素原子 1 ~ 4 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 9 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル及び / または炭素原子 1 ~ 4 個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子 1 ~ 9 個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシ及び / または各々炭素原子 5 個までを有するアルキルカルボニルまたはアルコキシカルボニルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で 1 または多置換されていてもよいフェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシから選ばれる式（I）の化合物に関する。
定義中の飽和もしくは不飽和炭化水素鎖例えばアルキル、アルカンジイル、アルケニルまたはアルキニル、またはヘテロ原子と一緒にになった例えばアルコキシ、アルキルチオまたはアルキルアミノは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状である。

ハロゲンは一般にフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくはフッ素、塩素または臭素、殊にフッ素または塩素を表わす。

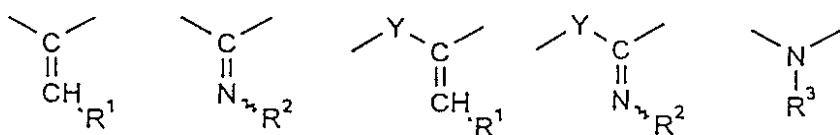
殊に本発明は A が各々隨時フッ素、塩素、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルで置換されていてもよいメチレンまたはジメチレン（エタン-1,2-ジイル）を表わし、Ar が各々の場合に隨時置換されていてもよいオルト-、メタ-もしくはパラ-フェニレンを表わすか、或いはフランジイル、チオフエンジイル、ピロールジイル、ピラゾールジイル、トリアゾールジイル、オキサゾールジイル、イソキサゾールジイル、チアゾールジイル、イソチアゾールジイル、オキサジアゾールジイル、チアジアゾールジイル、ピリジンジイル、ピリミジンジイル、ピリダジンジイル、ピラジンジイル、1,3,4-トリアジンジイルまたは 1,2,3-トリアジンジイルを表わし、ここに可能な置換基は殊にフッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、メチルスルフイニルまたはメチルスルホニルから選ばれ、E が基

10

20

30

40



の 1 つを表わし、ここに Y が酸素、硫黄、メチレン (CH_2) またはアルキルイミノ ($\text{N}-\text{R}$) を表わし、R がメチル、エチル、n-もしくは i-プロピルまたは n-、i-もしくは s-ブチルを表わし、R¹ が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノを表わすか、或いは各々随时フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルアミノ、エチルアミノまたはジメチルアミノを表わし、R² が水素、アミノ、シアノを表わすか、或いは各々随时フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、メトキシ、エトキシ、メチルアミノ、エチルアミノまたはジメチルアミノを表わし、そして R³ が水素、シアノを表わすか、各々随时フッ素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、n-もしくは i-プロピルまたは n-、i-もしくは s-ブチルを表わすか、アリルまたはプロパルギルを表わすか、或いは各々随时フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、n-もしくは i-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチルまたはシクロヘキシルメチルを表わし、G が単結合、酸素を表わすか、各々随时フッ素、塩素、ヒドロキシル、メチル、エチル、n-もしくは i-プロピル、トリフルオロメチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルで置換されていてもよいメチレン、ジメチレン (エタン-1,2-ジイル)、エテン-1,2-ジイル、エチレン-1,2-ジイルを表わすか、或いは基

-Q-CQ-、-CQ-Q-、-CH₂-Q-、-Q-CH₂-、-CQ-Q-CH₂-、-CQ-Q-C(H₂)_n-、-CH₂-S(O)_n-、-CQ-、-S(O)_n-CH₂-、
 -C(R⁴)=N-O-、-C(R⁴)=N-O-CH₂-、-N(R⁵)-、
 -CQ-N(R⁵)-、-N(R⁵)-CQ-、-Q-CQ-N(R⁵)-、
 -N=C(R⁴)-Q-CH₂-、-CH₂-O-N=C(R⁴)-、-N(R⁵)-CQ-Q-、-CQ-N(R⁵)
 -CQ-Q-または-N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-

の 1 つを表わし、ここに n が 0、1 または 2 の数を表わし、Q が酸素または硫黄を表わし、R⁴ が水素、シアノを表わすか、各々随时フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、n-もしくは i-プロピル、n-、i-もしくは s-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブロキシ、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノまたはジエチルアミノを表わすか、或いは各々随时フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、n-もしくは i-プロピル、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わし、そして R⁵ が水素、ヒドロキシル、シアノを表わすか、各々随时フッ素、塩素、シアノ、メトキシまたはエトキシで置換されていてもよいメチル、エチル、n-もしくは i-プロピルまたは n-、i-、s-もしくは t-ブチルを表わすか、或いは各々随时フッ素、塩素、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、n-もしくは i-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わし、そして Z が各々随时フッ素、塩素、臭素、シアノ、ヒドロキシル、アミノ、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフイニル、エチルスルフイニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル (各々随时フッ素及び / または塩素で置換されていてもよい) で置換されていてもよいメチル、エチル、n-もしくは i-プロピルまたは n-、i-、s-もしくは t-ブチルを表わすか、各々随时フッ素、塩素または臭素で置換されていてもよいアリル、クロロトリル、1-メチル-アリル、プロパルギルまたは 1-メチル-プロパルギルを表わすか、

10

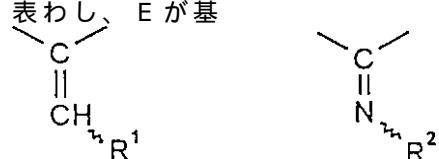
20

30

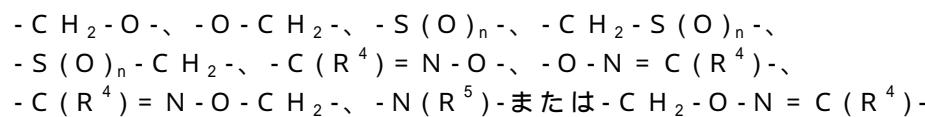
40

50

各々隨時フッ素、塩素、臭素、シアノ、カルボキシル、フェニル（隨時フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメトキシで置換されていてもよい）、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、メトキシ-カルボニルまたはエトキシ-カルボニルで置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、或いは各々の場合に隨時置換されていてもよいフェニル、ナフチル、フリル、テトラヒドロフリル、ベンゾフリル、テトラヒドロピラニル、チエニル、ベンゾチエニル、ピロリル、ジヒドロピロリル、テトラヒドロピロリル、ベンゾピロリル、ベンゾジヒドロピロリル、オキサゾリル、ベンゾキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、ピリジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1,2,3-トリアジニル、1,2,4-トリアジニルまたは1,3,5-トリアジニルを表わし、ここに可能である置換基は各々の場合に好ましくは酸素（2個の対の水素原子に対する置換基として）、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシル、ホルミル、カルボキシル、カルバモイル、チオカルバモイル、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-もしくはi-プロピルチオ、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニルまたはトリフルオロメチルスルホニル、メチルアミノ、エチルアミノ、n-もしくはi-プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アセチル、プロピオニル、アセチルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノメチル、ヒドロキシイミノエチル、メトキシイミノメチル、エトキシイミノメチル、メトキシイミノエチルまたはエトキシイミノエチル；或いは各々隨時フッ素、塩素、メチル、エチルまたはn-もしくはi-プロピルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換で1または多置換されていてもよいトリメチレン（プロパン-1,3-ジイル）、メチレンジオキシまたはエチレンジオキシ、或いはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシル、並びに各々隨時フェニル部分においてフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、カルボキシル、カルバモイル、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、アセチル、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいフェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシから選ばれる式（I）の化合物に関する。
殊に好適な本発明による化合物の群はAがジメチレン（エタン-1,2-ジイル）を表わし、A'がオルト-フェニレン、ピリジン-2,3-ジイルまたはチオフェン-2,3-ジイル表わし、Eが基



の1つを表わし、ここにR¹及びR²が各々の場合にメトキシを表わし、Gが酸素、メチレン或いは基



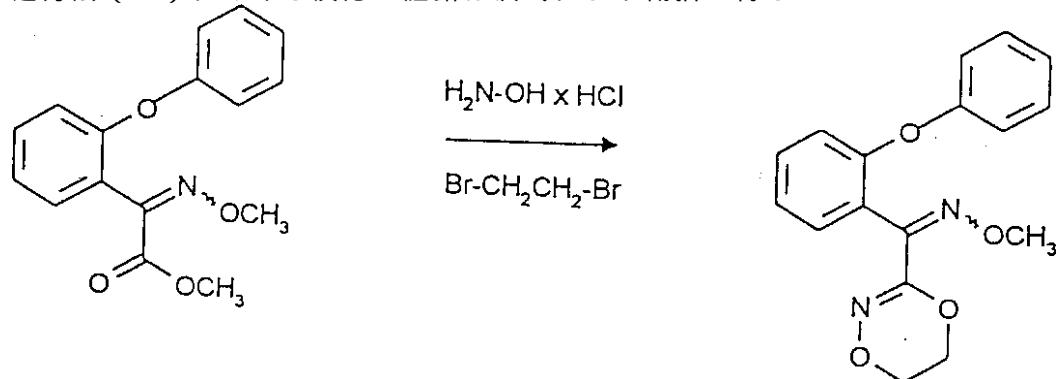
の1つを表わし、ここにnが0、1または2の数を表わし、R⁴が水素、メチルまたはエチルを表わし、そしてR⁵が水素、メチルまたはエチルを表わし、そしてZが各々の場合

に隨時置換されていてもよいフェニル、ピリジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラジニル、1, 2, 3-トリアジニル、1, 2, 4-トリアジニルまたは1, 3, 5-トリアジニルを表わし、ここに可能な置換基は好ましくはフッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、メチルチオ、エチルチオ、n-もしくはi-プロピルチオ、メチルスルフイニル、エチルスルフイニル、メチルスルホニルまたはエチルスルホニル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフイニルまたはトリフルオロメチルスルホニル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メトキシイミノメチル、エトキシイミノメチル、メトキシイミノエチルまたはエトキシイミノエチル、或いは各々随时フッ素、塩素、メチルまたはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいメチレンジオキシまたはエチレンジオキシ、並びに各々随时フェニル部分においてフッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、メトキシ、エトキシ、n-もしくはi-プロポキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメトキシよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよいフェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシから選ばれる式(I)の化合物である。

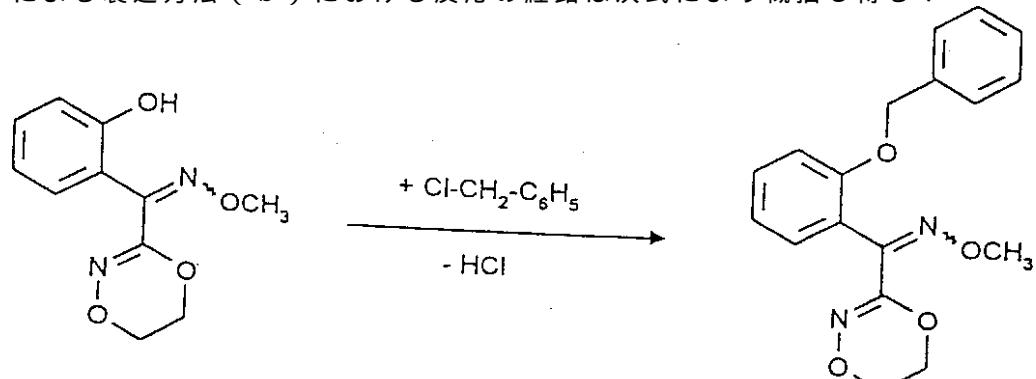
上記の一般的な基の定義、または好適な範囲が示されている場合の基の定義は式(I)の最終生成物及び同様に各々の場合にその製造に必要とされる出発物質または中間体に適用される。

これらの基の定義は相互に必要に応じて結合されることができ、即ち示された好適な化合物の範囲間の組合せも可能である。

例えば、出発物質として-メトキシイミノ--(2-フェノキシ-フェニル)酢酸メチル、ヒドロキシリルアミン塩酸塩及び1, 2-ジブロモ-エタンを用いる場合、本発明による製造方法(a)における反応の経路は次式により概括し得る：



例えば、出発物質として3-[-メトキシイミノ--(2-ヒドロキシ-フェニル)-メチル]-5, 6-ジヒドロ-1, 4, 2-ジオキサジン及び塩化ベンジルを用いる場合、本発明による製造方法(b)における反応の経路は次式により概括し得る：



例えば、出発物質として3-[-メトキシイミノ--(2-クロロメチル-フェニル)-メチル]-5, 6-ジヒドロ-1, 4, 2-ジオキサジン及び2-メチルフェノールを用いる場

10

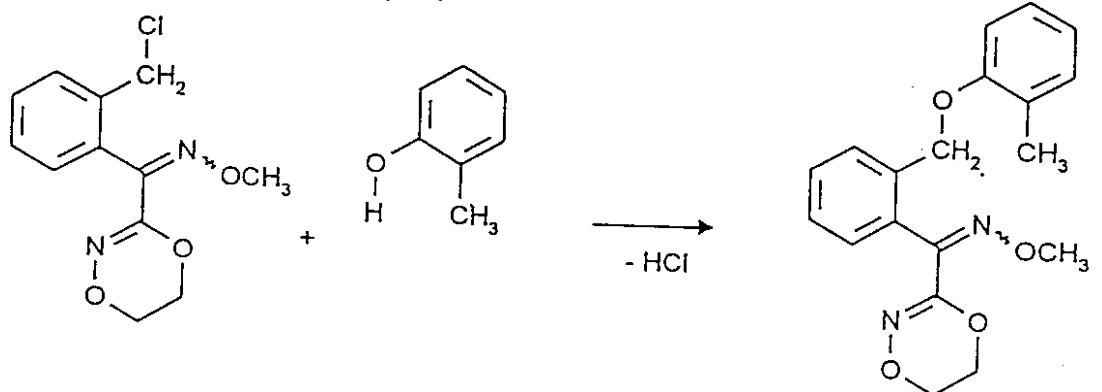
20

30

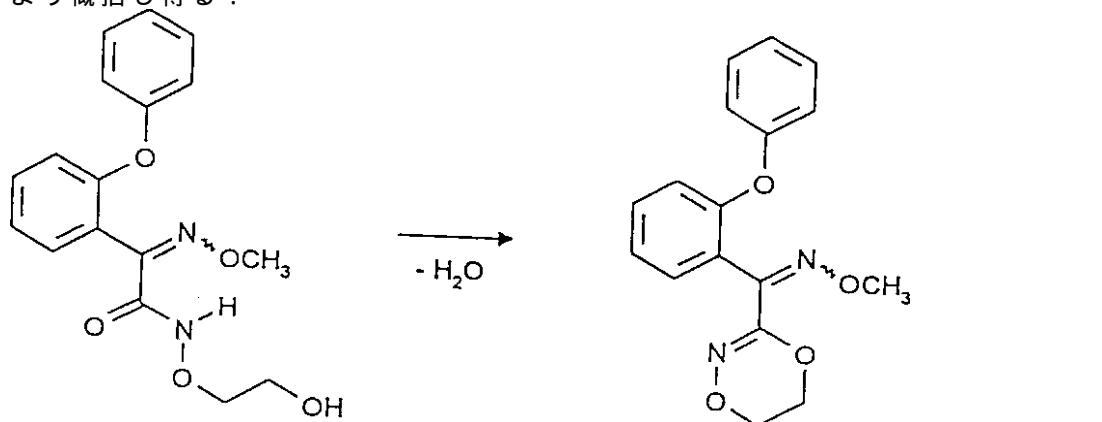
40

50

合、本発明による製造方法 (c) における反応の経路は次式により概括し得る：



例えば、出発物質として N-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-2-メトキシイミノ-2-(2-フェノキシ-フェニル)-アセトアミドを用いる場合、本発明による製造方法 (d) は次式により概括し得る：



式 (II) は本発明による方法 (a) を行う際に出発物質として必要とされるカルボン酸誘導体の一般的定義を与える。この式 (II) において、Ar、E、G 及び Z は好ましくは、または殊に、Ar、E、G 及び Z に対して好適か、または殊に好適なものとして本発明による式 (I) の化合物の記載に関連して既に挙げられた意味を有し；R は好ましくは炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル、殊にメチルまたはエチルを表わす。

式 (II) の出発物質は公知であり、そして / またはそれ自体公知である方法により製造し得る (ヨーロッパ特許出願公開第 178,826 号、同第 242,081 号、同第 382,375 号、同第 493,711 号参照)。

式 (III) は本発明による方法 (a) において出発物質として更に用いられる 2 置換されたアルカンの一般的定義を与える。式 (III) において、A は好ましくは、または殊に、A に対して好適か、または殊に好適なものとして本発明による式 (I) の化合物の記載に関連して既に与えられた意味を有し；X は好ましくは塩素、臭素、メチルスルホニルオキシ、フェニルスルホニルオキシまたはトリルスルホニルオキシを表わす。

