(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3848382号
(P3848382)
(45)発行日　平成18年11月22日(2006.11.22)　(24)登録日　平成18年9月1日(2006.9.1)

(51)Int.Cl.		F I
C07D 263/42	(2006.01)	C07D 263/42
C07D 413/04	(2006.01)	C07D 413/04
C07D 333/24	(2006.01)	C07D 333/24
C07C 255/44	(2006.01)	C07C 255/44

請求項の数 3　(全 21 頁)

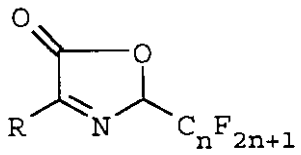
(21)出願番号	特願平6-336966
(22)出願日	平成6年12月27日(1994.12.27)
(65)公開番号	特開平7-252239
(43)公開日	平成7年10月3日(1995.10.3)
審査請求日	平成13年12月21日(2001.12.21)
(31)優先権主張番号	175822
(32)優先日	平成5年12月30日(1993.12.30)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	175845
(32)優先日	平成5年12月30日(1993.12.30)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　591000791
ワイス・ホールディングズ・コーポレイション
Ｗｙｅｔｈ　Ｈｏｌｄｉｎｇｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ
アメリカ合衆国ニュージャージイ州０７９４０－０８７４　マディソン・フアイブジラルダフアームス（番地なし）
(74)代理人　100091096
弁理士　平木　祐輔
(74)代理人　100118773
弁理士　藤田　節
(74)代理人　100096183
弁理士　石井　貞次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オンの製造のための方法

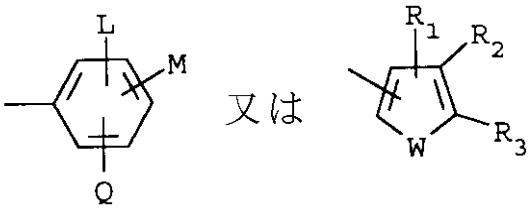
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式ＩＩ
【化１】



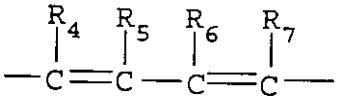
(II)

［式中、
ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、
Ｒは、

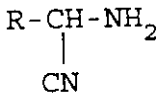
【化２】



（式中、
Ｌは、水素又はハロゲンであり、
Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－アルコキシ、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオ、C_1～C_4－アルキルスルフィニルであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－ＯＣH_2Ｏ－、－ＯＣF_2Ｏ－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、
R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式
【化３】

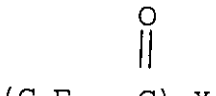


（式中、
R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）
によって表される環を形成しても良く、そして
Ｗは、Ｏ又はＳである）
である］
の化合物の製造のための方法であって、式ＩＩＩ
【化４】



(III)

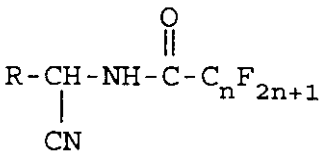
［式中、
Ｒは、上で述べたようである］
のアミノニトリルを式ＩＶ
【化５】



(IV)

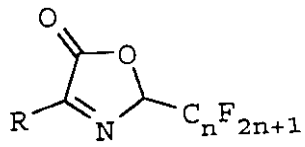
［式中、
ｍは、１又は２の整数であり、
Ｘは、OR_1、Ｃｌ又はＯ
（式中、

R_1は、水素又はC_1～C_6－アルキルである）
であり、ここでＸがＯである時にはｍは２でなければならず、そしてＸがＣｌ又はOR_1である時にはｍは１でなければならないという条件がある］
のペルフルオロアシル化剤と溶媒の存在下で、必要に応じて塩基の存在下で反応させて、
式Ｉ
【化６】



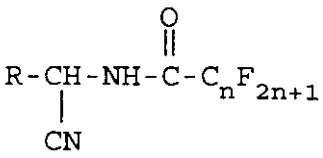
(I)

のペルフルオロアルカノイルアミノニトリル中間体を生成させること、並びに式Ｉの中間体を酸及び少なくとも１モル当量の水の存在下で環化することを含んで成る方法。
【請求項２】
式ＩＩ
【化７】



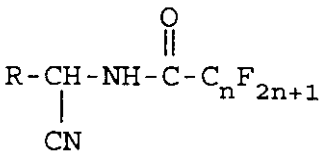
(II)

［式中、
ｎ及びＲは、請求項１中で定義されたようである］
の化合物の製造のための方法であって、式Ｉ
【化８】



(I)

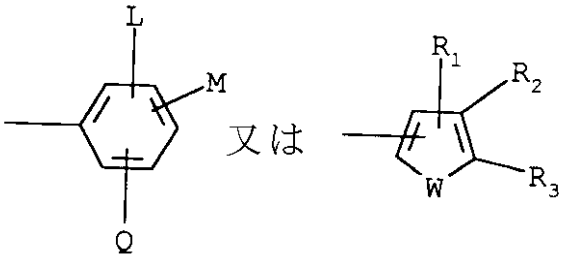
の化合物を酸及び少なくとも１モル当量の水の存在下で環化することを含んで成る方法。
【請求項３】
式Ｉ
【化９】



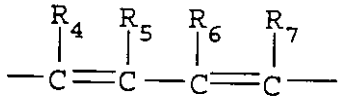
(I)

［式中、
ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、
Ｒは、

【化１０】



（式中、
Ｌは、水素又はハロゲンであり、
Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－アルコキシ、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオ、C_1～C_4－アルキルスルフイニルであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－ＯＣH_2Ｏ－、－ＯＣF_2Ｏ－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、
R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式
【化１１】