式 (III) の出発物質は有機合成に対して公知の化学薬品である。

式 (IV) は一般式 (I) の化合物の製造に対する本発明による方法 (b) において出発物質として用いられるヒドロキシアリール化合物の一般的定義を与える。式 (IV) において、A、Ar 及び E は好ましくは、または殊に、A、Ar 及び E に対して好適か、または殊に好適なものとして式 (I) の化合物の記載に関連して既に上に与えられた意味を有する。

式 (IV) の出発物質は従来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

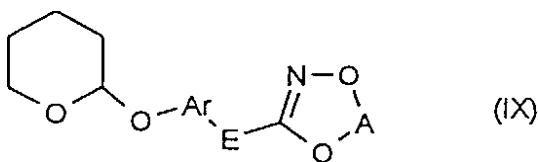
式 (IV) の新規なヒドロキシアリール化合物は一般式 (IX)

10

20

30

40



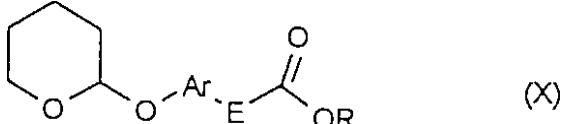
(IX)

式中、A、Ar及びEは上記の意味を有する、

のテトラヒドロピラニルオキシ化合物を適當ならば希釈剤例えば水、メタノール、エタノールまたは酢酸エチルの存在下にて0乃至100間の温度で酸例えば塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、または酸性イオン交換体と反応させる場合に得られる（製造実施例参照）。

式(IX)のテトラヒドロピラニルオキシ化合物は従来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。 10

式(IX)の新規なテトラヒドロピラニルオキシ化合物は一般式(X)



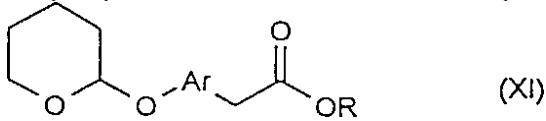
(X)

式中、Ar、E及びRは上記の意味を有する、

のエステルを適當ならば酸受容体例えば水酸化カリウムの存在下及び適當ならば希釈剤例えばメタノール及び水の存在下にてヒドロキシルアミンまたは適當ならばその塩酸塩と反応させ、そして生じる中間体を更にその場で適當ならば酸受容体例えば炭酸カリウムの存在下にて0乃至100間の温度で上の一般式(III)のジハロゲノアルカンと反応させる場合に得られる[本発明による方法(a)の記載及び製造実施例参照]。 20

式(X)のエステルは従来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

式(X)の新規なエステルは一般式(XI)



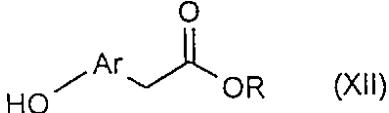
(XI)

式中、Ar及びRは上記の意味を有する、

のテトラヒドロピラニルオキシ-フェニル酢酸エステルを常法により誘導体化する場合に得られる（製造実施例参照）。 30

式(XI)のテトラヒドロピラニルオキシ-フェニル酢酸エステルは従来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

式(XI)の新規なテトラヒドロピラニルオキシ-フェニル酢酸エステルは一般式(XII)



(XII)

式中、Ar及びRは上記の意味を有する、

のヒドロキシフェニル酢酸エステルを適當ならば触媒例えばp-トルエンスルホン酸の存在下及び適當ならば希釈剤例えばテトラヒドロフランの存在下にて0乃至100間の温度でジヒドロピランと反応させる場合に得られる（製造実施例参照）。 40

式(XII)の出発物質は合成に対して公知の化学薬品である。

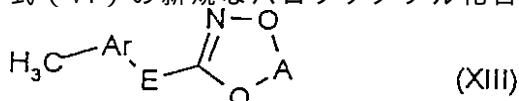
式(V)は一般式(I)の化合物の製造に対する本発明による方法(b)において出発物質として更に用いられる化合物の一般的定義を与える。式(V)において、Zは好ましくは、または殊に、Zに対して好適か、または殊に好適なものとして式(I)の化合物の記載に関連して既に挙げられた意味を有し；Xは好ましくは塩素、臭素、メチルスルホニルオキシ、フェニルスルホニルオキシまたはトリルスルホニルオキシを表わす。

式(V)の出発物質は合成に公知の化学薬品である。

式(VI)は一般式(I)の化合物の製造に対する本発明による方法(c)において出発物質として用いるハロゲノメチル化合物の一般的定義を与える。式(VI)において、A、A 50

r 及び E は好ましくは、または殊に、A、Ar 及び E に対して好適か、または殊に好適なものとして式 (I) の化合物の記載に関連して上に既に挙げられた意味を有し；X¹は好ましくはフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、殊に塩素または臭素を表わす。式 (VI) の出発物質は從来文献から未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

式 (VI) の新規なハロゲノメチル化合物は一般式 (XIII)

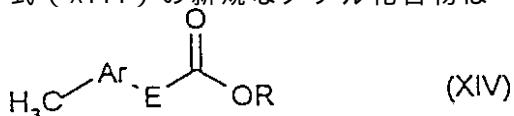


式中、A、Ar 及び E は上記の意味を有する、

のメチル化合物を0乃至150間の温度で適當ならば触媒例えはアゾイソブチロニトリルの存在下及び適當ならば希釈剤例えはテトラクロロメタンの存在下にてハロゲン化剤例えはN-ブロモ-またはN-クロロ-スクシンイミドと反応させる場合に得られる（製造実施例参照）。

先駆体として必要とされる式 (XIII) のメチル化合物は從来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

式 (XIII) の新規なメチル化合物は一般式 (XIV)



式中、A、E 及び R は上記の意味を有する、

のエステルを適當ならば酸受容体例えは水酸化カリウムの存在下及び適當ならば希釈剤例えはメタノールの存在下でヒドロキシリルアミンまたはヒドロキシリルアミン塩酸塩と反応させ、次に生成物を本発明による方法 (a) と同様に0乃至150間の温度で適當ならば酸受容体例えは炭酸カリウムの存在下にて上の一般式 (III) の2置換されたアルカンと反応させる場合に得られる（製造実施例参照）。

式 (XIV) の先駆体は公知であり、そして/またはそれ自体公知である方法により製造し得る（ヨーロッパ特許出願公開第386,561号、同第498,188号、製造実施例参照）。

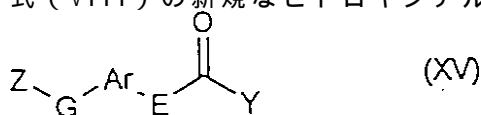
式 (VII) は一般式 (I) の化合物の製造に対する本発明による方法 (c) において出発物質として更に用いられる化合物の一般的定義を与える。式 (VII) において、Q 及び Z は好ましくは、または殊に、Q 及び Z に対して好適か、または殊に好適なものとして式 (I) の化合物の記載に関連して既に上に与えられた意味を有する。

式 (VII) の出発物質は有機合成に対して公知の化学薬品である。

式 (VIII) は一般式 (I) の化合物の製造に対する本発明による方法 (d) において出発物質として用いられるヒドロキシリルコキシアミドの一般的定義を与える。式 (VIII) において、A、Ar、E、G 及び Z は好ましくは、または殊に、A、Ar、E、G 及び Z に対して好適か、または殊に好適なものとして式 (I) の化合物の記載に関連して既に上に与えられた意味を有する。

式 (XIII) の出発物質は從来文献からは未知であり；これらのものは新規物質として本出願の一部のものである。

式 (VIII) の新規なヒドロキシリルコキシアミドは一般式 (XV)



式中、Ar、E、G 及び Z は上記の意味を有し、そして

Y はハロゲン、ヒドロキシリルまたはアルコキシを表わす、

のカルボン酸誘導体を0乃至150間の温度で、適當ならば酸受容体例えはトリエチルアミン、ピリジンまたは4-ジメチルアミノ-ピリジンの存在下及び適當ならば希釈剤例えは塩化メチレン、トルエンまたはテトラヒドロフランの存在下にて一般式 (XVI)

10

20

30

40

50

$H_2N-O-A-OH$ (XVI)

式中、Aは上記の意味を有する、

のヒドロキシルアミンと反応させる場合に得られる(製造実施例参照)。

先駆体として必要とされる式(XV)のカルボン酸誘導体は公知であり、そして/またはそれ自体公知である方法により製造し得る(ヨーロッパ特許出願公開第178,826号、同第242,081号、同第382,375号、同第493,711号参照)。

また先駆体として更に必要とされる式(XVI)のヒドロキシルアミンは公知であり、そして/またはそれ自体公知である方法により製造し得る(J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1987, 2829~2832参照)。

本発明による方法(a)、(b)及び(c)は好ましくは適当な酸受容体の存在下で行う。適当な酸受容体は全ての通常の無機または有機塩基である。これらのものには例えばアルカリ土金属またはアルカリ金属の水素化物、水酸化物、アミド、アルコラート、酢酸塩、炭酸塩または炭酸水素塩例えば水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムチラート、ナトリウムエチラート、カリウムt-ブチラート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸アンモニウム、及びまた第3級アミン例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-ベンジルアミン、ピリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、ジアザビシクロノネン(DBN)またはジアザビシクロウンデセン(DBU)が含まれる。

本発明による方法(a)、(b)及び(c)を行う際に適する希釈剤は水及び有機溶媒である。これらのものには殊に脂肪族、脂環式または芳香族の、隨時ハロゲン化されていてもよい炭化水素例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、エーテル例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル；ケトン例えばアセトン、ブタノンまたはメチルイソブチルケトン；ニトリル例えばアセトニトリル、プロピオニトリルまたはベンゾニトリル；アミド例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド；エステル例えば酢酸メチルまたは酢酸エチル、スルホキシド例えばジメチルスルホキシド、アルコール例えばメタノール、エタノール、n-もしくはi-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、その水との混合物、または純粋な水が含まれる。

本発明による方法(d)は好ましくは脱水剤の存在下で行う。適当な脱水剤には通常の脱水化学薬品、殊に酸無水物例えば酸化リン(V)(五酸化リン)がある。

本発明による方法(d)を行う際に適する希釈剤は通常の不活性有機溶媒である。これらのものには殊に脂肪族、脂環式または芳香族の、隨時ハロゲン化されていてもよい炭化水素例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素；エーテル例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル；ケトン例えばアセトン、ブタノンまたはメチルイソブチルケトン；ニトリル例えばアセトニトリル、プロピオニトリルまたはベンゾニトリル；アミド例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド；エステル例えば酢酸メチルまたは酢酸エチル、スルホキシド例えばジメチルスルホキシドが含まれる。

本発明による方法(a)、(b)、(c)及び(d)を行う場合、反応温度は実質的な範

10

20

30

40

50

圏内で変え得る。一般に、本法は - 20 乃至 200 間、好ましくは 0 乃至 150 間の温度で行う。

本発明による方法 (a) を行う際に、式 (II) のカルボン酸誘導体 1 モル当り一般に 1 ~ 5 モル、好ましくは 1.0 ~ 2.5 モルのヒドロキシリルアミンまたはヒドロキシリルアミン塩酸塩及び一般に 1 ~ 10 モル、好ましくは 1.0 ~ 5.0 モルの式 (III) の 2 置換されたアルカンを用いる。

本発明による方法 (b) を行う際に、式 (IV) のヒドロキシリル化合物 1 モル当り一般に 0.5 ~ 2.0 モル、好ましくは 0.9 ~ 1.2 モルの式 (V) の化合物を用いる。本発明による方法 (c) を行う際に、式 (IV) のハロゲン化合物 1 モル当り一般に 1 ~ 5 モル、好ましくは 1.5 ~ 3 モルの式 (VII) の化合物を用いる。 10

本発明による方法 (d) を行う際に、式 (VIII) のヒドロキシリルコキシアミド 1 モル当り一般に 1 ~ 5 モル、好ましくは 1.5 ~ 4 モルの脱水剤を用いる。

反応を行い、そして反応生成物を各々の場合に公知の方法により単離し、そして処理する (製造実施例参照)。

本発明による活性化合物は強い殺微生物活性 (microbicidal activity) を示し、そして実際に望ましくない微生物を防除するために用いることができる。本活性化合物は植物保護剤、殊に殺菌・殺カビ剤 (fungicides) としての用途に適している。植物保護の殺菌・殺カビ剤はプラスモジオフォロミセテス (Plasmodiophoromycetes)、卵菌類 (Oomycetes)、チトリジオミセテス (Chytridiomycetes)、接合菌類 (Zygomycetes)、囊子菌類 (Ascomycetes)、担子菌類 (Basidiomycetes)、及び不完全菌類 (Deuteromycetes) を防除する際に用いられる。 20

上記の主な属名に含まれる菌・カビ病のある原因生物を非限定例として下に挙げる：ピチウム (Pythium) 種例えは苗立枯病 (Pythium ultimum)；フィトフトラ (Phytophthora) 種例えは疫病 (Phytophthora infestans)；プソイドペロノスボラ (Pseudoperonospora) 種例えはべと病 (Pseudoperonospora humuli または Pseudoperonospora cubense)；プラスモパラ (Plasmopara) 種例えはべと病 (Plasmopara viticola)；ペロノスボラ (Peronospora) 種例えはべと病 (Peronospora pisi または Peronospora brassicae)；エリシフェ (Erysiphe) 種例えはうどんこ病 (Erysiphe graminis)；スフェロテカ (Sphaerotilis) 種例えはうどんこ病 (Sphaerotilis fuliginea)；ポドスフェラ (Podosphaera) 種例えはうどんこ病 (Podosphaera leucotricha)；ベンチュリア (Venturia) 種例えは黒星病 (Venturia inaequalis)；ピレノフォラ (Pyrenophora) 種例えは網斑病 (Pyrenophora teres または Pyrenophora graminea) (分生胞子器状: Drechslera、同義: Helmintosporium)；コクリオボルス (Cochliobolus) 種例えは斑点病 (Cochliobolus sativus)；(分生胞子状: Drechslera、同義: Helmintosporium)；ウロマイセス (Uromyces) 種例えはさび病 (Uromyces appendiculatus)；プシニア (Puccinia) 種例えは赤さび病 (Puccinia recondita)；ティレティア (Tilletia) 種例えは網なまぐさ黒穂病 (Tilletia caries)；ウスティラゴ (Ustilago) 種例えは裸黒穂病 (Ustilago nuda または Ustilago avenae)；ペリキュラリア (Pellicularia) 種例えは紋枯病 (Pellicularia sasakii)；ピリキュラリア (Pyricularia) 種例えはいもち病 (Pyricularia oryzae)；フーザリウム (Fusarium) 種例えはフーザリウム・クルモルム (Fusarium culmorum)；ボツリティス (Botrytis) 種例えは灰色かび病 (Botrytis cinerea)；セプトリア (Septoria) 種例えはふ枯病 (Septoria nodorum)；レプトスフェリア (Leptosphaeria) 種例えはレプトスフェリア・ノドルム (Leptosphaeria nodorum)；セルコスボラ (Cercospora) 種例えはセルコスボラ・カネセンス (Cercospora canescens)；アルテルナリア (Alternaria) 種例えは黒斑病 (Alternaria brassicae) 及びプソイドセルコスボレラ (Pseudocercospora) 種例えはプソイドセルコスボレラ・ヘルポトリコイデス (Pseudocercospora herpotrichoides)。 40

植物の病気を防除する際に必要な濃度で、本活性化合物の植物による良好な許容性があるために、植物の地上部分、生長増殖茎及び種子、並びに土壤の処理が可能である。

これに関し、本発明による活性化合物は果物及び野菜作物における病気例えはフィトフト 50

ラ(Phytophthora)種を防除するか、または穀物の病気例えはピレノフォラ(Pyrenophora)種を防除する際に殊に良好に使用し得る。

加えて、本発明による活性化合物は例えは穀物におけるうどんこ病(Erysiphe graminis)、斑点病(Cochliobolus sativus)、レプトスフェリア・ノドルム(Leptosphaeria nodorum)、プソイドセルコスコレク・ヘルポトリコイデス(Pseudocercospora herpotrichoides)及びフーザリウム(Fusarium)種、イネにおけるいもち病(Pyricularia oryzae)及び紋枯病(Pellicularia sasakii)に対する良好な活性、並びに広い試験管内活性を有する。

その特殊な物理的及び/または化学的特性に依存して、本活性化合物は普通の組成物例えは、溶液、乳液、懸濁剤、粉末、包沫剤、塗布剤、顆粒、エアロゾル、種子用の重合物質中の極く細かいカプセル及びコーティング組成物、並びにULV冷ミスト及び温ミスト組成物に変えることができる。

これらの組成物は公知の方法において、例えは活性化合物を伸展剤、即ち液体溶媒、圧力下での液化ガス及び/または固体の担体と隨時表面活性剤、即ち乳化剤及び/または分散剤及び/または発泡剤と混合して製造される。また伸展剤として水を用いる場合、例えは補助溶媒として有機溶媒を用いることもできる。液体溶媒として、主に、芳香族炭化水素例えはキシレン、トルエンもしくはアルキルナフタレン、塩素化された芳香族もしくは塩素化された脂肪族炭化水素例えはクロロベンゼン、クロロエチレンもしくは塩化メチレン、脂肪族炭化水素例えはシクロヘキサン、またはパラフィン例えは鉛油留分、アルコール例えはブタノールもしくはグリコール並びにそのエーテル及びエステル、ケトン例えはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサン、強い有極性溶媒例えはジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシド並びに水が適している；液化した気体の伸展剤または担体とは、常温及び常圧では気体である液体を意味し、例えはハロゲン化された炭化水素並びにブタン、プロパン、窒素及び二酸化炭素の如きエアロゾル噴射基剤である；固体の担体として、粉碎した天然鉱物、例えはカオリン、クレイ、タルク、チオク、石英、アタパルジャイト、モントモリロナイト、またはケイソウ土並びに粉碎した合成鉱物例えは高度分散性シリカ、アルミナ及びシリケートが適している；粒剤に対する固体の担体として、粉碎し且つ分別した天然岩、例えは方解石、大理石、軽石、海泡石及び白雲石並びに無機及び有機のひきわり合成顆粒及び有機物質の顆粒例えはおがくず、やしがら、トウモロコシ穂軸及びタバコ茎が適している；乳化剤及び/または発泡剤として非イオン性及び陰イオン性乳化剤例えはポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル例えはアルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホネート、アルキルスルフェート、アリールスルホネート並びにアルブミン加水分解生成物が適している；分散剤として、例えはリグニン・スルファイト廃液及びメチルセルロースが適している。

接着剤例えはカルボキシメチルセルロース並びに粉状、粒状またはラテックス状の天然及び合成重合体例えはアラビアゴム、ポリビニルアルコール及びポリビニルアセテート並びに天然リン脂質例えはセファリン及びレシチン、及び合成リン脂質を組成物に用いることができる。更に添加物は鉛油及び植物油ができる。

着色剤例えは無機顔料、例えは酸化鉄、酸化チタン及びブルシアンブルー並びに有機染料例えはアリザリン染料、アゾ染料及び金属フタロシアニン染料、及び微量の栄養剤例えは鉄、マンガン、ホウ素、銅、コバルト、モリブデン及び亜鉛の塩を用いることができる。調製物は一般に活性化合物0.1乃至9.5重量%間、好ましくは0.5乃至9.0重量%間を含有する。

本発明による活性化合物はそのまで、またその調製物の状態で、作用のスペクトルを広げるか、または耐性の発展を防止するために公知の殺菌・殺カビ剤、殺バクテリア剤(bactericides)、殺ダニ剤(acaricides)、殺線虫剤(nematicides)または殺虫剤との混合物の状態で使用し得る。多くの場合が得られ、即ち混合物の活性が個々の成分の活性を越える。

混合物中の殊に有利な成分は例えは次の化合物である：

10

20

30

40

50

殺菌・殺カビ剤：

2 - アミノブタン； 2 - アニリノ - 4 - メチル - 6 - シクロプロピル - ピリミジン； 2 , 6 - ジブロモ - 2 - メチル - 4 - トリフルオロメトキシ - 4 - トリフルオロ - メチル - 1 , 3 - チアゾール - 5 - カルボキシアニリド； 2 , 6 - ジクロロ - N - (4 - トリフルオロメチルベンジル) - ベンズアミド； (E) - 2 - メトキシイミノ - N - メチル - 2 - (2 - フェノキシフェニル) - アセトアミド； 硫酸 8 - ヒドロキシキノリン； (E) - 2 - { 2 - [6 - (2 - シアノフェノキシ) - ピリミジン - 4 - イルオキシ] フェニル } - 3 - メトキシアクリル酸メチル； (E) - メトキシイミノ [アルファ - (o - トリルオキシ) - o - トリル] 酢酸メチル； 2 - フェニルフェノール (O P P) 、アルジモルフ、アムプロピルフォス、アニラジン、アザコナゾール、ベナラキシル、ベノダニル、ベノミル、ビナバクリル、ビフェニル、ビテルタノール、プラスチシン - S 、プロムコナゾール、ブピリメート、ブチオベート、カルシウムポリスルフィド、カプタフォル、カプタン、カルベンダジム、カルボキシン、キノメチオネット、クロロネブ、クロロピクリン、クロロタロニル、クロゾリネット、クフラネブ、シモキサニル、シプロコナゾール、シプロフラム、ジクロロフェン、ジクロブトラゾール、ジクロフルアニド、ジクロメジン、ジクロラン、ジエトフェンカルブ、ジフェノコナゾール、ジメチリモル、ジメトモルフ、ジニコナゾール、ジノカップ、ジフェニルアミン、ジピリチオン、ジタリムフォス、ジチアノン、ドジン、ドラゾキソロン、エディフェンフォス、エポキシコナゾール、エチリモル、エトリジアゾール、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンフラム、フェニトロパン、フェンピクロニル、フェンプロピジン、フェンプロピモルフ、酢酸フェンチン、フェンチンヒドロキシド、フェルバム、フェリムゾン、フルアジナム、フルジオキソニル、フルオロミド、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルスルファミド、フルトラニル、フルトリニアフォル、フォルペット、フォセチル - アルミニウム、フタリド、フベリダゾール、フララキシル、フルメシクロックス、グアザチン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサコナゾール、ヒメキサゾール、イマザリル、イミベンコナゾール、イミノクタジン、イプロベンフォス (I B P) 、イプロジオン、イソプロチオラン、カスガマイシン、銅調製物 例えれば水酸化銅、ナフテン酸銅、オキシ塩化銅、硫酸銅、酸化銅、オキシン - 銅及びボルドー混合物、マンカッパー、マンコゼブ、マネブ、メパニピリム、メプロニル、メタラキシル、メトコナゾール、メタスルホカルブ、メトフロキサム、メチラム、メトスルホバックス、ミクロブタニル、ニッケルジメチルジチオカルバメート、ニトロタル - イソプロピル、ヌアリモル、オフレース、オキサジキシル、オキサモカルブ、オキシカルボキシン、ペフラゾエート、ベンコナゾール、ベンシクロロン、フォスジフェン、ピマリシン、ピペラリン、ポリオキシン、プロベナゾール、プロクロラズ、プロシミドン、プロパモカルブ、プロピコナゾール、プロピネブ、ピラゾフォス、ピリフェノックス、ピリメタニル、ピロキロン、キントゼン (P C N B) 、硫黄及び硫黄調製物、テブコナゾール、テクロフタラム、テクナゼン、テトラコナゾール、チアベンダゾール、チシオフェン、チオファネット - メチル、チラム、トルクロフォス - メチル、トリルフルアニド、トリアジメフォン、トリアジメノール、トリアゾキシド、トリクラミド、トリシクラゾール、トリデモルフ、トリフルミゾール、トリホリン、トリチコナゾール、バリダマイシン A 、ビンクロゾリン、ジネブ、ジラム。 40

殺バクテリア剤：

プロノポル、ジクロロフェン、ニトラピリン、ニッケルジメチルジチオカルバメート、カスガマイシン、オクチリノン、フランカルボン酸、オキシテトラサイクリン、プロベナゾール、ストレプトマイシン、テクロフタラム、硫酸銅及び他の銅調製物。

殺虫剤 / 殺ダニ剤 / 殺線虫剤：

アバメクチン、アセフェート、アクリナトリン、アラニカルブ、アルジカルブ、アルファメトリン、アミトラズ、アベルメクチン、A Z 6 0 5 4 1 、アザジラクチン、アジンフオス A 、アジンフォス M 、アゾサイクロチン、バシルス・ツリンジエンシス (*Bacillus thuringiensis*) 、4 - プロモ - 2 - (4 - クロロフェニル) - 1 - (エトキシメチル) - 5 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピラゾール - 3 - カルボニトリル、ベンジオカルブ、ベンフラ 50

カルブ、ベンスルタップ、ベタシルトリン、ビフェントリン、B P M C、プロフェンプロックス、プロモフォスA、ブフェンカルブ、ブプロフェジン、ブトカルボキシン、ブチルピリダベン、カズサフォス、カルバリル、カルボフラン、カルボフェノチオン、カルボスルファン、カータップ、クロエトカルブ、クロエトキシフォス、クロルフェンビンフォス、クロルフルアズロン、クロルメフォス、N-[(6-クロロ-3-ピリジニル)-メチル]-N-シアノ-N-メチル-エタンイミドアミド、クロルピリフォス、クロルピリフォスM、シス-レスメトリン、クロシトリン、クロフェンテジン、シアノフォス、シクロプロトリン、シフルトリン、シハロトリン、シヘキサチン、シペルメトリン、シロマジン、デルタメトリン、デメトンM、デメトンS、デメトン-S-メチル、ジアフェンチウロン、ジアジノン、ジクロフェンチオン、ジクロルボス、ジクリフォス、ジクロトフォス、ジエチオン、ジフルベンズロン、ジメトエート、ジメチルビンフォス、ジオキサチオン、ジスルホトン、エジフェンフォス、エマメクチン、エスフェンバレレート、エチオフェンカルブ、エチオン、エトフェンプロックス、エトプロフォス、エトリムフォス、フェナミフォス、フェナザキン、フェンブタチンオキシド、フェニトロチオン、フェノブカルブ、フェノチオカルブ、フェノキシカルブ、フェンプロパトリン、フェンピラド、フェンピロキシメート、フェンチオン、フェンチオン、フェンバレレート、フイプロニル、フルアジナム、フルアズロン、フルシクロクスロン、フルシトリネット、フルフェノクスロン、フルフェンプロクス、フルバリネット、フォノフォス、フォルモチオン、フォスチアゼート、フブフェンプロクス、フラチオカルブ、H C H、ヘプテノフォス、ヘキサフルムロン、ヘキシシアゾックス、イミダクロブリド、イプロベンフォス、イサゾフォス、イソフェンフォス、イソプロカルブ、インキサチオン、イベルメクチン、ラムダ-シハロトリン、ルフェヌロン、マラチオン、メカルバム、メルビンフォス、メスルフェンフォス、メタアルデヒド、メタアクリフォス、メタアミドフォス、メチダチオン、メチオカルブ、メトミル、メトルカルブ、ミルベメクチン、モノクロトフォス、モキシデクチン、ナレド、N C 184、ニテンピラム、オメトエート、オキサミル、オキシデメトンM、オキシデプロフォス、パラチオンA、パラチオンM、パーメトリն、フェントエート、フォレート、フォサロン、フォスマット、フォスマムロン、フォキシム、ピリミカルブ、ピリミフォスM、ピリミフォスA、プロフェノフォス、プロメカルブ、プロパフォス、プロボクスル、プロチオフォス、プロチオホス、プロトエート、ピメトロジン、ピラクロフォス、ピラダフェンチオン、ピレスメトリン、ピレトラム、ピリダベン、ピリミジフェン、ピリプロキシフェン、キナルフォス、サリチオン、セブフォス、シラフルオフェン、スルフォテップ、スルプロフォス、テブフェノジド、テブフェンピラド、テブピリムフォス、テフルベンズロン、テフルトリん、テメフォス、テルバム、テルブフォス、テトラクロルビンフォス、チアフェノックス、チオジカルブ、チオファノックス、チオメトン、チオナジン、ツリンジエンシン、トラロメトリン、トリアラテン、トリアゾフォス、トリアズロン、トリクロルフォン、トリフルムロン、トリメタカルブ、バミドチオン、X M C、キシリルカルブ、Y I 5301/5302、ゼータメトリン。

他の公知の活性化合物例えは除草剤または肥料及び生長調節剤との混合物も可能である。本活性化合物はそのままで、その調製物の形態或いは該調製物から調製した使用形態、例えは調製済液剤、懸濁剤、「S p r i t z」水和剤、塗布剤、可溶性粉剤、粉剤及び粒剤の形態で使用することができる。これらのものは普通の方法において、例えは液剤散布、スプレー、アトマイジング、粒剤散布、粉剤散布、フォーミング(foaming)、はけ塗り等によって施用される。更に、超低容量法に従って活性化合物を施用するか、或いは活性化合物の調製物または活性化合物自体を土壤中に注入することができる。また植物の種子を処理することもできる。

植物の部分を処理する場合、施用形態における活性化合物濃度は実質的な範囲内で変えることができる。

一般に濃度は1乃至0.0001重量%、好ましくは0.5乃至0.001重量%間である。

種子を処理する際には、一般に種子1kg当たり0.001~50g、好ましくは0.01

10

20

30

40

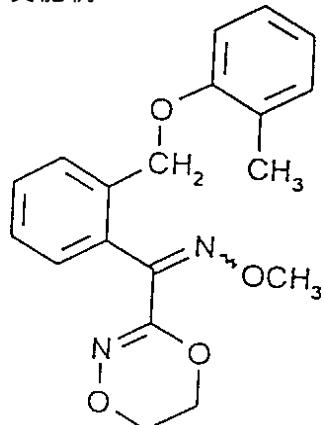
50

~ 10 g の活性化合物を必要とする。

土壤を処理する際には、作用場所に 0.00001 ~ 0.1 重量%、好ましくは 0.0001 ~ 0.02 重量% の活性化合物濃度を必要とする。

製造実施例：

実施例 1



10

ヒドロキシアミン塩酸塩 1.8 g (25ミリモル) を 20 ℃ メタノール 20 ml 中に導入し、そしてメタノール 20 ml 中の水酸化カリウム (80%) 3.3 g の溶液を徐々に加えた。続いて -メトキシイミノ- -[2-(2-メチルフェノキシ-メチル)-フェニル]-酢酸メチル 4.0 g (12.8ミリモル) を一部ずつ加え、次に反応混合物を反応が終了するまで (薄層クロマトグラフィー) 40 ℃ で攪拌した。次に最初に炭酸カリウム 1.7 g (12.8ミリモル)、続いて 1,2-ジブロモ-エタン 10.8 g (59ミリモル) を反応混合物に加えた。次に混合物を 65 ℃ で 12 時間攪拌し、続いて 20 ℃ に冷却し、そして濾過した。濾液を水流ポンプの真空中で濃縮し、そして残渣をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィー (トルエン / アセトン、9 : 1 容量) により精製した。

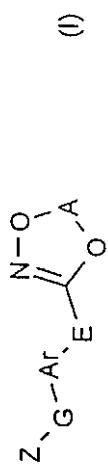
20

3-{ -メトキシイミノ- -[2-(2-メチルフェノキシ-メチル)フェニル]-メチル} -5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 1.4 g (理論値の 33%) が得られた。

融点：110

実施例 1 と同様に、そして本発明による製造方法の一般的記述に従って製造し得る他の式 (I) の例は下の表 1 に示すものである。

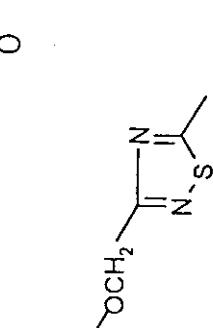
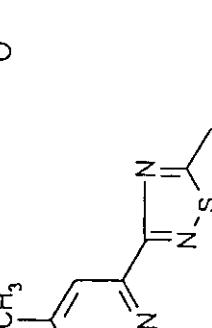
30

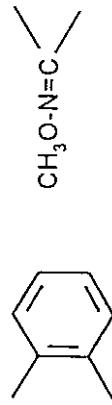
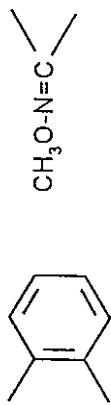
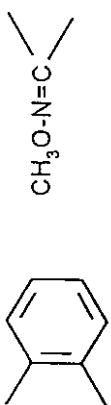
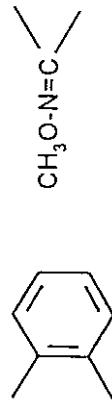
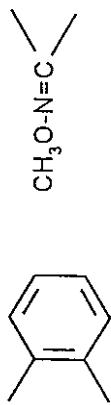
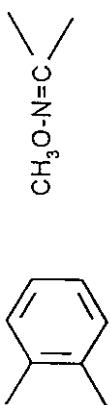
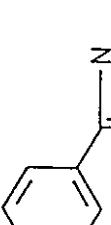
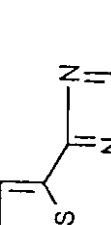
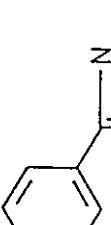
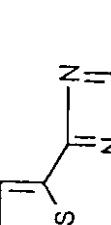


¹NMRスペクトルは内標準としてテトラメチルシランを用いてCDCl₃中で記録した。示されるデータは一般にδ値としての化学シフトである。

表1：式(1)の化合物の例

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
2						¹ H-NMR: 2,25; 3,95; 4,05-4,51; 5,15; 7,0-7,68 ppm
3						¹ H-NMR: 2,23; 2,25; 3,98; 4,1-4,52; 7,05-7,55 ppm