（式中、
R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）
によって表される環を形成しても良く、そして
Ｗは、Ｏ又はＳである）
である］
を有する化合物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
アリールピロールカルボニトリル化合物及びそれらの誘導体は、非常に効果的な殺虫、殺ダニ及び殺線虫剤である。特に、２－アリール－５－トリフルオロメチルピロール－３－カルボニトリル化合物及びそれらの誘導体は、耐性の種に対する有効性に関して非常に低い施用の割合で広い範囲の活性を有することが見い出された。米国特許第５，０３０，７３５号は、製造規模で前記ピロール化合物を製造する方法を述べていてそして適切な３－オキサゾリン－５－オンと２－クロロアクリロニトリルとの１，３－双極付加環化反応を含む。これまでのところ、３－オキサゾリン－５－オンのキー中間体は、先行するアミノニトリルから出発する４ステップの合成ルートで適切なフェニルグリシン化合物を通って製造されてきた。
【０００２】
本発明の目的は、アミノニトリルからの２ステップでの２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オンの使いやすくかつ効率的な合成を提供することである。
【０００３】
加えて、本発明の目的は、２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オンを製造する際に有用なペルフルオロアルカノイルアミノニトリル化合物を提供することである。
【０００４】

本発明の更なる目的は、殺虫の、殺ダニのそして殺線虫のアリールピロール化合物の製造におけるキー中間体の便利なソースを提供することである。

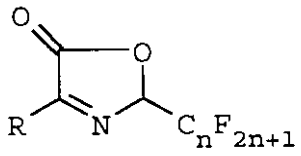
【０００５】

【発明の説明】

式ＩＩ

【０００６】

【化１２】



(II)

【０００７】

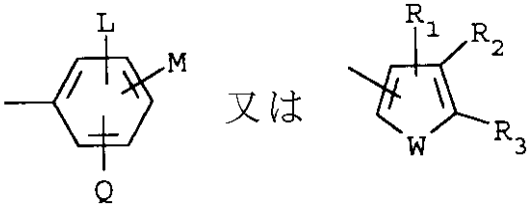
［式中、

ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、

Ｒは、

【０００８】

【化１３】



【０００９】

（式中、

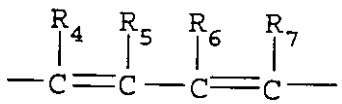
Ｌは、水素又はハロゲンであり、

Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－アルコキシ、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオ、C_1～C_4－アルキルスルフィニルであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－OCH_2O－、－OCF_2O－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、

R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式

【００１０】

【化１４】



【００１１】

（式中、

R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）によって表される環を形成しても良く、そして

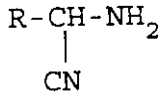
Ｗは、Ｏ又はＳである）

である］

の２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オン化合物の製造のための方法であって、式ＩＩＩ

【００１２】

【化１５】



(III)

【００１３】

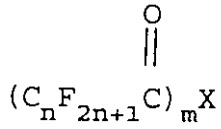
［式中、

Ｒは、上で述べたようである］

のアミノニトリルを式ＩＶ

【００１４】

【化１６】



(IV)

【００１５】

［式中、

ｍは、１又は２の整数であり、

Ｘは、ＯＲ$_1$、Ｃｌ又はＯ

（式中、

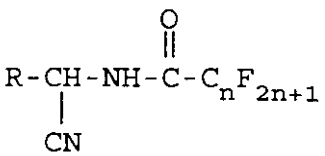
Ｒ$_1$は、水素又はＣ$_1$～Ｃ$_6$－アルキルである）

であり、ここでＸがＯである時にはｍは２でなければならず、そしてＸがＣｌ又はＯＲ$_1$である時にはｍは１でなければならないという条件がある］

のペルフルオロアシル化剤と溶媒の存在下で、必要に応じて塩基の存在下で反応させて、式Ｉ

【００１６】

【化１７】



(I)

【００１７】

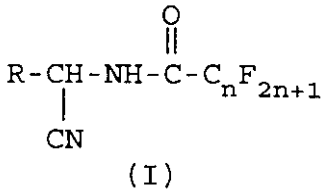
のペルフルオロアルカノイルアミノニトリル中間体を生成させること、並びに式Ｉの中間体を酸及び少なくとも１モル当量の水の存在下で環化することを含んで成る方法が提供される。

【００１８】

また、式Ｉ

【００１９】

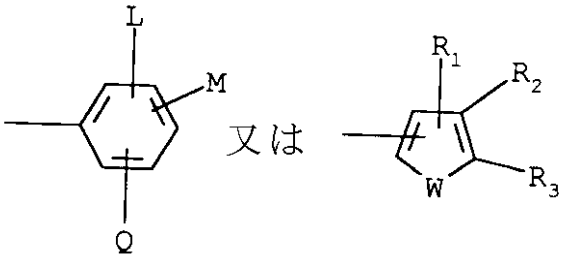
【化１８】



(I)

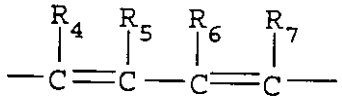
【００２０】
［式中、
ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、
Ｒは、

【００２１】
【化１９】



【００２２】
（式中、
Ｌは、水素又はハロゲンであり、
Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－アルコキシ、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオ、C_1～C_4－アルキルスルフィニルであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－OCH_2O－、－OCF_2O－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、
R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式

【００２３】
【化２０】



【００２４】
（式中、
R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）
によって表される環を形成しても良く、そして
Ｗは、Ｏ又はＳである）
である］
のペルフルオロアルカノイルアミノニトリル中間体も提供される。