実施例 No.	Z	G	Ar	A		物理データ
				E	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}\backslash$	
8					CH_2CH_2	
9		O		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}\backslash$		
10		O		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}\backslash$		

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
						CH ₂ CH ₂ 融点: 138°C
11		O				
12		O				CH ₂ CH ₂ 融点: 65°C
13		O				¹ H-NMR: (CDCl ₃) δ = 3.75 (s, 3H)
14		O				CH ₂ CH ₂ 融点: 70°C

10

20

30

40

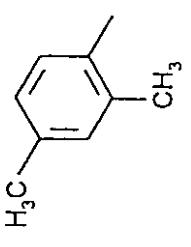
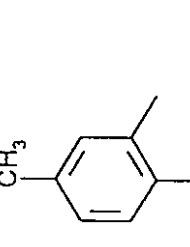
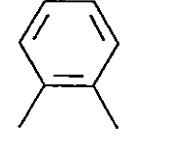
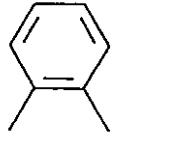
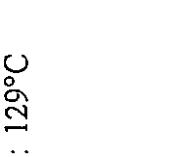
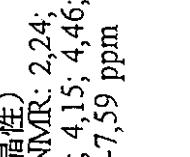
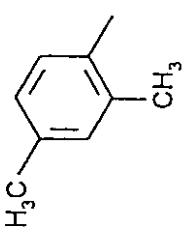
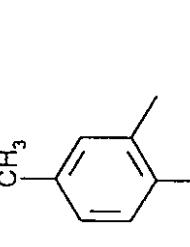
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 3.80 (s,3H)
15		O		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂		
16		SO ₂ CH ₂		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂		
17		F ₃ CO-	-OCH ₂ -	CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂		
18			-OCH ₂ -	CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	非晶性	¹ H-NMR: 1,55; 3,97; 4,16; 4,48; 5,03; 7,08; 7,51 ppm

10

20

30

40

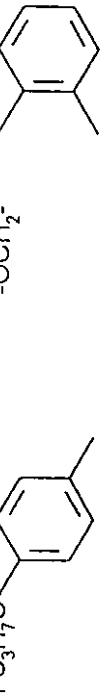
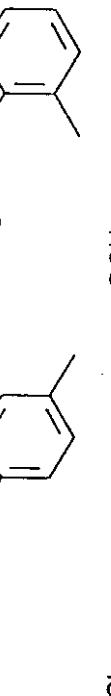
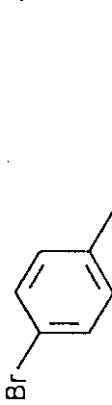
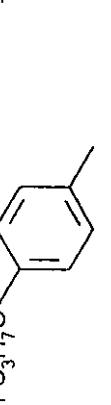
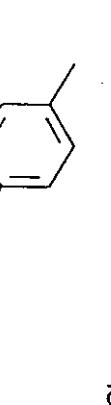
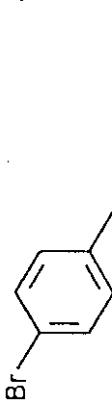
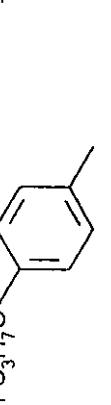
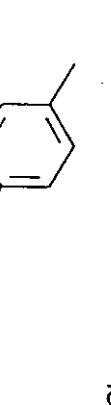
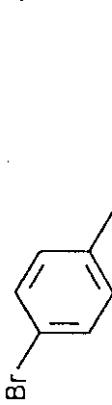
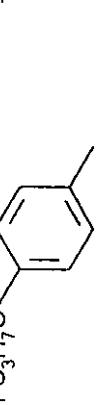
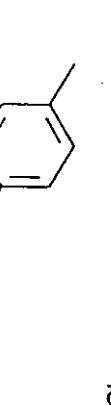
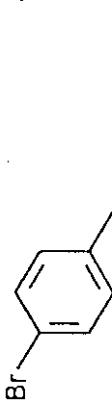
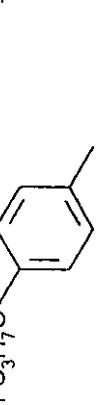
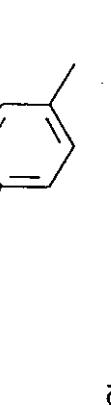
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
19		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	融点: 129°C
20		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	(非晶性) ¹ H-NMR: 2,24; 2,28; 3,99; 4,15; 4,46; 4,98; 6,62-7,59 ppm
21		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
22		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	融点: 123°C

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
						10
23		-OCH ₂ ⁻				
24		-OCH ₂ ⁻				
25		-OCH ₂ ⁻				
26		-OCH ₂ ⁻				
27		-OCH ₂ ⁻				

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₃ C ₆ H ₄ -	CH ₃ O-N=C< />
28		O					CH ₂ CH ₂
29		O					CH ₂ CH ₂
30		O					CH ₂ CH ₂

10

20

30

40

実施例

A

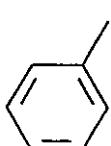
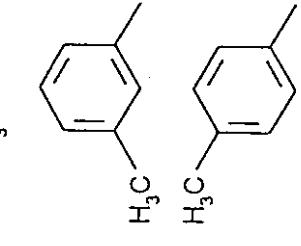
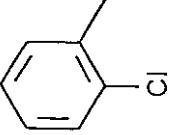
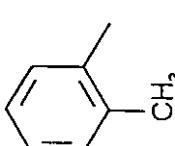
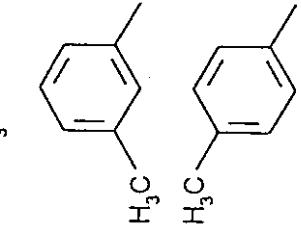
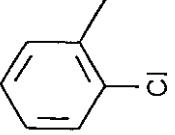
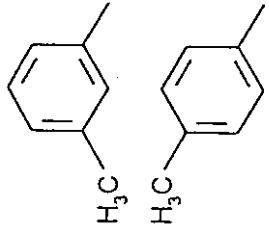
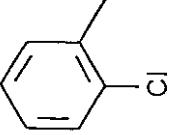
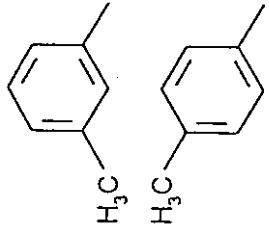
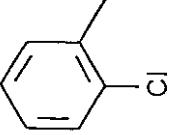
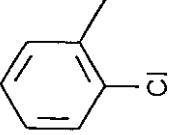
E

Ar

G

No.

物理データ

No.	Z	Ar	E	A	物理データ	
					G	CH ₂ CH ₂
31						
32						
33						
34						
35						

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	物理データ	
				E	A
36				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_2CH_2
37				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_2CH_2
38				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_2CH_2
39				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_2CH_2
40				$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2$	CH_2CH_2

10

20

30

40

実施例 No. Z G Ar A 物理データ

No.	Z	G	Ar	A	物理データ
41	<chem>CH3O-c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
42	<chem>c1ccccc1C</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
43	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
44	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
45	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>c1ccccc1CC</chem>	<chem>CC#N=C\N(OCC)C</chem>	<chem>CH2CH2</chem>

10

20

30

40

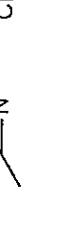
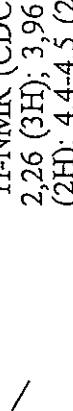
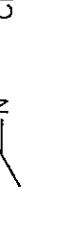
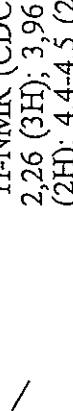
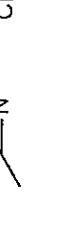
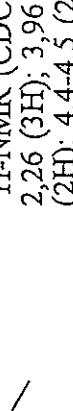
実施例 No.	Z	G	Ar	物理データ	
				E	A
46					CH ₂ CH ₂
47					CH ₂ CH ₂
48					CH ₂ CH ₂
49					CH ₂ CH ₂
50					CH ₂ CH ₂

10

20

30

40

No.	実施例	Z	G	Ar	E	A	物理データ
51							¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,26 (3H); 3,96 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 5,204 (2H); 7,0-8,0 (8H) ppm
52							
53							

実施例

No.

G

実施例

No.

物理データ

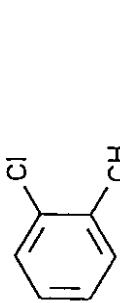
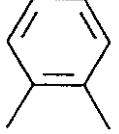
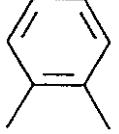
No.	Z	Ar	E	A	物理データ
54		-OCH ₂ -	(G) (E)	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,30 (3H); 3,98 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 4,97 (2H); 6,4-7,4 (7H) ppm
55		CH ₃ -C=N-O-CH ₂ -	(G) (E)	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,25 (3H); 4,0 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 5,176 (2H); 7,114-7,131 (1H); 7,44-7,45 (1H); 7,4-8,0 (4H) ppm
56		-CH ₂ O-		CH ₂ CH ₂	油

10

20

30

40

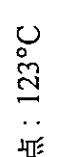
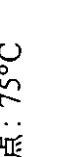
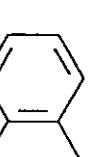
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
						CH ₂ CH ₂
57		-O-				CH ₂ CH ₂ (非晶性) δ = 3.80 (s,3H)
58		-CH ₂ O-				CH ₂ CH ₂ 融点: 142°C
59		-CH ₂ O-				CH ₂ CH ₂ 油 δ = 3.95 (s,3H)
60		-O-				CH ₂ CH ₂ 融点 106°C

10

20

30

40

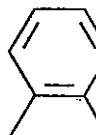
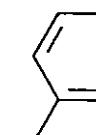
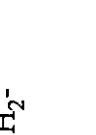
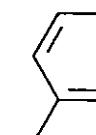
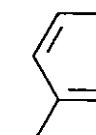
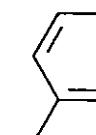
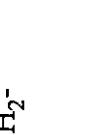
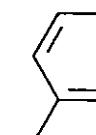
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	融点: 82°C
61		-O-					
62		-O-					
63		-CH ₂ O-					
64		-OCH ₂ -					

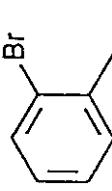
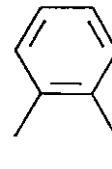
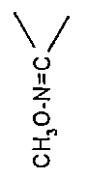
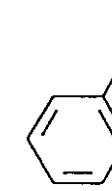
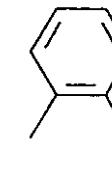
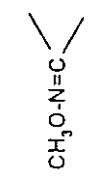
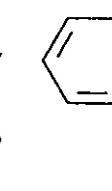
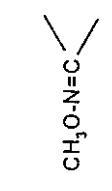
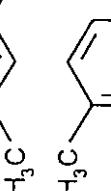
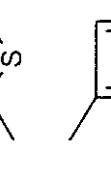
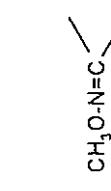
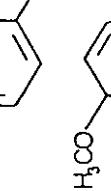
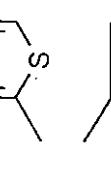
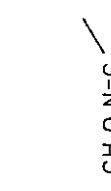
10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
65		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C<	CH ₂ CH ₂	融点: 119°C
66		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C<	CH ₂ CH ₂	融点: 83°C
67		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C<	CH ₂ CH ₂	(非晶性) ¹ H-NMR: 3,98; 4,15; 4,47; 4,98; 6,80; 7,55 ppm
68		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C<	CH ₂ CH ₂	(非晶性) ¹ H-NMR: 2,27; 3,97; 4,14; 4,47; 4,96; 6,18-7,53 ppm
69		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C<	CH ₂ CH ₂	(非晶性) ¹ H-NMR: 3,95; 4,15; 4,48; 5,07; 6,92-7,54 ppm

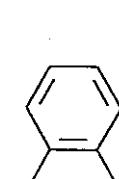
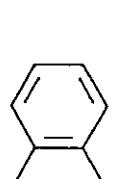
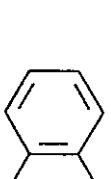
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
70		-OCH ₂ -			CH ₂ CH ₂	融点: 131°C
71		-O-			CH ₂ CH ₂	融点: 95°C
72		-O-			CH ₂ CH ₂	油
73		-O-			CH ₂ CH ₂	融点: 119°C
74		-O-			CH ₂ CH ₂	油

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₃ O-N=C</th>	CH ₂ CH ₂
75	F ₃ C	-O-		CH ₃ O-N=C</td>	CH ₂ CH ₂	油	
76	F ₃ C	-O-		CH ₃ O-N=C</td>	CH ₂ CH ₂	(非晶性)	
77		-O-		CH ₃ O-N=C</td>	CH ₂ CH ₂	油 ¹ H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80$ (s, 3H)	20
78				CH ₃ O-N=C</td>	CH ₂ CH ₂		
							30
							40

実施例

No.

Z

No.

G

Ar

Z

No.

79	<chem>H3C</chem>	<chem>-SCH2-</chem>	<chem>Ar</chem>	<chem>CH3O-N=C<\</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
80	<chem>Cl</chem>	<chem>-CH2S-</chem>	<chem>Ar</chem>	<chem>CH3O-N=C<\</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
81		<chem>-SCH2-</chem>	<chem>Ar</chem>	<chem>CH3O-N=C<\</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
82		<chem>S</chem>	<chem>Ar</chem>	<chem>CH3O-N=C<\</chem>	<chem>CH2CH2</chem>

(45)

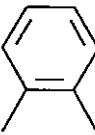
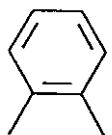
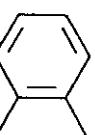
JP 3887784 B2 2007.2.28

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<
83		-					
84		-O-				CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<
85		-O-				CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<
							¹ H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80$ (s,3H)

10

20

30

40

実施例 No. Z G Ar E A 物理データ

No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH_2CH_2	融点: 128°C
86	<chem>H3C-c1ccc(cc1)C</chem>	$-\text{O}-$	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(C)C</chem>	$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	
87	<chem>Cl-c1ccc(cc1)C</chem>	$-\text{O}-$	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(C)C</chem>	$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 3.80 (\text{s}, 3\text{H})$
88	<chem>Cl-c1ccc(cc1)C</chem>	$-\text{O}-$	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(C)C</chem>	$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	

10

20

30

40

実施例 Nr. 89 90 91 92

G

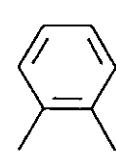
物理データ

-O-

A

E

Ar

CH₂CH₂

-O-

A

E

Ar

CH₃O-N=C</div>

-O-

A

E

Ar

CH₃O-N=C</div>

-O-

A

E

Ar

CH₂CH₂

融点 70°C

CH₂CH₂

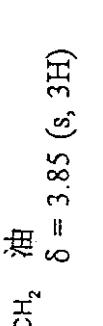
融点 70-73°C

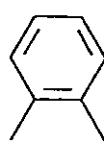
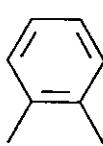
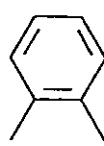
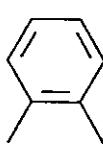
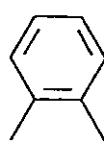
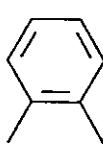
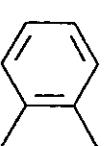
10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	融点
93		-O-		$\text{CH}_3\text{O-N}=\text{C} \swarrow$	CH_2CH_2	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 3.85$ (s, 3H)	非晶性
94		-O-		$\text{CH}_3\text{O-N}=\text{C} \swarrow$	CH_2CH_2	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 3.85$ (s, 3H)	油
95		-O-		$\text{CH}_3\text{O-N}=\text{C} \swarrow$	CH_2CH_2	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 3.85$ (s, 3H)	油
96		-O-		$\text{CH}_3\text{O-N}=\text{C} \swarrow$	CH_2CH_2	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 3.85$ (s, 3H)	油

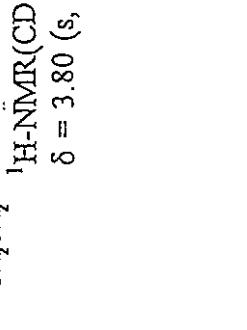
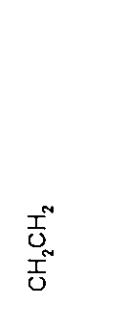
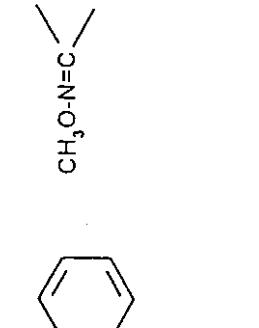
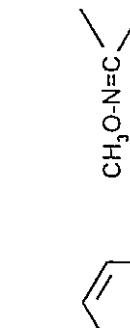
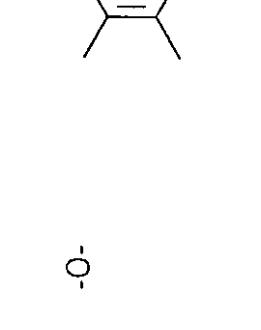
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
97	H ₃ C	-O-				¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)
98		-O-				¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)
99		-O-				¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						$^{1}\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性 $\delta = 3.80$ (s, 3H)
100		-O-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	$^{1}\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性 $\delta = 3.80$ (s, 3H)
101		-O-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	$^{1}\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性 $\delta = 3.80$ (s, 3H)
102		-O-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \swarrow \searrow$	CH_2CH_2	$^{1}\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性 $\delta = 3.80$ (s, 3H)

物理データ

A

E

Ar

G

Z

実施例
No.