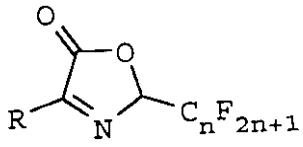
【００２５】
２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オン化合物は、殺虫、殺ダニ及び殺線虫ピロール化合物の製造におけるキー中間体である。

【００２６】
アリールピロール化合物、特に２－アリール－５－トリフルオロメチルピロール－３－カ

ルボニトリル化合物は、新しい種類の非常に効果的な殺虫、殺ダニ及び殺線虫剤である。それらの製造におけるキー中間体は、式ＩＩ

【００２７】

【化２１】



(II)

【００２８】

［式中、

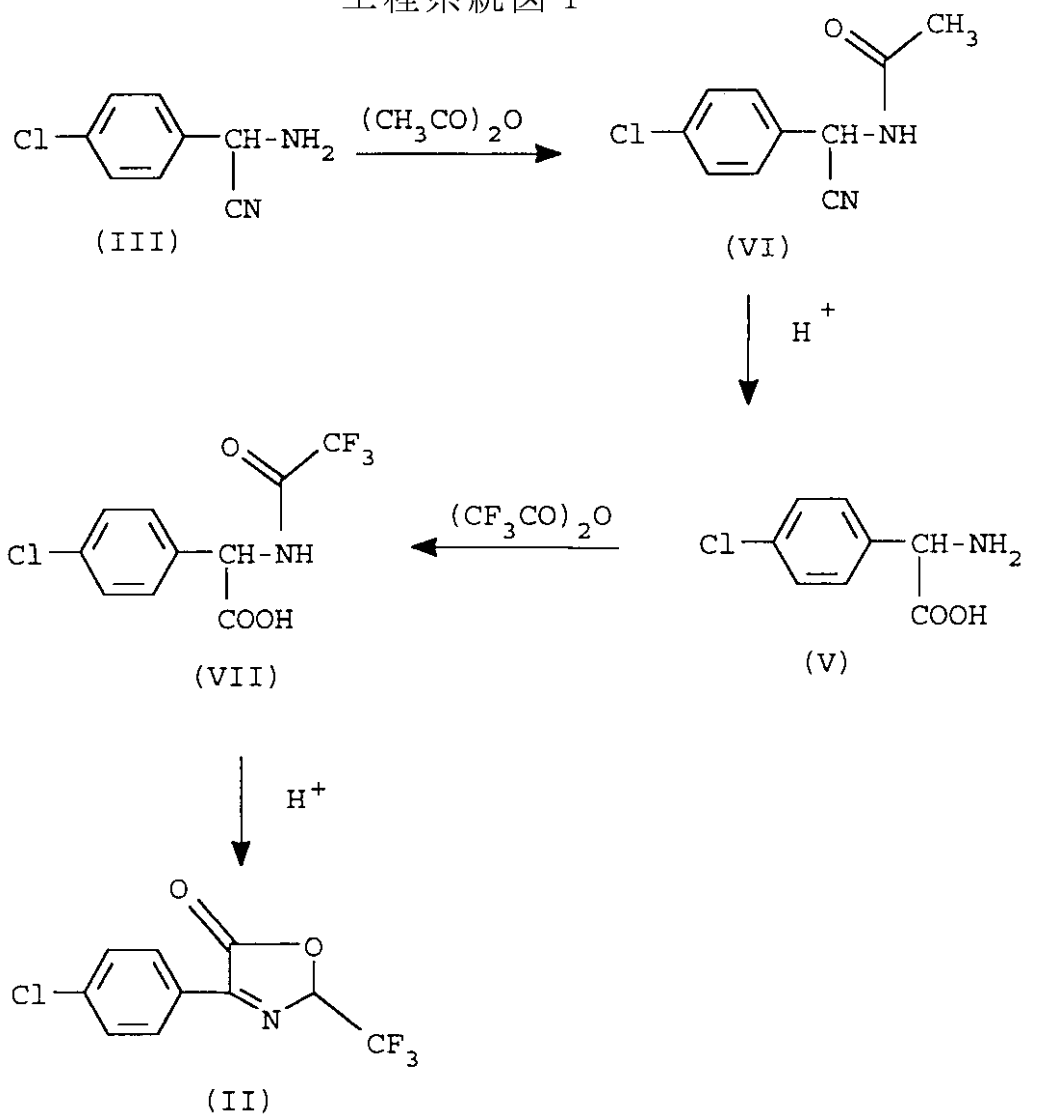
ｎ及びＲは、本明細書中で上で述べたようである］

の２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オン化合物である。式ＩＩのオキサゾリンを製造するために現在知られている方法は、アミノニトリルIIIの加水分解を経る適切なアリールグリシン化合物Vの製造を含む。アミノニトリルは、適切なアルデヒド前駆体からＳｔｒｅｃｋｅｒ合成を経て得られる（Ｗ．Ｌ．Ｍａｔｉｅｒら、Ｊ．Ｍｅｄ．Ｃｈｅｍ．，１９７３，１６，９０１）。アミノニトリルIII中のアミノ基のVIへのアセチル化による保護とこれに引き続くシアノ及び保護基の両方の酸性加水分解が、加水分解条件下でのアミノニトリルIIIの不安定性のために要求される。かくして得られたグリシンVは、次に、トリフルオロアセチル化されてVIIを与え、そして環化されて４ステップで所望のオキサゾリンIIを与える。反応順序を工程系統図I中に示すが、ここでＲはｐ－クロロフェニルでありそしてｎは１である。