No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						-O-	CH ₂ CH ₂
103							CH ₂ CH ₂
104							CH ₂ CH ₂

CH₃O-N=C</p>
<chem>COc1ccccc1C(=O)N(C)O</chem>

¹H-NMR(CDCl₃)

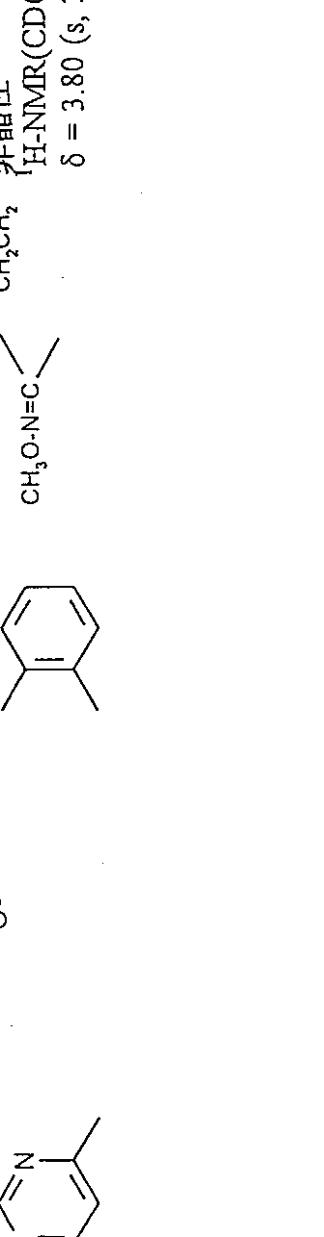
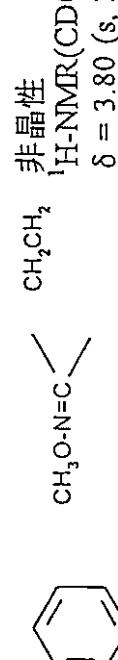
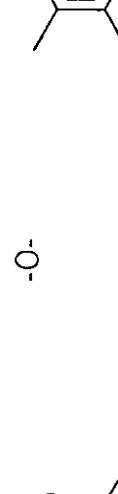
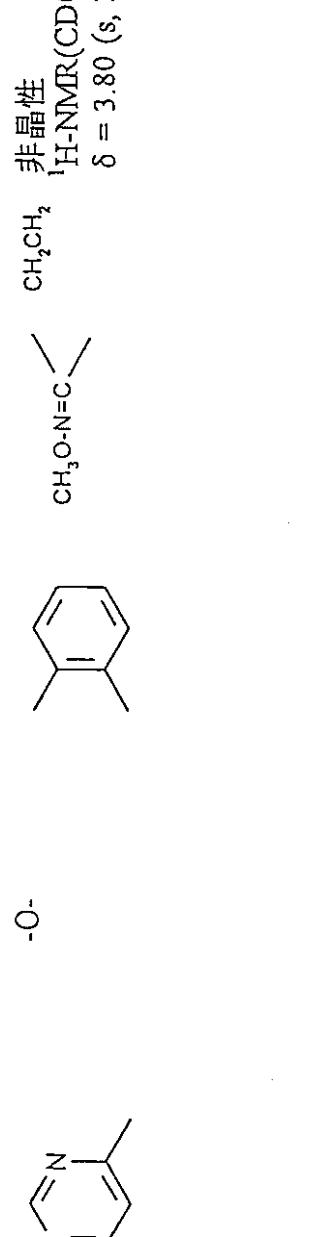
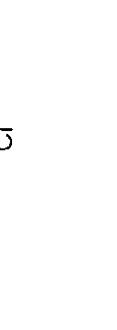
$\delta = 3.80$ (s,3H)

10

20

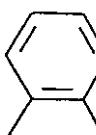
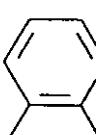
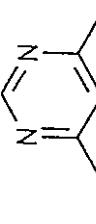
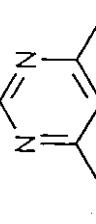
30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	$\delta = 3.80$ (s, 3H)
105		-O-				$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性
106		-O-				$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$	非晶性 $\delta = 3.80$ (s, 3H)

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						107	108
107		-O-				油	¹ H NMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80$ (s, 3H)
108		-O-				CH ₂ CH ₂	

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						109	110
109		-O-				CH_2CH_2	CH_2CH_2
110		-O-				CH_2CH_2 $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$	CH_2CH_2 $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$

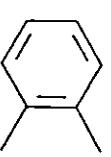
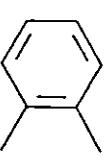
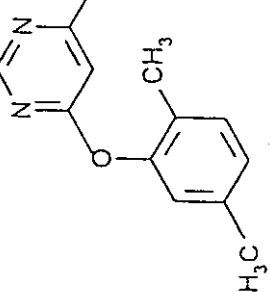
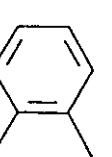
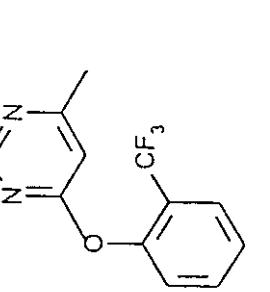
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
111		-O-				CH ₃ O-N=C<	CH ₃ O-N=C<
						非晶性	非晶性
						¹ H NMR (CDCl ₃)	¹ H NMR (CDCl ₃)
						$\delta = 3.80$ (s, 3H)	$\delta = 3.80$ (s, 3H)
112		-O-				CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
						CH ₃ O-N=C<	CH ₃ O-N=C<
						非晶性	非晶性
						$\delta = 3.80$ (s, 3H)	$\delta = 3.80$ (s, 3H)

10

20

30

40

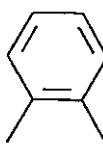
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{C} \diagdown$	CH_2CH_2 $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$
113		$-\text{O}-$					
114		$-\text{O}-$					
115		$-\text{O}-$					
						$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \text{C} \diagdown$	CH_2CH_2

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
116		-O-				¹ H NMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80$ (s, 3H) 非晶性
117		-O-				
						10 20 30 40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						-O-	CH ₂ CH ₂
118						CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂
						非晶性	非晶性
						¹ H NMR (CDCl ₃)	¹ H NMR (CDCl ₃)
						$\delta = 3.80$ (s, 3H)	$\delta = 3.80$ (s, 3H)
119						-O-	CH ₂ CH ₂
						非晶性	非晶性
						$\delta = 3.80$ (s, 3H)	$\delta = 3.80$ (s, 3H)

10

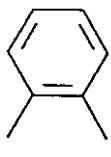
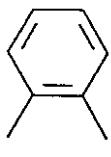
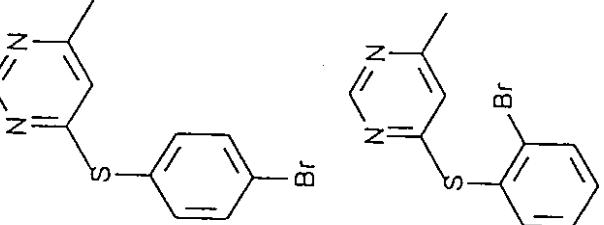
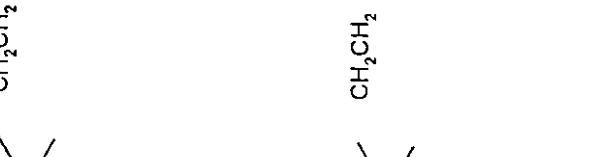
20

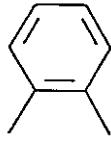
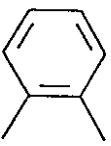
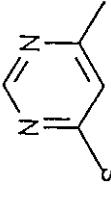
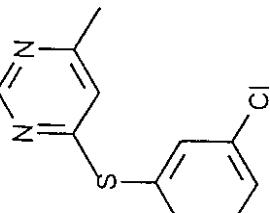
30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
120		-O-					
121		-O-					
122		-O-					
							10
							20
							30
							40

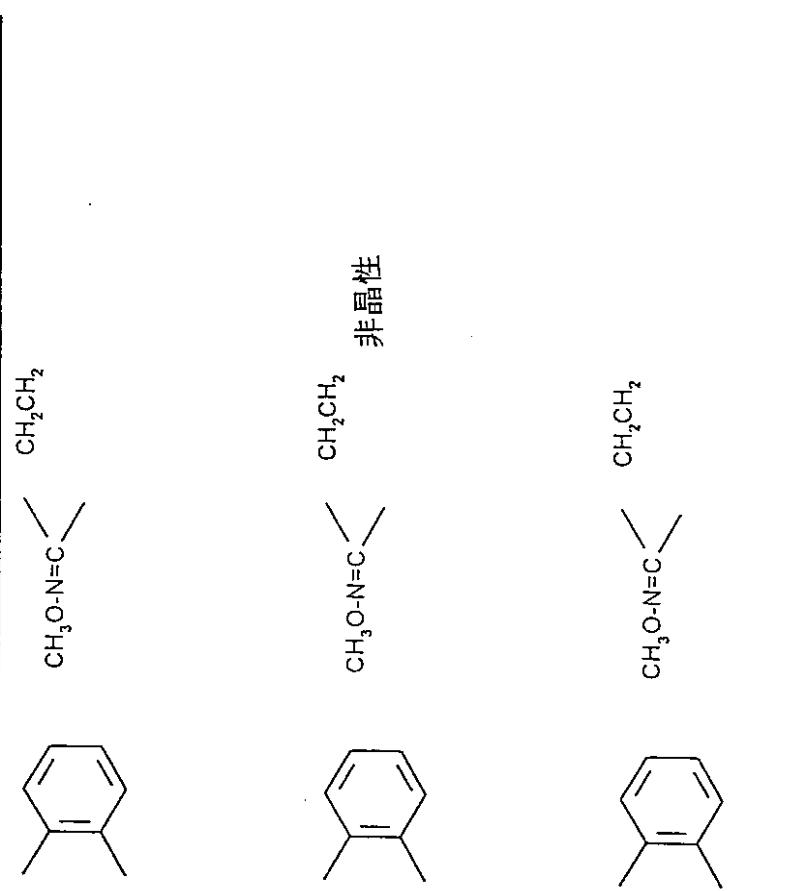
¹H NMR (CDCl₃)
 $\delta = 3.80$ (s, 3H)

実施例 No.	Z	G	Ar	物理データ			10
				E	A	CH ₂ CH ₂	
123		-O-					20
124		-O-					30
							40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						10	20
125		-O-					
126		-O-					

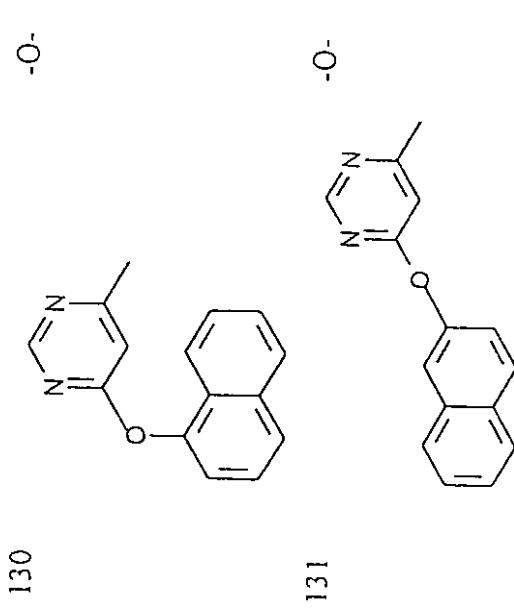
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						10	20
127		-O-				20	30
128		-O-				10	40

実施例 No. 129 Z G Ar E A 物理データ



10

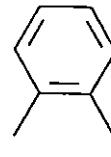
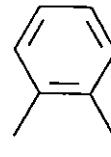
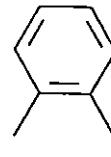
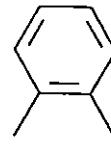
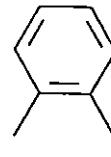
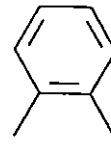
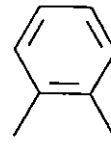
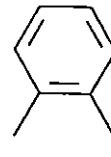
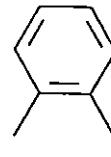
実施例 No. 130 Z G Ar E A 物理データ



20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH_2CH_2	CH_2CH_2
132		-O-				CH_2CH_2	CH_2CH_2
						CH_2CH_2	CH_2CH_2
						CH_2CH_2	CH_2CH_2
133		-O-				CH_2CH_2	CH_2CH_2
						CH_2CH_2	CH_2CH_2
134		-O-				CH_2CH_2	CH_2CH_2
						CH_2CH_2	CH_2CH_2