【００２９】

【化２２】

工程系統図１



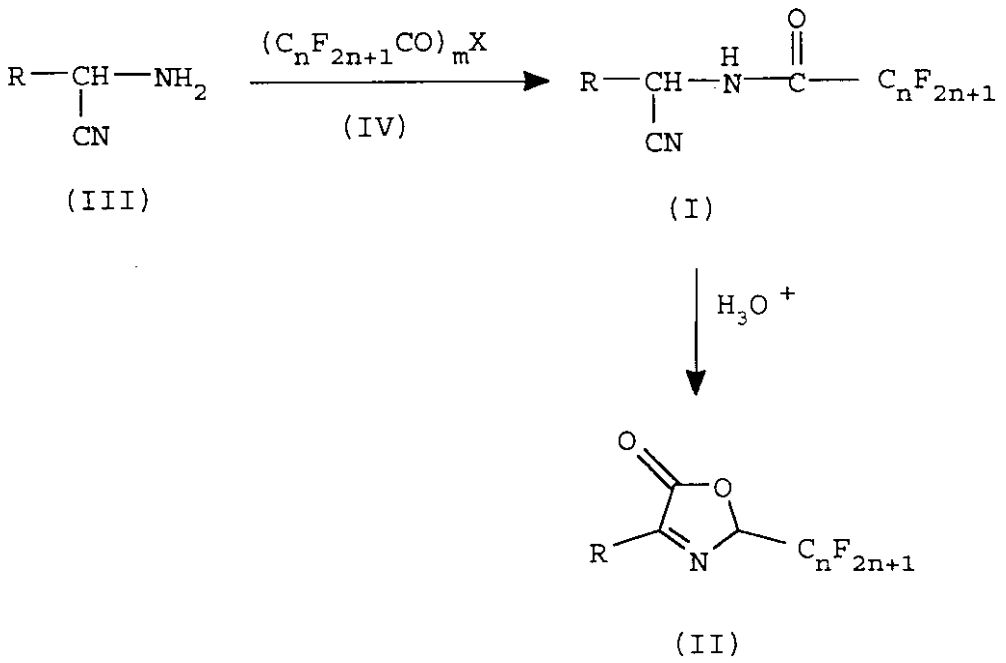
【００３０】

Ｓｔｒｅｃｋｅｒ生成物IIIの直接のペルフルオロアシル化はペルフルオロアルカノイルアミノニトリル中間体Iを与え、これは所望の２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オン化合物IIに容易に転換することができることがここに見い出された。この反応を工程系統図II中に示すが、ここでｍは１又は２であり、ＸはＣｌ、OR_1又はＯであり、そしてR_1は水素又はC_1～C_6－アルキルであり、そしてＸがＯである時にはｍは２でなければならなず、そしてＸがＣｌ又はOR_1である時にはｍは１でなければならないという条件がある。

【００３１】

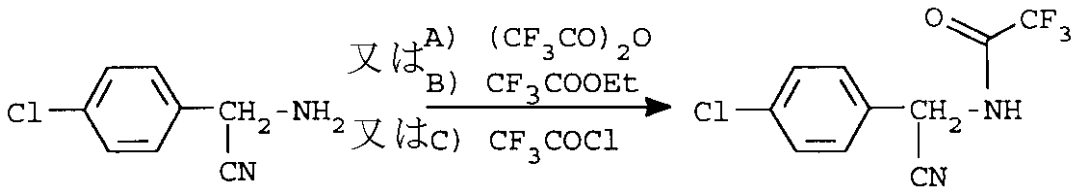
【化２３】

工程系統図ＩＩ



【００３２】
驚くべきことに、式Iのペルフルオロアルカノイルアミノニトリルは、水性酸の条件下で良好な収率で単一のステップで式ＩＩの２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オン化合物に環化することができる。
【００３３】
有利なことに、所望のオキサゾリンIIは、Ｓｔｒｅｃｋｅｒ生成物のアミノニトリルIIIから僅かに２ステップで得ることができる。
【００３４】
式Iの好ましい化合物は、式中ｎが１、２又は３のものであり、更に好ましいのは式中ｎが１のものである。また好ましいのは式中Ｒが必要に応じて１～３のハロゲン、NO_2、C_1～C_4－ハロアルキル又はC_1～C_4－ハロアルコキシ基によって置換されているフェニルである式Iの化合物である。
【００３５】
本発明の方法に従って、式IIIのアミノニトリルは、溶媒の存在下で、必要に応じて塩基の存在下でほぼ等モル量の式IVのペルフルオロアシル化剤と混合されて、式Iのペルフルオロアルカノイルアミノニトリルを生成させる。次に式Iの化合物は水性酸の存在下で環化されて式ＩＩの化合物、２－ペルフルオロアルキル－３－オキサゾリン－５－オンを生成させる。
【００３６】
本発明の方法における使用のために適切な溶媒は、芳香族炭化水素又はハロゲン化芳香族炭化水素、好ましくは芳香族炭化水素例えばトルエン、ベンゼン、キシレン及び類似物、更に好ましくはトルエンである。
【００３７】
本発明の方法における使用のために適切な酸は、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、ナフタレンスルホン酸、フルオロホウ酸、三フッ化ホウ素錯体及び類似物を含む。三フッ化ホウ素錯体は、BF_3エテラート、BF_3メタノール錯体、BF_3エタノール錯体、BF_3二水和物及び類似物を含むことができる。水は、水和物即ちｐ-トルエンスルホン酸一水和物として又は溶質例えば３０％～６０％水性硫酸として導入することができる。