134

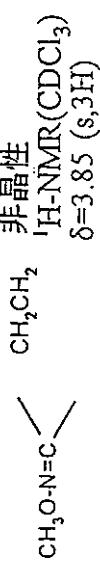
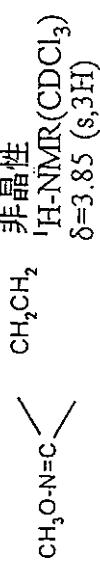
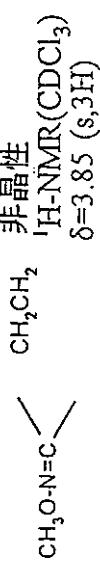
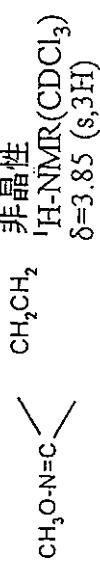
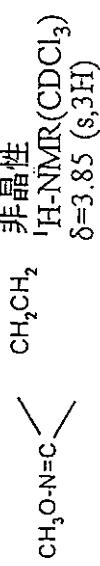
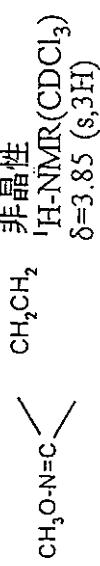
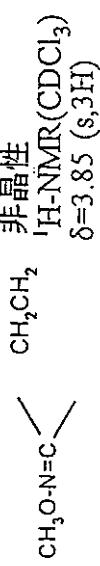
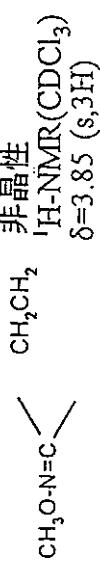
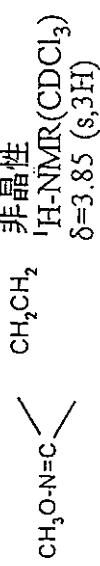
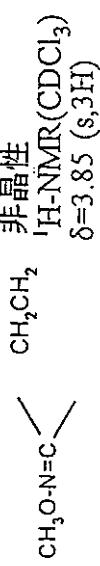
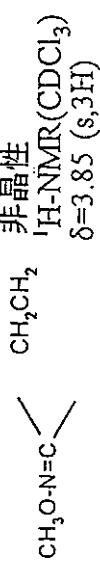
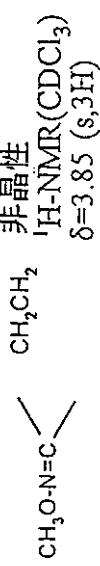
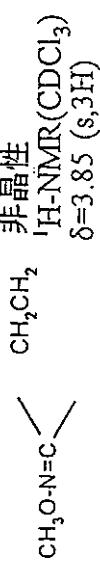
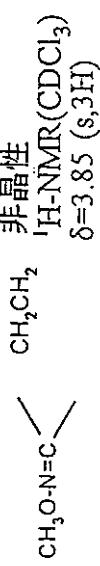
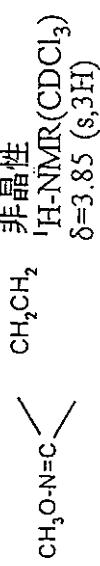
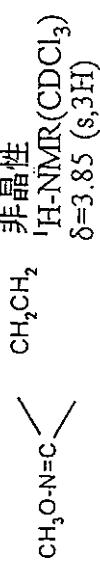
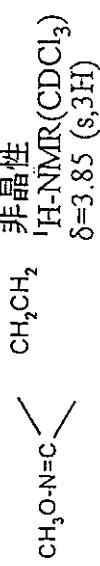
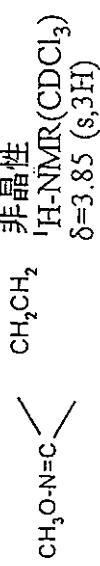
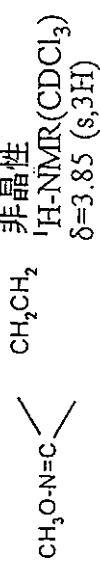
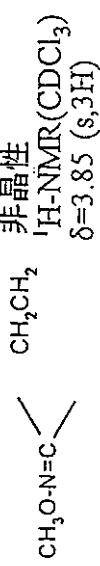
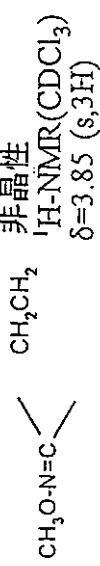
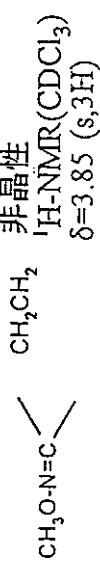
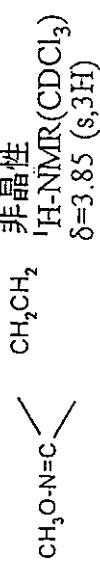
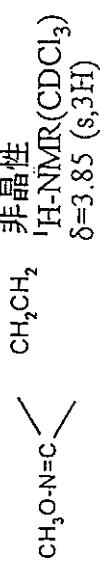
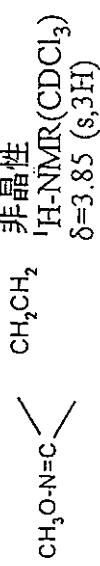
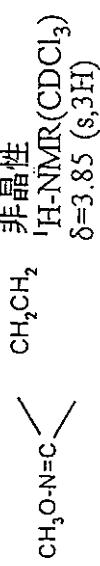
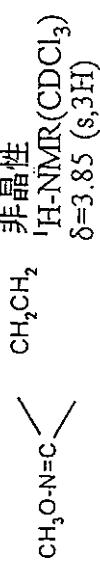
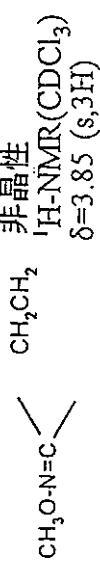
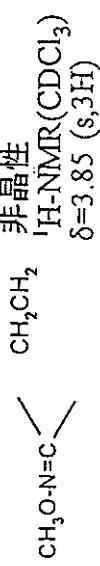
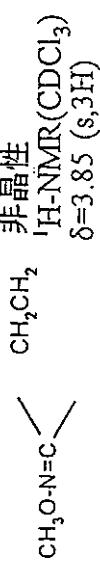
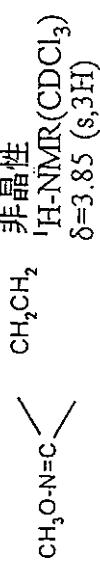
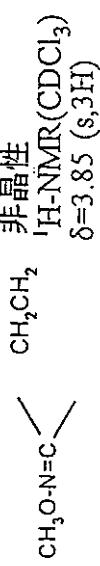
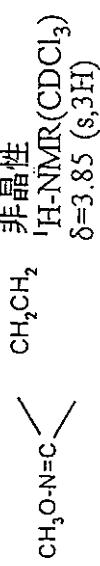
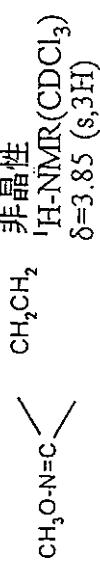
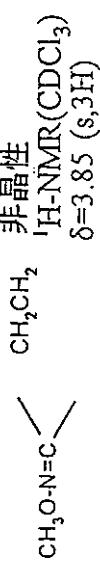
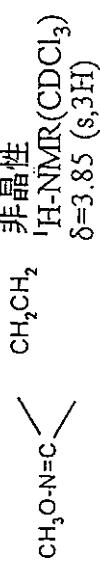
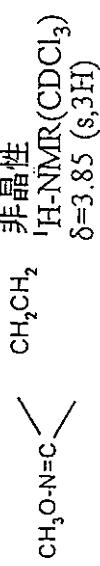
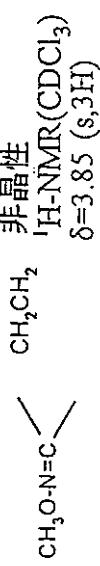
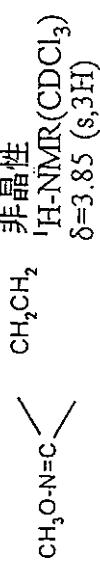
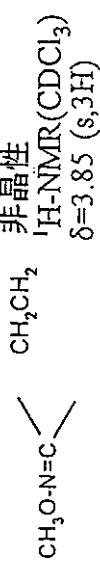
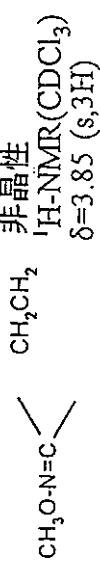
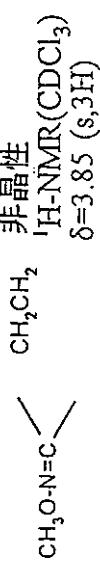
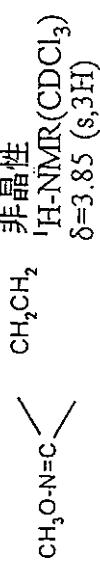
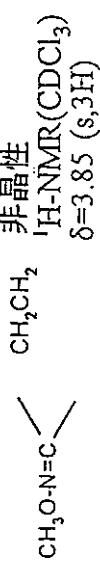
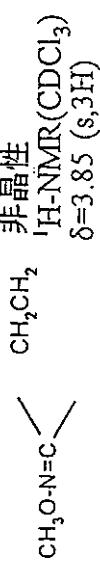
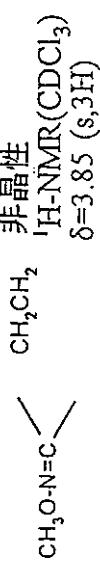
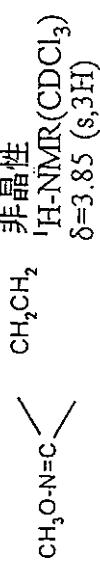
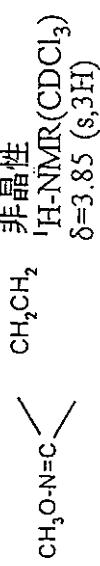
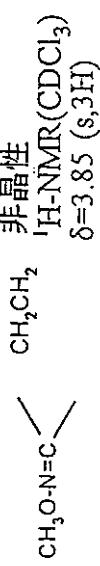
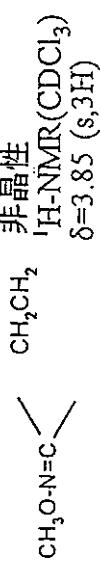
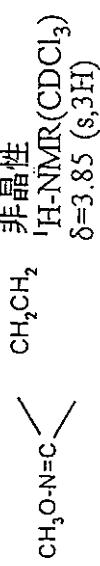
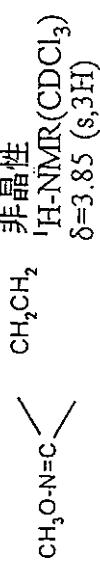
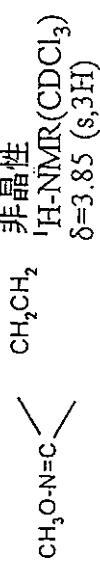
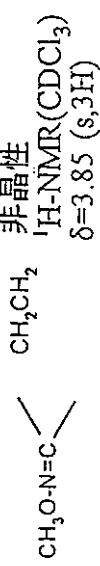
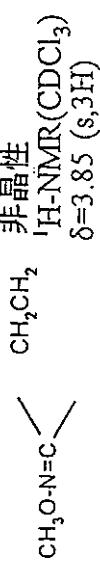
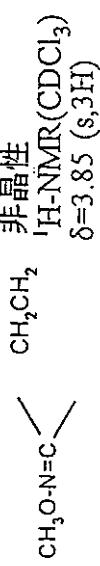
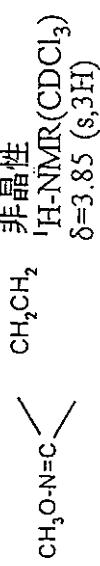
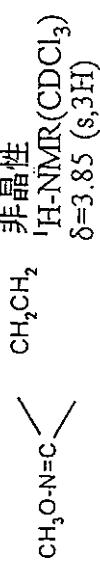
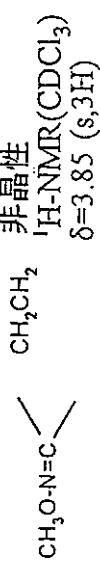
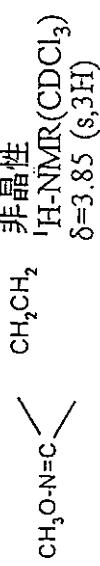
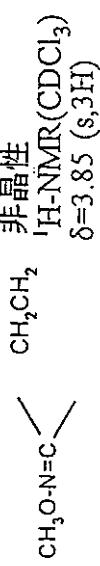
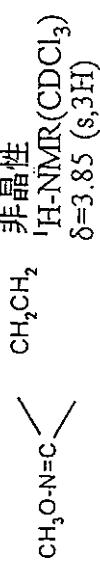
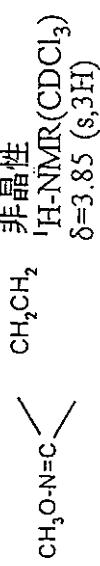
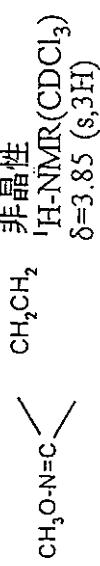
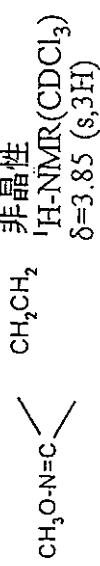
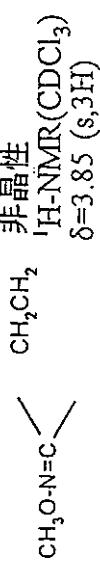
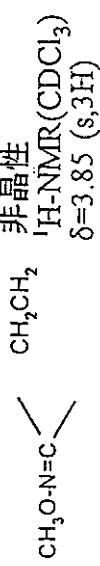
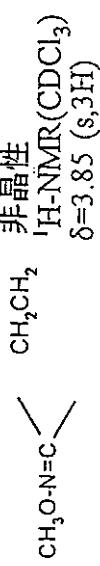
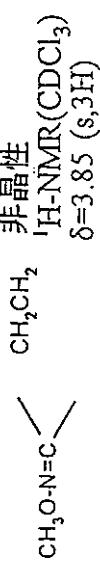
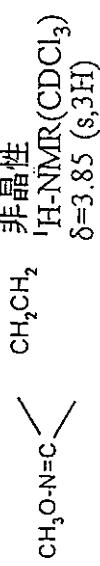
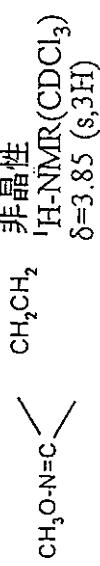
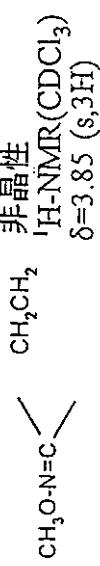
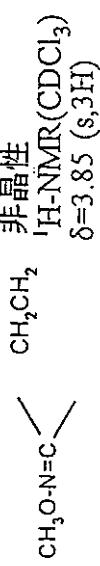
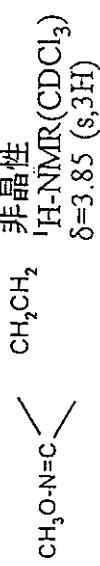
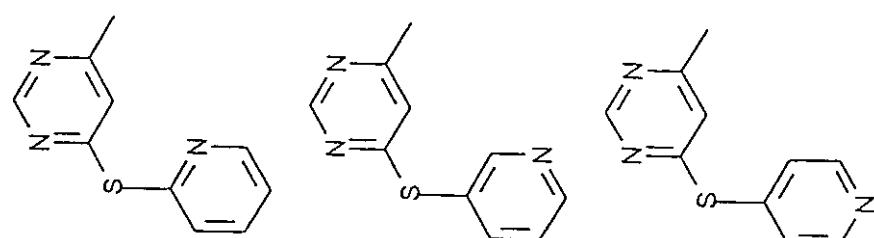
Le A 29 508

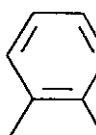
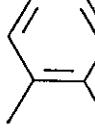
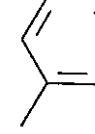
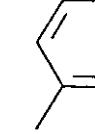
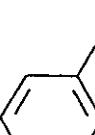
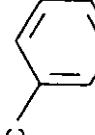
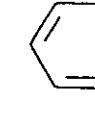
40

20

10

30



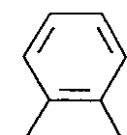
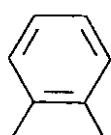
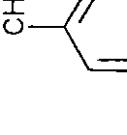
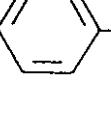
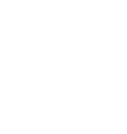
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{C} \diagup \diagdown$	CH_2CH_2
135		$-\text{O}-$					
136		$-\text{CH}_2\text{O}-$					CH_2CH_2
137		$-\text{CH}_2\text{O}-$					CH_2CH_2
138		$-\text{CH}_2\text{O}-$					CH_2CH_2

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
						融点: 146°C
139		-CH ₂ O-		CH ₃ O-N=C< />	CH ₂ CH ₂	
140		-CH ₂ O-		CH ₃ O-N=C< />	CH ₂ CH ₂	
141		-CH ₂ O-		CH ₃ O-N=C< />	CH ₂ CH ₂	
142		-CH ₂ O-		CH ₃ O-N=C< />	CH ₂ CH ₂	

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						143	144
143		-CH ₂ O-			CH ₂ CH ₂		
144		-CH ₂ O-			CH ₂ CH ₂		
145		-CH ₂ O-			CH ₂ CH ₂		
146		-CH ₂ O-			CH ₂ CH ₂		
147		-CH ₂ O-			CH ₂ CH ₂		

10

20

30

40

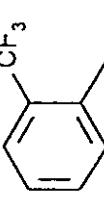
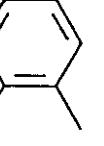
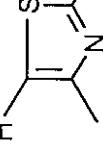
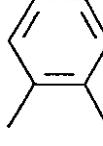
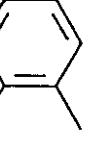
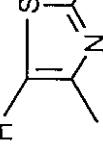
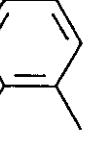
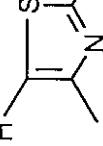
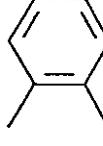
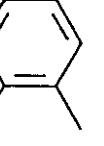
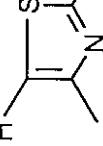
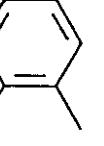
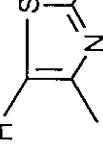
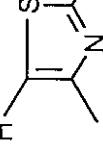
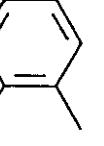
実施例 No.	Z	G	Ar	物理データ		
				E	A	
148		-CH ₂ O-			CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂
149		-CH ₂ O-			CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂
150		-CH ₂ O-			CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂
151		-CH ₂ O-			CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂
152		-CH ₂ O-			CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						10	20
153		-CH ₂ O-					
154		-CH ₂ O-					
155		-CH ₂ O-					
156		-CH ₂ O-					
157		-					

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
158	<chem>H3C-c1ccc(cc1)C</chem>			<chem>CH3O-CH=C-N-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>	
159	<chem>Br-c1ccc(cc1)C</chem>			<chem>CH3O-CH=C-N-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>	
160	<chem>Cl-c1ccc(cc1)C</chem>			<chem>CH3O-CH=C-N-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>	
161	<chem>Cc1ccccc1</chem>			<chem>CH3O-CH=C-N-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>	
162	<chem>Cl-c1ccc(cc1)C</chem>			<chem>CH3O-CH=C-N-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>	

10

20

30

40

実施例 No. Z G Ar E 物理データ

163		-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2
164		-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2
165		-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2
166		-		$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2