【００３８】
現実の実際においては、ペルフルオロアシルクロリド例えばトリフルオロアセチルクロリドが式IVの試薬として使用される場合には、等モル量の塩基をＨＣｌスカベンジャーとして添加して良い。使用して良い塩基の中には、アルカリ金属炭酸塩若しくは重炭酸塩若しくはこれらの混合物又は第三級アミンがある。アルカリ金属炭酸塩例えば炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムが意図され、また重炭酸塩例えば重炭酸ナトリウム又はカリウムが意図される。
【００３９】
本発明の方法における使用のために適切な第三級アミンは、当該技術において知られている任意の三置換アミン例えばトリアルキルアミン、ジアルキルアリールアミン、トリアリールアミン及び類似物、好ましくはトリアルキルアミン、更に好ましくはトリエチルアミンを含む。
【００４０】
本発明の一層明確な理解を与えるために、以下の実施例が下で述べられる。これらの実施例は単に例示的でありそして何ら本発明の下に横たわる原理の範囲を限定すると理解されてはならない。
【００４１】
術語、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲは、それぞれ、プロトン、炭素１３及びフッ素１９核磁気共鳴を示す。
【００４２】
【実施例】
実施例１
Ｎ－［（ｐ－クロロフェニル）シアノメチル］－２，２，２－トリフルオロアセトアミドの製造
【００４３】
【化２４】



【００４４】
方法Ａ：トルエン中のα－シアノ－ｐ－クロロベンジルアミン（２５０ｇ、１．５モル）の撹拌されたスラリーを、３５℃で９０分の期間にわたってトリフルオロ無水酢酸（３１５ｇ、１．５モル）によって処理する。この混合物をヘプタンによって処理し、生成する沈殿を濾過し、そして濾過ケークをトルエン／ヘプタンで洗浄すると、標題の生成物が得られる。３２３．７ｇ、８２％収率、ｍｐ　１２７～１２８℃、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲ分析によって同定される。
【００４５】
方法Ｂ：メタノール中のα－シアノ－ｐ－クロロベンジルアミン（８３．３ｇ、０．５モル）の溶液を、トリフルオロ酢酸エチル（８５．２ｇ、０．６モル）によって処理し、室温で約１６時間撹拌し、そして真空中で濃縮すると残渣が得られる。この残渣をトルエン／ヘプタンから晶出させると薄黄色の固体として標題の生成物が得られる。８８．３ｇ、６７．２％収率、ｍｐ　１２７～１２８℃。方法Ｃ：トルエン中のα－シアノ－ｐ－クロロベンジルアミン（８３．３ｇ、０．５モル）及びトリエチルアミン（５０．６ｇ、０．５モル）の混合物を、トリフルオロアセチルクロリド（６６．２ｇ、０．５モル）によって滴々と処理し、周囲温度で約１時間撹拌しそして濾過する。濾液を、水で一回洗浄しそして真空中で濃縮すると残渣が得られる。この残渣を、トルエン／ヘキサン中で晶出する

と標題の生成物が得られる。１１４．２ｇ、８７％収率、ｍｐ　１２７～１２８℃。

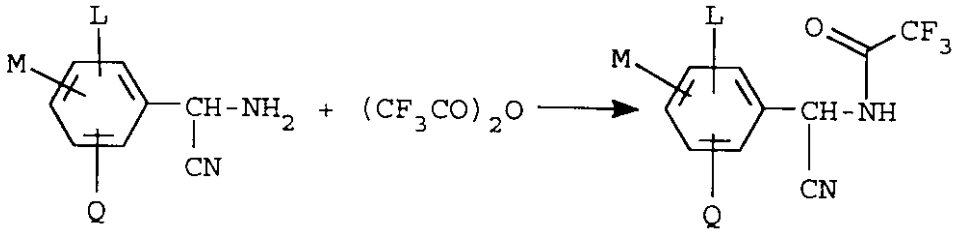
【００４６】

実施例２

Ｎ－（アリールシアノメチル）－２，２，２－トリフルオロアセトアミドの製造

【００４７】

【化２５】



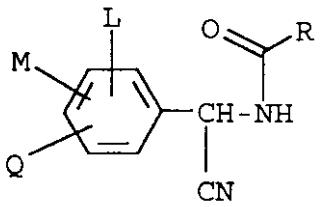
【００４８】

実施例１中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそして出発物質として適切なα－シアノベンジルアミンによって置き換えると、以下のＮ－（アリールシアノメチル）－２，２，２－トリフルオロアセトアミド生成物が得られる。生成物は、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲ分析によって同定される。

【００４９】

【表１】

表　Ｉ



L	M	Q	mp °C	%収率
H	4-Br	H	128.0-128.5	76
H	4-CF_3	H	115.0-116.0	63
3-Cl	4-Cl	H	113.0-115.0	35[a]