10

20

30

40

実施例 No.	Z	Ar	A		物理データ
			G	E	
167	<chem>H3C</chem>	-		<chem>CH3O-CH=CN-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
168	<chem>Cl</chem>	-		<chem>CH3O-CH=CN-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
169	<chem>Br</chem>	-		<chem>CH3O-CH=CN-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
170	<chem>Cl</chem>	-		<chem>CH3O-CH=CN-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>
171	<chem>Cl</chem>	-		<chem>CH3O-CH=CN-CH3</chem>	<chem>CH2CH2</chem>

10

20

30

40

実施例 No.	Z	Ar	物理データ		
			G	E	A
172	Br				
173			$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2	
174			$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2	
175			$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	CH_2CH_2	
					10
					20
					30
					40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A		物理データ
					176	177	
176		-					CH ₂ CH ₂
177		-					CH ₂ CH ₂
178		-					CH ₂ CH ₂
179		-					CH ₂ CH ₂

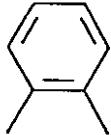
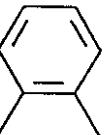
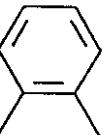
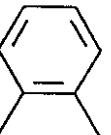
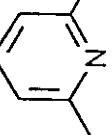
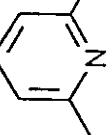
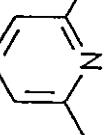
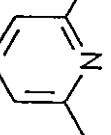
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A 物理データ	
					A	物理データ
180		-				
181		-				
182		-				
183						(非晶性) ¹ H-NMR: 1,23; 1,26; 3,39-3,46; 4,0; 4,15; 4,48; 5,0; 6,8-7,6 ppm

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
184		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	融点: 115°C
185		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	融点: 103°C
186		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	融点: 62°C
187		-		CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₂ CH ₂	
188		-		CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₂ CH ₂	

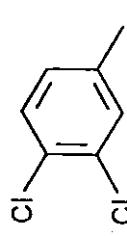
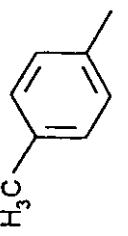
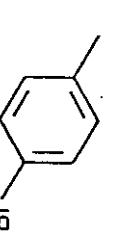
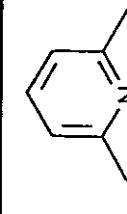
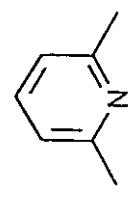
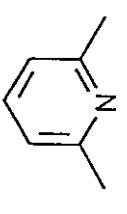
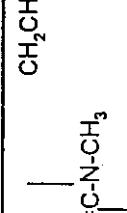
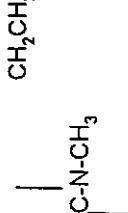
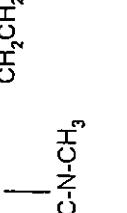
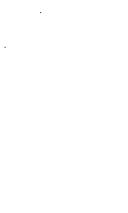
10

20

30

40

実施例 No. Z G Ar E A 物理データ

189		-			CH ₂ CH ₂
190		-			CH ₂ CH ₂
191		-			CH ₂ CH ₂
192		-			CH ₂ CH ₂

10

20

30

40

実施例 No. 193 Z F₃C G -O- Ar (G) (E) A 物理データ

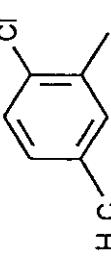
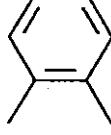
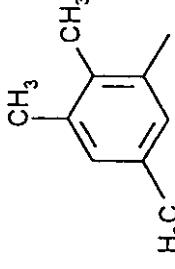
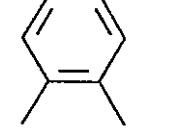
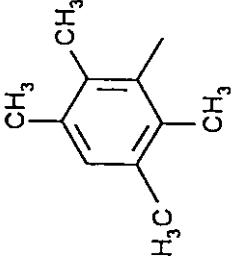
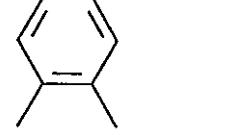
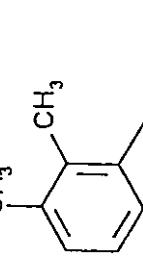
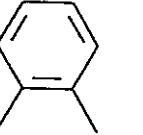
No.	Z	F ₃ C	G	-O-	Ar	(G) (E)	CH ₃ O-N=C<\	CH ₂ CH ₂	融点: 118°C		
										E	A
193											
194				-O-							
195				-O-							

10

20

30

40

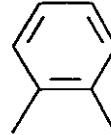
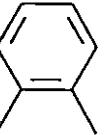
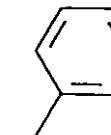
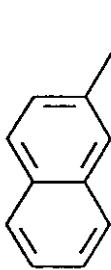
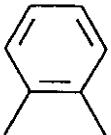
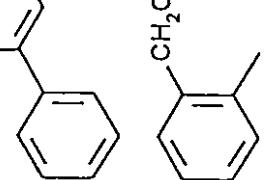
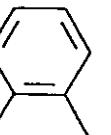
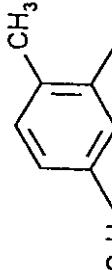
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,26; 3,99; 4,19; 4,5; 5,06; 6,67- 7,62 ppm
200		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,17-2,29; 3,98; 4,14; 4,48; 4,96; 6,5-7,6 ppm	
201		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,20; 2,28; 3,97; 4,15; 4,46; 4,98; 6,68-7,58 ppm	
202		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,20; 2,28; 3,97; 4,15; 4,46; 4,98; 6,68-7,58 ppm	
203		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,20; 2,28; 3,97; 4,15; 4,46; 4,98; 6,68-7,58 ppm	

10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	A _T	E	A	物理データ
204		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
205		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
206		CH ₂ CH=CH ₂		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
207		C ₂ H ₅		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
208		CH ₃		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 1,19, 1,21; 2,25; 2,82; 3,98; 4,15; 4,45; 5,0; 6,66; 7,58 ppm

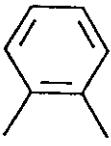
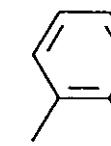
10

20

30

40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
209	MeS	-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	¹ H-NMR: 2,34; 2,38; 3,98; 4,15; 4,47; 4,97; 6,73; 7,52 ppm
210	H ₃ C	-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
211		HC≡C-H ₂ C-O-		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
212		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	
213		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ
214		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	非晶性 ¹ H-NMR: 3,97; 4,13; 4,45; 5,03; 6,86; 8,50 ppm ¹ H-NMR:
215		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	3,94; 3,97; 4,15; 4,47; 5,02; 6,90 - 8,0 ppm ¹ H-NMR:
216		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	3,98; 4,15; 4,47; 5,01; 6,92-8,02 ppm ¹ H-NMR:
217		-OCH ₂ -		CH ₃ O-N=C</>	CH ₂ CH ₂	

10

20

30

40

実施例 No.	Z	Ar	G	物理データ	
				E	A
218			O		CH_2CH_2 m.p.: 133°C
219			O		CH_2CH_2 非晶性 (CDCl_3) $\delta = 3,15$ (s,3H)
220			O		CH_2CH_2 非晶性 $\delta = 3,80$ (s,3H)
					10
					20
					30
					40

実施例 No.	Z	G	Ar	E	A		物理データ
					CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<	
221		O					融点: >200°C
222		-OCH ₂ -			CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<	非晶性 ¹ H-NMR: 3,97; 4,14; 4,46; 5,0; 6,91-7,54 ppm
223		-OCH ₂ -			CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<	非晶性 ¹ H-NMR: 3,97; 4,14; 4,48; 5,03; 7,08-7,51 ppm
224		O			CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C<	非晶性

10

20

30

40

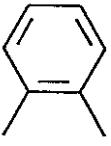
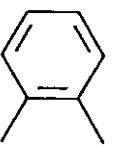
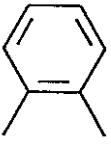
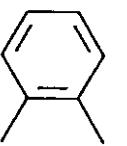
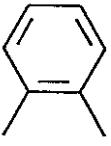
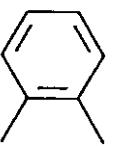
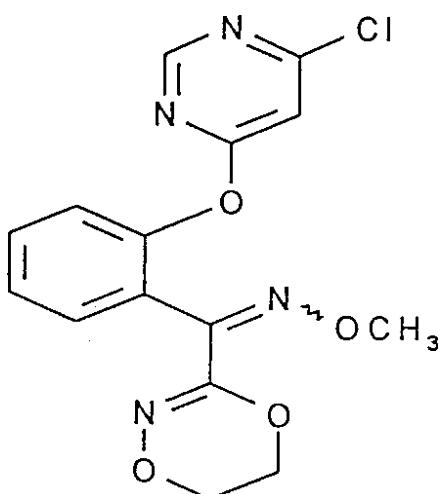
実施例 No.	Z	G	Ar	E	A	物理データ	
						CH ₂	¹ H-NMR: 2,25; 4,0; 5,0; 5,86; 6,75-7,6 ppm
225		-OCH ₂					
226		-OCH ₂ ⁻					
227		-OCH ₂ ⁻					
							10
							20
							30
							40

表 1 中の実施例 60 に示される化合物は例えば次のように製造し得る：



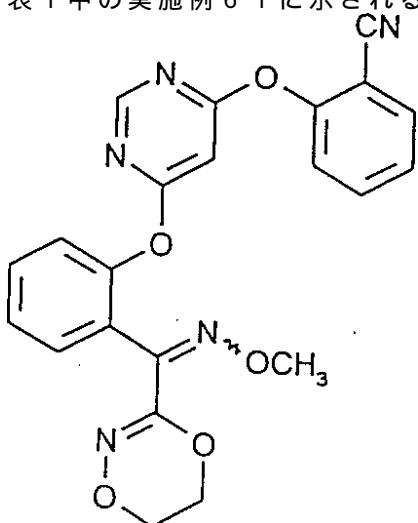
10

石油ホワイト・オイル中の水素化チトリウムの60%懸濁液0.3g(6ミリモル)を氷冷しながら3-[2-メトキシアミノ-2-(2-ヒドロキシ-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン1.5g(6ミリモル)、4,6-ジクロロ-ピリミジン0.9g(6ミリモル)及びN,N-ジメチルホルムアミド30mlの混合物に加えた。氷浴を除去した後、反応混合物を20で15時間攪拌した。次にこのものをオイルポンプの真空下で濃縮し、残渣を酢酸エチル中に取り入れ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。溶媒を水流ポンプの真空下での蒸留により注意しながら濾液から除去した。

20

3-{2-メトキシイミノ-2-[2-(6-クロロピリミジン-4-イル-オキシ)-フェニル]-メチル}-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン1.9g(理論値の86%)が油状残渣として得られた。

表1中の実施例61に示される化合物は例えば次のように製造し得る：



30

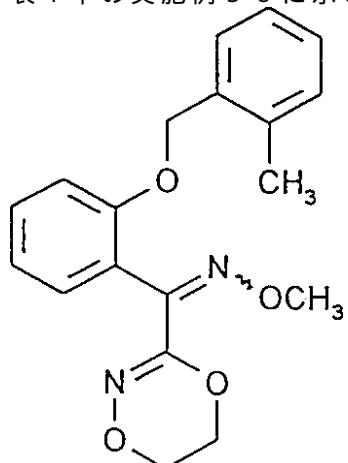
3-{2-メトキシイミノ-2-[2-(6-クロロピリミジン-4-イル-オキシ)-フェニル]-メチル}-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン0.3g(0.9ミリモル)、2-ヒドロキシベンゾニトリル0.1g(0.9ミリモル)、炭酸カリウム0.1g(0.9ミリモル)、塩化銅(I)スパチュラ1杯及びN,N-ジメチルホルムアミド5mlの混合物を100で15時間攪拌した。次にこのものをオイル-ポンプの真空下で濃縮し、残渣を酢酸エチル中に取り入れ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。濾液を濃縮し、そして残渣をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン、7:3容量使用)により精製した。

40

融点82の3-{2-メトキシイミノ-2-[2-(2-シアノ-フェノキシ)-ピリミジン-4-イル-オキシ)-フェニル]-メチル}-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン0.3g(理論値の81%)が得られた。

50

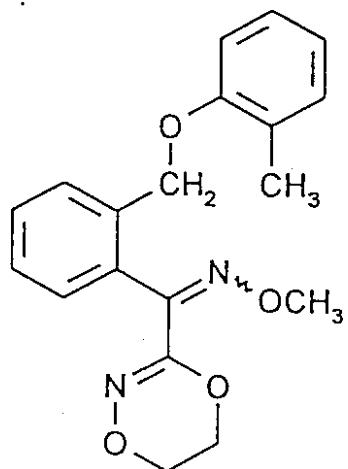
表 1 中の実施例 5 8 に示される化合物は例えば次のように製造し得る：



3-[-(2-ヒドロキシ-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン0.5g(2ミリモル)、塩化2-メチル-ベンジル0.3g(2.2ミリモル)、炭酸カリウム0.4g(2.5ミリモル)及びアセトニトリル10mlの混合物を15時間還流した。次にこのものを濃縮し、残渣を塩化メチレン中に取り入れ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。溶媒を水流ポンプの真空下での蒸留により注意しながら濾液から除去した。

融点 142 の 3-[2-(2-メチル-ベンジルオキシ)-フェニル]-メチルの 5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 0.4 g (理論値の 59%) が得られた。

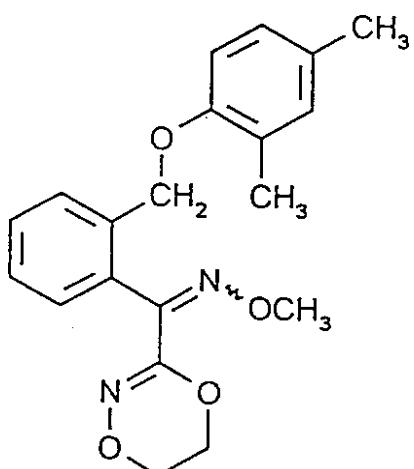
また、実施例 1 により得ることができる化合物を例えれば次のように製造することができた
：



3-[2-メトキシイミノ-2-(2-プロモメチル-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン0.75g(2.4ミリモル)及び2-メチル-フェノール0.70g(6.4ミリモル)をジメチルホルムアミド15m1中に溶解し、そして混合物を-10℃に冷却した後、水素化ナトリウム(80%)0.21g(7.0ミリモル)を徐々に加えた。冷却浴を除去した後、反応混合物を25℃以下で14時間攪拌し、続いて約2倍の容量の水中に注いだ。酢酸エチルと共に振盪した後、有機相を分別し、2N水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。溶媒を減圧下での蒸留により注意しながら濾液から除去した。

3 - { -メトキシイミノ - - [2 - (2 - メチル - フエノキシ - メチル) - フエニル] - メチル } - 5 , 6 - ジヒドロ - 1 , 4 , 2 - ジオキサン 0 . 40 g (理論値の 49%) が得られた (屈折率 $n_D^{20} = 1.5705$) 。

表1中の実施例19に示される化合物を例えれば次のように製造することができた：



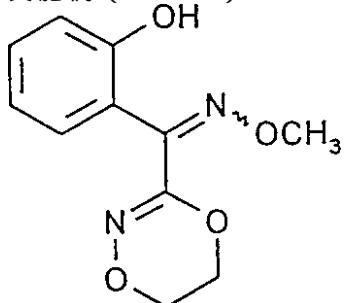
10

N-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-[2-(2,4-ジメチル-フェノキシ-メチル)-フェニル]-アセトアミド 0.20 g (0.56ミリモル) をクロロホルム 3 ml 中に溶解し、そして酸化リン (V) 0.25 g (1.76ミリモル) を 0 度加えた。反応混合物を 20 度で 1 時間、次に還流下で 4 時間攪拌し、続いて約 2 倍の容量の水中に注ぎ、そして振盪した。有機相を分別した後、水相をクロロホルムで 3 回再抽出した。一緒にした有機抽出液を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、次に濃縮し、そしてカラムクロマトグラフィー (シリカゲル；トルエン / アセトン、10 : 1) により精製した。3-{ -メトキシイミノ- [2-(2,4-ジメチル-フェノキシ-メチル)-フェニル]-メチル-5,6}-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 8.4 mg (理論値の 42%) が得られた。

¹H NMR (D₆-DMSO,) : 4.87, 3.84, 4.38, 4.10 ppm.