【００５０】

[a]　Ｓｔｒｅｃｋｅｒ合成において使用されるアルデヒドを基にして（出発物質として使用される粗製Ｓｔｒｅｃｋｅｒ生成物）。

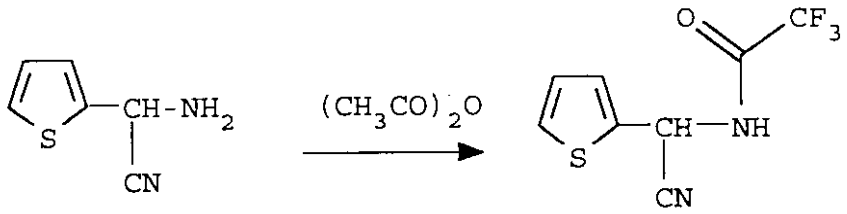
【００５１】

実施例３

Ｎ－（α－シアノチエニル）－２，２，２－トリフルオロアセトアミドの製造

【００５２】

【化２６】

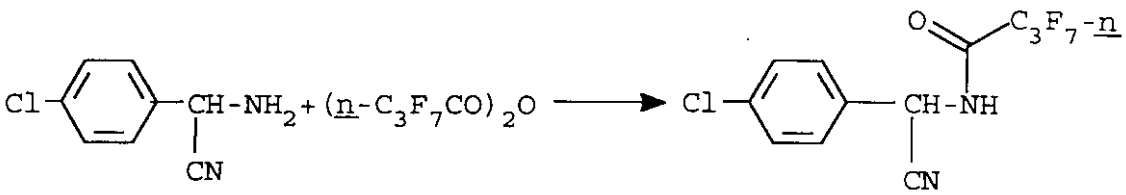


【００５３】
実施例１中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそして出発物質として粗製Ｓｔｒｅｃｋｅｒ生成物、α－シアノ－２－チオフェンメチルアミンによって置き換えると、標題の生成物が２３％収率[a]で得られる。ｍ．ｐ．　７３．０～７４．５℃、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲ分析によって同定される。

【００５４】
[a]　Ｓｔｒｅｃｋｅｒ合成において使用される出発のアルデヒドを基にして。

【００５５】
実施例４
Ｎ－［（ｐ－クロロフェニル）シアノメチル）－２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチルアミドの製造

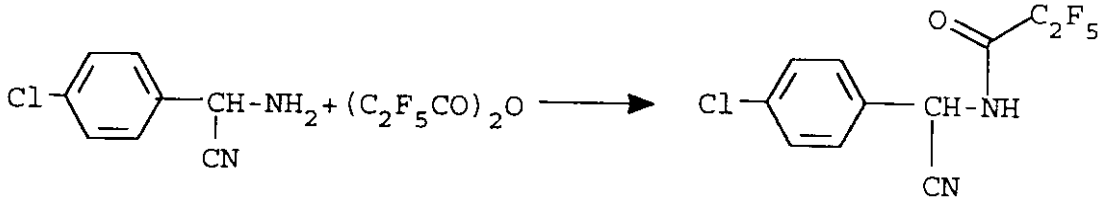
【００５６】
【化２７】



【００５７】
実施例１中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそしてペルフルオロアシル化剤としてヘプタフルオロ無水酪酸によって置き換えると、標題の生成物が９５％収率で白い結晶として得られる。ｍ．ｐ．　９３．０～９５．０℃、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲ分析によって同定される。

【００５８】
実施例５
Ｎ－［（ｐ－クロロフェニル）シアノメチル）－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピオンアミドの製造

【００５９】
【化２８】



【００６０】
実施例１中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそしてペルフルオロアシル化剤としてペンタフルオロ無水プロピオン酸によって置き換えると、標題の生成物が９５％収率で白い結晶として得られる。ｍ．ｐ．　１１８．０～１１８．５℃、^{1}Ｈ、^{13}Ｃ及び^{19}ＦＮＭＲ分析によって同定される。

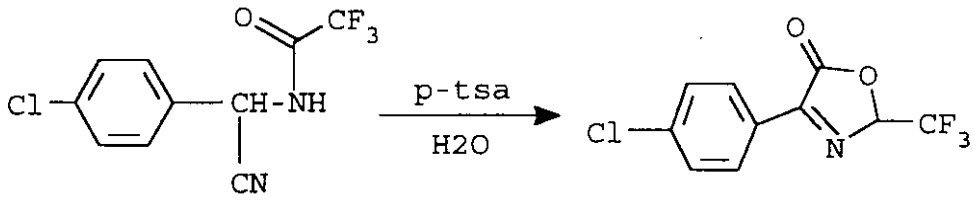
【００６１】

実施例６

４－（ｐ－クロロフェニル－２－（トリフルオロメチル）－３－オキサゾリン－５－オンの製造

【００６２】

【化２９】



【００６３】

方法Ａ：８０℃のトルエン中のＮ－［（ｐ－クロロフェニル）－シアノメチル］－２，２，２－トリフルオロアセトアミド（０．１モル）の溶液を、０．７５～１．０時間の期間にわたってｐ-トルエンスルホン酸一水和物（ｐ－ｔｓａ・H_2O）（０．１１モル）によって少しずつ処理し、９０～９５℃で２～３時間撹拌し、冷却しそして濾過する。濾液を水で二回洗浄しそして真空中で濃縮すると、オイル残渣が得られる。オイルをヘプタン中に溶解し、濾過し、そして濾液を真空蒸留すると、オイルとして標題の生成物が得られる。５５．６％収率、ｂｐ　７８℃／０．０１ｍｍＨｇ、^{1}H、^{13}C及び^{19}FＮＭＲ分析によって同定される。

【００６４】

方法Ｂ：トルエン中のＮ－［ｐ－（クロロフェニル）シアノメチル］－２，２，２－トリフルオロアセトアミド（２６．３ｇ、０．１モル）の溶液及び８０℃のメタンスルホン酸（１０．７ｇ、０．１１モル）を、２０分の期間にわたって水（２ｍＬ、０．１１モル）によって処理し、９０℃で８時間撹拌しそして冷却する。反応混合物を二回水で洗浄する。有機層を真空中で濃縮するとオイルが得られ、これを真空蒸留すると標題の生成物がオイルとして得られる。１３．７ｇ、ｂｐ　８０℃／０．０１ｍｍＨｇ。

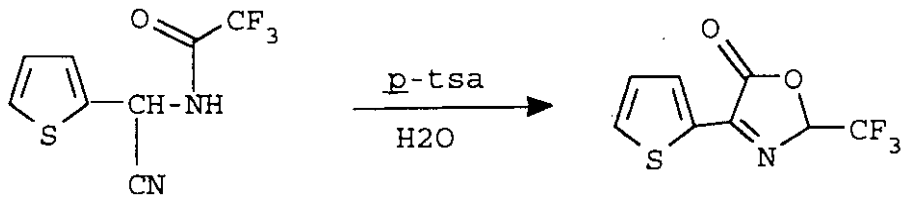
【００６５】

実施例７

４－（２－チエニル－２－（トリフルオロメチル）－３－オキサゾリン－５－オンの製造

【００６６】

【化３０】



【００６７】

実施例６中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそして出発物質としてＮ－（α－シアノチエニル）－２，２，２－トリフルオロアセトアミドによって置き換えると、標題の生成物が薄茶色の固体として得られる。５０％収率、ｍｐ　６２．０～６５．０℃、ＩＲ並びに^{1}H、^{13}C及び^{19}FＮＭＲ分析によって同定される。

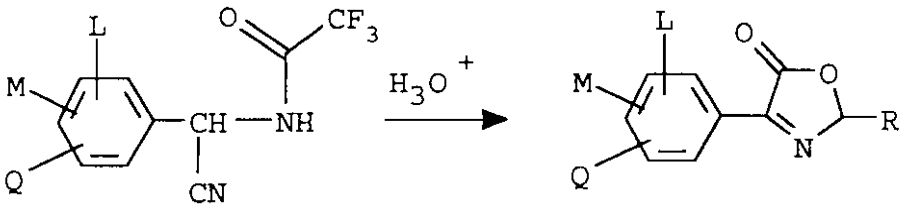
【００６８】

実施例８

２－ペルフルオロアルキル－３－オキサズリン－５－オンの製造

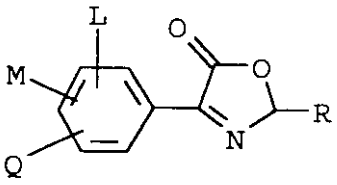
【００６９】

【化３１】



【００７０】
実施例６中で方法Ａとして述べたのと本質的に同じ手順を使用しそして出発物質として適切なペルフルオロアルカノイルアミノニトリルによって置き換えると、表II中に示す化合物が得られる。
【００７１】
【表２】

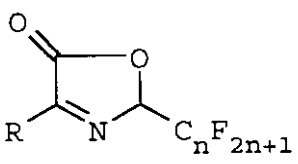
表　ＩＩ



L	M	Q	R	mp °C	% 収率
H	4-Br	H	CF_3	48.0-51.0	64
H	4-CF_3	H	CF_3	39.0-40.5	55
3-Cl	4-Cl	H	CF_3	103°/0.1mm[a]	54
H	4-Cl	H	C_2F_5	39.0-42.0	72
H	4-Cl	H	n-C_3H_7	93.0-95.0	56

[a] bp°C

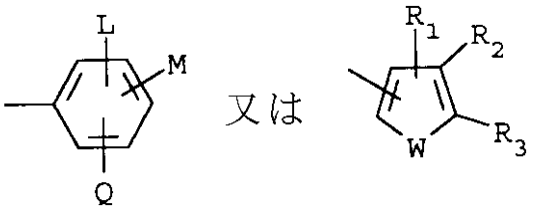
【００７２】
本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。
【００７３】
１．式ＩＩ
【００７４】
【化３２】



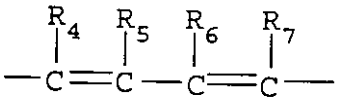
(II)

【００７５】
［式中、

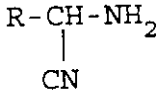
ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、
Ｒは、
【００７６】
【化３３】



【００７７】
（式中、
Ｌは、水素又はハロゲンであり、
Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－アルコキシ、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオ、C_1～C_4－アルキルスルフィニルであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－OCH_2O－、－OCF_2O－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、
R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式
【００７８】
【化３４】

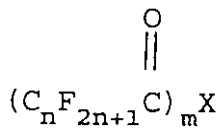


【００７９】
（式中、
R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）
によって表される環を形成しても良く、そして
Ｗは、Ｏ又はＳである）
である］
の化合物の製造のための方法であって、式ＩＩＩ
【００８０】
【化３５】



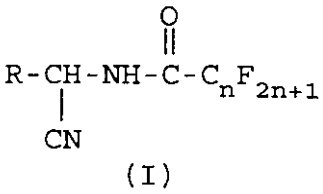
(III)

【００８１】
［式中、
Ｒは、上で述べたようである］
のアミノニトリルを式ＩＶ
【００８２】
【化３６】



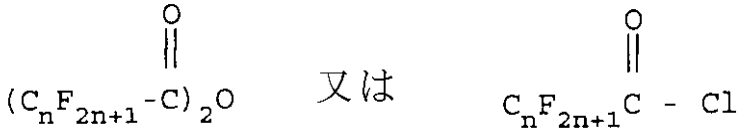
(IV)

【００８３】
［式中、
ｍは、１又は２の整数であり、
Ｘは、ＯＲ$_1$、Ｃｌ又はＯ
（式中、
Ｒ$_1$は、水素又はＣ$_1$～Ｃ$_6$－アルキルである）
であり、ここでＸがＯである時にはｍは２でなければならず、そしてＸがＣｌ又はＯＲ$_1$である時にはｍは１でなければならないという条件がある］
のペルフルオロアシル化剤と溶媒の存在下で、必要に応じて塩基の存在下で反応させて、式Ｉ
【００８４】
【化３７】