式 (IV) の出発物質 :

実施例 (IV-1)



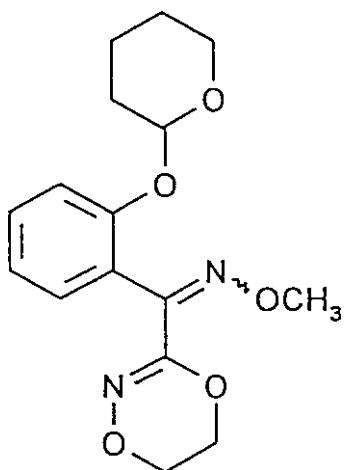
30

3-[-メトキシイミノ- -(2-テトラヒドロピラン-2-イル-オキシ)-ベンジル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 9.0 g (2.8ミリモル) 及びメタノール 9.0 ml 中のイオン交換体「Lewatit SPC 108」1.8 g を 20 度で 15 時間攪拌した。次に混合物を水流ポンプの真空中で濃縮し、残渣を塩化メチレン中に取り入れ、そして濾過した。濾液を水流ポンプの真空中で濃縮し、そして残渣をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / アセトン、7 : 3 容量使用) により精製した。

得られた第 1 フラクションは非晶性生成物の状態の Z-{3-[-メトキシイミノ- -(2-ヒドロキシ-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン} 0.6 g (理論値の 9%) であり、そして第 2 フラクションは融点 153 の E-{3-[-メトキシイミノ- -(2-ヒドロキシ-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン} 3.3 g (理論値の 50%) であった。

式 (IX) の出発物質 :

実施例 (IX-1)



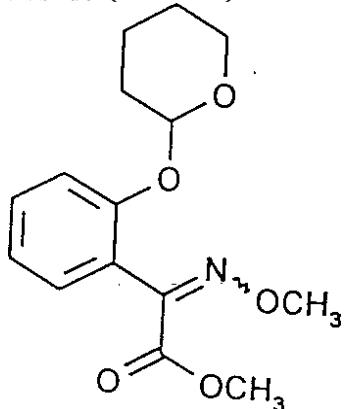
10

8.5%水酸化カリウム水溶液 13.9 g (211モル) 及び -メトキシイミノ- - (2-テトラヒドロピラン-2-イル-オキシ-フェニル) -酢酸メチル 17 g (58ミリモル) をメタノール 290 ml 中のヒドロキシルアミン塩酸塩 6.8 g (98ミリモル) に加え、そして混合物を 40 °で 1 時間攪拌した。次に炭酸カリウム 7.7 g (56ミリモル) を加え、そして 1, 2-ジブロモエタン 42.5 g (226ミリモル) を滴下しながら加えた。次に混合物を 15 時間還流し、続いて水流ポンプの真空中で濃縮した。残渣を塩化メチレン中に取り入れ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。濾液を濃縮し、そして残渣をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / アセトン、7 : 3 容量使用) により精製した。

3-[-メトキシイミノ - (2 - テトラヒドロピラン - 2 - イル - オキシ) - ベンジル] - 5 , 6 - ジヒドロ - 1 , 4 , 2 - ジオキサン 9 . 0 g (理論値の 49 %) が油状生成物として得られた。

式(X)の出発物質:

実施例（X - 1）



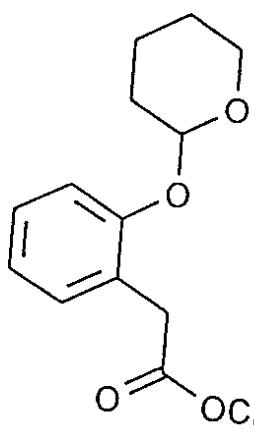
30

カリウム t - ブチラート 2.03 g (1.81 モル) を t - ブタノール 21 中に導入し、そしてこの溶液に t - ブタノール 500 ml に溶解した亜硝酸 t - プチル 5.64 g (4.93 モル) 及び 2 - テトラヒドロピラニルオキシ - フエニル酢酸メチル 4.11 g (1.64 モル) を滴下しながら加えた。90 分後、ヨウ化メチル 3.50 g (2.47 モル) を滴下しながら加え、そして混合物を 20 で 15 時間攪拌した。次にこのものを水流ポンプの真空下で濃縮し、残渣をメチル t - ブチルエーテル中に取り入れ、硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、そして濾過した。残渣をジエチルエーテルと共に温浸することにより結晶化させ、そして生成物を吸引濾過により単離した。

融点 79 の -メトキシイミノ- (2-テトラヒドロピラン-2-イル-オキシ-フェニル)-酢酸メチル 6.9.3 g (理論値の 15 %) が得られた。

式 (XI) の出発物質：

実施例 (XI - 1)



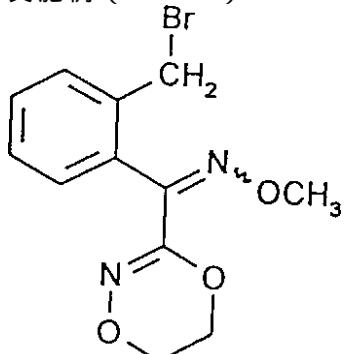
10

2-ヒドロキシ-フェニル酢酸メチル 500 g (3.0モル)、3,4-ジヒドロピラン 506 g (6.0モル)、p-トルエンスルホン酸スパチュラ 1杯及びテトラヒドロフラン 2.5 l の混合物を 20°で 15 時間攪拌し、次に氷冷した 10% 水酸化カリウム水溶液と共に攪拌し、硫酸ナトリウムを加え、そして混合物を濾過した。溶媒を水流ポンプの真空中での蒸留により注意しながら濾液から除去した。

2-テトラヒドロピラニルオキシ-フェニル-酢酸メチル 698 g (理論値の 99%) が油状残渣として得られた。

式(VI)の出発物質:

実施例 (VI-1)



20

3-[2-メトキシイミノ-2-(2-メチルフェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 0.50 g (2.13ミリモル) 及び N-ブロモ-スクシンイミド 0.57 g (3.2ミリモル) をテトラクロロメタン 10 ml 中に導入し、そしてアゾイソブチロニトリル 200 mg を加えた後、混合物を 4 時間攪拌した。更に N-ブロモ-スクシンイミド 0.57 g (3.2ミリモル) の添加後、混合物を更に 1 時間攪拌した。

続いてこのものを冷却し、濾過し、濾液を濃縮し、そして残渣をクロマトグラフにかけた (シリカゲル; トルエン / アセトン、10:1)。

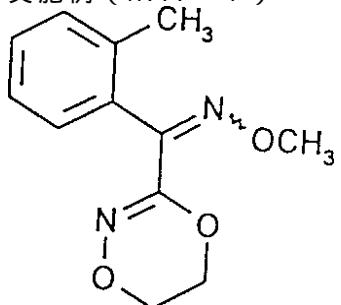
3-[2-メトキシイミノ-2-(2-ブロモメチル-フェニル)-メチル]-5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 20 mg (理論値の 30%) が得られた。

¹H NMR (CDCl₃) : 4.4 ppm。

30

式(XIII)の出発物質:

実施例 (XIII-1)



40

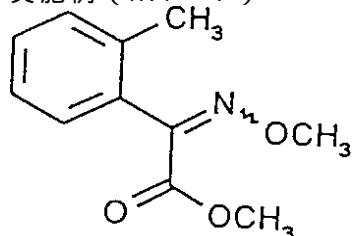
50

ヒドロキシルアミン塩酸塩 19.6 g (0.283モル) をメタノール 150 ml 中に導入し、そしてメタノール 150 ml 中の水酸化カリウム (8.6%) 36.9 g (0.565モル) の溶液を徐々に加えた。次に -メトキシイミノ- - (2-メチル-フェニル)-酢酸メチル 30 g (0.145モル) を一部ずつ加えた。混合物を 50 度で 3 時間攪拌。続いて炭酸カリウム 20 g (0.145モル) 及び 1,2-ジブロモ-エタン 122 g (0.65モル) を 20 度で加え、そして反応混合物を 65 度で 17 時間攪拌した。混合物を冷却した後、このものを吸引濾過し、濾液を濃縮し、そして残渣をクロマトグラフにかけた (シリカゲル；トルエン / アセトン、15 : 1)。3-[-メトキシイミノ- - (2-メチル-フェニル)-メチル] -5,6-ジヒドロ-1,4,2-ジオキサジン 15.2 g (理論値の 45%) が得られた。

¹H NMR (CDCl₃,) : 2.2 ppm.

式 (XIV) の出発物質 :

実施例 (XIV-1)



カリウム t - ブチラート 187.5 g (1.673モル) を t - ブタノール 1875 ml に溶解した。t - ブタノール 500 ml に溶解した亜硝酸 t - ブチル 471.5 g (4.57モル) 及び 2 - メチル - フエニル酢酸メチル 250 g (1.525モル) は内部温度が 50 以上に上昇しないように計量導入した。混合物を 20 ~ 30 度で 90 分間攪拌した。次にヨウ化メチル 326.5 g (2.3モル) を滴下しながら加え、そして反応混合物を 20 度で 14 時間攪拌した。続いて溶媒を水流ポンプの真空下で留去し、残渣を水 2 l 中に取り入れ、そして混合物を酢酸エチルを用いて 3 回抽出した。一緒にした有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、そして濾過した。濾液を濃縮し、残渣をイソプロパノール 250 ml 中に取り入れ、そして混合物が曇るまで還流下で水を加えた。

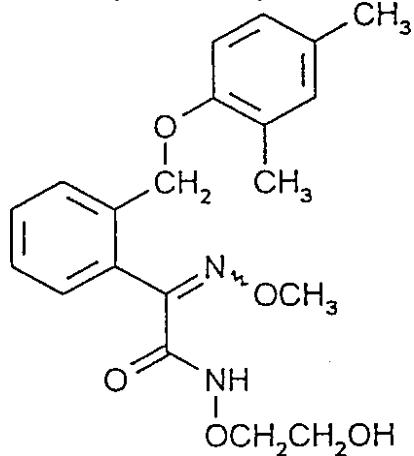
混合物を 0 度に冷却し、そして 60 分間攪拌した後、結晶として得られた生成物を吸引濾過により単離した。

融点 53 の -メトキシイミノ- - (2-メチル-フェニル)-酢酸メチル 84.5 g (理論値の 27%) が得られた。

¹H NMR (CDCl₃,) : 2.19 ppm.

式 (VIII) の出発物質 :

実施例 (VIII-1)



塩化 -メトキシイミノ- - [2-(2,4-ジメチル-フェノキシ-メチル)-フェニル] - アセチル 0.8 g (2.36ミリモル) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、そして

10

20

30

40

50

トリエチルアミン 0.26 g (2.6ミリモル)を加えた。次にテトラヒドロフラン 10 ml に溶解した 0-(2-ヒドロキシエチル)-ヒドロキシルアミン 0.25 g (2.6ミリモル)を 0 度で滴下しながら加えた。反応混合物を 20 度で 2 時間攪拌し、次に水中に注ぎ、そして酢酸エチルを用いて抽出した。抽出溶液を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、濃縮し、そしてクロマトグラフにかけた(シリカゲル；トルエン/アセトン、10:1)。

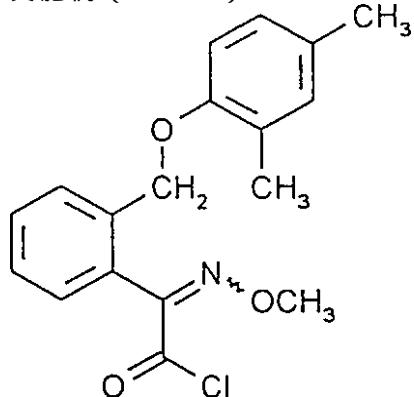
N-(2-ヒドロキシエトキシ)-[2-(2,4-ジメチルフェノキシメチル)-フェニル]-アセトアミド 0.4 g (理論値の 50%) が得られた。

¹H NMR (CDCl₃) : 3.65; 3.90; 9.15 ppm。

式(XV)の出発物質：

10

実施例(XV-1)



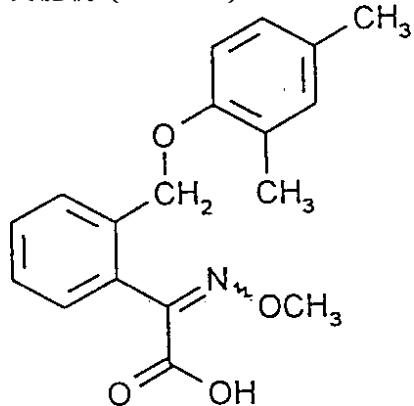
20

-メトキシイミノ-[2-(2,4-ジメチルフェノキシメチル)-フェニル]-酢酸 0.93 g (2.95ミリモル)を塩化チオニル 4.0 g (2.9ミリモル)及びジメチルホルムアミド 50 mg と混合し、そして混合物を還流下で 30 分間攪拌した。次により揮発性の成分を注意しながら減圧下で蒸留により除去した。

塩化-メトキシイミノ-[2-(2,4-ジメチルフェノキシメチル)-フェニル]-アセトイル 0.95 g が油状残渣として得られた。

実施例(XV-2)

30



40

-メトキシイミノ-[2-(2,4-ジメチルフェノキシメチル)-フェニル]-酢酸メチル 2.0 g (6.1ミリモル)をイソプロパノール 20 ml に溶解し、そして 1 N 水酸化ナトリウム溶液 30 ml を加えた。混合物を 40 度で 14 時間攪拌し、次に水中に注いだ。次に pH 値を 2 N 塩酸を用いて 6 に調整し、そして結晶として得られた生成物を吸引濾過により単離した。

-メトキシイミノ-[2-(2,4-ジメチルフェノキシメチル)-フェニル]-酢酸 1.5 g (理論値の 78%) が得られた。

¹H NMR (CDCl₃) : 3.9; 4.85 ppm。

実施例 A

網斑病 (Pyrenophora teres) 試験 (大麦) / 保護

50

溶 媒：N-メチルピロリドン 10 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル 0.6 重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び乳化剤と混合し、そしてこの濃厚剤を水で希釈して所望の濃度にした。

保護活性を試験するために、若い植物に活性化合物の調製物をしたたり落る程度にねれるまで噴霧した。噴霧コーティングが乾燥した後、この植物に網斑病 (Pyrenopeziza teres) の分生胞子器懸濁液を接種した。この植物を 20 及び相対湿度 100 % の培養室中に 48 時間置いた。

この植物を温度約 20 及び相対湿度約 80 % の温床中に置いた。

試験を接種 7 日後に行った。

10

この試験において、例えば製造実施例 1 の化合物は 400 g / ha の施用割合で 100 % の効果の程度を示した。

実施例 B

疫病 (Phytophthora) 試験 (トマト) / 全身的

溶 媒：アセトン 4.7 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル 0.3 重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び乳化剤と混合し、この濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

全身的特性を試験するため、活性化合物の調製物を実験準備した若い植物を含む標準土壤上に注いだ。処理 3 日後、植物に疫病 (Phytophthora infestans 20) の水性胞子懸濁液を接種した。

植物を約 20 及び相対湿度 100 % の培養室中に置いた。

試験を接種 3 日後に評価した。

この試験において、例えば製造実施例 1 の化合物は 100 ppm の活性化合物濃度で 58 % の効果の程度を示した。

実施例 C

いもち病試験 (イネ) / 全身的

溶 媒：アセトン 12.5 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル 0.3 重量部

活性化合物の適当な調製物を製造するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を水及び上記量の乳化剤で希釈して所望の濃度にした。

30

全身的特性を試験するために、若いイネ植物が生育している標準土壤を活性化合物の調製物 40 ml で液剤散布した。処理して 7 日後、植物にいもち病 (Pyricularia oryzae) の水性胞子懸濁液を接種した。次に植物を、評価するまで、温度 25 及び相対湿度 100 % で温床中に保持した。

病気感染の評価を接種の 4 日後に行った。

この試験において、例えば製造実施例 1 の化合物は 100 mg / 100 ml の施用割合で 80 % の効果の程度を示した。

フロントページの続き

- (72)発明者 ガイアー, ヘルベルト
 ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 8 9 モンハイム・ザントシユトラーセ 6 6
- (72)発明者 ゲルデス, ペーター
 ドイツ連邦共和国デー 5 2 0 8 0 アーヘン・バルトシユトラーセ 7 5
- (72)発明者 ハイネマン, ウルリヒ
 ドイツ連邦共和国デー 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン・アムゾネンハング 1
- (72)発明者 クーント, ディートマー
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン・ケルナーシュトラーセ 5
- (72)発明者 フィリップ, ウルリヒ
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 5 ケルン・アンドレアス グリフィウス シュトラーセ 2 0
- (72)発明者 ザイツ, トーマス
 ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 6 4 ランゲンフエルト・リーテルバッハ 1 0 ベー
- (72)発明者 シュテツター, イエルク
 ドイツ連邦共和国デー 4 2 1 1 5 ブツペルタール・ゲルレトベーク 4
- (72)発明者 ティーマン, ラルフ
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン・エルнст ルートビヒ キルヒナー
 シユトラーセ 5
- (72)発明者 デーネ, ハインツ-ビルヘルム
 ドイツ連邦共和国デー 5 3 1 2 5 ポン・チャールズ ビマー シュトラーセ 1 5
- (72)発明者 ドウツツマン, シュテファン
 ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 2 1 ヒルデン・コーゼンベルク 1 0
- (72)発明者 ヘンスラー, ゲルト
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン・アムアレンツベルク 5 8 アー

審査官 清野 千秋

(56)参考文献 特開平02-001484 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D273/01

CA(STN)

REGISTRY(STN)