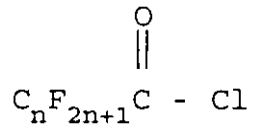


(I)

【００８５】
のペルフルオロアルカノイルアミノニトリル中間体を生成させること、並びに式Ｉの中間体を酸及び少なくとも１モル当量の水の存在下で環化することを含んで成る方法。
【００８６】
２．式IVのペルフルオロアシル化剤が
【００８７】
【化３８】

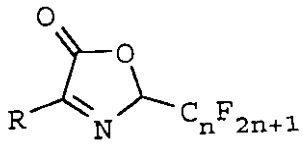


【００８８】
である、上記１記載の方法。
【００８９】
３．ペルフルオロアシル化剤が
【００９０】
【化３９】



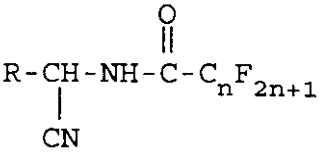
【００９１】
であり、塩基が存在し、そして塩基が炭酸ナトリウム若しくはカリウム又は第三級アミンである、上記２記載の方法。

【００９２】
４．溶媒が芳香族炭化水素又はハロゲン化芳香族炭化水素であり、そして酸が硫酸、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、ナフタレンスルホン酸、フルオロホウ酸又は三フッ化ホウ素錯体である、上記１記載の方法。
【００９３】
５．　式ＩＩ
【００９４】
【化４０】



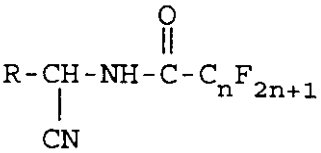
(II)

【００９５】
［式中、
ｎ及びＲは、請求項１中で定義されたようである］
の化合物の製造のための方法であって、式Ｉ
【００９６】
【化４１】



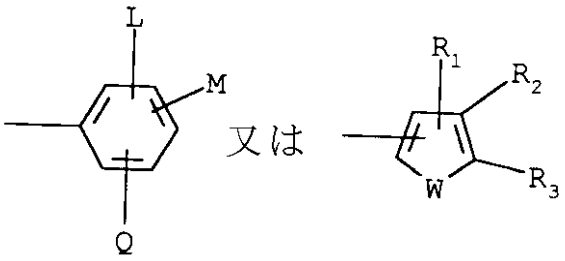
(I)

【００９７】
の化合物を酸及び少なくとも１モル当量の水の存在下で環化することを含んで成る方法。
【００９８】
６．酸が硫酸、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、ナフタレンスルホン酸、フルオロホウ酸又は三フッ化ホウ素錯体である、上記５記載の方法。
【００９９】
７．式Ｉ
【０１００】
【化４２】

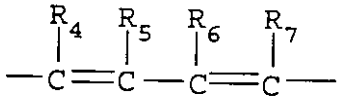


(I)

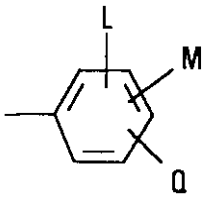
【０１０１】
［式中、
ｎは、１、２、３、４、５、６、７又は８の整数であり、
Ｒは、
【０１０２】
【化４３】



【０１０３】
（式中、
Ｌは、水素又はハロゲンであり、
Ｍ及びＱは、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ、NO_2、C_1～C_4－アルキル、C_1～C_4－ハロアルキル、C_1～C_4－ハロアルコキシ、C_1～C_4－アルキルチオであるか、又はＭ及びＱが隣の位置にある時にはそれらは、それらが結合している炭素原子と一緒になって、ＭＱが構造式－ＯＣH_2Ｏ－、－ＯＣF_2Ｏ－若しくは－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－を表す環を形成しても良いが、ここでＬ、Ｍ及びＱの少なくとも一つは水素以外でなければならないという条件があり、
R_1、R_2及びR_3は、各々独立に、水素、ハロゲン、NO_2、ＣＨＯであるか、又はR_2及びR_3は、それらが結合している原子と一緒になって、R_2R_3が構造式
【０１０４】
【化４４】

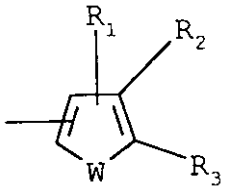


【０１０５】
（式中、
R_4、R_5、R_6及びR_7は、各々独立に、水素、ハロゲン、ＣＮ若しくはNO_2である）
によって表される環を形成しても良く、そして
Ｗは、Ｏ又はＳである）
である］
を有する化合物。
【０１０６】
８．式中、ｎが１又は２の整数である、上記７記載の化合物。
【０１０７】
９．Ｒが
【０１０８】
【化４５】



【０１０９】
であり、そしてＬが水素であり、そしてＭ及びＱが各々独立に水素、ハロゲン又はC_1～C_4－ハロアルキルである、上記８記載の化合物。
【０１１０】
１０．Ｒが
【０１１１】

【化４６】



【０１１２】
であり、R_1が３の位置にあってそして水素であり、R_2及びR_3が各々独立に水素又はハロゲンであり、そしてＷがＳである、上記８記載の化合物。

フロントページの続き

(72)発明者 ベンカタラマン・カメスワラン
アメリカ合衆国ニュージャージイ州０８５５０プリンストンジャンクション・スチュアートレイン ウエスト６

審査官 中木 亜希

(56)参考文献 Synthesis, １９７２年, No.11, p.622-624
Helvetica Chimica Acta, １９８９年, Vol.72, No.1, p.172-179

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07D263/42
C07D413/04
REGISTRY(STN)
CAplus(STN)
CAOLD(STN)
CASREACT(STN)